

壳聚糖基催化剂的制备及其在手性合成中的应用

蔡照胜

(盐城工学院 化学与生物工程学院, 江苏 盐城 224051)

摘要:手性合成是有机合成研究中的重要方面,以手性催化剂催化完成的有机化学反应在手性化合物的制备中具有重要地位。壳聚糖作为含有手性结构的高分子化合物,可用于手性催化剂的制备。主要介绍了基于壳聚糖为载体材料的典型固载型手性金属催化剂的制备方法,及其在手性化合物合成中的应用。

关键词:手性合成;壳聚糖;手性催化剂

中图分类号:TQ281

文献标识码:A

文章编号:1671-5322(2009)04-0001-05

手性化合物在生命过程中起重要的作用,自然界中构成生命体的基础物质核苷酸、氨基酸和单糖以及由它们构成的生物大分子核酸、蛋白质和糖类都具有独特的手性特征。手性物质的两个对映体的生物活性往往也不尽相同,有时甚至截然相反。如非甾体类消炎镇痛药萘普生,其S构型体的药效为R构型体的28倍^[1];杀虫剂稻丰散的S构型体的药效为R构型体的4-10倍^[2]。20世纪50年代在临床上治疗呕吐的镇静药反应停则是药物中两种对映体具有相反性能的一个著名的例子:右旋体具有镇静作用,而左旋体却会导致胎儿畸形^[3]。基于手性化合物的对映体在性能上存在如此大的差异,使得通过手性合成或手性分离和转化的方法尽可能地生产光学纯的医药、农药和食品添加剂成为必要。

就目前而言,获得光学纯手性化合物可有3种基本途径:①从动植物中直接分离提取;②对合成所得的外消旋体进行化学、生物或物理拆分;③利用不对称合成技术直接合成^[4]。在这三种方法中,不对称合成方法不但是研究的重点,且其潜在的应用价值更是超过另外两种方法。在采用不对称合成方法获得手性化合物的反应中,不对称催化又是获得手性化合物的最有效方法之一^[4]。通过不对称催化方法合成手性化合物时,其核心问题是设计与合成具有高催化活性和高立体选择性的催化剂体系。由于手性合成中催化剂的活性

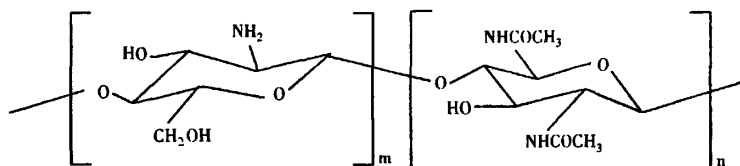
和立体选择性更多地是依靠手性配体,并且手性配体往往是手性催化剂产生不对称诱导能力的源泉,因此在手性催化剂的制备中需要更多地考虑如何合成具有手性特征的配体。在以金属配合物为主体催化剂的手性催化剂中,手性配体可以在催化中心周围形成一个特定的空间环境,从而调整反应物分子的空间取向,形成特定的反应通道来控制反应进程,达到立体选择反应的目的。在现有的关于手性合成的研究中,大部分集中于均相手性催化剂的合成及其应用,而手性催化剂由于存在制备步骤复杂、价格昂贵等方面的特点,使现今对选用适当的载体材料实现手性催化剂的固载化成为新的研究热点。在这里主要对以壳聚糖作为催化剂的载体材料制备手性催化剂及其在手性合成中的应用情况作一介绍。

1 壳聚糖及其分子结构和性能特点

壳聚糖(Chitosan, CTS),又名壳多糖、甲壳胺、氨基多糖,是由大部分的D-氨基葡萄糖和少量的N-乙酰基-D-氨基葡萄糖通过 β -(1,4)糖苷键连接起来的直链多糖,其结构类似于纤维素。壳聚糖的化学名为 β -(1 $\rightarrow$ 4)-2-氨基-2-脱氧-D-葡聚糖,它是由甲壳素在一定条件部分脱乙酰(一般要求脱乙酰度大于35%)或完全脱乙酰化得到的线性氨基多糖类天然高分子化合物^[5]。壳聚糖的结构如下:

收稿日期:2009-09-02

作者简介:蔡照胜(1968-),男,副教授,博士,主要研究方向为精细有机化学品开发和天然资源化学利用。



壳聚糖有 α 、 β 、 γ 三种异构体,其中 α -型的壳聚糖在自然界的存在量最多,也最易制得,因此现今研究中涉及得较多的是 α -型壳聚糖。

壳聚糖作为甲壳素的重要衍生物,不但保持了甲壳素优良的生物降解性和相容性、良好的吸附性和环境友善性,自身无毒无味,而且克服了甲壳素只能溶解于含无机酸的六氟异丙醇、六氟丙酮等少数卤代有机溶剂以及在含有氯化锂的二甲基乙酰胺中的不足。壳聚糖不但可以溶于乙酸、甲酸等酸性有机溶剂,而且还可溶于 $\text{pH} \leq 3-5$ 的水溶液中。与甲壳素相比,壳聚糖的结构中不但有相近数量的 $-\text{OH}$,而且还有更多的 $-\text{NH}_2$,且其相对分子质量也比甲壳素小,这使壳聚糖具有比甲壳素更为优良的生理和其它功能活性。同时在壳聚糖的分子结构中还存在多个手性碳,这对于催化剂尤其是手性催化剂的负载非常有利。

2 壳聚糖基手性催化剂的制备

壳聚糖基催化剂的类型主要有薄片、凝胶珠型、纤维和中空纤维型、膜、无机载体负载型、溶解分散型、胶体型等。就目前而言,壳聚糖基贵金属催化剂的制备方法主要有以下几种方法^[6,7]:

(1)直接吸附负载法:本质是将壳聚糖粉末置于含 Pt、Pd 等金属的盐溶液中,利用其结构中的氨基和羟基等对金属离子的螯合、离子交换或形成离子对的性能,使金属离子或离子团负载到壳聚糖上。这种方法制备催化剂时,金属在壳聚糖表面的吸附量强烈地受到溶液体系 pH 的影响:在 pH 低于 4-4.5 时,由于存在质子竞争吸附,使金属离子的吸附量相对较低。同时采用此方法制备负载型催化剂时,由于壳聚糖自身结构的紧密性,使金属在壳聚糖的负载量不是非常高。

(2)交联壳聚糖负载法:本质是先用稀酸将壳聚糖溶解,然后再将壳聚糖溶液在强烈搅拌下滴加到稀 NaOH 溶液中以沉淀出椭球状壳聚糖颗粒;用蒸馏水对沉淀出的壳聚糖微球进行洗涤直至近中性后再经冷冻干燥以形成多孔的壳聚糖微球;将得到的壳聚糖多孔微球用交联剂(如戊二

醛、乙二醛、环氧氯丙烷等)交联后再置于含 Pt、Pd 等金属的盐溶液中,搅拌反应一定时间,即制得相应的壳聚糖基催化剂。

(3)共溶-固化负载法:本质是用稀酸将壳聚糖溶解,然后再将壳聚糖溶液与含 Pt、Pd 等金属的盐溶液混合,充分搅拌后形成壳聚糖-盐的均一溶液,待充分反应后再将形成的溶液逐滴加入到 NaOH 稀溶液中,从而沉淀出椭球状催化剂。这种方法生成的催化剂金属含量较高,但由于催化剂内部存在的金属在反应过程中与反应底物接触较少,因而催化剂的实际催化效率不是很高。

(4)固载壳聚糖负载法:本质是先用稀酸将壳聚糖溶解以形成壳聚糖溶液,然后向溶液中加入惰性载体(如 SiO_2 、 MgO 等),充分混合均匀后再向混合物中加入 NaOH 溶液或丙酮,以使壳聚糖沉积到惰性载体上;对混合物料进行分离并用蒸馏水洗至中性后进行冷冻干燥,最后将得到的固体微粒与含 Pt、Pd 等金属的盐的溶液作用,从而制得催化剂。

(5)壳聚糖 Schiff 碱负载法:本质是先将壳聚糖与醛类(如戊二醛、2-吡啶甲醛、水杨醛等)进行化学交联以制得壳聚糖席夫碱,然后将得到的席夫碱与含 Pt、Pd 等金属的盐溶液作用制得改性壳聚糖负载的 Pt、Pd 等催化剂。通过这种方法制备的催化剂结构是壳聚糖席夫碱中的亚胺基团和醛中的其它可配位原子与 Pt、Pd 等金属原子形成配合物,从而使金属负载到壳聚糖上。

(6)壳聚糖凝胶负载法:本质是先将壳聚糖溶解在醋酸中,再将壳聚糖溶液注入碱凝固浴或由三聚磷酸盐构成的凝固浴中以得到凝胶微球,然后通过吸附或共沉淀的过程实现金属的负载。为防止凝胶微球在酸性溶液中溶解,往往需要对其先进行交联。这种交联不但能提高催化剂的稳定性,而且对改善催化剂的使用性能也有帮助。

(7)乳化-交联负载法:本质是先将壳聚糖溶解于酸中,然后再与含 Pd、Pt 等金属的盐溶液混合,充分搅拌后形成壳聚糖-金属复合物,再在激烈搅拌下将其加入到含有 SPAN60 的己烷中以

形成 O/W 型乳液;通过向乳液中加入交联剂稳定乳液颗粒,并促成超细催化剂的生成。

在实际制备壳聚糖基金属催化剂时,除了直接使用壳聚糖作为金属的载体外,还可使用它的衍生物(如羧烷基壳聚糖、羟丙基壳聚糖等)作为金属的载体材料。

3 壳聚糖负载金属催化剂在手性合成中的应用

壳聚糖负载的 Pt、Pd 等催化剂已用于催化氧化、氢化、烯丙基取代、羰基化、Suzuki 和 Heck 偶联、烯烃的不对称二羟基化及醛、酮的合成反应中。在这里主要介绍负载型壳聚糖催化剂在手性合成中的一些典型应用。

3.1 壳聚糖基催化剂在手性还原中的应用

文献介绍的壳聚糖负载 Pd、Pt 等催化剂大多可用于催化加氢反应,而且应用研究表明壳聚糖负载 Pd、Pt 等催化剂对这类反应表现出良好的催化活性。如 Ishizuki 等利用壳聚糖保护的 Au-Pt 对甲基乙烯基酮进行催化氢化,制得 2-羟基-3-丁烯^[8],Arena 等制备的系列催化剂对含共轭双键和三键(如环戊二烯、2,4-己二烯、3-己炔等)、芳香族硝基化合物、丙烯酸具有极高的氢化催化活性^[9-11]。使用壳聚糖基金属催化剂催化这类反应时,不但反应具有较高的立体选择性,而且这些氢化反应可以在常温常压下进行。同时这种催化剂不但可以在醇或醇的水溶液中进行不饱和化合物的氢化,而且可以在无溶剂存在时对一些不饱和化合物进行氢化。

以壳聚糖为基本材料制备的催化剂在手性化合物的合成中也有许多应用,并且大多数是负载型可循环使用的催化剂。

薛屏等^[12]以 SBA-15 介孔分子筛为载体制备了 Fe(III)-壳聚糖络合物为活性组分的多相手性催化剂(Fe-CS/SBA-15),并在常压下以异丙醇为氢源,完成了苯乙酮和 4-甲基-2-戊酮的不对称氢转移反应。实验结果表明在 Fe-CS/SBA-15 催化剂中,适宜的 Fe 质量分数为 2.2%,适宜的催化氢化条件为:KOH 浓度 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度为 70°C ,苯乙酮和 4-甲基-2-戊酮的氢化反应时间分别为 4 h 和 8 h。在此条件下苯乙酮的转化率为 27.7%;产物中 R-1-苯乙醇的对映体过量值(ee 值)为 87.4%;4-甲基-2-戊酮的转化率为 25.5%;产物中 R-4-

-甲基-2-戊醇的 ee 值为 50.2%。

孙延喜等^[13]将壳聚糖负载到二氧化硅上,再负载活性金属制得了多相手性加氢催化剂(M-CS-SiO₂),分别用元素分析、FT-IR 和 XRD 等技术对催化剂进行了表征,并在空气氛围下考察了催化剂对苯乙酮不对称氢转移加氢反应的催化活性和产物的对映体选择性。研究结果表明,活性金属组分对催化剂的性能有较大的影响,在所研究的 Pd、Pt、Rh 和 Ru 催化剂中,Pd 催化剂具有最好的催化活性和对 R-1-苯乙醇对映体的选择性;不同的 Pd 前驱物对催化剂催化性能的影响较小。在用 Pd-CS-SiO₂ 催化的苯乙酮不对称加氢反应中,氢源和反应温度对催化剂的活性、产物的对映体选择性影响较大。实验发现甲酸铵和甲酸钠是优良的氢源:以甲酸铵为氢源时,少量水的存在对苯乙酮不对称加氢反应有抑制作用;以甲酸钠为氢源时,添加质量分数为 5% 的水,产物的对映选择性反会增加(增加值可达 8.4%)。反应温度为 80°C 时,产物 R-1-苯乙醇的对映体选择性可以达到 69%。

Yin 等^[14]用负载于硅胶-壳聚糖上的 Pd 作催化剂,苯乙酮、丙基苯基酮、3-甲基-2-丁酮、4-甲基-2-戊酮为反应底物,通过催化氢化反应使它们分别转化为(R)-(+) -1-苯基-1-乙醇、(R)-(+) -1-苯基-1-丙醇、(R)-(+) -3-甲基-2-丁醇、(R)-(+) -4-甲基-2-戊醇。结果表明:对于芳香酮,无论是转化率还是手性产物收率都强烈依赖于 N/Pd 摩尔比。对于苯乙酮的催化氢化反应,反应的转化率随 N/Pd 比的增加而增加;在 N/Pd 比为 2.3-3.1 及适宜的反应条件下,(R)-(+) -1-苯基-1-乙醇的收率可高达 99%。对于丙基苯基酮,手性加成产物(R)-(+) -1-苯基-1-丙醇的收率则随 N/Pd 比的降低而持续减少。烷基酮的转化率接近 100%,且对于 3-甲基-2-丁酮,其手性产物(R)-(+) -3-甲基-2-丁醇的收率随 N/Pd 比的降低而增加,反应物转化为手性物质的量明显好于 4-甲基-2-戊酮。

Zhou 等^[15]用 MgO 作为壳聚糖-Rh 复合物的载体,得到了可用于二酮不对称氢化的催化剂。以 H₂ 为还原剂,将得到的催化剂在有机溶剂中与 2,3-丁二酮或 2,4-戊二酮充分接触,即可实现二酮的不对称氢化,并分别得到(2S,3S)-(+) -2,3-丁二醇和(2S,4S)-(+) -2,4-

戊二醇。研究中还发现:增加负载于载体材料上 Rh 的量可提高反应的产率,且当 Rh 的量为 $0.1 \text{ mmolRh} \cdot (\text{g 载体})^{-1}$ 时,产物的选择性最高;溶剂的改变不但会影响转化率,而且还影响手性产物的收率,其中乙醇是比较合适的溶剂;提高反应的温度能提高底物的转化率,但是手性产物的收率会下降,较适宜的温度是 28°C ;催化剂循环使用多次后,无论是反应物的转化率还是手性产物的收率都能得以保持。

Yuan 等^[16]用采用类似于 Zhou 的方法制备了固定于硅胶-壳聚糖载体上的 Pd 催化剂,并用这种催化剂在 HCl-乙醇介质中实现了 α -苯基乙醇的氢化。研究结果表明 α -苯基乙醇只转化为 1-环己基乙醇。并且随催化剂中 Pt 的含量的增大,反应物的转化率也在提高。但是,当 Pd 在催化剂中的量超过 $0.1 \text{ mmolPd} \cdot (\text{g 载体})^{-1}$ 时, $R-(+)-1$ -环己基乙醇的对映体过量值又会显著下降。这说明过量 Pd 的存在并不利于手性化合物的生成。另一方面,实验也表明在低 Pd 负载量时,所有的金属活性中心都是反应的手性中心,但金属含量增加时会使一部分活性中心转化为非手性的。当温度在 $20-70^\circ\text{C}$ 间变化时,最大转化率出现在 40°C 。

Wei 等^[17]用 $\text{SiO}_2-\text{CS}-\text{Pt}-\text{Fe}$ 为催化剂使 2-甲基环己酮和乙酰乙酸甲酯发生不对称氢化以生成 2-甲基环己醇和 β -羟基丁酸甲酯,反应的活性和选择性都很高。在最佳反应条件下,2-甲基环己醇的产率和 ee 值分别为 70.11% 和 85.14% , β -羟基丁酸甲酯的产率和 ee 值分别为 70.15% 和 75.10% 。催化剂循环使用多次后,催化剂的催化活性基本不变。

3.2 壳聚糖基催化剂在其它手性合成中的应用

壳聚糖除可以通过直接与金属进行配位或负载形成相应的催化剂外,还可以通过形成 Schiff 碱后再与金属配位而得到相应的手性催化剂。Wang 等^[18]首先使壳聚糖在乙醇和含有醋酸的介质中与水杨醛反应生成壳聚糖水杨醛 Schiff 碱,再在回流条件下、乙醇介质中与 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应生成壳聚糖 Schiff 碱配铜(II)催化剂,并且在氩气氛围中用此催化剂催化了重氮醋酸酯与烯烃作用生成环丙烷衍生物的反应。结果表明壳聚糖 Schiff 碱配铜(II)在反应中显示出良好的催化活性。在合适的反应条件下,反应产物的 ee 值可达 56% 。孙伟等^[19]采用类似的催化剂催化了苯乙

烯的环丙烷化反应,在反应温度为 80°C 、反应介质为二氯乙烷,产物的收率可达 92% 以上,而手性产物的 ee 值也在 17% 以上。

Xiao 等^[20]以壳聚糖负载的 ZnCl_2 为催化剂,在相对温和的反应条件和助催化剂的存在下,无需任何溶剂即可实现环氧化物与二氧化碳的固定,生成环状碳酸酯。结果表明,反应温度、二氧化碳的压力、助催化剂的类型、催化剂与助催化剂的用量比对反应的转化率和手性产物的选择性都存在影响。以氯化 1-丁基-3-甲基咪唑为助催化剂、反应温度为 110°C 、 CO_2 压力为 1.5 MPa 、催化剂与助催化剂的用量比为 $1:6$ 时,环氧丙烯转化为相应碳酸酯的转化率可达 95% ,而产物的选择性更是高达 99% 。

刘蒲等^[21]以壳聚糖为载体,室温下通过与氯化钯乙醇溶液作用制得壳聚糖负载氯化钯黄色粉末,再在乙醇溶液中回流还原,制得壳聚糖钯(0)配合物催化剂,并研究了其对碘代苯与丙烯酸 Heck 芳基化反应的催化性能。结果表明该催化剂对碘代苯与丙烯酸 Heck 芳基化反应具有较高的催化活性和立体选择性,可高转化率、高产率地合成反式苯丙烯酸。催化剂可以通过简单的过滤、溶剂洗涤回收,能多次重复使用。在反应中碘代苯与丙烯酸的物料比、缚酸剂的类型和用量、溶剂的类型、反应温度和时间、催化剂用量对反应物的转化率以及立体异构体的收率都存在影响。研究结果还表明,以三乙胺为缚酸剂、二甲基酰胺为溶剂、反应温度 80°C 、反应时间 5 h 、碘代苯与丙烯酸的摩尔比为 $1:1.5$ 、催化剂用量为 $0.005 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1}$ 碘代苯时,产物的收率为 93.7% 、立体选择性为 99% 。当反应底物为对硝基碘代苯时,反式产物的收率更是高达 99% 。

4 小结

不对称合成作为获得光学纯化合物的一种手段,其重要意义已被越来越多的化学家所认识。在过去的十几年中,许多高效不对称合成新方法不断地被发现。在众多类型的不对称合成方法中,催化不对称反应属于最具有挑战性的工作,因为一个手性催化剂分子,能像酶在生物体系中的作用一样,导致上百万手性产物分子的生成,这也使得手性催化剂的研究在催化剂的研制和开发中占有非常重要的地位。在过去的 30 多年中,运用手性金属催化剂进行不对称合成已经取得了很大

的进步。不对称催化因为其突出的优点,即用少量的手性源可以诱导出大量的手性产物,被认为是合成具有高光学活性化合物的最具发展前景的方法,引起了各国有机化学家们的重视。利用高分子尤其是天然高分子固载的手性金属催化剂不但可以降低手性合成的成本,而且由于催化剂载体的高安全性和环境友好性,使以如壳聚糖这类高分子化合物作为载体或配体的手性催化剂将会有一更大的发空间^[22,23]。

在手性金属催化剂中不但包含手性配体,也包含手性活性中心金属离子,所以手性催化制剂

备时对这两者的选择是决定反应立体选择性优劣的关键。在现今的不对称合成反应中(如不对称环丙烷化反应、不对称氢化反应),除了可以用铜作为中心金属离子外,近年来的研究也表明铑、钌、钴和各种手性配体形成的手性金属催化剂也有很好的催化性能^[24]。同时壳聚糖及其衍生物分子结构中存在的的手性基团不但有利于手性配体的形成,也有利于具有手性活性中心金属离子的固载,因此开发手性壳聚糖基催化剂在现在和将来的一段时间内都有着极为重要的现实意义。

参考文献:

- [1] 刘金庭. 手性合成研究应用前景广阔[J]. 国际学术动态, 2003(4): 37-38.
- [2] 王萍, 周志强, 叶贵标, 等. 高效液相色谱纤维素类手性固定相对外消旋稻丰散的拆分[J]. 农药, 2004, 43(12): 542-544.
- [3] 苟劲, 刘永红, 徐红, 等. 不对称氢化反应技术在药物合成中的应用研究[J]. 重庆工学院学报, 2006, 20(5): 136-142.
- [4] 许建和, 杨立荣, 孙志浩, 等. 迅速发展中的不对称生物催化技术[J]. 生物加工过程, 2005, 3(3): 1-6.
- [5] Ravi M N V Kumar. A review of chitin and chitosan applications[J]. React & Funct Polym, 2000(46): 1-27.
- [6] Guibal E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review[J]. Prog. Polym. Sci., 2005(30): 71-109.
- [7] 张鹏, 刘蒲, 王向宇, 等. 壳聚糖负载贵金属催化剂的研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(5): 556-562.
- [8] Ishizuki N, Torigoe K, Esumi K, et al. Characterization of precious metal particles prepared using chitosan as a protective agent[J]. Colloids Surf, 1991; 55: 15-21.
- [9] Arena BJ. Chitin- and chitosan-based immobilized metal catalysts[A]. US Patent, 1981.
- [10] Arena BJ. Hydrogenation using chitin and chitosan based immobilized metal catalysts[A]. US Patent, 1983.
- [11] Arena BJ. Hydrogenation using chitin and chitosan based immobilized metal catalysts[A]. US Patent, 1984.
- [12] 薛屏, 吴涛. Fe-壳聚糖/SBA-15 催化潜手性酮不对称氢转移反应[J]. 石油化工, 2006, 35(9): 858-862.
- [13] 孙延喜, 郭耘, 吴小华, 等. SiO₂ 负载壳聚糖-Pd 多相手性加氢催化剂[J]. 2006, 23(1): 42-47.
- [14] Yin M-Y, Yuan G-L, Wu Y-Q, et al. Asymmetric hydrogenation of ketones catalyzed by a silica supported chitosan-Palladium complex[J]. J Mol Catal A: Chem 1999, 147: 93-8.
- [15] Zhou D-Q, He M, Zhang Y-H, et al. Asymmetric hydrogenation of diketones catalyzed by magnesium oxide-supported chitosan-Rh complex[J]. Polym Adv Technol, 2003(14): 287-91.
- [16] Yuan G-L, Yin M-Y, Jiang T-T, et al. Catalytic behaviors of silica-supported chitin-platinum complex for asymmetric hydrogenation of α -phenylethanol[J]. J Mol Catal A: Chem 2000, 159: 45-50.
- [17] Wei W L, Hao S J, Zhou J, et al. Catalytic behavior of silica-supported chitosan-platinum-iron for asymmetric hydrogenation of ketones[J]. Polym. Adv. Technol., 2004, 15: 287-290.
- [18] Wang H W, Sun W, Xia C G. An easily recoverable and efficient catalyst for heterogeneous cyclopropanation of olefins[J]. J Mol Catal A: Chem, 2003(206): 199-203.
- [19] 孙伟, 夏春谷, 王爱勤. 壳聚糖希夫碱铜多相催化剂催化苯乙烯环丙烷化反应研究[J]. 化学学报, 2002, 60(1): 161-165.
- [20] Xiao L F, Li F W, Xia C G. An easily recoverable and efficient natural biopolymer-supported zinc chloride catalyst system for the chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonate[J]. Appl Catal A, 2005(279): 125-129.
- [21] 刘蒲, 王岚, 李利民. 壳聚糖钨(0)配合物催化 Heck 芳基化反应研究[J]. 有机化学, 2004, 24(1): 59-62.
- [22] 林国强. 手性合成-不对称反应及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [23] 丁奎岭, 林国强. 催化不对称反应新进展——不对称活化[J]. 有机化学, 2000, 20(1): 1-10.
- [24] 徐明华, 林国强. 手性金属催化剂在不对称环丙烷化反应中的应用进展[J]. 有机化学, 2000, 20(4): 475-45.

(下转第 38 页)

参考文献:

- [1] Reijenga J C, Kenndler E. Training Software for Chiral Separations in Capillary Electrophoresis[J]. J. Chromatogr. A 1994,659:403 - 415.
- [2] Reijenga J C, Kenndler E. Results of simulation and comparison with measurements[J]. J. Chromatogr. A 1994,659:417 - 426.
- [3] Jaros M, Hruska M, Stedry M, et al. Training software for electrophoresis[J]. Electrophoresis 2004,25:3 080 - 3 085.
- [4] Dai J, Carr P W, McCalley D V. A new approach to the determination of column overload characteristics in reversed - phase liquid chromatography[J]. J. Chromatogr. A 2009,1216:2 474 - 2 482.
- [5] Stedry M, Jaros M, Hruska V, et al. Eigenmobilities in background electrolytes for capillary zone electrophoresis[J]. Electrophoresis 2004,25:3 071 - 3 079.
- [6] Haarhoff P C, Van der Linde H J. Concentration Dependence of Elution Curves in Non - Ideal Gas Chromatography[J]. Anal. Chem. 1966,38:573 - 582.
- [7] Nie F, Lu J R. Determination of fenfluramine based on potassium permanganate - calcein chemiluminescence system[J]. Talanta 2008,74:1 242 - 1 246.
- [8] Erny G L, Bergstrom E T, Goodall D M, et al. Predicting Peak Shape in Capillary Zone Electrophoresis: a Generic Approach to Parametrizing Peaks Using the Haarhoff? Van der Linde (HVL) Function[J]. Anal. Chem. 2003,75:5 197 - 5 206.

Simulation of Eigenmobilities in Background Electrolytes for Capillary Zone Electrophoresis with Computer Program PeakMaster

LI Ping, WANG Wei

(School of Informational Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: We are introducing an implementation of the mathematical model of capillary electrophoresis with program PeakMaster. The model requires the input of the BGE composition, the list of analytes to be separated, and the system instrumental configuration. The output parameters are directly comparable with experiments. The model also simulates electropherograms in a user - friendly way.

Keywords: computer program PeakMaster; eigenmobility; capillary zone electrophoresis

(责任编辑:沈建新;校对:张英健)

(上接第 5 页)

Preparation of Catalyst Based on Chitosan and Its Application in Chiral Synthesis

CAI Zhao-sheng

(School of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: Chiral synthesis is an important aspect in organic synthesis. The reaction based on chiral catalyst could be found special status for the preparation of chiral compound. Chitosan, as a polymer containing chiral structure, could be utilized to prepare the chiral catalyst. In this paper, the typical methods for the preparation of metal chiral catalyst based on chitosan were introduced. Meanwhile, the application of chiral catalyst based on chitosan was also presented.

Keywords: chiral synthesis; chitosan; chiral catalyst

(责任编辑:范大和;校对:沈建新)