有机化学 DOI: 10.6023/cjoc202309020 研究论文
Chinese Journal of Organic Chemistry ARTICLE

无过渡金属催化的 *N*-苄基-*N*-叔丁氧羰基酰胺与不饱和醇的酯化反应

万云辉[b] 杨福美[a] 陈明瀚[a] 孙德立*[,c] 叶丹锋*[,a]
([a] 宁波工程学院材料与化学工程学院 浙江宁波 315211)
([b] 上海大学理学院化学系 超分子化学与催化研究中心 上海 200444)
([c] 上海第二工业大学资源与环境工程学院 上海 201209)

摘要 报道了一种无过渡金属催化条件下 *N*-苄基-*N*-叔丁氧羰基酰胺与不饱和醇的酯化反应. 在催化量叔丁醇锂的作用下, 高活性的 *N*-叔丁氧羰基酰胺作为亲电试剂与不饱和醇发生酯化反应, 以优良的产率得到一系列不饱和酯类产物. 此外, 该反应体系无需昂贵的过渡金属催化, 具有反应条件相对温和等优点, 可进一步应用于天然产物和药物分子的后期修饰.

关键词 无过渡金属催化; *N*-苄基-*N*-叔丁氧羰基酰胺; 不饱和醇; 酯化

Esterification of *N*-Benzyl-*N*-*t*-butoxycarbonyl-amides and Unsaturated Alcohol under Transition Metal-Free Conditions

Wan, Yunhui[b] Yang, Fumei[a] Chen, Minghan[a] Sun, Deli*[,c] Ye, Danfeng*[,a]
([a] *College of Material Science and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo, Zhejiang 315211*)
([b] *Center for Supramolecular Chemistry & Catalysis, Department of Chemistry, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444*)
([c] *School of Resource and Environmental Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209*)

Abstract A metal-free catalytic system for the esterification reaction of *N*-benzyl-*N*-*t*-butoxycarbonyl-amides with unsaturated alcohols was reported. With the assistance of catalytic amounts of lithium *tert*-butoxide, the highly reactive *N*-*t*-butoxycarbonyl-amides were able to act as electrophiles and undergo esterification reactions with unsaturated alcohols to produce a series of unsaturated esters in excellent yields. Furthermore, this metal-free reaction system allowed relatively mild reaction conditions, making it a suitable choice for late-stage modification of natural products and drug molecules.

Keywords transition-metal-free catalysis; *N*-benzyl-*N*-*t*-butoxycarbonyl-amides; unsaturated alcohol; esterification

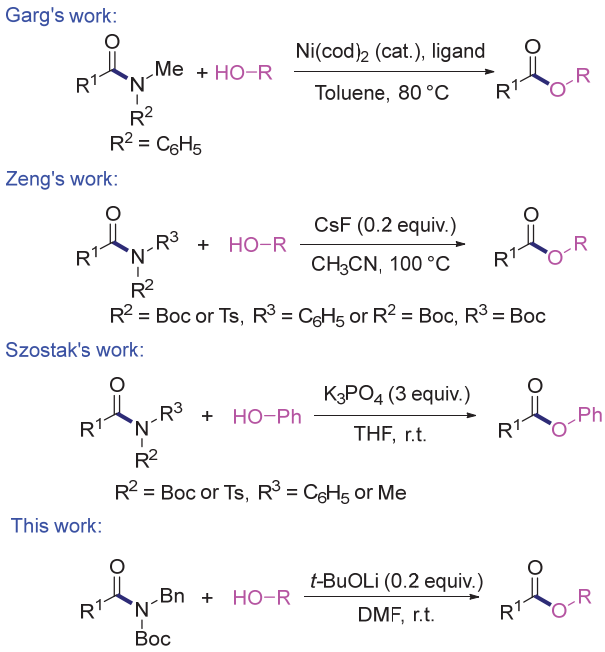
酯类化合物广泛存在于医药、材料、香精香料、食品化学、农药等领域, 同时也是最重要的化工原料之一[1-4]. 因此, 酯的合成在有机化学中占有重要的地位. 关于酯的合成, 最典型的方法是羧酸与醇在酸性条件下发生 Fischer-Speier 酯化反应[5], 然而该反应为平衡反应. 为了获得较高的产率, 通常需要加入过量的其中一种底物. 从羧酸出发, 将其先转化为酰氯, 继而与醇发生亲核取代也是酯合成的常用手段. 然而对于一些复杂底物, 将羧酸转化为酰氯的过程中, 所使用的草酰氯或者二氯亚砜试剂常常导致不可避免的副反应. 尤其是在工业生产中, 大量酰氯的使用存在设备腐蚀的隐患. 因此, 发展从其它起始原料出发合成酯的合成方法具有重要的研究意义[6-10].

酰胺是常见的结构基团, 广泛存在于有机分子、天然产物、农用化学品以及药物中间体等[11-16], 但是, 酰胺是一种惰性的亲电试剂, 归因于酰胺键具有很强的共振效应, 导致过渡金属很难插入酰胺键中. 因此, 利用常规的化学方法难以使酰胺的 C—N 键发生断裂. 在这个研究领域, 突破性的进展源于 2015 年 Garg 课题组[17]发展的镍催化酰胺活化反应, 为酰胺的官能团转化提供了新的思路. 鉴于金属催化剂存在成本较高、毒性大以及产物金属残留等问题, 非金属催化无疑是很受欢迎的[18-20]. 2018 年, Szostak 课题组[21]报道了在室温的条件下, 加入过量的 K_3PO_4 代替金属催化剂, 使酰胺 N—

* Corresponding authors. E-mail: 13023288301@163.com; sundeli220@163.com
Received September 20, 2023; revised November 18, 2023; published online November 30, 2023.
Project supported by Ningbo University of Technology (No. 2130011540027).
宁波工程学院(No. 2130011540027)资助项目.

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

C(O)键断裂并得到目标化合物. 该反应具备无过渡金属参与、选择性高以及底物适用范围广等特点. 同年, 曾卓课题组[22]报道了以氟化钾为催化剂, 使具有扭转结构特征的 *N*-叔丁基羰基(Boc)和 *N*-对甲苯磺酰基酰胺与氟化钾反应, 生成高活性的酰氟中间体, 继而完成酰胺基团的转化. 但是该反应的局限性是需要在高温下进行. 2019 年我们课题组[23]发展了一种在碳酸铯催化下 *N*-Boc 酰胺的酯化反应, 该方法具有底物适应性广、反应条件温和等优点(Scheme 1).



图式 1 酰胺酯化反应的前期研究

Scheme 1 Previous studies on esterification of amides

基于我们前期关于碳酸盐催化 *N*-苄基-*N*-叔丁氧羰基酰胺底物的酯化反应, 以及无碱无过渡金属催化下 *N*-苄基-*N*-叔丁氧羰基酰胺转酰胺化反应的研究基础[23-24], 并借鉴前人报道的一些酰胺活化-转化策略[25-31]. 我们选择反应活性较高的 *N*-苄基-*N*-叔丁氧羰基酰胺为底物, 探究了其在叔丁醇锂作用下与不饱和醇的酯化反应. 该反应可以作为现有的饱和醇酯化反应的补充, 并且温和的反应条件对于天然产物的合成和药物分子的后期修饰具有潜在的应用价值.

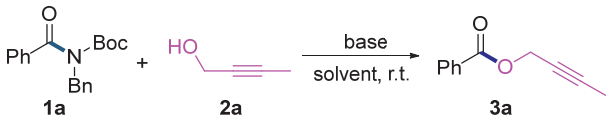
1 结果与讨论

1.1 反应条件优化

以 *N*-苄基-*N*-叔丁氧羰基苯甲酰胺(**1a**)与 2-丁炔-1-醇(**2a**)的反应作为模型反应, 以 *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂, 反应温度为室温. 基于我们课题组前期关于 Cs_2CO_3 催化 *N*-Boc 酰胺酯化的研究, 最初选择 Cs_2CO_3 作为催化剂探究其催化性能, 随后又对一系列无机碱及有机碱进行了初步的筛选(表 1). 实验结果表明, 以 0.2 equiv.的 Cs_2CO_3 作为反应催化剂, 反应产率高达 81%. 当相同催化量的 CsF、K_2CO_3 代替 Cs_2CO_3 时, 反应产率并没有明显的提高. 其中, 使用曾卓课题组发展的酰氟中间体策略仅得到 9%的 **3a**(表 1, Entry 2). 我们进行了一系列的筛选和优化, 当 *t*-BuOLi 作为反应催化剂, 反应的产率最优高达 94%(表 1, Entry 4); 换成 *t*-BuOK 作为反应催化剂, 反应结果并不理想. 因此, 推测离子半径较小的锂离子使得亲核试剂更有利于进攻酰胺键使其断裂, 最后实现目标分子的合成. 此外, 考察了反应溶剂对该反应的影响, 研究发现, 除 DMF 外, 其它极性非质子溶剂, 如 *N*,*N*-二甲基乙酰胺(DMA)、二甲基亚砜(DMSO)对于该反应体系同样适用. 在醚类溶剂, 如四氢呋喃和二氧六环中, **3a** 的产率分别降低为 53%和 36%. 当该反应在 CH_3CN、二氯甲烷(DCM)和 $CHCl_3$ 中反应时, **3a** 的产率分别为 59%、69%和 72%. 在其它常见的有机溶剂, 如 CH_3OH、乙酸乙酯(EA)和 1,2-二氯乙烷(DCE)中, 气相色谱分析只能检测到微弱产物的信号峰. 另外, 在不含碱的情况下, 该反应通过气相色谱检测没有跟踪到目标产物. 因此, 确定了该模型反应的最佳条件为: 以 0.2 equiv. *t*-BuOLi 为催化剂, 以 DMF 为溶剂, 在室温下反应 12 h.

表 1 优化反应条件 [a]

Table 1 Optimization of reaction condition



Entry	Base	Solvent	Yield[b]/%
1	Cs_2CO_3	DMF	81
2	CsF	DMF	9
3	K_2CO_3	DMF	45
4	*t*-BuOLi	DMF	94
5	t-BuOK	DMF	79
6	KF	DMF	0
7	*t*-BuOLi	DMSO	91
8	*t*-BuOLi	CH_3OH	Trace
9	*t*-BuOLi	THF	53
10	*t*-BuOLi	DCM	69

[a] Reaction conditions: **1a** (0.3 mmol, 1 equiv.), **2a** (0.45 mmol, 1.5 equiv.), base (0.06 mmol, 0.2 equiv.) in solvent (1.5 mL), r.t., for 12 h. [b] Calibrated GC yield.

1.2 反应底物拓展

在确定最优的反应条件后, 以 2-丁炔-1-醇(**2a**)为原料, 考察了 *N*-Boc 酰胺类底物的普适性(表 2). 实验结果表明, 电子效应对于芳基酰胺的反应活性没有显著影响, 无论是带有供电子基团(如 **1c**, **1d**, **1e**)还是吸电子基

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

团(如 **1f**, **1g**, **1h**, **1i**)的芳香酰胺, 均能发生酯化反应并以中等至较高的产率得到目标化合物. 例如, 对氰基取代的芳香酰胺参与反应, 最高可以 99%的产率得到产物 **3b**, 而间甲基取代的芳香酰胺 **1c** 在同样的条件下也能以 81%的产率得到目标化合物. 但是, 该酯化反应对于位阻效应比较敏感, 如间位、对位甲基取代的芳香酰胺 **1c**、**1d** 分别以 81%和 89%的产率得到目标化合物, 而邻位甲基取代的芳香酰胺 **1b** 仅能以 44%的产率得到目标化合物. 整体而言, 该反应条件的官能团普适性良好, 对酯基、氯、氰基和叔丁酯等官能团均具有较好的兼容性. 除苯环取代的酰胺外, 萘环及芳杂环类酰胺底物, 如 2-萘酰胺(**1j**)、呋喃酰胺(**1n**)、噻吩酰胺(**1o**)以及苯并噻吩酰胺(**1m**)参与反应时, 均能以优良的产率(80%～89%)得到目标产物. 在之前的研究工作中, 基于 sp^3 杂化的烷基酰胺底物活性较低, 反应过程中未能得到目标产物. 在本反应体系中, 烷基酰胺底物(**1p** 和 **1q**)与不饱和醇 **2a** 的反应时, 同样能够取得良好的产率.

完成了 *N*-苄基-*N*-叔丁氧羰基酰胺类底物的拓展后, 进一步研究了不饱和醇类底物的普适性(表 3). 选择 *N*-Boc 酰胺 **1a** 作为反应底物, 在最佳反应条件下与各种不饱和醇反应, 结果表明无论是碳链上的双键还是叁键都可以较好地兼容, 并且以中等至优良的产率得到目标化合物. 此外, 不饱和键在碳链上的位置对于不饱和醇的反应活性没有显著地影响, 不论是末端烯烃(**1r**)与炔烃(**1s**), 还是多取代烯烃(**1t**、**1u**、**1w**、**1x**)与炔烃(**1v**、**1y**), 都可以顺利地发生酯化反应. 同时, 位阻较大的环状取代基对于不饱和醇的活性基本没有影响(**3x**). 此外, 氯取代基炔丙醇参与酯化反应时也可以很好地兼容(**3y**). 除了不饱和的一级醇外, 该酯化反应可以进一步拓展到具有较大空间位阻的不饱和二级醇底物. 例如, 2-环己烯醇(**2z**)与酰胺 **1a** 反应可以 87%的产率得到 **3z**. 对于更大位阻的不饱和二级醇底物 **2aa**, 在相同的反应条件下以 83%的产率生成 **3aa**. 整体而言, 该反应对于一级、二级不饱和醇底物都展现出较好的底物普适性.

1.3 合成应用展示

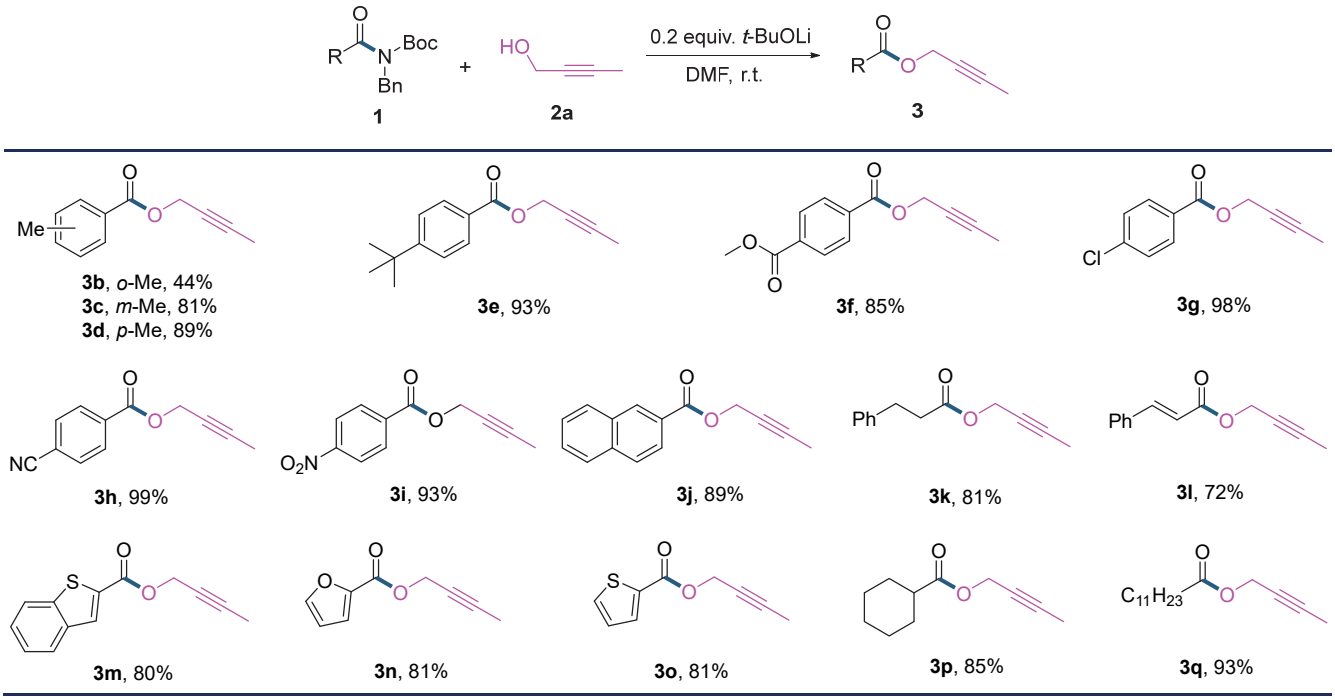
不饱和醇的结构广泛存在于天然产物与药物分子中, 为了展示该方法的应用前景, 以天然植物香油紫苏醇作为原料, 与酰胺 **1a** 反应对其进行结构修饰(Scheme 2). 在标准反应条件下, 即使底物放大至 10 mmol 时也能顺利地实现克量级规模产物的制备(**3ab**, 2.2 g, 81%). 胆固醇是哺乳动物体内含量最丰富的甾醇类分子, 利用本方法对其进行酯化反应, 通过优化反应条件, 在其他条件不变的情况下, 使用 2.0 equiv.的 *t*-BuOLi 可以顺利地发生反应, 并以 55%的产率得到产物 **3ac**. 此外, 运用此方法对药物分子芬布芬和苯扎贝特进行结构修饰, 均以良好产率得到衍生物 **3ad** 和 **3ae**.

1.4 机理推测

根据我们的实验结果并参考前人报道的文献[32-33], 提出了一种可能的机理(Scheme 3). 首先不饱和醇在催

表 2 酰胺类底物的拓展 [a]

Table 2 Substrate scope of amides

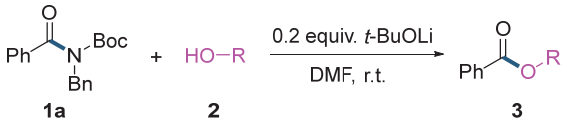


[a] Reaction conditions: **1** (0.3 mmol, 1 equiv.), **2a** (0.45 mmol, 1.5 equiv.), *t*-BuOLi (0.06 mmol, 0.2 equiv.) in DMF (1.5 mL), r.t. for 12 h; isolated yield.

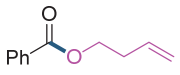
 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

表 3 不饱和醇底物的拓展 [a]

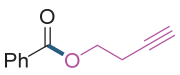
Table 3 Substrate scope of unsaturated alcohols



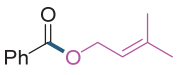
(1) Primary



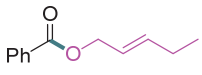
3r, 85%



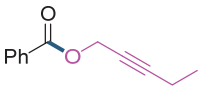
3s, 67%



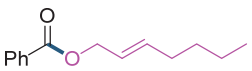
3t, 79%



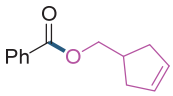
3u, 95%



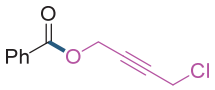
3v, 89%



3w, 99%

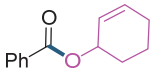


3x, 91%

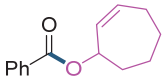


3y, 96%

(2) Second

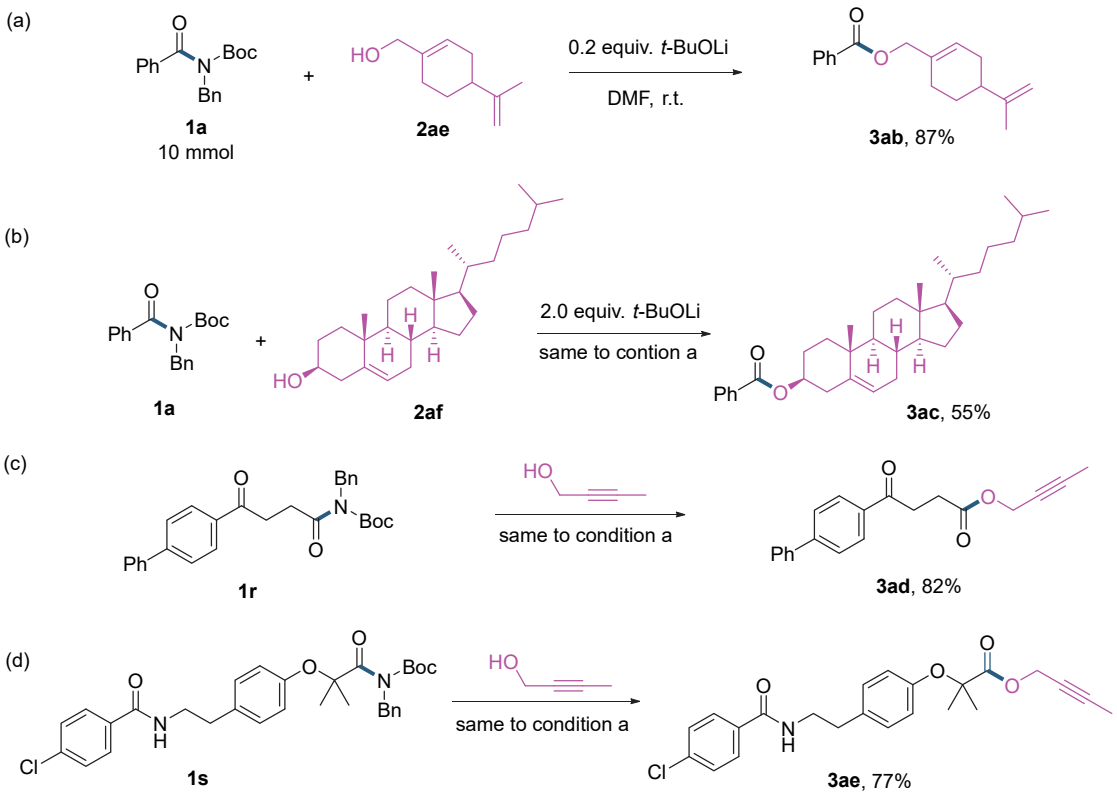


3z, 87%



3aa, 83%

[a] Reaction conditions: **1a** (0.3 mmol, 1 equiv.), **2** (0.45 mmol, 1.5 equiv.), *t*-BuOLi (0.06 mmol, 0.2 equiv.) in DMF (1.5 mL), r.t. for 12 h; isolated yield.



图式 2 天然产物与药物分子的修饰

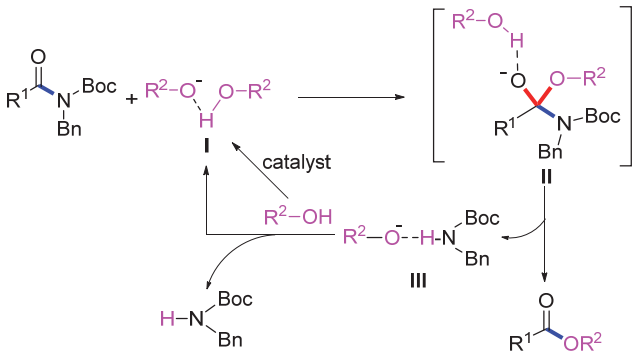
Scheme 2 Modification of natural products and drug molecules

化量 *t*-BuOLi 作用下被攫取质子, 生成负离子物种 **I**, 该负离子对 *N*-苄基-*N*-叔丁氧羰基酰胺进行亲核加成, 生成一个四面体物种 **II**, 接着该物种分解成酯和负离子物种 **III**. 物种 **III** 与不饱和醇反应生成物种 **I**, 使其进入下一个催化循环.

2 结论

本文报道了一种在 *t*-BuOLi 催化下 *N*-苄基-*N*-叔丁

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences



图式 3 *N*-苄基-*N*-叔丁氧羰基酰胺酯化反应可能的机理
Scheme 3 Probable mechanism for the esterification of *N*-benzyl-*N*-*t*-butoxycarbonyl-amides

氧羰基酰胺与不饱和醇的酯化反应. 该反应无需过渡金属催化, 并且具有反应条件温和、操作简单、对酰胺与不饱和醇类底物兼容性高等优点. 该反应在放大到 10 mmol 规模时, 依然可以高效得到目标产物. 此外, 一些具有酰胺和羟基结构的药物分子及天然产物在此条件下也能顺利地发生酯化反应, 因此, 本研究在药物分子或天然产物的后期改性与结构修饰等方面表现出一定的应用前景.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

高分辨质谱(HRMS): SalariX 70 FT-Ms; 气相色谱(GC): Shimadzu GC-2030; 气相质谱联用(GC-Ms): Shimadzu GC-MS 2020; 核磁共振(^{1}H NMR): JEOL 400 M 核磁共振仪. 实验试剂来源阿拉丁、伊诺凯和毕得等, 一般购买后直接使用无需再处理. 反应均在室温环境下进行, 选用的溶剂均采用常规的分析纯溶剂.

3.2 实验方法

在 10 mL Schlenk 反应瓶中加入酰胺底物(0.3 mmol)、不饱和醇(0.45 mmol), 然后加入 *t*-BuOLi (0.06 mmol), 注射器加入 1.5 mL DMF, 在室温下搅拌 12 h. 反应结束后[通过薄层色谱(TLC)检测], 加入 10 mL 饱和食盐水, 用 EtOAc (10 mL×3)萃取, 分液, 无水硫酸钠干燥后在硅胶柱分离得到目标产物 **3**.

苯甲酸-2-丁炔酯(**3a**): 无色液体, 47.5 mg, 产率 91%. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.10～8.05 (m, 2H), 7.61～7.53 (m, 1H), 7.45 (t, J=7.8 Hz, 2H), 4.89 (q, J=2.4 Hz, 2H), 1.88 (t, J=2.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 166.2, 133.3, 129.92, 129.89, 128.5, 83.4, 73.4, 53.4, 3.8; HRMS (ESI) calcd for $C_{11}H_{11}O_2$ $[M+H]^+$ 175.0754, found 175.0748.

邻甲基苯甲酸-2-丁炔酯(**3b**): 无色液体, 24.8 mg, 产率 44%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.96 (dd, J=8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.41 (td, J=7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.24 (dddt, J=7.2, 3.5, 1.4, 0.7 Hz, 2H), 4.87 (q, J=2.4 Hz, 2H), 2.61 (s, 3H), 1.88 (d, J=4.8 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 167.0, 140.7, 132.3, 131.8, 130.9, 129.2, 125.9, 83.2, 73.5, 53.1, 29.8, 21.9, 3.8; HRMS (ESI) calcd for $C_{12}H_{13}O_2$ $[M+H]^+$ 189.0910, found 189.0902.

间甲基苯甲酸-2-丁炔酯(**3c**): 无色液体, 45.7 mg, 产率 81%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.87 (dtd, J=9.2, 1.7, 0.8 Hz, 2H), 7.40～7.28 (m, 2H), 4.88 (q, J=2.4 Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 1.88 (t, J=2.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 166.3, 138.3, 134.1, 130.4, 129.8, 128.4, 127.1, 83.4, 73.4, 53.4, 21.4, 3.8; HRMS (ESI) calcd for $C_{12}H_{13}O_2$ $[M+H]^+$ 189.0910, found 189.0903.

对甲基苯甲酸-2-丁炔酯(**3d**): 无色液体, 50.2 mg, 产率 89%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.99～7.92 (m, 2H), 7.25～7.20 (m, 2H), 4.87 (q, J=2.4 Hz, 2H), 2.40 (s, 3H), 1.87 (t, J=2.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 166.2, 144.0, 129.9, 129.2, 127.1, 83.3, 73.5, 53.2, 21.8, 3.8; GC-MS *m/z*: 188.0.

对叔丁基苯甲酸-2-丁炔酯(**3e**): 无色液体, 64.2 mg, 产率 93%. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.03～7.97 (m, 2H), 7.49～7.42 (m, 2H), 4.88 (q, J=2.4 Hz, 2H), 1.87 (t, J=2.4 Hz, 3H), 1.34 (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 166.6, 157.0, 129.8, 127.1, 125.5, 88.6, 83.2, 53.2, 35.3, 31.3, 3.8; HRMS (ESI) calcd for $C_{15}H_{18}NaO_2$ $[M+Na]^+$ 253.1199, found 253.1174.

4-甲酸甲酯苯甲酸-2-丁炔酯(**3f**): 黄色液体, 59.2 mg, 产率 85%. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.16～8.08 (m, 4H), 4.91 (q, J=2.4 Hz, 2H), 3.95 (s, 3H), 1.89 (t, J=2.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 168.5, 165.8, 134.2, 134.0, 133.8, 133.6, 129.9, 129.7, 85.3, 73.6, 54.2, 52.2, 4.7; HRMS (ESI) calcd for $C_{13}H_{13}O_4$ $[M+H]^+$ 233.0808, found 233.0814.

对氯苯甲酸-2-丁炔酯(**3g**): 黄色液体, 61.1 mg, 产率 98%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.05～7.97 (m, 2H), 7.46～7.38 (m, 2H), 4.88 (q, J=2.4 Hz, 2H), 1.88 (t, J=2.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 165.3, 139.8, 131.3, 128.8, 128.3, 83.6, 73.1, 53.6, 3.8; HRMS (ESI) calcd for $C_{11}H_{10}ClO_2$ $[M+H]^+$ 209.0364, found 209.0356

对氰基苯甲酸-2-丁炔酯(**3h**): 无色液体, 59.1 mg, 产率 99%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.21～8.14 (m, 1H), 7.79～7.72 (m, 1H), 4.92 (q, J=2.4 Hz, 1H), 1.89 (t, J=2.3 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 164.5, 133.7, 132.4, 120.4, 118.1, 116.8, 83.1, 72.8, 54.2, 3.8;

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

HRMS (ESI) calcd for $C_{12}H_{10}NO_2$ $[M+H]^+$ 200.0706, found 200.0740.

对硝基苯甲酸-2-丁炔酯(**3i**): 无色液体, 61.1 mg, 产率 93%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.36～8.21 (m, 4H), 4.94 (q, J=2.4 Hz, 2H), 1.89 (t, J=2.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 164.3, 150.8, 135.3, 131.1, 123.7, 84.3, 72.7, 54.3, 3.8; HRMS (ESI) calcd for $C_{11}H_{10}NO_4$ $[M+H]^+$ 220.0604, found 220.0610.

萘甲酸-2-丁炔酯(**3j**): 无色液体, 59.8 mg, 产率 89%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.65 (dd, J=1.5, 0.8 Hz, 1H), 8.09 (dd, J=8.6, 1.7 Hz, 1H), 7.97 (ddd, J=8.5, 1.4, 0.7 Hz, 1H), 7.92～7.85 (m, 2H), 7.57 (dddd, J=20.8, 8.1, 6.8, 1.4 Hz, 2H), 4.96 (q, J=2.4 Hz, 2H), 1.91 (t, J=2.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 166.3, 135.7, 132.6, 131.5, 129.5, 128.5, 128.3, 127.9, 127.0, 126.8, 125.4, 83.5, 73.4, 53.5, 3.8; HRMS (ESI) calcd for $C_{15}H_{13}O_2$ $[M+H]^+$ 225.0910, found 225.0963.

苯丙酸-2-丁炔酯(**3k**): 无色液体, 49.1 mg, 产率 81%. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.32～7.25 (m, 2H), 7.23～7.17 (m, 3H), 4.64 (q, J=2.4 Hz, 2H), 2.96 (t, J=7.9 Hz, 2H), 2.67 (dd, J=8.5, 7.2 Hz, 2H), 1.85 (d, J=4.9 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 172.3, 140.4, 128.5, 128.3, 126.3, 83.2, 73.2, 52.9, 35.7, 30.8, 3.7; HRMS (ESI) calcd for $C_{13}H_{15}O_2$ $[M+H]^+$ 203.1067, found 203.1071.

肉桂酸-2-丁炔酯(**3l**): 无色液体, 43.2 mg, 产率 72%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.73 (d, J=16.0 Hz, 1H), 7.57～7.48 (m, 2H), 7.45～7.34 (m, 3H), 6.47 (d, J=16.0 Hz, 1H), 4.79 (q, J=2.4 Hz, 2H), 1.88 (t, J=2.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 166.4, 145.7, 134.4, 130.6, 129.1, 128.3, 117.5, 83.4, 73.4, 53.0, 3.8; HRMS (ESI) calcd for $C_{13}H_{13}O_2$ $[M+H]^+$ 201.0910, found 201.0905.

苯并噻吩-2-羧酸-2-丁炔酯(**3m**): 无色液体, 55.2 mg, 产率 80%. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.11 (s, 1H), 7.87 (ddd, J=7.7, 5.7, 1.2 Hz, 2H), 7.50～7.37 (m, 2H), 4.91 (q, J=2.4 Hz, 2H), 1.89 (t, J=2.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 162.4, 142.5, 138.8, 133.1, 131.2, 127.2, 125.7, 125.1, 122.9, 83.9, 73.0, 53.9, 3.9; HRMS (ESI) calcd for $C_{13}H_{10}NaO_2S$ $[M+Na]^+$ 253.0294, found 253.0215.

糠酸-2-丁炔酯(**3n**): 无色液体, 39.8 mg, 产率 81%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.60 (dd, J=1.7, 0.8 Hz, 1H), 7.24 (dd, J=3.5, 0.9 Hz, 1H), 6.52 (dd, J=3.5, 1.7 Hz, 1H), 4.87 (q, J=2.4 Hz, 2H), 1.87 (d, J=4.8 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 158.1, 146.7, 144.3, 118.7, 112.0, 83.9, 72.9, 53.3, 3.8; HRMS (ESI) calcd for $C_9H_9O_3$ $[M+H]^+$ 165.0546, found 165.0520.

2-噻吩甲酸-2-丁炔酯(**3o**): 黄色液体, 43.7 mg, 产率 81%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.84 (dd, J=3.8, 1.3 Hz, 1H), 7.58 (dd, J=5.0, 1.3 Hz, 1H), 7.11 (dd, J=5.0, 3.8 Hz, 1H), 4.86 (q, J=2.4 Hz, 2H), 1.88 (t, J=2.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 161.8, 134.0, 133.3, 132.9, 127.9, 83.6, 73.2, 53.5, 3.9; HRMS (ESI) calcd for $C_9H_9O_2S$ $[M+H]^+$ 181.0318, found 181.0366.

环己烷羧酸-2-丁炔酯(**3p**): 无色液体, 45.9 mg, 产率 85%. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 4.63 (q, J=2.4 Hz, 2H), 2.34 (tt, J=11.3, 3.6 Hz, 1H), 1.96～1.89 (m, 2H), 1.86 (t, J=2.4 Hz, 3H), 1.75 (dt, J=12.7, 3.6 Hz, 2H), 1.68～1.61 (m, 1H), 1.45 (ddd, J=24.5, 12.0, 3.3 Hz, 2H), 1.35～1.16 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 175.6, 83.1, 73.5, 52.7, 43.2, 29.0, 25.8, 25.5, 3.8; HRMS (ESI) calcd for $C_{11}H_{17}O_2$ $[M+H]^+$ 181.1223, found 181.1242.

月桂酸-2-丁炔酯(**3q**): 无色液体, 70.3 mg, 产率 93%. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 4.64 (q, J=2.4 Hz, 2H), 2.33 (t, J=7.6 Hz, 2H), 1.86 (t, J=2.4 Hz, 3H), 1.64 (q, J=7.4 Hz, 2H), 1.27 (d, J=14.4 Hz, 16H), 0.88 (t, J=6.9 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 173.4, 83.2, 73.4, 52.7, 34.2, 32.0, 29.7, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.2, 25.0, 22.8, 14.3, 3.8; HRMS (ESI) calcd for $C_{16}H_{28}NaO_2$ $[M+Na]^+$ 275.1982, found 275.1972.

苯甲酸-3-丁烯酯(**3r**): 无色液体, 44.8 mg, 产率 85%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.09～8.01 (m, 2H), 7.58～7.52 (m, 1H), 7.47～7.40 (m, 2H), 5.88 (ddt, J=17.0, 10.2, 6.7 Hz, 1H), 5.23～5.04 (m, 2H), 4.38 (t, J=6.7 Hz, 2H), 2.53 (qt, J=6.7, 1.4 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 166.7, 134.2, 133.0, 130.5, 129.7, 128.5, 117.5, 64.1, 33.3; HRMS (ESI) calcd for $C_{11}H_{13}O_2$ $[M+H]^+$ 177.0910, found 177.0915.

苯甲酸-3-丁炔酯(**3s**): 黄色液体, 34.9 mg, 产率 67%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.10～8.03 (m, 2H), 7.61～7.53 (m, 1H), 7.45 (dd, J=8.4, 7.1 Hz, 2H), 4.43 (t, J=6.8 Hz, 2H), 2.68 (td, J=6.8, 2.7 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 166.5, 133.2, 130.1, 129.8, 128.5, 80.2, 70.1, 62.7, 19.2; HRMS (ESI) calcd for $C_{11}H_{11}O_2$ $[M+H]^+$ 175.0754, found 175.0761.

苯甲酸异戊烯酯(**3t**): 无色液体, 45.0 mg, 产率 79%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.09～8.01 (m, 2H), 7.59～7.50 (m, 1H), 7.47～7.38 (m, 2H), 5.47 (ddp, J=

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

8.6, 5.7, 1.4 Hz, 1H), 4.82 (dt, *J*=7.3, 0.9 Hz, 2H), 1.79 (s, 3H), 1.78 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 166.8, 139.3, 132.9, 130.7, 129.7, 128.4, 118.8, 62.0, 25.9, 18.3; HRMS (ESI) calcd for $C_{12}H_{15}O_2$ $[M+H]^+$ 191.1067, found 191.1071.

苯甲酸反-2-戊烯酯(**3u**): 无色液体, 54.1 mg, 产率 95%. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 8.08～8.02 (m, 2H), 7.59～7.51 (m, 1H), 7.43 (t, *J*=7.8 Hz, 2H), 5.75～5.59 (m, 2H), 4.88 (dd, *J*=6.8, 1.1 Hz, 2H), 2.19 (pd, *J*=7.5, 1.2 Hz, 2H), 1.03 (t, *J*=7.5 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 166.7, 137.3, 133.0, 130.5, 129.7, 128.5, 122.9, 60.9, 21.1, 14.3; HRMS (ESI) calcd for $C_{12}H_{15}O_2$ $[M+H]^+$ 191.1067, found 191.1054.

苯甲酸-2-戊炔酯(**3v**): 无色液体, 50.2 mg, 产率 89%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 8.12～8.02 (m, 2H), 7.62～7.53 (m, 1H), 7.49～7.40 (m, 2H), 4.92 (t, *J*=2.2 Hz, 2H), 2.26 (qt, *J*=7.5, 2.2 Hz, 2H), 1.16 (t, *J*=7.5 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 166.2, 133.3, 129.9, 128.5, 89.2, 53.5, 30.3, 13.7, 12.6; HRMS (ESI) calcd for $C_{12}H_{13}O_2$ $[M+H]^+$ 189.0910, found 189.0973.

苯甲酸反-2-庚烯酯(**3w**): 无色液体, 64.7 mg, 产率 99%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 8.10～8.02 (m, 2H), 7.60～7.51 (m, 1H), 7.48～7.39 (m, 2H), 5.86 (dtt, *J*=15.6, 6.6, 1.2 Hz, 1H), 5.68 (dtt, *J*=15.5, 6.4, 1.4 Hz, 1H), 4.76 (dq, *J*=6.4, 1.0 Hz, 2H), 2.14～2.00 (m, 2H), 1.45～1.30 (m, 4H), 1.27 (d, *J*=12.0 Hz, 1H), 0.90 (t, *J*=7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 166.6, 136.8, 133.0, 130.6, 129.8, 128.5, 123.9, 65.9, 32.1, 31.2, 22.4, 14.1; HRMS (ESI) calcd for $C_{14}H_{19}O_2$ $[M+H]^+$ 219.1380, found 219.1357.

苯甲酸-(2-环戊烯基)-甲酯(**3x**): 无色液体, 55.1 mg, 产率 91%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 8.10～8.01 (m, 2H), 7.60～7.50 (m, 1H), 7.49～7.40 (m, 2H), 5.76～5.66 (m, 2H), 4.25 (d, *J*=7.2 Hz, 2H), 2.84～2.69 (m, 1H), 2.64～2.50 (m, 2H), 2.29～2.17 (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 166.9, 133.0, 130.6, 129.7, 129.6, 128.5, 68.8, 36.2, 36.0; HRMS (ESI) calcd for $C_{13}H_{15}O_2$ $[M+H]^+$ 203.1067, found 203.1061.

苯甲酸-4-氯-2-丁炔酯(**3y**): 黄色液体, 59.9 mg, 产率 96%. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 8.11～8.03 (m, 2H), 7.59 (tt, *J*=6.9, 1.3 Hz, 1H), 7.52～7.41 (m, 2H), 4.98 (t, *J*=2.0 Hz, 2H), 4.19 (t, *J*=2.0 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 165.9, 133.5, 130.0, 129.5, 128.6, 81.1 (d, *J*=96.4 Hz), 52.7, 30.2; HRMS (ESI) calcd for $C_{11}H_{10}ClO_2$ $[M+H]^+$ 209.0364, found 209.0359.

苯甲酸-2-环己烯酯(**3z**): 无色液体, 52.7 mg, 产率 87%. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 8.08～8.03 (m, 2H), 7.57～7.50 (m, 1H), 7.43 (td, *J*=7.7, 1.5 Hz, 2H), 6.04～5.98 (m, 1H), 5.87～5.81 (m, 1H), 5.51 (dtq, *J*=5.4, 3.7, 1.7 Hz, 1H), 2.14 (dddt, *J*=15.4, 5.8, 3.9, 1.8 Hz, 1H), 2.09～1.93 (m, 2H), 1.93～1.79 (m, 2H), 1.71 (dddd, *J*=11.1, 7.9, 5.6, 2.7 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 166.4, 133.0, 132.9, 131.0, 129.7, 128.4, 125.9, 68.7, 28.6, 25.1, 19.1; HRMS (ESI) calcd for $C_{13}H_{15}O_2$ $[M+H]^+$ 203.1067, found 203.1062.

苯甲酸-2-环庚烯酯(**3aa**): 黄色液体, 53.8 mg, 产率 83%. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 8.08～8.03 (m, 2H), 7.57～7.50 (m, 1H), 7.43 (td, *J*=7.7, 1.5 Hz, 2H), 6.04～5.98 (m, 1H), 5.87～5.81 (m, 1H), 5.51 (dtq, *J*=5.4, 3.7, 1.7 Hz, 1H), 2.14 (dddt, *J*=15.4, 5.8, 3.9, 1.8 Hz, 1H), 2.09～1.93 (m, 2H), 1.93～1.79 (m, 2H), 1.71 (dddd, *J*=11.1, 7.9, 5.6, 2.7 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 165.9, 133.5, 132.8, 132.0, 130.8, 129.6, 128.3, 74.7, 32.8, 28.6, 26.7, 26.6, 23.0; HRMS (ESI) calcd for $C_{14}H_{17}O_2$ $[M+H]^+$ 217.1223, found 217.1225.

紫苏醇苯甲酸酯(**3ab**): 无色液体, 66.8 mg, 产率 87%. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 8.09～8.03 (m, 2H), 7.59～7.52 (m, 1H), 7.45 (d, *J*=7.9 Hz, 2H), 4.76～4.67 (m, 4H), 2.24～2.15 (m, 4H), 2.06～1.95 (m, 1H), 1.88 (ddt, *J*=10.7, 4.1, 2.1 Hz, 1H), 1.75 (s, 3H), 1.53 (tdd, *J*=12.7, 10.3, 7.7 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 166.6, 149.7, 133.0, 132.8, 130.5, 129.8, 128.5, 125.8, 108.9, 69.0, 41.0, 30.6, 27.5, 26.6, 20.9; HRMS (ESI) calcd for $C_{17}H_{20}NaO_2$ $[M+Na]^+$ 279.1356, found 279.1370.

胆固醇苯甲酸酯(**3ac**): 无色液体, 80.8 mg, 产率 55%. ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 8.04 (d, *J*=7.1 Hz, 2H), 7.43 (t, *J*=7.8 Hz, 2H), 5.42 (d, *J*=3.8 Hz, 1H), 4.91～4.82 (m, 1H), 2.47 (d, *J*=7.7 Hz, 2H), 2.06～1.95 (m, 4H), 1.87～1.81 (m, 1H), 1.57 (s, 4H), 1.55～1.46 (m, 5H), 1.38～1.07 (m, 14H), 1.07 (s, 3H), 1.01 (tt, *J*=12.8, 6.7 Hz, 4H), 0.92 (d, *J*=6.5 Hz, 3H), 0.87 (dd, *J*=6.6, 2.7 Hz, 6H), 0.69 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 166.2, 139.8, 132.9, 131.0, 129.7, 128.4, 122.9, 74.7, 56.8, 56.3, 50.2, 42.5, 39.7, 36.8, 36.0, 32.1, 32.0, 28.4, 28.2, 28.0, 24.0, 23.0, 22.7, 19.5, 18.9, 12.0; HRMS (EI) calcd for $C_{34}H_{51}O_2$ $[M+H]^+$ 491.3884, found 491.3842.

芬布芬苯甲酸-2-丁炔酯(**3ad**): 黄色液体, 75.3 mg, 产率 82%. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) *δ*: 8.08～8.04 (m, 2H), 7.72～7.68 (m, 2H), 7.65～7.61 (m, 2H), 7.50～7.46

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

(m, 2H), 7.43～7.38 (m, 1H), 4.70 (q, J=2.4 Hz, 2H), 3.37 (t, J=6.7 Hz, 2H), 2.84 (t, J=6.7 Hz, 2H), 1.87 (t, J=2.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 197.6, 172.5, 146.1, 140.0, 135.4, 129.1, 128.8, 128.4, 127.4, 83.5, 73.2, 53.2, 33.5, 28.3, 3.8; HRMS (EI) calcd for $C_{20}H_{19}O_3$ [M+H]$^+$ 307.1329, found 307.1383.

苯扎贝特苯甲酸-2-丁炔酯(**3ae**): 黄色液体, 95.4 mg, 产率 77%. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.61 (d, J=8.2 Hz, 2H), 7.38 (d, J=8.2 Hz, 2H), 7.09 (d, J=8.2 Hz, 2H), 6.84 (d, J=8.2 Hz, 2H), 6.03 (s, 1H), 4.73 (q, J=2.5 Hz, 2H), 3.67 (q, J=6.5 Hz, 2H), 2.86 (t, J=6.8 Hz, 2H), 1.83 (d, J=2.5 Hz, 3H), 1.60 (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 173.7, 166.5, 154.1, 137.8, 133.1, 132.7, 129.6, 129.0, 128.4, 120.1, 83.7, 79.4, 72.8, 53.8, 41.3, 34.9, 25.4, 3.8; HRMS (EI) calcd for $C_{23}H_{25}ClNO_4$ [M+H]$^+$ 414.1467, found 414.1428.

辅助材料(Supporting Information) 化合物**3a**～**3ae**的具体制备方法, 产物的 ^{1}H NMR、^{13}C NMR 谱图等. 这些材料可以从本刊网站(http://sioc-journal.cn/)下载.

References

[1] Joksimović, N.; Janković, N.; Davidović, G.; Bugarčić, Z. *Bioorg. Chem.* **2020**, *105*, 104343.
[2] Hajinasiri, R. *Tetrahedron* **2022**, *126*, 133053.
[3] Prachi, R.; Gill, M. S. *Tetrahedron Lett.* **2023**, *125*, 154621.
[4] Li, G.; Szostak, M. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4165.
[5] Bolchi, C.; Bavo, F.; Regazzoni, L.; Pallavicini, M. *Amino Acids* **2018**, *50*, 1261.
[6] Yu, J.; Jia, J.; Wang, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2778 (in Chinese).
(余接强, 贾俊, 王兴旺, 有机化学, **2020**, *40*, 2778.)
[7] Zhang, J.-Q.; Li, N.-K.; Yin, S.-J.; Sun, B.-B.; Fan, W.-T.; Wang, X.-W. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1541.
[8] Luis, N. R.; Chung, K. K.; Hickey, M. R.; Lin, Z.; Beutner, G. L.; Vosburg, D. A. *Org. Lett.* **2024**, *26*, 2745.
[9] Villoria-del-Álamo, B.; Rojas-Buzo, S.; García-García, P.; Corma, A. *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 4588.
[10] Wang, X.; Yang, Y.; Zhao, Y.; Wang, S.; Hu, W.; Li, J.; Wang, Z.; Yang, F.; Zhao, J. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 6188.
[11] Lima, L. M.; Silva, B. N. M.; Barbosa, G.; Barreiro, E. J. *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, *208*, 112829.
[12] Wang, G.; Guo, Y.; Wan, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 645 (in Chinese).
(王国栋, 郭艳辉, 万结平, 有机化学, **2020**, *40*, 645.)
[13] Kumar, V.; Dhawan, S.; Bala, R.; Mohite, S. B.; Singh, P.; Karpoormath, R. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 6931.
[14] Li, X.; Cheng, Z.; Liu, J.; Zhang, Z.; Song, S.; Jiao, N. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9056.
[15] Zhang, B.; Yan, J.; Shang, Y.; Wang, Z. *Macromolecules* **2018**, *51*, 1769.
[16] Shi, S.; Lalancette, R.; Szostak, R.; Szostak, M. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1253.
[17] Hie, L.; Fine Nathel, N. F.; Shah, T. K.; Baker, E. L.; Hong, X.; Yang, Y.-F.; Liu, P.; Houk, K. N.; Garg, N. K. *Nature* **2015**, *524*, 79.
[18] Gao, P.; Rahman, M. M.; Zamalloa, A.; Feliciano, J.; Szostak, M. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 13371.
[19] Meng, G.; Shi, S.; Lalancette, R.; Szostak, R.; Szostak, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 727.
[20] Li, G.; Ji, C.-L.; Hong, X.; Szostak, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11161.
[21] Li, G.; Lei, P.; Szostak, M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5622.
[22] Wu, H.; Guo, W.; Daniel, S.; Li, Y.; Liu, C.; Zeng, Z. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 3444.
[23] Ye, D.; Liu, Z.; Chen, H.; Sessler, J. L.; Lei, C. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6888.
[24] Ye, D.; Chen, H.; Liu, Z.; Lei, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 1658 (in Chinese).
(叶丹锋, 陈浩, 刘志园, 雷川虎, 有机化学, **2021**, *41*, 1658.)
[25] Buchspies, J.; Rahman, M. M.; Szostak, R.; Szostak, M. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 4703.
[26] Szostak, R.; Meng, G.; Szostak, M. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 6373.
[27] Osumi, Y.; Liu, C.; Szostak, M. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 8867.
[28] Rahman, M. M.; Szostak, M. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4818.
[29] Dunetz, J. R.; Magano, J.; Weisenburger, G. A. *Org. Proc. Res. Dev.* **2016**, *20*, 140.
[30] Sayes, M.; Charette, A. B. *Green Chem.* **2017**, *19*, 5060.
[31] Li, Q.; Dai, P.; Tang, H.; Zhang, M.; Wu, J. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9361.
[32] Shi, Y.; Sun, X.; Cao, H.; Bie, F.; Ma, J.; Liu, Z.; Cong, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, *1658* (in Chinese).
(石义军, 孙馨悦, 曹晗, 别福升, 马杰, 刘哲, 丛兴顺, 有机化学, **2023**, *43*, 2499.)
[33] Huang, C.; Li, J.; Wang, J.; Zheng, Q.; Li, Z.; Tu, T. *Sci. China: Chem.* **2021**, *64*, 66.

(Cheng, F.)

 © 2024 Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences