



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1902264 B

(45) 授权公告日 2012.07.04

(21) 申请号 200480039494.9

(22) 申请日 2004.11.23

(30) 优先权数据

0313752 2003.11.24 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.06.30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2004/002988 2004.11.23

(87) PCT申请的公布数据

W02005/052031 FR 2005.06.09

(73) 专利权人 罗狄亚英国有限公司

地址 英国沃特福德

专利权人 国家科学研究中心

(72) 发明人 A-M·卡米纳德 J-P·马约尔

L·格里夫 C·特林

P·梅迪弗埃尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 龙传红

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2964549, 1960.12.13, 说明书第2栏第4段至第16栏最后1段, 实施例1-24, 表X、XI、XII、XIII.

US 3925245, 1975.12.09, 说明书第8栏第4段至第12栏第1段实施例2-6、9-13、15、17-19, 表1-2.

US 3629124, 1971.12.21, 说明书第1栏第2段至第4栏倒数第1段.

审查员 朱莹

权利要求书 7 页 说明书 43 页

(54) 发明名称

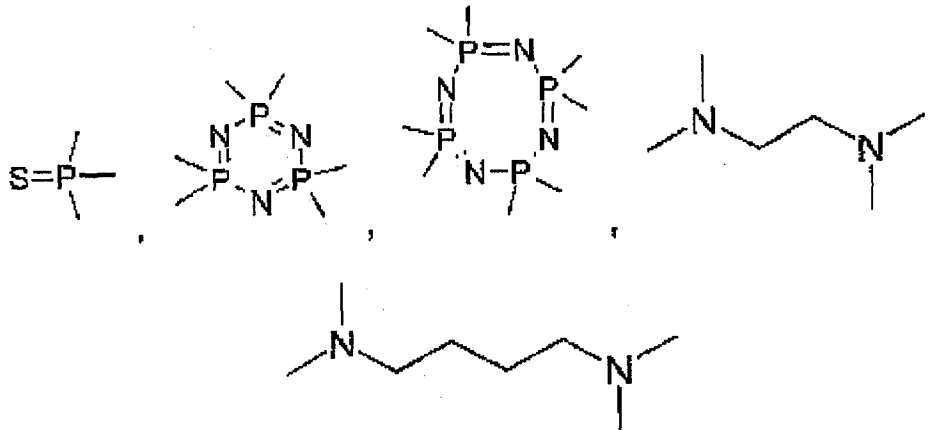
具有二磷酸末端的新颖树枝状聚合物, 它们的衍生物, 制备它们的方法, 以及它们的用途

(57) 摘要

本发明涉及具有二磷酸末端的新颖树枝状聚合物, 它们的衍生物, 制备它们的方法, 以及它们的用途。

1. n 代的树枝状聚合物, 包括:

-m 价的中心核 §, 其中该中心核 § 选自以下基团:



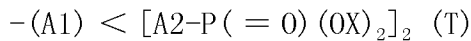
;

- 围绕着该核支化的任选代链;

- 位于任选存在的每个代链的末端的, 或位于没有连接到代链的该核周围的每个键的末端的中间链; 和

- 在每个中间链末端的端基,

特征在于所述端基由以下通式表示:



其中

-A1 < 表示基团 -CR < 或 - 杂原子 < ;

基团 A2, 其相同或不同, 相互独立地各自表示单键或具有 1 到 6 个链成员的直链或支化链, 所述链成员中的每一个任选地选自杂原子, 每个链成员任选地由一个或多个选自以下基团的取代基取代: - 烷基, - 卤原子, -NO₂, -NRR', -CN, -CF₃, -OH, -O 烷基, - 芳基, - 芳烷基;

R 和 R', 相同或不同, 各自独立地表示氢原子或基团 - 烷基, - 芳基或 - 芳烷基;

X 表示基团 - 烷基, - 芳基, -H 或 M⁺, 其中 M⁺ 是金属原子或铵盐的阳离子,

m 表示大于或等于 1 的整数;

n 表示大于 0 到 12 的整数;

< 表示位于 A1 上的两个键。

2. 根据权利要求 1 的树枝状聚合物, 其具有 DAB、PAMAM 或 PMMH 型结构。

3. 根据权利要求 1 或 2 的树枝状聚合物, 其中 A1 表示基团 -CH < 或 -N <。

4. 根据权利要求 1 或 2 的树枝状聚合物, 其中 A2 表示 -Me-。

5. 根据权利要求 1 或 2 的树枝状聚合物, 其中该中心核 § 具有通式:



6. 根据权利要求 1 或 2 的树枝状聚合物,其中 m 表示 1 到 8 的整数。
7. 根据权利要求 1 或 2 的树枝状聚合物,其中 m 选自 3、4 和 6。
8. 根据权利要求 1 或 2 的树枝状聚合物,其中 n 是大于 0 到 3 的整数。
9. 根据权利要求 1 或 2 的树枝状聚合物,其中该代链选自具有 1 到 12 个链成员并任选地含有一个或多个双或三键的任何直链或支化烃链,所述链成员中的每一个任选地选自杂原子,基团芳基、杂芳基、 $>C=O$ 、 $>C=NR$,每个链成员任选地由一个或多个选自以下基团的取代基取代: -烷基、-卤原子、 $-NO_2$ 、 $-NRR'$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-OH$ 、-O 烷基、-芳基、-芳烷基,

其中

R 和 R', 相同或不同,相互独立地各自表示氢原子或基团 -烷基、-芳基或 -芳烷基。

10. 根据权利要求 1 或 2 的树枝状聚合物,其中该代链,相同或不同,由以下通式表示:
 $-A-B-C(D) = N-N(E) - (P(=G)) < (C1)$

其中:

A 表示氧、硫或磷原子或基团 $-NR-$;

B 表示基团 -芳基-、-杂芳基-、-烷基-,它们各自任选地由卤原子或基团 $-NO_2$ 、 $-NRR'$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-OH$ 、-烷基、-芳基或 -芳烷基取代;

C 表示碳原子,

D 和 E,相同或不同,相互独立地各自表示氢原子,基团 -烷基、-O 烷基、-芳基、-芳烷基,它们各自任选地由卤原子或基团 $-NO_2$ 、 $-NRR'$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-OH$ 、-烷基、-芳基、-芳烷基取代;其中 R 和 R', 相同或不同,相互独立地各自表示氢原子或基团 -烷基、-芳基或 -芳烷基;

G 表示硫、氧、氮、硒或碲原子或基团 $=NR$;

N 表示氮原子;

P 表示磷原子。

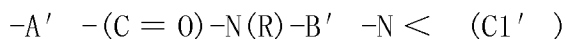
11. 根据权利要求 10 的树枝状聚合物,其中在通式 C1 中 A 表示氧原子。
12. 根据权利要求 10 或 11 的树枝状聚合物,其中 B 表示任选被卤原子或基团 $-NO_2$ 、 $-NRR'$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-OH$ 、-烷基、-芳基或 -芳烷基取代的苯基,其中 R、R' 具有权利要求 10 的定义。

13. 根据权利要求 10 或 11 的树枝状聚合物,其中 G 表示氧原子。

14. 根据权利要求 10 或 11 的树枝状聚合物,其中 E 表示基团 -烷基。

15. 根据权利要求 10 或 11 的树枝状聚合物,其中 G 表示硫原子。

16. 根据权利要求 1 的树枝状聚合物,其中该代链由以下通式表示:



其中

A' 和 B' 相互独立地各自表示基团 - 烷基 -、- 链烯基 - 或 - 炔基 -，它们各自任选地由一个或多个选自 - 烷基、- 卤原子、-NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-O 烷基、- 芳基、- 芳烷基的取代基取代；

R、R' 具有权利要求 1 中给出的含义。

17. 根据权利要求 16 的树枝状聚合物，其中 A' 和 B' 相互独立地各自表示基团 - 烷基 -。

18. 根据权利要求 1 的树枝状聚合物，其中该代链由以下通式表示：



其中

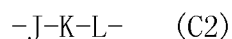
A'' 表示基团 - 烷基 -、- 链烯基 - 或 - 炔基 -，它们各自任选地由一个或多个选自 - 烷基、- 卤原子、-NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-O 烷基、- 芳基、- 芳烷基的取代基取代；其中 R 和 R' 具有权利要求 1 中给出的含义。

19. 根据权利要求 18 的树枝状聚合物，其中 A'' 表示任选被选自 - 烷基、- 卤素、-NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-O 烷基、- 芳基、- 芳烷基的一个或多个取代基取代的基团 - 烷基 -，其中 R、R' 具有权利要求 1 的定义。

20. 根据权利要求 1 的树枝状聚合物，其中该中间链选自具有 1 到 12 个链成员并任选地含有一个或多个双或三键的任何直链或支化烃链，所述链成员中的每一个任选地选自杂原子，基团芳基、杂芳基、> C = O、> C = NR，每个链成员任选地由一个或多个选自以下基团的取代基取代：- 烷基、- 卤原子、-NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-O 烷基、- 芳基、- 芳烷基，

其中 R 和 R' 具有权利要求 1 中给出的含义。

21. 根据权利要求 1 的树枝状聚合物，其中该中间链由以下通式表示：



其中

J 表示氧原子、硫原子或基团 -NR-；

K 表示基团 - 芳基 -、- 杂芳基 - 或 - 烷基 -，它们各自任选地由卤原子或基团 -NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、- 烷基、- 芳基或 - 芳烷基取代；

L 表示具有 1 到 6 个链成员并任选地含有一个或多个双或三键的直链或支化烃链，所述链成员中的每一个任选地是杂原子，每个链成员任选地由一种或多种选自以下基团的取代基取代：- 烷基、- 卤原子、-NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-O 烷基、- 芳基、- 芳烷基，

其中 R 和 R' 具有权利要求 1 中给出的含义。

22. 根据权利要求 21 的树枝状聚合物，其中 J 表示氧原子。

23. 根据权利要求 21 或者权利要求 22 的树枝状聚合物，其中 K 表示任选被卤原子、或基团 -NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、- 烷基、- 芳基或 - 芳烷基取代的 - 苯基 - 基团。

24. 根据权利要求 21 或 22 的树枝状聚合物，其中 L 表示基团 -Alk- 或基团 -C(D) = N-N(E)-(Alk)_a-，

其中 a 表示 0 或 1；

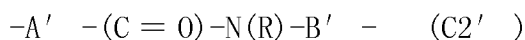
C 表示碳原子；

D 和 E 相同或不同，独立地表示氢原子、- 烷基、-O 烷基、- 芳基、- 芳烷基，这些基团中

的每一个任选地由选自 -烷基、-卤素、-NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-O 烷基、-芳基、-芳烷基的一个或多个取代基取代,其中 R 和 R' 具有权利要求 1 中给出的含义;

A1k 表示烷基。

25. 根据权利要求 1 的树枝状聚合物,其中该中间链由以下通式表示:



其中 A'、B'、R 具有在权利要求 16 中限定的定义。

26. 根据权利要求 1 的树枝状聚合物,其中该中间链由以下通式表示:

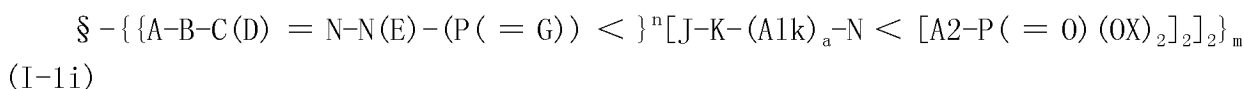


其中 A'' 具有在权利要求 18 中限定的定义。

27. 根据权利要求 1 的树枝状聚合物,其中 M 选自钠和钾原子。

28. 根据权利要求 1 的树枝状聚合物,其中该代链是相同的。

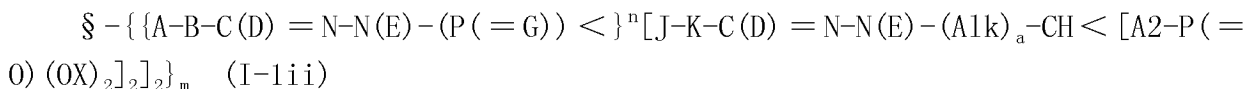
29. 根据权利要求 1 的树枝状聚合物,其由以下通式 (I-1i) 表示:



其中:

A、B、C、D、E、G、N 和 P 具有在权利要求 10 中限定的定义;J 和 K 具有在权利要求 21 中限定的定义;§、X、A2、m、n 具有在权利要求 1 中限定的定义,{}ⁿ 表示所述树枝状聚合物的 n 代链的支化结构,A1k 表示烷基并且 a 表示 0 或 1。

30. 根据权利要求 1 的树枝状聚合物,其由以下通式 (I-1ii) 表示:



其中:

A、B、C、D、E、G、N 和 P 具有在权利要求 10 中限定的定义;J 和 K 具有在权利要求 21 中限定的定义;§、X、A2、m、n 具有在权利要求 1 中限定的定义,{}ⁿ 表示所述树枝状聚合物的 n 代链的支化结构,A1k 表示烷基并且 a 表示 0 或 1。

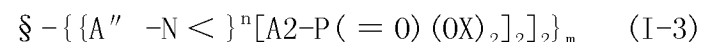
31. 根据权利要求 1 的树枝状聚合物,其由以下通式 (I-2) 表示:



其中:

A' 和 B' 具有在权利要求 16 中限定的定义;C、N 和 P 具有在权利要求 10 中限定的定义;§、X、A2、m、n、R 具有权利要求 1 中限定的定义和 {}ⁿ 表示所述树枝状聚合物 n 代链的支化结构。

32. 根据权利要求 1 的树枝状聚合物,其由以下通式 (I-3) 表示:



其中:

A'' 具有在权利要求 18 中限定的定义;N 和 P 具有在权利要求 10 中限定的定义;§、X、A2、m、n 具有在权利要求 1 中限定的定义和 {}ⁿ 表示所述树枝状聚合物 n 代链的支化结构。

33. 根据权利要求 1-32 中任一项的树枝状聚合物的制备方法,包括:

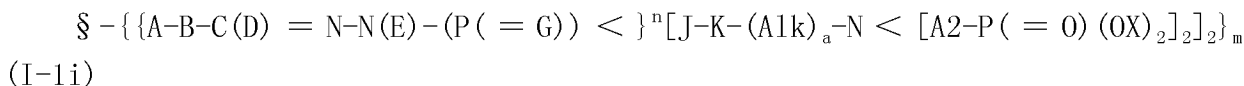
(i) 使具有末端官能团 -CHO、-CH=NR、-NH₂ 或 -P(=G)Cl₂ 的相应树枝状聚合物与具有一或两个 -PO₃X₂ 官能度的相应化合物反应;

(ii) 当 X 表示 -H 时, 接下来进行包括将 (i) 中获得的具有 $-PO_3Me_2$ 末端的树枝状聚合物转化成具有 $-A1 < [A2-P(=O)(OH)_2]_2$ 末端的相应树枝状聚合物的步骤,

(iii) 当 X 表示 M^+ 时, 接下来进行包括将 (ii) 中获得的具有 $-A1 < [A2-P(=O)(OH)_2]_2$ 末端的树枝状聚合物转化成具有 $-A1 < [A2-P(=O)(OM)_2]_2$ 末端的相应树枝状聚合物的盐的步骤;

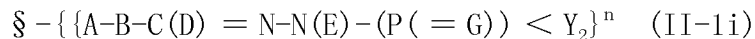
其中, R、X、A1、A2、M 具有在权利要求 1 中限定的定义; G 具有在权利要求 15 中限定的定义。

34. 根据权利要求 33 的树枝状聚合物的制备方法, 其中, 当树枝状聚合物由通式 (I-1i) 表示时,



其中 A、B、C、D、E、G、N 和 P 具有在权利要求 10 中限定的定义; J 和 K 具有在权利要求 21 中限定的定义; \S 、A2、X、m、n、< 具有权利要求 1 中限定的定义, Alk 表示烷基并且 a 表示 0 或 1;

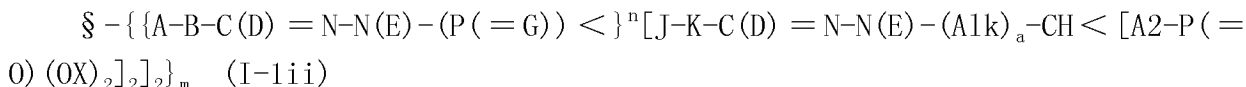
步骤 (i) 包括使以下通式 (II-1i) 的相同 n 代的相应树枝状聚合物



其中 Y 表示 -Cl, 与通式 $H-J-K-(Alk)_a-N < [A2-P(=O)(OX)_2]_2$ (III) 的化合物反应。

35. 根据权利要求 34 的方法, 其中该反应在 -80°C 到 100°C 的温度下, 在有机或无机碱的存在下, 于极性非质子溶剂中以溶液方式进行。

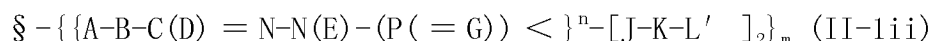
36. 根据权利要求 33 的方法, 其中, 当树枝状聚合物由通式 (I-1ii) 表示时



其中:

A、B、C、D、E、G、N 和 P 具有在权利要求 10 中限定的定义; J 和 K 具有在权利要求 21 中限定的定义; \S 、X、A2、m、n 具有权利要求 1 中限定的定义, Alk 表示烷基并且 a 表示 0 或 1,

步骤 (i) 包括使通式 (II-1ii) 的相应树枝状聚合物



其中 L' 表示基团 -CHO;

在通式 $H_3C-NH-NH_2$ (VII) 的化合物存在下,

与通式 $(Alk')_a-CH-[A2-P(=O)(OX)_2]$ (VI) 的化合物反应, 其中对应于以上通式 (I-1ii) 中限定的 Alk 的 Alk' 表示基团链烯基, 和 X 具有在权利要求 1 中限定的定义。

37. 根据权利要求 36 的方法, 其中该反应在极性非质子溶剂介质中, 于 -80°C 到 100°C 的温度下通过将化合物 (VI) 和 (VII) 添加到树枝状聚合物 (II-1ii) 中进行。

38. 根据权利要求 33 到 37 中任一项的树枝状聚合物的制备方法, 其中步骤 (ii) 通过如下进行:

- 在卤化三甲基硅烷的作用下,
- 接着在无水 MeOH 的作用下, 后者添加到该反应混合物中。

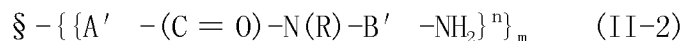
39. 根据权利要求 38 的制备方法, 其中步骤 (ii) 在极性非质子有机溶剂中通过添加该

卤化三甲基硅烷同时保持该反应混合物在 -80°C 到 50°C 的温度下进行。

40. 根据权利要求 33 到 37 中任一项的树枝状聚合物的制备方法,其中在步骤 (iii) 中,根据权利要求 1-34 任一项的其中 X 表示 M^+ 的化合物从根据权利要求 1-33 任一项的具有其中 X 表示 $-\text{H}$ 的化合物开始来获得。

41. 根据权利要求 40 的树枝状聚合物的制备方法,其中步骤 (iii) 以溶液方式,在选自 THF、氯仿、二氯甲烷、DMF、乙腈、醇、水的溶剂中,在选自氢氧化钠、氢氧化锂或氢氧化钾的碱存在下进行。

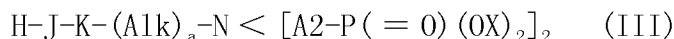
42. 根据权利要求 33 的树枝状聚合物的制备方法,其中当 $-A1 <$ 是 $-N <$ 时,步骤 (i) 包括使以下通式 (II-2) 或 (II-3) 的相同 n 代的相应树枝状聚合物



或

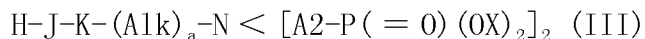


与化合物 (III) 反应:



其中 A' 、 B' 具有在权利要求 16 中限定的定义; A'' 具有在权利要求 18 中限定的定义; C 、 N 和 P 具有在权利要求 10 中限定的定义; \S 、 X 、 m 、 n 、 $<$ 具有在权利要求 1 中限定的定义; J 、 K 具有在权利要求 21 中限定的定义; Alk 表示烷基、 a 表示 0 或 1;并且 $A2$ 具有在权利要求 1 中限定的含义。

43. 通式 (III) 的化合物:



其中

X 表示基团 - 烷基, - 芳基, H 或 M^+ , 其中 M^+ 是金属原子或铵盐的阳离子;

J 表示氧原子;

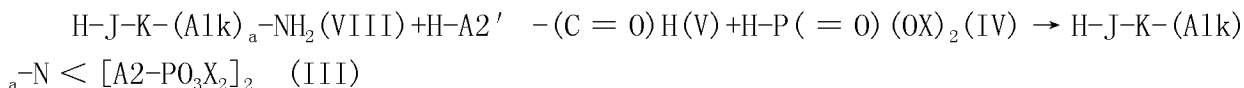
K 表示基团 - 苯基 -;

基团 $A2$, 其相同或不同, 相互独立地各自表示单键或具有 1 到 6 个链成员的直链或支化烃链, 所述链成员中的每一个任选地选自杂原子, 每个链成员任选地由一种或多种选自以下基团的取代基取代: - 烷基、- 卤原子、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NRR}'$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}$ 烷基、- 芳基、- 芳烷基; 其中 R 和 R' , 相同或不同, 相互独立地各自表示氢原子或基团 - 烷基、- 芳基或 - 芳烷基;

$-\text{Alk}-$ 表示烷基 -;

a 表示 0 或 1。

44. 根据权利要求 43 的通式 (III) 的化合物的制备方法, 包括以下步骤:



其中, 在通式 (V) 中, $-\text{A2}' -$ 是具有在权利要求 43 中 $A2$ 的定义的基团。

45. 根据权利要求 44 的方法, 其中该步骤在 -5 到 25°C 的温度下通过添加化合物 (VIII) 和 (IV), 以及化合物 (V) 来进行。

46. 根据权利要求 1 到 32 中任一项的树枝状聚合物用于处理或与表面接触的用途。

47. 根据权利要求 46 的用途, 其中所述表面是金属、或基于氧化物的表面。

48. 根据权利要求 47 的用途,其中所述氧化物是氧化硅。
49. 根据权利要求 46 到 48 任一项的用途,根据该用途,所述树枝状聚合物作为添加剂用于将要与所述表面接触或处理所述表面的组合物。
50. 根据权利要求 46 到 48 中任一项的用途,根据该用途,所述树枝状聚合物用作防腐剂、润滑剂、防垢剂或阻燃剂。

具有二磷酸末端的新颖树枝状聚合物, 它们的衍生物, 制备它们的方法, 以及它们的用途

[0001] 树枝状聚合物是由围绕着中心多官能化核依照支化方法结合的单体组成的大分子。

[0002] 树枝状聚合物(也称作“级联分子”)是具有明确结构的高度支化的官能化聚合物。因为这些大分子基于重复单元的结合,所以事实上它们是聚合物。然而,在于树枝状聚合物具有归因于它们支化结构的它们自己的性能,它们实质上又不同于常规聚合物。树枝状聚合物的分子量和形式能精确地控制,并且所有的官能团都位于支链的端部,从而形成表面,这使得它们容易接近。

[0003] 树枝状聚合物通过重复反应序列逐步构建形成,从而使每一重复单元和末端官能团倍增。每一反应序列形成所谓的“新一代”。该树枝状结构通过重复反应序列来获得,使得在每个反应周期结束时获得新一代的和增加数目的相同支链。在几代之后,该树枝状聚合物通常呈现出球状形状,它是高度支化的并且由于在周边处存在大量末端官能团而又是多官能化。

[0004] 此类聚合物已特别描述在 Launay 等人的 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, 33, 15/16, 1589-1592, 或 Launay 等人的 *Journal of Organometallic Chemistry*, 1997, 529, 51-58 中。

[0005] 对表面的处理(例如为了保护它们)涉及粘附现象,这通常需要在该表面和/或保护剂上存在氢键供体和受体基团。因此,希望提供具有较高氢键容量的试剂作为表面处理剂。

[0006] 由于树枝状聚合物的结构,它们显示出高密度的末端密度并因此在它们的周边处显示出高官能化密度。因此,已设想制备可形成有氢键的官能化树枝状聚合物以将它们用作表面处理剂。

[0007] 磷酸官能团或相应的甲基酯官能团以及它们相应的双官能团对于氢键的形成来说是尤其有利的。因此,希望制备具有二磷酸官能化末端,或它们的衍生物的树枝状聚合物。

[0008] 具有各种含磷官能团(磷,次磷酸酯,磷酸酯,磷酸酯,正磷,螺正磷)的树枝状聚合物已特别描述在上面所提及的文章或法国专利申请 FR 95 06281 中。

[0009] 然而,未描述过具有游离二磷酸末端,或任选地相应的盐或酯形式的末端的树枝状聚合物。事实上,迄今在树枝状聚合物上制备此类官能度还是不可能的。更确切地说,不可能制备具有二磷酸官能团的树枝状聚合物。而现在,由相应的甲基酯开始已使得其成为可能。

[0010] 本发明人现已发现这样的反应,其可在树枝状聚合物上获得那类二酯或二磷酸型末端官能度。

[0011] 根据第一个目的,本发明因此涉及在每个支链末端具有两个末端官能团 $\text{PO}(\text{OX})_2$ 或 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 或相应的盐的树枝状聚合物,其中 X 代表基团 - 烷基或 - 芳基。

[0012] 根据第二目的,本发明还涉及此类树枝状聚合物的制备方法。

[0013] 根据另一种目的,本发明还涉及根据本发明的树枝状聚合物在表面处理中的用途。

[0014] 本发明因此涉及 n 代的树枝状聚合物,其包括:

[0015] -m 价的中心核 § ;

[0016] - 围绕着该核支化的任选代链;

[0017] - 位于可能存在的每个代链的末端的或当视需要而定位于该核周围的每个键的末端的中间链;和

[0018] - 在每个中间链末端的端基,特征在于所述端基由以下通式表示:

[0019] $-(A1) < [A2-P(=O)(OX)_2]_2(T)$

[0020] 其中

[0021] -A1 < 表示基团 -CR < 或 - 杂原子 < ;

[0022] 基团 A2,其可以相同或不同,相互独立地各自表示单键或具有 1 到 6 个链成员的直链或支化烃链,所述链成员中的每一个有可能任选地选自杂原子,优选氮,每个链成员有可能任选地由一个或多个选自以下基团的取代基取代:- 烷基,-Hal,-NO₂,-NRR',-CN,-CF₃, -OH,-O 烷基,- 芳基,- 芳烷基;

[0023] X 表示基团 - 烷基,- 芳基,-H 或 M⁺,其中 M⁺ 是阳离子,

[0024] m 表示大于或等于 1 的整数;

[0025] n 表示 0 到 12 的整数;

[0026] < 表示位于 A1 上的两个键。

[0027] 大多数情况下,本发明的树枝状聚合物包括由端基封端的中间链:

[0028] - 该中间链位于可能存在的每个代链的末端;或

[0029] - 位于该没有连接到代链的核周围的每个键的末端。

[0030] 本发明的树枝状聚合物因此通常包括 m 个连接到该中心核 § 的臂,这些臂各自是:

[0031] - (1) 型臂,也就是由通式 (T) 的端基封端的中间链构成的臂;或

[0032] - (2) 型臂,也就是由一个或多个代链构成的臂,该代链在其端部包括由通式 (T) 的端基封端的中间链。

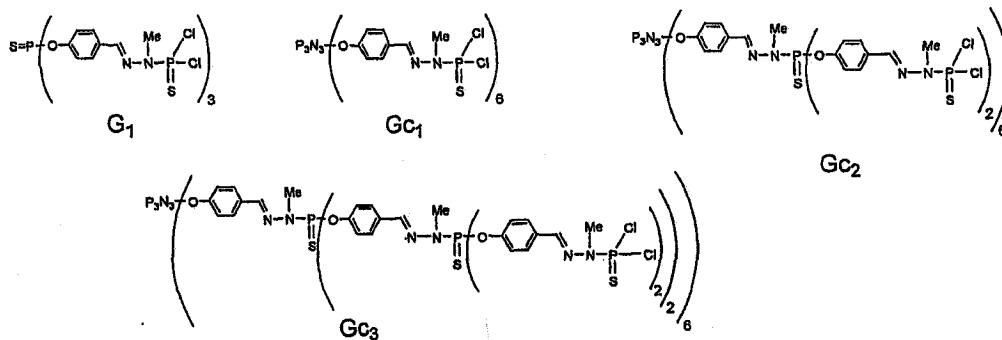
[0033] 根据一个特定实施方案,该树枝状聚合物仅包括连接到该中心核 § 的 (1) 型臂。

[0034] 根据另一种实施方案,该树枝状聚合物仅包括连接到该中心核 § 的 (2) 型臂。

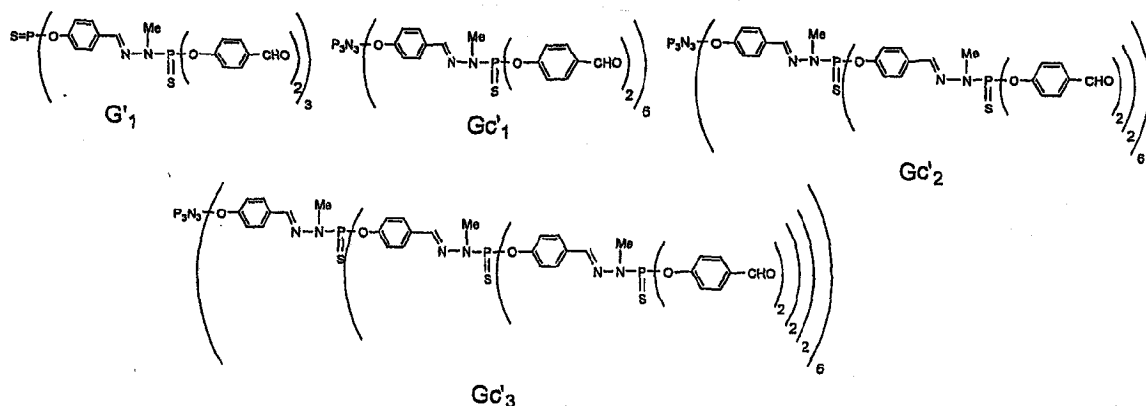
[0035] 根据本发明的树枝状聚合物优选对应于该端基 $-(A1) < [A2-P(=O)(OX)_2]_2$ 已接枝到其表面的商购树枝状聚合物。

[0036] 根据本发明,所述商购树枝状聚合物特别是选自:具有末端官能团 -NH₂, -OH 或 -COOH 的 DAB-AM, PAMAM (尤其是 **Starburst**[®]) 型树枝状聚合物;PMMH 型树枝状聚合物,如环三膦腈 -PMMH 或硫代磷酰 -PMMH;或者另外选自含磷的树枝状聚合物如:

[0037]



[0038]



[0039] 以及后续代的树枝状聚合物。

[0040] 所有那些树枝状聚合物由 Aldrich 销售。

[0041] A1 优选表示基团 $-CH <$ 或 $-N <$ 。[0042] 该基团 $-P(=O)(OX)_2$ 优选在偕位。

[0043] X 优选表示基团 - 烷基 ; 如 - 甲基。

[0044] A2 优选表示 $-Me-$ 。

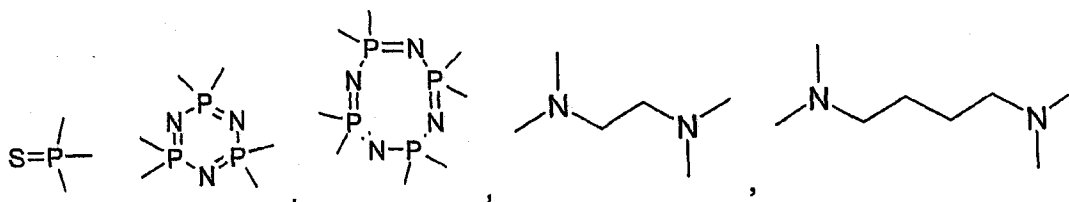
[0045] 该中心核 § 由至少一个 m 价的原子构成。

[0046] 该中心核 § 能选自具体化合价 m 大于或等于的 1 的任何原子或基团。§ 优选含有至少一个杂原子。

[0047] M^+ 是原子 (例如金属原子) 的阳离子, 或衍生自能够以阳离子形式稳定存在的任何基团的阳离子。所述阳离子特别是选自含氮碱的盐, 特别是铵盐, 独自地或以混合物存在, 尤其是与阳离子表面活性剂的混合物存在。[0048] M^+ 优选表示元素周期表第 IA, IIA, IIB 或 IIIA 族元素的阳离子; M 优选选自钠, 钾, 钙, 钡, 锌, 镁, 锂和铝原子, 更优选选自钠, 锂和钾。[0049] 根据另一个优选方面, M^+ 表示含氮碱的阳离子, 如 $HNEt_3^+$ 。

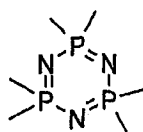
[0050] 该核 § 优选选自以下基团:

[0051]



[0052] 该中心核 § 优选具有通式：

[0053]



[0054] m 表示 1 到 8, 更优选 3 到 8, 更尤其是 3、4 或 6 的整数；

[0055] n 表示该树枝状聚合物的代数；它表示 0 到 12；优选 0 到 3 的整数；

[0056] 该代链选自具有 1 到 12 个链成员并任选地含有一个或多个双或三键的任何直链或支化烃链, 所述链成员中的每一个有可能任选地选自杂原子, 基团芳基、杂芳基、> C = O、> C = NR；每个链成员有可能任选地由一个或多个选自以下基团的取代基取代：-烷基、-Hal、-NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-O 烷基、-芳基、-芳烷基，

[0057] 其中

[0058] R 和 R'，可以相同或不同, 相互独立地各自表示氢原子或基团 -烷基、-芳基、-芳烷基；

[0059] 该代链, 可以相同或不同, 优选由以下通式表示：

[0060] -A-B-C(D) = N-N(E)-(P(=G)) < (C1)

[0061] 其中：

[0062] A 表示氧原子、硫原子、磷原子或基团 -NR-；

[0063] B 表示基团 -芳基-、-杂芳基-、-烷基-，这些基团中的每一个有可能由卤原子或基团 -NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-烷基、-芳基、-芳烷基取代；

[0064] C 表示碳原子，

[0065] D 和 E, 可以相同或不同, 相互独立地各自表示氢原子, 基团 -烷基、-O 烷基、-芳基、-芳烷基, 这些基团中的每一个有可能任选地由卤原子或基团 -NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-烷基、-芳基、-芳烷基取代；

[0066] G 表示硫、氧、氮、硫、硒或碲原子或基团 = NR；

[0067] N 表示氮原子；

[0068] P 表示磷原子。

[0069] 在上面的通式 (C1) 中, A 优选表示氧原子。

[0070] 在上面的通式 (C1) 中, B 优选表示任选由卤原子或基团 -NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-烷基、-芳基、-芳烷基取代的苯环；更优选, B 表示未取代的苯环。

[0071] 在上述通式 (C1) 中, D 优选表示氢原子。

[0072] 在上述通式 (C1) 中, E 优选表示基团 -烷基。

[0073] 在上面的通式 (C1) 中, G 优选表示硫原子。

[0074] 根据另一个优选方面, 该代链由以下通式表示：

[0075] -A'-(C=O)-N(R)-B'-N < (C1')

[0076] 其中

[0077] A' 和 B' 相互独立地各自表示基团 -烷基、-链烯基、-炔基, 它们各自任选地由一个或多个选自 -烷基、-Hal、-NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-O 烷基、-芳基、-芳烷基的取

代基取代；

[0078] R、R' 具有在上文中限定的定义。

[0079] A' 优选表示 - 烷基 -, 更优选 - 乙基。B' 优选表示 - 烷基 -, 更优选 - 乙基。

[0080] R 优选表示氢原子。

[0081] 根据另一个优选方面, 该代链由以下通式表示：

[0082] $-A'' -N < (C1'')$

[0083] 其中

[0084] A'' 表示基团 - 烷基、- 链烯基、- 炔基, 它们各自任选地由一个或多个选自 - 烷基、-Hal、-NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-O 烷基、- 芳基、- 芳烷基的取代基取代；其中 RR' 具有在上文中限定的定义。

[0085] A'' 优选表示 - 烷基 -, 更优选 - 丙基 -。

[0086] 根据另一个优选方面, 1 代的根据本发明的树枝状聚合物不包括代链。具体来说, 当代链由通式 (C1') 或 (C1'') 来表示时, 相应的 1 代的树枝状聚合物不包括代链。

[0087] 该中间链选自具有 1 到 12 个链成员并任选地含有一个或多个双或三键的任何直链或支化烃链, 所述链成员中的每一个有可能任选地选自杂原子, 基团芳基、杂芳基、>C=O、>C=NR；每个链成员有可能任选地由一个或多个选自以下基团的取代基取代：- 烷基、-Hal、-NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-O 烷基、- 芳基、- 芳烷基, 其中 R 和 R' 具有在上文中限定的定义。

[0088] 该中间链优选在它们的端部具有单键。

[0089] 该中间链, 可以相同或不同, 优选由以下通式表示：

[0090] $-J-K-L$ (C2)

[0091] 其中

[0092] J 表示氧原子、硫原子或基团 -NR-；

[0093] K 表示基团 - 芳基 -、- 杂芳基 -、- 烷基 -, 这些基团中的每一个有可能由卤原子或基团 -NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、- 烷基、- 芳基、- 芳烷基取代；

[0094] L 表示具有 1 到 6 个链成员并任选地含有一个或多个双或三键的直链或支化烃链, 所述链成员中的每一个有可能任选地是杂原子, 每个链成员有可能任选地由一种或多种选自以下基团的取代基取代：- 烷基、-Hal、-NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-O 烷基、- 芳基、- 芳烷基, 其中 R 和 R' 具有在上文中限定的定义。

[0095] 在上面的通式 (C2) 中, J 优选表示氧原子。

[0096] 在上面的通式 (C2) 中, K 优选表示任选取代的苯环；更优选地, K 表示未取代的苯环。

[0097] 在上面的通式 (C2) 中, L 优选表示基团 -(Alk)_a-, 或 L 表示基团 -C(D) = N-N(E)-(Alk)_a-,

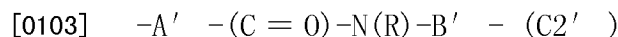
[0098] 其中 C 表示碳原子,

[0099] D 和 E, 可以相同或不同, 相互独立地各自表示氢原子, 基团 - 烷基、-O 烷基、- 芳基、- 芳烷基, 这些基团中的每一个可以任选地由卤原子或基团 -NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、- 烷基、- 芳基、- 芳烷基取代；

[0100] a 表示 0 或 1；

[0101] R、R' 具有在上文中限定的定义。

[0102] 根据另一个优选方面,该中间链由以下通式表示:



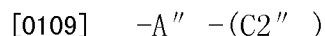
[0104] 其中 A'、B'、R、R' 具有在上文中限定的定义。

[0105] A' 优选表示 - 烷基 - ;更优选 - 乙基 - 。

[0106] B' 优选表示 - 烷基 - ;更优选 - 乙基 - 。

[0107] R 优选表示氢原子。

[0108] 根据另一个优选方面,该中间链由以下通式表示:



[0110] 其中

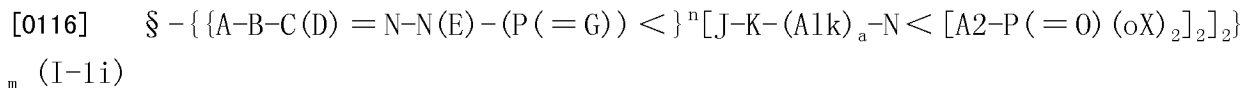
[0111] A'' 具有在上文中限定的定义。

[0112] A'' 优选表示基团 - 烷基 - ;更优选 - 丙基 - 。

[0113] 该代链优选是相同的。

[0114] 在上述通式 (C1) 并 (C2) 中, J 和 K 优选分别等同于 A 和 B。

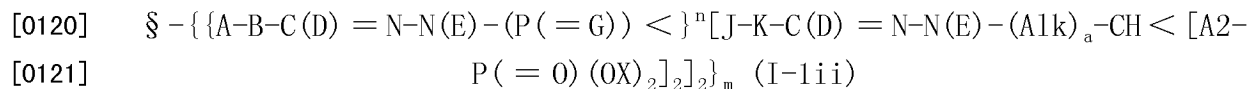
[0115] 根据本发明的树枝状聚合物优选能由以下通式 (I-1i) 表示:



[0117] 其中:

[0118] §、A、B、C、D、E、G、N、P、J、K、X、A2、m、n 具有在上文中限定的定义, {}ⁿ 表示所述树枝状聚合物的 n 代链的支化结构,并且 a 表示 0 或 1;A2 优选表示基团 - 烷基 - 。

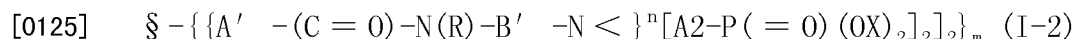
[0119] 根据本发明的树枝状聚合物优选能由以下通式 (I-1ii) 表示:



[0122] 其中:

[0123] §、A、B、C、D、E、G、N、P、J、K、X、A2、m、n 具有在上文中限定的定义, {}ⁿ 表示所述树枝状聚合物的 n 代链的支化结构,并且 a 表示 0 或 1;A2 优选表示单键。

[0124] 根据另一个优选方面,根据本发明的树枝状聚合物能由以下通式 (I-2) 表示:



[0126] 其中:

[0127] §、A'、B'、C、N、P、X、A2、m、n 具有在上文中限定的定义并且 {}ⁿ 表示所述树枝状聚合物的 n 代链的支化结构。

[0128] 根据另一个优选方面,根据本发明的树枝状聚合物能由以下通式 (I-3) 表示:



[0130] 其中:

[0131] §、A''、N、P、X、A2、m、n 具有在上文中限定的定义并且 {}ⁿ 表示所述树枝状聚合物的 n 代链的支化结构。

[0132] 根据本发明,该基团 -A1k、- 烷基或 - 烷基 - 表示烷基,即具有 1 到 20 个碳原子,优选 1 到 5 个碳原子的直链或支化饱和烃基。

[0133] 就直链基团来说,尤其可以提及基团甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、壬

基、癸基、十二烷基、十六烷基和十八烷基。

[0134] 就支化基团或由一个或多个烷基取代的基团来说,尤其可以提及基团异丙基、叔丁基、2-乙基己基、2-甲基丁基、2-甲基苯基、1-甲基戊基和 3-甲基庚基。

[0135] -链烯基或-链烯基-表示这样的脂族烃基,其含有至少一个碳-碳双键并且其能够是直链或支化的并且在链中具有大约 2 到大约 15 个碳原子。优选的链烯基在链中具有 2 到大约 12 个碳原子;更优选在链中具有大约 2 到大约 4 个碳原子。支化是指一个或多个低级烷基如甲基、乙基或丙基键合到直链链烯基链。链烯基的典型实例包括乙烯基、丙烯基、正丁烯基、异丁烯基、3-甲基丁-2-烯基、正戊烯基、庚烯基、辛烯基、环己基丁烯基和癸烯基。

[0136] -炔基或-炔基-表示这样的脂族烃基,其含有至少一个碳-碳三键并且能是直链或支化的并且在链中具有大约 2 到大约 15 个碳原子。优选的炔基在链中具有 2 到大约 12 个碳原子;更优选在链中具有大约 2 到大约 4 个碳原子。支化是指一个或多个低级烷基如甲基、乙基或丙基键合到直链炔基链。炔基的典型实例包括乙炔基、丙炔基、正丁炔基、2-丁炔基、3-甲基丁炔基、正戊炔、庚炔、辛炔和癸炔。

[0137] 在该卤原子 (Hal) 之中,更尤其可以提及氟、氯、溴和碘原子,优选氟。

[0138] 该基团-芳基或-芳基-表示芳基,即具有 6 到 10 个碳原子的单-或二-环芳族烃体系。

[0139] 在该芳基之中,尤其可以提及苯基或萘基。

[0140] 在该基团-芳烷基(-烷基芳基)之中,尤其可以提及苄基或苯乙基。

[0141] 术语“杂原子”表示氮、氧、磷、硅或硫原子。

[0142] -杂芳基或-杂芳基-表示杂芳基,即包括一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子并具有 5 到 10 碳原子的单-或二-环芳族体系。在该杂芳基之中,可以提及的是:吡嗪基、噁吩基、噁唑基、呋喃基、吡咯基、1,2,4-噁二唑基、萘啶基、哒嗪基、喹啉基、酞嗪基、咪唑并[1,2-a]吡啶、咪唑并[2,1-b]-噁唑基、噌啉基、三嗪基、苯并呋喃基、氮杂吡啶基、苯并咪唑基、苯并噁吩基、噁吩并吡啶基、噁吩并嘧啶基、吡咯并吡啶基、咪唑并吡啶基、苯并氮杂吡啶、1,2,4-三嗪基、苯并噁唑基、呋喃基、咪唑基、吡啶基、三唑基、四唑基、吡啶基、异噁唑基、异噁唑基、噁二唑、吡嗪基、哒嗪基、吡唑基、吡啶基、嘧啶基、嘌呤基、喹啉基、喹啉基、异喹啉基、1,3,4-噁二唑基、噁唑基、三嗪基、异噁唑基、呋喃基、以及从它们的稠合或与苯环稠合获得的相应基团。优选的杂芳基包括噁吩基、吡咯基、喹啉基、呋喃基、咪唑基、吡啶基、异噁唑基、异噁唑基、吡嗪基、哒嗪基、吡唑基、吡啶基、嘧啶基、喹啉基、喹啉基、噁唑基、呋喃基、噁二唑基、和由它们与苯环稠合获得的基团,更尤其是喹啉基、呋喃基、噁二唑基。

[0143] 根据本发明,“相应树枝状聚合物”应理解为是指具有相同核、代链、中间链和不同端基的相同代的树枝状聚合物。

[0144] 根据本发明的化合物的盐是指本发明化合物的加成盐。这些盐能在该化合物的最终分离和纯化期间就地制备。该加成盐能通过单独地使其酸形式存在的已纯化的化合物与有机或无机碱反应并且分离该所形成的盐来制备。该加成盐包括胺和金属盐。适合的金属盐包括钠、钾、钙、钡、锌、镁和铝盐。钠和钾盐是优选的。适合的无机碱性加成盐由金属碱制备,这些金属碱包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化铝、氢氧化锂、氢氧

化镁、氢氧化锌。

[0145] 根据另一个目的,本发明还涉及以上树枝状聚合物的制备方法。

[0146] 本发明的化合物能通过应用或采用本身为本领域技术人员已知的和/或在本领域技术人员范围内的并且可以接枝上 $-PO_3X_2$ 官能团,尤其是 $-A1 < [A2-P(=O)(OX)_2]_2$ 的任何方法,特别是 Larock 的 Comprehensive Organic Transformations, VCH Pub., 1989 中描述的那些,或者通过应用或采用以下实施例中描述的方法来制备。

[0147] 在下文描述的反应中,当希望反应性官能团在最终产物中时,保护该反应性官能团,例如羟基、氨基、亚氨基、硫、羧基可能是必要的,以避免它们参与不希望的反应。常规的保护基能根据标准实践来使用;例如参见 T. W. Green and P. G. M. Wuts, Protective Groups in Organic Chemistry, John Wiley and Sons, 1991; J. F. W. McOmie, Protective Groups in Organic Chemistry, Plenum Press, 1973。

[0148] 根据本发明,根据本发明的包括端基 $-A1 < [A2-P(=O)(OX)_2]_2$ 的树枝状聚合物的制备方法包括:

[0149] (i) 使具有末端官能团 $-CHO$ 、 $-CH=NR$ 、 $-NH_2$ 或 $-P(=G)Cl_2$ 的相应树枝状聚合物与具有一或两个 $-PO_3X_2$ 官能度的相应化合物反应;

[0150] (ii) 当 X 表示 H 或 M 时,任选地接下来进行包括将 (i) 中获得的具有 $-PO_3Me_2$ 末端的树枝状聚合物转化成具有 $-A1 < [A2-P(=O)(OH)_2]_2$ 末端的相应树枝状聚合物的步骤,

[0151] (iii) 当 X 表示 M 时,任选地接下来进行包括将 (ii) 中获得的具有 $-A1 < [A2-P(=O)(OH)_2]_2$ 末端的树枝状聚合物转化成具有 $-A1 < [A2-P(=O)(OM)_2]_2$ 末端的相应树枝状聚合物的盐的步骤。

[0152] 该相应的起始树枝状聚合物是商购的 (Aldrich) 或能根据本身已知的方法来制备。

[0153] 根据本发明,更确切地说,步骤 (i) 能根据以下备选方式来进行:

[0154] 根据第一个备选方案,当根据本发明的树枝状聚合物由通式 (I-1i) 表示时

[0155]
$$\S - \{ \{ A-B-C(D) = N-N(E) - (P(=G)) < \}^n [J-K-(A1k)_a - N < [A2-P(=O)(OX)_2]_2]_m \} \quad (I-1i)$$

[0156] 其中 \S 、A、B、C、D、E、G、N、P、J、K、A2、A 1 k、X、a、m、n、< 具有在上文中限定的定义,

[0157] 步骤 (i) 包括使通式 (II-1i) 的相同 n 代的相应树枝状聚合物

[0158]
$$\S - \{ \{ A-B-C(D) = N-N(E) - (P(=G)) < Y_2 \}^n \} \quad (II-1i)$$

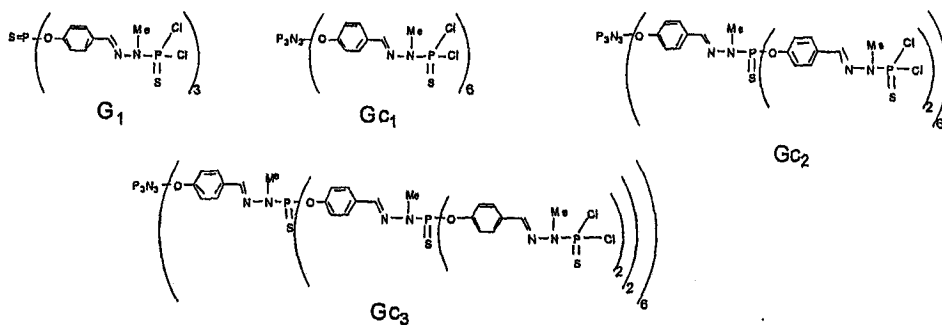
[0159] 其中 Y 表示 $-Cl$ 与通式 $H-J-K-(A1k)_a - N < [A2-P(=O)(OX)_2]_2$ (III) 的化合物反应。

[0160] 这一反应在搅拌下,以溶液方式在极性非质子溶剂,如 THF、乙腈、氯仿、二氯甲烷、DMF 或丙酮,优选 THF 中,在有机或无机碱(如碳酸铯)的存在下,于 $-80^\circ C$ 到 $100^\circ C$ 的温度(优选环境温度)下进行。

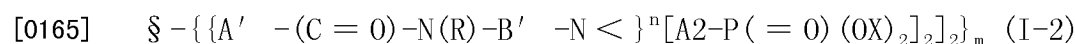
[0161] 在通式 (II-1i) 中, G 优选表示 S。

[0162] 通式 (II-1i) 的树枝状聚合物优选选自: $SPCl_3$ 、 $P_3N_3Cl_6$ 、

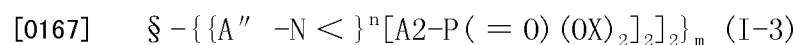
[0163]



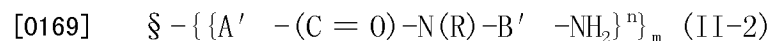
[0164] 根据第二个备选方案,当根据本发明的树枝状聚合物由通式 (I-2) 或 (I-3) 表示时:



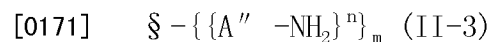
[0166] 或



[0168] 其中 \S 、 A' 、 A'' 、 B' 、 B'' 、 C 、 N 、 P 、 $A2$ 、 X 、 m 、 n 、 $<$ 具有在上文中限定的定义,步骤 (i) 包括使以下通式 (II-2) 或 (II-3) 的相同 n 代的相应树枝状聚合物



[0170] 或



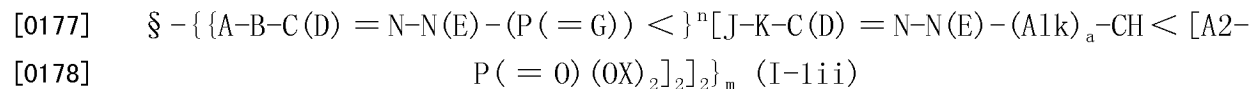
[0172] 在相应通式 $H-A2-(C=O)H(V)$ 的化合物存在下,与通式 $H-P(=O)(OX)_2(IV)$ 的化合物反应。

[0173] 这一反应在搅拌下,任选在水溶液中稀释,于 -5°C 到该混合物的回流温度的温度下进行。

[0174] 该通式 (IV) 和 (V) 的化合物是商购的 (Aldrich) 或能根据本身已知的方法来制备。

[0175] 该通式 (II-2) 和 (II-3) 的树枝状聚合物是商购的 (Aldrich)。它们优选具有上述的 DAB 或 PAMAM 型。

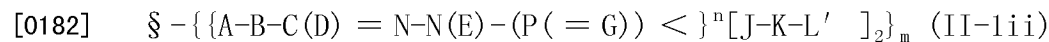
[0176] 根据第三个备选方案,当根据本发明的树枝状聚合物由通式 (I-1ii) 表示时



[0179] 其中:

[0180] \S 、 A 、 B 、 C 、 D 、 E 、 G 、 N 、 P 、 J 、 K 、 L 、 X 、 $A2$ 、 m 、 n 、 a 具有在上文中限定的定义,

[0181] 步骤 (i) 包括使通式 (II-1ii) 的相应树枝状聚合物



[0183] 其中 L' 表示基团 $-CHO$;

[0184] 在通式 $H_3C-NH-NH_2(VII)$ 的化合物存在下,

[0185] 与通式 $(Alk')_a - CH - [A2 - P(=O)(OX)_2](VI)$ 的化合物反应,其中对应于以上通式 (I-1ii) 中限定的 Alk 的 Alk' 表示链烯基。

[0186] 该反应能通过应用或采用描述在 J. Org. Chem., 1977, 62, 4834 中的方法进行。

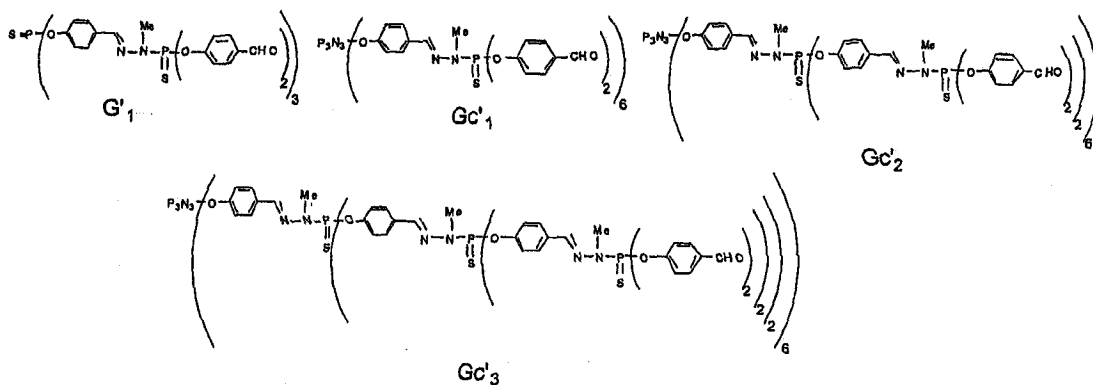
[0187] 该程序优选在极性非质子溶剂介质,如 THF、氯仿、二氯甲烷或乙腈,优选 CH_2Cl_2

中,在 -80°C 到 50°C , 优选大约 0°C 的温度下通过同时向该树枝状聚合物中添加 (VI) 和 (VII) 来进行。

[0188] 该通式 (VI) 和 (VII) 的化合物是商购的或能根据本身已知的方法来制备。

[0189] 通式 (II-1ii) 的树枝状聚合物优选选自: SPCl_3 , $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$,

[0190]



[0191] 为了获得根据本发明的其中 $X = \text{H}$ 或 M 的树枝状聚合物的化合物,步骤 (i) 优选在其中 $X = \text{Me}$ 的通式 (III)、(IV) 或 (VI) 的反应试剂下进行。步骤 (ii) 然后从在 (i) 中获得的通式 (I-1i)、(I-2)、(I-3)、(I-1ii) 的化合物开始来进行,其中 $X = \text{Me}$ 。

[0192] 步骤 (ii) 优选如下进行:

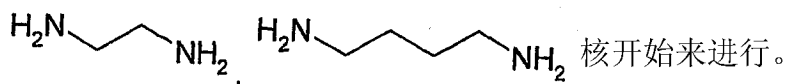
[0193] - 在极性非质子有机溶剂,如乙腈、氯仿或二氯甲烷(优选乙腈)中在卤化三甲硅烷,优选溴化三甲硅烷(Me_3SiBr)的作用下进行。该程序优选通过缓慢添加该卤化三甲硅烷同时保持该反应混合物在 -80°C 到 50°C (优选大约 0°C) 的温度下来进行。

[0194] - 接着在无水 MeOH 的作用下进行,其添加到该反应混合物中。

[0195] 在步骤 (iii) 中,根据本发明的化合物的酸式盐能从根据本发明的具有其中 X 表示氢原子的端基的化合物开始,通过应用或采用已知方法,通过添加碱来获得。该程序优选以溶液方式,在搅拌下,在适合的质子的或非质子的极性溶剂,如 THF、氯仿、二氯甲烷、DMF、乙腈、醇、水(优选水)中,在有机或无机碱,如氢氧化钠、锂或钾(取决于希望得到的盐)的存在下进行。

[0196] 当该所使用的起始树枝状聚合物具有除了在以上通式 (II-1i)、(II-1ii)、(II-2) 和 (II-3) 的树枝状聚合物中所述的末端官能团以外的端基时,根据本发明的方法包括附加的预备步骤,该步骤使所述基团转化成所述所要求的官能团。例如,就具有羧酸或羟基型端基的树枝状聚合物来说,进行任何使所述羧酸或羟基型基团转变成对应于通式 (II-1i)、(II-1ii)、(II-2) 或 (II-3) 的树枝状聚合物的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH} = \text{NR}$ 或 $-\text{PSCl}_2$ 型官能团的反应就足够了。这些反应是本领域技术人员已知的和/或能通过应用或采用由 Larock 等人论述的那些来进行(上文)。

[0197] 为了获得 0 代的根据本发明的树枝状聚合物,上述反应能以同样方式通过由该核(其具有所需要的官能度)出发来进行。例如,该代反应能从 PSCl_3 , $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$, $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$ 或



[0198] 该通式 (III) 的化合物是新颖的并且因此也形成本发明的一部分。

[0199] 本发明因此还涉及通式 (III) 的化合物：

[0200] $H-J-K-(Alk)_a-N < [A2-P(=O)(OX)_2]_2$ (III)

[0201] 其中

[0202] X 表示 H, 基团 - 烷基, - 芳基或 M^+ , 其中 M^+ 表示阳离子；

[0203] J 表示氧原子、硫原子或基团 -NR-；

[0204] K 表示基团 - 芳基 -, - 杂芳基 -, - 烷基 -, 它们各自可任选地由卤原子或基团 -NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、- 烷基、- 芳基、- 芳烷基取代；

[0205] 基团 A2, 其可以相同或不同, 相互独立地各自表示单键或具有 1 到 6 个链成员的直链或支化烃链, 所述链成员中的每一个有可能任选地选自杂原子, 优选氮, 每个链成员有可能任选地由一种或多种选自以下基团的取代基取代: - 烷基、-Hal、-NO₂、-NRR'、-CN、-CF₃、-OH、-O 烷基、- 芳基、- 芳烷基；

[0206] -Alk- 表示烷基；

[0207] a 表示 0 或 1。

[0208] 在上面的通式 (III) 中, J 优选表示氧原子。

[0209] 在上面的通式 (III) 中, K 优选表示任选取代的苯环；更优选, K 表示未取代的苯环。

[0210] 在上面的通式 (III) 中, -Alk- 优选表示基团 - 乙基 -。

[0211] 在上面的通式 (III) 中, A2 优选表示基团 - 烷基 -, 更优选 - 甲基 -。

[0212] 在上面的通式 (III) 中, X 优选表示 -H 或 -Me。

[0213] 该通式 (III) 的化合物能按以下方式由通式 (VIII) 的化合物获得：

[0214] $H-J-K-(Alk)_a-NH_2(VIII) + H-A2' - (C=O)H(V) + H-P(=O)(OX)_2(IV) \rightarrow H-J-K-(Alk)_a-N < [A2-PO_3X_2]_2(III)$

[0215] 其中, 在通式 (V) 中, -A2' - 是对应于 A2 的基团。

[0216] 该反应通过应用或采用本身已知的方法, 特别是在 I. Linzaga 等人的 Tetrahedron 2002, 58, 8973-8978 中描述的方法来进行。该程序特别是通过缓慢添加化合物 (VIII) 和 (IV), 然后添加化合物 (V), 任选地在水溶液中稀释, 优选在 -5 到 25°C, 优选在大约 0°C 的温度下进行。然后允许将该反应混合物调节到环境温度并然后任选地在回流下反应。

[0217] 在上文方法的描述中, 当两个基团同时包括在起始产品和最终产物中时该两个基团被称为“相应的”, 并且它们的结构是等同的并能互相衍生。

[0218] 所述方法可任选地还包括分离步骤 (i)、(ii) 和 / 或 (iii) 获得的产物的步骤。

[0219] 所制备的化合物能通过常规方法从该反应混合物中回收。例如, 该化合物能通过以下方法回收: 通过蒸馏从该反应混合物中除去溶剂, 或者如果有必要的话, 在通过蒸馏从该溶液的混合物中除去溶剂之后, 将剩余部分倒入水中然后使用不与水互溶的有机溶剂进行萃取, 并且通过蒸馏从该萃取物中除去溶剂。另外, 如果需要的话, 该产物能通过各种技术进一步纯化, 如再结晶、再沉淀或者各种色谱技术, 特别是柱色谱法或制备级薄层色谱法。

[0220] 应当理解, 根据本发明使用的化合物能包括不对称中心。此类不对称中心能独立地具有 R 或 S 构型。对本领域技术人员来说显而易见的是, 根据本发明使用的一些化合物

还可以具有几何异构。必须理解的是,本发明包括上面通式(I)的化合物的独立几何异构体和立体异构体,和它们的混合物(包括外消旋混合物)。这些异构体能通过应用或采用已知的方法来与它们的混合物分离,例如色谱技术或再结晶技术,或者它们可从它们中间体的合适异构体开始单独地制备。

[0221] 就本文的目的而言,应该理解,互变异构形式也归入所提及的给定基团,例如硫/巯基或者氧/羟基。

[0222] 根据本发明使用的化合物能在本发明方法中容易地以溶剂合物(例如水合物)的形式来制备或者形成。根据本发明使用的化合物的水合物能容易地通过由水/有机溶剂混合物(使用有机溶剂如二噁烷、四氢呋喃或者甲醇)再结晶来制备。

[0223] 该基础产物或者中间体能通过应用或者采用已知的方法来制备,例如在参考实施例或者它们的明显化学等同方式中描述的方法。

[0224] 本发明人已发现,根据本发明的树枝状聚合物具有尤其有利的允许处理表面的性能,特别是金属表面或基于硅或氧化物(如氧化钛、氧化锆等)的表面。它们特别能作为添加剂用于将要接触或处理所述表面的任何组合物。它们特别能用作防腐剂、润滑剂、防锈剂或用作阻燃剂,特别是用于塑料聚合物。

[0225] 实施例

[0226] 概要

[0227] 反应是在干燥氩气氛(氩U、液态空气)下进行的。根据文献1(D. D. Perrin ; W. L. F. Armarego Purification of Laboratory Chemicals. Third Edition ; Press, P., Ed. : Oxford, 1988)中描述的技术,以下溶剂在即将使用之前在氩气下干燥并蒸馏:四氢呋喃、二氯甲烷、乙腈、戊烷、甲苯、二乙醚、氯仿、三乙胺、吡啶。

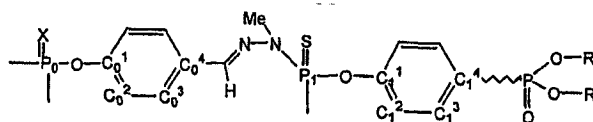
[0228] 薄层色谱法在Merck Kieselgel 60F₂₅₄型的氧化硅-涂覆的铝板上进行。

[0229] NMR谱在Brüker设备(AC200、AM250、DPX300)上记录。化学位移对于³¹P NMR以85%的磷酸水溶液为基准和对于¹H和¹³C NMR以四甲基硅烷为基准用份数/百万(ppm)表示。以下简称用来表示信号的多样性:s(单峰)、d(双峰)、d1(宽双峰)、dd(双双峰)、syst. AB(AB体系)、t(三重峰)、td(双三重峰)、q(四重峰)、hept(七重峰)、m(未分辨的多峰)。

[0230] 红外振动光谱在Perkin Elmer FT 1725x光谱分析仪上进行。UV-可见光谱在HP 4852A设备上。热解重量测量在Netzch DSC 204或Setaram TGA 92-16.18设备上。

[0231] 用于NMR分配的编号:

[0232]

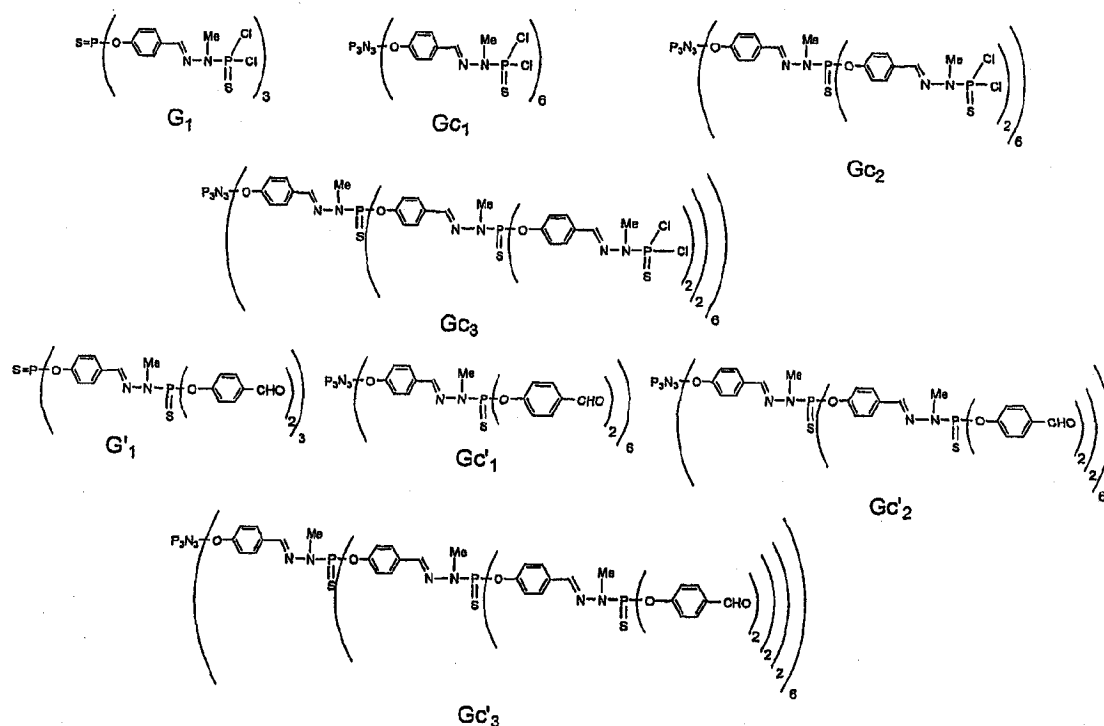


R = Me, H, Na

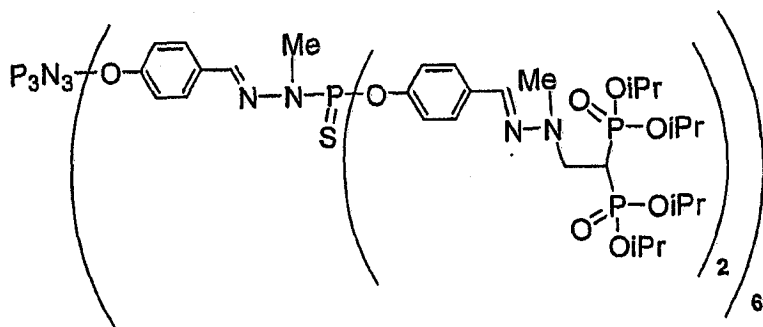
[0233] 用于第一代树枝状聚合物的编号的实例

[0234] 用作起始材料的各种树枝状聚合物的结构

[0235]



[0236] 实施例 1 : 具有偕 - 二磷酸四异丙基酯表面的第一代树枝状聚合物的合成
 [0237]



[0238] 将树枝状聚合物 G_{c'1} (7.0×10^{-2} mmol, 200mg) 溶于 CH₂Cl₂ (10ml) 中, 然后在 0°C 添加单甲基胍 (1.3mmol, 66 μl) 以及四异丙基 - 乙炔基偕 - 二磷酸酯 (0.7g, 已知其纯度仅为 65%) ; 为了避免形成不溶聚集体该添加必须同时并且缓慢。当完成该添加, 在环境温度下搅拌该混合物 24 小时。在减压下蒸发溶剂, 接着用 50ml 的纯戊烷洗涤 3 次, 除去所有反应副产物以及包含在该起始四异丙基 - 乙炔基偕 - 二磷酸酯中的杂质。分离该最终产物, 最终产率为 70%。

[0239] NMR³¹P-¹H (CDCl₃) : δ = 66, 5 (s, P₁) ; 23, 5 (s, P(O) (OiPr)₂) ; 11, 9 (s, P₀) ppm.

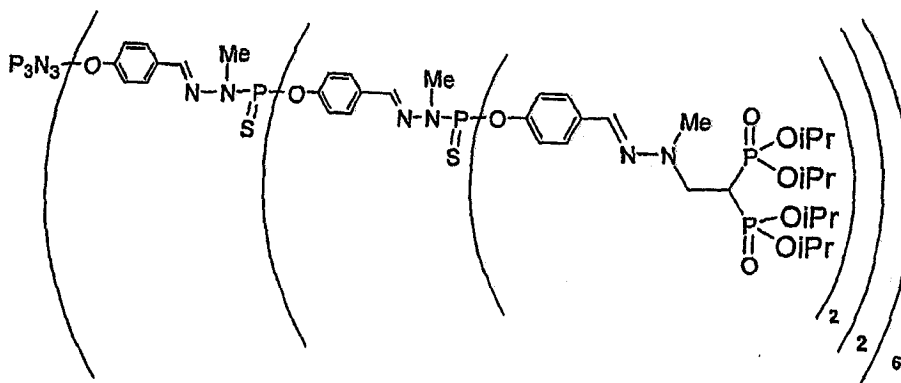
[0240] NMR¹H (CDCl₃) : δ = 1, 29 (d, ³J_{HH} = 6, 1Hz, 288H, -O-CH-(CH₃)₂) ; 2, 91 (s, 36H, N-N(CH₃)-CH₂-) ; 3, 00 (tt, ²J_{HP} = 23, 6Hz, ³J_{HH} = 6, 0Hz, 12H, -CH-(P(O) (OiPr)₂)₂) ; 3, 23 (d, ³J_{HP} = 8, 8Hz, 18H, CH₃-N-P₁) ; 3, 78 (td, ³J_{HP} = 14, 7Hz, ³J_{HH} = 6, 2Hz, 24H, -CH₂-CH-(P(O) (OiPr)₂)₂) ; 4, 74 (hept, ³J_{HH} = 6, 1Hz, 48H, -O-CH-(CH₃)₂) ; 6, 8-7, 8 (m, 90H, CH_{arom} 和 CH = N) ppm.

[0241] NMR¹³C-¹H (CDCl₃) : δ = 23, 7 (d, ³J_{CP} = 3, 1Hz, -O-CH-(CH₃)₂) ; 23, 8 (d, ³J_{CP}

= 2, 5Hz, -O-CH-(CH₃)₂) ; 24, 0 (d, ³J_{CP} = 3, 0Hz, -O-CH-(CH₃)₂) ; 24, 2 (d, ³J_{CP} = 2, 9Hz, -O-CH-(CH₃)₂) ; 32, 9 (d, ²J_{CP} = 11, 7Hz, CH₃-N-P₁) , 37, 7 (t, ¹J_{CP} = 132, 2Hz, -CH-(P(O)(OiPr)₂)₂) ; 38, 8 (s, N-N(CH₃-CH₂-) ; 55, 1 (s, -CH₂-CH-(P(O)(OiPr)₂)₂) ; 70, 9 (d, ²J_{CP} = 6, 6Hz, -O-CH-(CH₃)₂) ; 71, 3 (d, ²J_{CP} = 6, 8Hz, -O-CH-(CH₃)₂) ; 121, 2 (s 宽, C₀², C₁²) ; 126, 3 (s, C₁³) ; 128, 2 (s, C₀³) ; 129, 4 (s, CH = N-N(Me)-CH₂) ; 132, 1 (s, C₀⁴) , 134, 5 (s, C₁⁴) , 138, 8 (s 宽, CH = N-N(Me)-P₁) , 149, 4 (d, ²J_{CP} = 7, 5Hz, C₁¹) , 151, 1 (s, C₀¹) ppm.

[0242] 实施例 2 : 具有偕 - 二磷酸四异丙基酯表面的第二代树枝状聚合物的合成

[0243]



[0244] 将树枝状聚合物 Gc' (2.9 × 10⁻² mmol, 200mg) 溶于 CH₂Cl₂ (10ml) 中, 然后在 0°C 添加单甲基肼 (1.05 mmol, 56 μl) 以及四异丙基 - 乙烯基偕 - 二磷酸酯 (0.575g, 已知其纯度仅为 65%) ; 为了避免形成不溶聚集体该添加必须同时并且缓慢。当完成该添加, 在环境温度下搅拌该混合物 24 小时。在减压下蒸发溶剂, 接着用 100ml 的戊烷 / 醚 (1/1) 洗涤 3 次, 除去所有反应副产物以及包含在该起始四异丙基 - 乙烯基偕 - 二磷酸酯中的杂质。分离该最终产物, 最终产率为 79%。

[0245] NMR³¹P-{¹H} (CDCl₃) : δ = 66, 4 (s, P₂) ; 66, 1 (s, P₁) ; 23, 5 (s, P(O)(OiPr)₂) ; 11, 8 (s, P₀) ppm.

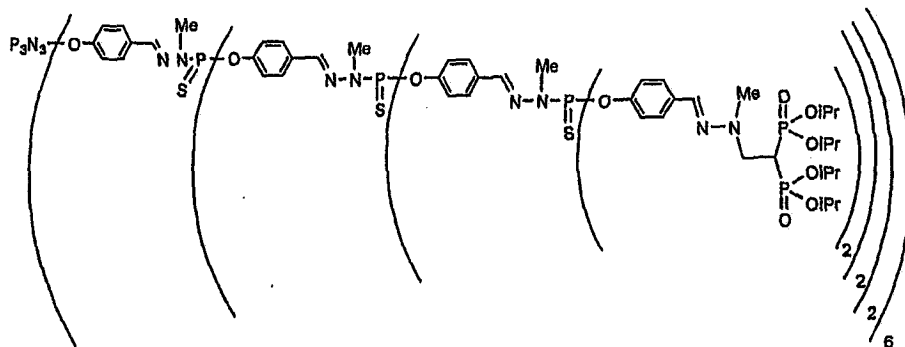
[0246] NMR¹H(CDCl₃) : δ = 1, 25 (d, ³J_{HH} = 6, 0Hz, 576H, -O-CH-(CH₃)₂) ; 2, 87 (s, 72H, N-N(CH₃)-CH₂-) ; 2, 97 (tt, ²J_{HP} = 23, 6Hz, ³J_{HH} = 6, 6Hz, 24H, -CH-(P(O)(OiPr)₂)₂) ; 3, 24 (d 宽, ³J_{HP} = 9, 5Hz, 54H, CH₃-N-P_{1,2}) ; 3, 74 (td, ³J_{HP} = 13, 9Hz, ³J_{HH} = 6, 2Hz, 48H, -CH₂-CH-(P(O)(OiPr)₂)₂) ; 4, 71 (hept, ³J_{HH} = 5, 9Hz, 96H, -O-CH-(CH₃)₂) ; 6, 8-7, 8 (m, 210H, CH_{arom} 和 CH = N) ppm.

[0247] NMR¹³C-{¹H} (CDCl₃) : δ = 23, 8 (d, ³J_{CP} = 3, 1Hz, -O-CH-(CH₃)₂) ; 24, 2 (d, ³J_{CP} = 3, 0Hz, -O-CH-(CH₃)₂) ; 32, 9 (d, ²J_{CP} = 11, 8Hz, CH₃-N-P_{1,2}) , 38, 3 (t, ¹J_{CP} = 132, 1Hz, -CH-(P(O)(OiPr)₂)₂) ; 38, 8 (s, N-N(CH₃)-CH₂-) ; 55, 2 (s, -CH₂-CH-(P(O)(OiPr)₂)₂) ; 70, 9 (d, ²J_{CP} = 6, 8Hz, -O-CH-(CH₃)₂) ; 71, 3 (d, ²J_{CP} = 6, 8Hz, -O-CH-(CH₃)₂) ; 121, 4 (s 宽, C₀², C₁², C₂²) ; 126, 4 (s, C₂³) ; 128, 3 (s 宽, C₀³, C₁³) ; 129, 5 (s, CH = N-N(Me)-CH₂) ; 132, 1 (s, C₀⁴) , 132, 4 (s, C₁⁴) , 134, 5 (s, C₂⁴) , 138, 7 (s 宽, CH = N-N(Me)-P_{1,2}) , 149, 5 (d, ²J_{CP} = 7, 4Hz, C₂¹) , 151, 2 (s, C₀¹, C₁¹) ppm.

[0248] 实施例 3 : 具有偕 - 二磷酸四异丙基酯表面的第三代树枝状聚合物的合成

[0249] 将树枝状聚合物 Gc'_3 ($1.35 \times 10^{-2} \text{mmol}$, 200mg) 溶于 CH_2Cl_2 (10ml) 中, 然后在 0°C 添加单甲基肼 (0.97mmol, $52 \mu\text{l}$) 以及四异丙基 - 乙烯基偕 - 二膦酸盐 (0.532g, 已知其纯度仅为 65%); 为了避免形成不溶聚集体该添加必须同时并且缓慢。当完成该添加, 在环境温度下搅拌该混合物 24 小时。在减压下蒸发溶剂, 接着用 100ml 的戊烷 / 醚 (1/1) 洗涤 3 次, 除去所有反应副产物以及包含在该起始四异丙基 - 乙烯基偕 - 二膦酸酯中的杂质。分离该最终产物, 最终产率为 80%。

[0250]



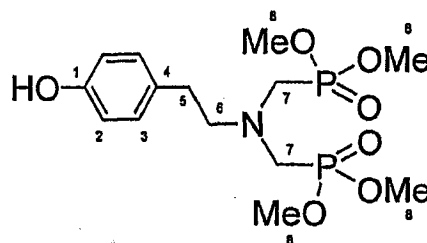
[0251] $\text{NMR } ^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta = 66, 3$ (s, P_3); $66, 0$ (s, $\text{P}_{1,2}$); $23, 5$ (s, $\text{P}(O)(\text{OiPr})_2$); $11, 4$ (s, P_0) ppm.

[0252] $\text{NMR } ^1\text{H}$ (CDCl_3): $\delta = 1, 26$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6, 0\text{Hz}$, 1152H, $-\text{O}-\text{CH}-\text{(CH}_3)_2$); $2, 88$ (s, 144H, $\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$); $2, 98$ (tt, $^2J_{\text{HP}} = 23, 9\text{Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6, 6\text{Hz}$, 48H, $-\text{CH}-\text{P}(O)(\text{OiPr})_2$); $3, 26$ (d 宽, $^3J_{\text{HP}} = 9, 5\text{Hz}$, 126H, $\text{CH}_3-\text{N}-\text{P}_{1,2,3}$); $3, 74$ (m, 96H, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{P}(O)(\text{OiPr})_2$); $4, 70$ (hept, $^3J_{\text{HH}} = 5, 9\text{Hz}$, 192H, $-\text{O}-\text{CH}-\text{(CH}_3)_2$); $6, 8-7, 8$ (m, 450H, CH_{arom} 和 $\text{CH}=\text{N}$) ppm.

[0253] $\text{NMR } ^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta = 23, 9$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 2, 9\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}-\text{(CH}_3)_2$); $24, 2$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 2, 5\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}-\text{(CH}_3)_2$); $32, 9$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 12, 3\text{Hz}$, $\text{CH}_3-\text{N}-\text{P}_{1,2,3}$); $38, 4$ (t, $^1J_{\text{CP}} = 132, 3\text{Hz}$, $-\text{CH}-\text{P}(O)(\text{OiPr})_2$); $38, 9$ (s, $\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$); $55, 2$ (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{P}(O)(\text{OiPr})_2$); $70, 9$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 6, 9\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}-\text{(CH}_3)_2$); $71, 3$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 6, 9\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}-\text{(CH}_3)_2$); $121, 4$ (s, C_3^2); $121, 8$ (s 宽, $\text{C}_0^2, \text{C}_1^2, \text{C}_2^2$); $126, 4$ (s, C_3^3); $128, 3$ (s 宽, $\text{C}_0^3, \text{C}_1^3, \text{C}_2^3$); $129, 6$ (s, $\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{Me})-\text{CH}_2$); $131, 3$ (s, C_0^4); $132, 4$ (s 宽, $\text{C}_1^4, \text{C}_2^4$); $134, 5$ (s, C_3^4); $138, 7$ (s 宽, $\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{Me})-\text{P}_{1,2,3}$); $149, 5$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 8, 1\text{Hz}$, C_3^1); $151, 2$ (s 宽, $\text{C}_0^1, \text{C}_1^1, \text{C}_2^1$) ppm.

[0254] 实施例 4: 苯酚氮杂 - 双 - 二甲基 - 膦酸酯

[0255]



[0256] 在 0°C 混合酪胺 (6g, 43.7mmol) 和亚磷酸二甲酯 (10.32ml, 112.5mmol), 然后仍然在 0°C 缓慢添加 37% 的甲醛水溶液 (12.6ml)。于 30 分钟内将该整体升高到环境温度并伴随着磁力搅拌在回流下加热一小时。最后, 在减压下放置该粗反应混合物以蒸出过量的甲醛。使用氯仿 / 水混合物 ($3 \times 100\text{ml}$ 氯仿) 萃取该产物, 然后在氧化硅上使用丙酮作为洗

脱液进行色谱分析。分离该最终产物,产率为 65%。

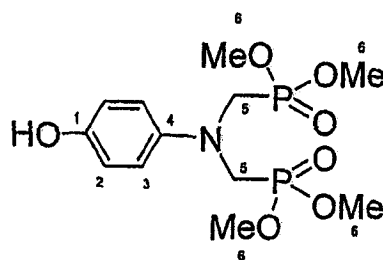
[0257] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 30, 2(\text{s}, \text{P}(0)(\text{OMe})_2)$ ppm.

[0258] NMR ^1H (CDCl_3) : $\delta = 2, 68(\text{t}$ 失真, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7, 2\text{Hz}, 2\text{H}, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$) ; $3, 05(\text{t}$ 失真, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7, 2\text{Hz}, 2\text{H}, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$) ; $3, 20(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{HP}} = 8, 9\text{Hz}, 4\text{H}, \text{N}-\text{CH}_2-\text{P})$; $3, 75(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{HP}} = 10, 7\text{Hz}, 12\text{H}, -\text{OMe})$; $6, 6-7, 1(\text{m}, 4\text{H}, \text{CH}_{\text{arom}})$; $8, 16(\text{s}$ 宽, $1\text{H}, -\text{OH})$ ppm.

[0259] NMR ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 32, 7(\text{s}, \text{C}_5)$; $49, 4(\text{dd}, ^3\text{J}_{\text{CP}} = 6, 8\text{Hz}, ^1\text{J}_{\text{CP}} = 158, 5\text{Hz}, \text{C}_7)$; $52, 8(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 3\text{Hz}, \text{C}_8)$; $58, 8(\text{t}, ^3\text{J}_{\text{CP}} = 7, 5\text{Hz}, \text{C}_6)$; $115, 4(\text{s}, \text{C}_3)$; $129, 8(\text{s}, \text{C}_2)$; $129, 8(\text{s}, \text{C}_4)$; $155, 9(\text{s}, \text{C}_1)$ ppm.

[0260] 实施例 5 : 苯酚氮杂 - 双 - 磷酸二甲酯

[0261]



[0262] 在 0°C 混合酚胺 (5g, 46mmol) 和亚磷酸二甲酯 (10.5ml, 115mmol), 然后仍然在 0°C 缓慢添加 37% 的甲醛水溶液 (10.6ml)。于 30 分钟内将该整体升高到环境温度并伴随着磁力搅拌在回流下加热一小时。最后, 在减压下放置该粗反应混合物以蒸出过量的甲醛。使用氯仿 / 水混合物 ($3 \times 100\text{ml}$ 氯仿) 萃取该产物, 然后在氧化硅上使用丙酮作为洗脱液进行色谱分析。分离该最终产物, 产率为 30%。

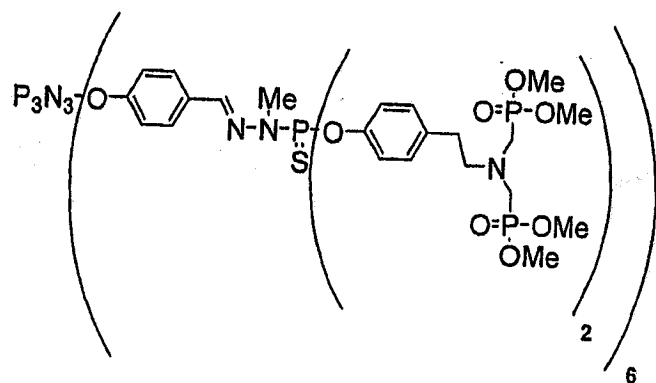
[0263] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 29, 8(\text{s}, \text{P}(0)(\text{OMe})_2)$ ppm.

[0264] NMR ^1H (CDCl_3) : $\delta = 3, 67(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{HP}} = 10, 6\text{Hz}, 12\text{H}, -\text{OMe})$; $3, 84(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{HP}} = 5, 7\text{Hz}, 4\text{H}, \text{N}-\text{CH}_2-\text{P})$; $6, 6-6, 9(\text{m}, \text{CH}_{\text{arom}}, 4\text{H})$; $8, 05(\text{s}$ 宽, $1\text{H}, -\text{OH})$ ppm.

[0265] NMR ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 47, 6(\text{d}, ^1\text{J}_{\text{CP}} = 157, 1\text{Hz}, \text{C}_5)$; $52, 6(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 3, 8\text{Hz}, \text{C}_6)$; $52, 7(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 3, 3\text{Hz}, \text{C}_6)$; $115, 8(\text{s}, \text{C}_3)$; $117, 3(\text{s}, \text{C}_2)$; $141, 0(\text{s}, \text{C}_4)$; $150, 9(\text{s}, \text{C}_1)$ ppm.

[0266] 实施例 6 : 具有氮杂 - 双 - 磷酸二甲酯表面的第一代树枝状聚合物的合成

[0267]



[0268] 将碳酸铯 (6.898mmol, 2.25g) 添加到树枝状聚合物 Gc_1 (0.273mmol, 500mg) 在无

水 THF (10ml) 中的溶液中, 然后添加苯酚氮杂 - 双 - 磷酸二甲酯 (3.449mmol, 1.31g)。在环境温度下搅拌该混合物 24 小时, 然后用 THF 过滤该最终混合物以分离出该盐。最后, 通过从戊烷沉淀来纯化该最终产物。

[0269] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 68, 7(\text{s}, \text{P}_1)$; $31, 9(\text{s}, \text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2)$; $13, 7(\text{s}, \text{P}_0)$ ppm.

[0270] NMR ^1H (CDCl_3) : $\delta = 2, 69(\text{t}, ^3\text{J}_{\text{HH}} = 6, 8\text{Hz}, 24\text{H}, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N})$; $2, 99(\text{t}, ^3\text{J}_{\text{HH}} = 6, 8\text{Hz}, 24\text{H}, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N})$; $3, 13(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{HP}} = 9, 17\text{Hz}, 48\text{H}, \text{-CH}_2\text{-P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)$; $3, 2(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{HP}} = 11, 8\text{Hz}, 18\text{H}, \text{CH}_3\text{-N-P}_1)$; $3, 67(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{HP}} = 10, 2\text{Hz}, 144\text{H}, \text{-P}(\text{O})(\text{O-CH}_3)_2)$; $6, 8\text{-}7, 8(\text{m}, 78\text{H}, \text{CH}_{\text{arom}}, \text{CH} = \text{N})$ ppm.

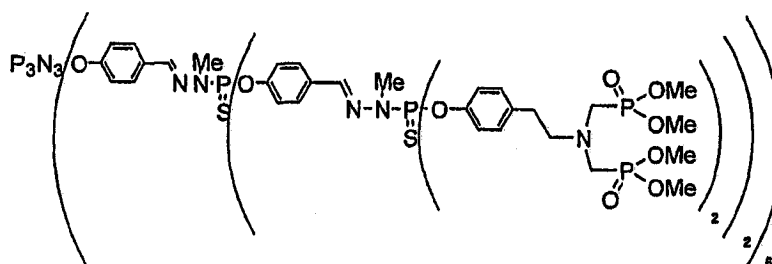
[0271] NMR ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 32, 9(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 11\text{Hz}, \text{CH}_3\text{-N-P}_1)$; $32, 95(\text{s}, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N})$; $49, 5(\text{dd}, ^1\text{J}_{\text{CP}} = 157, 5\text{Hz}, ^3\text{J}_{\text{CP}} = 6, 8\text{Hz}, \text{-CH}_2\text{-P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)$; $52, 6(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 4, 0\text{Hz}, \text{-P}(\text{O})(\text{O-CH}_3)_2)$; $57, 8(\text{t}, ^3\text{J}_{\text{CP}} = 7, 2\text{Hz}, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N})$; $120, 8(\text{s}, \text{C}_0^2)$; $120, 8(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{CP}} = 4, 1\text{Hz}, \text{C}_1^2)$; $128, 3(\text{s}, \text{C}_0^3)$; $129, 6(\text{s}, \text{C}_1^3)$; $131, 9(\text{s}, \text{C}_0^4)$; $136, 3(\text{s}, \text{C}_1^4)$; $138, 4(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{CP}} = 14, 1\text{Hz}, \text{CH} = \text{N})$; $148, 5(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 7, 0\text{Hz}, \text{C}_1^1)$; $150, 8(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 3, 0\text{Hz}, \text{C}_0^1)$ ppm.

[0272] 产率 : [70%]。

[0273] 实施例 7 : 具有氮杂 - 双 - 磷酸二甲酯表面的第二代树枝状聚合物的合成

[0274] 将碳酸铯 (5.28mmol, 1.72g) 添加到树枝状聚合物 Gc_2 (0.104mmol, 500mg) 在无水 THF (10ml) 中的溶液中, 然后添加苯酚氮杂 - 双 - 磷酸二甲酯 (2.6mmol, 1.00g)。在环境温度下搅拌该混合物 24 小时, 然后用 THF 过滤该最终混合物以分离出该盐。最后, 通过从戊烷沉淀来纯化该最终产物。

[0275]



[0276] 最终产率 : 78%。

[0277] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 66, 5(\text{s}, \text{P}_2)$; $66, 2(\text{s}, \text{P}_1)$; $30, 1(\text{s}, \text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2)$; $12, 1(\text{s}, \text{P}_0)$ ppm.

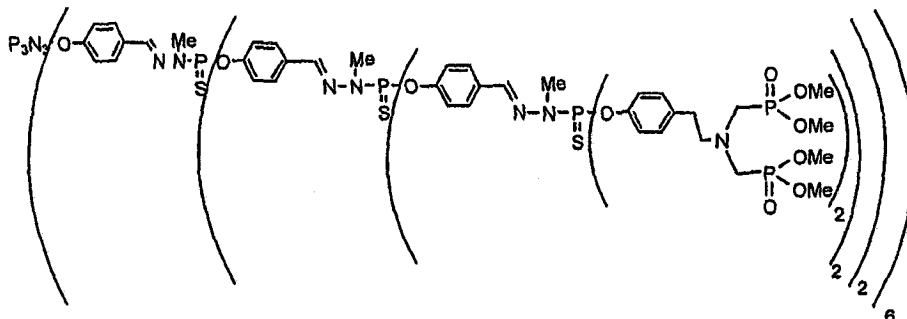
[0278] NMR ^1H (CDCl_3) : $\delta = 2, 69(\text{s large}, 48\text{H}, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N})$; $2, 99(\text{s 宽}, 48\text{H}, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N})$; $3, 12(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{HP}} = 9, 51\text{Hz}, 96\text{H}, \text{-CH}_2\text{-P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)$; $3, 24(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{HP}} = 8, 5\text{Hz}, 54\text{H}, \text{CH}_3\text{-N-P})$; $3, 66(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{HP}} = 10, 4\text{Hz}, 288\text{H}, \text{-P}(\text{O})(\text{O-CH}_3)_2)$; $6, 6\text{-}7, 7(\text{m}, 186\text{H}, \text{CH}_{\text{arom}}, \text{CH} = \text{N})$ ppm.

[0279] NMR ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 32, 95(\text{s}, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N})$; $33, 0(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 11, 2\text{Hz}, \text{CH}_3\text{-N-P})$; $49, 4(\text{dd}, ^1\text{J}_{\text{CP}} = 157, 5\text{Hz}, ^3\text{J}_{\text{CP}} = 6, 6\text{Hz}, \text{-CH}_2\text{-P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)$; $52, 7(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 4, 2\text{Hz}, \text{-P}(\text{O})(\text{O-CH}_3)_2)$; $58, 0(\text{t}, ^3\text{J}_{\text{CP}} = 7, 1\text{Hz}, \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N})$; $121, 2(\text{s}, \text{C}_0^2)$; $121, 7(\text{s}, \text{C}_1^2)$; $121, 2(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{CP}} = 3, 9\text{Hz}, \text{C}_2^2)$; $128, 3(\text{s}, \text{C}_1^3)$; $129, 65(\text{s}, \text{C}_0^3)$; $129, 9(\text{s}, \text{C}_2^3)$; $132, 1(\text{s}, \text{C}_0^4)$; $132, 4(\text{s}, \text{C}_1^4)$; $136, 5(\text{s}, \text{C}_2^4)$; $138, 6(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{CP}} = 13, 3\text{Hz}, \text{CH} = \text{N})$; $148, 8(\text{s}, \text{C}_0^1)$; $148, 9(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 7, 5\text{Hz}, \text{C}_2^1)$; $151, 2(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 7, 4\text{Hz}, \text{C}_1^1)$ ppm.

[0280] 实施例 8 : 具有氮杂 - 双 - 磷酸二甲酯表面的第三代树枝状聚合物的合成

[0281] 将碳酸铯 (0.941mmol, 0.306g) 添加到树枝状聚合物 Gc_3 (9.3×10^{-3} mmol, 100mg) 在无水 THF (2ml) 中的溶液中, 然后添加苯酚氮杂 - 双 - 膦酸二甲酯 (0.471mmol, 180mg)。在环境温度下搅拌该混合物 24 小时, 然后用 THF 过滤该最终混合物以分离出该盐。最后, 通过从戊烷沉淀来纯化该最终产物。

[0282]



[0283] 最终产率: 80%。

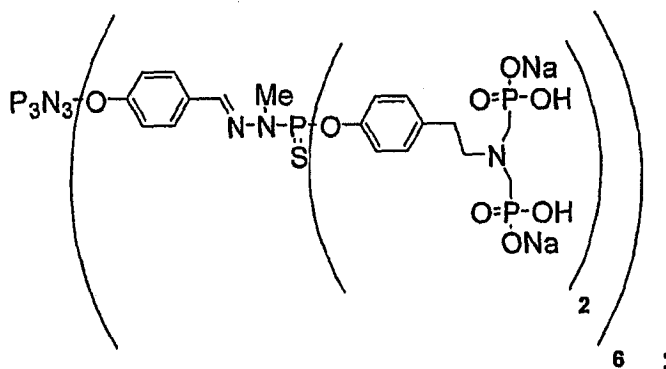
[0284] NMR ^{31}P - $\{^1H\}$ ($CDCl_3$): $\delta = 66.6$ (s, P_3); 66.3 (s, P_2); 65.8 (s, P_1); 30.2 (s, $P(O)(OMe)_2$); 12.0 (s, P_0) ppm.

[0285] NMR 1H ($CDCl_3$): $\delta = 2.67$ (s 宽, 96H, $\underline{CH_2-CH_2-N}$); 2.97 (s 宽, 96H, $CH_2-\underline{CH_2-N}$); 3.10 (d, $^2J_{HP} = 9$, 60Hz, 192H, $-\underline{CH_2-P(O)(OCH_3)_2}$); 3.25 (s 宽, 126H, CH_3-N-P); 3.63 (d, $^3J_{HP} = 10$, 25Hz, 576H, $-P(O)(O-\underline{CH_3})_2$); $6.5-7.7$ (m, 402H, CH_{arom} , $CH=N$) ppm.

[0286] NMR ^{13}C - $\{^1H\}$ ($CDCl_3$): $\delta = 32.9$ (s, $\underline{CH_2-CH_2-N}$); 32.9 (s, CH_3-N-P); 49.3 (dd, $^1J_{CP} = 157$, 5Hz, $^3J_{CP} = 6$, 5Hz- $\underline{CH_2-P(O)(OCH_3)_2}$); 52.6 (d, $^2J_{CP} = 3$, 6Hz, $-P(O)(O-\underline{CH_3})_2$); 58.0 (t, $^3J_{CP} = 6$, 9Hz, $CH_2-\underline{CH_2-N}$); 120.5 (s, C_0^2); 121.2 (d, $^3J_{CP} = 3$, 1Hz, C_3^2); 121.5 (s, C_1^2); 121.8 (s, C_2^2); 128.2 (s, C_0^3); 128.2 (s, C_1^3); 129.6 (s, C_2^3); 129.9 (s, C_3^3); 132.3 (s, C_0^4); 132.3 (s, C_1^4); 132.3 (s, C_2^4); 136.5 (s, C_3^4); 138.6 (d, $^3J_{CP} = 13$, 0Hz, $CH=N$); 148.9 (d 宽, $^2J_{CP} = 6$, 3Hz, C_0^1, C_1^1, C_3^1); 151.2 (d, $^2J_{CP} = 6$, 1Hz, C_2^1) ppm.

[0287] 实施例 9: 具有氮杂 - 双 - 膦酸表面的第一代树枝状聚合物的合成

[0288]



[0289] 在 $0^\circ C$ 下, 将溴代三甲基硅烷 (1.04 mmol, $138 \mu l$) 缓慢添加到具有氮杂 - 双 - 膦酸二甲酯末端的第一代树枝状聚合物 (1.68×10^{-2} mmol, 100mg) 在乙腈 (5ml) 中的溶液中。当该添加完成时, 允许该混合物于 12 小时内返回到环境温度。然后蒸发该混合物到干燥,

然后在环境温度下添加 1ml 无水甲醇并搅拌该混合物一小时。在蒸干之后,用纯醚洗涤该残余物若干次。因为该产物是完全不溶于有机溶剂的,所以在氢氧化钠 (36.3mg 氢氧化钠 /100mg 树枝状聚合物) 的存在下将其转变成它的单钠盐。冻干所得的溶液以获得白色粉末形式的该树枝状聚合物。分离该最终产物,最终产率为 58%。

[0290] 最终产率:50%。

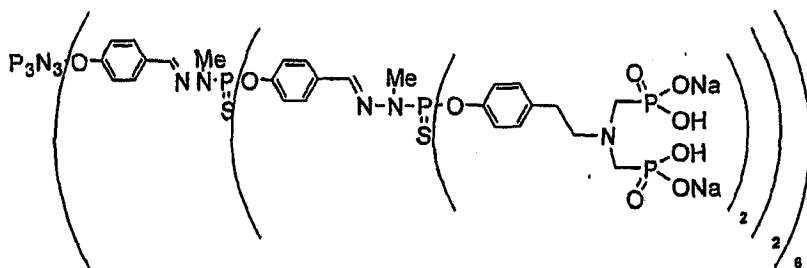
[0291] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 67, 9(\text{s}, \text{P}_1)$; $14, 4(\text{s}, \text{P}(\text{O})(\text{ONa})_2)$; $12, 9(\text{s}, \text{P}_0)$ ppm.

[0292] NMR ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 31, 95(\text{s}, \underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_2\text{-N})$; $35, 5(\text{d}, {}^2\text{J}_{\text{CP}} = 10, 9\text{Hz}, \text{CH}_3\text{-N-P}_1)$; $57, 0(\text{d}, {}^1\text{J}_{\text{CP}} = 136, 8\text{Hz}, \underline{\text{CH}_2}\text{-P}(\text{O})(\text{OH})_2)$; $60, 7(\text{s}, \text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2}\text{-N})$; $124, 1(\text{s}, \text{C}_0^2)$; $124, 1(\text{s}, \text{C}_1^2)$; $131, 3(\text{s}, \text{C}_0^3)$; $133, 5(\text{s}, \text{C}_1^3)$; $135, 3(\text{s}, \text{C}_0^4)$; $139, 0(\text{s}, \text{C}_1^4)$; $143, 2(\text{s}, \text{宽}, \text{CH} = \text{N})$; $151, 7(\text{d}, {}^2\text{J}_{\text{CP}} = 7, 0\text{Hz}, \text{C}_1^1)$; $153, 3(\text{s}, \text{C}_0^1)$ ppm.

[0293] 实施例 10:具有氮杂-双-磷酸表面的第二代树枝状聚合物的合成

[0294] 在 0°C 下,将溴代三甲基硅烷 (10mmol, 1.34ml) 缓慢添加到具有氮杂-双-磷酸二甲酯端部的第二代树枝状聚合物 ($8.27 \times 10^{-2}\text{mmol}$, 1.08g) 在乙腈 (10ml) 中的溶液中。当该添加完成时,允许该混合物于 12 小时内返回到环境温度。然后蒸发该混合物到干燥,然后在环境温度下添加 3ml 无水甲醇并搅拌该混合物一小时。在蒸干之后,用纯醚洗涤该残余物若干次。因为该产物是完全不溶于有机溶剂的,所以在氢氧化钠 (8.2mg 氢氧化钠 /50mg 树枝状聚合物) 的存在下将其转变成它的单钠盐。冻干所得的溶液以获得白色粉末形式的该树枝状聚合物。分离该最终产物,最终产率为 62%。

[0295]



[0296] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 67, 8(\text{s}, \text{P}_2)$; $67, 6(\text{s}, \text{P}_1)$; $10, 5(\text{s}, \text{P}(\text{O})(\text{ONa})(\text{OH}))$; $10, 0(\text{s}, \text{P}_0)$ ppm.

[0297] NMR ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 31, 6(\text{s}, \text{CH}_3\text{-N-P}_1)$; $35, 3(\text{s}, \underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_2\text{-N})$; $55, 2(\text{d}, {}^1\text{J}_{\text{CP}} = 128, 2\text{Hz}, \underline{\text{CH}_2}\text{-P}(\text{O})(\text{OH})_2)$; $60, 4(\text{s}, \text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_2}\text{-N})$; $124, 3(\text{s}, \text{C}_0^2)$; $124, 3(\text{s}, \text{C}_1^2)$; $124, 3(\text{s}, \text{C}_2^2)$; $131, 3(\text{s}, \text{C}_0^3)$; $131, 3(\text{s}, \text{C}_1^3)$; $133, 3(\text{s}, \text{C}_2^3)$; $135, 0(\text{s}, \text{C}_0^4)$; $135, 0(\text{s}, \text{C}_1^4)$; $136, 0(\text{s}, \text{C}_2^4)$; $142, 5(\text{s}, \text{宽}, \text{CH} = \text{N})$; $151, 8(\text{s}, \text{宽}, \text{C}_2^1)$; $153, 3(\text{s}, \text{宽}, \text{C}_1^1)$; $153, 3(\text{s}, \text{C}_0^1)$ ppm.

[0298] 具有氮杂-双-磷酸表面的树枝状聚合物不能通过应用或采用上述从实施例 1 到 3 的具有偕-二磷酸四异丙基酯表面的树枝状聚合物开始的方法来制备。

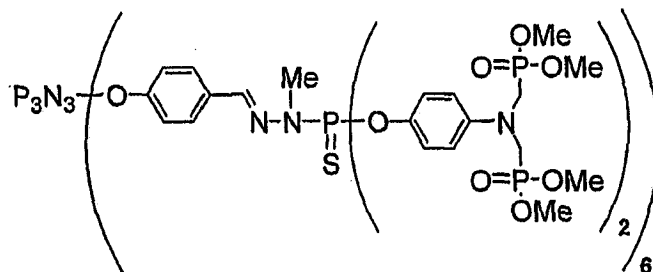
[0299] 具有氮杂-双-磷酸表面的树枝状聚合物能通过应用或采用上述从以下实施例 11 和 12 的具有氮杂-双-磷酸二甲酯表面的树枝状聚合物开始的方法来制备。

[0300] 实施例 11:具有氮杂-双-二甲基-磷酸酯表面的第一代树枝状聚合物的合成

[0301] 将碳酸铯 (2.94mmol, 955mg) 添加到树枝状聚合物 Gc_1 (0.116mmol, 214mg) 在无水

THF(10ml) 中的溶液中, 然后添加苯酚 (1.47mmol, 520mg)。在环境温度下搅拌该混合物 24 小时, 然后用 THF 过滤该最终混合物以分离出该盐。最后, 用醚洗涤该最终产物, 然后通过从戊烷沉淀来纯化。分离该最终产物, 最终产率为 76%。

[0302]



[0303] NMR $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$) : $\delta = 67, 9(\text{s}, \text{P}_1)$; $29, 3(\text{s}, \text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2)$; $12, 3(\text{s}, \text{P}_0)$ ppm.

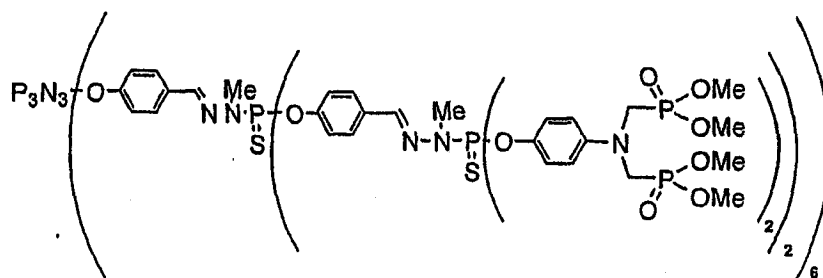
[0304] NMR $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta =$ ppm.

[0305] NMR $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 33, 0(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 11, 8\text{Hz}, \text{CH}_3-\text{N}-\text{P}_1)$; $46, 4(\text{d}, ^1\text{J}_{\text{CP}} = 158.3\text{Hz}, -\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)$; $52, 6(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 3, 7\text{Hz}, -\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{CH}_3)_2)$; $52, 7(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 3, 9\text{Hz}, -\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{CH}_3)_2)$; $114, 4(\text{s}, \text{C}_1^2)$; $121, 2(\text{s}, \text{C}_0^2)$; $122, 0(\text{s}, \text{C}_1^3)$; $128, 3(\text{s}, \text{C}_0^3)$; $132, 2(\text{s}, \text{C}_0^4)$; $138, 5(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{CP}} = 14, 1\text{Hz}, \text{CH} = \text{N})$; $142, 9(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{CP}} = 6, 5\text{Hz}, \text{C}_1^4)$; $145, 1(\text{s}, \text{C}_1^1)$; $151, 1(\text{s 宽}, \text{C}_0^1)$ ppm.

[0306] 实施例 12 : 具有氮杂 - 双 - 磷酸二甲酯表面的第二代树枝状聚合物的合成

[0307] 将碳酸铯 (2.00mmol, 652mg) 添加到树枝状聚合物 Gc_2 ($4.2 \times 10^{-2}\text{mmol}, 200\text{mg}$) 在无水 THF (5ml) 中的溶液中, 然后添加苯酚 (1.05mmol, 372mg)。在环境温度下搅拌该混合物 24 小时, 然后用 THF 过滤该最终混合物以分离出该盐。最后, 用醚洗涤该最终产物, 然后通过从戊烷沉淀来纯化。分离该最终产物, 最终产率为 81%。

[0308]

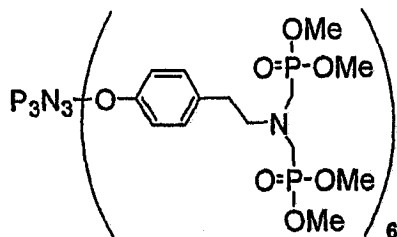


[0309] NMR $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 68, 1(\text{s}, \text{P}_1)$; $66, 2(\text{s}, \text{P}_1)$; $29, 2(\text{s}, \text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2)$; $11, 7(\text{s}, \text{P}_0)$ ppm.

[0310] NMR $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $3, 25(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{HP}} = 10, 2\text{Hz}, 54\text{H}, \text{CH}_3-\text{N}-\text{P}_1, \text{CH}_3-\text{N}-\text{P}_2)$; $3, 65(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{HP}} = 10, 3\text{Hz}, 288\text{H}, -\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{CH}_3)_2)$; $3, 88(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{HP}} = 4, 7\text{Hz}, 96\text{H}, -\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)$; $6, 7-7, 8(\text{m}, 186\text{H}, \text{CH}_{\text{arom}}, \text{CH} = \text{N})$ ppm.

[0311] NMR $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 32, 9(\text{d 宽}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 11, 7\text{Hz}, \text{CH}_3-\text{N}-\text{P}_1, \text{CH}_3-\text{N}-\text{P}_2)$; $46, 3(\text{d}, ^1\text{J}_{\text{CP}} = 158, 5\text{Hz}, -\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2)$; $52, 6(\text{s 宽}, -\text{P}(\text{O})(\text{O}-\text{CH}_3)_2)$; $114, 3(\text{s 宽}, \text{C}_0^2, \text{C}_1^2, \text{C}_2^2)$; $121, 8(\text{s}, \text{C}_2^3)$; $128, 1(\text{s}, \text{C}_1^3)$; $131, 3(\text{s}, \text{C}_0^3)$; $131, 7(\text{s}, \text{C}_0^4)$; $132, 1(\text{s}, \text{C}_1^4)$; $138, 4(\text{s 宽}, \text{CH} = \text{N})$; $142, 6(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{CP}} = 6, 8\text{Hz}, \text{C}_2^4)$; $145, 0(\text{s}, \text{C}_2^1)$; $151, 0(\text{s 宽}, \text{C}_0^1, \text{C}_1^1)$ ppm.

[0312] 实施例 12a :具有氮杂 - 双 - 膦酸二甲酯表面的零代的树枝状聚合物的合成
[0313]



[0314] 将碳酸铯 (31.2mmol, 10.16g) 添加到六氯环三磷腈 (2.4mmol, 834mg) 在无水 THF (5ml) 中的溶液中, 然后添加苯酚氮杂 - 双 - 膦酸二甲酯 (15.6mmol, 5.96g)。伴随着磁力搅拌, 在环境温度下将该混合物保持在氩气下 3 天。该分离的产物能含有 [0-5%] 过量的苯酚氮杂 - 双 - 膦酸二甲酯。分离该最终产物, 产率为 85%。

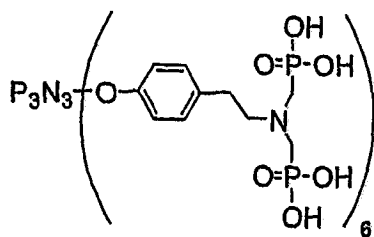
[0315] NMR ^{31}P - $\{^1H\}$ ($CDCl_3$) : $\delta = 30, 2$ (s, $P(O)(OMe)_2$) ; $12, 9$ (s, P_0) ppm.

[0316] NMR 1H ($CDCl_3$) : $\delta = 2, 72$ (t 失真, $^3J_{HH} = 8, 4$ Hz, 2H, $-\underline{CH_2}-CH_2-N$) ; $3, 00$ (t 失真, $^3J_{HH} = 8, 2$ Hz, 2H, $-\underline{CH_2}-\underline{CH_2}-N$) ; $3, 18$ (d, $^2J_{HP} = 8, 9$ Hz, 4H, $N-\underline{CH_2}-P$) ; $3, 70$ (d, $^3J_{HP} = 7, 8$ Hz, 12H, $-OMe$) ; $6, 7-7, 2$ (m, 4H, CH_{arom}) ppm.

[0317] NMR ^{13}C - $\{^1H\}$ ($CDCl_3$) : $\delta = 32, 90$ (s, $\underline{CH_2}-CH_2-N$) ; $49, 4$ (dd, $^1J_{CP} = 157, 3$ Hz, $^3J_{CP} = 6, 6$ Hz- $\underline{CH_2}-P(O)(OCH_3)_2$) ; $52, 6$ (d, $^2J_{CP} = 3, 0$ Hz, $-P(O)(O-\underline{CH_2})_2$) ; $58, 3$ (t, $^3J_{CP} = 7, 8$ Hz, $CH_2-\underline{CH_2}-N$) ; $120, 7$ (s, C_0^2) ; $129, 7$ (s, C_0^3) ; $135, 9$ (s, C_0^4) ; $149, 0$ (d, $^2J_{CP} = 3, 9$ Hz, C_0^1) ppm.

[0318] 实施例 13 :具有氮杂 - 双 - 膦酸二甲酯表面的零代的树枝状聚合物的合成 :

[0319]



[0320] 在 $0^\circ C$ 下, 将溴代三甲基硅烷 (165mmol, 22ml) 缓慢添加具有氮杂 - 双 - 膦酸二甲酯末端的零代的树枝状聚合物 (4.9mmol, 11.84g) 在乙腈 (165ml) 中的溶液中。当该添加完成时, 允许该混合物于 24 小时内返回到环境温度。然后蒸发该混合物到干燥, 然后在环境温度下缓慢添加 5ml 水并搅拌该混合物一小时。在过滤之后, 用纯醚洗涤该残余物若干次。分离该最终产物, 产率为 50%。

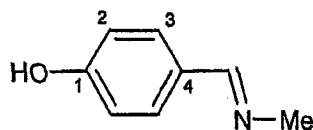
[0321] NMR ^{31}P - $\{^1H\}$ (D_2O) : $\delta = 12, 9$ (s, P_0) ; $11, 4$ (s, $P(O)(OH)_2$) ppm.

[0322] NMR ^{13}C - $\{^1H\}$ (D_2O) : $\delta = 31, 40$ (s, $\underline{CH_2}-CH_2-N$) ; $53, 9$ (d, $^1J_{CP} = 140, 07$ Hz, $-\underline{CH_2}-P(O)(OH)_2$) ; $59, 7$ (s, $CH_2-\underline{CH_2}-N$) ; $123, 9$ (s, C_0^2) ; $132, 9$ (s, C_0^3) ; $135, 7$ (s, C_0^4) ; $151, 4$ (s 宽, C_0^1) ppm.

[0323] 实施例 14 : 衍生自氨基 - 甲基双 - 磷酸酯的具有环三磷腈核的树枝状聚合物的合成

[0324] a) 衍生自甲胺的亚胺的合成

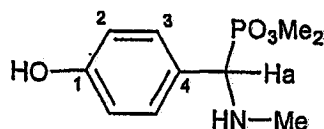
[0325]



[0326] 在环境温度下, 没有溶剂的情况下, 将甲胺 (25mmol, 3ml) 在无乙醇 (8mol. l⁻¹) 中的 33% 的溶液与 4- 羟基苯甲醛 (20mmol, 2.5g) 混合。在环境温度下以磁力搅拌该混合物 24 小时。在减压下蒸发掉该乙醇获得油料, 其溶在极少量的醚中并然后从戊烷沉淀。没有分离该亚胺, 因为它将在以下步骤中直接使用。

[0327] b) 氨基 - 甲基单 - 磷酸酯的合成

[0328]



[0329] 在环境温度下, 没有溶剂的情况下, 将来自步骤 (a) 的携带亚胺官能团的苯酚 (17.0mmol, 2.3g) 与数滴三乙胺和亚磷酸二甲基酯 (18.7mmol, 1.7ml) 混合。将该混合物保持在环境温度下 12 小时, 然后蒸干。将该所得的粉末溶于丙酮, 然后通过氧化硅“片 (patch)”。最后, 蒸发掉该洗脱液获得最终产物, 产率为 68%。

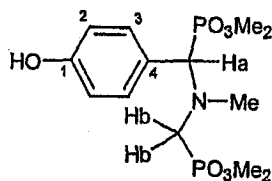
[0330] NMR ³¹P-¹H (CDCl₃) : δ = 29, 6 (s, P(O)(OMe)₂) ppm.

[0331] NMR ¹H (CDCl₃) : δ = 2, 29 (s, 3H, N-CH₃) ; 3, 54 (d, ³J_{HP} = Hz, 3H, -OMe) ; 3, 72 (d, 3H, ³J_{HP} = Hz, 3H, -OMe) ; 3, 84 (d, ²J_{HP} = 23, 9Hz, 1H, H) ; 6, 73 (d, ³J_{HH} = Hz, CH_{arom}, 2H) ; 7, 14 (dd, CH_{arom}, 2H) ppm.

[0332] NMR ¹³C-¹H (CDCl₃) : δ = 43, 3 (t, ³J_{CP} = 6, 8Hz, N-Me) ; 53, 6 (d, ²J_{CP} = 7, 7Hz, OMe) ; 54, 1 (d, ²J_{CP} = 6, 4Hz, OMe) ; 63, 2 (dd, ¹J_{CP} = 159, 6Hz, ³J_{CP} = 14, 5Hz, CH) ; 115, 6 (s, C₂) ; 121, 1 (d, ²J_{CP} = 3, 8Hz, C₄) ; 132, 0 (d, ³J_{CP} = 8, 9Hz, C₃) ; 157, 1 (s, C₁) ppm.

[0333] c) 氨基 - 甲基二磷酸酯的合成

[0334]



[0335] 在环境温度下, 将来自步骤 (b) 的仲胺 (6.1mmol, 1.5g) 溶于 37% 的甲醛水溶液 (12.2mmol, 1ml) 和没有溶剂的亚磷酸二甲基酯 (24.4mmol, 2.24ml) 中。在环境温度下以磁力搅拌该混合物 12 小时。然后用醚 / 戊烷混合物 (1/1) 洗涤该最终混合物若干次。最后, 在氧化硅凝胶上使用乙酸乙酯作为溶剂通过色谱法纯化该产物 (R_f = 0.35)。分离该最终产物, 产率为 65%。

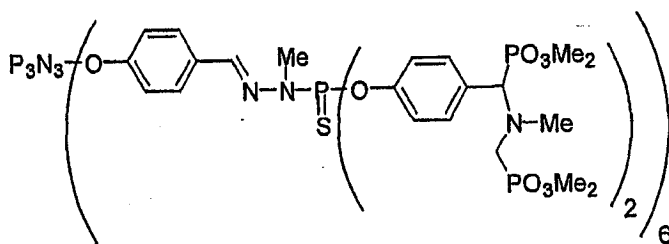
[0336] NMR $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 28, 1$ (s, P(O) (OMe) $_2$) ;30. 9 (s, P(O) (OMe) $_2$) ppm.

[0337] NMR ^1H (CDCl_3) : $\delta = 2, 41$ (s, 3H, N- CH_3) ;2, 61 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 6, 3\text{Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 15, 3\text{Hz}$, 1H, Hb) ;3, 12 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 15, 6\text{Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 15, 6\text{Hz}$, 1H, Hb) ;3, 30-3. 80 (m, 12H, -OMe) ;4. 05 (d, $^2J_{\text{HP}} = 23. 9\text{Hz}$, 1H, Ha) ;6. 74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7, 84\text{Hz}$, CH_{arom} , 2H) ;7, 17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7, 85\text{Hz}$, CH_{arom} , 2H) ;9, 08 (s 宽, 1H, -OH) ppm.

[0338] NMR $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 42, 3$ (t, $^3J_{\text{CP}} = 6, 3\text{Hz}$, N- Me) ;49, 2 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 164, 1\text{Hz}$, $^3J_{\text{CP}} = 10, 1\text{Hz}$, CH_2) ;53, 0 (m, OMe) ;65, 2 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 161, 7\text{Hz}$, $^3J_{\text{CP}} = 13, 5\text{Hz}$, CH) ;115, 4 (s, C_2) ;120, 9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3, 5\text{Hz}$, C_4) ;131, 8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9, 1\text{Hz}$, C_3) ;157, 8 (s, C_1) ppm.

[0339] d) 衍生自氨基 - 甲基双 - 磷酸酯的新一代树枝状聚合物的合成将碳酸铯 (1. 2mmol, 390mg) 添加到树枝状聚合物 Gc_1 (0. 047mmol,

[0340]



[0341] 87mg) 在无水 THF (2ml) 中的溶液中, 然后添加来自步骤 (c) 的衍生自甲胺的苯酚氮杂 - 双 - 磷酸二甲酯 (0. 6mmol, 220mg)。在环境温度下搅拌该混合物 24 小时, 然后于 Celite 上过滤, 离心分离该最终混合物以分离出该盐。最后, 通过从戊烷沉淀来纯化该最终产物并分离, 产率为 75%。

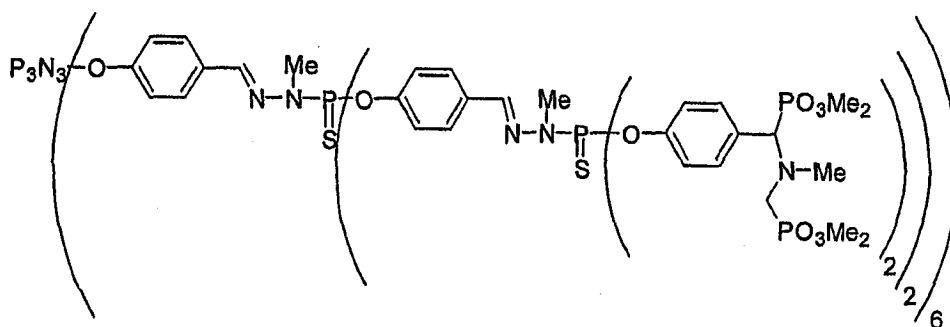
[0342] NMR $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 65, 4$ (s, P_1) ;30, 4 (s, P(O) (OMe) $_2$) ;27, 5 (s, P(O) (OMe) $_2$) ;11, 4 (s, P_0) ppm.

[0343] NMR ^1H (CDCl_3) : $\delta = 2, 46$ (s, 36H, N- CH_3) ;2, 65 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 7, 4\text{Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 15, 3\text{Hz}$, 12H, CH_2) ;3, 12 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 15, 5\text{Hz}$, $^2J_{\text{HH}} = 15, 5\text{Hz}$, 12H, CH_2) ;3, 25 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10, 1\text{Hz}$, 18H, $\text{CH}_3\text{-N-P}_1$) ;3, 30-3. 90 (m, 144H, -OMe) ;4. 2 (d, $^2J_{\text{HP}} = 23. 4\text{Hz}$, 12H, CH) ;6, 7-7, 6 (m, 78H, CH_{arom} , CH = N) ppm.

[0344] NMR $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 32, 8$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 12, 3\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{-N-P}_1$) ;42, 2 (t, $^3J_{\text{CP}} = 6, 8\text{Hz}$, N- Me) ;49, 3 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 164, 0\text{Hz}$, $^3J_{\text{CP}} = 9, 9\text{Hz}$, CH_2) ;52, 3-53, 7 (m, OMe) ;64, 9 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 138, 1\text{Hz}$, $^3J_{\text{CP}} = 11, 9\text{Hz}$, CH) ;121, 1 (s 宽, C_0^2 , C_1^2) ;128, 2 (s, C_0^3) ;128, 4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3, 1\text{Hz}$, C_1^4) ;131, 8 (s, C_0^4) ;131, 8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8, 2\text{Hz}$, C_1^3) ;139, 0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 14, 5\text{Hz}$, CH = N) ;150, 6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6, 9\text{Hz}$, C_1^1) ;151, 2 (s, C_0^1) ppm.

[0345] e) 衍生自氨基 - 甲基双 - 磷酸酯的第二个代树枝状聚合物的合成

[0346]



[0347] 将碳酸铯 (1.3mmol, 407mg) 添加到树枝状聚合物 Gc_2 (0.024mmol, 119mg) 在无水 THF (2ml) 中的溶液中, 然后添加来自步骤 (c) 的衍生自甲胺的苯酚氮杂 - 双 - 二甲基 - 膦酸酯 (0.67mmol, 230mg)。在环境温度下搅拌该混合物 24 小时, 然后于 Celite 上过滤, 离心分离该最终混合物以分离出该盐。最后, 通过从戊烷沉淀来纯化该最终产物并分离, 产率为 80%。

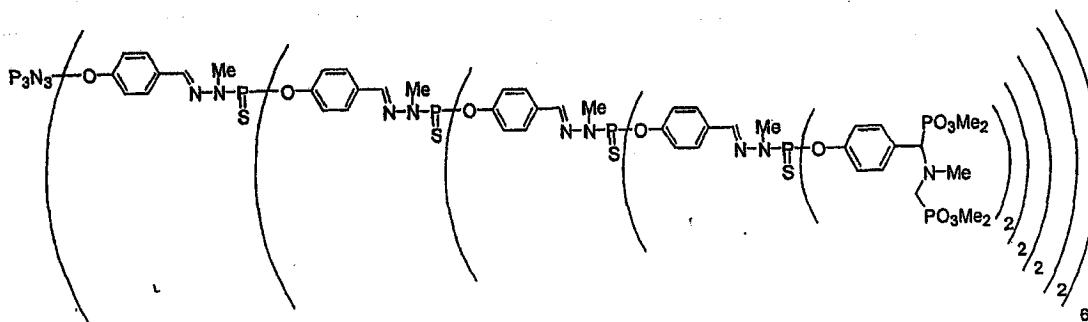
[0348] NMR ^{31}P - $\{^1H\}$ ($CDCl_3$) : δ = 66, 1 (s, P_1) ; 65, 4 (s, P_2) ; 30, 4 (s, $P(O)(OMe)_2$) ; 27, 5 (s, $P(O)(OMe)_2$) ; 11, 6 (s, P_0) ppm.

[0349] NMR 1H ($CDCl_3$) : δ = 2, 48 (s, 72H, $N-CH_3$) ; 2, 67 (dd, $^2J_{HP} = 7, 1Hz$, $^2J_{HH} = 15, 3Hz$, 24H, CH_2) ; 3, 14 (dd, $^2J_{HP} = 15, 4Hz$, $^2J_{HH} = 15, 4Hz$, 24H, CH_2) ; 3, 31 (d, $^3J_{HP} = 10, 9Hz$, 54H, CH_3-N-P_1 , CH_3-N-P_2) ; 3, 30-3.90 (m, 288H, -OMe) ; 4. 2 (d, $^2J_{HP} = 23. 2Hz$, 24H, CH) ; 7, 0-7, 7 (m, 186H, CH_{arom} , $CH = N$) ppm.

[0350] NMR ^{13}C - $\{^1H\}$ ($CDCl_3$) : δ = 32, 9 (d, $^2J_{CP} = 12, 4Hz$, CH_3-N-P_1 , CH_3-N-P_2) ; 42, 3 (t, $^3J_{CP} = 7, 0Hz$, $N-Me$) ; 49, 5 (dd, $^1J_{CP} = 163, 7Hz$, $^3J_{CP} = 9, 8Hz$, CH_2) ; 52, 4-53, 6 (m, OMe) ; 64, 9 (dd, $^1J_{CP} = 160, 2Hz$, $^3J_{CP} = 12, 1Hz$, CH) ; 121, 17 (s, C_2^2) ; 121, 24 (s, C_1^2) ; 121, 8 (s, C_0^2) ; 128, 3 (s 宽, C_2^4) ; 128, 5 (s 宽, C_0^3 , C_1^3) ; 131, 8 (d 宽, $^3J_{CP} = 8, 2Hz$, C_1^4 , C_2^3) ; 132, 3 (s 宽, C_0^4) ; 138, 9 (d, $^3J_{CP} = 13, 8Hz$, $CH = N$) ; 150, 7 (d 宽, $^2J_{CP} = 7, 2Hz$, C_2^1) ; 151, 2 (s 宽, C_0^1 , C_1^1) ppm.

[0351] f) 衍生自氨基 - 甲基二膦酸酯的第四代树枝状聚合物的合成

[0352]



[0353] 将碳酸铯 (0.71mmol, 230mg) 添加到树枝状聚合物 Gc_4 (3.5×10^{-3} mmol, 79.2mg) 在无水 THF (2ml) 中的溶液中, 然后添加来自步骤 (c) 的衍生自甲胺的苯酚氮杂 - 双 - 膦酸二甲酯 (0.35mmol, 130mg)。在环境温度下搅拌该混合物 48 小时, 然后于 Celite 上过滤, 离心分离该最终混合物以分离出该盐。最后, 通过从戊烷沉淀来纯化该最终产物并分离, 产率为 84%。

[0354] NMR ^{31}P - $\{^1H\}$ ($CDCl_3$) : δ = 66, 1 (s 宽, P_1 , P_2 , P_3) ; 65, 4 (s, P_4) ; 30, 1 (s, $P(O)$)

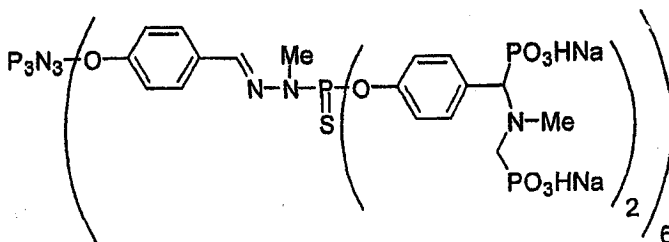
(OMe)₂ ; 27, 6 (s, P(0) (OMe)₂) ; 11, 6 (s, P₀) ppm.

[0355] NMR ¹H(CDCl₃) : δ = 2, 48 (s, 288H, N-CH₃) ; 2, 65 (dd, ²J_{HP} = 7, 2Hz, ²J_{HH} = 15, 3Hz, 96H, CH₂) ; 3, 13 (dd, ²J_{HP} = 15, 2Hz, ²J_{HH} = 15, 2Hz, 96H, CH₂) ; 3, 27 (s 宽, 270H, CH₃-N-P₁, CH₃-N-P₂, CH₃-N-P₃, CH₃-N-P₄) ; 3, 30-3. 90 (m, 1152H, -OMe) ; 4. 2 (d, ²J_{HP} = 23. 3Hz, 96H, CH) ; 7, 0-7, 7 (m, 834H, CH_{arom}, CH = N) ppm.

[0356] NMR ¹³C-{¹H} (CDCl₃) : δ = 32, 9 (d, ²J_{CP} = 12, 4Hz, CH₃-N-P₁, CH₃-N-P₂, CH₃-N-P₃, CH₃-N-P₄) ; 42, 3 (t, ³J_{CP} = 7, 0Hz, N-Me) ; 49, 5 (dd, ¹J_{CP} = 163, 8Hz, ³J_{CP} = 9, 9Hz, CH₂) ; 52, 4-53, 9 (m, OMe) ; 65, 1 (dd, ¹J_{CP} = 161, 2Hz, ³J_{CP} = 12, 3Hz, CH) ; 121, 45 (s, C₃²) ; 122, 1 (s 宽, C₂², C₁², C₀²) ; 128, 5 (s 宽, C₀³C₁³C₂³) ; 128, 7 (s 宽, C₃³) ; 132, 1 (d 宽, ³J_{CP} = 8, 2Hz, C₃⁴, C₂⁴) ; 132, 4 (s 宽, C₀⁴, C₁⁴) ; 139, 2 (d, ³J_{CP} = 13, 4Hz, CH = N) ; 151, 0 (d 宽, ²J_{CP} = 7, 2Hz, C₃¹) ; 151, 6 (s 宽, C₂¹, C₁¹) ; 151, 7 (s 宽, C₀¹) ppm.

[0357] g) 衍生自氨基 - 甲基双 - 磷酸的第一代树枝状聚合物的合成

[0358]



[0359] 在 0°C 下, 将溴代三甲基硅烷 (2. 1mmol, 289 μ l) 缓慢添加到来自步骤 (d) 的衍生自甲胺的具有氮杂 - 双 - 磷酸二甲酯端部的第一代树枝状聚合物 (3. 97 × 10⁻² mmol, 230mg) 在乙腈 (5ml) 中的溶液中。当该添加完成时, 允许该混合物于 12 小时内返回到环境温度。然后蒸发该混合物到干燥, 然后在环境温度下添加 1ml 无水甲醇并搅拌该混合物一小时。在蒸干之后, 用纯醚洗涤该残余物若干次。因为该产物是完全不溶于有机溶剂的, 所以在氢氧化钠 (3. 1ml 0. 1955mol. l⁻¹ 的氢氧化钠溶液 / 130mg 磷酸树枝状聚合物) 的存在下将其转变成它的单钠盐。冻干所得的溶液以获得白色粉末形式的该树枝状聚合物。分离该最终产物, 产率为 58%。

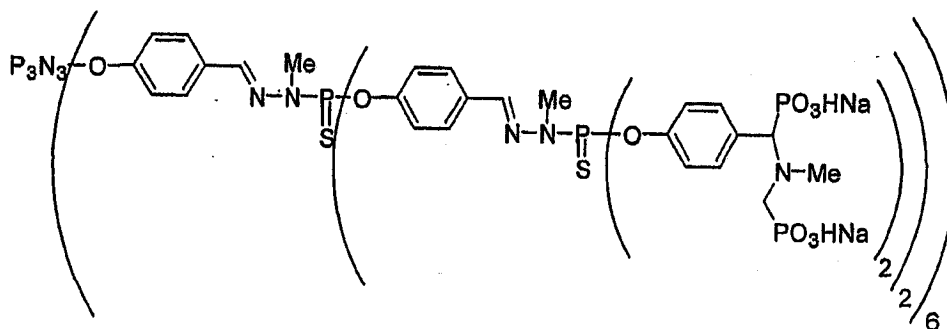
[0360] NMR ³¹P-{¹H} (CD₃CN/D₂O) : δ = 66, 09 (s, P₁ et P₂) ; 14, 1 (s, P₀) ; 11, 2 (s, PO₃HNa) ppm.

[0361] NMR ¹H(CD₃CN/D₂O) : δ = 2, 5-3, 8 (m, 90H, CH₃-N-P, N-Me, CH₂, CH) ; 6, 5-8, 0 (m, 78H, CH_{arom}, CH = N).

[0362] NMR ¹³C-{¹H} (CD₃CN/D₂O) : δ = 35, 5 (s 宽, CH₃-N-P₁) ; 44, 8 (s 宽, N-Me) ; 54, 5 (d, ¹J_{CP} = 132, 5Hz, CH₂) ; 70, 5 (d, ¹J_{CP} = 129, 4Hz, CH) ; 124, 4 (s 宽, C₀², C₁²) ; 130, 4 (s 宽, C₀³, C₁³) ; 136, 3 (s 宽, C₀⁴, C₁⁴) ; 142, 9 (s 宽, CH = N) ; 153, 9 (s 宽, C₀¹, C₁¹) ppm.

[0363] h) 衍生自氨基 - 甲基双 - 磷酸的第二代树枝状聚合物的合成

[0364]



[0365] 在 0℃下,将溴代三甲基硅烷 (1.6mmol, 210 μl) 缓慢添加到来自步骤 (e) 的衍生自甲胺的具有氮杂-双-磷酸二甲酯末端的第二代树枝状聚合物 (1.49×10⁻²mmol, 190mg) 在乙腈 (5ml) 中的溶液中。当该添加完成时,允许该混合物于 12 小时内返回到环境温度。然后蒸发该混合物到干燥,然后在环境温度下添加 1ml 无水甲醇并搅拌该混合物一小时。在蒸干之后,用纯醚洗涤该残余物若干次。因为该产物是完全不溶于有机溶剂的,所以在氢氧化钠 (3.01ml 0.1955mol·l⁻¹ 的氢氧化钠溶液 / 140mg 磷酸树枝状聚合物) 的存在下将其转变成它的单钠盐。冻干所得的溶液以获得白色粉末形式的该树枝状聚合物。分离该最终产物,产率为 54%。

[0366] NMR ³¹P-{¹H} (CD₃CN/D₂O) : δ = 66, 7 (s, P₁) ; 14, 4 (s, P₀) 10, 8 (s, PO₃HNa) ppm.

[0367] NMR ¹H(CD₃CN/D₂O) : δ = 2, 5-3, 8 (m, 198H, CH₃-N-P₁, CH₃-N-P₂, N-Me, CH₂, CH) ; 6, 5-8, 0 (m, 186H, CH_{arom}, CH = N).

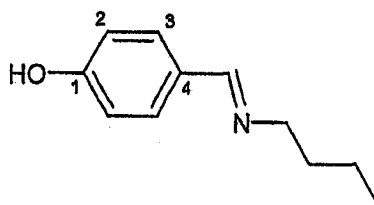
[0368] NMR ¹³C-{¹H} (CD₃CN/D₂O) : δ = 35, 5 (s 宽, CH₃-N-P₁, CH₃-N-P₂) ; 44, 6 (s 宽, N-Me) ; 55, 6 (d, ¹J_{CP} = 102, 7Hz, CH₂) ; 71, 0 (d, ¹J_{CP} = 128, 2Hz, CH) ; 124, 4 (s 宽, C₀², C₁², C₂²) ; 130, 4 (s 宽, C₀³, C₁³, C₂³) ; 136, 3 (s 宽, C₀⁴, C₁⁴, C₂⁴) ; 142, 9 (s 宽, CH = N) ; 153, 9 (s, C₀¹, C₁¹, C₂¹) ppm.

[0369] 实施例 15 : 具有环三磷腈核和衍生自氨基-丁基双-磷酸酯的表面的树枝状聚合物的合成

[0370] a) 衍生自丁胺的亚胺的合成

[0371] 在没有溶剂和在环境温度下,使正丁胺 (43mmol, 4.3ml) 和 4-羟基

[0372]



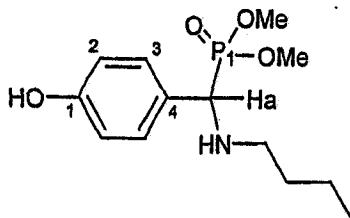
[0373] 苯甲醛 (41mmol, 5g) 与 4Å 分子筛混合。以磁力搅拌该混合物 24 小时,然后在 THF 中调和 (taken up) 并于 Celite 上过滤。在减压下蒸发掉该 THF 获得稠的深色油料。可将该油料溶解在最少量的醚中并用戊烷沉淀。从而获得微粉红色粉末,产率为 80%。

[0374] NMR ¹H(CDCl₃) : δ = 0, 90 (t, ³J_{HH} = 7, 6Hz, 3H, -CH₃) ; 1, 33 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃) ; 1, 66 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃) ; 3, 59 (t, ³J_{HH} = 7, 4Hz, 2H, N-CH₂-) ; 6, 7 (d, ³J_{HH} = 8, 4Hz, CH_{arom}, 2H) ; 7, 5 (d, ³J_{HH} = 8, 4Hz, 2H, CH_{arom}) ; 8, 14 (s, 1H, CH = N) ; 8, 81 (s 宽, 1H, -OH) ppm.

[0375] NMR $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 13, 9(\text{s}, \underline{\text{CH}_3})$; $20, 3(\text{s}, \underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3)$; $32, 7(\text{s}, \underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$; $60, 1(\text{s}, \text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$; $116, 3(\text{s}, \text{C}_2)$; $125, 4(\text{s}, \text{C}_4)$; $130, 6(\text{s}, \text{C}_3)$; $161, 5(\text{s}, \text{C}_1)$; $162, 9(\text{s}, \text{CH} = \text{N})$ ppm.

[0376] b) 氨基 - 丁基单 - 磷酸酯的合成

[0377]



[0378] 在没有溶剂的情况和环境温度下, 将来自步骤 (a) 的携带亚胺官能团的苯酚 (16.9mmol, 3g) 与三乙胺 (16.9mmol, 2.35ml) 和亚磷酸二甲基酯 (16.9mmol, 1.55ml) 混合。将该混合物保持在环境温度下 12 小时, 然后蒸干。将该所得的粉末溶于丙酮, 然后通过氧化硅“片”。最后, 蒸发掉该洗脱液获得最终产物, 产率为 65%。

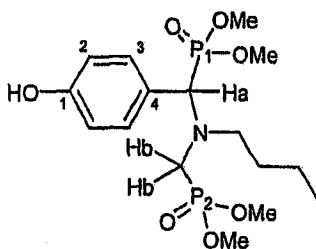
[0379] NMR $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 29, 8(\text{s}, \text{P}_1)$ ppm.

[0380] NMR ^1H (CDCl_3) : $\delta = 0, 80(\text{t}, {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 7, 6\text{Hz}, 3\text{H}, -\text{CH}_3)$; $1, 20-1, 55(\text{m}, 4\text{H}, \text{CH}_2-\text{CH}_2)$; $2, 41(\text{m}, 2\text{H}, \text{N}-\underline{\text{CH}_2}-)$; $3, 6(\text{d}, {}^3\text{J}_{\text{HP}} = 10, 4\text{Hz}, 3\text{H}, -\text{P}_1\text{OMe})$; $3, 8(\text{d}, {}^3\text{J}_{\text{HP}} = 10, 8\text{Hz}, 3\text{H}, -\text{P}_2\text{OMe})$; $4, 0(\text{d}, {}^2\text{J}_{\text{HP}} = 26.0\text{Hz}, 1\text{H}, \text{Ha})$; $6, 7(\text{d}, {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 8, 4\text{Hz}, \text{CH}_{\text{arom}}, 2\text{H})$; $7, 2(\text{d}, {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 8, 4\text{Hz}, \text{CH}_{\text{arom}}, 2\text{H})$ ppm.

[0381] NMR $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 13, 9(\text{s}, \underline{\text{CH}_3})$; $20, 3(\text{s}, \underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3)$; $31, 8(\text{s}, \underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$; $47, 4(\text{d}, {}^3\text{J}_{\text{CP}} = 17, 6\text{Hz}, \text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$; $53, 6(\text{d}, {}^2\text{J}_{\text{CP}} = 7, 9\text{Hz}, \text{OMe})$; $53, 9(\text{d}, {}^2\text{J}_{\text{CP}} = 6, 2\text{Hz}, \text{OMe})$; $59, 8(\text{d}, {}^1\text{J}_{\text{CP}} = 157, 1\text{Hz}, \text{CH})$; $115, 9(\text{s}, \text{C}_2)$; $125, 4(\text{s}, \text{C}_4)$; $129, 5(\text{s}, \text{C}_3)$; $157, 0(\text{s}, \text{C}_1)$ ppm.

[0382] c) 氨基 - 丁基双 - 磷酸酯的合成

[0383]



[0384] 在环境温度下, 将来自步骤 (b) 的仲胺 (5.8mmol, 1.67g) 溶于 37% 的甲醛水溶液 (8.7mmol, 657 μl) 和亚磷酸二甲基酯 (5.8mmol, 530 μl) 中。在环境温度下以磁力搅拌该混合物 12 小时。最后, 在减压下除去过量的甲醛, 并使用乙酸乙酯作为溶剂在氧化硅凝胶上通过色谱法纯化该产物。分离该最终产物, 产率为 60%。

[0385] NMR $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 28, 3(\text{s}, \text{P}_1)$; $30, 9(\text{s}, \text{P}_2)$ ppm.

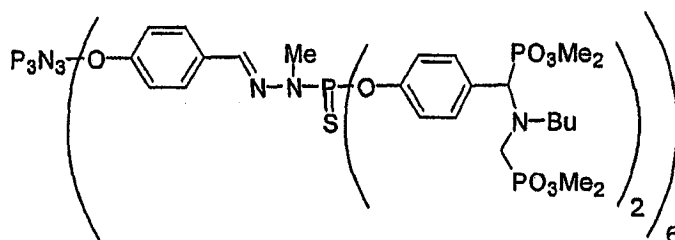
[0386] NMR ^1H (CDCl_3) : $\delta = 0, 86(\text{t}, {}^3\text{J}_{\text{HH}} = 7, 6\text{Hz}, 3\text{H}, \text{CH}_3)$; $1, 25-1, 55(\text{m}, 4\text{H}, \text{CH}_2-\text{CH}_2)$; $2, 31(\text{m}, 1\text{H}, \text{N}-\underline{\text{CH}_2}-)$; $2, 64(\text{dd}, {}^2\text{J}_{\text{HP}} = 3, 2\text{Hz}, {}^2\text{J}_{\text{HH}} = 15, 6\text{Hz}, 1\text{H}, \underline{\text{CH}_2}-\text{P}_2)$; $3, 11(\text{m}, 1\text{H}, \text{N}-\underline{\text{CH}_2}-)$

CH₂) ;3, 35(ddd, ²J_{HP} = 17, 2Hz, ²J_{HH} = 17, 0Hz, ⁴J_{HP} = 1, 6Hz, 1H, CH₂-P₂) ;3, 5(d, ³J_{HP} = 10, 4Hz, 3H, -P₁OMe) ;3, 7(d, ³J_{HP} = 10, 8Hz, 3H, -P₂OMe) ;3, 8(d, ³J_{HP} = 10, 8Hz, 3H, -P₂OMe) ;3, 9(d, ³J_{HP} = 10, 8Hz, 3H, -P₁OMe) ;4, 4(d, ²J_{HP} = 26.0Hz, 1H, Ha) ;6.84(d, ³J_{HH} = 8, 4Hz, CH_{arom}, 2H) ;7, 26(d, ³J_{HH} = 8, 4Hz, CH_{arom}, 2H) ;9, 1(s large, 1H, -OH) ppm.

[0387] NMR ¹³C-{¹H} (CDCl₃) : δ = 14, 4(s, CH₃) ;20, 4(s, CH₂-CH₃) ;30, 6(s, CH₂-CH₂-CH₃) ;46, 0(dd, ¹J_{CP} = 166, 8Hz, ³J_{CP} = 8, 8Hz, CH₂-P₂) ;53, 0(d, ²J_{CP} = 6, 8Hz, P₂OMe) ;53, 4(d, ²J_{CP} = 7, 0Hz, P₁OMe) ;53, 7(d, ²J_{CP} = 7, 0Hz, P₂OMe) ;54, 1(d, ²J_{CP} = 7, 1Hz, P₁OMe) ;53, 1(t, ³J_{CP} = 7, 8Hz, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) ;61, 3(dd, ¹J_{CP} = 162, 9Hz, ³J_{CP} = 10, 0Hz, CH) ;115, 9(s, C₂) ;121, 5(d, ²J_{CP} = 6, 0Hz, C₄) ;132, 5(d, ³J_{CP} = 9, 1Hz, C₃) ;158, 1(s, C₁) ppm.

[0388] d) 衍生自氨基 - 丁基双 - 磷酸酯的第一代树枝状聚合物的合成

[0389]



[0390] 将碳酸铯 (1.4mmol, 453mg) 添加到树枝状聚合物 Gc₁ (0.058mmol, 106mg) 在无水 THF (3ml) 中的溶液中, 然后添加来自步骤 (c) 的衍生自丁胺的苯酚氮杂 - 双 - 磷酸二甲酯 (0.73mmol, 300mg)。在环境温度下搅拌该混合物 24 小时, 然后于 Celite 上过滤, 离心分离该最终混合物以分离出该盐。最后, 通过从戊烷沉淀来纯化该最终产物并分离, 产率为 65%。

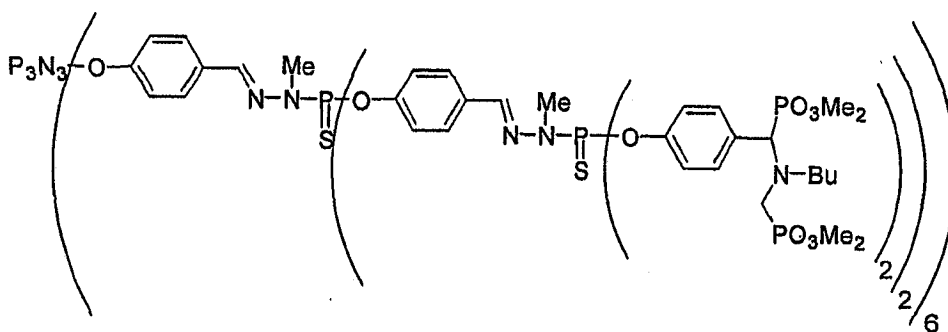
[0391] NMR ³¹P-{¹H} (CDCl₃) : δ = 65, 4(s, P₁) ;30, 8(s, P(O)(OMe)₂) ;28, 3(s, P(O)(OMe)₂) ;11, 4(s, P₀) ppm.

[0392] NMR ¹H(CDCl₃) : δ = 0, 82(t, ³J_{HH} = 7, 6Hz, 36H, CH₃) ;1, 20-1, 50(m, 48H, CH₂-CH₂) ;2, 27(m, 12H, N-CH₂-) ;2, 57(dd, ²J_{HP} = 3, 4Hz, ²J_{HH} = 15, 2Hz, 12H, CH₂-P₂) ;3, 11(m, 12H, N-CH₂-CH₂) ;3, 26(d, ³J_{HP} = 10, 6Hz, 18H, CH₃-N-P) ;3, 4(d, ³J_{HP} = 10, 6Hz, 36H, -P₁OMe) ;3, 6(d, ³J_{HP} = 10, 7Hz, 36H, -P₂OMe) ;3, 7(d, ³J_{HP} = 10, 8Hz, 36H, -P₂OMe) ;3, 8(d, ³J_{HP} = 10, 6Hz, 36H, -P₁OMe) ;4, 4(d, ²J_{HP} = 25.0Hz, 12H, Ha) ;6, 9-7, 8(m, 78H, CH_{arom}, CH = N) ppm.

[0393] NMR ¹³C-{¹H} (CDCl₃) : δ = 14, 0(s, CH₃) ;19, 9(s, CH₂-CH₃) ;30, 2(s, CH₂-CH₂-CH₃) ;32, 8(d, ²J_{CP} = 11, 5Hz, CH₃-N-P₁) ;46, 0(dd, ¹J_{CP} = 166, 7Hz, ³J_{CP} = 8, 6Hz, CH₂-P₂) ;52-54(m, PO₃Me₂) ;60, 3(dd, ¹J_{CP} = 163, 9Hz, ³J_{CP} = 10, 4Hz, CH) ;121, 2(s 宽, C₀², C₁²) ;128, 2(s, C₀³) ;128, 8(d, ³J_{CP} = 4, 5Hz, C₁³) ;131, 9(s, C₁⁴) ;132, 1(s, C₀⁴) ;139, 1(d, ³J_{CP} = 13, 9Hz, CH = N) ;150, 6(d, ²J_{CP} = 6, 9Hz, C₁¹) ;151, 3(s, C₀¹) ppm.

[0394] e) 衍生自氨基 - 丁基双 - 磷酸酯的第二代树枝状聚合物的合成

[0395]



[0396] 将碳酸铯 (0.54mmol, 176mg) 添加到树枝状聚合物 Gc_2 (0.0106mmol, 51mg) 在无水 THF (2ml) 中的溶液中, 然后添加来自步骤 (c) 的衍生自丁胺的苯酚氮杂 - 双 - 磷酸二甲酯 (0.27mmol, 110mg)。在环境温度下搅拌该混合物 36 小时, 然后于 Celite 上过滤, 离心分离该最终混合物以分离出该盐。最后, 通过从戊烷沉淀来纯化该最终产物并分离, 产率为 75%。

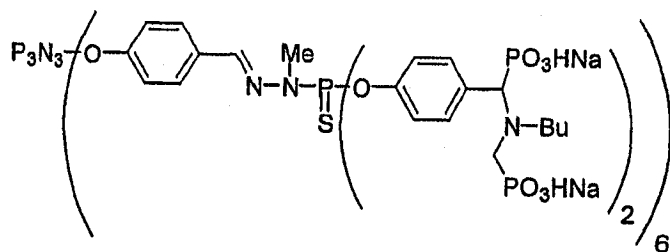
[0397] NMR ^{31}P -{ 1H } ($CDCl_3$): δ = 66, 1 (s, P_1); 65, 3 (s, P_2); 30, 8 (s, $P(O)(OMe)_2$); 28, 3 (s, $P(O)(OMe)_2$); 11, 4 (s, P_0) ppm.

[0398] NMR 1H ($CDCl_3$): δ = 0, 88 (t, $^3J_{HH} = 7, 6Hz$, 72H, CH_3); 1, 20-1, 45 (m, 96H, CH_2-CH_2); 2, 33 (m, 24H, $N-CH_2-$); 2, 63 (dd, $^2J_{HP} = 3, 4Hz$, $^2J_{HH} = 15, 2Hz$, 24H, CH_2-P_2); 3, 16 (m, 24H, $N-CH_2-CH_2$); 3, 33 (m, 54H, CH_3-N-P); 3, 44 (d, $^3J_{HP} = 12, 0Hz$, 72H, $-P_1OMe$); 3, 7 (d, $^3J_{HP} = 10, 7Hz$, 72H, $-P_2OMe$); 3, 8 (d, $^3J_{HP} = 10, 6Hz$, 72H, $-P_2OMe$); 3, 9 (d, $^3J_{HP} = 10, 7Hz$, 72H, $-P_1OMe$); 4, 5 (d, $^2J_{HP} = 25.5Hz$, 24H, Ha); 6, 9-7, 8 (m, 186H, CH_{arom} , $CH = N$) ppm.

[0399] NMR ^{13}C -{ 1H } ($CDCl_3$): δ = 14, 4 (s, CH_3); 20, 3 (s, CH_2-CH_3); 30, 6 (s, $CH_2-CH_2-CH_3$); 33, 3 (d, $^2J_{CP} = 11, 7Hz$, CH_3-N-P_2 , CH_3-N-P_1); 46, 5 (dd, $^1J_{CP} = 166, 7Hz$, $^3J_{CP} = 8, 6Hz$, CH_2-P_2); 52, 5-54, 1 (m, PO_3Me_2); "53, 1 (t, $^3J_{CP} = 7, 8Hz$, $N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$) PB"; 61, 3 (dd, $^1J_{CP} = 164, 9Hz$, $^3J_{CP} = 10, 9Hz$, CH); 121, 6 (s 宽, C_1^2, C_2^2); 122, 2 (s, C_0^2); 128, 7 (s 宽, C_2^3); 129, 3 (s 宽, C_0^3, C_1^3); 132, 5 (d 宽, $^2J_{CP} = 7, 5Hz$, C_2^4, C_1^4, C_0^4); 139, 1 (s 宽, $CH = N$); 151, 0 (d, $^2J_{CP} = 6, 9Hz$, C_2^1); 151, 8 (s 宽, C_1^1, C_0^1) ppm.

[0400] f) 衍生自氨基 - 丁基双 - 磷酸的第一代树枝状聚合物的合成

[0401]



[0402] 在 0°C 下, 将溴代三甲基硅烷 (0.92mmol, 123 μ l) 缓慢添加到来自步骤 (d) 的衍生自丁胺的具有氮杂 - 双 - 磷酸二甲酯端部的第一代树枝状聚合物 (1.75×10^{-5} mmol, 110mg) 在乙腈 (4ml) 中的溶液中。当该添加完成时, 允许该混合物于 12 小时内返回到环境温度。然后蒸发该混合物到干燥, 然后在环境温度下添加 1ml 无水甲醇并搅拌该混合物一小时。在蒸干之后, 用纯醚洗涤该残余物若干次。因为该产物是完全不溶于有机溶剂的, 所以在氢氧化钠 (0.98ml 0.1955mol. l^{-1} 的氢氧化钠溶液 / 45mg 磷酸树枝状聚合物) 的存在下将其转变成它的单钠盐。冻干所得的溶液以获得白色粉末形式的该树枝状聚合物。分离该最终

产物,产率为 55%。

[0403] NMR $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$) : $\delta = 69, 3(\text{s}, \text{P}_1)$; $15, 3(\text{s}, \text{P}_0)$; $13, 5(\text{s}, \text{P}(\text{O})(\text{OHNa})_2)$ ppm.

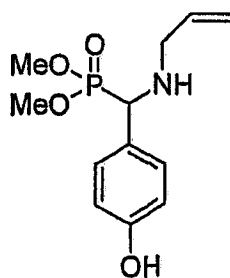
[0404] RMN ^1H ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$) : $\delta = 0, 9(\text{s 宽}, 36\text{H}, \text{CH}_3)$; $1, 20-1, 50(\text{m}, 48\text{H}, \text{CH}_2-\text{CH}_2)$; $2, 5-3, 8(\text{m}, 78\text{H}, \text{CH}_3-\text{N}-\text{P}, \text{N}-\text{CH}_2, \text{CH}_2, \text{CH})$; $6, 5-8, 0(\text{m}, 78\text{H}, \text{CH}_{\text{arom}}, \text{CH} = \text{N})$.

[0405] NMR $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$) : $\delta = 13, 4(\text{s}, \underline{\text{CH}_3})$; $19, 6(\text{s}, \underline{\text{CH}_2-\text{CH}_3})$; $26, 2(\text{s}, \underline{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3})$; $33, 4(\text{s 宽}, \text{CH}_3-\text{N}-\text{P}_2, \text{CH}_3-\text{N}-\text{P}_1)$; $50, 5(\text{d}, ^1\text{J}_{\text{CP}} = 123, 0\text{Hz}, \text{CH}_2-\text{P}_2)$; $54, 1(\text{s}, \text{宽}, \text{N}-\underline{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3})$; $66, 3(\text{dd}, ^1\text{J}_{\text{CP}} = 126, 9\text{Hz}, \text{CH})$; $121, 0(\text{s}, \text{C}_0^2)$; $121, 9(\text{s}, \text{C}_1^2)$; $128, 6(\text{s}, \text{C}_0^3)$; $129, 0(\text{s}, \text{C}_1^3)$; $132, 8(\text{s}, \text{C}_0^4)$; $134, 1(\text{s}, \text{C}_1^4)$; $141, 5(\text{s 宽}, \text{CH} = \text{N})$; $150, 8(\text{s}, \text{C}_0^1)$; $151, 5(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{CP}} = 6, 9\text{Hz}, \text{C}_1^1)$ ppm.

[0406] 实施例 16 : N-烯丙基 -N-(4-羟基)-苄基 - α -氨基 -磷酸二甲酯

[0407] 将 750 μl (10mmol) 烯丙胺缓慢添加到 4-羟基 - 苯甲醛 (1.1g, 10mmol) 在 10ml CH_2Cl_2 中的悬浮液 (在 MgSO_4 的存在下) 中。在 30 分钟的搅拌之后, 添加亚磷酸二甲酯 (900 μl , 10mmol)。搅拌该悬浮液 18 小时, 然后过滤并用 10ml CH_2Cl_2 稀释。用水洗涤该有机相, 于 MgSO_4 上干燥, 然后在减压下蒸发。在用蒸馏醚 (2 \times 10ml) 洗涤和在氧化硅 (乙酸乙酯) 上色谱处理之后, 获得粘性油料形式的纯产物, 产率为 55%。

[0408]



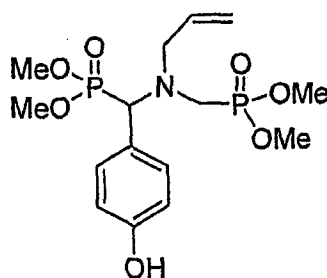
[0409] NMR $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 29, 8(\text{s})$

[0410] NMR ^1H (CDCl_3) : $\delta = 2, 99(\text{m}, 1\text{H})$; $3, 20(\text{m}, 1\text{H})$; $3, 54(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{HP}} = 10, 3\text{Hz}, 3\text{H})$; $3, 74(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{HP}} = 10, 5\text{Hz}, 3\text{H})$; $4, 02(\text{d}, ^2\text{J}_{\text{HP}} = 19, 8\text{Hz}, 1\text{H})$; $5, 09(\text{m}, 2\text{H})$; $5, 79(\text{m}, 1\text{H})$; $6, 74(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{HH}} = 7, 6\text{Hz}, 2\text{H})$; $7, 15(\text{d}, ^3\text{J}_{\text{HH}} = 8, 3\text{Hz}, 2\text{H})$.

[0411] 实施例 17 : 二甲基 N-烯丙基 -N-(4-羟基)-苄基 - α -氨基 -双 -磷酸酯

[0412] 首先将甲醛水溶液 (37% 的水溶液, 1.06ml, 14.3mmol) 然后将亚磷酸二甲酯 (490 μl , 5.35mmol) 添加到来自实施例 16 的 N-烯丙基 -N-(4-羟基)-苄基 - α -氨基 -磷酸二甲酯 (970mg, 3.58mmol) 在 THF (7ml) 中的溶液中。在环境温度下剧烈搅拌该溶液 48 小时。添加 25ml CH_2Cl_2 并用 15ml 水洗涤该溶液, 然后于 MgSO_4 上干燥该有机相并在减压下浓缩。用 10ml 蒸馏醚洗涤两次来纯化该残留油料, 接着在氧化硅 (乙酸乙酯 / 甲醇, 9/1) 上色谱处理。产率 55%。

[0413]



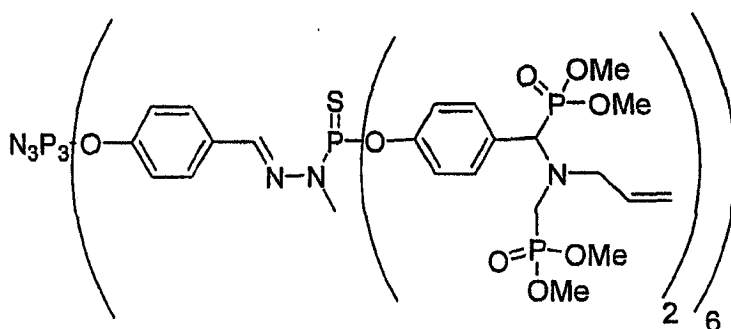
[0414] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 28,7$ (s) ; 31, 5 (s).

[0415] NMR ^1H (CDCl_3) : $\delta = 2, 57$ (m, 1H) ; 2, 82 (m, 1H) ; 3, 46 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10, 5\text{Hz}$, 3H) ; 3, 47 (m, 1H) ; 3, 70 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10, 6\text{Hz}$, 3H) ; 3, 79 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10, 7\text{Hz}$, 3H) ; 3, 87 (d, $^2J_{\text{HP}} = 10, 6\text{Hz}$, 3H) ; 3, 88 (m, 1H) ; 4, 47 (d, $^2J_{\text{HP}} = 25, 8\text{Hz}$, 1H) ; 5, 19 (m, 2H) ; 5, 83 (m, 1H) ; 6, 82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8, 4\text{Hz}$, 2H) ; 7, 25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8, 3\text{Hz}$, 2H) ; 9, 02 (s, 1H).

[0416] 实施例 18 : 衍生自烯丙胺的第一代氮杂 - 双 - 膦酸酯树枝状聚合物

[0417] 将来自实施例 17 的苯酚氮杂 - 双 - 膦酸酯 (400mg, 1.02mmol) 和碳酸铯 (348mg, 1.07mmol) 添加到 Gc_1 (143mg, 78.2 μmol) 在 THF (5ml) 中的溶液中。在环境温度下搅拌该悬浮液 48 小时, 然后过滤两次。在减压下蒸发掉溶剂, 将该残余物溶于最少量的 THF (大约 1ml) 中, 添加大体积的戊烷, 并分离该固体。重复纯化两次, 然后使用 5ml 蒸馏醚另外洗涤两次; 在减压下干燥获得纯形式的以白色粉末形式的树枝状聚合物。产率 80%。

[0418]

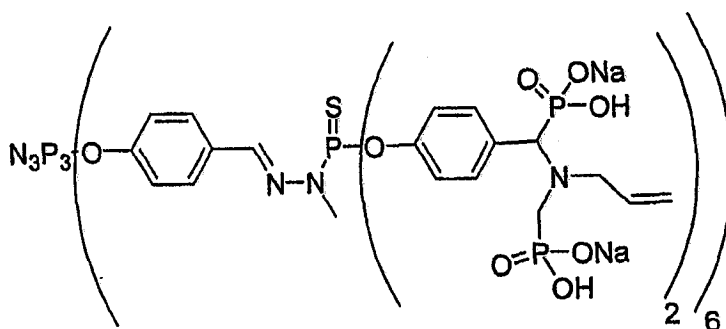


[0419] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 11, 3$ (s) ; 28, 9 (s) ; 31, 3 (s) ; 65, 4 (s).

[0420] 实施例 19 : 衍生自烯丙胺的第一代氮杂 - 双 - 膦酸树枝状聚合物

[0421] 将来自实施例 18 的衍生自烯丙胺的具有氮杂 - 双 - 膦酸酯末端的树枝状聚合物 (200mg, 32 μmol) 溶于 5ml 蒸馏乙腈中, 然后在 0°C 缓慢添加溴代三甲基硅烷 (270 μl , 2.04mmol)。然后在环境温度下搅拌该溶液 18 小时。在减压下蒸发掉该溶剂, 并用大约 10ml 甲醇处理该残余物。在甲醇中强烈搅拌 1 小时之后, 在减压下干燥该固体。用 $2 \times 15\text{ml}$ 蒸馏醚洗涤该膦酸。除去该溶剂, 用 0.1955M 的氢氧化钠水溶液 (4.0ml) 缓慢处理该具有纯膦酸端部的树枝状聚合物。冻干该均匀溶液, 分离该具有 N-(烯丙基) 双 - 甲基膦酸末端 (单钠盐) 的树枝状聚合物, 获得定量的白色粉末形式的产物。

[0422]

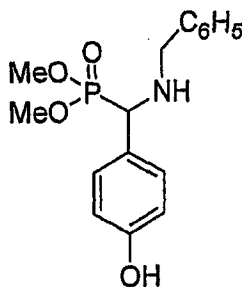


[0423] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$) : $\delta = 8.7(\text{s}) ; 10, 9(\text{s1}) ; 65, 1(\text{s1})$.

[0424] 实施例 20 : N-苄基 -N-(4-羟基)-苄基 - α -氨基 -双 -磷酸二甲基酯

[0425] 将苄胺 (4.4ml, 40mmol) 和 MgSO_4 (10g) 添加到 4-羟基 - 苯甲醛 (4.4g, 36mmol) 在 THF (30ml) 中的溶液中。在 1 小时的搅拌之后, 添加亚磷酸二甲酯 (4.4g, 36mmol) 并且在环境温度下搅拌该溶液 4 天。过滤该悬浮液, 用 CH_2Cl_2 (100ml) 稀释, 然后用 25ml 水洗涤。于 MgSO_4 上干燥该有机相并在减压下蒸发掉该溶剂。用 $3 \times 30\text{ml}$ 蒸馏醚洗涤该残留固体, 然后在减压下干燥。产率 83%, 白色固体。

[0426]



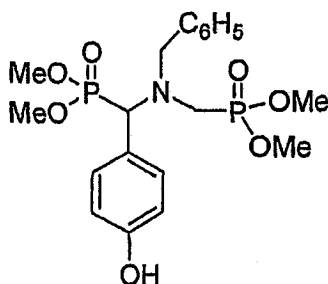
[0427] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 29, 8(\text{s})$.

[0428] NMR ^1H (CDCl_3) : $\delta = 3, 48(\text{m}, 1\text{H}) ; 3, 54(\text{d}, ^3J_{\text{HP}} = 10, 4\text{Hz}, 3\text{H}) ; 3, 75(\text{m}, 1\text{H}) ; 3, 76(\text{d}, ^3J_{\text{HP}} = 10, 5\text{Hz}, 3\text{H}) ; 3, 98(\text{d}, ^2J_{\text{HP}} = 19, 9\text{Hz}, 1\text{H}) ; 6, 81(\text{d}, ^3J_{\text{HH}} = 7, 8\text{Hz}, 2\text{H}) ; 7, 25(\text{m}, 7\text{H})$.

[0429] 实施例 21 : 二甲基 N-苄基 -N-(4-羟基)-苄基 - α -氨基 -磷酸酯

[0430] 将甲醛水溶液 (37% 的水溶液, 570mg, 7.01mmol) 和亚磷酸二甲酯 (565mg, 5.20mmol) 添加到 N-苄基 -N-(4-羟基)-苄基 - α -氨基 -磷酸二甲基酯 (1.5g, 4.67mmol) 在 10ml THF 中的溶液中。在环境温度下搅拌该溶液 18 小时, 然后添加 $300 \mu\text{l}$ 甲醛水溶液。在 12 小时之后, 用 50ml CH_2Cl_2 稀释该溶液并用 20ml 水洗涤。于 MgSO_4 上干燥该有机相并在减压下浓缩。用蒸馏醚 (20ml) 洗涤该残留油料 3 次, 然后将其溶于最少量的 THF 中。添加较大体积的戊烷, 然后将该油料 (已变得不能溶解) 从该混合物中分离出。在用 10ml 蒸馏醚洗涤和在减压下干燥之后, 获得黄色泡沫体, 产率为 80%。

[0431]



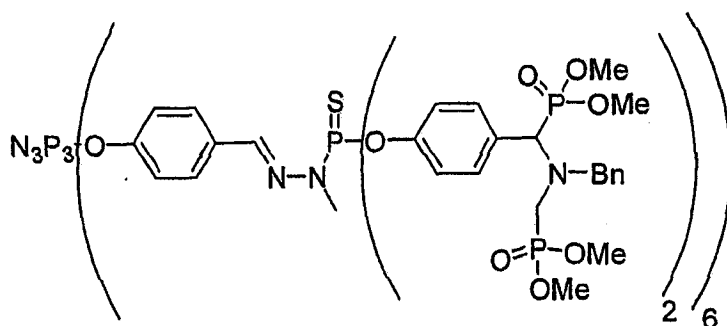
[0432] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 29, 1(\text{s}) ; 31, 5(\text{s})$.

[0433] NMR ^1H (CDCl_3) : $\delta = 2, 70(\text{dd}, {}^2J_{\text{HH}} = 15, 6, {}^3J_{\text{HP}} = 3, 3\text{Hz}, 1\text{H}) ; 3, 28(\text{d}, {}^3J_{\text{HP}} = 13, 4\text{Hz}, 1\text{H}) ; 3, 44(\text{d}, {}^3J_{\text{HP}} = 10, 5\text{Hz}, 3\text{H}) ; 3, 54(\text{m}, 1\text{H}) ; 3, 65(\text{d}, {}^3J_{\text{HP}} = 10, 7\text{Hz}, 3\text{H}) ; 3, 71(\text{m}, 1\text{H}) ; 3, 72(\text{d}, {}^3J_{\text{HP}} = 10, 6\text{Hz}, 3\text{H}) ; 3, 85(\text{d}, {}^3J_{\text{HP}} = 10, 7\text{Hz}, 3\text{H}) ; 4, 41(\text{m}, 1\text{H}) ; 6, 86(\text{d}, {}^3J_{\text{HH}} = 8, 3\text{Hz}, 2\text{H}) ; 7, 27(\text{m}, 7\text{H})$.

[0434] 实施例 22 : 衍生自苄胺的第一代氮杂 - 双 - 磷酸酯树枝状聚合物

[0435] 将来自实施例 21 的衍生自苄胺的苯酚氮杂 - 双 - 磷酸酯 (500mg, 1.13mmol) 和碳酸铯 (382mg, 1.17mmol) 添加到 Gc_1 (160mg, 87.5 μmol) 在 5ml THF 中的溶液中。在 72 小时的搅拌之后, 过滤该溶液并在减压下除去该溶剂。用醚 ($2 \times 10\text{ml}$) 洗涤来纯化该残余物, 然后将其溶于最少量的 THF 中并通过添加大体积的戊烷来沉淀。分离该所得的固体, 然后在相同条件下沉淀两次。在减压下干燥之后, 获得白色粉末形式的树枝状聚合物, 产率为 85%。

[0436]

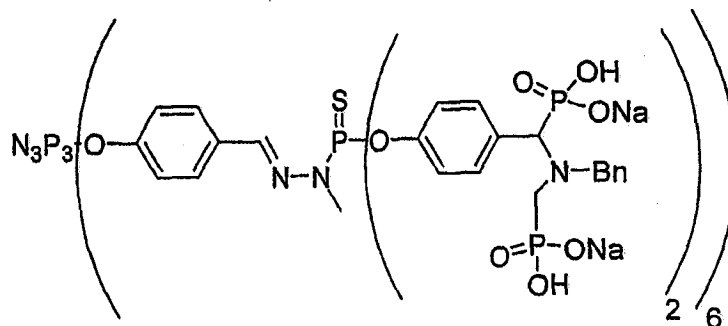


[0437] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) : $\delta = 12, 2(\text{s}) ; 29, 2(\text{s}) ; 31, 3(\text{s}) ; 65, 3(\text{s})$.

[0438] 实施例 23 : 衍生自苄胺的第一代氮杂 - 双 - 磷酸树枝状聚合物

[0439] 将来自实施例 22 的衍生自苄胺的具有氮杂 - 双 - 磷酸酯末端的树枝状聚合物 (150mg, 22.3 μmol) 溶于 5ml 蒸馏乙腈中, 然后在 0°C 缓慢添加溴代三甲基硅烷 (185 μl , 1.39mmol)。然后在环境温度下搅拌该溶液 24 小时。在减压下蒸发掉该溶剂, 并用大约 10ml 甲醇处理该残余物。在甲醇中强烈搅拌 1 小时之后, 在减压下干燥该固体。用 $2 \times 15\text{ml}$ 蒸馏醚洗涤该磷酸。除去该溶剂, 用 0.1955M 的氢氧化钠水溶液 (2.7ml) 缓慢处理该具有纯磷酸端部的树枝状聚合物。冻干该均匀溶液, 分离该具有 N-(苄基) 双 - 甲基磷酸末端 (单钠盐) 的树枝状聚合物, 获得定量的白色粉末形式的产物。

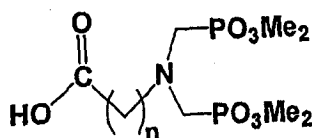
[0440]



[0441] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$) : $\delta = 8.9(\text{s}) ; 10.5(\text{s}) ; 65.1(\text{s})$.

[0442] 实施例 24 : 氮杂 - 双 - 磷酸酯羧酸的合成

[0443]



[0444] $n = 1$ 或 3

[0445] (a) $n = 1$

[0446] 将 5g 甘氨酸 (66.6mmol) 引入烧瓶中并与 20ml THF 一起搅拌 ; 在环境温度下添加 200mmol 37% 的甲醛水溶液, 并搅拌 30 分钟。然后添加 266mmol 亚磷酸二甲酯。在环境温度下以磁力搅拌该混合物 12 小时, 然后将 40ml 蒸馏水添加到该反应混合物中, 在减压下除去该 THF, 并使用 $3 \times 100\text{ml}$ 氯仿萃取该产物。于硫酸镁上干燥该有机相, 然后蒸发。然后使用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 混合物 (95/5) 作为洗脱液在氧化硅柱上通过色谱纯化该产物。获得该产物, 产率为 37%。

[0447] $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} : 95/5) = 0.32$

[0448] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) $\delta = 30.0\text{ppm}$.

[0449] NMR ^1H (CDCl_3) $\delta = 3.22$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 10, 1\text{Hz}, 4\text{H}, \text{CH}_2\text{-P}$), 3.61 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-CO}$), 3.68 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10, 6\text{Hz}, 12\text{H}, \text{O-CH}_3$), 10.8 (s, 1H, COOH) ppm.

[0450] (b) $n = 3$

[0451] 将 5g 4-氨基丁酸 (48.5mmol) 引入烧瓶中并与 20ml THF 一起搅拌 ; 在环境温度下添加 145mmol 37% 的甲醛水溶液, 并搅拌 30 分钟。然后添加 194mmol 亚磷酸二甲酯。在环境温度下以磁力搅拌该混合物 12 小时, 然后将 40ml 蒸馏水添加到该反应混合物中, 在减压下除去该 THF, 并使用 $3 \times 100\text{ml}$ 氯仿萃取该产物。于硫酸镁上干燥该有机相, 然后蒸发。然后使用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 混合物 (95/5) 作为洗脱液在氧化硅柱上通过色谱纯化该产物。获得该产物, 产率为 53%。

[0452] $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} : 95/5) = 0.35$

[0453] NMR ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) $\delta = 30.7\text{ppm}$.

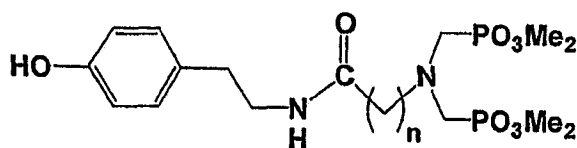
[0454] NMR ^1H (CDCl_3) $\delta = 1.74$ (quint, $^3J_{\text{HH}} = 7, 1\text{Hz}, 2\text{H}, \text{CO-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7, 1\text{Hz}, 2\text{H}, \text{CO-CH}_2$), 2.78 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7, 1\text{Hz}, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{-N}$), 3.10 (d, $^2J_{\text{HP}} = 8, 8\text{Hz}, 4\text{H}, \text{CH}_2\text{-P}$), 3.74 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10, 7\text{Hz}, 12\text{H}, \text{O-CH}_3$) ppm.

[0455] 没有观察到该质子 COOH。

[0456] 实施例 25 : 酰氨基 - 酰胺氮杂 - 双 - 磷酸酯化合物的合成

[0457] $n = 1$ 或 3

[0458]



[0459] (a) $n = 1$

[0460] 在氩气下,将 300mg 羧酸 (0.94mmol) 引入烧瓶中并溶于 5ml 干燥 DMF 中。将该溶液升到 0°C , 然后向其中添加 1.3 当量 1-羟基苯并三唑 (HOBt), 在 0°C 维持搅拌 15 分钟, 然后添加 1.3 当量 1,3-二环己基碳二亚胺 (DCC)。在 0°C 下搅拌该混合物 30 分钟, 然后在环境温度下搅拌 1 小时。观察到形成沉淀。使该混合物返回到 0°C , 然后添加酞胺 (1.1 当量) 并在 0°C 下搅拌 30 分钟, 然后在环境温度下搅拌 15 小时。在 5μ 微孔过滤器上除去该沉淀并冻干该溶液。在氧化硅柱上通过色谱法纯化该残留油料。所使用的洗脱液是 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 混合物 (90/10), $R_f = 0.47$ 。获得该产物, 产率为 42%。

[0461] NMR $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) $\delta = 30, 2\text{ppm}$.

[0462] NMR ^1H (CDCl_3) $\delta = 2, 73$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7, 4\text{Hz}, 2\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$), $3, 13$ (d, $^2J_{\text{HP}} = 9, 0\text{Hz}, 4\text{H}, \text{CH}_2-\text{P}$), $3, 33-3, 52$ (m, $4\text{H}, \text{CH}_2-\text{N}, \text{CH}_2-\text{NH}$), $3, 74$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 10, 7\text{Hz}, 12\text{H}, \text{O}-\text{CH}_3$), $6, 75$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8, 4\text{Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{\text{Ar}}$), $7, 00$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8, 4\text{Hz}, 2\text{H}, \text{H}_{\text{Ar}}$), $7, 46$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 5, 8\text{Hz}, 1\text{H}, \text{NH}$) ppm.

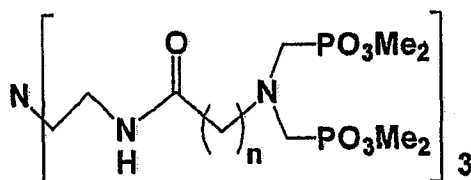
[0463] (b) $n = 3$

[0464] 在氩气下,将 300mg 羧酸 (0.86mmol) 引入烧瓶中并溶于 5ml 干燥 DMF 中。将该溶液升到 0°C , 然后向其中添加 1.3 当量 1-羟基苯并三唑 (HOBt), 在 0°C 维持搅拌 15 分钟, 然后添加 1.3 当量 1,3-二环己基碳二亚胺 (DCC)。在 0°C 下搅拌该混合物 30 分钟, 然后在环境温度下搅拌 1 小时。观察到形成沉淀。使该混合物返回到 0°C , 然后添加酞胺 (1.1 当量) 并在 0°C 下搅拌 30 分钟, 然后在环境温度下搅拌 15 小时。在 5μ 微孔过滤器上除去该沉淀并冻干该溶液。在氧化硅柱上通过色谱纯化该残留油料。所使用的洗脱液是 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 混合物 (95/5), $R_f = 0.52$ 。获得该产物, 产率为 51%。

[0465] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : $\delta = 30.6\text{ppm}$ 。

[0466] 实施例 26 : 具有氮杂-双-磷酸酯端部的 DAB 模式的合成

[0467]



[0468] $n = 1$ 或 3

[0469] 该合成根据在 HOBt 和 DCC 的存在下将氮杂二磷酸酯羧酸类偶联到酞胺上的上述实施例中所所述的方案来进行。所使用的量如下: 0.4mmol 三(2-氨基乙基)胺、1.57mmol 氮杂-双-磷酸酯羧酸 (其中 $n = 1$ 或 3)、2.22mmol HOBt 和 2.22mmol DCC。该产物通过溶解在最少体积的 CH_2Cl_2 中并从大体积的二乙醚沉淀来纯化。重复该沉淀三次以除去痕量的 HOBt。

[0470] (a) $n = 1$

[0471] 以 55% 的产率获得该产物。

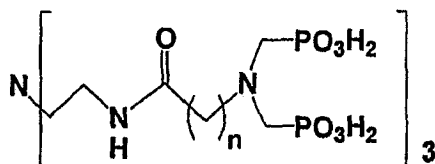
[0472] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : $\delta = 30.3\text{ppm}$ 。

[0473] (b) $n = 3$

[0474] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : $\delta = 30.5\text{ppm}$ 。

[0475] 实施例 27 : 具有氮杂 - 双 - 磷酸端部的 DAB 模式的合成

[0476]



[0477] $n = 1$ 或 3

[0478] 将来自实施例 26 的 0.25mmol DAB 模式氮杂 - 双 - 磷酸酯化合物溶于 3ml 乙腈中, 并使温度达到 0°C , 然后在惰性气氛下逐滴添加 3.75mmol BrTMS 。在 0°C 下搅拌 30 分钟之后, 移除该冰浴并在环境温度下继续搅拌 15 小时。在减压下除去该溶剂, 然后将 3ml MeOH 添加到该干燥残余物中。搅拌 30 分钟, 然后在真空中除去该溶剂并添加 3ml 蒸馏水。在 1 小时的搅拌之后, 冻干该混合物。用干醚洗涤该干燥残余物 3 次。以米色粉末形式获得该产物。

[0479] (a) $n = 1$

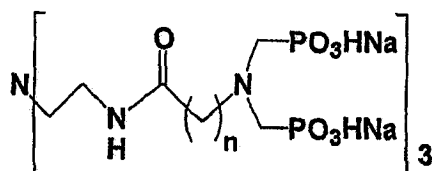
[0480] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , THFd8) $\delta = 11.2\text{ppm}$ 。

[0481] (b) $n = 3$:

[0482] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , THFd8) $\delta = 11.0\text{ppm}$ 。

[0483] 实施例 28 : 具有氮杂 - 双 - 磷酸端部的 DAB 模的单钠盐的合成

[0484]



[0485] $n = 1$ 或 3

[0486] 对每个 PO_3H_2 基团来说, 向来自实施例 27 的该氮杂 - 双 - 磷酸化合物中直接添加 1 当量 NaOH (0.1955N 在水溶液中)。在冻干之后, 定量地获得该产物。

[0487] (a) $n = 1$

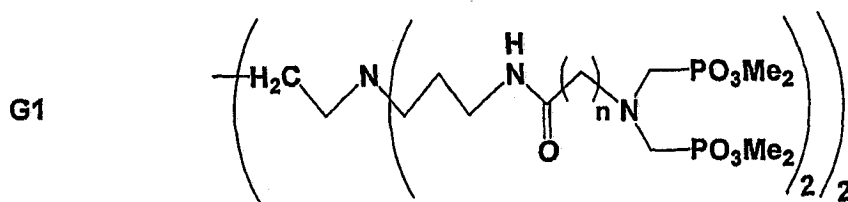
[0488] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , THFd8) $\delta = 17.8\text{ppm}$ 。

[0489] (b) $n = 3$

[0490] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , THFd8) $\delta = 17.5\text{ppm}$ 。

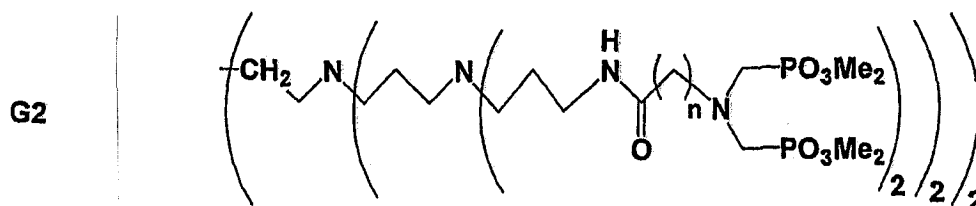
[0491] 实施例 29 : 在表面上分别具有 4 和 8 个氮杂 - 双 - 磷酸酯基团的 1 代和 2 代的 DAB- 型树枝状聚合物的合成

[0492]



[0493] $n = 1$ 或 3

[0494]



[0495] $n = 1$ 或 3

[0496] 在惰性气氛下,将 4ml 干燥 DMF 添加到 2mmol 来自实施例 28 的氮杂-双-磷酸酯羧酸中。使该溶液达到 0°C , 然后添加 3mmol HOBt 并在 0°C 下搅拌 30 分钟; 然后添加 3mmol DCC。在 0°C 下 30 分钟之后, 允许该混合物返回到环境温度, 并再继续搅拌 1 小时; 观察到逐渐形成的沉淀。再使该悬浮液达到 0°C , 然后在 G1 的情况下添加 0.33mmol 树枝状聚合物或在 G2 的情况下添加 0.17mmol 树枝状聚合物。在 0°C 下 30 分钟之后, 在环境温度下继续搅拌 20 小时。在 5μ 微孔过滤器上除去该沉淀, 然后冻干该 DMF。通过溶解在最少体积的二氯甲烷中并从大体积的二乙醚沉淀来处理该产物三次以除去过量的反应试剂。

[0497] 在 1 代的 DAB- 型树枝状聚合物的情况下:

[0498] 当 $n = 1$ 时: 产率为 73%

[0499] $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 30.2\text{ppm}$ 。

[0500] 当 $n = 3$ 时: 产率为 69%

[0501] $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 30.4\text{ppm}$ 。

[0502] 在 2 代的 DAB- 型树枝状聚合物的情况下:

[0503] 当 $n = 1$ 时: 产率为 64%

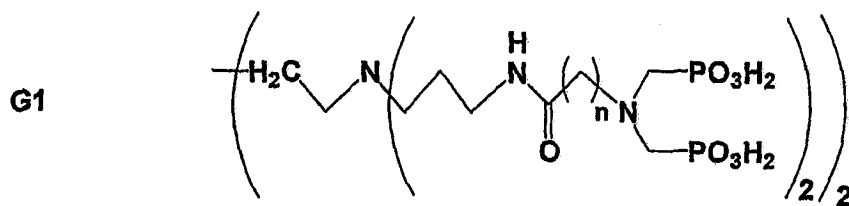
[0504] $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 30.3\text{ppm}$ 。

[0505] 当 $n = 1$ 时: 产率为 75%

[0506] $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 30.5\text{ppm}$ 。

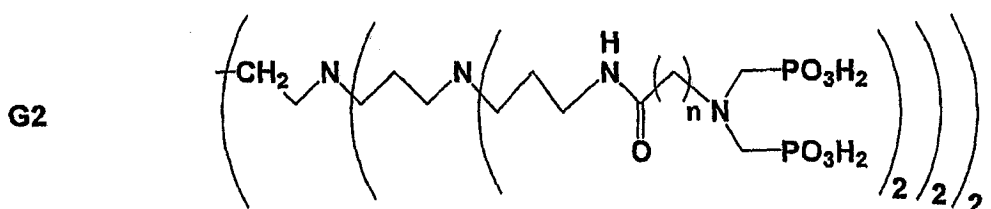
[0507] 实施例 30: 在表面上分别具有 4 和 8 个氮杂-双-磷酸基团的 1 代和 2 代的 DAB- 型树枝状聚合物的合成

[0508]



[0509] $n = 1$ 或 3

[0510]



[0511] $n = 1$ 或 3

[0512] 将 4ml 新鲜蒸馏的乙腈添加到 0.2mmol 来自上述实施例的具有氮杂-双-磷酸酯末端的 1 或 2 代的 DAB- 型树枝状聚合物中,并将该混合物冷却到 0°C。然后在 1 代的树枝状聚合物的情况下,逐滴添加 6.4mmol (即 32 当量) BrTMS;和在 2 代的树枝状聚合物的情况下,逐滴添加 12.8mmol (即 64 当量)。在 0°C 下维持该混合物 30 分钟,然后再在环境温度下搅拌 15 小时。在减压下除去该乙腈,然后和在上述情况中一样,对该混合物进行甲醇解和水解。然后用 THF/ 二乙醚混合物 (1/9) 洗涤该干燥残余物两次。然后在真空中干燥该粉末获得纯产物。

[0513] 在 1 代的 DAB- 型树枝状聚合物的情况下:

[0514] 当 $n = 1$ 时:产率为 79%

[0515] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , THFd8) $\delta = 11.5\text{ppm}$ 。

[0516] 当 $n = 3$ 时:产率为 68%

[0517] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , CD_3COCD_3) $\delta = 11.0\text{ppm}$ 。

[0518] 在 2 代的 DAB- 型树枝状聚合物的情况下:

[0519] 当 $n = 1$ 时:产率为 68%

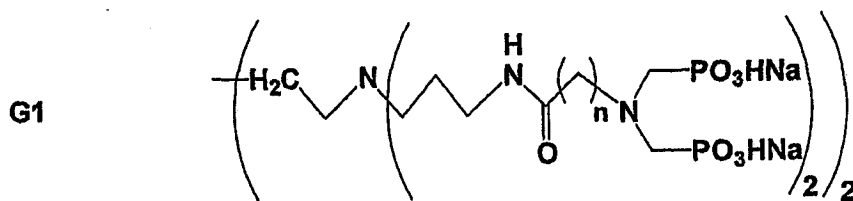
[0520] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , CD_3COCD_3) $\delta = 10.6\text{ppm}$ 。

[0521] 当 $n = 3$ 时:产率为 74%

[0522] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , CD_3COCD_3) $\delta = 10.9\text{ppm}$ 。

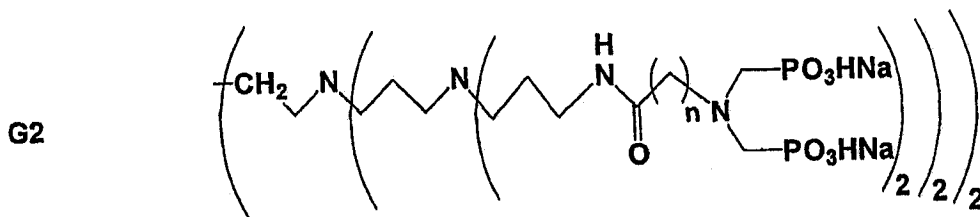
[0523] 实施例 31:相应单钠盐的合成

[0524]



[0525] $n = 1$ 或 3

[0526]

[0527] $n = 1$ 或 3

[0528] 该程序与上述实施例中描述的相同,即对于每个表面 PO_3H_2 官能团添加 1 当量 NaOH (0.1955N 在水溶液中)。在 1 代的树枝状聚合物的情况下,添加 8 当量 NaOH ;在 2 代的树枝状聚合物的情况下,添加 16 当量 NaOH 。在冻干之后,定量地获得该产物。

[0529] 在 1 代的 DAB- 型树枝状聚合物的情况下:

[0530] 当 $n = 1$ 时:

[0531] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , THFd8) $\delta = 20.0\text{ppm}$ 。

[0532] 当 $n = 3$ 时:

[0533] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , CD_3COCD_3) $\delta = 10.2\text{ppm}$ 。

[0534] 在 2 代的 DAB- 型树枝状聚合物的情况下:

[0535] 当 $n = 1$ 时:

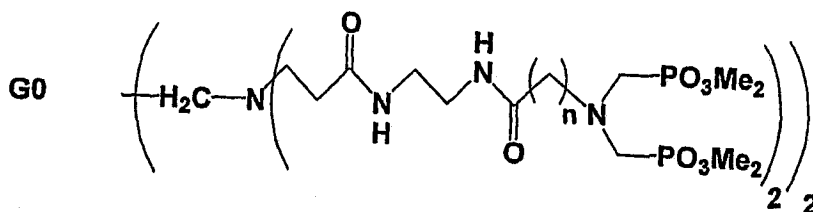
[0536] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , CD_3COCD_3) $\delta = 10.3\text{ppm}$ 。

[0537] 当 $n = 3$ 时:

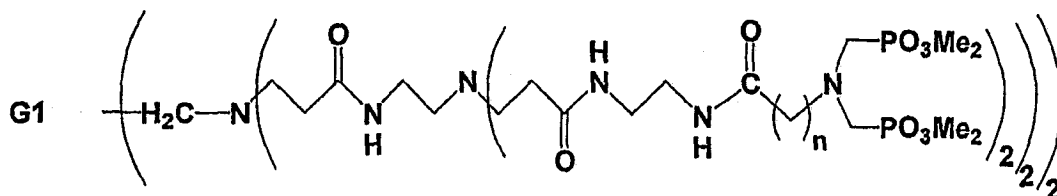
[0538] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , CD_3COCD_3) $\delta = 10.2\text{ppm}$ 。

[0539] 实施例 32:在表面上分别具有 4 和 8 个氮杂-双-膦酸酯基的 0 代和 1 代的 PAMAM- 型树枝状聚合物的合成

[0540]

[0541] $n = 1$ 或 3

[0542]

[0543] $n = 1$ 或 3

[0544] 在惰性气氛下,将 4ml 干燥 DMF 添加到 2mmol 来自实施例 28 的氮杂-双-膦酸酯羧酸中。使该溶液达到 0°C ,然后添加 3mmol HOBt 并在 0°C 下搅拌 30 分钟;然后添加 3mmol DCC。在 0°C 下 30 分钟之后,允许该混合物返回到环境温度,并再继续搅拌 1 小时;观察到逐渐形成的沉淀。再使该悬浮液达到 0°C ,然后在 G0 的情况下,添加 0.33mmol 树枝状聚合物;或在 G1 的情况下,添加 0.17mmol 树枝状聚合物。在 0°C 下 30 分钟之后,继续在环境温

度下搅拌 20 小时。在 5 μ 微孔过滤器上除去该沉淀,然后冻干该 DMF。通过溶解在最少体积的二氯甲烷中并从大体积的二乙醚沉淀来处理该产物三次以除去过量的反应试剂。

[0545] 在 0 代的 PAMAM- 型树枝状聚合物的情况下

[0546] 当 $n = 1$ 时 :产率为 67%

[0547] ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : $\delta = 30.1\text{ppm}$ 。

[0548] 当 $n = 3$ 时 :产率为 75%

[0549] ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : $\delta = 30.4\text{ppm}$ 。

[0550] 在 1 代的 PAMAM- 型树枝状聚合物的情况下 :

[0551] 当 $n = 1$ 时 :产率为 63%

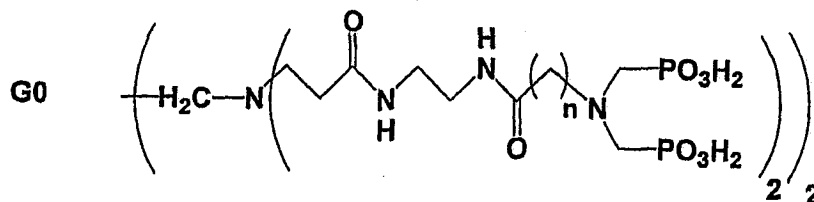
[0552] ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : $\delta = 30.2\text{ppm}$ 。

[0553] 当 $n = 3$ 时 :产率为 78%

[0554] ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) : $\delta = 30.4\text{ppm}$ 。

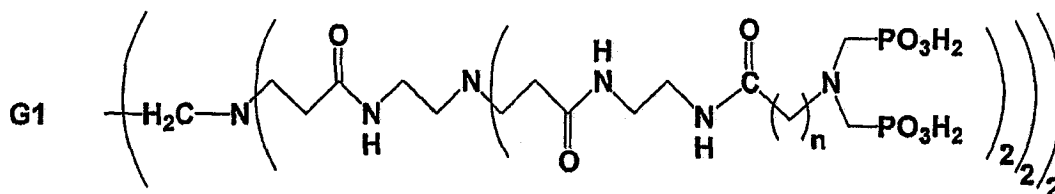
[0555] 实施例 33 :在表面上分别具有 4 和 8 个氮杂-双-磷酸基的 0 代和 1 代的 PAMAM- 型树枝状聚合物的合成

[0556]



[0557] $n = 1$ 或 3

[0558]



[0559] $n = 1$ 或 3

[0560] 将 4ml 新鲜蒸馏的乙腈添加到 0.2mmol 来自上述实施例的具有氮杂-双-磷酸酯末端的 0 或 1 代的 PAMAM- 型树枝状聚合物中,并将该混合物冷却到 0 $^{\circ}\text{C}$ 。然后,在 0 代的树枝状聚合物的情况下,逐滴添加 6.4mmol (即 32 当量) BrTMS ;和在 1 代的树枝状聚合物的情况下,逐滴添加 12.8mmol (即 64 当量)。在 0 $^{\circ}\text{C}$ 下维持该混合物 30 分钟,然后再在环境温度下搅拌 15 小时。在减压下除去该乙腈,然后和上述情况一样对该混合物进行甲醇解和水解。然后用 THF/ 二乙醚混合物 (1/9) 洗涤该干燥残余物两次。然后在真空中干燥该粉末获得纯产物。

[0561] 在 0 代的 PAMAM- 型树枝状聚合物的情况下

[0562] 当 $n = 1$ 时 :产率为 65%

[0563] ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , THF-d_8) $\delta = 10.9\text{ppm}$ 。

[0564] 当 $n = 3$ 时 :产率为 71%

[0565] ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , CD_3COCD_3) $\delta = 11.1\text{ppm}$ 。

[0566] 在 0 代的 PAMAM- 型树枝状聚合物的情况下

[0567] 当 $n = 1$ 时 :产率为 73%

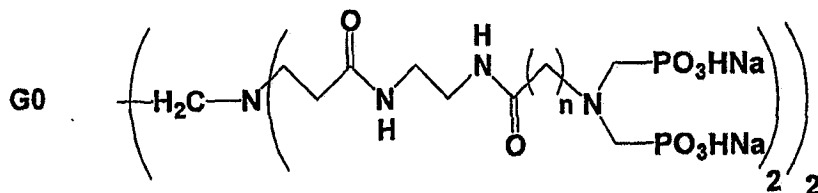
[0568] ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , CD_3COCD_3) $\delta = 11.0\text{ppm}$ 。

[0569] 当 $n = 3$ 时 :产率为 67%

[0570] ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , CD_3COCD_3) $\delta = 11.3\text{ppm}$ 。

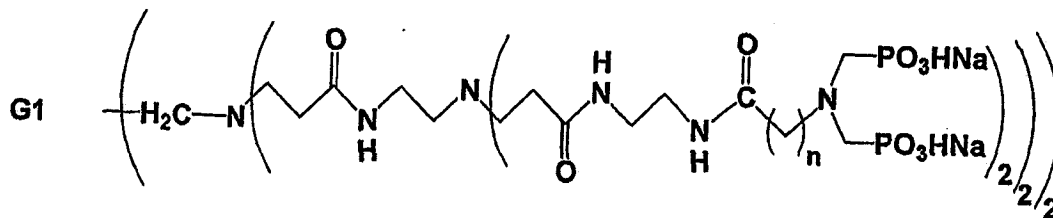
[0571] 实施例 34 :对应于实施例 35 的化合物的单钠盐的合成

[0572]



[0573] $n = 1$ 或 3

[0574]



[0575] $n = 1$ 或 3

[0576] 该程序与上面描述的相同,即对于每个表面 PO_3H_2 官能团添加 1 当量 NaOH (0.1955N 在水溶液中)。就其中 $n = 1$ 或 3 的 0 代的树枝状聚合物而言,添加 8 当量 NaOH ;就其中 $n = 1$ 或 3 的 1 代的树枝状聚合物而言,添加 16 当量 NaOH 。在冻干之后,定量地获得该产物。

[0577] 在 0 代的 PAMAM- 型树枝状聚合物的情况下

[0578] 当 $n = 1$ 时 :

[0579] ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , THFd8) $\delta = 19.7\text{ppm}$ 。

[0580] 当 $n = 3$ 时 :

[0581] ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , CD_3COCD_3) $\delta = 10.2\text{ppm}$ 。

[0582] 在 1 代的 PAMAM- 型树枝状聚合物的情况下

[0583] 当 $n = 1$ 时 :

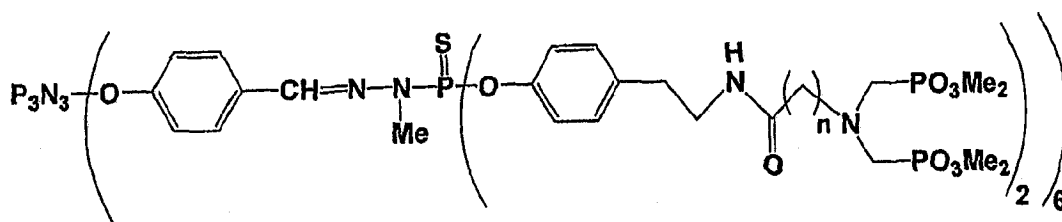
[0584] ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , CD_3COCD_3) $\delta = 10.5\text{ppm}$ 。

[0585] 当 $n = 3$ 时 :

[0586] ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , CD_3COCD_3) $\delta = 10.4\text{ppm}$ 。

[0587] 实施例 35 :在表面上具有 12 个酰氨基 - 氮杂 - 双 - 磷酸酯端部的含磷 Gc- 型树枝状聚合物的合成

[0588]



[0589] $n = 1$ 或 3

[0590] 将 0.017mmol 在表面上具有 12 个 $\text{P}(\text{S})-\text{Cl}$ 键的 1 代的 Gc_1 树枝状聚合物溶于 3ml 干燥 THF 中。向该溶液中相继添加 5.04mmol 碳酸铯然后添加 0.23mmol 在 3ml 干燥 THF 溶液中的来自实施例 25 的酰胺酰氨基-氮杂-双-磷酸酯化合物 (其中 $n = 1$ 或 3)。在环境温度下搅拌该混合物一整夜,然后于 Celite 上过滤。在减压下蒸发该反应混合物,然后将该干燥残余物溶于最少体积的二氯甲烷中。然后从大体积的醚沉淀该产物。重复该操作三次以除去稍微过量的起始苯酚。以粉末形式获得该产物,当 $n = 1$ 时,产率为 88% ,当 $n = 3$ 时,产率为 85% 。

[0591] 当 $n = 1$ 时:

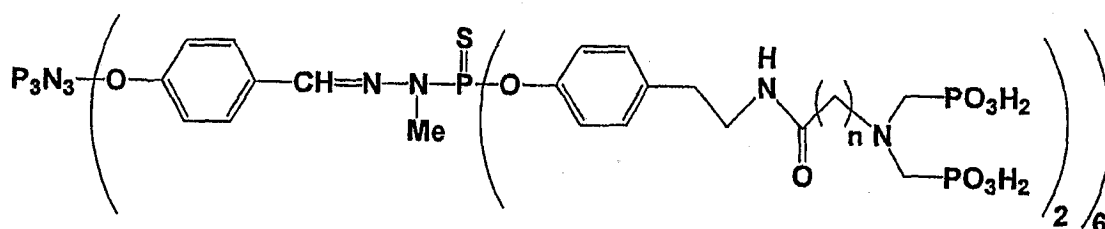
[0592] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 11.7(\text{s}, \text{N}_3\text{P}_3), 30.1(\text{s}, \text{PO}_3\text{Me}_2), 66.6(\text{s}, \text{P} = \text{S})$ ppm。

[0593] 当 $n = 3$ 时

[0594] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta = 11.7(\text{s}, \text{N}_3\text{P}_3), 30.3(\text{s}, \text{PO}_3\text{Me}_2), 66.6(\text{s}, \text{P} = \text{S})$ ppm。

[0595] 实施例 36:在表面上具有 12 个酰氨基-氮杂-双-磷酸末端的含磷 Gc -型树枝状聚合物的合成

[0596]



[0597] $n = 1$ 或 3

[0598] 在惰性气氛下,将 0.015mmol 上述具有酰氨基-氮杂-双-磷酸酯末端 (其中 $n = 1$ 或 3) 的树枝状聚合物溶于 3ml 蒸馏乙腈中。使该溶液达到 0°C ,然后在氩气下逐滴添加 48 当量 BrTMS (0.73mmol)。在 0°C 下搅拌该混合物 30 分钟,然后在环境温度下搅拌一整夜。在如常规方案 (即 DAB 和 PAMAM) 所述的甲醇解和水解之后,用干醚洗涤该干燥残余物获得纯产物,当 $n = 1$ 时,产率为 63% ,当 $n = 3$ 时,产率为 58% 。

[0599] 当 $n = 1$ 时:

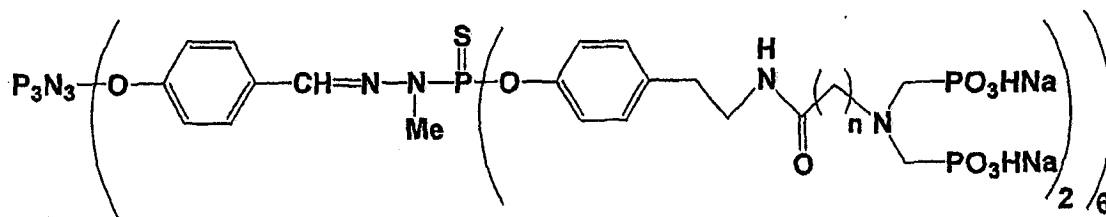
[0600] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{D}_2\text{O}, \text{THFd8}$) $\delta = 11.9(\text{s}, \text{PO}_3\text{H}_2), 12.8(\text{s}, \text{N}_3\text{P}_3), 66.5(\text{s}, \text{P} = \text{S})$ ppm。

[0601] 当 $n = 3$ 时

[0602] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{D}_2\text{O}, \text{THFd8}$) $\delta = 12.1(\text{s}, \text{PO}_3\text{H}_2), 12.8(\text{s}, \text{N}_3\text{P}_3), 66.5(\text{s}, \text{P} = \text{S})$ ppm。

[0603] 实施例 37:相应单钠盐的合成

[0604]



[0605] $n = 1$ 或 3

[0606] 将 0.010mmol 来自上述实施例的具有氮杂-双-磷酸端部的树枝状聚合物溶于 0.24mmol 0.1955N 的 NaOH 水溶液中。在环境温度下搅拌该混合物 30 分钟,然后冻干。定量获得该产物。

[0607] 当 $n = 1$ 时:

[0608] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , THF-d_8) $\delta = 12.8$ (s, N_3P_3), 16.5 (s, PO_3HNa), 66.8 (s, $\text{P}=\text{S}$) ppm。

[0609] 当 $n = 3$ 时

[0610] $^{31}\text{P}-\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O , THF-d_8) $\delta = 12.8$ (s, N_3P_3), 16.2 (s, PO_3HNa), 66.8 (s, $\text{P}=\text{S}$) ppm。

[0611] 实施例 38: 润滑性能

[0612] 在用钢/钢接触的 Failex 润滑测试(破裂测试)中对实施例 12 的化合物进行测试。这一测试表明本发明的官能化二磷酸酯树枝状聚合物能用作极压润滑添加剂。此类添加剂(稀释在 1% 时)可以获得等于或优于磷酸烷基酯的润滑水平,后者通常用作润滑添加剂。