

# 木质素选择性催化裁剪制备对羟基肉桂酸及其衍生物

凌永辉, 龙金星

(华南理工大学化学与化工学院, 先进造纸与纸基材料全国重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:** 对羟基肉桂酸及其衍生物是一类具有抗氧化、抗炎、抗肿瘤及抗紫外吸收等生物活性的高附加值化学品, 广泛应用于医药、食品、日化及生物基材料等领域。当前, 该类化合物主要通过基于传统化石路线的 Knoevenagel 缩合和 Perkin 反应, 以及基于可再生的草本木质素含酯基片段选择性裁剪反应的途径制备, 显然, 后者更契合双碳目标需求, 是近年来的研究热点。系统综述了高附加值化学品对羟基肉桂酸及其衍生物的价值, 并对其制备途径进行了简要的总结, 着重阐述了酸、碱、负载型催化剂、离子液体等不同催化体系中木质素定向裁剪制备对羟基肉桂酸及其衍生物的方法, 以及对羟基肉桂酸及其衍生物绿色制备的过程强化策略。在此基础上, 对对羟基肉桂酸及其衍生物绿色制备潜在的技术瓶颈和可能突破的关键技术方向进行了展望。相关研究可为木质素基高值化学品的绿色制备提供借鉴。

**关键词:** 对羟基肉桂酸; 木质素; 选择性裁剪; 绿色制备

**中图分类号:** O 625.5

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0438-1157 (XXXX) XX-0001-14

## Selective depolymerization of lignin to *p*-coumaric acid and its derivatives

LING Yonghui, LONG Jinxing

(State Key Laboratory of Advanced Papermaking and Paper-based Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

**Abstract:** *p*-Coumaric acid (*p*CA) and its derivatives have been widely used in the pharmaceutical, food, cosmetic, and bio-based material industries as efficient antioxidant, anti-inflammatory, antitumor, and ultraviolet-absorbing bioactivities. Currently, these compounds are primarily achieved *via* the Knoevenagel condensation or Perkin reaction through a conventional petrochemical route. Alternatively, selective cleavage of the ester-containing fragments in herbaceous lignin also contribute to the production of *p*CA and its derivatives. Obviously, the latter is more popular because of the goal of "Carbon peaking and Carbon neutrality". Herein, a comprehensive overview was provided on the significance of *p*CA and its derivatives as high-value-added chemicals. The state-of-the-art approaches for obtaining these chemicals were also summarized. Particularly, the methods for selective cleavage of the ester-containing fraction of lignin using various catalytic systems (*e.g.*, acids, bases, supported catalysts, and ionic liquids), and on the process intensification strategies were extensively emphasized. Furthermore, the potential technical bottlenecks and the key technological directions that have a great potential for leading to breakthroughs in the green synthesis of *p*CA and its derivatives were also proposed. Therefore, the present work would provide a valuable insight for producing lignin-based biochemicals.

收稿日期: 2026-07-07 修回日期: 2026-08-24

通信作者: 龙金星(1978-), 男, 博士, 教授, cejxlong@scut.edu.cn

第一作者: 凌永辉(2000-), 男, 硕士研究生, 1033728690@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(22378145, 22178129); 广东省基础与应用基础研究基金项目(2025A1515140216)

引用本文: 凌永辉, 龙金星. 木质素选择性催化裁剪制备对羟基肉桂酸及其衍生物[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-14

**Citation:** LING Yonghui, LONG Jinxing. Selective depolymerization of lignin to *p*-coumaric acid and its derivatives[J]. CIESC Journal, XXXX, XX (XX): 1-14

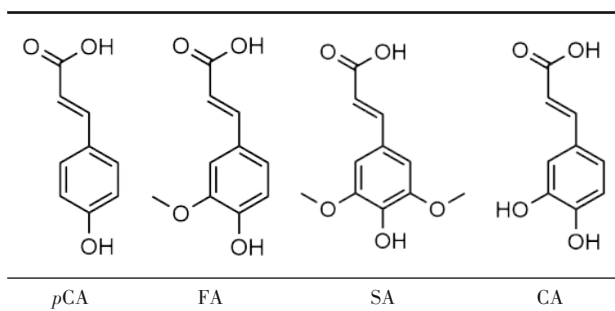
**Keywords:** *p*-coumaric acid; lignin; selective cleavage; green preparation

## 引 言

天然酚酸(Phenolic acids, PAs)是植物代谢的关键化合物,也是多酚生物合成途径中不可或缺的结构单元<sup>[1]</sup>。在植物细胞壁中,PAs主要通过酯键实现木质素与半纤维素的交联<sup>[2]</sup>,PAs主要分为羟基苯甲酸(对羟基苯甲酸、水杨酸、原儿茶酸和没食子酸)与羟基肉桂酸(咖啡酸、对香豆酸、阿魏酸以及芥子酸)两大类<sup>[3,4]</sup>。羟基肉桂酸(Hydroxycinnamic acids, HCAs)是苯丙氨酸与酪氨酸的次级代谢产物,属于一类重要的肉桂酸衍生物型酚酸<sup>[5]</sup>。木质纤维素主要由纤维素、半纤维素和木质素相互交联构成,而HCAs正是参与构建该天然高分子网络的重要结构单元<sup>[6]</sup>。HCAs主要包含对香豆酸(*p*-Coumaric acid, *p*CA)、阿魏酸(Ferulic acid, FA)、芥子酸(Sinapinic acid, SA)和咖啡酸(Caffeic acid, CA)<sup>[7]</sup>,它们的化学结构如图1所示。值得注意的是,这些化合物的分布和含量高度依赖于生物质来源<sup>[8]</sup>;例如,草本植物细胞壁中富含*p*CA和FA,而在杨木等硬木中,其木质素网络中则不存在H结构单元。

图1 主要天然存在的对羟基肉桂酸结构

Fig. 1 Structure of major naturally occurring *p*-hydroxycinnamic acids



作为植物体内重要的芳香族前体化合物,肉桂酸衍生物(如对香豆酸、咖啡酸和阿魏酸等)通常以有机酸酯、多糖苷及酰胺等形式赋存于自然界中<sup>[9]</sup>。特别是在植物细胞壁中。它们主要以酯的形式作为天然交联剂,将木质素与半纤维素连接在一起<sup>[6]</sup>。这种连接不仅构筑了植物的物理防御屏障,赋予其结构刚性,同时也构成了木质纤维素抗逆性的核心化学本质。

## 1 对羟基肉桂酸及其衍生物的工业价值

研究报道表明,对羟基肉桂酸及其酯具有抗氧化、抗炎、抗肿瘤、抗脂肪形成、神经保护活性、增强免疫调节以及改善药物溶解性等独特的生物化学特性,因此,广泛应用于药物中间体、化妆品、食品添加剂、香料香精以及精细化学品的中间体(图2)<sup>[10,11]</sup>。其卓越的清除自由基能力使其具有显著的抗氧化与抗炎作用,能够有效下调体内致炎因子的表达<sup>[12]</sup>;在抗肿瘤研究中,特定的酯类衍生物表现出对多种肿瘤细胞的高效靶向毒性,可通过干扰线粒体途径诱导癌细胞凋亡<sup>[13]</sup>;此外,在皮肤药理与医学美容方向,对羟基肉桂酸及其酯被证实为一种强效的酪氨酸酶抑制剂,可阻断黑色素合成途径,是开发新型祛斑美白药物的核心成分<sup>[14,15]</sup>。在食品和精细化学品制造中,对羟基肉桂酸主要发挥天然保护剂与功能性添加剂的作用<sup>[16]</sup>。在食品工业中,因其具有广谱抗菌性(如对金色葡萄球菌的抑制),常被用作天然食品防腐剂,同时可防止油脂类食品的氧化变质<sup>[16,17]</sup>。在日化与化妆品领域,其分子中的共轭双键结构赋予了它优异的紫外线吸收能力,是高端防晒霜和抗光老化护肤品中的重要光保护剂<sup>[18]</sup>。在工业应用中,对羟基肉桂酸被视为替代传统石化资源的核心生物基平台单体<sup>[19]</sup>。由于其兼具刚性骨架与可聚合基团,在工业上常被用于合成高性能的高分子材料,如特种聚酯、聚酰胺及液晶聚合物<sup>[20]</sup>。这些功能化聚合物不仅具备优异的热稳定性和机械强度,还往往具有良好的光交联性或生物可降解性。

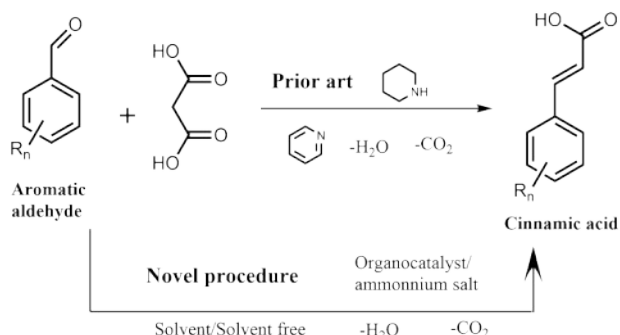
## 2 石化途径制备对羟基肉桂酸及其衍生物

在传统石化路线中,对羟基肉桂酸通常由对羟基苯甲醛与丙二酸经 Knoevenagel 缩合反应制备<sup>[21]</sup>。如 Jack 等<sup>[22]</sup>采用环境友好的胺或铵盐替代有毒的吡啶和哌啶,考察了多种醛类与丙二酸的缩合转化,发现以对羟基苯甲醛为底物时,可获得91%的转化率以及88%的对羟基肉桂酸收率(图3)。

Arun 等<sup>[23]</sup>利用乙酸-哌啶体系结合微波辐射加



图2 对羟基肉桂酸及其酯的工业应用

Fig. 2 Industrial applications of *p*-hydroxycinnamate and its esters图3 醛类与丙二酸经Knoevenagel缩合制备对羟基肉桂酸<sup>[22]</sup>Fig. 3 Synthesis of *p*-hydroxycinnamic acid via the Knoevenagel condensation of aldehydes and malonic acid<sup>[22]</sup>

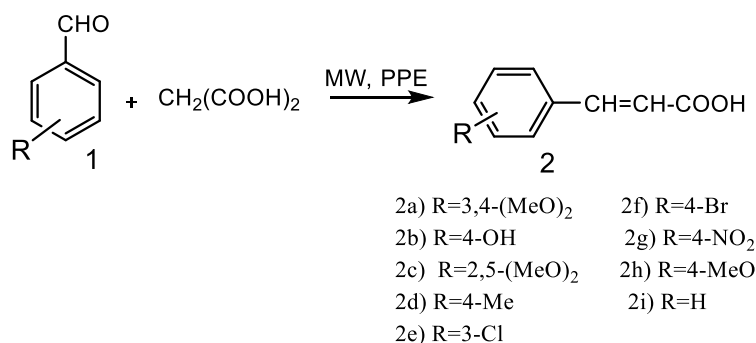
速反应实现苯甲醛高效转化为肉桂酸获得了79%的产物收率,但以对羟基苯甲醛为底物时极易引发脱羧副反应,形成副产物乙烯基酚,导致目标酚酸产率极低。为解决这一问题,Monika等<sup>[24]</sup>成功开发了水相介导的绿色合成体系,在四丁基溴化铵与碳酸钾的协同催化下,获得了72%的对羟基肉桂酸,显著提升了反应效率与环保性。Allais教授团队还开发了由氨基酸(脯氨酸)介导的Knoevenagel-Doebner缩合路线<sup>[25]</sup>,彻底摒弃了吡啶、哌啶等有毒胺类试剂,为对羟基肉桂酸的环保制备提供了全新的思路。

尽管均相催化具有较高活性,但存在产物分离难、污染重及催化剂无法回收等应用瓶颈。在绿色合成理念的推动下,结合微波辐射与无溶剂工艺的Knoevenagel-Doebner缩合反应(即醛类与丙二酸直接缩合形成 $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸)受到了广泛关注。碱

性氧化铝负载的LiCl、多磷酸酯及廉价高效且无毒的氯化铍等多相催化剂,在微波辐射辅助下,可于无溶剂的条件下实现芳香醛与丙二酸的缩合,获得肉桂酸或对羟基肉桂酸<sup>[26-28]</sup>,该反应历程如图4所示。Vijender等<sup>[29]</sup>更是以粉煤灰负载苄基三甲基氢氧化铵为催化剂与微波技术结合,实现了对羟基苯甲醛转化为对羟基肉桂酸的过程。

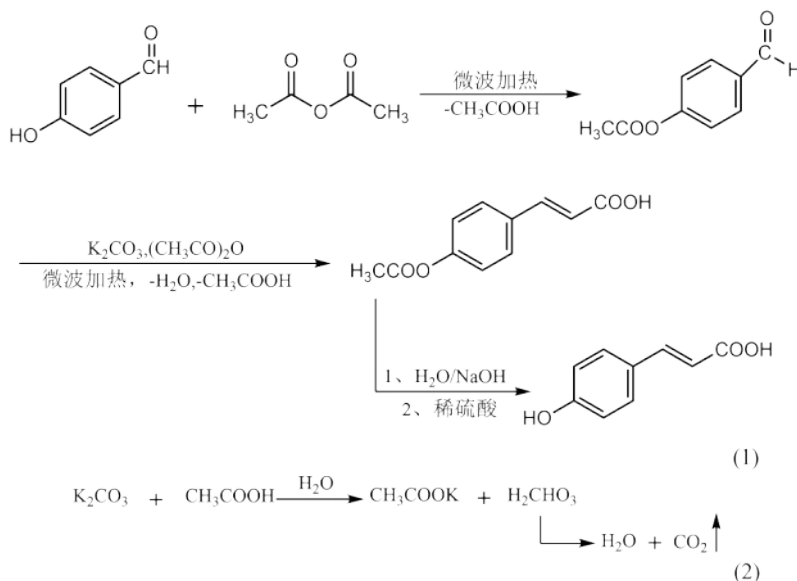
氧化石墨烯是精细化学合成领域中一种具有优异催化效果的固体酸催化剂,且因其独特的二维蜂窝结构与表面存在着的大量含氧官能团,在催化领域受到广泛的关注。Rana等<sup>[30]</sup>开发了一种氨基三甲基氧基硅烷改性的氧化石墨烯(APTES-GO)催化剂,在室温无溶剂的条件下,催化苯甲醛与丙二酸二乙酯发生Knoevenagel缩合反应,实现了苯甲醛94%的转化率和99%的肉桂酸选择性。采用类似的胺化改性策略,Rana等<sup>[31]</sup>与安礼涛教授团队<sup>[32]</sup>分别利用胺功能化氧化锆和胺改性介孔二氧化硅纳米球,在温和或微波辐射条件下,高效催化了醛类底物与异氰基乙酸乙酯的缩合反应,底物转化率和目标产物选择性均可达90%以上。此外,高分子聚合物与生物基绿色催化体系也展现出良好的应用前景。Toy等<sup>[33]</sup>设计了同时含有二甲氨基吡啶基团和哌啶基团的双功能聚苯乙烯,实现了肉桂酸酯的定量转化;Nagaraj等<sup>[34]</sup>则利用可生物降解、环境友好的壳聚糖作为非均相固体碱催化剂,不仅获得了94%的肉桂酸收率,且还表现出优异的循环稳定性。

此外,以对羟基苯甲醛和乙酸酐作为原料,碳

图4 芳香醛与丙二酸经 Knoevenagel 缩合制备对羟基肉桂酸及其衍生物<sup>[27]</sup>Fig. 4 Preparation of *p*-hydroxycinnamic acid and its derivatives via the Knoevenagel condensation of aromatic aldehydes and malonic acid<sup>[27]</sup>

酸钾为催化剂,在微波辅助条件下经 Perkin 反应,实现对羟基肉桂酸的“一锅法”合成,其反应历程如图 5 所示<sup>[35]</sup>。然而上述过程普遍存在反应过程复杂,能耗较高,副产物多等技术瓶颈,尤其是,随着“碳达

峰、碳中和”政策的实施和“可持续发展”战略的深度推进,寻求一种替代石油基路线的对香豆酸酯的绿色制备方式显得尤为重要。

图5 对羟基苯甲醛与乙酸酐经 Perkin 反应制备对羟基肉桂酸<sup>[35]</sup>Fig. 5 Preparation of *p*-hydroxycinnamic acid via the Perkin reaction using *p*-hydroxybenzaldehyde and acetic anhydride<sup>[35]</sup>

### 3 木质素选择性催化裁剪制备对羟基肉桂酸及其衍生物

尽管非均相催化有效解决了分离与环保难题,但无论是小分子 Knoevenagel 缩合路线还是 Perkin 反应路径均高度依赖化石基原料。为降低对石化原料的依赖,并适应国家“碳达峰、碳中和”战略的需求,基于对羟基肉桂酸广泛存在于植物细胞壁的网络中,并主要通过  $\gamma$  位酯键连接于木质素侧链的特点,通过构建高效催化体系,实现木质纤维

素中酯键连接位点的选择性断裂,“自上而下”地定向裁剪该芳香单体,制备获得对羟基肉桂酸,是区别传统木质素无选择性解聚的重要策略,已成为绿色化工的重要选择<sup>[36]</sup>。

#### 3.1 碱催化木质素裁剪制备对羟基肉桂酸及其衍生物

在植物细胞壁中,对羟基肉桂酸主要通过酯键将木质素与半纤维素紧密交联。由于酯键羰基具有较强的亲电性,而木质素中的  $\beta$ -O-4 醚键和 C-C 键对 OH<sup>-</sup> 的响应较弱,因此碱体系优先发生酯键水

解,从而释放 pCA 因此,采用碱催化水解(Alkaline hydrolysis)工艺能够高选择性地靶向断裂这些交联位点,实现目标单体高效裁剪(图6)<sup>[37, 38]</sup>。碱处理也

是破坏农业生物质(特别是富含对羟基肉桂酸等特定芳香单元的草本类植物)细胞壁网络制备游离目标酚酸的经典工艺<sup>[39, 40]</sup>。

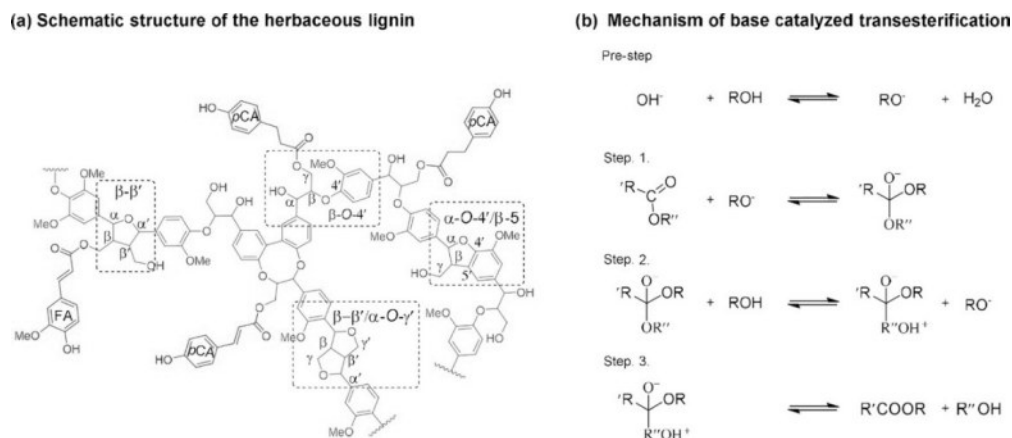


图6 碱催化木质素选择性裁剪过程机理<sup>[38]</sup>

Fig. 6 Mechanism for the alkali-catalyzed selective cleavage of lignin<sup>[38]</sup>

Ralph 等报道了 NaOH 催化  $\gamma$ -戊内酯预处理的玉米秸秆木质素酯基选择性断裂制备对香豆酸及其酯的过程,并通过液相萃取和水相结晶的方式得到了纯度达 95% 以上的对香豆酸<sup>[41]</sup>。为兼顾各类组分的稳定性与提取率,Annie 等<sup>[42]</sup>开发了响应面优化的两阶段碱解工艺:首阶段采用弱碱(2.35 wt.% NaOH, 54 °C)针对性提取半纤维素与热不稳定的对羟基肉桂酸;次阶段采用强碱(10 wt.% NaOH, 121 °C)处理残渣,最终实现了 85% 对羟基肉桂酸及 76% 高纯度纤维素的高效联产。大连工业大学孙润仓教授团队<sup>[38]</sup>在研究 CuO/MgAlO<sub>3</sub> 催化玉米秸秆木质素氢解的研究中发现:当以新鲜 CuO/MgAlO<sub>3</sub> 作为催化剂时,木质素解聚的主要产物为饱和酚酸甲酯(6.8% 的 3-(4-羟基苯基)丙酸甲酯和 3.5% 的 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙酸甲酯收率);但以回收催化剂或纯 MgAlO<sub>3</sub> 为催化剂时,产物则转变为不饱

和酚类(4.0% 的对香豆酸酯以及 3.3% 的阿魏酸甲酯),揭示了载体表面性质在调控氢解/酯交换竞争路径中的关键作用。

碱解液成分高度复杂,如何从中高效富集低浓度的游离酚酸是下游工艺的痛点。因此,新型双水相与表面活性剂萃取技术受到了广泛的关注,如 Dhamole 等<sup>[43]</sup>利用 L92 表面活性剂构建浊点萃取体系,使玉米芯碱解液中 FA 和 pCA 的萃取收率可达 89%,浓度显著提升 8 至 10 倍。Roberto 等<sup>[44]</sup>采用基于表面活性剂/共聚物 Pluronic F-127(PF-127)的双相体系(ATPS)萃取稻草碱液。如图 7 所示,该过程首先采用酸沉淀法对 FA 和 pCA 进行了初步纯化,然后使用 PF-127 进行萃取,FA 和 pCA 的萃取率分别达到 75.8% 和 74.3%,浓度分别提高了 2.3 倍和 2.5 倍,还直接形成了富含天然酚酸的聚合物凝胶,有效拓宽了目标产物的应用。

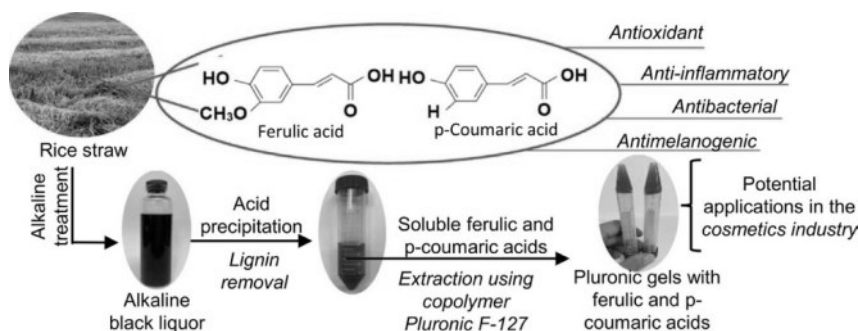


图7 表面活性剂/共聚物 Pluronic F-127 双相萃取对羟基肉桂酸<sup>[44]</sup>

Fig. 7 Biphasic extraction of *p*-hydroxycinnamic acid using the surfactant/copolymer Pluronic F-127<sup>[44]</sup>

### 3.2 酸催化木质素裁剪制备对羟基肉桂酸及其衍生物

如前所示,草本科植物木质素的 $\gamma$ 位常通过酯键连接着对羟基肉桂酸单元。与木质素骨架中稳定的C-C键和芳基醚键相比,这类侧链酯键对酸较为敏感,可在酸作用下选择性断裂。因此酸催化木质素含酯基片段的选择性裁剪也是制备高附加值对羟基肉桂酸及其酯的重要手段。例如,在180 °C、稀硫酸条件下处理玉米秸秆,通过调控酸浓度与反应时间,可实现木质素的酯基的定向断裂,获得高附加值产物对羟基肉桂酸<sup>[45]</sup>。共聚焦拉曼光谱分析进一步揭示了草本木质素中对羟基肉桂酸的溶出机理:稀酸处理可使细胞壁次生壁区域的对羟基肉桂酸优先溶出,且木质素组分的溶出速率高于羟基肉桂酸<sup>[46]</sup>。天津大学李永丹教授团队<sup>[47]</sup>还基于“木质素优先的生物炼制策略”,以 $\text{H}_2\text{WO}_4$ 为催化剂,在200 °C、无需外加氢气的反应条件下反应6 h,实现了玉米秸秆中的木质素组分全转化,基于玉米秸秆中的木质素含量计算得到单体收率为25.1%,其中对羟基肉桂酸甲酯收率为17.2%,同时保留了富含纤维素的高品质纸浆。在此基础上,他们还以模型

化合物为原料,研究了对羟基肉桂酸酯的形成历程和进一步反应途径。

显然,采用质子酸催化体系选择性断裂天然交联网络并定向制备对羟基肉桂酸(*p*CA)及其高值衍生物对羟基肉桂酸甲酯(MPC),是当前生物质高值化利用的重要研究方向,但所使用的均相质子酸催化剂存在着设备腐蚀、产物难分离等问题。我们课题组还基于金属氯化物的强氢键受体效应和可调的Lewis酸性,构建了木质素选择性裁剪制备对羟基肉桂酸及其酯的过程,实现了基于酯交换原理的木质素选择性裁剪,获得了高附加值的对羟基肉桂酸及其酯等化学品(图8)<sup>[48]</sup>。金属氧化物因兼具酸碱双功能位点而在木质素酯键选择性断裂中展现出独特优势。本课题组系统考察了溶剂凝胶法合成ZnO的催化性能:该催化剂具有比商业ZnO更为丰富的表面酸碱活性位,在165 °C下可实现木质素53.3%的转化以及得到9.8%的对香豆酸酯收率<sup>[49]</sup>。Rana等<sup>[50]</sup>利用ZnO与光敏半导体 $\text{TiO}_2$ 高温退火制备复合金属氧化物 $\text{TiO}_2$ -ZnO复合催化剂,催化木质素氧化解聚则得到12.7%的对香豆酸收率。

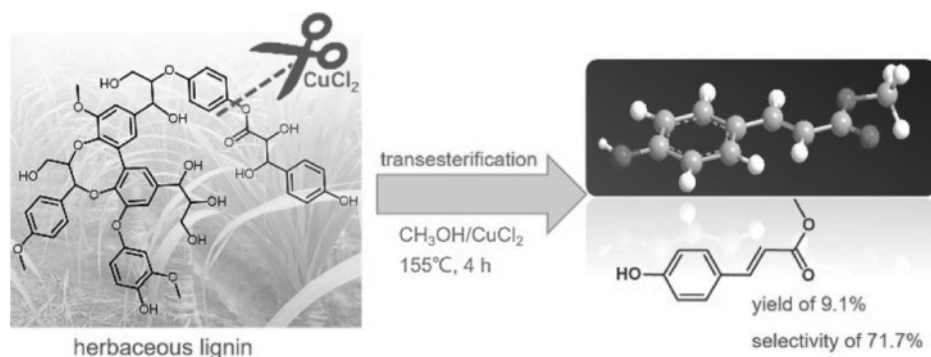


图8 Lewis酸催化木质素选择性裁剪制备对羟基肉桂酸酯

Fig. 8 Selective cleavage of lignin catalyzed by Lewis acids to produce *p*-hydroxycinnamic acid and its esters

酸催化技术是木质素含酯基片段选择性裁剪制备对羟基肉桂酸及其衍生物的重要手段,酸性条件下木质素中的酯键、醚键及部分碳碳键,以及相关官能团均可能发生并行转化,导致目标酯键的选择性断裂受到影响,同时伴随缩聚、副反应及产物进一步降解,从而降低目标产物的选择性和收率。因此,酸催化木质素选择性裁剪体系常存在产物复杂,对羟基肉桂酸及其衍生物选择性低等不足。尤其是, $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 等质子酸均相催化剂与产物的分离困难等。因此,相比较其他技术,当前酸催化木质素定向转化为对羟基肉桂酸及其衍生物的研究

仍面临诸多挑战。

### 3.3 负载型催化剂催化木质素裁剪制备对羟基肉桂酸及其衍生物

分子筛以其规则的孔道结构和可调的酸碱性,是木质素解聚催化剂的重要载体,因此,以分子筛为载体的催化剂在木质素选择性裁剪制备对羟基肉桂酸酯的过程中也展现了优异的活性。例如,北京林业大学宋国勇教授等研究发现,介孔分子筛MCM-41负载的钼酸锌( $\text{ZnMoO}_4/\text{MCM-41}$ )<sup>[51]</sup>催化甲醇介质中的玉米秸秆木质素解聚中可选择性断裂其酯基片段,分别获得4.5%和4.1%的对香豆酸甲

酯和阿魏酸甲酯收率(图9)。为进一步提升底物扩散效率,本课题组将活性组分  $\text{MoO}_3$  负载于具有多级孔道结构的 ZSM-5 分子筛上,在 1 MPa  $\text{N}_2$ 、150  $^\circ\text{C}$ 、4 h 的条件下催化南方典型农业废弃物蔗渣木质素的解聚,得到了 11.78% 的对香豆酸酯收率<sup>[52]</sup>,相较于单一介孔体系,ZSM-5 的微孔-介孔协同结构有效提升了木质素大分子与活性位点的接触效率。最近,我们还构筑了层状多级孔纳米片结构镍基催化剂体系,通过协同强化木质素分子以及部分解聚产物在多层级孔道结构的传质,并调控外催化剂比表面的  $\text{NiO}$ ,金属  $\text{Ni}^0$  物种和中等强度 Brønsted 酸活性

位的相对含量,成功实现了木质素中对羟基肉桂酸( $p\text{CA}$ )单元的定向裁剪,获得在药物、液晶材料的领域有重要应用潜力的高附加值化学品对羟基苯丙酸酯。优化的条件下,对羟基苯丙酸酯的收率和选择性分别达到 12.1% 和 62.1%,接近理论收率,且过程未见明显结焦<sup>[53]</sup>。在此基础上,进一步结合含特征化合键的模型化合物的转化行为,推测获得了反应机理,为可再生的木质素的高效资源化利用和替代石油基路线的高附加值化学品的绿色制备提供了新的思路。

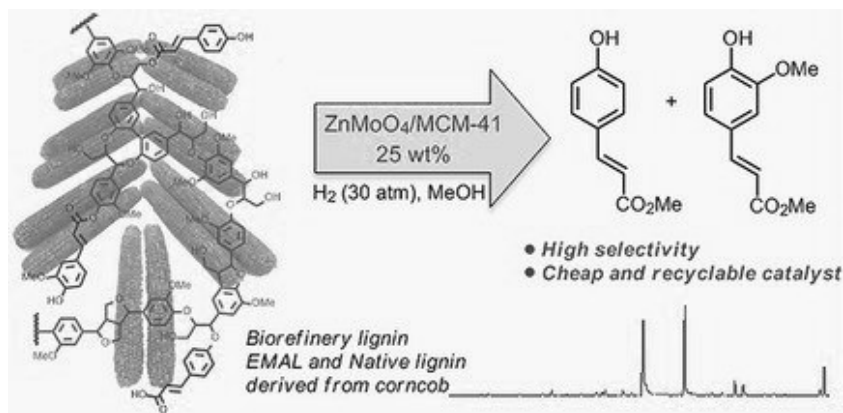


图9  $\text{ZnMoO}_4/\text{MCM-41}$  催化木质素选择性解聚

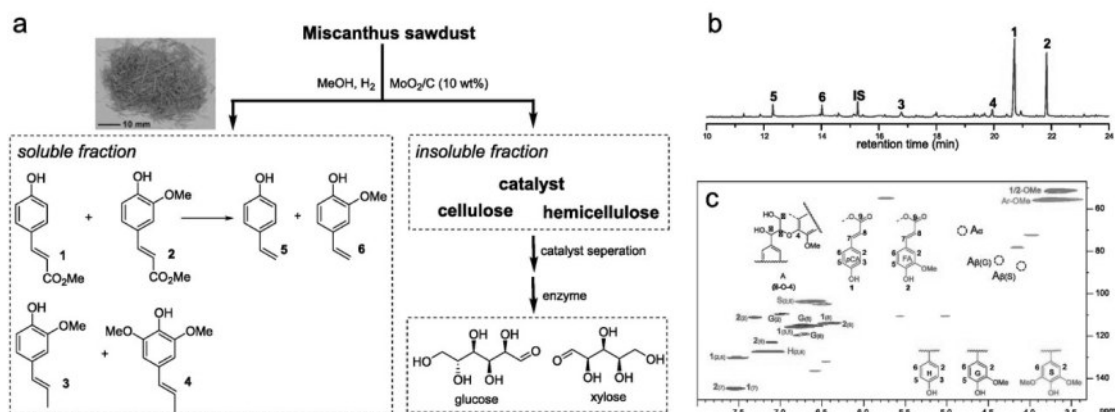
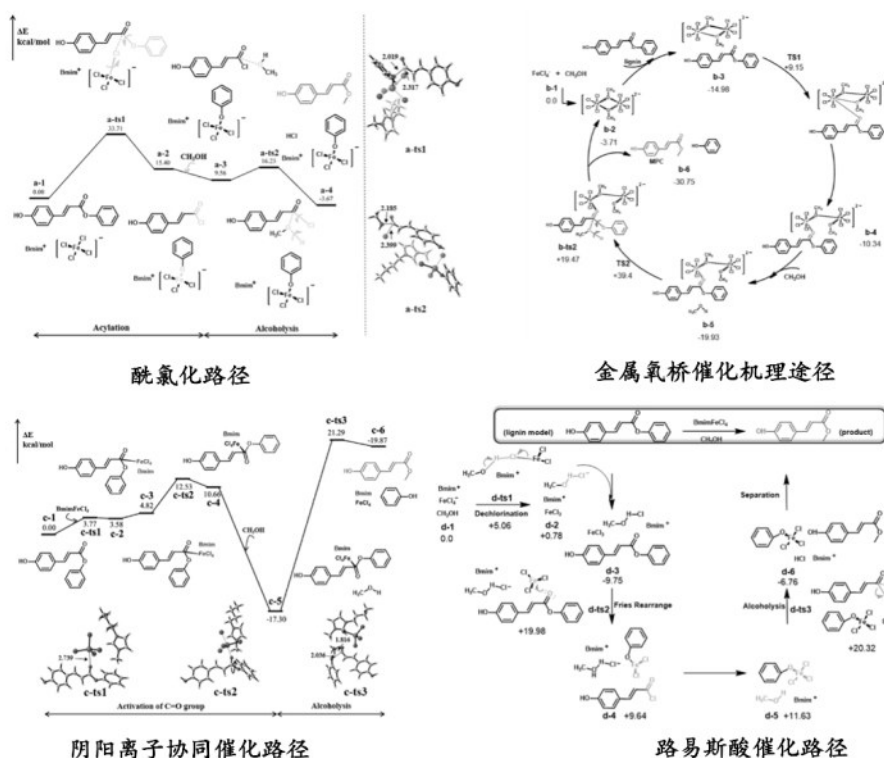
Fig. 9 Selective depolymerization of lignin catalyzed by  $\text{ZnMoO}_4/\text{MCM-41}$

碳材料以其高比表面积、优异的化学稳定性及表面可功能化特性,在木质素解聚领域受到广泛关注。北京林业大学彭锋教授课题组<sup>[54]</sup>以活性炭为载体制备了  $\text{MoO}_3/\text{C}$  作为催化剂,以芒草,三角藤,花楸属,高粱茎和玉米芯等草本生物质为底物,采用如图 10 所示的反应流程,在 3 MPa  $\text{H}_2$ 、240  $^\circ\text{C}$  反应 4 h 的条件下,可以得到 8.7% 的对香豆酸甲酯以及 6.4% 的阿魏酸甲酯收率(基于草本生物质的木质素含量计算)。Ni/AC 催化剂在玉米芯木质素解聚过程中亦具备优异的催化木质素酯基选择性裁剪能力,优化条件下可得到 8.1% 的对羟基肉桂酸及其衍生物收率<sup>[55]</sup>。本课题组也以酶解木质素作为碳源,三聚氰胺为氮源,制备了木质素基氮掺杂多级孔碳载体,并通过湿法浸渍得到了  $\text{Mo}/\text{NC}$  催化剂<sup>[56]</sup>,在温和条件下催化有机溶木质素醇解,获得了 12.8% 的对香豆酸乙酯的收率,优于相同反应条件下的  $\text{MoO}_3/\text{C}$  催化剂,体现了氮掺杂对  $\text{Mo}$  活性位分散度及金属-载体相互作用的有效调控。

### 3.4 离子液体催化木质素裁剪制备对羟基肉桂酸及其衍生物

离子液体是一类由有机阳离子和无机/有机阴离子组成的,在室温下呈现液态的盐,具有蒸气压低、不易挥发、溶解性好且可重复利用等独特的物理化学性质,广泛应用于催化、有机合成、吸附、分离等领域<sup>[57-59]</sup>。作为一类可分子设计的催化剂,离子液体兼具均相和多相催化剂活性中心分布均匀,易分离回收等优势,是生物质转化领域常见催化剂<sup>[60,61]</sup>。

我们课题组通过对木质素主要特征化学键的差异性的解析,基于分子裁剪的理念,设计并开发了系列磺酸功能化离子液体和金属基离子液体催化体系,并将木质素催化解聚过程与甲酯化过程相耦合,实现了温和条件下草本木质素  $p\text{CA}$  单元的选择性断裂,获得了高收率、高选择性的对羟基肉桂酸甲酯,并通过柱分离等手段对其进行了分离与纯化,获得了高纯度的对羟基肉桂酸甲酯产品<sup>[62,63]</sup>。当以甲基丁基咪唑四氯化铁( $[\text{Bmim}][\text{FeCl}_4]$ )为催化剂时,可将 70.6% 的木质素 H 结构单元(包括苯丙烷

图 10  $\text{MoO}_3/\text{C}$  催化草本植物催化分离Fig. 10 Catalytic conversion of herbaceous plants over  $\text{MoO}_3/\text{C}$ 图 11  $[\text{Bmim}][\text{FeCl}_4]$  催化木质素选择性裁剪反应途径<sup>[64]</sup>Fig. 11 Reaction pathway for the selective cleavage of lignin catalyzed by  $[\text{Bmim}][\text{FeCl}_4]$ <sup>[64]</sup>

结构单元和  $p\text{CA}$  结构单元)定向转化为对羟基肉桂酸甲酯。结合 DFT 计算的结果,还推导获得了如图 11 所示的酰氯化路径、金属氧桥结构催化机途径、阴阳离子协同催化路径和路易斯酸催化路径等四种对羟基肉桂酸甲酯形成反应途径<sup>[64]</sup>。

受此工作启发,还以氯化胆碱为氢键受体、金属卤化物等 Lewis 酸为氢键供体构建了金属基深共熔溶剂催化剂,亦实现了有机溶剂型草本木质素中  $p\text{CA}$  结构单元的选择性断裂,获得了对羟基肉桂酸酯等高附加值化学品,优化的条件下,其产物收率

可达 10.6%<sup>[65]</sup>。邱学青教授课题组<sup>[66]</sup>利用碱性低共熔溶剂处理玉米芯,获得了 1.6% 的  $p\text{CA}$  收率。为进一步提升对羟基肉桂酸酯的收率和选择性,我们最近还基于化工过程耦合与强化的理念,在前期木质素自表面活性乳液反应器的基础上<sup>[67]</sup>,构建了如图 12 所示的微乳液反应器,利用其界面强化效应,实现了联甲基烷基咪唑硫酸氢根离子液体( $[\text{MimC}_n\text{H}_2][\text{HSO}_4]$ )催化蔗渣等南方典型草本木质素  $p\text{CA}$  结构单元的定向裁剪,获得了 13.8% 的对羟基肉桂酸酯收率和 81.2% 的产物选择性<sup>[68]</sup>。

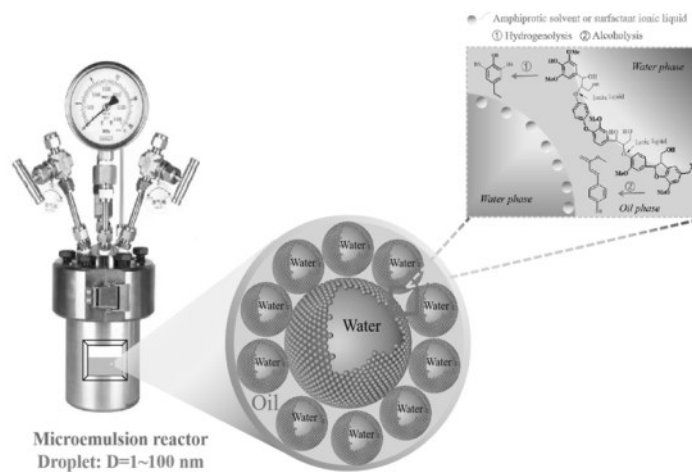
图12 木质素选择性裁剪微乳液反应器<sup>[68]</sup>

Fig. 12 Microemulsion reactor for selective conversion of lignin

表1 不同催化体系裁剪制备对羟基肉桂酸及其衍生物条件及效果对比

Table 1 Comparison of conditions and results for the customized synthesis of p-hydroxycinnamic acid and its derivatives using different catalytic systems

| 序号 | 催化体系                                                                          | 反应底物   | 反应条件                             | 产率/% | 参考文献 |
|----|-------------------------------------------------------------------------------|--------|----------------------------------|------|------|
| 1  | $\gamma$ -戊内酯预处理                                                              | 玉米秸秆   | 100 °C/-/24h                     | 8.3  | [41] |
| 2  | CuO/MgAlO <sub>3</sub>                                                        | 木质素    | 200 °C/3 MPa H <sub>2</sub> /4 h | 4.0  | [38] |
| 3  | H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>                                                | 玉米秸秆   | 200 °C/-/6 h                     | 17.2 | [47] |
| 4  | CuCl <sub>2</sub>                                                             | 蔗渣木质素  | 155 °C/1 MPa N <sub>2</sub> /4h  | 9.1  | [48] |
| 5  | ZnO                                                                           | 碱性木质素  | 165 °C/1 MPa N <sub>2</sub> /8 h | 9.8  | [49] |
| 6  | TiO <sub>2</sub> -ZnO                                                         | 木质素溶液  | 室温/-/4 h                         | 12.7 | [50] |
| 7  | ZnMoO <sub>4</sub> /MCM-41                                                    | 木质素    | 220 °C/3 MPa H <sub>2</sub> /4 h | 4.5  | [51] |
| 8  | MoO <sub>3</sub> /ZSM-5                                                       | 有机溶木质素 | 150 °C/1 MPa N <sub>2</sub> /4 h | 11.8 | [52] |
| 9  | MoO <sub>2</sub> /C                                                           | 草本生物质  | 240 °C/3 MPa H <sub>2</sub> /4 h | 8.7  | [54] |
| 10 | Ni/AC                                                                         | 木质素    | 240 °C/3 MPa H <sub>2</sub> /4 h | 8.1  | [55] |
| 11 | Mo/NC                                                                         | 有机溶木质素 | 180 °C/1 MPa N <sub>2</sub> /4 h | 12.8 | [56] |
| 12 | [Bmim][FeCl <sub>4</sub> ]                                                    | 蔗渣木质素  | 147 °C/-/6 h                     | 7.1  | [64] |
| 13 | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Gly                                           | 玉米芯    | 100 °C/-/16h                     | 1.6  | [65] |
| 14 | [MimC <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> Mim][HSO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> 微乳液体系 | 蔗渣木质素  | 180 °C/-/4h                      | 13.8 | [68] |

表1比较了不同催化体系在木质素选择性裁剪制备对羟基肉桂酸及其衍生物中的技术特点。从整体来看,各类催化体系在催化活性、选择性、反应条件、催化剂稳定性及工业化潜力等方面各具优势与局限。其中,碱催化体系工艺成熟、成本较低,适用于木质素酯键的快速断裂,但副反应较多,目标产物选择性仍有待提高;酸催化体系能够促进木质素结构解聚,但易引发缩聚及设备腐蚀问题;负载型催化剂兼具较高活性和良好的循环稳定性,是近年来木质素定向催化转化的重要发展方向,但其制备成本及长期稳定性仍需进一步优化;离子液体催化体系凭借可设计性强、兼具溶剂与催化剂双重功

能等优势,在提高目标产物选择性方面表现突出,但离子液体回收再利用及规模化应用仍面临挑战。因此,未来应进一步结合催化剂结构设计、过程强化及连续流反应等策略,实现催化效率、产物选择性及经济性的协同提升。

### 3.5 木质素裁剪制备对羟基肉桂酸及其衍生物的过程强化策略

微波强化利用微波场激发极性分子高频振动产生热能,直接作用于溶剂或反应物分子,通过偶极振动或离子迁移产生热量,强化化学反应,从而实现快速加热和均匀升温,与传统传导加热相比,微波加热具有“体相加热”特性,可避免局部过热,

提高反应均匀性。因此,也广泛用于强化木质素选择性裁剪制备对羟基肉桂酸及其酯的过程<sup>[69,70]</sup>。例如,针对禾本科生物质中对羟基肉桂酸的提取,Bichot等<sup>[71]</sup>系统分析了微波辅助预处理对从禾本科生物质(尤其是玉米秸秆和芒草)中提取阿魏酸和香豆酸的应用潜力,证实微波辐射能高效断裂禾本科植物中的酯键与醚键,且在优化条件(1000 W, 405 s)下,生物质秸秆干重为计算基准,玉米秸秆中提取得到1.38%的FA和1.97%的CA,从芒草秸秆中则可提取到0.58%的FA和3.89%的CA,表明不同物种的生物可及性差异显著。为进一步降低预处理苛刻度,该团队<sup>[71]</sup>首创了“无化学微波-酶解”连续工艺,利用微波破壁协同木聚糖酶,使FA的释放率激增至18.2%。(仅进行微波预处理的释放率为5.5%,仅进行酶水解的释放率为7.6%)。Dovade等<sup>[72]</sup>在微波体系中引入5%NaHCO<sub>3</sub>,打破产物的水溶性瓶颈,使对羟基肉桂酸的浓度跃升至传统法的11倍以上。北京林业大学许凤教授等研究发现,微波对于甲酸/甲醇介质中的碱木质素选择性解聚有显著的强化作用,在微波功率为400 W的条件下160 °C反应30 min,可获得72%的木质素生物油收率,该生物油主要由苯并呋喃和对香豆酸等单体和分子量范围在253–378 g/mol的二聚体以及分子量范围在379–510 g/mol的三聚体组成。基于此,他们还推测获得了微波强化碱木质素选择性解聚

机理<sup>[73]</sup>。

值得注意的是,微波热效应与目标分子的结构稳定性密切相关,持续增强微波强度并非提取的最优解,Kim等<sup>[74]</sup>的动力学研究敏锐地揭示了这一核心矛盾,揭示微波热效应与化合物化学结构稳定性之间的密切关系。在微波条件(95 °C, 12 min)下,结构稳定的香豆素提取量呈正相关;但对羟基肉桂酸因芳香环上的酚羟基赋予了其极强的热敏性,导致其在高温下极易降解,提取率不升反降,如对于结构稳定的香豆素,其提取量从19.68mg/g显著提升为28.23mg·g<sup>-1</sup>,表现出正相关增益。然而对于含有酚羟基的肉桂酸而言,其提取效率不升反降。这表明,酚酸类物质提取工艺优化的核心,效率的瓶颈不在于溶剂的渗透能力,而在于高温下的分子降解。

尽管微波等技术在实验室阶段展现出巨大潜力,但其间歇式操作难以满足工业化量产需求。为此,Candy等<sup>[75]</sup>开发了基于“双螺杆挤出技术”的“热-力-化学”耦合预处理工艺(图13)。在温和的极性碱性(水/乙醇)溶剂中,机械剪切力的介入使工业大麻副产物中pCA的提取率最高达到100%。该研究成功将耗时数小时的批次反应转化为连续流工艺,为低成本、规模化回收酚酸开辟了重要的工程路径。

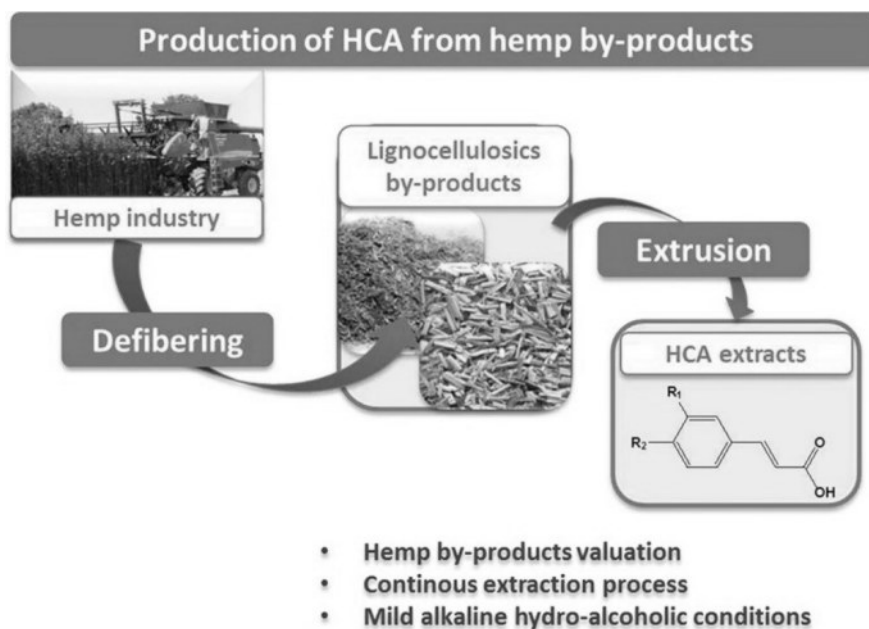


图13 基于“双螺杆挤出技术”的“热-力-化学”耦合的生物质预处理工艺<sup>[75]</sup>

Fig. 13 A “thermo-mechanical-chemical” coupled biomass pretreatment process based on “twin-screw extrusion technology”

在产物的终端高纯度分离阶段, Houg 等<sup>[76]</sup>还探索了流动型微混合技术与超临界 CO<sub>2</sub> 萃取结合技术, 利用超临界流体兼具气体扩散性与液体溶解性的优势, 在温和条件 (39.5 °C) 下辅以微量乙醇 (2.0 mol%) 作为极性调节剂, 实现了 FA 与 pCA 的高选择性连续裁剪分离。这种无溶剂残留的绿色分离技术, 为从复杂生物质提取液中最终获取高纯度羟基肉桂酸衍生物提供了极具前景的解决方案。微波辐射与机械挤出等强化技术显著提升了提取效率并推动了连续化量产。然而, 酚酸分子的热敏性要求工艺必须在高效破壁与抑制高温降解间寻找精准平衡。此外, 应指出的是, 相较于催化反应本身, 下游分离纯化过程同样是决定木质素基酚酸能否实现工业化的重要环节。由于木质素催化裁剪所得反应液成分复杂, 采用传统分离方法不仅分离流程长, 且极易造成酚酸等热敏性产物发生降解。因此, 近年来催化反应与分离过程的协同设计受到广泛关注。如通过酸沉淀结合液液萃取可实现目标酚酸的初步富集<sup>[44]</sup>; 而流动微混合结合超临界 CO<sub>2</sub> 连续萃取则能够在温和条件下实现高选择性连续分离, 减少有机溶剂残留并提高产品纯度<sup>[76]</sup>。未来, 开发兼顾温和解聚、高选择性释放与绿色分离的级联工艺, 仍将是实现生物质单体规模化制备与后续高值化转化利用的关键突破口。

## 4 结论与展望

对羟基肉桂酸 (pCA) 及其衍生物以其独特的生物活性与多元功能, 在医药、食品、日化及生物基材料等领域均展现出重要的应用价值。当前对羟基肉桂酸及其衍生物的制备主要有以苯甲醛等为原料, 经 Knoevenagel-Doebner 缩合反应或者 Perkin 反应的石油化工路线; 和以草本植物的木质素为原料, 经酸、碱催化定向裁剪 pCA 和 FA 等含酯基片段获得的可再生途径。显然, 鉴于化石资源的不可再生性以及过量使用化石资源导致的酸雨、PM<sub>2.5</sub> 等环境问题, 以木质素定向裁剪技术的基础的对羟基肉桂酸及其衍生物绿色制备新策略更契合全球可持续发展与“碳达峰、碳中和”战略的需求。

然而, 该木质素基对羟基肉桂酸及其衍生物绿色制备领域仍面临以下关键技术和科学挑战: 由于木质素复杂的分子结构和易重构的本征特征, 当前木质素定向催化转化过程效率, 尤其是反应器效率

偏低; 催化剂结构与酯键断裂选择性的构效关系尚不明晰; 生物质各组分高值化利用的协同性有待加强; 规模化放大与长期稳定性的系统评估几乎空白; 催化剂的寿命和重复使用性能仍有待优化。针对上述瓶颈, 未来研究可聚焦于构建精准酯键选择性断裂机制与高选择性催化体系, 提升木质素酯基片段的裁剪效率并抑制木质素重聚; 加强催化反应与过程强化协同, 实现高效、低能耗的连续化生产; 同时建立面向生物炼制的全组分协同高值化利用模式, 减少木质素分离过程中的结构和官能团变迁, 为生物基化学品的可持续生产提供切实可行的技术路径。

## 参考文献

- [1] Mouterde L M M, Allais F. Microwave-assisted Knoevenagel-Doebner reaction: An efficient method for naturally occurring phenolic acids synthesis[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, **6**: 426.
- [2] Bichot A, Lerosty M, Geirnaert L, et al. Soft microwave pretreatment to extract *p*-hydroxycinnamic acids from grass stalks [J]. *Molecules*, 2019, **24**(21): 3885.
- [3] Marchiosi R, dos Santos W D, Constantin R P, et al. Biosynthesis and metabolic actions of simple phenolic acids in plants[J]. *Phytochemistry Reviews*, 2020, **19**(4): 865-906.
- [4] Liu Y, Zhao Z H, Yang H W, et al. Trace phenolic acids simultaneously enhance degradation of chlorophenol and biofuel production by *Chlorella regularis*[J]. *Water Research*, 2022, **218**: 118524.
- [5] Emiliani G, Fondi M, Fani R, et al. A horizontal gene transfer at the origin of phenylpropanoid metabolism: A key adaptation of plants to land[J]. *Biology Direct*, 2009, **4**(1): 7.
- [6] Ma C L, Liang Z Q, Wang Y, et al. *p*-Hydroxycinnamic acids: Advancements in synthetic biology, emerging regulatory targets in gut microbiota interactions, and implications for animal health[J]. *The Journal of Nutrition*, 2025, **155**(4): 1041-1056.
- [7] Coman V, Vodnar D C. Hydroxycinnamic acids and human health: recent advances[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, **100**(2): 483-499.
- [8] Ralph J. Hydroxycinnamates in lignification[J]. *Phytochemistry Reviews*, 2010, **9**(1): 65-83.
- [9] Pei K H, Ou J Y, Huang J Q, et al. *p*-Coumaric acid and its conjugates: Dietary sources, pharmacokinetic properties and biological activities[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2016, **96**(9): 2952-2962.
- [10] Flourat A L, Combes J, Bailly-Maitre-Grand C, et al. Accessing *p*-hydroxycinnamic acids: Chemical synthesis, biomass recovery, or engineered microbial production?[J]. *ChemSusChem*, 2021, **14**(1): 118-129.
- [11] Ou S Y, Kwok K C. Ferulic acid: Pharmaceutical functions, preparation and applications in foods[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2004, **84**(11): 1261-1269.
- [12] Saija A, Tomaino A, Trombetta D, et al. *In vitro* and *in vivo* evaluation of caffeic and ferulic acids as topical photoprotective

- agents[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2000, **199**(1): 39–47.
- [13] Heleno S A, Martins A, Queiroz M J R P, et al. Bioactivity of phenolic acids: Metabolites versus parent compounds: A review[J]. Food Chemistry, 2015, **173**: 501–513.
- [14] Taofiq O, González-Paramás A M, Barreiro M F, et al. Hydroxycinnamic acids and their derivatives: Cosmeceutical significance, challenges and future perspectives, a review[J]. Molecules, 2017, **22**(2): 281.
- [15] Barbulova A, Colucci G, Apone F. New trends in cosmetics: By-products of plant origin and their potential use as cosmetic active ingredients[J]. Cosmetics, 2015, **2**(2): 82–92.
- [16] 李梦雪, 韩雪, 章丽, 等. 羟基肉桂酸类化合物的功能活性及其在食品中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, **16**(2): 1–7.
- Li M X, Han X, Zhang L, et al. Research progress on the functional activity of hydroxycinnamic acids and their application in food[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, **16**(2): 1–7.
- [17] García-Fuentevilla L L, Ibarra D, Eugenio M E, et al. Optimization of bioactive compounds incorporation into nanocellulose-based films for food packaging applications[J]. Macromol, 2026, **6**(2): 22.
- [18] Rioux B, Combes J, Woolley J M, et al. From biomass-derived *p*-hydroxycinnamic acids to novel sustainable and non-toxic phenolics-based UV-filters: A multidisciplinary journey[J]. Frontiers in Chemistry, 2022, **10**: 886367.
- [19] Tramontina R, Ciancaglini I, Roman E K B, et al. Sustainable biosynthetic pathways to value-added bioproducts from hydroxycinnamic acids[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2023, **107**(13): 4165–4185.
- [20] Fonseca A C, Lima M S, Sousa A F, et al. Cinnamic acid derivatives as promising building blocks for advanced polymers: synthesis, properties and applications[J]. Polymer Chemistry, 2019, **10**(14): 1696–1723.
- [21] Saravanamurugan S, Palanichamy M, Hartmann M, et al. Knoevenagel condensation over  $\beta$  and  $\gamma$  zeolites in liquid phase under solvent free conditions[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, **298**: 8–15.
- [22] van Schijndel J, Canalle L A, Molendijk D, et al. The green Knoevenagel condensation: Solvent-free condensation of benzaldehydes[J]. Green Chemistry Letters and Reviews, 2017, **10** (4): 404–411.
- [23] Sinha A K, Sharma A, Joshi B P. One-pot two-step synthesis of 4-vinylphenols from 4-hydroxy substituted benzaldehydes under microwave irradiation: A new perspective on the classical Knoevenagel – Doebner reaction[J]. Tetrahedron, 2007, **63**(4): 960–965.
- [24] Gupta M, Wakhloob B P. Tetrabutylammoniumbromide mediated Knoevenagel condensation in water: Synthesis of cinnamic acids [J]. Arkivoc, 2007, **1**: 94–98.
- [25] Peyrot C, Peru A A M, Mouterde L M M, et al. Proline-mediated Knoevenagel – Doebner condensation in ethanol: A sustainable access to *p*-hydroxycinnamic acids[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, **7**(10): 9422–9427.
- [26] Mogilaiah K, Reddy G R. Microwave-assisted solvent-free synthesis of *trans*-cinnamic acids using lithium chloride as catalyst[J]. Synthetic Communications, 2004, **34**(2): 205–210.
- [27] Mobinikhaledi A, Foroughifar N, Jirandehi H F. Microwave – assisted synthesis of cinnamic acid derivatives in the presence of PPE and under solvent-free condition[J]. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal–Organic, and Nano–Metal Chemistry, 2008, **38**(5): 428–430.
- [28] Suresh, Kumar D, Sandhu J S. Bismuth(III) chloride – mediated, efficient, solvent-free, MWI-enhanced Doebner condensation for the synthesis of (E)-cinnamic acids[J]. Synthetic Communications, 2010, **40**(13): 1915–1919.
- [29] Goel V. Triton-B adsorbed on flysh: An efficient support for the base catalysed reactions under microwave irradiations[J]. Oriental Journal of Chemistry, 2012, **28**(4): 1725–1728.
- [30] Rana S, Jonnalagadda S B. Synthesis and characterization of amine functionalized graphene oxide and scope as catalyst for Knoevenagel condensation reaction[J]. Catalysis Communications, 2017, **92**: 31–34.
- [31] Parida K M, Mallick S, Sahoo P C, et al. A facile method for synthesis of amine-functionalized mesoporous zirconia and its catalytic evaluation in Knoevenagel condensation[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, **381**(1/2): 226–232.
- [32] Zhu F X, Sun X J, Lou F W, et al. Facile one-pot synthesis of amine-functionalized mesoporous silica nanospheres for water-medium Knoevenagel reaction under microwave irradiation[J]. Catalysis Letters, 2015, **145**(4): 1072–1079.
- [33] Toy P, Lu J N. Organocatalytic decarboxylative Doebner–Knoevenagel reactions between arylaldehydes and monoethyl malonate mediated by a bifunctional polymeric catalyst[J]. Synlett, 2011, 2011(12): 1723–1726.
- [34] Anbu N, Hariharan S, Dhakshinamoorthy A. Knoevenagel–Doebner condensation promoted by chitosan as a reusable solid base catalyst[J]. Molecular Catalysis, 2020, **484**: 110744.
- [35] 赵从飞, 鲍远志, 徐俊杰, 等. 微波辅助“一锅煮”法合成 *p*-羟基肉桂酸[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2016, **39**(10): 1411–1415.
- Zhao C F, Bao Y Z, Xu J J, et al. Microwave-assisted “one-pot” synthesis of *p*-hydroxycinnamic acid[J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2016, **39**(10): 1411–1415.
- [36] Jian Y M, Meng Y, Li H. Selectivity control of C–O bond cleavage for catalytic biomass valorization[J]. Frontiers in Energy Research, 2022, **9**: 827680.
- [37] Wu H G, Dai W S, Saravanamurugan S, et al. Endogenous X – C=O species enable catalyst-free formylation prerequisite for CO<sub>2</sub> reductive upgrading[J]. Green Chemistry, 2020, **22**(17): 5822–5832.
- [38] Zhang H, Wang Q, Si X Q, et al. Key role of CuO/MgAlO<sub>3</sub> solid base-catalyzed transesterification reactions in promoting C – C bond coupling of herbaceous lignin[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, **13**(18): 6528–6537.
- [39] Hosseini F S, Mazza G. Triticale bran and straw: Potential new sources of phenolic acids, proanthocyanidins, and lignans[J]. Journal of Functional Foods, 2009, **1**(1): 57–64.
- [40] Egüés I, Sanchez C, Mondragon I, et al. Effect of alkaline and autohydrolysis processes on the purity of obtained hemicelluloses from corn stalks[J]. Bioresource Technology, 2012, **103**(1): 239–248.
- [41] Timokhin V I, Regner M, Motagamwala A H, et al. Production of

- p*-coumaric acid from corn GVL-lignin[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, **8**(47): 17427–17438.
- [42] Ceaser R, Chimpango A F A. A strategy for co-extracting hydroxycinnamic acids with hemicellulose, cellulose and lignin from wheat residues in an integrated biorefinery[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, **290**: 138925.
- [43] Dhamole P B, Demanna D, Desai S A. Extraction of *p*-coumaric acid and ferulic acid using surfactant-based aqueous two-phase system[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2014, **174**(2): 564–573.
- [44] Maia A M M, Pessoa-Junior A, Roberto I C. Extraction of hydroxycinnamic acids (ferulic and *p*-coumaric) from rice straw alkaline black liquor using Pluronic F-127 for potential applications in the cosmetics industry[J]. Industrial Crops and Products, 2023, **201**: 116914.
- [45] Saulnier B K, Phongpreecha T, Singh S K, et al. Impact of dilute acid pretreatment conditions on *p*-coumarate removal in diverse maize lines[J]. Bioresource Technology, 2020, **314**: 123750.
- [46] 何川, 周霞, 姚春丽, 等. 拉曼光谱对稀酸预处理奇岗细胞壁区域化学的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, **35**(9): 2553–2557. He C, Zhou X, Yao C L, et al. Raman spectra study on topochemistry in miscanthus giganteus cell walls during dilute acid pretreatment[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, **35**(9): 2553–2557.
- [47] Ma Z W, Kasipandi S, Wen Z, et al. Highly efficient fractionation of corn stover into lignin monomers and cellulose-rich pulp over H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, **284**: 119731.
- [48] Wu Y H, Huang Z C, Lv K Q, et al. Producing methyl *p*-coumarate from herbaceous lignin via a "clip-off" strategy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, **70**(18): 5624–5633.
- [49] 黄哲超, 吴远昊, 吕凯奇, 等. 氧化锌催化木质素选择性解聚制备对香豆酸甲酯[J]. 燃料化学学报, 2022, **50**(6): 757–767. Huang Z C, Wu Y H, Lü K Q, et al. Selective depolymerization of lignin to methyl *p*-coumarate catalyzed by metal oxides[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, **50**(6): 757–767.
- [50] Chu Y M, Javed H M A, Awais M, et al. Photocatalytic pretreatment of commercial lignin using TiO<sub>2</sub>-ZnO nanocomposite-derived advanced oxidation processes for methane production synergy in lab scale continuous reactors[J]. Catalysts, 2021, **11**(1): 54.
- [51] Wang S Z, Gao W, Li H L, et al. Selective fragmentation of biorefinery corncob lignin into *p*-hydroxycinnamic esters with a supported zinc molybdate catalyst[J]. ChemSusChem, 2018, **11**(13): 2114–2123.
- [52] 李雪辉, 张慧敏, 龙金星, 等. 多级孔分子筛负载的氧化钼催化木质素解聚制备对香豆酸酯的方法: CN202011305496.5[P]. 2021–03–16. Li X H, Zhang H M, Long J X, et al. A method for the preparation of coumaric acid esters via lignin depolymerization catalyzed by molybdenum oxide supported on multi-pore molecular sieves: CN202011305496.5[P]. 2021–03–16.
- [53] Li L X, Rao Y N, Jiang M H, et al. Production of propyl 4-hydroxybenzoate via selective hydrogenolysis of lignin catalyzed by Ni/MFI-ns[J]. Green Chemistry, 2025, **27**(11): 2980–2988.
- [54] Gong X, Sun J K, Xu X Y, et al. Molybdenum-catalyzed hydrogenolysis of herbaceous biomass: A procedure integrated lignin fragmentation and components fractionation[J]. Bioresource Technology, 2021, **333**: 124977.
- [55] Wang S Z, Gao W, Xiao L P, et al. Hydrogenolysis of biorefinery corncob lignin into aromatic phenols over activated carbon-supported nickel[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2019, **3**(2): 401–408.
- [56] 李雪辉, 黄家荣, 刘思洁, 等. 酶解木质素基多级孔碳负载钼氧化物催化木质素醇解制备对羟基肉桂酸酯的方法: CN202210213081.8[P]. 2022–07–05. Li X H, Huang J R, Liu S J, et al. A method for the catalytic lignolysis of enzymatically hydrolyzed lignin-based multi-pore carbon-loaded molybdenum oxide to produce *p*-hydroxycinnamic acid esters: CN202210213081.8[P]. 2022–07–05.
- [57] 陆俊凤, 孙怀宇, 王艳磊, 等. 离子液体界面极化及其调控氢键性质的分子机理[J]. 化工学报, 2023, **74**(9): 3665–3680. Lu J F, Sun H Y, Wang Y L, et al. Molecular understanding of interfacial polarization and its effect on ionic liquid hydrogen bonds[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(9): 3665–3680.
- [58] 车睿敏, 郑文秋, 王小宇, 等. 基于离子液体的纤维素均相加工研究进展[J]. 化工学报, 2023, **74**(9): 3615–3627. Che R M, Zheng W Q, Wang X Y, et al. Research progress on homogeneous processing of cellulose in ionic liquids[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(9): 3615–3627.
- [59] Verda Bárbar P, Choudhary H, Nakasu P S, et al. Recent advances in the use of ionic liquids and deep eutectic solvents for lignocellulosic biorefineries and biobased chemical and material production[J]. Chemical Reviews, 2025, **125**(12): 5461–5583.
- [60] 杨绍旗, 赵淑蕻, 陈伦刚, 等. Raney 镍-质子型离子液体体系催化木质素平台分子加氢脱氧制备烷烃[J]. 化工学报, 2023, **74**(9): 3697–3707. Yang S Q, Zhao S H, Chen L G, et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived compounds to alkanes in Raney Ni-protic ionic liquid system[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(9): 3697–3707.
- [61] 刘思洁, 陆燕玲, 黄家荣, 等. 离子液体催化生物质选择性转化[J]. 中国科学: 化学, 2021, **51**(10): 1382–1390. Liu S J, Lu Y L, Huang J R, et al. Selective conversion of biomass catalyzed by ionic liquids[J]. Scientia Sinica Chimica, 2021, **51**(10): 1382–1390.
- [62] Li Z M, Cai Z P, Zeng Q, et al. Selective catalytic tailoring of the H unit in herbaceous lignin for methyl *p*-hydroxycinnamate production over metal-based ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2018, **20**(16): 3743–3752.
- [63] 龙金星, 李宣, 陈正件, 等. 一种离子液体催化木质素解聚制备对香豆酸酯的方法: CN202111529145.7[P]. 2022–04–08. Long J X, Li X, Chen Z J, et al. A method for the depolymerization of lignin using an ionic liquid catalyst to produce *p*-coumaric acid esters: CN202111529145.7[P]. 2022–04–08.
- [64] Zhang T, Zhang Y Q, Wang Y L, et al. Theoretical insights into the depolymerization mechanism of lignin to methyl *p*-hydroxycinnamate by [Bmim][FeCl<sub>4</sub>] ionic liquid[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, **7**: 466.
- [65] Li Z M, Long J X, Zeng Q, et al. Production of methyl *p*-hydroxycinnamate by selective tailoring of herbaceous lignin using metal-based deep eutectic solvents (DES) as catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, **59**(39): 17328–17337.
- [66] Lu M J, Sun S R, Li X Y, et al. Fractionation of lignin from

- corncob with high-yield *p*-coumaric acid production in deep eutectic solvents followed by pyrolysis to produce monophenols[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2025, **285**: 138331.
- [67] Cai Z P, Li Y W, He H Y, et al. Catalytic depolymerization of organosolv lignin in a novel water/oil emulsion reactor: Lignin as the self-surfactant[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, **54**(46): 11501–11510.
- [68] Kong J H, Liang J R, Zhang X, et al. Bagasse lignin depolymerization into *p*-hydroxycinnamate esters in a novel microemulsion reactor[J]. Chemical Engineering Science, 2026, **322**: 123055.
- [69] Bundhoo Z M A. Microwave-assisted conversion of biomass and waste materials to biofuels[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, **82**: 1149–1177.
- [70] Bichot A, Lerosty M, Méchin V, et al. Evaluation of chemical-free microwave pretreatment on methane yield of two grass biomass with contrasted parietal content[J]. Energy Conversion and Management, 2021, **229**: 113746.
- [71] Bichot A, Raouche S, Faulds C B, et al. Effects of successive microwave and enzymatic treatments on the release of *p*-hydroxycinnamic acids from two types of grass biomass[J]. Biochemical Engineering Journal, 2022, **182**: 108434.
- [72] Juodeikaitė D, Žilius M, Briedis V. Preparation of aqueous propolis extracts applying microwave-assisted extraction[J]. Processes, 2022, **10**(7): 1330.
- [73] Shao L P, Zhang Q L, You T T, et al. Microwave-assisted efficient depolymerization of alkaline lignin in methanol/formic acid media [J]. Bioresource Technology, 2018, **264**: 238–243.
- [74] Kim J H. Extraction time and temperature affect the extraction efficiencies of coumarin and phenylpropanoids from Cinnamomum cassia bark using a microwave-assisted extraction method[J]. Journal of Chromatography B, 2017, **1063**: 196–203.
- [75] Candy L, Bassil S, Rigal L, et al. Thermo-mechano-chemical extraction of hydroxycinnamic acids from industrial hemp by-products using a twin-screw extruder[J]. Industrial Crops and Products, 2017, **109**: 335–345.
- [76] Houn P, Murakami Y, Shimoyama Y. Micro-mixing in flow-type process for supercritical CO<sub>2</sub> extraction of ferulic acid and gallic acid from aqueous solution[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2021, **47**: 101503.