**项目公示信息（自然科学奖）**

一、项目名称：炔烃参与的碳氢键选择性官能化

二、提名者及提名意见

提名单位：陕西省教育厅

提名意见：该项目在国家自然科学面上以及国家自然科学杰出青年基金等项目的资助下，围绕过渡金属催化炔烃参与的碳氢键选择性官能化，开展了一系列国际上具有引领性的均相催化合成方法学的研究。5篇代表性论文均发表在*J. Am. Chem. Soc.、Angew. Chem. Int. Ed.*上，得到国内外同行的高度评价和广泛引用，产生了重大的学术影响。研究成果获2022年度陕西高等学校科学技术研究优秀成果奖特等奖，培养博士后4名，博士生14名和硕士生研究生20名。

成果材料齐全、规范、无知识产权纠纷，人员排名无争议，符合陕西省自然科学奖提名条件，特提名申报陕西省自然科学奖一等奖。

三、项目简介

碳-碳（杂）的构建是有机合成方法学研究领域重要的研究内容，在有机合成、药物合成、功能材料研发三大领域有着非常重要的科学意义与应用价值。传统方法构筑碳-碳（杂）键通过“官能团转化”来实现，存在合成步骤繁多、原子利用率低等局限。本项目基于碳氢键活化的策略，利用简单易得、同时结构及功能多样化的炔烃作为偶联试剂，发展了下列碳-碳（杂）键构建的新方法：（1）开创性地利用极性氮氧键作为氧转移定位基，既能够辅助芳烃的碳氢键活化，又能将其作为氧原子供体转移到炔烃碳，同时实现碳-碳和碳-氧键的构建。同时利用N-O键作为内置氧化型定位基，在手性铑催化剂作用下经大位阻炔烃的动态动力学转化的以优异的对映选择性构建了轴手性异喹啉酮。（2）针对吡啶、嘧啶等“永久性”定位基的结构稳固、功能单一这一局限性，利用锰作为催化剂，实现了芳烃与炔丙醇酯的转移环化偶联。反应中吡啶、嘧啶不仅作为定位基启动反应，随后又以氮杂二烯体原位参与Diels-Alder-逆Diels-Alder环加成反应，最终实现该类定位基的无痕导向和多功能化。（3）基与偶联试剂（炔烃底物）的活化，设计了亲电型和亲核型两类官能化的炔烃。即利用高价碘官能化的亲电型炔烃作为偶联试剂，实现了结构和性质迥异的一系列芳烃的直接炔基化，并首次提出了偶联试剂极性反转的概念。同时利用邻氨基官能化的炔烃作为亲核性芳基源，在手性铑催化条件下实现了大位阻吲哚的直接芳基化，以优异的对应选择性构建了C-C轴手性的联吲哚化合物，并分离了首例手性铑配合物中间体。

综上，该项目阐述了碳氢键活化的化学本质、碳氢键活化后与官能化试剂反应的兼容匹配性和成键要求。所包含的科学发现点具有高度原创性，代表了碳-碳（杂）键构建方法学领域的国际前沿水平。该项目得到了国家自然科学基金杰出青年基金（1项）、面上项目（2项）的资助。项目研究成果在国际顶尖期刊*J. Am. Chem. Soc.、Angew. Chem. Int. Ed.*上发表论文多篇。该项目第一完成人李兴伟荣获国家杰出青年基金、国家级领军人才、英国皇家化学会会士，被评为2018、2019、2020年度Web of Science全球高被引科学家。

四、客观评价

截止2022年6月6日，经陕西师范大学图书馆数据检索，本成果的代表性论文被*Chemical Review、Chemical Society Review、J. Am. Chem. Soc.、Angew. Chem. Int. Ed.* 等国际知名杂志他引639次，其中2篇入选高被引论文榜。项目团队在过渡金属催化的碳氢键选择性官能化方面的成果被国内外同行广泛借鉴，表明该成果在国内外同行中产生了较为广泛和深入的影响。鉴于项目团队在该领域引领性的工作，受邀在*Accounts. Chem. Res*.和*Chem. Soc. Rev*.上知名期刊上撰写综述论文多篇。

因在相关领域的工作和学术影响，项目团队成员受邀在重要国际、国内学术会议上做邀请报告30余次。

五、代表性论文专著目录（**不**超过8篇，其中代表作论文不超过5篇）

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 论文专著名称  | 刊名 | 作者 | 第一完成单位（全称） | 年卷页码（xx年xx卷xx页） | 发表时间（某年某月） | 通讯作者（按照文中标注的，无标注的不填） | 第一作者 | 国内作者 | 他引总次数 | 知识产权是否归国内所有 |
| 1 | Rh(III)- and Ir(III)-Catalyzed C−H Alkynylation of Arenes under Chelation Assistance | Journal of the American Chemical Society | Fang Xie,Zisong Qi, Songjie Yu, Xingwei Li | 中国科学院大连化学物理研究所 | 2014年136卷4780-4787页 | 201403 | 李兴伟 | 谢芳戚自松 | 谢芳，戚自松，于松杰，李兴伟 | 309 | 是 |
| 2 | Rhodium(III)-Catalyzed C-C and C-O Coupling of Quinoline N-Oxides with Alkynes: Combination of CH Activation with O-Atom Transfer | Angewandte Chemie International Edition | Xueyun Zhang,Zisong Qi,Xingwei Li  | 中国科学院大连化学物理研究所 | 2014年53卷10794-10798页 | 201408 | 李兴伟 | 张学云 | 张学云，戚自松，李兴伟 | 150 | 是 |
| 3 | Rh(III)-Catalyzed Asymmetric Synthesis of Axially Chiral Biindolyls by Merging C−H Activation and Nucleophilic Cyclization | Journal of the American Chemical Society | Miaomiao Tian, Dachang Bai, Guangfan Zheng, Junbiao Chang, Xingwei Li | 河南师范大学 | 2019年141卷9527−9532页 | 201906 | 李兴伟 | 田苗苗 | 田苗苗，白大昌，郑光范，常俊标，李兴伟 | 111 | 是 |
| 4 | Rhodium(III)-Catalyzed Atroposelective Synthesis of Biaryls by C-H Activation and Intermolecular Coupling with Sterically Hindered Alkynes | Angewandte Chemie International Edition | Fen Wang, Zisong Qi,Yuxia Zhao, Shuailei Zhai, Guangfan Zheng, Ruijie Mi, Zhiyan Huang, Xiaolin Zhu, Xiaoming He, Xingwei Li | 陕西师范大学 | 2020年59卷13288-13294页 | 202004 | 李兴伟 | 王芬 | 王芬，戚自松，赵玉瑕，翟帅磊，郑光范，米瑞杰，黄治炎，朱晓林，何晓明，李兴伟 | 41 | 是 |
| 5 | Mn-Catalyzed Dehydrocyanative Transannulation of Heteroarenes and Propargyl Carbonates via C-H Activation: Beyond the Permanent Directing Effects of Pyridines/Pyrimidines | Angewandte Chemie International Edition | Guangfan Zheng, Jiaqiong Sun, Youwei Xu, Shuailei Zhai, Xingwei Li | 陕西师范大学 | 2019年 58卷5090-5094页 | 201903 | 李兴伟 | 郑光范 | 郑光范，孙佳琼，许有伟，翟帅磊，李兴伟 | 28 | 是 |

**注：请按照以上格式填写。发表时间应填写到某年某月；通讯作者、第一作者和国内作者为中国公民的，应填写中文名。**

**本次报奖的完成人须为8篇代表性论文专著的作者，未列入主要完成人的第一作者和通讯作者应出具知情同意证明（模板见qq群文件）**

六、主要完成人情况

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 姓名 | 排名 | 行政职务 | 技术职称 | 工作单位 | 完成单位 | 对本项目贡献 |
| 李兴伟 | 1 | 无 | 教授 | 陕西师范大学 | 陕西师范大学 | 项目组负责人，负责选题，实施方案的设计与制定、主持科研基金项目的汇报、阶段性成果的大会报告。对应代表作中代表性论文1-5。 |
| 王芬 | 2 | 无 | 副研究员 | 陕西师范大学 | 陕西师范大学 | 利用*N*-叔戊酰氧基苯甲酰胺作为芳烃，借助于该内置氧化类型的酰胺定位基的高活性，在手性铑催化剂作用下实现了与对称和非对称两类大位阻芳烃的偶联，反应具有宽泛的底物范围、优秀的官能团兼容性、区域选择性。并通过化学当量反应分离出了一例稳定三价铑络合物，为催化过程中手性控制提供了重要依据。相关成果发表在 Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 13288–13294。对应代表作中代表性论文4。 |
| 谢芳 | 3 | 无 | 副研究员 | 曲阜师范大学 | 中国科学院大连化学物理研究所 | 以往报道的通过碳-氢键活化构建 C(sp2)-C(sp)键的反应中，由于炔烃自身偶联的副反应普遍存在，因此所用的偶联底物局限于富电子的芳烃和杂环芳烃，或是带有双齿定位基的芳烃。我们该项研究以高价碘炔为炔源在温和条件下实现了铑和铱催化活化芳烃碳-氢键引入炔基的反应。该方法学所适用的芳烃定位基十分广泛，像含氮杂环、酰胺、肟醚、硝酮、偶氮苯、氧化偶氮苯和甲亚胺氮盐等底物都取得了较好的收率。该方法具有优良的普适性，在某种程度上可代替传统的 Sonogashira-Hagiwara反应。相关成果发表在 J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 4780-4787。对应代表作中代表性论文1。 |
| 郑光范 | 4 | 无 | 副教授 | 东北师范大学 | 陕西师范大学 | 吡啶/嘧啶等杂芳烃是最常见和高效的“永久性”定位基，实现其原位转化极具挑战。我们以廉价锰为催化剂，实现了*N*-吡啶基吡啶酮/N-嘧啶吲哚与炔丙醇酯的C-H键联烯化/转移环化串联反应，构建了复杂氮杂稠环骨架。吡啶/嘧啶等杂芳烃不仅作为定位基团，促进C-H键活化，随后作为氮杂二烯体，参与Diels-Alder-逆Diels-Alder环加成反应，实现了该类定位基的原位转化。这是首例吡啶/嘧啶作为Diels-Alder型定位基参与的C-H键官能化。相关成果发表在Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 5090-5094。对应代表作中代表性论文5。 |
| 田苗苗 | 5 | 无 | 讲师 | 河南师范大学 | 河南师范大学 | 首次参与实现了将C-H键活化与亲核环化相结合，利用Rh(Ⅲ)催化剂在C-H键活化中表现出的高活性和较强的路易斯酸性，挑战性的实现了2,3'-双吲哚类化合物的不对称构建。除此之外，首次分离出了具有单一绝对构型的手性环铑络合物中间体，为化学反应选择性原理的验证提供了直接证据。相关成果发表在J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 9527-9532。对应代表作中代表性论文3。 |
| 戚自松 | 6 | 无 | 副研究员 | 陕西师范大学 | 中国科学院大连化学物理研究所 | 与申请人谢芳共同实现了在温和条件下利用偶联试剂的极性翻转策略，三价铑和三价铱催化芳烃直接碳氢炔基化；参与利用极性氮氧键作为氧转移定位基，经碳氢活化和氧原子转移，同时实现碳碳和碳氧键的构建；参与实现了经偶联试剂——大位阻炔烃的动态动力学转化构建轴手性联芳基化合物。相关研究成果分别发表在J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 4780-4787; Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 13288-13294。对应代表作中代表性论文1-2，4。 |

七、主要完成单位情况

第一完成单位 陕西师范大学

第二完成单位 中国科学院大连化学物理研究所

八、完成人合作关系说明

项目完成人李兴伟、王芬、谢芳、郑光范、田苗苗、戚自松长期致力于该项目合作研究，具有良好的长期合作关系，为项目目标达成均做出了不可或缺的贡献。

1.李兴伟/1、王芬/2合作发表代表性论文4。

2.李兴伟/1、谢芳/3合作发表代表性论文1。

3.李兴伟/1、郑光范/4合作发表代表性论文5。

4.李兴伟/1、田苗苗/5合作发表代表性论文3。

5．李兴伟/1、戚自松/6合作发表代表性论文1、2和4。

6.李兴伟/1、王芬/2、郑光范/4、田苗苗/5、戚自松/6合作共同获得陕西省高等学校科学技术优秀成果奖特等奖。

六位完成人长期保持合作关系，相互直接交叉合作，团队成员合作培养研究生和发表论文，取得了丰硕的研究成果。本项目5篇代表性论文均是六位完成人长期合作的结果。