

·科学论坛·

从 σ_{JJ} 参数谈起

——记 2002 年度国家自然科学基金一等奖的诞生

杜灿屏 陈拥军

(国家自然科学基金委员会化学科学部,北京 100085)

[摘要] 本文介绍了荣获 2002 年度国家自然科学基金一等奖项目的主要学术成就,同时对基础科学研究的管理工作做了简要的评述。

[关键词] 物理有机化学,自由基化学, σ_{JJ} 参数

σ_{JJ} 是目前物理有机化学研究领域反映自由基化学中取代基自旋离域能力的参数。这个以中国科学院上海有机化学研究所蒋锡夔院士和他的主要合作者计国桢姓氏的第一个字母(JJ)命名的参数是当今国际上取代基个数最多,种类最广,并经多种方法验证准确可靠的参数。这一被国际同行认为是物理有机化学研究领域里程碑式的工作终于有了开花结果的时刻。1997 年之后连续四届国家自然科学基金一等奖空缺的历史在 2002 年 2 月 28 日翻开了新的一页。由中国科学院上海有机化学研究所蒋锡夔院士和他领导的研究小组荣获了唯一的国家自然科学基金一等奖。他们所提出的“分子自由基离域理论”和“有机分子的簇集和自卷现象及其定量分析”,被称作我国近代物理有机化学的经典之作。蒋锡夔院士等近 20 年的研究所获得的突破,说明了基础研究是一个多么漫长的、艰苦的、寂寞的过程,同时也引起人们对基础研究的多方面思考。

1 创新始于探索

物理有机化学是现代有机化学的主要理论基础。它是建立在现代物理学和物理化学的基础上,用物理化学定量的数学的方法来研究有机化学,是一门指导有机化学和其他学科发展的学科。它研究有机化合物的结构和性能、有机化学反应如何发生和为什么发生,从中找出规律,指导设计、合成新的物种,预见和发现新的有机化学现象。它主要涉及结构、介质和化学特性、物理特性之间的关系。早在

20 世纪 80 年代初蒋锡夔先生和他的同事就开展了物理有机化学前沿领域两个重要方面——有机分子簇集和自由基化学的研究,他们选用了有机分子簇集和自卷现象作为研究疏水亲脂相互作用的简单和基本模型,在发展了临界簇集浓度(CAgC)和临界共簇集浓度(CoCAgC)定量测定的基础上,用水解动力学和荧光探针等方法对影响有机分子簇集、共簇集、自卷曲等的分子结构因素、溶剂效应、盐效应和温度等进行了详细和系统的研究,取得了一系列创新成果。特别是他们提出了静电稳定化簇集体,解簇集和溶剂促簇能力等一系列重要的创新概念,这些概念对理解分子间的弱相互作用具有重要的理论意义,同时还对有机合成反应的设计和有机分子在生命体内的作用等有重要的指导作用。如他们首次提出只有带有相反电荷的长链碳氢分子可以在疏水亲脂相互作用和静电作用下形成静电稳定化簇集体(ESAg)(ESAg 是此类由带有相反电荷的表面活性剂组成的 + / - 混合胶束的前体或预胶束),并测定了不同阶段的簇集数。这是对疏水亲脂相互作用理论和胶束化学的重要发展。

他们利用分子自卷的概念,首次成功地合成了 17 元大环,并发现由分子自卷引起的“大环邻基参与”催化加速羧酸酯水解反应速度和共簇集接近效应促进分子内激基缔合物形成的过程。更为有意义的是通过分子自卷引起的胆固醇脂类化合物的“链可卷效应”研究,首次提出引起动脉粥样硬化疾病的罪魁祸首胆固醇脂和甘油三脂类化合物的共簇集倾

本文于 2003 年 5 月 22 日收到。

向性直接和它们在动脉粥样硬化斑块中的组成有关。这是首次用物理有机化学的概念,在分子水平上来解释生命过程中的现象。

解簇集概念的提出和应用是疏水亲脂相互作用理论的又一重要发展。他们提出一定结构的有机分子可以分散或破坏已经形成的有机分子簇集体,这一解簇集现象可以通过它们对簇集体探针的动力学行为和荧光光谱行为的影响来进行研究。根据他们提出的解簇集的机制,研究了各种不同结构的化合物的解簇集效率,找到了一系列有效的解簇剂。这对治疗动脉粥样硬化疾病药物的分子设计具有重要的理论启示意义。

有机化合物结构性能关系的研究是物理有机化学的核心内容之一。但在自由基化学结构性能关系研究中,长期以来存在两个未解决的重要问题,即一是没有一套与取代基极性无关,真正反映取代基自旋离域能力的参数 σ' 。二是如果取代基自旋离域效应存在,那为什么很多自由基反应不需要自旋离域参数 σ' ,只要极性参数 σ 就可以得到很好相关? 蒋锡夔通过取代三氟苯乙烯体系的研究,并在取代三氟苯乙烯¹⁹F核磁共振参数的基础上,建立了相对独立的反映取代基极性效应影响的参数 σ_{mb} 和真正反映取代基自旋离域能力的参数 σ_{JJ} 。 σ_{JJ} 是当今国际上取代基数最多,种类最广并经多种方法验证,准确可靠的 σ 类参数。在此基础上,他们提出了在自由基化学的相关分析中,用双参数相关方程的系数的比值(ρ^+/ρ_{JJ})作为取代基极性效应和自旋离域效应贡献大小相对权重的判别尺度,将自由基反应分为 4 种类型,成功解决了长期困扰自由基化学界的一个问题,即如何评估取代基自旋离域和极性两种效应对自由基反应的影响。这一工作被国际同行认为是一里程碑性的工作,多次被内外文章引用。

2 突破源于创新

蒋锡夔院士和他的主要合作者对有机分子簇集和自卷进行了创新、系统的研究,明确了概念,提出了衡量分子簇集、共簇集和解簇集倾向性的定量标准。特别是有机分子在疏水亲脂作用下的簇集、解簇集和他们生物功能的关系用物理有机的方法和概念来研究,在国际上是首创。

自由基化学研究中,他们首创了取代基极性参数 σ_{mb} 和反映取代基自旋离域能力的参数 σ_{JJ} ,尽管国际上也有一些取代基自旋离域参数 σ' ,但它们不能真正拆分取代基的极性效应和自旋离域效应,或

是反应中取代基不够多,反应不干净或其他原因,因而应用中受到局限。而他们的 σ_{JJ} 不仅是严格地通过了多方验证,而且已成功应用于多个自由基反应和波谱参数的相关分析中,这在国际上是有的。特别是他们提出了用 ρ^+/ρ' 的比值作为衡量取代基极性和自旋离域效应贡献相对权重的判别标准,将自由基反应和波谱参数的相关分析分为 4 类,是国际自由基化学界的一大突破。以上工作被国际同行认为是一里程碑式的工作,多次被国内外文章引用。

上述两个课题的研究在国内外同行中受到很大重视,蒋锡夔院士两次应邀在国际著名综述刊物 *Acc. Chem. Res.* 上分别就此两个课题发表专论文章,并被邀请在 1993 年第 34 届 IUPAC 大会上做大会报告。此两个课题的研究在国内外物理有机化学这一领域中处于国际领先地位。

该项目至 2001 年底共发表文章 120 篇,相当部分文章发表于国际著名刊物如: *Acc. Chem. Res.*; *J. Am. Chem. Soc.*; *J. Org. Chem.*; *Tetrahedron*; *J. Phys. Org. Chem.* 等上面,被国内外期刊引用 802 次。

蒋锡夔院士被邀请在国际会议和国外大学、研究机构做此方面的报告共 105 次,计国桢研究员被邀请在国际会议和国外大学、研究机构作此方面的报告共 25 次,上述报告均受到好评。在此基础上他们还争取到 2004 年在上海举办 17 届 IUPAC 物理有机化学大会的资格,这也是国际同行对他们出色工作承认的标志。

3 创新贵在坚持

据统计,以往获得国家自然科学奖一等奖的项目,出成果的平均周期为 14 年,而蒋锡夔院士近 20 年的研究才摘取一等奖,可见基础研究是一个多么漫长的、艰苦的、寂寞的过程。如果没有执着的追求,坚忍不拔的精神,一等奖的取得是难以想象的。

1982 年国家自然科学基金实施以来,蒋锡夔领导的研究小组一直得到国家自然科学基金的资助。见表 1:

由表 1 可以看出,在过去的 20 多年里,蒋锡夔院士得到了国家自然科学基金面上、重点和重大项目的长期资助,是科学基金的持续稳定支持才使他们在宽松的环境下潜心做基础研究。蒋锡夔先生在谈及获奖体会时说:“我一生都在努力追求实现我的梦,我的理想。在选题时,我自作主张,没有受任何联系生产或经济效益的束缚”。他认为:好奇是从事

基础科学研究的动力所在。如果强调基础研究必须和应用或经济效益联系起来,是非常短见的。从这一点上来讲,蒋锡夔先生总是强调国家自然科学基金对他的课题组多年来持续的支持。

表1 蒋锡夔领导的课题组受国家自然科学基金资助项目表

批准号	项目名称	项目类别	申请者
28272016	螺旋包括对直链受体分子内邻近参与效应的抑制作用	面上	蒋锡夔
28272017	新的单电子转移反应的研究	面上	蒋锡夔
28572044	自由基化学中的二个基本问题	面上	计国桢
28672251	有机分子结构因素对簇集——绕曲现象的影响	面上	蒋锡夔
28772109	新型自由基反应和结构——性能关系的研究	面上	蒋锡夔
29070069	物理有机前沿课题——自由基化学,新型反应及生命化学	面上	蒋锡夔
29392201	有机分子簇和反卷现象研究	重大	蒋锡夔
29392202	自由基的结构-活性关系和取代基自旋离域参数的建立	重大	计国桢
29472075	自由基的波谱学研究	面上	蒋锡夔
29672046	有机分子解簇集的研究	面上	计国桢
29832044	拟生物体系的物理有机和自由基化学研究	重点	蒋锡夔
29972052	疏水亲脂作用促进的构象变化及识别作用	面上	蒋锡夔
20172069	有机分子二聚体非共价键协同作用研究	面上	蒋锡夔
20272078	小分子肽类化合物簇集和解簇集行为的研究	面上	计国桢

中国有句老话:“欲速则不达”。科学研究的进程有其自身的发展规律,学术的发展有一个渐进积累的过程。学术管理部门的急于求成只能导致科研人员的急功近利。不确当的规划、指标和计划换不来高水平的研究成果。科学发展史表明:科技成果是人才和周围环境相互作用的产物。一个具有较高的学术起点,丰富的研究积累,自由的学术气氛,和

谐向上的研究集体和较充足的研究基金的研究环境是产生尖子人才和一流科研成果的重要前提。因此,如何看待基础研究工作、如何改进科研项目的立项和资助方式、如何完善科研项目的评价和监督体系等是科研管理部门和科研管理人员需要认真思考的问题。

THE INSIDE STORY OF σ_{JJ}

——Introduction of the First Prize of National Natural Science of 2002

Du Canping Chen Yongjun

(Department of Chemical Science, NSFC, Beijing, 100085)

Abstract This article summarizes the major achievements of the First Prize of National Natural Science of 2002, and some comments related to basic research have also been made.

Key words physical organic chemistry, radical chemistry, σ_{JJ}