

不对称催化与合成——一个充满希望和挑战的领域

手性是自然界的基本属性之一, 比如: 生命的基本物质蛋白质几乎都是由 *L*-型氨基酸组成的; RNA, DNA 中的核糖构型全是 *D* 型; DNA 和蛋白质的螺旋也表现出特定的手性……关于手性起源和对称性破缺的研究长时间倍受关注^[1].

由于生命体的手性特质, 不同对映体的手性化合物往往对生物体具有明显不同的生理作用, 比如 *R*-构型的反应停(thalidomide)可用作镇定剂减轻人类妊娠反应, 而 *S*-构型则具有致畸作用, 使用外消旋的反应停曾导致大量胎儿畸形的人间悲剧^[2]. 1992 年起美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)要求手性药申报时, 必须提供其不同对映异构体的作用^[3]. 可见, 对于化学家, 合成光学纯的分子不仅是化学的挑战, 对于人类医药健康、生物、材料和环境等方面也有极其重要的意义.

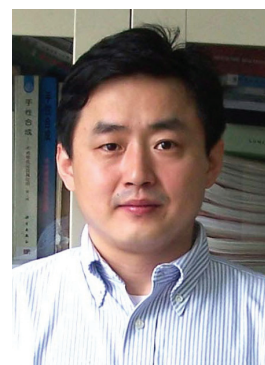
获得光学纯化合物通常有三种途径, 对映体拆分, 手性化合物衍生, 不对称催化合成, 由于不对称催化具有独特的优点——通过使用少量的催化剂而可能获得大量光学活性产物, 数十年来一直是研究的热点和前沿^[4]. 1966 年野依良治实现了第一例金属参与的不对称均相催化^[5]. 2001 年, 诺贝尔化学奖被授予 Knowles、野依良治和 Sharpless^[6]三位从事不对称催化研究的科学家, 以表彰他们在不对称催化氢化和不对称催化氧化研究方面做出的杰出贡献. 不对称催化合成领域在过去近十年的长足发展和巨大成功, 也激励着更多科学家投入到该领域的研究中, 不断挑战新的科学问题, 包括发展新配体新催化剂, 提高催化剂的选择性和效率, 实现催化剂的回收、循环使用, 开发环境友好的不对称反应, 探讨不对称诱导机理及发展不对称反应的新方法和新策略……使得该领域充满了活力!

中国在不对称合成与催化领域起步虽然较晚, 但在国家自然科学基金委、科技部、教育部、中科院等部门的大力支持下获得了迅速的发展和提高. 2001 年我国在该领域的发表论文数量还远远低于美国、日本、德国等国家, 到 2010 年论文数量已跃居

世界第一位; 中科院上海有机化学研究所、四川大学等研究机构的论文数量、引文数量和高被引论文数进入世界前十名; 南开大学、中科院化学所、中科院大连化学物理研究所、中国科技大学、兰州大学、浙江大学、北京大学、复旦大学、华东理工大学、华东师范大学、华中师范大学等单位也取得了可喜的成绩^[7]. 此外, 还相继涌现了一批世界公认的优秀成果, 如联吡啶双膦配体^[8]、手性螺环骨架配体^[9]、手性双烯配体^[10]、手性二茂铁配体^[11]、手性双氮氧有机催化剂和配体^[12]等相关工作.

为了反映我国科学家在这一领域的研究现状, 加强学术交流和进一步推动和促进不对称催化与合成领域的发展, 我们策划组织了该专辑, 其中收入了 16 篇活跃在这一领域的科研工作者的论文, 涵盖了手性螺环配体进展、不对称氢化和转移氢化、不对称环加成、Heck、Friedel-Crafts、aza-Henry、烯丙基烷基化、不饱和磺酸酯共轭加成等反应以及超分子亚胺离子催化等研究方面的最新进展和成果. 虽不能面面俱到, 但也可见一斑, 希望该专辑对读者能有所裨益, 也欢迎读者同行批评赐教同我们交流讨论.

在此, 对参与该专辑的作者、编辑及感兴趣的读者表示衷心感谢!



丁奎岭

中国科学院上海有机化学研究所
2014 年 7 月

References

- [1] (a) Klussmann, M.; Iwamura, H.; Mathew, S. P.; Wells, D. H.; Pandya, U.; Armstrong, A.; Blackmond, D. G. *Nature* **2006**, *441*, 621; (b) Avalos, M.; Babiano, R.; Cintas, P.; Jimenez, J. L.; Palacios, J. C. *Chem. Commun.* **2000**, 887; (c) Avetisov, V.; Goldanskii, V. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1996**, *93*, 11435; (e) Lee, T. D. *Physics Bulletin* **1997**, (9), 3-4. (李政道, 物理通报, **1997**, (9), 3-4.)
- [2] (a) Shah, R. R.; Midgley, J. M.; Branch, S. K. *Adverse Drug React. Toxicol. Rev.* **1998**, *17*, 145; (b) Yuan, K.; Dai, L. X. *Chin. Sci. Technol. Terms J.* **2002**, *4*(2), 46. (苑可, 戴立信, 科技术语研究, **2002**, *4*(2), 46.); (c) You, Q. D.; Lin, G. Q. *Chiral Drugs—Research and Applications*, Chemical Industry Press, Beijing, **2004**. (尤启冬, 林国强, 手性药物: 研究与应用, 化学工业出版社, 北京, **2004**.)
- [3] *Chirality* **1992**, *4*, 338.
- [4] (a) Dai, L. X.; Lu, X. Y.; Zhu, G. M. *Chemistry Online* **1995**, (6), 15. (戴立信, 陆熙炎, 朱光美, 化学通报, **1995**, (6), 15.); (b) Lin, G. Q.; Sun, X. W.; Chen, Y. Q.; Li, Y. M.; Chan, A. S. C. *Chiral Synthesis—Principles and Application of Asymmetric Reaction*, Science Press, Beijing, **2013**. (林国强, 孙兴文, 陈耀全, 李月明, 陈新滋, 手性合成: 不对称反应及其应用, 5th ed., 科学出版社, 北京, **2013**.); (c) Ding, K. L.; Fan, Q. H. *Asymmetric Catalysis: New Concepts and Methods*, Chemical Industry Press, Beijing, **2009**. (丁奎岭, 范青华, 不对称催化新概念与新方法, 化学工业出版社, 北京, **2009**.); selected reviews: (d) Trost, B. M.; VanVranken, D. L. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395; (e) Corey, E. J.; Guzman-Perez, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 388; (f) Jacobsen, E. N. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421; (g) Dalko, P. I.; Moisan, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3726; (h) Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40; (i) List, B. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5573; (j) Seayad, J.; List, B. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 719; (k) Taylor, M. S.; Jacobsen, E. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1520; (l) Enders, D.; Grondal, C.; Huttli, M. R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1570; (m) Dondoni, A.; Massi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4638; (n) Wang, Z.; Chen, G.; Ding, K. L. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 322; (o) Xie, J. H.; Zhu, S. F.; Zhou, Q. L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1713; (p) Xie, J. H.; Zhou, Q. L. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1427. (谢建华, 周其林, 化学学报, **2012**, *70*, 1427.)
- [5] Nozaki, H.; Moriuti, S.; Takaya, H.; Noyori, R. *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5239.
- [6] (a) Liu, H. C.; Qi, Y. *Progress in Biochemistry and Biophysics* **2001**, *28*, 778; (b) Ault, A. J. *Chem. Educ.* **2002**, *79*, 572; (c) Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008.
- [7] The National Natural Science Foundation of China, *Chemistry During 2001-2010: China In The World*. (国家自然科学基金委员会化学科学部、政策局, 化学十年: 中国与世界.)
- [8] (a) Wu, J.; Chan, A. S. C. *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 711; (b) Pai, C. C.; Lin, C. W.; Lin, C. C.; Chen, C. C.; Chan, A. S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11513.
- [9] (a) Xie, J. H.; Zhou, Q. L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 581; (b) Ding, K. L.; Han, Z. B.; Wang, Z. *Chemistry-an Asian Journal* **2009**, *4*, 32; (c) Xie, J. H.; Zhou, Q. L. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 778. (谢建华, 周其林, 化学学报, **2014**, *72*, 778.)
- [10] (a) Tian, P.; Dong, H. Q.; Lin, G. Q. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 95; (b) Wang, Z. Q.; Feng, C. G.; Xu, M. H.; Lin, G. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5336.
- [11] (a) Wu, Y. J.; Huo, S. Q.; Gong, J. F.; Cui, X. L.; Ding, L.; Ding, K. L.; Du, C. X.; Liu, Y. H.; Song, M. P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637*, 27; (b) Wu, Y. J.; Yang, F.; Zhang, J. L.; Cui, X. L.; Gong, J. F.; Song, M. P.; Li, T. S. *Chin. Sci. Bull.* **2010**, *55*, 2784; (c) Dai, L. X.; Tu, T.; You, S. L.; Deng, W. P.; Hou, X. L. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 659.
- [12] Liu, X. H.; Lin, L. L.; Feng, X. M. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 574.

Asymmetric Catalysis and Synthesis: an Exciting Field with Challenges

Ding, Kuiling

(State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)