

昆虫性信息素的固相合成

陈家威

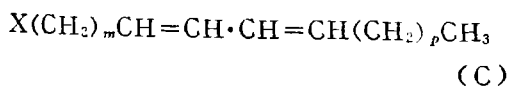
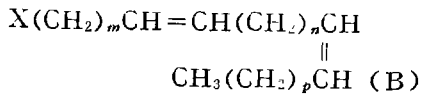
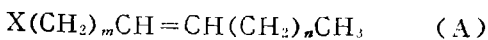
(湖北大学化学系, 武汉)

摘要 本综述阐明昆虫性信息素固相合成的最新成就。C. C. Leznoff开创了昆虫性信息素的固相合成, 并合成了一系列信息素。他以二醇为原料, 以聚合物三苯甲基氯为保护剂。陈德恒等将保护剂改成聚合物三苯甲基氯硅烷, 产率比前人有所提高。陈家威等大大改进了前两人的线路, 简化了步骤, 只抓住关键的一步进行固相合成, 总产率比前人提高得更多。

关键词 聚合物支体, 固相合成, 聚合物维茨希试剂, 聚合物保护剂, 昆虫性信息素

昆虫性信息素是昆虫分泌的一种化学物质, 它传递昆虫性的信息。各种不同昆虫性行为分别受其相应的性信息素的控制。对各种昆虫性信息素的研究, 尤其对危害农作物的害虫给人们提供了控制其繁殖的美好前景^[1~5]。

关于鳞翅目昆虫(蛾和蝴蝶)性信息素研究的资料较多, 它们的化学结构, 一般分为下列3类[X=功能基: OH、OCOCH₃、CHO、CO₂H、CO₂CH₃等; m、n、p为整数; 双键分顺式(Z)或反式(E)]^[7]。



近20年来信息素的合成发展迅速。合成分溶液法和固相法(即聚合物试剂法)两类。溶液法有炔烃偶联法、Wittig合成法、有机金属试剂法, 此外尚有σ-重排、天然产物利用等。固相合成昆虫信息素法是加拿大约克大学化学系C. C. Leznoff教授所开创的有机合成与应用相结合的一种新途径^[7-10, 11a-b, 12]。他的工作是60年代以来继

Merrifield^[13a]和Letsinger^[13b]固相合成多肽之后的一种新的发展。

固相合成的涵义乃是将试剂联接到聚合物支体(即固相)上, 反应物、溶剂和催化剂(如系聚合物催化剂, 则催化剂为固相, 其他为液相)留在溶液中所进行的非匀相反应。反应结果, 反应产物留在聚合物支体上, 过量的反应物(或试剂)、副产物和其他杂质均留在溶液中, 反之亦然。反应完成后, 采用简单的过滤和洗涤支体, 产物便可同反应混合物分离。免去低分子反应过程中产物的许多纯化步骤。因此, 固相合成的优越性在于: 能简化合成工艺, 即使较复杂的反应, 只需一步过滤, 便可达到分离和纯化的目的。其次, 多步合成可上柱进行, 便于生产连续化和自动化。第三, 在反应过程中, 可使用过量的聚合物试剂和反应物, 从而提高反应速率; 由于产物容易分离, 减少多步分离的损失, 因而可以提高产率。第四, 树脂可以再生复用, 降低成本。这样能使极为复杂的多肽和多核苷酸的合成, 变得操作简易, 甚至有条不紊, 使之规范化和标准化了。它的不足之处不少, 但关键的问题是使用1~2%交联树脂作支体时, 功能基的容量不高, 用高交联度树脂如大于20%以

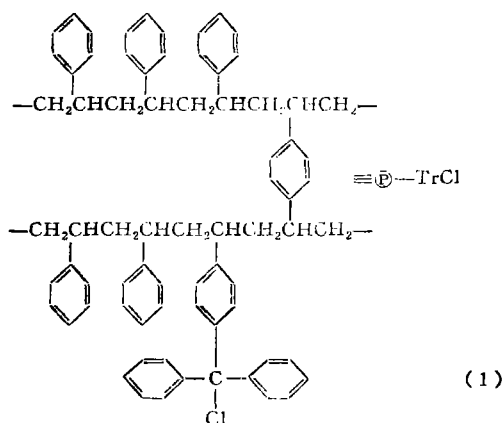
上的大孔型树脂,在溶剂中不易溶胀,故不易功能基化。固相合成昆虫性信息素,一般采用炔烃偶联法、Wittig试剂法(又分正向反应和逆向反应)以及炔烃格氏试剂法等。现将使用较多的前两条线路概述如下。

一、用于固相合成的聚合物试剂

无论是Leznoff所使用的聚合物三苯甲基氯或者陈德恒^[7b]所使用的聚合物三苯基氯硅烷以及我们所用的聚合物Wittig试剂,都是以1~2%交联度苯乙烯和二乙烯基苯共聚物作支持体^[21b, 25a, 26a~b]。再经氯甲基化或溴化,然后进行三苯甲基化或三苯基氯硅烷化或三苯基膦化而成。实验结果表明聚苯乙烯负载的反应产率可与溶液法媲美。

1. 昆虫性信息素中常用的聚合物保护剂^[7, 13c, 13f]

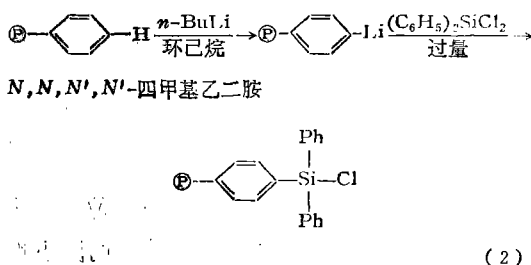
(1) 聚合物三苯甲基氯^[7, 13c] 1~2%交联苯乙烯-二乙烯基苯共聚物键联上三苯甲基氯(1),是一种非常有用的羟基保护剂,用市售商品1~2%聚苯乙烯以3步法,可制备含有较高容量的(1)(容量约1mmol/g)。其结构如下:



羟基聚合物保护剂常用的还有聚合物苯甲酰氯、苯乙酰氯以及双功能基保护剂如双聚合物三苯甲基氯和苯甲酰氯保护剂^[7a, 11a],有的存在难溶胀和容量很低等缺

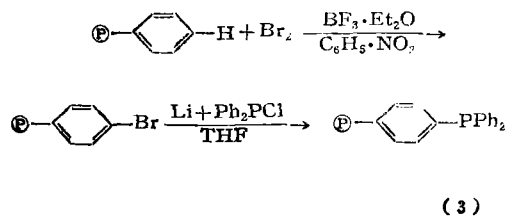
点。

(2) 聚合物支链三苯基氯硅烷保护剂^[7b]系陈德恒、黄文强首次用于固相合成性信息素作羟基保护剂。将1%聚苯乙烯凝胶树脂,在环己烷中用*n*-丁基锂和*N,N,N',N'*-四甲基乙二胺配合物直接锂化,得聚苯乙烯基锂,后者在苯中室温下与过量的二苯基二氯硅烷反应,生成聚合物支链三苯基氯硅烷(2),其反应如下:



2. 聚合物Wittig试剂支链^[14a~d]

关于聚合物Wittig试剂近10年来已有不少报道^[14a~e]。要提高Wittig反应的产率,首先,要制备高负载的聚合物Wittig试剂,因此必须制备高容量的膦树脂;其次,要制备高容量的膦树脂,就必须用高容量的溴树脂。我们所用的溴树脂的容量,Br从1.2~1.6mmol/g。膦树脂P的容量从1.37~2.87mmol/g。其反应如下:



二、用聚合物试剂合成

昆虫性信息素^{[7~12], [13a~d]}

1. 炔化物线路^[6, 7, 13c]

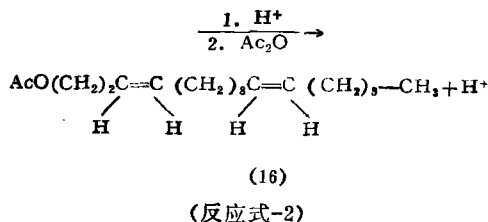
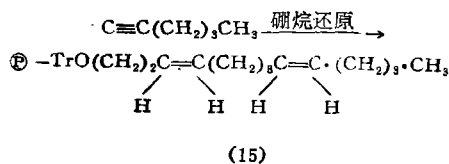
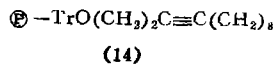
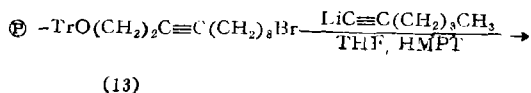
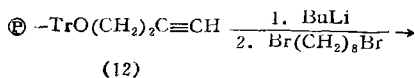
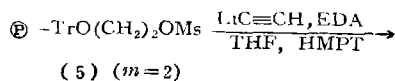
溶液法炔化物线路是以ω-卤代醇为起始物,以二氢吡喃为保护剂;而固相反应以长链二醇为原料,以三苯甲基氯树脂为二醇的

用过量的 m 个碳的对称二醇 ($m=2\sim 12$) 与 (1) 反应生成单保护聚合物醇(4), 产率达60%, 副产物双保护醚40%。Leznoff 等人在室温下, 用聚合物醇 (4), 以甲基磺酰氯-吡啶, 苯为溶剂, 反应得到聚合物醇甲基磺酸酯 (5), 代替卤离子, 开创了一个偶联效果极好的方法^[6d, 8b, 10d-c]。与炔化锂 ($n=0\sim 8$) 偶联得炔烃 (6), 再经硼烷还原, 得到高产率Z式烯烃 (7), 总产率37%以上, Z体达90~99%。最后, 经酸解, 乙酰化得产物 (9), (9) 经异构化可得E体 (10) (固相合成中, 氨基钠法由于树脂在液氨中不溶胀, 故用亚硝酸钠-硝酸法异构化比前者为佳)。聚合物三苯甲醇(11) 回收, 可以多次再生复用。以此线路合成昆虫性信息素见表1。

根据Leznoff估算, 如果能按上述线路合成聚合物甲基磺酸酯 (5) 中间体50克, 以总产率37%计算, 可合成信息素约18.5克。

(2) Z, Z-非共轭双烯昆虫性信息素 (B)^[10d]

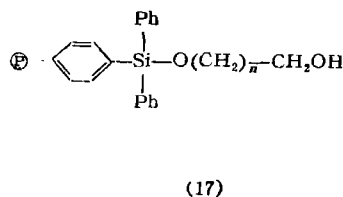
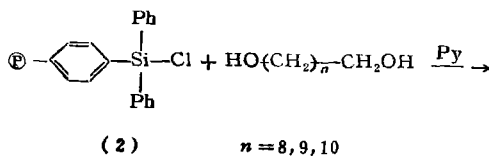
Z, Z-非共轭双烯的合成, 最近已有文献报道, 其系列反应详见 (反应式-2), 这类化合物用通式 (B) 来代表, 其中 $m>1$, $n>2$ 。以桃透翅蛾 (cherry tree borer, synanthedron hector, Buther) 昆虫性信息素的合成为代表说明之, 其化学结构为 (3Z), (13Z)-3,13-十八烯醇-1-乙酸酯 (16)。

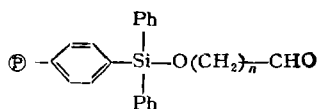


在上述反应式-2中, 化合物 (16) 合成的关键步骤为末端炔烃 (12), 这种偶联线路, 可作为末端炔烃商品化和合成自动化的线路, 有一定应用价值。(12) 用过 量 1,8-二溴辛烷进行单功能基反应, 得到溴化物 (13)。接着进行二次炔烃偶联, 硼烷还原以及酸解, 分别生成 (14)、(15)、(16)。此法应用范围广泛, 可能成为一系列 Z, Z-非共轭双烯昆虫性信息素的通用合成法。

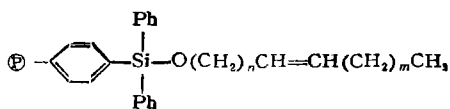
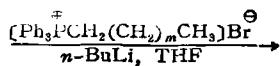
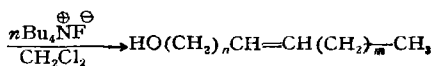
2. Wittig线路^[7b, 8b, 11]

(1) 以聚合物支体三苯基氯硅烷为保护剂的Wittig线路^[7b]。由聚合物三苯基氯硅烷 (2) 为羟基保护剂与长链对称二醇反应, 所得的单保护的硅醚在固相上经一系列化学反应, 合成长链烯醇, 再经乙酰化得乙酸酯, 合成反应见 (反应式-3)。

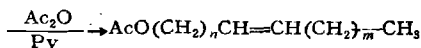




(18)

(19) $m = 3, 2, 0$ 

(20)

 $n = 8, 9, 11$ $m = 3, 2, 0$ (21) $n = 8, 9, 11$ $m = 3, 2, 0$

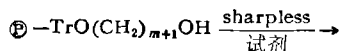
(反应式-3)

上式所得聚合物支体的二醇单硅醚 (17) 中游离羟基用swern试剂氧化, 生成聚合物支链醛 (18), (18) 与Wittig试剂缩合得烯基硅醚 (19)。(19) 用氯化四丁铵裂解后, 分别得到几种组分的烯醇, 其中组分之一为12-十四碳烯醇-1($n=11, m=0$) (20), 再用乙酰乙酐化, 分别得 (21) 式, 其组分之一为12-十四碳烯醇-1-乙酸酯, 即亚洲玉米螟性信息素[Z/E=1:1]。

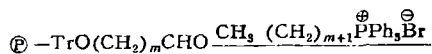
(2) Wittig正向反应

(i) 以聚合物三苯甲基氯为保护剂 (1) 的Leznoff线路^[8b, 11]聚合物保护剂与 C_{m+1} 对称长链二醇反应, 生成聚合物 (22), 然后用Sharpless试剂氧化得聚合物键联醛

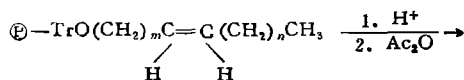
(23), 再与Wittig试剂反应得到聚合物键联顺式烯烃 (24), (24) 经酸解, 酯化得到顺式单烯性信息素 (26), 其总产率 36%, Z 体纯度 67~83%;



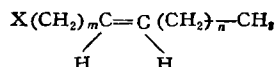
(22)



(23)



(24)

(25) $\text{X}=\text{OH} \quad n=6, m=3$ (26) $\text{X}=\text{OAc} \quad n=8, m=3$ $n=9, m=2$

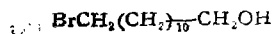
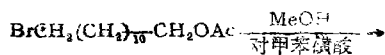
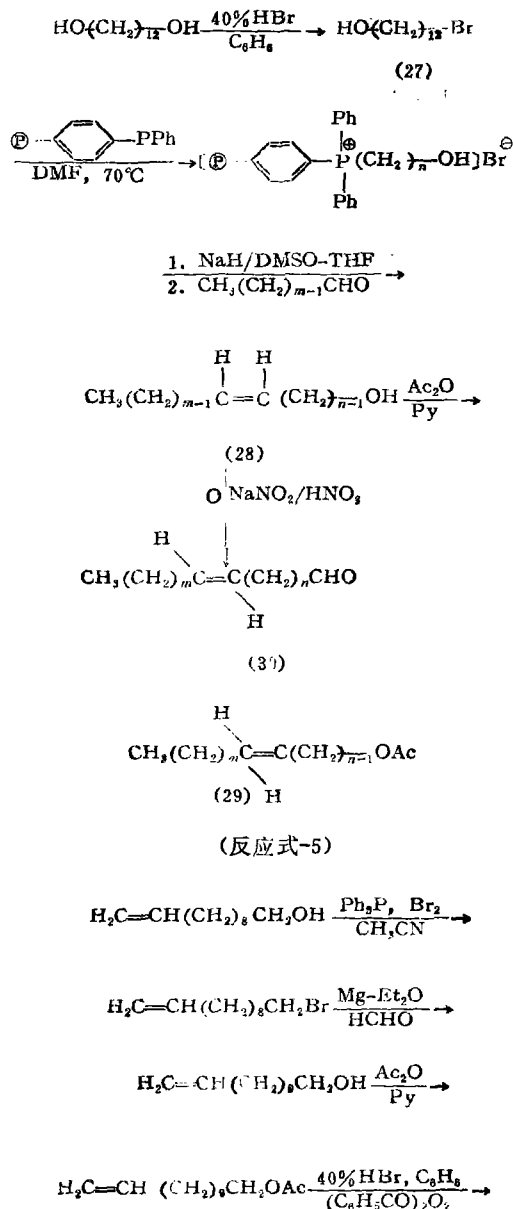
(反应式-4)

上述线路具有明显的三个缺点, 第一, 总产率不高; 第二, 立体选择性也不高 (67~83%); 第三, 氧化试剂过于昂贵, 条件也较苛刻^[11c]。

综上所述三条线路存在的缺点: (1) 反应全部在聚合物支链上进行, 聚合物三苯甲基单保护容量不高 (包括聚合物三苯基氯硅烷); (2) 聚合物保护支链连续反应, 会使树脂容量逐渐下降, 功能基利用率很低, 总产率极低; (3) 步骤过繁, 不利于应用。

(ii) 聚合物 Wittig 试剂一步线路^[12, 15~17]陈家威等在总结了前三条线路的基础上, 将线路作了较大的改进。首先, 从原料上除了选择长链二醇外, 还利用了廉价易得的十一烯醇, 采用常规的方法, 简而易行地制得了相应的卤代醇, 其次, 简化了反应

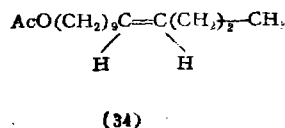
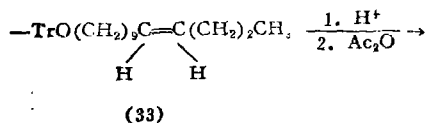
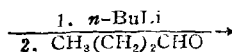
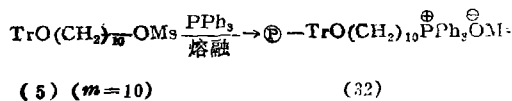
步骤, 利用固相合成的特点和优势, 抓住最关键的聚合物Wittig反应那一步, 提高树脂容量, 提高总产率。整个Wittig反应又分三段: 第一段制备长链卤代醇, 产率一般在80%以上; 第二段制备高负载的聚合物Wittig试剂, 正确地使用和把握碱的强度和浓度及精细操作等, 最后一段乙酯化(产率大都在90%以上), 总产率可达80%左右。其反应见(反应式-4)。



(反应式-6)

上述反应式-6中(31)与反应式-5中(27)相同, 于是(31)依然按(27)式反应程序进行反应, 故长链二醇与十一烯醇均可作为聚合物Wittig反应的原料。

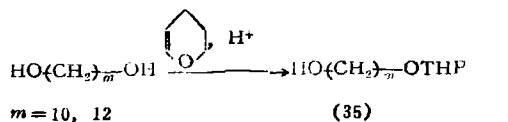
(3) Wittig逆向反应^[7a, 12b, 17b] Le-znoff等人在反应式-7中所合成的昆虫性信息素, 采取与Wittig正向反应相反的线路。首先, 采用聚合物键联醇甲基磺酸酯(5)通过(32)式与丁基锂转化成叶立德, 再与丁醛反应制得聚合物键联Z式烯烃(33), (33)式再酸解和酯化, 得到Z-10-十四碳烯乙酸酯(34), 它便是橡树卷叶蛾信息素, 可得高产率和高Z体纯度(大于91%)产物。其反应见反应式-7。



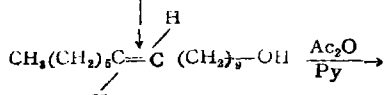
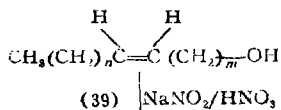
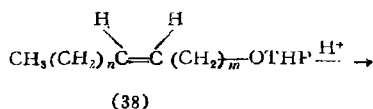
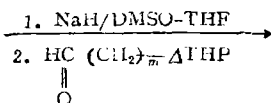
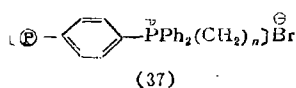
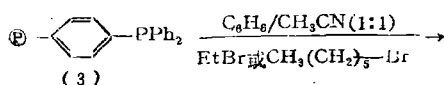
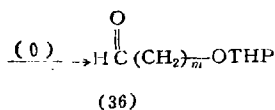
(反应式-7)

上述反应中仍用聚合物保护剂(1)为佳。反应中最关键的步骤是制备季磷盐甲基磺酸酯(32)与熔融的三苯基磷反应, 趁热过滤除去过量的三苯基磷。

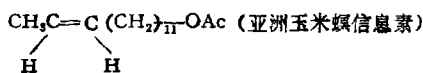
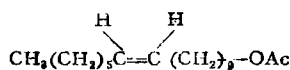
我们在此聚合物逆向反应中,合成亚洲玉米螟和桃柱螟两种信息素。前者,用单溴(代)十二二醇,羟基用四氢吡喃保护,得到(35)式,再用氧化吡啶使之氧化成醛(36)。双键的另一端使用聚合物三苯基、乙基、季磷盐(37),再用碱处理,并发生Wittig反应,再经酯化即成,后者的合成与前者相似,其逆向反应见(反应式-8)。



$m=10$ 桃柱螟性信息素
 $m=12$ 亚洲玉米螟性信息素



(40) 桃柱螟信息素



(反应式-8)

反应式-8中,烯醇产率82~92%。桃柱螟信息素: Z/E=96.1/3.9; 异构化: Z/E=23.3/76.7。亚洲玉米螟信息素: Z/E=9.1/8.9; 异构化: Z/E=79/21。

我们所进行Wittig逆向反应的优点:

(1) 采用低分子保护产率达99%,无双联接问题;(2) 与正向反应一样,仅用一步,产率可达82~92%;(3) 用DMSO钠盐作碱,固相反应仍以Z体为主;(4) Z体异构化为E体,桃柱螟信息素产率达72%,亚洲玉米螟信息素约78%。

综合聚合物Wittig试剂正、逆反应的特点:(1) 采用廉价的原料,降低成本;(2) 逐步简化为三步,充分利用最关键性第二步(即Wittig反应),作好高容量的聚合物Wittig试剂,选择适当强度与浓度的碱、精细叶立德和Wittig反应操作,有利于产物的纯化,产率大幅度地提高,而且树脂可以再生复用,降低成本,有美好的应用前景。比溶液法和前3种固相法有显著的优越性。今后可应用大孔型可溶胀性交联度大于2%,研究进一步提高容量,而且使聚合物氧化三苯基磷,经还原再生复用,看来是大有作为的。

本文仅仅综述了(A)、(B)两类昆虫性信息素的固相合成,(C)类化学结构是现在的主攻方向(包括不对称固相合成),有待奋起直追。

其他线路

金属有机试剂在固相合成中的应用非常重要。炔烃格氏反应的应用虽然成功,但是格氏试剂与聚合物醛的偶联,有待进一步探讨;另外,聚合物炔烃还原成反式烯烃,有

待努力,反式烯化锂与聚合物键联甲基磺酸酯反应是成功的,但烯烃的立体选择性比溶液法小^[6c]。

有机硼试剂^[118],从1975年 H. C. Brown 用硼烷“一锅反应”制得烯烃以后,在信息素的合成上有很大的发展,前途方兴未艾。

参 考 文 献

- [1] Jacobson, M. *Insect sex Pheromones*, Academic Press, New York, 1972.
- [2] Macconnell, J. G. and Silverstein, R. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1973, 12, 644.
- [3] Evans, D. A. and Green, C. L., *Chem. Soc. Rev.*, 1973, 2, 75.
- [4] (a) Rossi, R., *Synthesis*, 1977, 817; 1987, 413; (b) Henrick, C. A., *Tetrahedron*, 1977, 33, 1845.
- [5] (a) Pichet, J. A., *Edu. Chem.*, 1979, 16, 44; (b) 林国强《化学通报》, 1979, 104.
- [6] (a) Reelofs, W. J., Tette, J. P., Taschenberg, E. F. and Comeau, A. J., *Insect Physiol.*, 1971, 17, 2235; (b) Rossi, R. and Conti, C., *Chem. Ind.*, (Milano) 1975, 57, 581. (c) 李正名, Meyer Schwarz《中国科学》(B辑) 1, 1984, 38; (d) Chen Jia Wei, Xu Zhang-huang, Li Jian Zong, Cheng Shiyan, "React. Polym." 1987, 6(2-3), 334; (e) Neumann, N. and Seebach, D., *Tetrahedron Lett.*, 1976, 4839.
- [7] (a) Leznoff, Clifford, C. *Biotechnology: Application and Research* P. 586-7; (b) 陈德恒, 黄文强《化学学报》1986, 44, 934.
- [8] (a) Leznoff, C. C. and Fyles, T. M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1976, 251; (b) Leznoff, C. C., Fyles, T. M. and Weatherston, J., *Can. J. Chem.*, 1977, 55, 1143.
- [9] (a) Fyles, T. M., Leznoff, C. C. and Weatherston, J., *Can. J. Chem.*, 1977, 55, 4135; (b) Leznoff, C. C. and Wong, J. Y., *Can. J. Chem.*, 1973, 55, 3756; (c) Xu, Z. H., McArthur, C. R. and Leznoff, C. C. 1983, 61 (7), 1405.
- [10] (a) Svirskaya, P. I., Leznoff, C. C., Weatherston, J. and Laing J. E., *J. Chem. Data*, 1979, 24, 152; (b) Weatherston, J., Grant, G. G., Macdonald, L. M., Frech, D., Werner, R. A., Leznoff, C. C. and Fyles, T. M., *J. Chem. Ecol.*, 1978, 4, 543; (c) Weatherston, J., Hedlin, A. F., Ruth, D. S., Macdonald, L. M., Leznoff, C. C. and Fyles, T. M., *Experientia*, 1977, 33, 723; (d) Svirskaya, P. I., Leznoff, C. C., *J. Chem. Ecol.*, 1984, 10, 321; (e) Chen Jia Wei, Xu Zhang-huang, Li Jian Zong & Cheng Shi Yan, *React. Polym.*, 1987, 6 (2-3), 334.
- [11] (a) Fyles, T. M., Leznoff, C. C. and Weatherston, J., *Can. J. Chem. Ecol.* 1978, 56, 1031; (b) Fyles, T. M., Leznoff, C. C. and Weatherston, J., *J. Chem. Ecol.*, 1978, 4, 109; (c) Sharpless, K. B. and Akashi, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 5927.
- [12] (a) 陈家威, 蒋济隆, 黄锦霞《高等学校化学学报》1987, 8 (11), 996. (b) 陈家威, 蒋济隆, 卢军《有机化学》1989, 9(1), 80; (c) 陈家威, 徐章煌, 蒋济隆, 王世敏《湖北大学学报》(自然科学版), 1988, 19, 1.
- [13] (a) Merrifield, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 2149; (b) Letsinger, R. L. and Kornet, J. J., *Am. Chem. Soc.* 1963, 83, 3045; (c) Leznoff, C. C., *Acc. Chem. Res.*, 1978, 11, 327; (d) 徐章煌《化学通报》, 1980, 11, 1-7; (e) Hodge, P. and Sherington, D. C. "Polymer Supported Reactions in Organic Synthesis", Wiley, New York, 1980; (f) Mathur, N. K., Narang, C. K. and Williams, R. E., "Polymers as Aids in Organic Chemistry", Academic Press, New York, 1980, P. 15-25.
- [14] (a) Heitz, W., Michels, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1972, 11, 298; (b) Bernard, M., Ford, W. T., *J. Org. Chem.*, 1983, 48, 326; (c) Hodge, P., Khoshdel, E., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1984, 1, 196; (d) Rells, H. M., Schluep, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 6469; (e) Leznoff, C. C., Sywanyk, W. J., *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 3203.
- [15] (a) 滕有为, 庭玉华, 冯留贵, 原晨光, 李广年《有机化学》1988, 8, 275; (b) 陈家威, 蒋济隆, 潘貽军《有机化学》1987, 5, 373.
- [16] (a) 蒋济隆, 陈家威, 黄锦霞《化学学报》, 1988, 46, 372; (b) 陈家威, 蒋济隆, 胡谋刚,《湖北大学学报》(自然科学版), 1988, 10 (2), 50.
- [17] (a) 陈家威, 蒋济隆, 吴银秋《有机化学》1987, 3, 224; (b) 陈家威, 蒋济隆, 吴银秋,《化学试剂》, 1987, 9(6), 321; (c) Chen Jia Wei, Jiang Jilong and Wu Yin Qiu, "Macro Molecular Preprints" at "Macro Molecules 86" -Sep., 1986 (university of Oxford, UK), 131.
- [18] (a) Brown, H. C. and Zweifel, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 3834; (b) Brown, H. C., Knighes, E. F. and Scouten, C. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 69, 7765.

(下转第33页)

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, Ch 8.
- [2] Case, L. C., *J. Polym. Sci.*, 1958, 29, 455.
- [3] Lowry G. G., "Markov Chain and Monte Carlo Calculations in Polymer Science", Marcel Dekker, New York, 1969.
- [4] Peller, L., *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 2976.
- [5] Lopez-Serrano, F., Castro, J. M., Macosko, C. W. and Tirrell, M., *Polymer*, 21, 1980, 263.
- [6] Macosko, C. W. and Miller, D. R., *Macromolecules*, 1976, 9, 199.
- [7] Ozizmir, E. and Odian, G., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1980, 18, 2281.
- [8] Odian, G. "Principles of Polymerization" Second Ed. McGraw-Hill, Inc, New York, 1981.
- 李弘、黄文强、顾忠伟等译, "聚合反应原理", 科学出版社, 1987.
- [9] Peebles Jr, L. H., *Macromolecules*, 1974, 7, 872.
- [10] Miller, D. R. and Macosko, C. W., *Macromolecules*, 1980, 13, 1063.
- [11] Miller, D. R. and Macosko, C. W., *Macromolecules*, 1978, 11, 656.

Progress in Statistical Theory on the Step-Growth Polymerization—The Recursive Approach

Yu Dingsheng

(Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing)

Summary A new statistical theory on the Step-Growth Polymerization—recursive approach developed by Macosko and Miller has been introduced and reviewed. The approach relies on the first order Markovian statistical character of Step-Growth Polymerization process and on the recursive nature of this type of chain. It is applicable to calculate directly average values of molecular weight, chain length and sequence distribution in complex linear copolymerization system. This method has the advantages of simplicity and universality compared with other methods.

Key Words Statistical Theory, Step-Growth Polymerization, Recursive Approach

(上接第26页)

The synthesis of insect sex pheromones on solid phase

Chen Jiawei

(Department of Chemistry, Hubei University, Wuhan)

Summary This review covers the development, recent research progress about the synthesis of insect sex pheromones on solid phase. C. C. Leznoff, et. al. have synthesized a large scale of insect sex pheromones on solid phase. He used polymeric trityl chloride as monofunctional protecting reagent of diol. But Chan Tak Hang, et. al. changed the polymeric protecting reagent into polymer-bound triphenyl chlorosilane. Its yield is higher than before. Chen Jia Wei, et. al. modified above two methods: simplified the steps, only seized the key step on solid phase. The yield also increased much more than above route.

Key words polymer-support, solid phase synthesis, polymeric wittig reagent, polymeric protecting reagent, insect sex pheromone