

大连化物所有机化学学科带头人

研究组	学科带头人	研究方向
201	周永贵 研究员	不对称催化与合成
202	万伯顺 研究员	催化杂环合成
203	余正坤 研究员	有机金属催化与合成
209	李兴伟 研究员	金属络合物与分子活化
02T2	胡向平 研究员	功能有机分子与材料
DNL 0601	徐 杰 研究员	有机催化
DNL 0603	王 峰 研究员	生物能源化学品
DNL 1209	高 爽 研究员	选择氧化

此外，李灿院士、杨启华研究员和赵宗保研究员课题组也开展了有机化学的研究工作。李灿院士的研究方向为乳液不对称催化和 DNA 催化；杨启华研究员课题组的研究方向为多相不对称催化；赵宗保研究员课题组的研究方向为有机合成导向的合成生物学。

大连化物所有机化学学科论文和专利

二零一四年度，中国科学院大连化学物理研究所有机化学学科共发表论文 78 篇，其中在 *J. Am. Chem. Soc* 杂志上发表论文 3 篇，*Angew. Chem. Int. Ed.* 杂志上发表论文 4 篇。共申请发明专利 105 件，授权发明专利 27 件。

来访、出访和获奖情况

二零一四年度，中国科学院大连化学物理研究所有机化学研究室共接待来访科学家 5 人次，这些科学家为：Prof. Masahiro Terada, 唐勇教授, Prof. Ernst R. F. Gesing, 江焕峰教授和张绪穆教授。出访和参加国际国内会议 19 人次。获奖 30 次，其中包括：朱付林、戚自松同学获得教育部国家奖学金；戚自松同学获得中国科学院院长优秀奖；戚自松、石松同学获得中国科学院大连化学物理研究所优秀研究生奖；郭冉柠、蔡先锋和吴静同学获得延长石油优秀博士生奖学金；蔡先锋同学获得中国科学院保洁优秀研究生奖学金；刘俊霞、蔡嘉莹和芦天亮同学获得辽宁省自然科学优秀成果奖；车鹏华同学获得大连市自然科学优秀学术论文奖；朱付林、戚自松、陈佳志、孙玉霞和张俊杰同学获得中国科学院大学“三好学生”荣誉称号；徐永明同学获得中国科学院大学“优秀学生干部”荣誉称号；王峰研究员入选大连市杰出青年科技人才，获得国家优秀青年科学基金；周永贵研究员入选科技部中青年科技创新领军人才；徐杰研究员入选大连市第六批优秀专家。

大连化物所有机化学研究人员

二零一四年度，中国科学院大连化学物理研究所有机化学学科共有固定研究人员 57 人，其中研究员 10 人，副研究员和高级实验师 20 人，助理研究员和研实员 27 人。临时研究人员 8 人。返聘研究人员 3 人。

研究员：周永贵、万伯顺、余正坤、李兴伟、胡向平、徐杰、高进、路芳、王峰、高爽。

副研究员和高级实验师：时磊、余长斌、李新成、王东平、黎红旺、廉应江、王国玺、谢芳、王亚辉、苗虹、李德财、孙志强、马红、陈晨、黄义争、杜中田、孙颖、于维强、赵公大、张恒耘。

助理研究员和研实员：陈木旺、孙蕾、王浩龙、吴凡、郑洋、黄永波、王春翔、信晓义、吴莘、王连弟、吴凯凯、王芬、陈松、胡信虎、聂鑫、王文波、马继平、郑玺、陈帅、王敏、王业红、张晓辰、李书双、吕迎、张毅、王连月、李国松。

临时研究人员：金薇、张凤秋、韩葵花、赵秋丽、张健、李利花、于淼、赵志全。

返聘研究人员：辛勤、高增、卢淑琴。

大连化物所有机化学专业研究生

二零一四年度，中国科学院大连化学物理研究所有机化学学科共有在学研究生 71 名，其中联合培养研究生 8 名。

研究生名单：蔡先锋、郭冉柠、黄文学、吴波、陈章培、姬悦、高翔、宋波、严忠、王杰、胡书博、冯广收、吴静、崇庆雷、潘斌、呼延成、李腾飞、于松杰、鹿晓东、闫浩、赵莹莹、易如霞、姜权彬、杨琴、杨小格、黄菲、王清福、郭腾龙、刘婷婷、柴会宁、柳竹青、王强、周旭凯、戚自松、孔令恒、李云云、朱付林、张德旸、邵龙、刘振婷、车鹏华、芦天亮、石松、张俊杰、贾秀全、陈佳志、马阳阳、孙玉霞、黄倩倩、卢锐、李晓芳、徐永明、夏飞、刘梦、罗阳、张超锋、张哲、陈海军、刘慧芳、侯婷婷、陈波、任兰会、尚森森。

联合培养研究生：周吉、张志鹏、李晴、唐国栋、胡文飞、王天龙、张志鑫、沙莎。

大连化物所有机化学专业毕业研究生

二零一四年度，中国科学院大连化学物理研究所有机化学学科共毕业研究生 11 名，全部为博士研究生。

毕业博士研究生：蔡先锋、郭冉柠、吴静、崇庆雷、潘斌、杨琴、蔡嘉莹、任秋鹤、杨艳良、刘俊霞、戴文。

大连化物所有机化学专业博士后

二零一四年度，中国科学院大连化学物理研究所有机化学学科共有博士后 3 名。

博士后：柳莲今博士（合作导师：周永贵研究员）、王贺博士（合作导师：李兴伟研究员）、杜文强博士（合作导师：徐杰研究员）。

大连化物所精细化工研究室研究人员

二零一四年度，中国科学院大连化学物理研究所精细化工研究室共有固定研究人员 28 人，其中研究员 5 人，副研究员和高级实验师 9 人，助理研究员和研实员 14 人。临时研究人员 1 人。

研究员：周永贵、万伯顺、余正坤、胡向平、李兴伟。

副研究员和高级实验师：时磊、余长斌、李新成、王东平、黎红旺、廉应江、王国玺、谢芳、王亚辉。

助理研究员和研实员：陈木旺、孙蕾、王浩龙、吴凡、郑洋、黄永波、王春翔、信晓义、吴莘、王连弟、吴凯凯、王芬、陈松、胡信虎。

临时研究人员：金薇

大连化物所精细化工研究室在学研究生

二零一四年度，中国科学院大连化学物理研究所精细化工研究室共有在学研究生 44 名，其中联合培养研究生 4 名。

研究生名单：蔡先锋、郭冉柠、黄文学、吴波、陈章培、姬悦、高翔、宋波、严忠、王杰、胡书博、冯广收、吴静、崇庆雷、潘斌、呼延成、李腾飞、于松杰、鹿晓东、闫浩、赵莹莹、易如霞、姜权彬、杨琴、杨小格、黄菲、王清福、郭腾龙、刘婷婷、柴会宁、柳竹青、王强、周旭凯、戚自松、孔令恒、李云云、朱付林、张德旸、邵龙、刘振婷。

联合培养研究生：周吉、张志鹏、唐国栋、李晴。

大连化物所精细化工研究室毕业研究生

二零一四年度，中国科学院大连化学物理研究所精细化工研究室共毕业博士研究生 6 名。

毕业博士研究生：蔡先锋、郭冉柠、吴静、崇庆雷、潘斌、杨琴。

大连化物所精细化工研究室博士后

二零一四年度，中国科学院大连化学物理研究所精细化工研究室共有博士后 2 名。

博士后：柳莲今（合作导师：周永贵研究员）、王贺（合作导师：李兴伟研究员）。

手性合成研究组年度工作总结

(二零一四年度)

课题组长: 周永贵 研究员; 课题副组长: 时磊 副研究员; 工作人员: 余长斌、陈木旺、孙蕾; 博士后: 柳莲今; 研究生: 蔡先锋、郭冉柠、黄文学、陈章培、吴波、高翔、宋波、姬悦、严忠、王杰、胡书博、冯广收。

关键词: 不对称氢化、钯催化剂、芳香杂环化合物。电子邮件: ygzhou@dicp.ac.cn; 电话: 0411-84379220。

工作摘要: 通过实验并结合理论计算, 提出钯催化吡啶氢化的可能反应机理, 对钯催化氢化反应的特点和关键性问题进行了论证和解释; 利用钯的手性双膦配合物和对甲苯磺酸为催化剂, 实现了对环状氨基醇重排反应生成活性中间体进行捕获的不对称氢化反应, 有效合成手性胺产物; 实现了“无金属”条件下的氟对硝基的形式取代反应, 成功将一系列 3-硝基喹啉转化为 3-氟喹啉; 成功发展了三种有效的催化氢化体系, 实现了硝基芳香化合物 3-硝基喹啉及芳香胺化合物喹啉-3-胺的不对称氢化。

课题组长简历: 周永贵, 男, 1970 年生于湖北钟祥。1993 年毕业于淮北煤炭师范学院, 获得学士学位; 1999 年毕业于中国科学院上海有机化学研究所, 获得博士学位; 1999 至 2002 年于美国宾州州立大学从事博士后研究。现任中国科学院大连化学物理研究所研究员, 博士生导师, 精细化工研究室主任, 手性合成研究组组长。

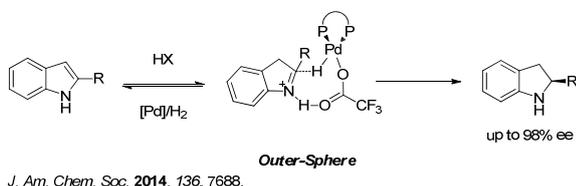
研究方向: 均相不对称氢化。



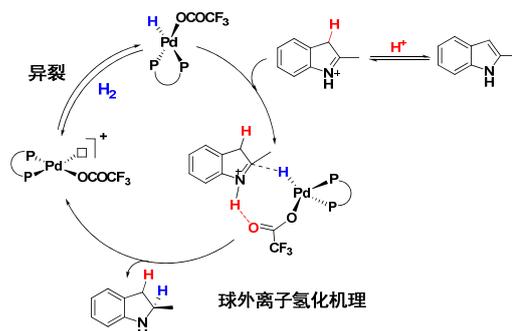
主要进展: 二零一四年度, 通过实验并结合理论计算的方法, 提出钯催化吡啶氢化的可能反应机理, 对钯催化氢化反应的特点和关键性的问题进行了论证和解释; 利用钯的手性双膦配合物和对甲苯磺酸为催化体系, 进行对甲苯磺酰基保护的环状氨基醇的重排和氢化反应, 生成环状手性胺; 实现了“无金属”条件下的氟对硝基的形式取代反应, 成功将一系列 3-硝基喹啉转化为 3-氟喹啉; 成功发展了三种有效的催化氢化体系, 实现了硝基芳香化合物 3-硝基喹啉及芳香胺化合物喹啉-3-胺的不对称氢化。

进展一、钯催化吡啶不对称氢化及机理研究

手性吡啶是药物和天然产物中的重要结构, 我们发展的钯催化吡啶不对称氢化反应途径, 实现了由简单吡啶出发, 高收率、高对映选择性的合成手性吡啶化合物, 最高取得 98% ee。

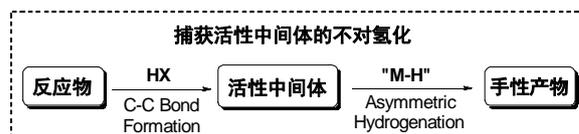


通过实验并结合理论计算, 提出钯催化吡啶氢化的可能反应机理, 对钯催化氢化反应的特点和关键性的问题进行了论证和解释: (1) 提出了 Pd-H 物种的产生途径并加以论证, 认为反应中氢气分子是通过三氟乙酸根配体参与的异裂方式产生了 Pd-H 物种; (2) 解释了钯催化剂对氧气和水相对惰性的原因, 对钯催化氢化过程中特殊的三氟乙醇溶剂效应做了论证; (3) 提出最佳反应途径, Pd-H 物种向质子化吡啶的氢转移过程是经过外球机理进行的, 并指出添加质子酸可以降低氢化反应的能垒, 具有典型的离子氢化特征。

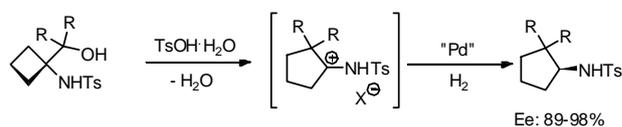


进展二、捕获活性中间体的不对称氢化

对单个双键和芳香化合物的不对称氢化已经取得重要进展, 如何进一步扩展不对称氢化的底物范围具有重要研究意义。近来, 我们在研究钯催化芳香杂环化合物的不对称氢化机理过程中, 发现手性钯催化剂对酸和水是稳定的。因此设想能否开展酸性条件下经由碳碳键生成的不稳定活性中间体的不对称氢化, 如果成功可以大大扩展不对称氢化的范围。



酸催化氮杂频哪醇重排反应的产物是亚胺或者烯胺中间体, 该中间体稳定性较差, 合成化学价值不高。如果采用一个对酸稳定的氢化催化剂对其进行不对称氢化, 就可以将不稳定的中间体转化成稳定的手性胺类化合物。

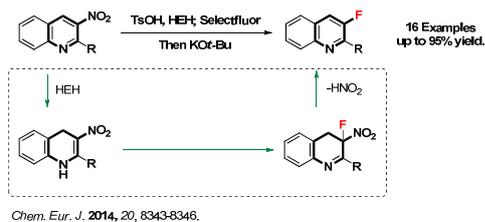


选择对甲苯磺酰基保护的环状氨基醇作为底物, 在催化量的对甲苯磺酸存在下, 环状氨基醇先发生氮杂频哪醇重排生成亚胺或者烯胺中间体, 亚胺和烯胺在酸存在下可以快速转化, 接着进行钯催化亚胺中间体的不对称氢化, 就可以高对映选择性得到手性的胺类化合物。通过优化反应条件, 发现钯的手性双膦配合物和对甲苯磺酸组成的催化体系可以高度对映选择性催化对甲苯磺酰基保护的环状氨基醇的重排和氢化反应, 生成手性环外胺, 最高对映选

择性可达 98%。上述策略为手性环外胺类化合物的合成提供了一条新的途径。

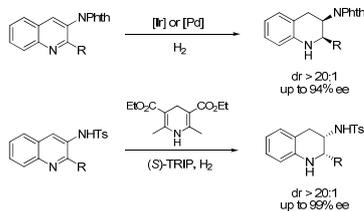
进展三、无金属参与的含氟芳香杂环化合物的合成

含氟化合物广泛应用于医药、农药、材料等领域，其合成研究具有重要的理论意义和工业应用价值。基于对芳香杂环化合物氢化反应机理的理解，设计了氢化/氟化/消除三步串联反应，实现了“无金属”条件下的氟对硝基的形式取代反应，成功将一系列 3-硝基喹啉转化为 3-氟喹啉。相比传统氟化方法，该方法不使用金属催化剂，条件温和，收率高。氢化反应与氟化反应的成功结合为含氟芳香杂环化合物的合成提供了新颖高效的思路。



进展四、杂环芳胺化合物不对称氢化

光学纯的环外胺化合物，既是重要的有机合成中间体，又可以做为手性催化剂和手性配体用于催化不对称反应，同时，环外胺结构还广泛存在于各类具有生物活性的分子中。芳胺的直接不对称氢化是合成手性环外胺最便捷的途径之一，但是由于存在破坏芳香性和氢化产物对催化剂的毒化作用，该反应很难达成，之前一直未见文献报道。我们研究组成功发展了三种有效的催化氢化体系，实现了硝基芳香化合物 3-硝基喹啉及芳香胺化合物喹啉-3-胺的不对称氢化，成功克服了这一难题。



我们采用手性磷酸为催化剂，Hantzsch 酯为氢源，实现了 2-位为芳基取代的喹啉-3-胺底物的高对映选择性的不对称转移氢化，以最高 99% ee 得到一系列的手性环外胺化合物；采用 [Ir(COD)Cl]₂/DiFluorPhos/I₂ 催化体系，实现了喹啉-3-胺的不对称氢化，以最高 99% 的收率和 94% ee 得到一系列的手性环外胺化合物；采用 Pd(OCOCF₃)₂ 作为金属前体，轴手性双膦配体为配体，三氟醋酸作为添加剂，也实现了喹啉-3-胺的不对称氢化，以最高 97% 的收率和 90% ee 得到相应的手性环外胺化合物。

年度发表论著：

- (1) Yu, C.-B.; Huang, W.-X.; Shi, L.; Chen, M.-W.; Wu, B.; Zhou, Y.-G.* Asymmetric Hydrogenation via Capture of Active Intermediates Generated from Aza-Pinacol Rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15837-15840.
- (2) Wu, B.; Gao, X.; Chen, M.-W.; Zhou, Y.-G.* A Concise Synthesis of 2-(2-Hydroxy-phenyl)acetonitriles via the *o*-Quinone Methides Generated from 2-(1-Tosylalkyl)phenols. *Chin. J. Chem.* **2014**, *32*, 981-984.
- (3) Chen, M.-W.; Cai, X.-F.; Chen, Z.-P.; Shi, L.; Zhou, Y.-G.* Facile Construction of Three Contiguous Stereogenic Centers via Dynamic Kinetic Resolution in Asymmetric Transfer

Hydrogenation of Quinolines. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12526-12529.

- (4) Shi, L.*; Ji, Y.; Huang, W.-X.; Zhou, Y.-G.* Application of Chiral Anion Metathesis Strategy in Asymmetric Transfer Hydrogenation of Isoquinolines. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 820-824.
- (5) Cai, X.-F.; Huang, W.-X.; Chen, Z.-P.; Zhou, Y.-G.* Palladium Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of 3-Phthalimido Substituted Quinolines. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9588-9590.
- (6) Guo, R.-N.; Chen, Z.-P.; Cai, X.-F.; Zhou, Y.-G.* Asymmetric Transfer Hydrogenation of 3-(Trifluoromethyl)quinolines. *Synthesis* **2014**, *46*, 2751-2756.
- (7) Huang, W.-X.; Yu, C.-B.; Shi, L.; Zhou, Y.-G.* Iridium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Pyrrolo[1,2-*a*]pyrazinium Salts. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3324-3327.
- (8) Duan, Y.; Li, L.; Chen, M.-W.; Yu, C.-B.; Fan, H.-J.*; Zhou, Y.-G.* Homogenous Pd-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Unprotected Indoles: Scope and Mechanistic Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7688-7700.
- (9) Luo, J.; Wu, B.; Chen, M.-W.; Jiang, G.-F.*; Zhou, Y.-G.* The Concise Synthesis of Spiro-Cyclopropane Compounds via the Dearomatization of Indole Derivatives. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2578-2581.
- (10) Guo, R.-N.; Cai, X.-F.; Shi, L.*; Chen, Z.-P.; Zhou, Y.-G.* Synthesis of Fluorinated Heteroaromatics via Formal Substitution of Nitro Group by Fluorine under Transition Metal-Free Condition. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8343-8346.
- (11) Cai, X.-F.; Guo, R.-N.; Feng, G.-S.; Wu, B.; Zhou, Y.-G.* Chiral Phosphoric Acid-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Quinolin-3-amines. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2680-2683.
- (12) Cai, X.-F.; Guo, R.-N.; Chen, M.-W.; Shi, L.; Zhou, Y.-G.* Synthesis of Chiral Exocyclic Amines via Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Quinolin-3-amines. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7245-7248.
- (13) Ye, Z.-S.; Shi, L.*; Zhou, Y.-G. Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Carbocyclic Rings and Thiophenes. *Synlett* **2014**, *25*, 0928-0931.
- (14) Chen, Z.-P.; Chen, M.-W.; Guo, R.-N.; Zhou, Y.-G.* 4,5-Dihydro-pyrrolo[1,2-*a*]quinoxalines: A Tunable and Regenerable Biomimetic Hydrogen Source. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1406-1409.
- (15) Wu, B.; Chen, M.-W.; Ye, Z.-S.; Yu, C.-B.; Zhou, Y.-G.* A Streamlined Synthesis of 2,3-Dihydrobenzofurans via the ortho-Quinone Methides Generated from 2-Alkyl-Substituted Phenols. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 383-387.

研究课题：

1. 基金委杰出青年基金项目：不对称催化氢化(21125208)；
2. 基金委重点基金项目：高选择性有机反应及其在天然产物和手性药物中的应用 (21032003)；
3. 973 项目：手性催化的重要科学基础(2010CB833300)；
4. 基金委面上项目：基于辅酶 NAD(P)H 循环的仿生不对称氢化研究(21372220)；
5. 基金委青年基金项目：吡啶衍生物的不对称氢化(21202162)。

申请专利： 申请中国发明专利 8 件、授权 3 件。

毕业研究生： 蔡先锋、郭冉柠 (博士生)

联系信息：

周永贵 研究员
精细化工研究室 201 组
辽宁省大连市中山路 457 号
中国科学院大连化学物理研究所
电话：0411-84379220
电子邮件：ygzhou@dicp.ac.cn



催化杂环合成课题组年度工作总结

(二零一四年度)

课题组长: 万伯顺 研究员; **课题副组长:** 李新成 副研究员; **工作人员:** 王东平、黎红旺、王浩龙、廉应江、吴凡、郑洋、黄永波、王春翔、信晓义; **研究生:** 吴静、崇庆雷、潘斌、呼延成、李腾飞、于松杰、鹿晓东、闫浩、赵莹莹、易如霞。

关键词: 环加成、环化、铁催化剂、杂环化合物。电子邮件: bswan@dicp.ac.cn; 电话: 0411-84379260。

工作摘要: 发展了杂环合成中的环加成与环化反应。成功实现了 Rh 催化的二炔和硝酮的[2+2+5]环加成反应。成功地通过环化反应合成了官能化的七元环并吡咯、吡咯、呋喃、噁唑等杂环化合物。并应用本组发展的手性双磺酰胺-二胺配体成功开展了一类不对称合成反应。

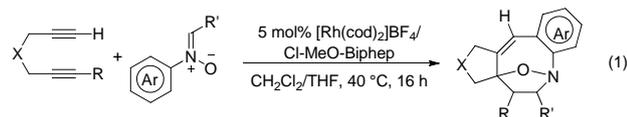
课题组长简历: 万伯顺, 男, 1963年2月18日出生于江苏省宜兴市, 博士生导师。1985年毕业于南京师范大学化学系获学士学位; 分别于1988年和1998年在中国科学院大连化学物理研究所获硕士学位和博士学位。2006年在美国西北大学以访问教授身份进行合作研究。1998年到中国科学院大连化学物理研究所精细化工研究室工作至今。现任研究员, 博士生导师。

研究方向: 杂环催化合成和不对称催化反应研究。

主要进展: 二零一四年度, 主要发展了杂环合成中的环加成与环化反应。成功实现 Rh 催化的[2+2+5]环加成反应。成功地合成了官能化的七元环并吡咯、吡咯、呋喃、噁唑等杂环化合物。并成功开展了一类不对称合成反应。

进展一、铑催化的炔烃与硝酮[2+2+5]环化反应(Eq. 1)

不饱和含氮化合物参与的环加成或环化反应是构建杂环化合物非常有效的手段之一。硝酮化合物(nitron)作为一种重要的不饱和化合物在环加成反应研究中占有非常重要的地位, 其在生物碱和相关天然化合物合成中的应用也越来越广泛, 引起了有机合成化学家的浓厚兴趣。但迄今为止, 硝酮通常作为三原子合成子参与不同的环加成反应, 用于构建五元、六元或七元杂环化合物。该组继吡啶化合物(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7162-7166)和吡咯化合物(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1693-1697)的合成研究工作后, 尝试利用硝酮来构建中环杂环化合物。在铑催化剂条件下, 炔烃与硝酮发生形式上的[2+2+5]环化反应, 构建出氧桥联的八元含氮杂环化合物, 所得产物可进一步转化成八元环状氮醇化合物。该工作首次将硝酮作为五原子合成子参与环加成反应中, 并成功实现了其 N-芳基上的 C-H 活化。该研究为深入了解硝酮化学以及进一步构建和发展其它杂环化合物提供了新的思路。



Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, *53*, 11940-11943.

进展二、金催化的 β -炔基吡咯分子内和分子间的烯基化反应(Eq. 2)

吡咯并七元杂环结构是很多天然产物和具有生理活性的化合物的重要组成部分。在 2013 年, 该组报道了镍催化的二炔和甲叉基氮杂环丙烷经[3+2]环加成反应合成 β -炔基

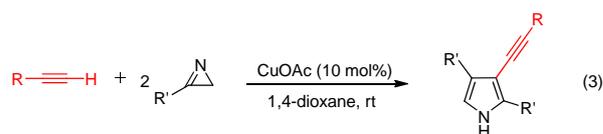
吡咯衍生物的方法(*Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5073-5075)。进一步研究发现该 β -炔基吡咯衍生物在金催化下可以发生分子间的环化反应生成吡咯并七元杂环化合物。 β -炔基吡咯也可以和另一分子的端炔反应, 生成烯基取代的吡咯衍生物。



Org. Lett. **2014**, *16*, 2244-2247.

进展三、铜催化的 2H-吡丙啉与端炔环合反应生成炔基吡咯衍生物(Eq. 3)

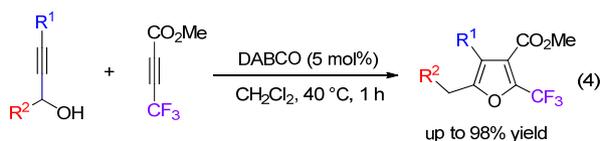
炔基取代的吡咯有着独特的理化性质, 然而, 文献中的合成方法经常是先得到吡咯环母体然后进行炔基化反应。2014 年, 该课题组发展了一种合成炔基吡咯衍生物的简单高效的方法, 即在铜催化下, 一摩尔端炔和两摩尔的 2H-吡丙啉反应, 经一步反应合成炔基吡咯衍生物。



Org. Lett. **2014**, *16*, 4806-4809.

进展四、碱催化下炔丙醇和三氟甲基取代的炔烃反应合成三氟甲基取代的呋喃衍生物(Eq. 4)

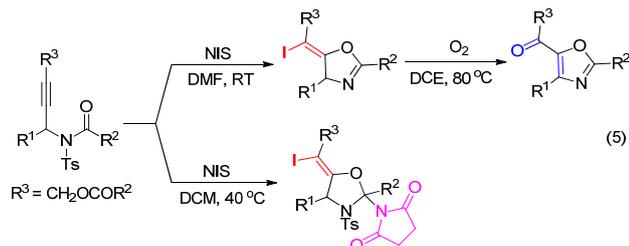
呋喃是一类重要的杂环化合物, 广泛存在于天然产物、药物、和有生理活性的化合物中。另外, 众所周知, 把三氟甲基引入到有机分子中能显著改变其化学性质和生物活性。因此, 既含有呋喃也含有三氟甲基的化合物可能具有独特的性质, 具有潜在的应用价值。然而, 常见的合成三氟甲基取代的呋喃衍生物方法是先得到呋喃环母体, 然后再三氟甲基化, 反应条件经常很苛刻。该组在合成三氟甲基取代的呋喃衍生物(*Org. Lett.* **2013**, *15*, 4512-4515)工作的基础上, 成功地由炔丙醇和三氟甲基取代的炔烃合成了三氟甲基取代的呋喃衍生物。该反应原料简单易得, 反应条件简单, 收率较高。



J. Org. Chem. **2014**, *79*, 2105-2110.

进展五、由炔丙胺衍生物和 *N*-碘代丁二酰亚胺(NIS) 反应合成噁唑衍生物(Eq. 5)

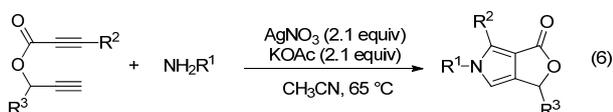
N-酰基-*N*-磺酰基取代的炔丙胺衍生物在NIS存在下发生环化反应生成碘代噁唑衍生物, 所得产物在氧气作用下进一步转化为酰基取代的噁唑衍生物。



J. Org. Chem. **2014**, *79*, 3052-3059.

进展六、由二炔和胺合成多取代的吡咯衍生物(Eq. 6)

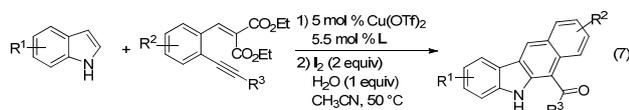
在当量银盐(氧化剂)作用下, 经酯基相连的二炔和胺反应生成多取代的吡咯衍生物。该反应经历加成/氧化环化过程。



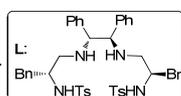
Tetrahedron **2014**, *70*, 490-494.

进展七、不对称合成

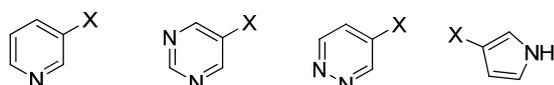
继续把本组发展的双磺酰胺-二胺手性配体应用到一类不对称反应中。该反应经历 Friedel-Crafts 烷基化/碘参与的环化反应/亲核取代/芳香化等过程。



Org. Biomol. Chem. **2014**, *12*, 6806-6811.



此外, 针对国际科研前沿领域, 我组与世界著名的拜耳公司开展平等互惠的实质性合作, 进行以吡啶、嘧啶、吡唑、噁唑等为主的含氮杂环化合物合成子的设计和合成研究, 开发市场应用的精细化学品和中间体。



年度发表论文:

- (1) Wang, C.-X.; Wang, D.-P.; Yan, H.; Wang, H.-L.; Pan, B.; Xin, X.-Y.; Li, X.-C.; Wu, F.; Wan, B.-S.* Rhodium-Catalyzed Cyclization of Diynes with Nitrones: A Formal [2+2+5] Approach to Bridged Eight-Membered Heterocycles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11940-11943.
- (2) Li, T.-F.; Xin, X.-Y.; Wang, C.-X.; Wang, D.-P.; Wu, F.; Li, X.-C.; Wan, B.-S.* Cu-Catalyzed Ring Opening Reaction of 2*H*-Azirines with Terminal Alkynes: An Easy Access to 3-Alkynylated Pyrroles. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4806-4809.
- (3) Wu, J.; Wang, D.-P.; Wang, H.-L.; Wu, F.; Li, X.-C.; Wan, B.-S.* Facile Synthesis of 5*H*-Benzo[*b*]carbazol-6-yl ketones via Sequential Reaction of Cu-Catalyzed Friedel-Crafts Alkylation, Iodine-Promoted Cyclization, Nucleophilic Substitution and Aromatization. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6806-6811.
- (4) Pan, B.; Lu, X.-D.; Wang, C.-X.; Hu, Y.-C.; Wu, F.; Wan, B.-S.* Gold(I)-Catalyzed Intra- and Intermolecular Alkenylations of β -Yne-Pyrroles: Facile Formation of Fused Cycloheptapyrroles and Functionalized Pyrroles. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2244-2247.
- (5) Hu, Y.-C.; Yi, R.-X.; Wang, C.-X.; Xin, X.-Y.; Wu, F.; Wan, B.-S.* From Propargylamides to Oxazole Derivatives: NIS-Mediated Cyclization and Further Oxidation by Dioxigen. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3052.
- (6) Chong, Q.-L.; Xin, X.-Y.; Wang, C.-X.; Wu, F.; Wang, H.-L.; Shi, J.-C.; Wan, B.-S.* DABCO-Catalyzed Synthesis of Trifluoromethylated Furans from Propargyl Alcohols and Methyl 2-Perfluoroalkynoate. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2105-2110.
- (7) Chong, Q.-L.; Xin, X.-Y.; Wang, C.-X.; Wu, F.; Wan, B.-S.* Synthesis of Polysubstituted Pyrroles via Ag(I)-Mediated Conjugate Addition and Cyclization Reaction of Terminal Alkynes with Amines. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 490-494.

研究课题:

1. 基金委的面上基金项目。项目名称: 3-氮杂-1,5-烯炔选择性合成含氮杂环的研究(21172218); 起止年月: 2012年1月起至2015年12月;
2. 基金委的面上基金项目。项目名称: 过渡金属催化不饱和含氮化合物参与的杂-环加成反应(21372219); 起止年月: 2014年1月起至2017年12月;
3. 科技部的973项目。项目名称: 手性催化的重要科学基础(2010CB833300); 起止年月: 2010年1月至2014年8月; 上海有机所的丁奎岭研究员是项目首席科学家, 万伯顺是课题四学术骨干。子课题题目: 微、纳米尺度手性催化;
4. 大连化物所-拜耳公司国际合作项目。项目名称: 含氮杂环化合物合成子的设计和合成研究; 起止年月: 2012年1月至2016年7月;
5. 所内合作项目: ADN小试合成研。

专利申请: 申请中国发明专利7件。

毕业研究生: 吴静、潘斌、崇庆雷

联系信息:

万伯顺 研究员
精细化工研究室 202 组
辽宁省大连市中山路 457 号
中国科学院大连化学物理研究所
电话: 0411-84379260
电子邮件: bswan@dicp.ac.cn



有机金属催化与合成研究组年度工作总结

(二零一四年度)

课题组长: 余正坤 研究员; **工作人员:** 王国玺 副研究员、王连弟 助理研究员、吴莘 助理研究员、吴凯凯 助理研究员; **研究生:** 杨琴、姜权彬、杨小格、黄菲、郭腾龙、王清福、柴会宁、刘婷婷、柳竹青。

关键词: C-H 活化、铁催化。电子邮件: zkyu@dicp.ac.cn; 电话: 0411-84379227。

工作摘要: 含氮杂环吡啶类化合物是重要的药物中间体, 在医药、农药、化工等领域有广泛应用。抗肿瘤药物吡啶美辛以及蓝色荧光材料 DAPI 均含有吡啶的骨架结构。我们以 *N,S*-缩烯酮作为模型底物, 使用价格低廉和低毒性氯化铜作为促进剂及氧化剂, 磷酸钾为碱, 通过分子内 C-H/C-H 活化关环反应, 合成了具有潜在生物活性的多官能团吡啶结构。反应在相对温和的条件下进行, 底物适应性广、反应效率高。自由基捕捉实验表明此反应是自由基机理, 同位素效应实验表明芳环上 C-H 键的断裂不是决速步骤。相关研究也拓展到其它类型反应与功能化化合物的合成研究中。

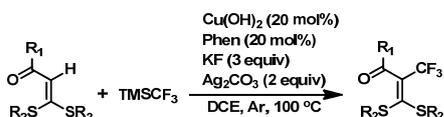
研究组长简历: 余正坤, 男, 1964 年 2 月生于湖南岳阳。1984 年 7 月华中师范大学化学系获理学学士学位; 1995 年 7 月中科院大连化学物理研究所获理学博士学位。1984 年 7 月-1989 年 8 月在长沙空军第二航空工程学校任教。1995 年 10 月-2003 年 1 月先后在德国 Münster 大学有机化学研究所、美国能源部 Ames 实验室/Iowa 州立大学化学系、美国 Wayne 州立大学化学系和日本国科学技术振兴事业团/早稻田大学化学系从事博士后等研究工作。自 2003 年 2 月起任中科院大连化学物理研究所研究员、博士生导师与研究组组长。沈阳药科大学兼职教授。1998 年获中国科学院自然科学二等奖。2007 年入选辽宁省“百千万人才工程”百人层次。2010 年入选大连市第五批优秀专家。2011 年入选中国科学院“放射化学专家委员会”。2013 年入选大连市第六批优秀专家。

研究方向: (1) 惰性化学键的催化活化与转化—研究过渡金属催化的惰性 C-H 键与 C-杂原子键的催化活化与转化, 发展经由过渡金属化合物转化的导向有机合成新方法学, 进而合成生物活性和药物分子。(2) 均相催化—研究新型高活性过渡金属配合物催化剂及其不对称催化。开发 1000-10000 吨/年生产规模精细化工技术工艺过程。

主要进展: 二零一四年度, 发展了过渡金属催化的二硫缩烯酮经 C-H 键活化偶联生成 1,4-二烯类及 CF₃ 化合物; 研究了铁促进的缩醛的环化与烯基化反应; 对吡啶的官能团化反应进行了研究; 在 Cu(II) 作用下, *S,S*-或 *N,S*-缩烯酮经 C-H 键活化偶联生成吡啶及吡咯酮产物, 产物可进一步官能团化合成具有潜在生物活性的杂环衍生物。

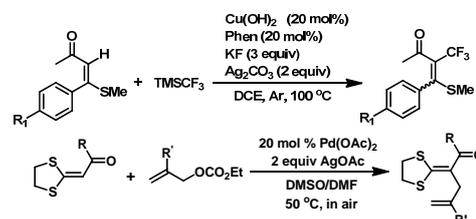
进展一、过渡金属催化内烯烃 C-H 活化与官能团化

含三氟甲基的结构在药物中具有广泛的应用。以醋酸铜为催化剂, 1,10-邻菲咯啉为配体, 碳酸银为氧化剂, 成功实现了一系列内烯烃二硫缩烯酮, 单硫缩烯酮及无硫缩烯酮的直接三氟甲基化。自由基捕捉实验表明此反应是自由基机理, 同位素效应实验表明双键上的 C-H 键的断裂不是决速步骤。



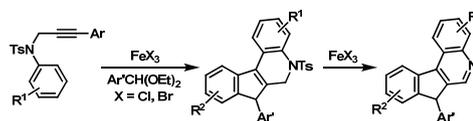
以 Pd(OAc)₂ 为催化剂, AgOAc 为氧化剂, 实现了内烯烃 α -羰基二硫缩烯酮与烯丙基碳酸酯的直接氧化偶联反

应, 以中等收率合成了一系列官能团化的 1,4-二烯类化合物, 反应具有完全的区域选择性。

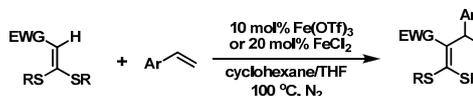


进展二、铁促进缩醛的环化与烯基化

研究了铁盐被用于缩醛的 C-O 键以及 C-C 键活化形成新的 C-C 键的反应。以三氯化铁和三溴化铁为促进剂, 烯丙基胺类化合物与苯甲醛二乙基缩醛环化反应, 一步形成三个新的碳碳键, 较高收率得到四环 5-对甲苯磺酰基-6,7-二氢-5*H*-茚并[2,1-*c*]喹啉产物。分离出的反应中间产物印证了反应机理, 认为反应中涉及到碳芳基化/Nazarov 环化序列。此方法为合成多环杂环化合物提供了新的途径。

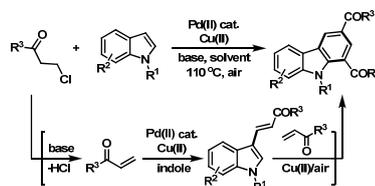


利用 Fe(OTf)₃ 为催化剂, 苯乙烯与二硫缩烯酮发生烯基化反应, 以中等及较好的收率得到官能团化的四取代烯烃衍生物。反应过程中观察到烯烃的苯环上的电子效应和位阻效应非常明显。反应是由 FeX₃ 与苯乙烯相互作用得到的苯基正离子启动的。

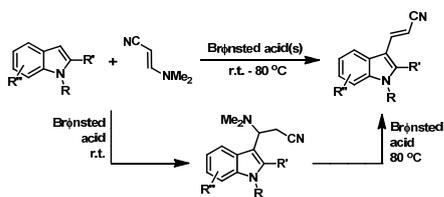


进展三、吡啶的官能团化反应

吡啶化合物是自然界中普遍存在的一类杂环化合物, 由于其结构的多样性使其在有机合成中具有广泛的应用。采用 *N*-保护的吡啶为底物, 在钯催化铜促进作用下实现了与 β -氯代酮衍生物的氧化环化反应, 成功完成了苯环骨架的一步构建, 高效合成了官能团化的吡啶衍生物。

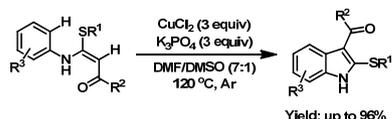


发展了吲哚与极化烯烃 3-二甲氨基丙烯腈在 Brønsted 酸存在下, 制备 3-烷基化吲哚、3-烯基化吲哚或双吲哚产物的策略。脱去一分子二甲胺, 实现 3-烷基化吲哚向 3-烯基化吲哚的转化, 并分离得到顺式和反式烯烃的各自单体。

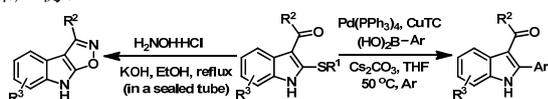


进展四、铜促进 *N,S*-缩烯酮经由 C-H 活化的 *N*-杂环合成

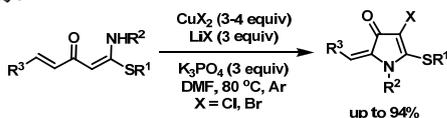
含氮杂环吲哚及吡咯酮类化合物都是重要的药物中间体, 在医药、农药、化工等领域有广泛应用。*S,S*-缩烯酮和 *N,O*-缩烯酮常作为有机合成中间体研究, 而以 *N,S*-缩烯酮作为合成中间体的研究报道相对较少。最近, 我们以 *N,S*-缩烯酮作为模型底物, 使用价格低廉和低毒性氯化铜作为促进剂及氧化剂, 磷酸钾为碱, 实现了分子内 C-H 活化关环反应, 合成了具有潜在生物活性的多官能团吲哚结构。自由基捕捉实验表明此反应是自由基机理, 同位素效应实验表明苯环上的 C-H 键的断裂不是决速步骤。



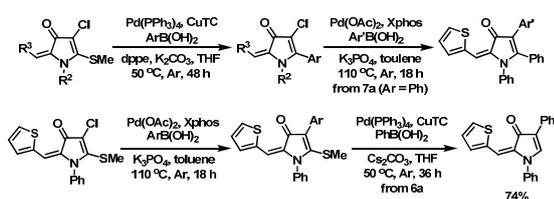
氯化铜促进的 *N,S*-缩烯酮进行分子内 C-H/C-H CDC 反应得到 2-烷硫基吲哚产物。2 位烷硫基可进一步官能团化, 与盐酸羟胺或芳基硼酸反应, 生成吲哚并异恶唑或 2-芳基吲哚产物。



吡咯酮衍生物在治疗传染性疾病中有许多潜在的药理活性, 例如具有抗疟疾活性的 TDR32750, 以及 HIV-1 蛋白酶抑制剂均含有吡咯酮骨架结构。以 -烯酰基-*N,S*-缩烯酮为起始原料, CuCl_2 或 CuBr_2 为促进剂、 LiCl 或 LiBr 为助剂, 在加热条件下, 通过分子内 C-H/N-H 交叉偶联环胺化及氯化或溴化反应, 一步生成 4-氯(溴)-5-烷硫基-3-吡咯酮类产物。



吡咯酮产物的 4 位为卤素, 5 位为烷硫基, 这 2 个化学位点均可以进一步转化, 衍生出其他的结构。在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化下, 与苯硼酸反应发生 C-S 键转化, 生成 4-氯-5-芳基吡咯酮, 再在醋酸钡催化下, 发生 C-Cl 键转化生成 4,5-二芳基吡咯酮。或者先在醋酸钡催化下, 发生 C-Cl 键转化生成 4-芳基-5-烷硫基吡咯酮, 再在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化下, 得到了脱去硫甲基的产物。



年度发表论文:

- (1) Mao, Z.-F.; Huang, F.; Yu, H.-F.; Chen, J.-P.; Yu, Z.-K.,* Xu, Z.-Q. Copper-Catalyzed Trifluoromethylation of Internal Olefinic C-H Bonds: Efficient Routes to Trifluoromethylated Tetra- substituted Olefins and *N*-Heterocycles. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3439-3445.
- (2) Wang, Q.-F.; Du, W.-M.; Liu, T.-T.; Chai, H.-N.; Yu, Z.-K.* Ru(II)-NNN Complex Catalyzed Oppenauer-Type Oxidation of Secondary Alcohols. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1585-1588.
- (3) Du, W.-M.; Wang, Q.-F.; Wang, L.-D.; Yu, Z.-K.* Ru Complex Catalysts Supported by a Bis(trifluoromethyl)pyrazolyl-Pyridyl-Based NNN Ligand for Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organometallics* **2014**, *33*, 974-982.
- (4) Jin, W.-W.; Yang, Q.; Chen, J.-P.; Yu, Z.-K.* Palladium Catalyzed Oxidative Heck-type Allylation of beta, beta-Disubstituted Enones with Allyl Carbonates. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2097-2102.
- (5) Yang, Q.; Wu, P.; Chen, J.-P.; Yu, Z.-K.* Iron-Catalyzed Alkylation of α -oxo Ketene Dithioacetals. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6337-6339.
- (6) Guo, T.-L.; Jiang, Q.-B.; Huang, F.; Chen, J.-P.; Yu, Z.-K.* Pd-Catalyzed, Copper-Mediated Construction of Benzene Rings from the Reactions of Indoles with in-situ Generated Enones. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 707-711.
- (7) Wu, K.-K.; Wu, P.; Wang, L.-D.; Chen, J.-P.; Sun, C.-L.; Yu, Z.-K.* Tunable Bronsted Acidity-Dependent Alkylation and Alkenylation of Indoles. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 3871-3880.
- (8) Huang, F.; Wu, P.; Wang, L.-D.; Chen, J.-P.; Sun, C.-L.; Yu, Z.-K.* Copper-Mediated Intramolecular Oxidative C-H/N-H Cross-coupling of α -Alkenoyl Ketene *N,S*-Acetals to Pyrrolone Derivatives. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12479-12481.
- (9) Huang, F.; Wu, P.; Wang, L.-D.; Chen, J.-P.; Sun, C.-L.; Yu, Z.-K.* Cu-Mediated Intramolecular Oxidative C-H/C-H Cross-coupling of α -Oxo Ketene *N,S*-Acetals for Indole Synthesis. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10553-10560.
- (10) Yang, Q.; Xu, T.-Y.; Yu, Z.-K.* Iron-Mediated Carboarylation/Cyclization of Propargylanilines with Acetals: A Concise Route to Indeno[2,1-*c*]quinolines. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6310-6313.

研究课题:

1. 基金委面上项目。项目名称: 过渡金属催化的经由非活化氯代烷烃 sp^3 C-Cl 键断裂的 Domino 反应研究 (21272232); 起止年月: 2013 年 1 月至 2016 年 12 月;
2. 基金委面上项目。项目名称: 过渡金属催化的经由内烯炔烯基碳-氢键活化的多取代氮杂环化合物合成 (21472185); 起止年月: 2015 年 1 月至 2018 年 12 月;
3. 科技部的 973 项目。项目名称: 含烯(炔)惰性体系的高效转化(2015CB856602); 起止年月: 2015 年 3 月至 2017 年 3 月;
4. 技术研发项目。项目名称: 信息数据库软件平台的研制; 起止年月: 2014 年 9 月至 2015 年 12 月。

专利申请: 申请中国发明专利 10 件, 授权专利 4 件。

联系信息:

余正坤 研究员
精细化工研究室 203 组
辽宁省大连市中山路 457 号
中国科学院大连化学物理研究所
电话/传真: 0411-84379227
电子邮件: zkyu@dicp.ac.cn



金属络合物与分子活化研究组年度工作总结

(二零一四年度)

课题组长: 李兴伟 研究员; 工作人员: 王芬、谢芳; 博士后: 王贺; 研究生: 于松杰、戚自松、王强、张学云、李云云、周旭凯、孔令恒、张志鹏、唐国栋。

关键词: 铑催化碳氢键活化、氧转移、炔烃化、芳构化、张力环。电子邮件: xwli@dicp.ac.cn; 电话: 0411-84379089。

工作摘要: 在前期铑催化碳氢活化工作基础上, 进一步研究了芳烃在定位基的辅助下和偶联组分之间的反应。针对不同的反应体系, 分别发展了对芳烃底物和偶联试剂的底物活化策略。在芳烃底物的活化中, 利用 N-O 官能团的氧化性和配位导向作用, 实现了喹啉氮氧化物和炔烃之间的碳氢活化-氧转移反应。对于偶联轴分的活化则利用极性反转、环张力、芳构化等策略, 实现了温和条件下芳烃的炔基化、烯丙基化, 烯基化、芳基化等重要转化。

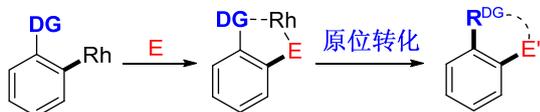
课题组长简历: 李兴伟, 男, 1971 年 5 月出生于河南伊川县。1996 年本科毕业于复旦大学, 2005 年在耶鲁大学获得博士学位并获得耶鲁大学该年度研究生院 Richard Wolfgang 最佳博士论文奖。2005 至 2006 年在加州理工学院从事博士后研究。2006-2008 年在新加坡南洋理工大学任助理教授。2008-2009 年在美国 Scripps 研究所(佛罗里达分部)任催化领域助理教授。到中国科学院大连化学物理研究所工作。现任研究员, 博士生导师。

研究方向: 主要从事金属有机化学及合成方法学的研究, 包括金属有机络合物的合成、结构、反应机理以及金属催化的惰性化学键的活化以及在合成方法中的应用。



主要进展: 通过底物设计和活化等策略, 实现了一系列铑催化碳氢键的活化反应。针对芳烃和偶联轴分的活化, 分别采用了不同的策略。主要侧重于: 一、设计新型的功能多样化的氧化性定位基来实现碳氢键活化, 实现碳氢活化和氧原子转移的交叉结合; 二、利用极性反转、环张力、芳构化等策略对偶联轴分进行活化, 提高了底物的反应性, 实现重要官能团的引入。

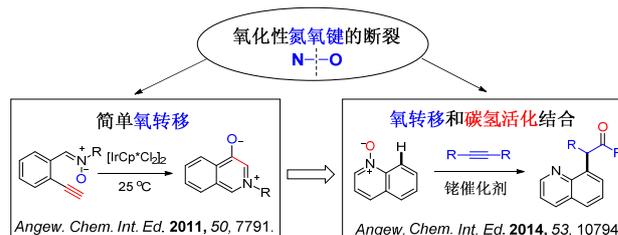
进展一、芳烃的活化: 氧化性定位基



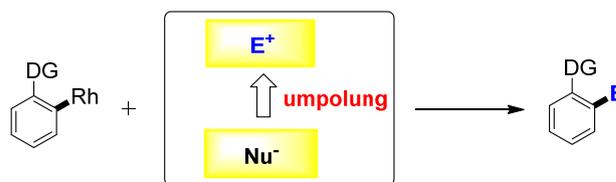
自 2008 年以来, 三价铑络合物被广泛地应用于 C-H 键活化, 取得了迅猛发展。我们在前期工作的基础上延续了这一领域的研究。

最近几年内, Fagnou 和 Glorius 等报道了氧化-还原中性条件下芳烃碳氢键活化并伴随氮-氧或氮-氮键断裂, 脱去小分子的偶联。底物中的氮氧、氮氮键起到内部氧化剂的作用。我们利用和铑同族的 $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ 作为催化剂, 实现了邻炔基硝酮的分子内氧原子转移, 得到可分离的亚胺内盐偶极子 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7791)。虽然该反应和碳氢活化无关, 但是由于 $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ 和 $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ 都是典型的碳氢活化催化剂, 因此有望实现碳氢键活化和

氧原子转移的结合。的确, 经过尝试, 在喹啉氮氧化物与炔烃的偶联体系中首次实现了碳氢活化和氧原子转移相结合, 得到一系列 α -芳基取代的苯乙酮 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10794)。该反应的原子效率为 100%, 比之前报道的利用内部氧化剂脱去小分子的偶联体系更有优势。实现了碳氢活化和氧转移这两个重要领域的结合。分离出了铑-碳键物种和炔烃作用形成的 η^3 -苄基铑中间体, 提出了合理的 $\text{Rh}^{\text{III}}-\text{Rh}^{\text{I}}-\text{Rh}^{\text{III}}$ 反应机理。该工作被《有机化学》作为研究亮点报道。

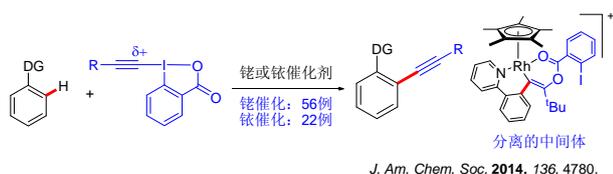


进展二、偶联轴分的活化

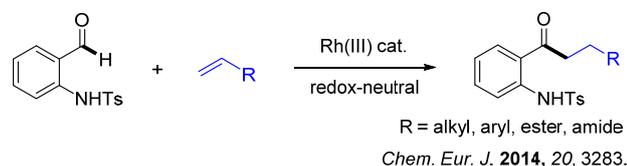


(1) **极性反转策略。** 碳氢键活化得到的 Rh-C 键是亲核性的, 因此从电性上只能和亲电试剂匹配。然而自然界存在的更多的是亲核试剂, 为了克服这一局限, 之前采用的策略是氧化偶联, 而我们提出的是极性反转的策略。即通过将亲核试剂和氧化剂相互作用, 实现偶联轴分的极性反转。例如, 末端炔作为炔负合成子, 在和芳烃的氧化偶联中存在兼容性差, 底物范围窄等局限。利用稳定的高价碘炔作为炔源实现了炔基的极性反转 ($\text{RC}\equiv\text{C}^+$ 合成子), 在温和条件下实现了铑和铱催化的芳炔炔基化反应。芳烃的底物范围和定位基尤其广泛, 杂环(吡啶、吡唑、咪唑、噁唑啉)、脲醚、酰胺、亚胺内盐、偶氮、氧化偶氮、硝酮等基团均可作为定位基。通过分离铑-碳键和高价碘炔作用生成的活性络合物中间体对反应机理做了较详细的研究, 提出了反应可能经历了五价铑机理。并进一步实现了铑和铱催化剂在底物适应范围中的互补性。该工作 (*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4780) 入选 ESI 高被引及热点论文,

并被 Spring 等在 *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6906 中详细评论。



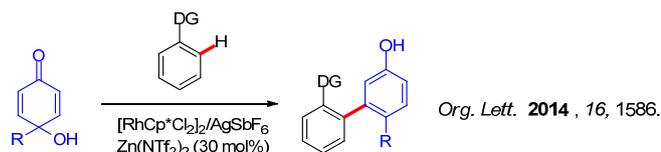
除了对偶联组分进行极性反转活化外，我们也实现了碳氢键底物在形式上的极性反转。例如醛基是亲核性的，C(O)-H 键在电性上和同样是亲电性的丙烯酸酯之间不匹配。但是通过铑参与碳氢键活化后，产生的(O)^{δ-}C-Rh 片段中酰基则被转化为亲核性的，就可以和多种烯烃顺利实现偶联。反应具有无需外加氧化剂、底物适用范围广、官能团兼容性高等优势。得到的偶联产物可进一步被官能化。



(2) 环张力活化策略。我们之前报道了在较高的温度下实现的铑催化碳氢活化-张力环偶联体系，但是这些环系仍需要进一步的扩展，尤其是在室温下能实现该类反应。经过探索，在温和条件下实现了芳烃和环丙烯酮之间的偶联，得到查尔酮衍生物。反应可能经历了 Rh-C 键对羰基的插入，之后发生了β-碳消除反应。此外尽管普通的环氧和芳烃在铑催化条件下不能发生开环偶联，但是利用乙烯基环氧作为张力环底物，Rh-C 键则先对双键加成，之后发生了环氧的开环（β-氧消除），得到顺反异构的烯丙醇偶联产物。



(3) 芳构化活化策略。利用苯酚氧化后得到的环己二烯酮作为特殊烯烃和 2-芳基吡啶在氧化-还原中性条件下实现了芳烃的邻位芳基化。反应过程中的芳构化提供了驱动力。尽管如此，反应中仍需要添加 Zn(OTf)₂ 路易斯酸来进一步活化酮羰基，因此采用的是双重活化策略来促进这一偶联反应。



年度发表论文:

- (1) Zhang, T.; Qi, Z.; Zhang, X.; Wu, L.; Li, X.* Rh(III)-Catalyzed Hydroacylation Reactions between *N*-Sulfonyl 2-Aminobenzaldehydes and Olefins. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 3283-3287.
- (2) Yu, S.; Li, X.* Rhodium(III)-Catalyzed C-C Coupling of Arenes with 2-Vinylloxiranes: Synthesis of Allylic Alcohols. *Org. Lett.* **2014**, 16, 1200-1203.
- (3) Yu, S.; Li, X.* Mild Synthesis of Chalcones via Rhodium(III)-Catalyzed C-C Coupling of Arenes and Cyclopropanones. *Org. Lett.* **2014**, 16, 1220-1223.
- (4) Zhang, X.; Wang, F.; Yu, S.; Qi, Z.; Li, X.* Rhodium(III)-Catalyzed Redox-Neutral C-H Arylation via Rearomatization. *Org. Lett.* **2014**, 16, 1586-1589.
- (5) Xie, F.; Qi, Z.; Yu, S.; Li, X.* Rh(III)- and Ir(III)-Catalyzed C-H Alkynylation of Arenes under Chelation Assistance. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4780-4787.
- (6) Yang, T.; Zhang, T.; Yang, S.-D.; Chen, S.; Li, X.* Rh(III)-Catalyzed Oxidative Coupling of *N*-Sulfonyl 2-Aminobenzaldehydes with Oxygenated Allylic Olefins through C-H Activation. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 4290-4294.
- (7) Qi, Z.; Wang, M.; Li, X.* Rh(III)-Catalyzed Synthesis of Sultones through C-H Activation Directed by a Sulfonic Acid Group. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9776-9778.
- (8) Zhang, X.; Qi, Z.; Li, X.* Rh(III)-Catalyzed C-C and C-O Coupling of Quinoline *N*-Oxides with Alkynes: Combination of C-H Activation with O-Atom Transfer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10794-10798.
- (9) Zhang, X.; Qi, Z.; Gao, J.; Li, X.* Rhodium(III)-Catalyzed C-H Alkynylation of Azomethine Imines under Mild Conditions. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 9329-9332.
- (10) Wang, F.; Liu, Y.; Qi, Z.; Dai, W.; Li, X.* Rhodium-Catalyzed Tandem Aldol Condensation-Robinson Annulation between Aldehydes and Acetone: Synthesis of 3-Methylcyclohexenones. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 6399.
- (11) Wang, F.; Cui, X.; Zhao, J.; Lou, Z.; Bao, M.; Li, X.* Switching of the Triplet Excited State of Rhodamine-C₆₀ Dyads. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 15627-15630.
- (12) Ma, J.; Cui, X.; Wang, F.; Wu, X.; Zhao, J.; Li, X.* Photo-switching of the Triplet Excited State of DiiodoBodipy-Dithienylethene Triads and Application in Photo-Controllable Triplet-Triplet Annihilation Upconversion. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 10855-10866.

研究课题:

1. 国家基金委面上基金项目。项目名称：铑催化 sp² 以及 sp³ 杂化的碳氢键的活化与转化；起止年月：2015 年 1 月至 2018 年 12 月；
2. 国家基金委面上基金项目。铑催化的惰性碳碳键活化官能化研究；起止年月：2013 年 1 月至 2016 年 12 月；
3. 国家基金委面上基金项目。过渡金属诱导的质子-负氢双功能化加氢脱氢机理及催化应用研究；起止年月：2011 年 1 月至 2013 年 12 月。

联系信息:

李兴伟 研究员
精细化工研究室 209 组
辽宁省大连市中山路 457 号
中国科学院大连化学物理研究所
电话: 0411-8437-9089
电子邮件: xwli@dicp.ac.cn



功能有机分子与材料研究组年度工作总结

(二零一四年度)

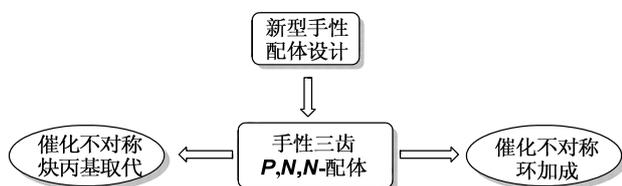
课题组长: 胡向平 研究员; 工作人员: 王亚辉、胡信虎、陈松; 研究生: 朱付林、张德昶、邵龙、刘振婷。

关键词: 不对称催化、炔丙基转化、铜、手性 *P,N,N*-配体。电子邮件: xiangping@dicp.ac.cn; 电话: 0411-84379276。

工作摘要: 通过发展一类新型三齿酮亚胺手性 *P,N,N*-配体, 实现了一系列铜催化的以亚丙二烯基铜金属配合物为活性中间体的不对称炔丙基转化反应: 1) 实现了脱羧炔丙基烷基化反应, 立体选择性地合成了系列光学活性的 β -乙炔基酮类化合物。2) 实现了以炔丙醇酯为双亲电性 C2 合成子与 β -酮酸酯间的[3+2]环加成反应, 为立体专一性地构建高度官能化的手性 2,3-二氢咪喃化合物提供了一条高效、简洁的新途径。3) 发展了炔丙醇酯与非环状烯胺和 β -二羰基化合物等碳亲核试剂间的不对称炔丙基烷基化反应。

课题组长简历: 胡向平, 男, 1974 年生于浙江东阳。1992 年 9 月至 1999 年 7 月在中国农业大学应用化学系学习, 先后获得农业应用化学学士和农药学硕士学位。2003 年在中国科学院大连化学物理研究所获得有机化学博士学位。2005 年至 2006 年在英国爱丁堡大学化学系从事博士后研究。2006 年 6 月起在中国科学院大连化学物理研究所工作至今, 现任精细化工研究室研究员。

研究方向: 功能有机分子与材料研究组主要从事新型手性配体的设计、开发及其在不对称催化反应中的应用研究, 及精细化学品的合成新技术开发和产业化研究。当前主要集中在发展新的催化不对称环加成和炔丙基转化反应研究上。2014 年度, 在合成新型三齿酮亚胺手性 *P,N,N*-配体的基础上, 开展了 Cu-催化的不对称炔丙基转化反应研究。

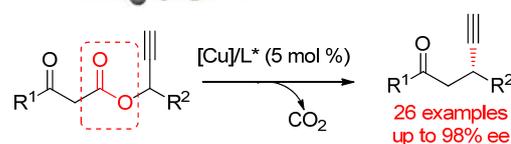
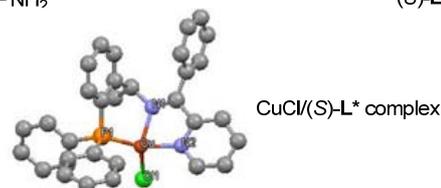
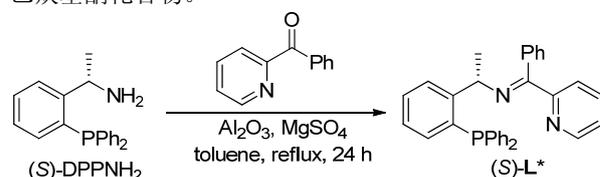


主要进展: 二零一四年度, 我们基于 Cu/手性 *P,N,N*-配体构成的催化体系, 实现了首例不对称脱羧炔丙基烷基化反应, 在温和条件下高效、高立体选择性地合成了一系列手性 β -乙炔基酮类化合物; 发展了一类新的以炔丙醇酯为双亲电性 C2 合成子与 β -酮酸酯间的[3+2]环加成反应, 实现了高官能化手性二氢咪喃化合物的高效、高立体选择性合成; 实现了炔丙醇酯与非环状烯胺和 β -二羰基化合物等碳亲核试剂间的高效、高立体选择性炔丙基烷基化反应。

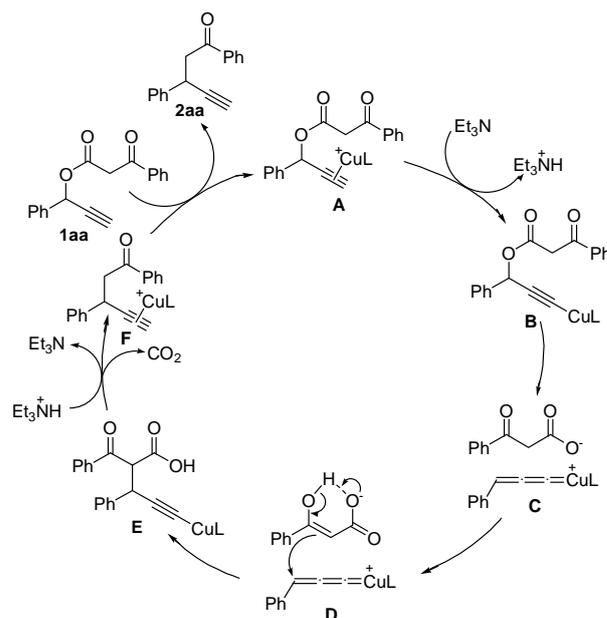
进展一、铜催化的不对称脱羧炔丙基取代反应研究进展

Cu-催化炔丙醇酯与碳、氮等亲核试剂间的不对称炔丙基取代反应在过去的几年里取得了重要进展, 但以简单酮烯醇离子为碳亲核试剂的这一反应却一直未能取得成功。我们设想是否可以以 β -酮酸炔丙醇酯为底物, 通过分子内脱去 CO_2 原位生成酮烯醇离子和亚丙二烯基铜金属配合物的方法, 实现简单酮的催化不对称炔丙基烷基化反应。在开发一个新的高位阻三齿手性 *P,N,N*-配体与 Cu 组成的催化体系的基础上, 我们成功实现了这一反应, 并获得了高达 98% ee 的对映选择性。机理研究表明, 该反应先生成

一个 β -酮酸亚丙二烯基铜金属配合物离子对 (**D**), 然后进行炔丙基烷基化反应形成 **E**。E 分子内脱羧生成目标产物 β -乙炔基酮化合物。

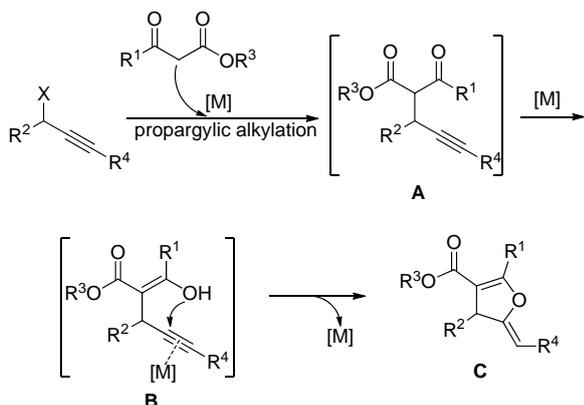


Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 1410-1414

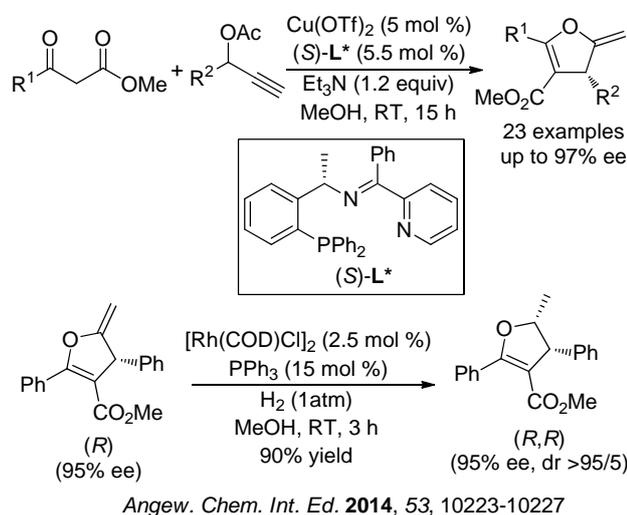


进展二、铜催化炔丙醇酯与β-酮酸酯间的不对称[3+2]环加成反应研究

手性二氢呋喃骨架是许多天然产物和药物的重要结构单元，因此发展新的高效、高选择性的催化方法来合成这类化合物成为有机合成的重要目标之一。基于 Cu-催化炔丙基取代反应近来取得的重要进展，我们设想是否可以以炔丙醇酯和 β-酮酸酯为底物，通过一个 Cu-催化的连续的炔丙基烷基化/环化过程来构建高度官能化的手性 2,3-二氢呋喃化合物。



基于这一设想，我们在进行大量配体筛选和反应条件优化的基础上，发现以 Cu(OTf)₂/三齿手性 P,N,N-配体为催化剂，能高效、高立体选择性地实现炔丙醇酯和 β-酮酸酯间的不对称[3+2]环加成反应，合成一系列手性 2-亚甲基-2,3-二氢呋喃化合物。特别是，环外双键能被高非对映选择性地氢化，生成 2,3-顺式取代的二氢呋喃衍生物。

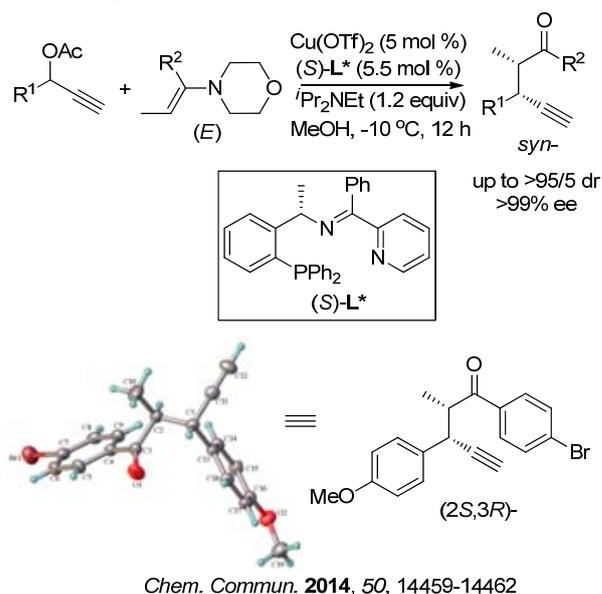


Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 10223-10227

进展三、铜催化炔丙醇酯与非环状烯胺间的不对称炔丙基烷基化反应研究

在过去的几年里，Cu-催化不对称炔丙基取代反应取得了很大的进展，但利用这一方法来构建两个连续的手性中心仍然是一个极具挑战性的研究工作。我们在研究 Cu-催化炔丙醇酯与非环状烯胺类化合物的不对称炔丙基烷基化反应过程中发现，具有苯乙胺骨架的三齿酮亚胺手性 P,N,N-配体在该催化反应中显示出优越的催化活性和立体

选择性，能高非对映和对映选择性地合成具有两个毗邻碳手性中心的 β-乙炔基酮化合物。



Chem. Commun. 2014, 50, 14459-14462

年度发表论文:

- (1) Zhu, F.-L.; Zou, Y.; Zhang, D.-Y.; Wang, Y.-H.; Hu, X.-H.; Chen, S.; Xu, J.;* Hu, X.-P.* Enantioselective Copper-Catalyzed Decarboxylative Propargylic Alkylation of Propargylic β-Ketoesters with a Chiral Ketimine P,N,N-Ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 1410-1414.
- (2) Zhu, F.-L.; Wang, Y.-H.; Zhang, D.-Y.; Xu, J.; Hu, X.-P.* Enantioselective Synthesis of Highly Functionalized Dihydrofurans through Copper-Catalyzed Asymmetric Formal [3+2] Cycloaddition of β-Ketoesters with Propargylic Esters. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 10223-10227.
- (3) Han, F.-Z.; Zhu, F.-L.; Wang, Y.-H.; Zou, Y.; Hu, X.-H.; Chen, S.; Hu, X.-P.* Highly Enantioselective Copper-Catalyzed Propargylic Substitution of Propargylic Acetates with 1,3-Dicarbonyl Compounds. *Org. Lett.* 2014, 16, 588-591.
- (4) Zhang, D.-Y.; Zhu, F.-L.; Wang, Y.-H.; Hu, X.-H.; Chen, S.; Hou, C.-J.; Hu, X.-P.* Highly Diastereo- and Enantioselective Copper-Catalyzed Propargylic Alkylation of Acyclic Ketone Enamines for the Construction of Two Vicinal Stereocenters. *Chem. Commun.* 2014, 50, 14459-14462.

研究课题:

1. 中科院大连化物所创新特区组重要方向性项目。项目名称：新型配体设计、合成及在功能有机分子合成中的应用研究；起止年月：2011年4月至2016年4月；
2. 企业委托项目（大连多相触媒有限公司）。项目名称：氢化催化剂和配体的技术开发；起止年月：2014年6月至2019年6月。

专利申请：申请中国发明专利3件。

联系信息:

胡向平 研究员
精细化工研究室 02T2 组
辽宁省大连市中山路 457 号
中国科学院大连化学物理研究所
电话：0411-84379276
电子邮件：xiangping@dicp.ac.cn



有机催化研究组年度工作总结

(二零一四年度)

课题组长: 徐杰 研究员; 课题副组长: 高进 研究员; 工作人员: 李德财、孙志强、苗虹、路芳、马红、陈晨、黄义争、杜中田、孙颖、于维强、王文波、聂鑫、马继平、郑玺、陈帅、杜文强; 研究生: 任秋鹤、蔡嘉莹、车鹏华、杨艳良、刘俊霞、张俊杰、芦天亮、贾秀全、陈佳志、石松、马阳阳、孙玉霞、徐永明、李晓芳、黄倩倩、卢锐、夏飞、罗杨、刘梦。

关键词: 催化微环境、氢键识别与活化。电子邮件: xujie@dicp.ac.cn; 电话: 0411-84379245。

工作摘要: 化学键选择活化是多羟基化合物氧化过程中面临的挑战之一。设计催化新材料, 构建催化微环境, 对实现不同化学键进行识别并选择活化, 对于提高目标产物的选择性具有重要作用。通过对钌基催化剂载体亲疏水性质的调控, 实现了水/油两相体系中果糖直接转化制备 2,5-二羟甲基四氢呋喃。探索了疏水性加氢催化剂在水/油两相体系中果糖直接转化为 2,5-二羟甲基四氢呋喃的关键作用。首次建立了 OH 化学位移的自然对数($\ln\delta$)与温度倒数($1/T$)在研究温度区间(263-328K)的线性关系, 线性斜率(A)不仅能够作为识别 O-H...O 氢键键合方式的有效判据, 而且能够预测不同氢键键合的异己糖醇羟基的醚化反应活性。

课题组长简历: 徐杰, 男, 研究员, 博士, 博士研究生导师。洁净能源国家实验室生物能源部部长, 大连化物所学术委员会委员、学位委员会委员, 中国化学会催化专业委员会、均相催化专业委员会、绿色化学专业委员会委员, 催化基础国家重点实验室、羰基合成与选择氧化国家重点实验室学委会委员, *J. Energy Chem.*、《催化学报》等杂志编委。享受国务院政府特殊津贴。主要从事催化新材料、催化选择氧化、催化选择加氢、生物质催化转化等领域的研究。主持并完成国家高技术发展计划(863)、国家自然科学基金重点、国家科技支撑、中国科学院知识创新工程重要方向等项目。已在 *J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*等刊物上发表论文 200 余篇, 鉴定和验收成果 15 项, 多次获得科研奖励。

研究方向: 催化新材料、催化选择氧化、催化选择加氢、生物质催化转化。

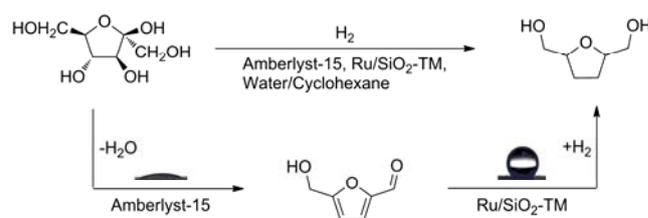


主要进展: 二零一四年度, 研究了催化微环境对实现不同化学键进行识别并选择活化, 探索了载体亲疏水性对催化的影响。结果表明, 疏水性加氢催化剂在水/油体系中催化果糖直接转化生成 2,5-二羟甲基四氢呋喃过程中具有关键作用。通过催化剂的疏水化将加氢催化剂保持在油相中, 避免了与果糖接触, 从而避免果糖直接加氢生成甘露醇和山梨醇。此外, 由于生成的 5-羟甲基糠醛被实时加氢转化, 使 5-羟甲基糠醛浓度始终维持在较低水平, 而较

低的浓度有利于 2,5-二羟甲基四氢呋喃选择性的提高。首次建立了-OH 化学位移自然对数($\ln\delta$)与温度倒数($1/T$)在研究的温度区间的线性关系, 线性斜率(A)能够作为识别 O-H...O 氢键键合方式的有效判据, 并预测不同氢键键合的异己糖醇羟基的醚化反应活性。

进展一、疏水性钌基催化剂上果糖直接转化制备 2,5-二羟甲基四氢呋喃

2,5-二羟甲基四氢呋喃(THFDM)是 5-羟甲基糠醛(HMF)的加氢产物, 是一重要的有机化工原料。以果糖为原料, 将果糖脱水生成 HMF 的过程和 HMF 加氢过程结合起来, 通过一步反应来实现。挑战在于, 由于果糖中羰基的存在, 在加氢气氛和加氢催化剂上, 羰基很容易加氢生成山梨醇和甘露醇, 从而中断了该连续反应的发生。针对该挑战, 设计了水/环己烷双相催化体系, 设计制备了疏水型的 Ru/SiO₂-TM 加氢催化剂, 如图所示。

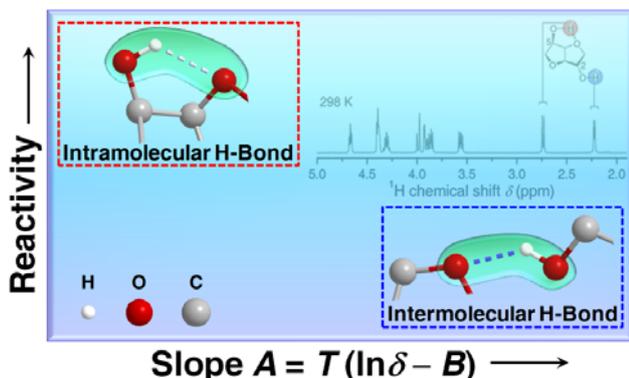


实验结果表明, 采用疏水性 Ru/SiO₂-TM 加氢催化剂和酸催化剂, 在水/油体系中可以直接将果糖催化转化生成 THFDM, 最高选择性达 75%。产物选择性和所采用的酸性催化剂上生成 HMF 的选择性相关。在此过程中, 疏水性加氢催化剂具有关键作用。通过催化剂的疏水化将加氢催化剂保持在油相中, 避免了与果糖接触, 从而避免果糖直接加氢生成甘露醇和山梨醇。另一方面, 由于生成的 HMF 被实时加氢转化, 使 HMF 浓度始终维持在较低水平, 而较低的浓度有利于 THFDM 选择性的提高。催化剂具有良好的稳定性, 重复使用 5 次后疏水性没有变化。

进展二、氢键识别与活化作用

生物质分子含有大量羟基, 容易发生相互作用生成分子内、分子间氢键, 并形成不同氢键组成的网络结构, 改变生物质分子的反应活性。因此, 探索识别分子内、分子间氢键的方法、研究氢键在催化反应中的作用至关重要。

以系列糖基羟基化合物为探针分子，首次发现 OH 化学位移的自然对数 ($\ln\delta$) 与温度倒数 ($1/T$) 在研究的温度区间 (263-328K) 内呈线性相关。线性斜率 (A) 不仅能够作为识别 O-H...O 氢键键合方式的有力判据，而且能够预测不同氢键键合的异己糖醇羟基的醚化反应活性。



上述发现不仅为羟基化合物的氢键识别及其在醚化反应中的活性提供了较为深刻的认识和理解，而且也可为其含有氢键的生物分子（如纤维素）在不同化学反应中的活性提供参考。

年度发表论文:

2014 年共发表论文 19 篇，代表性论文如下:

- (1) Yang, Y.-L.; Du, Z.-T.; Ma, J.-P.; Lu, F.; Zhang, J.-J.; Xu, J.* Biphase Catalytic Conversion of Fructose by Continuous Hydrogenation of HMF over a Hydrophobic Ruthenium Catalyst. *ChemSusChem*. **2014**, 7, 1352-1356.
- (2) Shi, S.; Chen, C.; Wang, M.; Ma, J.-P.; Ma, H.; Xu, J.* Designing a Yolk-shell Type Porous Organic Network Using a Phenyl Modified Template. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9079-9082.
- (3) Chen, C.; Shi, S.; Wang, M.; Ma, H.; Zhou, L.-P.; Xu, J.* Superhydrophobic SiO₂-Based Nanocomposite Modified with Organic Groups as Catalyst for Selective Oxidation of Ethylbenzene. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 8126-8134.
- (4) Shi, S.; Chen, C.; Wang, M.; Ma, J.-P.; Gao, J.; Xu, J.* Mesoporous Strong Base Supported Cobalt Oxide as a Catalyst for the Oxidation of Ethylbenzene. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 3606-3610.
- (5) Zhu, F.-L.; Zou, Y.; Zhang, D.-Y.; Wang, Y.-H.; Hu, X.-H.; Chen, S.; Xu, J.* Hu, X.-P.* Enantioselective Copper-catalyzed Decarboxylative Propargylic Alkylation of Propargyl beta-Ketoesters with a Chiral Ketimine P,N,N-Ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1410-1414.
- (6) Zhu, F.-L.; Wang, Y.-H.; Zhang, D.-Y.; Xu, J.; Hu, X.-P.* Enantioselective Synthesis of Highly Functionalized Dihydrofurans through Copper-catalyzed Asymmetric Formal [3+2] Cycloaddition of beta-Ketoesters with Propargylic Esters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10223-10227.
- (7) Zhang, Z.; Wang, F.* Wang, M.; Xu, S.-T.; Chen, H.-J.; Zhang, C.-F.; Xu, J.* *tert*-Butyl Hydroperoxide (TBHP)-Mediated Oxidative self-Coupling of Amines to Imines over a α -MnO₂ Catalyst. *Green Chem.* **2014**, 16, 2523-2527.
- (8) Wang, Y.-H.; Wang, F.* Zhang, C.-F.; Zhang, J.; Li, M.-R.; Xu, J.* Transformylating Amine with DMF to Formamide over CeO₂ Catalyst. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2438-2441.
- (9) Wang, M.; Wang, F.* Ma, J.-P.; Xu, J.* Organic Linker Geometry Controlled Synthesis of Coordination Polymer Spheres and Their Thermal Transformation to Yolk-shell Metal Oxides. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 15480-15487.

- (10) Wang, M.; Wang, F.* Ma, J.-P.; Li, M.-R.; Zhang, Z.; Wang, Y.-H.; Zhang, X.-C.; Xu, J.* Investigations on the Crystal Plane Effect of Ceria on Gold Catalysis in the Oxidative Dehydrogenation of Alcohols and Amines in the Liquid Phase. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 292-294.
- (11) Zhou, L.-P.; Chen, M.-Z.; Wang, Y.-Q.; Su, Y.-L.; Yang, X.-M.* Chen, C.; Xu, J. Au/mesoporous-TiO₂ as Catalyst for the Oxidation of Alcohols to Carboxylic Acids with Molecular Oxygen in Water. *Appl. Catal. A-Gen.* **2014**, 475, 347-354.
- (12) Jia, X.-Q.; Ma, J.-P.; Wang, M.; Du, Z.-T.; Lu, F.; Wang, F.; Xu, J.* Promoted Role of Cu(NO₃)₂ on Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran over VOSO₄. *Appl. Catal. A-Gen.* **2014**, 482, 231-236.
- (13) Zhang, J.-J.; Lu, F.* Yu, W.-Q.; Chen, J.-Z.; Chen, S.; Gao, J.; Xu, J.* Selective Hydrogenative Cleavage of C-C Bonds in Sorbitol Using Ni-Re/C Catalyst under Nitrogen Atmosphere. *Catal. Today.* **2014**, 234, 107-112.
- (14) Li, H.-Y.; Ma, H.; Wang, X.-H.* Gao, J.; Chen, C.; Shi, S.; Qu, M.-J.; Feng, N.; Xu, J.* Efficient Oxidation of Ethylbenzene Catalyzed by Cobalt Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-67 and NHPI. *J. Energy Chem.* **2014**, 23, 742-746.

研究课题:

1. 国家自然科学基金重点项目。项目名称: 多羟基化合物催化氧化制有机酸关键科学问题研究(21233008); 起止年月: 2013 年 1 月至 2017 年 12 月;
2. 国家自然科学基金面上项目。项目名称: 芳基醚氧键选择加氢断裂 Ni 基催化剂的研究(21473188); 起止年月: 2015 年 1 月至 2018 年 12 月;
3. 国家自然科学基金面上项目。项目名称: 四氢糠醇催化选择氧化制备 γ -丁内酯的研究(21473184); 起止年月: 2015 年 1 月至 2018 年 12 月;
4. 国家自然科学基金青年基金。项目名称: 果糖直接转化制呋喃衍生物酸修饰催化剂的研究(21103174); 起止年月: 2012 年 1 月至 2014 年 12 月;
5. 国家自然科学基金青年基金。项目名称: 有机分子亲疏性识别型纳米复合氧化物催化氧化烃类研究(21103175); 起止年月: 2012 年 1 月至 2014 年 12 月;
6. 国家自然科学基金青年基金。项目名称: 硫酸钒/硝酸铜催化分子氧选择氧化 5-羟甲基糠醛的研究(21203180); 起止年月: 2013 年 1 月至 2015 年 12 月;
7. 国家自然科学基金青年基金。项目名称: 衣康酸常压加氢转化制取 γ -丁内酯的研究(21203183); 起止年月: 2013 年 1 月至 2015 年 12 月;
8. 国家自然科学基金青年基金。项目名称: 葡萄糖直接转化制 2, 5-二甲酰基呋喃疏水型催化材料的研究(21303183); 起止年月: 2014 年 1 月至 2016 年 12 月;
9. 国家自然科学基金青年基金。项目名称: “环己基过氧化氢催化分解-环己烷氧化”耦合反应研究(21403212); 起止年月: 2015 年 1 月至 2017 年 12 月。

专利申请: 申请中国发明专利 35 件, 授权 11 件。

毕业博士生: 任秋鹤、刘俊霞、杨艳良、蔡嘉莹

联系信息:

徐杰 研究员
生物能源研究部 DNL 0601 组
辽宁省大连市中山路 457 号
中国科学院大连化学物理研究所
电话: 0411-84379245
电子邮件: xujie@dicp.ac.cn



生物能源化学品研究组年度工作总结

(二零一四年度)

课题组长: 王峰 研究员

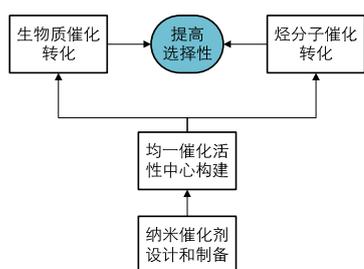
工作人员: 王业红、张晓辰、张健、王敏、李书双、李利花、于淼、赵志全; 研究生: 张超锋、张哲、陈海军、张志鑫、刘慧芳、侯婷婷

关键词: 纳米氧化物、多相催化、催化机理。电子邮件: wangfeng@dicp.ac.cn; 电话: 0411-84379762。

工作摘要: 围绕纳米氧化物多相催化剂的设计、制备和表征, 开展 C-H 键、C-O 键、C-C 键和 C-N 键的催化选择氧化、选择加氢和水解等催化反应。研究纳米氧化物的表征方法及其催化作用机理, 建立结构-活性关系。发现纳米二氧化铈可以作为酸碱双功能催化剂, 实现高效催化转化胺类分子的甲酰化反应, 得到相应的甲酰胺类化合物。该催化体系具有较好的普适性, 且无需添加任何添加剂。拓展了二氧化铈的催化应用, 丰富了多相催化甲酰化反应路径。研究了一种可控合成具有特定形貌的核壳型纳米氧化物的制备方法, 该配位聚合物在羰基化合物的硅醇化应用中, 室温条件下表现出较高的选择活性。为特定形貌材料的制备提供了借鉴。此外, 开发了廉价易得的纳米二氧化锰作为多相催化剂使用, 室温下可以高选择性的催化转化胺制备亚胺, 反应路径简单有效, 环保。拓展了胺类自身偶联制备亚胺类化合物的催化体系, 在循环利用方面, 有较好的效果, 在长时间反应测试方面表现出较好的稳定性。该研究提供了一种反应条件更温和、稳定性更好的亚胺类化合物制备体系, 具有广泛的应用前景。

课题组长简历: 王峰, 男, 1977 年生于河南项城。1999 年本科毕业于郑州大学化学系。2005 年在中国科学院大连化学物理研究所获得博士学位。2005 至 2009 年分别在美国加州大学伯克利分校和日本北海道大学从事博士后研究。2009 年到所工作至今, 曾获得国际催化大会青年科学家奖、第一届“中国催化新秀奖”和林励吾优秀青年奖, 并被评为大连市第六批优秀专家。国家优秀青年科学基金获得者, 大连市首届杰出青年基金获得者。

研究方向: 生物能源化学品课题组的研究方向为多相催化选择转化。主要集中在生物质平台化合物和烃类化合物的选择氧化、催化水解等反应, 探究催化活性中心环境及其催化剂的结构和性能的构效关系。



主要进展: 围绕前期纳米氧化物多相催化剂的研究, 开拓其新的催化特性并开发新的纳米氧化物应用于 C-H 键、C-O 键、C-C 键和 C-N 键的催化选择氧化、选择加氢和水解等催化反应中。研究纳米氧化物的表征方法以及其催化作用机理, 建立结构-活性的关系。

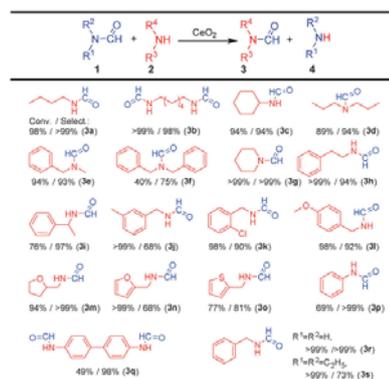
进展一、纳米二氧化铈作为酸碱双功能催化剂在甲酰化反应中的应用

对于纳米二氧化铈的研究, 其表面存在氧空位, 具有优异的储氧能力, 可应用于氧化还原反应; 通过调节制备方法, 二氧化铈也可具有较强的碱性, 作为碱催化剂应用于脱水 and 缩合等反应。前期研究中, 我们也首次发现并证实了二氧化铈氧缺陷位可以作为耐水的 Lewis 酸中心使用。

在对二氧化铈的后续研究中, 我们发现二氧化铈可以作为酸碱双功能催化剂应用在甲酰化反应。

甲酰胺是化学以及医药等行业中重要的中间体, 胺的甲酰化则是合成甲酰胺的重要反应路线。目前, 甲酰化反应通常要求酸或碱作为催化剂或者添加剂。同时, 二甲基甲酰胺虽然可以作为甲酰化试剂使用, 但是均相酸碱增加了产物分离的困难。目前的合成方法中, 要求强酸或者强碱, 或者额外增加能量活化胺及甲酰化试剂, 以增强瞬态能量促进亲核或者亲电反应。这会对温度提出更高要求, 同时造成副反应的发生。

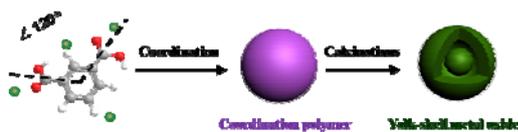
纳米二氧化铈作为酸碱双功能催化剂, 实现了高效催化转化胺类分子的甲酰化反应, 得到相应的甲酰胺类化合物, 具有较好的普适性, 且无需添加任何添加剂。



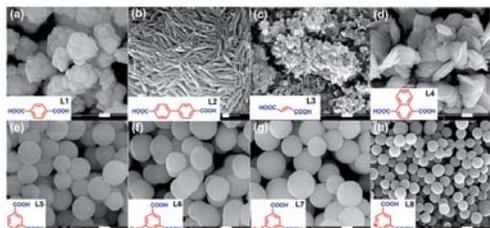
该研究中我们通过选择性屏蔽活性中心, 同时结合以二氧化碳和氨气为探针分子的程序升温脱附表征手段, 证实了二氧化铈的酸碱双功能特性。拓展了二氧化铈的催化应用, 丰富了多相催化甲酰化反应路线。

进展二、特定形貌配位聚合物及核壳型氧化物的制备方法

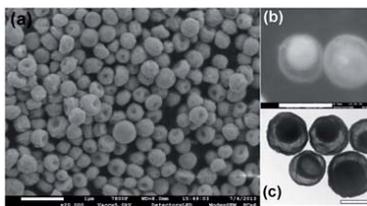
有机配位聚合物具有多孔结构, 高比表面积以及丰富的有机配体, 在催化、储氢、气体分离等领域有着重要的应用前景。配位聚合物的尺寸、形貌和组成的对其应用具有重要的影响, 但是目前其控制合成仍然是一个挑战。



本工作中报道了一种简单制备球形配位聚合物的方法。我们发现二元羧酸有机配体中羧酸配位点的几何角度 (\angle) 能够控制配位聚合物的形貌。当 \angle 为 120° 时, 能够得到尺寸均一的球形配位聚合物。



通过控制有机配体和金属离子的浓度, 可以实现尺寸从纳米到微米的可控合成。此外, 本方法同样适用于不同金属 (Mg, Ni, Zn, In, Y, Sm, Eu, Gd, Er, Ho, Yb, Lu) 配位聚合物和均匀分布的多组分球形配位聚合物的制备。而且, 通过煅烧球形配位聚合物最终得到核壳型氧化物。

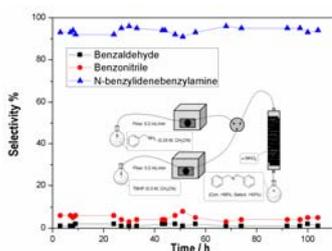


该配位聚合物在羰基化合物硅醇化应用中, 室温条件下表现出较高的选择活性。本工作提供了一种可控合成具有特定形貌的核壳型纳米氧化物的制备方法, 为特定形貌材料的制备提供借鉴。

进展三、采用廉价易得的二氧化锰催化转化胺自身偶联制备亚胺的过程

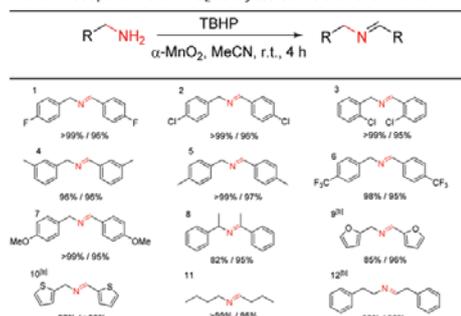
亚胺类化合物是一种重要的化合物, 可以作为合成中间体。在已存在的合成方法中, 胺自身偶联引起了广泛关注。均相催化和多相催化已经达到了相对高的收率。然而, 这些方法或者需要复杂的催化剂制备步骤, 复杂的反应装置, 或者对一些相对不活泼的胺类, 比如脂肪族胺, 和带有吸电基团的苄胺, 表现出不好的活性。更重要的是, 这些过程往往伴随着一些副反应, 生成醛和腈。

我们采用廉价易得的二氧化锰作为多相催化剂, 与叔丁基过氧化氢形成一种加合物, 从而高选择性的催化转化胺制备亚胺, 反应路径简单有效, 环保, 室温下可以达到高转化率与选择性。



此外, 该反应体系对于芳香族胺、脂肪族胺、含氧以及含硫的杂环类化合物具有普适性, 并表现出较高的活性。

Table 2 Scope of the α -MnO₂ catalyzed conversion of amine to imine^a



该研究拓展了胺类自身偶联制备亚胺类化合物的催化体系, 在循环利用方面, 有较好的效果, 在长时间反应测试方面表现出较好的稳定性。该研究提供了一种反应条件更温和、稳定性更好的亚胺类化合物制备体系, 具有广泛的应用前景。

年度发表论文:

- (1) Wang, Y.-H.; Wang, F.*; Zhang, C.-F.; Zhang, J.; Li, M.-R.; Xu, J.* Transformylating Amine with DMF to Formamide over CeO₂ Catalyst. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2438-2441.
- (2) Wang, M.; Wang, F.*; Ma, J.-P.; Xu, J.* Organic Linker Geometry Controlled Synthesis of Coordination Polymer Spheres and Their Thermal Transformation to Yolk-shell Metal Oxides. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15480-15487.
- (3) Wang, M.; Wang, F.*; Ma, J.-P.; Li, M.-R.; Zhang, Z.; Wang, Y.-H.; Zhang, X.-C.; Xu, J.* Investigations on the Crystal Plane Effect of Ceria on Gold Catalysis in the Oxidative Dehydrogenation of Alcohols and Amines in the Liquid Phase. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 292-294.
- (4) Zhang, Z.; Wang, F.*; Wang, M.; Xu, S.-T.; Chen, H.-J.; Zhang, C.-F.; Xu, J.* *tert*-Butyl Hydroperoxide (TBHP)-Mediated Oxidative self-Coupling of Amines to Imines over a α -MnO₂ Catalyst. *Green Chem.* **2014**, *16*, 2523-2527.

研究课题:

1. 国家自然科学基金面上基金项目。项目名称: 木质素及其模型化合物醚氧键选择氧化断裂研究(21273231)。起止年月: 2013年1月至2016年12月;
2. 中国科学院二零一二年度院“百人计划”择优支持项目, 科发人教字(2011142号)。起止年月: 2011年6月至2015年12月;
3. 中科院院项目。项目名称: 应对气候变化的碳收支认证及相关问题(子课题石油化学品)。起止年月: 2011年1月至2015年12月;
4. 英国石油公司合作项目。项目名称: 多相路易斯酸催化 C-C 偶联反应。起止年月: 2013年8月至2014年8月。

专利申请: 申请中国发明专利 23 件, 授权 3 件。

联系信息:

王峰 研究员
生物能源研究部 DNL 0603
辽宁省大连市中山路 457 号
中国科学院大连化学物理研究所
电话: 0411-84379762
电子邮件: wangfeng@dicp.ac.cn



选择氧化研究组年度工作总结

(二零一四年度)

课题组长: 高爽 研究员; 副研究员: 赵公大、张恒耘; 工作人员: 吕迎、张毅、赵公大、李国松、王连月; 研究生: 戴文、陈波、沙莎, 尚森森、任兰会。

关键词: 选择氧化、反应控制相转移催化剂、均相催化。电子邮件: sgao@dicp.ac.cn; 电话: 0411-84379248。

工作摘要: 二零一四年, 围绕发展选择性氧化新过程和新体系这一主题, 完成了以下工作。一、烯烃的不对称环氧化。二、原位制备纳米金, 并用于催化醇一步氧化酯化为酯。三、制备了负载型锰氧化物, 实现醇和胺一步合成亚胺化合物。四、通过一锅法首次制备了双金属纳米催化剂 Pd-VO_x, 实现了分子氧直接氧化苯制苯酚的高效催化体系。

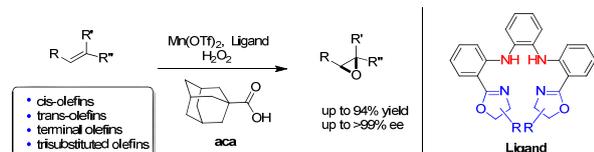
课题组长简历: 高爽, 女, 1967 年出生。1997 年在吉林大学获得博士学位。1998 至 1999 年在加拿大英哥伦比亚大学访问学者。1999 年在中科院大连化学物理研究所从事博士后研究工作。2001 年到中国科学院大连化学物理研究所工作至今, 现任研究员, 博士生导师。

研究方向: 催化选择氧化是课题组的研究方向。主要包括: 烯烃、芳烃、醇类的选择氧化以及可再生资源的氧化降解。采用清洁的氧源, 利用绿色化学的理论与方法进行催化氧化研究。

主要进展: 发展出一种以类卟啉锰为催化剂, 过氧化氢为氧源, 金刚烷甲酸为共添加剂的高催化活性与立体选择性的烯烃不对称环氧化体系; 原位制备纳米金, 并用于催化醇一步氧化酯化为酯; 以负载型锰氧化物为催化剂实现了醇和胺一步制备亚胺; 发展了 PMo₉V₃@HKUST-1 双功能催化材料催化分子氧直接氧化苯制苯酚的高效催化体系。

进展一、烯烃的不对称环氧化

受卟啉配体结构的启发, 在我们之前的工作中已经发展出一类具有双手性恶唑啉的锰络合物, 以其为催化剂, 乙酸为添加剂, H₂O₂ 为氧源, 成功实现了色烯, 茚, 1,2-二氢萘等共轭烯烃的不对称环氧化反应, 并且还取得比较令人满意的结果, 然而对于共轭端基类烯烃类底物苯乙烯, 只能获得 42% 的 ee 值。为此, 我们希望通过共轭端基类底物苯乙烯和配体的种类进行筛选, 进一步提高我们催化体系的立体选择性和拓宽其底物范围。通过我们的努力, 成功发展出一种锰催化的烯烃不对称环氧化体系, 该体系以 H₂O₂ 为氧源, 金刚烷甲酸为添加剂, 成功实现了多种顺式, 反式和三取代烯烃的不对称环氧化, 最高能获得 94% 的产率和大于 99% 的 ee 值。值得一提的是, 该体系对于共轭端基类烯烃的不对称环氧化反应也可以获得较好的结果, 最高可获得 88% 的产率和 69% 的 ee 值。与之前体系相比较, 该体系在底物范围和对映选择性方面具有明显的优势。此外, 在配体的筛选过程中, 我们发现配体的疏水性对催化剂的活性具有很大影响, 这将为今后配体的设计提供可借鉴的经验。

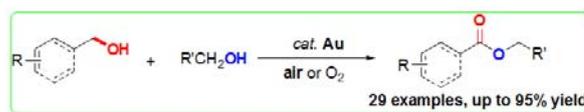


J. Org. Chem. **2014**, *79*, 6688-6694.

进展二、金催化分子氧直接氧化伯醇为酯

有机羧酸酯是一类非常重要的化工产品 and 有机合成中间体, 广泛应用于食品、有机合成、涂料、香料、化妆品、医药及高分子材料等领域。酯类传统的合成方法一般是通过酸和醇为原料, 直接酯化合成。或者羧酸制成高活性的酰氯, 或酸酐, 然后再与醇反应生成相应的酯。这些方法要么以浓硫酸为催化剂, 强酸造成环境污染和对设备腐蚀也很严重, 要么需要经过多步反应, 会降低酯的产率并需要较长的反应时间。从原子经济性及能效利用的角度考虑, 醇的直接氧化酯化一步合成酯类物质是一个非常值得研究的方法, 这样操作简单, 降低了成本, 对环境污染小, 更具有工业应用价值。

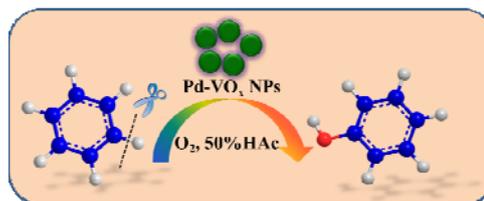
纳米金作为催化剂被广泛用于氧化反应中, 传统的纳米金催化剂制备冗杂, 需要制备复杂的载体材料, 纳米金的负载过程也比较繁琐。原位制备纳米金的方法报道的很少, 研究发现, 在碱性条件下, 醇反应液中, NaAuCl₄ 可以被原位还原为纳米粒子, 并负载于这种碱性物质上。进一步研究发现, NaAuCl₄/K₂CO₃ 或 Na₂CO₃ 组成的催化体系在“一锅法”醇氧化酯化反应中表现出高的催化活性。运用 XPS、Uv-vis、TEM 等手段对催化剂进行了表征。该纳米金催化剂表现出高的催化活性和稳定性, 底物范围广, 可循环使用八次, 具有潜在的应用价值。



Green Chem., **2014**, *16*, 2164-2173.

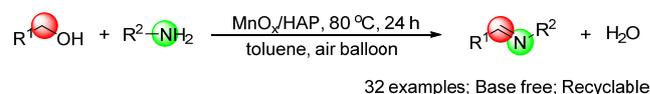
进展三、分子氧作氧化剂苯直接氧化制苯酚

苯酚是一种重要的化工原料, 用以生产酚醛树脂、双酚 A、染料、抗体、医药等。苯酚传统的生产方法为枯烯法, 受到了联产丙酮的限制, 并带来一系列的环境问题。但是, 大多数的苯羟基化体系中, 使用氧气作为氧化剂, 反应速率很低。



近年来, 纳米簇催化剂在氧化反应中的应用有了新的突破。纳米金属簇不同于传统的材料, 其具有高比表面, 稳定结构和特殊的催化性能, 引起了研究学者的广泛兴趣。其中双金属纳米催化剂表现出了特殊地协同催化性能。例如, Au-Pd 纳米催化剂在甲苯和醇的氧化中具有非常好的活性。Pt-Co 纳米催化剂在液相费托合成中发挥很好地作用。Pd-Pt 双金属催化剂在氧气还原反应中具有超高的活性。本课题组首次合成了 Pd-VO_x 双金属纳米催化剂, 并将其应用在苯羟基化过程中, 得到了 5.2% 的苯酚收率以及大于 99% 的苯酚选择性。

选择性地一步转化成对应的亚胺产物。在循环的 9 次实验中 MnO_x/HA 没有出现催化活性降低, XRD、SEM 和 XPS 等表征也证明该催化剂具有良好的稳定性。



Green Chem. **2014**, 16, 3328-3234.

年度发表论文:

- (1) Dai, W.; Li, G.-S.; Wang, L.-Y.; Chen, B.; Shang, S.-S.; Lv, Y.; Gao, S.* Enantioselective Oxidation of Sulfides with H₂O₂ Catalyzed by a Pre-formed Manganese Complex. *RSC Adv. Lett.* **2014**, 4, 46545-46554.
- (2) Dai, W.; Shang, S.-S.; Chen, B.; Li, G.-S.; Wang, L.-Y.; Ren, L.-H.; Gao, S.* Asymmetric Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide by an in situ Formed Manganese Complex. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 6688-6694.
- (3) Yang, H.; Li, J.; Zhang, H.-Y.; Lv, Y.; Gao, S.* Facile Synthesis of POM@ MOF Embedded in SBA-15 as a Steady Catalyst for the Hydroxylation of Benzene. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2014**, 195, 87-91.
- (4) Shang, S.-S.; Yang, H.; Li, J.; Chen, B.; Lv, Y.; Gao, S.* Direct Synthesis of Phenol from Benzene by PdVO_x Nanoparticles Using Molecular Oxygen. *ChemPlusChem.* **2014**, 79, 680-683.
- (5) Chen, B.; Li, J.; Dai, W.; Wang, L.-Y.; Gao, S.* Direct Imines Formation by Oxidative Coupling of Alcohols and Amines Using Supported Manganese Oxides under Air Atmosphere. *Green Chem.* **2014**, 16, 3328-3234.
- (6) Wang, L.-Y.; Li, J.; Dai, W.; Lv, Y.; Zhang, Y.; Gao, S.* Facile and Efficient Gold-Catalyzed Aerobic Oxidative Esterification of Activated Alcohols. *Green Chem.* **2014**, 16, 2164-2173.
- (7) Sha, S.; Yang, H.; Li, J.; Zhuang, C.-F.; Gao, S.;* Liu, S.-X. Co(II) Coordinated Metal-Organic Framework: an Efficient Catalyst for Heterogeneous Aerobic Olefins Epoxidation. *Catal. Commun.* **2014**, 43, 146-150.

研究课题:

1. 基金面上项目: 苯直接氧化制苯酚研究(21273225);
2. 1000 吨/年双氧水直接氧化丙烯制环氧丙烷新工艺连续化中试研究(陕西延长石油(集团)有限责任公司);
3. 无溶剂条件下双氧水直接氧化氯丙烯制环氧氯丙烷的工业化中试研究(山东海化集团有限公司);
4. 100 吨/年双氧水直接氧化苯乙烯制环氧苯乙烷新工艺连续化中试研究(江苏飞翔化工股份有限公司);
5. 双氧水直接氧化制备乙醛肟绿色新工艺(大连泰瑞海铭化工集团有限公司);
6. 双氧水直接氧化丙烯制环氧丙烷新工艺连续化反应扩试研究(陕西石油化工研究设计院);
7. 甲基丙烯醛液相催化氨化制备甲基丙烯腈工艺技术(淄博澳纳斯化工有限公司)。

专利申请: 申请中国发明专利 19 件。

专利授权: 授权中国专利 4 件。

联系信息:

高爽 研究员
国家清洁能源实验室(筹) DNL 0806
辽宁省大连市中山路 457 号
中国科学院大连化学物理研究所
电话: 0411-84379248
电子邮件: sgao@dicp.ac.cn

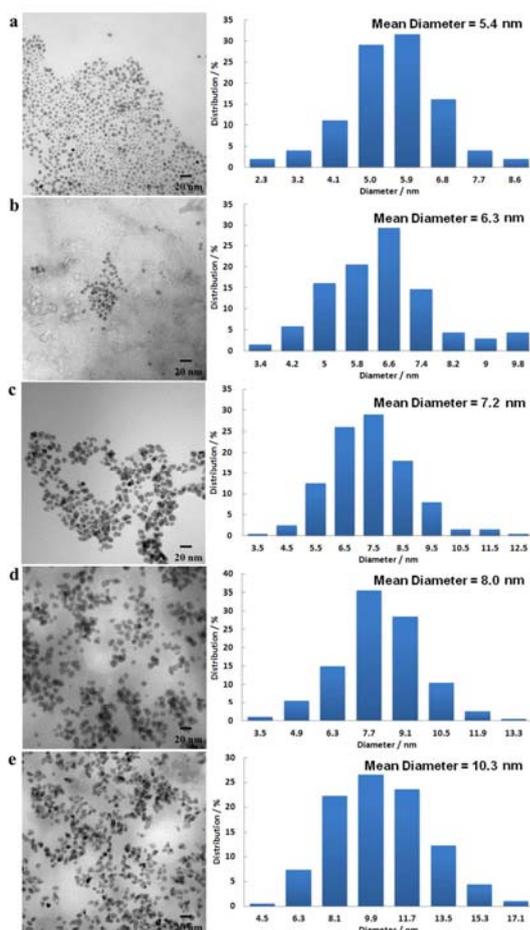


Figure 1. a)-e) TEM and diameter distribution of Pd-VO_x NPs with different diameters, scale = 20 nm.

其中, 经过测试表征证实当 Pd-VO_x 双金属纳米催化剂粒径约在 5.4 nm 时, 催化活性较高。

进展四、负载型锰氧化物催化醇和胺一步合成亚胺应用

亚胺化合物是一类重要的医药和生物活性中间体, 其含有的 C=N 键也广泛应用于还原、加成等有机转化。传统的醛和胺脱水缩合是制备亚胺最直接的方法, 但此过程涉及不稳定醛以及脱水试剂。因此以绿色的氧气或空气为氧源, 采用更加稳定的醇和胺一步氧化偶联制备亚胺具有十分重要的意义。

本课题首次报道以负载型非贵金属, 即羟基磷灰石负载的锰氧化物(MnO_x/HAP), 在以空气为氧源、无额外碱添加剂的条件下, 即可将等摩尔的芳香醇和各类胺化合物高

二零一四年发表论文

1. Fang Xie, Zisong Qi, Songjie Yu, and Xingwei Li.* Rh(III)- and Ir(III)-Catalyzed C-H Alkynylation of Arenes under Chelation Assistance. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4780-4787.
2. Ying Duan, Lu Li, Mu-Wang Chen, Chang-Bin Yu, Hong-Jun Fan,* and Yong-Gui Zhou.* Homogenous Pd-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Unprotected Indoles: Scope and Mechanistic Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7688-7700.
3. Chang-Bin Yu, Wen-Xue Huang, Lei Shi, Mu-Wang Chen, Bo Wu, and Yong-Gui Zhou.* Asymmetric Hydrogenation via Capture of Active Intermediates Generated from Aza-Pinacol Rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15837-15840.
4. Fu-Lin Zhu, Yuan Zou, De-Yang Zhang, Ya-Hui Wang, Xin-Hu Hu, Song Chen, Jie Xu,* and Xiang-Ping Hu.* Enantioselective Copper-Catalyzed Decarboxylative Propargylic Alkylation of Propargyl β -Ketoesters with a Chiral Ketimine *P,N,N*-Ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1410-1414.
5. Fu-Lin Zhu, Ya-Hui Wang, De-Yang Zhang, Jie Xu, and Xiang-Ping Hu.* Enantioselective Synthesis of Highly Functionalized Dihydrofurans via Copper-Catalyzed Asymmetric Formal [3+2] Cycloaddition of β -Ketoesters with Propargylic Esters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10223-10227.
6. Xueyun Zhang, Zisong Qi, and Xingwei Li.* Rh(III)-Catalyzed C-C and C-O Coupling of Quinoline *N*-Oxides with Alkynes: Combination of C-H Activation with O-Atom Transfer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10794-10798.
7. Chunxiang Wang, Dongping Wang, Hao Yan, Haolong Wang, Bin Pan, Xiaoyi Xin, Xincheng Li, Fan Wu, and Boshun Wan.* Rhodium-Catalyzed Cyclization of Dienes with Nitrones: A Formal [2+2+5] Approach to Bridged Eight-Membered Heterocycles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11940-11943.
8. Bo Wu, Xiang Gao, Mu-Wang Chen, and Yong-Gui Zhou.* A Concise Synthesis of 2-(2-Hydroxy-phenyl) acetonitriles via the *o*-Quinone Methides Generated from 2-(1-Tosylalkyl) phenols. *Chin. J. Chem.* **2014**, *32*, 981-984.
9. Mu-Wang Chen, Xian-Feng Cai, Zhang-Pei Chen, Lei Shi, and Yong-Gui Zhou.* Facile Construction of Three Contiguous Stereogenic Centers via Dynamic Kinetic Resolution in Asymmetric Transfer Hydrogenation of Quinolines. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12526-12529.
10. Lei Shi,* Yue Ji, Wen-Xue Huang, and Yong-Gui Zhou.* Application of Chiral Anion Metathesis Strategy in Asymmetric Transfer Hydrogenation of Isoquinolines. *Acta Chim. Sinica* **2014**, *72*, 820-824.
11. Xian-Feng Cai, Wen-Xue Huang, Zhang-Pei Chen, and Yong-Gui Zhou.* Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of 3-Phthalimido Substituted Quinolines. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9588-9590.
12. Ran-Ning Guo, Zhang-Pei Chen, Xian-Feng Cai, and Yong-Gui Zhou.* Asymmetric Transfer Hydrogenation of 3-(Trifluoromethyl)quinolines. *Synthesis* **2014**, *46*, 2751-2756.
13. Wen-Xue Huang, Chang-Bin Yu, Lei Shi, and Yong-Gui Zhou.* Iridium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Pyrrolo [1,2-*a*]pyrazinium Salts. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3324-3327.
14. Jing Luo, Bo Wu, Mu-Wang Chen, Guo-Fang Jiang,* and Yong-Gui Zhou.* The Concise Synthesis of Spiro-Cyclopropane Compounds via the Dearomatization of Indole Derivatives. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2578-2581.
15. Ran-Ning Guo, Xian-Feng Cai, Lei Shi*, Zhang-Pei Chen, and Yong-Gui Zhou.* Synthesis of Fluorinated Heteroaromatics via Formal Substitution of Nitro Group by Fluorine under Transition Metal-Free Condition. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8343-8346.
16. Xian-Feng Cai, Ran-Ning Guo, Guang-Shou Feng, Bo Wu, and Yong-Gui Zhou.* Chiral Phosphoric Acid-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Quinolin-3-amines. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2680-2683.
17. Xian-Feng Cai, Ran-Ning Guo, Mu-Wang Chen, Lei Shi, and Yong-Gui Zhou.* Synthesis of Chiral Exocyclic Amines via Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Quinolin-3-amines. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7245-7248.
18. Zhi-Shi Ye, Lei Shi,* and Yong-Gui Zhou. Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Carbocyclic Rings and Thiophenes. *Synlett* **2014**, *25*, 0928-0931.
19. Zhang-Pei Chen, Mu-Wang Chen, Ran-Ning Guo, and Yong-Gui Zhou*. 4,5-Dihydro-pyrrolo[1,2-*a*] quinoxalines: A Tunable and Regenerable Biomimetic Hydrogen Source. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1406-1409.
20. Bo Wu, Mu-Wang Chen, Zhi-Shi Ye, Chang-Bin Yu, and Yong-Gui Zhou*. A Streamlined Synthesis of 2,3-Dihydrobenzofurans via the *ortho*-Quinone Methides Generated from 2-Alkyl-Substituted Phenols. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 383-387.
21. Tengfei Li, Xiaoyi Xin, Chunxiang Wang, Dongping Wang, Fan Wu, Xincheng Li, and Boshun Wan.* Cu-Catalyzed Ring Opening Reaction of 2*H*-Azirines with Terminal Alkynes: An Easy Access to 3-Alkynylated Pyrroles. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4806-4809.
22. Jing Wu, Dongping Wang, Haolong Wang, Fan Wu, Xincheng Li, Boshun Wan.* Facile Synthesis of 5*H*-Benzo[*b*]carbazol-6-yl Ketones via Sequential Reaction of Cu-Catalyzed Friedel-Crafts Alkylation, Iodine-promoted Cyclization, Nucleophilic Substitution and Aromatization. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6806-6811.
23. Bin Pan, Xiaodong Lu, Chunxiang Wang, Yancheng Hu, Fan Wu and Boshun Wan.* Gold(I)-Catalyzed Intra- and Intermolecular Alkenylations of β -Yne-Pyrroles: Facile Formation of Fused Cycloheptapyrroles and Functionalized Pyrroles. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2244-2247.
24. Yancheng Hu, Ruxia Yi, Chunxiang Wang, Xiaoyi Xin, Fan Wu, and Boshun Wan.* From Propargylamides to Oxazole Derivatives: NIS-Mediated Cyclization and Further Oxidation by Dioxide. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 3052-3059.
25. Qinglei Chong, Xiaoyi Xin, Chunxiang Wang, Fan Wu, and Boshun Wan.* Synthesis of Polysubstituted Pyrroles via Ag(I)-mediated Conjugate Addition and Cyclization Reaction of Terminal Alkynes with Amines. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 490-494.
26. Qinglei Chong, Xiaoyi Xin, Chunxiang Wang, Fan Wu, Haolong Wang, Ji-cheng Shi,* and Boshun Wan*. DABCO-Catalyzed Synthesis of Trifluoromethylated Furans from Propargyl Alcohols and Methyl 2-Perfluoroalkynoate. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2105-2110.

27. Zhifeng Mao, Fei Huang, Haifeng Yu, Jiping Chen, Zhengkun Yu,* and Zhaoqing Xu. Copper-Catalyzed Trifluoromethylation of Internal Olefinic C-H Bonds: Efficient Routes to Trifluoromethylated Tetrasubstituted Olefins and *N*-Heterocycles. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3439-3445.
28. Qingfu Wang, Mingwang Du, Tingting Liu, Huining Chai, and Zhengkun Yu*. Ruthenium(II)-*NNN* Complex Catalyzed Oppenauer-Type Oxidation of Secondary Alcohols. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1585-1588.
29. Mingwang Du, Qingfu Wang, Liandi Wang, and Zhengkun Yu.* Ruthenium Complex Catalysts Supported by a Bis(trifluoromethyl)pyrazolyl-Pyridyl-Based *NNN* Ligand for Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organometallics* **2014**, *33*, 974-982.
30. Weiwei Jin, Qin Yang, Ping Wu, Jiping Chen, and Zhengkun Yu.* Palladium-Catalyzed Oxidative Heck-type Allylation of beta, beta-Disubstituted Enones with Allyl Carbonates. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2097-2102.
31. Qin Yang, Ping Wu, Jiping Chen, and Zhengkun Yu.* Iron-Catalyzed Alkylation of α -oxo Ketene Dithioacetals. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6337-6339.
32. Tenglong Guo, Quanbin Jiang, Fei Huang, Jiping Chen, and Zhengkun Yu.* Palladium-Catalyzed, Copper-Mediated Construction of Benzene Rings from the Reactions of Indoles with in-situ Generated Enones. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 707-711.
33. Kai Kai Wu, Ping Wu, Liandi Wang, Jiping Chen, Chenlin Sun, and Zhengkun Yu.* Tunable Bronsted Acidity-Dependent Alkylation and Alkenylation of Indoles. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 3871-3880.
34. Fei Huang, Ping Wu, Liandi Wang, Jiping Chen, Chenlin Sun, and Zhengkun Yu.* Copper-Mediated Intramolecular Oxidative C-H/N-H Cross-coupling of alpha-Alkenoyl Ketene *N,S*-Acetals to Pyrrolone Derivatives. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12479-12481.
35. Fei Huang, Ping Wu, Liandi Wang, Jiping Chen, Chenlin Sun, and Zhengkun Yu.* Copper-Mediated Intra- molecular Oxidative C-H/C-H Cross-coupling of alpha-Oxo Ketene *N,S*-Acetals for Indole Synthesis. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10553-10560.
36. Qin Yang, Tongyu Xu, and Zhengkun Yu.* Iron-Mediated Carboarylation/ Cyclization of Propargylanilines with Acetals: A Concise Route to Indeno[2,1-c]quinolines. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6310-6313.
37. De-Yang Zhang, Fu-Lin Zhu, Ya-Hui Wang, Xin-Hu Hu, Song Chen, Chuan-Jin Hou, and Xiang-Ping Hu.* Highly Diastereo- and Enantioselective Copper-catalyzed Propargylic Alkylation of Acyclic Ketone Enamines for the Construction of Two Vicinal Stereocenters. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14459-14462.
38. Fu-Lin Zhu, Ya-Hui Wang, De-Yang Zhang, Xin-Hu Hu, Song Chen, Chuan-Jin Hou, Jie Xu, and Xiang-Ping Hu.* Enantioselective Copper-Catalyzed Decarboxylative Propargylic Alkylation of Propargylic Esters with β -Keto Acids. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 3231-3236.
39. Yuan Zou, Fu-Lin Zhu, Zheng-Chao Duan, Ya-Hui Wang, De-Yang Zhang, Zhong Cao, Zhuo Zheng, and Xiang-Ping Hu.* Enantioselective Cu-catalyzed Decarboxylative Propargylic Amination of Propargyl Carbamates. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 2033-2036.
40. Fu-Zhong Han, Fu-Lin Zhu, Ya-Hui Wang, Yuan Zou, Xin-Hu Hu, Song Chen, Xiang-Ping Hu.* Highly Enantioselective Copper-catalyzed Propargylic Substitution of Propargylic Acetates with 1,3-Dicarbonyl Compounds. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 588-591.
41. Zheng-Chao Duan,* Lian-Zhi Wang, Xiaoyu Zuo, Xiang-Ping Hu,* Zhuo Zheng. Rh-ImiFerroPhos Complexes Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of beta-substituted alpha beta-unsaturated Phosphonates. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35*, 227-231.
42. Tao Zhang, Zisong Qi, Xueyun Zhang, Lamei Wu, and Xingwei Li.* Rh(III)-Catalyzed Hydroacylation Reactions between *N*-Sulfonyl 2-Aminobenzaldehydes and Olefins. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3283-3287.
43. Songjie Yu, and Xingwei Li.* Rhodium(III)-Catalyzed C-C Coupling of Arenes with 2-Vinyloxiranes: Synthesis of Allylic Alcohols. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1200-1203.
44. Songjie Yu, and Xingwei Li.* Mild Synthesis of Chalcones *via* Rhodium(III)-Catalyzed C-C Coupling of Arenes and Cyclopropanones. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1220-1223.
45. Xueyun Zhang, Fen Wang, Songjie Yu, Zisong Qi, and Xingwei Li.* Rhodium(III)-Catalyzed Redox-Neutral C-H Arylation *via* Rearomatization. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1586-1589.
46. Tingting Yang, Tao Zhang, Shangdong Yang, Shanshan Chen,* and Xingwei Li.* Rhodium(III)-Catalyzed Oxidative Coupling of *N*-Sulfonyl 2-Aminobenzaldehydes with Oxygenated Allylic Olefins through C-H Activation. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 4290-4294.
47. Zisong Qi, Mei Wang, and Xingwei Li.* Rh(III)-Catalyzed Synthesis of Sultones through C-H Activation Directed by a Sulfonic Acid Group. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9776-9778.
48. Xueyun Zhang, Zisong Qi, Jian Gao*, and Xingwei Li.* Rhodium(III)-Catalyzed C-H Alkynylation of Azomethine Imines under mild conditions. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 9329-9332.
49. Fen Wang, Yuchen Liu, Zisong Qi, Wei Dai, and Xingwei Li.* Rhodium-Catalyzed Tandem Aldol Codensation-Robinson Annulation between Aldehydes and Acetone: Synthesis of 3-Methylcyclo-hexenones. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 6399-6402.
50. Fen Wang, Xiaoneng Cui, Jianzhang Zhao,* Zhangrong Lou, Ming Bao, and Xingwei Li.* Switching of the Triplet Excited State of Rhodamine-*C*₆₀ Dyads. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15627-15630.
51. Jie Ma, Xiaoneng Cui, Fen Wang, Xueyan Wu, Jianzhang Zhao,* and Xingwei Li.* Photoswitching of the Triplet Excited State of DiiodoBodipy-Dithienylethene Triads and Application in Photo-Controllable Triplet-Triplet Annihilation Upconversion. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10855-10866.
52. Yanliang Yang, Zhongtian Du, Jiping Ma, Fang Lu, Junjie Zhang, and Jie Xu.* Biphasic Catalytic Conversion of Fructose by Continuous Hydrogenation of HMF over a Hydrophobic Ruthenium Catalyst. *ChemSusChem.* **2014**, *7*, 1352-1356.

53. Song Shi, Chen Chen, Min Wang, Jiping Ma, Hong Ma, and Jie Xu.* Designing a Yolk-shell Type Porous Organic Network Using a Phenyl Modified Template. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 9079-9082.
54. Chen Chen, Song Shi, Min Wang, Hong Ma, Lipeng Zhou, and Jie Xu.* Superhydrophobic SiO₂-Based Nanocomposite Modified with Organic Groups as Catalyst for Selective Oxidation of Ethylbenzene. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 8126-8134.
55. Song Shi, Chen Chen, Min Wang, Jiping Ma, Jin Gao, and Jie Xu.* Mesoporous Strong Base Supported Cobalt Oxide as the Catalyst for the Oxidation of Ethylbenzene. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 3606-3610.
56. Lipeng Zhou, Lin Wu, Hongji Li, Xiaomei Yang, Yunlai Su, Tianliang Lu, and Jie Xu. A Facile and Efficient Method to Improve the Selectivity of Methyl Lactate in the Chemocatalytic Conversion of Glucose Catalyzed by Homogeneous Lewis Acid. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2014**, 388-389, 74-80.
57. Lipeng Zhou, Minzhu Chen, Youqiang Wang, Yunlai Su, Xiaomei Yang,* Chen Chen, Jie Xu. Au/mesoporous-TiO₂ as Catalyst for the Oxidation of Alcohols to Carboxylic Acids with Molecular Oxygen in Water. *Appl. Catal. A-Gen.* **2014**, 475, 347-354.
58. Xiuquan Jia, Jiping Ma, Min Wang, Zhongtian Du, Fang Lu, Feng Wang, and Jie Xu.* Promoted Role of Cu(NO₃)₂ on Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Diformylfuran over VOSO₄. *Appl. Catal. A-Gen.* **2014**, 482, 231-236.
59. Lipeng Zhou, Haojie Zou, Jiayu Nan, Lin Wu, Xiaomei Yang,* Yunlai Su, Tianliang Lu, Jie Xu. Conversion of Carbohydrate Biomass to Methyl Levulinate with Al₂(SO₄)₃ as a Simple, Cheap and Efficient Catalyst. *Catal. Commun.* **2014**, 50, 13-16.
60. Junjie Zhang, Fang Lu*, Weiqiang Yu, Jiazhi Chen, Shuai Chen, Jin Gao, and Jie Xu.* Selective Hydrogenative Cleavage of C-C Bonds in Sorbitol Using Ni-Re/C Catalyst under Nitrogen Atmosphere. *Catal. Today.* **2014**, 234, 107-112.
61. Tianliang Lu, Zhongtian Du, Junxia Liu, Chen Chen, Jie Xu.* Dehydrogenation of Primary Aliphatic Alcohols to Aldehydes over Cu-Ni Bimetallic Catalysts. *Chin. J. Catal.* **2014**, 35, 1911-1916.
62. Jiaying Cai, Hong Ma, Junjie Zhang, Zhongtian Du, Yizheng Huang, Jin Gao, and Jie Xu.* Catalytic Oxidation of Glycerol to Tartronic Acid over Au/HY Catalyst under Mild Conditions. *Chin. J. Catal.* **2014**, 35, 1653-1660.
63. Qiuhe Ren, Yizheng Huang, Hong Ma, Jin Gao, and Jie Xu.* Catalytic Conversion of Carbohydrates to 5-Hydroxymethylfurfural Promoted by Metal Halides. *Chin. J. Catal.* **2014**, 35, 496-500.
64. Hongyan Li, Hong Ma, Xinhong Wang,* Jin Gao, Chen Chen, Song Shi, Minjie Qu, Na Feng, and Jie Xu.* Efficient Oxidation of Ethylbenzene Catalyzed by Cobalt Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-67 and NHPI. *J. Energy Chem.* **2014**, 23, 742-746.
65. Min Wang, Feng Wang,* Jiping Ma, Mingrun Li, Zhe Zhang, Yehong Wang, Xiaochen Zhang, and Jie Xu.* Investigations on the Crystal Plane Effect of Ceria on Gold Catalysis in the Oxidative Dehydrogenation of Alcohols and Amines in the Liquid Phase. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 292-294.
66. Yehong Wang, Feng Wang,* Chaofeng Zhang, Jian Zhang, Mingrun Li, and Jie Xu.* Transformylating Amine with DMF to Formamide over CeO₂ Catalyst. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2438-2441.
67. Zhe Zhang, Feng Wang,* Min wang, Shutao Xu, Haijun Chen, Chaofeng Zhang, Jie Xu.* *tert*-Butyl Hydroperoxide (TBHP)-Mediated Oxidative Self-Coupling of Amines to Imines over α -MnO₂ Catalyst. *Green Chem.* **2014**, 16, 2523-2527.
68. Min Wang, and Feng Wang.* What and where are the Active Sites of Oxide-supported Nanostructured Metal Catalysts? *Chin. J. Catal.* **2014**, 35, 453-456.
69. Guifu Chen, Feng Wang,* Yehong Wang, Xiaochen Zhang, Hongqiang Qin, Hanfa Zou, Jie Xu.* Imine-linked Conjugated Organic Polymer Bearing Bis(imino)pyridine Ligands and Its Catalytic Application in C-C Coupling Reactions. *Chin. J. Catal.* **2014**, 35, 540-545.
70. Xiaochen Zhang, Min Wang, Yehong Wang, Chaofeng Zhang, Zhe Zhang, Feng Wang,* and Jie Xu.* Nanocoating of Magnetic Cores with Sulfonic Acid Functionalized Shells for the Catalytic Dehydration of Fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Chin. J. Catal.* **2014**, 35, 703-708.
71. Min Wang, Feng Wang,* Jiping Ma, and Jie Xu.* Organic Linker Geometry Controlled Synthesis of Coordination Polymer Spheres and Their Thermal Transformation to Yolk-Shell Metal Oxides. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 15480-15487.
72. Wen Dai, Guosong Li, Lianye Wang, Bo Chen, Sensen Shang, Ying Lv, Shuang Gao.* Enantioselective Oxidation of Sulfides with H₂O₂ Catalyzed by a Pre-formed Manganese Complex. *RSC. Adv.* **2014**, 4, 46545-46554.
73. Wen Dai, Sensen Shang, Bo Chen, Guosong Li, Lianye Wang, Lanhui Ren, and Shuang Gao.* Asymmetric Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide by an in situ Formed Manganese Complex. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 6688-6694.
74. Hua Yang, Jun Li, Hengyun Zhang, Ying Lv, and Shuang Gao.* Facile Synthesis of POM@ MOF Embedded in SBA-15 as a Steady Catalyst for the Hydroxylation of Benzene. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2014**, 195, 87-91.
75. Sensen Shang, Hua Yang, Jun Li, Bo Chen, Ying Lv, and Shuang Gao.* Direct Synthesis of Phenol from Benzene by PdVOx Nanoparticles Using Molecular Oxygen. *ChemPlusChem.* **2014**, 79, 680-683.
76. Bo Chen, Jun Li, Wen Dai, Lianye Wang, and Shuang Gao.* Direct Imines Formation by Oxidative Coupling of Alcohols and Amines Using Supported Manganese oxides under Air atmosphere. *Green Chem.* **2014**, 16, 3328-3234.
77. Lianye Wang, Jun Li, Wen Dai, Ying Lv, Yi Zhang, and Shuang Gao.* Facile and Efficient Gold-Catalyzed Aerobic Oxidative Esterification of Activated Alcohols. *Green Chem.* **2014**, 16, 2164-2173.
78. Sha Sha, Hua Yang, Jun Li, Changfu Zhuang, Shuang Gao,* and Shuxia Liu. Co(II) Coordinated Metal-organic Framework: An efficient Catalyst for Heterogeneous Aerobic Olefins Epoxidation. *Catal. Commun.* **2014**, 43, 146-150.

二零一四年申请专利

编号	申请专利名称	申请日期	申请号	发明人
1	一种铈催化氢化合成 3-哌啶酮衍生物的方法	2014-11-28	201410714075.6	周永贵、黄文学、吴波、宋波、陈木旺
2	一类具有轴手性的联吡啶配体设计及其合成方法	2014-11-28	201410708419.2	周永贵、高翔、吴波
3	一种钯催化不对称氢解消旋氧杂氮丙啶合成手性胺的方法	2014-11-24	201410683139.0	周永贵、宋波、余长斌、黄文学、陈木旺
4	一种钯催化不对称氢化捕获 <i>N</i> -杂频哪醇重排中间体的方法	2014-10-22	201410567691.3	周永贵、余长斌、黄文学
5	一种钯碳催化的四氢异喹啉选择性部分脱氢的方法	2014-10-11	201410539445.7	周永贵、时磊、姬悦、陈木旺
6	一种手性磷酸催化喹啉-3-胺不对称转移氢化合成手性环外胺的方法	2014-04-24	201410166219.9	周永贵、蔡先锋、郭冉柠、陈木旺
7	一种钯催化喹啉-3-胺不对称氢化合成手性环外胺的方法	2014-04-23	201410164348.4	周永贵、蔡先锋、郭冉柠、时磊
8	一种吡啶去芳构化合成取代环丙烷化合物的方法	2014-01-27	201410038454.8	周永贵、罗京、吴波、陈木旺
9	一种多取代 3-炔基吡咯衍生物的制备方法	2014-11-21	201410675586.1	万伯顺、李腾飞、吴凡
10	一种制备 2-氮杂-二环[3.2.0]-2-己烯衍生物的方法	2014-11-25	201410686777.8	万伯顺、信晓义、李新成、吴凡
11	一种制备 1-三氟甲基-3-磺酰甲基吡咯衍生物的方法	2014-11-25	201410690746.X	万伯顺、信晓义、李新成、吴凡
12	一种制备 1-三氟甲基-4-磺酰甲基吡咯衍生物的方法	2014-11-25	201410686753.2	万伯顺、信晓义、李新成、吴凡
13	一种制备 3-卤代-2H-吡喃衍生物的方法	2014-11-25	201410687061.X	万伯顺、信晓义、李新成、吴凡
14	一种 1,5-二取代四唑化合物的制备方法	2014.11.24	201410679847.7	万伯顺、呼延成、吴凡
15	一种 TMSN ₃ 参与的还原环化反应制备 4-咪唑甲醛衍生物的方法	2014-11-24	201410680471.1	万伯顺、呼延成、吴凡
16	4-氯(溴)-5-烷硫基-3-吡咯酮衍生物及其合成	2014-05-16	201410209014.4	余正坤、黄菲、王连弟
17	3,3-二烷硫基-2-苯硒基-2-丙烯-1-酮衍生物及其合成	2014-10-18	201410583344.X	余正坤、吴苹
18	一种吡啶衍生物的合成方法	2014-11-26	201410695755.8	余正坤、郭腾龙
19	一种四氢环戊烷并吡咯衍生物的合成方法	2014-11-25	201410687250.7	余正坤、吴凯凯
20	一种吡啶基桥联双吡啶苯并咪唑化合物及其合成方法	2014-11-25	201410687246.0	余正坤、柴会宁
21	2-烷硫基烯酰胺衍生物及其合成方法	2014-11-25	201410687187.7	余正坤、黄菲
22	一种双核钕 NNN 配合物及其制备方法	2014-11-25	201410691555.5	余正坤、刘婷婷
23	一种氨基吡啶基双吡啶及其制备方法	2014-11-25	201410692794.2	余正坤、王清福
24	一种二吡咯亚甲基 <i>N,O</i> -二氟化硼衍生物的合成方法	2014-11-26	201410695753.9	余正坤、杨小格

25	一种 1,5,9-环十二碳三烯的合成方法	2014-11-25	201410687268.7	余正坤、吴凯凯、王连弟
26	一种制备手性 2-亚甲基-2,3-二氢呋喃的方法	2014-7-29	201410366185.8	胡向平、朱付林
27	一种制备手性 3-亚甲基-2,3-二氢呋喃类化合物的方法	2014-12-9	201410749173.3	胡向平、朱付林
28	一种制备手性 4,5-二氢吡唑类化合物的方法	2014-12-9	201410747928.6	胡向平、张德昶
29	一种催化氧化叔胺制备甲酰胺的方法	2014-04-29	201410175255.1	王峰、王敏、徐杰、马继平、于淼、张晓辰
30	一种芳香胺氧化制备芳香偶氮苯的方法	2014-04-29	201410176003.0	王峰、王敏、徐杰、马继平、于淼、张哲
31	一种脂肪醇氧化制备脂肪酸的催化剂及其应用	2014-04-29	201410175020.2	王峰、王敏、徐杰、马继平、于淼、张晓辰
32	一种用于胺催化氧化制备腈类化合物的方法	2014-05-04	201410184610.1	王峰、张哲、徐杰、王敏、张超锋、陈海军
33	一种芳香胺氧化制备芳香氧化偶氮苯的方法	2014-05-04	201410184574.9	王峰、于淼、徐杰、王敏、马继平、张晓辰
34	一种叔胺氧化裂解制备甲酰胺的方法	2014-06-20	201410284133.6	王峰、王敏、徐杰、马继平、于淼、张晓辰
35	一种用于甲醇无氧脱氢的催化剂及其制备	2014-06-20	201410280646.X	王峰、王敏、徐杰、马继平、于淼、张晓辰
36	一种用于甲醇无氧脱氢反应的微反应器及其制备和应用	2014-06-20	201410281063.9	王峰、王敏、徐杰、马继平、于淼、张哲
37	一种用于胺催化氧化制备酰胺类化合物的方法	2014-06-20	201410280650.6	王峰、张哲、徐杰、王敏、张超锋、陈海军
38	一种分离乙烯-丙烯混合气体的方法	2014-07-22	201410353633.0	王峰、王业红、徐杰、张健、张晓辰
39	一种羰基化制备甲酰胺的方法	2014-07-22	201410352808.6	王峰、王业红、徐杰、张健、张晓辰
40	一种通过 Prins 缩合反应制备 1,3-二元醇的方法	2014-07-22	201410353020.7	王峰、王业红、徐杰、张健、张晓辰
41	一种醇和 2-氨基苄胺合成制备喹啉衍生物的方法	2014-07-24	201410359889.2	王峰、于淼、徐杰、王敏、马继平、张晓辰
42	一种水相还原硝基化合物制备胺的方法	2014-11-21	201410675143.2	王峰、张超锋、徐杰、张晓辰、张哲、陈海军、王业红、王敏
43	一种水相还原硝基取代芳香化合物制备芳香胺的方法	2014-11-21	201410682396.2	王峰、张超锋、徐杰、张晓辰、张哲、陈海军、王业红、张健、李利花
44	一种木质素及其模型化合物转化的方法	2014-11-19	201410667670.9	王峰、张超锋、徐杰、张晓辰、张哲、陈海军、王业红、李利花、王敏
45	一种钡基金属有机骨架材料的制备方法	2014-11-19	201410663225.5	王峰、张超锋、徐杰、张晓辰、张哲、陈海军、王敏、王业红
46	一种查尔酮类化合物的合成方法	2014-11-05	201410618145.8	王峰、张志鑫、徐杰、王业红、王敏、张超锋、张健
47	一种亚胺类化合物的合成方法	2014-11-05	201410620170.X	王峰、张志鑫、徐杰、王业红、王敏、张哲、张晓辰
48	一种利用无水甲醇直接脱氢制备无水甲醛催化剂的制备及应用	2014-12-03	201410740178.X	王峰、李利花、徐杰、张超锋、王业红、张健

49	一种合成具有喹唑啉酮结构化合物的方法	2014-05-04	201410184610.1	王峰、张哲、徐杰、王敏
50	一种甲醇脱氢制备无水甲醛的方法	2014-12-12	201410765026.5	王峰、王业红、徐杰、李利花、张健、张志鑫、张晓辰
51	一种无氧脱氢制备无水甲醛的方法	2014-12-12	201410772965.2	王峰、王业红、徐杰、李利花、张健、张志鑫、张晓辰
52	由青叶噁烷制备 2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯的方法	2014-09-18	201410473233.3	高爽、李国松、戴文、王连月
53	一种生产 4-羟基吡啶的方法	2014-09-17	201410471023.0	高爽、张毅、李国松、吕迎
54	相转移催化剂催化乙烯氧化水合制备乙二醇的方法	2014-09-17	201410471022.6	高爽、张毅、张恒耘、吕迎、赵公大
55	一种催化不对称氧化硫醚制备手性亚砜的方法	2014-09-26	201410500043.6	高爽、戴文、李国松、王连月、吕迎
56	一种合成芳香偶氮类化合物的方法	2014-11-19	201410663486.7	王连月、高爽、陈波、张毅、吕迎
57	一种锰化合物催化氧化吡啶类化合物合成酮或醛的方法	2014-11-19	201410664914.8	高爽、任兰会、王连月、吕迎、张毅
58	一种氯丙烯环氧化生产环氧氯丙烷的工艺流程	2014-12-05	201410740410.X	高爽、张毅、吕迎、张恒耘、赵公大
59	一种轴向固载的类卟啉催化剂的制备方法及应用	2014-12-04	201410729114.X	高爽、李国松、戴文、王连月、吕迎
60	一种 1-辛烯环氧化制备 1,2-环氧辛烷的方法	2014-12-05	201410740440.0	高爽、张毅、吕迎、张恒耘、赵公大
61	一种金属卟啉做催化剂催化烯炔氧化生成芳香醛的方法	2014-12-04	201410729175.6	高爽、庄长福、吕迎、张恒耘、张毅
62	一种催化剂催化苯羟基化制备苯酚的方法	2014-12-05	201410742365.1	高爽、尚森森、王连月、赵公大、杨华
63	一种二元醇氧化制备内酯的方法	2014-12-05	201410742330.8	高爽、王连月、吕迎、张毅、张恒耘
64	一种负载钴化合物催化醇和胺一步合成亚胺的方法	2014-12-04	201410740926.4	高爽、陈波、王连月、赵公大、张恒耘
65	金属卟啉框架材料催化剂催化芳炔氧化制备芳香酮的方法	2014-12-04	201410740888.2	高爽、庄长福、张毅、吕迎、王连月
66	一种碳氮材料催化胺类氧化偶联合成亚胺的方法	2014-12-04	201410741668.1	高爽、陈波、王连月、吕迎、张毅
67	一种以水为溶剂合成环状碳酸酯的方法	2014-12-04	201410741669.6	高爽、赵公大、张恒耘、张毅、吕迎
68	一种制备聚醚多元醇的方法	2014-12-05	201410742278.6	高爽、吕迎、张毅、张恒耘、王连月
69	一种制备碳酸二甲酯联产丙二醇的方法	2014-12-04	201410738250.5	高爽、赵公大、王连月、张毅、张恒耘
70	一种制备碳酸二甲酯联产乙二醇的方法	2014-12-04	201410738233.1	高爽、赵公大、吕迎、张恒耘、张毅

二零一四年授权专利

编号	授权专利名称	申请日期	授权日期	授权专利号	发明人
1	一种钨催化不对称氢化合成手性氟代胺的方法	2010-07-28	2014-05-14	2010102387472	周永贵、陈木旺
2	一种合成 Hantzsch 酯的方法	2011-06-08	2014-05-07	2011101532948	周永贵、陈庆安、陈木旺、时磊、段英、余长斌
3	一类具有轴手性双亚砷配体及其合成方法	2009-09-29	2014-04-23	2009101877429	周永贵、陈庆安、陈木旺
4	制备 -取代基上带有磺酰基的吡咯衍生物的方法	2011-12-09	2014-09-17	201110223486.1	万伯顺、信晓义、吴凡
5	一种由联二烯衍生物制备吡咯衍生物的方法	2011-08-05	2.14-12-17	201110409422.0	万伯顺、信晓义、吴凡
6	一种铁催化炔基缩醛合成氯(溴)代烯基环化物的方法	2010-04-16	2014-04-09	201010148371.6	余正坤、徐同玉、杨琴
7	一种制备亚胺的方法	2011-04-15	2014-05-07	201110095903.9	余正坤、吴凯凯、赫巍
8	一种多氯烷烃的合成方法	2011-09-21	2014-11-19	201110282332.X	余正坤、吴苹、赫巍
9	一种多取代烯烃及其吡啶衍生物的制备方法	2011-01-28	2014-12-03	201110031782.1	余正坤、金伟伟
10	一种以甘油为原料制备丙烯酸的方法	2010-05-19	2014-10-22	201010176613.2	王峰、徐杰
11	一种制备 1,3-二元醇的方法	2011-11-10	2014-10-22	201110355402.X	王峰、王业红、徐杰、张晓辰、陈贵夫
12	一种镍基微孔材料在催化酯化反应中的应用	2011-10-27	2014-12-12	201110332171.0	王峰、王业红、徐杰、陈贵夫
13	一种苯直接羟基化制苯酚的方法	2010-10-27	2014-01-15	201010521323.7	高爽、陈佳琦、李军、吕迎
14	一种醇氧化制醛或酮的方法	2011-09-01	2014-06-04	201110256424.0	李军、高爽、张恒耘、赵公大、张毅、吕迎
15	一种醇氧化制醛和酮的方法	2011-08-31	2014-06-04	201110255784.9	高爽、李军、吕迎、张毅、张恒耘、赵公大
16	一种氯丙烯直接环氧化连续生产环氧氯丙烷的方法	2011-12-16	2014-09-03	201110424544.7	高爽、张毅、张恒耘、赵公大、李军、陈曙光、吕迎

二零一四年获奖情况

编号	获奖名称	获奖个人或者集体	授奖单位
1	大连化物所年度“优秀网站”	手性合成研究组	中国科学院大连化物所
2	延长石油优秀博士生奖学金二等奖	郭冉柠（导师：周永贵）	陕西延长石油集团
3	延长石油优秀博士生奖学金三等奖	蔡先锋（导师：周永贵）	陕西延长石油集团
4	中国科学院保洁优秀研究生奖学金	蔡先锋（导师：周永贵）	中国科学院前沿科学与教育局
5	中青年科技创新领军人才	周永贵	科技部

6	大连化物所年度“优秀网站”	催化杂环合成研究组	中国科学院大连化物所
7	延长石油优秀博士生奖学金三等奖	吴 静（导师：万伯顺）	陕西延长石油集团
8	2014 年度安全工作先进集体	203 组	大连化物所
9	2014 年度安全工作先进个人	吴凯凯	大连化物所
10	中国科学院大学“三好学生”	戚自松（导师：李兴伟）	中国科学院大学
11	大连化物所优秀研究生	戚自松（导师：李兴伟）	中科院大连化物所
12	中国科学院院长优秀奖	戚自松（导师：李兴伟）	中国科学院
13	国家奖学金	戚自松（导师：李兴伟）	教育部
14	国家奖学金	朱付林（导师：徐 杰、胡向平）	教育部
15	中国科学院大学“三好学生”	朱付林（导师：徐 杰、胡向平）	中国科学院大学
16	大连化物所 2013 年专利申请优秀奖	有机催化研究组（DNL0601）	大连化物所
17	大连市第六批优秀专家	徐 杰	大连市
18	第十七届全国催化大会优秀墙报奖	陈佳志（导师：徐 杰）	第十七届全国催化大会
19	辽宁省自然科学优秀成果奖二等奖	刘俊霞（导师：徐 杰）	辽宁省
20	辽宁省自然科学优秀成果奖三等奖	蔡嘉莹（导师：徐 杰）	辽宁省
21	辽宁省自然科学优秀成果奖三等奖	芦天亮（导师：徐 杰）	辽宁省
22	大连市自然科学优秀学术论文二等奖	车鹏华（导师：徐 杰）	大连市
23	大连化物所优秀研究生奖	石 松（导师：徐 杰）	中国科学院大连化物所
24	中国科学院大学“三好学生”	陈佳志（导师：徐 杰）	中国科学院大学
25	中国科学院大学“三好学生”	孙玉霞（导师：徐 杰）	中国科学院大学
26	中国科学院大学“三好学生”	张俊杰（导师：徐 杰）	中国科学院大学
27	中国科学院大学优秀学生干部	徐永明（导师：徐 杰）	中国科学院大学
28	大连市杰出青年科技人才	王 峰	大连市科技局
29	国家自然科学基金委优秀青年基金	王 峰	国家自然科学基金委
30	第十二届研究生英语演讲比赛一等奖	刘慧芳（导师：王 峰）	大连化物所

二零一四年来访情况

编号	来访人报告题目	来访日期	来访人姓名	来访人单位
1	Enantioselective Catalysis by Chiral Brønsted Acids and Bases	2014-04-09	Masahiro Terada	日本东北大学
2	边臂效应：从不对称催化到乙烯可控聚合	2014-11-09	唐 勇	上海有机化学研究所
3	分子氧参与的钯催化不饱和烃氧化反应	2014-05-16	江焕峰	华南理工大学
4	均相催化在能源和化工中的应用	2014-08-28	张绪穆	The State University of New Jersey
5	Some Strategies for the Optimization of Lead Structures	2014-03-26	Ernst R. F. Gesing	Bayer CropScience AG

二零一四年出访和参加会议情况

编号	出访人报告题目	出访日期	出访人姓名	参加会议/出访单位
1	钯催化吲哚不对称氢化	2014-10-16	周永贵	第十一届有机合成化学学术研讨会
2	芳香杂环化合物不对称氢化	2014-08-19	周永贵	第十八届全国金属有机化学学术讨论会
3	钯催化吲哚不对称氢化	2014-08-06	周永贵	中国化学会第二十九届学术年会
4	杂环合成中的环加成与环化反应	2014-08-04	万伯顺	中国化学会第 29 届年会
5	杂环合成中的环加成与环化反应	2014-08-19	万伯顺	第十八届全国金属有机化学学术研讨会
6	杂环合成中的环加成与环化反应	2014-09-28	万伯顺	手性中国 2014 学术研讨会
7	Cu-催化炔丙醇酯的不对称转化反应研究	2014-10-16	胡向平	中国化学会全国第十一届有机合成化学学术研讨会
8	Cu-催化不对称炔丙基取代及相关环加成反应研究	2014-09-28	胡向平	手性中国 2014 学术研讨会
9	甲醇介质中苹果酸 C-C 键催化选择氧化断裂制备丙二酸二甲酯	2014-10-13	刘俊霞	第十七届全国催化学术会议
10	Reaction Temperature Directed Product Distribution of Catalytic Conversion of 5-Hydroxymethyl-furfural over Immobilized Ru cluster	2014-04-07	路 芳	The 4th International Congress on Green Process Engineering
11	N ₂ 气氛下 Ni-Re/C 催化山梨醇裂解制备乙二醇和丙二醇	2014-10-13	张俊杰	第十七届全国催化学术会议
12	稳定的 Ru 金属簇催化 5-羟甲基糠醛水相选择加氢研究	2014-10-13	陈佳志	第十七届全国催化学术会议
13	有机修饰超疏水型氧化硅基催化剂催化氧化烃类研究	2014-10-13	陈 晨	第十七届全国催化学术会议
14	金属卤化物促进糖类化合物转化制备 5-羟甲基糠醛	2014-10-13	黄义争	第十七届全国催化学术会议
15	Organic Synthesis over Nanostructured Ceria Catalysts	2014-06-25	王 峰	电子化学和表面催化领域研究-国际研究和教育合作团队

16	纳米氧化铈催化材料及其反应	2014-08-17	王 峰	第十三届固态化学与无机合成学术会议
17	纳米氧化物催化有机官能团化反应研究	2014-10-13	王 峰	第十七届全国催化学术会议
18	Au/CeO ₂ 催化醇氧化脱氢中的载体晶面效应研究	2014-10-13	王 敏	第十七届全国催化学术会议
19	二氧化铈催化有机官能团化反应研究	2014-12-16	王业红	2014 年郑州大学第九届研究生学术论坛“材料-物理-化学与分子-化工与能源-力学”博士生学术分论坛

中国科学院大连化学物理研究所
 精细化工研究室
 邮政编码：116023
 电话：0411-84379220
 网址：www.dicp.ac.cn
 地址：辽宁省大连市中山路 457 号