

国家自然科学基金资助项目  
研究成果年报

化学科学

2001

国家自然科学基金委员会

北方交通大学出版社  
Northern Jiaotong University Press  
北京 · BEIJING

# 国家自然科学基金资助项目研究成果年报

## 化学科学

2001

### 编 委 会

主 编 梁文平

编 委 张礼和 梁文平 王瑞萍 陈 荣

杜灿屏 孟宪平 胡汉杰 金龙珠

孙宏伟

## 内 容 简 介

本书是为进一步加强对国家自然科学基金资助项目研究成果的管理、宣传与交流而编辑出版的。书中介绍了国家自然科学基金委员会化学科学部资助的科学基金项目取得的重要研究成果共 42 项，其中无机化学 4 项、有机化学 14 项、物理化学 10 项、高分子化学 3 项、分析化学 5 项、化学工程 4 项、环境化学 2 项。

书中各项的内容包括：成果名称、主题词、主要研究者及其所在单位、项目批准号、成果简介和主要论著等，读者可从中了解该成果的有关信息，还可做进一步查询。

本书为有关部门了解上述学科近年来的重要进展情况提供了信息，可供从事化学科学基础研究与应用基础研究的专家、学者、研究生、大学本科生和科技管理干部参考。

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有，翻版必究

### 图书在版编目 (CIP) 数据

国家自然科学基金资助项目研究成果年报. 化学科学. 2001/国家自然科学基金委员会主编; 梁文平分册主编. —北京: 北方交通大学出版社, 2002.3

ISBN 7-81082-035-4

I. 国... II. ①国... ②梁... III. ①中国国家自然科学基金委员会—科研项目—科技成果—2001②化学科学—科技成果—中国—2001 IV. N12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 017018 号

书 名：国家自然科学基金资助项目研究成果年报·化学科学·2001

主 编：梁文平

责任编辑：李 莉

排版制作：北京泰恒祥科技有限公司 电话：010-62965366

印 刷 者：北京瑞哲印刷厂

装 订 者：北京瑞哲印刷厂

出版发行：北方交通大学出版社 邮编：100044 电话：010-62237564 51686045

经 销：各地新华书店

开 本：787×1092 1/16 印张：3.5 字数：84 千字

版 次：2002 年 月第 1 版 2002 年 月第 1 次印刷

书 号：ISBN 7-81082-035-4/Z·1

印 数：1000 册

定 价：70.00 元（共七册）

## 前 言

1994 年开始编辑出版《国家自然科学基金资助项目研究成果年报》(每年一册), 对于进一步加强对国家自然科学基金资助项目研究成果的管理, 促进科技成果的宣传与交流, 起到了一定的积极作用。《国家自然科学基金资助项目研究成果年报》化学科学分册主要以当年结题项目的总结报告和在建项目的年度进展报告为依据, 选录其中的重要研究成果刊载。各项成果简介由主要研究者撰写, 经化学科学部各科学处审定编辑而成。我们期望, 本年报能为从事化学科学和化学工程基础研究与应用基础研究的广大科技工作者提供有参考价值的信息, 并能为各受资助单位及有关部门进行研究成果交流起到积极的促进作用。

不足之处, 请读者指正, 以改进我们的工作。

国家自然科学基金委员会  
化学科学部  
2001 年 10 月

# 目 录

|                                               |            |
|-----------------------------------------------|------------|
| 基于富勒烯的新结构、新性能研究.....                          | 朱道本等 (1)   |
| 功能配合物研究.....                                  | 游效曾等 (2)   |
| 无机膜的软化学制备与传质过程.....                           | 孟广耀等 (3)   |
| 无机固体功能材料的软化学合成研究.....                         | 冯守华等 (5)   |
| 经立体控制环氧化全合成埃坡霉素 A.....                        | 刘志煜等 (6)   |
| 烟酰胺辅酶模型物氧化还原反应机理热力学判据.....                    | 朱晓晴等 (7)   |
| 烯炔甲酰化负载型铈配合物催化剂的研究.....                       | 袁友珠等 (8)   |
| 低能离子注入生物小分子合成反应——原始地球条件下<br>生命分子化学进化的新模式..... | 余增亮等 (9)   |
| 金属促进的基于 C=O 双键切断的合成化学新反应、新方法.....             | 席 振 峰 (11) |
| 生物活性手性环丙烷化合物的不对称合成方法研究.....                   | 伍新燕等 (12)  |
| 含氮杂冠醚结构单元的吡啶螺苯并吡喃类信息接受体的合成<br>和性质研究.....      | 吴成泰等 (13)  |
| 黄酮木脂素的全合成研究.....                              | 潘鑫复等 (14)  |
| 槐小卷蛾性信息素的鉴定、合成与应用.....                        | 孟宪佐等 (15)  |
| 磺酰胺类除草剂的分子设计和构效关系研究.....                      | 李正名等 (16)  |
| 新型二芳基乙烯光致变色体系研究.....                          | 黄震年等 (17)  |
| 中草药微量皂甙化学成分的快速质谱鉴定法.....                      | 程捷垲等 (18)  |
| 2, 2, 2-三氟乙基卤与巯基阴离子 $S_{RN}1$ 反应机理的确定.....    | 陈庆云等 (19)  |
| 亲核试剂对全氟酰基膦酸酯进攻为基础的新合成方法学研究.....               | 沈延昌等 (20)  |
| 氯原子参与下富勒烯的形成过程及其机理.....                       | 郑兰荪等 (21)  |
| 反应控制相转移催化用于丙烯氧化制环氧丙烷.....                     | 奚祖威等 (22)  |
| 苯酚过氧化氢羟化制苯二酚复合氧化物催化剂研究.....                   | 吴通好等 (23)  |
| $Li_2$ 和 $Na_2$ 分子的解离和预解离.....                | 李 丽等 (24)  |
| ChIN-Internet 化学化工信息深层次导航系统.....              | 郭 力等 (25)  |
| 非晶态合金加氢催化剂 (SRNA-4) 的研制及在己内酰胺精制<br>中的应用.....  | 慕旭宏等 (26)  |
| 马干铃蛋白的分离纯化、单晶生长和初步晶体学研究.....                  | 邬 键等 (27)  |
| 新型有序多孔性材料的微观组装和宏观控制.....                      | 赵东元等 (28)  |
| 肿瘤细胞热敏性及热疗化疗协同增效.....                         | 屈松生等 (29)  |
| 选键化学基础理论研究.....                               | 朱 清 时 (30) |

|                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 溶剂分子体积对高分子链排列有序度的影响 .....                                                                    | 薛 奇等 (31) |
| 新型茂金属催化剂的合成和高性能聚烯烃的制备 .....                                                                  | 胡友良等 (32) |
| 环境敏感的聚合物智能凝胶的研究 .....                                                                        | 徐 坚等 (34) |
| 分子基功能器件与信号处理 .....                                                                           | 陈洪渊等 (35) |
| 智能化顺序注射分离与光学检测联用技术 .....                                                                     | 方肇伦等 (36) |
| 形态分析与生物可给性研究 .....                                                                           | 单孝全等 (37) |
| 古文物研究的一种简便、实用和空间分辨的无损检测技术<br>——显微拉曼光谱 .....                                                  | 左 健等 (39) |
| 适用于微全分析系统的新型聚焦电泳原理和技术 .....                                                                  | 田昭武等 (40) |
| $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 基合成氨催化剂性能变化规律的解析、应用和阻止 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 歧化<br>机理的发现 ..... | 李小年等 (41) |
| 分子伴侣辅助蛋白质复性的研究 .....                                                                         | 董晓燕等 (42) |
| 高温好热菌酶发酵动力学与糖苷酶新亚类 .....                                                                     | 金凤燮等 (43) |
| 晶格氧烃类选择氧化的非定态反应工程 .....                                                                      | 李成岳等 (44) |
| 有机膨润土吸附处理水中有机物的性能、机理及其应用 .....                                                               | 朱利中等 (45) |
| 溢油指示物 (鉴别指标) ——特种生物标志物的优化 .....                                                              | 徐恒振等 (47) |

# 基于富勒烯的新结构、新性能研究

朱道本 李玉良

(中国科学院化学研究所 100080)

顾镇南 唐敖庆

(北京大学 100871) (吉林大学 130021)

主 题 词 富勒烯 碳纳米管 纳米结构

项目批准号 29631010

## 成果简介

(1) 系统研究了  $C_{60}$  内嵌及外掺复合物的电子结构。①提出内嵌外掺原子与  $C_{60}$  相互作用不是化学键类型的, 而是分子间相互作用; ②提出了导致  $C_{60}$  电荷转移复合物超导转变温度提高的主要因素不是随原子半径增加所产生的体积压缩效应, 而是分子间的相互作用增加使得超导转变温度提高。

(2) 根据富勒烯的点群对称性提出了代表区的概念, 用来标记富勒烯的所有不等价  $\pi$  轨道的集合。并根据代表区的概念研究了  $I_h$ ,  $I$ ;  $T_d$ ,  $T_h$ ,  $T$ ;  $D_{nd}$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_n$  ( $n = 3, 5, 6$ ) 的富勒烯的拓扑结构, 确定了具有相同对称性和相似拓扑结构的富勒烯同系列的代表区及其原子数公式。代表区这一概念在研究富勒烯的电子结构和谱学性质时非常有用, 而且此概念也可用于其他体系, 不必是共轭体系。

(3) 设计、制备了新型的富勒烯吡咯烷氮氧自由基的盐酸盐, 形成了双亲及双疏的结构体系。这种新的凝聚态结构, 可以排列得到有序的纳米球形颗粒, 其直径为  $80 \sim 130\text{nm}$ , 这是首次得到纯富勒烯衍生物的纳米颗粒材料。这种富勒烯衍生物还具有较好的成膜性。进一步利用 SQUID 研究了这种材料的磁性质, 发现该材料具有反铁磁性, 其转变温度为  $130\text{K}$  左右。

(4) 首次利用含联吡啶基团的[60]富勒烯衍生物与金纳米粒子进行了自组装, 结果发现这些[60]富勒烯联吡啶化合物可以使金在氯仿溶液中形成稳定的均匀、单分散的金纳米粒子, 粒子平均直径为  $10\text{nm}$ 。特别有意义的是, 富勒烯-二联吡啶配体与金纳米粒子进行自组装, 既可形成金纳米粒子, 又可形成金纳米线。这种金纳米线宽约  $40 \sim 60\text{nm}$ , 长度可达几个微米。

(5) 以掺稀土氧化物的碳棒为阳极, 用直流电弧法完成了碳纳米管的大量合成; 在高产率合成的基础上, 提出了以温度梯度为驱动力的碳纳米管生长机理; 所得的多层碳纳米管以一定取向的管束形式存在, 为高分辨电镜观察碳纳米管横界面结构提供了有利的条件。更具有创新性的成果是合成出了直径为  $0.33\text{ nm}$  的世界上最细的单壁纳米碳管。

## 主要论著

- [1] Tang Auchin, Huang Fuqiang. Electronic structure of icosahedral fullerenes. *Int. J. Quantum Chem.*, 1997, **63**: 367—371
- [2] Shi Zujin, Lian Yongfu, Zhou Xihuang, Gu Zhennan, Zhang Yaogang, Iijima Sumio, Gong Qihuang, Li Hongdong, Zhang Shulin. Single-wall carbon nanotube colloids in polar solvents. *Chem. Commun.*, 2000, 461—462
- [3] Peng L M, Zhang Z L, Xue Z Q, Wu Q D, Gu Z N, Pettifor D G. Stability of carbon nanotubes: How small can they be. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**: 3249—3253
- [4] Shi Zhiqiang, Jin Jian, Li Yuliang, Guo Zhixin, Wang Shu, Jiang Lei, Zhu Daoben. C60 based nanoparticles: self-assembly of a novel fullerene derivative. *New J. Chem.*, 2001, **25**: 670—672
- [5] Du Chimin, Xu Bo, Li Yuliang, Wang Chen, Wang Shu, Shi Zhiqiang, Fang Hongjuan, Xiao Shengxiong, Zhu Daoben. The self-assembly of [60] fullerene-substituted 2, 2'-bipyridine on the surface of Au (1110 and Au nanoparticles). *New J. Chem.*, 2001, **25**: 1191—1194

## 功能配合物研究

游效曾 忻新泉

(南京大学 210093)

廖代正

(南开大学 300100)

主 题 词 分子导电 非线性光学 分子磁性 配合物

项目批准号 29631040

## 成果简介

以联系高技术的光电磁性的化学研究为突破口, 取得重要进展。

发展了一种新的方便的全共轭双金属配合物( $\text{Bu}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>tto[Ni(dmit)<sub>2</sub>]合成方法, 对于促进 dmit 导电分子的研究具有重要意义。首次制备了四戴帽聚杂多酸盐, 为制备可溶性离子导体开辟了途径。含  $\mu_4 - \text{O}$  桥和  $\mu_3 - \text{O}$  桥的加合型半导体主族 MOVCD 前体物在结构上属首例。

发展了 Mo(W)-Cu(Ag)-S 原子簇体系, 目前国际上该类结构已知的一维到三维原子簇聚合物中约 1/3 是在他们实验室合成的, 研究了原子簇化合物光限制效应。发现平面正方形原子簇化合物的光限制效应比 C<sub>60</sub> 与酞菁化合物好得多。发展了另一类以硫代富瓦烯配合物为主体的光限制材料, 在皮秒级有很好光限制效应; 从分子设计观点合成了



一序列非中心对称二硫代和杂多酸盐二阶 NLO 配合物;提出了采用超分子的概念,以晶胞为基发展了一种新的二阶  $\beta$  倍数的计算方法。

以磁性分子设计为主线研制出几个具有铁磁相转变温度和单晶结构完全表征的分子基铁磁体,发现了第一个具有两种  $N_3$  桥联的二维含铜的有序铁磁性配合物,得到了具有明确结构的热诱导自旋交叉配合物  $[Fe(dpp)_2(SCN)_2]Py$ , 它具有很大的滞后效应。使用“分子合金”新技术得到了转换温度接近室温并伴有滞后和热致变色的自旋交叉配合物,在难度较大的自旋交叉动力学研究中,探讨了  $Fe(ppi)_2(NCS)_2$  的自旋交叉配合物的 Debye-Waller 因子。发现它在快速冷却磁场下可以冻结高自旋态。

这门在信息材料方面孕育新热点的边缘学科将在我国得到更大的发展。

## 主要论著

[1] Shen Zhen, Zuo Jinglin, Gao Song, You Xiaozeng *et al.* Ferromagnetic ordering in a two-dimensional copper complex with dual end-to-end and end-on azide bridges. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2000, **39**: 3633

[2] Zhang Xiaoming, Shan Baozhen, Duan Chunying, You Xiaozeng. Second-order non-linear optical response of a novel type of charge-transfer complex. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1997, 1131

[3] Ge P, Tang S H, Ji W, Shi S, Hou H W, Long D L, Xin X Q, Lu S F, Wu Q J. Alteration of nonlinear refraction by mixing clusters  $[WOS_3Cu_3I(py)_5]$  and  $[MoOS_3Cu_3I(py)_5]$ . *J. Phys. Chem., B*, 1997, **101** (1): 27

[4] Ye X R, Jia D Z, Yu J Q, Xin X Q, Xue Z L. One step solid-state reactions ambient temperatures-A novel approach to nanocrystal synthesis. *Adv. Mater.*, 1999, **11** (11): 941—942

[5] Shen H Y, Bu W M, Liao D Z, Jiang Z H, Yan S P, Wang G L. Three-dimensional oxalate-bridged heterometal supramolecular complex with a large helical tunnel of  $21.191 \times 9.294 \text{ \AA}$ . *Inorg. Chem.*, 2000, **39** (10): 2239—2242

## 无机膜的软化学制备与传质过程

孟广耀 夏长荣 刘杏芹 陈初升 彭定坤

(中国科学技术大学 230026)

主 题 词 无机膜 软化学制备 传质过程

项目批准号 29631020

## 成果简介

无机膜,特别是陶瓷膜具有耐高温、抗腐蚀、高强度和优异的传质、分离性能,无

机膜分离过程以其高效、节能和对环境友好等特点成为引人瞩目的绿色技术。本项目是以能源与环境绿色科技中的实际应用为背景，侧重无机膜制备科学与传质过程研究。针对已商品化的多孔陶瓷膜，发展或改进了一系列达到实用化要求的有机/高分子化学辅助的新型陶瓷膜软化学制作路线，发展了烧结过程经验动力学研究成孔机理，改善了粉浆涂膜成型过程理论模型，成功地研制了各种结构和构型的多孔陶瓷膜，其孔径范围从  $10\mu\text{m}$  小至  $2\text{nm}$ ，即从多孔陶瓷支撑体到微滤膜和超滤膜，可以满足不同分离过程的要求。基于此项研究成果 2000 年底组建了“长城新元膜科技有限公司”实现陶瓷膜部件和工程应用的产业化。

从固体氧化物燃料电池（SOFC）和天然气综合利用等高新技术应用角度，研制具有优良离子传输性能的新型膜材料，并进行膜传质过程与机制研究。发展了多种（改善的流延法，丝网印刷法，溶胶-凝胶法，新颖的 CVD 法等）技术制备多层、多组分薄层膜材料。在探索新型中温 SOFC 电解质材料方面发展新复合概念和设计思路，发现和研制了一系列离子导体/无机盐复合电解质材料体系，在中温（ $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ ）下具有比迄今所知的最高氧离子导电率材料（如掺 Gd 氧化铈）高 3~5 的导电率（氧离子/质子），所组装的氢/氧燃料电池在  $450\sim 650^{\circ}\text{C}$  达到  $200\sim 500\text{mW}/\text{cm}^2$  的功率输出。同时改性研制了一系列氧离子导体和电子混合导体致密膜材料，发现多个性能优越的透氧膜材料，它们的氧传输性能达到国际文献报道的先进水平。

本项目通过对溶胶凝胶工艺、新颖的单一混合源和气溶胶辅助的 MOCVD 法进行技术创新，成功研制了透氢性钯及钯合金膜、高温质子导电膜和中温固体氧化物燃料电池的固体电解质致密膜与多孔电极材料膜层，为薄膜化固体电化学器件提供了制备技术基础。

## 主要论著

[1] Meng Guangyao, Wang Huanting, Zheng Wenjun, Liu Xingqin. Preparation of porous ceramics by gelcasting approach. *Mat. Lett.*, 2000, **45**: 224—227

[2] Xia Changrong, Cao Huaqiang, Wang Hong, Yang Pinghua, Meng Guangyao, Peng Dingkun. Solid-gel synthesis of yttria stabilized zirconia membranes through controlled hydrolysis of zirconium alkoxide. *J. Membrane Sci.* 1999, **162**: 181—188

[3] Wang H B, Meng G Y, Peng D K. Aerosol and plasma assisted CVD process for multi-component oxide  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  thin films. *Thin Solid Films*, 2000, **368**: 275—278

[4] Meng G Y, Liu W Y, Peng D K. New solid state fuel cells – green power source for 21 century. 1998, *Ionics*, **4**: 451—463

[5] 孟广耀，彭定坤. 无机膜的制备化学. 见：徐如人，庞文琴主编，无机合成与制备化学，第 19 章，北京：高等教育出版社，2001

# 无机固体功能材料的软化学合成研究

冯守华

(吉林大学化学学院 130021)

林建华

(北京大学化学与分子工程学院 100871)

张洪杰

(中国科学院长春应用化学研究所 130022)

主 题 词 软化学 无机合成 功能材料

项目批准号 29731010

## 成果简介

应用温和水热合成方法获得萤石( $\text{CeO}_2$ )、钙钛矿( $\text{ABO}_3$ )、白钨矿( $\text{ABO}_4$ )、尖晶石( $\text{AB}_2\text{O}_4$ )与焦绿石( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ )等主要类型复合氧化物以及复合氟化物( $\text{ABF}_3$ 与 $\text{ABF}_4$ ,  $\text{A}$ =碱金属,  $\text{B}$ =碱土金属或稀土), 其中包括双掺杂二氧化铈基固体电解质和巨磁阻材料。在温和水热体系中开发出系列无机-有机杂化材料, 获得多种新颖的一维、二维和三维网络结构, 特别是合成出无机螺旋链结构。

提出和发展了多硼酸盐的低温助熔剂合成方法。在有机溶剂中利用  $\text{NaBH}_4$  直接合成青铜类化合物的方法有效地避免质子的嵌入, 直接得到  $\text{Na}$ -铝青铜并确定了  $\text{Na}$ -铝青铜的结构。利用软化学方法和还原-扩散反应制备了系列稀土金属间化合物并获得磁性数据。

采用两步水解、缩聚反应的原位合成法, 在凝胶基质中直接合成含稀土配合物的凝胶并制得新型稀土纳米透明荧光薄膜和块状杂化发光材料。采用溶胶-凝胶法制备了钛基、硅基等 14 种稀土羧酸配合物及稀土氧化物纳米透明荧光薄膜, 研究了能量传递机制及动力学。原位合成的稀土配合物具有较好的光、热稳定性和较长的荧光寿命。

## 主要论著

- [1] Shi Z, Feng S, Zhang L, Gao S, Yang G, Hua J. Inorganic-organic hybrid materials constructed from  $[(\text{VO}_2)(\text{HPO}_4)]_\infty$  helical chains and  $[\text{M}(4,4'\text{-bipy})_2]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) fragments. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39** (13): 2325—2327
- [2] Wang Y X, Lin J H, Du Y, Qin R W, Han B, Loong C K. A hexagonal perovskite-intergrowth compound  $\text{La}_2\text{Ca}_2\text{MnO}_7$ . *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**: 2739
- [3] Li G, Li L, Feng S, Wang M, Yao X. An effect synthetic route for the novel electrolyte: nanocrystalline solid solutions of  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{BiO}_{1.5})_x$ . *Adv. Mater.*, 1999, **11** (2): 146—149
- [4] Lu Lehui, Cui Haining, Li Wei, Zhang Hongjie, Xi Shiquan. Selective crystallization

of BaF<sub>2</sub> under a compressed langmuir monolayer of behenic acid. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 325

[5] Li H R, Lin J, Zhang H J, Li H C, Fu L S, Meng Q G. Novel, covalently bonded hybrid materials of europium (terbium) complexes with silica. *Chem. Comm.*, 2001, **1212**

[6] Lu P C, Wang Y X, You L P, Lin J H. A novel route to rare earth polyborates. *Chem. Comm.*, 2001, 1178

## 经立体控制环氧化全合成埃坡霉素 A

刘志煜 陈泽成 余成志 王瑞芳

张如洲 黄初升 孙建波

(中国科学院上海有机化学研究所 200032)

主 题 词 埃坡霉素 抗癌药 全合成 天然产物

项目批准号 2977204

### 成果简介

紫杉醇在全世界推广应用于治疗卵巢癌和乳腺癌,但也存在明显的副反应,很多科学家大力从事类似物的研究,至今仍没有取得突破性地进展。

生物学家用紫杉醇作用机制模型来筛选 14 万个样品基础上,发现埃坡霉素与紫杉醇抗癌作用机制相同,对多药耐药肿瘤细胞毒性比紫杉醇高三个数量级,又没有紫杉醇那种细胞毒性,因而被认为临床上应用埃坡霉素作抗癌药会比紫杉醇有更大的优越性,化学结构新颖,且合成生产更容易,因而备受重视。“化学与生物、医学交叉的抗癌药物 Epothilone (埃坡霉素) 的制备”被评为世界化学学科十大最热门课题之一。

对一个具有很好应用前景的复杂天然产物的合成的理想路线,应是高效率,低耗费,少污染;另一个重要的合成策略应尽可能地避免产率低的反应出现在后面。国外 6 个小组都是最后一步环氧化相应的埃坡霉素 C 来获得埃坡霉素 A,产率低,有 $\beta$ -环氧化物生成(46%~62.5%  $\alpha$ -环氧化物和 2.9%~12.5%  $\beta$ -环氧化物),大多小组用化学计量的不对称反应或手性源的方法来合成埃坡霉素 A,4 条路线总产率都在 1.7%以下,仅 1 小组的路线总产率为 4.58%。日本一小组用催化不对称反应合成埃坡霉素 A,两条路线总产率均低于 0.6%。

我们将埃坡霉素 A 切割为四个片段,用催化不对称反应引入所有手性中心,并首次采用对甲氧基苄基保护 3 $\beta$ 羟基阻断碳 12-13 $\beta$ 环氧化,从而高产率地获得 $\alpha$ -环氧化物(88%),共经 25 步以 4.4%的总产率合成标题分子。我们设计的独特的合成路线与其他小组的区别主要在于用原子经济学的缺负离子开环氧、部分氢化高立体选择性的方法引入 C<sub>12-13</sub> 顺式双键,用简便的方法来构筑 15-手性和噻唑环;用最实用的方法合成碳 1-6 片段,进而组装四个片段合成埃坡霉素 C,并解决了国外所有小组都没有解决的最后 $\alpha$ -

环氧化合成埃坡霉素 A 立体控制不好的问题。

## 主要论著

- [1] Liu Z Y, Yu C Z, Yang J D. *synlet*, 1997, 1383—1384
- [2] Liu Z Y, Yu C Z, Wang R F, Li G. *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**: 5261—5264
- [3] Liu Zhi Yu, Chen Z Y, Yu Z C, Wang C Z, Zhang R F, Huang R Z, Sun C S, Li J B *et al.* Total synthesis of epothilone A through stereospecific epoxidation of the 3-O-(4-Methoxy) benzyl ether of epothilone C. *Chem. Eur. J.* (accepted for publication)

# 烟酰胺辅酶模型物氧化还原反应机理热力学判据

朱晓晴 鲁云 程津培

(南开大学化学系 300071)

主 题 词 烟酰胺辅酶模型物 反应机理 热力学判据

项目批准号 29702005

## 成果简介

烟酰胺辅酶 NADH 是生命体内最重要的氧化还原酶的一种辅酶,其负氢离子转移机理,即这种负氢离子转移是一步直接完成的还是先后分成几步完成的,一直是人们感兴趣的也是人们争论不休的重大课题之一。虽然过去人们对烟酰胺辅酶 NADH 反应机理已经进行过大量的研究,但问题至今未获得彻底解决,关键的难题是如何正确地鉴定和准确地区分烟酰胺辅酶负氢离子在溶剂笼内的一步与多步转移机理。

本项目利用 N-苄基-1, 4-二氢烟酰胺、Hantzsch 酯和 9, 10-二氢吡啶等作为烟酰胺辅酶模型物,分别研究了它们与不同类型的氧化剂(如单电子氧化剂  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , 双电子氧化剂亚胺等)反应各基元步骤热力学和动力学,通过分析比较烟酰胺辅酶模型物负氢离子转移反应不同机理中每一基元反应热力学和动力学参数大小和变化规律,提出了判别烟酰胺辅酶模型物负氢离子转移反应机理的热力学判据,即当烟酰胺辅酶模型物的氧化电位与作用底物的还原电位差值大于 1 伏时,反应倾向于负氢离子一步直接转移机理,当电位差值小于 1 伏时,反应倾向于电子转移诱发多步负氢离子转移机理,当电位差值在 1 伏左右时,两种机理倾向并存。

这一烟酰胺辅酶模型物氧化还原反应机理热力学判别法则的建立不仅为人们进一步研究烟酰胺辅酶模型物反应机理提供了行之有效的研究方法和判别准则,同时也澄清了许多过去人们对烟酰胺辅酶模型物反应机理含糊不清甚至是不正确的认识。

## 主要论著

- [1] Zhu Xiaoqing, Liu Yang, Zhao B J, Cheng Jinpei. An old but simple and

efficient method to elucidate the oxidation mechanisms of NADH models 1-Aryl-1, 4-dihydronicotinamides by cations 2-methyl-5-nitroisoquinolium, tropylium, and xanthylium in aqueous solution. *J. Org. Chem.*, 2001, **66**: 370

[2] Zhu Xiaoqing, Liu Y C, Cheng J P. Which hydrogen atom is first transferred in NADH model hantzsch ester (HEH) mediated reactions via one-step and multi-step hydride transfer. *J. Org. Chem.* 1999, **64**: 8980

[3] Cheng J P, Lu Y, Zhu Xiaoqing, Sun Y K, Bi F, He J Q. Heterolytic and homolytic N-H bond dissociation energies of 4-Substitued hantzsch 2, 6-dimethyl-1, 4-dihydropyridines and the effect of One-electron Transfer on the N-H bond activation. *J. Org. Chem.*, 2000, **65**: 3853

[4] Cheng J P, Lu Y, Zhu Xiaoqing, Mu L J. Energetics of multistep vs one-step hydride transfer reactions of reduced nicotinamide adenine dinucleotide NADH models with organic cations and *p*-quinones. *J. Org. Chem.*, 1998, **63**: 6108

[5] Zhu Xiaoqing, Zou Honglin, Yuan Pinwei, Liu Yang, Cao Lei, Cheng Jinpei. A detailed mechanism of hantzsch 1, 4-dihydropyridine oxidation by Ethyl  $\alpha$ -cyanocinnamate and Benzyldenemalononitrile. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2000, **2**: 1857

## 烯炔氢甲酰化负载型铑配合物催化剂的研究

袁友珠 张鸿斌 张 宇 杨意泉 蔡启瑞

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 361005)

主 题 词 氢甲酰化 负载型铑配合物催化剂 催化剂结构与性能

项目批准号 29792075

### 成果简介

为解决水溶性铑膦络合物催化剂  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$  对高碳烯炔氢甲酰化催化活性较低这个问题, 目前比较成功的方案是在水相催化剂中添加某种促进剂, 或采用担载型催化剂如负载水溶性液膜催化剂 (SAPC)。添加促进剂如表面活性剂有机溶剂、无/有机盐类等虽可大为改善催化性能, 却带来了乳化等现象, 使产物/催化剂分离繁琐。此外, 一些添加剂在催化反应条件下也有结构稳定性的问题。我们在用同位素效应研究担载型水溶性液膜催化剂 (SAPC) 体系烯炔氢甲酰化的可能速控步骤的基础上, 研制出不变价助剂离子(如碱金属离子)修饰的 SAPC 体系, 并进一步从分子水平研究和阐明有关 SAPC 催化剂体系的稳定性、结构与性能的关联。结果比文献同类 SAPC 催化剂, 活性提高了 2.5 倍, 产物正构醛选择性提高 10%~20%。在反应条件下检测到不变价碱金属离子的协同催化作用的直接光谱证据, 论证了碱金属盐促进型 SAPC 催化剂的作用机理是降低酰化物中间态的生成能垒, 从而有利于 CO 插入“金属-烷基”配位键而增加酰化物浓度,

使起反应速控步骤（酰化物氢解生成醛）加快。进而，本项目提出并论证了碱性的膦配体与酸性的载体表面存在强相互作用，导致在单层以下担载铑膦配合物时，含二个膦配体的铑膦配合物是该催化剂的主要活性物种。对催化剂活性失活主要缘由催化剂水分流失及 TPPTS 配体从活性配合物中解络并被氧化这一观点提供了实验论证。

在研制空间择型烯烃氢甲酰化负载型催化剂方面，我们制备了在活性和选择性两方面均明显优于传统载体的碳纳米管基负载型铑膦配合物催化剂，提出碳纳米管具有的富含碳六元环的亲油疏水性表面及纳米级管腔结构是碳纳米管基负载型铑膦配合物催化剂表现出优异空间催化作用的主要因素这一新见解。

## 主要论著

[1] Yuan Youzhu, Xu Jinlai, Zhang Hongbin, Tsai Khirui. The beneficial effect of alkali metal chloride on supported aqueous-phase catalysts for hydroformylation. *Catalysis Letters*, 1994, **29**: 387—395

[2] 袁友珠, 杨意泉, 林国栋, 张鸿斌, 蔡启瑞. 负载型水溶性铑膦配合物催化剂上气、液态烯烃氢甲酰化. 见: 殷元骥主编, 羰基合成化学, 第4章. 北京: 化学工业出版社, 1996. 64—91

[3] 袁友珠, 张宇, 陈忠, 张鸿斌, 蔡启瑞. 负载型水溶性铑膦配合物催化剂的结构与性能. 物理化学学报, 1998, **14** (11): 1013—1019

[4] Zhang Yu, Zhang Hongbin, Lin Guodong, Chen Ping, Yuan Youzhu, Tsai K R. Preparation, characterization and catalytic hydroformylation properties of carbon nanotubes-supported rh-phosphine catalyst. *Appl. Catal.*, 1999, **187**: 213—224

[5] Zhang H B, Zhang Y, Lin G D, Yuan Y Z, Tsai K R. Carbon nanotubes-supported Rh-Phosphine complex catalysts for propene hydroformylation. *Studies Surf. Sci. Catalysis*, 2000, **130**: 3885—3890

# 低能离子注入生物小分子合成反应——原始地球条件下 生命分子化学进化的新模式

余增亮 黄卫东 崔海瑞 邵春林 王相勤

(中国科学院等离子体物理研究所 230031)

主 题 词 低能离子 合成反应 生命分子 化学进化  
项目批准号 29772033

## 成果简介

用离子注入模拟生命小分子的前生物合成反应是本实验室在研究离子注入生物效应方面的一个新生长点, 国内外尚未见报道。研究表明: 以  $\text{Ar}^+$  离子注入核酸碱基 (A、T、

C、U 等), 导致碱基分子发生结构重排, 并生成新的化学基团, 如 $\text{-NH}_2$  等, 这对原始地球条件下核酸碱基的形成与进化可能具有重要意义。以  $\text{N}^+$  注入不含氮的有机分子, 如羧酸盐等, 可形成含氮基团, 如氨基、氰基等, 同时, 注入后样品的水溶液中发现有氨基酸分子, 这一结果不仅有力证实了活性离子注入样品时的质量沉积效应, 还对原始地球条件下氨基酸的固态合成提供了有益的启示。利用新设计的装置将  $\text{N}^+$  注入水中可形成  $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}_3^-$ , 这对原始大气中的氮由游离态向化合态转变具有重要意义。以低能  $\text{N}^+$  离子注入羧酸盐的水溶液, 可合成多种氨基酸, 这种反应可能是原始海洋中氨基酸合成的重要模式。低能  $\text{N}^+$  注入核苷酸组分的水溶液, 可诱发其间的缩聚反应, 合成核苷酸。低能  $\text{N}^+$  注入乙醇、丙酮的重水溶液, 发现有氘代( $\text{-D}$ )、氨基( $\text{-ND}_2$ )及羟基( $\text{-OD}$ )取代产物生成, 初步确定了低能离子注入水溶液中的反应是由于注入离子导致水分子分解产生的活性自由基, 如  $\text{H}\bullet$ 、 $\bullet\text{OH}$  等引发的反应。

总之, 低能离子注入小分子及其水溶液时, 可通过质量沉积、能量沉积、靶原子重排等产生活性自由基, 诱发合成反应, 这种反应可以发生在海洋中, 也可以发生在空气中或陆地上。原始地球条件下, 由于太阳风、闪电、地球内部核辐射等作用频繁, 低能离子是普遍存在的, 它们对原始地球上生命小分子的形成可能具有重要意义。这一观点在 1998 年日本召开的生命起源国际会议上被列为“邀请报告”, 得到外国科学家的高度评价, 德国科学家在评论时认为: 中国科学家“用一个简单的模型演示了生命化学起源的复杂过程”。

## 主要论著

[1] Yu Zengliang. Ion beam application in genetic modification. *IEE Trans. Plasma Sci.*, 2000, **28** (1): 128—132

[2] Huang Weidong *et al.* Reaction of solid glycine induced by keV ion irradiation. *Chem. Phys.*, 1998, **237**: 223—231

[3] Shao Chunlin *et al.* Formation of single- and double-strand breaks of pBR322 plasmid irradiated in the presence of scavengers. *Radiat. Environ. Biophys.*, 1999, **38**: 105—109

[4] Shao Chunlin *et al.*  $\text{N}^+$  ions irradiation-induced mass deposition in sodium carboxylic molecules. *Radiat. Phys. Chem.*, 1998, **151** (2): 117—120

[5] Wang Xiangqin *et al.* Mass and energy deposition effects of implanted ions on solid sodium formate. *Radiat. Phys. Chem.* 2000, **59**: 67—70



# 金属促进的基于 C=O 双键切断的合成化学 新反应、新方法

席振峰

(北京大学化学学院 100871)

主 题 词 金属有机化合物 羰基化合物 碳-氧双键切断  
项目批准号 29702001

## 成果简介

将羰基化合物 C=O 双键选择性切断并实现有用的合成化学新反应、新方法是新一代物质转化的途径之一。在本研究工作中, 首先利用有机锆与有机铝的金属交换, 实现了羰基化合物 C=O 双键切断的一种新反应, 并与两分子炔烃以[2+2+1]方式环化高效高选择性地生成了具有重要应用价值的多取代环戊二烯衍生物。

经过深入研究以上新反应的反应机理, 发现了一种新型有机锂试剂-1, 4-二锂-1, 3-丁二烯衍生物。利用该双锂试剂与底物的协同作用, 发现了有机锂与羰基化合物的一种新反应类型。在该反应中, 羰基化合物 C=O 双键被切断, 生成了两个 C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>2</sup>) 键; 该试剂与二氧化碳反应, 通过切断二氧化碳的一个 C=O 双键, 高效地生成了多取代环戊二烯酮。自从有机锂化合物作为有机合成试剂被广泛应用以来, 通过与一氧化碳反应合成羰基化合物一直被认为是最直接的合成方法。但是, 由于酰基锂化合物反应性非常高, 所以一直没有成功。本研究利用以上双锂试剂的协同效应, 与一氧化碳反应首次成功地实现了高立体选择性和高区域选择性合成 3-环戊烯酮衍生物。

## 主要论著

[1] Xi Zhenfeng, Li Pixu. Deoxygenative cycloaddition of aldehydes with alkynes mediated by AlCl<sub>3</sub> and zirconium, Formation of Cyclopentadiene Derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, **39**: 2950—2952

[2] Xi Zhenfeng, Song Qiuling, Chen Jinglong, Guan Hairong, Li Pixu. Dialkenylation of carbonyl groups by alkenyllithium compounds: Formation of cyclopentadiene derivatives by the reaction of 1,4-Dilithio-1,3-dienes with ketones and aldehydes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, **40**: 1913—1916

[3] Xi Zhenfeng, Song Qiuling. Efficient synthesis of cyclopentadienones by the reaction of carbon dioxide with 1,4-Dilithio-1,3-dienes. *J. Org. Chem.*, 2000, **65**: 9157—9159

[4] Song Qiuling, Chen Jinglong, Jin Xianglin, Xi Zhenfeng. Highly Regio- and Stereo-selective 1,1-Cycloaddition of Carbon Monoxide with 1,4-Dilithio-1,3-dienes. Novel Synthetic Methods for 3-Cyclopenten-1-one Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**: 10419—10420