

多缩乙二醇二苯醚与甲醛缩聚合成酚醛型 聚合物假冠醚的研究*

束家有 李 彤 曾凡生

(武汉化工学院化工系, 武汉, 邮政编码 430074)

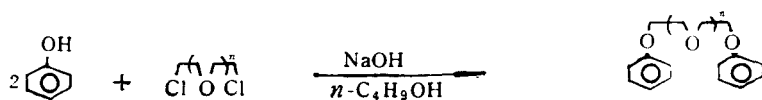
摘 要

本文采用苯酚、多缩乙二醇二氯化物、多缩乙二醇等为起始原料, 合成了九个多缩乙二醇二苯醚新单体, 经甲醛聚合获得一系列聚合物假冠醚, 并对它们的溶解性能、络合性能以及催化作用等进行研究。

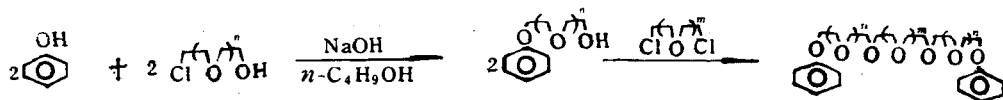
关键词 多缩乙二醇二苯醚、氧化乙烯结构、聚合物假冠醚

将苯并冠醚与甲醛反应合成各种酚醛型冠醚聚合物具有毒性低、合成容易、使用后回收方便等优点, 在冠醚聚合物的研究中引起了广泛重视^[1-4]。这些聚合物具有 1.0—2.6 mmol/g 负载容量, 静态交换速率较快, 10 分钟内利用 90% 容量; 不仅在离子交换分离中显示良好的特性, 而且可用于拆分苏氨酸等六种 α -氨基酸的对映异构体。

本工作报道一类新型含有多个氧化乙烯交联型酚醛聚合物假冠醚的合成方法和性能研究。这类与酚醛型冠醚聚合物相似的新聚合物假冠醚是用下列非冠醚单体, 按如下路线合成的:

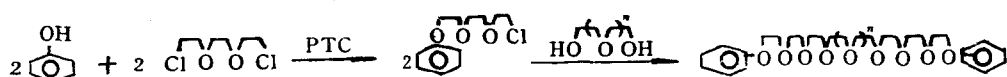


- | | | |
|---------|-------|--------------|
| $n = 1$ | (I) | 简称: 一缩乙二醇二苯醚 |
| $n = 2$ | (II) | 简称: 二缩乙二醇二苯醚 |
| $n = 3$ | (III) | 简称: 三缩乙二醇二苯醚 |

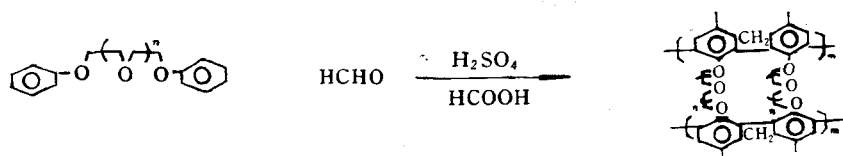


- | | | | |
|---------|---------|------|---------------|
| $n = 0$ | $m = 2$ | (IV) | 简称: 四缩五乙二醇二苯醚 |
| $n = 1$ | $m = 1$ | (V) | 简称: 五缩六乙二醇二苯醚 |
| $n = 1$ | $m = 2$ | (VI) | 简称: 六缩七乙二醇二苯醚 |

* 1989 年 11 月 5 日收到; 国家医药总局科研基金资助项目。



- | | | |
|---------|--------|---------------|
| $n = 1$ | (VII) | 简称: 七缩八乙二醇二苯醚 |
| $n = 2$ | (VIII) | 简称: 八缩九乙二醇二苯醚 |
| $n = 3$ | (IX) | 简称: 九缩十乙二醇二苯醚 |



聚合物		聚合物	
$n = 1$	p-1	$n = 6$	p-6
$n = 2$	p-2	$n = 7$	p-7
$n = 3$	p-3	$n = 8$	p-8
$n = 4$	p-4	$n = 9$	p-9
$n = 5$	p-5		

所合成单体 I—IX 经过元素分析、红外光谱、质谱、核磁共振谱分析。所合成聚合物假冠醚均经过红外光谱、差热分析、溶解和溶胀性测定。

实 验 部 分

IR 用 SP3-300 型红外分光光度计测定; UV 用岛津 UV-300 型紫外可见分光光度计测定; $^1\text{H-NMR}$ 用 EM-360 型仪测定, 以 DCCl_3 作溶剂, TMS 作内标。用 CDR-I 型差动热分析仪测定聚合物热分解温度; 用岛津 DT-300 型热失重分析仪测定聚合物恒温热失重百分率; 用 GGD-6 型原子吸收分光光度计测定聚合物对各种金属离子的富集容量。

1. 单体的合成

(1) 多缩乙二醇二苯醚 I、II、III 的合成

在氮气流下, 将 94 g (1 mol) 苯酚、700 ml 正丁醇、44 g (1.1 mol) 碾碎的氢氧化钠加入 2000 ml 三口烧瓶中混合。搅拌回流条件下滴加 71 g (0.5 mol) ω, ω' -二氯代-缩二乙二醇, 继续回流反应 16 h 停止。冷却后加入盐酸中和, 过滤, 除溶剂后得一油状物, 用乙醇重结晶得白色针状固体产物 I, 重 113 g, 产率 87%, 熔点: 65—65.5°C。

苯酚和 ω, ω' -二氯代二缩三乙二醇反应, 仿上操作处理得油状物。减压蒸馏收集 192—195°C/0.67 KPa 馏分, 得淡黄色液体产物 II, 产率 81%。该液体静置一天后, 转变成颗粒状白色晶体, 熔点 41—41.5°C。

苯酚和 ω, ω' -二氯代三缩四乙二醇反应, 仿上操作处理得油状物。减压蒸馏收集 197—201°C/0.4 KPa 馏分, 获得亮黄色液体产物 III, 产率 80%。

(2) 多缩乙二醇二苯醚 IV、V、VI 的合成

在氮气流下, 将 94 g (1 mol) 苯酚、700 ml 正丁醇、44 g (1.1 mol) 碾碎的氢氧化钠

加入反应瓶中混合。搅拌回流条件下滴加 77 g (1 mol) 氯乙醇,继续反应 16 h 停止。冷却后加入盐酸中和,过滤除去固体,除溶剂后得一暗红色液体。减压蒸馏收集 122—125℃/0.67 KPa 馏分,得无色透明液体产物 β -苯氧基乙醇 116 g,产率 84%。元素分析,计算值: C, 69.55; H, 7.29; 实测值: C, 69.52; H, 7.16。IR (氯化钠涂片): 3560 (羟基), 3090 (芳氢), 2920 (次甲基), 1600、1500 (苯环), 1250 (芳醚), 690、760 (苯环单取代) cm^{-1} 。

将 69 g (0.5 mol) β -苯氧基乙醇与 12 g (0.52 mol) 金属钠在 300 ml 二氧六环中反应,生成钠盐(白色固体)。在搅拌回流条件下滴加 47 g (0.25 mol) ω 、 ω' -二氯代二缩三乙二醇,继续回流反应 20 h 停止。加入盐酸中和,过滤除去固体,蒸除溶剂后得一黄色液体。减压蒸馏收集 191—195℃/13 Pa 馏分,得无色液体产物 IV, 重 62.5 g,产率 64%。

在氮气流下,将苯酚与 ω -氯代一缩二乙二醇反应,仿 β -苯氧基乙醇合成操作,得淡红色液体。减压蒸馏收集 152—155℃/0.67 KPa 馏分,得到 ω -苯基代一缩二乙二醇。元素分析,计算值: C, 65.92; H, 7.74; 实测值: C, 65.84; H, 7.70。IR (氯化钠涂片): 3530 (羟基), 3090 (芳氢), 2920 (次甲基), 1600、1500 (苯环), 1250 (芳醚), 1130 (脂醚), 760、690 (单取代苯环) cm^{-1} 。

将获得的 ω -苯氧基代一缩二乙二醇与 ω 、 ω' -二氯代一缩二乙二醇在二氧六环溶剂中反应,仿合成 IV 操作处理得一稠状液体。减压蒸馏收集 177—182℃/6.7 Pa 馏分,得单体 V, 产率 60%。

将获得的 ω -苯氧基代一缩二乙二醇与 ω 、 ω' -二氯代二缩三乙二醇在二氧六环溶剂中反应,仿合成 IV 操作处理得一稠状液体。减压蒸馏收集 198—210℃/6.7 Pa 馏分,得单体 VI, 产率 53%。

(3) 多缩乙二醇二苯醚 VII、VIII、IX 的合成

在氮气流下,将 47 g (0.5 mol) 苯酚、750 g (约 4 mol) ω 、 ω' -二氯代二缩三乙二醇、150 ml 四丁基硫酸氢铵水溶液^[5]($\geq 50\%$)、100 ml 四氢呋喃混合。在强烈搅拌下滴加 50% 氢氧化钠溶液 100 ml,继续强烈搅拌反应 16 h。倾倒入水中,收集有机相用氯化钙干燥。蒸馏回收原料,余液减压蒸馏收集 146—149℃/0.11 KPa 馏分。获得淡黄色液体产物 ω -苯氧基 ω' -氯代二缩三乙二醇 101 g,产率 83%。元素分析,计算值: C, 58.89; H, 7.00; Cl, 14.49; 实测值: C, 58.91; H, 6.98; Cl, 14.25。IR (氯化钠涂片): 3030 (芳氢), 2920 (次甲基), 1600、1500、1450 (苯环), 1250 (芳醚), 1130 (脂醚), 760、690 (单取代苯环) cm^{-1} 。

将 53 g (0.5 mol) 一缩二乙二醇、250 ml 干燥处理的二氧六环加入反应瓶中,分批加入 29 g (约 1.2 mol) 氢化钠,60℃反应 0.5 h 至释放氢气完全停止。升温至回流滴加 244 g (1 mol) ω -苯氧基代 ω' -氯代二缩三乙二醇(以 100 ml 二氧六环溶解),继续反应 16 h。加入盐酸中和,过滤除去固体。蒸出二氧六环得一稠状液体,于 190—200℃/13 Pa 减压蒸馏除去低沸点副产物,剩余液体溶于苯或三氯甲烷中,用活性炭脱色精制得一亮黄色液体产物 VII 167 g,产率 64%。

二缩三乙二醇与 ω -苯氧基代 ω' -氯代二缩三乙二醇(1:2 摩尔比)反应,仿合成 VII 操作处理得液体产物 VIII,产率 60%。

表 1 单体 I-IX 的分析数据

单体编号	IR (cm ⁻¹)	UV λ_{max} (nm)	¹ H-NMR δ (ppm)	MS(EI) $m/e(M^+)$	元 素 分 析			
					计 算 值		实 测 值	
					C (%)	H (%)	C (%)	H (%)
I	3080, 2890, 1600, 1500, 1450, 1260, 1130, 760, 700	272 (ϵ 4200)	4.0 (8H <i>m</i> CH ₂) 7.2 (10H <i>m</i> ArH)	258	74.39	7.02	74.35	7.15
II	3080, 2890, 1600, 1500, 1450, 1260, 1130, 760, 700	272 (ϵ 4200)	3.9 (12H <i>m</i> CH ₂) 7.2 (10H <i>m</i> ArH)	302	71.50	7.33	71.39	7.43
III	3080, 2890, 1600, 1500, 1450, 1255, 1130, 765, 700	272 (ϵ 4200)	3.8 (16H <i>m</i> CH ₂) 7.2 (10H <i>m</i> ArH)	346	69.34	7.56	69.28	7.61
IV	3080, 2892, 1600, 1500, 1450, 1255, 1128, 765, 700	272 (ϵ 4200)	3.8 (20H <i>m</i> CH ₂) 7.2 (10H <i>m</i> ArH)	390	67.67	7.74	67.61	7.68
V	3080, 2890, 1600, 1500, 1450, 1260, 1130, 760, 690	272 (ϵ 4200)	3.8 (24H <i>m</i> CH ₂) 7.2 (10H <i>m</i> ArH)	434	66.34	7.89	66.29	7.76
VI	3070, 2890, 1600, 1500, 1450, 1255, 1128, 760, 700	272 (ϵ 4200)	3.8 (28H <i>m</i> CH ₂) 7.1 (10H <i>m</i> ArH)	478	65.26	8.00	65.32	8.34
VII	3080, 2890, 1600, 1500, 1450, 1255, 1130, 765, 700	272 (ϵ 4200)	3.8 (32H <i>m</i> CH ₂) 7.1 (10H <i>m</i> ArH)	522	64.35	8.10	63.79	8.50
VIII	3080, 2890, 1600, 1500, 1450, 1255, 1130, 760, 700	272 (ϵ 4200)	3.8 (36H <i>m</i> CH ₂) 7.1 (10H <i>m</i> ArH)	566	63.59	8.18	64.37	7.92
IX	3080, 2890, 1600, 1500, 1450, 1255, 1130, 760, 700	272 (ϵ 4200)	3.8 (40H <i>m</i> CH ₂) 7.1 (10H <i>m</i> ArH)	610	62.94	8.25	63.79	7.86

三缩四乙二醇与 ω -苯氧基代 ω' -氯代二缩三乙二醇 (1:2 摩尔比) 反应, 仿合成 VII 操作处理得液体产物 IX, 产率 58%。

以上多缩乙二醇二苯醚的元素分析、红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱、质谱分析数据列入表 1。(见 P 10)

2. 多个氧化乙烯交联酚醛聚合物假冠醚的合成

将 26 g (约 0.1 mol) 一缩二乙二醇二苯醚 (I), 50 ml 多聚甲醛甲酸溶液 (约 0.3 mol), 25 ml 甲酸置于 250 ml 三角锥瓶中混合。搅拌下滴加浓硫酸 2 ml, 室温反应 0.5 h, 反应液逐渐变稠并在瞬间生成透明凝胶固体。升温至 60—80℃ 固化 1 h, 捣碎倾入蒸馏水中浸泡数小时。水洗至略呈酸性, 抽干, 粉碎至 20 目左右的颗粒, 置于索氏抽提器中用甲醇萃取 24 h。移出干燥, 碾碎过筛得白色树脂 p-1 29 g, 产率 98%。

仿上述方法合成 p-2~p-9 聚合物假冠醚, 产率均在 90% 以上。上述产物红外光谱、差热分析数据列入表 2。

表 2 聚合物假冠醚 p-1—p-9 分析数据

聚合物编号	IR (cm^{-1}) (KBr 压片)	表观颜色	热分解温度 (K)
p-1	2870 (次甲基), 1600、1500、1450 (苯环), 1260 (芳醚), 1140 (脂醚)	白色	618
p-2	2850 (次甲基), 1600、1500、1450 (苯环), 1250 (芳醚), 1130 (脂醚)	白色	625
p-3	2870 (次甲基), 1600、1500、1450 (苯环), 1260 (芳醚), 1130 (脂醚)	白色	613
p-4	2860 (次甲基), 1600、1500、1450 (苯环), 1260 (芳醚), 1130 (脂醚)	淡黄色	611
p-5	2850 (次甲基), 1600、1500、1450 (苯环), 1260 (芳醚), 1130 (脂醚)	淡黄色	613
p-6	2850 (次甲基), 1600、1500、1450 (苯环), 1260 (芳醚), 1130 (脂醚)	淡黄色	604
p-7	2850 (次甲基), 1600、1500、1450 (苯环), 1260 (芳醚), 1130 (脂醚)	淡黄色	601
p-8	2850 (次甲基), 1600、1500、1450 (苯环), 1260 (芳醚), 1130 (脂醚)	黄色	596
p-9	2860 (次甲基), 1600、1500、1450 (苯环), 1260 (芳醚), 1130 (脂醚)	黄色	578

3. 聚合物假冠醚对金属离子的富集分离

富集实验方法和原理^[6]: 以一定量所合成聚合物假冠醚作为选择性离子捕集剂, 装填在富集柱中。通蒸馏水湿润 10 min, 将含有 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等金属盐分别配制成 10^{-6} — 10^{-2} mmol/ml 系列浓度水溶液, 通过压力泵以一定流速逆向流经富集柱。用原子吸收分光光度计测定流出液浓度变化, 根据工作曲线求出聚合物假冠醚对不同浓度金属离子的富集百分率和动态富集容量。

结 果 与 讨 论

多缩乙二醇二苯醚与甲醛在硫酸催化下缩合生成含有多个氧化乙烯交联酚醛聚合物,

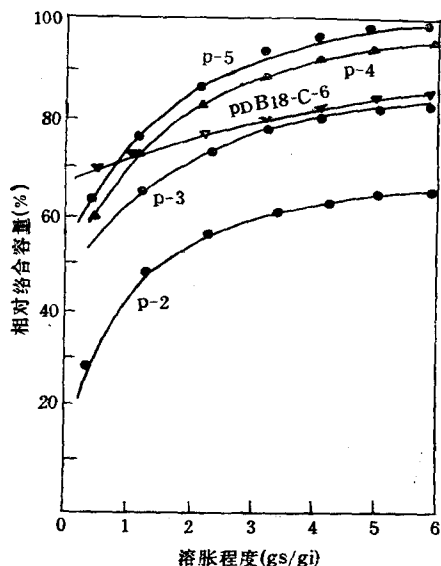


图1 聚合物假冠醚溶胀性与相对络合容量的关系

注: g_s 表示吸溶剂重量单位, g_i 树脂重量单位

从反应方式、红外光谱对结构研究、络合容量测定结果、富集性能研究结果可推知这类化合物具有假冠醚的结构单元和与冠醚聚合物相同的络合性能^[7]。这种合成方法具有产率高,合成容易控制,成本低廉,生成物络合性能较好等优点。因此,按本法从非冠醚单体合成聚合物假冠醚适合于试剂大规模生产。酚醛型聚合物假冠醚可作为中性络合树脂广泛使用,为扩大冠醚聚合物的应用开辟了一个重要途径。

(1) 溶解性能与溶胀性能的测定 溶解性能测定结果表明, 80—120 目聚合物假冠醚 (p-1~p-9) 不溶于各种溶剂, 仅在二氯甲烷、三氯甲烷等少数几种溶剂中产生溶胀。1 分钟内 1 g 聚合物假冠醚吸收近 10 g 三氯甲烷, 体积溶胀增加 1.7—3.0 倍。将 0.15 g 聚合物假冠醚 (>140 目) 置于 15 ml 7×10^{-5} mol 双苦胺钾水溶液中, 定量加入三氯甲烷, 控制树脂的溶

胀程度, 光度法测定溶胀性与相对络合容量关系如图 1 所示。溶胀程度越高, 络合性能越好。实验结果还表明, 聚合物假冠醚的水浸润性也较其它酚醛型苯并冠醚聚合物为好。干燥的聚合物假冠醚很难粉碎, 加入少量三氯甲烷溶胀后可有效地粉碎至各种颗粒度以供使用。

(2) 热稳定性 差热分析表明这类树脂耐热性能很好, 热分解温度在 260—350℃ 之间 (表 2)。恒温热失重分析数据表明, 这类树脂可在 160℃ 以下温度范围内使用。p-2、p-4、p-6 三种树脂的恒温热失重测定结果如图 2 所示。

将聚合物假冠醚 p-2、p-4、p-6 于 160℃ 恒温 120 h, 热失重率为 15—20%; 于 290℃ 恒温 90 h 逐步分解消失。聚合物热稳定次序是 p-2 > p-4 > p-6。

将聚合物假冠醚 p-3 分别在 85℃、125℃、165℃、200℃ 热固化三小时, 进行红外光谱分析, 结果如图 3 所示。图谱信息表明, 树脂结构中含有少量的羟甲基 (1060 cm^{-1})^[8] 以甲酸苄酯 (1725 cm^{-1}) 的形式存在。随固化温度升高, 这些甲酯发生热裂解生成醛 (1680 cm^{-1}), 进一步发生热氧化反应而消失。

(3) 络合性能与富集性能的研究 聚合物假冠醚与其它酚醛型冠醚聚合物一样, 能与各种金属离子络合。p-1—p-9 对苦味酸盐的络合容量列入表 3。

聚合物假冠醚中氧化乙烯单元的多少对络合容量的大小起主要作用。从表中数据可知 p-5—p-9 络合容量 (2.5—3.58 mmol/g) 高于 Blasius 等人合成的酚醛型二苯并冠醚聚合物 (1.6—2.6 mmol/g)。

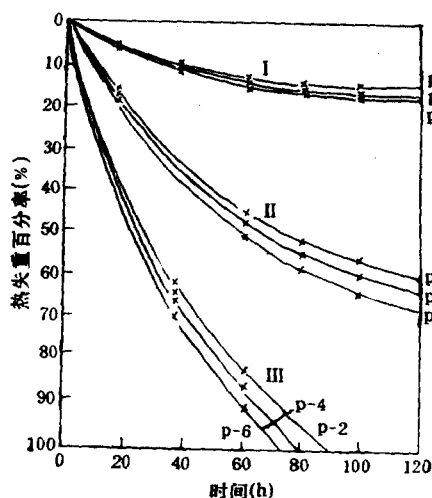


图2 恒温热失重曲线

I. 160°C恒温热失重曲线; II. 225°C恒温热失重曲线; III. 290°C恒温热失重曲线。

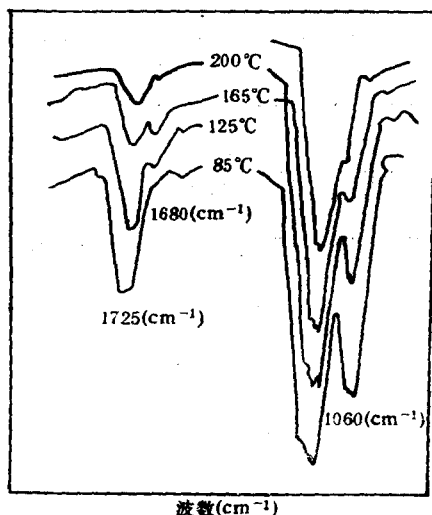


图3 p-3热固化红外光谱

$\nu_{\text{C=O}}$ 1725 cm^{-1} 甲酸酯吸收带; $\nu_{\text{C=O}}$ 1680 cm^{-1} 苯甲醛吸收带; $\nu_{\text{C-O}}$ 1060 cm^{-1} 半醇吸收带。

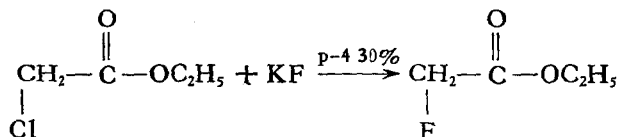
表3 聚合物假冠醚 p-1—p-9 的络合容量

聚合物 编号	络合容量 (mmol/g resin)		聚合物 编号	络合容量 (mmol/g resin)		聚合物 编号	络合容量 (mmol/g resin)	
	Na ⁺	K ⁺		Na ⁺	K ⁺		Na ⁺	K ⁺
p-1	0.74	0.94	p-4	2.01	2.49	p-7	2.81	3.30
p-2	1.18	1.53	p-5	2.45	2.84	p-8	2.77	3.34
p-3	1.66	2.06	p-6	2.50	3.31	p-9	2.86	3.58

以 0.8 g p-6 (140 目) 作为捕集剂, 装在富集柱中进行动态富集研究, 对 K^{1+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 等九种金属离子的富集效率如表 4 所示。

原子吸收测定结果表明, p-6 对 Pb^{2+} 、 Ag^{1+} 、 Fe^{3+} 、 K^{1+} 在 10^{-6} — 10^{-4} mmol/ml 浓度范围内可达到完全富集; 对 10^{-3} mmol/ml 浓度也可达到 90% 左右的富集和捕收。其中对银离子的富集效果最佳, 动态富集容量为 0.56 mmol/g resin。用 0.5—1 N 盐酸洗脱吸附的金属离子使树脂再生。再生后的树脂可重复使用 10 次吸附、富集效率无明显改变。

(4) 在有机合成反应中的应用 将聚合物假冠醚 p-4 与 NaBH_4 (20%) 在乙醇中搅拌 60 h, 制备成还原树脂。这种新的硼氢树脂还原容量 (以苯甲醛的还原为计量基准) 为 6.7 mmol/g resin, 与阴离子交换树脂硼氢还原剂相同^[9]; 可以有效地还原糠醛成糠醇, 气相色谱测定收率达 90% 以上。将所合成聚合物假冠醚作为相转移催化剂进行



α -氯代乙酸乙酯的氟置换反应, 收率可达 38—45%, 催化活性与小分子冠醚相仿。

表4 聚合物假冠醚 p-6 对水溶液中九种金属离子的富集效率*

金属离子	K ¹⁺						Mg ²⁺						Cu ²⁺					
浓度 (mmol/ml)	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
富集百分率 (η)	100	100	100	98.5	47.6	21.5	100	100	93.0	50.0	32.7	10.7	100	100	85.7	62.5	34.5	20.5
金属离子	Pb ²⁺						Ni ²⁺						Ag ¹⁺					
浓度 (mmol/ml)	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
富集百分率 (η)	100	100	100	90.7	54.2	33.2	100	100	97.8	41.6	23.7	3.0	100	100	100	100	60.0	38.7
金属离子	Fe ³⁺						Zn ²⁺						Mn ²⁺					
浓度 (mmol/ml)	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
富集百分率 (η)	100	100	100	74.6	51.3	13.8	100	100	84.6	67.2	24.2	12.5	100	100	100	82.9	21.8	1.0

* 富集条件: 10⁻⁶—10⁻¹ mmol/ml 浓度金属离子水溶液各 10 ml, 流速 0.5 ml/min. 富集百分率按 $\eta = (1 - C_{\text{流}}/C_{\text{原}}) \times 100$ 计算, $C_{\text{原}}$ 为原始液浓度, $C_{\text{流}}$ 为流出液浓度.

原子吸收测定条件: 燃气, 乙炔 0.7 L/min, 空气 3.5 L/min; 狭缝 0.05—1.0 (mm), 工作灯电流 10 mA, 电压 0.5 kV.

由于用本法合成的聚合物假冠醚成本低, 具有较高的络合容量和富集性能, 可能作为色谱担体或固定相应用于分析化学、分离工程等其它领域.

参 考 文 献

- [1] Blasius, E., Adrian, W., Janzen, K. I. -P. and Klantke, G., *J. Chromatogr.*, **1974**, 96, 89.
- [2] Blasius, E. and Janzen, K. P., *Chem. Ing. Tech.*, **1975**, 47, 594.
- [3] 黄载福、束家有、喻宗源, 高分子通讯, **1984**(3)220.
- [4] Blasius, E., Janzen, K. P., Keller, M., Lander, H., Nguyen, T. T., and Scholten, G., *Talanta*, **1980**, 27, 107.
- [5] 束家有、张正安、黄载福, 高等学校化学学报, **1984**, (3), 333.
- [6] 束家有、沈浩、李师鹤、胡宏纹, 稀土, **1987**, (5), 5.
- [7] 吴瑶曼、黄志镗, 高分通讯, **1981**, (6), 403.
- [8] 大谷杉郎, 炭素(日), **1967**, 2, 51.
- [9] Harry W. Gibson and Courtney Bailey F., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1977**, 815.

SYNTHESIS OF NEW POLYMERIC PSEUDO CROWN ETHERS AND STUDY ON THEIR PROPERTIES

SHU Jiayou, LI Tong and ZENG Fanshen

(Wuhan Chemical Engineering College, Wuhan Post code 430074)

ABSTRACT

A series of new polymeric pseudo crown ethers contained many oxyethylenes have been synthesized by polycondensation of polyethyleneglycol diphenyl ethers which was prepared by phenol and chlorides of polyethyleneglycol with formaldehyde in the formic acid and in the presence of inorganic acid. The new monomers and polymers have been determined by IR, UV, $^1\text{H-NMR}$, MS and element analysis.

The complexing capacity, enrichment efficiency for metallic ions and thermostability of the polymeric crown ethers have also been investigated. The results of the experiments indicated that all of the polymers can be used under 160°C and that enrichment efficiency of the polymer-6 for K^+ , Pb^{2+} , Ag^+ , Fe^{3+} (10^{-6} – 10^{-4} mmol/ml) is approximate to 100%. These polymeric false crown ethers can also be used in organic reactions as a phase transfer catalyst or absorption of NaBH_4 .

Key words Polyethyleneglycol dibenzether, Oxyethylene, Polymeric pseudo crown ether