

附-8
附件 6



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文评阅书

论文题目 铜催化烯烃的官能团化反应研究

作者姓名 _____ 申兵学 _____

学位类别 _____ 理学博士 _____

学科（专业） _____ 有机化学 _____

研究所（院系） 大连化学物理研究所 _____

中国科学院大学制

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	90
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	90
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	88
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	86
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	86
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	88
总体评价			总分	88

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目： 铜催化烯烃的官能团化反应研究

作者姓名： 申兵学

论文选题具有较重要的科学意义和潜在的应用前景。发展了一种铜催化烯烃的硼化-酯基化反应，反应具有专一立体选择性，可用于合成取代烯烃。论文还发展了一种CuH催化，以胺类内酯为胺化试剂的苯乙烯及其衍生物的不对称氢胺化反应，可合成高对映选择性的手性芳基仲胺化合物。此外，论文还研究了一种CpRh(III)催化的不对称C-H键活化反应，即酮亚胺与重氮化合物[4+2]环化偶联反应，得到手性N,S-杂环化合物。研究工作具有创新性。

论文撰写规范，层次清晰，数据翔实，讨论合理，结论可信，表明作者具有较扎实的专基理论基础和独立进行科学研究工作的能力。论文已达到博士学位论文要求，建议小修后答辩。（问题与建议见附页）

是否同意组织学位论文答辩

（请在相应栏内划“√”）

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

附页：问题与建议：

- (1) 摘要：“该结构产物通过……”。建议改为：“从该产物出发，通过 Suzuki-Miyaura 偶联反应能够合成构型保持的四取代烯烃”。
- (2) 表 2.1 中，加 NaOBu 效果比加 NaOEt 好，但加 KOBu 的效果不如加 KOEt 好。为何没有考察加 LiOEt 的效果？加 LiOEt 的效果与加 LiOBu 的效果相比较如何？
- (3) 39 页：是否能解释一下为何芳基砷氯上带 NO_2 , CF_3 吸电子基团时反应不能发生。
- (4) 严格意义上说羧基化反应是在底物中插入一个“C=O”基团，而第 2 章中的反应为“RC⁺”基团加到双键碳上。建议第 2 章中“硼化羧基化反应”的提法全部改为“硼化砷基化反应”。
- (4) 论文第 2、3、4 章中许多二级标题都是相同的，如：“条件优化”、“底物拓展”和“底物范围考察”，“反应机理”，“克收制备……”，论文的二级标题应具体化，具有专属性，不能是一种通用的标题。
- (5) 与第 4 点建议相同，论文中一些图 (Scheme) 的说明也太简化，如“催化循环”、“衍生化转化”、“机理探索实验”，图的说明必须具体化，具有专属性。
- (6) 65 页：“反应收率极好并得到最佳的 er 值”，科技论文中尽量少用、不用“极好的”、“最佳的”这样的带极端的形容词，而要表明客观事实，给出实验数据。此处给出反应收率和 er 值即可。论文中其它地方也用了很多“极好的”词语，建议去掉。
- (7) 图 4.3 和 4.4 中上部分的反应式右端，两个产物中间不要用“+”，容易产生误解，建议改为“or”。
- (8) 论文中有许多处语句不通顺和打印错误，如：“令人惊讶的时” (38 页)；“ π - π 共轭的结构分子” (38 页)，改为“ π - π 共轭结构的分子”；47 页：“先前，我们、王伯全、焦宇等课题组”，太口语化，改为“近年来，王伯全、焦宇和我们课题组”；71 页：“邻位的取代率也 < 5%”，改为“……邻位的取代率 < 5%”，等₂，在此不一列举，作者应再认真修改论文。
- (9) 已发表学术论文：3. “Org. Biomol. Chem. Under preparation”，表示什么意思？如果论文已被该期刊接受，正在排印中，则应将“under preparation”改为“in press”，如果论文正在准备中，尚未投稿，如何知道稿子一定会被该期刊接受发表？

学术道德评价

（一票否决）

评价要素	评价意见（请在相应栏内划“√”）
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是（具体说明存在的问题）
	√ 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	90
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	90
3	创新成果	论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	95
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性	10%	90
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	90
6	论文写作	论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性	10%	90
总体评价			总分	92

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为100分。评分分为四档：大于等于90分为优秀；大于等于75分小于90分为良好；大于等于60分小于75分为中；小于60分为差。

对学位论文的学术评语:

烯烃的选择性官能团化反应是现代有机合成化学的研究热点。作者选择廉价的铜催化烯烃的硼化羰基化反应和氢胺化反应作为研究方向。选题具有重要的理论意义和潜在的应用背景。

论文采用铜/卡宾催化体系,实现了取代联烯与联硼酸酯和酰氯的硼化羰基化反应,高产率、高化学选择性合成一系列四取代乙烯基硼酸酯类化合物。该方法学为发展联烯转化化学提供了新思路。实现了 CuH 催化烯烃与胺内酐的对映选择性氢胺化反应,对映选择性最高可到 99%。实验发现两当量叔丁醇的加入可以提高反应的活性并且不影响其对映选择性。实现了铑催化二芳基砷亚胺与重氮化合物的去对称化环化反应,合成手性环状砷亚胺衍生物。实验发现,通过调节非手性羧酸添加剂的体积,能够实现反应对映选择性的翻转。

上述研究结果具有强的创新性。丰富了烯烃的官能团化反应的化学。论文写作流畅,结论合理,已经发表多篇论文,达到理学博士学位论文的要求。

1. 当一个英文单词较长,上一行空间不够用,这个单词自动到下一行后,上一行单词之间的空格很大,显得比较难看,这时作者应该在这个单词的合适位置加一个“-”,使单词的一部分到上一行。
2. 目录部分,(R)-3ea 和(S)-5lb 应该是(R)-3ea 和(S)-5lb。
3. 正文部分,膦配体简写中,单词 phos 中的 p 需要大写,如 SegPhos。
4. 正文中的图表部分,部分细节需要修改,如:图 1.15。
5. 化合物简写中的脚标请保持一致,如:NaO^tBu。
6. 在你开展的选择性硼化羰基化反应中,氮杂卡宾配体给出好的结果,你能给出一个合理的解释吗?另外,如果底物为 1,1-二取代联烯,反应的结果如何?
7. 在你开展的烯烃的氢胺化反应中,如果用烷基取代烯烃代替芳基取代烯烃,反应的结果如何?

<p>是否同意组织学位论文答辩</p> <p>(请在相应栏内划“√”)</p>	<p>√ 同意答辩</p> <p><input type="checkbox"/> 修改后答辩(论文需通过小的修改后答辩)</p> <p><input type="checkbox"/> 修改后评阅(论文需通过大的修改后再评阅)</p> <p><input type="checkbox"/> 不同意答辩</p>
-----------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	90
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	90
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	90
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	90
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	90
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	90
总体评价			总分	90

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目： 铜催化烯烃的官能团化反应研究

作者姓名： 申兵学

鉴于烯烃来源的便利性及广泛合成用途，铜催化烯烃的官能团化代表着烯烃反应化学领域的一个重要研究课题。契合这一背景，该博士论文主要开展了铜催化的烯烃硼酰基化及不对称氢胺化反应研究，论文选题新颖，科学意义明确，创新性突出。

论文首先对铜氢物种催化的烯烃官能团化及铜催化烯烃的硼化反应进行了系统的梳理与总结，表明作者很好地掌握了该课题领域的发展现状，明确局限性及瓶颈问题。在此基础上，该论文完成了以下两方面的研究工作：1）开展了铜催化联烯的硼化酰基化反应，实现了四取代乙烯基硼酸酯的有效合成；2）以苯并异噻唑氨茴内酐为氮源，借助铜氢催化，实现了烯烃的不对称氢胺化反应。另外，作为另外一个亮点，该论文发展了铈催化砷亚胺与重氮化合物的立体发散去对称化反应。上述研究工作一方面丰富了铜催化烯烃转化的内涵，另外拓展了砷亚胺化合物的合成用途，并构建了一系列具有潜在价值的烯基硼酸酯、手性胺及手性环状砷亚胺结构。

该论文工作量饱满，研究内容全面，数据翔实，结论可信。论文结构规范，逻辑研究，书写流畅。综合而言，这是一本优秀的博士论文。

修改建议：“胺茴内苷”改为“氨茴内酐”。

是否同意组织学位论文答辩
(请在相应栏内划“√”)

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	9
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	14
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	35
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	9
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	14
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	9
总体评价			总分	90

注: “分数” 栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目： 铜催化烯烃的官能团化反应研究

作者姓名： 申兵学

申兵学同学进行了两部分的研究工作。① Cu-H 参与的硼酸酯化反应和不对称胺化反应。② 铜催化的不对称胺化反应。虽然在工作的系统性方面有所缺陷，但考虑到学生导师的情况，可以理解。研究工作的创新性较大，特别是发现了铜催化的不对称胺化反应中的添加剂效应，对理解这一不对称胺化反应有重大的意义。论文格式写作规范；实验结果和结论之间的逻辑性强。论文存在一些可以改进之处。① Cu-H 催化的胺化反应，产物中的胺的保留基能否脱除？② 第三部分工作中的机理研究太浅，可以考虑加入理论计算的工作加深对添加剂效应的理解。

是否同意组织学位论文答辩
(请在相应栏内划“√”)

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	9
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	13
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	37
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	9
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	9
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	8
总体评价			总分	90

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目： 铜催化烯烃的官能团化反应研究

作者姓名： 申兵学

过渡金属催化烯烃官能化是构建功能分子或复杂结构化合物的重要手段，是目前有机合成化学领域的研究热点之一。论文研究基于铜催化烯烃硼化与胺化的有机合成方法学，选题合理、具有重要的理论研究意义。

论文研究了铜催化联烯与芳基酰氯和联硼酸片呐醇酯的三组分反应，合成了具有专一(*E*)-构型的四取代乙烯基硼酸酯，通过 Suzuki 偶联可以高效转化为构型保持的具有潜在生物活性的四取代烯烃。利用原位形成的[CuH]催化烯烃与胺茴内昔的氢胺化反应构建了具有苄醇结构的手性芳基仲胺化合物，实现了胺化试剂 100%原子经济性，产物具有多重反应性。论文同时研究了铈催化的砷亚胺的收敛性去对称化 C-H 键活化/卡宾环化反应，实现了羧酸促进的反应对映选择性翻转。上述结果具有好的创新性。

论文研究工作量较大、课题研究较深入，研究成果对相关课题的后续研究具有一定的指导和借鉴作用。论文已达到博士学位论文要求的水平，同意进行毕业论文答辩。

修改建议：

论文写作欠规范，格式与布局问题以及错误较多。

1. 标题中一般不用化合物标号数字，Cu 催化宜改为“铜催化”。
2. 中文摘要：“1,”“2,”“3,”序号不妥；“高效四取代烯烃”不通顺；“卞”应为“苄”。
3. “动力同位素实验”应为“动力学同位素实验”。
4. 单晶数据部分：键角表示应为“ α 、 β 、 γ ”，非“a、b、g”。
5. 致谢内容单一行置于一页中，布局不妥。

是否同意组织学位论文答辩

（请在相应栏内划“√”）

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩