

表 1 在KF·2H₂O促进下Merrifield树脂和各种羧酸的反应条件和结果

羧酸	反应时间 (小时)	产物	交换量 (mmol/g)	产率 (%)	IR(>C=O) (cm ⁻¹)
(COOH) ₂	12	PS-C ₆ H ₄ CH ₂ O ₂ CCO ₂ H (3a)	1.70	34.0	1663
CH ₂ (COOH) ₂	12	PS-C ₆ H ₄ CH ₂ O ₂ CCH ₂ CO ₂ H (3b)	2.25	45.3	1729
HO ₂ C(CH ₂) ₂ CO ₂ H	12	PS-C ₆ H ₄ CH ₂ O ₂ C(CH ₂) ₂ CO ₂ H (3c)	2.67	53.4	1725
HO ₂ C(CH ₂) ₃ CO ₂ H	12	PS-C ₆ H ₄ CH ₂ O ₂ C(CH ₂) ₃ CO ₂ H (3d)	2.05	41.0	1729
HO ₂ C(CH ₂) ₄ CO ₂ H	24	PS-C ₆ H ₄ CH ₂ O ₂ C(CH ₂) ₄ CO ₂ H (3e)	1.83	35.6	1729
HO ₂ CCHCH ₂ CO ₂ H	12	PS-C ₆ H ₄ CH ₂ O ₂ CCHCH ₂ CO ₂ H (3f)	0.78	15.6	1728
HO ₂ CCH(OH)CHCO ₂ H	24	PS-C ₆ H ₄ CH ₂ O ₂ CH(OH)CHCO ₂ H (3g)	1.50	30.0	1729
HO ₂ C<C=C<CO ₂ H	12	PS-C ₆ H ₄ CH ₂ O ₂ C<C=C<CO ₂ H (3h)	1.35	27.0	1728
p-C ₆ H ₄ (CO ₂ H) ₂	12	PS-C ₆ H ₄ CH ₂ O ₂ C-C ₆ H ₄ -CO ₂ H (3i)	2.49	49.8	1724
S(CH ₂) ₂ CO ₂ H	24	PS-C ₆ H ₄ CH ₂ O ₂ C(CH ₂) ₂ S (3j)	1.50	30.0	1735
S(CH ₂) ₂ CO ₂ H	24	PS-C ₆ H ₄ CH ₂ O ₂ C(CH ₂) ₂ SH (3k)	1.77	35.4	1735
C ₆ H ₅ CHCO ₂ H	24	PS-C ₆ H ₄ CH ₂ O ₂ CCH(C ₆ H ₅) (3l)	2.15	43.0	1734
3-Py-CO ₂ H	8	PS-C ₆ H ₄ CH ₂ O ₂ C-Py (3m)	2.80	56.1	1725
4-Py-CO ₂ H	8	PS-C ₆ H ₄ CH ₂ O ₂ C-Py (3n)	2.01	40.1	1640

(Merrifield树脂:羧酸:KF·2H₂O = 1:1:2, 在70—80°C的DMF溶剂中)

2m为3-吡啶甲酸(羧酸)

2n为4-吡啶甲酸(异羧酸)

的吸附能力,对 AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , Cl^- 等有弱吸附;在氨的碱性条件下,对 Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 等金属离子具有不同程度的吸附能力,这是具有实际应用潜力的聚合物试剂,研究工作仍在继续进行中。

实 验 部 分

(1) 试剂和仪器 Merrifield树脂交联度为4%,含氯量5mmol/g,粒度40—60目。其他试剂为经常规处理的实验试剂。洗涤用水为离子交换水。IR用NICOLET 5DX福里叶变换红外光谱仪测定。

(2) 制备3a—3k的操作方法 将6g(30mmol)Merrifield树脂加入烧瓶中,加入30ml DMF溶剂浸泡溶胀半小时后加入30mmol 羧酸和6g(62mmol) $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,于70—80℃搅拌至所规定的时间(对巯基羧酸时必须在 N_2 气保护下进行)。反应物冷至室温后用烧结漏斗抽滤,树脂按如下程序洗涤处理:水洗三次,用10% Na_2CO_3 洗去残留羧酸,水洗,2N HCl浸泡三次,抽干,水洗至中性,乙醇淋洗两次,最后用乙醚淋洗抽干。所得树脂于60℃真空干燥至恒重,计算产率。

准确称量约0.5g树脂产物置于锥瓶中,加入5ml二噁烷浸泡半小时后用移液管准确加入5.00ml 0.5N NaOH溶液,摇匀后于室温放置24小时(同时作空白对照实验),滤出树脂,用40ml水小心地分多次淋洗,滤出液全部收集于锥瓶中并用经标定的0.1N HCl滴定,用酚酞作指示剂,由空白试验与样品滴定耗酸量的差值计算树脂所含羧基的摩尔数。

① 3a的制备: 6.0g 1, 2.7g 2a, 6.0g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30ml DMF, 得淡黄色3a树脂 6.54g。

② 3b的制备: 6.0g 1, 3.2g 2b, 6.0g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30ml DMF, 得黄色3b树脂 6.91g。

③ 3c的制备: 6.0g 1, 3.6g 2c, 6.0g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30ml DMF, 得黄色3c树脂 7.3g。

④ 3d的制备: 6.0g 1, 4.0g 2d, 6.0g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30ml DMF, 得黄色3d树脂 7.17g。

⑤ 3e的制备: 6.0g 1, 4.4g 2e, 6.0g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30ml DMF, 得黄色3e树脂 7.2g。

⑥ 3f的制备: 6.0g 1, 4.1g 2f, 6.0g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30ml DMF, 得黄色3f树脂 6.45g。

⑦ 3g的制备: 6.0g 1, 4.5g 2g, 6.0g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30ml DMF, 得黄色3g树脂 7.02g。

⑧ 3h的制备: 6.0g 1, 3.5g 2h, 6.0g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30ml DMF, 得黄色3h树脂 6.64g。

⑨ 3i的制备: 6.0g 1, 5.0g 2i, 6.0g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30ml DMF, 得黄色3i树脂 7.93g。

⑩ **3j**的制备: 6.0g **1**, 6.3g **2j**, 6.0g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30ml DMF, 得亮黄色**3j**树脂 7.57g.

⑪ **3k**的制备: 6.0g **1**, 3.2g **2k**, 6.0g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30ml DMF, 得亮黄色**3k**树脂 6.74g.

(3) 制备**3l—3n**的操作方法

将30mmol **1**投入烧瓶中并用DMF浸泡溶胀半小时, 加入30mmol羧酸和62mmol $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 然后在70—80℃搅拌至指定时间, 冷却后用烧结漏斗抽滤, 产物依次用水、10% Na_2CO_3 各浸泡洗三次, 再水洗至中性, 乙醇洗两次, 最后用乙醚淋洗抽干. 所得树脂于60℃真空干燥至恒重.

① **3l**的制备: 6.0g **1**, 4.6g **2l**, 6.0g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30ml DMF, 得黄色**3l**树脂 7.48g.

② **3m**的制备: 6.0g **1**, 3.7g **2m**, 6.0g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30ml DMF, 得橙红色**3m**树脂 7.45g.

③ **3n**的制备: 6.0g **1**, 3.7g **2n**, 6.0g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 30ml DMF, 得淡棕色**3n**树脂 7.04g.

参 考 文 献

- [1] For recent review see a. D.C. Sherrington, *Brit. Polym. J.*, 16 (1984), 164; b. J.M.J. Fréchet, *Polym. Sci. Technol.*, 24 (1984), 1.
- [2] E.C. Blosssey, D.C. Neckers, A.L. Thayer and A. P. Schaap, *J. Am. Chem. Sec.*, 95 (1973), 5820; 97 (1975), 3741.
- [3] M. Okawara, Y. Oiji and E. Imoto, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 65 (1962), 1652.
- [4] M. A. Kraus and A. Patchornik, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 47 (1974), 11.
- [5] J. I. Crowley and H. Rapoport, *J. Am. Chem. Sec.* 92 (1970), 6363.
- [6] I. T. Harrison and S. Harrison, *J. Am. Chem. Sec.* 89 (1967), 5723.
- [7] a. J. T. Ayres and C. K. Menn, *Polym. Lett.*, 3 (1965), 505; b. B. F. Gisin, *Helv. Chim. Acta.*, 56 (1973), 1476.
- [8] A. Loffett, *Int. J. Protein Res.*, 3 (1971), 297.
- [9] J. E. L. Roovers, *Polymer*, 17 (1976), 1107.
- [10] L. C. Dorman and J. Love, *J. Org. Chem.*, 34 (1969), 158.
- [11] a. J. H. Clark, *Chem. Rev.*, 80 (1980), 429-452; b. 曾维汉, “化学试剂”, 4 (1982), 243; c. G. G. Yakobson, N. E. Akhmetova, *Synthesis*, 1983, 1, 169-184.