

应用手性高分子试剂和催化剂的不对称有机合成反应

黃文強 李晨曦

(南开大学高分子化学研究所, 天津, 300071)

提要 不对称有机合成是有机化学的前沿课题之一。本文综述了应用手性高分子试剂和催化剂对潜手性化合物通过不对称氧化、还原、烷基化、加成反应进行不对称合成的进展情况。

关键词 手性高分子试剂、手性高分子催化剂、不对称合成

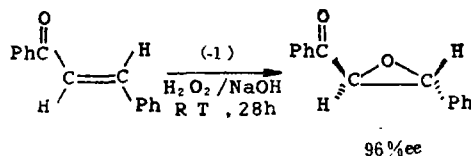
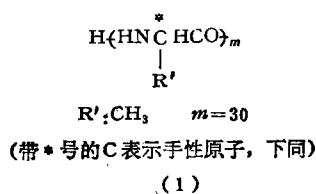
由于许多光学活性的天然产物具有确定的生物活性,因此通过立体专一性和选择性合成光学活性的天然产物及其类似物一直是有机合成化学的前沿课题之一。这方面的研究在70年代得到了迅速的发展,80年代又相继开发了许多能得到100%光学纯度的不对称合成技术,取得了丰硕的成果^[1~3]。可是常规的不对称合成法实用化的一个重大障碍是一些不易得到和十分昂贵的手性试剂难于回收和重复使用,因而使合成成本过高。因此,人们想到把手性试剂和催化剂固载到一定的载体上制成固定化的物种来解决这个问题。常用的方法是将手性试剂或催化剂固载到聚苯乙烯树脂、聚乙二醇、聚丙烯酸酯、聚酰胺等有机高分子载体上,也可固载到硅胶、玻璃珠体、石墨等无机聚合物载体上。这类固载后的试剂和催化剂由于处理过程简单,容易与反应产物分离,可再生重复使用(降低合成成本),还可以通过不同的制备方法控制聚合物的负载量和活性基团的分布,为不对称合成反应提供有利的微观环境。固载化的手性试剂和催化剂还可制成球型珠体从而有可能实现连续流动化的不对称合成。因此应用手性高分子试剂和催化剂进行不对称有机合成是一个非常吸引人的方法。带手性基团的聚合物可以通过(1)聚合物的不对称修饰;(2)把手性侧链接到反应性聚合物上;(3)带手性基团的单体共聚合等方法进行制备。

本文主要论述手性有机高分子试剂和催化

剂在不对称有机合成反应中的应用。

1 手性氧化反应

用多肽作为手性合成反应催化剂可以看作是一种简化了的酶催化反应的模型。其催化效应相似于酶分子中蛋白质链所提供的手性微环境。例如, 在多肽 (1) (如, 聚-*L*- α -丙氨酸) 作为三相催化剂催化下, 查耳酮用过氧化氢在室温 (RT) 下进行环氧化, 化学产率 77%,

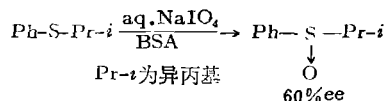


光学产率可达96%ee,但其催化作用主要限于活泼双键化合物。化学产率和光学产率随多肽聚合度不同而变化,并与多肽的二级结构有

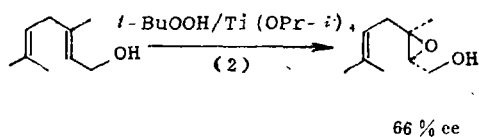
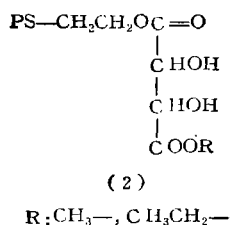
黄文强 教授。1966年毕业于南开大学化学系,1981年获南开大学理学硕士学位。1983~1985年作为访问学者去加拿大McGill大学,研究高分子试剂和催化剂,模拟酶聚合物,离子交换和吸附分离功能高分子材料。

关^[4~6]。

用天然多肽——牛血清白蛋白(BSA)催化硫醚与高碘酸钠水溶液(aq.)反应可以制得手性亚砷(如下所示)。产物的对映体过量在2%~64%之间。其值随底物的结构、催化剂浓度、反应时间的变化而变化^[7,8]。

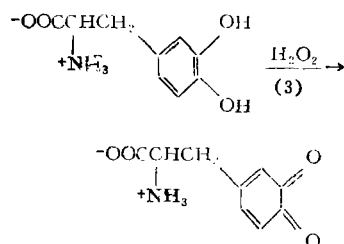


Farrall等^[9]改进了Sharpless反应,研究了香叶醇在交联聚苯乙烯支载的酒石酸酯(2)和四异丙氧基钛[Ti(OPr-i)₄]催化下的环氧化反应:



产物的对映体过量为66%,与溶液法相比(98% ee),树脂催化剂的不对称诱导作用有所降低,回收的树脂(2)可以重复使用。

将络合物[Fe(tetpy)(OH)₂]⁺(tetpy为2,2':6',2'':6'',2'''-四联吡啶)固定到聚(L-谷氨酸钠)或聚(D-谷氨酸钠)(3)上,在pH=7时催化过氧化氢氧化D, L-二羟苯丙氨酸:



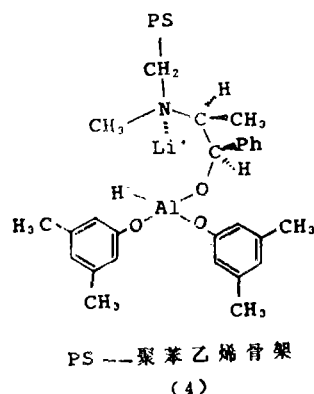
立体选择性速率 $K_{\text{DL}}/K_{\text{LL}}=4$,对映体过量约

65%^[10]。对催化反应过程的研究结果发现,催化剂首先与底物生成一种复合物,然后发生分子内电子转移,最后是低价的铁离子和二羟苯丙氨酸自由基被过氧化氢氧化。

2 手性还原反应

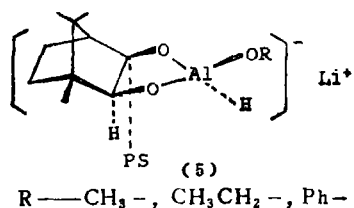
2.1 手性聚合物支载的氢化物还原剂

含羟基和胺基的手性聚合物与氢化铝锂生成的手性络合物能有效地把潜手性的酮还原成手性的醇。将麻黄素类似物固载到聚苯乙烯树脂上得到的手性聚合物与氢化铝锂和非手性的3,5-甲基苯酚可形成一种手性聚合物的氢化物络合物(4)^[11,12]。当用(4)还原苯乙酮时,



其对映体选择性与聚合物的负载量有关。高容量的聚合物选择性差,这是由于生成多个手性部位结合的络合物,有的手性部位甚至不为氢化物所接近。当聚合物功能基容量低于1mmol/g时,由于手性部位相互独立而且容易与氢化物发生络合成(4)的结构,因此具有较高的对映体选择性。在同样条件下,功能基容量为1.9mmol/g时,产物的对映体过量只有14.1%,而容量为0.7mmol/g时,则可达78.8%^[12]。

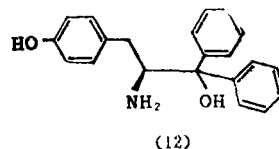
天然樟脑经修饰后直接固载到聚苯乙烯树脂上得到带手性的1,2-二醇树脂。这种树脂在醇的存在下与氢化铝锂反应得到另一类型的手性聚合物支载的氢化物(5)^[13]。用(5)还原烷基苯基酮时,产物的对映体过量在16%~



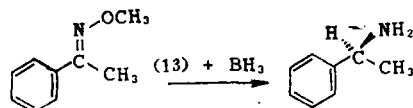
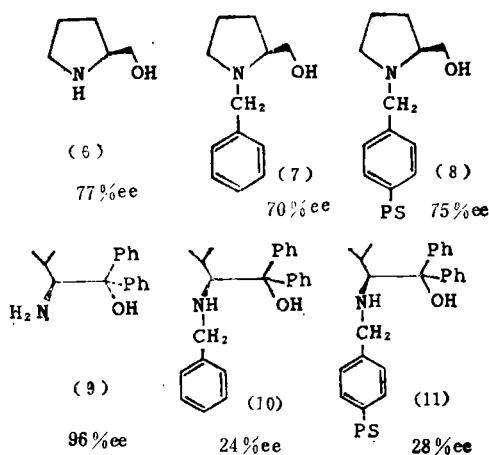
78%之间。线型聚合物的对映体选择性最高。聚合物载体的交联度增加, 对映体选择性迅速降低, 交联度为3%时, 光学产率只有15.9%ee。

手性胺基乙醇类聚合物与硼烷形成的络合物是一个优良的不对称还原体系^[14]。研究结果表明, 环刚性的手性氨基醇(如(6))化合物如在氨基上固载时, 诱导作用与小分子类似物相似, 但这类助剂最高光学诱导作用只有77%ee, 而非刚性的手性胺基乙醇(如(9))化合物如果在胺基上进行固载化时, 则会显著降低手性助剂的诱导活性、手性氨基乙醇的硼烷

络合物还原苯基丁酮时的不对称收率^[15,16](如(6)~(11)), 由于(9)的非环氨基上的氢被苯基取代后与硼烷的络合物的不对称还原性大大



降低, 这一结果表明这类手性助剂中游离的氨基是手性硼烷络合物的必要基团。因此尹津野等^[17]设计了具有专门用于固载基团的手性氨基醇化合物(12), (12)经固载后与硼烷的络合物还原苯基酮时发现, 手性聚合物的不对称诱导活性高于它的低分子的模型化合物(如表1所示), 高分子固载的手性试剂还可装柱实现连续化的不对称还原反应^[18]。当用对乙烯基苄氯与(12)反应制得的单体与苯乙烯和二乙烯苯共聚得到的聚合物(13)与硼烷的络合物还原苯乙酮的O-甲基肪时对映体过量可达到99%。



2.2 聚合物支载的还原型辅酶A

聚苯乙烯树脂固载的烟酰胺(16)类似于烟酰胺腺嘌呤的还原型, (16)可用来还原苯甲酰甲酸乙酯或三氟丙酮得到手性的醇, 光学产率可达到77%ee^[20,21]。

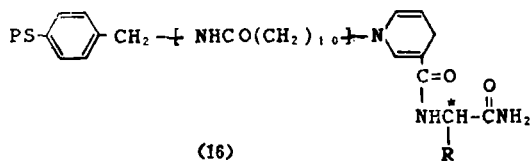
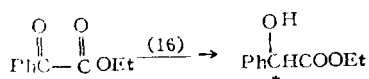
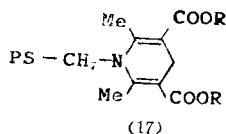


表 1 聚合物固载的手性胺基醇与相应的低分子类似物的硼烷络合物还原酮的结果比较

酮	(13)	(14)	(15)
PhCOC_3H_7	88%ee	82%ee	82%ee
PhCOC_4H_9	97%ee	91%ee	93%ee



Zehani和Gelbard^[22]合成了一系列含糖基的高分子手性辅酶模型 (17), 加入 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 催化还原苯甲酰甲酸甲酯为手性醇, 最高光学收率为14% ee。他们认为光活性诱导低的原因

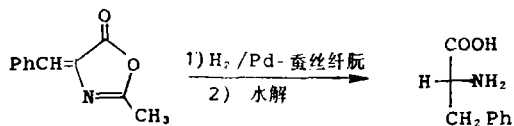


R为光学活性的糖基

是由于聚苯乙烯基的极性太低, 催化剂 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 不能进入聚合物内部引起的。

2.3 手性聚合物支载的金属络合物 还原催化剂

一些手性天然聚合物可与金属形成手性络合物。Akabori等^[23]在1956年用蚕丝蛋白作为载体固载Pd催化剂催化潜手性的 $\text{C}=\text{N}$ 或 $\text{C}=\text{C}$ 键的不对称加氢反应, 这类催化剂称为“Pd-丝型催化剂”。据研究, 光学收率的高低与作为手性诱导源的载体丝纤朐的品种有关。在催

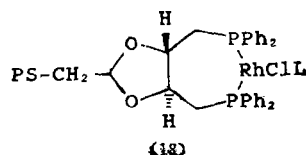


化氢化还原反应中对映体过量可达到70% ee。

合成的多肽, 如聚(S-亮氨酸)也可用于固载Pd催化加氢。但这种催化剂使 α -乙酰氨基肉桂酸转化为苯丙氨酸时, 光学收率很低^[24]。旋光收率主要是由聚 α -氨基酸的2级结构, 而不是由同钼键联的氨基酸中手性碳原子直接作用决定的。

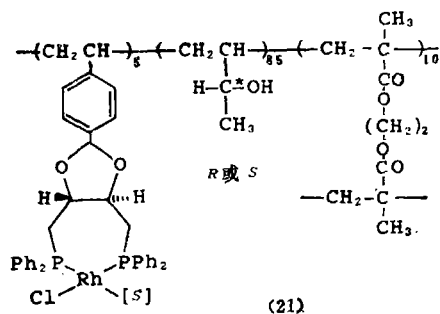
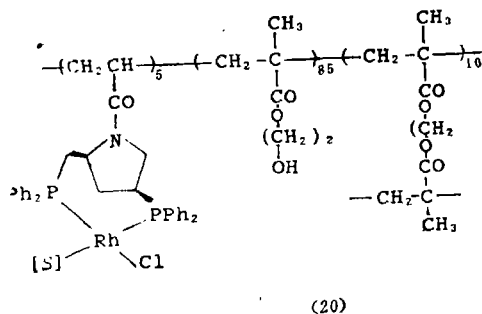
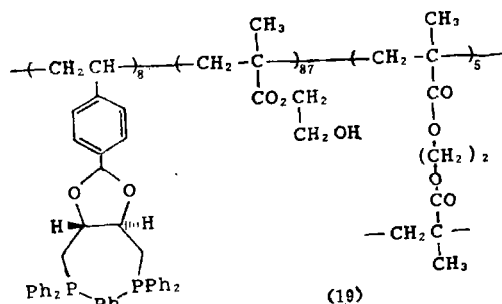
Wilson等^[25]用酶(抗生素蛋白)来固载铑络合物。这种酶-铑络合物用于催化 α -乙酰胺基丙烯酸加氢变为N-乙酰基丙氨酸, 得到33%~34% ee的(S)-旋光异构体。

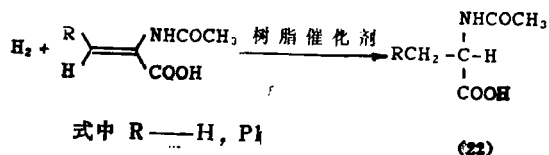
含手性膦基团的聚合物与铑的络合物(18)可催化潜手性酮的硅氢化反应。对于一



定的潜手性酮, 其旋光收率极大地取决于所用的硅烷^[26]。

为了改进聚合物支载的铑络合物的不对称诱导作用, Stille等^[27~32]采用先合成含手性膦基团的单体然后共聚合的方法克服了催化基团分布不均, 含量不确定的缺点。通过改变其单体的结构和组成可制得不同极性的树脂(19)、(20)和(21)。这些树脂用于催化 α -乙酰氨基





丙烯酸加氢生成 α -乙酰氨基丙酸时产物的旋光收率与树脂结构有很大的关系。(19)和(20)中引入甲基丙烯酸羟乙酯增加催化剂的亲水性。(20)中用丙烯酰胺骨架代替了(19)中的苯乙烯骨架,进一步改进了(20)的亲水性能,(21)中引入手性醇侧链以增加催化剂的手性环境。从表2的数据可以看出,对于位阻较小的底物分子(R为H),树脂催化剂的手性诱导作用一般较低分子类似物稍低;对于位阻较大(R为

表2 树脂催化剂催化烯烃不对称加氢结果

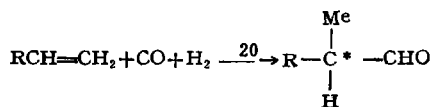
(22) 中的 R	树脂催化剂	产物对映体过量*, %ee
H	19	52~60(73)
	21	74~78(70)
Ph	19	86(81)
	20	91(91)
	21	83(81)

* 括弧内的数据是低分子量类似物催化剂的结果。

Ph) 的底物分子,树脂催化剂的手性诱导作用则相当或稍好于低分子量类似物催化剂。

上述的3种树脂催化剂也可催化烯烃的氢

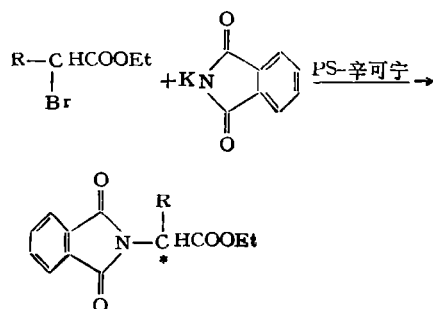
甲酰化反应,但光学收率较低(<30%ee)。研究表明,旋光收率较低的原因之一是催



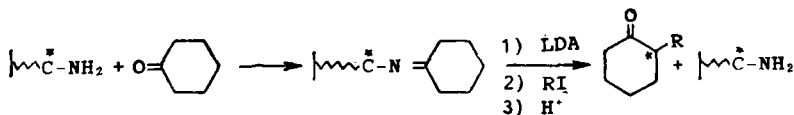
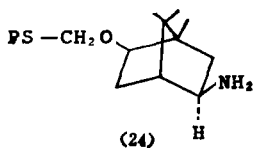
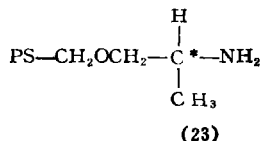
化剂会同时催化产物消旋化。

3 手性烷基化反应

低交联的聚苯乙烯固载的辛可宁季铵盐可用作手性相转移催化剂催化消旋的2-溴代烷酸酯与苯邻二甲酰亚胺钾反应生成N-手性烷酸酯苯邻二甲酰亚胺,光学收率可达20%ee^[33]。

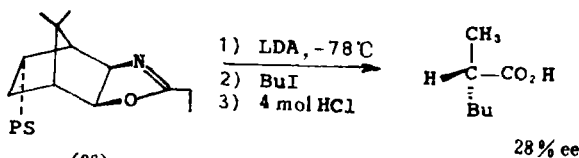
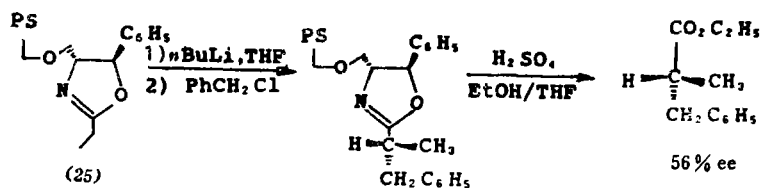


聚合物手性助剂也可直接诱导不对称烷基化反应,含伯胺基的手性聚合物(23)和



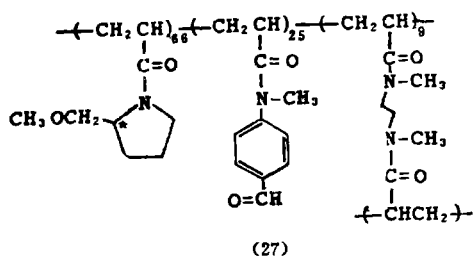
(24)^[34~36]在无水条件下与环己酮生成手性亚胺化合物,用二异丙胺基锂(LDA)和碘代烷(RI)进行烷基化,酸解得手性2-烷基环己酮。若烷基为甲基时,光学收率为95%ee;若为丙基时,光学收率为60%ee。

利用手性乙醇胺聚合物生成的噁唑化合物(25)和(26)可成功地合成手性羧酸^[37,38]。但用这种方法进行不对称合成时,产物的光学收率一般比相应的低分子量类似物低得多,这可能是由于聚合物骨架的位阻关系使反应试剂不能

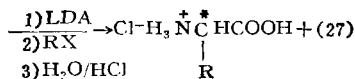
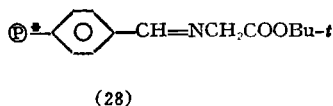
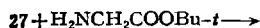


充分发挥手性诱导作用引起的。此外,这类反应制得的产物收率一般较低(43%~70%),可能噁唑环解脱不完全所致。

Calmes等^[39]报道了另一种有趣的手性诱导的不对称合成。他们合成了一种带手性基团的交联共聚物(27),利用(27)中的苯甲醛基与

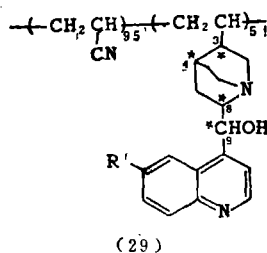


甘氨酸反应制得亚胺化合物(28)。由于受到邻近手性基团的影响,亚胺化合物(28)可发生不对称烷基化反应,经水解后得到氨基酸,化学产率53%~62%,光学产率57%~63% ee。

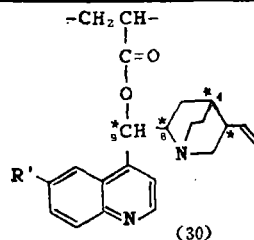


②*表示以(27)为骨架的手性聚合物

物进行Michael加成制备手性化合物已经进行了广泛的研究^[40]。这类聚合物催化剂(结构如下页)大致可分为两类,一类是聚合物支载的生物碱催化剂,例如聚合物(29)a~d,(30)a、b,(31)~(34)^[41~45];另一类是聚合物支载的手性胺类,如,聚合物(35)~(38)^[46~51]。这



化合物(29)	R'	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
(29) a	OMe	R	S	S	R
(29) b	OMe	R	S	R	S
(29) c	H	R	S	S	R
(29) d	H	R	S	R	S



化合物(30)	R'	C ₄	C ₅	C ₆
(30) a	OMe	S	S	R
(30) b	H	S	R	S

4 手性加成反应

4.1 Michael加成

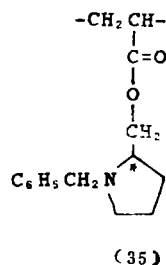
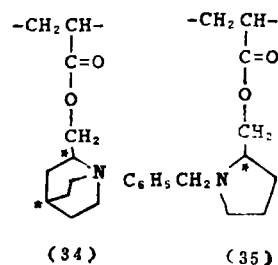
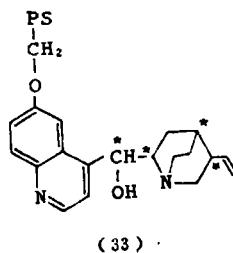
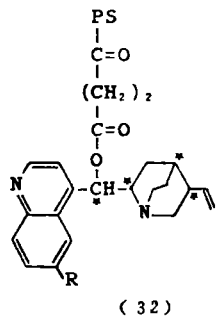
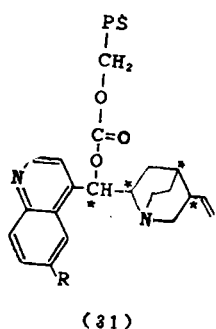
使用手性聚合物催化活性氢化合物(例如醇、硫醇、β-酮酯、腈等)与活泼双键化合

表 4 手性聚合物催化的 Michael 加成反应

催化剂	试 剂		产物的对映体 过量, %ee	文 献
	活泼氢化合物	活泼双键化合物		
(30) a	CH ₃ OH	CH ₃ C=C=O	15	46
(30) b			35	46
(35)			5	47
(34)			9	48
29 (a)			30	45
(29) b			42	45
(31)			8	50
(32)			11	50
(33)			2	50
(36)			0	51
(38)			0	49
(29) a	C ₆ H ₅ CH ₂ SH	C ₆ H ₅ CH=CHNO ₂	9	41, 43, 45
(29) b			18	41, 43, 45
(29) c			13	41, 43
(29) d			12	41, 43
(36)	C ₆ H ₅ CH ₂ SH		0	51
(29) a	C ₁₂ H ₂₅ SH	CH ₂ =C(COCH ₃)CH ₃	45	41, 44
(29) b			57	41, 44
(29) c			38	41, 44
(29) d			47	41, 44
(29) a	C ₁₂ H ₂₅ SH		20	42
(29) b			8	42
(29) c			4	42
(29) d			12	42

些聚合物催化剂催化Michael加成的结果总结在表4中。从这些数据可以看出, 由于金鸡纳碱类的手性结构的刚性较麻黄素类的乙醇胺类高, 因此手性聚合物(29)~(34)对加成反应有较强的不对称诱导性能, 光学收率最大可达

57% ee, 加成产物的立体化学主要决定于C₁的绝对构型, 而用低分子类似物时则主要决定于C₈和C₉的绝对构型^[42~45]。这表明聚合物的结构起了关键的作用。(30) a 和(34)催化的结果没有明显的差别表明喹啉环对反应的立体化



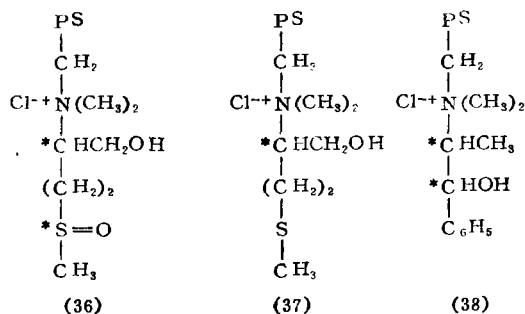


表 5 用手性氨基醇聚合物催化的苯甲醛化
合物与二乙基锌的加成反应^[53,54]

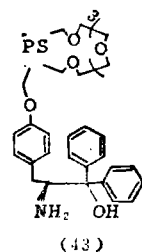
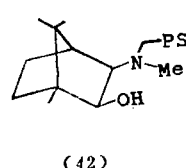
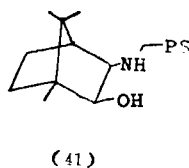
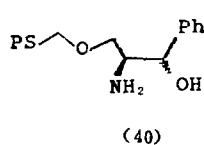
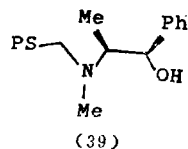
序号	醛	催化剂	化学产率	光学产率
			%	%ee
1	C ₆ H ₅ CHO	(39) ^a	96	80
2	C ₆ H ₅ CHO	(40) ^a	76	9.2
3	C ₆ H ₅ CHO	(8) ^a	93	24
4	C ₆ H ₅ CHO	(41) ^a	90	10
5	C ₆ H ₅ CHO	(42) ^a	91	92
6	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄ CHO	(42) ^a	88	93
7	<i>o</i> -EtOC ₆ H ₄ CHO	(42) ^a	92	95
8	C ₆ H ₅ CHO	(43)	90	75
9	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CHO	(13)	93	88
10	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CHO	(13) ^a	78	58
11	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CHO	(43)	95	99
12	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CHO	(43) ^a	91	59
13	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ CHO	(43)	90	7.9
14	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	(43)	84	65

a 聚合物催化剂是手性功能基通过化学修饰法固定到氯甲基化聚苯乙烯上制备的, 其它是通过含手性功能基的单体共聚合制得的。

学并不是必须的^[48]。

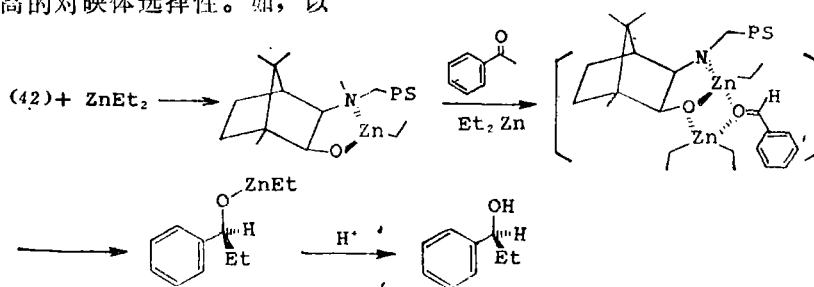
4.2 羰基的不对称烷基化反应

催化羰基化合物手性烷基化是近年发展起来的制备光活性醇的非常有效的方法。自从 Oguni 等^[52]在1984年报道了用手性氨基醇化合物催化芳香醛与二乙基锌反应制备光活性醇以来, 聚合物固载的手性氨基醇催化剂的制备和应用研究得到了迅速的发展^[53,54]。可用于这类反应的催化剂包括手性聚合物 (8)、(13)、(39)~(43)。这些手性氨基醇聚合物催化的苯甲醛类化合物与二烷基锌的手性加成反应结果总结在表 5 中。催化过程主要是生成了催化剂



和二乙基锌的手性络合物中间体, 从而使苯甲醛基的加成具有很高的对映体选择性。如, 以

(42) 为例, 其催化过程如下式所示:



从所得的结果可以看出: ①用 (43) 催化对氯苯甲醛与二乙基锌反应, 产物的光学收率达到 99% ee, 这表明高分子催化剂也可具有极高的对映体选择活性; ②用手性单体共聚法制得的催化剂的手性选择活性高于化学修饰法制得的高分子催化剂。值得注意的是尹津野等^[53]

开发了一种连续流动法合成技术。利用柱式反应体系, 用 5 mmol 的聚合物催化剂催化对氯苯甲醛和二乙基锌 (1:1.4) 反应生成 90 mmol 产物 [(S)-1-(对氯苯基) 丙醇] 光学产率仍达到 94% ee。

5 结束语

利用手性聚合物试剂和催化剂进行不对称合成的技术近年来已经取得了很大的进展,有的试剂和催化剂的对映体选择性已达到99%,为合成纯光活性的化合物展现了光明的前景。连续流动合成体系技术的开发已使不对称合成的实用化迈出了重要的一步,这将会使大批量合成具有光活性的化合物成为可能。

6 参考文献

- Morrison J D, ed. *Asymmetric Synthesis*. Academic Press Inc. London, 1983
- Aglietto M, Chiellini F, D'Antone S, Ruggeri G, Solaro R. *Pure Appl. Chem*, 1988, 60:415
- Still J K. in: *International Symposium on Macromolecules* (27th, 1981, Strasbourg, France). Pergamon Press, 1982, p99
- Julia S, Guixer J, Masana J, Rochas J, Colona S, Annunziata R, Molinari H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1982, 1317
- Colonna S, Molinari H, Banfi S, Julia S, Masana J, Alvarez A. *Tetrahedron*, 1983, 39:1635
- Seuron P, Solladie G. *J. Org. Chem*, 1980, 45, 715
- Ogura K, Fujita M, Zida H. *Tetrahedr. Lett*, 1980, 21:2233
- Ogura K, Fujita M, Ueda I, Fushin H, Zida H, Asaki Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai, 1981, 39:135. C. A., 97, 161940z
- Farrall M J, Alexis M, Treclarten M. *Nov. J. Chim*, 1984, 7:449
- Pispisa B, Paleschi A. *Macromolecules*, 1986, 19:904
- Lecavalier P, Bald E, Jiang Y, Frechet J M J, Hodge P. *Reactive Polymers*, 1985, 3:315
- Frechet J M J, Bald E, Lecavalier P. *J. Org. Chem*, 1986, 51:3462
- Liu J H. *Angew. Makromol. Chem*, 1987, 148:67
- 尹津野真一. *有机合成化学*, 1987, 45:101
- Itsuno S, Hirao A, Nakahama S, Yamasaki N. *Makromol. Chem. Rapid Commun*, 1982, 3:673
- Itsuno S, Ito K, Hirao A, Nakahama S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1984, 2887
- Itsuno S, Nakano M, Ito K, Hirao A, Owa M, Kanda N, Nakahama S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1985, 2615
- Itsuno S, Ito K, Maruyama T, Kanda N, Hirao A, Nakahama S. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1986, 59:3329
- Itsuno S, Sakurai Y, Ito K, Hirao A, Nakahama S. *Polymer*, 1987, 28:1005
- Sninkai S, Tsuji H, Sone T, Manabe O. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed*, 1981, 19:17
- Eling B, Challa G, Pandit U. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed*, 1983, 21:1125
- Zehani S, Gelbard G. *React. Polym*, 1987, 6:81
- Akabori S, Sakurai S, Izumi Y, Fujii Y. *Nature*, 1956, 178:323
- Beamer R L, Belding R H, Fichling C S. *J. Pharm. Sci*, 1969, 58:1142
- Wilson M E, Whitesides G. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 100:306
- Dumont W, Poulin J C, Dang T P, Kagan H B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95:8295
- Takaishi N, Imai H, Bertelo C A, Stille J K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98:5400
- Takaishi N, Imai H, Bertelo C A, Stille J K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100:264
- Stille J K. *React. Polym*, 1988, 10:165
- Parrinello G, Stille J K. *Polym. Prepr*, 1986, 27:9
- Stille J K. *Chem. Ind* 1985, 22:23
- Stille J K, Parrinello G. *J. Mol. Catal.*, 1983, 21:203
- Julia S, Ginebreda A, Guixer J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1978, 742
- Worster von P M, McArthur C R, Leznoff C C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 1979, 18:221
- McArthur C R, Worster von P M, Jiang J L, Leznoff C C. *Can. J. Chem*, 1982, 60:1826
- Tomoi M, Kato Y, Kakiuchi H. *Makromol. Chem*, 1985, 185:2117
- Colwell A R, Duckwall L R, Brooks R, McManus P. *J. Org. Chem*, 1981, 46:3097
- Liu J H, Kuo J C. *J. Appl. Polym. Sci*, 1990, 40:2207
- Calmes M, Daunis J, Jacquier R, Nkusi G, Verducci J, Viallefont P. *Tetrahedr. Lett*, 1986, 27:4303
- Mathias L J, Carraher CE, Jr. (eds). *Crown Ethers and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science*. Plenum Press, New York, 1984
- Kobayashi N. *Brit. Polym. J*, 1984, 16:205
- Kobayashi N, Iwai K. *Polymer J*, 1981, 13:263
- Kobayashi N, Iwai K. *Tetrahedr. Lett*, 1980, 21:2167
- Kobayashi N, Iwai K. *Macromolecules*, 1980, 13:31
- Kobayashi N, Iwai K. *J. Am. Chem. Soc.*

- 1978, 100:7071
- 46 Yamashita T, Yasueda H, Miyauchi Y, Nakamura N, Bull. Chem. Soc. Jpn, 1977, 50: 1532
- 47 Yamashita T, Yasueda H, Nakatani N, Nakamura N, Bull. Chem. Soc. Jpn, 1978, 51: 1183
- 48 Yamashita T, Yasueda H, Nakamura N, Bull. Chem. Soc. Jpn, 1979, 52: 2165
- 49 Hodge P, Khoshdel E, Waterhouse J. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1983, 2205
- 50 Hermann K, Wynberg H, Helv. Chim. Acta, 1977, 60: 2208
- 51 Banfi S, Cinquini M, Calonna S, Bull. Chem. Soc. Jpn, 1981, 54: 1841
- 52 Oguni N, Omi T, Tetrahedr. Lett, 1984, 25: 2823
- 53 Itsuno S, Sakurai Y, Ito K, Maruyama T, Nakahama S, Frechet J M J. J. Org. Chem, 1990, 55: 304
- 54 Itsuno S, Frechet J M J. J. Org. Chem, 1987, 52: 4140

Asymmetric Synthesis Using Chiral Polymeric Reagents and Catalysts

Huang Wenqiang, Li Chengxi

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Summary Asymmetric synthesis is one of the frontier projects in organic chemistry. This review deals with the recent progress in asymmetric synthesis using chiral polymeric reagents and catalysts for oxidation, reduction, alkylation and addition of prochiral compounds.

Key words Chiral polymeric reagent, chiral polymeric catalyst, asymmetric synthesis

(上接第15页)

Ionic Conducting Polymer Networks

Hu Chunpu

(Institute of Material Science, East China University of Chemical Technology, Shanghai 2000237)

Summary In this paper, the research works on ionic conducting polymer networks have been reviewed as these polyelectrolytes exhibited both quite good ionic conductivity at ambient temperature and mechanical properties. The relationship between the conductivity and structure of those polymer networks as well as the mechanism of ion mobility in the conducting pathway were also discussed. Most of the fundamental concepts deduced from those electrolyte networks could be therefore used to explain the experimental behaviours observed in the polymer electrolytes based on the poly(ethylene oxide).

Key words Polymer electrolyte, Poly(ethylene oxide), Network polymer, Ionic conductivity, Alkali metal salt