



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 钯或镍催化的氢烯丙基化反应研究

作者姓名 季定纬

学位类别 理学博士

学科（专业） 有机化学

研究所（院系） 中国科学院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%	95
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%	95
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%	95
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	95
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%	95
总体评价			总分	95

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：** 钪或镍催化的氢烯丙基化反应研究

**作者姓名：** 季定纬

过渡金属催化的非活化炔烃和共轭二烯的官能团化是有机合成化学领域一个具有挑战性的课题。该博士论文聚焦这两类底物并结合非共轭二烯结构的合成价值和局限性，系统开展了非活化炔烃和共轭二烯的氢烯丙基化反应方法学的开发研究，论文选题新颖，科学意义突出，创新性显著。

论文首先对过渡金属催化的炔烃和共轭烯烃氢烯丙基化反应的研究现状进行了系统的总结与梳理，分析了该课题领域在底物范围及反应选择性调控等方面存在的难点与不足，在此基础上集中开展了基于金属氢化物催化体系的烯丙基硼酸酯对非活化炔烃和共轭烯烃的氢烯丙基化反应研究，发展了一系列非共轭烯烃合成新方法。论文的创新性研究结果包括：1) 发展了钪氢物种催化的烯丙基硼酸酯对炔烃的氢烯丙基化反应，实现了 1,5-二烯的高效制备；2) 通过铜催化剂的引入，调变了上述反应的选择性，实现了 1,4-二烯的高效合成；3) 利用镍氢催化体系，发展了 1,3-二烯与烯丙基硼酸酯的氢烯丙基化偶联，建立了支链 1,5-二烯的有效合成方法。

上述研究工作一方面丰富了非活化炔烃和共轭二烯的反应方法学，同时为非共轭二烯的合成提供了有效的新方法。

该论文工作量饱满，成果突出，创新性显著。论文结构完整，条理清晰，逻辑严谨，撰写规范。综合而言，这是一本优秀的博士论文。

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%	95
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%	100
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%	98
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	95
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%	98
总体评价			总分	96.33

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： 钯或镍催化的氢烯丙基化反应研究

作者姓名： 季定纬

<p>是否同意组织学位论文答辩 (请在相应栏内划“√”)</p>	<p><input checked="" type="checkbox"/> 同意答辩</p>	<p><input type="checkbox"/> 修改后答辩</p>	<p><input type="checkbox"/> 不同意答辩</p>
--------------------------------------	---	---------------------------------------	---------------------------------------

季定纬博士论文评议:

本论文中,作者围绕炔烃和烯烃的选择性氢烯丙基化反应展开,利用金属催化体系通过调控配体,添加酸或过渡金属共催化剂,高效、高选择性地实现了底物的区域烯丙基化。该论文主要取得以下成果:(1)在钨/酸催化体系中,使用羧酸和富电子单膦配体来促进炔烃向联烯中间体的转化从而实现 1,5-二烯的选择性合成;(2)在工作(1)的催化体系基础上,改变配体,加入铜共催化剂实现 1,4-二烯的合成;(3)用廉价金属镍催化剂实现了 1,3-二烯的烯丙基化,底物适用范围广。

作者对该课题背景掌握充分,对过渡金属催化炔烃和共轭烯烃的氢烯丙基化反应进展等进行了详细的文献综述,对该课题方向掌握得比较好。工作量大,研究充分,结论合理,论文写作规范,满足博士论文答辩要求,建议组织答辩。

论文中存在的问题及建议:

- (1) 论文 24 页, 2.2.2 节正文中对 1-金刚烷结果的描述与表中 entry 不对应;
- (2) 表 2.5 中,为什么生成 3p 和 3q 的反应完全不能发生? 请给出简要解释;
- (3) 在第 2 章工作对烯丙基硼酯的底物扩展中,加入醋酸铜促进转金属化过程从而提高了 1,5-二烯产物 3x 和 3y 的收率,但是在第 3 章工作中同样加入醋酸铜,高选择性地得到 1,4-二烯产物,为什么两个反应的区域选择性不同?
- (4) 第 2 章工作的反应机理中,烯丙基钨中间体 C 与烯丙基硼发生转金属化生成的双烯丙基钨中间体 D 是离域的结构,是什么原因决定了烯丙基最终加成到  $\gamma$  位而不是  $\alpha$  位?

## 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%	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%	95
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%	95
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:

非共轭烯烃的高效构建是现代有机合成化学的研究前沿和热点。论文选择过渡金属催化炔烃和烯烃的氢烯丙基化构建非共轭烯烃作为研究方向,选题具有重要的理论意义和潜在的应用前景。

论文以烯丙基硼酸酯作为烯丙基化试剂,发展了钪/布朗斯特酸催化炔烃的氢烯丙基化反应,高效制备一系列1,5-二烯化合物。机理研究表明炔烃在钪-氢催化下发生异构化生成联烯中间体,随后该中间体与烯丙基硼酸酯发生烯丙基-烯丙基偶联反应。在钪/铜共催化下,炔烃与烯丙基硼酸酯发生直接氢烯丙基化反应,高效构建一系列1,4-二烯。区域选择性比例最高大于20:1,收率最高达93%。该反应的关键是双齿膦配体和醋酸铜共催化剂的使用。采用廉价金属镍催化剂,1,3-二烯和烯丙基硼酸酯在乙醇溶剂中可以发生选择性烯丙基-烯丙基偶联反应,合成1,5-二烯化合物。大位阻的烯丙基硼酸酯也适用于该反应,成功构建支链的1,5-二烯化合物。

上述结果具有创新性。论文写作规范,逻辑性强,数据可信,结论合理。在有机合成化学领域的专业杂志上发表论文多篇,申请专利5件,达到理学博士学位的要求。

1、在论文中,“我们”这个词出现的频率比较高,如果可能,请把一些有“我们”这个词的句子改为被动语态。

2、在论文中,请注意区别“质子源”和“氢源”的概念。如:第14页,多聚硅烷应该为氢源,而不是质子源。

3、口语化的词应该校正,如:第5页,“烯基铜中间体被甲醇质子解下来”应该校正为“烯基铜中间体在甲醇作用下发生质子解”;第26页,“当反应以甲醇或乙醇为质子源时,均能得到和正丁醇收率相当的3a产物”应该校正为“当反应以甲醇或乙醇为质子源时,均能以较好的收率得到3a产物”。

4、论文30页,机理实验验证联烯可能是反应的中间体,如果不加入烯丙基硼酸2a,1-苯基丙炔1a在标准条件下反应,能否检测到联烯中间体?

5、镍催化1,3-二烯的氢烯丙基化反应部分,如果用手性镍催化剂,是否能实现不对称反应?

<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%	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%	38
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	93

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：钨或镍催化的氢烯丙基化反应研究

作者姓名：季定纬

二烯烃化合物是重要的结构单元，存在于许多天然产物、药物分子以及高分子聚合反应单元中。作者采用金属氢化试剂实现了活性较低的炔烃和共轭二烯衍生物与烯丙基硼试剂之间的偶联反应。选题具有重要的实际意义和应用价值。首先，分别采用钨、钼和镍的氢化试剂二种不同策略来调控反应的选择性，从简单的炔烃出发分别实现了与烯丙基硼偶联得到1,5和1,4-二烯烃。另外，还发展了镍氢催化的共轭二烯与烯丙基硼之间的偶联反应，条件温和，收率和选择性较好，具备一定应用价值。论文上述结果具有较好的创新性。论文结构清晰，分析合理，达到理学博士学位论文的要求。

问题①疏浚不需保留小数点后两位②反应机理研究需更深入

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%	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%	85
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%	95
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：** 钯或镍催化的氢烯丙基化反应研究

**作者姓名：** 季定伟

非共轭二烯的高效合成是有机合成方法学研究的重要课题之一，对天然产物的合成及药物的开发等都具有积极的科学意义。论文针对 1,5-二烯和 1,4-二烯选择性合成中存在的问题开展研究，发展了一系列高效的选择性合成方法，取得了以下一些创新性研究结果：1) 以 Pd/富电子单齿膦配体/布朗斯特酸为催化剂体系，实现了炔烃与烯丙基硼酸酯的氢烯丙基化反应，合成了一系列 1,5-二烯化合物；2) 以 Pd/双齿膦配体/Cu 为催化剂体系，实现了炔烃与烯丙基硼酸酯的直接氢烯丙基化反应，合成了一系列 1,4-二烯化合物；3) 以 Ni(COD)<sub>2</sub>/<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>P 为催化剂体系，实现了共轭二烯与烯丙基硼酸酯的氢烯丙基化反应，合成了一系列含支链的 1,5-二烯化合物。这些研究工作的开展，丰富和发展了非共轭二烯的合成方法学，为相关天然产物和药物的高效构建提供了新途径。

论文研究目标明确、思路清晰，实验数据翔实，研究结果讨论充分、结论可信，论文写作规范、文笔流畅、逻辑性强，表明作者具有扎实的基础理论和专业知识，具备独立从事科学研究工作的能力，达到了博士学位论文的要求，同意进行博士学位论文答辩。

论文不足：

1. 论文对所发展合成方法的实际应用涉及不多。
2. 化合物表征数据中反应产物应包括获得的重量，而不仅仅是收率。

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