

中国科学院大连化学物理研究所

优秀博士后支持计划申请表

申请 人: 周博超

研究 组: DNL0805 组

学科专业: 有机化学

合作导师: 严丽研究员

填表日期: 2025 年 7 月 21 日

姓 名	周博超		性 别	男
			民 族	汉
学 历/学位	博士研究生/理学博士		授 予 博 士 学 位 时 间	2025 年 6 月 29 日
博士毕业院校	大连化学物理研究所		专 业	有机化学
(拟)入站时间	2025 年 5 月 8 日		入 站 性 质	<input checked="" type="checkbox"/> 统招统分 <input type="checkbox"/> 在职人员
学 习 经 历 从 本 科 起	起止年月		所 在 单 位 / 专 业	所 获 学 位
	2013 年 9 月 -2017 年 6 月		合肥工业大学 / 制药工程	工 学 学 士
	2017 年 9 月 -2020 年 6 月		南京工业大学 / 制药工程	工 学 硕 士
	2020 年 9 月 -2025 年 4 月		大连化学物理研究所 / 有 机 化 学	理 学 博 士
工 作 经 历	起止年月		所 在 单 位	职 务
	2025 年 5 月 - 至 今		大连化学物理研究所	博士后
博 士 学 位 论 文 摘 要	博士论文题目		非对称丁富烯的水合扩环及 [3+2] 环调聚反应	
	<p>环丁烯是很多天然产物、药物分子和生物活性分子的重要组成单元，还是有机化学和材料化学领域中重要的合成砌块。因此，环丁烯的转化应用一直是有机合成领域的前沿热点方向。丁富烯作为一种特殊的环丁烯结构，其化学研究长期处于空白阶段，最大的原因在于其环张力能量高，合成难度大。</p> <p>水作为一种可持续的绿色试剂，一直是有机化学工作者们的重点关注对象。烯烃的水合反应可以通过高效的转化途径合成高度官能化的结构单元，在基础化学转化和药物合成领域发挥着重要作用。本论文主要探究了通过不同活化方法实现的非对称丁富烯的水合扩环和 [3+2] 环调聚反应。具体内容包括：</p> <p>一、利用原位生成质子酸的催化体系，实现了非对称丁富烯的水合扩环反应合成不饱和环戊酮衍生物。该反应在高氯酸银和氯仿的反应体系下进行。高氯酸银可以在氯仿中与水反应原位生成高氯酸。非对称丁富烯在强酸活化的条件下，可以与水发生连续的加成反应。接着再通过频哪醇重排发生扩环反应，最终得到不饱和环戊酮产物。¹⁸O 同位素标记实验证明了目标产物中的羰基氧原子来源于水。转化实验证明了该水合环扩展策略的合成应用价值。</p> <p>二、利用钯作为催化剂、亚硝酸叔丁酯作为氧化剂的 Wacker 氧化体系，实现了非对称丁富烯的水合扩环反应合成不饱和环戊酮衍生物。该反应通过钯催化剂与非对称丁富烯的配位效应实现了在氧化重排过程中高化学选择性和区域选择性的调控。该策略对于非对称丁富烯具有良好的底物适应性。通过转化实验，能有效实现不饱和环戊酮的一系列官能化修饰。并且，以不饱和环戊酮为中间体，通过一锅法对非对称丁富烯进行了一系列的转化应用，实现了非对称丁富烯的骨架重组、亚甲基插入和羰基插入的一体化操作。</p> <p>三、利用钪促进的反应体系，实现了非对称丁富烯的水合 [3+2] 环调聚反应，从而通过一锅法构建多个连续全取代碳中心骨架。该反应使用可回收再利用的三氟甲磺酸钪作为促进剂，立体专一地合成了大空间位阻的三环骨架化合物。该策略适用于各种非对称丁富烯底物。发散性的转化实验证明了该环调聚反应的合成效用。</p>			

入站前及入站后情况简介	1、主持或参与项目情况:					
	序号	项目名称	项目来源	项目金额	起止年度	角色
	1	丁富烯的催化合成与转化	所创新基金	100 万	2024 年-2025 年	实验实际操作人员
	2	异戊二烯催化构建单萜	辽宁省科技厅	100 万	2024 年-2026 年	实验实际操作人员
2、代表性论文(5篇以内)						
注:“作者排序”中,如为通讯作者请填写“C”。						
序号	论文题目	期刊名	影响因子	发表年度/卷期/页码	排序	
1	Hydrated [3+2] Cyclotolomerization of Butafulvenes to Create Multiple Contiguous Fully Substituted Carbon Centers	Angewandte Chemie International Edition	16.1	2024/63/e202317299	1	
2	Regio- and redox divergent hydrated ring expansion of butafulvenes	Chemistry-A European Journal	3.7	2025/31/e202500245	1	
3	KI-promoted oxidative coupling of styrenes with indoles under metal-free conditions: facile access to C-3 dicarbonyl indoles	Synthesis	2.867	2019/51/3511-3519	1	

		Copper-catalyzed aerobic oxidative coupling of terminal alkynes with a-carbonyl aldehydes: An expedient approach toward ynediones	Tetrahedron Letters	2.275	2019/60150914	1
其他论文发表情况						
1	Divergent Construction of Cyclobutane-Fused Pentacyclic Scaffolds via Double Dearomative Photocycloaddition.	Angewandte Chemie International Edition	16.9		2025/- e202505906	4
2	Cobalt-catalyzed dehalogenative deuteration with D ₂ O	Chinese Journal of Catalysis	15.7		2024/59/250-259	3
3	Regioselective C-H Phosphorylation of Group 8 Metallocenes under Electrochemical Autocatalysis	Nature Communications	17.694		2022/13/3496	6
4	Cu/Pd-Catalyzed chemoselective synthesis of C-3 dicarbonyl indoles and bis(indolyl)alkanes from aldehydes and indoles	Organic Chemistry Frontiers	5.076		2019/6/627-631	3
3、专利情况:						
序号	专利名称	授权/申请	授权/申请号	起始日期	排序	
1	一种钯催化的丁富烯的水合环扩展反应的方法	申请	202411067510.0	2024-08-06	2	
2	一种双羰基吲哚类化合物的合成方法	申请	2018106227960.9	2018-11-23	2	
4、获奖情况:						
序号	奖励名称	奖励等级	授奖单位	奖励年度	排序	
1	延长石油奖学金二等	所级	大连化物所	2023	1	
2	三好学生	校级	中国科学院大学	2025	1	
3	三好研究生	校级	南京工业大学	2019	1	
4	优秀毕业研究生	校级	南京工业大学	2020	1	
5	优秀学生干部	校级	合肥工业大学	2014	1	

博士后工作的研究计划	博士后研究题目：基于双膦及氮杂环卡宾配体多孔有机聚合材料的设计合成及其应用
	<p>(简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义)</p> <p>多孔有机聚合物（porous organic polymers, POPs）是近年来涌现出的由纯粹的有机分子砌块，通过共价键连接而成的一类具有高比表面积、丰富的孔结构、低骨架密度和良好热稳定性的新型材料。而 N,P 配体在均相过渡金属络合物催化的氢甲酰化反应、偶联反应、加氢反应、硅氢加成反应, CO₂ 环加成等反应中具有重要的应用，通过合理的设计和修饰 N,P 配体的电子效应和立体结构，可有效地调控目标产物的收率和选择性。得益于有机合成策略的多样性，POPs 材料也具有合成路径及构建方式多样，可较为方便地在聚合物骨架中定点引入特定功能位点的特点，这为基于 N,P 配体均相过渡金属催化剂的多相化提供了全新的思路与契机。</p> <p>研究计划（一），基于双齿膦配体多孔有机聚合材料的合成及其在非活化烯烃的氢胺化反应中的应用：</p> <p>作为一类重要的化合物，有机胺广泛存在于自然界与生物界，如蛋白质、核酸、抗生素和生物碱均为胺的复杂化合物。在工业合成与应用上，有机胺类化合物可以作为染料、日用品以及石油化工的原料及反应中间体。临床医学所使用的药物大多是有有机胺或其衍生物。2024 年有机胺（如亚乙基胺、烷基胺、脂肪胺、特种胺和乙醇胺）的总市场价值达到了 231 亿美元，预计 2025 年至 2034 年的复合年增长率为 7.6%。因此，有机胺的工业生产与技术研发成为近年来的研究热点。</p> <p>经过一个多世纪的发展，虽然已经有大量的有机胺生产技术手段投入到了工业应用中，主要的合成方法包括以卤代烃为原料的氨解法、以醇为原料的还原胺化法、以有机腈为原料的加氢还原法、及羧酸的胺化法等，但是，这些传统的生产工艺仍然存在诸多亟待解决的问题。卤代烃氨解法存在生产成本高、分离成本高、污染严重等缺点；醇的还原胺化法的缺点包括，均相催化剂需要昂贵的金属和配体，生产成本高，多相催化剂专用性强，在很多反应中稳定性、活性与选择性差，并且工业生产中需要在较高的氢气和氨气压力下进行，反应条件苛刻；氰基还原法受制于工业应用中主要原料脂肪氰的价格；脂肪酸胺化法受制于反应器，存在传热慢、传质差、反应耗时长、产率低的问题。</p> <p>烯烃直接氢胺化法是以烯烃为原料，通过氨与不饱和 C=C 加成形成 C-N 制备脂肪胺。在众多脂肪胺合成路线中，烯烃直接胺化法能够直接形成碳氮键，大大提高原子效率，在工业和有机合成方面有重要的意义。至今，已有大量的均相及多相催化剂被报道用于烯烃的直接氢胺化反应合成有机胺，但是，均存在诸多限制难以应用于工业化生产。其中包括催化剂稳定性差、反应活性低、选择性难以调控、底物局限性大，难以应用于脂肪烯烃等问题。</p>

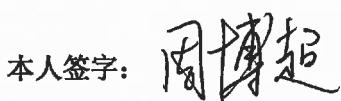
在诸多已报道的研究工作中, Hartwig 课题组使用过渡金属加双齿膦配体的均相催化体系实现了多例脂肪烯烃的直接氢胺化反应合成有机胺 (*J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 2702; *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 3200; *Nature*, 2020, 288, 254; *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145, 3875.)。并且, 基于课题组的前期研究基础, 我们计划设计合成乙烯基修饰的双齿膦配体, 通过聚合反应制备出以高度裸露的磷原子骨架为结构单元、具有大比表面积和多级孔结构特点的有机聚合物材料。此类聚合物材料具备载体和配体的双重功能, 再通过浸渍法负载过渡金属, 用于脂肪烯烃的直接氢胺化反应合成有机胺。

研究计划(二), 基于氮杂环卡宾配体多孔有机聚合材料的合成及其在 1,3-丁二烯调聚反应中的应用:

1,3-丁二烯作为一种重要的化工原料在化学合成中发挥着举足轻重的作用。由其衍生出的众多化学品在纸张涂料、草皮、地毯、手套、潜水服、玩具等多个消费品制造领域都有广泛的应用。截至 2023 年, 我国 1,3-丁二烯的生产能力已达到 610 万吨/年, 同时拟在建的产能为 226 万吨/年。然而, 值得注意的是, 1,3-丁二烯的未配套下游产能高达 270 万吨/年, 这意味着未来 1,3-丁二烯市场将面临严重的产能过剩问题。预计到 2027 年, 1,3-丁二烯的产能利用率将仅为 60%, 这一形势亟待解决。

在 1,3-丁二烯的多种转化方式中, 调聚反应由于其高原子利用率的特性在工业生产中具有广阔的应用前景。在已报道的众多催化剂中, 钯是最常用于 1,3-丁二烯调聚反应的催化剂。在钯催化下, 1,3-丁二烯能够与多种亲核试剂, 包括 H₂O、甲醇、多元醇、胺以及 CO₂ 等发生调聚反应, 进而生成多种具有高附加值的化学品。其中, 配体在钯催化的调聚反应中起到了关键作用, 决定了反应的活性和选择性。目前调聚反应报道的催化剂大多是均相催化剂, 且研究大多集中于钯与膦配体的催化体系, 胍配体存在对空气、水敏感等问题不利于工业化生产。相比之下, 氮杂环卡宾配体结构调变性强, 对空气和水不敏感, 且作为强供体利于与金属形成强 C-M 键而稳定络合物。其中, 杨勇课题组采用超交联策略合成了基于氮杂环卡宾配体的多孔有机聚合材料, 进而构筑高效非均相钯催化剂, 实现了 1,3-丁二烯调聚反应, 从而将 1,3-丁二烯高效、高选择性和高稳定性地转化为高附加值化学品 (*Chem. Eng.J.*, 2024, 484, 149580.)。

基于课题组的前期研究基础, 我们计划设计合成乙烯基修饰的氮杂环卡宾配体, 通过溶剂热法聚合制备出多孔有机聚合物材料, 再通过浸渍法负载过渡金属钯, 用于 1,3-丁二烯调聚反应, 从而高效、高选择性和高稳定性地合成具有高附加值的化学品。

本人承诺	本人承诺: 申请表所填内容均真实可靠。对因虚报、伪造等行为引起的后果及法律责任均由本人承担。
	本人签字:  2025 年 7 月 2 日