

殷元骐 蒋耀忠 主编

# 不对称 催化反应进展

科学出版社



# 不对称催化反应进展

殷元骐 蒋耀忠 主编

科学出版社

2000

## 内 容 简 介

在 20 世纪有机化学的发展中,最重要的突破之一是不对称催化反应的研究成功。它作为手性技术应用于合成工业,尤其是涉及到人类健康和巨大市场需求而崛起的高科技产业——手性药物工业,倍受国际社会的关注,促使不对称催化领域迅速发展。

本书在综述国际上不对称催化反应进展的同时,着重介绍我国科学家在这一领域内的研究成果。包括不对称催化氢化、氧化、羰基合成、羰基还原、环丙烷化、烷基化、氰基化和酶催化,以及手性药物的合成和分离,在理论和实践两方面的结合上有一定的特色。

本书可供高等学校相关专业的高年级学生、硕士和博士生、教师以及科研院所、化学和医药工业相关专业的科研和工程技术人员阅读和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

不对称催化反应进展/殷元骐,蒋耀忠主编. -北京:科学出版社,2000.6  
ISBN 7-03-008164-1

I. 不… II. ①殷… ②蒋… III. 不对称有机合成-催化-反应-研究 IV. O643.32

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999) 第 73138 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号  
邮政编码:100717

科地亚印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2000 年 6 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2000 年 6 月第一次印刷 印张:23

印数:1—2 700 字数:531 000

定价:48.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

## 序

目前,手性合成的重要性正日益明朗的显示出来。1997 年全球单一手性药物的年销售总额已达到 900 亿美元。现代有机合成化学,特别是对称合成化学的发展,为获得单一异构体的手性药物提供了强大的理论基础。每一个不对称合成反应的发现,都可以促使一些新的手性药物走向市场。几乎可以这样讲,每一个手性药物的上市都和不对称合成化学家发展新的不对称合成方法有关。同时,手性药物的发展反过来又促进了不对称合成化学的进步。

近年来,不对称合成的研究,在国内也得到广泛的重视。本书集中反映了中国科学院兰州化学物理研究所和中国科学院成都有机化学研究所的出色工作,也包括了四川大学,华东理工大学和中国科学院上海有机化学研究所的部分工作。本书包括了不对称合成反应的多个方面。尤其应该指出的是,其中部分工作取得了很好的结果并显示了可能的应用前景。中国科学院成都有机化学研究所关于配体的设计与合成及其在氢化反应中的应用以及中国科学院兰州化学物理研究所的不对称氢羧化(hydrocarboxylation)反应都取得了可以和国际同行媲美的成绩,令人十分高兴。这是我国近年来在不对称合成中取得的优异成绩。

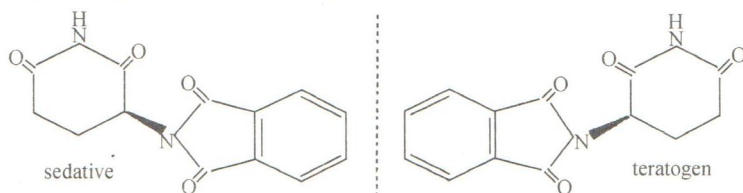
相信本书对于科研工作者和教学人员都是一本有益的参考书。

戴立信

中国科学院上海有机化学研究所

## 前 言

21 世纪无疑将是手征性的世纪。在这一特殊的发展领域中,许多机遇和挑战来自药物的研究,现在人们越来越认识到外消旋药物中对映异构体的错误使用是一种严重的药物污染,其毒副作用可能比具有医药活性的对映异构体的疗效要大得多。一个典型的例子是一种叫反应停(thalidomide)的药物,其 *R*-异构体是一种有效的镇静剂(sedative),而其 *S*-异构体则是一种强畸胎剂(teratogen)。



外消旋体拆分、化学计量不对称合成和不对称催化反应是以化学手段获得光学活性物质的三种方法。在制造光学活性物质的现有策略中,不对称催化提供的最强有力而独特的优势也许是手征特性的增殖,即通过使用催化剂量级的手性原始物质来立体选择性地生产大量手征特性的产物。它不需要像化学计量不对称合成那样使用大量的手性试剂,也和发酵法不同,工艺不限于生物类型的底物,也避免了发酵过程中产生的大量失效媒介物的处理问题。和光学拆分相比,光学拆分的劳动强度很高,且必然产生 50% 的不适当的异构体,必须用分离步骤来除去;不对称催化反应的普遍特点是潜手性底物来源广泛,价廉易得,反应条件温和,立体选择性好,*R*-异构体和 *S*-异构体同样易于生成,可适用于生产不同需要的目的产物。因此不对称催化反应已为有机化学家所高度注目,是手性技术(chirotechnology)中最重要的方法之一。近年来我国的化学工作者开展了大量卓有成效的研究工作,取得了可喜的成绩。本书在 1997 年 8 月于中国科学院兰州化学物理研究所召开的全国首届不对称催化学术讨论会的基础上,进一步广泛征集了全国有关高等院校和科研单位在氢化、氧化、羰基合成、羰基还原、环丙烷化、烷基化、硅氰基化、金属卡宾转移和 Reformasky 等反应中对新的手性配体、过渡金属与稀土金属催化剂、不同的合成路线、酶工程、手性固定相及拆分技术的开发和研究工作,反映了我国在不对称催化反应领域内的最新成果和现状。本书的出版,希望将有益于这一领域的学术交流和科研水平的提高。

殷元骥

(羰基合成和选择氧化国家重点实验室,  
中国科学院兰州化学物理研究所)

蒋耀忠

(不对称合成联合开放实验室,  
中国科学院成都有机化学研究所)



# 目 录

序

前言

不对称催化反应的工业应用	吕士杰 殷元骥(1)
不对称催化反应与手性药物的合成	蒋耀忠 宓爱巧 邓金根(12)
新型手性配体与不对称催化氢化反应	楼荣良 蒋耀忠(43)
$\alpha, \beta$ -不饱和环酮的双不对称诱导催化加氢反应与( <i>R</i> )-麝香酮的人工全合成	谢宝汉 吕士杰(69)
脱氢苯丙氨酸的不对称加氢反应	谭问非 苏淑琴 赵 军 杨世琰(76)
$\alpha$ -芳基丙酸不对称合成方法的评介及其钯催化 $\alpha$ -芳基乙醇的羰基合成	谢宝汉 寇 元 殷元骥(88)
不对称催化氢酯基化反应	陈 静 周宏英 吕士杰 傅宏祥(118)
2-(5-卤-6-甲氧基-2-萘基)丙烯酸的不对称催化氢化制备( <i>S</i> )-(+)-萘普生	赵培庆 宫照阳(126)
不对称催化氢甲酰化反应 I. 手性双膦 DPPFF-铑催化剂体系	吕士杰 周宏英 傅宏祥(135)
不对称催化氢甲酰化反应 II. 手性双膦 ADPPM-铑催化剂体系	吕士杰 王安来 周宏英 陈 静 傅宏祥(141)
几种手性配体诱导作用下的不对称催化反应	吕士杰 王来来(149)
不对称催化羰基还原反应	冯小明 蒋耀忠(157)
新型手性噁唑硼烷与不对称催化反应	谢如刚 袁 艺 黎星术(183)
不对称催化金属卡宾转移反应	周其林(206)
光学活性稀土化合物在不对称催化有机合成反应中的应用	黄太生 钱长涛(220)
不对称催化烷基化反应	邓金根 胡文浩 蒋耀忠(236)
醛的不对称催化氰基加成反应	龚流柱 冯小明 蒋耀忠(274)
不对称 Reformatsky 反应	张晓梅 宓爱巧(294)
不对称催化环丙烷化反应	陈 良(313)
D-氨基酸的酶法合成	孙万儒(331)
涂敷三苯基氨基甲酸纤维素酯高效液相色谱手性固定相的制备和对映异构体的分离	王来来 高 平 吕士杰 李树本(353)