

冠醚共缩聚物的合成与性能 (II)*

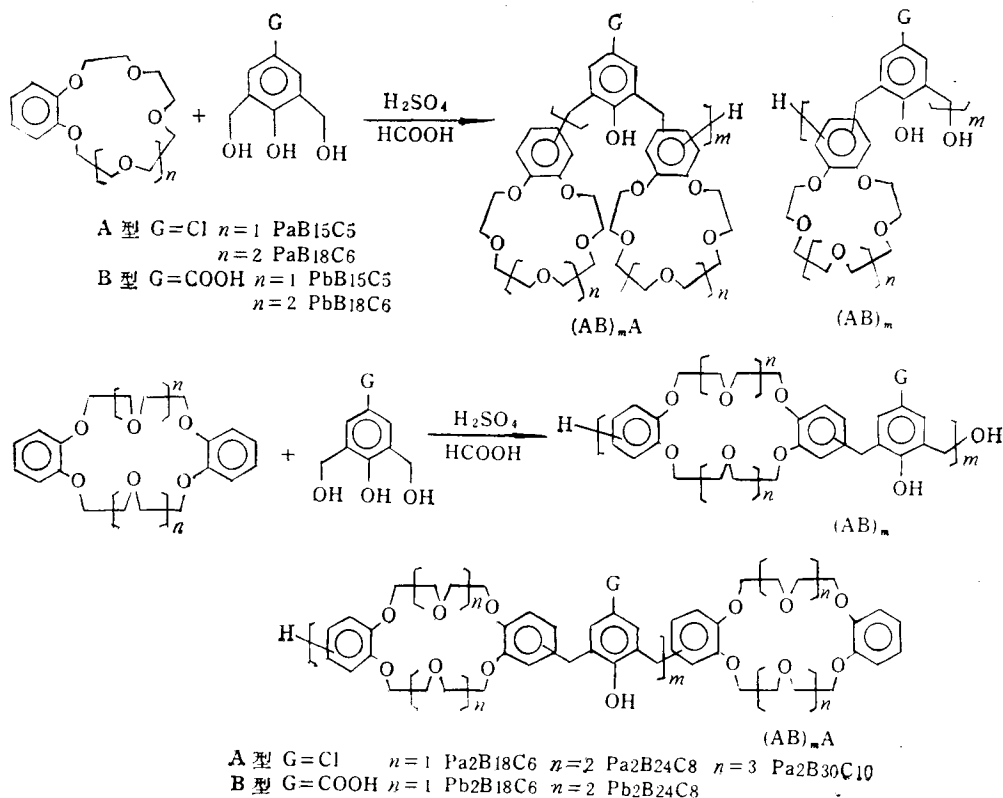
束家有** 苏国强 胡宏纹 王德粉

(南京大学化学系 南京 210008)

摘 要 采用2,6-二羟甲基苯酚类化合物分别与单苯并冠醚(B15C5、B18C6)和二苯并冠醚(2B18C6、2B24C8、2B30C10)在酸催化下缩聚,合成了两个系列冠醚共缩聚物。这些聚合物 $\bar{M} = 1200-4500$,可溶于氯仿等溶剂,萃取性能和络合选择性均有所提高。作为树脂使用,动态吸附容量为 $0.05-0.15 \text{ mmol/g}$,并有较好的色谱特性。

关键词 缩聚,聚冠醚,富集,固定液

双冠醚对某些金属离子显示出比单冠醚更好的络合性能和选择性,它们的合成与应用引起了人们极大的兴趣^[1,2]。继前文^[3],本工作报道用2,6-二羟甲基4-氯(或羧基代)苯酚与不同芳香族冠醚缩聚,合成了两个系列具有双冠醚结构特征的聚冠醚并进行了络合性能、热稳定性和色谱特性研究。



* 1992-05-05 收稿, 国家自然科学基金资助课题; ** 现在武汉化工学院工作

1 实验部分

熔融温度和热分解温度用 CDR-1 型差动热分析仪测定;数均分子量由西德 Knauer 公司生产的气相渗透仪测定; $^1\text{H-NMR}$ 用 FT-80A 型仪测定;富集效率用 GGD-6 型原子吸收分光光度计测定。

1.1 缩合剂的合成

2,6-二羟甲基-4-氯苯酚、2,6-二羟甲基-4-羧基苯酚的合成参考文献[4,5]。

1.2 聚冠醚的合成

将 3.6 g (0.01mol) 2B18C6 和 1.88 g (0.01mol) 2,6-二羟甲基-4-氯苯酚溶于 10—15 ml 甲酸中,室温搅拌 2 h 后滴加 0.3 ml 浓硫酸继续反应 15 h。添加 0.18 g (0.0005mol) 2B18C6 和适量硫酸,在保持不析出固体的条件下升温至 45—60°C 搅拌反应 8—10 h。将反应液倾入蒸馏水中析出大量白色块状固体,水洗至略呈酸性,粉碎后置于索氏提取器中用甲醇萃取 4—6 h。剩余物用氯仿洗下,蒸除氯仿得一淡黄色稠状物,冷却后成为亮黄色半透明硬脆性固体产物 Pa2B18C6,重 5 g,产率为 80%。用同样的方法合成 PaB15C5、PaB18C6、Pa2B24C8、Pa2B30C10、PbB15C5、PbB18C6、Pb2B18C6、Pb2B24C8,实验结果见表 1。

Tab. 1 The Syntheses of polymeric crown ethers

Polymeric crown ethers	2,6-dihydroxymethylphenol (9, mmol)	Crown ethers (9,mmol)	Yield (%)	Colour	Soft temp. (k)
PaB15C5	1.88,10	2.95,11	80	Yellow	408—430
PaB18C6	1.88,10	3.43,11	81	White	392—415
Pa2B18C6	1.88,10	3.62,10.1	89	White	351—369
Pa2B24C8	1.88,10	4.0,10.1	88	White	355—373
Pa2B30C10	0.47,2.5	1.2,2.5	85	White	313—328
PbB15C5	2.5,15	2.95,11	75	Yellow	330—352
PbB18C6	2.5,15	3.43,11	78	Yellow	326—341
Pb2B18C6	2.5,15	3.62,11	80	Yellow	421—448
Pb2B24C8	2.5,15	4.1,11	82	Yellow	360—376

色谱特性研究实验方法参考文献[6];富集实验原理和方法参考文献[7]。

2 结果与讨论

2.1 合成条件与结构组成测定

反复实验确定合成各种聚冠醚采用 1:1—1.2 (缩合剂:单体)摩尔比较适宜。先长时间室温催化聚合,然后升温至 50°C 左右控制聚合,可得到聚合度 10 以上的各种可溶性聚冠醚,改变缩合剂和单体的比例可获得分子量大小不同的聚冠醚。本缩合反应进行得很完全,对生成物用甲醇、乙醇、苯等有机溶剂萃取、沉淀分级均未发现有未反应的原料冠醚和其它非线型聚合物。9 种聚冠醚的红外光谱、核磁共振谱分析数据列于表 2,它们均含有冠醚环结构中的芳香族醚链 ($1260\text{—}1280\text{cm}^{-1}$) 和脂肪族醚链 ($1120\text{—}1160\text{cm}^{-1}$) 的

振动吸收带及酚羟基 ($3350-3500\text{cm}^{-1}$) 振动吸收带。B 型聚冠醚在 $3400-2800\text{cm}^{-1}$ 、 1700cm^{-1} 等处出现一组羧基特征吸收峰。聚冠醚的 $^1\text{H-NMR}$ 分析数据与 1:1 缩聚结

Tab. 2 IR, $^1\text{H-NMR}$ analysis results of polymeric crown ethers

Polymeric crown ethers	IR(cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ δ (DMS- d_6 /TMS)
PaB15C5	3400,1600,1500,1450,1280,1130	6.9—7.2(m,4H), 3.9—4.2(m,20H)
PaB18C6	3420,1600,1500,1450,,1275,1132	6.9—7.2(m,4H), 3.9—4.2(m,24H)
Pa2B18C6	3410,1605,1507,1455,1255,1134	6.9—7.3(m,8H), 3.9—4.2(m,20H)
Pa2B24C8	3410,1605,1505,1457,1257,1132	6.9—7.2(m,8H),3.9—4.2(m,28H)
Pa2B30C10	3410,1605,1505,1455,1260,1132	6.8—7.3(m,8H),3.9—4.3(m,36H)
PbB15C5	3415,3400—2980,1600,1500,1450,1260,1135	7.2—7.8(m,4H),11.8(1H),4.0—4.7(m,20H)
PbB18C6	3415,3400—2980,1600,1500,1450,1260,1130	7.2—7.8(m,4H),11.8(1H),4.0—4.7(m, 24H)
Pb2B18C6	3415,3400—2980,1605,1500.1450,1270,1130	7.2—7.8(m,8H),11.9(1H),4.0—4.6(m,20H)
Pb2B24C8	3415,3400—2980,1605,1505,1455,1280,1132	7.2—7.8(m,8H),11.9(1H),3.9—4.6(m,28H)

构单元基本一致。A 型聚冠醚苯环质子共振吸收峰出现在 $\delta = 6.9-7.3$ 之间; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 和 ArCH_2Ar 的亚甲基质子化学位移重叠在 $\delta = 3.5-4.4$ 之间。B 型聚冠醚的芳核质子共振吸收峰出现在 $\delta = 7.2-7.8$ 之间,并在 $\delta = 11.8$ 处有一羧基质子的特征共振吸收。元素分析值与 1:1 缩聚链节的元素含量计算值相近。因此,从反应方式、红外光谱和核磁共振谱分析数据、络合性能研究可以推知所合成聚冠醚主要为 $(\text{AB})_m\text{A}$ 、 $(\text{AB})_m$ 结构。

2.2 热稳定性

A、B 型聚冠醚的热稳定性基本相同。DSC 分析结果表明其 $T_g = 313-450\text{K}$ (见图 1),在粘流态仍很稳定,不发生分子量增大的热缩聚反应。B 型聚冠醚在 $250-280^\circ\text{C}$ 之间出现一个较弱的放热峰,可能是发生脱羧反应所致。各种聚冠醚的热分解温度均在 300°C 以上。

2.3 络合性能

2.3.1 络合萃取能力测定 两类聚冠醚对苦味酸钠钾的络合容量在 1.1—

2.3 mmol/g 之间。氯原子的引入使 A 型聚冠醚对某些染料阴离子的萃取能力增加,Pa-B15C5、PaB18C6 对双苦胺钾的络合萃取能力均高于相应单冠醚 1—2 倍。B 型聚冠醚容

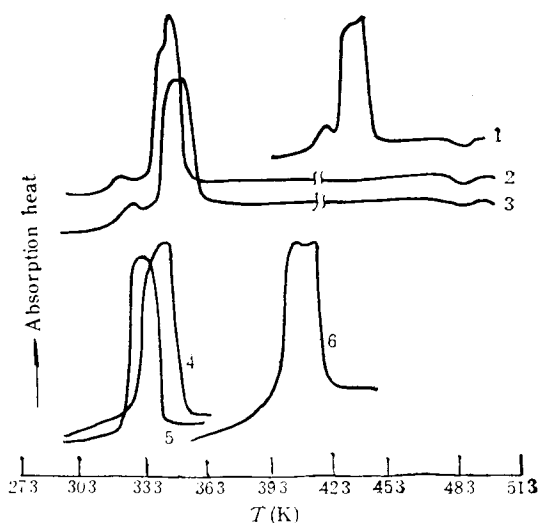


Fig. 1 DSC thermograms of polymeric crown ethers

1. Pb2B24C8 2. Pb2B18C6; 3. PbB15C5;
4. Pa2B18C6; 5. Pa2B24C8; 6. PaB15C5

易在两相界面形成固体膜,不适宜光度法测定。

2.3.2 富集百分率和富集分离效率的测定 以 0.6 g PaB15C5、Pa2B18C6、PbB15C5、Pb2B18C6 等(140目)装填在富集柱中,将 10 种 0.5×10^{-2} mmol/ml 浓度不同金属离子

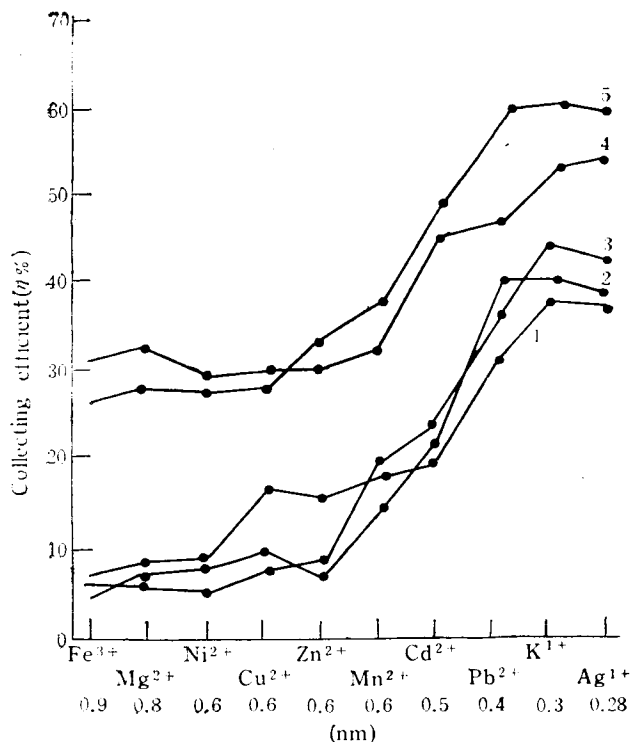


Fig. 2 The collecting efficient of polymeric crown ethers
Condition: Polymeric crown ethers 0.6 g (140 mesh) fluxion speed 0.5 ml/min
1. Pa2B24C8; 2. Pa2B18C6; 3. PaB15C5; 4. Pb2B18C6; 5. PbB15C5

水溶液 15 ml 逆流流经富集柱,测得各种聚冠醚的富集百分率如图 2 所示。

实验结果表明 B 型聚冠醚对水溶液中各种金属离子的富集百分率比 A 型聚冠醚高 1-5 倍。富集能力与金属离子水合能、水合离子半径大小仍呈反比关系。将富集百分率相差较大的两种金属离子按等浓度、等体积比混合,经聚冠醚吸附后分别测定两种离子的吸附百分率,按 $f_d = \frac{\eta_1}{\eta_2}$ 计算分离因子。A 型聚冠醚对 $\text{Ag}^+-\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{K}^+-\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}-\text{Ni}^{2+}$ 等二元混合液都有较高的富集分离效率, $f_{d\text{K/Ni}} \approx 7.5$ 。聚冠醚作为树脂使用后可用氯仿等溶剂溶解回收,不易流失,反复使用富集性能、络合萃取能力不变,显示了比单分子冠醚和体型聚冠醚更多的优越性。

2.4 色谱特性

已有文献报道^[8,9]聚合冠醚作为气相色谱固定液容易成膜,比小分子冠醚有更高的柱效率。本工作以 PaB15C5 为气相色谱固定液分离胺类、高沸点、酯类、醇类有机物,部分结果列入图 3、图 4。作为气相色谱固定液使用的聚冠醚聚合度不可过高,室温下为粘稠物或

低熔融温度的固体为好, 以保持适当的气液分配效率。

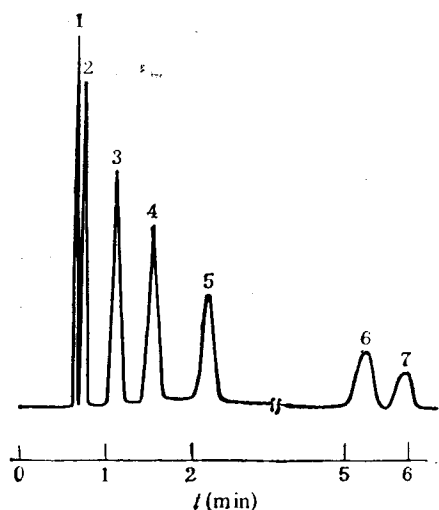


Fig. 3 Chromatograms of the highboilers Chromatopeaks 1, 1,2-Ethandiol; 2, Phenylhydroxid; 3, Nitrobenzene; 4, p-Methoxyphenol; 5, Dodecanol; 6, Paradioxybenzene; 7, Diphenylamine

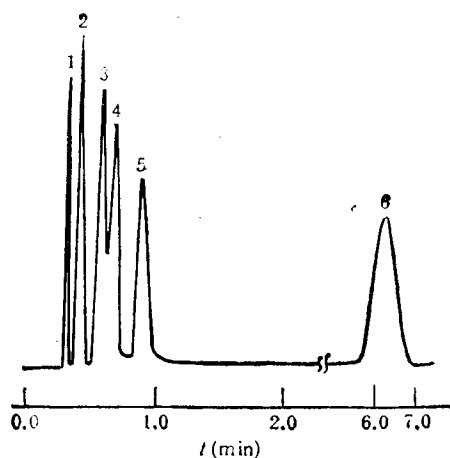


Fig. 4 Chromatograms of the mixed amines Chromatopeaks 1, Triethylamine; 2, Cyclohexylamine 3, Aniline; 4, Nitrobenzene; 5, p-Nitrotoluene; 6, Diphenylamine

参 考 文 献

- [1] Alkelah A, Sherrington DC. *Chem Rev*, 1981, **81**: 557
- [2] Alkelah A, Sherrington DC. *Polym Rev*, 1983, **24**: 1369
- [3] 束家有, 胡宏纹. 高等学校化学学报, 1991, **7**(12): 991
- [4] 胡宏纹, 张壮予. 高等学校化学学报, 1983, **4**(6): 727
- [5] 束家有, 鲁立, 何恩, 等. 离子交换与吸附, 1990, **6**(3): 195
- [6] 束家有, 李彤, 胡宏纹. 离子交换与吸附, 1991, **7**(5): 314
- [7] 束家有, 张保华, 李彩芹, 等. 应用化学, 1991, **8**(6): 43
- [8] Yonghao Jin, Ruonong Fu, Zaifu Huang. *Journal of chromatography*, 1989, **469**: 153
- [9] Aiqin Zhang, Jelong Ge, Zhenxi Guan, *et al.* *Journal of chromatography*, 1990, **521**: 128

SYNTHESES AND PROPERTIES OF COPOLYCONDENSATES OF PHENOLICS AND CROWN ETHERS

SHU Jiayou, SU Guoqiang, HU Hongwen, WANG Defen

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract Eight new polycondensates of phenolics and crown ethers are prepared by the condensation of 2,6-dihydroxymethyl-4-methylphenol (or 4-sulfophenol) with dibenzo-18-crown-6 (2B18C6), dibenzo-24-crown-8 (2B24C8), benzo-15-crown-5 (B15C5), benzo-18-crown-6 (B18C6) respectively and characterized by IR HNMR DSC. The polymeric crown ethers can be used as complexing resin to collect different ions and as stationary phases in gas chromatography for separation of mixed organic compounds.

Key words Condensation, Polymeric crown ether, Enrichment