

几种新的聚合物冠醚的合成及其络合与催化性能*

徐羽梧 董世华 白续铎**巫 辉**

(武汉大学化学系)

摘 要

由一、二、三和四缩乙二醇双钠盐与带有活泼卤原子的聚 β -氯乙基缩水甘油醚进行环化反应,制备了四种新的聚合物冠醚 (I、II、III、IV)。络合容量测定结果表明,它们对 K^+ 、 Na^+ 均有较好的络合能力。在催化 Wolff-Kishner (二苯甲酮脎还原为二苯甲烷) 和正溴辛烷的碘代反应中,它们是有效的相转移催化剂。其中以 II 最好,它的催化活性与小分子冠醚 18-C-16 和 DB18-C-6 相似,且易于回收,重复使用。

1967 年 Pedersen^[1] 报道了冠醚的合成及其特性。由于冠醚具有高选择性的络合阳离子的性能,在络合物化学、有机化学、分析化学和仿生学等方面都具有重要的学术意义和应用价值。

在小分子冠醚的基础上发展起来的聚合物冠醚,它比小分子冠醚具有毒性低、易回收、机械强度高,可以制成薄膜和颗粒状固体等优点。

目前聚合物冠醚的合成有加聚反应、缩聚反应和大分子反应^[2]。但这些方法均需以小分子冠醚为原料,经高分子化制得冠醚聚合物,所以方法较复杂,价格亦昂贵。Warshawsky^[3] 曾用氯甲基化聚苯乙烯与多缩乙二醇双钠盐反应,合成一系列聚合物假冠醚 (polymeric pseudocrown ether) 由于环大,不能络合碱金属阳离子,但能络合阴离子,如 $AuCl_4^-$ 。

本工作试图不以小分子冠醚为原料而选用适当的聚合物,通过大分子内环化反应,直接合成聚合物冠醚,并研究它们络合阳离子的性能及其在某些有机反应中作为相转移催化剂的效果。寻求一些原料易得,合成方法简便,价格较低廉有实用价值的冠醚聚合物。

实 验 部 分

1. 预聚物的制备

在氮气保护下将二氯乙烷 45g, 丁二醇-1,4 0.29ml ($3.3 \times 10^{-3} M$), $BF_3 \cdot Et_2O$ 0.42 ml ($3.3 \times 10^{-3} M$) 置于反应瓶中。冷至 $0^\circ C$ 左右,在搅拌下滴加 β -氯乙基缩水甘油醚 45g (0.33 M)。反应 13h, 再在室温下反应 12h。然后用水洗至中性。分出有机层,并浓缩

* 曾在中国化学会 1981 年全国功能高分子学术会上宣读; 1982 年 3 月 19 日收到。

** 白续铎同志现在黑龙江大学工作; 巫辉同志现在武汉建材学院工作。

至适当体积。用石油醚沉淀。沉淀物用小量丙酮溶解,再用石油醚沉淀。沉淀物在减压下处理 8h (70°C/2—3mmHg), 得浅黄色粘稠状聚合物 35g (产率 78%)。元素分析: C, 44.01%; H, 6.65%; Cl, 25.95%。 $\bar{M}_n = 1040$ (V. P. O. 法)

2. 冠醚聚合物 I 的制备

NaH 6.6g (含量 80%) 和二氧六环 150ml 置于带回流冷凝管和氯化钙干燥管的反应瓶中。在搅拌和通氮下加热至回流温度,慢慢滴加由预聚物 15g, 乙二醇 3.5g 和二氧六环 150ml 组成的溶液。回流 24h。冷却至室温,加入碘甲烷 8g, 再回流 6h。反应毕,加入小量甲醇以破坏剩余的 NaH。过滤。用二氧六环洗滤渣三次。合并滤液,减压除去二氧六环。加入 150ml 氯仿溶解剩余物,过滤,用稀盐酸酸化,分出氯仿层,用蒸馏水洗涤至无氯离子为止。氯仿溶液浓缩到 30—40ml,加石油醚沉淀。沉淀物用丙酮溶解,再用石油醚沉淀。沉淀物在减压下除去溶剂,得浅黄色固体,在真空干燥箱中 (70°C/4—5mm Hg) 干燥至恒重。得冠醚聚合物 12g。产率 83%。

冠醚聚合物 II、III、IV 按类似 I 方法制备。

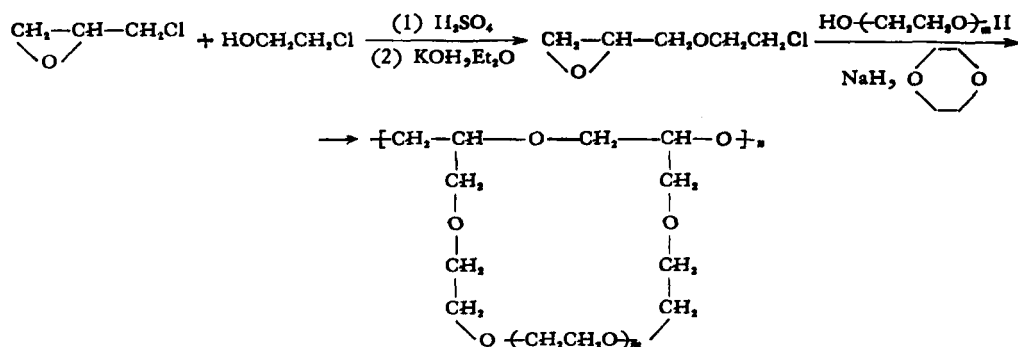
3. 络合容量的测定

准确称取冠醚聚合物 0.25g 左右置于锥瓶中,加入 10ml 硫氰酸盐溶液(浓度约为 0.15 M)振荡 24h。用 Volhard 反滴定法测定络合前后的硫氰酸盐溶液浓度,计算络合容量。可溶于二氯甲烷的聚合物冠醚的络合容量则按文献^[6]方法测定。聚合物溶液浓度为 0.02—0.03 g/100 ml, 苦味酸盐水溶液浓度为 7×10^{-5} M, NaOH 或 KOH 浓度为 0.1 M。

结果与讨论

1. 冠醚聚合物的合成

我们以 β -氯乙基缩水甘油醚的均聚物为预聚物,与甘醇二钠盐进行大分子内环化反应,合成了四种冠醚聚合物。其合成路线和可能结构如下:



冠醚聚合物 I, $m = 1$; II, $m = 2$; III, $m = 3$; IV, $m = 4$ 。

单体按文献[4]方法合成。合成冠醚的实验结果(见表 1)。表明(1)冠醚 I、II 的产率为 65—80%, 而 III、IV 的产率为 30—50%, 这可能是环愈大愈难形成。在合成 I、II 时以 Na^+ 作模板剂,而在合成 III、IV 时则添加小量 CsCl 作模板剂;因 Cs^+ 的直径为 3.34 Å, 而 21-C-7 腔孔直径为 3.4—4.3 Å, 比较匹配。(2)卤素的含量由预聚物的 25.95% 下降到冠

醚聚合物的 0—2%，即卤素的反应程度约达 93—99%；(3) 所得聚合物多为难溶于普通有机溶剂但可溶于酸性介质中的浅黄色固体。I、II 的分子量较预聚物大些。但有时也可得到粘稠状的冠醚聚合物(如 II') 和橡皮状的聚合物(如 IV)，它们可溶于一般有机溶剂中。(4) 环化反应后所得冠醚聚合物粗产品，均可溶于二氧六环、氯仿和丙酮中。但经酸化和纯化处理以及真空加热干燥后所得固体产物则变为难溶于普通有机溶剂，但均可溶于硫酸、盐酸、甲酸和乙酸中。以乙酸为溶剂，用冰点降低法测定了 I 和 II 的分子量，并以 18-C-6 为标准样品，验证了乙酸的冰点降低常数 k_f 值，与文献值基本相同。纯化前后冠醚聚合物的溶解性能有显著的差别，这种现象的原因，还有待进一步研究。

表 1 聚合物冠醚的合成

原 料 配 方							产 物							备 注		
预聚物 ^a			甘醇 ^b		NaH		冠醚聚合物			外 观		元素分析			$\bar{M}_n$ ^c	
$\bar{M}_n$	g	链节克分子数	名 称	g	g	克分子数	编号	g	产率 (%)			C	H	Cl		
1040	15	0.11	一甘醇	3.5	5.3	0.22	I	12	83	浅黄色固体		53.79	8.34	1.26	1705	热分解温度172℃
1040	15	0.11	同 上	3.5	5.3	0.22	I'	9.5	66	浅黄色固体		56.89	8.32	1.62		
1040	15	0.11	二甘醇	5.9	5.3	0.22	II	11	65	浅黄色固体		53.44	6.30	1.56	2357	热分解温度203℃
1040	15	0.11	二甘醇	5.9	5.3	0.22	II'	11	65	浅黄色固体		53.26	6.88			
1040	15	0.11	二甘醇	5.9	5.3	0.22	II''	8.5	51	黄色粘稠液		55.52	6.53	2.58		
1217	15	0.11	三甘醇	8.4	6.6	0.22	III	8.5	47	浅黄色固体		52.98	8.55	0		加入 CsCl 0.1g
1217	15	0.11	三甘醇	8.4	6.6	0.22	III'	9	50	浅黄色固体						加入 CsCl 0.1g
1217	15	0.11	四甘醇	10.9	6.6	0.22	IV	6	30	黄色橡皮状物		50.96	7.12	0.82		加入 CsCl 0.1g

a, $\bar{M}_n$ 用 VPO 法测定；氯含量：25.95%；b, 甘醇用量均为 0.056 克分子；c, 冰点降低法测定。

$$\text{产率}(\%) = \frac{\text{实得聚合物冠醚重量}(g)}{\text{预聚物重量}(g) + \text{甘醇重量}(g) - (\text{脱去的 HCl 克分子数} \times \text{HCl 分子量})} \times 100\%$$

2. 络合容量

难溶于有机溶剂的固体冠醚聚合物的络合容量参照文献[5]方法进行测定，结果见表 2。预聚物与可溶性冠醚聚合物 II' 和 IV 对苦味酸盐的络合容量按文献[6]用分光光度法测定，并以双苯并 18-冠-6 (DB18-C-6) 作比较，结果见表 3。

表 2 冠醚聚合物在不同介质中对 KCNS 和 NaCNS 的络合容量(平均值)

冠醚聚合物		络 合 容 量 (mg KOH/g 冠醚)					
编 号	粒 度	NaCNS			KCNS		
		水	甲 醇	丙 酮	水	甲 醇	丙 酮
I	60—100目	10	22	72	16	42	73
II	60—100目	16	30	102	18	70	111
III	60—100目	10	32	113	12	59	102

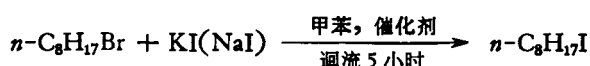
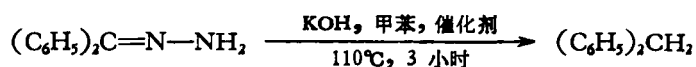
表 3 预聚物、冠醚聚合物 II'、IV 和 DB18-C-6 对苦味酸盐的络合容量

冠 醚	苦 味 酸 钾	苦 味 酸 钠
预 聚 物	0.44	0.71
冠醚聚合物 II'	7.5	6.9
冠醚聚合物 IV	3.8	4.5
DB18-C-6	18.8	5.7

表 2 的结果表明: (1) 三种冠醚聚合物都有一定的络合 K^+ 和 Na^+ 的能力。从络合容量看 $II \approx III > I$ 。(2) 溶剂不同络合容量也不同, 在丙酮中最大。II 和 III 在丙酮中对 K^+ 和 Na^+ 的络合容量约为 2 毫克当量/克冠醚。从表 3 可以看出: (1) 预聚物与 DB18-C-6 相比, 其络合容量是很小的, 但仍具有络合 K^+ 和 Na^+ 的能力。这说明聚醚高分子与文献报道的“开链冠醚”相似。(2) II' 和 IV 的络合容量比预聚物大十倍左右。这说明预聚物经环化反应后已变为冠醚聚合物。(3) II' 对 K^+ 的络合容量小于 DB 18-C-6, 但对 Na^+ 则稍大于 DB18-C-6。IV 的络合容量比 II' 小。

3. 催化性能

用上述冠醚作相转移催化剂按文献[8]方法进行了 Wolff-Kishner 反应(简称 W-K 反应)以及溴代正辛烷的碘代反应, 以检验其催化性能。结果见表 4 和表 5。据文献报道^[7,9], 这两个反应在无有效的催化剂时是难以进行的。



在 W-K 反应中表 4 的结果表明: (1) 四种冠醚聚合物都有良好的催化活性, 其中

表 4 不同冠醚聚合物及其用量对 W-K 反应的影响

冠 醚	用 量 (g)	二苯甲烷产率(%)
I	0.18	88
II	0.18	94
	0.30	97
	0.50	>97
II (第一次回收)	0.30	95
II (第二次回收)	0.20	97
III	0.26	83
IV	0.31	99
DB18-C-6	0.18	93 ^[7]
18-C-6	0.18	91.7 ^[7]
聚乙二醇	0.30	65 ^[7]

反应条件^[7]: 二苯甲脒脲 1.90g, 甲苯 25ml, KOH 1.68g, 回流 3h。产率用气相色谱测定。

表 5 不同冠醚对 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{I}$ 产率的影响

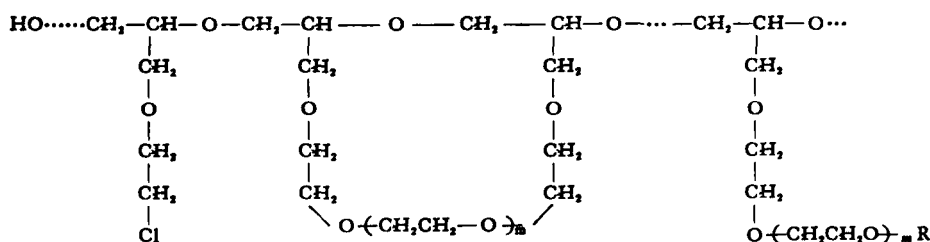
冠 醚	I		II		II (回收)	III		IV		18-C-6	DB18-C-6	空 白
试 剂	NaI	KI	NaI	KI	KI	NaI	KI	NaI	KI	KI	KI	KI
产率(%)	23	7	44	98	17	83	95	77	88	87	55	0

反应条件: $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$ 2ml (0.0115 M); KI(NaI) 0.024 M; 冠醚 0.25g; 甲苯 10 ml; 回流 5h. 产率用气相色谱测定.

以 II 为最好;产物产率均在 90% 以上,它与小分子冠醚 18-C-6 和 DB18-C-6 相当;均优于聚乙二醇。(2)反应后对 II 进行回收,重复使用二次,催化活性无显著变化。表 5 的碘代反应结果表明:(1)以 II 的催化活性为最好(产率达 98%)。它优于 DB18-C-6 和 18-C-6;(2)就催化活性看 $\text{II} > \text{III} > \text{IV} > \text{I}$;(3)I 和 II 对 Na^+ 、 K^+ 有一定选择性,即含 5 个氧原子环的 I 以使用 NaI 为好,而含 6 个氧原子环的 II 则使用 KI 为好。III、IV 对 Na^+ 、 K^+ 的选择性不显著,因 III、IV 的环均较 K^+ 为大。(4)反应后对 II 进行回收,但重复使用的催化效果明显下降,产物产率只有 17%。这种情况与文献[9]的结果相似。

4. 冠醚聚合物的红外光谱和核磁共振谱

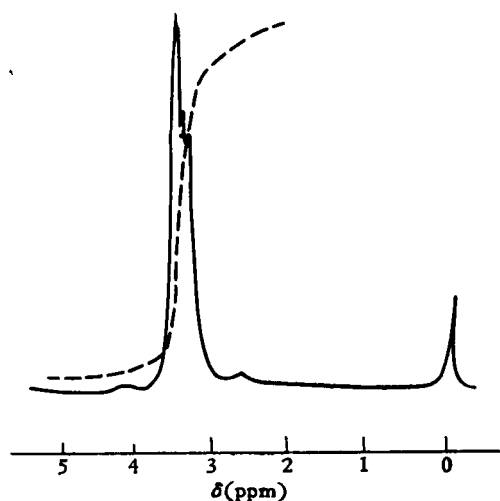
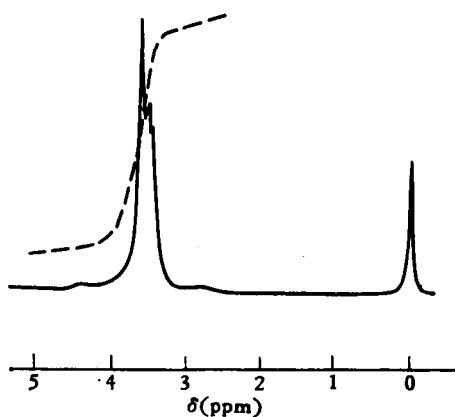
一般大分子反应功能基的转化难以定量,其产物的结构也比较复杂。上述聚合物的结构,从元素分析、络合容量、催化选择性等结果看,我们认为它们是以环状多醚的结构为主;但仍存在小量未反应的含氯单体链节和分别以甲氧基或乙氧基封端的条状多醚侧链结构等(如下式)。



冠醚聚合物 I、II: $m = 1, 2$, $\text{R} = \text{CH}_3$; III、IV: $m = 3, 4$, $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$.

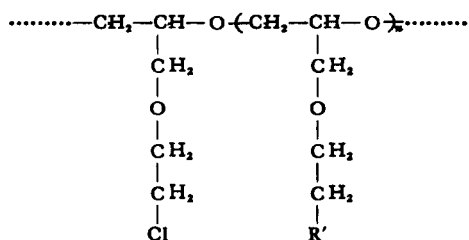
I、II、III 和 IV 均有大致相同的红外光谱图。1100 cm^{-1} 附近有强而宽的醚键特征峰, 3500 cm^{-1} 附近有中强的羟基峰; 2800—3000 cm^{-1} 处有强的 $-\text{CH}_3$ 、 $=\text{CH}_2$ 、和 $\equiv\text{CH}$ 的特征峰。由于它们主要结构为脂肪族醚键, 因此红外光谱无法区别其环的大小及环状多醚与条状多醚的结构。

上述冠醚聚合物有四种不同的氢核(即 OH , $=\text{CH}_2$, $\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}_3$), 我们企图通过它们的 pmr 谱(见图 1、2、3 和 4; 内标为 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$), 从四种不同氢核的相对含量得到有关结构的信息。结果表明: 预聚物和 II' 的 pmr 谱图大致相同, 只有羟基的 $\text{H}(\delta = 2.8-2.9$ 处出现小单峰, 加 D_2O 后消失)能分开。II' 中的另三种 H 在 $\delta = 3.5$ 附近混杂在一起, 出现多重峰。这是因为甲氧基上的氢受氧原子的影响移向低场。而在 III、IV 中, 侧链用乙氧基封端, 其甲基的氢不受氧原子影响故 $\delta = 1.0-1.3$ 处出现明显的甲

图1 预聚物 (CCl₄)图2 冠醚聚合物 II' (CCl₄)

基H的三重峰,从积分曲线可看出,甲基氢的相对数量为全部氢总数的2.5% (III) 和3.0% (IV)。

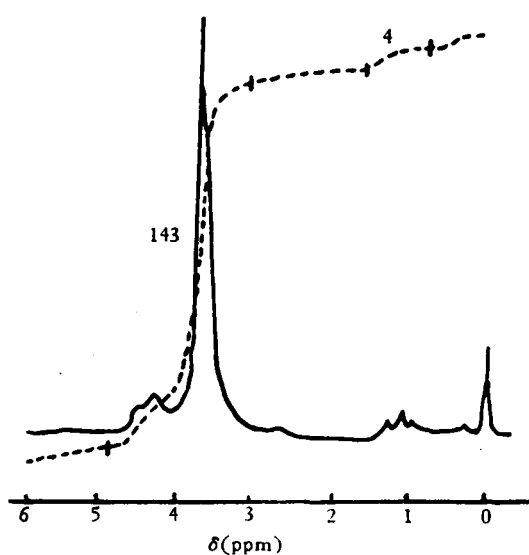
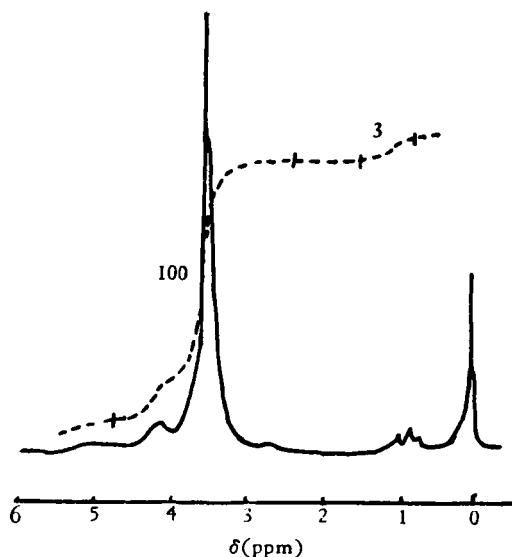
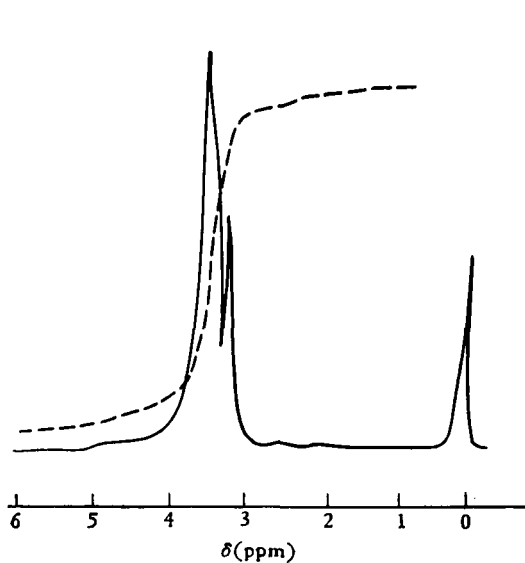
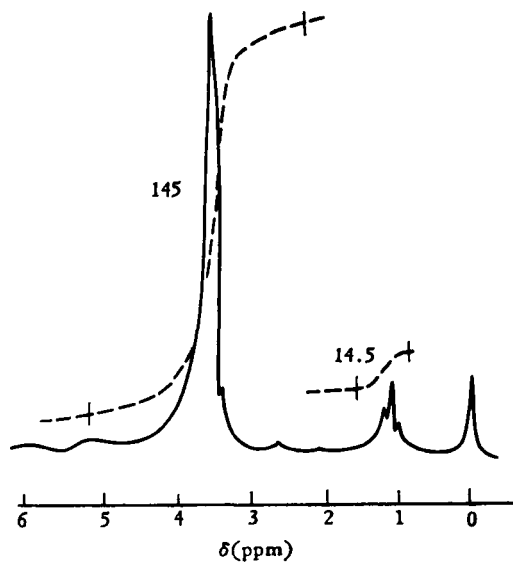
为了便于比较,我们用相同的预聚物与甲醇、一甘醇单甲醚和二甘醇单乙醚的钠盐反应,合成了三种多足聚醚作为模型化合物^[10],其主要结构如下:



多足聚醚 (1) R' = OCH₃; (2) R' = OCH₂CH₂OCH₃; (3) R' = $\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2 \right)_x \text{OCH}_2\text{CH}_2$ 。

多足聚醚 (2) 的 pmr 谱 (见图 5, 以 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ 为内标), 与 II' 相似。甲氧基上的甲基H与 $=\text{CH}_2$ $\equiv \text{CH}$ 等的H混杂在一起。以乙氧基封端的多足聚醚 (3) (见图 6, 以 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ 为内标) 则有明显的甲基H的三重峰 ($\delta = 1.0\text{--}1.3$), 其甲基氢的数量为H总数的10%。根据多足聚醚 (3) 的结构, 如全部侧链均以乙氧基封端, 甲基H数应为总H数的14.2%。但实际上制得的聚醚 (3) 的 Cl 含量为3.08%, 即尚有部分剩余的含氯单体链节, 故 pmr 分析的实验值为10%。

对于冠醚聚合物 III, 如三甘醇双钠盐只与一个 Cl 原子反应, 其后又与碘乙烷反应, 则末端为乙氧基。如全部侧链均以乙氧基封端, 则甲基H的数量为氢总量的11.4%。现 pmr 谱实测值为2.5%, 表明未环化的条状多醚结构约为22%, 即78%左右为环状冠醚。同样, 对 IV 进行计算, 全部侧链为乙氧基封端时, 甲基H的数量应为总H数的10%, 现 pmr 谱实测值为3%, 表明其环状多醚结构约为70%。总之, 通过 pmr 谱的分析与模型化合物比较, 可以初步认为, 本工作所合成的冠醚聚合物是以环状多醚结构为主。

图3 冠醚聚合物 III(CF₃COOH)图4 冠醚聚合物 IV(CF₃COOH)图5 多足聚醚 (2) (CCl₄)图6 多足聚醚 (3) (CCl₄)

致谢 核磁共振谱、红外光谱、分子量测定、元素分析分别由游江、孟令芝、冯子刚、周曼莉、章雅琴、李庆云等同志测定,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Pedersen, C. J., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2495.
- [2] Bradshaw, J. S. and Stott, P. E., *Tetrahedron*, 1979, 36, 461.
- [3] Warshawsky, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101(15), 4249.
- [4] 河合和三朗、提繁, 化学, 1959, (80), 88.

- [5] 潘光明等, “全国冠醚学术讨论会论文集”, 1980年.
- [6] Kopolow, S., Hogenesch, T. E. and Smid, J., *Macromolecules*, **1973**, 6(1), 133.
- [7] 郭作贤等, “全国冠醚学术讨论会论文集”, 1980年.
- [8] 黄起鹏等, 化学通报, **1979**, (6), 45.
- [9] Tomoi, M., et al., *Tetrahedron Lett.* **1979**, (36), 3485
- [10] 徐羽梧等, 未发表.

THE SYNTHESSES OF SOME NEW POLYMERIC CROWN ETHERS WITH CATION-COMPLEXING AND CATALYTIC PROPERTIES

Xu Yuwu, Dong Shihua, Bai Xuduo and Wu Hui

(Department of Chemistry, Wuhan University)

ABSTRACT

Four new polymeric crown ethers (I, II, III, IV) were synthesized via direct cyclization of poly- β -chloroethyl glycidyl ether with disodium polyethylene glycols [$\text{H}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_m\text{OH}$, $m=1, 2, 3, 4$]. The cation-complexing ability and catalytic activity of these polymeric crown ethers have also been investigated. These polymers, especially polymer (II) are effective phase transfer catalysts in Wolff-Kishner reaction, such as the formation of diphenylmethane from diphenylketone hydrazone, and in the halogen exchange reaction i.e. the transformation of bromooctane to iodoctane by KI. The activity of polymer (II) is comparable with that of dibenzo-18-crown-6 and 18-crown-6. These polymers can be easily recovered by simple filtration and reused. For Wolff-Kishner reaction the polymer (II) could be reused twice without remarkable loss of activity. But in the case of the halogen exchange reaction, the recovered catalyst exhibited low activity.