

# 项目情况简介（省自然科学奖）

## 1、项目名称

新型羰基化方法研究

## 2、主要完成人

关正辉，任智卉，陈明，吴非

## 3、提名单位

陕西省教育厅

## 4、提名意见

我单位认真审阅了该项目提名书及附件材料，确认全部材料真实有效，相关内容符合陕西省科学技术奖的提名要求。

该项目围绕有机合成化学的科学前沿，针对有机物与一氧化碳的羰基化反应中的选择性控制问题开展研究，系统建立了位点选择性羰基化、支链选择性羰基化和立体选择性羰基化等新反应类型，形成了特色鲜明的新型羰基化方法学研究体系。研究成果得到国内外学术同行的好评，代表性论文发表在 *J. Am. Chem. Soc.* 和 *Angew. Chem. Int. Ed.* 等期刊，并被 Synfacts、陕西日报等媒体报道或转载。

成果材料齐全、规范，无知识产权纠纷，人员排序无争议，符合陕西省科学技术奖提名条件。同意提名该项目为 2025 年度陕西省自然科学奖一等奖。

## 5、项目简介

（500 字以内）

本项目在国家自然科学基金、陕西省羰基化合成创新团队等基金的支持下，围绕有机合成化学的科学前沿，针对有机物与一氧化碳的羰基化反应中的选择性控制问题开展研究，系统建立了位点选择性、支链选择性和立体选择性羰基化的新反应类型，阐明了配位性一氧化碳存在下反应选择性的控制原理和规律。本研究的创新点主要包括：

（1）建立了新定位基导向的位点选择性羰基化反应体系，克服了氧化剂与还原性一氧化碳的兼容问题，实现了芳胺/烯酰胺等有机物的位点选择性羰基化，并以此高效合成了靛红酸酐、噁嗪酮、吡啶酮等重要分子。

（2）构建了卤离子配体调控的支链选择性羰基化反应体系，突破了科尔曼斯规则，实现了烷基烯烃的支链选择性羰基化，并以此高效合成了环酰胺、庚酰草胺等重要农药分子。

（3）创建了新型手性亚磷酸酯配体调控的不对称羰基化反应体系，破解了羰基化条件下的手性控制难题，实现了芳基烯烃的不对称羰基化，并以此高效合成了萘普生、酮洛芬、氟布芬等药物分子以及 (+)-Folicanthine 等天然产物分子。

本项目的创新性成果发表在 *J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Nat. Commun.* 等国际著名期刊上，得到了国内外学术同行的好评。

## 6、客观评价

(500 字以内)

(1) 代表性论文 1 (*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17490), 被 Synlett 主编、加拿大皇后大学 Victor Snieckus 教授在 *Synfacts*, **2013**, *9*, 19 中评述: “The current report is attractive for several reasons, including circumventing the need for regioselective prefunctionalization and employing readily available anilines as the starting material.”

(2) 代表性论文 1 (*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17490), 被 Chemical Science 副主编、北京大学焦宁教授在 *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9246 中评述: “Pd-catalyzed carbonylation of C–H bonds of anilines for the synthesis of isatoic anhydrides, isatins, and  $\beta$ -lactams has been significantly realized by the groups of Guan and Lei, respectively.”

(3) 代表性论文 2 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14196), 被 Synlett 主编、加拿大皇后大学 Victor Snieckus 教授在 *Synfacts*, **2014**, *10*, 247 被评述: “The reaction is significant because palladium-catalyzed C–H carbonylation preferentially proceeds under acidic conditions, while enamides are usually susceptible under these conditions. This method tolerates a wide range of functional groups and utilizes readily available enamides and common reagents under an atmospheric pressure of CO.”

(4) 代表性论文 5 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12199), 被复旦大学张俊良教授在 *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 883 评述: “In the presence of chiral palladium catalysts ligated by xida-Phos, a novel monodentate phosphoramidite ligand developed by their group, Guan et al. established a straightforward route to produce a diverse array of enantioenriched oxindoles with  $\beta$ -carbonyl-substituted all-carbon quaternary stereocenters via an enantioselective Heck/CO insertion reaction.”;

(5) 代表性论文 5 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12199), 被中国科学院上海有机化学研究所汤文军研究员在 *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 865 中评述: “该研究团队在不对称羰基化反应领域取得了重要进展。他们利用一种新型亚磷酸酰胺配体, 发展了钯催化不对称串联 Heck 羰基化反应, 该反应对芳胺、芳基硼酸及醇等亲核试剂都能有效地兼容。以该反应为关键步骤可以大大节约吡咯并吡啶类天然产物的全合成步骤…”

# 7、代表性论文专著目录

序号	论文专著 名称	刊名	作者	年卷 页码	发表 时间	通讯 作者	第一 作者	国内 作者	SCI 他引 次数	他 引总 次数	知识 产权 是否 归国 内所 有
1	Palladium-Catalyzed Regioselective Carbonylation of C-H Bonds of N-Alkyl Anilines for Synthesis of Isatoic Anhydrides	Journal of the American Chemical Society	Zheng-Hui Guan, Ming Chen, Zhi-Hui Ren	2012 年 134 卷 17490-17493 页	2012 年 10 月 10 日	Zheng-Hui Guan	Zheng-Hui Guan	关正辉, 陈明, 任智卉	134	140	是
2	Palladium-Catalyzed Oxidative Carbonylation of the Alkenyl C-H Bonds of Enamides: Synthesis of 1,3-Oxazin-6-ones	Angewandte Chemie International Edition	Ming Chen, Zhi-Hui Ren, Yao-Yu Wang, Zheng-Hui Guan	2013 年 52 卷 14196-14199 页	2013 年 11 月 7 日	Zheng-Hui Guan	Ming Chen	陈明, 任智卉, 王尧宇, 关正辉	100	100	是
3	Palladium-Catalyzed Markovnikov Hydroaminocarbonylation of 1,1-Disubstituted and 1,1,2-Trisubstituted Alkenes for Formation of Amides with Quaternary Carbon	Journal of the American Chemical Society	Hui-Yi Yang, Ya-Hong Yao, Ming Chen, Zhi-Hui Ren, Zheng-Hui Guan	2021 年 143 卷 7298-7305 页	2021 年 5 月 10 日	Zheng-Hui Guan	Hui-Yi Yang	杨会议, 姚亚宏, 陈明, 任智卉, 关正辉	48	50	是

4	Asymmetric Markovnikov Hydroaminocarbonylation of Alkenes Enabled by Palladium-Monodentate Phosphoramidite Catalysis	Journal of the American Chemical Society	Ya-Hong Yao, Hui-Yi Yang, Ming Chen, Fei Wu, Xing-Xing Xu, Zheng-Hui Guan	2021 年 143 卷 85-91 页	2021 年 1 月 1 日	Zheng-Hui Guan	Ya-Hong Yao	姚亚宏, 杨会议, 陈明, 吴非, 徐星星, 关正辉	90	93	是
5	Palladium-Catalyzed Enantioselective Heck Carbonylation with a Monodentate Phosphoramidite Ligand: Asymmetric Synthesis of (+)-Physostigmine, (+)-Physovenine, and (+)-Folicanthine	Angewandte Chemie International Edition	Ming Chen, Xucai Wang, Pengfei Yang, Xun Kou, Zhi-Hui Ren, Zheng-Hui Guan	2020 年 59 卷 12199-12205 页	2020 年 5 月 18 日	Zheng-Hui Guan	Ming Chen	陈明, 王旭才, 杨鹏飞, 寇勋, 任智卉, 关正辉	86	89	是
合 计									458	472	

### 8、主要完成人情况

排序	完成人	行政职务	技术职称	工作单位	完成单位	对本项目的贡献
1	关正辉		教授	西北大学	西北大学	负责项目总体研究方案的制定和实施。是代表性论文 1、2、3、4、5 的通讯作者。
2	任智卉	无	高级工程师	西北大学	西北大学	是代表性论文 1、2、3、5 的主要完成者。
3	陈明	无	副教授	西北大学	西北大学	是代表性论文 1、2、5 的主要完成者。
4	吴非	无	无	西北大学	西北大学	是代表性论文 4 的主要完成者。

### 9、主要完成单位情况

排序	完成单位	对本项目的贡献
1	西北大学	西北大学为本项目的顺利实施提供了实验场地、科研平台以及人力和物力保障。

### 10、完成人合作关系说明

(200 字以内)

本项目“新型羰基化方法研究”由西北大学的关正辉、任智卉、陈明、吴非共同合作完成。第一完成人关正辉是本项目的组织者和发起者，负责整个项目研究方案、研究目标和路线的制定、组织及实施。任智卉、陈明、吴非分别参与了相关代表性论文的实施和发表。