



本期导读

唯实 求真 协力 创新
改革创新 和谐 奋进

全面推进我所
“一三五”战略规划的实施

上海有机所“十二五”规划
战略定位

坚持基础研究与应用研究并重, 发挥有机合成化学的创造性, 加强与生命科学、材料科学的交叉与融合; 致力于推动我国化学转化方法学、化学生物学、有机新材料科学等重点学科领域的发展; 在有机化学基础研究、新药农药和高性能有机材料创制方面实现新的突破; 引领有机化学学科前沿的发展, 满足国家战略需求, 将上海有机所建设成为国际一流的有机化学研究中心。

目 录

- 1 “芳香化合物立体及对映选择性直接转化新策略”荣获2016年度上海市自然科学一等奖.....1
- 2 从制冷剂到氟化试剂: 上海有机所在钯催化芳基二氟甲基化反应方面取得重大突破.....1
- 3 上海有机所在可见光引发的基于高价碘的惰性羧基烷基键断裂官能化研究取得进展.....2
- 4 上海有机所在免疫抑制剂的高效合成中取得新进展.....2
- 5 杨振忠研究员应邀到上海有机所作交叉学科讲座第四十讲.....3
- 6 上海有机所召开支部“两学一做”学习教育总体情况交流汇报会.....3
- 7 “学雷锋 汇公益 展风采”.....3
- 8 上海有机所举办“炫动有机Show”创意纸艺比赛.....4
- 9 枫林论坛邀请华东师范大学张麒副教授作专题报告.....4

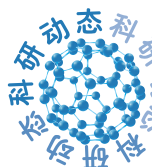
“芳香化合物立体及对映选择性直接转化新策略” 荣获2016年度上海市自然科学一等奖



3月22日下午, 上海市委、市政府在上海展览中心友谊会堂隆重召开了2016年度上海市科学技术奖励大会。上海市市长应勇主持会议, 副市长周波宣读市政府表彰决定, 市委书记韩正等领导为获奖代表颁奖。上海有机所游书力研究员等人完成的成果“芳香化合物立体及对映选择性直接转化新策略”获得本年度上海市自然科学一等奖。

该项目在科技部、国家基金委、中科院和上海市科委的资助下, 围绕芳香化合物立体及对映选择性直接转化这一挑战性课题, 提出了催化不对称去芳构化概念, 发展了系列新手性配体、串联催化和不对称去芳构化等新反应, 并成功地应用于多个天然产物全合成, 为芳香化合物的应用提供了新的思路和途径:

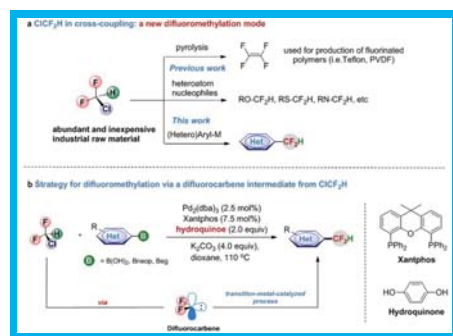
- 1)首次提出“催化不对称去芳构化”概念, 利用过渡金属和有机小分子催化实现了多类芳香化合物的不对称去芳构化反应;
- 2)首次发现自由芳胺作为导向基团进行碳氢键活化; 利用“芳基碳氢键活化”策略, 发展了两类新型手性亚磷酰胺配体;
- 3)实现了手性布朗斯特酸催化的不对称傅克烷基化反应, 以及金属钌/手性布朗斯特酸串联催化反应, 发现了“1+1>2”的协同效应。(下转第2页)

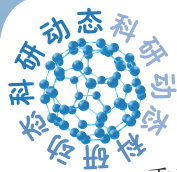


从制冷剂到氟化试剂: 上海有机所在钯催化芳基二氟甲基化反应方面取得重大突破

含氟有机化合物由于氟原子的独特性质, 在医药、农药和材料领域中具有十分广泛而重要的应用。近年来, 发展与之相关的高效引氟方法和手段, 受到了合成化学家们的高度关注。尽管在过去的十年中, 大量高效、新颖的氟化方法和反应相继被报道, 但大多使用的是商品化的“明星”氟化试剂, 通常价格昂贵, 而对于大量存在的含氟工业原料小分子氟烷烃的高效转化却鲜有报道。这些小分子氟烷烃具有结构简单、廉价易得的特点, 但是由于缺乏灵活多样的可转化位点以及相对惰性的反应性, 造成其除了单一工业用途之外, 很少有其它高效转化手段。最近, 中国科学院上海有机化学研究所有机氟化学国家重点实验室的张新刚研究团队首次成功实现了利用廉价工业原料一氯二氟甲烷(CICF_2H)对芳香化合物的二氟甲基化过程(*Nature Chemistry*, 2017, DOI: 10.1038/NCHEM.2746; 论文链接)(图-1b)。该工作由团队成员冯璋博士、闵巧桥、付夏平共同完成。

二氟甲基(CF_2H)通常被认为是羟基和巯基的生物电子等排体, 选择性向生物活性分子的芳环中引入二氟甲基可以显著提高它们的生物代谢稳定性和口服生物利用度等, 因此对生物活性分子二氟甲基化已成为改造其生物活性的一种有效手段, 但已有的方法均使用经多步合成、价格昂贵的二氟甲基化试剂。 CICF_2H (简称R22)曾经是应用量最大、应用范围最广的一类传统制冷剂, 近年来, 由于国际环保政策调整, R22作为制冷剂的用量逐年减少, 为了开发R22的新用途, 化学家开展了(下转第4页)



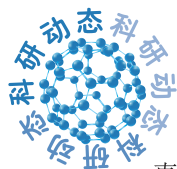
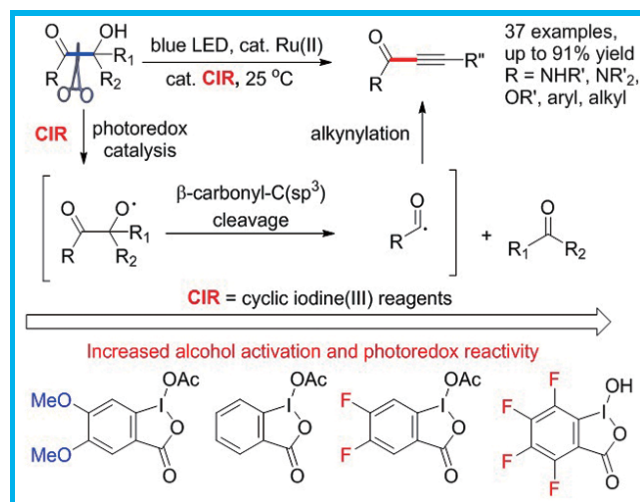


上海有机所在可见光引发的基于高价碘的惰性羰基烷基键断裂官能化研究取得进展

羰基是有机化学和化学生物学研究中普遍存在的官能团，羰基 α 位的CO-C(sp³)键断裂/官能化反应具有重要意义并且难以实现。传统Norrish I型光化学反应切断CO-C(sp³)键的选择性和底物适用范围窄，并且产生的酰基自由基无法用于后续官能化反应；过渡金属催化的CO-C(sp³)键切断反应经常需要较高温度，并且官能团兼容性受到一定限制。烷氧自由基的 β 断裂反应可以选择性的切断碳碳键，然而目前条件下烷氧自由基的 β 断裂反应主要适用于切断张力环醇中的C(sp³)-C(sp³)键，惰性线性醇的C(sp³)-C(sp³)或CO-C(sp³)键的切断/官能化反应十分困难并且研究有限。

中国科学院上海有机化学研究所生命有机化学国家重点实验室的陈以昀课题组近期发现，环状高价碘试剂可以在可见光温和条件下有效活化环醇及惰性线性醇产生烷氧自由基，进而发生C(sp³)-C(sp³)键的选择性断裂官能化反应 (*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1514-1517)。在此工作基础上，环状高价碘试剂衍生物最近被首次应用于光催化反应，他们发现不同环状高价碘试剂对 α -羟基羰基化合物的活化能力不同，可以实现 α -羰基烷氧自由基的生成及CO-C(sp³)键断裂炔基化反应 (*Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 2478-2481)。该方法具有优秀的区域选择性和化学选择性，底物范围包括 α -羟基酰胺、 α -羟基酯和 α -羟基酮，具有良好的化学生物学应用前景。

上述研究工作得到国家重大科学研究计划、国家自然科学基金委、中国科学院战略性先导科技专项 (B类)、生命有机化学国家重点实验室及中国科学院的资助。 陈以昀

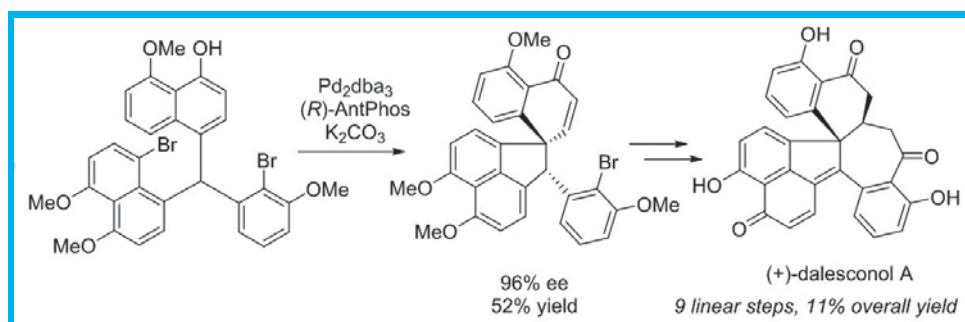


上海有机所在免疫抑制剂的高效合成中取得新进展

Dalesconol A和B是南京大学谭仁祥教授从螳螂肠道真菌*Daldinia Eschscholzii*中首先分离出来的、具有强免疫抑制作用的聚酮类天然产物，在抑制小鼠脾细胞增殖中表现出与环孢素A相当的抗免疫活性，而且Dalesconol A和B的细胞毒性则更小。有趣的是天然的Dalesconol A和B均为两个对映异构体的非消旋混合物，初步生物活性测试表明天然的混合物比光学纯的对映异构体具有更强的抗免疫活性。从分子结构上看，Dalesconol A和B均具有一个独特的含有七个不同大小稠环和两个手性中心（其中一个为手性季碳）的高密度碳骨架，合成挑战性大。由于它们独特的生理活性和结构特征，国际上许多研究小组展开了对Dalesconol A和B的合成研究。在本报道之前，仅有一例关于Dalesconol A和B的消旋合成，路线冗长，而且产率低。

中科院上海有机化学研究所生命有机国家重点实验室汤文军课题组一直致力于发展高效的不对称偶联方法学并应用于手性天然产物和药物的绿色合成。两年前，课题组发展了分子内两芳基间的不对称去芳构偶联，实现了对含有手性季碳中心的菲酮类三环结构的高效不对称构筑 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3033-3037)，并完成了对一些甾体和萜类分子或中间体的简洁合成。最近，赵国庆博士、徐广庆博士和钱超利用不对称去芳构偶联为主要合成策略仅用九步高效完成了对Dalesconol A和B的首次不对称合成，总产率高达11%。其中关键步骤包括：利用课题组自主研发的手性AntPhos为配体的钯催化不对称去芳构环化-动力学拆分串联高效构建含手性季碳多环结构、大位阻Stille偶联、DDQ氧化高效构筑分子不饱和度以及一锅法炔炔水解-Michael加成环化。此项研究成果将积极推动新型免疫抑制剂的研究和发展 (*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, DOI: 10.1021/jacs.7b00783; 论文链接)。

该研究工作得到国家自然科学基金委、中国科学院战略性先导科技专项 (B类)、中国科学院和生命有机国家重点实验室的大力资助。 汤文军



(上接第1页) 该项目研究成果为国际首创，8篇代表性论文篇均影响因子11.8，他引735次，篇均他引91.9次。20篇重要论文他引1396次，单篇他引最高236次。17篇论文被Synfacts选为亮点进行专文评述。工作被Chem. Rev.等综述积极评述及多部专著和教科书收录。获中国发明专利5项。目前已有6个配体授权Strem等国际试剂公司销售。项目第一完成人在国内外学术会议上作大会或邀请报告47次，获得RSC默克奖等国内外多个奖项，受邀担任Organometallics杂志副主编及ACS Catalysis、Chem. Commun.等10多个杂志编委及国际咨委。项目发展的新配体、新概念和新反应，被国内外20多个课题组应用发展新催化体系和新反应方法，受到国内外同行的广泛关注和认可。这些成果极大地促进了芳香化合物选择性转化新反应发现，推动了有机化学学科的发展。

2016年度上海市科学技术奖授奖265项 (人)，其中自然科学奖22项，技术发明奖30项，科技进步奖201项，授予2位外籍专家国际科技合作奖，授予师咏勇等10人青年科技杰出贡献奖。 李蓉

杨振忠研究员应邀到上海有机所作交叉学科讲座第四十讲

3月23日,中国科学院化学研究所杨振忠研究员应邀到上海有机所作交叉学科讲座,在君谋楼报告厅作了主题为“微纳结构高分子复合功能体系”的精彩报告。中国科学院上海有机化学研究所学术委员会主任林国强院士主持了讲座,所内两百余名科研人员和学生参加了此次学术活动。

报告前林国强向大家介绍了杨振忠研究员的履历,并将上海有机所交叉学科讲座证书颁发给杨振忠。

杨振忠介绍了1998年课题组成立至今,自己的科研历程和感悟,如何从控制复合系统的宏观形态,到进一步控制微纳米结构,进而为提高材料性能找到应用出口,解决化学品泄漏,土壤、污水等环境污染以及能源损耗问题。

高分子多尺度复合是深入理解高分子链结构和宏观性能的关键,直接影响着复合材料的功能化和系统集成化的发展趋势。杨振忠研究员介绍了高分子复合材料微加工制备方法学领域的研究进展,通过对高分子复合材料宏观形貌的控制以及多尺度多组分空间分布和微结构的调控,实现了功能空间分区系统,显著提升了材料性能。杨振忠研究员系统地介绍了性能导向的高分子复合材料在多相多组分高分子纳米结构复合材料的可控制备和性能研究等方面的进展,通过对微纳结构高分子复合材料的微尺度加工的物理与化学基本问题的研究,实现了纳米尺度高分子材料形态的精准控制及分离。杨振忠研究员又介绍了近期Janus材料方向的研究进展,并展示了复合功能胶体、微胶囊体系、Janus材料和孔材料在污水处理、医药、能源材料、节能阻燃等领域的应用;通过调控Janus颗粒的微结构、性状及组成,实现了Janus材料的精准合成、功能化分区及大规模制备;杨振忠研究员现场为大家展示了利用Janus材料特性高效污水处理的视频,引得现场观众赞叹不已。



杨振忠的报告聚焦学术前沿、内容丰富、精彩生动,会后大家纷纷提出了一些自己感兴趣的问题,杨振忠都做了认真解答。最后,在热烈的掌声中,本次学术报告会圆满结束。

杨振忠1997年于中国科学院化学研究所获博士学位,现任中国科学院化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室主任。主要从事微纳结构高分子复合功能体系合成方法学及物理与化学基本问题研究。针对中空微球、微胶囊及纳米孔典型形态,发展了功能物质域生长基本方法。近期围绕Janus材料精准合成、功能化及应用开展工作。2003年获国家杰出青年科学基金。2011年为纳米研究重大科学研究计划项目首席科学家。2013年获国家自然科学二等奖。2015年入选中组部“万人计划”中青年科技创新领军人才。



徐晓娜

上海有机所召开支部“两学一做”学习教育总体情况交流汇报会



3月17日上午,上海有机所召开支部“两学一做”学习教育总体情况交流汇报会。

会上,各党支部紧密围绕“学党章党规,坚定理想信念,严守政治纪律”、“学讲话,增强‘四个意识’”、“学宗旨,创新科技为民”三个专题,从学习计划落实、支部学习成效、特色经验做法等方面进行了汇报与交流。各支部结合自身特点,精心组织、积极探索,通过专家辅导、专题党课、参观学习、知识竞赛、集体学习与微信自学、撰写学习心得体会等方式开展学习,普遍提高了广大党员的党性修养与“创新为民”的思想自觉。同时以学促做,通过出成果、抓安全、做科普,不断推动理论学习与工作实践的深度融合,在实验室和部门中心工作的推进中切实发挥党员的先锋模范作用。

各支部有序开展专题组织生活会和党员民主评议,通过党员自评,党内外民主测评,谈心谈话,广泛征求意见,充分做好专题组织生活会前期准备。每位党员对照党员标准,在专题组织生活会上发言,进行批评与自我批评。

胡金波副书记充分肯定了大家在学习教育中的工作亮点和特色做法,各支部运用丰富多样的活动和方式,保证学习教育有一定深度。2017年党委将持续深入推进“两学一做”学习教育,各党支部要围绕创新、服务创新、促进创新,不断补齐短板,凝心聚力,充分发挥党支部战斗堡垒作用,为推进落实我所“十三五”规划,建设分子合成科学创新卓越中心,参与上海具有全球影响力的科创中心建设提供坚强保障。

刘芸瑞

“学雷锋 汇公益 展风采”——上海有机所志愿者参加社区学雷锋爱心义卖活动

在“3.5”学雷锋日来临之际,为弘扬雷锋精神,践行社会主义核心价值观,为城市文明共建贡献力量,3月3日上午,上海有机所组织了多名青年志愿者,积极参与社区“雷锋在枫林”爱心义卖活动。

上午9点钟,有机所的学雷锋志愿者服务队来到了位于中山南二路的东安公园活动主会场,带来了为此次义卖活动精心准备的“爱心物品”——自制手工皂,短短一个多小时的义卖,社区居民和区域单位的职工纷纷奉献爱心,100余块手工皂变为帮困善款,成功捐赠给上海市慈善基金会。上海有机所志愿者通过义卖筹集善款,奉献爱心,汇聚正能量的同时,也展现了有机所科技青年积极向上的良好精神面貌。

近年来,有机所党委通过参与社区区域化大党建活动,带领全所积极投身到社区的文明共建活动中来,充分发挥自身优势特点,配合社区党工委参与社区的管理和建设,为城市文明建设和社会发展贡献我们的力量。

林芳



上海有机所举办“炫动有机Show”创意纸艺比赛



3月8、9日中午，为庆祝“三八”国际劳动妇女节，上海有机所妇委组织了“炫动有机show”暨2017年上海有机所创意纸艺比赛，有机所学生、职工精心制作的四十四件创意纸艺作品摆放在有机所5号楼1楼大厅内。

纸艺作品类型多样，剪纸、折纸、衍纸、纸雕、纸模，各有特色，创意十足。作品《向日葵》、《淡淡》使用皱纹纸作为材料，用心剪裁、粘贴、组装，花朵色彩鲜艳，惟妙惟肖；作品《花旦》，《兰花》等，用工具将细长的纸条一圈圈卷起来，成为一个个小零件，再藉由组合这些样式复杂、形状各有不同的零件来创作，得到的衍纸作品独具魅力，让人爱不释手；还有许多作品创意十足，作品《母与子》采用传统剪纸工艺，刻画的母子形象生动逼真，蕴含深情；作品《魔盒》另辟蹊径，巧妙利用纸盒上的花纹并结合物理原理，给大家制造了视觉假象，非常有趣；这些手工精巧、创意十足的纸艺作品，用独一无二的表达方式，将纸张转换成对人生、对生活的积极理解！

经过两天的现场展示及投票，本次创意纸艺大赛，评出了一等奖2名，分别是6号作品《花旦》、35号作品《倒影》；二等奖4名，分别是1号作品《母与子》、25号作品《向日葵》、38号作品《舌尖上的中国》、42号作品《LOVE SIOC》；三等奖6名，分别是7号作品《野蛮生长》、11号作品《蝙蝠侠》、22号作品《淡淡》、31号作品《小美人》、32号作品《旋律》。 王蕾蕾

枫林论坛邀请华东师范大学张麒副教授作专题报告



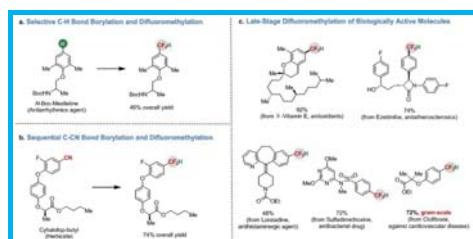
3月23日晚，由上海有机所研究生会主办的第三十三届枫林论坛在君谋楼一楼报告厅举行。本次枫林论坛邀请了华东师范大学张麒副教授作“健康生活好心态”专题报告。

讲座伊始，张麒副教授通过林书豪与林森浩截然不同的人生际遇，提出了值得每个人去思索的问题“你的人生，追求的是什么？”，为了解答这个问题，张麒副教授阐述了人区别于其他事物的本质在于人有生命、能感受需求、能体验情绪与情感。而心理作为人类最为丰富的内在世界，是对客观世界的主观反映，是我们不断追求幸福美好的感觉。因此健康、积极的心理状态对我们尤为重要。

心理总是与生理、环境间相互作用。急速发展的社会使人们失去了对生活的掌控，城市和信息化发展导致的过度拥挤使个人空间不断被侵犯，诸如此类的因素都会影响健康心态的获得。因此我们要学会去主动调节，锻炼身体、适应环境、拥有一颗感恩的心、学会去爱人，使我们的心理状态更加积极、健康；而最重要的一点在于生命需要有理想，在追求自我和社会价值实现的需求中去获得生命的满足。

在随后观众互动环节中，大家就“怎么理解学习心理学之后能够接受人与人是不同的”、“张老师在过去的人生中遇到最大的挫折以及如何去克服的”等问题展开了讨论，张麒副教授耐心而又细致用自己的人生阅历和生活的智慧为大家答疑解惑，获得同学们热烈的掌声。

活动的最后还设立了现场观众抽奖环节，在研究生会同学的协助和百灵威公司的大力支持下，本次报告圆满结束。 王蕾



(上接第1页)大量的研究工作。目前，R22作为重要、大宗、廉价化工原料（8-10元/千克）主要用于制备如特氟龙（Teflon）、聚偏氟乙烯（PVDF）等含氟聚合物，而从原子、步骤经济性和成本效率角度，R22更是一种理想的二氟甲基化试剂，但是到目前为止，利用R22直接对芳香化合物进行二氟甲基化仍然是个挑战，一直没有实现。

张新刚研究团队在长期研究过渡金属催化下氟烷基化反应的基础上（*J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1669），首次发现了钯催化下经历二氟卡宾途径的溴二氟乙酸酯对芳基硼酸的二氟甲基化反应（*Org. Lett.* **2016**, *18*, 44）。尽管二氟卡宾的金属络合物已经被分离，但是利用二氟卡宾金属中间体进行催化的反应仍存在很大挑战。受到上述工作启发，他们采用过渡金属二氟卡宾催化策略，在钯催化下首次成功实现了CICF₂H对（杂）芳基硼化合物的二氟甲基化，为CICF₂H的高效转化提供了新的模式（图一b）。该反应具有以下优点：1）反应高效简洁、底物普适性广；2）氟化试剂成本低廉；3）官能团兼容性优秀，含氮杂环、复杂生物活性分子均适用。同时，该反应还可以对生物活性分子代谢位点进行后期氟修饰，即使是克量级反应也可以取得良好收率，从而为药物研发提供了高效简便的方法（图二）。目前，对于催化剂使用量的降低以及对反应机理和相关反应的深入研究正在进行之中。

上述研究工作得到了国家自然科学基金委、中国科学院战略性先导科技专项（B类）、中科院上海有机所及中科院有机氟化学重点实验的资助。

张新刚