

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 6/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00102090.0

[43]公开日 2000年8月16日

[11]公开号 CN 1263121A

[22]申请日 2000.3.12 [21]申请号 00102090.0
[71]申请人 吉林大学
地址 130012 吉林省长春市朝阳区前卫路10号
[72]发明人 陈春海 贲腾 刘新才
裘赫 吴忠文 张万金

[74]专利代理机构 吉林大学专利事务所
代理人 刘喜生

权利要求书1页 说明书3页 附图页数0页

[54]发明名称 手性环状预聚物的合成

[57]摘要

本发明属于一种手性环状预聚物的合成技术。通过引入4,4'-二氟二苯甲酮或4,4'-二羧基二苯甲酮取代BN中羟基上的氢得到易于引入的手性基元,将一对对映体转变为两个非对映体。然后合成刚性的全芳结构的手性环状预聚物。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种手性环状预聚物的合成方法，其特征在于：BN 与 4, 4'-二氟二苯甲酮或 4, 4'-二羧基二苯甲酮，摩尔比为 1: 5—40，碳酸钾为成盐剂，加入到有机极性溶剂中，在氮气保护下，加入 30—60ml 甲苯带水回流 4—40 小时，然后减压蒸馏除去溶剂，经分离提纯得到 F-BN-F, HOOC-BN-COOH；经普通硅胶柱分离得到旋光性的手性单体，F-BN-F 或 HOOC-BN-COOH 与双酚类单体的摩尔比 1: 1，碳酸钾为成盐剂，混合加入有机极性溶剂中，在氮气保护下，加热回流 4—40 小时，减压蒸馏除去溶剂，经分离提纯得到手性环状预聚物，产率在 90% 左右。
2. 如权利要求 1 所述的手性环状预聚物的合成方法，其特征在于摩尔比为 1: 10—20，有机极性溶剂为 DMF, DMAC，带水回流时间为 8—12 小时，双酚类化合物为对苯二酚或联苯二酚，双酚 A, 双酚 S, 四甲基联苯二酚。
3. 如权利要求 1 所述的手性环状预聚物的合成方法，其特征在于手性单体溶于丙酮，流动相采用环己烷与丙酮（丙酮含量在 0—10%）分离为右旋手性单体，将流动相改为环己烷与丙酮（丙酮含量为 50—100%），留于柱中的左旋手性单体洗脱。

说明书

手性环状预聚物的合成

本发明属于一种手性环状预聚物的合成技术。

在宏观和微观水平的自然界中，螺旋结构是普遍的现象，而且螺旋结构也是生命的本质特征之一。在分子水平，具有双螺旋结构的核酸和具有 α -螺旋结构的蛋白质是为人们所熟知的重要螺旋结构。人工合成的等规和间规聚丙烯也具有螺旋结构。合成具有螺旋结构的分子，对于生命起源的探索研究，具有十分重要的意义。

合成与表征具有螺旋结构的分子以及对其聚集态的研究，近几年来引起了世界各国科学家的兴趣。Mark Mascall 等人设计合成了由氢键自组装形成双螺旋结构的色胺酸衍生氮杂环状分子。Kyoko Nozaki 等人设计合成了由共价键组成的具有双螺旋结构的环状聚酯。但是他们出色的工作仅限于设计合成具有螺旋结构的分子。最近，程正迪等人报道了合成具有双螺旋结构的晶体，这也代表了设计合成螺旋结构的分子，并研究其聚集态的一个新的方向。

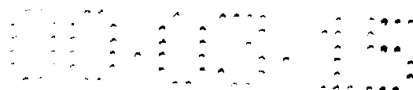
2,2'-二羟基-1,1'-联二萘(以下简称 BN)是一个常用的手性基元，BN 由于其两个羟基氧原子之间的负电斥力，使两个萘环之间有夹角，引起不对称。由于氧原子的负电斥力大，故其手性结构稳定。常应用于合成具有螺旋结构的小分子，环状分子，线性聚合物。但是两个羟基作为活性官能团，相距很近，由于空间立体阻碍，当一个羟基反应后，另一个羟基很难再进行反应，给设计合成带来很大的困难。

为了解决手性基团的引入问题。我们最近采用引入新的活性官能团代替羟基，使其既保持手性基元的稳定，又可以顺利的引入所设计的目标分子中。

我们采用 4, 4'-二氟二苯甲酮或 4, 4'-二羧基二苯甲酮取代 BN 中羟基上的氢。所得到的 BN 衍生物的活性官能团为氟(F-BN-F)或羧基(HOOC-BN-COOH)，由于两个活性官能团相距较远其反应活性大大优于 BN 上两个相互排斥的羟基。而且虽然羟基转变为醚基，但仍保持了两个氧原子之间的斥力，所以手性基元仍然稳定。

而且，我们发现了一个全新的现象。BN 不能通过普通硅胶柱进行柱分离得到旋光性的 BN。而 F-BN-F 和 HOOC-BN-COOH 则可以通过普通硅胶柱进行柱分离，得到旋光性的 (-) F-BN-F， (+) F-BN-F 和旋光性的 (-) HOOC-BN-COOH， (+)HOOC-BN-COOH。这一发现可以简化 BN 的拆分过程，降低旋光性 BN 的成本。通过旋光性 F-BN-F， HOOC-BN-COOH，我们设计合成了全新的手性环状预聚物。

单体合成方法是，BN 与 4, 4'-二氟二苯甲酮或 4, 4'-二羧基二苯甲酮以摩尔比为 1: 5—40 其中 1: 10—20 较好，碳酸钾为成盐剂，混合加入到有机极性溶剂中，例如 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 或 N, N-二甲基乙酰胺 (DMAC)，氮气保护，有机溶剂甲苯 30—60ml 带水回流 4—40 小时，一般 8—12 小时即可。减压蒸馏除去溶剂，经过乙醇抽提除去反应物，得到手性单体。产率为 95%以上。通过普通硅胶色谱柱，分别以环己烷和丙酮为流动相进行分离。得到旋光性的手性单体 F-BN-F， HOOC-BN-COOH。F-BN-F 或 HOOC-BN-COOH 与双酚类单体如对苯二酚，联苯二酚，双酚 A，双酚 S，四甲基联苯二酚等，以摩尔比 1: 1，碳酸钾为成盐剂，混合加入到有机极性溶剂 DMF 或 DMAC 进行反应，氮气保护，加热



回流，有机溶剂甲苯 30—60ml 带水回流 4—40 小时一般 8—12 小时即可。减压蒸馏除去溶剂，经过丙酮抽提除去反应物，得到手性环状预聚物。产率为 90%左右。

实施例一

将 28.63 克(0.1mol) BN 与 436 克(2mol) 4, 4'-二氟二苯甲酮混合加入到装有 1000ml DMF 的三颈瓶中，氮气保护，搅拌加热回流，用 40ml 甲苯带水回流 6 小时。减压蒸馏除去溶剂，得到白色粗产物，经过分离提纯得到纯 F-BN-F，产物为黄色粉末。产率为 95%。

实施例二

方法如实施例一，将 4, 4'-二氟二苯甲酮投料量改为 218 克 (1mol)。分离提纯得到纯 F-BN-F，产物为黄色粉末。产率为 96%。

实施例三

方法如实施例一，将 DMF 换为 DMAC，也可以得到 F-BN-F。产率为 98%。

实施例四

方法如实施例一，将反应时间延长到 12 小时，也可以得到 F-BN-F。产率为 97%。

实施例五

方法如实施例一，将 4, 4'-二氟二苯甲酮换为 135 克 (0.5mol) 4, 4'-二羧基二苯甲酮，可以得到 HOOC-BN-COOH。产率为 96%。

实施例六

方法如实施例五，将 DMF 换为 DMAC，也可以得到 HOOC-BN-COOH。产率为 95.5%。

实施例七

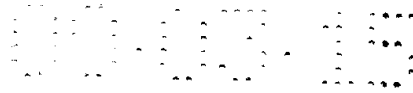
方法如实施例五，将反应时间延长到 8 小时，也可以得到 HOOC-BN-COOH。产率为 95%。

实施例八

于直径 0.05 米，长 0.5 米的玻璃空心柱中填充普通硅胶作为固定相。将 1g F-BN-F 溶于 2ml 的丙酮中，流动相采用环己烷与丙酮（丙酮含量在 10%）进行分离。收集得到旋光为右旋的 F-BN-F。将流动相改为环己烷与丙酮（丙酮含量在 90%）留于柱中的 F-BN-F 洗脱。得到旋光为左旋的 F-BN-F。

实施例九

实施方法如实施例八，将 1 克 HOOC-BN-COOH 溶于 2ml 的丙酮中，得到旋光性的 HOOC-BN-COOH。



实施例十

将 3.41 克(0.005mol)F-BN-F, 0.55 克(0.005mol)的对苯二酚溶于 100mlDMF 中, 缓慢滴加到装有 400mlDMF 和 2 克碳酸钾的三颈瓶中。搅拌加热, 用 50ml 甲苯带水回流, 氮气保护反应 6 小时。反应完成以后, 用减压蒸馏除去溶剂, 经过分离提纯后, 获得手性全芳刚性环状预聚物。纯品为白色粉末。产率为 90%。

实施例十一

方法如实施例十, 将反应物投料量均扩大十倍, 也可以得到手性环状预聚物。产率为 91%。

实施例十二

方法如实施例十, 加入 5 克碳酸钾, 也可以得到手性环状预聚物。产率为 90.5%。

实施例十三

方法如实施例十, 溶剂改为 DMAC, 也可以得到手性环状预聚物。产率为 89%。

实施例十四

方法如实施例十, 延长反应时间为 24 小时, 也可以得到手性环状预聚物。产率为 91%。

实施例十五

方法如实施例十, 将 F-BN-F 替换为 3.67 克(0.005mol)HOOC-BN-COOH。分离提纯, 得手性全芳刚性环状预聚物。纯品为白色粉末。产率为 90%。

实施例十六

方法如实施例十五, 将反应投料量扩大十倍, 溶于 1000mlDMF, 也可以得到手性环状预聚物。产率为 89%。

实施例十七

方法如实施例十, 将对苯二酚替换为 1.25 克(0.005mol)的 4,4'-二羟基二苯砜(双酚 S)。分离提纯, 得手性全芳刚性环状预聚物。纯品为白色粉末。产率为 90%。

实施例十八

方法如实施例十五, 对苯二酚替换为 1.25 克(0.005mol)的双酚 S。得手性全芳刚性环状预聚物。纯品为白色粉末。产率为 91%。

实施例十九

方法如实施例十五, 延长反应时间为 24 小时, 也可以得到手性环状预聚物。产率为 92%。