

## 答辩委员会决议

答辩委员会对论文的学术评语（论文选题意义，论文创新性成果及学术水平；论文写作规范化和逻辑性；论文存在的主要不足之处，答辩情况。）：

论文题目： 催化氨氧化合成生物基呋喃含氮化合物研究

学生姓名： 李晓芳

酰胺和腈等含氮有机化合物是重要精细化工产品，在医药、材料等领域用途广泛。以生物质平台化合物为原料，催化氨氧化制备生物基呋喃含氮化合物研究，选题具有重要的科学意义和应用前景。

论文建立了 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Na}_x\text{MnO}_2$ 催化 5-羟甲基糠醛制备 2,5-呋喃二甲酰胺新方法。结果表明，该方法经历了催化氨氧化制备 5-羟甲基-2-呋喃甲腈和 2,5-呋喃二甲腈、催化水合制备 5-氰基-2-呋喃甲酰胺等关键步骤；优化条件下，经多步反应 2,5-呋喃二甲酰胺的收率达 85%。

研究了 K-OMS-2 掺杂 Al 催化剂在 5-羟甲基糠醛催化制备 2,5-呋喃二甲酰胺中的促进作用。结果表明，掺杂的 Al 可嵌入 K-OMS-2 骨架，提高了表面晶格氧的反应活性和强酸中心的强度，同时促进了氨氧化反应和水合反应。优化反应条件下，2,5-呋喃二甲酰胺的收率达 97%。

研究了金属掺杂 TS-1 催化 2,5-二甲酰基呋喃氨氧化制备 2,5-呋喃二肟。Al 掺杂的 TS-1 具有较好的催化活性，2,5-呋喃二肟的收率达 74%。

上述研究结果具有创新性。

论文工作量大，目标明确，思路清晰，实验数据分析合理，结论可信，表明作者具有扎实的基础理论和专业知识，具有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。答辩过程中表述清楚，能够正确回答问题，答辩委员会经认真讨论，全票通过论文答辩，并建议授予博士学位。

答辩委员会主席（签字）：

郭永刚

2018年 7月 26日

## 答辩委员会决议

答辩委员会对论文的学术评语（论文选题意义，论文创新性成果及学术水平；论文写作规范化和逻辑性；论文存在的主要不足之处，答辩情况。）：

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

学生姓名：卢锐

芳香多元酸酯是合成聚酯等高分子材料的重要单体。研究以生物质基平台化合物为原料合成芳香多元酸酯的新路线，具有重要科学意义和应用前景。

论文研究了对苯二甲酸二乙酯的合成新路线。以粘康酸为原料，经过串联酯化与 Diels-Alder 反应，得到了环己烯-1, 4-二甲酸酯，再经催化脱氢反应得到对苯二甲酸二乙酯，反应总收率可达 80. 6%。其中，双烯体粘康酸的酯化修饰是该过程的关键步骤。

以粘酸和苹果酸等为原料，通过原位催化转化得到了双烯体粘康酸酯和亲双烯体富马酸酯，经过 Diels-Alder 反应得到 5-环己烯-1, 2, 3, 4-四甲酸酯，分离收率达 95. 5%。环加成产物经过脱氢和加氢反应得到连苯四甲酸酯及其加氢衍生物。

研究了以赤藓醇和富马酸为原料制备邻苯二甲酸酯的新路线。赤藓醇经脱氧脱水反应生成双烯体 1, 3-丁二烯，与亲双烯体富马酸二丁酯经过环加成和催化脱氢反应，得到邻苯二甲酸二丁酯及其环加氢产物。

上述研究结果具有创新性。

论文工作量大，研究目标明确，思路清晰，实验数据分析合理，结论可信，表明作者具有扎实的基础理论和专业知识，具有独立从事科学研究工作的能力。答辩过程中表述清楚，能够正确回答问题，答辩委员会全票通过论文答辩，并建议授予博士学位。

答辩委员会主席（签字）：

2018 年 9 月 10 日

## 答辩委员会决议

答辩委员会对论文的学术评语（论文选题意义，论文创新性成果及学术水平；论文写作规范化和逻辑性；论文存在的主要不足之处，答辩情况。）

论文题目：铈氧化物纳米催化剂的缺陷调控及其催化性能研究

学生姓名：侯婷婷

铈是储量最为丰富的稀土元素，其氧化物或其他含铈材料作为催化剂和催化剂载体，在可再生能源生产、环境污染治理以及精细化学品合成等领域有广泛的应用。论文以缺陷氧化铈为核心，采用不同的手段调控氧化铈催化剂的表面缺陷，研究其在硝基苯还原、木质素  $\beta$ -1 型模型化合物中 C-C 键的断裂、二氧化碳光催化还原三个反应中的催化性能，取得了如下结果：

(1) 制备了氧化铈担载的尺寸大约为 2 nm 的  $\text{Ni}^0\text{-}\text{Ni}^{3+}$  纳米簇催化剂，利用缺陷氧化铈调控负载金属镍的电子性质，部分氧化的镍物种在硝基苯还原过程中削弱了催化剂的加氢活性，选择性得到了氧化偶氮苯。

(2) 制备了  $\text{CuO}_x/\text{ceria}/\text{TiO}_2$  nanotubes 复合催化剂，利用氧化铈与二氧化钛之间的强相互作用，构建了尺寸小于 5 nm 的氧化铈簇。 $\text{CuO}_x$  纳米簇进一步调变了该复合氧化物的缺陷浓度和电子结构。该复合催化剂在木质素  $\beta$ -1 模型化合物 C-C 键裂解反应中表现出优异的活性和选择性。

(3) 制备了部分硫化的氧化铈纳米簇催化剂，Ce-S 键的存在会使催化剂表面存在大量  $\text{Ce}^{3+}$  和氧空穴，促进了  $\text{CO}_2$  的吸附和活化，显著降低了其生成中间体  $\text{COOH}^*$  的活化能，提高了光催化  $\text{CO}_2$  还原性能。

上述研究结果具有创新性。

论文研究目标明确，工作量大，实验数据详实，分析合理，结论可信，写作规范。表明作者具有扎实的基础理论和专业知识，具有独立从事科学的研究工作的能力。答辩过程中表述清楚，能够正确回答问题，答辩委员会全票通过论文答辩，并建议授予理学博士学位。

答辩委员会主席（签字）：

2018 年 10 月 9 日

## 答辩委员会决议

答辩委员会对论文的学术评语（论文选题意义，论文创新性成果及学术水平；论文写作规范化和逻辑性；论文存在的主要不足之处，答辩情况。）：

论文题目：多核钌(II)-NNNN 配合物组装及其催化酮转移氢化反应研究

学生姓名：刘婷婷

设计合成高活性过渡金属配合物催化剂是有机合成与催化领域的前沿与热点。论文以多核钌(II)-NNNN 配合物的组装合成及其催化酮转移氢化反应作为研究方向，选题具有重要的科学意义和潜在的应用前景。论文取得了以下创新性结果：

1. 论文研究了吡啶基双齿配体与配位不饱和的吡啶基桥联吡唑-咪唑的钌前体，在室温条件下组装合成了双核钌(II)-NNNN 配合物。发现三碳链连接的双吡啶配体组装得到的双核钌配合物在酮的转移氢化反应中表现出优异的催化性能，最高半程 TOF 值可达  $1.4 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$ 。
2. 利用吡啶基多齿配体与配位不饱和的吡啶基桥联吡唑-咪唑的钌前体组装合成了三核及六核钌(II)-NNNN 配合物。研究表明在酮的转移氢化反应中，金属中心距离越近的多核钌(II)-NNNN 配合物反应活性越高，最高可获得  $7.1 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$  的半程 TOF 值。
3. 利用四吡啶基卟啉锌、吡啶基桥联吡唑-咪唑的钌前体及吡啶基多齿配体分步组装合成了基于四吡啶基卟啉锌的多核钌(II)-NNNN 配合物。研究表明吡啶基多齿配体的链长越短，在催化酮的转移氢化反应中催化活性越高。最高可获得  $5.7 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$  的半程 TOF 值。

论文工作量大，数据分析合理，结论可信；论文写作规范。答辩过程中，表述清楚，能正确回答问题，表明作者已掌握扎实的基础理论知识和独立从事科研工作的能力，论文达到了博士学位论文要求。答辩委员会一致同意通过论文答辩，建议授予理学博士学位。

答辩委员会主席（签字）：

2018年10月22日

## 答辩委员会组成

## 答辩委员会决议

答辩委员会对论文的学术评语（论文选题意义，论文创新性成果及学术水平；论文写作规范化和逻辑性；论文存在的主要不足之处，答辩情况。）：

论文题目：基于 N,S-缩烯酮的杂环及酰胺合成反应研究

学生姓名：柳竹青

设计结构多样、反应位点多的有机合成子，发展无需贵金属参与的有机合成反应是现代有机合成化学的研究前沿和热点。论文以多官能化的 *N,S*-缩烯酮为底物，在无金属或廉价金属存在的条件下，合成了一系列杂环及酰胺衍生物，选题具有重要的理论意义和潜在的应用前景。论文取得了以下创新性结果：

研究了 1,6-烯炔型 *N,S*-缩烯酮与单质硫的反应。*N,S*-1,6-烯炔的炔基末端为芳基或烷基取代基时，反应经历不同的历程，分别合成了噻吩并[3,2-*b*]吲哚衍生物和噻吩并[3,4-*c*]喹啉硫酮衍生物，最高收率分别为 87% 和 79%。进而发展了铁催化单质硫促进的 *N,S*-1,6-烯炔分子内环化反应，制备了噻吩并[3,4-*b*]吲哚衍生物。机理研究表明该反应经历了自由基历程，而单质硫未参与噻吩环的构建。

研究了烯胺硫酮与 *N*-对甲苯磺酰醛腙的[4+1]环加成反应。在 *t*-BuOLi 的作用下，*N*-对甲苯磺酰醛腙原位生成重氮化合物，与不同类型的烯胺硫酮反应，高效地制备了一系列 3-氨基噻吩衍生物，最高收率可达 99%。

研究了高价碘促进的环丙基甲酰基 *N,S*-缩烯酮的转化，合成了一系列多官能化的环丙基丙烯酰胺衍生物。同位素标记实验表明酰胺中的氧来自二羧酸碘苯。

论文工作量大、条理清晰、数据充分、结论可信；论文书写规范、逻辑严谨。答辩过程中，表述清楚，能正确回答问题，表明作者已掌握扎实的基础理论知识和具有独立从事科研工作的能力，论文达到了博士学位论文要求。答辩委员会一致同意通过论文答辩，建议授予理学博士学位。

答辩委员会主席（签字）：王树

2018 年 10 月 22 日

## 答辩委员会决议

答辩委员会对论文的学术评语（论文选题意义，论文创新性成果及学术水平；论文写作规范化和逻辑性；论文存在的主要不足之处，答辩情况。）：

论文题目：基于可再生手性 NAD(P)H 模拟物的仿生不对称还原

学生姓名：王杰

仿生手性催化是合成化学领域的前沿和挑战性方向。论文选择基于可再生手性 NAD(P)H 模拟物的仿生不对称还原作为研究方向，选题具有重要的学术意义和潜在应用前景。论文取得如下结果：

论文设计合成了一系列轴手性和面手性的 NAD(P)H 模拟物，实现了其在钌催化剂/氢气条件下的原位再生，并将这类 NAD(P)H 模拟物应用于仿生不对称还原。以布朗斯特酸为转移催化剂，通过对底物的氢键活化策略，在钌/氢气条件下，实现了苯并喹喔啉酮、苯并噁唑酮、炔丙基亚胺和喹啉的仿生不对称还原，最高可以取得 99% 收率和 99% ee。以路易斯酸为转移催化剂，利用与底物配位活化策略，在钌/氢气条件下，实现了四取代缺电子烯烃和苯并噁唑酮的仿生不对称还原，最高可以取得 98% 收率和 98% ee。上述工作以氢气作为终端还原剂，原子经济性高，为手性胺和手性二氢香豆素类化合物的合成提供了一种有效的途径。

论文研究目标明确、思路清晰、实验方案设计合理、工作量饱满、数据充分、结论可信，研究结果创新性突出。表明作者具有扎实的基础理论和专业知识，具备了独立从事科研工作的能力，达到博士学位论文的要求。答辩过程中表述清楚，能够正确回答问题，答辩委员会全票通过论文答辩，建议授予博士学位。

答辩委员会主席（签字）：



2018 年 10 月 29 日

## 答辩委员会决议

答辩委员会对论文的学术评语（论文选题意义，论文创新性成果及学术水平；论文写作规范化和逻辑性；论文存在的主要不足之处，答辩情况。）：

论文题目： 生物基平台化合物催化制备呋喃二甲胺研究

学生姓名： 徐永明

有机二元胺是合成聚酰胺、聚氨酯等高分子材料的重要单体。以生物质基平台化合物为原料，研究呋喃类有机二元胺和二元腈的合成新路线和新方法，选题具有重要科学意义和应用前景。

论文研究了 2,5-二氰基呋喃的合成新路线。以 2,5-二甲酰基呋喃为原料，经肟化反应得到 2,5-呋喃二甲醛肟，再经固体酸催化脱水反应得到 2,5-二氰基呋喃，两步反应急收率可达 87.9%。

以 2,5-呋喃二甲醛肟为原料，在脱水-加氢双功能负载催化剂 Rh/HZSM-5 作用下，实现了脱水与原位加氢，得到 2,5-二氨甲基呋喃产物，收率达 94.1%。载体硅铝比调变可以影响金属铑纳米粒子的粒径和催化活性。

研究了 2,5-二甲酰基呋喃经希夫碱中间体制备 2,5-二氨甲基呋喃的新路线。2,5-二甲酰基呋喃先与有机胺反应生成希夫碱，在催化剂 Ru/C 作用下进一步与 NH<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub> 反应生成 2,5-二氨甲基呋喃，收率达到 67.2%。该方法也适用于糠醛、5-羟甲基糠醛和苯甲醛等高选择性制备伯胺。

上述研究结果具有创新性。

论文研究目标明确，思路清晰，实验数据分析合理，结论可信，表明作者具有扎实的基础理论和专业知识，具有独立从事科学研究工作的能力。答辩过程中表述清楚，能够正确回答问题，答辩委员会全票通过论文答辩，并建议授予博士学位。

答辩委员会主席（签字）:

2018 年 10 月 31 日

## 答辩委员会决议

答辩委员会对论文的学术评语（论文选题意义，论文创新性成果及学术水平；论文写作规范化和逻辑性；论文存在的主要不足之处，答辩情况。）：

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

学生姓名： 刘慧芳

催化木质素转化制备高附加值的芳香化合物是生物质资源高效利用的重要研究方向之一，高选择性催化氧化裂解 C-C 键是木质素制备含氧芳香化合物的重要途径。本论文以多种模型化合物及木质素提取物为研究对象，重点探究温和条件下木质素结构中 C-C 键选择性催化氧化裂解的体系和机制，选题具有重要的科学意义。论文取得如下结果：

(1) 发现了 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 可催化预氧化木质素模型化合物高选择性氧化裂解 C-C 键生成芳香羧酸，且不需要碱添加剂或复杂有机配体。机理研究表明，Cu 离子和底物相互作用发生单电子转移，活化羧基旁 C-H 键形成过氧活性物种，再经多步氧化或过氧化物种 O-O 键均裂得到羧酸产物。

(2) 发现了可见光下介孔 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 可高效催化木质素 β-O-4 模型化合物直接氧化裂解 C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 键得到芳香醛和酯类产物。固体核磁实验和 DFT 理论计算说明底物分子和 C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面之间存在 π-π 堆叠相互作用。机理研究表明，光生空穴是促进底物 C<sub>β</sub>-H 键活化和 C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 断键的主要活性物种。

(3) 研究了可见光下钒催化木质素 β-1 模型化合物高选择性氧化裂解 C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 键生成芳香醛的机理。光照促进底物和钒催化剂之间发生单电子转移引发 C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 键裂解产生自由基中间体，V<sup>V</sup> 是催化底物氧化裂解的活性物种。该光催化体系还能实现木质素提取物室温下氧化裂解制备芳香醛产物。

上述研究结果具有创新性。

论文研究目标明确，逻辑清晰，写作规范，实验数据详实，结论可信。表明作者具有扎实的基础理论和专业知识，具有独立从事科学研究工作的能力。答辩过程中表述清楚，能够正确回答问题，答辩委员会全票通过论文答辩，并建议授予理学博士学位。

答辩委员会主席（签字）：

2018 年 11 月 2 日

## 答辩委员会决议

答辩委员会对论文的学术评语（论文选题意义，论文创新性成果及学术水平；论文写作规范化和逻辑性；论文存在的主要不足之处，答辩情况。）：

论文题目： 有机叠氮化合物参与的成环反应研究

学生姓名： 易如霞

利用有机叠氮化合物催化合成含氮杂环化合物是有机合成化学领域重要的发展方向。研究叠氮化合物参与的成环反应，探索高效催化剂体系，选题具有重要的科学意义和潜在的应用前景。

- 1). 在 Au(I)/三氟甲磺酸(TfOH)催化作用下，实现了邻叠氮苯甲醛和 3-氮杂-1,6-烯炔的环加成反应。经二环[4.1.0]庚烯中间体，得到四氢苯并[b][1,8]萘啶化合物。
- 2). 在 TfOH 存在下，实现了 2-芳基-1-对甲苯磺酰基氮杂环丙烷和邻叠氮苯甲醛的开环/环化反应。氮杂环丙烷作为 C2 合成子参与反应，得到 6-三氟甲磺酰氧基喹啉化合物。
- 3). 实现了 Rh(II)催化的 3-重氮-2-吲哚酮和烯基叠氮的[1+1+3]环化反应。该反应经过了重氮化合物 3 位的乙烯基化，再与烯基叠氮化合物反应，得到 3',4'-二氢螺[吡咯-3,2'-吲哚酮]化合物。
- 4). 实现了 Ag(I)催化的 2-(1-炔基)-2-烯基-1-酮和三甲基硅基叠氮的环化反应，得到了 3-叠氮甲基呋喃化合物。该产物通过引入的叠氮基，可以进行 1,3-偶极环加成和还原反应，合成出具有呋喃环结构的杂环化合物。

上述研究结果具有创新性。

论文研究目标明确，立题思路清晰，实验方案设计合理，数据分析充分，结论可信，表明作者已掌握了基础理论和专业知识，具备了独立从事科学研究工作的能力。  
答辩过程中表述清楚，能够正确回答问题，经答辩委员会认真讨论，全票通过论文答辩，建议授予博士学位。

答辩委员会主席（签字）:

2018 年 11 月 19 日

## 答辩委员会决议

答辩委员会对论文的学术评语（论文选题意义，论文创新性成果及学术水平；论文写作规范化和逻辑性；论文存在的主要不足之处，答辩情况。）：

论文题目： 铜或钯催化的炔丙基环加成反应研究

学生姓名： 刘振婷

催化炔丙基转化是有机合成中构建碳-碳和碳-杂原子键的一类重要反应。论文进行铜或钯催化的炔丙基环加成反应研究，选题具有重要的学术意义和潜在的应用前景。

1). 以  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ /手性三齿  $\text{P}_\text{N},\text{N}$ -配体为催化剂体系，实现了邻氨基苯酚衍生物和炔丙醇乙酸酯的不对称[4+2]环加成反应，高收率、高对映选择性地合成了一系列含有环外双键的手性 2,3,4-三取代-2H-1,4-苯并噁唑类化合物，收率最高可达 98%，对映选择性最高可达 97% ee。

2). 以  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ /二茂铁双膦配体为催化剂体系，实现了双酚化合物和炔丙醇苯甲酸酯的[n+2]环加成反应，高收率、高区域选择性地合成了一系列环外双键具有Z式构型的八至十一元杂环化合物，收率最高可达 99%。

3). 基于  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  键官能化策略，以  $\text{CuI}/1,10\text{-菲啰啉}$  为催化剂体系，以  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  为氧化剂和碱双功能试剂，实现了炔烃和  $\beta$ -酮酸酯的[3+2]环加成反应，以中等到优秀的收率合成了一系列四取代呋喃类化合物。

上述研究结果具有创新性。

论文研究目标明确，立题思路清晰，实验方案设计合理，数据分析充分，结论可信，表明作者具有扎实的基础理论和专业知识，已具备独立从事科学研究工作的能力。答辩过程表述清楚，能够正确回答问题，经答辩委员会认真讨论，全票通过论文答辩，建议授予博士学位。

答辩委员会主席（签字）:

2018 年 11 月 20 日