

# 以聚醚为主链的含苯骈 15-冠-5 的聚合物 冠醚的合成及其络合与催化性能\*

詹才茂\*\* 徐羽梧 董世华

(武汉大学化学系)

## 摘 要

用羟甲基苯骈 15-冠-5 的钠盐与  $\beta$ -碘乙基缩水甘油醚-四氢吡喃共聚物进行反应合成了以聚醚为主链、侧链带苯骈 15-冠-5 的低聚物,它可以进一步与异氰酸酯反应而交联固化,制成不溶性颗粒状固体或具有较好弹性的胶片。研究了这种低聚物冠醚的络合与催化性能。它对  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  均有较好的络合容量,作为相转移催化剂,在 Wolff-Kishner 反应和正溴辛烷的碘代反应中具有良好的催化活性。还改进了羟甲基苯骈 15-冠-5 的合成方法并提高了产率。

冠醚化合物具有选择性地络合金属离子的能力,在某些有机反应中是优良的相转移催化剂。但小分子冠醚由于价格昂贵,毒性较大且不易回收,在实际应用上受到限制。1971 年以来出现的聚合物冠醚<sup>[1,2]</sup>则因容易回收,可重复使用,毒性低且不污染体系等优点而受到重视。聚合物冠醚的合成一般通过加聚、缩聚和大分子反应来实现<sup>[3-5]</sup>。其中尤以低交联度的聚苯乙烯作载体,经氯甲基化后再将冠醚固定于其上者居多<sup>[3,4,6]</sup>,但多是以碳-碳链为主链。

由于聚乙二醇及其衍生物等聚醚类分子具有一定的络合金属离子和相转移催化的能力<sup>[7-9]</sup>。如将冠醚固定在聚醚的侧链上,所得聚合物冠醚可能有更好的络合和催化性能。其次,由环氧化合物经阳离子开环聚合所得聚醚末端带羟基,冠醚化后可用二异氰酸酯使其进一步交联固化制成颗粒状固体或薄片。由于聚醚链柔顺,其聚醚酯胶片将具有较好弹性。

本工作按下述路线合成了主链为聚醚侧链带苯骈 15-冠-5 的低聚物,研究了它的络合与催化性能和交联固化等。

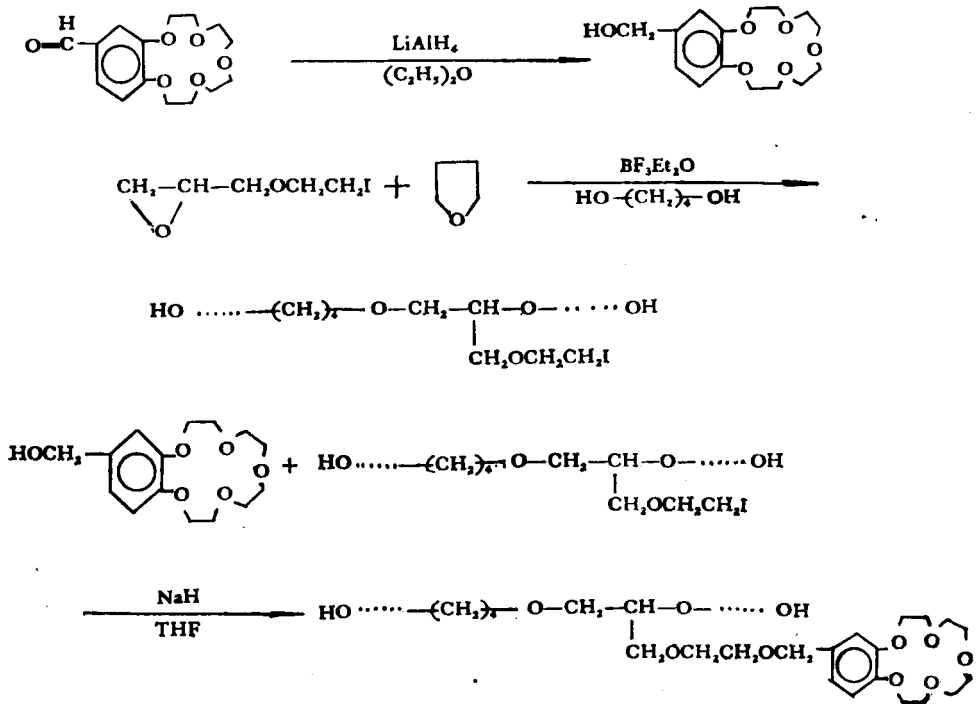
## 实 验 部 分

### 1. 15-羟甲基 B15-C-5 的合成

参考文献 [10] 方法。但添加与冠醚 (15-甲酰基 B15-C-5) 等克分子的无水氯化锂,

\* 曾在 1981 年 9 月中国化学会功能高分子学术报告会上宣读; 1982 年 5 月 19 日收到。

\*\* 现在湖北省化学研究所工作。



反应温度为 2—5℃。当甲酰基 B15-C-5 用量为 5.2 克时，得产物 4.6 克，产率 87%，熔点 52—54℃。与文献值相同。

### 2. β-碘乙基缩水甘油醚与四氢呋喃共聚物

四氢呋喃 6.25 克 (0.087mol)，1,4-丁二醇 0.079 克 ( $8.7 \times 10^{-4}$ mol)，三氟化硼乙醚 0.124 克 ( $8.7 \times 10^{-4}$ mol) 和 1,2-二氯乙烷 22.5 毫升加入反应瓶中，通氮搅拌，冷至 10℃ 以下，滴加 β-碘乙基缩水甘油醚 20 克 (0.087mol)，继续搅拌 8 小时。冰浴放置过夜，次日室温搅拌 8 小时，加 10 毫升水终止反应。产物用水洗至中性，蒸去溶剂后用丙酮溶解，石油醚沉淀，重复两次。蒸出溶剂，产物在真空下加热 (80℃/5mm) 干燥至恒重，得聚合物 17.4 克，产率 66%，为黄色粘稠物。分子量为 2450 (VPO)，元素分析：C = 38.17，H = 5.86，I = 41.14。

### 3. 低聚物冠醚 IV 的合成

15-羟甲基 B15-C-5 1.5 克 (5mmol)，含碘共聚物 1.61 克 (含碘单体链节 5mmol)，NaH 1.0 克 (纯度 80%)，无水二氧六环 20 毫升置于反应瓶中，在氮气保护下于 60℃ 搅拌 10 小时，升温 100℃ 搅拌 20 小时。冷却，加 1 毫升甲醇分解剩余的 NaH。加盐酸酸化，过滤。用小量丙酮洗滤渣。减压蒸馏滤液除去溶剂，用 20 毫升氯仿溶解后水洗至中性。氯仿层蒸去溶剂所得聚合物溶于 5 毫升丙酮中，过滤，滤液用 30 毫升石油醚沉淀得聚合物。用 3 毫升丙酮溶解，再用 30 毫升石油醚沉淀。然后分别用乙醇和乙醚溶解，加石油醚沉淀各一次，减压蒸去溶剂，干燥至恒重，得黄棕色粘稠状聚合物 1.2 克，产率 47%。元素分析：C = 57.82，H = 7.60，I = 0。

### 4. 低聚物冠醚的交联固化

低聚物冠醚 1.0 克溶于 8 毫升无水四氢呋喃中, 加甲苯二异氰酸酯 0.35 克, 己三醇 0.27 克, 二月桂酸二丁基锡 25—30 毫克, 60—100 目硅胶 2 克, 在反应瓶中搅拌, 加热 60°C 以下, 用水泵抽去溶剂, 产物于烘箱 70°C 固化 20 小时。冷却磨碎, 在索氏抽提器中以丙酮为溶剂抽提至溶液为无色。烘干、磨碎、60 目过筛, 产物 3.12 克, 产率 70% (不算硅胶)。

### 5. 络合容量的测定

用 Smid<sup>[11]</sup> 方法取含 0.1N 碱的  $7 \times 10^{-5}M$  苦味酸盐水溶液 10 毫升, 与同体积的约  $3.5 \times 10^{-4}M$  的低聚物冠醚二氯甲烷溶液在分液漏斗中振荡 300 次, 静置分层。用 751 型分光光度计测定苦味酸盐溶液浓度变化, 然后计算络合容量。

### 6. 催化有机反应

W-K 反应按文献 [16] 方法进行。二苯甲酮脲 0.98 克 (5mmol), 低聚物冠醚 0.125 克, KOH 0.84 克 (15mmol) 或 NaOH 0.6 克, 甲苯 10 毫升, 搅拌回流 5 小时。过滤, 滤液用甲苯稀释至 10 毫升。用气相色谱测定其中二苯甲烷含量; 正溴辛烷的碘代反应是将正溴辛烷 1 毫升 (6mmol) 碘化钠 1.8 克 (12mmol) 或碘化钾 2.0 克, 甲苯 5 毫升, 低聚物冠醚 0.125 克在反应瓶中搅拌回流 5 小时。过滤, 用类似前述方法气相色谱测定滤液中的正溴辛烷含量。

## 结果与讨论

### 1. 15-羟甲基苯骈 15-冠-5 的合成

Eileen<sup>[10]</sup> 在室温下用  $LiAlH_4$  还原 15-甲酰基苯骈 15-冠-5, (1:1mol), 得产率为 63% 的羟甲基苯骈 15-冠-5 (简称羟甲基 B15-C-5)。Piere<sup>[11,12]</sup> 曾指出, 在用  $LiAlH_4$  还原羰基化合物中, 冠醚有阻碍反应的作用, 并认为这是由于冠醚络合  $Li^+$  的结果。我们曾用加大  $LiAlH_4$  的用量以提高产率, 但结果不好。

为了补偿冠醚对  $Li^+$  的络合, 保持羰基化合物与  $LiAlH_4$  用量比为 1:1, 添加等克分子  $LiCl$ , 反应温度 2—5°C, 结果羟甲基 B15-C-5 的产率提高至 80—87%, 结果见表 1。

### 2. 起始聚合物的合成

我们选用  $\beta$ -碘乙基缩水甘油醚与四氢呋喃共聚物作为起始聚合物。(1) 侧链上碘原子较活泼; (2) 文献 [13] 曾报道固定在高分子侧链上的冠醚其侧链应有一定长度, 则催

表 1 15-羟甲基苯骈 15-冠-5 的合成

编号	反 应 物 用 量						反应条件		15-羟甲基 B15-C-5		
	甲酰 B15-C-5		$LiAlH_4^a$		$LiCl$ (g)	冠醚/ $LiAlH_4$ (mol)	时间 (h)	温度 (°C)	产量 (g)	产率 (%)	熔点 (°C)
	(g)	(mol)	(g)	(mol)							
1	5.1	17.2	2.74	78	0	1/4.6	24	25	1.7	33	49—51
2	5.2	17.5	1.0	22.1	0.7 <sup>b</sup>	1/1.26	25	2—4	4.6	87	52—54
3	5.1	17.2	0.7	15.5	0.7 <sup>b</sup>	1/0.9	26	3—5	4.2	80	52—54
4	3.4	11.4	0.65	14.7	0	1/1.26	26	5—7	2.6	76	52—54

a-  $LiAlH_4$  纯度为 84%; b- 17.2mmol.

表 2 聚合物冠醚的合成

编号	反 应 物 用 量								反应条件		聚 合 物 冠 醚					
	共聚物		羟甲基 B15-C-5		NaH <sup>b</sup>		溶剂 (ml)		温度	时间	产量	分子量	产率	元素分析(%)		
	(g)	(mmol) <sup>a</sup>	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)	THF	二氧 六环	(°C)	(h)	(g)	VPO	(%)	C	H	I
I	3.2	10	3.0	10	0.6	20	35	—	回流	23	3.1	1200	54	47.97	6.22	26.0
II	1.6	5	1.5	5	0.55	18	20	—	35	23	2.6	1000	88	45.39	6.82	28.38
III	1.6	5	1.5	5	1.0	33	20	—	回流	26	1.7	—	61	51.64	6.84	19.33
IV	1.6	5	1.5	5	1.0	33	—	20	60—100	20	1.14	1460	47	57.82	7.61	0
V	5.3	17.5	5.7	17.5	3.5	116	—	60	60—100	60	6.1	1310	67	56.73	7.85	7.55

a- 含碘链节克分子数; b- NaH 含量为 80%。

化活性较佳; (3) 如用含碘单体的均聚物作起始聚合物, 由于侧链较密集, 空间位阻可能影响取代反应, 故用其共聚物较适宜。共聚时, 所用三氟化硼乙醚的量小于单体重量的 3%, 它不足以催化四氢呋喃均聚合<sup>[14]</sup>, 但能催化四氢呋喃与环氧化合物的共聚合。得到的共聚物为黄色粘稠液, 易溶于一般有机溶剂。分子量为 2,450, 碘含量为 41.14%, 含碘单体与四氢呋喃链节比为 1:1.3。

### 3. 共聚物的冠醚化反应

上述共聚物与羟甲基 B15-C-5 钠盐在四氢呋喃或二氧六环中进行反应, 得到低分子量的侧链带 B15-C-5 的聚合物冠醚。结果见表 2。

从表 2 低聚物冠醚的碘含量下降说明碘已为苯骈 15-冠-5 所取代。由于羟甲基 B15-C-5 钠盐难溶于所用溶剂, 故取代反应难以进行完全。当用二氧六环时, 产物碘含量和冠醚化后聚合物的分子量下降。所得低聚物冠醚为黄棕色粘稠物, 易溶于氯仿、丙酮、微溶于乙醇、乙醚而不溶于石油醚。产率为 50—80%, 小分子羟甲基 B15-C-5 易溶于 95% 乙醇, 亦溶于丙酮-石油醚混合溶剂。

### 4. 低聚物冠醚的红外光谱和紫外光谱

试样经 95% 乙醇处理三次。红外光谱见图 1。图 1b 表明低聚物冠醚有苯环 (1520,

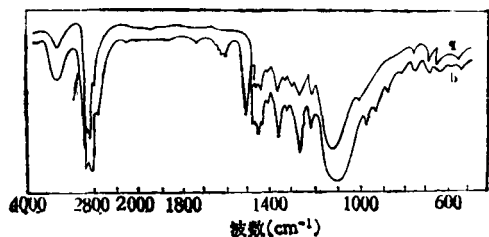


图 1 低聚物冠醚红外光谱图  
a- 含碘共聚物; b- 低聚物冠醚。

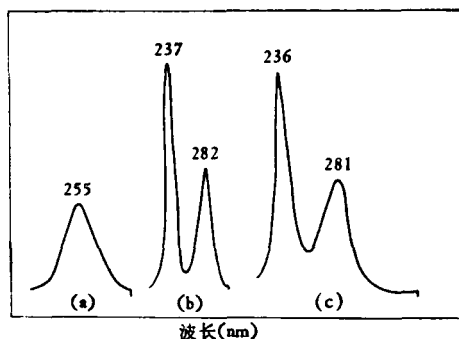


图 2 低聚物冠醚的紫外光谱图  
a- 含碘共聚物; b- 羟甲基 B15-C-5;  
c- 低聚物冠醚。

1600 $\text{cm}^{-1}$ ), 脂醚 (1120 $\text{cm}^{-1}$ ), 芳醚 (1270 $\text{cm}^{-1}$ ) 等峰; 图 1a 则没有苯环和芳醚的峰。图 2 表明起始聚合物的紫外光谱  $\lambda = 255\text{nm}$  处有碳碘键的吸收峰, 冠醚化后此峰消失。在 236 和 281nm 处出现新的吸收双峰, 它与羟甲基 B15-C-5 的吸收峰 237 和 282nm 非常相似。

我们用紫外分光光度法测定了低聚物中苯骈 15-C-5 的含量。测定一系列已知浓度的 B15-C-5 的 THF 溶液在  $\lambda 235\text{nm}$  处的消光值, 得到了工作曲线。然后再测已知浓度的低聚物冠醚的 THF 溶液在  $\lambda 236\text{nm}$  处的消光值, 计算低聚物中 B15-C-5 的重量百分含量。低聚物冠醚 III (碘含量为 19.3%) 中 B15-C-5 含量为 28.4—29.1%。如羟甲基 B15-C-5 全部取代共聚物的碘, 则低聚物中 B15-C-5 的含量约为 56%。

### 5. 低聚物冠醚的交联固化

低聚冠醚的交联固化是以甲苯二异氰酸酯为扩链剂, 1, 2, 6-己三醇为交联剂, 二月桂酸二丁基锡为催化剂, 硅胶为担体, 得到颗粒状固体交联聚合物, 产率 70% 左右, 结果见表 3。

表 3 低聚物冠醚在硅胶上的交联固化

编 号	低聚物 (g)	二异氰酸酯 (g)	己三醇 (g)	催化剂 (g)	THF (ml)	硅胶 (g)	交联产物 g	产率 (%)
1	1.0	0.348	0.27	0.025	8	2.0	3.12	70
2	2.0	0.696	0.54	0.05	16	4.0	6.3	71

不加担体和溶剂, 按上述配方, 在模具中交联固化, 可制得有较好弹性和强度的胶片, 反复折叠不断裂。

### 6. 低聚物冠醚的络合容量

用 Smid<sup>[1]</sup> 的方法测定了低聚物冠醚和 B15-C-5 对苦味酸钠、钾的络合容量, 结果见表 4。

表 4 低聚物冠醚的络合容量

苦 味 酸 盐	苦 味 酸 钠					苦 味 酸 钾				
	I	II	III	IV	B15-C-5	I	II	III	IV	B15-C-5
低聚物冠醚或 B15-C-5										
碘 含 量 (%)	26.0	28.38	19.33	0	—	26.0	28.38	19.33	0	—
络合容量 (mgKOH/g 冠醚)	8.9	6.2	10.6	6.5	6.3	12.1	7.5	17.0	13.4	17.0
$\frac{\text{低聚物络合容量}}{\text{B15-C-5 络合容量}} \times 100(\%)$	141	98	167	102	100	67	42	95	76	100

表 4 表明, 含有 B15-C-5 的低聚物冠醚与小分子冠醚 B15-C-5 相似, 若苦味酸钾的络合容量均大于苦味酸钠。低聚物冠醚对  $\text{Na}^+$  的络合容量接近或大于 B15-C-5 (98—167/100), 而对  $\text{K}^+$  的络合容量平均也大于 B15-C-5 的 56%。Smid<sup>[1]</sup> 曾报道, 聚合物冠醚的络合容量大于相应的小分子冠醚的络合容量是由于聚合物中 B15-C-5 互相“协同

作用”的结果。对于本工作所合成的聚醚型低聚物冠醚而言,其“协同效应”可能来自两方面,一是聚合物中 B15-C-5 的协同作用,二是聚醚链本身对  $K^+$ 、 $Na^+$  的络合有一定贡献。

### 7. 聚合物冠醚的催化性能

用上述聚合物冠醚作相转移催化剂进行了 Wolff-Kishner 反应(简称 W-K 反应)和正溴辛烷的碘代反应。这两个反应在没有有效的相转移催化剂时是难以进行的,结果见表 5。

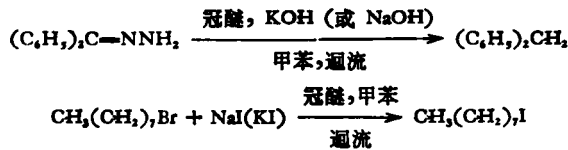


表 5 聚合物冠醚催化有机反应

聚合物冠醚	有机反应	使用次数	试剂	反应时间 (h)	产率 (%)	
					二苯甲烷	正溴辛烷
IV	W-K	1	KOH	5	70	—
IV	W-K	1	NaOH	5	12.5	—
I	碘代	1	NaI	5	—	90.9
II	碘代	1	NaI	5	—	94.3
IV	碘代	1	NaI	5	—	99.1
II	碘代	1	KI	5	—	0
交联聚合物冠醚(硅胶)	碘代	1	NaI	5	—	73.3
交联聚合物冠醚(硅胶)	碘代	2	NaI	5	—	52.8
交联聚合物冠醚(硅胶)	碘代	3	NaI	5	—	42.5
0	碘代	3	NaI	5	—	0

结果表明聚醚型低聚物冠醚对 W-K 反应(二苯甲酮脲还原为二苯甲烷)及正溴辛烷的碘代反应都是有效的相转移催化剂,特别是对碘代反应表现催化活性高,碘辛烷的产率在 90% 以上。当用交联固化在硅胶上的聚合物冠醚催化时,则产率较低(73%),这可能是由于交联结构的影响。在 W-K 反应中,即使是用含有 B15-C-5 的聚醚作催化剂,亦以采用 KOH 为宜。但在碘代反应中,使用 NaI 时正溴辛烷产率高,改用 KI 时,产率则为零。看来聚合物冠醚的催化活性并不完全取决于络合容量的大小,而且与底物和试剂的性质等多种因素有关。在不同的有机反应中,对阳离子的选择性也不尽相同。其次在碘代反应中,交联聚合物冠醚回收重复使用时催化活性有所下降,这种现象 Tomoi 等<sup>[13]</sup>曾有过报道。

### 参 考 文 献

- [1] Kopolow, S., Esch, T. E. and Smid, J., *Macromolecules*, 1971, 4, 359.
- [2] Bradshaw, S. and Scott, P. E., *Tetrahedron*, 1966, 36, 481.
- [3] Blasius, E. and Janzen, K. P., *Z. Anal. Chem.*, 1977, 284, 337.
- [4] Cinquini, M., Montanari, F. and Tundo, P., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1975, 10, 393.
- [5] Dotsevi, G., Sogah, D. Y. and Cram, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 1529.

- [6] 徐元耀、余小立、黄国华、邹震中、黄耀曾、科学通报, 1981, (7), 408.
- [7] 郭作贤、黄学俭,“王冠化合物学术会议论文集”, 1980.
- [8] Fenton, D. E., Parker J. M. and Wright P. V., *Polymer*, 1973, 14, 589.
- [9] Fornasier, B. and Montanari, F., *Tetrahedron Lett.*, 1976, 17, 1381.
- [10] Eileen, M. H., Shaw, B. L. and Shepherd, L., *J. Chem. Soc., Dalton*, 1978, 12, 1696.
- [11] Pierre, J. L. and Handel, H., *Tetrahedron Lett.*, 1974, 36, 2317.
- [12] Pierre, J. L., Handel, H. and Perrand, R., *Tetrahedron*, 1975, 31, 2795.
- [13] Cinquini, M., Cinouini, M., Colonna, S., Molinari, H. and Montanari, F., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1976, 11, 394.
- [14] Burrows, R. C. and Crowe, B. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1962, 6, 465.
- [15] Tomoi, M., Kihara, K. and Kakiuchi, H., *Tetrahedron Lett.*, 1979, 36, 3485.
- [16] 黄起鹏、唐仕昆, 化学通报, 1979, (6), 45.

## SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF POLYETHER WITH BENZO (15-CROWN-5) IN THE SIDE CHAIN

Zhan Caimao, Xu Yuwu and Dong Shihua

(Department of Chemistry, Wuhan University)

### ABSTRACT

A low molecular weight polyether with B15-C-5 in the side chain was synthesized by the reaction of hydroxymethyl benzo-(15-crown-5) with a copolymer of  $\beta$ -iodoethyl glycidyl ether and THF. This polymeric crown ether possess good coordination ability with  $K^+$ ,  $Na^+$  and is an effective phase-transfer catalyst for some organic reactions. In addition, this polyether is a brown viscous oil, having reactive hydroxyl groups, and can be vulcanized with toluene diisocyanate to form an elastic film or immobilized on silica gel.