

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07F 7/18 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710128907.6

[43] 公开日 2008年7月9日

[11] 公开号 CN 101215294A

[22] 申请日 2006.3.3

[21] 申请号 200710128907.6

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王晓梅 高连勋 姬相玲 邱雪鹏

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

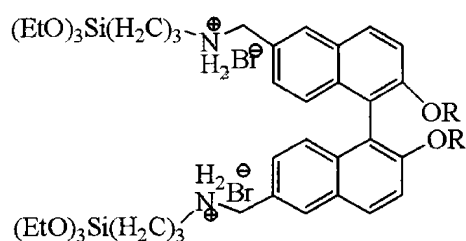
权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

一类手性联萘酚硅氧烷衍生物及其制备方法

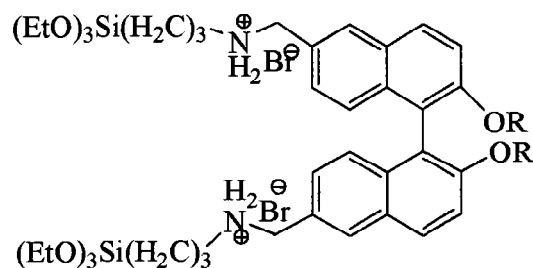
[57] 摘要

本发明涉及 6, 6' 位溴化丙铵基甲基连接的手性联萘酚硅氧烷衍生物及其制备方法。特别是其具有所述结构通式：其中，R 选自 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 或 $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 。本发明提供的手性联萘酚硅氧烷衍生物，经后嫁接或共缩聚负载到介孔二氧化硅上后可用于某些催化反应如二乙基锌对苯甲醛的不对称加成反应，不对称 Baylis - Hillman 反应等。其中，甲氧基甲基保护的联萘酚硅氧烷衍生物在通过共缩聚或后嫁接制备介孔材料后，保护基团易于脱去，可直接用于催化反应；而长链烷基保护的联萘酚硅氧烷衍生物可以同时作为硅氧烷改性剂和表面活性剂来制备复合介孔材料。合成手性联萘酚硅氧烷衍生物的方法，原料均易得，合成工艺简单，易行。



(II)

1. 手性联萘酚硅氧烷衍生物，其特征在于，结构通式为：



(II)

其中，R 选自 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 或 $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 。

2. 一种如权利要求 1 所述的手性联萘酚硅氧烷衍生物的制备方法，其特征在于，其步骤和条件如下：

由化合物 6,6'-二羟甲基-2,2'-二取代基联萘 (R) 或 (S) 首先与 2.2~3.0 倍摩尔用量的三苯基溴化磷在室温下搅拌，反应 24~36 小时得到 6,6'-二溴甲基-2,2'-二烷氧基联萘，经提纯后，再与摩尔用量是化合物 6,6'-二溴甲基-2,2'-二烷氧基联萘两倍的氨丙基三乙氧基硅烷在无水甲苯中，氮气保护下搅拌，加热回流 24~48 小时，蒸干溶剂即可得到手性联萘酚硅氧烷衍生物，其结构通式为 (II)，其中，R 选自 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 或 $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 。

一类手性联萘酚硅氧烷衍生物及其制备方法

技术领域

本发明涉及 6,6' 位溴化丙胺基甲基连接的手性联萘酚硅氧烷衍生物及其制备方法。

背景技术

具有 C_2 对称轴的手性1,1'-联-2-萘酚及其衍生物在不对称合成和分子识别等方面得到了广泛应用 { Pu, L. 化学评论(美国) 1998, 98, 2405.; Chen Y.; Yekta S.; Yudin A. K. 化学评论(美国) 2003, 103, 3155.}。近年来, 将手性配体负载到介孔二氧化硅上来进行不对称催化受到了极大关注 {Dirk E. D.; Dams M.; Sels B. F.; Jacobs P. A. 化学评论(美国) 2002, 102, 3615.}。主要负载方式有共缩聚和后接枝改性两种途径, 而手性配体的硅氧烷衍生物既可通过和四烷氧基硅共缩聚, 又可通过和空白介孔二氧化硅后接枝反应来完成手性配体的负载。

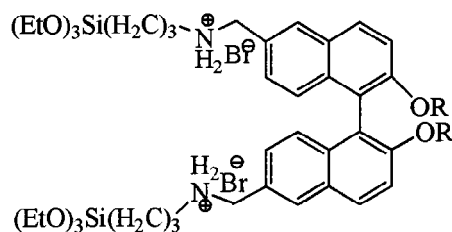
有关手性联萘酚硅氧烷衍生物的合成及其应用, 文献已经有所报道, 大都是对酚羟基进行修饰, 例如联萘酚的衍生物 1,1'-联萘-2,2'-二胺, 分别与碘丙基三乙氧基硅烷, 异氰酸酯基三乙氧基硅烷反应得到的手性联萘酚硅氧烷衍生物, 用于制备手性的周期性介孔材料 {Mercedes A. 等 化学材料(美国) 2004, 16, 2222-2228}。又如文献 {Hesemann P., Moreau J. J. E. 化学计量学报(法国) 2003, 6, 199-207} 中, 联萘酚中酚羟基直接与异氰酸酯基三乙氧基硅烷反应后, 得到的手性联萘酚硅氧烷衍生物与环辛二烯基

氯化铯(I)二聚体、四乙氧基硅烷一起通过溶胶凝胶法在无表面活性剂的情况下将联萘酚的配合物负载到硅胶上,但由于这种方式负载后,金属和配体的键合力很弱,以及所得到负载催化剂的比表面积小,导致催化反应的活性和选择性很差。

发明内容

本发明的目的是提供新的手性联萘酚硅氧烷衍生物及其合成方法。发明人对不同酚羟基保护的联萘酚的6,6'位羟甲基衍生物进行化学修饰得到6,6'位有溴化丙铵基甲基连接的硅氧烷衍生物。并提供了这些衍生物的制备方法。

本发明中的手性联萘酚硅氧烷衍生物,其结构通式如下:



(II)

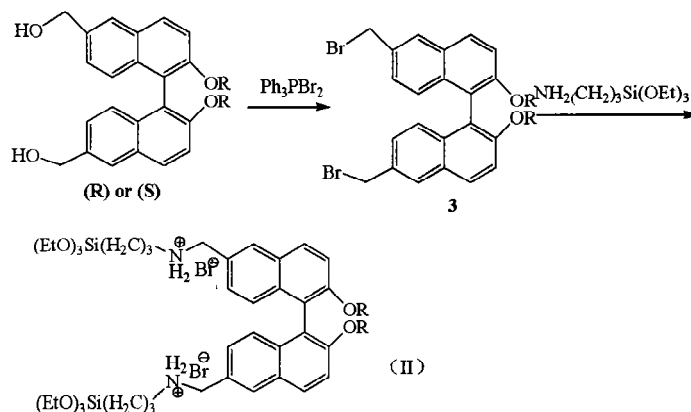
其中, R 选自 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 或 $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 。

下面介绍手性联萘酚硅氧烷衍生物的制备方法。

1. 结构通式为(II),其中, R 选自 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 或 $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 的手性联萘酚硅氧烷衍生物的制备方法如下:

化合物 6,6'-二羟甲基-2,2'-二取代基联萘(R)或(S)首先与 2.2~3.0 倍摩尔用量的三苯基溴化磷在室温下搅拌,反应 24~36 小时得到 6,6'-二溴甲基-2,2'-二烷氧基联萘,即反应路线中的 3,经提纯后,再与摩尔用量

为化合物 6,6'-二溴甲基-2,2'-二烷氧基联萘两倍的氨丙基三乙氧基硅烷在无水甲苯中,氮气保护下搅拌,加热回流 24~48 小时,蒸干溶剂即可得到结构通式为 (II),其中, R 选自 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 或 $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 的手性联萘酚硅氧烷衍生物。其反应的路线如下所示:



本发明制备的手性联萘酚硅氧烷衍生物的核磁、元素分析证明它们确实是目的化合物,其相应的数据见具体实施实例。

本发明的有益效果和特点:

1. 本发明提供了不同酚羟基保护和 6,6' 位溴化丙铵基甲基连接的手性联萘酚硅氧烷衍生物,酚羟基的保护基团有甲氧基甲基、甲基、十二烷基和十六烷基,它们都是以 6,6'-二羟甲基-2,2'-二取代基联萘 (R) 或 (S) 为起始物来合成的。其中,甲氧基甲基保护的联萘酚硅氧烷衍生物在通过共缩聚或后嫁接制备介孔材料后,保护基团易于脱去,可直接用于催化反应;而长链烷基保护的联萘酚硅氧烷衍生物可以同时作为硅氧烷改性剂和表面活性剂来制备复合介孔材料。

2. 本发明提供了合成手性联萘酚硅氧烷衍生物的方法,这些合成工艺的原料均易于得到,合成工艺的步骤简单,易行。在结构通式为 (II) 的

衍生物合成时，先用三苯基溴化磷将原料进行溴甲基化，条件温和，避免使用通干燥溴化氢带来的危险性；这些得到的衍生物都比较稳定，产率和纯度高。

具体实施方式：

实施例 1：

结构通式为 (II)，其中，R选自 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 的手性联萘酚硅氧烷衍生物6,6'-二(三乙氧基硅基丙基溴化铵)甲基-2,2'-二甲氧基甲氧基联萘的制备。

将化合物(R)-6,6'-二羟甲基-2,2'-二甲氧基甲氧基联萘 0.70 g (1.60 mmol) 溶于15 mL二氯甲烷中，于室温下滴加1.49 g (3.52 mmol) 三苯基溴化磷的二氯甲烷溶液，搅拌共约24小时后，经柱色谱分离提纯得到白色固体0.76 g，产率84.8%，将此化合物溶于无水甲苯中，加入氨丙基三乙氧基硅烷约0.64 mL (2.71 mmol)，氮气保护下搅拌，加热回流24小时，减压蒸馏除去甲苯，得白色泡沫状目的产物 1.33 g，产率97.8%。经核磁、元素分析证明确实是目的化合物：

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 7.91–7.93(d, 2H), 7.89(s, 2H), 7.40–7.43(d, 2H), 7.21–7.23(d, 2H), 7.11–7.18(d, 2H), 7.07(s, 4H), 5.01–5.14(dd, 4H), 4.80(s, 4H), 3.80–3.85(m, 12H), 3.45–3.49(m, 4H), 3.19(s, 6H), 2.07–1.13(m, 4H), 1.11–1.17(m, 18H), 0.54–0.59(t, 4H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 154.4, 135.6, 135.0, 133.5, 129.0, 126.0, 125.4, 125.1, 120.5, 115.9, 101.2, 53.9, 51.2, 49.9, 23.1, 17.5, 12.9, 9.6; 元素分析(%), $\text{C}_{44}\text{H}_{70}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Si}_2$ 计算值): C, 52.60(52.59); H, 7.00(7.03); Br, 15.94 (15.93); N, 2.80(2.79);

Si, 5.55(5.60)。

实施例 2:

结构通式为(II),其中,R选自-CH₃的手性联萘酚硅氧烷衍生物6,6'-二(三乙氧基硅基丙基溴化铵)甲基-2,2'-二甲氧基联萘的制备。

将化合物(R)-6,6'-二羟甲基-2,2'-二甲氧基联萘0.60 g (1.60 mmol)溶于15 mL二氯甲烷中,于室温下滴加1.62 g (3.84 mmol)三苯基溴化磷的二氯甲烷溶液,搅拌共约28小时,经柱色谱分离提纯得到白色固体 0.66 g (产率86.1%),将此化合物溶于无水甲苯中,加入氨丙基三乙氧基硅烷约0.65 mL (2.76 mmol),氮气保护下搅拌,加热回流30小时,减压蒸馏除去甲苯,得白色泡沫状目的产物 1.23 g,产率96.9%。经核磁、元素分析证明确实是目的化合物:

¹H NMR(CDCl₃) δ: 8.01-8.04(d, 2H), 7.83(s, 2H), 7.56-7.60(d, 2H), 7.30-7.32(d, 2H), 7.17-7.20(d, 2H), 7.0(s, 4H)4.85(s, 4H), 3.82-3.87(m, 12H), 3.50-3.54(m, 4H), 3.66 (s, 6H), 1.45-1.51(m, 4H), 1.08-1.14(m, 18H), 0.56-0.60(t, 4H); ¹³C NMR(CDCl₃) δ: 154.4, 135.6, 135.2, 133.6, 129.0, 126.0, 125.6, 125.2, 120.5, 116.0, 56.3, 53.1, 50.2, 23.0, 18.3, 13.1, 9.6; 元素分析(% , C₄₂H₆₆Br₂N₂O₈Si₂ 计算值): C, 53.52(53.50), H, 7.07(7.05); Br, 16.94 (16.95); N, 2.95(2.97); Si, 5.93(5.96)。

实施例 3:

结构通式为(II),其中,R选自-C₁₂H₂₅的手性联萘酚硅氧烷衍生物6,6'-二(三乙氧基硅基丙基溴化铵)甲基-2,2'-二(十二烷氧基)联萘的制备。

将化合物(R)-6,6'-二羟甲基-2,2'-二(十二烷氧基)联萘0.82 g (1.2

mmol) 溶于15 mL二氯甲烷中, 于室温下滴加1.32 g (3.12 mmol) 三苯基溴化磷的二氯甲烷溶液, 搅拌共约30小时, 经柱色谱分离提纯得到白色固体0.68 g (产率69.9%), 将此化合物溶于无水甲苯中, 加入氨丙基三乙氧基硅烷约0.39 mL (1.68 mmol), 氮气保护下搅拌, 加热回流36小时, 减压蒸馏除去甲苯, 得白色泡沫状目的产物 1.03 g, 产率98.1%。经核磁、元素分析证明确实是目的化合物:

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 7.93–7.96(d, 2H), 7.85(s, 2H), 7.42–7.45(d, 2H), 7.20–7.22(d, 2H), 7.14–7.17(d, 2H), 7.02(s, 4H), 4.82(s, 4H), 3.94–4.01(m, 12H), 3.82–3.87(m, 4H), 3.50–3.54(t, 4H), 2.08–2.14(m, 4H), 1.64–1.70(m, 4H), 1.41–1.46(m, 4H), 1.15–1.30(m, 32H), 1.04–1.10(m, 18H), 0.84–0.89(t, 6H), 0.54–0.59(t, 4H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 154.9, 135.8, 135.4, 133.9, 129.3, 126.4, 125.9, 125.4, 120.8, 116.2, 72.5, 53.2, 51.3, 50.1, 33.3, 31.5, 30.9, 23.1, 18.5, 14.1, 12.9, 9.5; 元素分析(%): C, 61.44(61.42); H, 8.89(8.86); Br, 12.78 (12.77); N, 2.23(2.24); Si, 4.46(4.49)。

实施例 4:

结构通式为(II), 其中, R选自 $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 的手性联萘酚硅氧烷衍生物6,6'-二(三乙氧基硅基丙基溴化铵)甲基-2,2'-二(十六烷氧基)联萘的制备。

将化合物(R)-6,6'-二羟甲基-2,2'-二(十六烷氧基)联萘0.95 g (1.20 mmol) 溶于15 mL二氯甲烷中, 于室温下滴加1.52 g (3.60 mmol) 三苯基溴化磷的二氯甲烷溶液, 搅拌共约36小时, 经柱色谱分离提纯得到白色固体 0.76 g (产率68.6%), 将此化合物溶于无水甲苯中, 加入氨丙基三乙氧

基硅烷约0.39 mL (1.65 mmol), 氮气保护下搅拌, 加热回流48小时, 减压蒸馏除去甲苯, 得白色泡沫状目的产物 1.08 g, 产率95.6%。经核磁、元素分析证明确实是目的化合物:

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 7.91–7.94(d, 2H), 7.82(s, 2H), 7.41–7.44(d, 2H), 7.19–7.21(d, 2H), 7.13–7.16(d, 2H), 7.01(s, 4H), 4.81(s, 4H), 3.93–4.00(m, 12H), 3.81–3.86(m, 4H), 3.50–3.54(t, 4H), 2.07–2.13(m, 4H), 1.67–1.71(m, 4H), 1.41–1.46(m, 4H), 1.15–1.33(m, 48H), 1.04–1.10(m, 18H), 0.82–0.87(t, 6H), 0.54–0.59(t, 4H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 154.8, 135.7, 135.3, 133.8, 129.2, 126.3, 125.9, 125.4, 120.7, 116.1, 72.6, 53.1, 51.2, 50.1, 33.2, 31.5, 30.9, 23.1, 18.4, 14.0, 12.9, 9.6; 元素分析(% $\text{C}_{72}\text{H}_{126}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Si}_2$ 计算值): C, 63.44(63.41); H, 9.34(9.31); Br, 11.70(11.72); N, 2.03(2.05); Si, 4.06(4.12)。