

·研究简报·

含光学活性联二萘酚基团可溶性高分子手性配体的合成 及其不对称加成反应*

刘国华^{1**} 薛允宁¹ 陈晓闽² 范青华²

(¹ 上海师范大学生命与环境科学学院化学系 上海 200234)

(² 中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 1,1'-联二萘酚, 高分子手性催化剂, 合成, 不对称催化, 反应

不对称催化是有机化学研究的前沿领域和发展方向^[1]. 近10年来, 手性配体的研究得到了长足的发展, 大量的小分子手性配体被报道, 其中许多手性配体展示了优异的催化性能^[2]. 但是由于昂贵的手性配体(金属催化剂)分离、回收和再利用的问题, 从而限制了小分子催化剂的应用. 因此, 解决手性金属催化剂的分离与回收问题是不对称催化研究领域的一个热点问题. 为了解决这一关键问题, 国内外科学家从负载的角度出发已经成功地发展了众多的研究方法, 无机负载法、交联高分子负载法、可溶性高分子负载法、树状大分子负载法等. 许多负载的手性金属催化剂已经表现出优异的催化活性和高的对映选择性^[3-5].

近年来, 以可溶的高分子为载体的高分子手性催化剂的研究取得了巨大的成果^[6-10]. 可溶性高分子负载的高分子手性催化剂由于能够在均相条件下进行反应, 因此具有与小分子相似的催化性能, 而反应结束后可通过加入适当的溶剂沉淀, 再经简单的过滤就可实现催化剂分离和回收使用. 不仅如此, 还可以利用高分子微观有序和结构可控的特点, 调节催化活性中心的手性微环境, 达到提高催化性能的目的. 更为特殊的是, 可溶性高分子能够同时定量地负载多个催化活性中心, 为进一步开发新型的具有多功能的可溶性高分子手性催化剂, 实现同时催化多步不对称反应提供条件. Pu Lin所在的课题组^[11,12]率先发展了一类以主链为手性、立体结构可控的手性高分子的合成方法. 首次报道了一种主链通过芳烷基连接同时含有联二萘酚(BINOL)和联二萘酚(BINAP)手性单元的双功能手性金属催化剂{Poly[Ti(BINOL)/

Ru(BINAP)]}.

最近, 我们课题组基于“均相催化/两相分离”的概念, 发展了系列的高效、方便分离回收可溶性高分子手性金属催化剂. 首次应用共聚合的方法, 合成了一类主链含有BINAP单元的线性高分子手性膦配体及其金属催化剂^[13], 其在脱氢萘普生的不对称氢化反应中呈现出优于小分子Ru(BINAP)的催化活性, 该类高分子催化剂可以多次回收使用而其催化活性不变. 以聚乙二醇(PEG)为载体的具有嵌段结构的可溶性高分子手性膦金属催化剂^[14]和另一类主链含有BINAP单元的线性手性聚酯高分子手性金属催化剂^[15]. 这两类手性金属催化剂在脱氢萘普生的不对称氢化反应中都展现出优异的催化活性和不对称选择性. 采用共缩聚的方法合成了另一类具有双功能的可溶性高分子手性配体[Poly(BINOL/BINAP)]^[16], BINAP与BINOL手性结构单元通过亚胺键以交替方式构成高分子链. 此高分子手性催化剂{Poly[Ti(BINOL)/Ru(BINAP)]}在二乙基锌对醛的不对称加成反应和不饱和羧酸的不对称氢化反应中显示了与均相催化剂相近的对映选择性.

本文从1,1'-联萘-2,2'-二醇出发, 通过保护羟基、酰化、还原合成了手性的3,3'-二羟甲基-2,2'-二甲氧亚甲基-1,1'-联萘单体; 然后将合成得到的单体与对苯二甲酰氯、己二醇进行共聚反应, 脱去保护基, 得到一类主链含有手性BINOL的可溶性高分子手性催化剂. 为了便于与主链含有手性BINOL的可溶性高分子手性催化剂相比较, 相应的消旋线性高分子配体也被合成. 通过以含不

* 2005-09-20 收稿, 2005-10-31 修稿; 上海市重点学科建设项目(项目号 T0402), 上海市科学与技术委员会科学研究项目(项目号 05JC14074)和上海市教育委员会科学研究项目(项目号 05D215)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: ghliu@shnu.edu.cn

同含量的手性 BIONL 高分子为配体,对苯甲醛与二乙基锌的不对称加成反应进行了探讨.

1 实验试剂与仪器

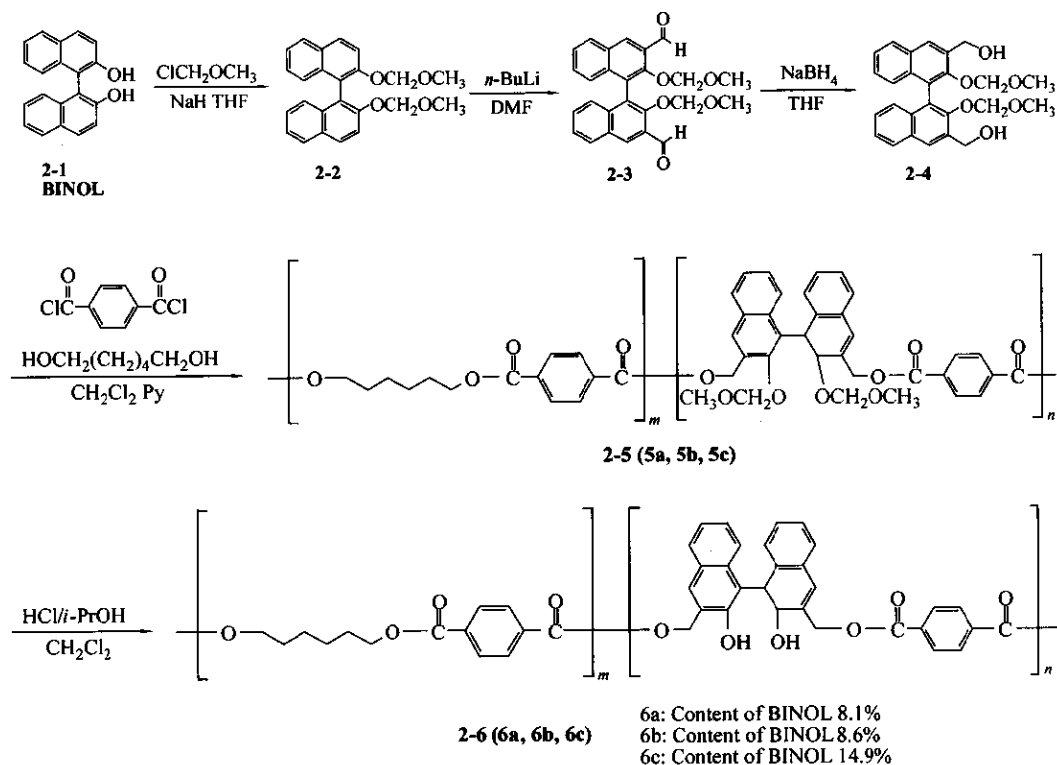
所有的实验在氮气保护下进行.对苯二甲酰氯在使用前用石油醚重结晶,乙醚、四氢呋喃经金属钠重蒸后使用,二氯甲烷经氢化钙重蒸后使用.苯甲醛、四异丙氧基钛在试用前用氢化钙重蒸.盐酸异丙醇饱和溶液使用前制得.化合物 2-5 按照

文献合成方法合成^[17].

所用仪器为 Bruker IFS 25 傅里叶变换红外光谱仪,DM x300(300 MHz)核磁谱仪,Carlo Erba 1106 元素分析仪,AA-10R 自动旋光测定仪,Supelco-Dex 120 GLC (0.25 mm × 30 m).

2 手性 BINOL 高分子的合成

其合成路线如示意图 1 所示.



Scheme 1 The synthesis of title compounds 6a ~ 6c

2.1 化合物 2-4 的合成 按照文献[10]方法合成了 3,3'-二羟甲基-2,2'-二甲氧亚甲氧基-1,1'-联二萘;首先,从联二萘酚(BINOL) 2-1 出发,在氢化钠作用下与氯甲醚反应,得到几乎定量氯甲醚保护的联二萘酚 2-2,再用正丁基锂脱质子,与 DMF 反应得到 2,2'-二甲氧亚甲氧基-1,1'-联二萘基-3,3'-二醛 2-3,进一步用硼氢化钠还原得到目标单体 2-4,总收率 69%.

2.2 化合物(±)5a 的合成 一个标准的共聚过程如下,在氮气保护下,将 115.9 mg (0.267 mmol) 2-4、316.2 mg (2.68 mmol) 的己二醇、596.8 mg (2.94 mmol) 的对苯二甲酰氯溶于 10 mL 二氯甲烷中,在搅拌下滴加 0.59 mL (7.35 mmol) 的无水吡啶,滴加完毕后加热回流反应 8 h;冷却至室温,加入 15 mL 甲醇使其沉淀,过滤,依次用水、甲

醇和乙醚洗,得到白色粉末状固体;然后进一步用二氯甲烷/甲醇体系纯化,收集固体并于 60℃ 真空干燥,得 0.74 g 2-5a,产率 74.5%. GPC 分析, $M_w = 7279$, PDI = 1.42; 聚合物中 BINOL 分子含量为每 100 g 聚合物中有 8.5 g BINOL ($^1\text{H-NMR}$ 测定); IR (KBr): 2938, 1716, 1473, 1269, 1012 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.53 ~ 2.05 (m, 8H, $-(\text{CH}_2)_4$), 4.33 ~ 4.37 (t, 4H, $-\text{OCH}_2$), 8.09 (s, 4H, Ar-H), [BINOL 分子: 2.94 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 4.62 ~ 4.51 (d, 4H, $-\text{OCH}_2\text{O}-$), 5.71 ~ 5.76 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{-BINOL}$), 7.21 ~ 7.46 (m, 6H, $-\text{BINOL-H}$), 7.80 ~ 7.90 (d, 2H, $-\text{BINOL-H}$), 8.11 ~ 8.19 (d, 2H, $-\text{BINOL-H}$)].

化合物 2-5b 的合成方法同上;用 115.9 mg (0.267 mmol) (*R*)-2-4、316.2 mg (2.68 mmol) 的己

二醇和 596.8 mg(2.94 mmol)的对苯二甲酰氯进行上述反应,产率 74.8%. $[\alpha]_D^{20} = -42$ (2c, CHCl₃); GPC 分析, $M_w = 10146$, PDI = 1.46; 聚合物中 BINOL 分子含量为每 100 g 聚合物中有 9.5 g BINOL (¹H-NMR 测定); IR (KBr): 2938, 1716, 1473, 1270, 1102 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃ δ): 1.38 ~ 2.05 (m, 8H, —(CH₂)₄), 4.34 ~ 4.37 (t, 4H, —OCH₂), 8.09 (s, 4H, Ar—H), [BINOL 分子: 2.87 (s, 6H, —OCH₃), 4.60 ~ 4.50 (d, 4H, —OCH₂O—), 5.69 ~ 5.75 (m, 4H, —CH₂-BINOL), 7.21 ~ 7.45 (m, 6H, -BINOL-H), 7.79 ~ 7.90 (d, 2H, -BINOL-H), 8.13 ~ 8.19 (d, 2H, -BINOL-H)]; Anal. Calcd. Found: C, 69.24; H, 6.29.

化合物 **2-5c** 的合成方法同上;用 213.2 mg (0.491 mmol) (*R*)-**2-4**, 289.8 mg (2.456 mmol) 的己二醇和 596.8 mg(2.94 mmol)的对苯二甲酰氯进行上述反应,产率 69.8%. $[\alpha]_D^{20} = -28$ (1c, CHCl₃); GPC 分析, $M_w = 20179$, PDI = 1.58; 聚合物中 BINOL 分子含量为每 100 g 聚合物中有 18.2 g BINOL (¹H-NMR 测定); IR (KBr): 2938, 1716, 1473, 1270, 1102 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃ δ): 1.53 ~ 1.85 (m, 8H, —(CH₂)₄), 4.33 ~ 4.37 (t, 4H, —OCH₂), 8.08 (s, 4H, Ar—H), [BINOL 分子: 2.94 (s, 6H, —OCH₃), 4.63 ~ 4.52 (d, 4H, —OCH₂O—), 5.72 ~ 5.76 (m, 4H, —CH₂-BINOL), 7.20 ~ 7.46 (m, 6H, -BINOL-H), 7.79 ~ 7.90 (d, 2H, -BINOL-H), 8.15 ~ 8.18 (d, 2H, -BINOL-H)]; Anal. Calcd. Found: C, 69.79; H, 6.18.

2.3 化合物(±)6a 的合成 一个标准的脱去保护基团的反应过程如下,在氮气保护下,将 0.5 g (0.267 mmol) **2-5a** 溶于 10 mL 二氯甲烷中,加入 20 mL HCl/异丙醇溶液,室温下反应 72 h. 反应完毕后,减压脱去部分溶剂后加入 15 mL 甲醇使其沉淀,过滤,依次用水、甲醇洗,得到白色粉末状固体;然后进一步用二氯甲烷/甲醇体系纯化,收集固体并于 60℃ 真空干燥,得 0.43 g **2-6a**, 产率 87.9%. GPC 分析, $M_w = 7211$, PDI = 1.41; 聚合物中 BINOL 分子含量为每 100 g 聚合物中有 8.1 g BINOL (¹H-NMR 测定); IR (KBr): 3412, 2938, 1716, 1473, 1269, 1102 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃ δ): (1.53 ~ 2.05 (m, 8H, —(CH₂)₄), 4.33 ~ 4.37 (t, 4H, —OCH₂), 8.09 (s, 4H, Ar—H), [BINOL 分

子: 5.72 ~ 5.77 (m, 4H, —CH₂-BINOL), 7.21 ~ 7.46 (m, 6H, -BINOL-H), 7.80 ~ 7.90 (d, 2H, -BINOL-H), 8.11 ~ 8.19 (d, 2H, -BINOL-H)].

线型高分子手性配体 **2-6b** 的合成方法同上;用 0.5 g (0.267 mmol) **2-5b** 进行上述反应,产率 88.6%. $[\alpha]_D^{20} = +10$ (2c, CHCl₃); GPC 分析, $M_w = 9517$, PDI = 1.58; 聚合物中 BINOL 分子含量为每 100 g 聚合物中有 8.6 g BINOL (¹H-NMR 测定); 3421, 2938, 1716, 1473, 1269, 1102 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃ δ): 1.38 ~ 2.05 (m, 8H, —(CH₂)₄), 4.34 ~ 4.37 (t, 4H, —OCH₂), 8.09 (s, 4H, Ar—H), [BINOL 分子: 5.69 ~ 5.76 (m, 4H, —CH₂-BINOL), 7.21 ~ 7.46 (m, 6H, -BINOL-H), 7.79 ~ 7.91 (d, 2H, -BINOL-H), 8.14 ~ 8.20 (d, 2H, -BINOL-H)]; Anal. Calcd. Found: C, 69.79; H, 6.32.

线型高手性配体 **2-6c** 的合成方法同上;用 0.55 g (0.267 mmol) **2-5c** 进行上述反应,产率 86.5%. $[\alpha]_D^{20} = +12$ (1c, CHCl₃); GPC 分析, $M_w = 19758$, PDI = 1.61; 聚合物中 BINOL 分子含量为每 100 g 聚合物中有 14.9 g BINOL (¹H-NMR 测定). 3420, 2918, 1716, 1473, 1270, 1102 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃ δ): 1.53 ~ 1.85 (m, 8H, —(CH₂)₄), 4.33 ~ 4.37 (t, 4H, —OCH₂), 8.08 (s, 4H, Ar—H), [BINOL 分子: 5.74 ~ 5.78 (m, 4H, —CH₂-BINOL), 7.20 ~ 7.46 (m, 6H, -BINOL-H), 7.80 ~ 7.92 (d, 2H, -BINOL-H), 8.12 ~ 8.19 (d, 2H, -BINOL-H)]; Anal. Calcd. Found: C, 69.40; H, 6.26.

2.4 手性配体的表征 高分子化合物 **2-5a**, **2-5b**, **2-5c** 是通过共聚方法得到的^[18]. 考虑到对苯二甲酰氯的高反应活性,我们对它进行了纯化处理,同时选择了弱极性的二氯甲烷作为溶剂,通过控制吡啶的加入量和反应时间,得到理想的高分子化合物. FT-IR (KBr, γ/cm⁻¹) 在 3420 (γ_{C-O}), 1716 (γ_{C=O}), 1102 (γ_{C-O}) 的特征吸收峰证实了聚合物中酯键的形成. 从核磁共振氢谱的数据可以看出, **2-5a**, **2-5b** 和 **2-5c** 中,联二萘酚 BINOL 与 —OCH₂(CH₂)₄CH₂O— 比分别为 1:11.2, 1:10.1, 1:5.5 (表 1), 与反应投料时的比例 1:10.0, 1:10.0, 1:5.0 对比,发现形成了理想的 MOM 保护的高分子手性中间体. 在合成高分子配体 **2-6a**, **2-6b**, **2-6c** 时,我们尝试了用三溴化硼^[19] 作为脱去保护基试剂,遗憾的是即使在低温下反应,仍有大量的酯键断裂. 为此,采用了 HCl-异丙醇饱和溶

Table 1 Characterization of polymeric MOM-BINOL compounds

Comps. no.	BINO: Hexanediol	Yields (%)	BINOL/—OCH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₂ O— ^a	M _w ^b (PDI)	m/n ^c
5a	1:10	74.5	1:11.2	7279(1.42)	17/1.54
5b	1:10	74.8	1:10.1	10146(1.46)	22.8/2.28
5c	1:5	69.8	1:5.5	20179(1.58)	36.4/6.63

^aMolar ratio of BINOL:—OCH₂(CH₂)₄CH₂O— were calculated by ¹H-NMR;

^bData of M_w and PDI were measured by GPC;

^cm and n Degree of polymerization as shown in Scheme 1

液作为脱保护基试剂,用¹H-NMR (CDCl₃) 跟踪反应,通过控制反应时间,得到理想的脱保护的高分子配体.从核磁共振氢谱的数据来看,2-6a, 2-6b 和 2-6c 中联二萘酚与—OCH₂(CH₂)₄CH₂O—比分别为 1:12.4, 1:11.4 和 1:5.8(表 2),这与 2-5a, 2-5b 和 2-5c 中联二萘酚与—OCH₂(CH₂)₄CH₂O—的比值相比较,结果显示有很少部分酯键的水解,但与三溴化硼作为脱保护基试剂相比,其水解程度甚小;同时, GPC 分析和¹H-NMR 测定显示,聚合物中 2-6a, 2-6b 和 2-6c 的 BINOL 分子含量为每 100 g 聚合物中含有 8.1, 8.6 和 14.9 g BINOL.

Table 2 Characterization of polymeric BINOL ligands

Ligands no.	Yields (%)	BINOL:—OCH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₂ O— ^a	M _w ^b (PDI)	m/n ^c	BINOL (%)
6a	87.9	1:12.4	7211 (1.41)	17.9/1.44	8.1
6b	88.6	1:11.4	9517 (1.46)	22.5/1.97	8.6
6c	85.6	1:5.8	19758 (1.61)	37.2/6.39	14.9

^aMolar ratio of BINOL:—OCH₂(CH₂)₄CH₂O— were calculated by ¹H-NMR;

^bData of M_w and PDI were measured by GPC;

^cm and n Degree of polymerization as shown in Scheme 1

3 催化不对称加成

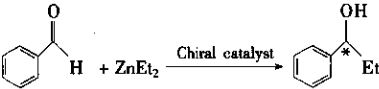
在 Ti(OⁱPr)₄ 存在的反应体系中,不对称加成催化反应过程如下:在氮气保护下,将 75.2 mg (0.025 mmol) 2-6b 溶于 1 mL 甲苯中,10 min 后加入 34 μL Ti(OⁱPr)₄ (0.10 mmol),室温搅拌 10 min;接着加入 0.375 mL (1.0 mol/L) 二乙基锌的正己烷溶液,继续搅拌 10 min;最后冰浴冷却至 0℃,加入 13 μL (0.125 mmol) 的苯甲醛,反应 7 h;反应完毕后,加入 2.0 mL (1.0 mol/L) 的盐酸溶液终止反应,过滤除去不溶物,分出有机层,依次用饱和碳酸氢钠溶液、水、饱和氯化钠溶液洗,有机层用无水硫酸镁干燥、过滤、浓缩,过一个短硅胶柱得到无色的 1-苯基-1-丙醇油状物;甲醇稀释,用装有

BETA DEX™ 120 (0.25 mm × 30 m) 手性柱的 GLC 检测反应的转化率及对映选择性.

在无 Ti(OⁱPr)₄ 存在的反应体系中,不对称加成催化反应过程如下,在氮气保护下,将 75.2 mg (0.025 mmol) 2-6b 溶于 1 mL 甲苯中,10 min 后加入 0.375 mL (1.0 mol/L) 二乙基锌的正己烷溶液,继续搅拌 10 min;最后冰浴冷却至 0℃,加入 13 μL (0.125 mmol) 的苯甲醛,反应 7 h;反应完毕后,加入 2.0 mL (1.0 mol/L) 的盐酸溶液终止反应,过滤除去不溶物,分出有机层,依次用饱和碳酸氢钠溶液、水、饱和氯化钠溶液洗,有机层用无水硫酸镁干燥、过滤、浓缩,过一个短硅胶柱得到无色的 1-苯基-1-丙醇油状物;甲醇稀释,用装有 BETA DEX™ 120 (0.25 mm × 30 m) 手性柱的 GLC 检测反应的转化率及对映选择性.

4 催化性能研究

二乙基锌与醛的不对称加成反应表示为:



研究结果如表 3 所示.

Table 3 Asymmetric addition of diethylzinc to benzaldehyde catalyzed by (R)-BINOL and the polymeric ligands in the presence or absence of Ti(OⁱPr)₄

Entry	Ligands	Conv. (%)	e.e. (%) ^b	Config. ^b
1	BINOL	98.4	85.1 ^c	R
2	BINOL	19.0	4.6	R
3 ^d	2-6b	89.1	34.5	R
4 ^e	2-6b	82.5	11.4	R
5 ^f	2-6b	81.7	34.0	R
6 ^d	2-6c	99.5	40.6	R
7 ^e	2-6c	99.8	19.8	R
8 ^f	2-6c	99.3	40.2	R

^aBenzaldehyde: ligand : Ti(OⁱPr)₄ : ZnEt₂ = 1.0 : 0.2 : 0.8 : 3 (molar ratio); Reaction temperature = 0℃; Solvent = toluene; Reaction time = 7 h;

^bDetermined by chiral GLC analyses;

^cUnder similar experiment conditions, 88.3% ee and 85.0% ee of 1-phenyl-1-propanol were obtained by Chan^[20] and Nakai^[21], respectively;

^dChiral polymer ligand was used in the presence of Ti(OⁱPr)₄;

^eChiral polymer ligand was used in the absence of Ti(OⁱPr)₄;

^fRecycle chiral polymer ligand was used.

手性联二萘酚^[5]作为配体进行醛与二乙基锌的不对称加成反应是合成手性醇的主要方法之一,已经得到了广泛的研究,并且达到了优异的催化效果. Chan^[20] 和 Nakai^[21] 报道了小分子手性

BINOL 配体在此类催化反应具有优良的催化性能。^[5]报道的主链含有 BINOL 手性配体单元的高分子手性配体在醛与二乙基锌的不对称加成反应也表现出高的催化活性。为此,我们以合成得到的主链含有手性联二萘酚的可溶性高分子为配体,苯甲醛为底物,尝试了二乙基锌与苯甲醛的不对称加成反应,并与小分子联二萘酚的催化反应进行了对比研究(如表 3 所示)。

研究发现,在高分子手性配体/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 催化体系中,可溶性高分子手性配体表现出高的反应活性,较低的对映选择性。如表 3 所示,在配体/ Ti 反应体系中, (*R*)-BINOL 给出 85.1% 的 e.e. 值,而 **2-6b** 和 **2-6c** 仅给出 34.5% 和 40.6% 的 e.e. 值。究其原因,我们认为这可能是由两方面原因造成的。一方面由于高分子化合物中联二萘的含量较低,而高分子的末端存在羟基或者羧基,从而导致末端的羟基也参与了配位,形成了非手性的具有催化活性的物种^[22,23];另一方面,则可能是由于

缠结等现象,导致非手性催化活性的物种的产生。在无 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 存在的催化体系中同样表现出优异的催化反应活性,较低的对映选择性。有趣的是,在此催化反应体系中,高分子手性配体表现出远远高于小分子联二萘酚的催化反应活性,而且其对映选择性也有所提高。例如表 3 所示,用 (*R*)-BINOL 作为手性配体仅仅给出 19.0% 的转化率,4.6% 的 e.e. 值,而 **2-6b** 和 **2-6c** 在呈现出 82.5% 和 99.8% 的转化率以及 11.4% 和 18.8% 的 e.e. 值。另外,我们以回收的 **2-6b** 和 **2-6c** 作为配体进行同样的催化反应,其催化效果具有基本相同的反应活性,及对映选择性没有降低。综上所述,高分子手性配体/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 催化体系和无 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 存在下的高分子手性配体在进行二乙基锌与苯甲醛的不对称加成反应中,都表现出高的反应活性;其中高分子手性配体/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 的催化体系比无 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 存在下高分子手性配体的催化体系具有更高的对应选择活性。

REFERENCES

- 1 Brunner H, Zettlmeier W. Handbook of Enantioselective Catalysis, Vol. 2. New York: VCH, 1993. 1 ~ 358
- 2 Lin G Q, Li Y M, Chan A S C. Principles and Applications of Symmetric Synthesis. New York: Wiley-Interscienci, 2001. 261 ~ 280
- 3 Fan Q H, Li Y M, Chan A S C. Chem Rev, 2002, 102: 3467 ~ 3494
- 4 De Vos D S, Vankelecom I F J, Jacobs P A. Chiral Catalyst Immobilization and Recycling. Weinheim: Wiley-VCH, 2000. 1 ~ 305
- 5 Pu L. Chem Rev, 1998, 98: 2405 ~ 2494
- 6 Han H, Janda K D. J Am Chem Soc, 1996, 118: 7632 ~ 7633
- 7 Canali L, Karjalainen J K, Sherrington D C, Horni O. Chem Commun, 1997, 1: 123 ~ 124
- 8 Huang W S, Hu Q S, Zheng X F, Anderson J, Pu L. J Am Chem Soc, 1997, 119: 4313 ~ 4314
- 9 Glos M, Reiser O. Org Lett, 2000, 2: 2045 ~ 2048
- 10 Ready J M, Jacobsen E N. J Am Chem Soc, 2001, 123: 2687 ~ 2688
- 11 Yu H B, Hu Q S, Pu L. Tetrahedron Lett, 2000, 41: 1681 ~ 1685
- 12 Yu H B, Hu Q S, Pu L. J Am Chem Soc, 2000, 122: 6500 ~ 6501
- 13 Fan Q H, Deng G J, Chen X M, Xie W C, Jiang D Z, Liu D S, Chan A S C. J Mol Cat A: Chem, 2000, 159: 37 ~ 43
- 14 Fan Q H, Deng G J, Lin C C, Chan A S C. Tetrahedron: Asymmetry, 2001, 12: 1241 ~ 1247
- 15 Fan Q H, Deng G J, Chen X M, Xie W C, Jiang D Z, Liu D S, Chan A S C. J Mol Cat A: Chem, 2000, 159: 37 ~ 43
- 16 Fan Q H, Liu G H, Deng G J, Chen X M, Chan A S C. Tetrahedron: Letter, 2001, 42: 9047 ~ 9050
- 17 Hamashima Y, Sawada D, Kanai M, Shibasaki M. J Am Chem Soc, 1999, 121: 2641 ~ 2642
- 18 Gong A J, Liu W H, Chen Y M, Zhang X, Chen C F, Xi F. Tetrahedron: Asymmetry, 1999, 10: 2079 ~ 2086
- 19 Bayston D J, Fraser J L, Ashton M R, Baxter A D, Polywka M E C, Moses E. J. Org Chem, 1998, 63: 3137 ~ 3140.
- 20 Zhang F Y, Yip C W, Cao R, Chan A S C. Tetrahedron: Asymmetry, 1997, 8: 585 ~ 589
- 21 Mori M, Nakai T. Tetrahedron Lett, 1997, 38: 6233 ~ 6236
- 22 Zhang F Y, Yip C W, Cao R, Chan A S C. Tetrahedron: Asymmetry, 1997, 8: 3651 ~ 3655
- 23 You J S, Shao M Y, Gau H M. Organometallics, 2000, 19: 3368 ~ 3373

THE SYNTHESIS OF SOLUBLE POLYMER-SUPPORTED CHIRAL BINOL LIGANDS AND ASYMMETRIC ADDITION REACTIONS

Liu Guohua¹, XUE Yunning¹, CHEN Xiaomin², FAN Qinghua²

(¹ Department of Chemistry, College of Life and Environment Sciences, Shanghai Normal University, Shanghai 200234)

(² LMRSS, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Soluble polymeric chiral binaphthol (BINOL) ligands have been synthesized through copolymerization of 3,3'-bis(hydroxymethyl)-2,2'-bis(methoxymethyl)eneoxy-1,1'-binaphthyl, 1,6-dihydroxyhexane and 1,4-benzene dicarbonyl chloride followed by deprotection of methoxymethyleneoxy groups by ^tPrOH/HCl, and their application in the enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde was investigated. All soluble polymeric chiral BINOL ligands were characterized by IR, ¹H-NMR, GPC and elemental analysis, which clearly demonstrated the formation of polymeric chiral BINOL ligands. These soluble polymeric chiral ligands were found to be effective in the addition of diethylzinc to benzaldehyde either in the presence or in the absence of Ti(OⁱPr)₄ with higher catalytic activities and lower enantioselectivities. In the latter case, the dendritic chiral BINOL ligands showed much higher catalytic activity and a little higher enantioselectivity than BINOLs.

Key words 1,1'-BINOL, Chiral polymeric catalyst, Synthesis, Asymmetric catalysis, Reaction