



生物质含氧衍生物可控转化制备功能化学品

肖成雷¹, 梁孔乾¹, 张文礼¹, 宋金良^{1*}, 韩布兴^{2*}

1. 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006

2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: songjl_2021@gdut.edu.cn; hanbx@iccas.ac.cn

收稿日期: 2024-09-14; 接受日期: 2024-11-01; 网络版发表日期: 2024-11-11

国家重点研发计划(编号: 2023YFB4203603)和国家自然科学基金(编号: 22372043, 22072157)资助项目

摘要 生物质是储量最丰富的可再生有机碳资源. 充分利用生物质替代化石资源制备高值化学品或燃料有助于缓解资源短缺、环境污染等问题. 其中, 生物质含氧衍生物选择性转化是生物质转化领域的重要研究内容, 能够极大增加生物质基化学品及燃料的种类, 已经得到研究者的高度关注. 本文总结了课题组近年来在生物质含氧衍生物可控转化制备功能分子方面的研究进展, 主要包括生物质含氧衍生物加氢/氢解反应、生物质含氧衍生物还原胺化反应、生物质含氧衍生物氧化转化. 最后, 讨论生物质含氧衍生物可控转化领域存在的关键科学难题及面临的主要挑战, 对该领域的发展前景进行了展望.

关键词 生物质转化, 生物质含氧衍生物, 功能化学品, C-C/C-O键催化演变, 功能催化材料

1 引言

当前, 全球化学品和燃料仍通过化石资源(石油、煤、天然气)的转化获得. 然而, 化石资源不可再生、储量有限, 很难成为人类永久的化学品及能源供应源. 在另一方面, 化石资源的过度开采和利用, 导致严重的环境污染和CO₂的大量排放. 为解决化石资源利用引发的资源及环境挑战, 人们在可再生资源/能源的开发及利用方面投入了大量的精力. 在已开发的可再生资源/能源中, 生物质是地球上唯一可再生的有机碳资源^[1,2], 其储量丰富、来源广泛. 特别是, 生物质转化利用过程中产生的CO₂, 能够通过光合作用被再次转化为生物质, 从而使得生物质转化利用过程具有“净零碳排放”的特征^[3]. 因此, 生物质替代化石资源用于生产

高值化学品和碳基燃料, 实现传统化学品、燃料的生物替代^[4-6], 对国家资源安全和环境保护意义重大.

随着生物质炼制技术的不断革新, 生物质已经能够被转化为多种含氧有机化合物. 这些生物质基含氧衍生物能够当作生物质与高值化学品/燃料之间的桥梁, 克服生物质大分子直接转化制备某些化学品/燃料过程存在的产物复杂、反应条件苛刻等技术难题. 生物质含氧衍生物增值转化是增加生物质基化学品种类的重要手段, 已经成为生物质转化利用领域的重要研究内容^[7-9]. 迄今, 人们已经发展了多种路径用于生物质含氧衍生物转化制备各类高值化学品, 包括: 加氢/氢解^[10]、还原胺化^[11]、氧化^[12]、通过C-C偶联的碳链增长反应^[13]等.

针对生物质含氧衍生物的催化转化, 本课题组设

引用格式: Xiao C, Liang K, Zhang W, Song J, Han B. Controllable conversion of biomass-derived oxygenates to synthesize functional chemicals. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 18-27, doi: 10.1360/SSC-2024-0206

计并创制了多种新型催化材料及催化体系, 温和条件下实现了多种生物质含氧衍生物的选择性转化, 获得了不同种类的功能化学品. 本文将梳理和总结课题组在生物质含氧衍生物可控转化制备功能化学品方面的研究进展, 主要从生物质含氧衍生物加氢/氢解反应、生物质含氧衍生物还原胺化反应、生物质含氧衍生物氧化转化等3个方面进行介绍. 最后, 对该领域存在的挑战及难题进行讨论, 同时对其发展前景进行了展望, 为生物质含氧衍生物增值增效新途径及新催化体系的开发提供一定的借鉴.

2 生物质含氧衍生物加氢/氢解反应

加氢/氢解是生物质含氧衍生物增值转化的重要反应途径. 生物质含氧衍生物的加氢/氢解过程通常涉及C-O、C=O等化学键的选择性活化和重构. 但是, 生物质含氧衍生物通常是多官能团化合物, 能进行不同程度的加氢得到不同的产物. 生物质含氧衍生物的选择性加氢/氢解已成为生物质可控转化的焦点问题之一. 此外, 生物质含氧衍生物中C-O键的键能较大, 导致其温和氢解是生物质含氧衍生物加氢/氢解的重要难题. 因此, 生物质含氧衍生物温和、可控加氢/氢解一直是生物质转化领域需要解决的难题. 在生物质含氧衍生物加氢/氢解方面, 本课题组以多活性位点协同催化与载体性质调控为手段, 发展了乙酰丙酸及其酯加氢转化制备 γ -戊内酯、木质素模型物中芳香醚键氢解等反应的新型催化材料, 并揭示了催化剂的构效关系及相关催化反应机制.

2.1 乙酰丙酸及其酯加氢转化制备 γ -戊内酯

乙酰丙酸(包括乙酰丙酸酯)是一类非常重要的生物质平台化合物, 能够通过木质纤维素类生物质水解或醇解制备^[14,15]. 通过选择性加氢, 乙酰丙酸可以被转化为 γ -戊内酯. γ -戊内酯是一类用途广泛的生物质衍生物, 可被用作燃料添加剂、绿色溶剂、合成其他高值化学品的中间体等. 通常, 乙酰丙酸及其酯能够通过加氢反应转化为 γ -戊内酯. 其中, 以醇为氢源的转移加氢路径引起了广泛的研究兴趣. 在这一方面, 我们以植酸与 $ZrCl_4$ 为前体构筑了具有配位网络结构的孔植酸锆催化材料(图1)^[16]. 研究发现, 所制备的植酸锆材料对乙酰丙酸及酯氢转移加氢转化为 γ -戊内酯的

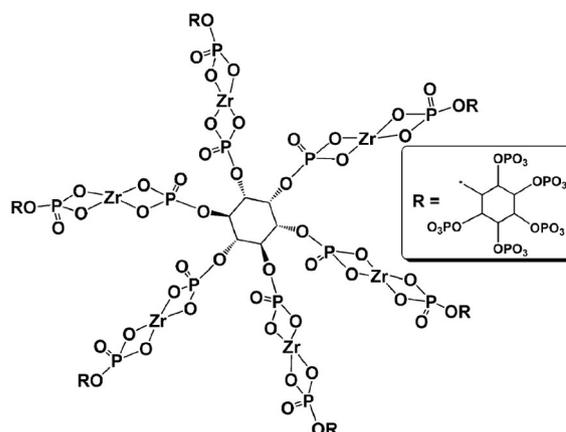


图1 所合成的植酸锆的配位结构

Figure 1 The coordination structure of the synthesized zirconium phytate.

反应表现出了很好的催化性能. 机理研究揭示, 植酸锆中的 Zr^{4+} 作为Lewis酸位点活化乙酰丙酸及酯中的羰基, 而磷酸根作为碱性中心活化氢源异丙醇中的羟基(图2). 酸碱位点协同作用使得植酸锆对乙酰丙酸及酯的氢转移加氢反应表现出高的催化性能. 以上述工作为基础, 我们进一步设计了有机硼酸锆催化剂, 发现所得到的有机硼酸锆材料能在相对温和的反应温度($130^{\circ}C$)下高效催化乙酰丙酸及酯氢转移制备 γ -戊内酯^[17]. 此外, 该硼酸锆材料能够催化其他含羰基生物质衍生物(至少20种)的氢转移加氢反应. 详细研究表明, 硼酸根对氢源异丙醇的活化作用是硼酸根能够极大提高锆基催化材料活性的原因. 为克服Zr基有机-无机杂化材料高成本、配体难合成、稳定性有待提高等缺点, 我们通过离子交换制备了 Zr^{4+} 交换的蒙脱土催化剂(Zr-MMT), 发现其能在 $150^{\circ}C$ 下高效催化乙酰丙酸及其酯的转移加氢反应得到 γ -戊内酯^[18]. 同时, 研究表明, 氢源醇的种类极大影响了反应活性, 其中异丙醇和2-丁醇表现出最好的效果. 更为重要的是, Zr-MMT的催化活性高于一些报道的有机-无机杂化材料. 系统研究表明, Zr-MMT中含有更高电正性的Zr物种, 能够更好地活化乙酰丙酸及其酯中的羰基, 从而促进氢转移过程.

对于乙酰丙酸及其酯的加氢反应, 目前的催化体系多以 H_2 、醇等为氢源. 水是一种价廉易得的氢载体. 以 H_2O 为氢源将乙酰丙酸转化为 γ -戊内酯是非常有价值的反应途径. 但是, 常规热催化很难直接利用水中的氢进行加氢反应. 通常, 水中的氢可以通过光、电催化

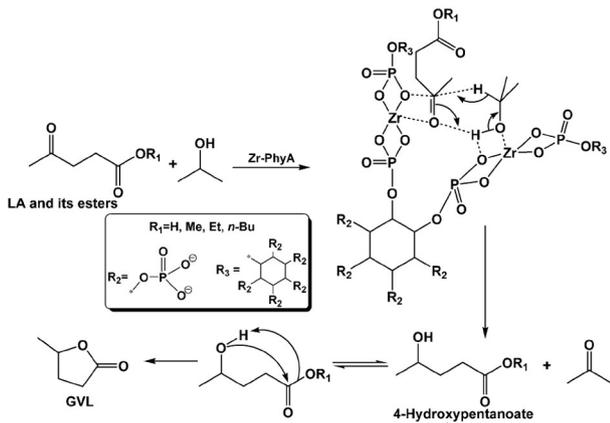


图2 植酸锆催化乙酰丙酸及酯氢转移制备 γ -戊内酯的可能机理

Figure 2 Possible mechanism for zirconium phytate-catalyzed transfer hydrogenation of levulinic acid and its esters to produce γ -valerolactone.

的手段用于直接加氢反应. 因此, 我们认为电催化是一种能够利用水中的氢将乙酰丙酸转化为 γ -戊内酯的有效手段. 为实现以水为氢源的乙酰丙酸电催化加氢反应, 我们通过溶剂热制备了PbS材料, 并在空气中煅烧将制备的PbS的表面氧化为PbSO₄, 其中PbS的氧化程度可以通过煅烧温度调控. 不同温度煅烧的几种材料均能以水为氢源通过电催化将乙酰丙酸加氢转化为 γ -戊内酯^[19]. 其中, 400°C煅烧得到的材料具有最好的催化性能. γ -戊内酯的电流效率可以达到78.6%, 电流密度为13.5 mA cm⁻². 在这一电催化体系中, γ -戊内酯是唯一产物. 机理研究表明(图3), 在这一催化体系中, 乙酰丙酸经过两步反应转化为 γ -戊内酯, 包括: 首先, 水中的氢通过电催化将乙酰丙酸中的羰基转化为羟基, 得到相应的醇类中间体; 随后, 所得到的醇类中间体通过分子内脱水酯化转化为 γ -戊内酯.

2.2 木质素模型物中芳香醚键氢解

木质素是自然界唯一可再生的芳香碳资源, 其分子结构中含有多种类型的芳香醚键. 芳香醚键裂解是木质素解聚转化的关键. 其中, 芳香醚键的还原裂解是最成功的路径之一. 在芳香醚键还原裂解的各种策略中, 以醇为氢源的转移氢解逐渐引起研究兴趣. 我们通过离子交换然后还原的策略制备了羟基磷灰石负载纳米Ru催化剂. 所制备的负载Ru催化剂能够在无外加酸/碱的条件下高效催化各种木质素衍生物中芳香

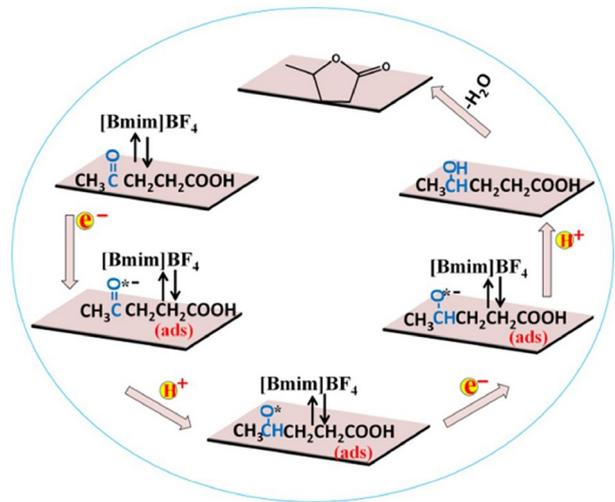


图3 (网络版彩图)以水为氢源, 电催化乙酰丙酸转化为 γ -戊内酯的反应机理

Figure 3 (Color online) Possible reaction mechanism for electrochemical reduction of levulinic acid to γ -valerolactone with H₂O as the hydrogen resource.

醚键(α -O-4、 β -O-4、4-O-5、芳基甲醚)的转移氢解反应^[20], 得到环己烷、苯、环己醇、甲苯等重要化学品. 详细的机理研究表明(图4), 芳香醚键通过两条不同的路径裂解(以二苯醚为例): (1) 醚键直接在金属Ru活性位点上裂解为苯和苯酚; (2) 二苯醚中一个苯环先加氢, 然后发生醚键氢解. 虽然上述催化体系具有好的催化性能, 但是Ru的用量过高. 为解决这一缺点, 我们将球磨法和熔融盐法相结合, 以天然化合物植酸为磷源, 合成了一种磷酸锆纳米片负载Ru纳米粒子催化材料(Ru/ZrP_{sheet})^[21]. 研究发现, 所制备的Ru/ZrP_{sheet}能够高效催化各种芳香醚键(4-O-5、 α -O-4、 β -O-4、芳基甲醚)的转移氢解反应. 特别是, Ru的用量小于0.5 mol%. 系统研究表明, Ru/ZrP_{sheet}的高活性源于高电子密度金属Ru、兼具强酸和碱位点的ZrP_{sheet}以及ZrP_{sheet}片状结构的协同作用.

3 生物质含氧衍生物还原胺化反应

大部分生物质含氧衍生物通常含有羰基或羟基, 或者通过氧化或加氢能够转化为羰基或羟基化合物. 羰基或羟基化合物通过还原胺化反应能够制备多种用途广泛的含氮功能分子. 本课题组通过调控载体的形貌及性质, 进而调控负载金属的电子状态, 构筑了性

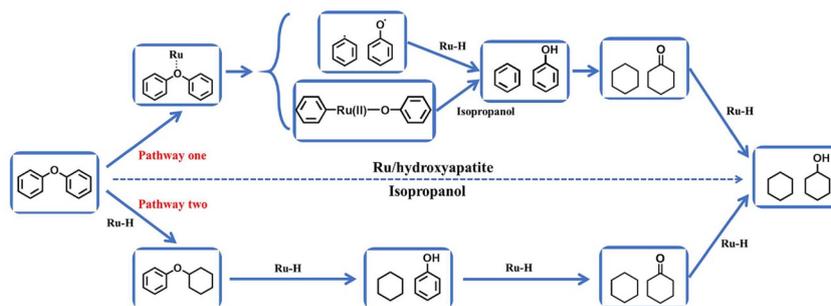


图 4 (网络版彩图)羟基磷灰石负载Ru催化二苯基醚转移氢解的可能反应路径

Figure 4 (Color online) Possible reaction pathways for the transfer hydrogenolytic cleavage of diphenyl ether over Ru/hydroxyapatite.

能优异的新型催化材料及体系, 实现了乙酰丙酸、生物质基羰基化合物、木质素衍生物等含氧化合物的温和、可控还原胺化反应。

3.1 乙酰丙酸还原胺化制备吡咯烷酮类化学品

乙酰丙酸的分子结构中含有一个羰基和一个羧基。通过还原胺化反应, 将乙酰丙酸中的羰基转化为胺基, 再经过分子内酰胺化反应, 可以得到重要化工产品吡咯烷酮类化合物(图5)^[22]。通常, 乙酰丙酸还原胺化反应需要高的H₂压力(>3 MPa)和高的反应温度(>100°C)。温和条件下实现乙酰丙酸还原胺化制备吡咯烷酮类化学品具有重要的实际应用价值, 这依赖于高性能催化剂的设计。我们设计并制备了一种多孔TiO₂纳米片负载Pt纳米粒子催化材料(Pt/P-TiO₂), 发现Pt/P-TiO₂能够在常温常压下催化乙酰丙酸与有机胺的还原胺化反应, 高选择性地得到各种吡咯烷酮类化学品^[23]。系统研究表明, Pt/P-TiO₂催化材料的高催化活性源于具有强酸性的多孔性载体P-TiO₂与表面相对较低电子密度的Pt纳米粒子的协同作用。强的酸性有利于

乙酰丙酸中羰基的活化; 多孔性纳米片结构有利于活性位点的暴露以及反应底物与活性位点的接触; 而Pt纳米子表面较低电子密度有利于产物的脱附, 从而保证充足的催化活性位点促进反应的不进行。

3.2 2,5-己二酮还原胺化制备四氢吡咯类化学品

2,5-己二酮是一种非常重要的含羰基生物质衍生物。通过还原胺化反应, 2,5-己二酮可以转化制备N-取代四氢吡咯。我们以蒙脱土、羟基磷灰石(HAP)以及不同金属氧化物为载体, 制备了多种负载Ru催化剂^[24]。研究发现, Ru催化剂对2,5-己二酮还原胺化制备N-取代四氢吡咯的活性可以通过载体调控。其中, 羟基磷灰石负载Ru(Ru/HAP)是2,5-己二酮还原胺化制备N-取代四氢吡咯的最佳催化剂, 反应能够在30°C下发生。富电子的Ru活性位点与HAP的碱性性质的协同作用是Ru/HAP对2,5-己二酮还原胺化制备N-取代四氢吡咯具有高活性的主要原因。

3.3 生物质基羰基化合物还原胺化制备有机伯胺

伯胺是一类非常重要的化学品, 广泛应用于精细化学品、医药、农药以及功能材料等领域^[25]。在多种伯胺的合成路线中, 羰基化合物的还原胺化反应被认为是最有效且最符合原子经济原则的反应路径。随着生物炼制的不断发展, 各种羰基化合物可以由生物质转化制备。生物质基羰基化合物的还原胺化反应已经引起极大的研究兴趣。但是, 羰基化合物的低温还原胺化具有一定挑战性。我们将球磨法和熔融盐法相结合, 以植酸为磷源合成了一种二维磷酸钛负载钌催化材料, 并在100°C下还原制备了还原胺化催化剂Ru/TiP-100。在30°C下, 以NH₃为氮源、H₂作为氢源, Ru/

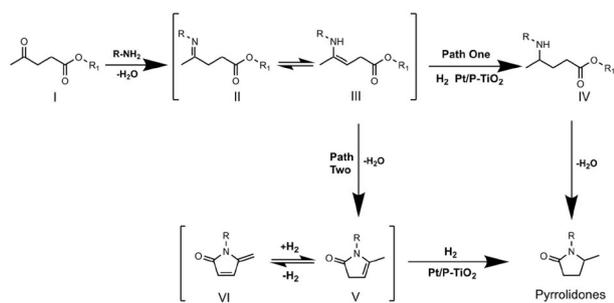


图 5 Pt/P-TiO₂催化乙酰丙酸及其酯还原胺化制备吡咯烷酮的可能反应机理

Figure 5 A plausible mechanism for the reductive amination of LA and its esters to pyrrolidones over the prepared Pt/P-TiO₂.

TiP-100能够高效催化各种羰基化合物的还原胺化反应, 生成对应的各种伯胺^[26]. 系统研究表明, Ru/TiP-100的高催化活性来源于载体高的酸性以及负载的Ru纳米粒子上适宜的电子密度. 载体的酸性有利于反应过程中亚胺与席夫碱的活化, 促进它们进一步加氢或氨解(图6); 适宜的Ru纳米粒子表面电子密度有利于亚胺的加氢, 席夫碱的氨解以及亚胺、席夫碱、伯胺的脱附.

虽然以Ru、Pd、Pt为代表的贵金属能够高效催化羰基化合物的还原胺化反应, 但是它们的价格很高, 不利于大规模实际应用. 低温下能够高效催化羰基化合物还原胺化反应的非贵金属催化体系(Cu、Ni、Co等)仍非常有限. 我们通过热解金属有机框架化合物ZIF-67制备了多种氮掺杂碳包覆Co催化材料(表示为Co@C-N(x), 其中x代表热解温度). 研究发现, 800°C热解制备的催化材料Co@C-N(800)具备最好的催化性能, 能够在35°C时高效催化各类醛和酮的还原胺化反应高选择性地制备相应的伯胺^[27]. Co@C-N(800)由氮掺杂碳包覆的Co纳米粒子和原子分散的Co-N_x位点构成. 在还原胺化反应过程中, Co纳米粒子促进加氢步骤, 而Co-N_x位点作为酸位点用于活化中间体席夫碱和亚胺. Co@C-N(800)的高活性源于Co纳米粒子与Co-N_x单原子位点的协同作用.

3.4 木质素衍生物还原胺化制备环己基取代胺

木质素及其衍生物的分子结构中含有丰富的C-O

化学键. 通过C-O键的选择性演变制备含氮化学品是木质素转化利用的一条新兴路径. 当前, 人们已经开发了多种催化体系将木质素衍生酚(如苯酚和愈创木酚)以及木质素模型物(α -O-4、 β -O-4和4-O-5)转化为环己基取代胺和芳香胺^[28-30]. 但是, 这些催化体系通常受限于高温高压、原子利用率低等问题. 设计新型高活性催化剂, 温和条件下实现木质素衍生物还原胺化制备环己基取代胺具有非常重要的研究意义.

我们设计了Hf⁴⁺交换蒙脱土负载Pd纳米粒子催化剂(Pd/Hf-MMT), 发现其能在90°C、0.3 MPa H₂、1 mol% Pd用量的温和条件下高效催化苜基苯基醚与正十二胺的还原胺化反应得到N-十二烷基-环己基胺^[31]. 进一步研究发现, Pd/Hf-MMT能够催化各种芳香醚的还原胺化反应得到相应的环己基取代胺, 并且芳香醚和胺的种类对反应活性有很大影响. 研究表明, 具有合适电子密度的Pd纳米粒子与含有合适酸性位点的Hf-MMT之间的协同作用使得Pd/Hf-MMT对芳香醚的还原胺化反应具有高活性.

上述工作虽然能将木质素模型物转化为环己基取代胺, 但是这些芳香醚很难通过木质素转化合成. 利用由木质素高收率制备的衍生物转化合成环己基取代胺更具实际应用价值. 愈创木酚是一类非常重要的木质素衍生物, 能够通过高效转化真实木质素直接制备^[32]. 因此, 以愈创木酚为桥梁能够打通木质素与含氮化学品间壁垒. 基于愈创木酚的分子结构, 我们认为愈创木酚通过可控还原胺化能够被转化为烷氧基功能化环

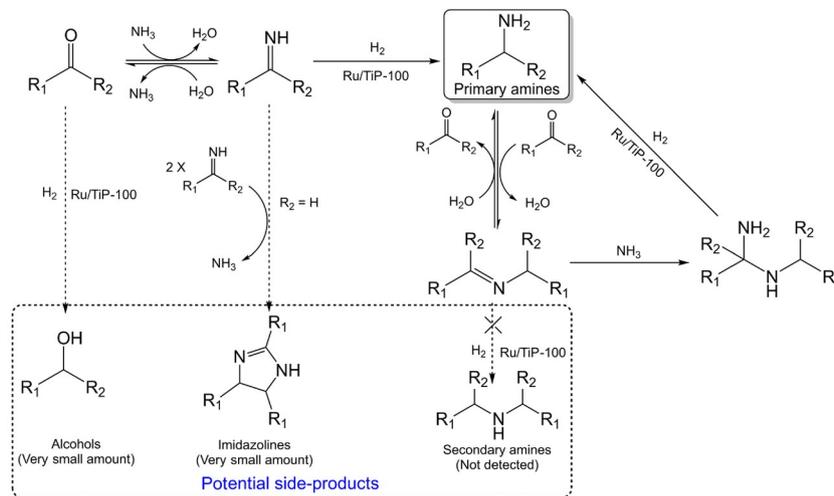


图6 (网络版彩图) Ru/TiP-100催化羰基化合物还原胺化制备伯胺的可能反应机理

Figure 6 (Color online) A proposed mechanism for the reductive amination of carbonyl compounds to primary amines over Ru/TiP-100.

己基取代胺, 被广泛用作功能溶剂、催化剂或合成某些重要化学品的中间体. 但是, 愈创木酚的还原胺化会伴随加氢、加氢脱氧、加氢脱甲氧基等副反应. 愈创木酚还原胺化可控制备甲氧基功能化环己基取代胺是一挑战难题. 我们以Pd/C为催化剂、H₂为氢源研究了愈创木酚与胺的还原胺化反应, 发现该催化体系能够高选择性地将愈创木酚转化为各种甲氧基功能化环己胺^[33]. 其中, 以愈创木酚与吗啉为反应底物, 目标产物的产率能够达到88.1%. 详细机理研究表明(图7), 2-甲氧基环己酮为该转化路径的反应中间体. 在该催化体系中, Pd具有合适的H₂活化能力, 既能保证愈创木酚加氢为中间体2-甲氧基环己酮, 又能减少加氢脱氧/脱甲氧基等副反应. 此外, 胺类反应物的存在减少了中间体2-甲氧基环己酮加氢为2-甲氧基环己醇的发生, 从而有效提高了甲氧基功能化环己基取代胺的选择性.

4 生物质含氧衍生物氧化转化

某些生物质含氧衍生物含有特定C-C或C-O键, 能够通过氧化反应升级为用途广泛的高值化学品. 本课题组通过发展新催化体系, 实现了糠醛(电催化)、5-羟甲基糠醛(电催化)、生物质衍生醛/酮(常规热催化)的氧化, 选择性地得到马来酸、5-羟基-2(5H)-呋喃酮、2,5-呋喃二甲酸、腈、酯等功能化学品.

4.1 5-羟甲基糠醛电催化氧化制备2,5-呋喃二甲酸

5-羟甲基糠醛(HMF)是重要的生物质平台化合物. HMF的催化转化能够得到多种功能化学品和燃料. 近年来, HMF选择性氧化制备2,5-呋喃二甲酸(FDCA)已经成为研究热点^[34-36]. 通过电催化氧化方法, 使用廉价催化剂在温和条件下将HMF氧化为FDCA能够克服常规热催化体系需要高温高压或贵金属催化剂的缺点. 我们通过向CoO中掺杂少量硒, 在CoO中产生丰富氧空位, 显著提高了CoO电催化氧化HMF为FDCA的性能^[37]. 所制备的CoO-CoSe₂表现出良好的反应活性、选择性和稳定性, 在电位为1.43 V vs. RHE条件下FDCA的产率可达99%, 法拉第效率为97.9%. 系统研究表明, 在CoO上引入丰富氧空位使得CoO-CoSe₂具有较高的电化学表面积和较低的电荷转移电阻, 从而有效提高了催化剂的活性和选择性.

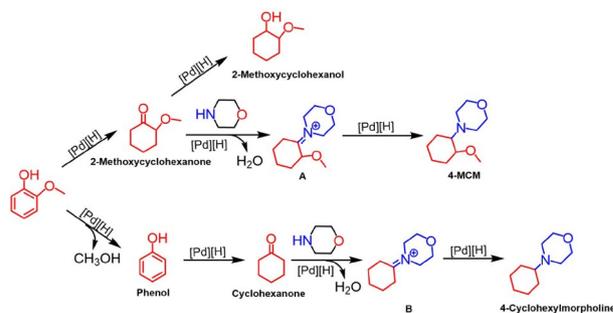


图7 (网络版彩图)愈创木酚与吗啉还原胺化的可能反应机理

Figure 7 (Color online) Proposed reaction pathway for reductive amination of guaiacol with morpholines.

4.2 糠醛的电催化氧化

与5-羟基甲基糠醛相同, 糠醛同样是重要的生物质平台化合物. 通过选择性氧化, 糠醛可以转化为重要化学品5-羟基-2(5H)-呋喃酮^[38]. 但是, 通过常规热催化很难实现该转化路径. 由于独特的催化过程, 电催化能够解决某些化学反应过程中热力学或动力学难题. 针对糠醛电催化氧化制备5-羟基-2(5H)-呋喃酮, 我们利用溶剂热法, 在聚乙二醇-200与硫脲组成的低共熔溶剂中制备了CuS、ZnS、PbS等金属硫化物^[39]. 以水为氧源, 所制备的硫化物能够在离子液体[Et₃NH]NO₃(1.8 wt%)-乙腈-H₂O(12.5 wt%)电解液中高效电催化氧化糠醛转化为5-羟基-2(5H)-呋喃酮. 其中, CuS纳米片具有最好的催化性能, 糠醛的转化率为70.2%, 5-羟基-2(5H)-呋喃酮的选择性可以达到83.6%. 机理研究表明(图8), 糠醛电催化氧化制备5-羟基-2(5H)-呋喃酮通过糠醛C-C的断裂、呋喃环开环氧化、分子内异构化等多步连续反应完成. 电化学性质测试发现, CuS纳米片的电化学阻抗低, 具有快的电子传输速度, 从而使CuS纳米片表现出良好的催化活性. 同时, CuS纳米片导致较多的催化活性位点暴露, 有助于反应底物与催化位点的相互作用, 从而促进氧化反应的进行. 此外, 纳米片结构有利于产物脱附, 减少产物的过度氧化, 从而高选择性得到5-羟基-2(5H)-呋喃酮.

马来酸是一类用途广泛的化学品, 是生产树脂、药品等的关键中间体^[40]. 目前, 马来酸的生产仍依赖于化石原料. 为减轻对化石资源的依赖, 利用生物质为原料制备马来酸逐渐引起关注^[41]. 其中, 糠醛选择性氧化是最具吸引力的路径之一. 但是, 常规催化体

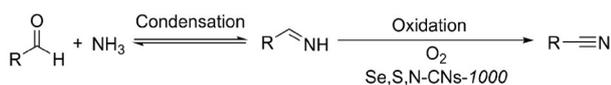


图 9 Se,S,N-CN-1000催化醛氨氧化反应制备腈的可能反应路径

Figure 9 Proposed reaction pathway for the synthesis of nitriles by oxidative-cyanation of aldehydes over Se,S,N-CN-1000.

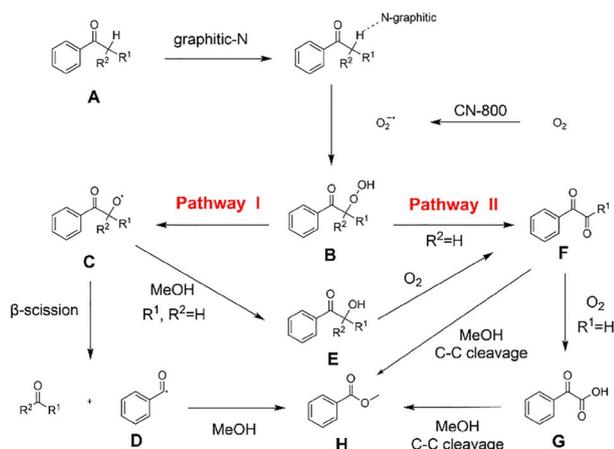


图 10 (网络版彩图) CN-800催化酮氧化酯化制备甲酯类化学品的可能反应机理

Figure 10 (Color online) Proposed mechanism of the oxidative cleavage C-C bonds of ketones to methyl esters over the CN-800.

5 结论

综上所述,以生物质含氧衍生物为原料制备功能化学品已经取得快速发展,已经成为生物质转化领域的热点。聚焦生物质含氧衍生物转化利用,推动生物质全组分综合有效利用,实现传统化学品的生物

替代,是达成国家环境目标的重要手段之一。但是,生物质含氧衍生物通常是多官能团化合物,导致其可控定向转化仍存在诸多挑战。此外,已发展的转化途径大多数仍处于实验室阶段,已经或有望工业化的技术仍极其缺乏,严重制约生物质规模化替代化石资源。因此,亟需开发高效催化剂及催化体系,提高催化活性以及产物选择性;同时,发展生物质含氧衍生物规模化转化利用的新技术及工艺,推动其工业化应用。

(1) C-C/C-O等化学键的可控活化与定向演变是生物质含氧衍生物转化制备功能化学品的关键,这一科学问题的解决依赖于开发高效催化剂和催化体系。因此,发展催化剂构筑的新方法及新技术,构筑高效、高选择性催化剂,实现化学键可控定向转化,仍是生物质转化利用领域的热点。

(2) 生物质含氧衍生物转化过程的分子机制研究仍需加强。随着各种原位表征技术的不断发展及完善,以及理论计算方法的拓展,人们对反应过程中化学键动态演变以及分子水平反应路径的理解将更透彻,从而有助于高效催化剂的合理构筑以及反应路径的开发。

(3) 在生物质含氧衍生物的转化路径中,溶剂的种类及性质极大影响反应活性。在构筑高效催化体系时,溶剂效应需要充分考虑。

(4) 生物质含氧衍生物转化制备功能化学品的规模化技术仍十分缺乏。人们仍需加强对相关技术工程放大方面的研究,并开发新的工艺,推动生物质含氧衍生物真正规模化替代相关化石资源。

参考文献

- Zhang Z, Song J, Han B. *Chem Rev*, 2017, 117: 6834–6880
- Li G, Wang R, Pang J, Wang A, Li N, Zhang T. *Chem Rev*, 2024, 124: 2889–2954
- He M, Sun Y, Han B. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202112835
- Lin L, Han X, Han B, Yang S. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 11270–11292
- Zhang B, Biswal BK, Zhang J, Balasubramanian R. *Chem Rev*, 2023, 123: 7193–7294
- Zeng L, Chen Y, Sun M, Huang Q, Sun K, Ma J, Li J, Tan H, Li M, Pan Y, Liu Y, Luo M, Huang B, Guo S. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 17577–17587
- Liang Y, Wang Y, Zhang Z, Han J, Zhang J, Zhang Y, Wang F. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 5858–5866
- Akmach D, Bathla S, Tran CC, Kaliaguine S, Mushrif SH. *Catal Today*, 2023, 423: 114285
- Yu X, Williams CT. *Catal Sci Technol*, 2023, 13: 802–825
- Li X, Liu T, Shao S, Yan J, Zhang H, Cai Y. *Biomass Conv Bioref*, 2023, 13: 13771–13783

- 11 Liang G, Wang A, Li L, Xu G, Yan N, Zhang T. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 3050–3054
- 12 Xie C, Jiang Z, Pang Y, Xiao C, Song J. *Green Chem*, 2024, 26: 6886–6899
- 13 Gu J, Gong W, Zhang Q, Long R, Ma J, Wang X, Li J, Li J, Fan Y, Zheng X, Qiu S, Wang T, Xiong Y. *Nat Commun*, 2023, 14: 7935
- 14 Wang J, Cui H, Wang Y, Zhao R, Xie Y, Wang M, Yi W. *Green Chem*, 2020, 22: 4240–4251
- 15 Wang Y, Shi J, Chen X, Chen M, Wang J, Yao J. *Fuel*, 2022, 324: 124642
- 16 Song J, Zhou B, Zhou H, Wu L, Meng Q, Liu Z, Han B. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 9399–9403
- 17 Song J, Hua M, Huang X, Visa A, Wu T, Fan H, Hou M, Zhang Z, Han B. *Green Chem*, 2021, 23: 1259–1265
- 18 Song J, Xie C, Xue Z, Wang T. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 12197–12206
- 19 Wu H, Song J, Xie C, Hu Y, Zhang P, Yang G, Han B. *Chem Sci*, 2019, 10: 1754–1759
- 20 Hua M, Song J, Xie C, Wu H, Hu Y, Huang X, Han B. *Green Chem*, 2019, 21: 5073–5079
- 21 Song J, Pang Y, Xiao C, Liu H, Han B. *J Energy Chem*, 2023, 80: 373–380
- 22 Xue Z, Yu D, Zhao X, Mu T. *Green Chem*, 2019, 21: 5449–5468
- 23 Xie C, Song J, Wu H, Hu Y, Liu H, Zhang Z, Zhang P, Chen B, Han B. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 4002–4009
- 24 Hua M, Song J, Huang X, Hou M, Fan H, Zhang Z, Wu T, Han B. *ACS Catal*, 2021, 11: 7685–7693
- 25 Fliedel C, Ghisolfi A, Braunstein P. *Chem Rev*, 2016, 116: 9237–9304
- 26 Xie C, Song J, Hua M, Hu Y, Huang X, Wu H, Yang G, Han B. *ACS Catal*, 2020, 10: 7763–7772
- 27 Zheng B, Xu J, Song J, Wu H, Mei X, Zhang K, Han W, Wu W, He M, Han B. *Chem Sci*, 2022, 13: 9047–9055
- 28 Chen Z, Zeng H, Girard SA, Wang F, Chen N, Li C-. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 14487–14491
- 29 Zheng B, Song J, Wu H, Han S, Zhai J, Zhang K, Wu W, Xu C, He M, Han B. *Green Chem*, 2021, 23: 268–273
- 30 Zeng H, Cao D, Qiu Z, Li C-. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 3752–3757
- 31 Xu J, Zheng B, Song J, Wu H, Mei X, Zhang K, Han W, Li C, He M, Han B. *Green Chem*, 2023, 25: 2318–2326
- 32 Shen X, Meng Q, Mei Q, Liu H, Yan J, Song J, Tan D, Chen B, Zhang Z, Yang G, Han B. *Chem Sci*, 2020, 11: 1347–1352
- 33 Zheng B, Wu H, Song J, Wu W, Mei X, Zhang K, Xu C, Xu J, He M, Han B. *Green Chem*, 2021, 23: 8441–8447
- 34 Gao Y, Ge L, Xu H, Davey K, Zheng Y, Qiao SZ. *ACS Catal*, 2023, 13: 11204–11231
- 35 Chen L, Yang Z, Yan C, Yin Y, Xue Z, Yao Y, Wang S, Sun F, Mu T. *Chem Sci*, 2024, 15: 12047–12057
- 36 Yang C, Wang C, Zhou L, Duan W, Song Y, Zhang F, Zhen Y, Zhang J, Bao W, Lu Y, Wang D, Fu F. *Chem Eng J*, 2021, 422: 130125
- 37 Huang X, Song J, Hua M, Xie Z, Liu S, Wu T, Yang G, Han B. *Green Chem*, 2020, 22: 843–849
- 38 Kumar P, Pandey RK. *Green Chem*, 2000, 2: 29–32
- 39 Wu H, Song J, Liu H, Xie Z, Xie C, Hu Y, Huang X, Hua M, Han B. *Chem Sci*, 2019, 10: 4692–4698
- 40 Sudarsanam P, Peeters E, Makshina EV, Parvulescu VI, Sels BF. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 2366–2421
- 41 Jing Y, Guo Y, Xia Q, Liu X, Wang Y. *Chem*, 2019, 5: 2520–2546
- 42 Alonso-Fagúndez N, Granados ML, Mariscal R, Ojeda M. *ChemSusChem*, 2012, 5: 1984–1990
- 43 Li X, Ho B, Lim DSW, Zhang Y. *Green Chem*, 2017, 19: 914–918
- 44 Huang X, Song J, Hua M, Chen B, Xie Z, Liu H, Zhang Z, Meng Q, Han B. *Chem Sci*, 2021, 12: 6342–6349
- 45 Wang H, Xu D, Guan E, Wang L, Zhang J, Wang C, Wang S, Xu H, Meng X, Yang B, Gates BC, Xiao FS. *ACS Catal*, 2020, 10: 6299–6308
- 46 Oishi T, Yamaguchi K, Mizuno N. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 6286–6288
- 47 Verma F, Shukla P, Bhardiya SR, Singh M, Rai A, Rai VK. *Catal Commun*, 2019, 119: 76–81
- 48 Hua M, Song J, Huang X, Liu H, Fan H, Wang W, He Z, Liu Z, Han B. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 21479–21485
- 49 Bondue CJ, Calle-Vallejo F, Figueiredo MC, Koper MTM. *Nat Catal*, 2019, 2: 243–250
- 50 Zhang K, Chang L, An Q, Wang X, Zuo Z. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 10556–10564
- 51 Xie C, Lin L, Huang L, Wang Z, Jiang Z, Zhang Z, Han B. *Nat Commun*, 2021, 12: 4823
- 52 Hua M, Song J, Huang X, Fan H, Wu T, Meng Q, Zhang Z, Han B. *Chem Sci*, 2022, 13: 5196–5204

Controllable conversion of biomass-derived oxygenates to synthesize functional chemicals

Chenglei Xiao¹, Kongqian Liang¹, Wenli Zhang¹, Jinliang Song^{1*}, Buxing Han^{2*}

¹ School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

² Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding authors (email: songjl_2021@gdut.edu.cn; hanbx@iccas.ac.cn)

Abstract: Biomass is the most abundant renewable organic carbon resource. Fully utilization of biomass as an alternative for fossil resources to produce value-added chemicals or fuels can alleviate some challenging issues related with energy/resource shortage and environmental pollution. In this context, selective conversion of biomass-derived oxygenates is an important research topic in the field of biomass conversion, which can greatly increase the types of biomass-based chemicals and fuels. Thereby, conversion of biomass-derived oxygenates into functional chemicals has received gradually increasing attention. In this article, we summarize the progress in our group on the controllable conversion of biomass-derived oxygenates to synthesize functional chemicals in recent years, mainly including hydrogenation/hydrolysis of biomass-derived oxygenates, reductive amination of biomass-derived oxygenates, and oxidative conversion of biomass-derived oxygenates. Finally, we discuss the key scientific problems and the main challenges in the controllable conversion of biomass-derived oxygenates, and analyze the development prospects for this important field.

Keywords: biomass conversion, biomass-derived oxygenates, functional chemicals, catalytic evolution of C–C/C–O bonds, functional catalytic materials

doi: [10.1360/SSC-2024-0206](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0206)