

文章编号: 1673-9620 (2007) 02-0001-03

一种新的 C_2 对称手性多齿配体的合成^{*}

边广岭¹, 姜 艳¹, 王云翔², 孟 启¹, 孙小强¹

(1. 江苏工业学院 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164; 2. 苏州科技学院 化学化工系, 江苏 苏州 215009)

摘要: 以反-1, 2-二苯乙烯、二甘醇单甲醚为原料, 经 Sharpless 不对称双羟基化和 Williamson 反应合成了一种新的具有 C_2 对称轴的手性多齿配体 (R, R)-7, 8-二苯基-1, 14-二甲氧基-3, 6, 9, 12-四氧杂十四烷, 并通过质谱、核磁共振、红外光谱等手段进行了结构表征。

关键词: 反-1, 2-二苯乙烯; 手性多齿配体; C_2 对称

中图分类号: O 625. 21

文献标识码: A

Synthesis of a Novel C_2 -Symmetric Chiral Polydentate Ligand

BIAN Guang-ling¹, JIANG Yan¹, WANG Yun-xiang², MENG Qi¹, SUN Xiao-qiang¹

(1. Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Department of Chemistry, Suzhou Institute of Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: A novel C_2 -symmetric chiral polydentate ligand, (R, R)-7, 8-diphenyl-1, 14-dimethoxy-3, 6, 9, 12-tetraoxatetradecane, has been synthesized from trans-1, 2-stilbene and diethylene glycol monomethyl ether by Sharpless syndihydroxylation and Williamson method. The target product was characterized by MS, NMR, FT-IR.

Key words: trans-1, 2-stilbene; chiral polydentate ligand; C_2 -symmetry

不对称催化是合成手性化合物的有效方法, 具有重要的理论意义和应用价值, 2001 年和 2005 年的诺贝尔化学奖都授予了不对称催化方面的研究成果^[1~3]。手性配体与金属离子形成的手性配合物是研究最早、应用最多的一类不对称催化剂^[4]。其中含有 C_2 对称轴的手性多齿配体因具有配位原子多、配位作用强、手性匹配严格等特点, 在近年来的不对称催化研究中备受关注。

手性 1, 2-二苯基乙二醇作为重要的手性源在手性合成中得到了广泛应用^[5, 6], 以手性 1, 2-二苯基乙二醇为基础合成的开链冠醚类手性多齿配体, 不但具有与冠醚类似的选择性配位金属离子的

能力, 而且结构丰富, 合成方便, 吸引了许多研究者的注意。2002 年以来, 涉及手性 1, 2-二苯基乙二醇结构的开链冠醚类手性配体的研究逐渐增加, 但由于醚链结构、配位能力等方面的原因, 目前已报道的这些配体用于不对称催化还难以获得比较理想的立体选择性和对映选择性。

本文以反-1, 2-二苯乙烯为原料, 采用简单的方法合成了一种新颖的 C_2 对称开链冠醚类手性多齿配体。与已经报道的结构相比, 新配体延长了聚氧乙基链, 增加了配位原子数。希望配体结构的改变能产生更强的配位能力和手性匹配效果, 为提高催化反应的立体选择性和对映选择性探索新的思

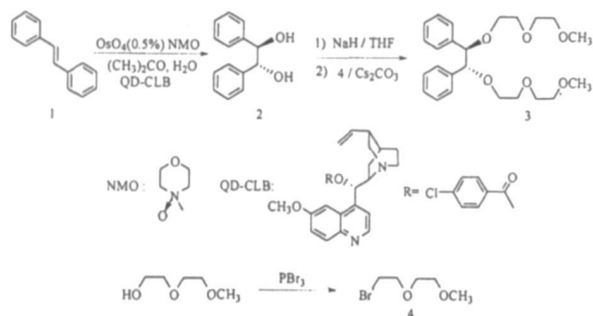
* 收稿日期: 2007-03-03

基金项目: 江苏省精细石油化工重点实验室开放课题 (KF 0503)

作者简介: 边广岭 (1980-), 男, 山东兖州人, 硕士研究生; 联系人: 孙小强。

路。

本文报道的 C_2 对称手性多齿配体 (R, R) — 7, 8—二苯基—1, 14—二甲氧基—3, 6, 9, 12—四氧杂十四烷 (3) 合成路线如下:



1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Bruker A RX—300 MHz 核磁共振仪, 岛津 GCMS—QP2010 质谱仪, 岛津 FT/IR 8400S 红外光谱仪, Perkin—Elmer141 旋光仪。

主要原料反—1, 2—二苯乙烯、四氧化锇、奎宁定均为 Aldrich 公司试剂。

1.2 合成

1.2.1 奎宁定对氯苯甲酸酯 (QD—CLB) 的合成

100 mL 三口烧瓶中加入二氯甲烷 50 mL, 奎宁定 2.4 g (7.4 mmol), 溶解后加入三乙胺 1.5 mL (11.2 mmol), 0 °C 下搅拌滴加对氯苯甲酰氯 1.75 g (10 mmol), 滴完后再继续搅拌 0.5 h, 升至室温搅拌 1 h 后加入 $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10\%$ 的 Na_2CO_3 水溶液 20 mL 终止反应。分液, 水相用二氯甲烷 20 mL \times 3 萃取, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥, 浓缩。浓缩物溶于 50 mL 乙醚并用 $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10\%$ 的 Na_2CO_3 水溶液洗涤, 脱乙醚并用四氯化碳和正戊烷重结晶, 得白色固体 1.93 g, m. p. 165 ~ 166 °C (文献 [7] 值: 165 ~ 166 °C), 收率为 68.1%。¹H NMR (CDCl_3 , TMS), δ 8.72 ~ 8.73 (d, 1H, ArH), 8.00 ~ 8.04 (d, 2H, ArH), 7.36 ~ 7.46 (m, 5H, ArH), 6.72 ~ 6.75 (d, 1H, COOCH), 5.98 ~ 6.04 (m, 1H, C=CH), 5.05 ~ 5.14 (m, 2H, C=CH₂), 3.97 (s, 3H, OCH₃), 1.60 ~ 3.43 (m, 11H, CH, CH₂)。MS, m/z (%): 462 (M^+), 136 (基峰)。

1.2.2 (R, R) — 1, 2—二苯基乙二醇的合成

参见文献 [8]。

1.2.3 溴代二甘醇单甲醚的合成

在干燥的 250 mL 四口烧瓶中加入二甘醇单甲醚 60.0 g (0.5 mol), 冰浴冷却下, 缓慢滴加三溴化磷 34 mL (0.46 mol), 控制温度在 0 °C 左右, 约 4 h 滴加完毕, 继续反应 2 h。将反应液倒入 200 mL 冰水中, Na_2CO_3 中和至中性, 氯仿 150 mL \times 3 萃取, 经干燥后蒸去氯仿, 减压蒸馏, 收集 48.5 ~ 50.0 °C/9.0 mmHg 的馏分 22.9 g, 收率 25.1%。¹H NMR (CDCl_3 , TMS), δ 3.55 ~ 3.75 (m, 8H, CH₂), 3.40 (s, 3H, OCH₃)。

1.2.4 化合物 3 的合成

在干燥的 100 mL 三口烧瓶中加入 30 mL 无水四氢呋喃和 NaH 1.44 g (60 mmol), N_2 保护下滴加 (R, R) — 1, 2—二苯基乙二醇 4.28 g (20 mmol) 的四氢呋喃 (30 mL) 溶液, 加入碳酸铯 0.65 g (2 mmol), 缓慢滴加溴代二甘醇单甲醚 11 g (60 mmol) 的四氢呋喃 (5 mL) 溶液, 约 3 h 滴加完毕。室温下搅拌 48 h, 减压去掉四氢呋喃, 冰水浴冷却下小心加入饱和食盐水 15 mL, 用乙醚 20 mL \times 4 萃取, 合并乙醚层, 无水硫酸钠干燥, 浓缩得黄色油状物, 快速柱层析提纯 (薄层层析硅胶 200 目, 丙酮/石油醚 = 1/8 洗脱) 得黄色油状液体 5.8 g, 收率为 69.3%。 $[\alpha]_D^{20} = -23.2^\circ$ ($c = 5.8$, ethanol)。¹H NMR (CDCl_3 , TMS), δ 7.02 ~ 7.26 (m, 10H, ArH), 4.49 (s, 2H, ArCH), 3.48 ~ 3.64 (m, 16H, CH₂), 3.37 (s, 6H, OCH₃) (图 1)。¹³C NMR (CDCl_3 , TMS), δ 59.30, 69.39, 70.77, 70.92, 72.36, 86.52, 127.73, 127.95, 128.21, 139.13。IR (KBr), 2873 cm^{-1} 为亚甲基 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 1602、1586、1493 cm^{-1} 为苯环的骨架振动吸收峰, 1452 cm^{-1} 为甲基的 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 1108 cm^{-1} 为 C—O 键的伸缩振动吸收峰。MS, m/z (%): 441 (418 + 23), 209, 103, 59 (基峰)。

2 结果与讨论

合成化合物 2 采用了烯烃的 Sharpless 不对称双羟基化的基本操作, 参照文献 [9] 采用简单易合成的奎宁定对氯苯甲酸酯代替二氢奎宁定对氯苯甲酸酯作为手性配体, 产物的 e. e. 值与文献值接近。

