

DOI:10.19431/j.cnki.1673-0062.2018.06.008

单手性螺旋聚醚的合成与应用研究进展

孙允凯,王梦蝶,王小峰

(南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:螺旋聚合物是化学家研究的热点之一.单手性螺旋聚醚作为螺旋聚合物中的一大类,近十余年来引起人们的广泛关注.介绍在手性环氧丙烷 3 号位碳上引进大位阻基团,通过阴离子聚合合成单手性螺旋聚醚,并介绍其在手性识别、不对称催化等方面的应用研究.

关键词:螺旋聚醚;环氧化合物;阴离子聚合;不对称催化

中图分类号:O62 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-0062(2018)06-0052-08

The Process of Synthesis and Application of Single-handed Helical Polyethers

SUN Yunkai, WANG Mengdie, WANG Xiaofeng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China,
Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: The helical-polymers is one of the hot research topics to the chemists. Single-handed helical polyether is a kind of spiral polymers, which has attracted much attention in past decade. In this review, the single-handed helical polyether with a bulky group at the 3-position carbon of chiral epoxide derivatives synthesized by anionic polymerization, was introduced. On the other hand, its potential application, such as chiral recognition, asymmetric catalysis, was presented.

key words: helical polyether; epoxide; anionic polymerization; asymmetric catalysis

0 螺旋聚合物的发展

自从 1951 年 L. Pauling^[1]发现蛋白质的螺旋

结构以及 1953 年 J.D. Watson 等人^[2]发现 DNA 的双螺旋结构以来,螺旋聚合物引起了科学家的广泛关注.之后,越来越多的人工合成螺旋聚合物开

收稿日期:2018-06-03

基金项目:国家自然科学基金项目(11305086);湖南省自然科学基金项目(14JJ6021);大学生研究性学习和创新性实验计划资助项目(316)

作者简介:孙允凯(1983-),男,副教授,博士,主要从事有机合成方面的研究.E-mail:sunyunkai_caea@163.com

始出现.1955 年, G. Natta^[3] 发现有规立构的聚丙烯在固态下有螺旋结构.1960 年, P. Pino^[4] 等人第一次揭示了由 α -取代烯单体合成聚合物在溶液中具有过量的单手性螺旋构象, 但是这些螺旋聚合物在溶液中只是一些短的螺旋片段, 不能完全稳定存在于溶液中.1980 年, L. S. Corley, O. Vogl^[5] 等发现等规立构的聚三乙醛在固态下是一种螺旋结构, 但在溶液中不稳定且会使螺旋结构变成无规则的曲状或发生螺旋转变.1970 年后, R. J. M. Nolte 和 Y. Okamoto 等人^[6-7] 合成了能在溶液中稳定存在的螺旋聚合物, 最具代表性的就是由甲基丙烯酸三苯甲酯 (TrMA) 单体合成具有光学活性的螺旋聚合物.迄今为止, 人们合成了大量能稳定存在于溶液中的单手性螺旋聚合物, 包括: 聚异氰酸酯^[8], 聚硅烷^[9], 聚乙炔^[10], 聚乙烯^[11], α, β -不饱和酮^[12-16] 等.该类聚合物有一个共同的特点, 即主链是由两个原子组成的重复单元, 而侧链存在体积大、刚性强的基团, 这是聚合物螺旋构型能在溶液中稳定存在的关键因素.

螺旋聚合物的螺旋结构除了由侧链上大基团的刚性来固定, 还可以通过氢键和一些弱作用力来维持^[17]. M. Teraguchi^[18] 报道, 由苯乙炔合成的聚合物通过两个 N-烷基酰胺基团合成, 其单手性螺旋结构通过分子内氢键稳定.2017 年, N. Liu 等人^[19] 合成了两个新颖的对映异构体含手性氨基的苯乙烯衍生物 (L-和 D-1), 这个聚合物的结构由于氢键的作用, 使其聚合物的结构保持螺旋构像.在之前的报道中, 揭示了聚合物的螺旋结构在某一程度上取决于均分子量的大小, 短的链长不能形成稳定的螺旋结构, 常见的螺旋聚合物主要是由于主链上侧链大位阻基团的相互作用, 来固定螺旋构像使其在溶液中不发生翻转.

能在溶液中稳定存在螺旋聚醚的合成比较困难, 原因在于该主链结构由 C—O—C 三个原子组成, 较两个原子组成的重复单元有所增长, 且主链是柔性链.2007 年, J. Cao^[20] 等人第一次由环氧化合物通过阴离子聚合方式成功合成了具有光学活性并能稳定存在于溶液中的单手性螺旋聚醚——聚-4,4,4-三苯基环氧丁烷 (poly-4,4,4-triphenyl-1-butene oxide, poly-TPBO).随后, 该课题组又相继合成了更多的单手性螺旋聚醚, 包括聚 3-(9-烷基芴基)-环氧丙烷 (3-(9-alkylfluoren-9-yl) propene oxides, poly-3-(9-AFPOs)、聚 3,3-二苯胺基环氧丙烷 (poly-3-diphenylaminopropene oxides, poly-3-DAPOs)、聚 3-吡啶基环氧丙烷 (poly-3-indole de-

rivatives propene oxides, poly-IDPOs)、聚 3-咔唑基环氧丙烷 (poly-carbazole derivatives propene oxides, poly-CDPOs)、聚联二萘酚基环氧丙烷 (poly-3-(glycidyl-oxy)-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthalene, poly-3-GMBP) 等^[21-25].

1 环氧化合物单体

1.1 环氧单体的开环方式

对于不对称的环氧化合物 (环氧丙烷衍生物), 在发生开环反应时, 有着不同的进攻位置, 两个位置发生比例不仅与所使用的引发剂种类有关, 还与该位置上所连接的 R 基团大小和性质有密切关系 (见图 1).

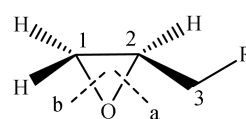


图 1 两种断键方式

Fig.1 Two ways to break the bond

环氧化合物合成聚醚, 其醚键是柔性的, 在溶液中容易发生构型翻转, 很难保持稳定的螺旋构型.在聚醚的发展中, 最先合成的单手性螺旋聚醚是固态并能够保持稳定螺旋构型, 而溶液中的单手性螺旋构型很难被保持^[26-27].自从螺旋聚乙烯 (PTrMA) 和以三苯甲基丙烯酸甲酯 (TrMA) 为单体合成的螺旋聚合物的出现, 说明了单手性螺旋聚合物是可以在溶液中稳定存在.因此, 曹靖^[20] 等人在环氧丙烷衍生物的 3 号碳上引进了三苯甲基基团, 通过阴离子聚合合成单手性螺旋聚醚 poly(S)-TPBO, 能稳定存在于溶液中.2010 年, Y. K. Sun^[21] 等人在 3 号碳上引进了 9-烷基芴基大位阻基团, 合成了基芴单手性螺旋聚醚, 该聚醚也能稳定存在于溶液中.上述聚合物的合成进一步说明了在环氧化合物单体中引进体积大、刚性强的基团能够合成稳定存在于溶液中的单手性螺旋聚醚.

1.2 单体的合成

由手性环氧氯丙烷与对应的大基团通过取代反应在低温下合成相应单体, 目前大体上有三种合成单体的方法.1) 取代基是三苯基或 9-烷基芴基类 (图 2a): n -BuLi 或格式试剂和大基团取代基与环氧氯丙烷在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 形成有机金属化合物, 经过一个开环和一个闭环两个过程.2) 吡啶或吡啶类 (图 2b): 强碱环境中用四丁基溴化铵 (TBAB) 做催化剂在室温下发生取代反应.3) 二苯氨基类 (图

2c): 质量浓度 98% 的醋酸作为溶剂, 在 65 °C 左右发生亲核取代反应.

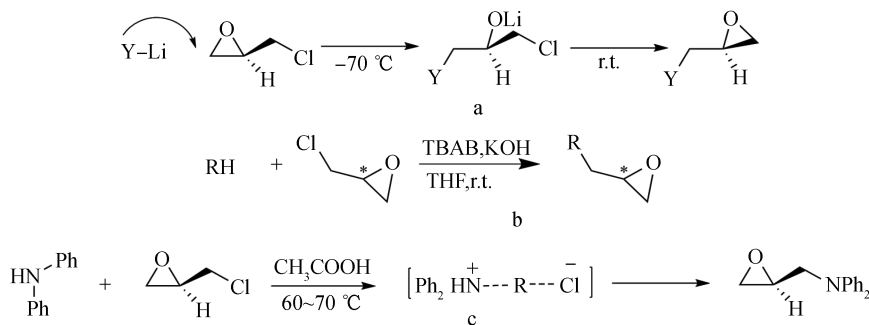


图 2 三类环氧单体的合成方法

Fig.2 Synthesis of three kinds of epoxide monomers

2 单手性螺旋聚醚的合成

2.1 阴离子开环聚合

阴离子聚合被广泛用在聚合物的合成过程, 一般用强碱(KOH 或 *n*-BuONa)作为引发剂. 一般情况下, 大位阻基团取代的环氧化合物通过聚合得到的聚合物其分子量低, 主要是由于刚性大位阻基团阻碍了链增长. 对于环氧化合物而言, 阴离子引发是很好的聚合方式, 适当改变条件可以得到较高聚合度的聚醚.

众所周知, 醚键比烷烃的单键要柔和, 因此在形成聚醚时很难使产物在溶液中保持稳定的单手性螺旋构型. 对于环氧单体, 为了减少醚键的灵活性, 通过在 3 号碳上引进刚性较强的取代基来固定螺旋结构. 聚合物的螺旋结构也可以通过氢键来固定, 但聚醚的螺旋结构很难由氢键来形成, 其主要是因为烷基链的空间阻碍作用^[28]. 环氧化合物单体合成聚醚一般是采用阴离子聚合的方法, 用 KOH 或 *t*-BuOK 作为引发剂, 也可以用 *sec*-BuLi/*t*-BuP4 作为引发剂^[29]. 一方面, 阳离子聚合产生的螺旋聚醚是无序的, 且分子排布混乱; 另一方面, 阴离子聚合产生的聚合物的等规立构占比较高. 形成的单手性螺旋构型聚醚有很好的螺旋构型, 其旋光度比相应单体高很多, 这样的聚合物在圆二色性光谱中显示明显的康顿效应 (Cotton effect).

2.2 螺旋聚醚的合成

2.2.1 聚-4,4,4-三苯基环氧丁烷 (Poly-TPBO)

聚合物 Poly(S)-TPBO 由 4,4,4-三苯基-1-环氧丁烷 (TPBO) 单体通过阴离子聚合作用合成 (见图 3), 其螺旋构型能稳定存在于溶液中. 聚合

物的构型和长度直接与环氧丙烷的 3 号碳上取代基的体积和刚性有关, 如果取代基的刚性和体积是合适的, 则形成的螺旋构型聚醚能稳定存在于溶液中^[20]. 图 3 为聚-4,4,4-三苯基环氧丁烷的合成路线.

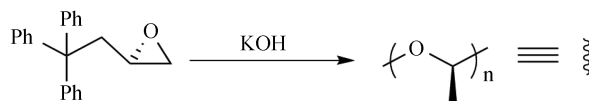


图 3 聚-4,4,4-三苯基环氧丁烷的合成路线

Fig.3 The synthesis method of Poly-4,4,4-triphenyl-1-butene oxide

Poly(S)-TPBO 的侧链基团之间有较强的空间位阻效应, 从而使聚醚主链在溶液中的单手性螺旋结构得以保持. 由于在发生聚合反应时其单体在溶液中发生了链转移从而导致了这个聚合物的聚合度低、分子量小以及其分子量分布宽. 在这个反应中, 也阐明了取代基的横截面也影响着聚合作用, 对于类似单体如果合成单体的横截面越大则合成的聚合物的相对分子量^[30]. 因此, 取代基的横截面小是导致聚醚分子量低的另一个原因. 合成的单手性螺旋聚醚有很高的比旋光度, 这个手性光学特性不是由于单体中的手性碳原子, 末端基团或环氧化合物的开环而产生的, 而是由于聚合物在溶液中形成了单手性螺旋构型导致.

Poly(S)-TPBO 螺旋构型能稳定存在于各种有机溶剂中, 比如: 二氯甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、二甲基亚砜 (DMSO)、甲苯和苯等.

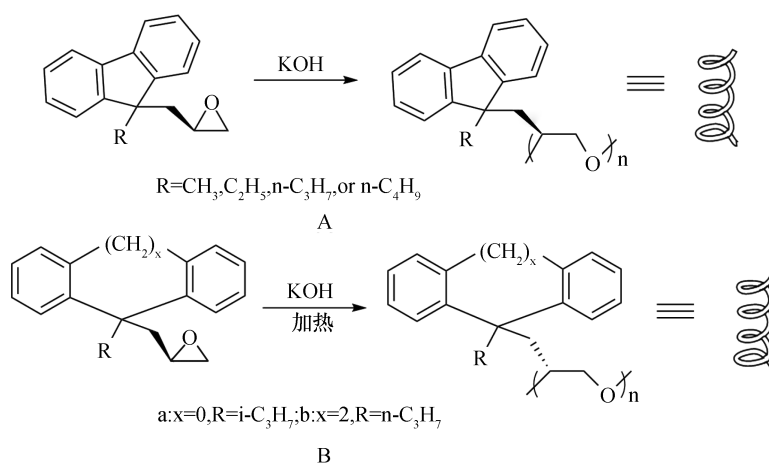
2.2.2 聚 3-(9-烷基苄基) 环氧丙烷 (poly-3-(9-AFPOs))

稳定螺旋构象的环氧丙烷聚醚由 3-(9-烷基

芴基)-环氧丙烷(AFPOs)单体通过阴离子聚合合成(见图4)。Poly-(AFPO)的主链拥有单手性螺旋结构,也同样由侧链大基团的空间位阻使单手性螺旋构型能稳定存在于溶液中,而这样的螺旋构型导致了聚醚的光学特性。一方面与 Poly(S)-TPBO 相同,在 3 号碳上引进 3-(9-烷基芴基)的大基团来固定主链的螺旋结构,使聚合物在溶液中呈现单手性螺旋构像。另一方面,侧链上 3-(9-烷基芴基)芳环的 π 键构建了 π - π 堆积驱动聚合物的螺旋构像^[21]。在聚合反应中由于其侧链的阻碍相比 TPBO 要小,使得聚合反应速度快,活

性高。

Poly-AFPOs 相对于单体而言,有很高的比旋光度。Poly-AFPO 相比 Poly(S)-TPBO 有更高的聚合度、分子量和更窄的分子量分布(见表1),其原因有两个:1)聚合过程中侧链的阻碍作用小;2)聚合过程中没有与溶剂发生链转移。与 Poly(S)-TPBO 聚合物类似,Poly-AFPOs 具有很高的光学活性,而且也主要是由于在溶液中形成螺旋结构而导致的,不同的是 Poly-AFPOs 的旋光性与其对应单体的旋光性是相反的。



A: R=CH₃, (R)-MFPO; R=C₂H₅, (R)-EFPO; R=n-C₃H₇, (R)-PFPO; R=n-C₄H₉, (R)-BFPO; B: a, (R)-IPFPO; b, (R)-DBHPO.

图 4 聚 3-(9-烷基芴基)环氧丙烷(poly-3-(9-AFPOs))的合成

Fig.4 The synthesis method of poly-3-(9-AFPOs)

表 1 Poly-AFPOs 与 Poly-TPBO 聚合度及分子量分布比较

Table 1 Comparison of M_w and M_w/M_n between Poly-AFPOs and Poly-TPBO

序号	单体	聚合物		
		$Y^a/\%$	$M_n^b/\times 10^3$	M_w/M_n^b
1 ^[20]	S-TPBO	85	1.3	1.7
2 ^[20]	R-TPBO	45	1.9	1.6
3 ^[21]	R-MPBO	71.7	3.7	1.04
4 ^[21]	R-EPBO	84.4	4.3	1.02
5 ^[21]	R-PPBO	77.9	4.8	1.06
6 ^[21]	R-BPBO	81.4	4.7	1.05

注:a.分离产率

b.通过凝胶渗透色谱检测(聚苯乙烯为标准,四氢呋喃为溶剂)

2.2.3 聚 3,3-二苯胺基环氧丙烷(Poly-3-DAPO)

与 Poly-TPBO 和 Poly-AFPOs 的合成方法一样,Poly-3-DAPO 由(S)-3,3-二苯胺基环氧丙烷通过阴离子聚合合成(见图5),二芳香胺取代基

同样具有一定的刚性,保证了合成的聚醚能在溶液中保持稳定的单手性螺旋结构^[25]。Poly-3-DAPO 螺旋构型能稳定存在于各种有机溶剂中,同时也通过温度的变化实验检测了该螺旋聚合物只要不超过温度的最高极限,对于温度的变化影响很小,也有一定的稳定性。

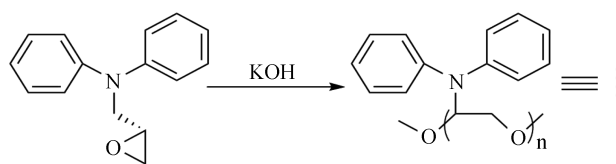


图 5 聚 3,3-二苯胺基环氧丙烷的合成路线

Fig.5 The synthesis method of Poly-diphenylaminopropylene oxide

2.2.4 聚 3-吡啶基环氧丙烷(Poly-IDPOs)、聚 3-咪唑基环氧丙烷(Poly-CDPOs)

3-吡啶基环氧丙烷和 3-咪唑基环氧丙烷单体

的合成不同于前三种聚醚的对应单体的合成,其合成方法要简单很多,通过四丁基溴化铵(TBAB)作为催化剂,使反应在常温下进行^[24,31].这类单体通过阴离子聚合得到的聚醚同样是单手

性螺旋结构并能稳定存在于溶液中(见图6).该类聚醚一样具有光学活性,通过比旋旋光,圆二色谱和紫外可见光谱数据显示聚醚能在溶液中保持螺旋构像.

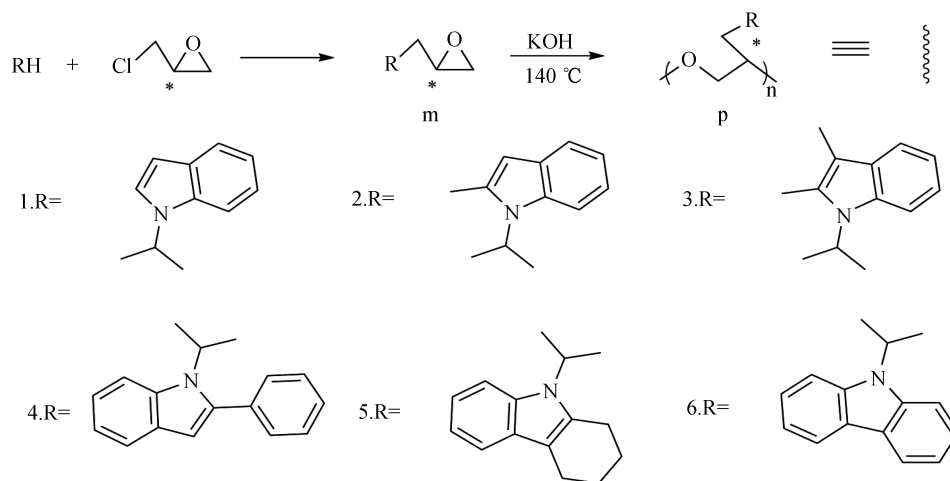


图6 聚3-吲哚基环氧丙烷、聚3-咔唑基环氧丙烷合成路线

Fig.6 The synthesis method of polyethers bearing indole or carbazole derivatives

单体在发生聚合反应时,聚合温度和 KOH 的用量都会影响到聚合物的生成,若聚合温度低于 100 °C 单体将不会发生聚合作用,而 KOH 的量多,形成的聚合物的产量高,但是其均分子量低.通过反复实验,得出的较好的聚合条件是:单体/KOH=20/1 (mole ratio),温度为 120~140 °C,聚合时间为 24 h.由于聚合物的主链结构的不对称性导致合成的聚合物的立体规整度沿着主链的两个不同方向,其中 2P 和 5P 的立体规整度很好^[24](2P 和 5P 结构见图6).吲哚或咔唑的环氧丙烷的衍生物合成的聚醚,由于在聚合过程中存在着严重的链转移导致其聚合度低,分子量小,分子分布宽.通过荧光发射光谱分析,合成的所有聚醚都具有非常显著的荧光发射光谱,而荧光特性是由聚醚的单手性螺旋构型所导致的,因此他们能被使用一些手性分子的对映选择性识别^[32-36].

2.3 单手性螺旋聚合物的不对称催化

到目前为止,一些手性可溶性大分子配体已经被报道.传统的聚合手性可溶配体仅仅是依附于每一个聚合物的手性配位,近几年来出现了使用手性大分子作为不对称催化的手性配体,是一种比较新颖的手性可溶性大分子配体^[37-42].C. Huang^[43]报道合成的 Poly-AFPO 与甲基锂相互作用形成的手性环境催化不对称加成反应,采用一

种新的反应机理(见图7),即碱金属锂离子与单手性螺旋聚醚配位,甲基负离子在螺旋主链周围,导致手性环境.在对映选择性加成反应中, Poly-AFPO 的催化性能与苄环上的 9 号位上取代基有着轻微的影响,在相同条件下 Poly-PFPO 比 Poly-MFPO 的反应活性高.在甲基锂与 4-甲氧基苯甲醛反应中, Poly-AFPO 表现了很高的活性,在其诱导下使反应得到了很高的对映选择性产物(88% ee). Poly-AFPOs 与 Li⁺形成的配位键不稳定,加入甲醇会破坏锂离子与聚合物的配位键,因此,螺旋聚醚作为不对称催化剂能被重新得到,通过在反应快结束时往反应物中倒入甲醇,再通过过滤分离沉淀即可,而重新获得的 Poly-AFPOs 能使用多次且不影响其在反应体系中的活性和对映选择性的引诱能力.这样的机理也显示了 Poly-AFPOs 可以帮助碱金属从溶液中分离的潜能.1990 年, M.D.Adams^[44]等人报道了长链聚醚可以帮助碱金属阳离子的提取,其中聚醚通过醚氧原子与碱金属阳离子配位,以螺旋形态缠绕在阳离子周围,在高介电常数中,其倾向于稳定螺旋聚醚-阳离子复合物,从而提高碱金属阳离子分离.

2014 年, A.L.Zhang^[45-46]等人报道了,由联二萘酚的环氧氯丙烷合成的手性聚醚能用于催化对映选择性硼烷还原潜手性酮的反应,而且催化活

性高,能得到高产率和高对映选择性,其产物的 ee 值高.之后他们课题组的其他成员又将由联二萘酚的环氧氯丙烷合成的手性聚醚应用于诱导苯乙炔对醛的不对称加成中,获得的手性炔丙基醇的 ee 值最高达 95%,这类聚醚可以被回收利用多次且催化活性没有明显降低.如聚联二萘酚基环氧丙烷 (Poly-(S,S)-3-(glycidyloxy)-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthalene (Poly-3-GMBP)) (图 8) 被用于催化 1-溴苯乙酮的对映选择性还原反应,产物 ee 值>99%.

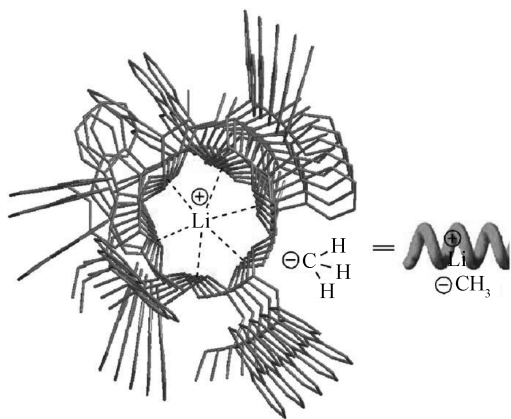


图 7 螺旋手性环境

Fig.7 The helically chiral environment of methyl anion

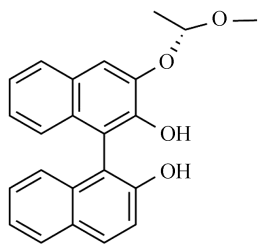


图 8 聚联二萘酚基环氧丙烷

Fig.8 Poly-(S,S)-3-(glycidyloxy)-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthalene

3 结 论

在环氧丙烷衍生物的 3 号碳上引进体积大的且刚性强的取代基,通过阴离子聚合合成单手性螺旋聚醚,且聚醚能稳定存在于溶液中.一方面,这类聚醚具有光学活性,它们的高比旋光度不是由于螺旋主链的手性碳原子、环氧单体的开环和单体的侧链基团的手性碳原子导致的,而是由于在聚合过程中形成了单手性螺旋构像而造成的.另一方面,螺旋聚醚已被应用于不对称催化反应

中,表现出了较好的不对称催化性能,选择合适的模板反应,能够体现出聚合物催化剂在催化反应后可回收的便利性,以及可重复利用.

参考文献:

- [1] PAULING L, COREY R B. The Polypeptide-chain configuration in hemoglobin and other globular proteins [J]. Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America, 1951, 37(5): 282-285.
- [2] WATSON J D, CRICK F H C. Molecular structure of nucleic acids nature [J]. Nature, 1953, 171(4356): 737-741.
- [3] NATTA G, PINO P, CORRADINI P, et al. Crystalline high polymers of α -olefins [J]. Journal of the American chemical society, 1955, 77(6): 1708-1710.
- [4] PINO P, LORENZI G P. Optically active vinyl polymers. ii. the optical activity of isotactic and block polymers of optically active α -olefins in dilute hydrocarbon solution [J]. Journal of the American chemical society, 1960, 82(17): 4745-4747.
- [5] CORLEY L S, VOGL O. Optically active polychloral [J]. Polymer bulletin, 1980, 3(4): 211-217.
- [6] NOLTE R J M, BEIJNEN A J M V, DRENTH W. Chirality in polyisocyanides [J]. Journal of the American chemical society, 1974, 96(18): 5932-5933.
- [7] OKAMOTO Y, YASHIMA E, ISHIKURA M, et al. The chiral recognition by optically active poly (Triphenylmethylmethacrylate) derivatives as stationary phases for HPLC [J]. Bulletin of the chemical society of Japan, 2006, 61(1): 255-259.
- [8] KAZUTO Y, HAMA R, TERAMOTO A, et al. Stiffness and conformational transition of Poly { 3-[(S)-2-methylbutoxy]phenyl isocyanate in dilute solution [J]. Macromolecules, 2006, 39(9): 3435-3440.
- [9] FUJIKI M. Optically active polysilylenes: state-of-the-art chiroptical polymers [J]. Macromolecular rapid communications, 2001, 22(8): 539-563.
- [10] KATSUHIRO M, YOSHIHISA T, KOICHI S, et al. Non-racemic dopant-mediated hierarchical amplification of macromolecular helicity in a charged polyacetylene leading to a cholesteric liquid crystal in water [J]. Journal of the American chemical society, 2004, 126(50): 16284-16285.
- [11] YASHIMA E, MAEDA K, IIDA H, et al. Helical polymers: synthesis, structures, and functions [J]. Chemical reviews, 2009, 109(11): 6102-6211.
- [12] WU S, YANG N, LIU Y, et al. Optically active helical polymer from radical polymerization of menthyl vinyl ketone [J]. Journal of polymer science part A polymer chemistry, 2015, 49(1): 293-299.

- [13] WU S, YANG N F, YANG L W, et al. A novel type of optically active helical polymers; synthesis and characterization of poly(α , β -unsaturated ketone) [J]. Journal of polymer science part A polymer chemistry, 2010, 46 (12): 4112-4121.
- [14] CHEN Y H, YANG L W, YANG N F, et al. Single-handed helical poly-(α , β -unsaturated ketone) synthesized via anionic polymerization of (S)-2'-methyloxy-2-acrylyl-1, 1'-binaphthyl [J]. Macromolecular research, 2014, 22(3): 236-239.
- [15] CHEN Y H, YANG L W, YANG N F, et al. Helical Poly(α , β -unsaturated ketone) with bulky pendant binaphthyl from anionic polymerization of (-)-Menthyl(S)-6'-Acrylyl-2'-methyloxy-1, 1'-binaphthalene-2-carboxylate [J]. Chinese journal of chemistry, 2014, 32(3): 241-247.
- [16] CHEN Y H, YANG L W, YANG N F, et al. Synthesis and characterization of optically active helical poly(α , β -unsaturated ketone) with bulky pendant of binaphthyl [J]. Polymer bulletin, 2014, 71(10): 2507-2521.
- [17] TAYLOR A, BERRYMAN V E J, BOYD R J. Self-assembling ADADA helices formed by hydrogen bonding [J]. Journal of physical chemistry A, 2012, 116(30): 7965-7975.
- [18] TERAGUCHI M, TANIOKA D, KANEKO T, et al. Helix-sense-selective polymerization of achiral Phenylacetylenes with two N-Alkylamide groups to generate the one-handed helical polymers stabilized by intramolecular hydrogen bonds [J]. Acs macro letters, 2012, 1(11): 1258-1261.
- [19] LIU N, SUN R W, LU H J, et al. Synthesis and chiroptical properties of helical polystyrenes stabilized by intramolecular hydrogen bonding [J]. Polymer chemistry, 2017, 8(45): 1-22.
- [20] CAO J, YANG N F, LI J C, et al. Helical polymers from optically active epoxides with bulky pendants [J]. Polymer bulletin, 2007, 59(4): 481-490.
- [21] SUN Y K, YANG N F, LIU J, et al. Single-handed helical polyethers synthesized via anionic polymerization of optically active 3-(9-alkylfluoren-9-yl) propene oxides [J]. Polymer, 2010, 51(24): 5712-5718.
- [22] SUN Y K, ZHANG J, LIU H J, et al. Synthesis, characterization, polymerization of optically active terminal epoxides and episulfides bearing bulky groups [J]. Chemical research in Chinese universities, 2013, 29(2): 239-244.
- [23] ZHANG J L, LIU H D, SHI P, et al. Growth of nickel (111) plane; the key role in nickel for further improving the electrochemical property of hexagonal nickel hydroxide-nickel & reduced graphene oxide composite [J]. Journal of power sources, 2014, 267: 356-365.
- [24] ZHAO C H, OUYANG K B, YANG N F, et al. Synthesis and Properties of optically active helical polyethers bearing indole or carbazole derivatives [J]. Macromolecular research, 2016, 24(5): 393-399.
- [25] ZHANG A L, YU Z D, YANG L W, et al. Chiral polyethers derived from BINOL and ECH as highly enantioselective and efficient catalysts for the borane reduction of prochiral ketones [J]. Journal of molecular catalysis A: chemical, 2015, 398: 407-412.
- [26] FARINA M, PERALDO M, NATTA G. Cyclic compounds as configurational models for stereoregular polymers [J]. Angewandte chemie international edition, 2010, 4(2): 107-112.
- [27] OKAMOTO Y, NAKANO T. Asymmetric polymerization. [J]. Chemical reviews, 1994, 94(2): 757-796.
- [28] KLEIN R, WURM F R. Aliphatic polyethers; classical polymers for the 21st century [J]. Macromolecular rapid communications, 2015, 36(12): 1147-1165.
- [29] ULRICH K, MATTHIAS S, KLAUS H. A convergent synthesis of 2,5-trans-Linked Oligo (tetrahydrofuran)s: Potential building blocks for a polyether helix with ion channel activity [J]. Angewandte chemie international edition in English, 1994, 33(11): 1180-1182.
- [30] CAO J, YANG N F, WANG P D, et al. Optically active polyethers from chiral terminal epoxides with bulky group [J]. Polymer international, 2010, 57(3): 530-537.
- [31] ZHAO C H, OUYANG K B, ZHANG J, et al. Synthesis and properties of optically active helical polymers from (S)-3-functional-3'-vinyl-BINOL derivatives [J]. RSC Advances, 2016(47): 41103-41107.
- [32] VANDELEENE S, VERSWYVEL M, VERBIEST T, et al. Synthesis, chiroptical behavior, and sensing of carboxylic acid functionalized poly(phenylene ethynylene-alt-bithiophene)s [J]. Macromolecules, 2010, 43(18): 7412-7423.
- [33] SONG F, WEI G, WANG L, et al. Salen-based chiral fluorescence polymer sensor for enantioselective recognition of α -Hydroxyl carboxylic acids [J]. Journal of organic chemistry, 2012, 77(10): 4759-4764.
- [34] WEI G, ZHANG S W, DAI C H, et al. A new chiral binaphthalene-based fluorescence polymer sensor for the highly enantioselective recognition of phenylalaninol [J]. Chemistry-A European journal, 2013, 19(47): 16066-16071.
- [35] ZHANG H C, PU L. Synthesis of helical polybinaphthyls [J]. Macromolecules, 2004, 37(8): 2695-2702.
- [36] WEI J, ZHANG X, ZHAO Y, et al. Chiral conjugated microporous polymers as novel chiral fluorescence sensors for amino alcohols [J]. Macromolecular chemistry and physics, 2013, 214(19): 2232-2238.

- [37] BOLM C, GERLACH A. Asymmetric dihydroxylation with MeO-polyethyleneglycol-bound ligands [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2010, 36(7) : 741-743.
- [38] HAN H, JANDA K D. ChemInform abstract: a soluble polymer-bound approach to the sharpless catalytic asymmetric dihydroxylation (AD) reaction: preparation and application of a ((DHQD) 2PHAL-PEG-OMe) ligand [J]. *Tetrahedron letters*, 1997, 38(9) : 1527-1530.
- [39] GUERREIRO P, RATOVELOMANAN-VIDAL V, GENÊT J P, et al. Recyclable diguanidinium-BINAP and PEG-BINAP supported catalysts: syntheses and use in Rh(I) and Ru(II) asymmetric hydrogenation reactions [J]. *Tetrahedron letters*, 2001, 42(20) : 3423-3426.
- [40] LI X G, CHEN W P, HEMS W, et al. Asymmetric hydrogenation of ketones with polymer-supported chiral 1, 2-diphenyl ethylenediamine [J]. *Organic letters*, 2003, 5(24) : 4559-4561.
- [41] ZHAO D B, SUN J, DING K. New types of soluble polymer-supported bisphosphine ligands with a cyclobutane backbone for Pd-catalyzed enantioselective allylic substitution reactions [J]. *Chemistry-A European journal*, 2010, 10(23) : 5952-5963.
- [42] SUN Y K, ZHANG J, LIU H J, et al. Synthesis, characterization, polymerization of optically active terminal epoxides and episulfides bearing bulky groups [J]. *Chemical research in Chinese universities*, 2013, 29(2) : 239-244.
- [43] HUANG C, YANG N, ZHANG A, et al. Enantioselective inductivity of optically active helical poly[3-(9-alkylfluoren-9-yl) propylene oxide] s in the addition of methyl-lithium to aldehydes [J]. *Polymer*, 2012, 53(16) : 3514-3519.
- [44] ADAMS M D, WADE P W, HANCOCK R D. Extraction of aurocyanide ion-pairs by poly(oxyethylene) extractants [J]. *Talanta*, 1990, 37(9) : 875-883.
- [45] ZHANG A L, YU Z D, YANG L W, et al. Chiral polyethers derived from BINOL and ECH as highly enantioselective and efficient catalysts for the borane reduction of prochiral ketones [J]. *Journal of molecular catalysis a chemical*, 2015, 398: 407-412.
- [46] ZHANG A L, YU Z D, YANG L W, et al. Synthesis of several polyethers derived from BINOL and their application in the asymmetric borane reduction of prochiral ketones [J]. *Tetrahedron asymmetry*, 2015, 26(4) : 173-179.

(责任编辑:扶文静)