



低共熔溶剂仿生催化氧化体系研究

吕宏纓^{1*}, 朱志国¹, 薛楠², 杨恒权^{2*}

1. 烟台大学化学化工学院, 烟台 264005

2. 山西大学化学化工学院, 太原 030006

*通讯作者, E-mail: hylv@ytu.edu.cn; hqyang@sxu.edu.cn

收稿日期: 2021-04-15; 接受日期: 2021-06-04; 网络版发表日期: 2021-10-08

国家自然科学基金(编号: 22072126, 21925203, 22002133, 21676230)资助项目

摘要 氧化反应是自然界中最重要的反应之一, 也是有机合成中的关键转化步骤. 开发环境友好的、高活性、高选择性的催化剂, 是实现氧化反应的有效途径. 由于存在较高的活化势垒, 在温和条件下用氧气直接进行氧化反应比较困难. 低共熔溶剂作为一种新型的绿色溶剂, 在化学反应过程中, 可以同时作为萃取剂、反应介质和催化剂. 若在功能化低共熔溶剂和氧气分子之间引入电子转移介质, 电子经电子转移介质沿着低能量途径从低共熔溶剂转移到氧气分子, 可规避直接氧化反应的高活化能, 实现温和条件下氧气的活化和底物的催化氧化, 我们称之为以氧气为氧化剂的低共熔溶剂仿生催化. 除此以外, 低共熔溶剂也可以通过模仿其他生物酶, 如过氧化物酶等来构建以过氧化氢为氧化剂的仿生氧化体系. 本文系统总结了近年来低共熔溶剂在仿生催化领域的研究进展, 并对其在催化氧化中的应用进行了讨论, 分析了低共熔溶剂在仿生催化领域的发展趋势, 指出了未来亟需解决的重要问题.

关键词 低共熔溶剂, 绿色介质, 仿生催化, 选择性氧化, 电子转移介质

1 引言

绿色化学已成为化学领域的重点研究方向和前沿. 绿色化学的发展, 可促进人与自然和谐共生, 符合道家传统的“天人合一”和“道法自然”的理念. 然而, 在科研和工业生产过程中, 通常需要有有机溶剂作为反应介质, 虽然有机溶剂能很好地溶解反应物, 加快反应速率, 但是有机溶剂具有毒性、挥发性、易燃易爆等缺点, 不符合绿色化学的基本思想. 因此寻找绿色的反应介质已成为绿色化学领域重要的研究方向.

离子液体是一种有发展前景的绿色介质, 具有无

挥发性和较高的热稳定性, 能有效避免有机溶剂带来的环境和安全问题. 研究表明, 离子液体不但能作为溶剂和萃取剂代替有机溶剂, 而且功能化离子液体还能作为催化剂直接参与反应过程, 解决催化剂的再生和重复使用问题^[1]. 因此, 功能化离子液体被认为是最有前景的绿色介质之一, 引起了学术界和工业界的广泛关注.

然而, 由于生物降解性较差, 离子液体对环境具有一定的危害^[2,3]. 同时, 传统离子液体的合成工艺复杂、提纯困难、成本较高, 严重制约了其大规模工业应用与发展. 因此, 离子液体的深度推广与应用面临

引用格式: Lü H, Zhu Z, Xue N, Yang H. Research on biomimetic catalytic system of eutectic solvent. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1415–1424, doi: 10.1360/SSC-2021-0091

着严峻的挑战, 寻找合成简单、低成本且更为绿色的新型反应介质具有十分重要的意义。

近年来, 作为一种新型绿色溶剂, 低共熔溶剂受到广泛关注^[4-6]。它是由两种或两种以上物质通过分子间氢键相互缔合而形成的稳定溶剂。低共熔溶剂的物化性质与离子液体很相似, 它不但具有传统离子液体的优异性能, 如不易挥发、不易燃烧、溶解能力强和易储存等特点, 而且克服了传统离子液体的许多局限性。低共熔溶剂相比于传统离子液体具有如下优点: (1) 价格低廉; (2) 水稳定性强; (3) 制备简单, 在一定温度下, 将一定配比的氢键供体与氢键受体简单搅拌混合, 即可形成稳定均一的溶液, 原子利用率高达100%, 避免了传统离子液体制备过程中的纯化过程, 没有三废问题; (4) 大部分无毒、生物相容、可生物降解, 符合绿色溶剂的标准^[6]。因此, 低共熔溶剂作为一种可代替传统有机溶剂和离子液体的新型绿色介质, 在分离过程、材料合成、电化学和化学反应等领域显示出良好的应用前景。

随着研究工作的深入, 低共熔剂在化学中的应用研究已经由最初的有机溶剂和传统离子液体的替代品逐步向功能化低共熔剂的方向发展。通过将一些具有特定官能团的化合物作为低共熔溶剂的氢键供体或者受体, 可改变低共熔溶剂的某些物理化学性质, 使其具

有需要的特定属性如催化活性, 从而实现低共熔溶剂的功能化。例如, 以有机酸作为氢键供体, 可以制备酸性低共熔溶剂, 并作为酸催化剂参与酸催化反应过程^[7,8]。此时, 低共熔溶剂在化学反应过程中, 可以同时担当萃取剂、反应介质和催化剂的角色, 最终完成催化反应。因此, 低共熔溶剂在有机合成^[9]、二氧化碳的催化转化^[10-12]、催化氧化^[13,14]、仿生催化^[15]等化学反应中发挥着举足轻重的作用。

自然界中很多氧化反应都在温和的反应条件下高选择性地。因此, 为了实现在温和的条件下完成氧化反应, 向大自然学习, 模仿生物的氧化反应机理是非常重要的。仿生催化氧化技术具有反应效率高、底物专一性强、低毒性、产物构型单一、反应条件温和等优点。低共熔溶剂催化体系具有类生物过程的特性, 在反应过程中, 使电子沿能量较低的途径传递, 从而降低反应的活化能, 促进氧化反应的进行(图1)。低共熔溶剂仿生催化氧化体系主要包括以过氧化氢为氧化剂的仿生氧化体系和以氧气为氧化剂的仿生氧化体系, 其中以过氧化氢为氧化剂的体系利用在过氧化氢的存在下低共熔溶剂具有类过氧化物酶的性质, 用于相关氧化反应^[16]; 而以氧气为氧化剂的仿生催化氧化体系是在催化剂(功能化低共熔溶剂)和氧化剂之间引入电子转移介质(电子转移介质起到了生物氧化系统中辅酶

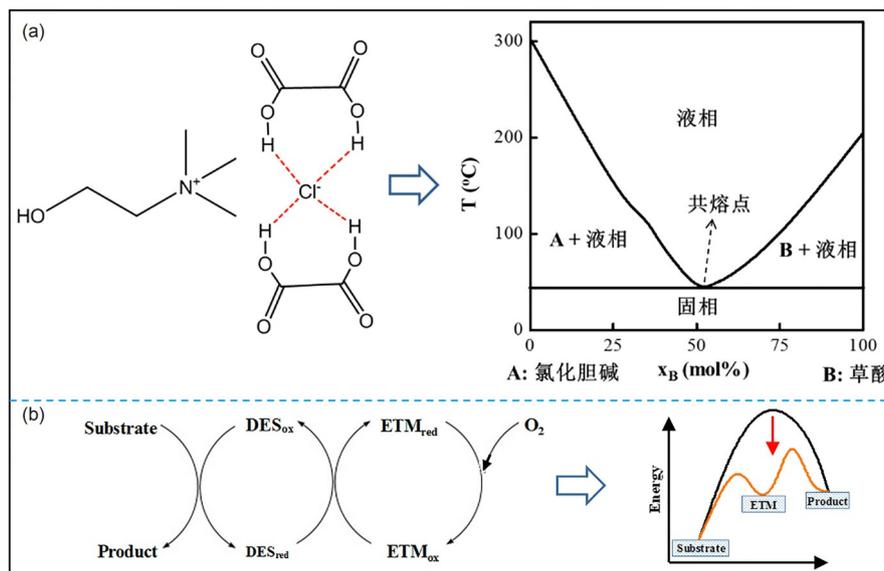


图1 (a) 氯化胆碱与草酸之间的氢键作用及共熔混合物相图; (b) 以氧气为氧化剂的仿生催化机理(网络版彩图)

Figure 1 (a) The hydrogen bond between choline chloride and oxalic acid, and phase diagram of deep eutectic mixture; (b) the mechanism of biomimetic catalysis using O_2 as oxidant (color online).

的作用), 促进选择性氧化反应^[17]. 本文系统总结了近年来低共熔溶剂在仿生催化领域的研究进展, 分析了低共熔溶剂在仿生催化领域的发展趋势, 以为低共熔溶剂在仿生催化领域的发展和研究提供参考.

2 基于低共熔溶剂构建仿生氧化体系

低共熔溶剂由不同的氢键供体和氢键受体组成. 通过改变氢键供体和氢键受体的种类和合成比例, 可以精准地调控其物理化学性质, 制备出具有特定功能的低共熔溶剂. 研究发现, 低共熔溶剂的组成与其氢键强度有关, 通过改变低共熔溶剂组成能够调节氢键的强弱, 从而调整低共熔溶剂的物理化学性能, 如催化性能^[7]. 另外, 由于氢键相互作用, 低共熔溶剂作为反应介质, 与常规有机溶剂有所不同, 在低共熔溶剂中进行的催化反应活性与常规有机溶剂相比有所提高. 这为用绿色的方法设计最适合的化学反应条件提供了新的机会.

2.1 低共熔溶剂中以过氧化氢为氧化剂的仿生氧化体系

氧化反应在自然界中具有重要的意义, 是有机合成中的关键环节. 开发环境友好、高活性、高选择性的催化剂是氧化反应最重要的目标之一. H_2O_2 作为氧化剂, 具有绿色环保的优点, 但是很多氧化反应必须有催化剂(如有机酸、无机酸等)参与. 以有机酸为催化剂时, 过氧化氢首先将有机酸氧化为有机过酸, 再以有机过酸为氧化剂完成氧化反应. 然而, 由于较高的能垒, 用化学计量比的过氧化氢直接氧化羧酸生成过氧羧酸是非常困难的.

过氧化物酶作为一种重要的酶, 是以过氧化氢为电子受体催化底物氧化的酶^[18]. 然而, 过氧化物酶作为一种天然蛋白质, 在恶劣的环境条件下会发生变性而不稳定. 特别是在某些有害条件下, 酶的结构可能会部分或完全被破坏, 从而失去催化活性^[19,20]. 因此, 迫切需要开发具有优异催化性能和环境稳定的过氧化物酶模拟物, 作为过氧化物酶的替代品用于氧化反应.

2015年, 吕宏缨等^[13]以草酸(OA)为氢键供体, 制备了分别以氯化胆碱(ChCl)、四甲基氯化铵(TMCA)、四丁基氯化铵(TBAC)为氢键受体的低共熔

溶剂体系, 并将它们用于氧化脱硫体系. 在TBAC/OA体系, 当模型油和低共熔溶剂的体积比为5时, 脱硫率高达98%. 此外, 选择性氧化脱硫过程遵循双活化机理. 同年, 李长平等^[21]成功制备了ChCl/对甲基苯磺酸低共熔溶剂, 在最优条件下, 模型油中的有机硫化物几乎被全部脱除. 他们认为脱硫率和低共熔溶剂的酸度密切相关, ChCl中的羟基官能团有利于催化反应中活性物种的产生. Mao等^[22]利用ChCl/ CF_3SO_3H 低共熔溶剂对商业柴油进行脱硫, 实现了68.5%的脱硫率.

孙璐璐等^[16]以不同摩尔比的乙酰胺和戊二酸合成了一系列乙酰胺基酸性功能化低共熔混合物, 并将其应用于柴油的催化氧化脱硫反应, 结果证明低共熔溶剂的组成和体系的氧化反应性能有关. 由于戊二酸分子间相互作用弱, 乙酰胺容易进入戊二酸的网络形成混合物, 产生新的氢键从而降低混合物的熔点, 形成低共熔溶剂. 加入过氧化氢后, 仅用戊二酸作为催化剂时, 二苯并噻吩难以氧化, 说明戊二酸很难与过氧化氢反应生成过酸, 不能氧化含硫化合物. 值得注意的是, 一旦将低共熔溶剂引入反应体系, 氧化活性显著增强, 说明此时戊二酸可以与过氧化氢反应生成过酸, 进而氧化含硫化合物. 此外, 氧化反应性能与低共熔溶剂中乙酰胺和戊二酸的摩尔比密切相关, 随着低共熔溶剂体系中戊二酸摩尔含量的增加, 氧化反应活性呈火山型分布, 说明低共熔溶剂的组成和配比与脱硫反应活性有一定的联系, 当戊二酸/乙酰胺摩尔比为2时, 低共熔溶剂的催化氧化性能最优. 他们引入了密度泛函理论进行理论计算, 研究单独的戊二酸和低共熔溶剂中的戊二酸与底物二苯并噻吩的氧化反应机理(图2a, b). 研究发现, 戊二酸氧化的过渡态势垒(273 kJ/mol, TS1)远高于二苯并噻吩的氧化(136 kJ/mol, TS2; 120 kJ/mol, TS3). 因此戊二酸氧化为过酸是速率限制步骤. 有趣的是, 低共熔溶剂中的戊二酸氧化为过酸的过渡态能垒仅为127 kJ/mol (TS4), 远低于戊二酸的氧化, 这是因为乙酰胺和戊二酸之间形成了氢键, 导致乙酰胺向乙酰胺-2-醇转化, 降低了戊二酸与过氧化氢氧化化的反应势垒(图2b, c). 因此, 与戊二酸和 H_2O_2 的直接氧化相比, 乙酰胺/戊二酸体系中的COOH基团更容易氧化为过氧羧基, 是一种高效的类酶催化剂, 这为有机化合物的催化氧化提供了新的思路.

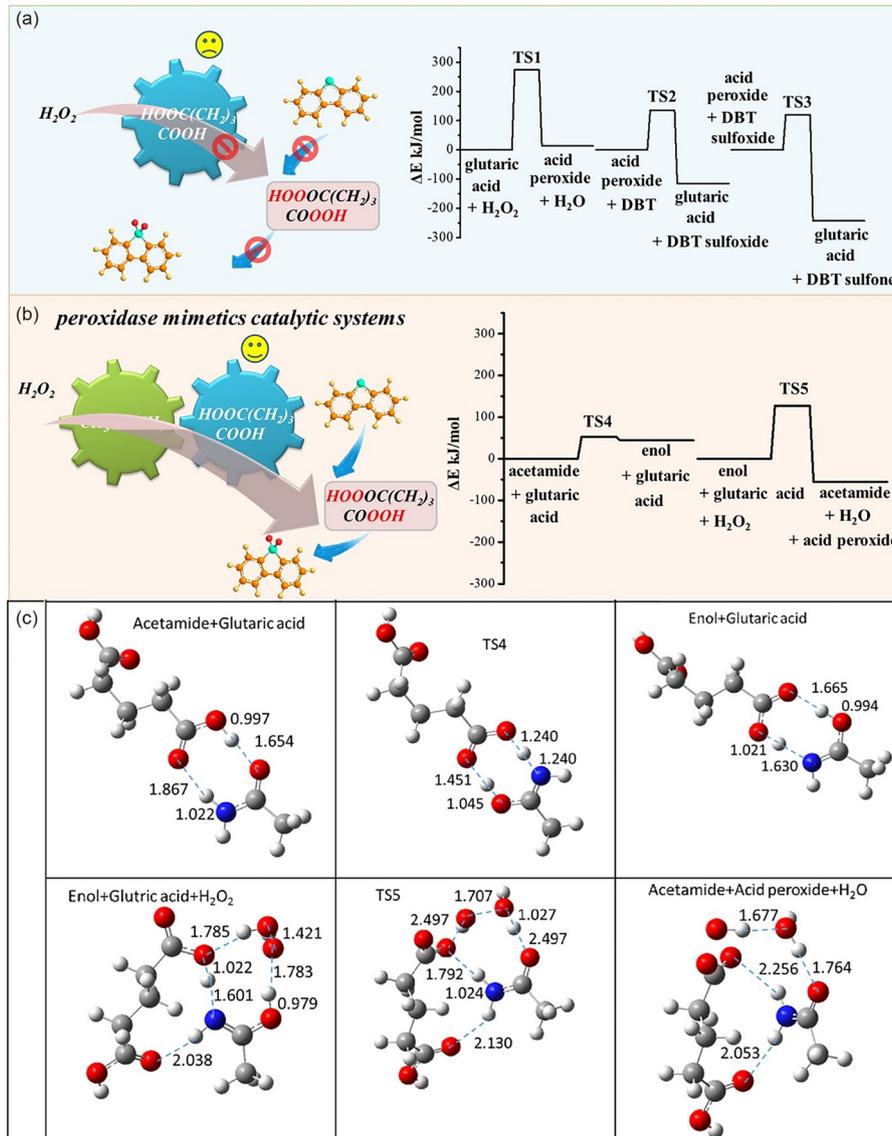


图 2 (a, b) 低共熔溶剂中以过氧化氢为氧化剂的仿生催化机理; (c) 优化的结构图^[16] (网络版彩图)

Figure 2 (a, b) Biomimetic catalysis mechanism using hydrogen peroxide in deep eutectic mixture; (c) the optimized structure [16] (color online).

2.2 低共熔溶剂中以氧气为氧化剂的仿生氧化体系

2.2.1 以氧气为氧化剂的仿生氧化体系

为了降低成本, 以绿色、廉价的氧气(或空气)作为氧化剂进行氧化反应成为氧化反应发展的新趋势^[23,24]。然而, 直接使用 O_2 氧化有机底物具有较大的能垒和较低的选择性, 在温和条件下利用氧气分子进行氧化反应非常困难, 常需要高温高压等极端反应条件, 如此必须采取严格的安全预防措施, 这是氧化反应工

业化应用的挑战之一。已经报道的以氧气为氧化剂的氧化反应都是在较高的温度和压力下, 或者在牺牲剂存在下进行的。氧气分子在高温高压的条件下易发生非选择性的自由基反应, 同时增加了安全隐患, 牺牲剂的使用增加了操作成本。因此, 在温和条件下使用氧气分子作为氧化剂, 在不使用牺牲剂的条件下, 进行选择性催化氧化反应是极具挑战性的课题。同时, 人们发现在自然界中, 以氧气为氧化剂, 生物氧化却能在非常温和的条件下进行, 如在呼吸系统中进行的

氧化反应过程, 此反应涉及许多生物氧化过程, 其在反应过程中规避了直接进行氧气氧化反应的不利动力学因素^[25].

这个过程相当复杂, 是通过各种酶和辅酶的协同作用来完成的, 其中酶作为催化剂, 辅酶作为电子转移介质. 电子通过多步氧化还原过程从电子供体传递到氧气. 例如, 以氧气为氧化剂, 醇的氧化脱氢反应, 氧化还原电对 $\text{NAD}^+/\text{NADH}+\text{H}^+$ 与脱氢酶作为生物氧化中的氧化还原催化剂, 用于醇脱氢反应(图3a). 细胞色素c接受来自复合物III的电子并将它们传递给复合物IV, 其将电子携带到氧气分子并将其还原为水. 其中, 移动辅酶泛醌(辅酶Q)和细胞色素c作为从NADH到氧气分子之间的电子转移纽带, 称为电子转移介质(electron-transfer mediators, ETMs)^[25,26].

对于催化氧化反应, 能活化氧气的催化剂通常是过渡金属^[27]或者杂多酸^[28,29]. 催化剂的氧化态将反应底物氧化成所需的产物, 催化剂被还原, 还原态的催化剂随后被氧化剂重新氧化, 开始下一轮催化循环. 尽管此类催化剂活化氧气、催化氧化在少数情况下是有效的, 但是由于氧气存在较高的活化势垒, 大多数催化剂难以活化氧气分子, 完成氧化反应. 因此, 模拟生物氧化系统在催化剂和 O_2 之间加入电子转移介质, 是活化氧气分子的有效途径. 这种电子转移介质携带电子沿着低能量途径从催化剂转移到氧化剂, 提高了氧化效率, 规避了直接氧化反应的高活化能(图1和3b). 由于与生物系统的相似性, 故称为仿生方法^[25-27,30].

基于仿生催化的理念, 徐佳佳等^[31]采用离子交换法制备了Anderson型的 $\text{CeCu}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ 杂多酸催化

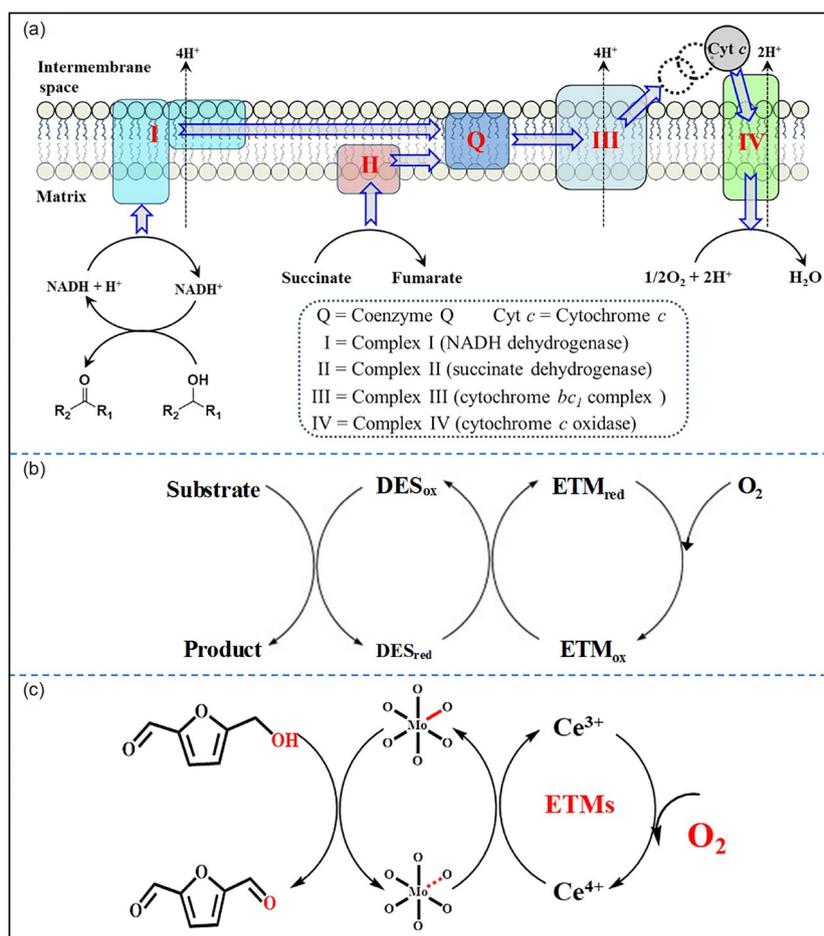


图3 (a) 需氧呼吸链机理; (b) 仿生催化氧化体系电子转移机理; (c) HMF有氧氧化机理^[31] (网络版彩图)

Figure 3 (a) The mechanism for aerobic respiratory chain, (b) electron transfer of biomimetic catalytic oxidative process, (c) HMF aerobic oxidation [31] (color online).

剂, 并将其用于5-羟甲基糠醛(HMF)选择性催化氧化制2,5-甲酰基呋喃(DFE). 他们巧妙地将HMF的氧化反应过程拆分为多步氧化还原循环, 可实现将HMF高活性、高选择性地氧化为目标产物DFE. 此催化剂大大提高了氧化反应效率, 杂多酸的阴离子 $[\text{Cu}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ 和阳离子 Ce^{4+} 分别作为催化剂和电子转移介质, 电子沿电子转移介质传递, 降低了反应的活化能(图3c). 该仿生体系在温和条件下获得了99%的DFE产率, 说明该仿生催化体系能促进氧化反应, 具有潜在的应用价值.

2.2.2 低共熔溶剂仿生氧化体系

众所周知, 一些过氧有机酸, 特别是一些过氧有机磺酸, 常用作氧化反应的氧化剂, 而过氧有机酸可以通过用过氧化氢与有机酸反应来获得^[14]. 但是, 当氧气

作为氧化剂时, 由于较高的活化势垒, 在温和条件下却难以得到上述有机过酸. 因此, 模拟生物氧化系统, 在有机酸和 O_2 之间加入电子转移介质, 避免 O_2 直接反应的高活化能, 是实现温和条件下氧气活化、催化氧化的有效途径.

杂多酸是一类由氧原子桥接金属原子形成的金属-氧簇化合物, 具有独特的结构和化学组成多样性, 广泛地应用在多种均相及多相催化体系中. 其中, Anderson型杂多酸是杂原子的八面体氧化物被6个 MoO_6 (或 WO_6)八面体环绕的平面六边形结构, 每个Mo (或者W)有两个活泼的终端氧原子, 使其具有更好的催化活性和电子转移性能, 是理想的电子转移介质^[32]. 因此, 在有机酸和 O_2 之间加入Anderson型杂多化合物作为电子转移介质, 构建新型的仿生催化体系, 可为活化氧气进行催化氧化反应提供独特的解决方案(图4).

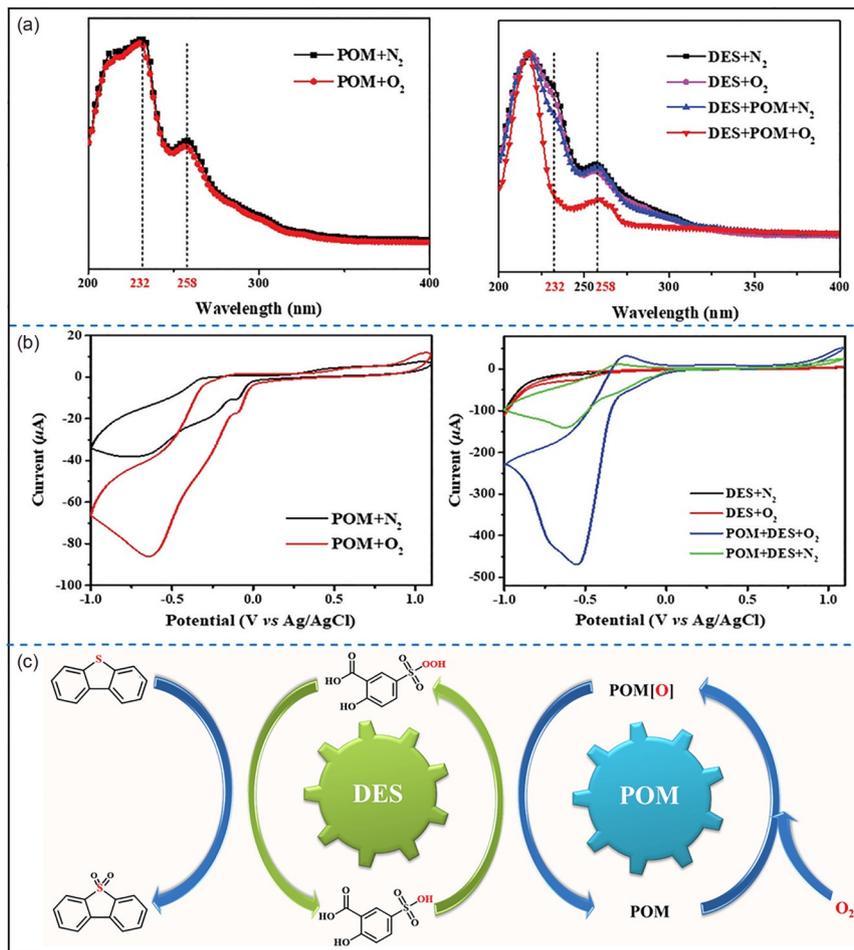


图4 仿生催化氧化脱硫过程表征(a, b)和反应机理(c)^[15] (网络版彩图)

Figure 4 (a, b) The process characterizations and (c) reaction mechanism for biomimetic catalytic oxidative desulfurization ^[15] (color online).

但是有机酸腐蚀性较强, 直接使用会腐蚀设备、污染环境. 因此, 可以将有机酸作为氢键供体, 合成一系列酸性低共熔溶剂, 用于氧化反应.

最近, 研究人员对酸性低共熔溶剂仿生催化体系活化氧气、催化氧化柴油深度脱硫进行了探索性研究^[17], 以酸性低共熔溶剂作为催化剂, 将溶于低共熔溶剂的Anderson型杂多化合物作为电子转移介质, 在反应条件温和且没有任何牺牲剂的情况下可完成氧化反应, 验证了低共熔溶剂仿生催化体系活化氧气、催化氧化的可行性.

2019年, 孙璐璐等^[17]提出了一种利用仿生方法进行的独特偶联氧化还原催化脱硫体系. 其中, 对甲苯磺酸基低共熔溶剂为催化剂, 一种Anderson型多金属氧酸盐 $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ (Co-POM)溶于低共熔溶剂为电子转移介质, 在温和且没有任何牺牲剂的情况下, 仿生体系表现出优异的氧化脱硫性能, 可选择性地将柴油中的硫化物氧化成相应的砒. 结合紫外可见光谱的测试结果, 他们提出了一种可能的反应机理: 偶联的氧化还原体系通过电子转移介质从低能量途径将电子沿Co-POM传递到氧气分子, 促进了反应过程的进行, 降低了反应的活化能. 由于原料价廉、可生物降解、反应条件温和且无任何牺牲剂、循环使用性能高等优点, 此仿生方法为催化氧化反应提供了一种低成本、高性能的新型绿色途径.

为了深入了解这种仿生体系的反应机理, 迟明月等^[33]还以一系列有机酸, 如5-磺基水杨酸、水杨酸、对氨基水杨酸、3,4-二羟基苯甲酸、草酸二水合物和DL-苹果酸等作为氢键供体, 聚乙二醇作为氢键受体, 合成了一系列聚乙二醇基低共熔剂, 以铬钼钠盐催化剂 $\text{Na}_3\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24}$ (Cr-POM)作为电子转移介质, 进行仿生催化氧化反应. 其中, 5-磺基水杨酸/聚乙二醇2000基低共熔溶剂在60℃下反应2 h可以达到99%的脱硫率, 远高于其他5种低共熔剂的脱硫效果. 结合对低共熔剂物理性质的测试, 证明了电导率和黏度等物理性质均与低共熔剂的组成有关, 且5-磺基水杨酸/聚乙二醇2000基低共熔溶剂的电导率较大、黏度较低, 更有利于反应的进行.

近来, 徐佳佳等^[34]开发了一种氧化还原仿生体系, 其中含铁的Anderson型杂多化合物 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ (Fe-POM)为电子转移介质, 苯磺酸基低共熔剂为催化剂, 可显著提高氧化反应效率. 通过紫外可见光谱、红

外光谱以及气质联用等仪器分析, 验证了具有多步电子转移的仿生催化氧化机理. 首先, 杂多化合物和氧气形成过氧阴离子, 然后与苯磺酸形成苯基过氧磺酸. 由于过氧磺酸盐对硫原子具有很高的选择性, 所以其优先攻击硫原子. 因此, 二苯并噻吩被氧化成二苯并噻吩砒. 还原后的苯磺酸和杂多酸被氧气氧化, 形成新的催化循环. 这些结果表明, 仿生催化体系中电子经Fe-POM沿低能量途径转移到氧气分子, 促进了反应的进行. 低共熔溶剂的物理性质表明, 60℃, 聚乙二醇2000/苯磺酸(摩尔比)为2.5时体系的低共熔溶剂黏度最大, 推测可能是氢键较强所致. 此外, 此体系的脱硫效果也是最好的. 因此, 体系的脱硫活性与氢键的强度有关^[7]. 该催化剂可重复使用5次, 反应活性无明显降低, 表明该催化体系具有较高的商业应用潜力.

此后, 迟明月等^[15]通过循环伏安法表征证明了仿生体系的电流密度比单独使用低共熔溶剂(不添加杂多化合物)高17倍. 结合UV-vis分析, 证实氧气分子被活化, 电子经杂多酸沿着低能途径向低共熔溶剂迁移, 使氧化反应能垒显著降低(图4a, b). 因此, 这种仿生方法克服了单独使用低共熔溶剂或杂多化合物活化 O_2 的困难, 取得了令人鼓舞的结果(图4c). 低共熔溶剂仿生催化的方法由于其对氧的活化能力强、反应效率高、反应条件温和等优点, 为氧化反应提供了新的途径.

综上, 作为一种新兴的活化氧气、催化氧化的反应技术, 以低共熔溶剂为催化剂, 杂多化合物为电子转移介质的仿生体系, 具有巨大的发展潜力和应用前景. 这项工作有助于在温和的条件下, 精准设计和开发仿生催化耦合体系, 为催化氧化(如烃类的选择性氧化)提供新思路与新途径. 更重要的是, 除了催化功能以外, 功能化低共熔溶剂在化学反应过程中, 还可以同时作为萃取剂和反应介质. 因此, 低共熔溶剂的物化性质, 如密度、黏度、极性、导电率、亲水亲油性能、表面张力等, 在产物的分离过程中, 也显示出重要的作用; 另外, 由于氢键相互作用, 低共熔溶剂作为反应介质, 与常规有机溶剂和传统离子液体有所不同, 这为设计适合的化学反应条件提供了新机会(图5).

3 总结与展望

氧化反应是化学工业的重要基础反应, 在工业条

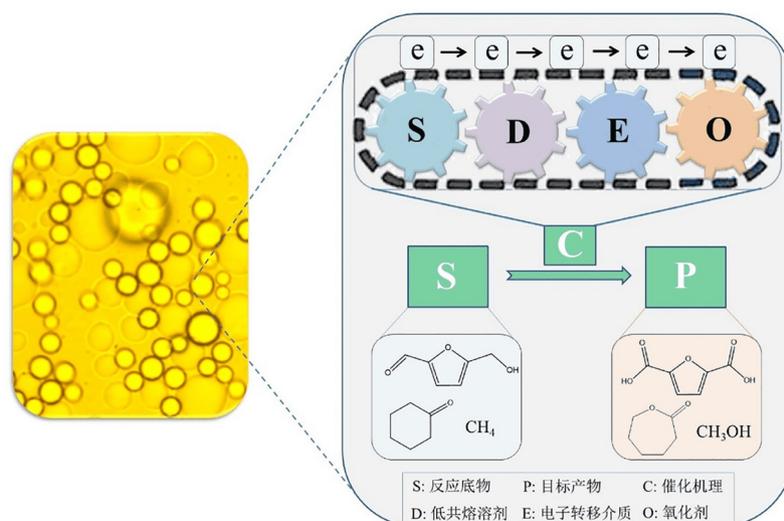


图5 低共熔溶剂仿生催化氧化体系(网络版彩图)

Figure 5 DES-based biomimetic catalytic oxidation system (color online).

件下, 大规模使用高压氧气需要严格的预防措施. 然而, 在仿生体系中, 以氧气为氧化剂可以在温和的条件下运行, 而且氧气也可以用空气取代, 这样可以大大提升反应的安全性能. 本文介绍了功能化低共熔溶剂与电子转移介质耦合的仿生催化氧化体系, 对低共熔溶剂仿生催化氧化的反应机理进行了分析和探讨, 并对目前该领域存在的问题及后续研究提出以下7点建议.

(1) 低共熔溶剂与电子转移介质耦合的仿生催化氧化体系, 为有机化合物高效催化转化和制备高附加值的化工产品, 开拓了思路. 因此更多反应底物的仿生催化氧化体系需要进一步拓展.

(2) 电子转移介质在以氧气为氧化剂的仿生催化氧化技术中起着至关重要的作用, 目前体系的电子转移介质是多金属氧酸盐, 开发更加高效且稳定的电子转移介质有可能实现在室温条件下进行催化氧化过程.

(3) 由于氢键相互作用, 低共熔溶剂作为反应介质, 与常规有机溶剂和传统离子液体有所不同, 因此,

设计合成新型绿色、高效的反应介质是低共熔溶剂仿生催化氧化体系的一个重要问题.

(4) 氢键是形成低共熔溶剂的必要条件, 但是氢键对催化过程的具体作用机制尚不清楚.

(5) 工业过程中有众多氧化过程, 如Baeyer-Villiger氧化、烯烃环氧化、烷烃氧化、醇的氧化等, 不同的氧化反应可能需要不同类型的低共熔溶剂和电子转移介质来完成. 因此, 针对不同的氧化反应, 目前还不能达到精准、快速选择催化体系的程度, 仍需深入研究.

(6) 低共熔溶剂作为萃取剂, 其与反应物、产物的相互作用机理与传递规律的研究还远不够, 产物的分离与纯化效率也有待进一步提高.

(7) 低共熔溶剂仿生催化体系为催化氧化反应提供了新机遇, 但如何设计高效的仿生催化体系、构筑低共熔溶剂和电子转移介质耦合协同作用机制, 理解各种电子转移介质的反应机理, 促进仿生催化氧化反应的进一步发展, 是本研究领域的挑战与机遇.

参考文献

- 1 Ibrahim MH, Hayyan M, Hashim MA, Hayyan A. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 76: 1534–1549
- 2 Docherty KM, Kulpa Jr. CF. *Green Chem*, 2005, 7: 185–189
- 3 Thuy Pham TP, Cho CW, Yun YS. *Water Res*, 2010, 44: 352–372
- 4 Abbott AP, Capper G, Davies DL, Munro HL, Rasheed RK, Tambyrajah V. *Chem Commun*, 2001, 2010–2011
- 5 Smith EL, Abbott AP, Ryder KS. *Chem Rev*, 2014, 114: 11060–11082

- 6 Francisco M, van den Bruinhorst A, Kroon MC. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3074–3085
- 7 Hao L, Su T, Hao D, Deng C, Ren W, Lü H. *Chin J Catal*, 2018, 39: 1552–1559
- 8 Hao D, Hao L, Deng C, Ren W, Guo C, Lü H. *Chem Eng Technol*, 2019, 42: 1276–1282
- 9 Křištofiková D, Modrocká V, Mečiarová M, Šebesta R. *ChemSusChem*, 2020, 13: 2828–2858
- 10 Wu K, Su T, Hao D, Liao W, Zhao Y, Ren W, Deng C, Lü H. *Chem Commun*, 2018, 54: 9579–9582
- 11 Lü H, Wu K, Zhao Y, Hao L, Liao W, Deng C, Ren W. *J CO₂ Util*, 2017, 22: 400–406
- 12 Wang S, Zhu Z, Hao D, Su T, Len C, Ren W, Lü H. *J CO₂ Util*, 2020, 40: 101250–101255
- 13 Lü H, Li P, Deng C, Ren W, Wang S, Liu P, Zhang H. *Chem Commun*, 2015, 51: 10703–10706
- 14 Hao L, Wang M, Shan W, Deng C, Ren W, Shi Z, Lü H. *J Hazard Mater*, 2017, 339: 216–222
- 15 Chi M, Su T, Sun L, Zhu Z, Liao W, Ren W, Zhao Y, Lü H. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 275: 119134–119143
- 16 Sun L, Zhu Z, Su T, Liao W, Hao D, Chen Y, Zhao Y, Ren W, Ge H, Lü H. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 255: 117747–117757
- 17 Sun L, Su T, Xu J, Hao D, Liao W, Zhao Y, Ren W, Deng C, Lü H. *Green Chem*, 2019, 21: 2629–2634
- 18 Han L, Shi J, Liu A. *Sens Actuatur B-Chem*, 2017, 252: 919–926
- 19 Pereira MM, Dias LD, Calvete MJF. *ACS Catal*, 2018, 8: 10784–10808
- 20 Li J, Li X, Feng W, Huang L, Zhao Y, Hu Y, Cai K. *Mater Lett*, 2018, 229: 193–197
- 21 Yin J, Wang J, Li Z, Li D, Yang G, Cui Y, Wang A, Li C. *Green Chem*, 2015, 17: 4552–4559
- 22 Mao C, Zhao R, Li X, Gao X. *RSC Adv*, 2017, 7: 12805–12811
- 23 Zhang P, Sun D, Cho A, Weon S, Lee S, Lee J, Han JW, Kim DP, Cho W. *Nat Commun*, 2019, 10: 1–14
- 24 Baglia RA, Zaragoza JPT, Goldberg DP. *Chem Rev*, 2017, 117: 13320–13352
- 25 Piera J, Bäckvall JE. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3506–3523
- 26 Lee JM, Na Y, Han H, Chang S. *Chem Soc Rev*, 2004, 33: 302–312
- 27 Bäckvall JE, Liu J, Guðmundsson A. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 1: 2–21
- 28 Lü H, Zhang Y, Jiang Z, Li C. *Green Chem*, 2010, 12: 1954–1958
- 29 Lv H, Ren W, Liao W, Chen W, Li Y, Suo Z. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 138–139: 79–83
- 30 Breslow R. *Acc Chem Res*, 1995, 28: 146–153
- 31 Xu J, Su T, Zhu Z, Chen N, Hao D, Wang M, Zhao Y, Ren W, Lü H. *Chem Eng J*, 2020, 396: 125303–125309
- 32 Weinstock IA, Schreiber RE, Neumann R. *Chem Rev*, 2018, 118: 2680–2717
- 33 Chi M, Zhu Z, Sun L, Su T, Liao W, Deng C, Zhao Y, Ren W, Lü H. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 259: 118089–118098
- 34 Xu J, Zhu Z, Su T, Liao W, Deng C, Hao D, Zhao Y, Ren W, Lü H. *Chin J Catal*, 2020, 41: 868–876

Research on biomimetic catalytic system of eutectic solvent

Hongying Lü^{1*}, Zhiguo Zhu¹, Nan Xue², Hengquan Yang^{2*}

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China

*Corresponding authors (email: hylv@ytu.edu.cn; hqyang@sxu.edu.cn)

Abstract: The oxidation reaction is one of the most important reactions in nature and a key transformation step in organic synthesis. The development of environmentally friendly, highly active, and highly selective catalysts is an effective way to realize oxidation reactions. However, it is difficult to directly perform the oxidation reaction with dioxygen due to the oxygen-induced high activation barrier under mild conditions. As a new type of green solvents, deep eutectic solvents have received extensive attention from academia and industry. The functionalized eutectic solvent can be used as an extractant, reaction medium, and catalyst simultaneously in the chemical reaction process. When an electron transfer medium is introduced between the functionalized eutectic solvent and dioxygen, the electrons will be transferred from the eutectic solvent to the oxygen molecules through the electron transfer medium along the low-energy pathway. It will avoid the high activation energy of the direct oxidation reaction and realize the activation of oxygen and the catalytic oxidation of the substrate under mild conditions, which is called low eutectic solvent biomimetic catalysis. In addition, the deep eutectic solvents can also imitate other biological enzymes, such as peroxidase, to construct a biomimetic oxidation system with hydrogen peroxide as the oxidant. This review systematically summarizes the research progress of eutectic solvents in biomimetic catalysis in the past three years, discusses its application in catalytic oxidation, analyzes the development trend of eutectic solvents in the field of biomimetic catalysis, and points out the urgent problems needed to be solved in the future.

Keywords: deep eutectic solvent, green medium, biomimetic catalysis, selective oxidation, electron transfer medium

doi: [10.1360/SSC-2021-0091](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0091)