

α -氨基酸还原制备 β -氨基醇研究进展

李鑫磊, 许孝良*, 李小年

(浙江工业大学工业催化研究所, 浙江 杭州 310004)

摘要:介绍了由 α -氨基酸还原制备 β -氨基醇的最新研究进展, 归纳了各方法的优缺点。其中, 氨基酸直接催化加氢的方法隶属“绿色化学”范畴, 该法有效地避免了有机溶剂和昂贵、危险的还原试剂的使用, 水 is 唯一的副产物, 具有高效的原子经济, 成为近期研究的热点。重点对 α -氨基酸催化加氢制备 β -氨基醇反应过程中的各类加氢催化剂及反应条件进行了概述, 并对该领域的研究前景进行了展望。

关键词: β -氨基醇; α -氨基酸; 催化加氢

中图分类号: TQ463

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)04-0028-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.04.007

Progress of the preparation of β -amino alcohols by reduction of α -amino acids

LI Xin-lei, XU Xiao-liang*, LI Xiao-nian

(Institute of Industrial Catalysis, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310004, China)

Abstract: β -amino alcohols, as one of the most important pharmaceutical intermediates and chiral auxiliaries, are widely used in the area of medicines, chemical engineering, materials and asymmetric organic synthesis. In this paper, the recent progress of the preparation of β -amino alcohols by reduction of α -amino acids is reviewed. The advantages and disadvantages of each method are summarized. Among them, catalytic hydrogenation of amino acids belongs to the category of “green chemistry”, which effectively avoids the usage of organic solvents and expensive and dangerous reduction reagents. Besides that, water is the only byproduct in the whole process of the reaction, making a high efficiency of the atom economy. In addition, several kinds of hydrogenation catalysts and the reaction conditions for the preparation of β -amino alcohols by catalytic hydrogenation of α -amino acids are mainly summarized. The prospect of the research in this field is proposed as well.

Key words: β -amino alcohols; α -amino acids; catalytic hydrogenation

氨基酸是一类同时含有氨基和羧基的有机化合物, 通常氨基酸分子中还可能含有羟基、巯基及硫原子等。氨基连在 α -碳上的为 α -氨基酸, 分子式为 $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, 其中 R 指的是烷基或芳基。通常情况下, 氨基酸的 α -碳原子为不对称碳原子, 因此存在立体异构现象。生物体内的各种蛋白质均是由 20 种基本氨基酸构成的, 其中除甘氨酸无手性外, 其他氨基酸均为 L - α -氨基酸。现阶段, 氨基酸的制备有发酵、酶合成、化学合成、生物提取等方法^[1]。利用微生物发酵生物质原料是最近研究的热点, 可以有效利用生物质这种巨大的可再生资源, 而氨基酸则是这一过程中产生的重要化合物, 因此研究氨基酸的有效利用和转化变得尤为重要。

氨基醇是一类同时具有氨基和醇羟基的化合物。 β -氨基醇分子式为 $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$, 光学活性的氨基醇可以通过还原 α -氨基酸或经化学拆分

外消旋体氨基醇获得。手性氨基醇因其 N 原子和 O 原子具有良好的配位能力, 通常用作药物中间体和手性配体^[2], 广泛应用于医药、化工、材料及不对称合成等^[3]领域。

通过 α -氨基酸还原制备 β -氨基醇具有重要的应用价值, 能够把自然界取之不尽用之不竭的生物质原料转化成应用广泛的工业原料, 从而减少化石燃料的使用, 具有重要的经济价值和现实意义^[3-5]。

关于手性氨基醇的制备, 国内外报道了多种工艺路线, 概括起来主要分为化学拆分法和立体选择性合成法。由于化学拆分法操作复杂、成本高, 因而国内外的研究多以立体选择性合成法为主。

为了便于总结, 本文中将立体选择性合成法进一步分为“一步法”和“两步法”。其中“一步法”是由氨基酸经还原剂或者催化加氢的方法直接得到氨基醇, 省去了中间羧基酯化的步骤, 使得反应过程简单, 利于工业生产; “两步法”是氨基酸先经酯化反

应得到氨基酸酯,再将其进行还原得到相应的氨基醇,因酯基中的碳原子较羧基碳原子的亲电性强^[6],故氨基酸酯的还原比羧基的还原难度小,因而“两步法”需要的条件较“一步法”更加温和。

1 “两步法”还原制备 β -氨基醇

1921年Karrer首次报道了在乙醇溶液中用Na还原氨基酸酯得到了氨基醇^[4]。此后,许多还原剂都被报道用于还原氨基酸酯及氨基酸酯盐酸盐,如 $\text{NaBH}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaBH}_4 - \text{I}_2$ 、 LiAlH_4 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{S} \cdot \text{BH}_3 - \text{BF}_3$ 、 $\text{LiAlH}_4 - (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 等^[7]。早期的研究大多以“两步法”为主,主要是这些还原剂能够在较低的温度下把氨基酸酯还原为相应的氨基醇,并且保持其立体结构不变。

20世纪50年代,脯氨酸的需求量逐渐增大。文献^[8]报道了以L-脯氨酸为原料,先经酯化反应,后用 NaBH_4 还原,得到L-脯氨酸醇(图1)。

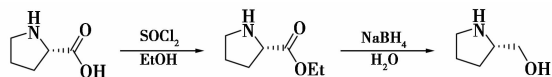


图1 L-脯氨酸先酯化后还原制备L-脯氨酸醇

对于L-苯丙氨酸的制备,早期的报道是L-苯丙氨酸先与甲醇发生酯化反应,再用 NaBH_4 还原L-苯丙氨酸甲酯。后来,Zhang等^[9]对还原体系进行了优化。先向L-苯丙氨酸与无水甲醇的溶液中缓慢滴入 SOCl_2 ,控制反应温度在 -10°C 以下,制得L-苯丙氨酸甲酯,再经 $\text{NaBH}_4 - \text{CaCl}_2$ 还原,其酯基被还原为端羟基,两步反应总收率为68.9%(图2)。

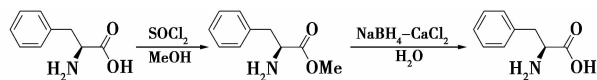


图2 $\text{NaBH}_4 - \text{CaCl}_2$ 还原L-苯丙氨酸甲酯

20世纪70年代,氟喹诺酮类药物兴起,使得其中间体L-氨基丙醇的需求量大大增加。当时对于L-丙氨酸的制备,通常利用L-丙氨酸与甲醇反应,在 SOCl_2 催化下酯化生成L-丙氨酸甲酯,再经强还原剂 LiAlH_4 还原得到L-丙氨酸醇(图3)。

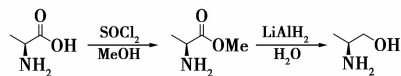


图3 L-丙氨酸先酯化后还原制备L-丙氨酸醇

Goncalves^[10]以L-2-氨基丁酸为原料,经甲酯化后,再在THF溶液中用 NaBH_4 还原L-2-氨基丁酸甲酯得到L-2-氨基丁醇,两步反应的总收率为82%,该反应用于制备抗结核药“乙胺丁醇片”的中间体。

以上各反应均是先经酯化反应后再由还原剂还原氨基酸酯得到相应的氨基醇,而氨基酸酯的还原还可由催化加氢的方法实现。20世纪40年代,Raney Ni被用于催化氨基酸酯加氢,得到的氨基醇的光学纯度几乎接近纯品。2001年,Clarke等^[11]利用负载量为10%的Nishimura催化剂,在室温和10 MPa的 H_2 压力条件下,催化氢化氨基酸酯得到了氨基醇,转化率和收率均在90%以上,产品未发生外消旋。

通常L- α -氨基酸在 100°C 以上才会发生外消旋化反应^[12],而在“两步法”路线中,反应温度较低,一般都接近甚至低于室温,因而产物的光学纯度一般都大于99%,这也是吸引早期研究者不断探索的原因。而随着研究的深入,两步法的缺点逐渐暴露,第一步酯化过程对温度要求苛刻,必须在较低的温度下将 SOCl_2 缓慢滴入,滴加速度和体系的温度都有严格的要求^[13],这无疑增加了操作的难度和副产物发生的几率;另外,两步反应操作复杂,且产物的分离困难,导致总体收率不高,反应过程中还会有

(上接第27页)

- [26] 黄凤球,纪雄辉,鲁艳红,等. 不同工业废弃物对稻田土壤中镉铅生物有效性及其形态的影响[J]. 农业环境科学学报,2007,26(4):1316-1321.
- [27] 刘昭兵,纪雄辉,田发祥,等. 碱性废弃物及添加锌肥对污染土壤镉生物有效性的影响及机制[J]. 环境科学,2011,32(4):1164-1170.
- [28] 鲁艳红,纪雄辉. 镉污染的土壤添加纸厂滤泥对水稻糙米镉含量的影响[J]. 湖南农业科学,2007,(3):92-94.
- [29] Huang G F, Wu Q T, Wong J W C, et al. Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust[J]. Biore-

source Technology,2006,97(15):1834-1842.

- [30] 唐明灯,李盟军,王艳红,等. 猪场废弃物对Cd超标土壤生菜生长及Cd含量的影响[J]. 农业环境科学学报,2016,35(3):558-564.
- [31] 张亚丽,沈其荣,姜洋. 有机肥料对镉污染土壤的改良效应[J]. 土壤学报,2001,38(2):212-218.
- [32] Cao X, Ma L, Gao B, et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine[J]. Environmental Science & Technology, 2009,43(9):3285-3291.
- [33] 周建斌,邓丛静,陈金林,等. 棉秆炭对镉污染土壤的修复效果[J]. 生态环境,2008,17(5):1857-1860. ■

SO₂ 和 HCl 等酸性气体产生, 制约了其工业化的进程。故后期的研究更多集中在“一步法”上。

2 “一步法”还原制备 β-氨基醇

2.1 α-氨基酸直接经还原剂还原

关于“一步法”的报道始于 20 世纪 90 年代, 该法利用氨基酸为原料直接还原得到相应的氨基醇, 还原试剂通常为金属复氢化物及硼氢化物, 如硼氢化钠、氢化铝锂、硼烷、乙硼烷等^[7]。这些化合物大都具有四氢负离子或者四氢硼离子, 具有较强的亲核性, 可以进攻不饱和键上的碳正离子, 发生氢负离子的转移。其还原机理如图 4 所示。

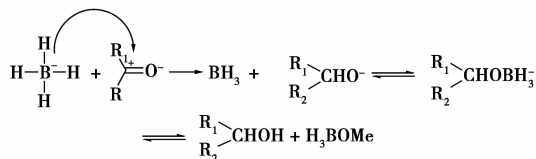


图 4 BH₄⁻ 还原机理

Dickman 等^[14] 以缬氨酸为原料, LiAlH₄ 为还原剂, 得到缬氨醇, 反应的收率为 73% ~ 75%, 并且给出了 LiAlH₄ 还原氨基酸或氨基酸酯的机理 (图 5)。

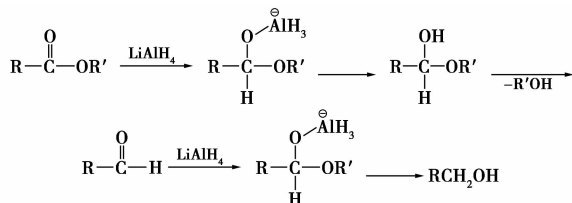


图 5 LiAlH₄ 还原机理

张春华等^[15] 以 THF 为溶剂, 用 NaBH₄-TiCl₄ 还原了几种常见的 L-氨基酸, 收率在 75% ~ 89%。其中 R 基团可以为 CH₂CH(CH₃)₂、CH(CH₃)CH₂CH₃、CH(CH₃)₂、CH₂Ph、CH₃ 等 (图 6)。

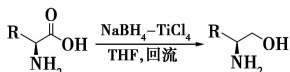


图 6 NaBH₄-TiCl₄ 还原氨基酸

Kitir 等^[16] 采用 NaBH₄-I₂ 体系, 将 L-苯丙氨酸直接还原为 L-苯丙氨醇, 反应收率为 99% (图 7)。

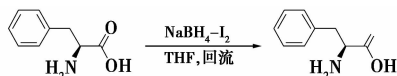


图 7 NaBH₄-I₂ 还原丙氨酸

McGhee 等^[17] 在 THF 溶液中用 LiAlH₄ 还原 L-丙氨酸得到 L-丙氨醇, 反应收率为 89% (图 8)。

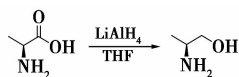


图 8 LiAlH₄ 还原 L-丙氨酸

用硼氢化钠、氢化铝锂、硼烷等还原剂“一步法”还原制备氨基醇的操作较为简单, 产物的收率也相对较高, 但是处理过程复杂, 需要用到大量的有机溶剂, 且还原水溶性的氨基酸较为困难; 另外, 金属氢化物的价格较贵, 一般毒性较大、易燃、操作危险, 不易分离和重复使用, 这无疑增加了其制备的成本, 不适合大规模生产。随着“绿色化学”和“原子经济性”概念的提出, 氨基酸的直接催化加氢吸引了科研工作者的目光, 催化加氢具有高效的原子利用率, 水是反应过程中唯一的副产物; 而且该路线有效地避免了有机溶剂和昂贵、有毒的还原试剂的使用, 降低了反应成本, 成为近期研究的热点。

2.2 α-氨基酸催化加氢

α-氨基酸催化加氢, 即以 α-氨基酸为原料, 利用 Ru、Rh、Re 等贵金属催化剂或其二元复合金属催化剂等, 在一定温度和氢气压力下, 合成 β-氨基醇 (图 9)。

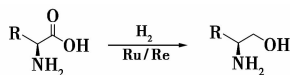


图 9 α-氨基酸催化加氢

该路线需要克服 2 方面的问题: ①羧酸的加氢难度相对酯基、醛、酮等更大, 需要的温度或压力较高; ②反应需要在酸性条件下进行, 在中性及碱性条件下不反应; 而产物氨基醇是一种碱性化合物, 它的生成导致反应体系的 pH 增大, 进而阻止反应的进行。因此, 对于该路线的研究大多集中在加氢催化剂和催化工艺路线上。

2.2.1 加氢催化剂

对于碳氧双键的加氢, 常见的催化剂有 Ni 基催化剂, Ru、Rh、Pd、Pt、Ir 等负载型贵金属催化剂, 及 Mo、Sn 等非贵金属修饰的负载型贵金属催化剂^[18-19]。在众多的催化剂中, 负载型的 Ru 催化剂已应用到各种羧酸加氢的反应中, 如烷基羧酸、乳酸、氨基酸等。通常情况下负载型 Ru 催化剂是几种贵金属催化剂中应用最为广泛的, 主要原因是 Ru 对碳氧双键的加氢具有较高的活性, 而且 Ru 的价格相对低廉。

Jere^[4] 用质量分数 5% Ru/C 催化 L-丙氨酸加

氢反应,得到 *L*-丙氨酸的收率超过 90%,选择性大于 97%,对应异构体过剩率大于 99%。

Jere 等^[12]自制质量分数 5% Ru/C 催化剂,在催化 *L*-丙氨酸加氢反应中,收率和选择性均超过 90%,并指出其反应历程如下(图 10)。

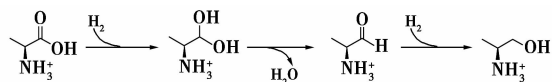


图 10 *L*-丙氨酸加氢反应历程

单金属的 Ru 催化剂在较高的温度($\geq 100^\circ\text{C}$)下才具有高的活性^[20-21],而温度过高会导致氨基醇发生消旋化反应,进而导致产物的选择性降低。为了降低反应温度,二元复金属材料及非贵金属修饰的钌催化剂的报道屡见报端。

Mägerlein 等^[20]在 Ru/C 的基础上再浸渍金属 Re,得到 Ru-Re/C 双金属催化剂,当 $m(\text{Ru}):m(\text{Re})=1:1$ 时,催化剂的活性最高。催化 *L*-脯氨酸加氢 13 h 后反应转化完全,光学纯度为 99.5%。

Tamura 等^[3]评价了 M/C ($M = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Pt}$) 催化剂的加氢活性,其中 Ru/C 的活性最高;又比较了 $M-M'O_x/C$ ($M = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Pt}; M'O_x = \text{MoO}_x, \text{WO}_x, \text{ReO}_x$) 和 $M-M'O_x/\text{SiO}_2$ ($M = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Pt}; M'O_x = \text{MoO}_x, \text{WO}_x, \text{ReO}_x$) 催化剂的性能,其中活性和选择性最高的为 $\text{Rh}-\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$,作者认为是 Rh 和 MoO_x 之间的协同作用促进了该催化剂活性、选择性和对应异构体过剩率的提高。当 $m(\text{Mo}):m(\text{Rh})=1:8$ 时, $\text{Rh}-\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的性能达到最优值,并使用该催化剂对几种氨基酸进行加氢反应,得到的收率为 90%~94%,而且产物的光学纯度几乎不发生变化。

2.2.2 加氢工艺的研究

(1) 酸类型及添加量的影响

氨基酸分子中同时含有氨基和羧基,其在溶液中的存在形式取决于溶液的 pH(图 11)。以阴离子形式呈现的羧酸盐(状态 3),因其羧基碳原子的亲电性较弱而不利于加氢^[21];另外,氨基酸加氢后的产物氨基醇是一种碱性化合物,它的生成增加了溶液的 pH,导致平衡向不利于羧基加氢的方向移动。因此,反应体系中必须加入一定量的酸降低溶液的 pH,以保持羧基的质子化形态。

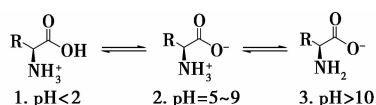


图 11 氨基酸在水溶液中的存在形式

Tamura 等^[3,21]比较了无机酸($\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$)与固体酸($\text{ZSM}-5, \text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}-\text{ZSM}-5, \text{H}-\text{Mordenite}, \text{H}-\text{Beta}, \text{H}-\text{USY}$)对反应的影响,结果显示固体酸的加入与不加酸的情况一致,即固体酸对该反应无影响;而 H_3PO_4 的效果稍逊于 H_2SO_4 ,原因可能是磷酸加入后溶解了少量的钌,形成了磷钌酸,导致催化剂的活性降低,故 H_2SO_4 被认为对氨基酸催化加氢反应最有利。

Pimparkar 等^[5]指出,加入磷酸的摩尔量比原料过量 10%~20%,这样才能保证氨基酸以 $-\text{COOH}$ 的形式(状态 1)存在,更利于羧基的还原。因为随着反应的进行,溶液的 pH 会不断升高,当磷酸的加入量不足或正好等于原料的加入量时,反应因溶液 pH 的升高而不能进行到底,从而导致部分丙氨酸不能全部转化;然而随着磷酸浓度的增大,溶液中的磷酸会占据催化剂上的活性位,导致催化剂的活性降低;另外,氢气在水中的溶解度随溶液酸性的增强而减小,进一步降低了原料的转化率。

然而酸的加入会带来一系列问题:①酸能够溶解活性组分,导致催化剂活性降低;②酸性体系会对反应釜造成腐蚀,溶解的 Fe^{2+} 对催化剂有一定毒化作用;③氨基醇中的碳氮键在酸性条件下更容易被氢解^[21],进而导致产物的选择性降低。故认为酸与原料的最优比为 $n(\text{H}_2\text{SO}_4):n(\text{原料})=1.1\sim 1.2:1$ 。

(2) 氢气压力的影响

气体在水中的溶解行为遵循亨利定律,因而氢气在水中的溶解度随压力的增加而增大,加氢反应的速率随之加快。然而 Jere^[4]在其文中指出,当压力高于 7 MPa 后,催化剂表面的氢气已经饱和,反应速率与溶液中的氢气浓度无关,即此时压力对该反应无影响。故 7 MPa 的氢气压力对于丙氨酸加氢已经足够。

(3) 反应温度的影响

根据阿伦尼乌斯方程,温度每升高 10°C ,化学反应速率增大 2~4 倍。因此,升温能够加快反应的进行;然而在较高的温度下氨基醇会发生消旋化反应,进而导致其光学纯度损失。Jere^[4]考察了反应温度对转化率的影响。当温度为 100°C 时,氨基醇的立体结构始终未发生改变;而在高于 100°C 的条件下,随着反应时间延长 *D*-丙氨酸逐渐增多。实验证明, 100°C 是不发生消旋反应最高温度。

(4) 催化剂载体的影响

催化剂载体的酸碱性直接影响氨基酸的存在形态。Tamura 等^[21]考察了活性炭、TiO₂、ZrO₂、CeO₂、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂ 等不同载体对催化剂活性的影响,其中以 SiO₂-Al₂O₃ 和 SiO₂ 为载体时催化剂的活性最高,即非碱性的载体对氨基酸加氢反应是有利的。此外,载体中的灰分也是影响催化剂活性的重要因素。因为灰分等非炭成分的电负性较高,容易吸引活性组分的电子,抑制其电子授受作用,从而导致催化剂的活性下降。因此,载体中的非炭成分越少,催化剂的活性越高。

3 总结与展望

手性氨基醇,特别是 β -氨基醇巨大的实用价值和潜在的需求引发了科研工作者极大的关注。由 α -氨基酸还原制备 β -氨基醇,能够实现由生物质可再生资源向工业稀缺原料的转变,而催化加氢的方法使得这一转变高效、经济、可持续,兼备“绿色化学”和“原子经济”的理念,是未来手性氨基醇制备的发展方向。

参考文献

[1] Haldar D. Recent developments in the synthesis of amino acids and analogues for foldamers study [J]. *Current Organic Synthesis*, 2014, 11(5): 61-80.

[2] Yamanaka T, Kondoh A, Terada M. Kinetic resolution of racemic amino alcohols through intermolecular acetalization catalyzed by a chiral brønsted acid[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(3): 1048-1051.

[3] Tamura M, Tamura R, Takeda Y, *et al.* Catalytic hydrogenation of amino acids to amino alcohols with complete retention of configuration[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(50): 6656-6659.

[4] Jere F T. Catalytic hydrogenation of amino acids and polyhydroxyalkanoates[D]. East Lansing, MI: Michigan State University, 2003.

[5] Pimparkar K P, Miller D J, Jackson J E. Hydrogenation of amino acid mixtures to amino alcohols [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(20): 7648-7653.

[6] Dub P A, Ikariya T. Catalytic reductive transformations of carboxylic and carbonic acid derivatives using molecular hydrogen [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(8): 1718-1741.

[7] Gilmore K, Vukelić S, McQuade D T, *et al.* Continuous reductions and reductive aminations using solid NaBH₄ [J]. *Org Process Res Dev*, 2014, 18(12): 1771-1776.

[8] Erlanger B F, Sachs H, Brand E. The synthesis of peptides related to gramicidin S [J]. *Journal of the American Chemical Society*,

1954, 76(7): 1806-1810.

[9] Zhang Y M, Liu P, Zhang H L. Synthesis and crystal structure of chiral ferrocenylimine alcohol [J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2009, 39(10): 625-628.

[10] Goncalves Raoni S B, Silva Emerson T da, Souza Marcus N de, *et al.* An environmentally friendly, scalable and highly efficient synthesis of (S,S)-ethambutol, a first line drug against tuberculosis [J]. *Letters in Organic Chemistry*, 2015, 12(7): 478-481.

[11] Clarke M L, Diaz-Valenzuela M B, Slawin A M Z. Hydrogenation of aldehydes, esters, imines, and ketones catalyzed by a ruthenium complex of a chiral tridentate ligand [J]. *Organometallics*, 2007, 26(1): 16-19.

[12] Jere F T, Jackson J E, Miller D J. Kinetics of the aqueous-phase hydrogenation of L-alanine to L-alaninol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(13): 3297-3303.

[13] Pandeewar M, Khare H, Ramakumar S, *et al.* Crystallographic insight-guided nanoarchitectonics and conductivity modulation of an n-type organic semiconductor through peptide conjugation [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(39): 8315-8318.

[14] Dickman D A, Meyers A I, Smith G A, *et al.* Reduction of α -amino acids; L-valinol [1-butanol, 2-amino-3-methyl-, (S)-] [J]. *Organic Syntheses*, 1990, 7: 530.

[15] 张春华, 阳年发, 杨利文. 一种改进的制备手性氨基醇的方法 [J]. *有机化学*, 2004, 24(3): 343-345.

[16] Kitiir B, Baldry M, Ingmer H, *et al.* Total synthesis and structural validation of cyclodepsipeptides solonomide A and B [J]. *Tetrahedron*, 2014, 70(42): 7721-7732.

[17] McGhee A, Cochran B M, Stenmark T A, *et al.* Stereoselective synthesis of 2,5-disubstituted morpholines using a palladium-catalyzed hydroamination reaction [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(60): 6800-6802.

[18] Yang P, Xu H, Zhou J S. Nickel-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of olefins for the synthesis of α - and β -amino acids [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(45): 12210-12213.

[19] Pritchard J, Filonenko G A, van Putten R, *et al.* Heterogeneous and homogeneous catalysis for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives; History, advances and future directions [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(11): 3808-3833.

[20] Mägerlein W, Dreisbach C, Hugl H, *et al.* Homogeneous and heterogeneous ruthenium catalysts in the synthesis of fine chemicals [J]. *Catalysis Today*, 2007, 121(1): 140-150.

[21] Tamura M, Tamura R, Takeda Y, *et al.* Insight into the mechanism of hydrogenation of amino acids to amino alcohols catalyzed by a heterogeneous MoO_x-modified Rh catalyst [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(7): 3097-3107. ■