

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 生物质双烯体与亲双烯体修饰及芳香多元酸酯合成研究

作者姓名 \_\_\_\_\_ 卢锐 \_\_\_\_\_

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

## 填 表 说 明

1. 本表内容须真实、完整、准确。
2. “学位类别”名称：学术型学位填写哲学博士、教育学博士、理学博士、工学博士、农学博士、医学博士、管理学博士等；专业学位填写工程博士等。
3. “学科(专业)”名称：学术型学位填写“二级学科”全称，专业学位填写“培养领域”全称。

## 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	10%	95
2	文献综述	15%	92
3	创新成果	40%	96
4	基础理论和 专门知识	10%	92
5	科研能力	15%	94
6	论文写作	10%	90
总体评价		总分	94

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）

芳香多元酸酯是合成聚酯等高分子材料的重要单体，论文选择生物质双烯体与亲双烯体修饰及芳香多元酸酯合成作为研究内容，具有重要的学术价值和潜在的应用前景。

论文以生物质平台化合物为原料，通过高效转化合成双烯体和亲双烯体并对其进行修饰，利用 Diels-Alder 反应构建含有多个羧基取代基的六元环结构，经脱氢芳构化或加氢反应，制备芳香多元酸酯及其加氢衍生物，得到如下结果：(1) 以生物质基反，反-黏糠酸为原料，经过与乙醇、乙烯串联的酯化和 Diels-Alder 反应，构建取代环己烯结构，再经过脱氢芳构化得到对苯二甲酸二乙酯，收率达到 80.6%；(2) 在负载铼基催化剂作用下，黏糠酸经过脱氧脱水反应得到反、反-黏糠酸二酯，苹果酸在无溶剂条件下脱水得到富马酸，以他们为原料，可以得到反、反-黏糠酸二甲酯和富马酸二甲酯，环加成的产物收率达到 95.5%；(3) 以赤藓醇和富马酸为原料，直接制备邻苯二甲酸酯及其加氢衍生物，赤藓醇在铼基催化剂作用下发生脱氧脱水反应生成双烯体 1,3-丁二烯，原位与亲双烯体富马酸二丁酯进行 Diels-Alder 反应得到反-4-环己烯-1,2-二甲酸二丁酯，收率 74.3%，在 Pd/C 催化下，环加成产物脱氢芳构化可得到邻苯二甲酸二丁酯，收率 77.8%，进一步在温和条件下加氢，得到反-环己烷-1,2-二甲氨酸二丁酯，收率大于 99%。

上述研究结果具有创新性。

论文工作量大，思路清晰，分析合理，结论可信。达到了博士学位论文的要求，同意组织答辩。

文中个别地方的英文图标 spectra 应为 spectrum

是否同意组织学位论文答辩

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% 98
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% 92
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	91.4

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)

由生物平台化合物合成芳香多元酸酯可以减轻高分子单体对石油资源的依赖, 具有重要战略意义和科学价值。该论文以生物平台化合物为原料, 通过高效转化合成并修饰双烯体和亲双烯体, 利用 Diels-Alder 反应构建含多个羧基取代基的六元环结构, 经加氢芳构化或加氢反应合成出芳香多元酸酯及其加氢衍生物。此外, 还研究了双烯体和亲双烯体的结构对 Diels-Alder 反应的影响规律。论文选题具有重要科学意义和应用价值。

以硅钨酸为催化剂, 反, 反-粘康酸与乙醇和乙烯经串联的酯化和 Diels-Alder 反应合成了取代环己烯结构; 在 Pd/C 催化作用下, 环加成产物经脱氢芳构化反应可得到对苯二甲酸二乙酯, 其总收率可达 80.6%。粘酸在负载铼基催化剂作用下经脱氧脱水反应可制备反, 反-粘康酸二酯, 苹果酸在无溶剂条件下脱水可高收率制得富马酸, 二者经 Diels-Alder 反应生成 5-环己烯-1,2,3,4-四甲酸酯, 再经脱氢和加氢反应可制得 1,2,3,4-连苯四甲酸酯及其加氢衍生物。以赤藓醇和富马酸为原料合成了邻苯二甲酸酯及其加氢衍生物, 赤藓醇在铼基催化剂作用下发生脱氧脱水反应生成 1,3-丁二烯, 原位与富马酸二丁酯进行 Diels-Alder 反应生成反-4-环己烯-1,2-二甲酸二丁酯。在 Pd/C 催化作用下, 环加成产物脱氢芳构化可得到邻苯二甲酸二丁酯, 收率可达 74.3%。实验结果和理论计算表明, 具有反式烯烃结构的富马酸和富马酸二丁酯是优良的亲双烯体。上述研究具有创新性。

论文工作量大, 数据可信, 论述合理, 逻辑性强, 结论正确, 表明作者具有扎实的基础理论和相关专业知识。论文达到博士学位论文要求, 同意答辩。

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	<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% 8
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：

芳香多元酸是合成高分子聚酯的重要单体，广泛用于聚合物材料领域中。本论文工作对不同生物基平台化合物通过预酯化、脱氧脱水使反应底物适于高效酸催化 Diels-Alder 反应，再经催化脱氢芳构等反应路线合成了多类芳香多元酸酯。论文结果对于高效转化可再生生物质资源制备这些芳香化学品具有重要的科学意义和应用前景。

卢锐的论文《生物质双烯体与亲双烯体修饰及芳香多元酸酯合成研究》，从生物质基平台化合物出发，合成具有羧基或酯基的双烯体和亲双烯体并对其进行修饰，再利用 D-A 反应构建六元环策略直接制备单一组分的多元酸酯，做了一系列有意义的尝试性、探索性工作。论文的创新之处主要体现在以下几个方面：

1. 本论文以生物质基粘康酸为原料，经过与乙醇，乙烯串联的酯化、D-A 反应构建一个取代的环己烯结构，再经过脱氢芳构化反应直接得到对苯二甲酸乙酯的路线，可为充分利用生物质基原料中已有的特殊结构制备高附加值芳香化合物提供借鉴。
2. 本论文还考察了在负载铼基催化剂作用下，研究了粘酸、苹果酸经过脱氧脱水反应制备连苯四甲酸酯及其加氢衍生物，为高效利用生物质基平台化合物制备芳香多元酸酯提供了新方法与新思路。
3. 本论文以赤藓醇和富马酸为原料直接制备了邻苯二甲酸酯及其加氢衍生物。并将理论计算与实验数据相结合研究并证明了反式烯烃结构的酸、酯相比顺式烯烃结构的酸和酯是更好的双烯体，为生物质基聚酯单体的选择性制备提供了指导方向。

作者文献调研充分，论文创新突出、写作规范、逻辑性强。作者已具备了独立开展科研工作的能力。

论文不足地方在展望部分过于简略。如能列出并讨论生物质各组分可用于合成芳香多元酸酯的各类平台化合物，并建立本论文研究结果和方法对这些平台化合物的普适性，就会大幅提高本论文工作的意义。

总之，论文已经达到了博士学位论文的要求，同意答辩。

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：\_\_\_\_\_

作者姓名：\_\_\_\_\_

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 checked="" 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%	9
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%	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%	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：

芳香多元酸酯是高分子材料的重要单体，也是现代石油化工的研究热点。作者以可再生生物资源为原料，开发芳香多元酸酯的制备新路线作为研究方向。选题具有重要的理论意义和潜在的应用背景。

论文采用生物质基(*E,E*)-粘康酸为原料，经过与乙醇/乙烯串联的酯化和 Diels-Alder (D-A)反应，构建取代环己烯骨架，接着再经 Pd/C 催化脱氢芳构化，高收率得到对苯二甲酸二乙酯。实验发现，酯化后的粘康酸二酯在乙醇中的溶解性更好，同时其电子效应发生改变，更易发生 D-A 反应。实现了负载的铼基催化剂对粘康酸和苹果酸脱水生成相应的(*E,E*)-粘康酸和富马酸，并以其作为双烯体和亲双烯体来源进行 D-A 反应，其收率最高可到 95.5%。实验结果表明，在脱氧和脱水反应步骤中，负载铼基催化剂给出最好的结果。实现了以赤藓醇和富马酸为原料直接制备邻苯二甲酸酯及其加氢衍生物的路线。原位生成的 1,3-丁二烯可以有效避免其自身的 D-A 反应和自聚反应。实验和理论计算结果表明，具有反式结构的富马酸和富马酸二丁酯是更好的亲双烯体。

上述研究结果具有强的创新性，为芳香多元酸酯衍生物的合成提供了一条新的路线。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.  $^{13}\text{C}$  NMR 中，碳的化学位移后面一般不需要加“(S)”。
2. 请检查正文部分，如第 1 页第二段第一行“水 能”之间出现空格；第 39 页第三段第五行多了一个“合”；第 73 页第二段第十行出现两个“生物”；第 78 页第二段第二行出现两个“加入”；第 97 页第一段第十一行“时用”应为“使用”，等。
3. 参考文献，期刊“Accounts of Chemical Research”的缩写应该是“Acc. Chem. Res.”。
4. 和已知路线比，生物基质为原料的工艺路线制备芳香多元酸酯的应用前景如何？
5. 在你开展的粘酸制备粘康酸反应中，负载铼基催化剂给出好的结果，能否给出一个合理的解释？是否尝试了其它相对便宜的金属？
6. 在你开展的赤藓醇和马来酸制备邻苯二甲酸酯的反应中，是否检测到醇脱水产物？如丁醇脱水生成 1-丁烯。在你的反应条件下，如果丁醇也容易脱水生成丁烯，则会导致催化剂的用量增加。
7. 第 135 页，论文 6，为保持格式一致，题目首字母请小写（第一个单词除外）。
8. 实验部分，你的环加成产物不是绝对构型，而是相对构型，因此应该用等粗的实线和虚线表示。

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% 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% 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% 100
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15% 100
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% 100
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：生物质基双烯体与亲双烯体修饰芳香多元酸酯的研究

作者姓名：李伟

该学位论文以生物质基双烯体和亲双烯体为原料，通过对其修饰，促进两者之间的 D-A 反应来获得芳香多元酸酯。该论文工作从生物质基平台化合物出发，以获得聚酯单体为目标，做了系统工作，选题意义突出。该论文分别从芳香多元酸酯，生物质基原料和 D-A 反应的角度来综述前人工作，角度合理，清晰明了的表述出了该论文工作的背景及意义，也衬托出了该论文工作的创新之处：创新性的从生物质基多元酸出发，通过串联的脱水脱氧，酯化，D-A 反应及无氧脱氢反应来制备芳香多元酸酯。论文写作规范，逻辑顺序合理，简单易懂。

论文中也有些许不足之处：论文工作中提出了发展高效催化剂来实现上述过程，但对于催化过程的理解较少；此外，论文工作的第四章所用原料要比第三和五两章更容易从生物质获得，难度也更大，建议思考第三，四和五章的顺序。

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