

研究简报

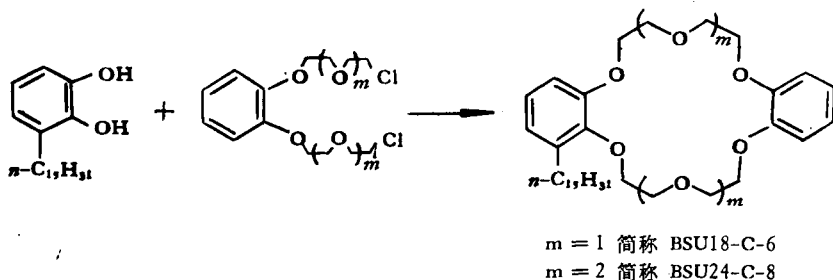
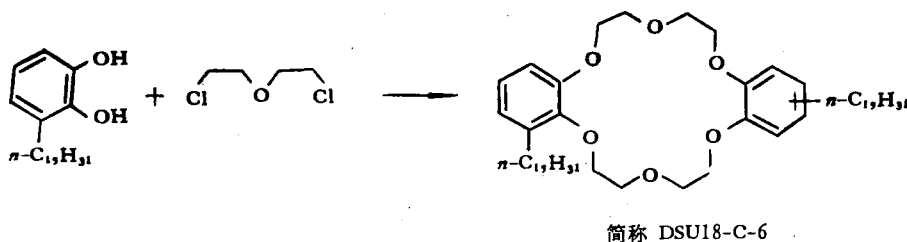
饱和漆酚冠醚聚合物的研究*

黄载福 束家有** 喻宗源***

(武汉大学化学系)

冠醚具有选择性络合阳离子的能力,引起了人们极大的兴趣. 高分子冠醚或冠醚高分子固定化,从应用角度考虑,不仅毒性降低,而且易于回收和反复使用,这是扩大冠醚应用范围的一个重要途径,也是研究冠醚化学的新动向. Smid 等对冠醚高聚物的合成和络合性能的研究已有报道^[1]. Blasius 等将二苯并 18-冠-6 与甲醛或与苯酚及甲醛缩聚,得到冠醚高聚物可作为离子交换剂^{[2][3]}.

本工作选用我国的生漆为原料,直接催化氢化制成饱和漆酚^[4],再按下列反应式合成饱和漆酚冠醚^{[5][6]}.



将上述冠醚在硫酸的催化作用下,分别与甲醛或甲醛和苯酚反应,合成了三种新交联的酚醛型饱和漆酚冠醚高聚物. 所得聚合物为浅黄色或黄绿色固体,不溶于水和甲醇、丙酮、氯仿等有机溶剂,但可为二氯甲烷和甲苯所溶胀.

我们还对这些聚合物的络合性能、催化性能和热稳定性进行了初步研究.

1. DSU18-C-6 与甲醛聚合物的合成

取 0.78 克 DSU18-C-6 (0.001mol), 置于反应瓶中,加热熔化,在搅拌下滴加 1—1.5 ml 多聚甲醛的甲酸溶液(含甲醛 0.004—0.006 mol), 在甲酸的迴流温度下,再滴入 1ml 浓

* 1982 年 9 月 28 日收到. ** 现在武汉化工学院工作. *** 现在湖北省化学研究所工作.

硫酸, 立即有暗紫色固体生成, 再加入 5ml 甲酸, 继续搅拌 20 分钟, 然后倾出反应物, 洗涤、干燥得 0.88 克固体, 研成粉末, 用甲醇热萃取 48 小时, 得黄绿色固体 0.75 克, 产率 79%, 即 A 型聚合物。

2. BSU18-C-6(BSU24-C-8) 与甲醛聚合物的合成

取 1×10^{-4} — 5×10^{-3} mol BSU18-C-6 (BSU24-C-8) 与 3—4ml 甲酸混合, 加热熔融, 在搅拌下滴加 5×10^{-4} — 3×10^{-3} mol 多聚甲醛溶液, 反应 5 分钟后滴入 3—5 滴浓硫酸, 搅拌 10 分钟, 反应物变稠, 半小时后有黄色固体生成, 继续搅拌 5—6 小时, 升温至 100℃ 固化 1 小时, 冷后倒入水中, 将所得固体洗涤干燥, 用甲醇或丙酮热萃取 12 小时, 得浅黄色产物, 产率 89%, 即 B 型聚合物。

3. BSU18-C-6 (BSU24-C-8) 与甲醛和苯酚聚合物的合成

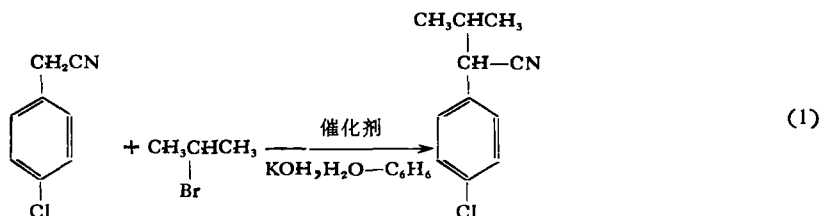
仿上操作, 在加完多聚甲醛溶液后, 再滴加 1×10^{-3} — 5×10^{-3} mol 苯酚的甲酸溶液, 同上处理, 得浅黄色固体, 产率 92%。即 C 型聚合物。

4. 冠醚聚合物络合容量的测定

取 20—150 mg 聚合物 (80—120 目), 加入 10 ml 7×10^{-5} M 苦味酸盐水溶液, 在室温振摇 24 小时, 用分光光度计测定其络合容量^[7], 结果是对 Na^+ 和 K^+ 的络合容量分别为 1.93—2.53 毫克分子/克树脂和 1.17—1.44 毫克分子/克树脂。

5. 冠醚聚合物催化性能的测定

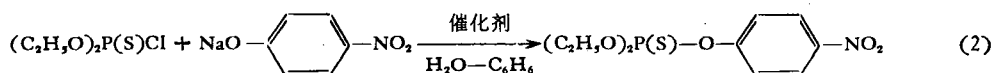
将上述冠醚聚合物作为相转移催化剂进行以下两个反应, 以检验其催化活性。



α -异丙基对氯苯乙腈是合成拟除虫菊酯的重要中间体, 没有催化剂存在时, 此反应难以进行。

将 2.3 克 (0.015 mol) 对氯苯乙腈和 1.5 克 KOH, 1.5 ml 水和 150 mg 冠醚聚合物催化剂, 搅拌数分钟后, 加入 2.3 克 (0.019 mol) α -溴丙烷, 在 55—60℃ 搅拌 3—4 小时, 再加入水和苯各 20 ml, 继续搅拌 5 分钟, 分出苯层, 经洗涤、干燥、除去苯后, 剩余物减压蒸馏, 收集 110℃/1.5 mm 馏份, 得无色透明液体, 产率 46—66% (用气相色谱测定)。

催化剂活性次序为: C 型(聚 BSU18-C-6) > B 型(聚 BSU18-C-6) > C 型(聚 BSU24-C-8), 均低于相应单体的催化活性。



在反应瓶内加入 22 克 (0.1 mol) 对硝基酚钠, 25 ml 水, 在 40℃ 搅拌下, 将 0.1 mol 乙基硫代磷酰氯, 0.004 mol 三甲胺水溶液, 250 毫克 A 型冠醚聚合物, 10 ml 苯逐次加入, 于 45—55℃ 反应 1 小时, 分出 E 605 油层, 按部颁标准 HG-2-295-60 极谱法测定其含量, 转化率达 85% 以上, 略低于使用单体冠醚的转化率 (89%), 比不加冠醚聚合物催化

剂转化率可提高 10% 以上。

以上两例,将使用后的催化剂过滤,水、丙酮洗,烘干回收再用,催化剂的活性无明显变化。

6. 冠醚聚合物热稳定性的测定

用差热分析法测定了上述三种型号九种不同交联度冠醚聚合物的热稳定性。实验结果表明它们具有较高的热稳定性,热分解温度为 270°C—308°C,有可能作为气相色谱的固定相。

参 考 文 献

- [1] Kopolow, S., Hogen, Esch, T. E., Smide, J., *Mocromolecules*, 1971, 4, 359.
- [2] Blasius, E., Adrian, W., Janzen, K. I.-P., Klantke, G., *J. Chromatogr.*, 1974, 96, 89.
- [3] Blasius, E., Janzen, K. -P., *Chem. Ing. Tech.*, 1975, 47, 594.
- [4] 喻宗源,黄载福,中国生漆, 1982, 1(6), 21.
- [5] 黄载福,喻宗源,高等学校化学学报, 1983, 4(3), 323.
- [6] 黄载福,束家有,武汉大学学报(自然科学版), 1983, (2), 82.
- [7] 潘光明等,“全国王冠化合物学术讨论会论文集”, 1980年。

STUDIES ON THE SATURATED URUSHIOL CROWN ETHER

Huang Zaifu, Shu Jiayou, Yu Zongyuan
(Department of Chemistry, Wuhan University)

ABSTRACT

Saturated urushiol, obtained from the Chinese Lacquer by direct catalytic hydrogenation, was condensed with polyethylene glycol dichloride or 1,2-di (polyethylene chloride) benzene to form the saturated urushiol crown ethers. Three new crosslinked polymeric saturated urushiol crown ethers were synthesized via reaction of these monomeric crown ethers with formaldehyde or formaldehyde and phenol in the presence of H_2SO_4 as a catalyst. The complexing capacity, catalytic acitivity and thermostabililty of these polymers have also been investigated.