



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

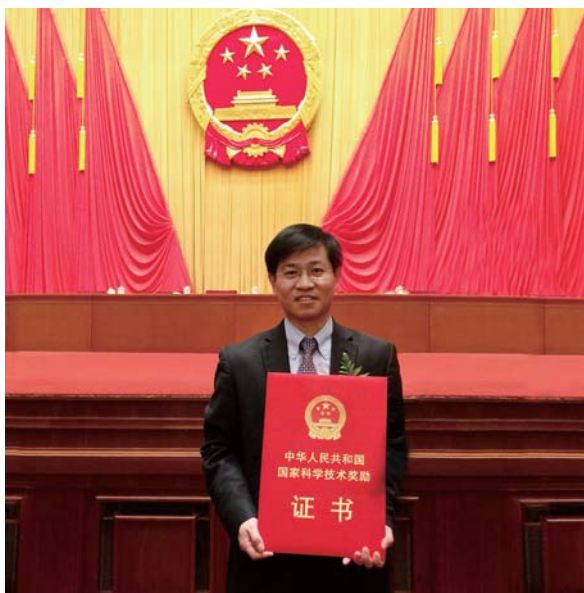
上海有机所“十二五”规划
战略定位

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、新医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 上海有机所成果“芳香化合物立体及对映选择性直接转化新策略”荣获2017年度国家自然科学二等奖.....1
- 2 送别袁承业院士.....2
- 3 上海有机所在二氟卡宾化学方面研究取得进展.....3
- 4 上海有机所在高活性天然产物生物合成中发现新的自抗性机制.....3
- 5 上海有机所在含氟高频低介电材料的研究方面取得进展.....3
- 6 上海有机所特聘教授Sharpless获“中国化学会荣誉会士”称号.....4
- 7 上海有机所四位研究员荣获中国化学会相关奖项.....4
- 8 上海有机所举办“悦动手作坊”系列活动.....4

上海有机所成果 “芳香化合物立体及对映选择性直接转化新策略” 荣获2017年度国家自然科学二等奖



中共中央、国务院1月8日上午在北京人民大会堂隆重举行国家科学技术奖励大会。党和国家领导人习近平、李克强、张高丽、王沪宁出席大会并为获奖代表颁奖。李克强代表党中央、国务院在大会上讲话。由上海有机所游书力等人完成的“芳香化合物立体及对映选择性直接转化新策略”项目荣获本年度国家自然科学二等奖，游书力作为获奖代表出席会议领奖。

“芳香化合物立体及对映选择性直接转化新策略”在科技部、自然科学基金委、中科院

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(CADA)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。具体包括：1) 首次提出“催化不对称去芳构化(CADA)”概念，发展了两类新型手性亚磷酰胺配体，实现了过渡金属催化的多类芳香化合物的不对称去芳构化反应。2) 将有机催化与去芳构化有效结合，实现了苯酚及吡啶等芳香化合物有机催化的串联去芳构化反应。3) 实现了手性布朗斯特酸催化的不对称傅克烷基化反应，以及金属钨/手性酸串联催化反应，发现了“1+1>2”的协同催化效应。

相关代表性成果在*J. Am. Chem. Soc.* (3篇)、*Angew. Chem. Int. Ed.* (5篇)杂志发表。8篇代表性论文他引共971次，单篇他引最高246次。获中国发明专利5项。目前已有6个自主知识产权配体授权Strem、百灵威和大赛璐等国际试剂公司全球销售，被国内外多个课题组应用，其中包括加州理工学院Stoltz教授及2016年诺贝尔奖得主Feringa教授等等，均发现我们配体结果最优。催化不对称去芳构化(CADA)概念被国内同行广泛认可，并被国内外31个课题组37次应用于发展新型不对称催化反应。基于本项目的研究成果，团队已经与拜耳、诺华等制药企业合作开发新型药物候选分子。项目执行阶段培养博士13名，博士后1名，其中5人获中科院优秀博士学位论文，3人获院长奖学金特别奖，2人入选青年千人计划，2人入选中科院百人计划，8人在中科院或高校任教授/副教授。项目第一完成人在国内外学术会议上作大会或邀请报告70余次，曾获2015年RSC Merck Award，第十四届中国青年科技奖和2016年何梁何利基金青年创新奖等国内外多个奖项。

该项目发展的一系列新配体、新反应和新概念，被国内外多个课题组应用于发展新催化体系和新反应方法。这些结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、药物化学等学科的发展。 李蓉

送 别 袁 承 业 院 士



袁承业先生亲属、生前好友、同行、同事、学生和有机所职工等共250余人参加袁承业先生送别。

袁承业先生逝世后，党和国家领导人，国家有关部委办、科学界纷纷发来唁函唁电，敬送花篮，沉痛悼念袁承业先生，并对其家属表示慰问。治丧委员会共收到来自党和国家领导人，国家和地方有关部委办、科学界、各类社会组织团体，以及袁承业先生亲属、生前好友、同行、同事、学生的唁电、唁函、花篮共计287份。

中国科学院上海有机化学研究所所长、袁承业先生治丧委员会主任丁奎岭院士在告别仪式介绍袁承业先生生平。

袁承业先生长期从事萃取剂化学和有机磷化学研究，是中国萃取剂化学研究的奠基人之一。他立足基础、着眼应用，在国家需要和科学自主之间找到最佳结合点。他的研究生涯始于与氨基酸及多肽合成相关的药物化学研究。1959年为了“两弹一星”等国防任务迫切需要，毅然从已取得良好进展的药物研究改行，组建并领导核燃料萃取剂研究组，成功研制P-204、N-235和P-350等萃取剂，为发展中国的原子能工业作出了重大贡献。在完成国防科研任务后，他结合我国包头、金川、攀枝花三大有色金属基地资源的综合利用，开展稀土、镍、钴、铜及贵金属等民用萃取剂的研究，所发展的一些萃取体系被广泛应用至今，为我国有色金属资源综合利用提供了有力技术支撑，为保护中国的有色金属资源作出了不懈的努力。在开展萃取剂研制和应用过程中，坚持任务带动学科的发展理念，他对萃取剂的基础问题进行了系统研究，开创了中国萃取剂化学研究领域。在有机磷萃取剂研究的基础上，他开展了有机磷化学的基础研究，之后又开展了具有生物活性的有机磷化合物研究，从小分子活性物质入手，寻找具有药物应用前景的有机磷化合物，取得了一系列创新性成果。他为我国化学生物学的发展，在引才引智和促进国际合作方面发挥了重要作用。晚年他依然在科学研究的道路上不忘初心，倾心关注钍基熔盐堆、盐湖资源综合利用、稀土资源高效利用的科学基础和技术创新等国家重大课题，出谋献计、精心授业，为国家建设继续贡献自己的智慧与力量。

袁承业先生开拓创新、攻坚克难，在科学研究中取得了累累硕果。他在国内外学术期刊上发表论文300多篇，出版学术专著1部。袁承业先生获得了众多的荣誉和奖励，包括1978年全国科学大会奖，1982年国家自然科学二等奖，1985年国家科技进步二等奖，1987年国家科技进步三等奖，1983年、1988年、1990年三次国家发明三等奖。此外，他还获得1986年“在金川资源综合利用科技中取得重要成果”荣誉证书、1988年“献身国防科技事业”荣誉证书，2001年何梁何利科技进步奖，2008年“中科院研究生院杰出贡献教师”荣誉称号。袁承业先生在磷化学和溶剂萃取研究上的突出成就，在国内外同行中享有较高的声誉和国际影响，为表彰他对我国磷化学化工的杰出贡献，2015年袁承业先生被授予“中国化学会磷化学与磷化工终身成就奖”。

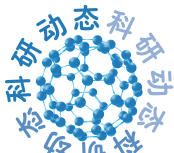
袁承业先生严谨治学、诲人不倦，育人有成，先后培养了40多位硕士、博士研究生。他积极开展国际合作与交流，长期在国际学术团体任职，为中国化学在国际上影响力的提升作出了重要的贡献。

袁承业先生一生热爱党、热爱祖国、始终践行“国家的需要，就是我的责任”。他唯实求真、淡泊名利，强调研究成果是集体智慧的结晶，要依靠团队，发扬讲团结、善攻关的团队精神，报效国家、服务社会的奉献精神。他为我国有机化学发展、“两弹一星”研制和国民经济建设作出了重大贡献。他的非凡业绩和高尚品格，赢得了大家的尊敬和爱戴，为后人树立了光辉的榜样。

袁承业先生的逝世是我国科技界的重大损失。我们沉痛悼念并深切缅怀袁承业先生。他的精神将永远激励我们砥砺前行。实现中华民族伟大复兴的中国梦是新时代中国共产党的历史使命。我们一定要化悲痛为力量，不忘初心、牢记使命，继承和发扬老一辈科学家的爱国奉献、淡泊名利的优良传统，以中国科学院“率先行动”计划升级版为引领，积极推进分子合成科学卓越创新中心的筹建，抓住上海建设全球有影响力科创中心之机遇，聚焦研究所“135”发展新战略，发挥有机合成化学的创造性，奋发进取，努力为我国科技进步、经济社会发展和国家安全不断做出新的更大贡献。

蔡正骏





上海有机所在二氟卡宾化学方面研究取得进展

二氟卡宾是一种活泼的反应中间体，可以实现多种化学反应，如X-H键(X = O, N, S等)的插入反应、重键的[2+1]环加成等。寻找高效二氟卡宾试剂、发现新颖二氟卡宾反应是有机氟化学的一个重要研究方向。

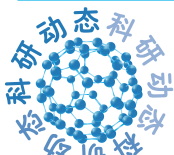
一般认为，三氟甲基负离子(CF_3^-)可由三氟

甲基负离子(CF_3^-)与硫反应得到，而三氟甲基负离子(CF_3^-)也能从二氟卡宾($:\text{CF}_2$)与氟离子(F^-)反应生成。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肖吉昌课题组发现，由 $\text{Ph}_3\text{P}+\text{CF}_2\text{CO}_2^-$ 产生的二氟卡宾确实能与氟离子和硫反应，实现卤代烷的三氟甲基化。而且由于该反应无需任何过渡金属、反应速度很快(5分钟)，他们与哈佛医学院的梁欢课题组合作，将该策略成功应用于 ^{18}F 标记的三氟甲基化(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 13236-13240)。然而，进一步的机理研究表明，从二氟卡宾到三氟甲基负离子的转化并非经历上述普遍认为的过程，而是二氟卡宾先与硫反应生成硫代氟光气($\text{S}=\text{CF}_2$)，然后再结合氟离子形成三氟甲基负离子，这样产生的三氟甲基负离子可以很好地实现 α -溴代羧基化合物的三氟甲基化，也同样发展成了一种高效的 ^{18}F 标记方法(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 3196-3200)。由于 ^{18}F 标记的诊断试剂是PET(正电子发射断层扫描)技术的核心与基础， $\text{Ph}_3\text{P}+\text{CF}_2\text{CO}_2^-$ ——这一新的二氟卡宾试剂及其反应在PET医学影像诊断试剂的研究与开发中，有潜在的应用前景。

上述反应展现了二氟卡宾可以成为一种制备硫代氟光气($\text{S}=\text{CF}_2$)的实用方法。尽管硫代氟光气具有独特的反应性能，但由于其制备困难、沸点低、毒性高等缺点，一直未能实现广泛应用。在上述研究基础上，进一步研究了硫代氟光气的反应。发现硫代氟光气可以与不同结构的胺发生反应，分别得到硫代氟甲酰胺(可进一步转化为三氟甲基胺)、异硫氰和二氟甲基取代的芳香杂环。反应温和高效，硫代氟光气不需分离、在反应体系中迅速转化，有效避免了硫代氟光气制备、存储和运输中潜在的危险和不便(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 16669-16673)。该反应可以高效构建含二氟甲基的芳香杂环，相较于该类分子的已有合成方法具有明显优势，有望用于含氟药物的研究开发。

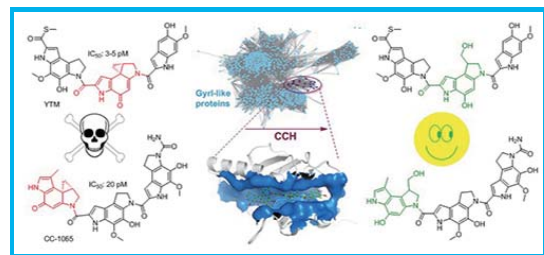
上述工作得到了科技部、国家自然科学基金委、中国科学院和上海市科委的资助。

肖吉昌



上海有机所在高活性天然产物生物合成中发现新的自抗性机制

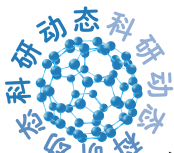
GyrI-like蛋白广泛存在于原核与真核生物中，被注释为小分子结合蛋白。近期，上海有机化学研究所生命有机化学国家重点实验室唐功利研究员课题组与周佳海研究员课题组以及瑞士洛桑联邦理工学院EPFL的袁曙光合作，以抗肿瘤抗生素谷田霉素(YTM)和CC-1065为研究对象，报道了GyrI-like家族的一个亚家族蛋白具有水解YTM和CC-1065环丙基的特性，这类酶(cyclopropanoid cyclopropyl hydrolase, CCH)能够赋予微生物对YTM和CC-1065的抗性。相关成果已于2017年11月14日在线发表于《自然·通讯》上(*Nat. Commun.* **2017**, DOI: 10.1038/s41467-017-01508-1)。



谷田霉素家族化合物是一类来源于微生物、含有环丙烷药效团的高活性天然产物，目前包括YTM、CC-1065和多卡霉素。这些化合物主要是对细胞内的遗传物质DNA进行烷基化修饰，从而达到杀死细胞的目的(IC_{50} 为pM级)。唐功利课题组长期以来致力于谷田霉素家族化合物的生物合成研究，此次发现是相关人员继克隆了YTM(*J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 8831)和CC-1065(*ACS Chem. Biol.*, **2017**, 12, 1603)的生物合成基因簇，以及揭示DNA糖苷酶YtkR2开启DNA修复机制(*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 10532)以来取得的又一突破。唐功利课题组的袁华副研究员和周佳海课题组的张金儒博士为共同第一作者。

该工作得到国家自然科学基金委、上海市科委和中国科学院战略性先导科技专项(B类)等经费的大力资助。

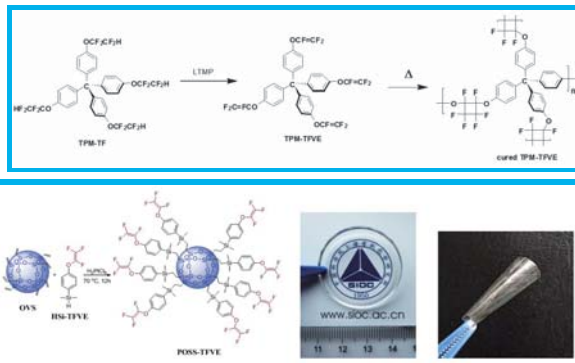
唐功利



上海有机所在含氟高频低介电材料的研究方面取得进展

随着4G通信技术的普及以及5G通信技术的不断发展，更高频的通信技术(6G, 7G...10G)将是未来的发展趋势，相应高频低介电材料的需求也日益增长。高频低介电材料需要满足在高频条件下保持低的介电常数及介电损耗，除此之外，材料本身还应满足低吸水性、高耐热性、力学性能以及加工性优异等应用条件。含氟聚合物在高频条件下具有良好的低介电性能，如聚四氟乙烯(PTFE)，但由于其分子惰性的原因，导致其加工性能较差，需要通过在其表面进行刻蚀处理增加与铜箔的粘结性，才能进行下一步应用。因此，发展易加工、高性能的含氟低介电材料具有重要的意义。

中科院上海有机所有机功能分子合成与组装化学重点实验室房强课题组在这一领域开展系统研究，利用三氟乙烯基醚的可加热成环的特性，发展可热交联的含氟聚合物，并在近期取得一系列研究成果。通过设计多官能度(>3)大单体的策略，使得聚合物(下转第4页)



上海有机所特聘教授Sharpless获“中国化学会荣誉会士”称号

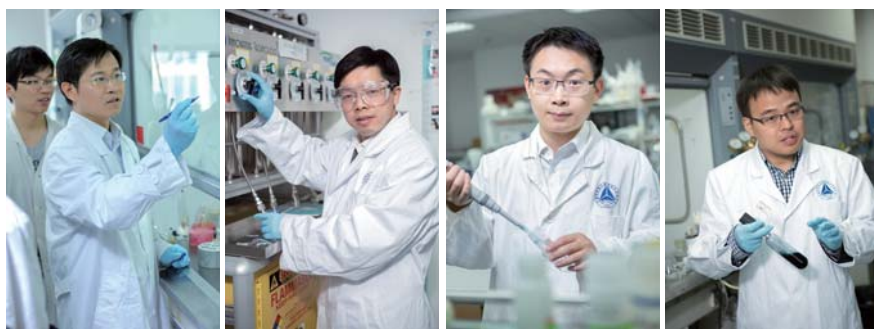
近日,经过提名、遴选,国际著名科学家Karl Barry Sharpless(卡尔·巴里·夏普利斯)获得“中国化学会荣誉会士”称号。中国化学会荣誉会士(Honorary Fellow)是中国化学会面向国际著名化学家设立的荣誉称号,授予对中国化学和中国化学会与国际学会间交流做出贡献的国外卓越学者专家。2009年至今,已有44名国际著名科学家被授予中国化学会荣誉会士。

Sharpless教授是世界著名的化学家。夏普利斯不对称双羟基化反应与夏普利斯环氧化反应,是现代有机合成中最重要的反应之一,也正是因为这一贡献,Sharpless教授获得2001年诺贝尔化学奖。点击化学是由Sharpless教授在1998年初步提出并在2001年进一步完善的一个合成概念,已被广泛应用于有机化学、聚合物材料合成、生物分子标记、抗体修饰、药物开发等一系列重要的研究和生产领域,拥有广阔的前景。

Sharpless教授多年来一直关注着中国化学事业的发展,为推动中国化学界和国际的合作与交流做出了重要贡献。他在美国的实验室培养了多名中国的博士生和博士后,这些杰出的青年科学人才有许多回国后在高校、研究所或企业任职,成为中国化学领域的骨干。他还以其它多种形式开展与中国学术界的合作交流,在中国多所高校和研究所等科研机构担任特聘教授或名誉教授,多次受邀来中国参加国际重大学术会议,并在多所中国科研机构进行学术讲座,为中国学者与国际间的交流搭建了非常好的平台。2016年Sharpless开始在中国科学院上海有机化学研究所组建独立的研究团队,亲自招收和培养研究生。



上海有机所四位研究员荣获中国化学会相关奖项



近日,根据《中国化学会-巴斯夫公司青年知识创新奖条例》、《中国化学会青年化学奖条例》、《中国化学会-赢创化学创新奖条例》,经中国化学会奖励工作委员会决议,分别授予上海有机所游书力、刘国生两位研究员第九届中国化学会-巴斯夫公司青年知识创新奖、授予潘李锋研究员2017年度“中国化学会青年化学奖”、授予黄正研究员第四届中国化学会-赢创化学创新奖-杰出青年科学家奖。

赵小龙

上海有机所举办“悦动手作坊”系列活动



为了丰富研究生的业余生活,促进同学们之间的交流。上海有机所研究生会分别于11月、12月、1月于君谋楼第二教室举办了“悦动手作坊”系列活动。悦动手作坊分别邀请到马晨、陶杨青以及李宇鹏三位所内研究生担任三次手作课的老师,开展了以橡皮章、皱纸玫瑰、超轻黏土玩偶为主题的三期手作课程。

手作课程第一期是雕刻橡皮章,马晨向大家展示了有机所标志SIOC的雕刻技能,让大家从最基础的线条刻画中掌握橡皮章的刻制技巧;手作课第二期,陶杨青为大家带来一整套的皱纸玫瑰折叠教程,手把手互动式教学,一朵朵别出心裁的手工玫瑰在同学们手中绽放;第三期手作课,李宇鹏带大家走进超轻粘土的世界,李宇鹏从粘土的发展历史以及特性切入,向大家展示了一系列的粘土作品,让同学们见识到了粘土的神奇与多变。最后,李宇鹏教给大家飞行企鹅的捏制方法,在此基础上,同学们发挥想象,捏出了多种多样的粘土工艺品。

课程结束后,所有的手作制品均可由学员带走留作纪念,让同学们不仅收获了亲手制作的喜悦,而且还获得了不同于实验室的满满成就感。“悦动手作坊”系列活动得到了有机所师生的大力支持,感谢麦克林生化科技有限公司、伊诺凯科技有限公司、艾览(上海)化工科技有限公司的友情赞助。

王志琴

(上接第3页) 的链增长朝多个方向进行,有效地避免了三氟乙烯基醚单体难以形成高分子量聚合物的缺陷。该策略既可改善含氟聚合物的加工性,又能获得良好的绝缘性、耐热性和透明性等。在三氟乙烯基醚的合成方法上,巧妙地将碱性强而亲核性弱的2,6-二甲基哌啶锂(LTMP)用于四氟乙基醚的消除反应,简便而高收率地制备了四取代三氟乙烯基醚的四苯甲烷(TPM-TFVE)。该分子具有四面体骨架,通过热交联可获得含有微孔结构的含氟聚合物。该聚合物显示出极好的介电性能,其介电常数在10 MHz以下低于2.29,在高频5 GHz下的介电常数和介电损耗分别为2.36和 1.29×10^{-3} ,优于传统的商用低介电材料(*Macromolecules* **2016**, 49, 7314)。

倍半硅氧烷(POSS)是具有独特笼型结构的纳米材料,常作为添加剂引入聚合物中以改善其力学和介电等性能。但POSS的氟功能化研究较少,主要原因是缺少直接氟化的有效方法。经过探索,该课题组采用高效的铂催化硅氢加成反应,一步反应即将含氟基团引入到POSS中,实现了POSS的氟烷基化和功能化。该方法使难溶和难熔的POSS既能溶解也能熔化,热聚合获得的新型有机-无机杂化材料片材和薄膜,表现出较高的透明性和高频条件的优异介电性能(5 GHz时的介电常数2.51,介电损耗 3.1×10^{-3})。甚至在潮湿的环境中,这种杂化材料仍能保持稳定的介电性能,为该材料在高频通讯领域中的潜在应用创造了条件(*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 12782)。

上述研究工作主要由孙晶副研究员,博士生王佳佳和罗乙杰等完成,并获得科技部、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)的资助。

房强