

聚[(S)-3-乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]的钛配合物 催化三乙基铝对醛的不对称加成反应

彭丹, 宗乔, 阳年发*, 杨利文*

(湘潭大学 化学学院, 环境友好化学与应用省部共建教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 通过维蒂希反应合成了(S)-3-乙烯基-2,2'-甲氧甲氧基-1,1'-联萘. 将单体(S)-3-乙烯基-2,2'-甲氧甲氧基-1,1'-联萘用偶氮二异丁腈作引发剂进行自由基聚合得到了聚[(S)-3-乙烯基-2,2'-二甲氧基甲氧基-1,1'-联萘]. 该聚合物上的 MOM 保护基通过酸脱除获得手性螺旋聚合物聚[(S)-3-乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]. 将手性螺旋聚合物聚[(S)-3-乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]与 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ 形成的配合物应用于三乙基铝与醛的不对称加成反应中, 获得了较好的对映选择性, ee 值最高为 85%. 更重要的是, 这种聚合物还可以被回收利用多次且催化活性没有明显降低.

关键词: 螺旋聚合物; 催化; 三乙基铝; 不对称加成

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

不对称催化是现代有机化学最具挑战性的领域之一, 其关键在于催化剂的设计与合成. 虽然现在已经有很多优异的手性催化剂被人们合成出来, 但是大部分是小分子手性催化剂. 由于小分子手性催化剂一般比较昂贵且反应后较难与产品分离, 造成催化成本较高. 为了解决这个问题, 科学家把研究的重点放在了手性催化剂的可回收性和重复使用性上^[1-3], 其中将手性小分子通过聚合形成一种手性螺旋构象的聚合物是一种获得可回收再利用催化剂的有效途径, 目前为止手性螺旋聚合物已经被应用在许多不对称催化反应中且取得了良好的效果, 例如不对称加氢反应^[4], 查尔酮衍生物的不对称环氧化反应^[5], 烯烃的不对称氢化硅烷化反应^[6], 亨利反应^[7]及醛的不对称加成反应^[8]等.

手性仲醇是合成许多手性药物与农业产品的重要中间体, 在现实生活中有广泛的应用. 烷基化试剂与醛的不对称加成反应是合成手性仲醇的重要途径, 所以找出一种有效的手性催化剂和烷基化试剂是非常重要的. 手性联萘及其衍生物由于其结构稳定, 空间识别能力好和易于修饰的特点已被广泛用于不对称催化合成手性仲醇的反应中^[9-12]. 而烷基化试剂三烷基铝也因为自身很容易由氢化铝与烯烃

加成反应制得并已经实现了工业化生产而引起了众多学者的关注. 1997 年, Albert S. C. Chan^[13]首次将手性联萘酚二酚/ $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ 配合物作为催化剂应用于三乙基铝与醛的不对称加成反应中, 获得了较好的对映选择性. 随后科学家又将各种各样的手性联萘衍生物应用于三乙基铝与醛不对称加成反应中^[14-18], 但是目前为止可回收利用的手性螺旋聚合物催化剂在这个反应中的应用还没有发现文献报道.

我们课题组陈叶辉等^[19]成功的合成了手性螺旋聚合物聚[(S)-3-乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]. 我们将聚[(S)-3-乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]与 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ 配位形成的配合物作为催化剂应用于三乙基铝与醛的不对称加成反应中, 获得了较好的对映选择性, 反应后将配体回收循环使用发现其催化活性没有明显降低. 说明这种手性螺旋聚合物是便于回收利用结构稳定的手性催化剂.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

核磁共振(NMR): Bruker 公司的 AV-400 核磁共振仪, CDCl_3 作溶剂, TMS 作内标; 旋光度

收稿日期: 2015-01-23; 修回日期: 2015-02-28.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 21172186) 资助项目; 国家教育部博士点基金 (No. 20134301110004).

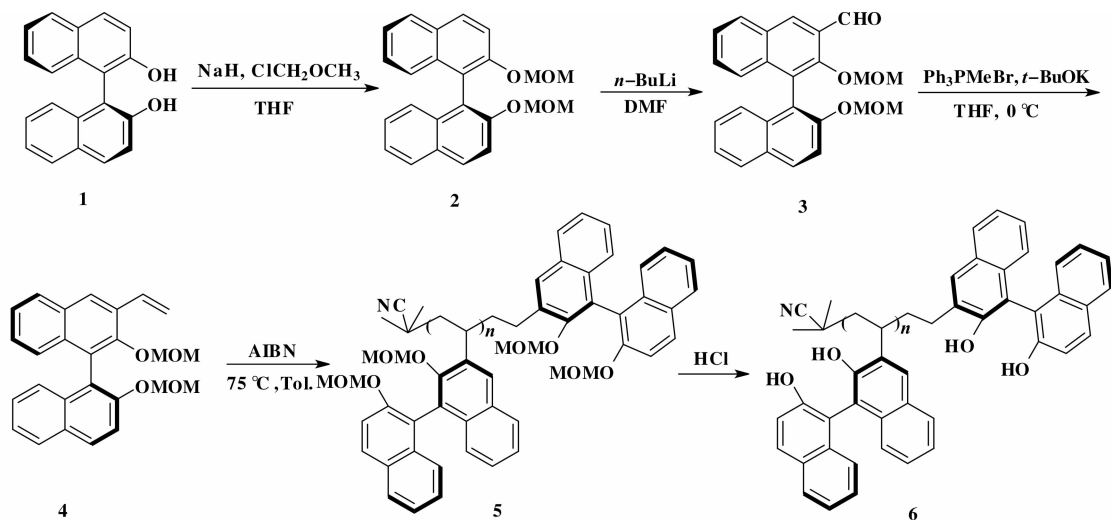
作者简介: 彭丹(1988-), 女, 硕士. E-mail: xtupengdan@163.com.

* 通讯联系人, E-mail: nfyang@xtu.edu.cn.

(OR): PerkinElmer Polarmeter model 341; 产物 ee 值经高效液相色谱分析: Dionex P680 HPLC, Chiralcel; emoji: OD (Daicel Chemical Ind., Ltd, 25 cm×0.46 cm), 手性柱 OD-H, 柱温 15 °C; 聚合物的分子量通过 GPC 测定: Waters GPC.

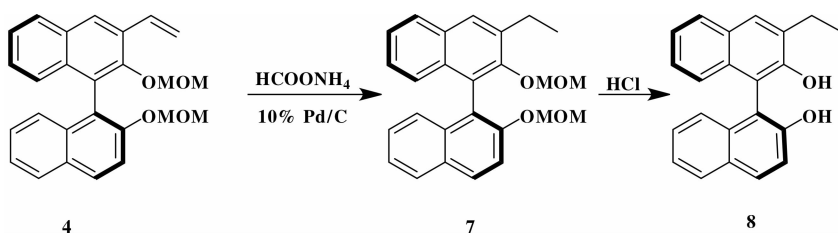
试剂为市售分析纯. 所用溶剂用标准方法进行干燥处理. 醛用文献标准方法进行纯化. S-联萘二酚

购自江苏无锡必胜化工有限公司. AlEt_3 (1.0 mol/L solution hexanes) 购自百灵威公司. $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ 用前经重新蒸馏. 所有反应均在干燥氩气保护中进行. 聚[(S)-3-乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]的合成路线如图示 1 所示^[19], (S)-3-乙基-2,2'-二甲氧基甲氧基-1,1'-联萘的合成参考文献[19], (S)-3-乙基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘的合成路线如图示 2 所示.



图示 1 聚[(S)-3-乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]的合成

Scheme 1 Synthesis of Poly[(S)-3-viny-2,2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl]



图示 2 (S)-3-乙基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘的合成

Scheme 2 Synthesis of (S)-3-ethyl-2,2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl

1.2 带联萘侧基的 3 位烯烃聚合物 5 的合成

将装有 (S)-3-乙烯基-2,2'-二甲氧基甲氧基-1,1'-联萘 (3 g, 7.5 mmol) 和引发剂 AIBN (12.5 mg, 0.15 mmol) 的聚合试管用氩气置换 3 次, 之后用注射器一次性注入 10 mL 甲苯到聚合试管中并且将聚合试管置于 75 °C 的油浴中聚合 24 h. 反应结束后将体系冷却到 25 °C 后慢慢滴入 100 mL 的甲醇溶液中, 边滴边搅拌, 不断有白色絮状物析出, 抽滤分离得聚合物. 将聚合物用 10 mL 甲苯溶解后按上述方法在甲醇中沉降 3 次后, 过滤收集固体. 所得固体在 45 °C 真空干燥箱中干燥得到聚[(S)-3-乙烯

基-2,2'-二甲氧基甲氧基-1,1'-联萘] (2.6 g, 87%). $[\alpha]_{365}^{25} = -1888.5$ ($c = 1.0$ mg/mL, THF). $M_n = 8.6 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.37$ (GPC, THF).

1.3 带联萘侧基的 3 位烯烃聚合物 6 的合成

往装有磁力搅拌装置以及恒压滴液漏斗 250 mL 单口瓶中加入 2.6 g 聚[(S)-3-乙烯基-2,2'-二甲氧基甲氧基-1,1'-联萘]和 100 mL THF 溶液, 在剧烈搅拌下往反应瓶中逐滴滴加盐酸 (12 mol/L, 12 mL), 滴加完毕后使反应混合物在 25 °C 下继续反应 24 h. 减压蒸馏除去大部分溶剂后将残留物溶于 5 mL 二氯甲烷将其慢慢滴入 50 mL 的甲醇溶液中,

边滴边搅拌,不断有白色絮状物析出,抽滤分离即得到聚合物.将聚合物用 10 mL 二氯甲烷溶解后聚合物按上述方法在甲醇中沉降 3 次后过滤收集固体.所得固体在 45 °C 真空干燥箱中干燥得目标聚合物 (2.3 g, 88 %). $[\alpha]_{365}^{25} = -1739.3$ ($c = 1.0$ mg/mL, THF). $M_n = 7.6 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.56$ (GPC, THF).

1.4 (S)-3-乙基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘 8 的合成

强烈搅拌下往溶有 (S)-3-乙基-2,2'-二甲氧基甲氧基-1,1'-联萘 (1 g, 2.5 mmol) 的 THF (20 mL) 溶液中缓慢滴加盐酸 (12 mol/L, 1.5 mL), 滴完后混合物在 25 °C 下反应 24 h. 减压蒸馏除去大部分溶剂后将残留物溶于 15 mL 二氯甲烷和 15 mL 水中, 此时溶液分层, 分出有机层并将其用饱和食盐水 (15 mL $\times$ 3) 洗涤后用 $MgSO_4$ 干燥. 过滤有机层, 所得滤液减压蒸除溶剂后得到的残留物经柱层析 (固定相: 粒径 0.071 ~ 0.050 mm 硅胶; 洗脱剂: V(石油醚): V(乙酸乙酯) = 5 : 1) 分离得目标产物 (0.71 g, 90 %). $[\alpha]_{365}^{25} = -323.5$ ($c = 1.0$ mg/mL, THF). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 7.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.86 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.40-7.29 (m, 4H), 7.26-7.23 (m, 1H), 7.16 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 5.12 (s, 1H), 5.10 (s, 1H), 2.93 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.39 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 152.88, 151.67, 133.64, 132.97, 132.20, 131.15, 129.47, 129.40, 128.83, 128.32, 127.75, 127.36, 126.35, 124.32, 124.02, 123.90, 123.81, 117.86, 111.43, 110.84, 23.91, 13.81. Anal. Calcd. for $C_{22}H_{18}O_2$: C 84.05, H 5.77. Found: C 84.08, H 5.78.

1.5 三乙基铝与芳香醛的不对称加成反应

氩气氛围下, 向装有磁力搅拌子的 25 mL 干燥茄型瓶中加入聚[(S)-3-乙基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘] (0.068 g, 0.09 mmol) 和 5 mL 干燥的四氢呋喃, 待聚合物完全溶解后, 往反应瓶中缓慢加入钛酸异丙酯 (0.6 mL, 1.75 mmol), 使反应混合物在 25 °C 下反应 2 h. 往混合物中加入三乙基铝 (3.75 mL, 3.75 mmol), 将混合物在 25 °C 下继续反应 2 h. 之后将反应装置放入 0 °C 环境中并且向其中加入芳基醛 (1.25 mmol), 在该温度下搅拌反应 24 h 后, 反应完毕后往反应瓶中缓慢滴加 1 mL 饱和食

盐水. 将反应混合物过滤, 滤渣用 50 mL 乙酸乙酯缓慢的冲洗, 边洗边慢慢搅拌, 将收集的有机相浓缩后加入 15 mL 乙酸乙酯并且用饱和食盐水洗涤 (10 mL $\times$ 3). 有机层用无水 $MgSO_4$ 干燥. 过滤后除去多余的溶剂, 往反应瓶中加入 15 mL 甲醇. 将该混合物于超声波清洗仪中震荡 15 min. 将混合物过滤, 过滤得到的固体用甲醇洗涤多次后保存以备后续回收, 甲醇溶液合并后, 减压蒸除甲醇得到相应的粗产品, 经柱层析分离得到产物. 1-Phenyl-1-propanol: 1H NMR (400 MHz, TMS, $CDCl_3$, δ): 7.39-7.30 (m, 5 H, PhH), 4.65 (t, $J = 5.9$ Hz, 1 H, CH), 1.91-1.80 (m, 3 H, CH_2 , OH), 0.98 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ): 144.67, 128.40, 127.47, 126.06, 75.98, 31.89, 10.20.

1-(2'-Furyl)-1-propanol: 1H NMR (400 MHz, TMS, $CDCl_3$, δ): 7.45-7.02 (m, 4 H, PhH), 4.94 (t, $J = 6.0$ Hz, 1 H, CH), 1.90 - 1.80 (m, 3 H, CH_2 , OH), 0.95 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ): 142.02, 132.00, 129.37, 128.35, 127.19, 127.04, 71.96, 30.50, 10, 07. 1-(4'-Chlorophenyl)-1-propanol: 1H NMR (400 MHz, TMS, $CDCl_3$, δ): 7.32-7.25 (m, 4 H, PhH), 4.59 (t, $J = 6.2$ Hz, 1 H, CH), 1.90 - 1.58 (m, 3 H, CH_2 , OH), 0.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ): 143.04, 133.09, 128.53, 127.39, 75.29, 31.95, 10.00. 1-(4'-Methylphenyl)-1-propanol: 1H NMR (400 MHz, TMS, $CDCl_3$, δ): 7.24 - 7.15 (m, 4 H, PhH), 4.57 (t, $J = 6.3$ Hz, 1 H, CH), 2.35 (s, 3 H, $PhCH_3$), 2.00 - 1.59 (m, 3 H CH_2 , OH), 0.91 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ): 141.70, 137.16, 129.11, 126.01, 75.91, 31.83, 21.18, 10.28.

1-(2'-Methoxyphenyl)-1-propanol: 1H NMR (400 MHz, TMS, $CDCl_3$, δ): 7.29 - 6.87 (m, 4 H, PhH), 4.77 (t, $J = 6.2$ Hz, 1 H, CH), 3.85 (s, 3 H CH_3 , $PhOCH_3$), 1.94 - 1.69 (m, 2 H CH_2), 0.95 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ): 158.60, 132.82, 129.87, 126.98, 120.72, 110.12, 72.92, 54.11, 30.71, 10.20.

1-(3'-Methoxyphenyl)-1-propanol: ^1H NMR (400 MHz, TMS, CDCl_3 , δ): 7.26 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 H, PhH), 6.97 - 6.73 (m, 3 H, PhH), 4.58 (t, $J = 6.0$ Hz, 1 H, CH), 3.81 (s, 3 H CH_3 , PhOCH_3), 1.85 - 1.72 (m, 3 H CH_2 , OH), 0.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 159.71, 146.40, 129.43, 118.36, 112.93, 111.45, 75.96, 55.24, 31.87, 10.20. 1-(4'-Methoxyphenyl)-1-propanol: ^1H NMR (400 MHz, TMS, CDCl_3 , δ): 7.35-6.95 (m, 4 H, PhH), 4.61 (t, $J = 6.5$ Hz, 1 H, CH), 3.87 (s, 3 H, PhCH_3), 1.89 - 1.62 (m, 3 H CH_2 , OH), 0.90 (t, $J = 6.6$ Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 158.87, 136.89, 127.28, 113.70, 75.52, 55.25, 31.78, 10.27.

1-(1'-Naphthyl)-1-propanol: ^1H NMR (400 MHz, TMS, CDCl_3 , δ): 8.14-7.46 (m, 7 H, PhH), 5.42 (t, $J = 6.3$ Hz, 1 H, CH), 2.13 - 1.80 (m, 3 H CH_2 , OH), 1.04 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 140.32, 133.87, 130.57, 128.96, 127.91, 125.98, 125.55, 125.49, 123.34, 123.02, 72.55, 31.15, 10.62.

1-(2'-Naphthyl)-1-propanol: ^1H NMR (400 MHz, TMS, CDCl_3 , δ): 7.84 - 7.06 (m, 7 H, PhH), 4.78 (t, $J = 6.8$ Hz, 1 H, CH), 1.94 - 1.72 (m, 3 H CH_2 , OH), 0.95 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 141.96, 133.30, 133.02, 128.27, 127.96, 127.71, 126.14, 125.81, 124.75, 124.17, 76.17, 31.81, 10.18.

1-Phenyl-1-penten-3-ol: ^1H NMR (400 MHz, TMS, CDCl_3 , δ): 7.52 - 7.11 (m, 7 H, PhH), 6.58 (d, $J = 15.9$ Hz, 1 H), 6.22 (dd, $J = 15.8$, 6.5 Hz, 1 H), 4.22 (t, $J = 6.8$ Hz, 1 H, CH), 1.70 - 1.48 (m, 3 H CH_2 , OH), 0.98 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 136.81, 132.36, 130.44, 128.64, 127.66, 126.52, 74.44, 30.26, 9.86.

1-(2'-Pyridyl)-1-propanol: ^1H NMR (400 MHz, TMS, CDCl_3 , δ): 8.53 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 7.66 (t, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.24-7.16 (m, 2 H), 4.68

(t, $J = 6.8$ Hz, 1 H, CH), 1.90 - 1.68 (m, 2 H CH_2), 0.91 (t, $J = 8.0$ Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 148.18, 136.49, 125.46, 122.14, 120.33, 73.77, 30.52, 9.28.

1-Phenyl-3-pentanol: ^1H NMR (400 MHz, TMS, CDCl_3 , δ): 7.29-7.20 (m, 5 H, PhH), 3.56 (t, $J = 7.8$ Hz, 1 H, CH), 2.80-2.64 (m, 2 H, CH_2), 2.71-2.64 (m, 2 H, CH_2), 1.60 - 1.40 (m, 3 H, CH_2 , OH), 0.94 (t, $J = 8.0$ Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ): 142.32, 128.48, 128.44, 125.83, 72.66, 38.64, 32.13, 30.32, 9.94.

2 结果与讨论

探索了螺旋聚合物聚[(S)-3-乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]催化三乙基铝对醛的不对称加成反应的情况. 着重考察了溶剂、反应温度、催化剂用量以及不同的醛对反应活性和立体选择性的影响.

2.1 溶剂对反应的影响

实验结果表明(表1), 溶剂对反应结果的影响很大, 其中最合适的溶剂为四氢呋喃(entry 1-3). 在其他反应条件一致的情况下, 四氢呋喃作溶剂时产物的 ee 值为 85%, 产率为 66%. 而用甲苯或二氯甲苯作溶剂时, 反应的产率没有发生多大变化但是对映选择性很低, 其中甲苯作为溶剂时产物几乎没有立体选择性. 也考虑了使用乙醚做溶剂, 但是由于手性聚合物在乙醚中的溶解性不好, 产率太低, 因而 ee 值也测不准, 所以没有对其再进行更细究的研究.

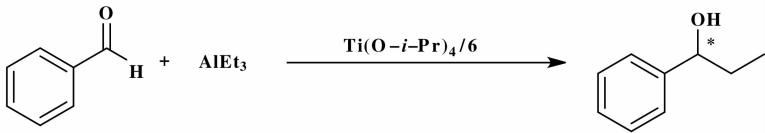
2.2 温度对反应的影响

从表1中可以得知, 温度为 0 $^{\circ}\text{C}$ 时反应效果最好, ee 值为 85%, 产率为 66% (entry 3). 温度降至 -20 $^{\circ}\text{C}$ 时, 反应的立体选择性没有明显变化, 但是反应的产率降低至 37% (entry 4). 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时反应产率升高到 72%, 而立体选择性又有所降低, ee 值只有 56% (entry 5), 所以选择 0 $^{\circ}\text{C}$ 作为最佳反应温度.

2.3 聚合物与钛酸异丙酯及三乙基铝对反应的影响

从表1中可以看出, 以 1.25 mmol 苯甲醛作为底物时, 加入 3 eq. 的三乙基铝和 1.4 eq. 钛酸异丙酯以及 9% 的聚合物时取得的催化效果最好, ee 值为 85%, 产率为 66% (entry 3). 当没有加入钛酸异丙酯时反应没有得到目标产物(entry 6), 把钛酸异

表 1 聚[(*S*)-3-乙烯-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]的钛配合物诱导的三乙基铝与苯甲醛的不对称加成反应
Table 1 The asymmetric addition reaction of triethylaluminium to benzaldehyde in the presence of Titanium-Poly[(*S*)-3-vinyl-2,2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl] Complexes^a



Entry	Solvent	T/℃	Et ₃ Al /(eq.)	Ti(O <i>i</i> -Pr) ₄ /(eq.)	Poly-BINOL /(mol%)	Yield /% ^b	ee /% ^c
1	CH ₂ Cl ₂	0	3	1.4	9	58	34
2	PhMe	0	3	1.4	9	70	<10
3	THF	0	3	1.4	9	66	85
4	THF	-20	3	1.4	9	37	69
5	THF	25	3	1.4	9	72	56
6	THF	0	3	0	9	0	0
7	THF	0	3	0.7	9	53	43
8	THF	0	3	2.8	9	40	56
9	THF	0	1.5	1.4	9	21	46
10	THF	0	4.5	1.4	9	78	62
11	THF	0	3	1.4	4.5	43	34
12	THF	0	3	1.4	18	65	79
13 ^d	THF	0	3	1.4	9	70	56

a. The reaction of benzaldehyde (1.25 mmol) was carried out in the presence of Et₃Al, Ti(O*i*-Pr)₄ and Poly[(*S*)-3-vinyl- 2, 2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl] in solvents (5 mL) at 0 ℃ for 24 h; b. Isolated yield; c. Determined by HPLC using Chiralcel OD-H column (25 cm × 0.46 cm); d. Reactions were carried out with 9 mol % Titanium-(*S*)-3-ethyl-2,2'-dihydroxyl-1,1' bi-naphthyl complexes.

丙酯的量减半(entry 7)或者是加倍时(entry 8), 产物的 ee 值和产率都有所降低. 将三乙基铝减半时发现反应的产率和立体选择性也明显降低(entry 9), ee 值只有 46%, 产率为 21%. 而三乙基铝的量增加至 4.5 eq. 时, 反应的产率虽然升高到 78%, 但是 ee 值只有 62%(entry 10). 如果聚合物的量减半, 产物的 ee 值为 34%, 产率为 43%(entry 11), 而当聚合物的量加倍时, 反应的立体选择性没有多大变化(entry 12).

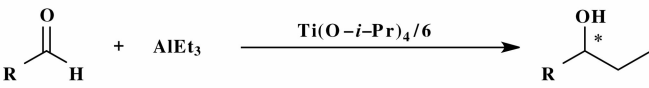
在相同实验条件下用单体单元类似物(*S*)-3-乙基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘催化三乙基铝与苯甲醛的不对称加成反应(entry 13), 我们发现产物的 ee 值有所下降, 我们推测聚合物的螺旋结构在催化三乙基铝与芳基醛的加成中起到了一定的不对称诱导作用.

2.4 不同的醛对反应的影响

由表 2 可以看出, 苯甲醛比含有取代基的芳香醛的立体选择性更好(entry 1). 当苯环邻位带有吸电子取代基时, 反应的立体选择性有明显的下降(entry 2), 吸电子取代基在苯环的对位比在苯环邻位的 ee 值要高很多(entry 3), 这说明如果苯环上的邻位含有吸电子取代基对反应的立体选择性有很大的抑制作用. 当苯环上含有给电子取代基时, 反应的立体选择性并没有多大的变化(entry 4-7). 实验表明大部分芳香醛无论是在产率还是立体选择性方面效果都比脂肪醛好, 例如 1-苯基-1-戊烯-3-醇产率只有 48%, ee 值只有 46%(entry 10), 1-苯基-3-戊醇 ee 值只有 41%(entry 12), 而大部分芳香醛的产率和 ee 值都高于这个水平. 位阻对催化效果的影响不大, 1-(2'-甲氧苯基)-1-丙醇(entry 5)与

表 2 聚[(S)-3-乙烯-2,2'-二羟基-1,1'-联萘] 的钛配合物诱导的三乙基铝与不同的醛的不对称加成反应

Table 2 The asymmetric addition reaction of triethylaluminium to aldehyde in the presence of Titanium-Poly[(S)-3-vinyl-2,2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl] Complexes^a



Entry	R	Yield ^b /%	ee ^c /%
1	Ph	66	85
2	2-Furyl	72	35
3	4-Chlorophenyl	50	77
4	4-Methylphenyl	64	73
5	2-Methoxyphenyl	57	76
6	3-Methoxyphenyl	76	51
7	4-Methoxyphenyl	67	62
8	1-Naphthyl	67	65
9	2-Naphthyl	43	54
10	2-Phenylvinyl	48	46
11	2-Pyridyl	42	24
12	3-Phenylpropyl	69	41

a. Reactions were carried out with 9 mol% of Poly[(S)-3-vinyl-2,2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl] at 0 °C for 24 h under homogeneous reaction condition using 1.75 mmol Ti (O-*i*-Pr)₄, 3.75 mmol Et₃Al, and 1.25 mmol substrate in 5 mLTHF; b. Isolated yield; c. Determined by HPLC using Chiralcel OD-H column (25 cm × 0.46 cm).

1-(4'-甲氧苯基)-1-丙醇(entry 7)、1-(1'-萘基)-1-丙醇(entry 8)与 1-(2'-萘基)-1-丙醇(entry 9)无论在产率还是立体选择性方面效果相差不大。

2.5 手性螺旋聚合物的回收利用

我们将从反应中回收的聚合物进行如下的回收利用处理：将回收的聚合物溶于二氯甲烷，过滤除去滤渣后将二氯甲烷溶液倒入甲醇中重新沉淀出聚合物，过滤收集聚合物，滤饼干燥后即得可以再次使用的聚合物. 将回收的聚合物重新用于诱导苯甲醛与三乙基铝的不对称加成反应，考察其对映选择性诱导作用，结果列于表 3. 从表中我们可以发现聚合物重复使用 6 次过程中，反应产率和对映选择性没有明显的变化. 同时也测试了回收再生的聚合物的比旋光度[α]₃₆₅²⁵ = -1 685.3 (c = 1.0 mg/mL, THF)，它与反应前聚合物的比旋光度[α]₃₆₅²⁵ = -1 739.3 (c = 1.0 mg/mL, THF)相差不大. 将该聚合物在反应前后的¹HNMR 进行对比发现聚合物的化学位移也没有发生改变(图 1，图中的水峰

表 3 回收再生的聚[(S)-3-乙烯-2,2'-二羟基-1,1'-联萘] 的钛配合物诱导的三乙基铝与苯甲醛的不对称加成反应

Table 3 The recycling and the reuse of Titanium-Poly[(S)-3-vinyl-2,2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl] Complexes in The asymmetric addition reaction of triethylaluminium to benzaldehyde^a

Recycling times	Yield/% ^b	ee/% ^c
1	65	84
2	63	81
3	68	81
4	61	79
5	62	80
6	61	81

a. Reactions were carried out with 9 mol % of Poly[(S)-3-vinyl-2,2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl] at 0 °C for 24 h under homogeneous reaction condition using 1.75 mmol Ti (O-*i*-Pr)₄, 3.0 mmol Et₃Al, and 1.25 mmol substrate in 5 mL THF; b. Isolated yield; c. Determined by HPLC using Chiralcel OD-H column (25 cm × 0.46 cm).

为 CDCl_3 中的水峰), 综上可得聚[(S)-3-乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]在反应前后的催化活性并没有发生明显变化, 可以重复回收利用。

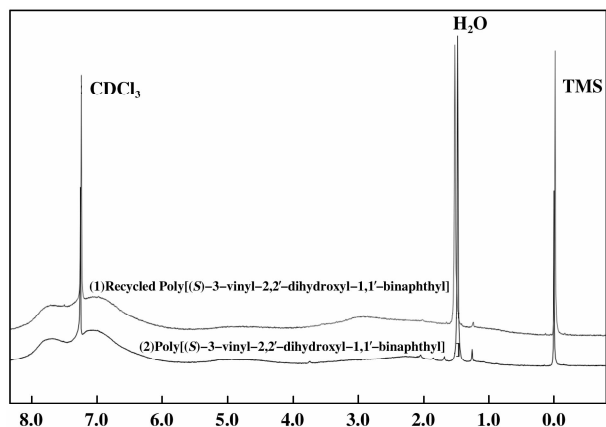


图1 聚[(S)-3-乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]的 ^1H NMR 图谱

Fig. 1 The ^1H NMR spectra of the polymers

(1): The ^1H NMR spectrum of recycled Poly[(S)-3-vinyl-2,2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl] (2): The ^1H NMR spectrum of Poly[(S)-3-vinyl-2,2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl].

3 结论

成功的将手性螺旋聚[(S)-3-乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]与 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-Pr})_4$ 配位形成的配合物作为催化剂应用于三乙基铝对醛的不对称加成反应中, 获得了较好的产率和立体选择性. 同时将聚合物进行了回收重复利用, 发现聚合物的催化活性并没有下降, 综上所述手性螺旋聚合物聚[(S)-3-乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]是一种易于合成, 便于回收利用, 具有较好催化活性的催化剂, 关于它的更加优异的催化性能我们还在研究中.

参考文献:

[1] a. Leadbeater N E, Maria Marco. Preparation of polymer-supported ligands and metal complexes for use in catalysis[J]. *Chem Rev*, 2002, **102**(10): 3217-3274.
b. Li W X, Li C, Liu G Y, *et al.* Advances of enzyme catalyzed asymmetric synthesis system[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(6): 581-594.
c. Wang X E, Miao C X, Wang S F, *et al.* Mn(III) complex bearing non-heme N_4 ligand for the asymmetric epoxidation of olefins[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 204-209.

d. Miao X, Wang L L. New progress of transition metal/Phosphorous ligands catalyzed asymmetric hydrogenation[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 282-293.

e. Zhang X Q, Li Q, Xiao M T, *et al.* Effects of impregnation solvents on asymmetric hydrogenation of ethyl 2-Oxo-4-phenylbutyrate on Pe/Alumina-carbon catalysts[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 234-241.

f. Miao X, Li H F, Pang Z B, *et al.* Chiral diphosphite ligands derived from D-mannitol synthesis and their application in the Rh-catalyzed enantioselective hydrogenation of α -dehydroamino acid esters[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 393-399.

- [2] Fan Qing-Hua, Li Yue-Ming, Albert S C Chan. Recoverable catalysts for asymmetric organic synthesis[J]. *Chem Rev*, 2002, **102**(10): 3385-3466.
- [3] Zhou Ya (周亚), Liu Yan-lin (刘艳玲), Yang li-wen (杨利文), Yang Nian-fa (阳年发). The graft of chiral amine alcohol onto poly(menthyl vinyl ketone) and their asymmetric induction in the Henry reaction(接枝于聚薄荷基丙烯醇的手性氨基醇的合成及其对Henry反应的不对称催化作用的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 493-501.
- [4] Michael Reggeline, Sebastian Doerr, Martin Klussmann. Helically chiral polymers: a class of ligands for asymmetric catalysis[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, **101**(15): 5461.
- [5] Katsuhiko Maeda, Kiyoshi Tanaka, Kazuhide Morino, and Eiji Yashima. Synthesis of optically active helical poly(phenylacetylene)s bearing oligopeptide pendants and their use as polymeric organocatalysts for asymmetric epoxidation[J]. *Macro*, 2007, **40**(19): 6783-6785.
- [6] Takeshi Yamamoto, Michinori Sugimoto. Helical poly(quinoxaline-2,3-diyl)s bearing metal-binding sites as polymer-based chiral ligands for asymmetric catalysis[J]. *Angew Chem*, 2009, **121**(3): 547-550.
- [7] Zhenglin Tang, Hiroki Iida, Hai-Yu Hu, Eiji Yashima. Remarkable enhancement of the enantioselectivity of an organocatalyzed asymmetric Henry reaction assisted by helical poly(phenylacetylene)s bearing cinchona alkaloid pendants via an amide linkage[J]. *ACS Macro Lett*, 2012, **1**: 261-265.
- [8] Muller C A, Timo Hoffart, Michael Holbach, Michael Reggeline. Pyridyl N-Oxide substituted helically chiral poly(methacrylate)s in asymmetric organocatalysis[J]. *Macro*, 2005, **38**(13): 5375-5380.

- [9] Margaret F P Ma, Kangying Li, Zhenghong Zhou, Chuchi Tanga. Corrigendum to new chiral phosphorus catalysts derived from (S)-binaphthol for highly enantioselective reduction of acetophenone by borane[J]. *Tetra: Asy*, 1999, **10**: 3259–3261.
- [10] Waltz K M, Carroll P J, Walsh P J. Solid state structures and solution behavior of titanium(IV) octahydrobinaphtholate complexes. examination of nonlinear behavior in the asymmetric addition of ethyl groups to benzaldehyde[J]. *Organom*, 2004, **23**(1): 127–134.
- [11] Davis T J, Jaime Balsells, Carroll P J, Patrick J. Walsh. Snapshots of titanium BINOLate complexes with diverse solid state structures[J]. *Org Lett*, 2001, **3**(5): 699–702.
- [12] Jaime Balsells, Davis T J, Patrick Carroll, Walsh P J. Insight into the mechanism of the asymmetric addition of alkyl groups to aldehydes catalyzed by titanium-BINOLate species[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(35): 10336–10348.
- [13] Albert S C Chan, Fu-Yao Zhang, Chiu-Wing Yip. Novel asymmetric alkylation of aromatic aldehydes with triethylaluminum catalyzed by titanium. (1,1'-bi-2-naphthol) and titanium. (5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-octahydro-1, 1'-bi-2-naphthol) complexes [J]. *J Am Chem Soc*, 1997, **119**(17): 4080–4081.
- [14] Emilio Fernández-Mateos, Beatriz Maciá, Miguel Yus. Catalytic enantioselective addition of organoaluminum reagents to aldehydes[J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2012, **23**: 789–794.
- [15] Qian Chen, Jun Ou, Guo-Shu Chen. Asymmetric addition of triethylaluminum to aromatic aldehydes catalyzed by titanium-(5, 5'-biquinoline-6, 6'-diol) complexes [J]. *Chirality*, 2014, **26**: 268–271.
- [16] Kallolmay Biswas, Oscar Prieto, Paul J. Goldsmith. Remarkably stable (Me₃Al)₂ · DABCO and stereoselective nickel-catalyzed AlR₃ (R = Me, Et) additions to aldehydes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, **44**(15): 2232–2234.
- [17] Yuan Tian, Qing Chuan Yang, Kin Shing Chan. Asymmetric catalytic carbon-carbon bond formation in a fluorous biphasic system based on perfluoroalkyl-BINOLs[J]. *Tetrahedron*, 2000, **58**(20): 3951–3961.
- [18] Lei Liu, Rui Wang, Yong-Feng Kang. Highly enantioselective phenylacetylene addition to aromatic ketones catalyzed by cinchona alkaloid-aluminum complexes[J]. *J Org Chem*, 2005, **70**(3): 1084–1086.
- [19] Ye-Hui Chen, Jin Zhang, Li-Wen Yang, Nian-Fa Yang. Optically active helical vinyl polymers via helix-sense-selective anionic polymerization of (S)-3-vinyl-2, 2-bis(methoxymethoxy)-1, 1'-binaphthyl [J]. *Polymer*, 2014, **55**: 3666–671.

Asymmetric Addition of Triethylaluminum to Aldehydes Catalyzed by Titanium-Poly[(S)-3-vinyl-2,2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl] Complexes

PENG Dan, ZONG Qiao, YANG Nian-fa, YANG Li-wen

(Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications of Ministry of Education, College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: (S)-3-Vinyl-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthyl were synthesized via Wittig reaction. Poly[(S)-3-vinyl-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthyl] which were obtained by the monomer (S)-3-vinyl-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthyl were radically polymerized using AIBN as initiators. The protecting groups MOM of Poly[(S)-3-vinyl-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthyl] were finally removed by acid treatment to afford Chiral helical polymer poly[(S)-3-vinyl-2,2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl]. Titanium-poly[(S)-3-vinyl-2,2'-dihydroxyl-1,1'-binaphthyl] complexes were used to induce the enantioselective addition of triethylaluminum to aldehydes, giving up to 85 % ee of the products. Moreover, The chiral polymer can be easily recovered and reused without loss of catalytic activity as well as enantioselectivity.

Key words: helical polymer; catalysis; triethylaluminum; asymmetric addition reaction