

中国科学院大连化学物理研究所

优秀博士后支持计划申请表

申请人： 袁洋

研究组： DNL0604 组

学科专业： 有机化学

合作导师： 吴小锋

填表日期： 2022 年 05 月 08 日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓名	袁洋	性别	男
出生日期	1991.03.14	民族	汉
学历/学位	博士	授予博士学位时间	2021.6
博士毕业院校	德国罗斯托克大学莱布尼茨催化研究所	专业	化学
(拟)进站时间	2022.01.20	进站性质	<input type="checkbox"/> 统招统分 <input type="checkbox"/> 在职人员
E-Mail		联系电话	
学习经历从本科起	起止年月	所在单位/专业	所获学位
	2011.09-2015.06	淮北师范大学	学士
	2015.09-2018.06	杭州师范大学	硕士
	2018.09-2021.06	德国莱布尼茨催化研究所 (LIKAT)	博士
工作经历	起止年月	所在单位	职务
	2021.01-	中国科学院大连化学物理研究	博士后
博士	博士论文题目	Palladium-Catalyzed Carbonylation Reactions of Aryl Halides	
	指导教师姓名	吴小锋	

(限 800 字)

This dissertation is mainly focused on the development of palladium-catalyzed carbonylation of aryl chlorides and the development of new nucleophiles in palladium-catalyzed carbonylation of aryl halides. Due to the importance of the corresponding carbonyl products both for organic synthesis and chemical industries, new and practical synthetic methods are presented. Specifically, an efficient synthesis of pyrido-fused quinazolinones and dibenzoxazepinones by palladium-catalyzed carbonylation/nucleophilic aromatic substitution reaction from 1-chloro-2-fluorobenzenes and 2-aminopyridines or 2-aminophenols is presented. Then, the synthesis of 1,1-dicarbonyl sulfoxonium ylides by palladium-catalyzed carbonylation of aryl halides or triflates with α -carbonyl sulfoxonium ylides has been developed for the first time. Next, we described a general procedure of synthesizing aroyltrimethylgermanes by palladium-catalyzed carbonylation of aryl iodides and explored some novel chemical transformations of aroyltrimethylgermanes. Subsequently, we turned our attention to the development of multi-component borocarbonylation of C-C unsaturated bonds enabled by cooperative Pd/Cu catalysis. A variety of synthetically useful β -boryl ketones and β -boryl vinyl esters were synthesized in good to high yields by cooperative Pd/Cu-catalyzed borocarbonylative reaction between vinylarenes, aryl halides/triflates, B2Pin2, and carbon monoxide. Last, we reported a Cu/Pd-catalyzed borocarbonylative trifunctionalization of alkynes. This reaction promises to be a useful method for the synthesis of functionalized 1,1-bisborylalkanes with broad functional group tolerance.

进站前期及进站后科研情况简介	1、主持或参与项目情况：					
	序号	项目名称	项目来源	项目金额	起止年度	角色
	2、代表性论文（5篇以内）					
	注：“作者排序”中，如为通讯作者请填写“C”。					
	序号	论文题目	期刊名	影响因子	发表年度/卷期/页码	排序
		Four-Component Borocarbonylation of Vinylarenes Enabled by Cooperative Cu/Pd Catalysis: Access to β -Boryl Ketones and β -Boryl Vinyl Esters.	Angew. Chem. Int. Ed.	15.336	2020, 59,17055–17061	第一
		Copper-Catalyzed Carbonylative Hydroamidation of Styrenes to Branched Amides	Angew. Chem. Int. Ed.	15.336	2020, 59, 22441–22445	第一
		Copper-Catalyzed Enantioselective Carbonylation Toward α -Chiral Secondary Amides	Chemical Science	9.825	2021, 12, 12676-12681	第一
	Copper-catalyzed borofunctionalization of styrenes with B ₂ pin ₂ and CO	Chemical Science	9.825	2021, 12, 13777-13781.	第一	
	Cu/Pd-Catalyzed Borocarbonylative Trifunctionalization of Alkynes and Allenes: Synthesis of β -Geminal-Diboryl Ketones	Science China Chemistry	9.445	2021, 64, 2142-2153.	第一	
其他论文发表情况						

	Direct Access to 1,1-Dicarbonyl Sulfoxonium Ylides from Aryl Halides or Triflates: Palladium-Catalyzed Carbonylation	<i>Organic Letters</i>	6.005	2019, 21, 5310-5314..	第一
	The Exploration of Aroyltrimethylgermane as Potent Synthetic Origins and Their Preparation	iScience	5.458	2020, 23, 100771	第一
	Pd/C-Catalyzed Carbonylative Synthesis of α -Carbonyl- α' -Amide Sulfoxonium Ylides from Azides.	<i>J. Org. Chem.</i>	4.345	2020, 85, 5733-5740.	第一
	Asymmetric Synthesis of Glutamic Acid Derivatives by Silver-Catalyzed Conjugate Addition-Elimination Reactions.	<i>Organic Letters</i>	6.005	2017, 19, 4896–4899.	第一
	Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of N-Heterocycles from 1-Chloro-2-fluorobenzenes	<i>Eur. J. Org. Chem.</i>	3.021	2019, 2172–2175.	第一
	Highly efficient desymmetrization of cyclopropenes to azabicyclo[3.1.0]hexanes with five continuous stereogenic centers by copper-catalyzed [3+2] cycloadditions.	<i>Org. Chem. Front.</i>	5.281	2018, 5, 2759–2764.	第一
	Silicon-based Bulky Group-Tuned Parallel Kinetic Resolution in Copper-Catalyzed 1,3-Dipolar Additions.	<i>Adv. Synth. Catal.</i>	5.837	2018, 360, 3002–3008.	第一
	Synthesis of Esters from Stable and Convenient Sulfoxonium Precursors under Catalyst- and Additive-Free Conditions.	<i>Synlett</i>	2.454	201930, 1820-1824	
3、专利情况：					

序号	专利名称	授权/申请	授权/申请号	起始日期	排序
	一种奥司他韦的合成方法	授权	CN 201710315263.5	2017-10	第二
	Verfahren zur Herstellung Acylgermanium-Verbindungen	授权	2019E00236 DE	2019.10	第二
4、获奖情况：					
序号	奖励名称	奖励等级	授奖单位	奖励年度	排序
	国家公派留学基金委(CSC)奖学金		国家留学基金 委	2018	第一
	硕士研究生国家奖学金		国家教育部	2017	第一

博士后工作的研究计划	博士后研究题目：催化羰基化合成有机硅类化合物
------------	------------------------

(简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义)

本项目将着眼于以 CO 为羰基源，设计高效的催化羰基化体系，将简单烯烃/炔烃类化合物转化为含羰基基团的功能有机硅化合物 (图 1)。项目的核心是催化体系的建立，通过金属/配体和有机硅试剂形成活性金属-硅活性物种，然后金属-硅物种对碳碳不饱和键进行加成，再插入 CO，最后与亲电试剂作用形成含羰基有机硅化合物。同时，反应中涉及到烯烃/炔烃的区域选择性和立体选择性，通过对配体的筛选以及手性配体的引入，进一步探究不同结构羰基有机硅和光学活性有机硅化合物的合成。

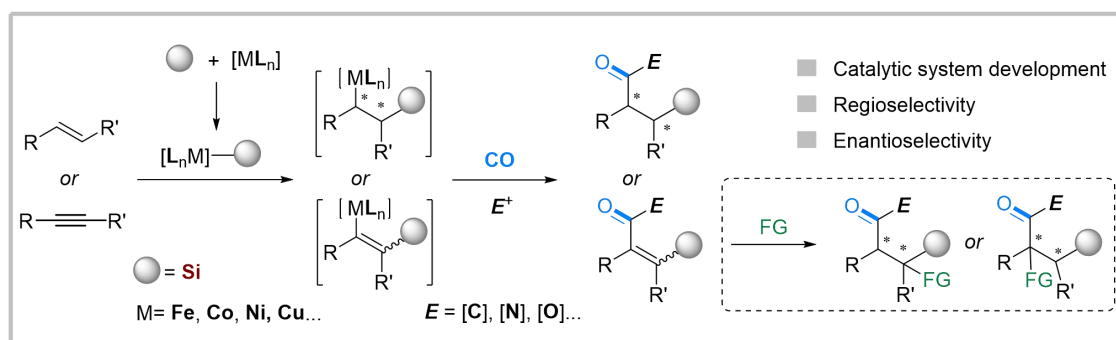


图 1、催化羰基化合成含羰基有机硅分子研究

在催化烯烃/炔烃羰基化硅烷化反应的机理循环中，首先第一步是合适的硅烷化试剂与金属/配体形成 L(M)-Si 催化活性中心 (图 2)。基于文献报道，硅亲核剂 (通常为 Si-B 或 Si-Si 试剂) 与金属催化剂在合适条件下能够通过类似于 σ 键复分解的方式形成 L(M)-Si 中间体 (ACS Cent. Sci. 2020, 6, 1070–1081; ACS Catal. 2019, 9, 8961–8979), 在这其中 Cu 催化剂最为有效和常见。比如, Hoveln 等人报道了以简单易得的六甲氧基二硅烷为硅亲核试剂, 在卡宾配体 IPr/Cu 为催化剂的条件下, 以 70% 的收率得到相应的 IPrCu-Si(OMe)₃ 的 Cu-Si 中间体, 同时此中间体与双键反应能够得到含有硅基取代的烷基铜中间体 (Organometallics 2018, 37, 2937-2940)。烷基 Cu 中间体 (I) 与亲电试剂作用得到中间体 (II) 后, 一氧化碳分子的插入也是本项目中的一个难点和关键点。Mankad 课题组报道了 Cu 催化的炔烃和烷基卤代物的羰基化硼化反应 (Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 10328–10332), 之后吴小锋课题组报道了 Cu 催化的烷基烯烃和烷基卤代物的多组分羰基化硼化反应 (Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 10451–10455) 以及 Cu 催化的

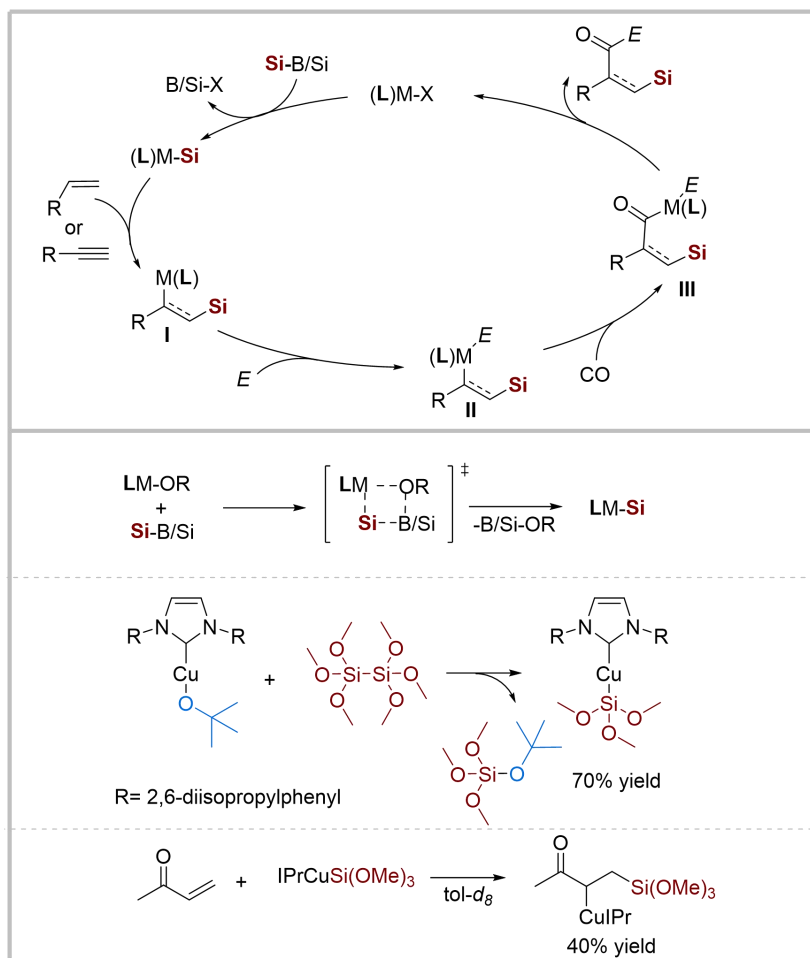



图 2、反应机理以及相关示例

烯烃/炔烃类化合物由于其便宜易得的特点，在有机合成的发展中占有极为重要的地位。烯烃/炔烃的多官能团化反应^[17]不仅可以经济有效地一步合成多位点反应产物，而且可以将起始原料转化为多种含有生物活性或药物活性的化合物，同时还为构建化学结构的多样性提供了更多的方法。以一氧化碳（CO）作为 C1 羰基源，通过烯烃/炔烃的多官能团反应，为快速高效构建含羰基官能团化的有机硅化合物提供了可行性方案，丰富了有机硅化合物的合成方法学，同时也扩展了羰基合成化学的用途。

本人承诺	<p>本人承诺：申请表所填内容均真实可靠。对因虚报、伪造等行为引起的后果及法律责任均由本人承担。</p> <p>本人签字：</p> <p>2022年 05月 08日</p>
------	---