



## 本期导读

唯实 求真 协力 创新  
改革 创新 和谐 奋进

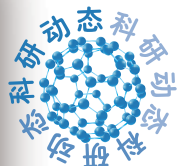
全面推进我所  
“一三五”战略规划的实施

## 上海有机所战略规划

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 国家02专项“超低k互连材料以及有机液态源研发与产业化”顺利通过科技部验收.....1
- 2 上海有机所李昂研究员获Thieme-IUPAC有机合成化学奖.....1
- 3 上海有机所在异孔共价有机框架研究中取得新进展.....2
- 4 上海有机所在构建轴手性邻位四取代联芳基结构方面取得重要进展.....3
- 5 上海有机所在硅中心螺环不对称合成及应用方面取得进展.....3
- 6 上海有机所召开2020年党支部书记会.....4
- 7 上海有机所组织召开2020年第一次纪委会.....4



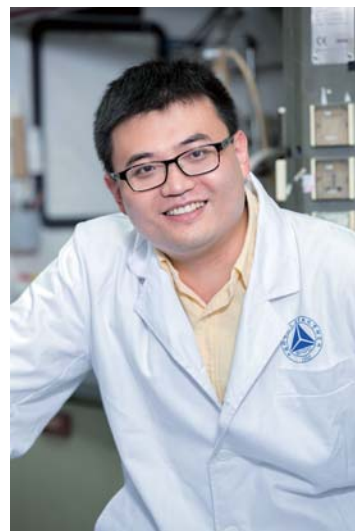
## 国家02专项“超低k互连材料以及有机液态源研发与产业化”顺利通过科技部验收

近日，收到科技部“极大规模集成电路制造装备及成套工艺”专项实施管理办公室通知，由中科院上海有机所姜标研究员牵头组织的02科技重大专项“超低K互连材料以及有机液态源研发与产业化”项目及所属五个课题顺利通过综合绩效评价验收。

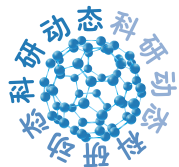
低k有机液态源是极大规模集成电路制造中必须使用的关键“卡脖子”半导体材料，但其技术含量高，生产难度大，行业准入门槛高，一直被欧美日等半导体材料公司控制。为促进我国集成电路产业发展，推动国产化进程，项目采用产、学、研、用的模式，联合上海有机所房强研究员，以及中科院上海高等研究院、复旦大学和苏州大学的科研团队，与上海爱默金山药业有限公司共同攻关，针对面向极大规模集成电路的低k有机液态源和超低k有机互连材料开展了技术 (下转第2页)

## 上海有机所李昂研究员获 Thieme-IUPAC有机合成化学奖

4月2日，Thieme Chemistry出版社公布了2020年Thieme-IUPAC有机合成化学奖的消息，上海有机所李昂研究员获得此项学术奖励。该奖项由Thieme Chemistry和国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)于1992年共同设立，每两年评选一名获奖者，旨在奖励40岁以下的作出独立学术贡献的有机合成化学家。李昂研究员是第15位获奖人，以往获奖人包括Stuart Schreiber、Paul Knochel、Eric Jacobsen、Andrew Myers、Alois Fürstner、Erick Carreira、John Hartwig、David MacMillan、Dean Toste、Phil Baran、Melanie Sanford、Martin Burke、Neil Garg和Seth Herzon。



李昂研究员分别于北京大学和Scripps研究所获得学士和博士学位，先后师从杨震教授和K.C. Nicolaou教授，2010年9月入职上海有机所开展独立研究工作。他主要从事天然产物全合成相关的研究和教学工作，发展了针对拥挤环系的合成策略，结合先进的合成方法，在虎皮楠生物碱、二萜生物碱以及吡啶喹类和生物碱合成方面有所建树。他曾获得Tetrahedron Young Investigator Award for Organic Synthesis等学术奖励，并受邀在Bürgenstock Conference、William S. Johnson Symposium等学术会议作报告。

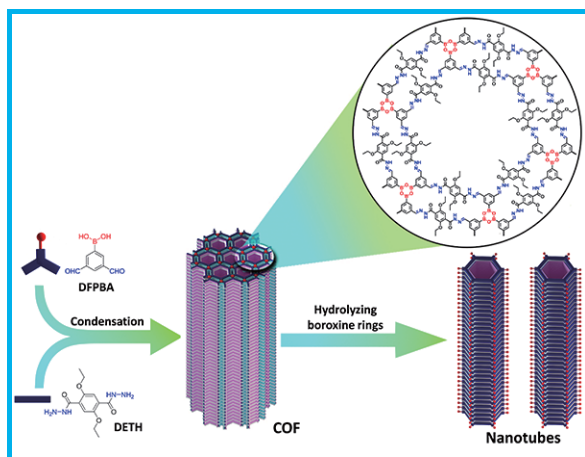


## 上海有机所在异孔共价有机框架研究中取得新进展

共价有机框架 (Covalent Organic Frameworks, COFs) 是一类结构规整的结晶性有机多孔聚合物, 由构筑基元通过共价键连接形成拓展的二维或三维网格结构。其结构特点是内部周期性分布高度规整、纳米尺度的孔道, 这些孔道的大小和形状可通过改变构筑基元的尺寸及对称性来进行精确调节。基于其多孔性和骨架的共轭性, COFs在物质储存与分离、催化、传感、载体以及光电材料等领域均有广泛的应用, 其新应用的探索与开发一直是该领域备受关注的前沿。中国科学院上海有机化学研究所有机功能分子合成与组装化学国家重点实验室赵新课题组一直致力于有机多孔材料研究, 最近他们发展出了COFs一种全新的应用: 选择性水解二维共价有机框架制备有机纳米管 (*J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 70.)。

基于二维COFs中多孔二维片层通过堆积形成相互平行排列、独立的一维孔道这一结构特点, 他们从一个新的视角去理解二维COFs, 将其视为是有序排列的“纳米管阵列”, 因此选择性地“拆卸”二维COFs就可能成为获得纳米管一条途径。与目前纳米管基本是从原子/分子出发经由合成或组装来获得的“自下而上”策略不同, 这一以二维COFs为前体制备有机纳米管是一种“自上而下”的制备方法。此外, 由于这些纳米管来自于二维COFs的孔道, 而COFs的结构具有高度的可设计性、精确性及有序性, 通过这种方法构筑的纳米管将具有精确可控/可调的管径和形状。

上述思路的成功实现得益于该课题组所发展的新类型COFs结构: 异孔共价有机框架 (Heteropore COFs) (*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15885; **2016**, *138*, 4710; **2017**, *139*, 6736; **2019**, *141*, 14981. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4609.)。这类COFs在同一聚合结构中周期性分布不同类型的纳米孔, 具有精确可控的等级孔结构, 不同的孔道可具有不同的物理、化学性质, 是实现选择性“拆卸”的理想前体。基于这一设计, 他们首先利用正交反应策略构筑了同时含有胺键和硼氧键两种动态共价键的双孔COF, 它具有不同种类及性质的等级孔结构, 其中一种孔道完全由胺键连接单体而形成, 另外一种孔道则是由硼氧键 (形成硼氧六环) 连接前者而成。利用这两种动态共价键水解稳定性的差异, 选择性水解硼氧键而保留胺键, 成功实现了有机纳米管的制备 (图1)。利用交联后的COF作为前体, 还进一步实现了高稳定性纳米管的制备。



该研究不但发展出了COFs一种新的应用, 也首次展示了异孔COFs由于具有等级孔结构而表现出的不同于均一孔COFs的独特性质与应用 (均一孔COFs由于全同的孔道结构而无法实现选择性水解)。这一策略提供了一种“自上而下”制备有机纳米管的方法, 得益于二维COFs的结构可设计性、精确性和高度有序性, 这些来源于二维COFs孔道的纳米管的直径及形状可被精确调控。

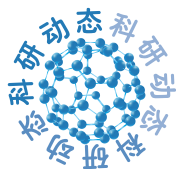
该论文第一作者为赵新课题组博士生梁荣冉。上述研究工作得到了中科院战略性先导科技专项 (B类)、国家杰出青年科学基金和上海市科委的资助。

赵新

(上接第1页) 研究和产业化实施。

验收专家组认为, 极大规模集成电路制造装备及成套工艺“超低k互连材料以及有机液态源研发与产业化”项目全面完成了合同规定的各项技术指标, 获得3种k值为2.5-3.0的低k液态源的合成工艺, 开发出与现有集成电路工艺相兼容的k值为2.5-3.0的低k材料薄膜; 在低介电常数薄膜的测试表征及改性方法上取得突破; 同时面向45-32nm极大规模集成电路的应用需求, 开展了前瞻性技术研究, 获得了2种超低k新材料 (k值为2.1-2.3)。特别是, 项目突破了高纯低k有机液态源生产中, 有机物的高纯化和关键痕量金属离子的去除和分析技术, 实现了30多种金属离子总含量控制小于1 ppb范围的目标。工业产品通过上海集成电路研发中心有限公司和上海华力微电子公司的工艺考核验证, 形成的固体薄膜的性能达到用户需求。该项目的实施, 建立了低k材料的研发和生产平台, 形成了一支百人组成的微电子材料产学研相结合的研发团队, 项目申请了专利84项, 其中国际发明专利6项, 实用新型专利1项, 研制新产品3项, 制定技术标准1项。该项目的实施, 解决了我国集成电路制造中的低k材料的“卡脖子”问题, 使我国的极大规模集成电路制造过程中必须使用的有机液态源实现了从无到有的飞跃, 填补了我国集成电路制造行业所需要的重要基础材料无国内供应商的空白。

姜标



## 上海有机所在构建轴手性邻位四取代联芳基结构方面取得重要进展

具有轴手性的邻位四取代联芳基结构广泛存在于药物和天然产物分子中。许多具有独特优势的手性催化剂和配体也是基于轴手性的联芳基骨架发展而来。在所有构建轴手性联芳基结构的策略中，不对称偶联无疑是最为简洁且直接的方法之一。通过不对称偶联合成具有轴手性的联芳基结构，尤其是邻位四取代联芳基化合物的挑战在于提高偶联反应的反应活性和对映选择性。最近，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汤文军课题组通过发展新型的手性配体和设计新的反应模式，成功发展了用于高效合成轴手性邻位四取代联芳基结构的不对称Suzuki-Miyaura偶联反应（图一）。基于此方法，研究团队合成了一系列轴手性邻位四取代联苯基和联萘基结构，同时实现了手性棉酚的高效不对称合成（*J. Am. Chem. Soc.* **2020**, doi:10.1021/jacs.0c02686）。

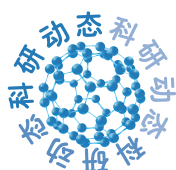
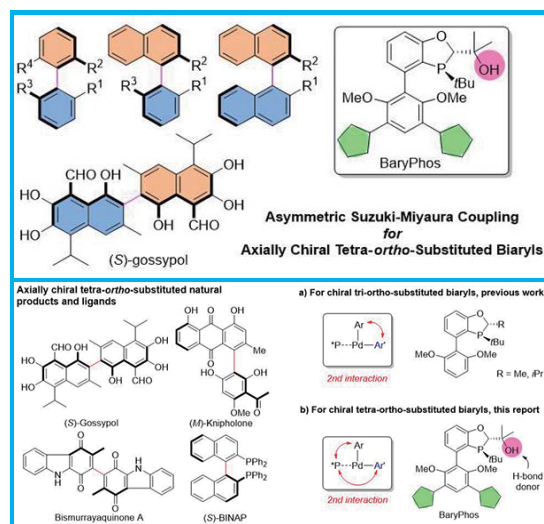
汤文军研究团队前期利用基于苯并氧杂膦烷结构的P-手性单膦配体和底物之间的次级相互作用发展了用于合成轴手性邻位三取代联芳基化合物的不对称Suzuki-Miyaura偶联反应（*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 570-573）。为了实现具邻位四取代轴手性联芳基的高效不对称合成，研究团队在该工作中提出了新的偶联模式，即通过手性配体分别与两个偶联底物产生次级相互作用来调控反应的对映选择性。根据这一设想，研究团队设计了含有叔醇作为氢键供体的手性膦配体。经过对配体结构的优化，该团队最终设计了含有两个环戊基的手性膦配体BaryPhos（图二），并发展了一个高效、普适的不对称Suzuki-Miyaura偶联反应。

研究表明，BaryPhos配体促进的不对称Suzuki-Miyaura偶联适用于轴手性邻位四取代联苯基、苯基萘基和联萘基化合物的合成，具有很大的普适性和实用价值，在合成轴手性邻位四取代联芳基类天然产物和药物分子方面有极好的应用前景。值得指出的是，该偶联反应也可以用来合成非对称或者具有C<sub>2</sub>对称性的BINOL衍生物，为基于BINOL骨架的手性配体和催化剂提供了实用的合成方法。

棉酚是一个具有多种重要生理活性的联萘多酚类天然产物，早期作为男性避孕药使用，最近作为抗肿瘤药物进行了临床研究。高效构建棉酚的轴手性联萘骨架一直是不对称偶联领域中极具挑战性的难题。杨贺博士、孙家伟和顾威利用发展的不对称Suzuki-Miyaura偶联技术，从简单易得的原料出发，通过仅10步反应，成功地完成了棉酚的首次对映选择性合成。该合成路线为棉酚的结构修饰和新药研究提供了物质基础。

该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）、上海市科委、中国科学院和生命有机国家重点实验室的大力资助。

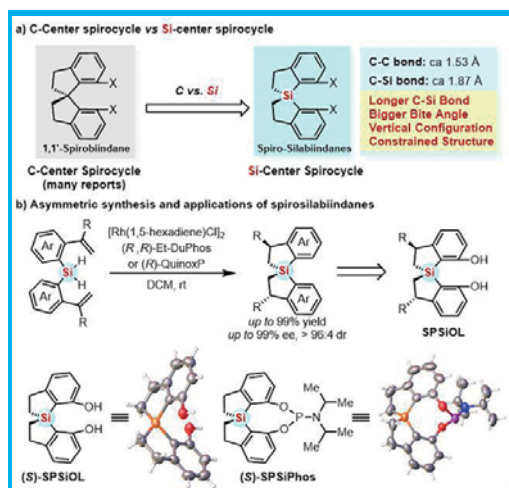
汤文军



## 上海有机所在硅中心螺环不对称合成及应用方面取得进展

不对称催化反应是高效获得光学纯化合物的最有效途径之一。经过半个世纪的发展，通过新催化体系的建立，已为合成工业中手性分子合成带来了技术革新。新催化体系建立的关键之一是手性配体的发展和设计，利用发展的配体可以实现过渡金属催化剂稳定性、催化效率和立体选择性的调控。设计合成新颖的手性骨架由于可以从关键平台分子出发，结合手性片段和杂原子手性等设计理念，衍生出不同类型的手性配体库而受到化学家的广泛关注。中国科学院上海有机化学研究所金属有机化学国家重点实验室王鹏课题组发展了一类合成手性硅中心螺环（螺二氢茛苳）骨架的方法。利用该方法，可以构建该手性骨架衍生的关键配体平台分子（SPSiOL），并进一步转化得到手性硅螺环亚磷酰胺配体（SPSiPhos）（*Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.202002289）。

在各种手性骨架中，轴手性螺二氢茛苳骨架已被视为一类“优势手性骨架”，但是（下转第4页）



## 上海有机所召开2020年党支部书记会



4月10日下午，上海有机所召开2020年党支部书记会。党委书记胡金波、党委副书记兼纪委书记刘菲、各党支部书记及党政办相关人员参加会议。

胡金波传达了近年来我院部署的主要党建工作，存在问题和不足，需推进落实的重点工作等内容，并就全面贯彻落实院党组党建工作部署，推进有机所党的建设提出要求。

会议对党委2020年工作要点进行了说明，对研究所两委换届及党支部调整工作进行了部署安排，并通报了党支部2019年度工作考评结果。经综合评定，生命有机、公共技术服务中心2个党支部2019年度工作考评为优秀。

胡金波强调，研究所党建工作的关键是推动党的工作和科研中心工作有效融合，各支部要继续推动支部工作规范化建设、加强党员学习教育，关心党员的思想动态，切实发挥党组织的战斗堡垒作用，全力推进研究所科研创新工作和“一体两翼”战略布局。

刘芸瑞

## 上海有机所组织召开2020年第一次纪委会



3月30日，上海有机所组织召开了2020年第一次纪委工作例会，纪委委员、纪监审工作人员参加了会议，会议由党委副书记、纪委书记刘菲主持。

会议传达了中央纪委对疫情防控监督工作的要求，学习了十九届中央纪委四次全会精神及《党委（党组）落实全面从严治党主体责任规定》，听取了2019年度纪监审工作汇报，讨论并通过了2020年度上海有机所纪委工作要点。会议要求进一步加强内部审计工作、内部控制制度的执行情况监督以及科研诚信建设的推进工作。

刘菲在总结中指出，所纪委在2019年度认真履职，切实发挥了全面从严治党的监督责任。2020年，全体纪监审人员要自觉服从服务当前疫情防控大局及研究所发展大局，增强“四个意识”、坚定“四个自信”、做到“两个维护”，科学精准稳慎有效实施监督，协助党委落实全面从严治党，为促进研究所持续跨越式发展保驾护航，不断营造风清气正的氛围。

陆海峰

(上接第1页) 碳中心的螺环骨架合成和改造仍具挑战。与碳相比，硅的原子半径更大 (Si vs C: 111 ppm vs 67 ppm)，碳硅键键长更长 (C-Si vs C-C: 1.87埃米 vs 1.53埃米)，同时硅中心螺环接近垂直的构像亦可能导致螺二氢苯并噻咯相较于碳中心螺二氢茛骨架更加刚性。螺二氢苯并噻咯骨架这些独特的性质决定了其衍生的手性催化剂或者配体可能具有与碳中心螺环衍生物不同的反应性质和手性诱导能力，并为手性配体和催化剂开发提供新的平台。然而，目前硅螺环骨架的不对称合成鲜有报道(*J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1520; *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5407)。

利用Rh催化分子内双氢硅化反应，以(R,R)-Et-DuPhos或(R)-QuinoxP作为手性配体，首次实现了螺二氢苯并噻咯衍生物高效和高立体选择性合成。随后，通过该方法可以以10克级规模、优异的收率(90-99%)、非对映选择性(dr = 96:4)和对映选择性 (ee = 99%) 构建了配体平台分子的前体。通过X-ray单晶结构比较发现：硅中心螺环二酚SPSiOL与碳中心螺环二酚SPINOL相比，SPSiOL两个苯环之间有更大的二面角(92.2° vs 64.2°)，氧氧间距离更远(5.155埃米 vs 3.439埃米)。鉴于两者结构上的显著差异可能产生不同的反应性质和手性诱导能力，他们从对映纯SPSiOL出发，进一步合成了一系列基于螺二氢苯并噻咯骨架的手性亚磷酰胺配体(SPSiPhos)。初步研究表明，SPSiPhos在Rh催化的氢化反应和Pd催化的分子内胺芳基化反应中都展现出优秀的手性诱导能力，验证了螺二氢苯并噻咯骨架在不对称催化中的潜力。该工作首次提出使用硅螺环作为手性骨架设计手性配体和催化剂，为进一步研究手性硅螺环结构在不对称催化中的应用奠定了基础。

文章的第一作者为硕士研究生常鑫。上述研究工作得到了国家自然科学基金委、中国科学院和上海有机所的资助。

王鹏