

[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 200710128912.7

[43] 公开日 2008年2月13日

[11] 公开号 CN 101121725A

[22] 申请日 2006.3.3

[21] 申请号 200710128912.7

分案原申请号 200610016621.4

[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

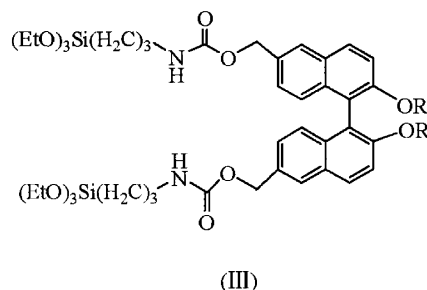
权利要求书1页 说明书7页

[54] 发明名称

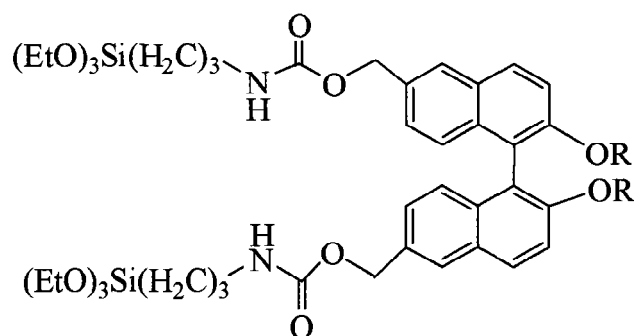
手性联萘酚硅氧烷衍生物以及制备方法

[57] 摘要

本发明涉及6,6'位丙胺基酯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。



1. 手性联萘酚硅氧烷衍生物，其特征在于，结构通式为：



(III)

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：

化合物 6,6'-二羟甲基-2,2'-二取代基联萘 (R) 或 (S) 与 4~6 倍摩尔用量的异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷，在三乙胺催化和氮气保护下，无水甲苯中搅拌，加热回流 24~36 小时，所说的三乙胺的摩尔用量与异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷的摩尔用量相同，冷却后过滤除去不溶物，滤液经减压蒸馏除去甲苯，用石油醚：乙酸乙酯 = 2：1~5：1 作为洗脱剂来快速柱色谱分离提纯，得到手性联萘酚硅氧烷衍生物，其结构通式为 (III)，其中，R 选自 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 或 $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 。

手性联萘酚硅氧烷衍生物以及制备方法

技术领域

本发明涉及 6,6'位丙胺基酯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。

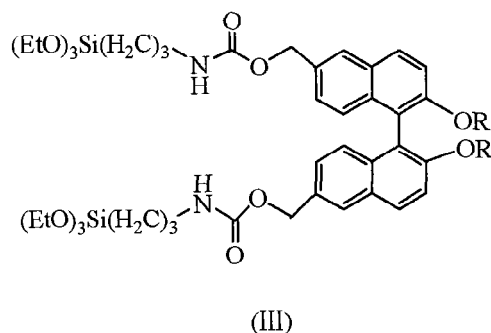
有关手性联萘酚硅氧烷衍生物的合成及其应用,文献已经有所报道,大都是对酚羟基进行修饰,例如联萘酚的衍生物 1,1'-联萘-2,2'-二胺,分别与碘丙基三乙氧基硅烷,异氰酸酯基三乙氧基硅烷反应得到的手性联萘酚硅氧烷衍生物,用于制备手性的周期性介孔材料{Mercedes A. 等 化学材料(美国)2004, 16, 2222-2228}。又如文献{Hesemann P., Moreau J. J. E. 化学计量学报(法国)2003, 6, 199-207}中,联萘酚中酚羟基直接与异氰酸酯基三乙氧基硅烷反应后,得到的手性联萘酚硅氧烷衍生物与环辛二烯基

氯化铈（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' 位有丙胺基酯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：



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 (III)，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）与 4~6 倍摩尔用量的异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷，在三乙胺催化和氮气保护下，无水甲苯中搅拌，加热回流 24~36 小时，所说的三乙胺的摩尔用量与异氰酸酯

基丙基三乙氧基硅烷的摩尔用量相同；冷却后过滤除去不溶物，滤液经减压蒸馏除去甲苯，用石油醚：乙酸乙酯 = 2：1~5：1 作为洗脱剂来快速柱色谱分离提纯，得到结构通式为 (III)，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。

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' 位丙胺基酯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. 本发明提供了合成这类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 (III) 的衍生物合成时利用三乙胺作催化剂，可加快反应的进行；这些得到的衍生物都比较稳定，都可以通过柱色谱分离提纯，在分离的过程中不会分解，也不会与色谱柱反应而难于洗脱。

具体实施方式：

实施例 1：

结构通式为 (III)，其中，R 选自 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 的手性联萘酚硅氧烷衍生物

物 6,6'-二(三乙氧基硅基丙胺基酯基)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), 异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷1.58 mL(6.40 mmol), 三乙胺0.91 mL (6.40 mmol) 溶于15 mL甲苯中, 氮气保护下搅拌, 加热回流24小时, 冷却, 过滤除去不溶物, 滤液经减压蒸馏除去甲苯, 用石油醚: 乙酸乙酯 = 2 : 1为洗脱剂来快速柱色谱分离得到白色固体目的产物 1.11g, 产率74.5%。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 : 8.06 (s, 2H), 7.83-7.85(d, 2H), 7.40-7.44(d, 2H), 7.32-7.34(d, 2H), 7.20-7.23(d, 2H), 6.15-6.18(t, 2H), 5.01-5.13(dd, 4H), 4.97(s, 4H), 3.81-3.86(m, 12H), 3.45-3.49(m, 4H), 3.19(s, 6H), 1.55-1.61(m, 4H), 1.20-1.28(m, 18H), 0.64-0.68(t, 4H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 156.7, 154.8, 136.8, 135.2, 133.8, 129.1, 126.1, 125.6, 125.3, 120.7, 116.1, 101.2, 69.7, 65.5, 57.2, 51.2, 47.8, 23.1, 18.0, 16.1, 8.8; 元素分析(%), $\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Si}_2$ 计算值): C, 59.48(59.46); H, 7.37(7.38); N, 3.00(3.01); Si, 6.01(6.05)。

实施例 2:

结构通式为(III), 其中, R选自-CH₃的手性联萘酚硅氧烷衍生物6,6'-二(三乙氧基硅基丙胺基酯基)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), 异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷1.58 mL (6.40 mmol), 三乙胺0.91 mL (6.40 mmol) 溶于15 mL甲苯中, 氮气保护下搅拌, 加热回流26小时, 冷却, 过

滤除去不溶物，滤液经减压蒸馏除去甲苯，用石油醚：乙酸乙酯 = 5 : 1 为洗脱剂来快速柱色谱分离得到白色固体目的产物 1.09g，产率78.5%。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 : 8.02 (s, 2H), 7.80–7.82(d, 2H), 7.40–7.44(d, 2H), 7.31–7.33(d, 2H), 7.19–7.22(d, 2H), 6.13–6.16(t, 2H), 4.89(s, 4H), 3.81–3.86(m, 12H), 3.66(s, 6H), 3.46–3.50(m, 4H), 1.54–1.60(m, 4H), 1.21–1.29(m, 18H), 0.64–0.68(t, 4H); $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ : 156.8, 154.7, 136.8, 135.3, 133.8, 129.0, 126.1, 125.7, 125.3, 120.8, 116.1, 69.8, 56.3, 51.2, 47.8, 23.0, 8.1, 8.7; 元素分析(%， $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2$ 计算值)：C, 60.77(60.80); H, 7.45(7.42); N, 3.21(3.22); Si, 6.42(6.46)。

实施例 3:

结构通式为(III)，其中，R选自 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 的手性联萘酚硅氧烷衍生物6,6'-二(三乙氧基硅基丙胺基酯基)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 (1.20 mmol)，异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷1.48 mL (6.00 mmol)，三乙胺0.85 mL (6.00 mmol) 溶于15 mL甲苯中，氮气保护下搅拌，加热回流30小时，冷却，过滤除去不溶物，滤液经减压蒸馏除去甲苯，用石油醚：乙酸乙酯 = 3 : 1 为洗脱剂来快速柱色谱分离得到无色油状目的产物 0.95g，产率66.3%。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 : 8.04 (s, 2H), 7.82–7.84(d, 2H), 7.41–7.45(d, 2H), 7.33–7.35(d, 2H), 7.21–7.24(d, 2H), 6.16–6.19(t, 2H), 4.97(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}C NMR(CDCl_3) δ : 156.7, 154.9, 135.8, 135.4, 133.9, 129.3, 126.4, 125.9, 125.4, 120.8, 116.2, 72.6, 70.2, 51.3, 47.8, 32.5, 30.7, 30.3, 26.6, 23.1, 18.2, 16.2, 14.1, 9.5; 元素分析(%), $\text{C}_{67}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Si}_2$ 计算值): C, 67.55(67.52); H, 9.32(9.30); N, 2.34(2.35) Si, 4.68(4.71)。

实施例 4:

结构通式为(III), 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(三乙氧基硅基丙胺基酯基)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), 异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷1.79 mL (7.20 mmol), 三乙胺1.02 mL (7.20 mmol) 溶于15 mL甲苯中, 氮气保护下搅拌, 加热回流36小时, 冷却, 过滤除去不溶物, 滤液经减压蒸馏除去甲苯, 用石油醚: 乙酸乙酯 = 3:1为洗脱剂来快速柱色谱分离得到无色油状目的产物 0.99g, 产率63.3%。经核磁、元素分析证明确实是目的化合物:

^1H NMR(CDCl_3) δ : 8.03 (s, 2H), 7.80-7.82(d, 2H), 7.40-7.44(d, 2H), 7.31-7.33(d, 2H), 7.20-7.23(d, 2H), 6.14-6.17(t, 2H), 4.95(s, 4H), 3.94-4.01(m, 12H), 3.81-3.86(m, 4H), 3.50-3.54(t, 4H), 2.06-2.12(m, 4H), 1.65-1.71(m, 4H), 1.41-1.46(m, 4H), 1.15-1.32(m, 48H), 1.04-1.10(m, 18H), 0.82-0.87(t, 6H), 0.54-0.59(t, 4H); ^{13}C NMR(CDCl_3) δ : 156.7, 154.9, 135.9, 135.4, 133.8, 129.2, 126.3, 125.8, 125.4, 120.7, 116.0, 72.5, 70.1, 51.2, 47.7, 32.3, 30.8, 30.2, 26.6, 23.1, 18.1, 16.1, 14.0, 9.5;

元素分析(%， $C_{75}H_{126}N_2O_{12}Si_2$ 计算值)：C，69.10(69.08)；H，9.77(9.74)；
N，2.14(2.15)；Si，4.28(4.31)。