

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 催化环合反应构建四元或五元氮杂并环的研究

作者姓名 钱磊磊

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%	8
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%	89
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	13
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： 催化环合反应构建四元或五元氮杂并环的研究

作者姓名： 钱磊磊

氮杂并环结构常见于天然产物和药物分子中，其合成一般较为复杂，是合成化学中具有挑战性的课题。该论文发展了多个从简单底物出发一步构建复杂含氮并环的方法，选题切中领域中难点和热点，具有重要研究价值。首先，作者成功发展了钌催化高烯丙基磺脒与炔烃的环合反应，一步合成了双环内磺酰脒衍生物，反应具有专一立体选择性。另外，作者还发展了手性不对称催化的多组分环合反应。由简单的芳醛、芳胺和叠氮杂环丁酮出发，一步合成了具有三个手性中心的四氢喹啉并氮杂丁烷结构。该反应具有高对映选择性和反应收率。论文结构清晰，论述合理，达到理学博士学位论文的要求。

问题：① Ru催化的环合反应中加入 Cu 作氧化剂，文中并未有研究和讨论氧化剂这一因素对反应的影响

② P63 小结中“协同催化”的概念使用不当。

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： 催化环合反应构建四元或五元氮杂并环的研究

作者姓名： 钱磊磊

含氮并杂环结构广泛存在于天然产物和药物结构中，因此其高效合成是有机合成化学研究的长期重要课题之一。论文针对四元和五元氮杂环并环结构合成中存在的问题，通过发展新的环合过程，在含氮并杂环结构的构建上取得了以下一些创新性研究结果：1）发展了钌催化烯基磺酰胺和炔烃分子间的环化反应，高非对映选择性合成了一系列[3.3.0]和[4.3.0]氮杂并环内磺酰胺化合物，并提出了合理的反应机理和立体化学机制；2）发展了手性磷酸催化的苯胺、苯甲醛及氮杂环丁酮间的多组分环化反应，高立体选择性地构建了一系列四氢喹啉并氮杂环丁烷化合物。

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、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。

论文中存在问题：

手性柱型号应该是 Chiralpak AD-H，不是 Chiralcel AD-H

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%	8
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%	28
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	91

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： 催化环合反应构建四元或五元氮杂并环的研究

作者姓名： 钱磊磊

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

#### 论文评议:

氮并杂环化合物具有高效的生物活性,其合成方法的发展具有重要的意义。本论文主要围绕构建四元和五元氮杂并环的一步催化环合反应进行研究,取得了如下的成果:(1)利用Ru催化分子间烯基磺酰胺和炔烃的偶联环化合成双环内磺酰胺,该体系对于[3.3.0]和[4.3.0]双环内磺酰胺具有高非对映选择性。通过开环反应可获得多取代的环戊烯或者环戊烯酮结构。(2)引入手性磷酸作为催化剂,利用廉价易得的苯胺、苯甲醛和氮杂环丁酮一步合成手性四氢喹啉并氮杂环丁烷。反应具有高区域选择性、对映选择性和非对应选择性。原位产生的芳基亚胺和氮杂环丁烯胺中间体与手性磷酸系统催化不对称[4+2]环加成实现该过程。

该论文文献调研充分,研究深入,结合合理,具有一定的创新性,论文写作规范,逻辑合理,满足博士学位论文答辩要求,建议组织答辩。

#### 论文的不足与问题:

- (1) 论文中对于国内一些课题组的引用,有的使用中文名,有的使用拼音,建议全文统一;
- (2) 在引言部分,一些金属催化例子归类与非金属催化中(图 1.41,图 1.61 与图 1.62),应重新核对清楚;
- (3) 第二章中图 2.8 解释机理部分,1a 与 2a 的顺序不对;
- (4) 第二章中图 2.3,苯基上不同的氟原子取代的位置不一样(3ca, 3ka, 3na)造成的活性影响是很大(从 81%依次递减到 48%和 20%),在图 2.4 中这种不同氟原子的取代的影响却不明显,用位阻效应解释似乎很勉强,应该有更深层次的理解和解释;
- (5) 论文中一些表述需要进行重新整理,注意语句的完整性。



## 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%	80
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%	80
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%	80
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%	80
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%	85
总体评价			总分	81

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:

氮杂并环是一类非常重要的结构单元,广泛地存在于许多药物分子和天然产物中。论文选择催化环化反应构建氮杂并环作为研究方向,选题具有重要的理论意义和潜在的应用前景。

论文以磺酰胺和炔烃为底物,经钌催化烯丙位的C-H活化、烯丙基与炔烃的[3+2]环化以及磺酰胺对烯基的脱氢胺化反应来构建五并五的双环内酰胺化合物。产物还通过C-N或C-S键的断裂进行衍生化,来合成多取代的环戊烯或环戊烯酮化合物。同时通过对反应中间体的捕获,佐证了反应的可能机理。以简单易得的苯胺、苯甲醛和氮杂环丁酮为原料,通过手性磷酸催化两个原位生成的烯胺和亚胺中间体的环化反应,一步构建含三个手性中心的四氢喹啉并氮杂环丁烷产物,反应收率最高达99%,对映体过量最高达98%,非对映体比例最高大于20:1。此外,还完成了铈催化3-重氮吲哚酮与烯基叠氮的烯化/化环反应合成螺吡咯吲哚酮,以及银催化2-(1-炔基)-2-烯基酮和三甲基硅基叠氮芳环合成3-叠氮甲基呋喃等工作。

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、论文的英文题目删除一个“of”。

2、结构式中的上标形式,英文大小要统一,如“Bu”要改成“ $\text{Bu}$ ”,“toluene”要改成“Toluene”等。

3、参考文献部分:英文题大小写要统一,以及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。

4、发表论文部分:作者书写要统一,如“Qian, L”,“Qian, L.-L”以及“Qian L.-L”,要统一表达为一种形式。

5、论文的第二章部分,如果用非对称的炔烃作为反应底物,反应的区域选择性如何?

是否同意组织学位论文答辩	<input checked="" type="checkbox"/> 同意答辩
	<input type="checkbox"/> 修改后答辩(论文需通过小的修改后答辩)

## 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%	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： 催化环合反应构建四元或五元氮杂并环的研究

作者姓名： 钱磊磊

鉴于含氮杂环的重要应用价值，发展结构新颖的氮杂环及构建方法一直是有机合成化学领域的重要研究课题。该博士论文契合这一研究方向，系统开展了经由催化环合反应构建四元及五元氮杂并环的合成方法学研究，论文选题新颖，研究结果具有重要的学术意义和潜在应用价值。

论文的创新性研究结果包括：1) 基于钌催化碳氢活化，发展了高烯丙基磺酰胺和炔烃的[3+2]环化反应，实现了一系列内磺酰胺并环结构的构建；2) 发展了手性磷酸催化的氮杂环丁酮、醛及芳胺的不对称三组分偶联反应，成功实现了结构新颖的四氢喹啉并合氮杂环丁烷结构的不对称构建。上述研究丰富了高烯丙基磺酰胺及氮杂环丁酮的合成用途，并为结构新颖的四元及五元氮杂并环的构建提供了有效的新方法。

考虑到论文附录中的研究内容，该论文工作量饱满，研究聚焦度高，成果突出，创新性显著。论文结构完整，条理清晰，逻辑严谨，撰写较规范。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