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 催化氧化断裂木质素C–C键制备芳香化合物研究

作者姓名 刘慧芳

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	□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%	10
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%	8
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	12
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	89

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，

木质素是储量丰富的可再生资源，探索利用它直接转化为芳香化合物，是绿色化学的重要课题。该论文选题具有重要的理论意义和良好的应用意义。

论文研究发现硝酸铜可以催化芳基烷基酮进行羰基碳与 sp3 碳间的碳-碳间在加压氧气的作用下温和氧化断裂形成芳羧酸。以苯乙酮为底物时，反应在 0.3MPa 氧气氛下 120℃反应 10 小时，底物转化率大于 99%，苯甲酸收率 87%。

研究工作探究了非金属碳氮聚合物 C3N4 对木质素模型化合物的光催化氧化反应，实现了温和条件下氧化反应得到单芳环产物。对反应机理进行了深入的研究，提出光生空穴是促进底物转化的主要活性物种。

上述研究工作具有创新性。

论文研究还对钒金属催化剂在可见光作用下催化氧化木质素类化合物进行了深入研究并获得有意义的研究结果。

整篇论文撰写条理清楚，文字流畅，图表规范，结论合理。该论文已达到理学博士毕业论文要求。可以参加博士论文答辩。

论文不足之处：

1. 论文表格中，个别数据不够确切，具体如：

1） 表 2-2 中 Entry 11，最好给出产物是什么，有多少。

2)表 3-4 中的 + 号不太规范。其中 1c 中 3 环的转化产物应予说明。

2. 对于反应机理的说明应用图示(Scheme)为好，论文中 p48 页的循环图示中，上半部分生成苯甲酸的中间物种不符合一般规律。

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	□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%	10
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%	39
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%	10
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	15
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	97

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

木质素作为自然界中的可再生芳香化合物，可用于制备高附加值的芳香化学品，实现木质素的高值化利用。而木质素是由大量 C-O 键和 C-C 键连接形成的三维高分子聚合物，实现木质素解聚的关键是催化 C-O 键和 C-C 键的选择性裂解，本论文主要介绍了木质素中 C-C 键的催化选择性裂解。

1. 采用硝酸铜催化裂解木质素模型化合物中 C-C 键的氧化裂解并生成羧酸类产物。认识到硝酸铜与底物分子相互作用，发生单电子转移，形成过氧活性物种，最终生成芳香羧酸。并深入研究了 Cu 催化氧化 C-C 键断裂的机理。
2. 介孔 C_3N_4 在可见光作用下催化木质素模型化合物中 C-C 键的氧化裂解。考察了不同结构的 C_3N_4 对催化活性的影响，并进一步探究了催化剂和底物分子之间的相互作用。研究了光催化过程的反应机理。
3. 钒基催化剂在可见光作用下催化木质素模型化合物和有机溶剂解木质素的氧化裂解，得到芳香醛类化合物。认识到 V^V 是催化反应的活性物种，并将催化剂进一步应用于有机溶剂解木质素的催化裂解。

论文这三个部分均对催化反应中催化剂与底物分子间相互作用以及催化反应过程的机理进行了详细研究。对催化木质素中 C-C 键的选择性裂解有深刻认识。论文的论据充足，写作规范。

但是针对论文的研究工作，有两个小问题：一是为什么在光催化反应中，相对于其他溶剂，乙腈溶剂中催化效果较好？二是论文第三部分研究工作中，$VO(O^iPr)_3$ 相对于 $VO(acac)_2$ 在木质素 β-1 模型化合物的催化转化中展现较好的催化活性，得到较高的产物收率。而在有机溶剂解木质素的催化转化中，图 4-10 中，反而 $VO(acac)_2$ 表现出较高的催化活性，得到

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	□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%	10
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%	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%	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）

木质素是自然界中可提供大量芳香化合物的可再生资源，因此木质素的高效转化受到学术界的广泛关注。但由于其结构的抗逆性，温和条件下木质素的高效转化是极具挑战性的课题。刘慧芳同学的论文围绕温和条件下木质素的选择氧化展开深入研究，论文选题具有重要意义。

论文首先研究了硝酸铜催化的预氧化木质素模型化合物的催化氧化过程，发现硝酸铜可以催化苯乙酮以及衍生物高选择性氧化裂解 C-C 键生成芳香羧酸，并对氧化机理进行了研究，提出 Cu 首先和反应底物发生单电子转移，活化羰基旁 C-H 键形成过氧活性物种。该研究加深了对 Cu 催化氧化的认识。

论文还研究了可见光下 C3N4 催化的木质素β-O-4 模型化合物 C_α-C_β裂解过程。以大量实验数据和理论计算相结合的方法，证明了光生空穴是促进底物 C_β-H 键活化和 C_α-C_β断键的主要活性物种。但由于缺少光照条件下的原位光谱数据，C3N4 的催化作用还有待于进一步阐明。

在此基础上研究了钒催化的木质素β-1 模型化合物高选择性氧化裂解 C_α-C_β生成芳香醛的机理，提出光照促进了底物和催化剂之间的电子转移，从而引发 C_α-C_β裂解产生自由基中间体。最后还将该光催化体系应用于真实木质素的转化，为木质素的转化开拓了新的路径。

论文工作量大，创新性突出。数据分析合理，写作条理清晰，逻辑性强，结论可信，表明作者具有扎实的理论研究基础和专业实验技能，已经具备独立从事科学研究的能力。同意组织博士论文答辩。

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	□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%	92
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%	88
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：催化氧化断裂木质素C-C键制备芳香化合物研究

作者姓名：刘碧光

木质素是一类重要的生物质资源，选择性裂解木质素结构中的 C-C 及 C-O 连接键是木质素催化转化制备小分子芳香单体化合物的关键，也是木质素高值化利用的重要途径。本论文选取多种木质素模型化合物及木质素提取物为研究对象，探索木质素结构中 C-C 键选择性氧化裂解的催化体系及反应机制，取得了以下一些创新性研究结果：1）开展了 Cu 催化预氧化木质素模型化合物氧化裂解的可行性研究，发现 $Cu(NO_3)_2$ 可催化苯乙酮等选择性氧化裂解 C-C 键生成芳香羧酸，深入研究了反应机理并提出了合理的反应历程；2）探究了可见光下非金属碳氮化合物催化剂氧化裂解木质素模型化合物的可行性，发现 g-C_3N_4 能催化多种木质素β-O-4 及β-1 模型化合物发生 C_α-C_β氧化裂解；3）探究了可见光下钒基催化剂催化木质素β-1 模型化合物的氧化裂解反应，发现其与传统热催化相比表现出高的 C_α-C_β裂解选择性。这些研究工作的开展，为设计开发新型高效的氧化催化剂体系提供了新思路，对生物质的催化转化和高值化利用等具有积极意义。

论文文献综述全面，研究目标明确，立题思路清晰；实验数据翔实，研究结果讨论充分，结论可信；论文撰写规范，表述清晰，达到博士学位论文的要求。表明作者具有良好的基础理论知识和扎实的专业知识，具备从事独立科研工作的能力，同意进行博士学位论文答辩。

论文存在的问题与不足：

章 3 和章 4 中许多模型化合物是非对映体的混合物如章 3 中 **1a-e**，章 4 中 **1b-d**，建议在实验部分标注非对映体间的比例。

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	□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%	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%	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%	91
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	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）

木质素催化转化是制备高附加值芳香化合物的重要手段。然而，现存的研究工作存在反应条件苛刻及裂解选择性较低等问题。刘慧芳同学博士论文中分别采用 Cu 盐、g-C_3N_4、钒基催化材料作为催化剂，以多种模型化合物及木质素提取物为对象，在电化学条件下或可见光照射条件下，对木质素催化氧化裂解过程的机理进行探讨；并采用紫外可见漫反射光谱、2D-HSQC NMR 谱、DFT 理论计算模拟等手段，对实验体系进行了系统的研究，取得了如下具有创新性的成果：

1. 通过 $Cu(NO_3)_2$ 作为催化剂，在无碱或复杂有机配体的条件下实现苯乙酮及其衍生物转化为芳香羧酸。并验证反应过程中 Cu 与反应物分子作用发生单电子转移，首次提出“声东击西”法预先活化羰基旁的 C-H 键，促进反应的进一步发生。

2. 采用大表面积介孔 g-C_3N_4 为催化剂在可见光条件下，通过催化氧化裂解木质素，高选择性的导致 C_α-C_β 键断裂并获得对应产物。提出介孔 C_3N_4 材料较低的电子-空穴复合效率，及光生空缺是促进底物活化及 C_α-C_β 断键的主要活性物种。

3. 采用钒基催化材料在可见光下催化氧化裂解木质素模型化合物，并通过高选择性氧化裂解生成芳香醛。提出 V^V 物种作为活性物种与底物发生单电子转移，及 C_α-OH 基团的存在是产物高选择性的必要因素。

该博士学位论文工作量大，结构明晰，撰写规范，分析合理，结论可信，表明作者具有宽厚坚实的基础理论和系统深入的专业知识，和独立从事科学研究工作的能力。综上所述，该博士学位论文达到了国家学位条例对博士学位论文的要求，建议组织论文答辩。

是否同意组织学位论文答辩（相应栏内划“√”）	☑同意答辩	□修改后答辩	□不同意答辩