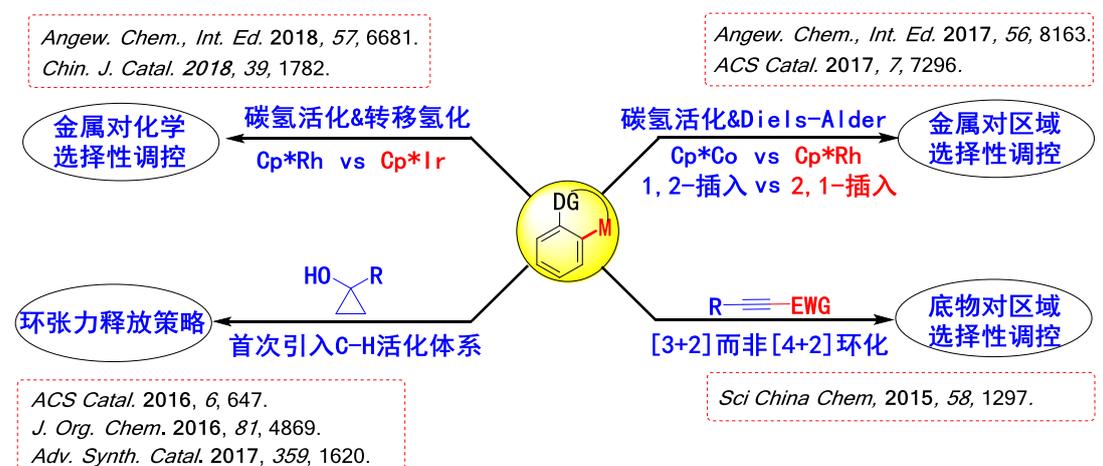


大连化物所国际英才培养计划申请表

姓 名	周旭凯	性 别	男	出生年月	1991.07
所在部门	209 组	博士毕业生 <input checked="" type="checkbox"/> 博士后 <input type="checkbox"/> 职工 <input type="checkbox"/>			
学习及工作经历： （从高中开始填起，内容包括时间、单位、学位、所学专业、从事专业、专业技术职务情况，时间段要连续，准确到月份，在职学习请注明）					
2005.09—2009.06 南昌大学附属中学 高中 物理、化学课代表；					
2009.09—2013.06 合肥工业大学 理学学士 应用化学 学习委员；					
2013.09—2014.06 中国科学技术大学 硕博研究生课程学习；					
2014.08—2018.06 中国科学院大连化学物理研究所 博士(有机化学)					
主要学术成就、科技成果及创新点：					
<p>攻读博士学位期间，主要从事金属有机化学和合成方法学的研究，在第九族金属（钴、铈、铱）催化芳烃碳氢键活化与官能化领域取得一些研究进展。1.金属对区域选择性调控：芳烃在温和条件下经碳氢活化可以产生金属碳键；我们发现金属原子半径的不同可以造成周边配体空间位阻存在较大差异（半径越小配体空间位阻越大），利用这一原理首次实现了不同金属催化剂对炔烃插入的区域选择性调控，分别得到直线型和支链型产物，并且通过巧妙的设计实现了烯基化和 <i>Diels-Alder</i> 反应的串联，制备出结构复杂的[6,5]-稠环和[3,3,1]-桥环，首次实现了碳氢键活化和环加成反应的融合，具有较强的科学意义和潜在应用价值。2.金属对化学选择性调控：通过对底物和反应条件的精心设计，结合 Rh(III)、Ir(III)催化剂能够选择性地实现一系列不同（六类）喹啉类产物的多样性合成，反应中意外地发现转移氢化和碳氢活化相结合的反应，我们对这一现象进行了深入的机理探索，发现反应中间体二氢喹啉自身能够发生歧化反应，使得反应以循环收敛过程进行，为进一步开发相关反应提供了充分的理论指导，并丰富了碳氢活化领域。3.环张力释放策略：在深度理解催化反应多样性和差异性影响的基础上，首次将亲核的环丙醇作为偶联组分引入到碳氢活化体系中，此前只有亲电的张力环被报道，实现了碳氢键活化与碳碳键活化/断裂相结合，并深入研究了该反应的机理，拓宽了反应类型，进一步丰富了张力环化学。4.底物对区域选择性调控：基于取代基对偶联组分电性的影响，将磺酰基取代的炔烃应用到芳烃的碳氢活化体系，突</p>					

破了以往只能[4+2]环化反应的局限，可以化学专一地实现[3+2]环化得到茚胺类化合物。

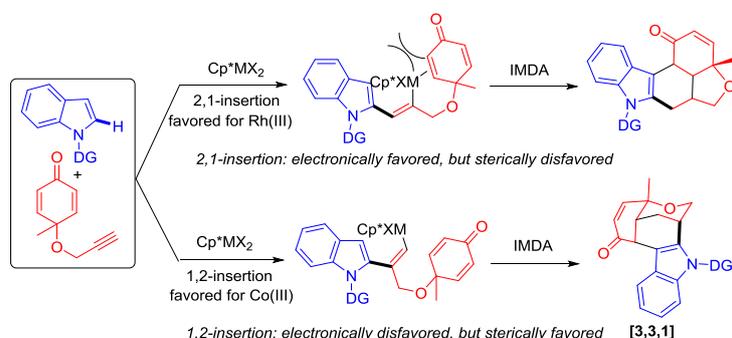


申请人的工作为高效、高选择性和多样性地构建碳-碳键提供了新方法，为多样性导向合成多种结构相似的骨架提供了依据，且进一步促进了张力环化学，*Diels-Alder* 反应，转移氢化反应在碳氢活化领域中的应用。目前在 *Angew. Chem. Int. Ed.* (2 篇, IF:12.102)、*ACS Catal.* (2 篇, IF:11.384)、*Adv. Synth. Catal.* (封面文章 1 篇, IF:5.123)、*J. Org. Chem.* (1 篇, IF:4.805)、*Sci China Chem.* (1 篇, 邀稿并选为热点文章, IF:4.448)、*Chin J Catal* (1 篇, IF:3.525) 等期刊上发表第一作者论文 8 篇，其他作者论文 16 篇。共计 24 篇。两年间总引用次数 452 次，他引 414 次。*h*-index 13。

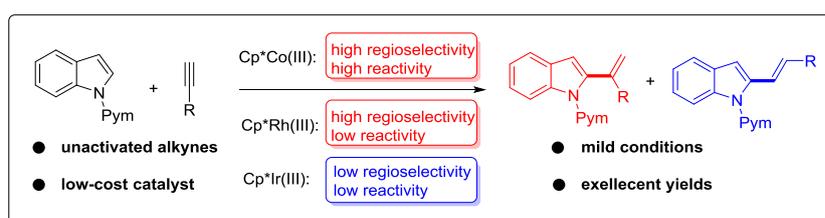
(一) 金属对区域选择性调控

催化剂控制的稠环与桥环合成：吲哚作为广泛存在于天然产物中的核心骨架，本身具有多个反应位点，一直以来备受合成工作者的瞩目。因此从简单的吲哚出发进行复杂天然产物的构建以及选择性位点修饰，成为近年研究的热点。含炔烃片段的环己二烯酮同时具有活泼的末端炔烃和 α,β -不饱和酮结构，具有多种反应可能性，尤其在制备取代的五并六元环类型的产物中具有独特的优势，虽然拥有多个反应位点，但是大部分研究都是围绕着底物的亲核性展开。考虑到悬挂的烯酮是 *Diels-Alder* 反应中常见的亲二烯体，而炔烃又能够轻易地转化为二烯的一部分，因此找到一类自带富电子双键且能对炔烃进行氢芳化反应的底物成为设计的核心，此时吲哚进入我们的视线，反应首先经过碳氢键活化形成金属碳键，之后发生炔烃的插入原位形成二烯中间体，随后与亲二烯体（环己二烯酮）发生分子内的 *Diels-Alder* 反应，反应过程中金属始终参与。反应能得到结构截然不同的桥环和并环化合物。当利用铑作为催化剂时，铑碳键对炔烃发生常见的 2,1-插入，随后进行第一类 D-A 环化串联得到并环，用半径更小

的三价钴催化剂时发生罕见的 1,2-插入并结合第二类 D-A 环化串联得到结构罕见的桥环(*Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 8163.). 以上反应十分巧妙地结合了 *Diels-Alder* 反应, 为引入其他经典的人名反应带来一定的启发, 同时为合成这类架构复杂的稠环与桥环化合物提供了一条十分简洁高效的途径。



对比 Co/Rh/Ir(III)催化 C-H 活化选择炔烃支链型氢芳化: 基于以上工作, 我们发现金属碳键对炔烃的插入具有中等选择性。此外, 我们还发现 $\text{Cp}^*\text{Co(III)}$ 具有较小的离子半径, 导致 Cp^* 配体对位阻变得更加敏感, 利用其这一特点我们选择了位阻较大的末端炔烃进行研究, 成功得到了支链型产物, 底物包含了硅基炔烃, 烷基炔烃, 炔醇, 取代的炔胺等。随后将同系列金属 Co, Rh, Ir 在相同的条件下做了对比研究, 发现钴催化剂不论在反应活性还是位点选择性方面都具有极大的优势(*ACS Catal.* **2017**, *7*, 7296.). 反应首次实现了第九族后过渡金属对末端炔烃的支链选择性合成。该体系阐明了不同周期的金属对反应选择性和活性的影响, 为以后相关体系的研究提供了积极的指导。

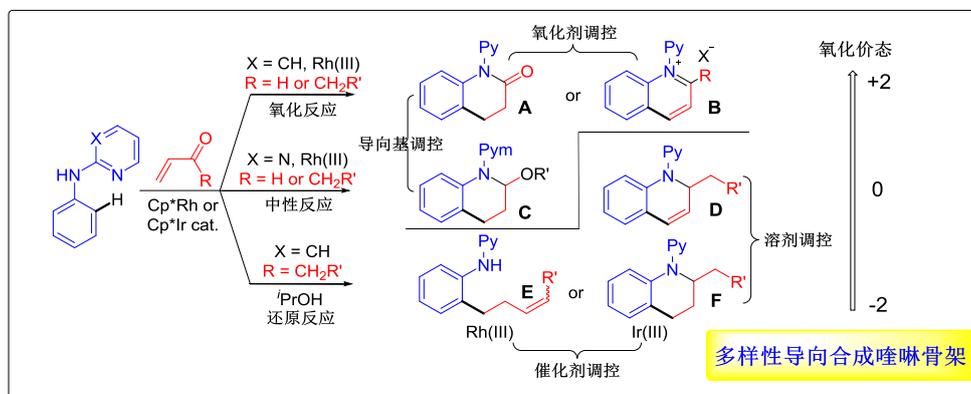


(二) 金属对化学选择性调控

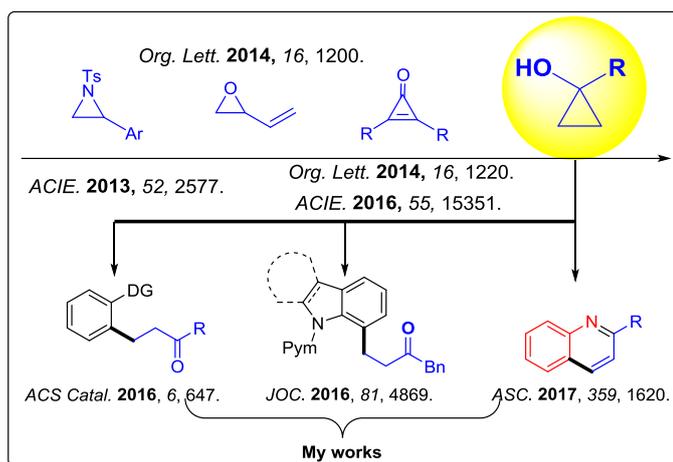
多样性导向合成通常是指利用产生多样性的方法高效、精巧、快速地合成多个目标化合物分子并用来解决一个复杂的问题, 在合成路线的设计中主要考虑如何利用反应物的结构特点增加简单化合物库中的分子结构复杂性和多样性。该方法往往用于合成复杂的生物大分子或天然产物分子。事实上, 在一些简单的方法学研究中也可以运用这种策略快速高效地构建一系列重要的骨架分子。

Cp***Rh(III)/Ir(III)**在 C-H 活化领域和转移氢化领域都有良好的催化性能，但是将两个领域相结合的研究却十分少见，我们将 *N*-取代苯胺与 α,β -不饱和酮反应，可以得到**Rh(III)/Ir(III)**控制的不同还原态产物**E**与**F**，二者均用异丙醇作为氢源，但是深入研究反应机理我们发现一种极为罕见的现象，在**Ir**催化的反应中，异丙醇并非单一的氢源，反应经过了二氢喹啉中间体自身的歧化反应，是一个迭代收敛的过程。此外，我们还发现如果将**Ir**催化条件下异丙醇溶剂换成环己烷，反应产物停留在中性的二氢喹啉**D** (*Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 6681.)。为了实现氧化还原多样性地环化反应，构建碳/碳氮键，化学选择性地得到**三种不同价态的六种结构产物**。我们将酮换成醛，烯丙醛是一类极好的氢负受体，而无需外加氧化剂的情况下即可辅助实现分子内的氢转移得到**氧化态产物 A**，如果外加 AgBF₄作氧化剂时可以得到氧化态的喹啉盐类产物**B**。更有趣的是导向基团从吡啶变为咪啶时氧化态产物**A**将被抑制，取而代之的将是中性状态的产物**C** (*Chin. J. Catal.* **2018**, *39*, 1782.)。

以上反应的发现很有可能为今后有机合成方法学的研究思路带来影响，有可能转变以往仅以单一骨架分子为目标的策略为合成多种结构相近似的骨架，这将大大提高研发反应的效率，带来更大的突破。



(三)环张力释放策略

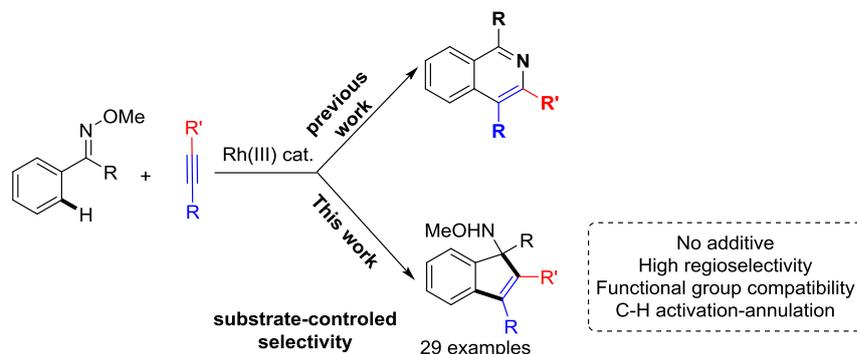


Rh (III) 催化 C-H 活化反应的三元张力环大部分都是亲电性试剂，例如 *N*-氮杂环丙烷、氮杂苯并降冰片二烯、乙烯基环氧、环丙烯酮等三种张力环化合物。对三元环的研究虽然取得了巨大的研究进展，但其种类基本局限于亲电型试剂。在组内工作的基础上，申请人发展了一类简单易得的亲核性三元张力环——环丙醇，它在 C-H 活化中作为偶联组分属于首次报道，将其引入 C(sp²/sp³)-H 体系与各类芳烃组分发生氧化偶联得到一系列 β-芳基取代的酮，反应机理表明反应首先经 β-碳消除，然后经 β-氢消除生成烯酮物种，最后铑碳键迁移插入得到产物 β-芳基酮 (*ACS Catal.* **2016**, *6*, 647.)。随后我们进一步探索环丙醇的反应特点。**发现环丙醇可以选择性烷基化吡啶 C-7 位。**我们选择吡啶或 2-位取代的吡啶作底物开展了研究，最终发现反应可以在室温下高效地烷基化，选择性得到 7-位烷基化的吡啶（啉），底物还可拓展到咪唑、*N*-取代苯胺、吡咯、噻吩等，该方法充分地体现了环丙醇作为烷基化试剂的优势(*J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4869.)。**环丙醇参与 C-H 活化串联环化反应：**基于对环丙醇反应研究的持续深入，反应产物中得到的羰基官能团具有亲电性，可以作为一个 C₃ 合成子，选择亲核性的导向基成为了反应实现的关键。脒，乙酰苯胺，苯肼，亚胺酸酯等化合物被先后考察，脒作为一种优势的双官能导向基（即有亲电性又有亲核性）被确定为反应的芳烃组分，反应经历了 C-H/C-C 键断裂以及 C-C/C-N 键形成的多步串联过程(*Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1620.)。新偶联组分“环丙醇”将进一步丰富 C-H 活化反应中张力环类底物的种类。

(四) 底物对区域选择性调控

吸电子炔烃调控成环反应类型的研究：Rh(III)催化酮炔 C-H 活化和炔烃的偶联成环反应通常发生[4+2]类型的环化得到异喹啉类产物，究其原因在于连有烷氧基的 N 原子相比亚胺的 C 原子具有更强的亲电性，本研究通过引入带有吸电子取代基的炔烃专

一地实现了[3+2]类型的成环反应并高效地得到了茚胺类产物，反应过程具有极好地区域选择性(*Sci China Chem*, **2015**, 58, 1297.)。



主要成果：（论文、著作、专利、承担参与项目、获各类奖励情况等）

已发表 **24** 篇学术论文：

1. **Xukai Zhou**, Jintao Xia, Guangfan Zheng, Lingheng Kong, and Xingwei Li*. Divergent Couplings of Anilines and Enones via Integration of C-H Activation and Transfer Hydrogenation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6681-6685.
2. **Xukai Zhou**, Yupeng Pan, and Xingwei Li*. Catalyst-Controlled Regiodivergent Alkyne Insertion in the Context of C-H Activation and Diels-Alder Reactions: Synthesis of Fused and Bridged Cycles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 8163-8167.
3. **Xukai Zhou**, Yixin Luo, Lingheng Kong, Youwei Xu, Guangfan Zheng, Yu Lan,* and Xingwei Li* Cp*Co(III)-Catalyzed Branch-Selective Hydroarylation of Alkynes via C-H Activation: Efficient Access to α -gem-Vinyliindoles. *ACS Catal.* **2017**, 7, 7296-7304.
4. **Xukai Zhou**, Songjie Yu, Lingheng Kong, and Xingwei Li* Rhodium(III)-Catalyzed Coupling of Arenes with Cyclopropanols via C-H Activation and Ring Opening. *ACS Catal.* **2016**, 6, 647-651.
5. **Xukai Zhou**, Zisong Qi, Songjie Yu, Lingheng Kong, Yang Li, Wan-Fa Tian, and

Xingwei Li*. Synthesis of 2-Substituted Quinolines via Rhodium(III)-Catalyzed C–H Activation of Imidamides and Coupling with Cyclopropanols. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1620–1625 (selected as front cover picture)

6. **Xukai Zhou**, Songjie Yu, Zisong Qi, Lingheng Kong, and Xingwei Li* Rhodium(III)-Catalyzed Mild Alkylation of (Hetero)Arenes with Cyclopropanols via C–H Activation and Ring Opening. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 4869–4875.

7. **Xukai Zhou**, Songjie Yu, Zisong Qi, Xingwei Li* Rhodium(III)-catalyzed [3+2] annulative coupling between oximes and electron-deficient alkynes. *Sci China Chem*, **2015**, *58*, 1297-1301. (hot paper)

8. **Xukai Zhou**, Jiaqiong Sun, Xingwei Li* Chemo-selective couplings of anilines and acroleins/enones under substrate control and condition control. *Chin. J. Catal.* **2018**, *39*, 1782-1791.

9. Lingheng Kong, **Xukai Zhou**, and Xingwei Li*. Cobalt(III)-Catalyzed Regio- and Stereoselective α -Fluoroalkenylation of Arenes with gem-Difluorostyrene. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6320–6323.

10. Lingheng Kong, **Xukai Zhou**, Youwei Xu, and Xingwei Li*. Rhodium(III)-Catalyzed Acylation of C(sp³)–H Bonds with Cyclopropanones. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3644–3647.

11. Youwei Xu, **Xukai Zhou**, Guangfan Zheng, and Xingwei Li*. Sulfoxonium Ylides as a Carbene Precursor in Rh(III)-Catalyzed C–H Acylmethylation of Arenes. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5256-5259.

12. Songjie Yu,† Yunyun Li, † **Xukai Zhou**, He Wang, Lingheng Kong, and Xingwei Li* Access to Structurally Diverse Quinoline-Fused Heterocycles via Rhodium(III)-Catalyzed C–C/C–N Coupling of Bifunctional Substrates. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2812–2815.

13. Lingheng Kong, Bingxian Liu, **Xukai Zhou**, Fen Wang* and Xingwei Li* Rhodium(III)-catalyzed regio- and stereoselective benzylic α -fluoroalkenylation with gem-difluorostyrenes. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10326-10329.

14. Lingheng Kong, Songjie Yu, **Xukai Zhou**, and Xingwei Li* Redox-Neutral

Couplings between Amides and Alkynes via Cobalt(III)-Catalyzed C–H Activation. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 588–591.

15. Bingxian Liu, Panjie Hu, Xukai Zhou, Dachang Bai, Junbiao Chang,* and Xingwei Li*. Cp*Rh(III)-Catalyzed Mild Addition of C(sp³)-H Bonds to α,β -Unsaturated Aldehydes and Ketones. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2086–2089.

16. Qiang Wang, Fen Wang, Xifa Yang, Xukai Zhou, and Xingwei Li*. Rh(III)- and Zn(II)-Catalyzed Synthesis of Quinazoline N-Oxides via C–H Amidation–Cyclization of Oximes. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6144–6147.

17. Youwei Xu, Xifa Yang, Xukai Zhou, Lingheng Kong, and Xingwei Li*. Rhodium(III)-Catalyzed Synthesis of Naphthols via C–H Activation of Sulfoxonium Ylides. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4307–4310.

18. Lingheng Kong, Xifa Yang, Xukai Zhou, Songjie Yu* and Xingwei Li* Cobalt(III)-catalyzed efficient synthesis of indenones through carboannulation of benzoates and alkynes. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 813-816.

19. Xifa Yang, HeWang, Xukai Zhou and Xingwei Li* Iridium- and rhodium-catalyzed C–H activation and formyl arylation of benzaldehydes under chelation-assistance. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 5233-5237.

20. Jintao Xia; Lingheng Kong; Xukai Zhou; Guangfan Zheng and Li, Xingwei* Access to Substituted Propenoic Acids via Rh(III)-Catalyzed C–H Allylation of (Hetero)Arenes with Methyleneoxetanones. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5972-5975.

21. Jintao Xia; Zhipeng Huang; Xukai Zhou; Xifa Yang; Feng Wang and Xingwei Li* Rh(III)-Catalyzed Acceptorless Dehydrogenative Coupling of (Hetero)arenes with 2-Carboxyl Allylic Alcohols. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 740–743.

22. Songjie Yu, Guodong Tang, Yingzi Li, Xukai Zhou, Yu Lan,* and Xingwei Li* Anthranil: An Aminating Reagent Leading to Bifunctionality for Both C(sp³)-H and C(sp²)-H under Rhodium(III) Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8696-8700.

23. Songjie Yu, Yingzi Li, Lingheng Kong, Xukai Zhou, Guodong Tang, Yu Lan,* and Xingwei Li*. Mild Acylation of C(sp³)-H and C(sp²)-H Bonds under

Redox-Neutral Rh(III) Catalysis. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7744-7748.

24. Lingheng Kong, Songjie Yu, Guodong Tang, He Wang, **Xukai Zhou**, and Xingwei Li*. Cobalt(III)-Catalyzed C–C Coupling of Arenes with 7-Oxabenzonorbornadiene and 2-Vinyloxirane via C–H Activation. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3802–3805.

参加的研究项目及获奖情况:

- 1.国家自然科学基金 21472186, 铈催化 sp^2 以及 sp^3 杂化的碳氢键活化与转化, 92 万, 参与者
- 2.国家杰出青年科学基金 21525208, 芳烃选择性官能化 400 万, 参与者.
- 3.中国科学院大连化学物理研究所甲醇转化与煤代油专项基金, 参与者.
- 4.The Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDB17020300), 参与者.

所获奖励、荣誉:

2018/06 中科院院长优秀奖;

2018/06 中科院优秀毕业生、北京市优秀毕业生;

2018/04 延长石油一等奖学金;

2017/10 中国科学院大学“国家奖学金”;

2014/06 中国科学院大学“三好学生”荣誉称号;

2012/05 第五届“挑战杯”安徽省大学生创业计划竞赛金奖(排名第一)

2009–2013 合肥工业大学“国家励志奖学金”两次; 校“一等奖学金”三次、企业奖学金多次, 校“基础实验技能大赛”一等奖; 院“文献综述大赛”二等奖; 校级“十佳寝室长”荣誉称号。