



大连化物所有机化学学科简介

有机化学学科是大连化学物理研究所重要组成部分，1949年建所以来，致力于有机化学学科的发展和人才培养工作。在均相催化、金属有机化学、有机合成等方面取得了突出成果。本学科以金属有机化学与均相催化化学为学术基础，以有机合成方法学研究为特色，开展精细化学品合成的应用基础研究，并运用化学合成技术和理论进行国际前沿研究。为医药、农药、精细化工和材料等领域的发展提供了必不可少的科学基础和技术支撑，是我国基础科学研究领域的重要内容之一。近年本学科主要在杂环芳香化合物的不对称氢化、惰性化学键的活化与转化、杂环催化合成等领域取得了重要的系统性研究进展：发展了催化剂活化、底物活化以及接力仿生催化等多种有效活化策略实现了芳香杂环化合物的不对称氢化；将高价金属催化剂和底物活化策略相结合发展了一系列碳氢活化/偶联的新体系，实现了碳氢键活化和其它重要领域（如高价碘化学、张力环化学）的融合；发展了铁催化环加成等一系列杂环催化合成新方法。研究成果多次在国际知名期刊上如 *J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.* 发表，应邀在国际三大综述期刊 *Chem. Rev.*、*Chem. Soc. Rev.*、*Acc. Chem. Res.* 上发表综述论文。一系列研究成果被学术媒体正面报道和评论，在国内外有机化学领域获得了较高的学术影响力。

1981年，国务院学位委员会批准大连化物所为首批博士和硕士学位授予单位，有机化学学科位列其中。

经过半个多世纪的发展，目前本学科方向拥有一支高水平教学研究队伍，博士生导师 11 位，硕士生导师 10 位。其中， 辽宁省“百千万人才工程”百人层次入选者 1 人，辽宁省“百千万人才工程”千人层次入选者 1 人，国家杰出青年科学基金获得者 2 人，国务院政府特殊津贴获得者 1 人。



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
210	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。



学科论文和专利

二零一五年度，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 85 篇，其中在 *J. Am. Chem. Soc.* 上发表论文 2 篇，*Angew. Chem. Int. Ed.* 上发表论文 6 篇。共申请发明专利 98 件，授权发明专利 29 件。

来访、出访和获奖情况

二零一五年度，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 8 人次，这些科学家为：北京大学余志祥教授、新加坡国立大学赵宇教授、中科院广州生物与健康院胡文辉研究员、北京大学王剑波教授、北京大学施章杰教授、开普敦大学 Michael Claeys 教授、威斯康星大学麦迪逊分校 George W Huber 教授、中科院大连化学物理研究所洁净能源国家实验室（筹）Jean-Pierre Gilson 教授。出访和参加国际国内会议 22 人次。获奖 22 次，其中包括：陈章培和黄菲同学获得教育部国家奖学金；呼延成和于松杰同学获得延长石油优秀博士生奖学金；张哲同学获得洁净能源国家实验室-托普索公司博士生奖学金；车鹏华、贾秀全和张哲同学获得辽宁省自然科学学术成果奖；王贺博士获得大连化物所冠名奖“优秀博士后”奖；周永贵研究员获得科技部“中青年科技创新领军人才”荣誉称号；王峰研究员获得大连化物所“优秀共产党员”荣誉称号；金属络合物与分子活化研究组获得大连化物所冠名奖“科技创新奖”。



大连化物所有机化学研究人员

二零一五年度，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 59 人，其中研究员 11 人，副研究员和高级实验师 24 人，助理研究员和研实员 24 人。临时研究人员 6 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、
王 峰、高 爽、高 进、路 芳、时 磊。

副研究员和高级实验师：余长斌、李新成、王东平、黎红旺、廉应江、吴 凡、
王国玺、吴 莘、王连弟、谢 芳、王亚辉、苗 虹、
李德财、孙志强、马 红、陈 晨、黄义争、孙 颖、
于维强、聂 鑫、王 敏、王连月、赵公大、张恒耘。

助理研究员和研实员：陈木旺、孙 蕾、王浩龙、郑 洋、黄永波、信晓义、
王 芬、吴凯凯、陈 松、胡信虎、王文波、马继平、
郑 玺、陈 帅、石 松、车鹏华、王业红、张晓辰、
张 健、李书双、吕建民、吕 迎、张 毅、李国松。

临时研究人员：金 薇、张凤秋、韩葵花、赵秋丽、李利花、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博士后

二零一五年度，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 5 名。

博士后：柳莲今博士（合作导师：周永贵研究员）；

刘 聪博士（合作导师：周永贵研究员）；

王 贺博士（合作导师：李兴伟研究员）；

戴 文博士（合作导师：高爽研究员、陈光文研究员）；

KAMLESH TAYADE 博士（合作导师：高爽研究员）。



大连化物所有机化学专业研究生

二零一五年度，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73名，其中联合培养研究生8名。

研究生名单：黄文学、陈章培、吴波、宋波、高翔、姬悦、王杰、严忠、胡书博、冯广收、沈宏强、呼延成、李腾飞、闫浩、鹿晓东、赵莹莹、易如霞、钱磊磊、姜权彬、杨小格、黄菲、郭腾龙、王清福、柴会宁、刘婷婷、柳竹青、娄江、王强、汪全南、于松杰、戚自松、李云云、周旭凯、孔令恒、邵龙、杨西发、朱付林、张德昶、刘振婷、张俊杰、陈佳志、卢锐、贾秀全、马阳阳、黄倩倩、孙玉霞、徐永明、李晓芳、罗杨、刘梦、夏飞、司晓勤、赵丽、张树静、张超锋、张哲、陈海军、刘慧芳、侯婷婷、李宏基、罗能超、安静华、陈波、任兰会、尚森森。

联合培养研究生：周吉、张志鹏、唐国栋、陈修帅、张志鑫、别治幸、霍娜、杨金闯。

大连化物所有机化学专业毕业研究生

二零一五年度，中国科学院大连化学物理研究所有机化学学科共毕业博士研究生7名。

毕业博士研究生：呼延成、姜权彬、杨小格、于松杰、戚自松、车鹏华、石松。



大连化物所精细化工研究室研究人员

二零一五年度，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 27 人，其中研究员 6 人，副研究员和高级实验师 11 人，助理研究员和研实员 10 人。临时研究人员 1 人。

研究员：周永贵、万伯顺、余正坤、李兴伟、胡向平、时 磊。

副研究员和高级实验师：余长斌、李新成、王东平、黎红旺、廉应江、王国玺、
吴 凡、王连弟、吴 莘、谢 芳、王亚辉。

助理研究员和研实员：陈木旺、孙 蕾、王浩龙、郑 洋、黄永波、信晓义、
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博士后

二零一五年度，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 3 名。

博士后：柳莲今博士（合作导师：周永贵研究员）；

刘 聪博士（合作导师：周永贵研究员）；

王 贺博士（合作导师：李兴伟研究员）。



大连化物所精细化工研究室在学研究生

二零一五年度，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 43 名，其中联合培养研究生 4 名。

研究生名单：黄文学、陈章培、吴 波、宋 波、高 翔、姬 悦、王 杰、
严 忠、胡书博、冯广收、沈宏强、呼延成、于松杰、闫 浩、
李腾飞、鹿晓东、赵莹莹、易如霞、钱磊磊、姜权彬、黄 菲、
杨小格、郭腾龙、王清福、柴会宁、刘婷婷、柳竹青、娄 江、
汪全南、戚自松、王 强、李云云、周旭凯、孔令恒、邵 龙、
杨西发、朱付林、张德旸、刘振婷。

联合培养研究生：周 吉、张志鹏、唐国栋、陈修帅。

大连化物所精细化工研究室毕业研究生

二零一五年度，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 5 名。

毕业博士研究生：呼延成、姜权彬、杨小格、于松杰、戚自松。

手性合成研究组年度工作总结

(二零一五年度)

课题组长: 周永贵 研究员。

课题副组长: 时磊 研究员; **工作人员:** 余长斌、陈木旺、孙蕾; **博士后:** 柳莲今、刘聪; **研究生:** 黄文学、陈章培、吴波、高翔、宋波、姬悦、严忠、王杰、胡书博、冯广收、沈宏强、周吉。

工作摘要: 合成轴手性 2,2'-联吡啶配体, 应用于钌催化吲哚反应的不对称氢化中, 获得最高 99% ee; 通过简洁的一锅、单步操作实现了取代四氢异喹啉的去外消旋化, 并且获得最高 95% 收率及 98% ee; 采用捕捉非芳香性胺式互变异构体的策略, 使用 Pd(OCOCF₃)₂/P-P* 催化体系成功实现了芳香性含氟 1*H*-吡唑-5-醇底物的不对称氢化, 最高取得 96% ee; 通过以 2-磺酰烷基苯酚和 2-烷基苯酚作为邻亚甲基醌中间体的前体, 实现了双功能手性碱催化邻亚甲基醌中间体的不对称环合反应和亲核加成反应。

关键词: 轴手性联吡啶, 去外消旋化, 不对称氢化, 邻亚甲基醌。

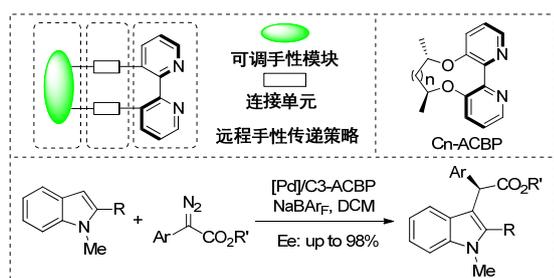
课题组长简历: 周永贵, 男, 1970 年生于湖北钟祥。1993 年毕业于淮北煤炭师范学院, 获得学士学位; 1999 年毕业于中国科学院上海有机化学研究所, 获得博士学位; 1999 至 2002 年于美国宾州州立大学从事博士后研究。现任中国科学院大连化学物理研究所研究员, 博士生导师, 精细化工研究室主任, 手性合成研究组组长。

研究方向: 手性催化与合成

主要进展:

进展一、轴手性 2,2'-联吡啶配体的合成及应用

联吡啶类配体已经在有机合成以及金属有机领域得到了广泛的应用, 但是手性联吡啶的发展和运用却略显不足, 尤其是轴手性联吡啶配体, 其在不对称催化中的成功应用鲜有报道。这主要是由于联吡啶在与金属配位时后形成的空间构象有关: 3,3'-位不含取代基时, 与金属配位后只能产生瞬时轴手性或没有手性。而在 3,3'-位引入取代基后, 非手性联吡啶在配位后形成一对对映异构体, 无法分离; 手性联吡啶则在配位后形成一对非对映异构体, 难以分离。

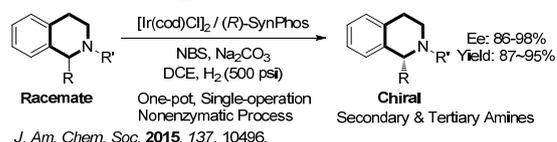


远程手性传递作为一种有效的策略被成功应用于双膦配体的合成, 受此工作启发, 我们利用该策略实现一系列轴手性联吡啶配体 C_n-ACBP 的合成: 以商业可得的手性二醇为起始原料, 经两步或三步反应能够以中等的收率方便地得到目标轴手性联吡啶配体。随后将其应用于不对称反应中发现此类轴手性联吡啶配体在钌催化不对称卡宾插入反应中表现出优异的不对称诱导能力, 比如该轴手性联吡啶的钌络合物可以有效催化吲哚的不对称碳氢键官能化反应, 能够以优异的收率和对映选择性得到目标产物; 在苯

酚的不对称氧氢键插入反应中也能取得优异的对映选择性 (最高 99% ee)。

进展二、去外消旋化合成手性胺

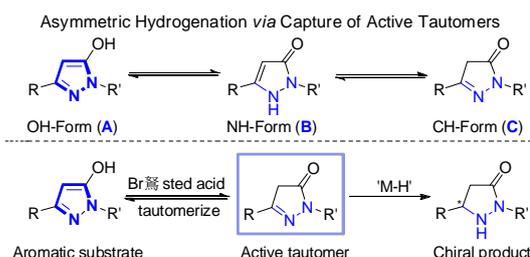
对外消旋混合物进行手性拆分目前是实际生产中获得手性纯产品的最主要方法。然而拆分过程的最高理论收率只有 50%, 实际产出效率较低, 造成了手性资源的严重浪费。去外消旋化 (deracemization) 是指在不涉及到中间体分离的情况下, 将外消旋混合物完全转化为单一对映异构体的化学过程, 且化学结构不变, 理论收率为 100%。去外消旋化由两个反应方向相反并且机理途径完全不同的过程组成, 其中至少一个过程需要进行有效的对映选择性控制。氧化还原是去外消旋化反应中最常见的一种组合, 通过手性中心的破坏与重建实现去外消旋化。



氧化试剂 NBS 能够在氢化条件下不被淬灭, 同时对胺类化合物进行有效的氧化。将相互兼容的 NBS 氧化及钌催化不对称氢化巧妙结合起来, 通过简洁的一锅、单步操作实现了取代四氢异喹啉的去外消旋化, 获得最高 95% 收率及 98% ee。该研究为手性四氢异喹啉的合成提供了简单易行的方法。

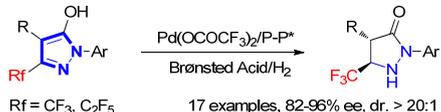
进展三、捕获互变异构体的不对称氢化

含氟 1*H*-吡唑-5-醇是一类具有芳香性的杂环化合物。理论上, 该类骨架存在三种互变异构体形式。单晶和核磁数据表明, 芳香性异构体 A 是该类化合物的主要存在形式。



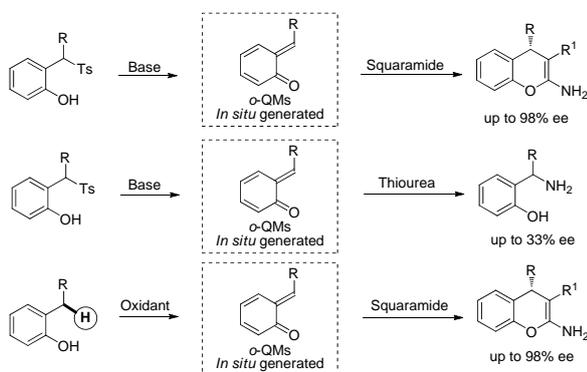


采用捕捉非芳香性脞式互变异构体 C 的策略, 使用 $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2/\text{P-P}^*$ 催化体系成功实现了一系列芳香性含氟 1*H*-吡唑-5-醇底物的不对称氢化, 最高取得 96% ee。初步实验表明, 反应是通过氢化其中的脞式互变异构体进行的。



进展四、邻亚甲基醌中间体不对称亲核加成/环合

通过以 2-磺酰烷基苯酚和 2-烷基苯酚作为邻亚甲基醌中间体的前体, 实现了双功能手性碱催化邻亚甲基醌中间体的不对称环合反应和亲核加成反应。



以 2-磺酰烷基苯酚作为前体, 在碱性条件下发生 β -消除生成邻亚甲基醌中间体, 实现了方酰胺催化原位产生的邻亚甲基醌中间体与含活泼亚甲基腈类化合物的不对称环合反应, 高对映选择性构建手性 2-氨基-4*H*-吡喃衍生物。以 2-磺酰烷基苯酚作为前体, 在氨水作用下生成醌中间体, 原位生成的醌中间体与氨水发生亲核加成选择性地合成伯胺 2-羟基苄胺。此外, 探索了手性硫脲催化邻亚甲基醌中间体与氨水的不对称亲核加成合成手性伯胺, 最高取得 33% 的对映选择性。我们发现在氧化剂的作用下, 2-烷基苯酚可以发生苯位氧化生成邻亚甲基醌中间体。将这种氧化策略直接应用于手性方酰胺催化的不对称反应中, 在一步反应过程中直接实现 2-烷基苯酚与含活泼亚甲基腈类化合物的不对称环合反应, 高对映选择性的合成了手性 2-氨基-4*H*-吡喃。

代表论文:

- Gao, X.; Wu, B.; Huang, W.-X.; Chen, M.-W.; Zhou, Y.-G.* Enantioselective Palladium-Catalyzed C-H Functionalization of Indoles Using an Axially Chiral 2,2'-Bipyridine Ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11956-11960.
- Wu, B.; Gao, X.; Yan, Z.; Chen, M.-W.; Zhou, Y.-G.* C-H Oxidation/Michael Addition/Cyclization Cascade for Enantioselective Synthesis of Functionalized 2-Amino-4*H*-chromenes. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 6134-6137.
- Chen, Z.-P.; Hu, S.-B.; Zhou, J.; Zhou, Y.-G.* Synthesis of Chiral Trifluoromethyl-Substituted Hydrazines via Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation and Reductive Amination. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6086-6089.

- Ji, Y.; Shi, L.)* Chen, M.-W.; Feng, G.-S.; Zhou, Y.-G.* Concise Redox Deracemization of Secondary and Tertiary Amines with a Tetrahydroisoquinoline Core via a Nonenzymatic Process. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10496-10499.
- Wu, B.; Gao, X.; Yan, Z.; Huang, W.-X.; Zhou, Y.-G.* Enantioselective Synthesis of Functionalized 2-Amino-4*H*-chromenes via the *o*-Quinone Methides Generated from 2-(1-Tosylalkyl)phenols. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4334-4338.
- Chen, Z.-P.; Chen, M.-W.; Shi, L.; Yu, C.-B.; Zhou, Y.-G.* Pd-catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Fluorinated Aromatic Pyrazol-5-ols via Capture of Active Tautomers. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3415-3419.
- Chen, M.-W.; Ye, Z.-S.; Chen, Z.-P.; Wu, B.; Zhou, Y.-G.* Enantioselective Synthesis of Trifluoromethyl Substituted Piperidines with Multiple Stereogenic Centers via Hydrogenation of Pyridinium Hydrochlorides. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 586-589.
- Huang, W.-X.; Wu, B.; Gao, X.; Chen, M.-W.; Wang, B.-M.)* Zhou, Y.-G.* Iridium-Catalyzed Selective Hydrogenation of 3-Hydroxypyridinium Salts: A Facile Synthesis of Piperidin-3-ones. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1640-1643.
- Guo, W.-G.; Wu, B.; Zhou, X.; Chen, P.; Wang, X.; Zhou, Y.-G. Liu, Y.)* Li, C.* Formal Asymmetric Catalytic Thiolation with a Bifunctional Catalyst at a Water-Oil Interface: Synthesis of Benzyl Thiols. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4522-4526.
- Wu, B.; Gao, X.; Chen, M.-W.; Zhou, Y.-G.* Direct Amination of 2-(1-Tosylalkyl) Phenols with Aqueous Ammonia: a Metal-free Synthesis of Primary Amines. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1135-1137.
- Ji, Y.; Chen, M.-W.; Shi, L.)* Zhou, Y.-G.* Highly Selective Partial Dehydrogenation of Tetrahydroisoquinolines Using Modified Pd/C. *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 33-39.
- Song, B.; Yu, C.-B.; Huang, W.-X.; Chen, M.-W.; Zhou, Y.-G.* Formal Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenolysis of Racemic *N*-Sulfonyloxaziridines. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 190-193.
- Shi, L.)* Zhou, Y.-G.* Enantioselective Metal-Free Hydrogenation Catalyzed by Chiral Frustrated Lewis Pairs. *ChemCatChem.* **2015**, *7*, 54-56.

承担项目:

- 基金委杰出青年基金项目: 不对称催化氢化(21125208);
- 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);
- 基金委面上项目: 去外消旋化策略合成手性胺(21472188);
- 中国博士后科学基金: 新型手性二胺配体设计及其在不对称催化中的应用(2015M581366)。

申请专利: 申请中国发明专利 6 件、授权 1 件。

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
中科院大连化学物理研究所
电话: 0411-84379325
电子邮件: ygzhou@dicp.ac.cn





催化杂环合成研究组年度工作总结

(二零一五年度)

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: 黎红旺、王浩龙、王东平、廉应江、吴凡、郑洋、黄永波、信晓义; 研究生: 呼延成、于松杰、李腾飞、鹿晓东、闫浩、赵莹莹、易如霞、钱磊磊。

工作摘要: 发展了杂环合成中的环加成与环化反应。成功实现铑催化的非对称 2,3-二芳基取代吡啶合成。发现了选择性合成四唑和二氢咪唑衍生物的新反应。通过环化反应选择性合成了含氮并环化合物和官能化的吡咯衍生物。实现了铑催化炔与羧酐的 [2+2+2] 环加成反应和铑催化碳氢键活化反应。进行了两类国家航天液体推进剂合成研究。

关键词: 环加成、环化、杂环合成。

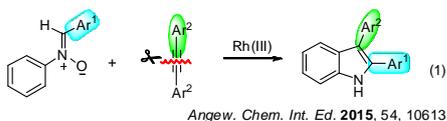
课题组长简历: 万伯顺, 男, 1963 年 2 月生于江苏省宜兴市, 研究员、博士生导师。1985 年毕业于南京师范大学化学系获学士学位; 分别于 1988 年和 1998 年在中国科学院大连化学物理研究所获硕士学位和博士学位。2006 年在美国西北大学以访问教授身份进行合作研究。1998 年到中国科学院大连化学物理研究所精细化工研究室工作至今, 任研究组组长。

研究方向: 杂环催化合成和含能材料合成研究。

主要进展: 二零一五年度, 主要发展了杂环合成中的环加成与环化反应。实现 Rh 催化的非对称 2,3-二芳基取代吡啶合成。发展了选择性合成四唑和二氢咪唑衍生物的新反应。成功地通过环化反应选择性合成了含氮并环化合物和官能化的吡咯衍生物。实现了铑催化炔与羧酐的 [2+2+2] 环加成反应和铑催化碳氢键活化反应。成功地进行了两类国家航天液体推进剂合成研究。

进展一、催化吡啶杂环合成研究 (Eq. 1)

吡啶结构单元广泛存在于天然产物、药物和农药化学品中。其中, 在吡啶化合物 2,3-位上高选择性地引入取代基一直是研究的难点。已报道的研究通常通过预先官能化的原料或者多步反应来实现非对称 2,3-二芳基取代吡啶的合成, 但步骤相对繁琐, 经济性差。更为直接的方法是通过苯胺衍生物与非对称炔烃反应, 然而反应的区域选择性很难控制, 通常得到两种区域异构体的混合物且很难分离。已有的研究表明, 非对称双芳基取代的炔烃上芳基取代基的电子效应对反应区域选择性的影响远大于位阻效应, 因而当使用非对称双芳基取代的炔烃作为反应原料时很难控制反应的区域选择性。为了解决吡啶合成中涉及的选择性问题, 使用对称的二芳基取代炔烃代替非对称的二芳基取代炔烃, 将其作为 C1 合成子引入到吡啶单元中 (3-位取代基)。吡啶 2-位的芳基取代基则来源于硝酮的 C-芳基, 通过“剪切-拼接”的策略成功地实现了吡啶 2,3-位上两个不同芳基取代基的引入, 反应具有高度专一选择性。该研究为吡啶的选择性合成以及进一步构建和发展其它杂环化合物提供了新的思路。



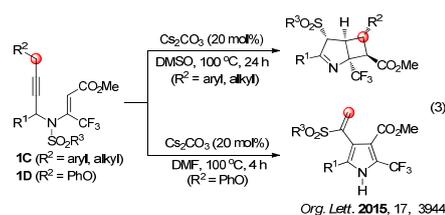
进展二、选择性合成四唑和二氢咪唑衍生物 (Eq. 2)

四唑及其咪唑类化合物广泛存在于天然产物和药物中, 传统合成此类化合物的方法具有较明显不足, 如: 反应条件苛刻, 收率低, 普适性不好, 选择性较差等, 因此, 发展新合成方法, 采用高效、环保路线或方法合成杂环化合物成为热门的研究领域。炔丙酰胺作为有效构建模块进行多种多样的反应引起人们广泛的关注。通常, 此类反应都是经过 5-exo-dig 或 6-endo-dig 两种方式进行合环, 得到含氧杂环化合物。而通过该环化反应得到只含氮原子的杂环, 如: 四唑、咪唑等, 暂无报道。我们设想在 NIS 存在条件下, 炔丙酰胺可以发生分子内的氧原子转移步骤, 提供了一个 C-N 的不饱和环境, 然后即可作为潜在的部分参与一系列反应。采用这一策略, 我们成功地实现了炔丙酰胺和 TMSN₃ 的形式环加成反应得到四唑化合物, 该反应底物兼容性好, 条件温和, 在四唑合成中具有潜在的应用价值。并且该策略提供了酰胺也可以作为有效的反应中间体, 参与环加成反应, 进一步拓宽了酰胺的化学。同时, 我们还发现该反应选择性可以通过调节底物的取代基实现区域和化学选择性。当简单的端炔酰胺参与反应时, 二氢咪唑是主要的产物, 该产物可以继续转化成咪唑甲酰胺类化合物。



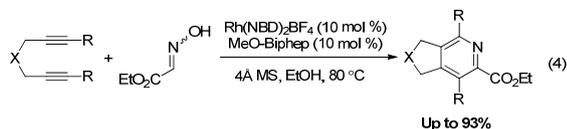
进展三、选择性合成含氮并环和吡咯衍生物 (Eq. 3)

在含三氟甲基的 3-氮杂-1,5-烯炔的基础上, 我们在这个构建切块中增加一个可利用的碳原子, 即化合物 1C (R² = aryl, alky) 和 1D (R² = PhO) (Eq. 3)。在 Cs₂CO₃ 催化下, 化合物 1C 转化为含氮并环化合物, 化合物 1D 转化为磺酰基乙烯基取代的吡咯化合物。生成化合物的反应选择性由底物控制。在这两个反应中再一次发生磺酰基迁移的现象。



**进展四、铑催化炔与羟肟的[2+2+2]环加成反应(Eq. 4)**

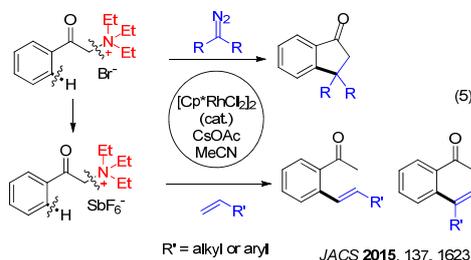
发现了乙醇介质高效催化炔与羟肟的[2+2+2]环加成反应的 Rh 催化体系。从而实现了一种新的[2+2+2]环加成反应合成吡啶化合物的方法。



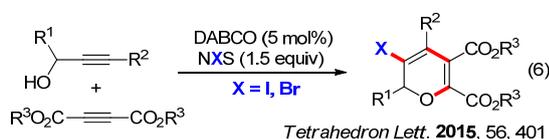
Green. Chem. **2015**, *17*, 799.

进展五、铑催化碳氢键活化 (Eq. 5)

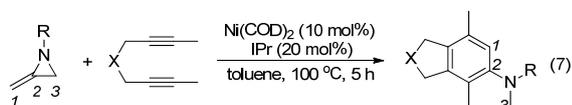
我组和 209 组合作在铑催化碳氢键活化反应上取得新进展 (详见 209 组年报)。

**进展六、合成卤代二氢吡喃衍生物 (Eq. 6)**

N-卤代琥珀酰亚胺被成功的用到合成卤代二氢吡喃衍生物的反应中。在 NIS 或 NBS 存在下, 以 DABCO 做催化剂, 炔丙醇和丁炔二酸二酯反应生成碘代/溴代-二氢吡喃衍生物。

**进展七、亚甲基氮杂环丙烷和二炔的环加成反应 (Eq. 7)**

发现亚甲基氮杂环丙烷和二炔在 Ni(COD)₂/IPr 体系催化下发生环加成生成苯胺衍生物。反应过程中亚甲基氮杂环丙烷中的 C2-C3 键发生了断裂。



Tetrahedron Lett. **2015**, *56*, 4753

进展八：液体推进剂合成研究

成功地进行了两类国家航天液体推进剂合成研究。

代表论文：

- (1) Hu, Y.-C.; Yi, R.-X.; Yu, X.-Z.; Xin, X.-Y.; Wang, C.-X.;* Wan, B.-S.* *O*-Transfer-facilitated Cyclizations of Propargylamides with TMSN₃: Selective Synthesis of Tetrazoles and Dihydroimidazoles. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15398-15401.

- (2) Hu, Y.-C.; Li, X.-C.; Wan, B.-S.* NIS-Mediated Ring-Closure/Opening Cascade Reactions of Allylamides: An Expedient Route to Oxazolines. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 6935-6943.
- (3) Xin, X.-Y.; Wang, H.-L.; Li, X.-C.; Wang, D.-P.; Wan, B.-S.* Base-Catalyzed Selective Synthesis of 2-Azabicyclo[3.2.0]hept-2-enes and Sulfonyl Vinyl-Substituted Pyrroles from 3-Aza-1,5-enynes. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3944-3947.
- (4) Yan, H.; Wang, H.-L.; Li, X.-C.; Xin, X.-Y.; Wang, C.-X.;* Wan, B.-S.* Rhodium-Catalyzed C-H Annulation of Nitrones with Alkynes: A Regiospecific Route toward Unsymmetrical 2,3-Diaryl-Substituted Indoles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10613-10617.
- (5) Lu, X.-D.; Pan, B.; Wu, F.; Xin, X.-Y.;* Wan, B.-S.* Nickel-catalyzed Cycloaddition of Methyleneaziridines with Diynes to Synthesize fused Anilines. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4753-4755.
- (6) Xu, F.; Wang, C.-X.; Wang, H.-L.; Li, X.-C.; Wan, B.-S.* Eco-friendly Synthesis of Pyridines via Rhodiumcatalyzed Cyclization of Diynes with Oximes. *Green Chem.* **2015**, *17*, 799-803.
- (7) Yu, S.-J.; Liu, S.; Lan, Y.;* Wan, B.-S.* Li, X.-W.* Rhodium-Catalyzed C-H Activation of Phenacyl Ammonium Salts Assisted by an Oxidizing C-N Bond: A Combination of Experimental and Theoretical Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1623-1631.
- (8) Yu, S.-J.; Wan, B.-S.;* Li, X.-W.* Rh(III)-Catalyzed Selenylation of Arenes with Selenenyl Chlorides/Diselenides via C-H Activation. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 58-61.
- (9) Hu, Y.-C.; Xin, X.-Y.;* Wan, B.-S.* Cyclization reactions of Propargylic Amides: Mild Access to *N*-heterocycles. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 32-52.
- (10) Chong, Q.-L.; Wang, C.-X.; Wang, D.-P.; Wang, H.-L.; Wu, F.; Xin, X.-Y.;* Wan, B.-S.* DABCO-Catalyzed Synthesis of 3-Bromo-/3-iodo-2*H*-pyrans from Propargyl Alcohols, Dialkyl Acetylene Dicarboxylates and *N*-bromo-/*N*-iodosuccinimides. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 401-403.

承担项目：

- 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)；
- 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)；
- 基金委的面上基金项目。项目名称：酰胺官能化的烯、炔烃环化反应研究 (21572225)；
- 大连化物所-拜耳公司国际合作项目。项目名称：含氮杂环化合物合子设计和合成研究；
- 国家航天液体推进剂合成研究。

申请专利： 申请中国发明专利 7 件、授权 5 件。

毕业研究生： 呼延成 (博士生)、于松杰 (博士生)。

联系信息：

万伯顺 研究员
精细化工研究室催化杂环合成组
辽宁省大连市中山路 457 号
中科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

(二零一五年度)

课题组长: 余正坤 研究员。

工作人员: 王国玺、王连弟、吴莘、吴凯凯; **研究生:** 姜权彬、杨小格、黄菲、郭腾龙、王清福、柴会宁、刘婷婷、柳竹青、姜江、汪全南。

工作摘要: 发展了内烯烃二硫缩烯酮与 *N*-苯硒基邻苯二甲酰亚胺 (N-PSP) 在对甲苯磺酸/AIBN 作用下与芳基烯炔的一锅两步反应, 高收率地合成了苯硒基迁移的反马氏规则烯炔烷基化产物; 研究了内烯烃 α -氰基二硫缩烯酮烯基 C-H 和不同类型烯炔在过渡金属催化下的脱氢偶联反应; 利用两种不同强度 Brønsted 酸促进 α -羰基二硫缩烯酮和吡咯的环合反应, 以中等到优异的收率得到了环戊二烯[*b*]吡咯酮; 研究了以稳定易得的 β -氯代酮为烯酮前体, 在钯催化铜促进作用下实现了与原位生成烯酮与吡咯衍生物的氧化环化反应, 实现了苯环骨架的一步构建, 由此高效合成了官能团化的吲哚衍生物; 研究了过渡金属催化的二硼试剂对原位形成 α, β -不饱和羰基化合物的不对称加成反应, 合成了手性硼化物; 通过调控配体的立体电子性能, 研究了对应钌(II)配合物催化剂在酮氢转移反应中的催化活性。

关键词: 烯炔活化转化、过渡金属配合物催化。

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。

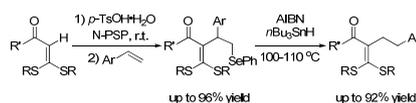
研究方向: (1) 惰性化学键的催化活化与转化—研究过渡金属催化的惰性碳-氢键与碳-杂原子键的催化活化与转化, 发展经由过渡金属化合物转化的导向有机合成新方法学, 进而合成生物活性和药物分子。(2) 均相催化—研究新型高活性过渡金属配合物催化剂及其不对称催化。开发 1000-10000 吨/年生产规模精细化工技术工艺过程。

主要进展: 二零一五年度, 发展了内烯烃二硫缩烯酮 C-H 与烯炔和吡咯的官能团化反应; 进行了手性硼化化合物的合成研究; 进一步发展了高活性酮氢转移反应钌配合物催化剂的构建策略。

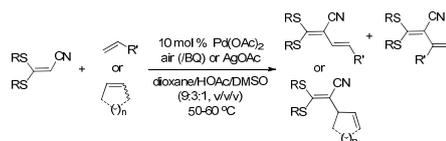
进展一、内烯烃二硫缩烯酮 C-H 活化与转化

有机硒化合物被广泛地用作医药生产、功能材料制造及有机合成的重要原材料。利用有机合成策略将硒引入到有机小分子中构建 C-Se 键具有重要的意义。C-H 活化反应在有机合成中表现出了巨大的潜力, 我们采用高度极化的内烯烃二硫缩烯酮为底物, *N*-苯硒基邻苯二甲酰亚胺 (N-PSP) 为硒基化试剂, 在对甲苯磺酸作用下与芳基烯炔通过一锅两步法高收率地合成了苯硒基迁移产物, 产物经过

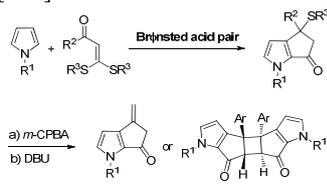
还原得到脱苯硒基伴随芳基迁移的产物。本方法操作简便、反应条件温和, 合成了具有潜在生物活性的含 S 和 Se 产物。



研究了 α -氰基二硫缩烯酮和不同类型的烯炔在 Pd(OAc)₂ 催化下的脱氢偶联反应, 在三元混合溶剂 dioxane/HOAc/DMSO (9:3:1, v/v/v) 中进行, 以空气或 AgOAc 为氧化剂, 避免了二硫缩烯酮自身的偶联反应, 以中等至优秀的收率得到交叉偶联反应的产物。缺电子烯炔以空气为氧化剂得到直链烯炔; 苯乙烯类底物在 AgOAc 氧化剂条件下得到直链和支链烯炔; 环状烯炔或对称的链烯炔得到的为双键发生迁移的产物, 后者通过添加 20 mol% 的苯醌可以显著提高反应收率。相关结果在 Chem.-Eur. J. 以 Hot Paper 形式发表。



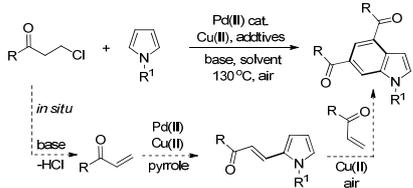
吡咯是一类重要的有机骨架, 广泛出现在具有生物和药物活性的分子中。研究了 α -羰基二硫缩烯酮和吡咯的环合反应, 采用两种不同强度的 Brønsted 酸一锅两步方法进行, 以中等到优异的收率得到环戊二烯[*b*]吡咯酮。分离到三种关键的中间体, 在此基础上提出了可能的反应机理。产物经 *m*-CPBA 氧化和 DBU 消除, 根据取代基的不同分别得到端烯产物或[2+2]的环加成产物。



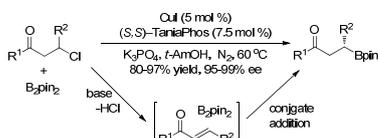
进展二、手性硼化化合物的合成



烯酮是一类重要的 α,β -不饱和羰基化合物, 是制备药物和复杂有机分子的重要中间体。但是烯酮尤其是芳基烯酮化学性质活泼不易分离和保存, 限制了其在有机合成方面的直接应用。而以稳定易得的烯酮前体为原料进行的串联反应避免了中间体的分离, 提高了反应的效率, 受到了研究工作者越来越多的关注。近期, 我们以稳定易得的 β -氯代酮为烯酮前体, 在钯催化铜促进作用下实现了与原位生成烯酮与吡咯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咯衍生物。

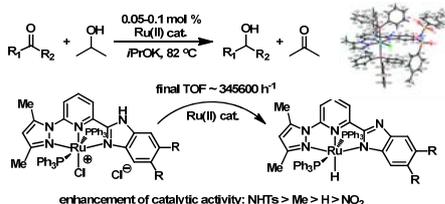


在上述工作的基础上研究了过渡金属催化的二硼试剂对原位形成 α,β -不饱和羰基化合物的不对称加成反应, 合成了手性硼化物。芳基烯酮由于化学性质不稳定, 其不对称硼化反应研究十分罕见。我们采用原位生成烯酮的策略, 以 β -氯代酮类衍生物为烯酮前体, 在 $\text{CuI}/(\text{S,S})\text{-Taniaphos}$ 催化下, 高产率、高对映选择性地合成了一系列手性硼化物, 拓宽了合成手性硼化物的底物类型。



进展三、取代基效应对钌配合物催化酮转移氢化反应影响

通过在取代基上引入不同的给电子或吸电子基团, 调控配体的立体电子性能, 制备了不同催化活性的配合物催化剂, 它们在催化酮的氢转移反应中表现出不同的催化活性, 其中含有 NHTs 取代基的配合物表现出了最高的催化活性, 研究发现, 含有给电子基团的取代基会增加催化活性, 吸电子基团的取代基会降低催化活性, 它们的顺序分别为: $\text{NHTs} > \text{Me} > \text{H} > \text{NO}_2$ 。所得配合物通过晶体衍射技术确认了结构。



代表论文:

- (1) Yang, Q.; Wang, Q.-F.; Yu, Z.-K.* Substitution of Alcohols by *N*-nucleophiles via Transition Metal-catalyzed Dehydrogenation. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2305-2329.

- (2) Wu, P.; Wang, L.-D.; Wu, K.-K.; Yu, Z.-K.* Brønsted Acid-Catalyzed PhSe Transfer versus Radical Aryl Transfer: Linear Codimerization of Styrenes and Internal Olefins. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 868-871.
- (3) Yang, X.-G.; Wu, K.-K.; Wu, P.; Chen, J.-P.; Sun, C.-L.; Yu, Z.-K.* Brønsted Acid-Mediated Annulation of α -Oxo Ketene Dithioacetals to Pyrroles: Efficient Synthesis of Structurally Diverse Cyclopenta[b]pyrroles. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9323-9327.
- (4) Yang, X.-G.; Liu, Z.-Q.; Sun, C.-L.; Chen, J.-P.; Yu, Z.-K.* Palladium-Catalyzed Oxidative Cross-Coupling of α -Cyano-ketene Dithioacetals with Olefins. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14085-14094.
- (5) Jiang, Q.-B.; Guo, T.-L.; Yu, Z.-K.* Copper-Catalyzed Tandem (Asymmetric) Borylation of β -Chloroalkyl Aryl Ketones and Related Compounds. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 660-665.
- (6) Guo, T.-L.; Jiang, Q.-B.; Yu, Z.-K.* Palladium-Catalyzed Oxidative Annulation of in-situ Generated Enones to Pyrroles: A Concise Route to Functionalized Indoles. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1361-1365.
- (7) Wu, K.-K.; Wu, P.; Chen, J.-P.; Sun, C.-L.; Yu, Z.-K.* Brønsted Acid-Promoted Cascade Alkylation/Cyclization of Pyrroles with *N,N*-Dimethylaminomethylene-glutaconic Acid Dinitrile: A Concise Route to Cyclopenta[b]pyrroles. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 3353-3358.
- (8) Chai, H.-N.; Liu, T.-T.; Wang, Q.-F.; Yu, Z.-K.* Substituent Effect on the Catalytic Activity of Ru(II) Complexes Bearing a Pyridyl-Supported Pyrazolyl-Imidazolyl Ligand for Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organometallics* **2015**, *34*, 5278-5284.
- (9) Guo, T.-L.; Huang, F.; Yu, Z.-K.* Indole Synthesis through Transition Metal-catalyzed C-H Activation. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 296-302.
- (10) Guo, T.-L.; Jiang, Q.-B.; Yu, L.-K.; Yu, Z.-K.* Synthesis of Chalcones via Domino Dehydrochlorination/Pd(OAc)₂-catalyzed Heck Reaction. *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 78-85.
- (11) Wu, P.; Huang, F.; Lou, J.; Wang, Q.-N.; Liu, Z.-Q.; Yu, Z.-K.* Brønsted Acid-Catalyzed Phenylselenenylation of Internal Olefins. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 2488-2491.

承担项目:

1. 基金委面上项目: 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 (2127232);
2. 基金委面上项目: 过渡金属催化的经由内烯烃烯基碳-氢键活化的多取代氮杂环化合物合成 (21472185);
3. 科技部 973 项目: 含烯(炔)惰性体系的高效转化 (2015 CB856602);
4. 技术研发项目: 信息数据库软件平台的研制。

专利申请: 申请中国发明专利 10 件, 授权专利 2 件。

毕业研究生: 姜权斌 (博士生)、杨小格 (博士生)。

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
中科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 (二零一五年度)

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、李云云、周旭凯、孔令恒、杨西发、张志鹏、唐国栋。

工作摘要: 在前期铑催化碳氢活化工作基础上, 进一步利用底物活化的策略扩展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, 采用了两类底物活化策略: (1) 利用氧化性 N-C 键作为内部氧化剂实现了芳烃和重氮的偶联环化。(2) 利用二芳基高价碘盐的亲电性, 实现了芳烃经高价碘化实现极性反转。通过对偶联试剂的活化实现了芳烃的硫醚化、三氟甲磺基化。利用 dioxazolone 的高活性实现了 sp³ 碳氢键在温和条件下的酰胺化。

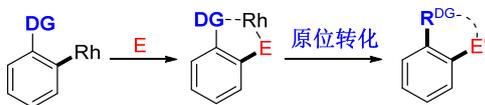
关键词: 碳氢活化、氧化性定位基、高价碘、酰胺化、三氟甲磺基化。

课题组长简历: 李兴伟, 男, 1971 年 5 月出生于河南伊川。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。2010 年 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。2015 年获得国家杰出青年基金支持。

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。针对芳烃和偶联组分的活化, 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、活性环等策略对偶联组分进行活化, 提高了底物的反应性, 实现有合成意义的官能团的引入。

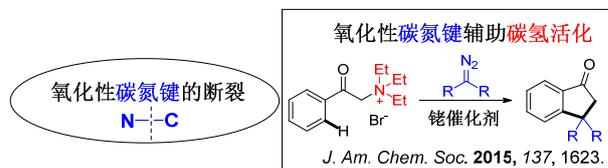
进展一、芳烃的活化: 氧化性定位基



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

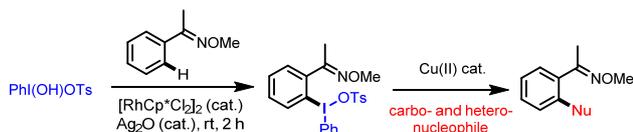
最近几年内, Fagnou 和 Glorius 等报道了氧化-还原中性条件下芳烃碳氢键活化并伴随氮-氧或氮-氮键断裂, 脱去小分子的偶联。底物中的氮氧、氮氮键起到内部氧化剂的作用, 底物和不饱和分子反应通常得到杂环。但是将碳氮键作为氧化性定位基之前尚未报道, 这是由于含氮官能团通常位阻较大。然而, 利用这一策略有望得到互补性的

碳环。我们设计了氧化性的碳-氮键作为定位基, 实现了 α -苯乙酮季铵基的碳氢活化和与偶氮的偶联, 得到二氢茚酮 (*J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 1623, ESI 高被引论文)。该反应甚至可以利用 α -溴代苯乙酮和三乙胺做原料通过一锅法实现。机理研究方面同重庆大学蓝宇教授进行计算化学合作, 提出反应经历了铑 Schrock 卡宾核心中间体。该苯乙酮季铵盐底物也可以和低活性的烷基烯烃反应, 在无外加氧化剂条件下得到邻位烯基化的苯乙酮。反应对于苯乙烯或烷基烯烃均适用。



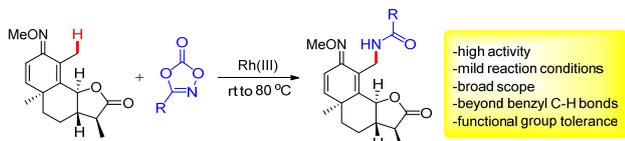
进展二、芳烃的活化: 极性反转

芳烃碳氢键和金属催化剂作用产生的金属-碳键(M-C)活性中间体是亲核性的, 因此只能和亲电试剂电性匹配, 发生偶联。为了克服这一局限, 我们之前采用的策略是对偶联试剂进行极性反转, 将其原位转化为亲电试剂 (*J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 4780; *Org. Lett.* 2015, 17, 920.)。为了拓宽极性反转的概念, 提出了将芳烃进行极性反转的新思路, 即将亲核性的 C ^{δ -}H 键经铑催化转化为亲电、高活性、稳定的高价碘试剂 C ^{δ +}-I(III), 从而达到和一系列亲核试剂偶联的目的。利用这一策略实现了芳烃碳氢键在氮原子定位作用下和简单的高价碘原料 (Koser 试剂) 之间的高价碘化反应, 得到非对称的二芳基高价碘。基于二芳基高价碘的亲电活性, 可以经铜催化简便地和一系列 C、N、O、P、S、Br 等亲核试剂发生选择性的 (亲核) 官能化。该反应的优点是对于这些形成不同的碳-碳、碳-杂原子键的反应, 无需逐一经过 C-H 键活/官能化反应来对每一个反应进化, 因此具有发散合成的优势。这一工作发表在 *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 7405。



进展三、偶联组分的活化

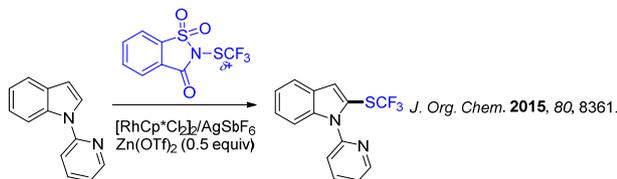
铑催化碳氢键活化体系中绝大多数底物局限于芳烃和烯烃 $C(sp^2)-H$ ，而烷烃的碳氢键由于下列原因通常活性很低：（1） $C(sp^3)-H$ 键的位阻较大；（2）形成的 $Rh-C(sp^3)$ 中间体的活性低，和偶联组作用较为困难；（3）形成的 $Rh-C(sp^3)$ 中间体可能发生 β -氢消除等不利反应。正因如此，三价铑催化下 $C(sp^3)-H$ 键官能化的报道仅有数例。因此利用烷烃中 $C-H$ 键作为原料来快速构建 $C-N$ 键有重要意义。用稳定而有高活性的杂环作为酰胺化试剂，在三价铑催化下实现了一系列甲基和亚甲基碳氢键的选择性酰胺化。该反应具有条件温和、选择性高、底物范围广、官能团兼容性好等优点，同时也适用于天然产物的后期官能化。反应经历了碳氢键活化、酰胺化试剂的脱二氧化碳产生 nitrene 中间体、以及铑碳键对 nitrene 的插入等过程。初步结果表明，羧酸银盐添加剂既能辅助碳氢键活化，也有助于酰胺化试剂的活化。这一工作近期发表在 *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13049)。



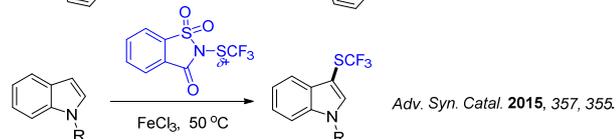
有机分子中引入三氟甲基或三氟甲硫基可以大大改进亲脂性和生物活性。因此通过碳氢键活化的策略引入三氟甲硫基有重要的合成意义。我们利用高活性的亲电三氟甲硫基化试剂，在铑催化条件下实现了咪唑类芳烃在 2-位的三氟甲硫基化。有趣的是，当不采用定位基时，无论适用铑或者 Lewis 酸催化，反应则遵从傅-克反应机理在 3-位发生 $C-S$ 偶联。此外利用联硒或硒氯作为 Se^+ 试剂实现温和条件下芳烃的硒基化反应。该反应条件温和，定位基种类较为广泛（脲基、吡啶、喹啉氮氧、偶氮苯）。



Org. Lett. **2015**, *17*, 58.



J. Org. Chem. **2015**, *80*, 8361.



Adv. Syn. Catal. **2015**, *357*, 355.

我们于 2015 年将研究组最近几年的相关工作按照不同的底物活化策略进行整理总结，发表在 *Acc. Chem. Res.* 上 (*Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1007.)。

代表论文：

- (1) Yu, S.; Liu, S.; Lan, Y.;* Wan, B.;* Li, X.* Rhodium-Catalyzed C-H Activation of Phenacyl Ammonium Salts Assisted by an Oxidizing C-N Bond: A Combination of Experimental and Theoretical Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1623-1631.
- (2) Wang, Q.; Xie, F.; Qi, Z.; Li, X.* Lewis Acid-Catalyzed Electrophilic Trifluoromethylthiolation of (Hetero)Arenes. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 355-360.
- (3) Wang, H.; Xie, F.; Qi, Z.; Li, X.* Iridium- and Rhodium-Catalyzed C-H Activation and Formyl Alkynylation of Benzaldehydes under Chelation-Assistance. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 920-923.
- (4) Song, G.; Li, X.* Substrate Activation Strategies in Rhodium-Catalyzed Selective Functionalization of Arenes. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1007-1020.
- (5) Li, X.; Liu, S.; Qi, Z.; Qi, X.; Li, X.;* Lan, Y.* On the Mechanism of N-O Bond Cleavage in Rhodium-Catalyzed C-H Bond Functionalization of Quinoline *N*-Oxides with Alkynes: A Computational Study. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 10131-10137.
- (6) Xie, F.; Zhang, Z.; Yu, X.; Tang, G.; Li, X.* Diaryliodoniums via Rh(III)-Catalyzed C-H Activation: Mild Synthesis and Diversified Nucleophilic Functionalizations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7405-7409.
- (7) Wang, H.; Yu, S.; Qi, Z.; Li, X.* Rh(III)-catalyzed Alkylation of Arenes Using Alkyl Boron Reagents. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2812-2815.
- (8) Wang, H.; Tang, G.; Li, X.* Rh(III)-Catalyzed Amidation of Unactivated $C(sp^3)-H$ Bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13049-13052.

承担项目：

1. 基金委面上项目：铑催化 sp^2 以及 sp^3 杂化的碳氢键活化与转化 (21472186)；
2. 大连化学物理研究所甲醇转化专项基金：共轭微孔高分子负载铑催化甲醇制 Triptane。
3. 基金委杰出青年基金项目：芳烃选择性官能化 (21525208)；
4. 基金委面上项目：铑催化的碳-碳键活化官能化研究 (21272231)；
5. 基金委青年基金：三价铑催化的 C-H 键官能化反应研究 (21402190)。

毕业生：戚自松（博士生）。

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
中科院大连化学物理研究所
电话：0411-84379089
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

(二零一五年度)

课题组长: 胡向平 研究员。

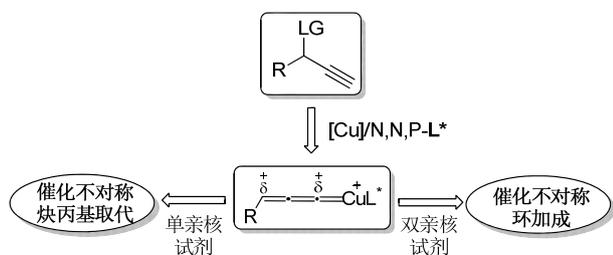
工作人员: 王亚辉、胡信虎、陈松; 研究生: 朱付林、张德旻、邵龙、刘振婷。

工作摘要: 拓展了自主发展的三齿 P,N,N -配体在 Cu -催化炔丙基转化中的应用, 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炔丙基转化反应: 1) 实现了单取代胍类 N,N 双亲核试剂与炔丙醇酯间的不对称[3+2]环加成反应, 高区域选择性和立体选择性地合成了系列光学活性的 2-吡啶啉化合物; 2) 实现了 C,N 双亲核试剂 β -烯胺酯与炔丙醇酯间的[3+2]环加成及芳构化串联反应, 为高效地构建高度官能化吡咯化合物提供了一条高效、简洁的新途径; 3) 实现了吡啶啉与炔丙醇酯间不对称炔丙基胺化及 DDQ 氧化串联反应, 高收率高立体选择性地合成了 N -炔丙基吡啶啉化合物。

关键词: 炔丙基转化、双亲核试剂、铜、手性 P,N,N -配体。

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。

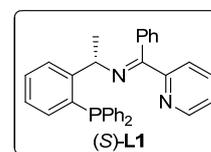
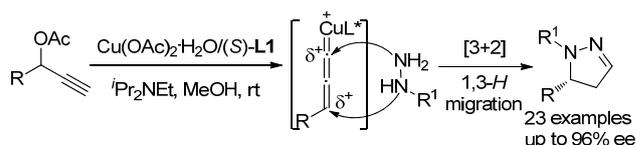
研究方向: 功能有机分子与材料研究组主要从事新型手性配体的设计、开发及其在不对称催化反应中的应用研究, 及精细化学品的合成新技术开发和产业化研究。当前主要集中在发展新的催化不对称炔丙基取代和环加成反应研究上。2015 年度, 主要开展了三齿 P,N,N -配体在 Cu -催化炔丙基转化中的应用, 重点研究了双亲核试剂与炔丙醇酯间的环加成反应。



主要进展: 二零一五年度, 我们基于 Cu /手性 P,N,N -配体构成的催化体系, 实现了首例 N,N 亲核试剂胍类化合物与炔丙醇酯间的不对称[3+2]环加成反应, 在室温条件下高效、高立体选择性地合成了一系列手性 2-吡啶啉化合物; 发展了一类新的 C,N 亲核试剂 β -烯胺酯与炔丙醇酯间[3+2]环加成反应, 实现了高官能化吡咯化合物的高效合成; 实现了氮亲核试剂吡啶啉与炔丙醇酯间不对称炔丙基胺化及 DDQ 氧化串联反应, 高收率高立体选择性地合成了 N -炔丙基吡啶啉化合物。

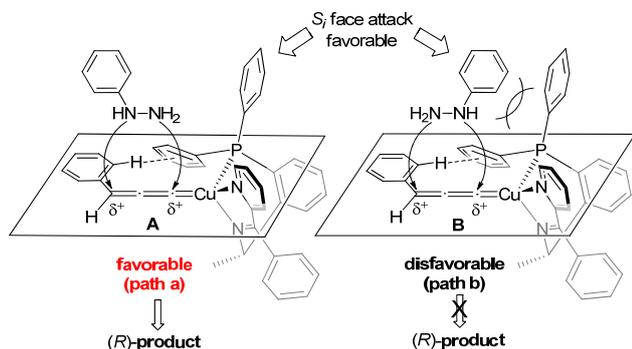
进展一、铜催化胍类化合物与炔丙醇酯间的不对称[3+2]环加成反应研究

手性吡啶啉骨架是许多天然产物, 药物和有机中间体的重要结构单元, 许多含有这种结构的化合物具有抗癌、抗菌、抗病毒等生物活性, 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。最近, 在 Cu 催化体系作用下, 炔丙醇酯生成的双亲电性中间体与 C,C,C,O 等双亲核试剂发生的不对称炔丙基环加成反应已经取得了一定进展。但以炔丙醇酯为 $C3$ 合成子与双亲核试剂间的[3+2]环加成反应尚未见文献报道。我们设想是否可以以炔丙醇酯和胍类化合物作为底物, 通过一个 Cu -催化的不对称[3+2]环加成反应来构建手性吡啶啉化合物。基于这一设想, 我们在大量配体筛选和反应条件优化的基础上, 发现以 $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ /三齿手性 P,N,N -配体 **L1** 作为催化剂, 室温下就能高效、高立体选择性地实现炔丙醇酯和胍类化合物间的不对称[3+2]环加成反应, 并通过进一步的 1,3- H 迁移可以得到一系列手性 2-吡啶啉化合物, 最高获得高达 96% 的对映选择性。值得注意的是, 该反应能得到其他手性合成方法得不到的 3 位没有取代的手性 2-吡啶啉产物, 这为这类化合物的多样性合成提供了一条新途径。



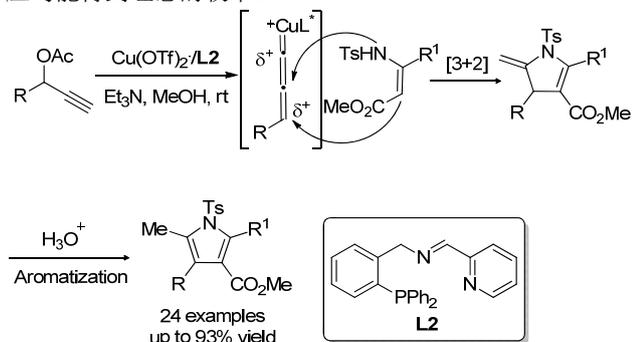
ACS Catal. 2015, 5, 5026-5030

我们对该反应高区域选择性、高对映选择性的形成机制提出了可能的反应模型。在该模型中, 苯胍在手性催化剂的作用下, 更容易从催化剂与炔丙醇酯形成的中间体的 S_f 面进攻, 从而形成 R 型产物; 其次, 由于苯胍中的苯基与催化剂 Cu 中心上连的基团具有强的位阻作用, 从而使该反应只按路径 **a** 进行。



进展二、铜催化 β -烯胺酯与炔丙醇酯间的[3+2]环加成/芳构化反应研究

吡咯是天然产物和药物分子中重要的结构单元，具有良好的生物活性，因此吡咯化合物的合成一直受到人们的很大关注。尽管如此，多取代吡咯化合物的合成依然面临着很大挑战。最近，我们报道了在 Cu/手性 P,N,N -配体催化体系作用下，炔丙醇酯可以与 C,O 双亲核试剂 β -酮酸酯，通过一个连续的炔丙基烷基化/环化过程来构建高度官能化的手性 2,3-二氢吡咯化合物。在此基础上，我们以 $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 为金属前体、非手性 P,N,N -配体 **L2** 为配体，通过炔丙醇酯与 C,N 双亲核试剂 β -烯胺酯间的[3+2]环加成及芳构化串联反应，高效地实现了一系列高度官能化吡咯化合物的合成，最高取得 93% 的收率。该反应表现出广泛的底物适用范围，对于各种烷基、芳基、杂环基取代的炔丙醇酯和以及各种吸电子、给电子取代基取代的 β -烯胺酯，反应均能得到理想的收率。

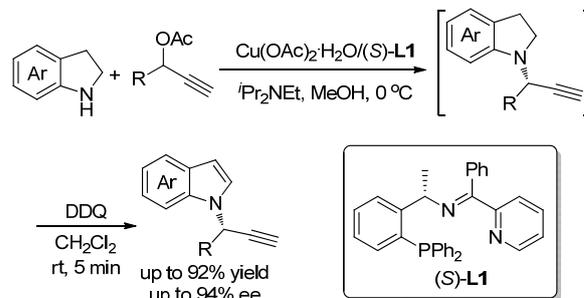


RSC Adv. 2015, 5, 85879-85883

进展三、铜催化吡咯啉与炔丙醇酯间的不对称炔丙基化/氧化反应研究

在过去的几年里，Cu-催化不对称炔丙基化反应取得了很大的进展，但是吡咯啉中氮原子直接进行不对称炔丙基化反应仍然没有成功。这主要是因为吡咯啉中 $N-H$ 键的酸性非常弱；另外，吡咯啉 $C3$ 位置比 $M1$ 位置反应活性高，在吡咯啉与炔丙醇酯发生的反应中，往往只能得到了炔丙基烷基化产物。针对上述挑战，我们使用吡咯啉作为氮亲核试剂，首先通过 Cu 催化的不对称炔丙基化反应得到 N 取代的炔丙基化产物，然后通过 DDQ 氧化得到了一系列的手性 N -炔丙基吡咯啉化合物。经过条件筛选，使用

$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /三齿手性 P,N,N -配体 **L1** 作为催化剂，反应可以取得最好的效果，最高取得了 92% 的收率和 94% ee 的对映选择性。该方法反应条件温和、底物适用范围广、为手性 N -炔丙基吡咯化合物的合成提供了一条简捷、高效的新途径。



Chin. J. Catal. 2015, 36, 86-92

年度发表论文:

- Zhang, D.-Y.; Shao, L.; Xu, J.; Hu, X.-P.* Copper-Catalyzed Asymmetric Formal [3+2] Cycloaddition of Propargylic Acetates with Hydrazines: Enantioselective Synthesis of Optically Active 2-Pyrazolines. *ACS Catal.* 2015, 5, 5026-5030.
- Hu, X.-H.; Liu, Z.-T.; Shao, L.; Hu, X.-P.* Recent Advances in Catalytic Stereo-controlled Cycloaddition with Terminal Propargylic Compounds. *Synthesis* 2015, 47, 913-923.
- Zhang, D.-Y.; Hu, X.-P.* Recent Advances in Copper-catalyzed Propargylic Substitution. *Tetrahedron Lett.* 2015, 56, 283-295.
- Zhu, F.-L.; Hu, X.-P.* Enantioselective N -propargylation of Indoles via Cu-catalyzed Propargylic Alkylation/Dehydrogenation of Indolines. *Chin. J. Catal.* 2015, 36, 86-92.
- Li, Q.; Hou, C.-J.; Hui, Y.-Z.; Liu, Y.-J.; Yang, R.-F.; Hu, X.-P.* Tridentate P,N,N -ligand Promoted Copper-catalyzed [3+2] Cycloaddition of Propargylic Esters with β -enamino Esters: Synthesis of Highly Functionalized Pyrroles. *RSC Adv.* 2015, 5, 85879-85883.

研究课题:

- 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；
- 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；
- 企业委托项目（盘锦古德科技有限公司）。项目名称：反式右旋第一菊酸酯的不对称合成新技术开发。

专利申请：申请中国发明专利 7 件。

联系信息:

胡向平研究员
 精细化工研究室 210 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

(二零一五年度)

课题组长: 徐杰 研究员。

课题副组长: 高进 研究员; **工作人员:** 辛勤、路芳、苗虹、李德财、孙志强、马红、陈晨、黄义争、孙颖、于维强、聂鑫、王文波、马继平、郑玺、陈帅、车鹏华、石松、张凤秋、韩葵花、赵秋丽; **博士后:** 杜文强; **研究生:** 张俊杰、陈立志、贾秀全、马阳阳、黄倩倩、卢锐、孙玉霞、徐永明、李晓芳、罗杨、刘梦、夏飞、司晓勤、赵丽、张树静。

工作摘要: 化学键选择活化是生物质转化中面临的重要挑战之一。通过构建不同的反应环境以及相关表征技术,能够识别化学键并选择活化,对于提高目标产物的选择性具有重要作用。采用变温 ^1H NMR 技术,研究了异山梨醇等生物质多羟基化合物中羟基质子化学位移 δ 与温度 T 的变化关系,首次建立了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 氢键键合方式的有力判据,而且能够预测不同氢键键合的羟基的醚化反应活性。同时,通过使用不同的溶剂体系能调控木质素结构中 C-C 键的选择氧化断裂,在乙酸溶剂中 C-C 键氧化裂解产物选择性达到 81.8%。该研究表明催化氧化裂解可为木质素转化制芳香化合物提供一条重要途径。

关键词: 氢键识别与活化; 醚化反应; 木质素; C-C 键选择氧化裂解

课题组长简历: 徐杰,中国科学院大连化学物理研究所首席研究员,中国科学院特聘核心骨干,博士研究生导师,生物能源研究部部长,大连市劳动模范,大连市优秀专家,享受国务院政府特殊津贴。现任大连化学物理研究所学术委员会委员、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委员,《催化学报》、《Journal of Energy Chemistry》等杂志编委。从事催化新材料、催化选择氧化、催化选择加氢、生物质催化转化应用基础研究。主持完成国家 863、国家自然科学基金、中国科学院重要方向、中国科学院东北振兴重点项目等多项。完成了对二甲苯氧化、环己烷氧化、乙苯氧化、甲苯氧化、以及山梨醇加氢、甘油加氢等项目的工业应用研究,多次获得科研奖励。已发表研究论文 200 余篇,出版专著 1 部,申请发明专利 150 余件(授权 80 余件)。

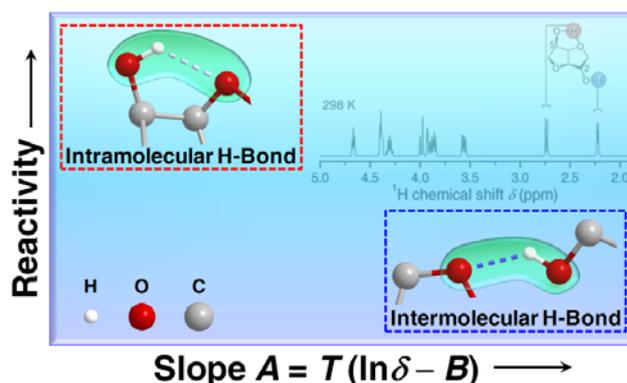
研究方向: 催化新材料、催化选择氧化、催化选择加氢、生物质催化转化。



主要进展:

进展一、氢键识别与活化作用

纤维素、葡萄糖等生物质分子结构中含有大量活泼的羟基基团,容易形成分子内及分子间氢键(O-H...O),从而显著改变羟基的反应活性。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。基于多羟基结构特征,羟基催化醚化方法实现了生物质多羟基化合物向化学品和液体燃料的高效转化与利用。因此,开发新型醚化试剂、探索氢键识别及活化作用规律,对于深入理解羟基转化规律、高效转化生物质具有重要的意义。



本研究以分子内、分子间氢键共存的生物基二元醇——异山梨醇为探针,成功开发了 1,2-二甲氧基乙烷新型醚化试剂,经磷酸催化作用,得到甲基异山梨醇醚的总产率可达 80%,为羟基官能化提供了一种新的醚化方法;基于氢键对羟基反应活性的重要影响,采用变温 ^1H NMR 技术,研究了异山梨醇等生物质多羟基化合物中羟基质子化学位移 δ 与温度 T 的变化关系,发现 $\ln\delta$ 与 $1/T$ 呈线性关



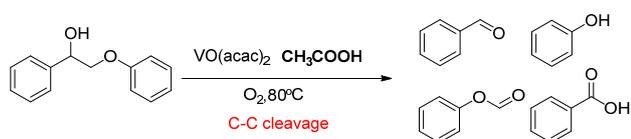
系, 该直线的斜率 (A) 与氢键的能量变化 (ΔE) 有关, 可作为识别分子内、分子间氢键的判据, 并且可预测羟基醚化反应的活性。

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, 而且也可为其其他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。

进展二、木质素结构中 C-C 键选择氧化裂解

芳香化合物是重要的化工原料, 以可再生生物质为原料制备芳香化学物能够提供一条非石油过程的可持续路线。作为木质纤维素的三大组成之一, 木质素是目前自然界中能直接提供大宗芳香化合物的天然资源。因此, 木质素转化制备芳香化合物具有重要意义。

由于木质素结构复杂、多样, 选择性降解制备高附加值芳香单体具有挑战性。催化氧化降解方法, 可以选择断裂木质素结构中的 C-C 键, 不仅能够使木质素中的芳香结构更易保持, 同时可以获取芳香醛、酮、酸等种类多样的高附加值的芳环官能团产物。因此, 催化氧化裂解是木质素转化制备芳香化合物的重要途径。



本研究中, 我们以木质素模型化合物为探针分子, 使用钒作为催化剂、分子氧作为氧化剂, 成功实现木质素结构中 C-C 键选择断裂。研究发现反应环境对模型化合物中 C-C 键选择氧化断裂具有很大影响, 在不同溶剂中氧化产物分布不同, 在乙酸溶剂中 C-C 键氧化裂解产物选择性达到 81.8%。结果表明溶剂对钒催化选择氧化 C-C 键的裂解起到重要作用。深入研究发现, 溶剂乙酸中反应是一个单电子过程, 同时体系中检测到 V(V) 的存在。波谱研究表明通过配体交换, 溶剂乙酸中的羧基可与氧化后的 V(V) 配位, 进而影响氧化产物分布。该工作表明了利用溶剂调控木质素模型化合物氧化断裂选择性的可行性, 可为木质素选择氧化降解提供借鉴。

代表论文:

- (1) Che, P.-H.; Lu F.;* Nie, X.; H, Y.-Z.; Yang, Y.-L.; Wang F.; Xu, J.* Hydrogen Bonds Distinction and Activation on Catalytic Etherification of Hydroxyl Compounds, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1077-1080.
- (2) Ma, Y.-Y.; Du, Z.-T.; Liu, J.-X.; Xia, F.; Xu, J.* Selective Oxidative C-C Bond Cleavage of a Lignin Model Compound in the Presence of Acetic Acid with a Vanadium Catalyst. *Green Chem.* **2015**, 17, 4968-4973.

- (3) Zhou, L.-P.; Yang, X.-M.;* Xu, J.-L.; Shi M.-T.; Wang, F.; Chen C.; Xu, J. Depolymerization of Cellulose to Glucose by Oxidation-hydrolysis. *Green Chem.* **2015**, 17, 1519-1524.
- (4) Huang, Q.-Q.; Yu, W.-Q.;* Lu, R.; Lu, F.; Gao, J.; Miao, H.; Xu, J.* Preparing Acid-resistant Ru-based Catalysts by Carbothermal Reduction for Hydrogenation of Itaconic Acid. *RSC Adv.* **2015**, 5, 97256-97263.
- (5) Luo, G.-H.; Lv, X.-C.; Wang, X.-W.; Yan, S.; Gao, X.-H.;* Xu, J.;* Ma, H.; Jiao, Y.J.; Li, F.-Y.;* Chen, J.-Z. Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol with Molecular Oxygen over Vanadium Oxide Nanospheres and Study of Its Mechanism. *RSC Adv.* **2015**, 5, 94164-94170.
- (6) Che, P.-H.; Lu, F.;* Si, X.-Q.; Xu, J.* Catalytic Etherification of Hydroxyl Compounds to Methyl Ethers with 1,2-dimethoxyethane. *RSC Adv.* **2015**, 5, 24139-24143.
- (7) Chen, J.-Z.; Lu, F.;* Xu, J.* Formation of Uniform Hollow Nanocages with Heteroatom-doped MCM-41 Structures. *RSC Adv.* **2015**, 5, 5068-5071
- (8) Du, Z.-T.; Liu, J.-X.; Lu, T.-L.; Ma, Y.-Y.; Xu, J.* Studies on the Roles of Vanadyl Sulfate and Sodium Nitrite in Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol with Molecular Oxygen. *Sci. China. Chem.* **2015**, 58, 114-122.
- (9) Hu, W.-F.; Zhang, Y.; Huang, Y.Z.; Wang, J.-X.; Gao, J.; Xu, J.* Selective Esterification of Glycerol with Acetic Acid to Diacetin Using Antimony Pentoxide as Reusable Catalyst. *J. Energy Chem.* **2015**, 24, 632-636.

承担项目:

1. 基金委重点项目: 多羟基化合物催化氧化制有机酸关键科学问题研究 (21233008);
2. 基金委重大研究计划培育项目: 氢键活化在木质素大分子 C-O 键断裂中的重要性研究 (91545102);
3. 基金委面上项目: 芳基醚氧键选择加氢断裂 Ni 基催化剂的研究 (21473188);
4. 基金委面上项目: 四氢糠醇催化选择氧化制备 γ -丁内酯的研究 (21473184);
5. 基金委青年基金: 硫酸氧钒/硝酸铜催化分子氧选择氧化 5-羟甲基糠醛的研究 (21203180);
6. 基金委青年基金: 衣康酸常压加氢转化制取 γ -丁内酯的研究 (21203183);
7. 基金委青年基金: 葡萄糖直接转化制 2, 5-二甲酰基咪喃疏水型催化材料的研究 (21303183);
8. 基金委青年基金: “环己基过氧化氢催化分解—环己烷氧化”耦合反应研究 (21403212)。

专利: 申请中国发明专利 30 件、授权 6 件。

毕业研究生: 车鹏华 (博士生)、石松 (博士生)。

联系信息:

徐杰 研究员
生物能源研究部 DNL0601 组
辽宁省大连市中山路 457 号
中科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

(二零一五年度)

课题组长: 王峰 研究员

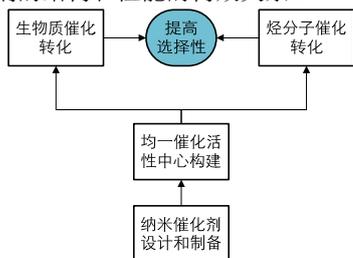
工作人员: 王业红、张晓辰、张健、王敏、李书双、吕建民、李利花、赵志全; 研究生: 张超锋、张哲、陈海军、张志鑫、刘慧芳、侯婷婷、李宏基、罗能超、安静华。

工作摘要: 围绕多相催化剂的设计、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。主要体现在以下三方面: 采用 α - MnO_2 为多相催化剂, 实现了一锅法连续合成喹啉酮及其衍生物。并将此催化体系成功拓展到醇与邻氨基苯胺合成了喹啉及其衍生物。催化剂表现出较高的稳定性, 且可以重复利用。该研究拓展了亚胺类尤其是喹啉酮类化合物及其衍生物制备的催化体系。发现 CO_2 可以作为一种多相的催化媒介应用于胺分子的甲酰化反应中, 实现高效催化转化制备甲酰胺类化合物。该过程为氨基酸分子标记等过程提供了温和绿色的体系, 为 CO_2 的利用提供了借鉴。通过对 Cu_2O 催化性能的系统研究, 加深了氧化物催化 C-C 键氧化裂解的理解, 证明了氧化物表面氧缺陷位的结构调控, 能显著提高氧化物的催化性能或者赋予新的催化活性, 这对于认识和提高其他氧化物的催化行为具有重要参考价值。

关键词: 纳米氧化物、多相催化、催化机理

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, [] [] 2015 年评估为“优秀”。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、二氧化锰催化合成喹啉酮研究

喹啉酮及其衍生物作为一类含有亚胺键的重要化合物具有生物活性和医药活性, 其合成也备受关注。前期研究我们发现 α - MnO_2 和叔丁基过氧化氢在室温下对于胺自偶联形成亚胺具有很高的活性。进一步研究, 我们发现将

α - MnO_2 热处理用作催化剂, 以 TBHP 为氧源, 伯醇与邻氨基苯甲酰胺为底物, 实现了一锅法连续合成喹啉酮及其衍生物。并将此催化体系成功拓展到醇与邻氨基苯胺合成了喹啉及其衍生物。催化剂表现出较高的稳定性, 且可以重复利用。具有很好的普适性。同时我们发现该串联反应经历了自由基路径, 且醇氧化到醛为决速步骤。该反应体系具有简单高效特点, 拓展了亚胺类尤其是喹啉酮类化合物及其衍生物制备的催化体系。

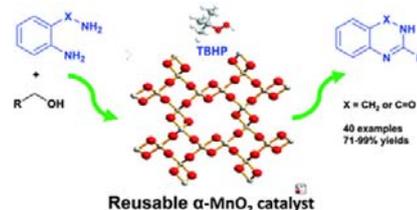
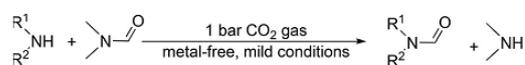


图 1 α - MnO_2 催化伯醇与胺类反应制备亚胺类示意图

进展二、 CO_2 作为多相催化媒介在胺分子的甲酰化反应中的应用研究

基于前期对于纳米二氧化铈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, 我们开拓了新的制备甲酰胺类化合物反应路线。

CO_2 是一种常见的无色无味的气体, 是温室气体的主要组分之一。对于二氧化碳的捕集与利用越来越引起研究者的关注。我们发现, 利用酸-碱间的相互作用能够实现 CO_2 富集, 同时 CO_2 还可以作为一种催化媒介, 活化胺分子 N-H, 在温和条件下, 不引入任何杂原子, 可以实现高效催化胺与甲酰化试剂制备甲酰胺类化合物, 且具有较好的底物的普适性。该过程为多相催化过程, 且体系放空后即可实现与反应体系的分离, 降低了分离能耗, 可以循环利用, 具有重要的应用前景。





此外,我们还发现, CO_2 对 N-H 的活化取决于底物分子的 PKa 值, 通过关联胺分子底物 PKa 与胺的转化率可知 (图 1 (a)), 胺分子的 PKa 位于 8.6 与 10.6 之间时, 能实现 CO_2 对胺的活化转化, 且越接近 9.9, 转化效率越高。实验还发现, 除有机胺分子外, CO_2 作为催化媒介, 在温和条件下即可实现氨基酸分子的甲酰化反应, 制备甲酰基标记的氨基酸分子 (图 1 (b))。

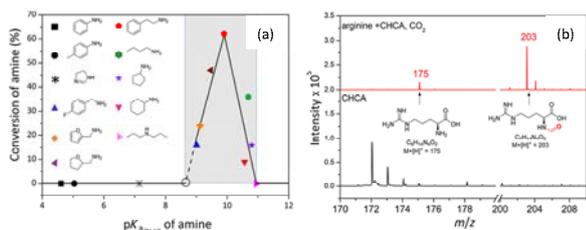


图 1 (a)胺分子的 PKa 值与胺转化率的关系; (b) CO_2 催化精氨酸转化反应前后的 MODI-TOF 结果

我们通过红外以及核磁等手段研究确认, 在 N,N -二甲基胺的反应介质中, CO_2 与胺分子迅速反应, 生成氨基羧酸中间体, 而此类氨基羧酸极不稳定, 形成后会进一步与 N,N -二甲基甲酰胺分子发生 C-N 的断裂与重构, 最终生成产物甲酰胺。而在其他反应介质中, 如二甲基亚砜或是水中, CO_2 与胺则主要生成稳定的氨基羧酸盐或碳酸盐, 从而无法完成甲酰化过程。

CO_2 作为一种多相的催化媒介应用于胺分子的甲酰化反应中, 实现高效催化转化制备甲酰胺类化合物, 且具有较好的普适性。该过程不引入任何金属或是其他杂原子, 为氨基酸分子标记等过程提供了温和和绿色的体系, 也为 CO_2 的利用提供了借鉴。

进展三、氧化亚铜催化 C-C 键的氧化裂解研究

异相界面处易于电荷转移, 具有多组分中心和缺陷位点, 在催化中有着应用前景, 构建异相界面结构是一种制备催化新材料的有效方法。

我们通过控制氧化的方法重构氧化亚铜的表面, 实现氧化亚铜表层部分氧化成氧化铜纳米区, 形成 $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ 界面, 而且这种界面暴露漏在表面, 可被底物分子所接触, 晶相的不匹配导致高活性缺陷位, 在催化中具有很好的应用前景。我们发现 $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ 界面在催化三丁胺氧化反应时表现出不一样的选择性。在酶催化和传统催化氧化过程中, 三丁胺分子中键能较小的 C-N 键发生氧化裂解, 生成二丁胺。而 $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ 界面催化剂选择性裂解键能更大的 (N-)C-C 键, 生成二丁基甲酰胺。这种特性使得叔胺氧化制备甲酰胺成为了可能。该新路径可以制备位阻大的甲酰胺分子, 弥补了传统转酰胺化的方法不容易制备位阻大的甲酰胺分子的不足。

结合 $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ 界面催化选择性裂解 C-C 键合成甲酰胺的过程, 我们报道了一种新的酰亚胺的制备方法。以氧化亚铜为催化剂, 实现了酮 C-C 键的裂解和 C-N 键的形成。同时验证了 C-H 键的存在对于 C-C 键裂解的必要性。该方法具有较好的底物普适性, 合成了三十种不同结构的酰亚

胺产物。通过实验数据和 DFT 理论计算证明了, 羰基旁边的 α -C-H 和 β -C-H 键对 C-C 键的裂解至关重要。

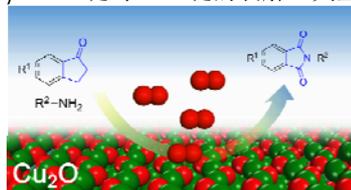


图 1 氧化亚铜催化酮与胺反应制备酰亚胺的机理示意图

该研究加深了氧化物催化 C-C 键氧化裂解的理解, 也证明了氧化物表面氧缺陷位的结构调控, 能显著提高氧化物的催化性能或者赋予新的催化活性, 这对于认识和提高其他氧化物的催化行为具有重要参考价值。

代表论文:

- (1) Zhang, Z.; Wang, M.; Zhang, C.-F.; Zhang, Z.-X.; Lu, J.-M.; Wang, F.* The Cascade Synthesis of Quinazolines and Quinazolines Using an α - MnO_2 Catalyst and Tert-butyl hydroperoxide (TBHP) as an Oxidant. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 9205-9207.
- (2) Wang, Y.-H.; Zhang, J.; Liu, J.; Zhang, C.-F.; Zhang, Z.-X.; Xu, J.*; Xu, S.-T.; Wang, F.-J.; Wang, F.* C-N and N-H Bond Metathesis Reactions Mediated by Carbon Dioxide. *ChemSusChem*. **2015**, 8(12), 2066-2072.
- (3) Wang, M.; Gu, X.-K.; Su, H.-Y.; Lu, J.-M.; Ma, J.-P.; Yu, M.; Zhang, Z.; Wang, F.* Preferential Cleavage of C-C Bonds over C-N Bonds at Interfacial $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ Sites. *J. Catal.* **2015**, 330, 458-464.
- (4) Wang, M.; Lu, J.-M.; Ma, J.-P.; Zhang, Z.; Wang, F.* Cuprous Oxide Catalyzed Oxidative C-C Bond Cleavage for C-N Bond Formation: Synthesis of Cyclic Imides from Ketones and Amines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 14061-14065.

承担项目:

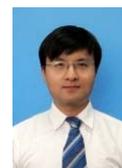
1. 基金委面上基金项目: 木质素及其模型化合物醚氧键选择氧化断裂研究 (21273231);
2. 基金委青年基金项目: 二氧化铈 Lewis 酸性调控、耐水本质及其催化水解性能研究 (21303189);
3. 中科院院项目: 应对气候变化的碳收支认证及相关问题-石油化学品 (XDA05010204);
4. 大连市杰出青年科技人才项目: 金属氧化物纳米材料催化烃类选择氧化的关键科学问题研究 (2014J11JH126)。

申请专利: 申请中国发明专利 22 件、授权 10 件。

毕业研究生: 无。

联系信息:

王峰 研究员
生物能源研究部 DNL0603 组
辽宁省大连市中山路 457 号
中科院大连化学物理研究所
电话: 0411-84379762
电子邮件: wangfeng@dicp.ac.cn





DNL1209 研究组年度工作总结

(二零一五年度)

课题组长: 高爽 研究员。

工作人员: 王连月、赵公大、张恒耘、吕迎、张毅、李国松; 博士后: 戴文、KAMLESH TAYADE; 研究生: 陈波、任兰会、尚森森、别治幸、杨金闯。

工作摘要: 二零一五年, 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、醇的选择性氧化。二、介孔碳氮催化材料在合成亚胺中的应用。三、吡啶侧链 C_{sp^3-H} 的氧化反应。四、环氧氯丙烷的工业化应用。

关键词: 选择氧化、反应控制相转移催化剂、均相催化。

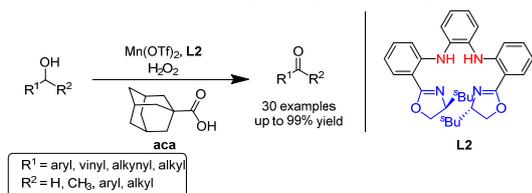
课题组长简历: 高爽, 女, 1967 年出生。1997 年在吉林大学获得博士学位。1998 至 1999 年在加拿大英哥伦比亚大学访问学者。1999 年在中科院大连化学物理研究所从事博士后研究工作。2001 年到中国科学院大连化学物理研究所工作至今, 现任研究员, 博士生导师。

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:

进展一、醇的选择性氧化

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结构单元的类卟啉配体, 以该配体与锰形成的络合物为催化剂, 催化量的金刚烷甲酸为添加剂, H_2O_2 为氧源, 成功实现了成功实现了苄位、烯丙基位、炔丙基位或脂肪族伯醇或仲醇的氧化, 最高可获得 99% 的产率。该体系在在克级别实验中也可获得 90% 的结果, 进一步证明该体系具有较好的实用性。通过 Hammett 方程分析可知该体系的活性氧化剂具有亲电性。



Chem. Commun. **2015**, 51, 11268-11271.

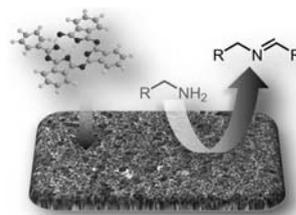
进展二、介孔碳氮催化材料在合成亚胺中的应用

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。

本课题组 2014 年报道了以负载型非贵金属, 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/HAP 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。

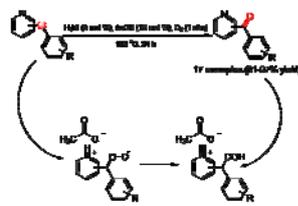
最近, 针对非金属催化体系报道较少的问题, 尤其是多相催化体系, 我们开发了一种介孔碳氮催化材料用于亚胺的合成。以含氮的大环化合物为前驱体制备了无金属的介孔碳氮材料, 该材料作为催化剂在伯胺自偶联反应中表现出高的活性。通过对表面化学组份的分析, 我们认为氮组份中石墨化氮的增加有利于改善催化剂表面的电子流动, 进而促进反应进行; 另外, 由于高温裂解, 残留下来的含有不饱和位的碳原子, 可能在整个催化反应起到重要作用。



ACS Catal. **2015**, 5, 2788-2794.

进展三、吡啶侧链 C_{sp^3-H} 的氧化反应

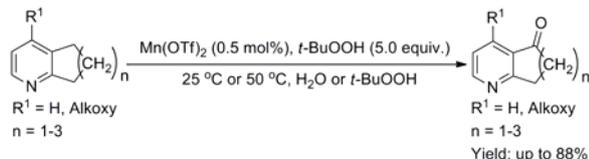
本课题开发了一个温和、简单、实用的协同的 $H_4NI-AcOH$ 非金属催化体系, 该体系能够有效地催化苯基吡啶选择性氧化 (氧气或空气) 成苯甲酰基吡啶。产物的最高收率达 97%。 $H_4NI-AcOH$ 催化体系展现出高的选择性, 在底物苯环部分上具有甲基、乙基和甲硫基时, 反应可选择性生成相应的苯甲酰基吡啶。 $H_4NI-AcOH$ 催化体系展现出高的应用价值, 25 mmol 2-(4-氯苯基) 吡啶规模, 也能够得到 87% 的 2-(4-氯苯甲酰基) 吡啶收率。 $H_4NI-AcOH$ 的协同作用已被证明。并且推测出可能的反应机理。



Org. Lett. **2015**, 17, 2078-2081.



开发了一个绿色、温和、实用的 $Mn(OTf)_2$ 催化的 2,3-环戊烯并吡啶氧化体系，该体系能够有效地催化 2,3-环戊烯并吡啶选择性氧化 (TBHP)。产物的最高收率达 91%。该体系使用 H_2O 作为反应溶剂，很大程度上减少了环境污染。该催化体系展现出高的应用价值，25 mmol 2,3-环戊烯并吡啶规模，也能够得到 68% 的 6,7-二氢-5H-环戊二烯基[b]吡啶-5-酮收率。



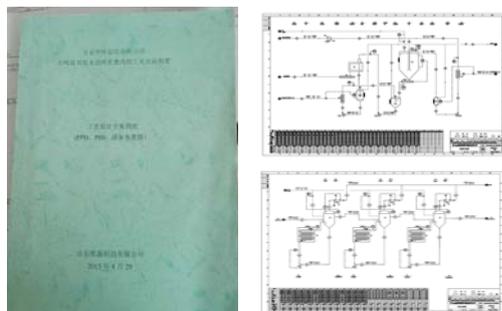
Green Chem. **2015**, *17*, 2369-2372.

进展四、环氧氯丙烷的工业化应用

环氧氯丙烷(Epichlorohydrin, ECH)是生产环氧树脂的主要原材料，其它应用于增强树脂、水处理树脂、合成甘油和弹性体等；还可用于生产基于 ECH 的氯醇橡胶，少量用于制取环氧丙基醚类和酯类。环氧氯丙烷的工业生产目前主要有 2 种方法：氯醇法和烯丙醇法。氯醇法的缺点是设备腐蚀厉害，环境污染严重。烯丙醇法虽然污染问题较前者轻，但工艺流程长，投资费用高，目前世界上环氧氯丙烷的生产方法大多采用氯醇法生产。

由于对环境保护的日益重视，绿色的环氧氯丙烷制造方法已越来越引起人们的高度重视，采用本课题组提供的反应控制相转移催化氯丙烯环氧化制备环氧氯丙烷的方法， H_2O_2 为绿色氧源、其催化剂能够分离回收且可循环使用、无其它溶剂、工艺环境友好、经济合理。

2015 年初本课题组与山东华祥盐化有限公司、凯泰科技有限公司进行交流会议，确定了环氧氯丙烷工艺包设计分为反应单元、催化剂分离单元、产品精制单元及水处理单元；环氧氯丙烷年产量为 10000 吨，反应器全部采用管式反应器，确定了反应工艺的概况。本课题组解决了反应器停留时间计算、反应热实验、催化剂粒度分布、混合物料的物性、反应动力学方程、反应各阶段物料组成等工艺包设计过程中产生的问题。并联合山东凯塔科技有限公司完成了 10000 吨工艺包设计，完成了设计审核、设备选型等工作，并交付山东华祥盐化有限公司开始启动项目实施。



代表论文:

- (1) Wang, L.-Y.; Chen B.; Ren, L.-H.; Zhang, H.-Y.; Lv, Y.; Gao, S.* Vanadium Catalyzed Direct Synthesis of Imines from Amines or Alcohols and Amines by an Aerobic Oxidative Reaction under Mild Conditions. *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 19-23.
- (2) Dai, W.; Li, G.-S.; Chen, B.; Wang, L.-Y.; Gao, S.* A Porphyrin- Inspired Iron Catalyst for Asymmetric Epoxidation of Electron-Deficient Olefins. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 904-907.
- (3) Ren, L.-H.; Wang, L.-Y.; Lv, Y.; Shang, S.-S.; Chen, B.; Gao, S.* Synthesis of 6,7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyridin-5-one Ana- logues through Manganese-Catalyzed Oxidation of the CH_2 Adjacent to Pyridine Moiety in Water. *Green Chem.* **2015**, *17*, 2369-2372.
- (4) Chen, B.; Wang, L.-Y.; Dai, W.; Shang, S.-S.; Lv, Y.; Gao, S.* Metal-Free and Solvent-Free Oxidative Coupling of Amines to Imines with Mesoporous Carbon from Macrocyclic Compounds. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2788-2794.
- (5) Ren, L.-H.; Wang, L.-Y.; Li, G.-S.; Lv, Y.; Gao, S.* Synergistic H_4Ni -AcOH Catalyzed Oxidation of the C_{sp^3} -H Bonds of Benzylpyridines with Molecular Oxygen. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2078-2081.
- (6) Dai, W.; Lv, Y.; Wang, L.-Y.; Shang, S.-S.; Chen, B.; Li, G.-S.; Gao, S.* Highly Efficient Oxidation of Alcohols Catalyzed by a Porphyrin-Inspired Manganese Complex. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11268-11271.
- (7) Chen, B.; Wang, L.-Y.; Gao, S.* Recent Advances in Aerobic Oxidation of Alcohols and Amines to Imines. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5851-5876.
- (8) Ren, L.-H.; Wang, L.-Y.; Lv, Y.; Li, G.-S.; Gao, S.* An Effective Method for the Construction of Esters Using CS_2CO_3 as Oxygen Source. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5172-5175.
- (9) 王连月; 高爽.* 均相催化 O_2 氧化醇的研究进展, *石油化工*, **2015**, *40*, 1277-1287.

承担项目:

1. 基金委面上项目: 阴阳离子双功能化的多金属氧酸盐催化材料的设计合成及其苯羟基化催化性能研究 (21273225);
2. 基金委青年基金: 基于有机小分子新型仿生催化剂构建及其催化脂肪伯醇选择氧化的研究 (21403219);
3. 无溶剂条件下双氧水直接氧化氯丙烯制环氧氯丙烷的万吨级工业试验-360 万;
4. 甲基丙烯醛液相催化氧化酯化制备甲基丙烯酸甲酯催化剂的探索研究-50 万。

申请专利: 申请中国发明专利 16 件、授权 5 件。

联系信息:

高爽 研究员
洁净能源国家实验室(筹)低碳催化与工程研究部选择氧化课题组
辽宁省大连市中山路 457 号
中科院大连化学物理研究所
电话: 0411-84379248
电子邮件: sgao@dicp.ac.cn





二零一五年度发表论文

1. Song-Jie Yu, Song Liu, Yu Lan,* Bo-Shun Wan* and Xingwei Li.* Rhodium-Catalyzed C-H Activation of Phenacyl Ammonium Salts Assisted by an Oxidizing C-N Bond: A Combination of Experimental and Theoretical Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1623-1631.
2. Yue Ji, Lei Shi,* Mu-Wang Chen, Guang-Shou Feng and Yong-Gui Zhou.* Concise Redox Deracemization of Secondary and Tertiary Amines with a Tetrahydroisoquinoline Core *via* a Nonenzymatic Process. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10496-10499.
3. Xiang Gao, Bo Wu, Wen-Xue Huang, Mu-Wang Chen, and Yong-Gui Zhou.* Enantioselective Palladium-Catalyzed C-H Functionalization of Indoles Using an Axially Chiral 2,2'-Bipyridine Ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11956-11960.
4. Hao Yan, Hao-Long Wang, Xin-Cheng Li, Xiao-Yi Xin, Chun-Xiang Wang* and Bo-Shun Wan.* Rhodium-Catalyzed C-H Annulation of Nitrones with Alkynes: A Regiospecific Route toward Unsymmetrical 2,3-Diaryl-Substituted Indoles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10613-10617.
5. Fang Xie, Zhipeng Zhang, Xingzhang Yu, Guodong Tang, Xingwei Li.* Diaryliodoniums *via* Rh(III)-Catalyzed C-H Activation: Mild Synthesis and Diversified Nucleophilic Functionalizations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7405-7409.
6. He Wang, Guodong Tang and Xingwei Li.* Rh(III)-Catalyzed Amidation of Unactivated C(sp³)-H Bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13049-13052.
7. Min Wang, Jian-Min Lu, Ji-Ping Ma, Zhe Zhang and Feng Wang.* Cuprous Oxide Catalyzed Oxidative C-C Bond Cleavage for C-N Bond Formation: Synthesis of Cyclic Imides from Ketones and Amines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14061-14065.
8. Wengang Guo, Bo Wu, Xin Zhou, Ping Chen, Xu Wang, Yong-Gui Zhou, Yan Liu* and Can Li.* Formal Asymmetric Catalytic Thiolation with a Bifunctional Catalyst at a Water-Oil Interface: Synthesis of Benzyl Thiols. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4522-4526.
9. Bo Wu, Xiang Gao, Zhong Yan, Mu-Wang Chen and Yong-Gui Zhou.* C-H Oxidation/Michael Addition/Cyclization Cascade for Enantioselective Synthesis of Functionalized 2-Amino-4H-chromenes. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 6134-6137.
10. Zhang-Pei Chen, Shu-Bo Hu, Ji Zhou and Yong-Gui Zhou.* Synthesis of Chiral Trifluoromethyl-Substituted Hydrazines *via* Pd-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation and Reductive Amination. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6086-6089.
11. Bo Wu, Xiang Gao, Zhong Yan, Wen-Xue Huang, and Yong-Gui Zhou.* Enantioselective Synthesis of Functionalized 2-Amino-4H-chromenes *via* the *o*-Quinone Methides Generated from 2-(1-Tosylalkyl)phenols. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4334-4338.
12. Zhang-Pei Chen, Mu-Wang Chen, Lei Shi, Chang-Bin Yu and Yong-Gui Zhou.* Pd-catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Fluorinated Aromatic Pyrazol-5-ols *via* Capture of Active Tautomers. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3415-3419.
13. Mu-Wang Chen, Zhi-Shi Ye, Zhang-Pei Chen, Bo Wu and Yong-Gui Zhou.* Enantioselective Synthesis of Trifluoromethyl Substituted Piperidines with Multiple Stereogenic Centers *via* Hydrogenation of Pyridinium Hydrochlorides. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 586-589.
14. Wen-Xue Huang, Bo Wu, Xiang Gao, Mu-Wang Chen, Baomin Wang,* and Yong-Gui Zhou.* Iridium-Catalyzed Selective Hydrogenation of 3-Hydroxypyridinium Salts: A Facile Synthesis of Piperidin-3-ones. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1640-1643.
15. Bo Wu, Xiang Gao, Mu-Wang Chen and Yong-Gui Zhou.* Direct Amination of 2-(1-Tosylalkyl) Phenols with Aqueous Ammonia: A Metal-free Synthesis of Primary Amines. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1135-1137.



16. Yue Ji, Mu-Wang Chen, Lei Shi* and Yong-Gui Zhou.* Highly Selective Partial Dehydrogenation of Tetrahydroisoquinolines Using Modified Pd/C. *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 33-39.
17. Bo Song, Chang-Bin Yu, Wen-Xue Huang, Mu-Wang Chen and Yong-Gui Zhou.* Formal Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenolysis of Racemic *N*-Sulfonyl-oxaziridines. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 190-193.
18. Lei Shi* and Yong-Gui Zhou.* Enantioselective Metal-Free Hydrogenation Catalyzed by Chiral Frustrated Lewis Pairs. *ChemCatChem.* **2015**, *7*, 54-56.
19. Yan-Cheng Hu, Ru-Xia Yi, Xin-Zhang Yu, Xiao-Yi Xin, Chun-Xiang Wang* and Bo-Shun Wan.* *O*-Transfer-facilitated Cyclizations of Propargylamides with TMSN₃: Selective Synthesis of Tetrazoles and Dihydroimidazoles. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15398-15401.
20. Yan-Cheng Hu, Xin-Cheng Li and Bo-Shun Wan.* NIS-Mediated Ring-Closure/Opening Cascade Reactions of Allylamides: An Expedient Route to Oxazolines. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 6935-6943.
21. Xiao-Yi Xin, Hao-Long Wang, Xin-Cheng Li, Dong-Ping Wang and Bo-Shun Wan.* Base-Catalyzed Selective Synthesis of 2-Azabicyclo[3.2.0]hept-2-enes and Sulfonyl Vinyl-Substituted Pyrroles from 3-Aza-1,5-enynes. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3944-3947.
22. Xiao-Dong Lu, Bin Pan, Fan Wu, Xiao-Yi Xin* and Bo-Shun Wan.* Nickel-catalyzed Cycloaddition of Methyleneaziridines with Dienes to Synthesize fused Anilines. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4753-4755.
23. Fen Xu, Chun-Xiang Wang, Hao-Long Wang, Xin-Cheng Li and Bo-Shun Wan.* Eco-friendly Synthesis of Pyridines *via* Rhodiumcatalyzed Cyclization of Dienes with Oximes. *Green Chem.* **2015**, *17*, 799-803.
24. Song-Jie Yu, Bo-Shun Wan* and Xingwei Li.* Rh(III)-Catalyzed Selenylation of Arenes with Selenenyl Chlorides/Diselenides *via* C-H Activation. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 58-61.
25. Yan-Cheng Hu, Xiao-Yi Xin* and Bo-Shun Wan.* Cyclization Reactions of Propargylic Amides: Mild Access to *N*-heterocycles. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 32-52.
26. Qing-Lei Chong, Chun-Xiang Wang, Dong-Ping Wang, Hao-Long Wang, Fan Wu, Xiao-Yi Xin* and Bo-Shun Wan.* DABCO-catalyzed Synthesis of 3-Bromo-/3-iodo-2*H*-pyrans from Propargyl Alcohols, Dialkyl Acetylene Dicarboxylates and *N*-bromo-/N-iodosuccinimides. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 401-403.
27. Qin Yang, Qing-Fu Wang and Zheng-Kun Yu.* Substitution of Alcohols by *N*-nucleophiles *via* Transition Metal-catalyzed Dehydrogenation. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2305-2329.
28. Ping Wu, Lian-Di Wang, Kai-Kai Wu and Zheng-Kun Yu.* Brønsted Acid-Catalyzed PhSe Transfer versus Radical Aryl Transfer: Linear Codimerization of Styrenes and Internal Olefins. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 868-871.
29. Xiao-Ge Yang, Kai-kai Wu, Ping Wu, Ji-Ping Chen, Cheng-Lin Sun and Zheng-Kun Yu.* Brønsted Acid-Mediated Annulation of α -Oxo Ketene Dithioacetals to Pyrroles: Efficient Synthesis of Structurally Diverse Cyclopenta[b]pyrroles. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9323-9327.
30. Xiao-Ge Yang, Zhu-Qing Liu, Cheng-Lin Sun, Ji-Ping Chen and Zheng-Kun Yu.* Palladium-Catalyzed Oxidative Cross-Coupling of α -Cyanoketene Dithioacetals with Olefins. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14085-14094.
31. Quan-Bin Jiang, Teng-Long Guo and Zheng-Kun Yu.* Copper-Catalyzed Tandem (Asymmetric) Borylation of β -Chloroalkyl Aryl Ketones and Related Compounds. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 660-665.
32. Teng-Long Guo, Quan-Bin Jiang and Zheng-Kun Yu.* Palladium-Catalyzed Oxidative Annulation of in-situ Generated Enones to Pyrroles: A Concise Route to Functionalized Indoles. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1361-1365.



33. Kai-kai Wu, Ping Wu, Ji-Ping Chen, Cheng-Lin Sun and Zheng-Kun Yu.* Brønsted Acid-Promoted Cascade Alkylation/Cyclization of Pyrroles with *N,N*-Dimethyl-aminomethylene-glutaconic Acid Dinitrile: A Concise Route to Cyclopenta[b] pyrroles. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 3353-3358.
34. Hui-Ning Chai, Ting-Ting Liu, Qing-Fu Wang and Zheng-Kun Yu.* Substituent Effect on the Catalytic Activity of Ru(II) Complexes Bearing a Pyridyl-Supported Pyrazolyl-Imidazolyl Ligand for Transfer Hydrogenation of Ketones. *Organo-metallics* **2015**, 34, 5278-5284.
35. Teng-Long Guo, Fei Huang and Zheng-Kun Yu.* Indole Synthesis through Transition Metal-catalyzed C-H Activation. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 296-302.
36. Teng-Long Guo, Quan-Bin Jiang, Li-Kun Yu and Zheng-Kun Yu.* Synthesis of Chalcones via Domino Dehydrochlorination/ Pd(OAc)₂-Catalyzed Heck Reaction. *Chin. J. Catal.* **2015**, 36, 78-85.
37. Ping Wu, Fei Huang, Jing Lou, Quan-Nan Wang, Zhu-Qing Liu and Zheng-Kun Yu.* Brønsted Acid-Catalyzed Phenylselenenylation of Internal Olefins. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 2488-2491.
38. Xiao-Ge Yang, Kai-Kai Wu and Zheng-Kun Yu.* BF₃·OEt₂-Mediated Alkenylation of Pyrroles with α -Oxo Ketene Dithioacetals. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 4490-4493.
39. Zisong Qi and Xingwei Li.* Rh(III)-Catalyzed C-H Activation of Benzamides: Coupling with Quinones. *Chin. J. Catal.* **2015**, 36, 48-56.
40. Qiang Wang, Fang Xie, Zisong Qi and Xingwei Li.* Lewis Acid-Catalyzed Electrophilic Trifluoromethylthiolation of (Hetero)Arenes. *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 355-360.
41. He Wang, Fang Xie, Zisong Qi and Xingwei Li.* Iridium- and Rhodium-Catalyzed C-H Activation and Formyl Alkynylation of Benzaldehydes under Chelation-Assistance. *Org. Lett.* **2015**, 17, 920-923.
42. Zisong Qi, Songjie Yu and Xingwei Li.* Rh(III)-Catalyzed Oxidative Annulation of 2-Phenylimidazo[1,2-*a*]pyridines with Alkynes: Mono versus Double C-H Activation. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 3471-3479.
43. Guoyong Song and Xingwei Li.* Substrate Activation Strategies in Rhodium(III)-Catalyzed Selective Functionalization of Arenes. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1007-1020.
44. Shanshan Chen, Yan Su, Keli Han and Xingwei Li.* Mechanistic Studies on C-C Reductive Coupling of Five-Coordinate Rh(III) Complexes. *Org. Chem. Front.* **2015**, 2, 783-791.
45. Xukai Zhou, Songjie Yu, Zisong Qi and Xingwei Li.* Rhodium(III)-Catalyzed [3+2] Annulative Coupling between Oximes and Electron-Deficient Alkynes. *Sci. China Chem.* **2015**, 58, 1297-1301.
46. Yingzi Li, Song Liu, Zisong Qi, Xiaotian Qi, Xingwei Li* and Yu Lan.* On the Mechanism of N-O Bond Cleavage in Rhodium-Catalyzed C-H Bond Functionalization of Quinoline *N*-Oxides with Alkynes: A Computational Study. *Chem.-Eur. J.* **2015**, 21, 10131-10137.
47. Lingheng Kong, Fang Xie, Songjie Yu, Zisong Qi and Xingwei Li.* Rhodium(III)-Catalyzed Coupling of Nitrones with Alkynes for the Synthesis of Indolines. *Chin. J. Catal.* **2015**, 36, 925-932.
48. He Wang, Songjie Yu, Zisong Qi and Xingwei Li.* Rh(III)-catalyzed Alkylation of Arenes Using Alkyl Boron Reagents. *Org. Lett.* **2015**, 17, 2812-2815.
49. Qiang Wang, Fang Xie and Xingwei Li.* Rh(III)-Catalyzed Trifluoromethylthiolation of Indoles via C-H Activation. *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 8361-8366.
50. Jie Zhou, Jingjing Shi, Zisong Qi, Xingwei Li,* H. Eric Xu and Wei Yi.* Mild and Efficient Ir(III)-Catalyzed Direct C-H Alkynylation of *N*-Phenoxyacetamides with Terminal Alkyne. *ACS Catal.* **2015**, 5, 6999-7003.



51. De-Yang Zhang, Long Shao, Jie Xu and Xiang-Ping Hu.* Copper-Catalyzed Asymmetric Formal [3 + 2] Cycloaddition of Propargylic Acetates with Hydrazines: Enantioselective Synthesis of Optically Active 2-Pyrazolines. *ACS Catal.* **2015**, 5, 5026-5030.
52. De-Yang Zhang and Xiang-Ping Hu.* Recent Advances in Copper-catalyzed Propargylic Substitution. *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 283-295.
53. Zisong Qi, Guodong Tang, Cheng-Ling Pan* and Xingwei Li.* Rhodium(III)-Catalyzed Annulation of Arenes with Alkynes Assisted by an Internal Oxidizing N-O Bond. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 10977-10980.
54. Xin-Hu Hu, Zhen-Ting Liu, Long Shao and Xiang-Ping Hu.* Recent Advances in Catalytic Stereo-controlled Cycloaddition with Terminal Propargylic Compounds. *Synthesis* **2015**, 47, 913-923.
55. Fu-Lin Zhu and Xiang-Ping Hu.* Enantioselective *N*-propargylation of Indoles via Cu-catalyzed Propargylic Alkylation/Dehydrogenation of Indolines. *Chin. J. Catal.* **2015**, 35, 86-92.
56. Qing Li, Yun-Ze Hui, Chuan-Jin Hou,* Yan-Jun Liu, Rui-Feng Yang and Xiang-Ping Hu.* Tridentate *P,N,N*-ligand Promoted Copper-catalyzed [3+2] Cycloaddition of Propargylic Esters with β -enamino Esters: Synthesis of Highly Functionalized Pyrroles. *RSC Adv.* **2015**, 5, 85879-85883.
57. Qing Li, Chuan-Jin Hou,* Yan-Jun Liu, Rui-Feng Yang and Xiang-Ping Hu.* Asymmetric Hydrogenation of α -keto Phosphonates with Chiral Phosphine-phosphoramidite Ligands. *Tetrahedron: Asymmetry.* **2015**, 26, 617-622.
58. Qing Li, Chuan-Jin Hou,* Xiao-Ning Liu, De-Zhi Huang,* Yan-Jun Liu, Rui-Feng Yang and Xiang-Ping Hu.* Chiral Phosphine-phosphoramidite Ligands for Highly Enantioselective Hydrogenation of *N*-arylimines. *RSC Adv.* **2015**, 5, 13702-13708.
59. Peng-Hua Che, Fang Lu,* Xin Nie, Yi-Zheng Huang, Yan-Liang Yang, Feng Wang and Jie Xu.* Hydrogen Bonds Distinction and Activation on Catalytic Etherification of Hydroxyl Compounds. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1077-1080.
60. Yang-Yang Ma, Zhong-Tian Du, Jun-Xia Liu, Fei Xia and Jie Xu.* Selective Oxidative C-C Bond Cleavage of a Lignin Model Compound in the Presence of Acetic Acid with a Vanadium Catalyst. *Green Chem.* **2015**, 17, 4968-4973.
61. Li-Peng Zhou, Xiao-Mei Yang,* Jiao-Long Xu, Mei-Ting Shi, Feng Wang, Chen Chen and Jie Xu. Depolymerization of Cellulose to Glucose by Oxidation-hydrolysis. *Green Chem.* **2015**, 17, 1519-1524.
62. Qian-Qian Huang, Wei-Qiang Yu,* Rui Lu, Fang Lu, Jin Gao, Hong Miao and Jie Xu.* Preparing Acid-resistant Ru-based Catalysts by Carbothermal Reduction for Hydrogenation of Itaconic Acid. *RSC Adv.* **2015**, 5, 97256-97263.
63. Guan-Hua Luo, Xue-Chuan Lv, Xing-Wang Wang, Su Yan, Xiao-Han Gao,* Jie Xu,* Hong Ma, Yu-Juan Jiao, Fa-Yun Li* and Jin-Zhu Chen. Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol with Molecular Oxygen over Vanadium Oxide Nanospheres and Study of Its Mechanism. *RSC Adv.* **2015**, 5, 94164-94170.
64. Jia-Zhi Chen, Fang Lu* and Jie Xu.* Formation of Uniform Hollow Nanocages with Heteroatom-doped MCM-41 Structures. *RSC Adv.* **2015**, 5, 5068-5071.
65. Zhong-Tian Du, Jun-Xia Liu, Tian-Liang Lu, Yang-Yang Ma and Jie Xu.* Studies on the Roles of Vanadyl Sulfate and Sodium Nitrite in Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol with Molecular Oxygen. *Sci. China. Chem.* **2015**, 58, 114-122.
66. Wen-Fei Hu, Yan Zhang, Yi-Zheng Huang, Jia-Xi Wang, Jin Gao and Jie Xu.* Selective Esterification of Glycerol with Acetic Acid to Diacetin Using Antimony Pentoxide as Reusable Catalyst. *J. Energy Chem.* **2015**, 24, 632-636.



67. Peng-Hua Che, Fang Lu,* Xiao-Qin Si and Jie Xu.* Catalytic Etherification of Hydroxyl Compounds to Methyl Ethers with 1,2-dimethoxyethane. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 24139-24143.
68. Zhe Zhang, Min Wang, Chao-Feng Zhang, Zhi-Xin Zhang, Jian-Min Lu and Feng Wang.* The Cascade Synthesis of Quinazolinones and Quinazolines Using an α -MnO₂ Catalyst and Tert-butyl hydroperoxide (TBHP) as an Oxidant. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9205-9207.
69. Ye-Hong Wang, Jian Zhang, Jing Liu, Chao-Feng Zhang, Zhi-Xin Zhang, Jie Xu,* Shu-Tao Xu, Fang-Jun Wang and Feng Wang.* C-N and N-H Bond Metathesis Reactions Mediated by Carbon Dioxide. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2066-2072.
70. Min Wang, Xiang-Kui Gu, Hai-Yan Su, Jian-Min Lu, Ji-Ping Ma, Miao Yu, Zhe Zhang and Feng Wang.* Preferential Cleavage of C-C Bonds over C-N Bonds at Interfacial CuO-Cu₂O Sites. *J. Catal.* **2015**, *330*, 458-464.
71. Zhi-Xin Zhang, Ye-Hong Wang, Min Wang, Jian-Min Lü, Li-Hua Li, Zhe Zhang, Mingrun Li, Jing-Jang Jiang* and Feng Wang.* An Investigation of the Effects of CeO₂ Crystal Planes on the Aerobic Oxidative Synthesis of Imines from Alcohols and Amines. *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 1623-1630.
72. Lian-Yue Wang, Bo Chen, Lan-Hui Ren, Heng-Yun Zhang, Ying Lv and Shuang Gao.* Vanadium Catalyzed Direct Synthesis of Imines from Amines or Alcohols and Amines by an Aerobic Oxidative Reaction under Mild Conditions. *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 19-23.
73. Wen Dai, Guo-Song Li, Bo Chen, Lian-Yue Wang and Shuang Gao.* A Porphyrin- Inspired Iron Catalyst for Asymmetric Epoxidation of Electron-Deficient Olefins. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 904-907.
74. Lan-Hui Ren, Lian-Yue Wang, Ying Lv, Sen-Sen Shang, Bo Chen and Shuang Gao.* Synthesis of 6,7-dihydro-5H-cyclopenta[b]pyridin-5-one Analogues through Manganese-Catalyzed Oxidation of the CH₂ Adjacent to Pyridine Moiety in Water. *Green Chem.* **2015**, *17*, 2369-2372.
75. Gong-Da Zhao, Yi Zhang, Heng-Yun Zhang, Jun Li and Shuang Gao.* Direct Synthesis of Propylene Carbonate from Propylene and Carbon Dioxide Catalyzed by Quaternary Ammonium Heteropolyphosphatotungstate-TBAB. *J. Energ. Chem.* **2015**, *24*, 353-358.
76. Bo Chen, Lian-Yue Wang, Wen Dai, Sen-Sen Shang, Ying Lv and Shuang Gao.* Metal-Free and Solvent-Free Oxidative Coupling of Amines to Imines with Mesoporous Carbon from Macrocyclic Compounds. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2788-2794.
77. Sen-Sen Shang, Bo Chen, Lian-Yue Wang, Wen Dai, Yi Zhang and Shuang Gao.* High-Performance Recyclable V-N-C Catalysts for the Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol Using Molecular Oxygen. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 31968-31971.
78. Lan-Hui Ren, Lian-Yue Wang, Guo-Song Li, Ying Lv and Shuang Gao.* Synergistic H₄NI-AcOH Catalyzed Oxidation of the C_{sp³}-H Bonds of Benzylpyridines with Molecular Oxygen. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2078-2081.
79. Wen Dai, Ying Lv, Lian-Yue Wang, Sen-Sen Shang, Bo Chen, Guo-Song Li and Shuang Gao.* Highly Efficient Oxidation of Alcohols Catalyzed by A Porphyrin-Inspired Manganese Complex. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11268-11271.
80. Bo Chen, Lian-Yue Wang and Shuang Gao.* Recent Advances in Aerobic Oxidation of Alcohols and Amines to Imines. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5851-5876.
81. Lan-Hui Ren, Lian-Yue Wang, Ying Lv, Guo-Song Li and Shuang Gao.* An Effective Method for the Construction of Esters Using Cs₂CO₃ as Oxygen Source. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5172-5175.
82. 刘俊霞, 马继平, 蔡嘉莹, 马红, 杜中田, 徐杰.* 催化氧化制备生物基有机二元酸研究进展. *中国科学: 化学* **2015**, *45*, 526-532.
83. 付瑶,* 黄义争, 魏灵朝, 高进, 苗虹, 宋灿, 徐杰. 有机碱催化酰氯化反应制备对苯二甲酰氯. *化学试剂* **2015**, *37*, 759-761.



-
84. 付瑶, 黄义争, 魏灵朝, 高进, 宋灿, 苗虹, 徐杰.* 铁催化酰氯化反应制备对苯二甲酰氯. *化学试剂* **2015**, *37*, 152-154.
85. 王连月, 高爽.* 均相催化 O₂ 氧化醇的研究进展. *石油化工* **2015**, *40*, 1277-1287.



二零一五年度申请专利

1. 周永贵、王杰、陈木旺、孙蕾，一种喹啉类轴手性化合物的氢化拆分方法，中国发明专利，申请日期 2016.06.20，申请号：201610446190.9。
2. 周永贵、严忠、吴波、高翔、孙蕾，一种钌催化亚胺磷酸酯不对称氢化合成手性胺基磷酸酯的方法，中国发明专利，申请日期 2015.12.14，申请号：201510936825.9。
3. 周永贵、胡书博、陈章培、周吉、孙蕾，一种中心手性-轴手性缺电子双膦配体及其合成和应用，中国发明专利，申请日期 2015.12.12，申请号：201510927262.7。
4. 周永贵、宋波、余长斌、孙蕾，一种钌催化不对称分子内还原胺化合成手性磺胺的方法，中国发明专利，申请日期 2015.12.12，申请号：201510924853.9。
5. 周永贵、时磊、冯广收、姬悦，溶剂促进的四氢异喹啉类化合物选择性脱氢的方法，中国发明专利，申请日期 2015.11.13，申请号：201510779089.0。
6. 周永贵、陈章培、陈木旺、时磊、余长斌、孙蕾，钌催化不对称氢化合成手性氟代吡啶啉酮类衍生物的方法，中国发明专利，申请日期 2015.01.22，申请号：201510036414.4。
7. 万伯顺、闫浩、王春翔、吴凡，一种制备苯并咪唑类衍生物的方法，中国发明专利，申请号：201510920905.5。
8. 万伯顺、鹿晓东、信晓义、吴凡，一种制备 2,4-二取代-1,3,5 三嗪衍生物的方法，中国发明专利，申请号：201510922661.4。
9. 万伯顺、易如霞、呼延成、吴凡，一种制备吡咯、咪唑、噁唑衍生物的方法，中国发明专利，申请号：201510909519.6。
10. 万伯顺、李腾飞、吴凡，一种制备氮杂七元环衍生物的方法，中国发明专利，申请号：201510909017.3。
11. 万伯顺、鹿晓东、信晓义、李新成、吴凡，一种制备 2,5-二甲基苯胺衍生物的方法，中国发明专利，申请号：201510616996.3。
12. 万伯顺、赵莹莹、信晓义、吴凡，一种制备 3-烯基吡咯衍生物的方法，中国发明专利，申请号：201510395828.6。
13. 万伯顺、闫浩、吴凡，一种硝酮类衍生物与对称炔烃反应制备吡啶衍生物的方法，中国发明专利，申请号：201510058946.8。
14. 余正坤、杨小格，一种 1,3-二烯炔的制备方法，中国发明专利，申请号：201510122695.5。
15. 余正坤、姜权彬，一种含三氟甲基的手性硼化合物的合成方法及化合物，中国发明专利，申请号：201510378131.8。
16. 余正坤、柴会宁，一种吡啶基桥联 NNN 双金属配体及其合成方法，中国发明专利，申请号：201510818395.0。
17. 余正坤、郭腾龙，一种 2-亚胺基恶唑的合成方法，中国发明专利，申请号：201510818395.0。
18. 余正坤、黄菲，2-烷硫(氧)基-3-氮杂二环[3.1.0]-2-环己烯衍生物及其合成，中国发明专利，申请号：201510830020.6。
19. 余正坤、刘婷婷，一种三核钌 NNN 配合物及其制备方法，中国发明专利，申请号：201510819359.6。
20. 余正坤、柳竹青，一种环丙基烯酰胺衍生物及其合成方法，中国发明专利，申请号：201510826966.5。



21. 余正坤、吴凯凯，一种 2,4-二硝基苯甲醚的合成方法，中国发明专利，申请号：201510824625.4。
22. 余正坤、吴萃，一种 3-苯硒基-1-丙酮衍生物及其合成方法，中国发明专利，申请号：201510849893.1。
23. 余正坤、王清福，一种苯基桥联吡啶基苯并咪唑衍生物及其制备方法，中国发明专利，申请号：201510846504.X。
24. 胡向平、胡信虎，含 PNN 结构骨架配体的三元催化剂体系及其应用，中国发明专利，申请号：201510894861.3。
25. 胡向平、胡信虎，一种三元催化剂体系及其在乙烯选择性齐聚的应用，中国发明专利，申请号：201510894953.1。
26. 胡向平、张德旸，一种制备含有两个手性中心 α -氟- β -乙炔基酮化合物的方法，中国发明专利，申请号：201510894813.4。
27. 胡向平、朱付林，一种制备 2-位含有手性季碳中心的 3-亚甲基-2, 3-二氢咪喃的方法，中国发明专利，申请号：201510895514.2。
28. 胡向平、邵龙，一种制备手性炔丙基芳基醚类化合物的方法，中国发明专利，申请号：201510908905.3。
29. 胡向平、邵龙，一种制备手性 2-亚甲基-2, 3-二氢萘并[2, 1-b]咪喃类化合物的方法，中国发明专利，申请号：201510542299.8。
30. 胡向平、刘振婷，一种制备手性二氢 1, 4-苯并噁嗪类化合物的方法，中国发明专利，申请号：201510541933.6。
31. 王峰、王业红、徐杰、张健、张志鑫、张晓辰，一种制备甲酰胺的方法，中国发明专利，申请号：201510247087.7。
32. 王峰、王业红、徐杰、张健、张志鑫、张晓辰，一种二甲胺羰基化制备 *N,N*-二甲基甲酰胺的方法，中国发明专利，申请号：201510240444.7。
33. 王峰、王敏、徐杰、马继平、于淼、张晓辰、张哲，一种 *N*-取代酰亚胺的合成方法，中国发明专利，申请号：201510242404.6。
34. 王峰、王敏、徐杰、马继平、于淼、张晓辰、张哲，一种芳香酮氧化化裂解制备邻苯二甲酸酐及其苯环取代的衍生物方法，中国发明专利，申请号：201510249485.2。
35. 王峰、王敏、徐杰、马继平、于淼、张晓辰、张哲，一种邻苯二甲酰亚胺及其苯环取代的衍生物的合成方法，中国发明专利，申请号：201510249579.X。
36. 王峰、王业红、徐杰、张健、张志鑫、张晓辰，一种制备酚类化合物的方法，中国发明专利，申请号：201510577993.3。
37. 王峰、王业红、徐杰、张健、张志鑫、张晓辰，酚类化合物的制备方法，中国发明专利，申请号：201510580108.7。
38. 王峰、王业红、徐杰、张健、张志鑫、张晓辰，一种二氧化铈催化生态油制备酚类化合物的方法，中国发明专利，申请号：201510489707.8。
39. 王峰、王业红、徐杰、张健、张志鑫、张晓辰，一种生态油制备酚类化合物的方法，中国发明专利，申请号：201510487622.6。
40. 王峰、张晓辰、徐杰、张超锋、王业红、张志鑫，一种木质素磺酸盐及其模型化合物催化裂解的方法，中国发明专利，申请号：201510386724.9。
41. 王峰、张志鑫、徐杰、王业红、王敏、张超锋、张哲、李利花、张晓辰，一种制备亚胺类化合物的方法，中国发明专利，申请号：201510697376.7。



42. 王峰、侯婷婷、徐杰、张超锋、王业红、王敏、张志鑫、张晓辰、张哲，一种亚胺的合成方法，中国发明专利，申请号：201510685329.0。
43. 王峰、张超锋、徐杰、张晓辰、张志鑫、陈海军、王业红、王敏、刘慧芳，一种氧掺杂二硫化钼材料及其制备方法，中国发明专利，申请号：201510685707.5。
44. 王峰、张超锋、徐杰、陈海军、侯婷婷、张晓辰、张哲、王业红、张志鑫，金属阳离子掺杂二硫化钼材料的制备方法及应用，中国发明专利，申请号：201510690327.0。
45. 王峰、刘慧芳、徐杰、王敏、王业红、张晓辰、张志鑫、张超锋、张哲，一种催化果糖脱水制备 5-羟甲基糠醛的方法，中国发明专利，申请号：201510685821.8。
46. 王峰、张哲、徐杰、王敏、王业红、张晓辰、张健，一种胺催化合成亚胺类结构化合物的方法，中国发明专利，申请号：201510685349.8。
47. 王峰、陈海军、徐杰、张超锋、王业红、王敏、张哲、张健、张晓辰，一种制备亚胺的方法，中国发明专利，申请号：201510690646.1。
48. 王峰、李利花、徐杰、李书双、张志鑫、王业红、张超锋、张健，一种乙醇制备 2-戊酮的方法，中国发明专利，申请号：201510523553.X。
49. 王峰、李利花、徐杰、李书双、张志鑫、王业红、张超锋、张健，一种用乙醇一步合成 2-戊酮的方法，中国发明专利，申请号：201510523550.6。
50. 王峰、王业红、徐杰、张健、张志鑫、张晓辰，一种掺杂型二氧化铈催化丙酮制备酚类化合物的方法，中国发明专利，申请号：201510489225.2。
51. 王峰、王业红、徐杰、张健、张志鑫、张晓辰，二氧化铈催化丙酮转化制备酚类化合物的方法，中国发明专利，申请号：201510490590.5。
52. 王峰、李文双、李书双、任佳、王敏、田瀚卿、王业红、王闯、张晓辰、姜叶薇、张健、袁龙，中国发明专利，申请号：一种乙炔选择加氢催化剂的制备方法，201510953683.7。
53. 高爽、任兰会、王连月、吕迎、张毅，一种碘化物和酸协同催化的吡啶侧链 C-H 键直接氧化成酮的方法，中国发明专利，申请号：201510105616.X。
54. 高爽、任兰会、王连月、吕迎，一种苯甲酰氯和卤代烷烃反应生成酯的方法，中国发明专利，申请号：201510869300.8。
55. 高爽、任兰会、王连月、吕迎，一种酰氯和 1,2-二氯乙烷反应生成酯的方法，中国发明专利，申请号：201510860315.8。
56. 高爽、王连月、李国松、吕迎，一种铁催化醇制备醛和铜的绿色方法，中国发明专利，申请号：201510846584.9。
57. 高爽、吕迎、张毅、张恒耘，一种六氟环氧丙烷的制备方法，中国发明专利，申请号：201510882225.9。
58. 高爽、陈波、王连月、吕迎，一种碳氮材料催化含氮杂环氧化脱氢制备喹啉衍生物的方法，中国发明专利，申请号：201510886033.5。
59. 高爽、王连月、陈波、吕迎，一种铁催化二元醇分子内环化制备内酯的方法，中国发明专利，申请号：201510882101.0。
60. 高爽、戴文、李国松、吕迎，一种烯烃的不对称环氧化方法，中国发明专利，申请号：201510881556.0。
61. 高爽、陈波、王连月、吕迎，一种催化碳碳双键氧化断裂制备醛酮的方法，中国发明专利，申请号：201510884085.9。



62. 高爽、赵公大、张毅、吕迎，一种环氧化物的制备方法，中国发明专利，申请号：201510917350.9。
63. 高爽、张毅、张恒耘、吕迎，一种相转移催化剂分离回收设备，中国发明专利，申请号：201521032867.1。
64. 高爽、张恒耘、张毅、吕迎，从环氧氯丙烷废水中回收催化剂的方法，中国发明专利，申请号：201510923206.6。
65. 高爽、赵公大、张毅、吕迎，一种由烯烃直接制备环状碳酸酯的方法，中国发明专利，申请号：201510920949.8。
66. 高爽、尚森森、王连月、吕迎，介孔碳氮材料的制备及介孔碳氮材料和应用，中国发明专利，申请号：201510881333.4。
67. 高爽、戴文、李国松、吕迎，一种催化不对称氧化硫醚的方法，中国发明专利，申请号：201510940971.9。
68. 高爽、尚森森、王连月、吕迎，一种新型非均相介孔钴催化剂催化醇与氨制备脒的绿色方法，中国发明专利，申请号：201510943859.0。



二零一五年度授权专利

1. 周永贵、叶智识、时磊，一种铱催化吡啶的不对称氢化合成手性哌啶衍生物的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201210138737.0。
2. 万伯顺、信晓义、吴凡，一种制备含多氟烷基的环丁烯衍生物的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201310143427.2。
3. 万伯顺、潘斌、吴凡，基于亚甲基环丙烷环加成反应合成吡咯衍生物的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201210336562.4。
4. 万伯顺、信晓义、吴凡，一种制备卤代-1,2-二氢吡啶的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201210160245.1。
5. 万伯顺、信晓义、吴凡，一种制备 1,2-二氢吡啶衍生物的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201210160372.1。
6. 万伯顺、信晓义、吴凡，制备 β -取代基上带有磺酰基的吡咯衍生物的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201110409399.5。
7. 许兆青、余正坤，银催化的双杂环分子的合成及具有荧光活性的双杂环分子，中国发明专利，专利号：ZL 201110342658.7。
8. 余正坤、金伟伟，一种多取代烯烃及其吡啶衍生物的制备方法，中国发明专利，专利号：ZL 201310518573.9。
9. 孙志强、徐杰、高进、孙颖、苗虹，一种醇羟基氨化制备伯胺方法，中国发明专利，专利号：ZL 201110401985.5。
10. 徐杰、芦天亮、杜中田、刘俊霞、高进、苗虹，一种水相催化氧化脂肪醇的方法。中国发明专利，专利号：ZL 201210517034.9。
11. 徐杰、张俊杰、路芳、陈佳志、于维强、苗虹，一种在氮气氛下高碳多元醇催化裂解制备二元醇的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201310150291.8。
12. 杜中田、徐杰、刘俊霞、芦天亮、苗虹、高进，一种用于原位红外监测的反应池，中国发明专利，专利号：ZL 201210516698.3。
13. 黄义争、徐杰、高进、苗虹，制备对苯二甲酰氯的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201310696477.3。
14. 徐杰、芦天亮、杜中田、刘俊霞、高进、苗虹，一种水相催化氧化乳酸酯制备丙酮酸酯的方法，中国发明专利，专利号：201310274979.7。
15. 王峰、王业红、徐杰、陈贵夫、张晓辰，一种由烯烃直接制备 1, 3-二元醇的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201110355127.1。
16. 王峰、张晓辰、徐杰、王业红、陈贵夫，一种糖类化合物水解的方法及其催化剂，中国发明专利，专利号：ZL 201210223160.3。
17. 王峰、徐杰，一种二苯甲烷类化合物的制备方法，中国发明专利，专利号：201210224039.2。
18. 王峰、王业红、徐杰、陈贵夫，一种用于增加低碳醇水体系中醇浓度的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201110332299.7。
19. 王峰、张晓辰、徐杰、王业红、陈贵夫，一种多孔生物质酸性固体材料及其制备和应用，中国发明专利，专利号：ZL 201210224941.4。
20. 王峰、宋奇、徐杰、王业红、张晓辰，一种海水中降解木质素的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201210462422.1。



21. 王峰、徐杰、王业红、张晓辰，一种生物裂解油制备液体燃料的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201210466503.9。
22. 王峰、王业红、徐杰、张晓辰，一种制备二醇的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201210552524.2。
23. 王峰、王业红、徐杰、张晓辰、陈贵夫，一种制备二苯甲酮类化合物的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201210552322.8。
24. 王峰、王业红、徐杰、陈贵夫，一种镍基微孔材料及其制备方法，中国发明专利，专利号：ZL 201110332340.0。
25. 王连月、李军、高爽、赵公大、吕迎、张毅、张恒耘，一种制备四取代呋喃化合物的新方法，中国发明专利，专利号：ZL 20110257311.2。
26. 高爽、张毅、张恒耘、吕迎，一种常压双氧水氧化环己烯制环氧环己烷的连续生产工艺，中国发明专利，专利号：ZL 201210555892.2。
27. 高爽、李军、吕迎、张毅、张恒耘，一种炔丙醇氧化制炔酮的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201210430614.4。
28. 高爽、杨华、由万胜、吕迎、李军，一种催化苯羟基化制苯酚的钒基催化材料的制备方法，中国发明专利，专利号：ZL 201210269928.0。
29. 高爽、李军、吕迎、张毅、张恒耘、赵公大，一种氢醌氧化制醌的方法，中国发明专利，专利号：ZL 201210431598.0。



二零一五年来访

编号	来访人报告题目	来访日期	来访人姓名	来访人单位
1	Efforts towards Efficient Synthesis of Chiral Alcohols and Amines	2015-04-02	赵 宇	新加坡国立大学
2	Computational and Experimental Discoveries from Lu-[3+2] and Wender-[5+2] Reactions	2015-05-27	余志祥	北京大学
3	通过结构修饰提升化学小分子的成药性	2015-08-17	胡文辉	中科院广州生物与健康院
4	过渡金属催化的卡宾偶联反应	2015-09-25	王剑波	北京大学
5	Direct Transformation of Unreactive Chemical Bonds	2015-05-15	施章杰	北京大学
6	Size-Dependent Phase Transformation of Catalytically Active Nanoparticles Captured In Situ	2015-05-29	Michael Claeys	开普敦大学
7	Communication with PhD Students and Staffs	2015-06-24	George W Huber	威斯康星大学麦迪逊分校
8	Existential Questions of a(ny) PhD Student	2015-06-25	Jean-Pierre Gilson	中科院大连化学物理研究所 洁净能源国家实验室（筹）



二零一五年出访和参加会议

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	Asymmetric Hydrogenation of Heteroaromatics	2015-10-10	周永贵	有机合成新兴前沿国际研讨会
2	轴手性 2,2'-联吡啶配体的合成及应用	2015-09-23	高翔	第十四届全国均相催化会议
3	钯催化含氟胺的不对称氢化	2015-09-23	陈章培	第十四届均相催化学术会议
4	杂环合成中的环加成与环化反应	2015-08-08	万伯顺	第14届化学前沿国际研讨会
5	杂环合成中的环加成与环化反应	2015-07-28	万伯顺	中国化学会第九届全国有机化学学术会
6	杂环合成中的环加成与环化反应	2015-09-22	万伯顺	中国化学会第十四届全国均相催化学术讨论会
7	Catalytic Transformations of ketene Dithioacetals	2015-06-15	余正坤	16th Tetrahedron Symposium, TETR2015
8	Catalytic Transformations of S-Based Ketene Acetals	2015-07-28	余正坤	中国化学会第九届全国有机化学学术会议
9	Brønsted 酸催化二硫缩烯酮苯硒基化/苯硒基迁移研究	2015-07-28	吴苹	中国化学会第九届全国有机化学学术会议
10	Brønsted 酸促进的极化烯烃与 N-杂环化合物的傅-克反应	2015-07-28	吴凯凯	中国化学会第九届全国有机化学学术会议



11	铜促进 <i>N,S</i> -缩烯酮分子内氧化交叉偶联反应	2015-07-28	黄 菲	中国化学会第九届全国有机化学学术会议
12	烯酮为中间体的串联反应研究	2015-07-28	郭腾龙	中国化学会第九届全国有机化学学术会议
13	Ru(II)配合物催化仲醇 Oppenauer 氧化反应研究	2015-07-28	王清福	中国化学会第九届全国有机化学学术会议
14	Ru(II)配合物催化酮的(不对称)氢转移反应研究	2015-07-28	柴会宁	中国化学会第九届全国有机化学学术会议
15	Substrate Activation in Rhodium-Catalyzed C-H Functionalization	2015-07-28	李兴伟	中国化学会第九届全国有机化学学术会议
16	氢键识别及其对羟基化合物催化醚化的活化研究	2015-09-22	车鹏华	第十四届全国均相催化学术讨论会
17	Lattice Modifications on Metal oxides toward efficient heterogeneous catalysts	2015-07-11	王 峰	第十七届国际均相及多相催化研讨会
18	Gold nanoparticles supported on ceria: crystalline effect in catalytically selective oxidation	2014-08-17	王 峰	第七届国际金会议
19	Au/CeO ₂ 催化醇氧化脱氢中的载体晶面效应研究	2015-07-19	王 敏	第十七届全国催化学术会议
20	Bridging Homogeneous and Heterogeneous Catalysis in Biorefining of Lignin	2015-12-14	王 峰	2015 年泛太平洋会议
21	Defect Site Control in Nanostructured Metal Oxides toward Efficient Heterogeneous catalysts	2015-12-14	王 峰	2015 年泛太平洋会议
22	Manganese Oxides Catalyze C=N Formation	2015-10-07	张 哲	第十三届国际青年化学会议



二零一五年获奖

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	中科院大连化物所
2	创新人才推进计划 中青年科技创新领军人才	周永贵	中华人民共和国 科学技术部
3	国家奖学金	陈章培（导师：周永贵）	中科院大连化物所
4	大连化物所年度“优秀网站”	催化杂环合成研究组	中科院大连化物所
5	延长石油优秀博士生奖学金 三等奖	呼延成	陕西延长石油集团
6	大连化物所安全工作先进集体	有机金属催化与合成 研究组	中科院大连化物所
7	中国科学院大学“三好学生”	郭腾龙（导师：余正坤）	中国科学院大学
8	国家奖学金	黄菲（导师：余正坤）	教育部
9	大连化物所冠名奖	金属络合物与分子活化 研究组	中科院大连化物所
10	延长石油优秀博士生奖学金 一等奖	于松杰	延长石油



11	大连化物所冠名奖	王 贺	中科院大连化物所
12	大连化物所年度“优秀网站”	有机催化研究组	中科院大连化物所
13	大连化物所2014年专利申请优秀奖	有机催化研究组	中科院大连化物所
14	大连化物所2014年度近期热点论文奖	宋奇, 王峰*, 蔡嘉莹, 王业红, 张俊杰, 于维强, 徐杰*	中科院大连化物所
15	2015年辽宁省自然科学优秀成果奖二等奖	车鹏华	辽宁省
16	2015年辽宁省自然科学优秀成果奖三等奖	贾秀全	辽宁省
17	洁净能源国家实验室-托普索公司博士生奖学金	张 哲	托普索公司
18	辽宁省自然科学学术成果奖三等奖	张 哲	辽宁省自然科学学术成果奖评审委员会
19	中国科学院“百人计划”终期评估优秀	王 峰	中国科学院
20	大连化物所优秀共产党员	王 峰	中共中国科学院大连化学物理研究所委员会
21	《催化学报》第五届编辑委员会委员	王 峰	《催化学报》编辑委员会
22	2015年度网站进步贡献奖	赵志全	大连化物所