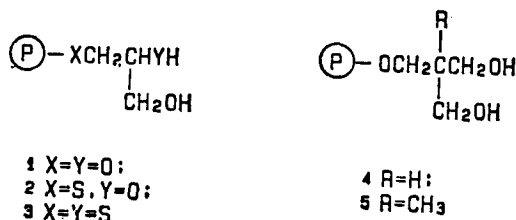


## 一种新的聚合物固载的 1, 3-二醇的合成及其对二醛的单保护性能

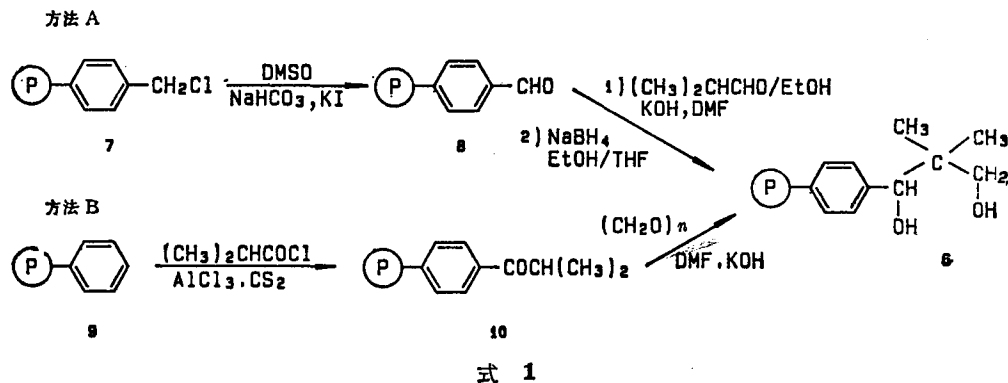
任启生 黄文强\* 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津)

聚合物固载的 1, 2-二醇(1—3)和 1, 3-二醇(4, 5)作为醛或酮的保护基团已有广泛的研究<sup>[1-5]</sup>. 聚合物固载的保护试剂的重要特性是能够对双功能基化合物进行单保护<sup>[6]</sup>. 上述二醇树脂用于对苯二甲醛单保护中只有在很低的醛固载量(0.2—0.38 mmol/g)时才是成功的. 其单保护率可达 95% 以上<sup>[1, 5]</sup>. 一旦固载的醛量增加, 其单保护率迅速降低<sup>[2, 3]</sup>. 而且这些二醇树脂多数不能再生重复使用. 从这些二醇聚合物的结构分析可以看出, 它们对二醛单保护率低的原因很可能是功能基通过醚键<sup>[1, 3-5]</sup>或酯键<sup>[2]</sup>同聚合物相连, 其柔性增加了二醛双结合的可能性. 为了克服这些树脂的缺点, 我们设计合成了二醇功能基直接与聚苯乙烯链的苯环相接的 1, 3-二醇树脂——1-聚苯乙烯基-2, 2-二甲基-1, 3-丙二醇(6). 二醇功能基 2 位上的两个氢原子均被甲基所取代, 减少了在被保护的醛解脱过程中二醇功能基脱水失活的可能性, 以增加功能基的可再生性.



通过如式 1 所示的两种方法制备树脂 6. 方法 A: 在 40 g 2% 交联的氯甲基化的二乙烯苯和苯乙烯共聚物(7, 含氯量 3.14 mmol/g)的 800 mL DMSO 悬浮液中, 加入 104 g 碘化钾和 68.4 g 碳酸氢钠, 在 110°C 反应 12 h, 生成醛树脂 8. 用羟胺法测得醛含量为 3.46 mmol/g, 转化率为 88%. 在 8 g 8 的 30 mL DMF 悬浮液中加入 2.8 g 氢氧化钾, 滴加 30 mL 乙醇和 19.2 mL 异丁醛的混合液, 在 65°C 反应 24 h, 所得树脂再用硼氢化钠处理 12 h, 得到红外光谱



不含醛基吸收峰的醇树脂 **6**。用 3, 5-二硝基苯甲酰氯法测得 **6** 的双羟基含量为 2.39 mmol/g, 转化率为 76.4%。方法 B: 在 5g 2% 交联的二乙烯苯和苯乙烯共聚物(**9**)的 50 mL 二硫化碳悬浮液中加入 6g 三氯化铝, 室温搅拌 30 min 后加入 3.1 mL 异丁酰氯, 回流 3.5h 得酮树脂 **10**。用肟化法测得树脂的酮量为 3.65 mmol/g。将 5g **10** 悬浮在 50 mL DMF 中加入 5g 多聚甲醛和 4.5g 氢氧化钾, 在氮气中室温搅拌 48h, 得二醇含量为 2.91 mmol/g 的 **6**, 转化率为 89%。以上两法制得的二醇树脂具有相同的红外光谱结构。

在无水硫酸钠存在下以苯磺酸为催化剂, 将上述两法制得的树脂 **6** 与对苯二甲醛进行缩醛化反应。由 A 法制得的 **6** 的缩醛转化率为 62%, 由 B 法制得的为 69%。这说明由 B 法制得的 **6** 比由 A 法制得的具有较高的固载醛的能力。使用固载对苯二甲醛量为 0.96 mmol/g 的醛树脂与 Grignard 试剂苯基溴化镁反应。水解后用甲酸-氯仿溶液裂解缩醛键, 分离得到产率为 95% 的纯的甲酸 (*p*-甲酰基)二苯甲醇酯。这一结果说明树脂 **6** 与其他二醇树脂相比具有较高的二醛单保护性能(见表)。将一定量的醛树脂用甲酸的氯仿溶液解脱, 回收的树脂用碱处理后再与对苯二甲醛反应, 再用酸解脱。第一次得到 1.05 mmol 对苯二甲醛, 第二次得到 0.97 mmol, 为第一次固载量的 92%。同时再生的树脂与合成的树脂 **6** 具有相同的红外光谱, 证明 **6** 的二醇功能基是可再生的。

表 各类二醇树脂对 *p*-苯二甲醛的单保护性能比较

树 脂	交 联 度 (%)	固载的二醛量 (mmol/g)	单保护率* (%)	文 献
1	2	0.34	100	[1]
1	40	1.00	23	[2]
2	1	0.92	52	[3]
3	1	1.20	85	[4]
4	2	0.38	94	[5]
5	2	0.38	90	[5]
6	2	0.96	95	本文工作

\* 以聚合物固载的自由醛基的反应产物解脱后的最高产率计。

二醇树脂 **6** 在有机合成和其他方面的应用我们即将有另文报道。

本工作为国家自然科学基金资助的课题。

### 参 考 文 献

- [1] Leznoff, C. C.; Wong, J. Y., *Can. J. Chem.*, **1973**, *51*, 3756.
- [2] Frechet, J. M. J.; Bald, E.; Svec, F., *Reactive Polymers*, **1982**, *1*, 21.
- [3] Hodge, P.; Waterhouse, J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1983**, 2319.
- [4] 陈家威, 肖仁亮, 高分子通讯, **1986**, 467.
- [5] Leznoff, C. C.; Greenberg, S., *Can. J. Chem.*, **1976**, *54*, 3824.
- [6] Sherrington, D. C., in "Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis", ed. by Hodge, P.; Sherrington, D. C., Wiley, London, **1980**, p. 69.

## Preparation of a New Polymer-bound 1, 3-Diol and its Application as a Monoblocking Agent for Dialdehyde

Ren Qi-Sheng Huang Wen-Qiang\* He Bing-Lin

*(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin)*

### Abstract

1-Polystyryl-2, 2-dimethyl-1, 3-propanediol(**6**) has been prepared by the crossed Cannizzaro reaction of polymer-bound aldehyde **8** with excess isobutylaldehyde or polymer-bound ketone **10** with paraformaldehyde in the presence of potassium hydroxide and its application as a polymeric monoblocking agent for terephthalaldehyde is reported.