

酚醛冠醚共缩聚物的合成与性能*

陆国元 王治流 谭 华 王德粉 胡宏纹 程镨时

(南京大学化学系, 南京)

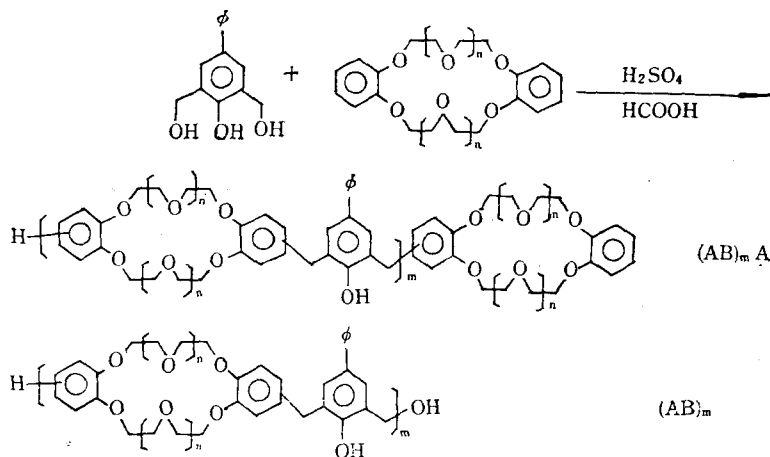
摘 要

用 2,6-二羟甲基-4-苯基苯酚分别与二苯并-18-冠-6 (2B18C6)、二苯并-24-冠-8 (2B24C8)、二苯并-30-冠-10 (2B30C10)、苯并-15-冠-5 (B15C5)、苯并-18-冠-6 (B18C6) 缩聚合成了五种酚醛型冠醚共聚物。我们用聚冠醚的氯仿溶液萃取苦味酸碱金属盐水溶液, 研究了它们对金属离子的络合性能。结果表明, 聚冠醚 (PB15C5) 和 (PB18C6) 的萃取能力和选择性显著优于相应的单冠醚。

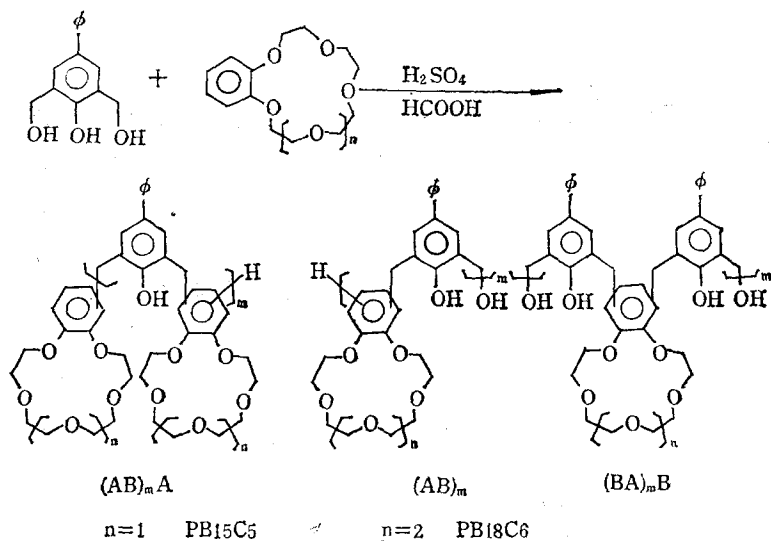
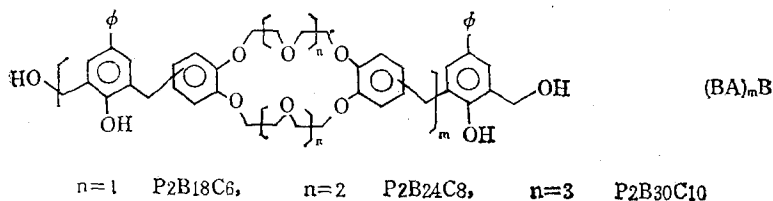
关键词 聚冠醚, 合成, 萃取, 苦味酸碱金属盐, 选择性

由于聚冠醚具有选择络合阳离子的性能, 同时具有毒性低、易于回收等优点, 所以它们在相转移催化、金属分离浓缩回收等方面有广阔的应用前景, 近年来正越来越受到人们的重视^[1-3]。本文采用 2,6-二羟甲基-4-苯基苯酚与芳香族冠醚缩聚, 得到五种结构较为明确的新的聚冠醚。

我们用这些聚冠醚的氯仿溶液萃取苦味酸碱金属盐水溶液, 结果表明: 聚冠醚 (PB15C5) 和 (PB18C6) 的萃取能力及其选择性显著优于相应的单冠醚。



* 1988年3月3日收到; 本文属中国科学院科学基金资助课题。



实 验 部 分

聚冠醚的合成

熔点和分解温度用 CDR-1 差热分析仪测定;数均分子量由西德 knauer 公司生产的气相渗透仪测定,温度 37℃,氯仿 (AR) 为溶剂;核磁共振谱由 FT-80A 型仪测定,CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标;红外光谱由 Perkin-Elmer-577 型仪测定,溴化钾压片。

把 1.0 克 (4.35mmol) 2,6-二羟甲基-4-苯基苯酚和 1.56 克 (4.35mmol) 二苯并-18-冠-6 溶解于 20 毫升甲酸中。在室温搅拌下,1 小时内滴加浓硫酸 1 毫升,呈淡黄色透明溶液,继续搅拌反应 24 小时,为了封端基,添加 0.1 克二苯并-18-冠-6。升温到 45℃ 时发生进一步聚合,析出大量白色固体,于 60℃ 保温 2 小时。把反应物倾入冷水中,用大量水洗涤沉淀物并用甲醇连续热萃取 2 小时,除去低分子物。用 200 毫升氯仿溶解残留物,滤去不溶物。在氯仿溶液中滴加甲醇,析出白色沉淀。滤出沉淀,再次用氯仿溶解,滴加甲醇,如此重复操作两次。干燥得 1.8 克聚冠醚 (P2B18C6),产率 76.3%。用相同的方法合成了 (P2B24C8)、(P2B30C10)、(PB15C5)、(PB18C6),见表 1。

萃取

苦味酸碱金属盐按文献 [4] 的方法制备。氯仿 (AR) 和去离子水在使用前互相饱

和,平衡24小时。将5毫升聚冠醚(浓度以1:1链节单元计算)或相应的单冠醚的氯仿溶液($1 \times 10^{-3}\text{M}$)和5毫升苦味酸碱金属盐水溶液($7 \times 10^{-3}\text{M}$)移入离心管中,在THZ-82型恒温振荡器上于25℃振荡1小时,然后离心分离10分钟。吸取上层清液,用UV-240分光光度计测定356nm处的吸光度。

表1 聚冠醚的合成

聚冠醚	2,6-二羟甲基-4-苯基苯酚	单冠醚	产量	产率
	(g, mmol)	(g,mmol)	(g)	(%)
P2B18C6	1.0, 4.35	2B18C6(1.66,4.61)	1.8	76.3
P2B24C8	1.0, 4.35	2B24C8(2.05,4.57)	2.3	82.3
P2B30C10	0.92, 4.03	2B30C10(2.20,4.11)	2.1	75.5
PB15C5	2.58, 11.20	B15C5(3.10,11.64)	3.9	75.4
PB18C6	2.30, 10.00	B18C6(3.22,10.37)	3.8	70.1

结果与讨论

我们曾合成一系列芳(杂)环桥联的双冠醚,芳(杂)环的刚性较大,能把两个冠醚单元固定在易于协同作用的位置,其选择性络合阳离子的性能优于相应的单冠醚^[5-8]。其中以4-苯基-2,6-二亚甲基苯甲醚桥联的双冠醚的选择性最佳,因此,我们曾以甲酸为溶剂,硫酸等为催化剂,使2,6-二羟甲基-4-苯基苯酚和苯并-15-冠-5在室温下搅拌反应,期望缩合得到选择性优良的双冠醚,但经反复试验未得到满意结果,主要产物是聚合度为2—4的低聚物。我们使反应液升温到45—50℃时,突然发生进一步的猛烈缩聚,析出大量固体,生成分子量较大的聚冠醚,聚合度一般达12—20。经多次实验,原料的摩尔比以1:1.1(2,6-二羟甲基-4-苯基苯酚:苯并冠醚)为宜。酚的用量过量时生成坚硬的不溶物。苯并冠醚过量太多,只能得到低聚物。当酚的用量为5毫摩尔左右时,催化剂硫酸用量用1毫升为宜。从甲醇热萃取液中移去甲醇,未得到原料冠醚,表明在此反应条件下缩聚反应进行得相当完全。把产物溶于氯仿,用甲醇沉淀的方法提纯得到的主要产物是线型聚冠醚,滤去的不溶于氯仿的固体一般占总量的20%左右,可能是交联聚合物。

五种聚冠醚的红外光谱数据列于表2。它们均有冠醚环结构中芳香族醚链(1260cm^{-1} 、 1060cm^{-1} 左右)和脂肪族醚链(1130cm^{-1})的振动吸收带以及酚羟基($3600—3200\text{cm}^{-1}$)的振动吸收带。五种聚冠醚的¹H-NMR数据与其1:1缩聚结构单元基本上一致(表3)。苯环质子共振峰出现在6.8—7.8ppm之间,—OCH₂CH₂O—和ArCH₂Ar的亚甲基质子的化学位移重叠在3.3—4.5ppm之间,在7.8—8.7ppm之间有相当于一个氢的单峰,经D₂O处理后消失,所以是酚羟基氢的共振峰。聚冠醚分子中末端羟甲基的羟基在分子中所占比例很小,所以未见明显的醇羟基氢的共振峰。

数均分子量均由VPO法测定,线性相关系数大于0.96。这些聚冠醚均是低熔点固体,但分解温度都高于350℃。元素分析值与1:1缩聚物链节的元素含量计算值相接近。

表 2 聚冠醚的红外光谱数据

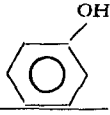
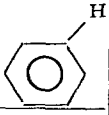
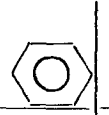
聚冠醚	IR(cm^{-1})					
	ν 	ν 	$\nu\text{-CH}_2\text{-}$	ν 	$\nu_{\text{Ar-O-C}}$	$\nu_{\text{C-O-C}}$
P2B18C6	3600—3200	3026	2918,2867	1593,1510,1468	1253,1056	1129
P2B24C8	3600—3200	3030	2923,2871	1594,1508,1470	1258,1058	1135
P2B30C10	3600—3200	3027	2911,2868	1601,1511,1470	1268,1062	1133
PB15C5	3600—3200	3026	2911,2864	1602,1512,1470	1269,1063	1133
PB18C6	3600—3200	3027	2913,2865	1601,1508,1470	1273,1075	1129

表 3 聚冠醚的 $^1\text{H-NMR}$ 数据

聚冠醚	$^1\text{H-NMR } \delta(\text{ppm})$		
	Ar—H	Ar—O—H	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, ArCH_2Ar
P2B18C6	6.9—7.8 (m,13H)	8.0—8.5 (宽, 1H, D_2O 交换消失)	3.5—4.4 (m,2OH)
P2B24C8	6.9—7.8 (m,13H)	8.0—8.7 (宽, 1H, D_2O 交换消失)	3.3—4.6 (m, 28H)
P2B30C10	6.8—7.6 (m,13H)	7.8—8.5 (宽, 1H, D_2O 交换消失)	3.3—4.3 (m, 36H)
PB15C5	6.7—7.4 (m,9H)	7.8—8.3 (宽, 1H, D_2O 交换消失)	3.3—4.2 (m, 20H)
PB18C6	6.8—7.5 (m, 9H)	7.9—8.4 (宽, 1H, D_2O 交换消失)	3.4—4.3 (m,24H)

表 4 列出了 (PB15C5) 的 $(\text{AB})_n\text{A}$ 、 $(\text{AB})_n$ 、 $(\text{BA})_n\text{B}$ 结构的碳含量计算值。

从表 4 可以看出 (PB15C5) 的含碳量实测值比较接近 $(\text{AB})_n\text{A}$ 或 $(\text{AB})_n$ 式碳含量计算值,其余聚冠醚的情况与此相同。因此,这些冠醚中主要是 $(\text{AB})_n\text{A}$ 和 $(\text{AB})_n$ 型缩聚物,而两端都是羟甲基的 $(\text{BA})_n\text{B}$ 型缩聚物较少。

表 4 聚冠醚 (PB15C5) 的 $(\text{AB})_n\text{A}$ 、 $(\text{AB})_n$ 、 $(\text{BA})_n\text{B}$ 式碳含量计算值

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
$(\text{AB})_n\text{A}$	69.21	70.57	71.16	71.50	71.73	71.87	71.98	72.07	72.13	72.19	72.23	72.27	72.30	72.33	72.36
$(\text{AB})_n$	69.98	71.13	71.78	72.00	72.14	72.23	72.30	72.35	72.39	72.42	72.45	72.47	72.49	72.50	72.52
$(\text{BA})_n\text{B}$	72.81	72.77	72.75	72.74	72.73	72.73	72.73	72.73	72.72	72.72	72.72	72.72	72.72	72.71	72.71

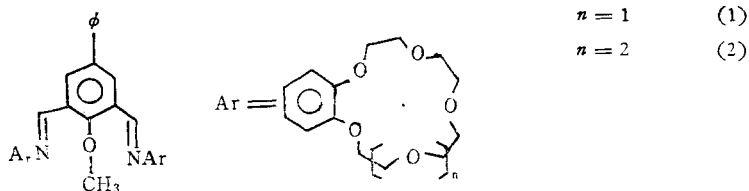
聚冠醚 (P2B18C6)、(PB15C5)、(PB18C6) 和相应单冠醚 (2B18C6)、(B15C5)、(B18C6) 及双冠醚 (1)、(2) 的氯仿溶液萃取苦味酸碱金属盐水溶液的萃取百分率见表 5。

从表 5 和图 1 看到,聚冠醚 (PB15C5) 和 (PB18C6) 对碱金属离子的络合萃取能力优于相应的单冠醚,并且显著改变、提高了选择性。聚冠醚 (PB15C5) 和 (PB18C6) 分别对 K^+ 和 Cs^+ 的络合萃取百分率最高,即它们能选择性络合萃取直径略大于冠醚单

表 5 冠醚的氯仿溶液对苦味酸碱金属盐水溶液的萃取百分率(25°C)^{a,b}

冠醚(环腔直径 Å) ^[c]	碱金属离子(直径 Å)			
	Na ⁺ (1.90)	K ⁺ (2.66)	Rb ⁺ (2.96)	Cs ⁺ (3.34)
P2B18C6 (2.6—3.2)	2.70 ^[d]	21.34	20.13	3.80 ^[d]
2B18C6 (2.6—3.2)	2.54 ^[d]	24.25	23.13	4.50 ^[d]
PB15C5 (1.7—2.2)	5.69	72.56	31.66	6.80
双冠醚(1) ^[c] (1.7—2.2)	8.34	86.78	56.54	9.71
B15C5 (1.7—2.2)	1.51 ^[d]	4.32 ^[d]	2.54 ^[d]	<1 ^[d]
PB18C6 (2.6—3.2)	7.23	50.18	52.24	69.40
双冠醚(2) ^[c] (2.6—3.2)	18.5	67.8	61.2	88.9
B18C6 (2.6—3.2)	6.50	40.41	21.22	10.65

a, [苦味酸盐] = 7×10^{-3} M, 双冠醚的浓度和聚冠醚(一个链节含一个冠醚环)的浓度均以冠醚单元计算(1×10^{-3} M); b, 表中数值为两次实验的平均值; c, 双冠醚(1)与(2)的构造式为:



d, 由于其萃取能力很小, 分光光度计上难以测定, 所以在苦味酸盐水溶液中加入相应的盐酸盐 (1×10^{-2} M), 同离子效应使苦味酸根在两相中的分配在萃取前后有较大的变化。

元环腔直径的碱金属离子, 这与双冠醚的络合性能颇为相似(表 5)。Smid 等^[10,11]曾报道聚乙烯苯并-15-冠-5 的萃取能力优于苯并-15-冠-5, 并且与直径较大的 K^+ 络合能力最强, 证明了高分子链上两个相邻的苯并-15-冠-5 可以协同作用(也称高分子效应), 与 K^+ 形成 2:1(冠醚环单元:金属离子)夹心型络合物, 我们在前文也曾报道^[5,6,8]芳(杂)环间位桥联的双冠醚分子中的两个冠醚单元相对位置适当, 整个分子不需要很大变化就可以形成容纳一个直径较大的金属离子的空腔, 生成 2:1 夹心型络合物。在这种夹心型络合物中, 由于金属离子被两个冠醚环包围, 稳定性高, 而且金属离子被亲脂性醚环屏蔽得很好, 生成了较稳定的亲脂性络合物, 所以易被萃取进入有机相。聚冠醚(PB15C5)和(PB18C6)的萃取行为与聚乙烯苯并-15-冠-5 和芳(杂)环桥联的双冠醚相似, 所以在聚冠醚同一分子链上的冠醚环单元之间可能具有协同作用, 与直径较大的金属离子形成 2:1 夹心型络合物。但从分子模型看, 这种聚冠醚的刚性较大, 也有可能是不同分子链上

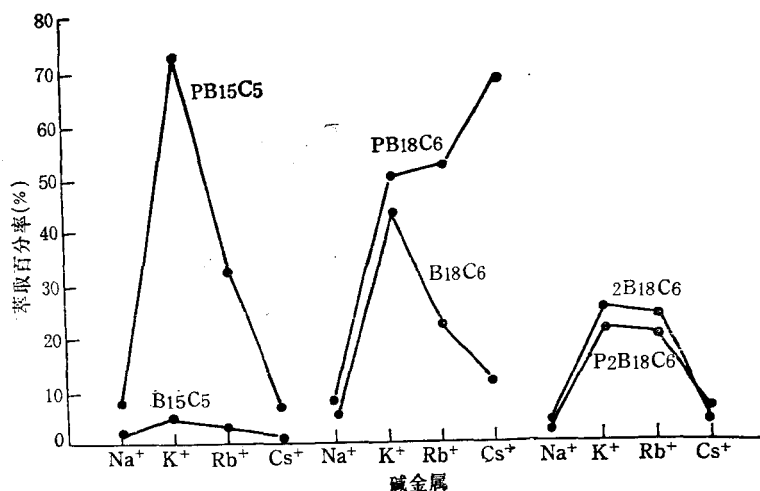


图1 聚冠醚和相应单冠醚对碱金属离子的萃取百分率

的冠醚环单元之间的协同作用,与直径较大的金属离子络合。聚冠醚(P2B18C6)分子链具有更大的刚性以及苯环的位阻,使冠醚环难以互相接近,其络合性能主要取决于冠醚环直径与金属离子直径的适应性,因此,从表5和图1看到,聚冠醚(P2B18C6)的萃取能力及其选择性跟单冠醚(2B18C6)十分接近。

图1是聚冠醚(PB15C5)、(PB18C6)、(P2B18C6)分别和相应的单冠醚(B15C5)、(B18C6)、(2B18C6)对碱金属离子萃取百分率的比较图。

参 考 文 献

- [1] Akelah, A. and Sherrington, D.C. *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 557,
- [2] Akelah, A., Sherrington, D.C. and *Polym. Rev.*, **1983**, 24, 1369,
- [3] 桂一枝, *有机化学*, **1986**, 56, 89.
- [4] Coplan, M.A. and Fuoss, R.M., *J. Phy. Chem.*, **1964**, 68, 107.
- [5] 王德粉、孙小强、王登进、胡宏纹, *有机化学*, **1987**, 3, 219.
- [6] 朱春生、王德粉、胡宏纹, *科学通报*, **1983**, 664.
- [7] 陆国元、王德粉、胡宏纹, *全国第四届王冠化合物学术讨论会论文集*, 成都, **1987**, 27.
- [8] 王德粉、王登进、孙小强、胡宏纹, *全国第四届王冠化合物学术讨论会论文集*, 成都, **1987**, 163.
- [9] 平岡道夫, *クラウン化合物*, 講談社, **1978**, 85.
- [10] Kopolow, s., Hogen Esch, T.E. and Smid, J., *Macromolecules*, **1973**, 6, 133.
- [11] Wong, L.H. and Smid, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 5637.

SYNTHESES AND PROPERTIES OF POLY-CO-CONDENSATE OF PHENOLIC AND CROWN ETHERS

LU Guoyuan, WANG Zhiliu, TAN Hua, WANG Defen,

HU Hongwen and CHENG Rongshi

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing*)

ABSTRACT

Five new poly-co-condensates of phenolic and crown ethers were prepared by the condensation of 2,6-dihydroxymethyl-4-phenylphenol with dibenzo-18-crown-6 (B18C6), dibenzo-24-crown-8 (B24C8), dibenzo-30-crown-10 (B30C10), benzo-15-crown-5 (B15C5), benzo-18-crown-6 (B18C6) respectively and cation-binding abilities were evaluated by extraction of poly-co-condensates solution in chloroform from aqueous alkali metal picrates solution. The results indicate that the extractability and cation-selectivity of polyco-condensates (PB15C5) and (PB18C6) are more effective than the corresponding monobenzo or dibenzo-crown ethers.

Key words Poly-crown ether, Synthesis, Extraction, Alkalimetal picrates, Selectivity