

冠 醚 聚 合 物 的 研 究

II. 以聚硫醚为主链的硫杂冠醚 聚合物的合成及其络合性能

董世华 胡运华

(武汉大学化学系, 武汉)

摘 要

本文报道了一种合成硫杂冠醚聚合物的新方法。以聚(2'-氯乙基-2,3-环硫丙基醚)为预聚物与二巯基化合物通过大分子反应直接环化,一步法合成了四种以聚硫醚为主链的新型硫杂冠醚聚合物(PD1-PD4)。并测定了它们对 Ag^+ 、 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等金属离子的络合性能。结果表明: 它们除不络合 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 外, 对其它八种离子有不同程度的络合, 其中对 Ag^+ 、 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 等贵金属离子的络合容量较高。

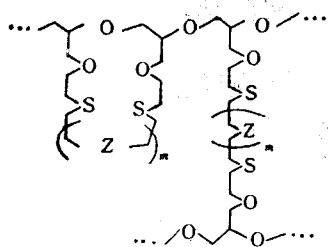
关键词 冠醚聚合物 硫杂冠醚 络合 贵金属

众所周知,冠醚化合物能选择性地与多种金属离子形成稳定的络合物,其稳定性与环的大小和环上的配位原子的种类有关。冠醚环上的氧原子被属于“软”碱的硫原子取代后的硫杂冠醚对属于“软”酸的贵金属离子和过渡金属离子具有较强的亲和力。因此在金属离子的分离(特别是稀贵金属的分离)、富集、纯化和回收,环境保护、水质处理以及医药等方面具有广阔的应用前景^[1-3]。但由于硫杂冠醚的合成比较困难、价格昂贵、具有毒性,不易回收重复使用,而且还具有令人讨厌的气味,因此在实际应用中受到了一定的限制。冠醚高分子化是克服以上缺点的有效途径,近年来颇受人们重视。

目前,硫杂冠醚聚合物的合成方法主要通过加聚^[4]、缩聚^[5]、接枝^[6]等反应,往往需要经过多步反应才能制得中间体,即带有所需功能基的小分子硫杂冠醚。因此,研究从易得的原料、用简便的方法来合成具有特殊性能的硫杂冠醚聚合物的新途径是有实际意义的。近年来,用非冠醚单体为原料合成硫杂冠醚聚合物已有一些文献报道。Nyssen 等^[7]由 α, ω -二醛与二硫醇直接缩合得到硫代缩醛结构的硫杂冠醚聚合物;徐纪平等^[8]用季戊四醇巯基乙酸酯与二醛或二酰氯反应制得类似结构的硫杂冠醚聚合物。Yokota 等^[9]由双环硫化合物在路易斯酸催化下环化聚合制得了硫杂冠醚聚合物。但前者因带缩醛结构,其化学稳定性较差,而后者采用的单体为双环硫化合物,合成提纯困难,且聚合转化率低。我们曾报道^[10]由 β -氯乙基缩水甘油醚的均聚物与几种不同的二巯基化合物通过大分子

* 1988年12月16日收到。

反应,同时环化和交联一步合成了硫杂冠醚聚合物(简称 PC):



(PC)

PC	m	Z
PC1	1	0
PC2	0	—
PC3	1	S
PC4	2	S

这类硫杂冠醚聚合物对贵金属离子 Ag^+ 、 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 具有良好的络合性能,并发现其络合容量随聚合物中硫含量的增加而增大。因此,提高聚合物中配位原子硫的含量是改善其对贵金属络合性能的重要途径。本工作通过 2'-氯乙基-2,3-环硫丙基醚的均聚物与不同的二巯基化合物直接环化,合成了四种以聚硫醚为主链的新型硫杂冠醚聚合物 (PD1—PD4)。并研究了它们对 Ag^+ 、 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等离子的络合性能。探讨了结构与性能的关系。

实 验 部 分

1. 2'-氯乙基 2,3-环硫丙基醚的合成

参照文献[11]的方法合成。于 150ml 蒸馏水中加入 57g (0.75 mole) 硫脲,冰水浴冷却至 5°C 以下。搅拌下滴加 88.2g (0.646 mole) β -氯乙基缩水甘油醚。滴加毕,继续反应 2 小时,再于室温下搅拌 2 小时后,分出有机相,水相以乙醚萃取 2 次。合并有机相和乙醚萃取液,用无水 MgSO_4 干燥。过滤,蒸去溶剂,减压蒸馏。收集 B.P. $60-61^\circ\text{C}/1.2\text{mmHg}$ 馏分,得 49.5g 无色液体。产率 50.2%, n_D^{20} :1.5092 (文献值^[11]: n_D^{20} :1.5098)。

2. 二巯基乙烷的合成

参照文献[12]的方法,由 1,2-二溴乙烷与硫脲反应制备。产率: 50.2%, B.P.: $65^\circ\text{C}/50\text{mmHg}$, n_D^{20} :1.5593 (文献值^[12]: B.P.: $63^\circ\text{C}/46\text{mmHg}$, n_D^{20} :1.5589)。

3. β,β' -二巯基二乙基醚的合成

参照文献[13]的方法,由硫化钠、二硫化碳和 2, 2'-二氯乙基醚在水溶液中反应制备。产率: 76%, B.P.: $63-65^\circ\text{C}/2\text{mmHg}$, n_D^{20} :1.5229 (文献值^[13]: B.P.: $83-85^\circ\text{C}/9\text{mmHg}$)。

4. 1,4,7-三硫杂庚烷的合成

参照文献[14]的方法,由硫代二甘醇和硫脲在浓盐酸中制备。产率: 64.3%, B.P.: $139-141^\circ\text{C}/5\text{mmHg}$, n_D^{20} :1.5943 (文献值: n_D^{20} :1.5940)。

5. 1,4,7,10-四硫杂癸烷的合成

参照文献[15]的方法,由 4, 7-二硫-1, 10-二氧杂癸烷和硫脲在浓盐酸中反应制备。

减压蒸馏提纯 (172—174°C/1 mmHg), 产率: 57.5%, M. P.: 43—44°C (文献值^[5]: M.P.: 43—44°C).

6. 硫杂冠醚聚合物的合成

PD2 的合成: 4.58g(0.03mole) 2'-氯乙基-2, 3-环硫丙基醚溶于 5ml 干燥的二氧六环中, 通 N₂, 冰浴冷却下加入 0.03ml BF₃·OEt₂. 搅拌 8 小时, 得无色粘稠状溶液. 加入 10ml 二氧六环稀释后, 与 1.41g(0.015 mole) 二巯基乙烷的 10ml 二氧六环溶液于通 N₂ 下同时滴至含 0.9gNaH 的 30ml 二氧六环中, 加毕, 继续搅拌回流 24 小时. 冷却, 加入少量甲醇. 减压蒸出溶剂, 残余固体物用丙酮抽提, 再用蒸馏水洗至无 Cl⁻ 为止. 真空干燥至恒重. 得 3.4g 浅黄色弹性固体. 产率: 69.4%.

PD1、PD3 和 PD4 采用类似于 PD2 的合成方法制备, 分别为黄色或白色弹性固体.

7. 络合容量的测定

将分析纯试剂 AgNO₃、AuCl₃·HCl·4H₂O、PdCl₂、H₂PtCl₆·6H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O、HgCl₂ (或 Hg(NO₃)₂·H₂O)、ZnCl₂ (或 Zn(NO₃)₂·6H₂O)、Cd(NO₃)₂·3H₂O、Pb(NO₃)₂、MgSO₄、KCNS、NaCNS 等分别溶于不同的介质中, 配制成所需浓度的盐溶液.

准确称取一定量的聚合物, 加入 25ml 盐溶液, 振荡片刻后静置 20 小时, 再振荡 4 小时. 过滤, 取滤液按下列方法测定络合前后各离子的浓度: Ag⁺: Volhard 法; Hg⁺: EDTA 返滴定法; Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Mg²⁺: EDTA 滴定法; K⁺、Na⁺: Volhard 返滴定法; Au³⁺、Pd²⁺、Pt⁴⁺ 及混合离子浓度由 I.C.P. 法测定. 按下式计算聚合物的络合容量:

$$\text{络合容量 (mmol/g)} = \frac{(C_1 - C_2) \times V}{W}$$

式中 C₁、C₂ 分别表示络合前、后盐溶液的摩尔浓度, V 表示加入的盐溶液的体积(毫升), W 表示聚合物的重量(克).

8. 混合离子络合百分率的测定

Au³⁺-Pt⁴⁺、Pd²⁺-Pt⁴⁺、Au³⁺-Pd²⁺-Pt⁴⁺ 混合离子溶液以 AuCl₃·HCl·4H₂O, PdCl₂, H₂PtCl₆·6H₂O 用 2NHCl 配制成各离子浓度约为 0.1mg/ml 的溶液.

准确称取 20mg 聚合物, 加入 20ml 混合离子溶液. 振荡片刻后放置 20 小时, 再振荡 4 小时. 过滤, 由 I.C.P. 法测定滤液中各离子的浓度. 根据下式计算聚合物的络合百分率:

$$\text{络合百分率(\%)} = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\%$$

式中 C₁、C₂ 为络合前、后溶液中某离子的浓度.

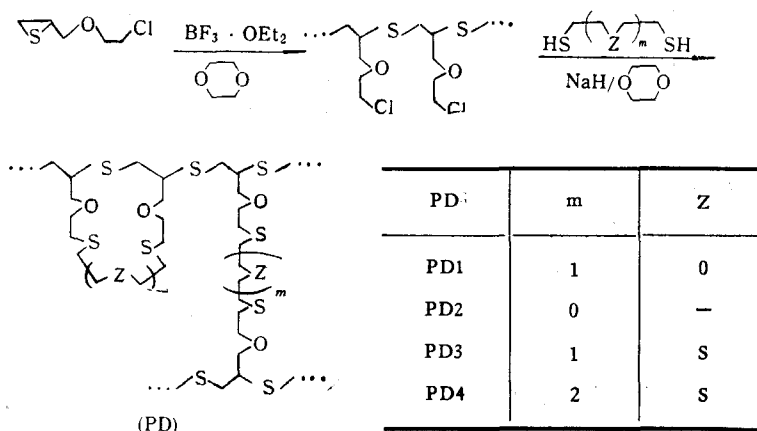
9. 聚合物对 Au³⁺ 的络合、解络和重复使用

将 125mg 聚合物以 2N HCl 溶液溶胀, 湿法装柱 (Ø5 × 50mm). 以 2NHCl 平衡后, 通过金溶液 (1mg/ml) 至饱和, 流速 30ml/min. 再用 1% 硫脲-2N HCl 溶液解络. 解络后用 2N HCl 平衡即可重复使用.

结 果 与 讨 论

1. 硫杂冠醚聚合物的合成

合成路线及预期的主要结构为:



为了制得上述预期结构的硫杂冠醚聚合物,我们采用二巯基化合物的摩尔数与聚(2'-氯乙基 2,3-环硫丙基醚)中氯的摩尔数之比为 1:2 的投料比,以尽量减少条状结构的产物,并用氢化钠作为氯化氢的吸收剂。聚合物的合成结果见表 1。

表 1 硫杂冠醚聚合物的合成

硫杂冠醚 聚合物	产率* (%)	物 理 性 状	元 素 分 析 (%)			
			C	H	S	Cl
PD1	81.0	浅黄色弹性固体	45.1	7.01	27.76	0
PD2	69.4	浅黄色弹性固体	43.62	6.71	32.18	3.60
PD3	60.4	白色弹性固体	43.01	6.70	33.73	2.76
PD4	87.7	白色弹性固体	40.58	6.36	40.76	3.76

$$* \text{产率}(\%) = \frac{\text{聚合物重量}(\text{g}) \times 100\%}{\left(\frac{\text{二巯基化合物分子量}}{2} + 152.6 - 36.5 \right) \times \text{预聚物链节摩尔数}}$$

由表 1 可见,聚合物的产率可达 60—80%。元素分析结果表明:残氯含量为 3.7% 以下,比起始预聚物的氯含量(23.2%)低得多,显然预聚物中的氯已与巯基反应。但聚合物中的硫含量普遍低于理论值,如 PD4 的合成中,如果预聚物中的氯全部被反应生成环状和交联结构,则其理论硫含量为 43.05%,但实际硫含量是 40.76%,这主要原因是由于

聚合物中尚残留未反应的氯和部分氯水解。硫杂冠醚聚合物的硫含量(S%)从 PD1 (27.76%) 到 PD4 (40.76%) 依次升高,均比前报^[10]硫杂冠醚聚合物 PC 的硫含量 (17.53%—29.74%) 有大幅度的增加。聚合物的红外光谱(图 1)中在 1415cm^{-1} (SCH_2)、 1105cm^{-1} (C—O—C) 和 665cm^{-1} (C—S) 处出现硫醚或氧醚的特征吸收峰,而在 2500cm^{-1} 附近未发现 $-\text{SH}$ 的特征吸收峰,表明聚合物的结构与预期结构相符。

2. 硫杂冠醚聚合物的络合性能

(1) 静态络合容量 硫杂冠醚聚合物对银、汞的络合行为的研究较多^[6-8],而对 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 等贵金属离子的络合性能报道甚少。本工作为了考察硫杂冠醚聚合物对贵金属、过渡金属、碱金属和碱土金属离子的络合性能和了解其结构与性能的关系,测定了它们对 Ag^+ 、 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ 等单个离子的静态络合容量,结果列于表 2。

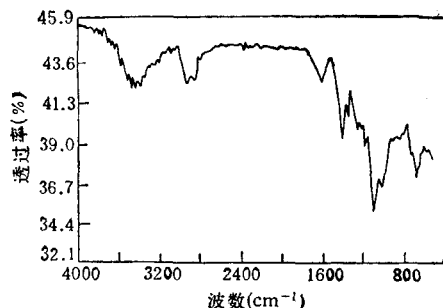


图 1 硫杂冠醚聚合物 PD3 的红外光谱(KBr 压片)

表 2 硫杂冠醚聚合物对金属离子的络合容量* (mmol/g)

PD	M ⁿ⁺ 介质 酸度	Ag ⁺		Au ³⁺	Pd ²⁺	Pt ⁴⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Mg ⁺	K ⁺	Na ⁺
		中性	1.5N HNO ₃	2N HCl	0.1N HCl	0.1N HCl	pH = 5.6**	pH = 5.6**	pH = 5.6**	中性	pH = 5***	中性	中性	中性
PD1		4.41	6.48	2.61	2.41	0.77	0.16	1.42	0.06	0.05	0	0	0	0
PD2		4.29	6.03	2.88	2.89	0	0.18	0.53	0	0.16	0	0	0	0
PD3		4.78	5.53	3.00	2.33	0	0.25	0.27	0.08	0.05	0	0	0	0
PD4		4.64	6.46	3.51	1.70	0.33	0.52	0.97	0	0.05	0	0	0	0

* 静态法测定,聚合物 50mg,溶液 25ml,浓度: Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 为 1mg/ml,其它为 0.025M;

** Clark-Lubs 缓冲溶液; *** NaOAc-HOAc 缓冲溶液。

由表 2 数据可见,硫杂冠醚聚合物 PD1-PD4 对 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等贱金属离子的络合容量都很低;对 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 等金属离子不络合;而它们对 Ag^+ 、 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 等贵金属离子具有较高的络合容量,对 Ag^+ 的络合容量普遍较 PC 有明显的提高,对 Pt^{4+} 基本不络合或络合很少。其中 PD4 对 Ag^+ 、 Au^{3+} 的络合容量分别可高达 6.46、3.51mmol/g; PD2 对 Pd^{2+} 的络合容量最高,可达 2.89mmol/g。

硫杂冠醚聚合物 PC1、PC3 和 PD3 环上的硫氧配位原子总数相等(均为 6),但它们在中性介质中对 Ag^+ 的络合容量 (mmol/g) 分别为 2.67 (PC1); 3.39 (PC3) 和 4.78 (PD3)。显然它与环上硫原子的多少有关,对 Ag^+ 的络合容量随着环上硫原子数目的增加(由 2 到 4 个硫原子)而增加。这一现象与文献中报道的小分子硫杂冠醚对 Ag^+ 的络合能力随环上氧原子被硫原子取代而增强的规律一致,与“软硬酸碱”原理相符合,亦可

从金属离子生成络合物时硫原子较多则具有较大的焓变而得到解释^[1]。

此外,从同样含 3 个硫原子和 3 个氧原子的硫杂冠醚聚合物 PC3 和 PD1 对 Ag^+ 的络合容量数据中初步看到配位原子的排布对络合容量有一定的影响。在 PC3 中的 3 个硫原子相邻而存在,而在 PD1 中的硫氧配位原子为交替对称分布,对 Ag^+ 的络合容量为 PD1 (4.41mmol/g) > PC3 (3.39mmol/g)。这可能是由于硫杂冠醚环中相邻的多个硫原子都向着环内时,会存在很大的空间位阻,因此一般呈外型构象,这对形成环状络合物不利。

(2) 络合选择性 本工作还测定了硫杂冠醚聚合物对贵贱金属离子共存体系和几种贵金属离子共存体系的络合选择性(列于表 3)。结果表明:硫杂冠醚聚合物对贵金属离子 Ag^+ 具有良好的络合选择性。当 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 四种离子共存时,PD1-PD4 均优先络合 Ag^+ ,其顺序为 $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$; 当 Ag^+ 与 Hg^{2+} 共存时,除 PD1 外,PD2-PD4 均优先络合 Ag^+ 。PD2 在 Au^{3+} 、 Pt^{4+} 共存的稀溶液中几乎能定量地络合 Au^{3+} ,而对 Pt^{4+} 只少量络合,但 PD2 在 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 共存的稀溶液中络合百分率均不高。值得指出的是,PD3 在 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{4+} 共存的稀溶液中同样能几

表 3 硫杂冠醚聚合物对金属离子的络合选择性

聚合物	络合容量 (mmol/g)*						聚合物	络合百分率(%)**						
	Ag ⁺ -Cu ²⁺ -Zn ²⁺ -Cd ²⁺ (pH = 7)				Ag ⁺ -Hg ²⁺ (1N HNO ₃)			Au ³⁺ -Pt ⁴⁺ (2N HCl)		Pd ²⁺ -Pt ⁴⁺ (2N HCl)		Au ³⁺ -Pd ²⁺ -Pt ⁴⁺ (2N HCl)		
	Ag ⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺		Au ³⁺	Pt ⁴⁺	Pd ²⁺	Pt ⁴⁺	Au ³⁺	Pd ²⁺	Pt ⁴⁺
PD1	5.50	2.12	0.21	0.13	2.33	3.42								
PD2	4.04	0	0	0	4.44	0	PD2	99.6	10.8	24.9	9.9	—	—	—
PD3	2.97	0	0.43	0.02	5.43	1.13	PD3	—	—	—	—	99.7	48.8	23.1
PD4	4.20	0	0	0	5.35	0								

* 静态法测定,聚合物 50mg,溶液 25ml,浓度为 0.025M;

** 静态法测定,聚合物 20mg,溶液 20ml,浓度为 0.1mg/ml.

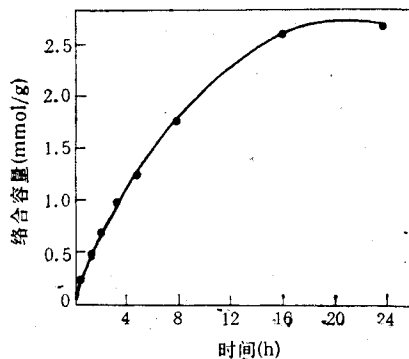


图 2 PD_1 络合 Au^{3+} 的速率曲线 (2N HCl)

乎定量地络合 Au^{3+} , 对其它两种离子络合较少, 其选择性次序为: $\text{Au}^{3+} > \text{Pd}^{2+} > \text{Pt}^{4+}$.

(3) PD1 对 Au^{3+} 的络合速率 静态法测定了 PD1 对 Au^{3+} 的络合容量与不同接触时间的关系, 结果(见图 2)表明, PD1 与 Au^{3+} 溶液接触约 16 小时后, 基本上达到络合平衡.

(4) PD1 对 Au^{3+} 的络合、解络和重复使用 采用柱法测定了 PD1 对 Au^{3+} 的动态络合、解络和重复使用性能. 结果表明: 第一次饱和络合容量为 514.6mg/g. 被络合在 PD1 树脂柱上的 Au^{3+} 可用 1% 硫脲-2NHCl 溶液解络, 其解络率为 95.2%. 第二次使用时, 络合容量为 413.3mg/g, 解络率为 87.0%.

参 考 文 献

- [1] Izatt, R. M., et al., *Inorg. Chem. Acta*, 1978, 30, 1.
- [2] Izatt, R. M., et al., *Sep. Sci. Technol.*, 1987, 22(2-3), 701.
- [3] Gole, K., et al., *Solvent Extr. Ion Exch.*, 1986, 4(5), 907.
- [4] Oue, M., et al., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1985, 23, 2033.
- [5] Blasius, E., *Mikrochim. Acta*, 1977, 279.
- [6] Tomoi, M., et al., *Makromol. Chem.*, 1983, 184, 2431.
- [7] Nyssen, G. A., et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, 39(10), 1889.
- [8] 孙强、张金兰、徐纪平, 高分子通讯, 1985(3), 178.
- [9] Yokota, K., et al., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1984, 5, 766.
- [10] Dong Shihua and Hu Yun-hua, Xi'an International Symposium on Functional and Fine Polymers, preprints, Xi'an, China, 1988, p316.
- [11] Dzhabarov, V. A., et al., *Dokl. Akad. Nauk Az, SSR*, 1977, 33 (11), 49.
- [12] Speziale, J., *Org. Syn., Coll.*, 1963, 401.
- [13] Martin, D. J., Groco, C. C., *J. Org. Chem.*, 1968, 33(3), 1275.
- [14] Ibboten, A., *Ger. Offen.*, 1, 918, 342. C. A., 72: 31249d.
- [15] Bradshaw, J. S., et al., *J. Heterocycl. Chem.*, 1974, 11, 45.

STUDIES ON POLYMERIC CROWN ETHERS

II. Syntheses and Complexation Properties of Polymeric Thiocrown Ethers with Polythiaether Backbone

DONG Shihua and HU Yunhua

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

ABSTRACT

In this paper, four new polymeric thiocrown ethers (PD1-PD4), in which some oxygen atoms of crown ring were replaced by sulfur atoms, with polythiaether backbone were synthesized via the intramolecular cyclization of poly (2'-chloroethyl-2, 3-epithiopropanyl ether) with various dimercaptans. The complexation capacities of these polymeric thiocrown ethers for Ag^+ , Au^+ , Pd^{2+} , Pt^{4+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and Na^+ were determined. The results showed that they possess much stronger complexation ability for the noble metal ions such as Ag^+ , Au^+ , Pd^{2+} except Pt^{4+} .

Key words Polymeric crown ether, Thiocrown ether, Complexation, Noble metal