

专·论·与·综·述

聚合物支载的不对称有机合成

孙 越 张政朴* 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津, 300071)

提要 聚合物支载的不对称有机合成比相应的小分子合成体系有独特的优越性。本文综述了近10年来取得了较大进展的聚合物支载的不对称有机合成体系。

关键词 不对称合成、聚合物支载试剂、聚合物支载催化剂

手性化合物的合成在农药、医药、生物化学方面有重大的意义。但是, 利用天然手性化合物为反应底物、助剂、催化剂进行不对称有机合成, 手性源的重复使用率低、而且手性产物的分离也很困难。1963年, Merrifield 利用固相有机合成的方法, 成功地合成了多肽^[1], 这启发了人们把固相合成方法引入到不对称合成中去。固相不对称合成比相应的小分子体系有很大优越性: (1) 天然的手性试剂数量有限, 聚合物支载的手性试剂能通过简单的过滤与反应体系分开, 再生后可循环使用, 这样既充分利用了手性源, 也为大规模连续生产提供了可能; (2) 某些不稳定的手性试剂如某些金属络合催化剂, 支载于聚合物上, 其稳定性大大提高; (3) 手性产物易于从反应体系中分离出来, 纯化手续比小分子体系简单得多; (4) 固相不对称合成反应, 反应条件一般比小分子体系温和、危险性小、操作简便、对环境有利; (5) 适当结构的聚合物可以为不对称反应提供小分子体系所没有的微环境, 提高光学产率。但是固相合成体系, 反应时间长, 而且大多数反应的光学产率低于相应的小分子体系^[2~4]。

1 聚合物支载的手性催化剂

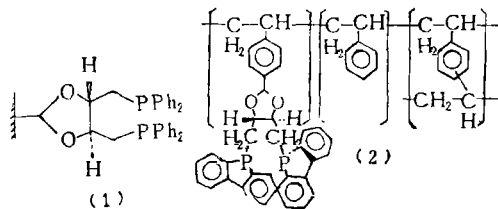
这类催化剂的优点是少量催化剂可获得大量的手性化合物; 催化剂可连续使用; 金属络合手性催化剂通过支载, 其稳定性大大增强并

延长使用寿命; 聚合物支载催化剂的支载密度通常不大, 有利于保持催化剂的催化活性及光学立构的立体控制效果。

1.1 支载的手性金属络合催化剂

这类催化剂有铈(Ⅰ)-膦、铂(Ⅱ)-膦、镍(Ⅱ)-膦、铜(Ⅱ)-多肽几种。主要是通过金属的盐溶液与已支载的手性膦等配体络合成手性金属络合催化剂, 催化不对称有机合成。

1.1.1 铈(Ⅰ)-膦催化剂 第一个聚合物支载的手性双膦配体是1973年Willy Dumont 合成的聚苯乙烯二乙烯苯支载的DIOP^[5], 结构为(1)。聚合物支载的其它手性双膦配体还有

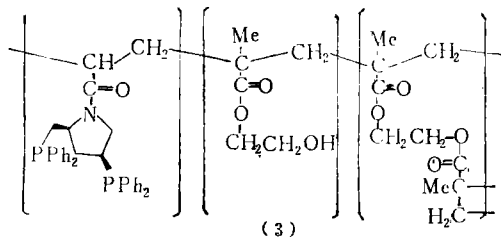


二苯并膦的衍生物DZPHOL^[6]及PPM, 支载结构为(2)、(3)。(1)、(2)、(3)与不同形式的Rh(Ⅰ)形成的络合催化剂可以催化各种不



孙 越 生于1967年, 在读研究生, 1989年毕业于南开大学化学系, 并考取何炳林教授的硕士研究生, 现在副研究员张政朴的直接指导下从事聚合物支载的不对称合成方面的工作。这是她第一篇正式发表的文章。

* 稿件联系人



对称合成反应。表1列出了这几种催化剂催化的不对称合成反应的类型及光学收率。由表1可见,在有的不对称合成反应中,支载的催化剂催化反应的效果可以达到或超过相应小分子催化剂的催化效果。

表1

催化剂	催化的化学反应	最高光学产率 ^a %
(1)-Rh(I) ^b	烯烃的甲酰化反应 ^[6~7]	11.4[25]
	酮的加氢还原反应 ^[8,9]	7.7
	酮的氢化硅烷基化反应 ^[5]	58.5[58]
	α -苯乙烯等弱极性烯烃的加氢还原反应 ^[5]	1.5[15]
(1)-Rh(I) ^c	α, β 不饱和酸的衍生物 ^[10] 等强极性烯烃的加氢还原反应	86(81)
(2)-Rh(I)	烯烃的甲酰化反应 ^[6]	5.2(30.9)
(3)-Rh(I)	烯烃的加氢还原反应 ^[16]	91(90)

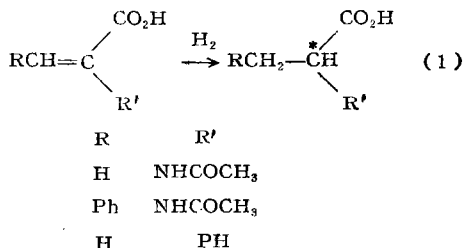
a—括号内的数值为相应的均相反应体系的光学产率;

b—聚合物载体的骨架为苯乙烯-二乙烯苯聚合物;

c—聚合物载体的骨架为聚甲基丙烯酸(单)乙二醇酯。

值得注意的是,支载手性磷的聚合物的结构,对反应的光学产率很有影响。以支载的DIOP-Rh(I)催化剂为例,以交联聚苯乙烯的非极性骨架结构支载的催化剂,只适用于催化如 α -苯乙烯等含弱极性基团的烯烃的加氢还原反应^[5],若以聚甲基丙烯酸酯衍生物、聚乙基甲基酮还原醇等为支载骨架,使载体聚合物中含有极性的羟基如一级醇^[9,10]、二级醇^[11]、二醇^[12]等基团,提高了聚合物的极性。这几种极性聚合物支载的DIOP-Rh(I)可催化 α, β 不饱和酸及其衍生物等含强极性基团的烯烃的不对称加氢反应(见式1),光学产率可达86%,高于相应小分子体系。聚合物结构对不对称合成的影响还表现在^[11]聚合物中引入

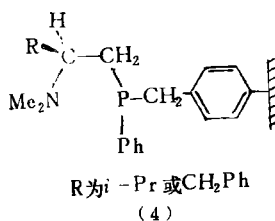
的二级醇的光学立构构型,对不对称合成的光学产率有影响,二级醇的构型为*R*或*S*,可使光学产率相差15%。



聚合物支载的手性磷配体除了(1)、(2)、(3)等双磷配体外,还可以支载手性单磷配体,它与Rh(I)络合,可以催化烯烃的甲酰化及加氢还原反应^[7,18,19],但光学产率低于13%^[19]。

1.1.2 铂(II)-磷催化剂 聚合物支载的手性磷-铂(II)催化剂,80年代才见报道^[20]。铂(II)与支载的DIPHOL手性双磷配体形成络合催化剂^[20~24],催化烯烃的不对称甲酰化反应,光学收率高达50%左右,与小分子反应体系相近^[24]。铂(II)也可与支载的PPM形成手性催化剂^[15,23~25],催化烯烃的不对称甲酰化反应,支化产物的光学收率甚至超过98%,但反应速度太慢^[25]。

1.1.3 镍(II)-磷催化剂 镍(II)可以与聚合物支载的单磷手性配体(4)形成络合催化



剂^[26,27],催化格氏试剂与溴乙烯的反应,光学产率可达30%~50%,化学收率为80%~95%^[27]与小分子体系相近,但反应速度太慢,3~7天才能达到高的化学产率。

上述铑(I)、铂(II)、镍(II)与支载的手性磷配体的络合催化剂都可以循环使用,几乎无光学损失,但反应必须是在惰性气氛下进行。

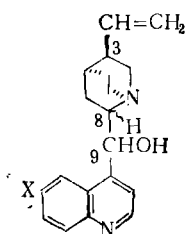
1.1.4 铜(Ⅱ)-多聚氨基酸催化剂 铜(Ⅱ)

可以和多聚氨基酸如多聚赖氨酸形成络合物, 做为氧化3,4-二羟基苯丙氨酸^[28]和苯丙氨酸酯水解^[29]的催化剂, 对底物的光学异构体有一定的选择性。

1.2 支载的生物碱及其它类催化剂

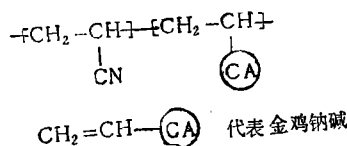
支载的手性相转移催化剂常是由铵盐、镧盐等亲水性部分和手性生物碱及其衍生物或其他类手性部分组成的^[30~32], 它可以催化多种取代反应、加成反应, 但光学收率较低^[32], 几乎无光学产率。而支载的番木鳖碱, 马钱子碱催化安息香缩合反应, 产物光学产率, 最高值为23%^[33]。除了支载的手性相转移催化剂, 支载的生物碱主要有金鸡纳、麻黄碱及其衍生物。其它的手性催化剂有苒醇、 β -氨基醇等。

1.2.1 支载金鸡纳 金鸡纳是辛可宁、辛可宁丁、奎宁、奎宁丁的总称, 分子式和光学异构类型见下式。金鸡纳分子中有多种反应性

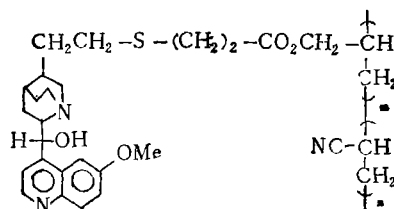


名称	C-8	C-9	X
辛可宁丁	S	R	H
辛可宁	R	S	H
奎宁	S	R	OMe
奎宁丁	R	S	OMe

基团。可以利用9碳上的羟基通过酯化反应将金鸡纳支载于含羧基的聚合物上, 催化甲基苯基烯酮的醇加成反应, 光学产率可达30%~50%^[34]; 催化Michael加成反应, 光学产率仅为11%^[35]; 由于8、9位的手性碳原子对反应的立体控制起主要作用, 为了充分发挥这一作用, 支载的位置应尽量远离8、9碳。1978年N. Kobayashi和K. Iwai^[36]首先将金鸡纳与丙烯腈共聚, 支载金鸡纳(5), 催化Michael

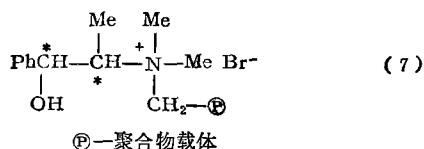


化效果除了与金鸡纳结构有关, 还与共聚物组成的百分比有关^[38]。金鸡纳分子C-3上的双键与聚合物上的-SH发生加成反应, 也可用于支载金鸡纳^[41, 42] [结构(6)], 增加催化剂与聚合物间的臂长, 催化Michael加成反应及酸酐的不对称甲醇解反应。光学产率均上升^[42]。另外还可以利用桥环上的氮原子将金鸡纳支



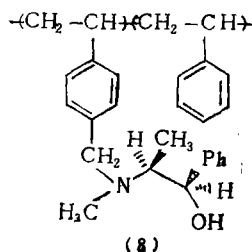
载^[43, 44]。可催化 Michael 加成、查耳酮环氧化等反应, 还可以做支载的相转移催化剂^[30, 31, 45~48], 但光学产率极低。

1.2.2 支载的麻黄碱及其它 β -氨基醇类催化剂 1978年首次合成了支载的麻黄碱相转移催化剂^[49] (7), 催化酮与卤代烃间环氧化反应, 光学产率高于相应的小分子体系, 为23%。支载的麻黄碱做相转移催化剂, 光学产率不高^[30, 31, 44, 46, 48, 49], 很难超过10%。



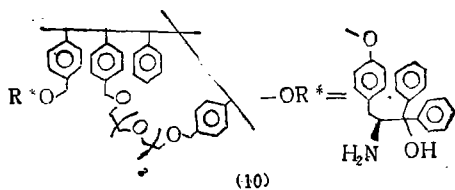
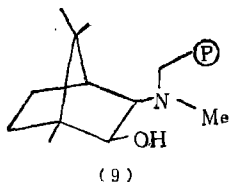
⑦—聚合物载体

支载的麻黄碱及其衍生物催化芳香醛与二烷基锌反应^[50~52], 光学收率甚至高于未支载的麻黄碱的催化效果^[53], 支载麻黄碱只有通

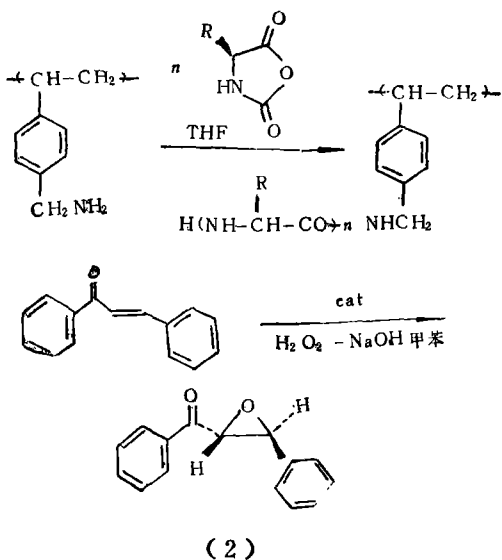


过氮上的碳原子催化效果才好, 如(8)。

另外, 支载其它的 β -氨基醇类手性化合物^[50, 54~57], 也能很好地催化芳香醛与二烷基锌的反应。如(9)催化对乙氧基苯甲醛与二乙基锌反应, 光学产率可达95%^[56], (10)催化芳香醛与二乙基锌反应, 产物醇的光学产率可达99%^[58]。



1.2.3 支载多肽^[59, 60] 交联的聚苯乙烯支载的多肽可催化 α, β -不饱和羰基化合物的不对称环氧化反应, 光学产率可达99%, 催化剂无明显的光学损失, 可循环使用^[60], 见式2。



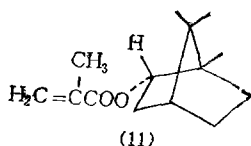
2 聚合物支载的手性试剂

利用聚合物支载的手性试剂进行固相有机合成也具有易分离、手性试剂易再生、循环使

用的优点, 有的固相合成体系可以提供小分子体系所没有的微环境, 提高光学产率。

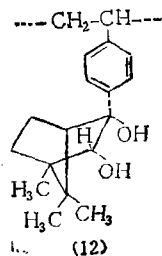
2.1 支载的冰片基试剂^[61]

(11) 与其它单体共聚形成的含冰片基的试剂是Michael不对称加成反应的手性助剂, 产物光学产率可达12.6%, 高于相应的小分子体系。

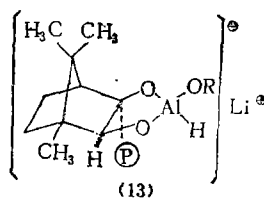


2.2 支载的2,3-外二羟基-3-内芳香基冰片^[62, 63]

支载结构为(12), 参与芳香脂肪混酮的

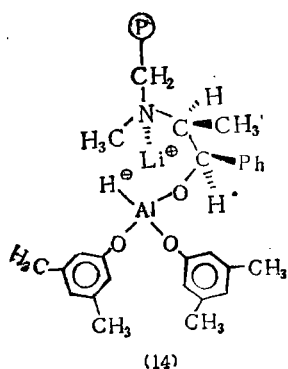


四氢铝锂还原加氢反应。反应过程中形成过渡态(13), 线性聚苯乙烯支载该手性试剂参与反应, 光学产率大于63%, 高于相应的小分子体系^[62], 而且反应条件温和。



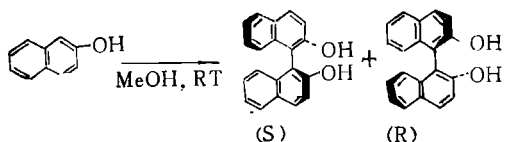
2.3 支载生物碱手性试剂

支载金鸡纳可参与苯基烷基酮的硼氢化钠还原加氢反应^[64~66], 光学产率最高达17.7%^[66]。支载的麻黄碱及其衍生物可参加芳香脂肪混酮的四氢铝锂还原加氢反应^[67, 68], 因为反应中要形成体积庞大的过渡态(14), 所以反应过程中需要大量的空间, 因此手性试剂的支载量对光学产率有较大的影响, 如相同反应



条件下,支载量由2.1mmol/g降到0.7mmol/g,醇产物的光学产率由5.5%升至78.8%^[68]。

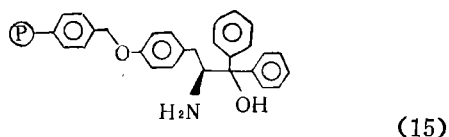
另外,支载的麻黄素与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的络合物在甲醇的溶液中可诱导2-萘酚的不对称氧化偶合反应^[69](如式3)。光学产率为46%~



48%,以(+)-2-氨基丁醇-1,(+)酒石酸或(+)-谷氨酸代替麻黄素被支载,进行上式反应,光学产率均为50%左右。

2.4 支载 β -氨基酸类手性化合物^[70~73]

(15)与硼烷的络合物用于还原芳香脂肪

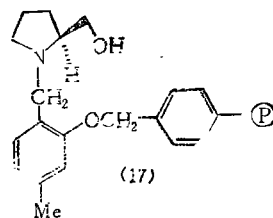
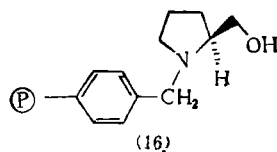


酮,产物醇的光学产率可达97%^[70],高于相应的小分子体系;还原甲基苯基酮肟甲醚,化学产率为85%~95%,光学产率可达99%^[72]。改变聚合物骨架,光学产率可以达到46%^[74]。

2.5 支载2-羟甲基吡咯烷及其衍生物

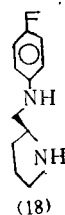
该试剂与硼烷形成络合还原剂^[73,75~77],用于还原芳香脂肪混酮,支载的结构为(16)、(17),与硼烷的络合物还原芳香脂肪混酮,光学产率最高可达80%,而且(17)与硼烷的络合物参与反应比(16)与硼烷的络合物,反

应速度快些^[75]。



2.6 支载(S)-(-)-2-苯胺甲基吡咯烷^[78,79]

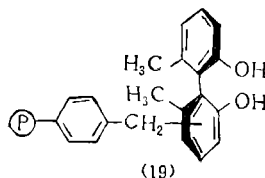
将(18)自聚或与苯乙烯共聚或与苯乙烯-二乙烯苯交联共聚,形成的试剂可用做 LiAlH_4 还原苯乙酮的手性助剂。光学产率低于40%,但支载的试剂可循环使用,且每一循环的旋光损失小于低分子手性助剂循环使用一



次的旋光损失。

2.7 支载(R/S)2,2'-二羟基-6,6'-二甲基联苯^[80]

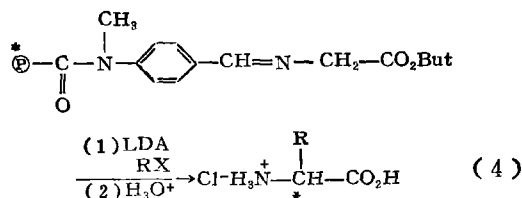
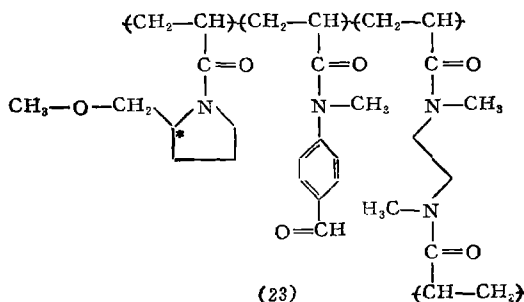
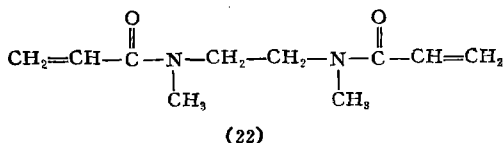
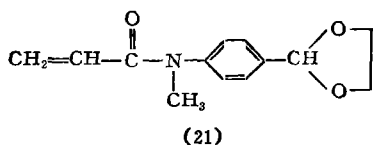
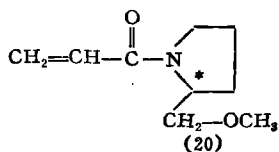
支载结构为(19),它参与 LiAlH_4 还原苯基烷基酮的反应,以参与还原苯乙酮为例,光学产率低于40%,且随反应温度的降低而降低。



2.8 手性部分与反应性部分来自不同的小分子的手性聚合物试剂^[81]

将单体(20)、(21)、(22)共聚,然后水

解, 形成手性聚合物 (23), (23) 中的醛基与甘氨酸乙酯的氨基反应形成 Schiff 碱, 保护氨基, 使被保护的氨基酸酯类发生取代反应, 合成多种氨基酸, 见式 4, 用此方法得到的丙氨酸、苯丙氨酸、缬氨酸的光学产率皆在 60% 左右, 手性试剂可循环使用, 几乎无光学损失。

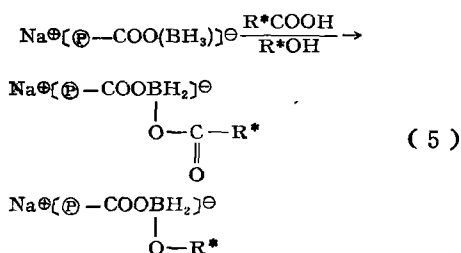


这种聚合物支载试剂的方法, 不会象功能基转化法支载试剂的方法那样, 含有因功能基化反应不完全或副反应带来的杂质。另外, 在这种试剂出现以前, 聚合物支载的手性试剂, 其手性部分和反应性部分均来源于相同的小分子, 因此, 聚合物支载手性试剂的种类受到限制。(23)的合成及其参与反应的成功, 为高分子手性试剂的合成打开了新思路, 人们将不局

限于把天然的既有光学活性又有反应性的化合物固载于聚合物上, 而是可以把只有手性基团而无反应性基团的小分子和只有反应性基团而无手性基团的小分子合理地固载于同一聚合物上, 这大大地增加了高分子手性试剂的种类并可以获得有特殊性质的高分子手性试剂。

2.9 聚合物支载的硼烷试剂^[82]

弱酸性离子交换树脂与硼氢化合物反应, 再与手性醇或酸连接, 形成手性硼氢化物, 可用于还原潜手性的芳香酮, 光学产率最高为 30%, 见式 5。



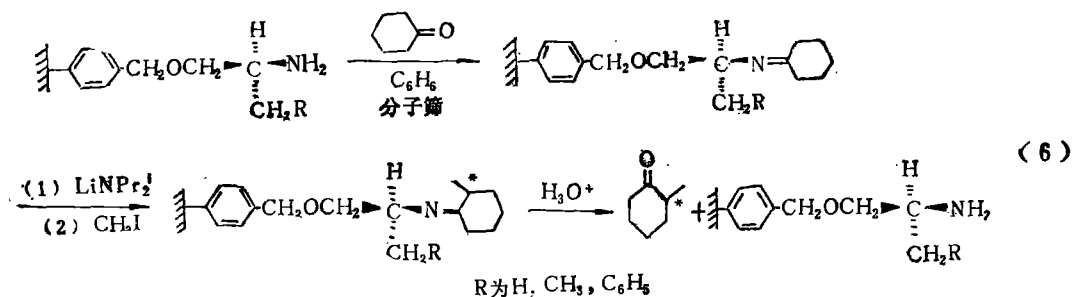
3 聚合物支载的手性底物

聚合物支载的手性底物进行不对称反应, 至少包括 3 个步骤: (1) 底物支载于聚合物上; (2) 支载的底物进行不对称反应; (3) 手性产物从聚合物上脱载下来。由于支载底物的支载量要比支载手性催化剂、手性试剂的大, 因此聚合物上底物的密度较大, 底物间的相互作用常会影响反应的光学产率。而且把太多的精力用在底物支载、产物脱载上不经济。但聚合物支载的手性底物进行不对称合成在分离方面仍有优势。

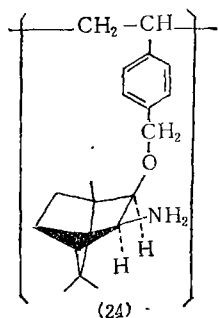
3.1 支载手性胺类化合物^[83~87]

这类试剂支载底物, 主要用于环己酮的 α 取代反应, 过程见式 6^[87], 当 $R=CH_3$ 时, 化学产率为 80%, 光学产率为 95%, 该光学产率可以与酶促反应相媲美。同时, 聚合物的结构、组成对光学产率有很大的影响^[87]。

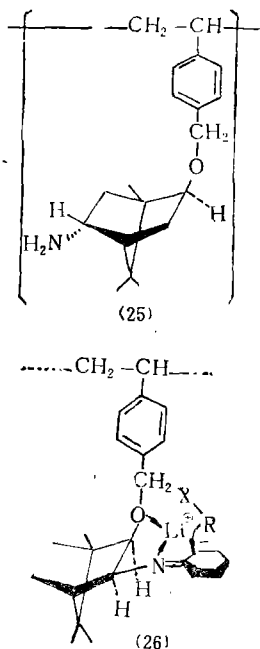
支载的天然手性胺类化合物, 如氨基苄醇^[88] (24)、(25) 与环己酮反应获得支载的底物, 在二异丙基氨基锂试剂存在下, 进行 α 取



代反应, 整个过程与式6所示相似。其中N、O原子在同侧的(24), 参与反应效果较好, 因为



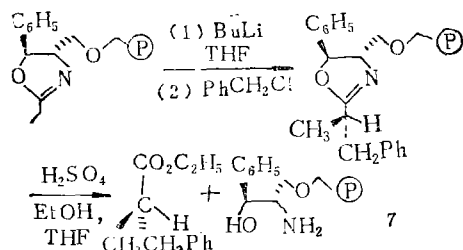
在反应中能易于形成过渡态(26), 有利用反应立体控制, 光学产率可达65%, 而(25)参与反应, 光学产率仅为8%。



3.2 聚苯乙烯支载的噁唑啉类手性底

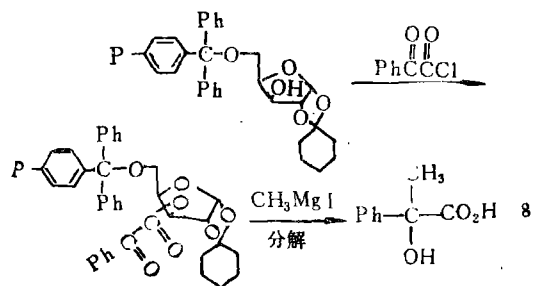
物^[85, 89~92]

支载底物及反应过程见式7。羧酸酯的化学产率为43%~48%, 光学产率为56%^[91], 比相应的小分子体系稍低。主要因为取代后的噁唑啉水解不完全。水解后的手性氨基醇可与氨基乙酸乙酯的盐酸盐反应, 重新制备手性噁唑啉, 但容量有所降低^[92]。



3.3 支载咪唑啉为底物合成不对称的α-羟基酸^[92~94]

这一合成方法首先由Kawana等提出^[93], 反应过程见式8, 以不同的格氏试剂代替碘甲

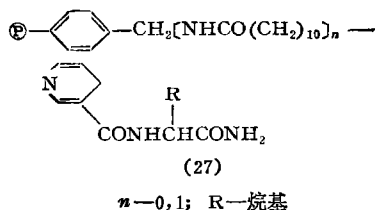


烷格氏试剂参与反应, 发现该反应的光学产率, 支载底物反应体系比相应的小分子反应体系要高, 这可能是因为底物支载后, 立体构型受到一定程度的限制, 恰利于格氏试剂从一侧进攻。另外, 该反应的光学产率随格氏试剂体

积的增大而降低,这可能是由于咪唑环上4碳原子过于拥挤造成的。式8所示的反应,光学产率可达65%^[94],手性底物可循环使用。

3.4 支载的NADH类还原剂^[95~97]

NADH是生物体内具有传氢作用的辅酶,其中起主要作用的是尼克酰胺或尼克酸部分。因此,人们力图把尼克酰胺固载于聚合物上,并引入手性部分,用于不对称还原反应。支载结构(27),当 $n=1$ 、R为 CH_3 时,把 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\text{CO}_2\text{CH}_3$ 还原为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCO}_2\text{CH}_3$ 光学产率仅为7.3%,化学产率为11%,均低于相应的小分子反应体系^[95]。



近10年来,聚合物支载的不对称有机合成发展得非常迅速,某些支载体系由出现到改进,以致光学产率与小分子体系相近,仅用几年时间。固相合成体系简化了小分子合成体系的许多操作,但同时引入聚合物这一极复杂的因素。聚合物的结构与性能对光学产率有很大影响,必须根据不对称合成的机理,设计出最合理的聚合物及支载方式,以获得高的光学产率。

今后,人们将致力于寻找出不对称合成光学产率高、再生易、循环使用性能好、反应条件温和、反应时间短、支载量大、再生效率高、能连续操作的聚合物支载体系。以聚合物支载体系代替小分子体系进行不对称合成是今后的发展方向,而这方面的成功对医药化学、生命科学的发展有着重大意义。

本文是以Prof. P. Hodge撰写的,“Polymer-Supported Asymmetric Organic Synthesis”in R. Epton Ed. “Innovation and Perspectives in Solid Phase Synthesis”SPCC (UK) Ltd, Birmingham, 1990, 273. 一文献4一文进行补充而成,特此说明。

4 参考文献

- Merrifield R B, J. Am. Chem. Soc, 1963, 85: 2149
- Hodge P, Sherrington D C. Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis Chichester, John Wiley and Sons Ltd, 1980
- Sherrington D C, Hodge P. Syntheses and Separations Using Functional Polymers. Chichester, John Wiley and Sons Ltd, 1988
- Hodge P. Polymer-supported Asymmetric Organic Synthesis, in Epton, R, ed. Innovation and Perspectives in Solid Phase Synthesis, Birmingham, SPCC(UK) Ltd, 1990, 273
- Dumont W, Poulin J-C, Dang T-P, et al. J. Am. Chem. Soc, 1973, 95: 8295
- Fritschel S J, Ackema J J H, Keyser J, et al. J. Org. Chem, 1979, 44: 3152
- Bayer E, Schurig V. Chemtech, 1976, 6: 212
- Ohkubo K, Haga M, Yoshinaga K, et al. Inorg. Nucl. Chem. Lett, 1980, 16: 155
- Takaishi N, Imai H, Bertelo C A, et al. J. Am. Chem. Soc, 1976, 98: 5400
- Nakanish M, Nakamura H, Hirakawa A Y, et al. J. Am. Chem. Soc, 1978, 100: 264
- Masuda T, Stille J K. J. Am. Chem. Soc, 1978, 100: 268
- Deschnaux R, Stille J K. J. Org. Chem, 1985, 50: 2299
- Achiwa K, J. Am. Chem. Soc, 1976, 88: 8265
- Achiwa K. Chem. Lett, 1978, 80(8): 905
- Stille J K, J. Makromol. Sci. Chem, A21, 1984: 1689
- Baker G L, Fritschel S J, Stille J R, et al. J. Org. Chem, 1981, 46: 2954
- Baker G L, Fritschel S J, Stille J K. J. Org. Chem, 1981, 46: 2960
- Knowles W S, Sabacky M J, Vineyard B D. Adv. Chem. Ser, 1974, 132: 274
- Sybert P D, Bertelo C, Bigelow W B, et al. Makromolecules, 1981, 14: 502
- Pittmann C U, Kawabata Y, Flowers L I, J. Chem. Soc, Chem. Commun, 1982, (9): 437
- Consiglio G, Pino P, Flowers L I, et al. J. Chem. Soc, Chem. Commun, 1983, (11): 612
- Parrinello G, Deschnaux R, Stille J K, J. Org. Chem, 1986, 51: 4189
- Parrinello G, Stille J K, Polym. Prep, 1986, 27(2): 9
- Stille J K, React. Polym, 1989, 10: 165
- Parrinello G, Stille J K. J. Am. Chem. Soc, 1987, 109: 7122
- Hayashi T, Nagashima N, Kamada M. Tetrahedron Lett, 1980, 21: 4623
- Hayashi T, Fukushima M, Konish M. Tetrahedron Lett, 1980, 21: 79

- 28 Nozawa T, Hatano M, Makromol. Chem, 1971, 14: 1~31
- 29 Nazawa T, Achimoto Y, Hetano M, Makromol. Chem, 1972, 158: 21
- 30 Frechet J M J, Kelly J, Sherrington D C. Polym, 1984, 25: 1491
- 31 Kelly J, Sherrington D C. Polym, 1984, 25: 1499
- 32 D'Antone S, Penco M, Salaro R. React. Polym, 1985, 3: 107
- 33 Castells J, Dunach E. Chem. Lett. 1984, 155(11): 1859
- 34 Yamashita T, Yasueda H, Miyauch Y, et al. Bull. Chem. Soc. Jpn, 1977, 50: 1532
- 35 Hermann K, Wynberg H. Helv. Chim. Acta, 1977, 60: 2208
- 36 Kobayashi N, Iwai K. J. Am. Chem. Soc, 1978, 100: 7071
- 37 Kobayashi N, Iwai K. Makromol, 1980, 13: 31
- 38 Kobayashi N, Iwai K. J. Polym. Sci, Polym. Chem. Edn, 1980, 18: 923
- 39 Kobayashi N, Iwai K. Tetrahedron Lett, 1980, 21: 2167
- 40 Kobayashi N, Iwai K. Polym. J, 1981, 13: 263
- 41 Hodge P, Khoshdel E, Waterhouse J. J. Chem. Soc, Perkin Trans I, 1985, (11): 2327
- 42 Inagaki M, Hiratake J, Yamamoto Y, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1987, 60: 4121
- 43 Kobayashi N, Iwai K, Makromol. Chem, Rapid Commun, 1981, 2: 105
- 44 Hodge P, Khoshdel E, Waterhouse J. J. Chem. Soc, Perkin Trans I, 1983, (9): 2205
- 45 张政朴等. 第四次亚洲化学会议录. 10. 232, 1991, 10. 北京
- 46 O'Donnell M J, Bennett W D, Wu Shende. J. Am. Chem. Soc, 1989, 111: 2353
- 47 Colonna S, Fornasier R, J. Chem. Soc, Perkin Trans I, 1978, (4): 371
- 48 Masui M, Ando A, Shioiri T. Tetrahedron Lett, 1988, 29: 2835
- 49 Colonna S, Fornasier R, Pfeiffer U. J. Chem. Soc, Perkin Trans I, 1978, (1): 8
- 50 Itsuno S, Frechet J M J. J. Org. Chem, 1987, 52: 4140
- 51 Soai K, Niwa S, Watanabe M. J. Org. Chem, 1988, 53: 927
- 52 Soai K, Niwa S, Watanabe M, J. Chem. Soc, Perkin Trans I, 1989, (1): 109
- 53 Chaloner P A, Perera S A R. Tetrahedron Lett, 1987, 28: 3013
- 54 Kitamura M, Suga S, Kawai K, et al. J. Am. Chem. Soc, 1986, 108: 6071
- 55 Muchow G, Vannorrenberghe Y, Buono G, Tetrahedron Lett, 1987, 28: 6163
- 56 Smaadijk A A, Wynberg H, J. Org. Chem, 1987, 52: 135
- 57 Kitamura, M., Okada, S., Suga, S., et al., J. Am. Chem. Soc., 1989, 111: 4028
- 58 Itsuno S, Sakurai Y, Ito K, et al. J. Org. Chem, 1990, 55: 304
- 59 Julia S, Guixer J, Masana J, et al, J. Chem. Soc, Perkin Trans I, 1982, (6): 1317
- 60 a) Itsuno S, Sakakura M, Ito K, J. Org. Chem, 1990, 55: 6047
b) Itsuno S, Sakakura M, Ito K, 25 Oll in "the 5th International Conference on Polymer Supported Reactions in Organic Chemistry". 1990, Kyoto, Japan
- 61 Liu J H, Kondo K, Takemoto K. Angew. Makromol. Chem, 1982, 104: 209
- 62 Liu J H, Kondo K, Takemoto K. Makromol. Chem, 1983, 184: 1547
- 63 Liu J H, Makromol. Chem, 1987, 148: 67
- 64 Boyer B, Lamaty G, Roque J P, et al. Nouv. J. Chim, 1986, 10: 553
- 65 Boyer B, Lamaty G, Roque J P, et al. Nouv. J. Chim, 1986, 10: 559
- 66 Boyer B, Lamaty G, Roque J P, et al. Nouv. J. Chim, 1986, 10: 563
- 67 Lecavalier P, Bald E, Jiang Y, et al. React. Polym, 1985, 3: 315
- 68 Frechet J M J, Bald E, Lecavalier P, J. Org. Chem, 1986, 51: 3462
- 69 许遵乐, 徐敬仁, 黄文洪等. 中山大学学报. 1988, 2: 106
- 70 Itsuno S, Nakano M, Ito K. J. Chem. Soc, Perkin Trans I, 1985, 12: 2615
- 71 Itsuno S, Ito K, Maruyama T, et al. Bull. Chem. Soc. Jpn, 1986, 59: 3329
- 72 Itsuno S, Sakurai Y, Ito K. Polym, 1987, 28: 1005
- 73 伊津野, 真一. 有机合成化学协会志. 1987, 45: 101
- 74 Inoue K, Takemoto H, Tanigaki T. Makromol. Chem, 1989, 190(12): 3127
- 75 Itsuno S, Ito K, J. Chem. Soc, Perkin Trans I, 1984, 12: 2887
- 76 Stille J K. J. Makromol. Sci, Chem, 1984, A21: 1567
- 77 Itsuno S, Hirao A, Nakahama S, et al, Makromol. Chem, Rapid Commun, 1982, 3: 673
- 78 Asami M, Ohno H, Kobahashi S, et al. Bull. Chem. Soc. Jpn, 1978, 51: 1869
- 79 马林, 丁孟贤, 刘克静. 高分子通讯. 1986, 5: 393
- 80 Suda H, Kanoh S, Umeda N, et al. Chem. Lett, 1984, 150, 6: 899
- 81 Calmes M, Daunis J, Jacquier R. Tetrahedron Lett, 1986, 27: 4303
- 82 Jiang J H, Zhong J H, et al. 25p05, in "the 5th international conference on Polymer Supported Reactions in Organic Chemistry", Japan, 1990
- 83 Worster P M, Mucanthur C R, Leznoff C

- C. Angew. Chem, 1979, 91: 255
- 84 Worster P M, McAnther C R, Leznoff C C, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 1979, 18(3): 22.
- 85 Frechet J M J, Amaratunga W, Halgas J. Nouv. J. Chim, 1982, 6(2): 209
- 86 Frechet J M J, Halgas J. React. Polym, 1983, (1): 227
- 87 McAnther C R, Worster P M, Jiang J, et al. Can. J. Chem, 1982, 60: 1836
- 88 Liu J H, Kondo K, Takemoto K. Makromol. Chem, 1984, 185: 2125
- 89 Meyers A I, Knaus G, Kamata K. J. Am. Chem. Soc, 1974, 96: 268
- 90 Meyers A I, Knaus G, Kamata K, et al. J. Am. Chem. Soc, 1976, 98: 567
- 91 Colwell A R, Duckwall I. R, Brooks R, et al. J. Org. Chem, 1981, 46: 3097
- 92 黄文强. 高分子通报. 1989(4): 13
- 93 Kawana M, Emoto S. Tetrahedron Lett, 1972, 13: 4855
- 94 Kawana M, Emoto S. Bull. Chem. Soc. Jpn, 1974, 47: 160
- 95 Shinkai S, Tsuji H, Sone, T, et al. J. Polym. Sci, Lett. Edn, 1981, 19: 17
- 96 Eling B, Challa G, Pandit U K. J. Polym. Sci, Chem, Edn, 1985, 23: 2165
- 97 Gelbard G. Nouv. J. Chim, 1986, 10: 511

Polymer-Supported Asymmetric Organic Synthesis

Sun Yue, Zhang Zhengpu and He Binglin

(Institute of polymer chemistry, Nankai University Tianjin 300071)

Summary The recent development of polymer-supported asymmetric organic synthesis including polymer-supported catalysts, substrates and reagents was reviewed, especially the examples where the enantiomeric excesses are high and essentially the same as those obtained in low molecular weight systems.

Key words Asymmetric organic synthesis, Polymer-supported catalysts/substrates/reagents

书名: 高分子络体——機能と応用 第3卷 电子功能

日本高分子学会高分子络体研究会 土田英俊 户嶋直树 西出宏之

1990年5月10日初版 ISBN 4-7622-3315-3 268页(大32开)

该书为日本高分子学会高分子络合物研究会所编丛书的第三卷,由著名高分子化学家土田英俊教授等编写。全书共11章,即,序论,高分子络合物的导电功能,导电性酞菁络合物,超导络合物的导电功能,高分子离子导体,高分子的磁性与自旋排列,电子转移反应,电子转移功能与连续势场,多核络合物与混合原子价,电子-声子相互作用与光化学烧孔,非线性光学材料等章。该书的特点是从材料化学,特别是从高分子络合物的角度介绍了电子物性。该书的另一特点是在众多表现电子功能的因子中,着眼于高分子所构成的微区的相互作用来解释电子过程。电子在络合物中的迁移性,除通常的因素外,高分子络合部位的连续排布的状态,所形成的分子环境等也直接影响到电子过程。该书由日本活跃于第一线的专家所执笔,介绍了上述领域的基础知识,现况及其动向,特别从应用的角度更多着墨。

该书已译成中文,将由北京大学出版社出版。

(李福锦)