

木质素及其衍生物负载金属催化剂在有机合成中的应用研究进展

莫百川^{a,b} 陈春霞^{*,a,b} 彭进松^{*,a}^(a) 东北林业大学化学化工与资源利用学院 哈尔滨 150040^(b) 东北林业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150040

摘要 碳中和发展理念的提出使得生物质基催化剂的关注度不断提高,将木质素作为过渡金属催化剂的载体来制备非均相催化剂应用于有机合成领域,可以极大地提高木质素的利用价值。木质素结构中广泛存在的含氧官能团为金属催化剂的负载提供了多种结合位点,通过物理吸附/沉积、离子交换以及和羟基官能团通过静电络合可以有效地捕获金属粒子。首先介绍了木质素的结构,然后介绍了制备非均相催化剂的方法,重点介绍了木质素及其衍生物负载金属催化剂催化点击反应、Glaser 反应、Huisgen [3+2]环加成反应、Heck 反应、Suzuki 反应、Sonogashira 反应、Stille 偶联反应、迈克尔加成/脱水串联反应、亲电开环反应、Friedel-Crafts 型反应及乙烯聚合反应等,并对存在的问题和发展趋势进行了展望。

关键词 功能化木质素;木质素负载金属催化剂;非均相催化;有机合成;绿色化学

Research Progress in Application of Lignin and Its Derivatives Supported Metal Catalysts in Organic Synthesis

Mo, Baichuan^{a,b} Chen, Chunxia^{*,a,b} Peng, Jinsong^{*,a}^(a) College of Chemistry, Chemical Engineering and Resource Utilization, Northeast Forestry University, Harbin 150040^(b) Material Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin 150040

Abstract The attention of biomass-based catalysts has been continuously increased due to the proposal of carbon neutralization development concept. The use of lignin as a support for transition metal catalysts for the preparation of heterogeneous catalysts in the field of organic synthesis can greatly improve the utilization value of lignin. The extensive presence of oxygen-containing functionalities in the lignin structure provides a variety of binding sites for the loading of metal catalysts, and metal particles can be efficiently captured by physical adsorption/deposition, ion exchange, and electrostatic complexation with hydroxyl functional groups. The structure of lignin is firstly introduced, and the methods for preparing heterogeneous catalysts are then described. Lignin and its derivatives supported metal catalysts catalyzed Click reaction, Glaser reaction, Huisgen [3+2] cycloaddition reaction, Heck reaction, Suzuki reaction, Sonogashira reaction, Stille coupling, Michael addition/dehydration tandem, Electrophilic ring-opening reaction, Friedel-Crafts type reaction, ethylene polymerization and other reactions. Thus, at the end of this review, the existing problems and development trends are prospected.

Keywords functionalized lignin; lignin-supported metal catalyst; heterogeneous catalysis; organic synthesis; green chemistry

木质素一词最早由 Schulze^[1]于 1857 年提出,来源于拉丁语“lignum”,意思是木头。它是植物界中仅次于纤维素的一类重要的有机高聚物。Adler^[2]于 1977 年提出了第一个全木质素结构,木质素被认为是一类具有多种官能团的高度聚合物,其中包括甲氧基、羧基、烷基、羰基、醇羟基和酚羟基。由于木质素结构的多样性和复杂性,运用高效、精确的各种表征方法确定

木质素的结构,进而掌握它的物理和化学性质对于实现木质素的有效利用极为重要。超滤、蒸气压渗透法、质谱法、静态/动态光散射和凝胶渗透色谱法(GPC)通常用于测定分子量(包括 M_w 和 M_n),元素分析用于测量各种元素的含量(碳、氢、氧、硫和磷等),傅里叶变换红外(FTIR)光谱用于识别木质素中存在的官能团^[3-5]。¹H NMR、¹³C NMR、³¹P NMR(核磁共振)和二维

* Corresponding authors. E-mail: ccx0109@nefu.edu.cn; jspeng1998@nefu.edu.cn

Received August 19, 2022; revised September 21, 2022; published November 15, 2022.

Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2572020AW45), the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (No. ZD2021C001) and the Program of Introducing Talents of Discipline to Universities (No. B20088).

中央高校基本科研业务费专项(No. 2572020AW45)、黑龙江省自然科学基金(No. ZD2021C001)和高等学校学科创新引智计划(No. B20088)资助项目。

异核单量子相干核磁共振(2D-HSQC-NMR)用于准确地查找质子和碳原子的归属以及各结构单元的连接方式^[6-7], 热重法(TG)用于表征木质素样品热稳定性。木质素是一种三维无定形酚醛聚合物, 其化学结构主要由三个芳香醇前体组成, 即香豆醇、松柏醇和芥子醇, 它们也分别被称为对羟基苯基丙烷(H)、愈创木基丙烷(G)和紫丁香基丙烷(S)(图 1)。这些单元通过自由基偶联反应^[8]连接在一起构成了复杂的三维分子结构。在木质素中这些单元通过 C—C 键(例如 β -1、 β -5、5-5、 β - β)、芳基醚键(包括 β -O-4、 α -O-4、4-O-5)和二苯并二噻星相互连接^[9-15](图 2)。通常, β -O-4 是主要的键型, 占全部键型的 45%~50%^[12-14], 在某些情况下甚至高达 94%^[16], 单体通过不同的连接方式可以得到不同的片段。这些独特的结构和表面化学赋予木质素及其衍生物作为催化剂载体巨大的潜力。

木质素中三个结构单元的比例随着植物种类的差异、植物生长的位置环境、生长时间以及分离过程的

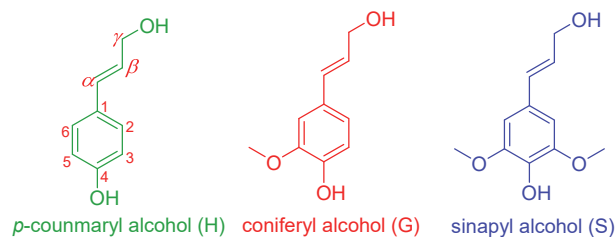


图 1 木质素的结构单元

Figure 1 Structural unit of lignin

差异而不尽相同^[17-19]。硬木木质素主要由 G 和 S 单元以及痕量的 H 单元组成, 而软木木质素主要由 G 单元组成, H 单元含量较低^[20], 草的木质素通常由三个单元组成^[21]。从木质纤维素材料中完美分离木质素已成为最具挑战性和最有前途的技术之一。在木质素分离过程中, 为完成木质素的提取, 需要苛刻的反应条件, 导致天然木质素发生不同程度的降解。一般来说, 木质素有 7 种主要的提取方式, 每种提取方式的特点见

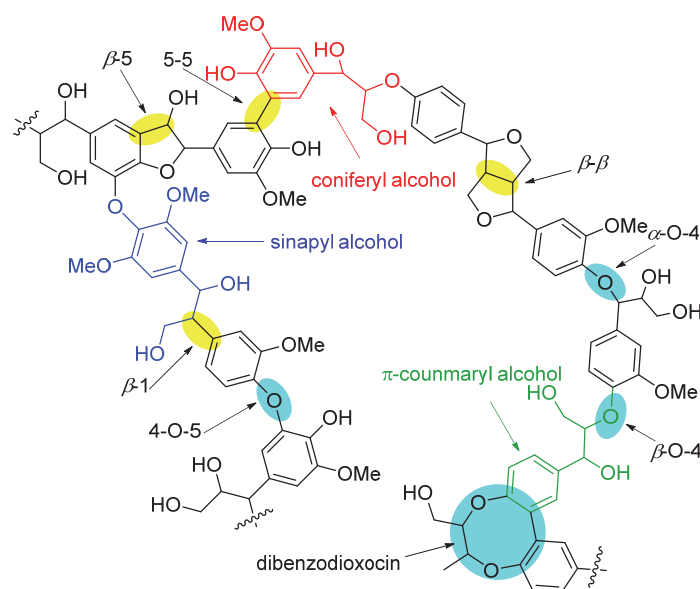


图 2 木质素的代表结构

Figure 2 Representative structures of lignin

表 1 木质素衍生物的提取方式及特点

Table 1 Extraction methods and characteristics of lignin derivatives

名称	提取流程	特征
硫酸盐木质素	Na ₂ S/NaOH	高度修饰, 部分碎片化
木质素磺酸盐	从软木材硫酸盐制浆工艺的废液中提取木质素	高度修饰, 高平均分子量, 醚键断裂, 甲氧基裂解且会形成新的碳-碳键
磨木质素(MWL)	球磨后用二氧六环和水混合溶剂提取	最接近天然结构, 多次球磨可能导致部分解聚
有机溶剂木质素	直接用有机溶剂提取木质素	条件温和, 木质素收率高, 可以回收有机溶剂
离子液体木质素	逐步沉淀或选择性提取	与硫酸盐木质素比结构改变更小, 分子量分布更均匀
蒸汽爆破木质素	对纤维进行高温蒸汽爆破	不需要或需要很少的化学试剂, 能耗低, 处理时间短, 只改变某些特定的官能团
碱性木质素	在碱性条件下处理木质素	通过 β -O-4 断裂进行部分降解

表 1^[22].

近年来,人们一直致力于从生物质中寻找新的具有成本效益的催化剂载体.而木质素及其衍生物作为自然界中最丰富的芳香族聚合物具有较高的碳含量、良好的生物降解性、生物相容性和环境友好性等诸多优点^[23-25],从而受到了科研工作者的关注.我们将木质素分为原样木质素基载体和改性木质素基载体两大类,原样木质素是使用木质素直接作为催化剂载体整合金属粒子,有利于解决传统负载型催化剂定性差的问题,它们表面富含甲氧基、羟基、羰基和羧基等基团,这些含氧官能团通过与金属粒子的物理吸附/沉积、离子交换或静电络合可以有效地捕获金属离子制备非均相催化剂.改性木质素往往是在木质素结构基础上通过化学反应连接各类基团,进而增强木质素对金属催化剂的负载能力以及催化性能的要求.木质素基催化剂受到越来越多的关注,设计和开发新的催化剂用于有机合成领域具有重要意义.

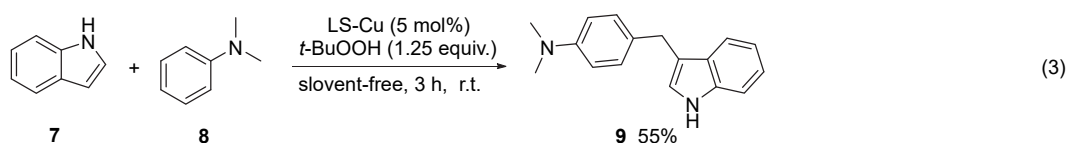
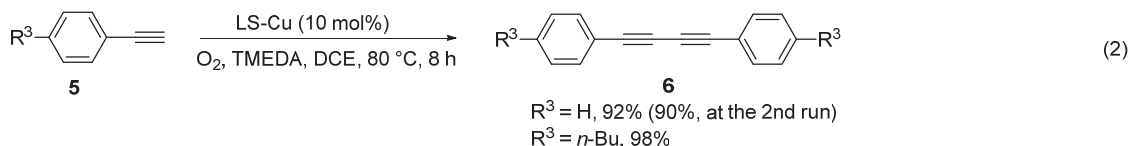
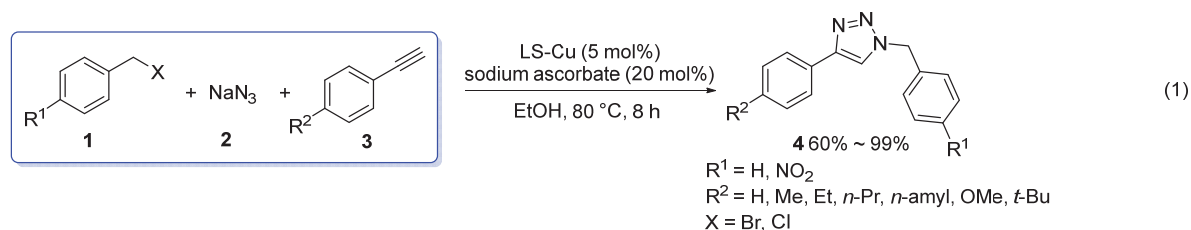
本综述详细介绍了木质素及其衍生物负载各种金属制备非均相催化剂的合成方法及其催化的有机反应,并提出了不足与设想.设计开发先进的木质素基催化剂,提高新型木质素基催化剂的负载容量,深入探索负载催化机理,创造新型的木质素基催化剂,通过所需催化剂的特性来对载体木质素进行修饰并打造定制载体实现木质素基非均相催化剂的更高端用途将具有重要意义.

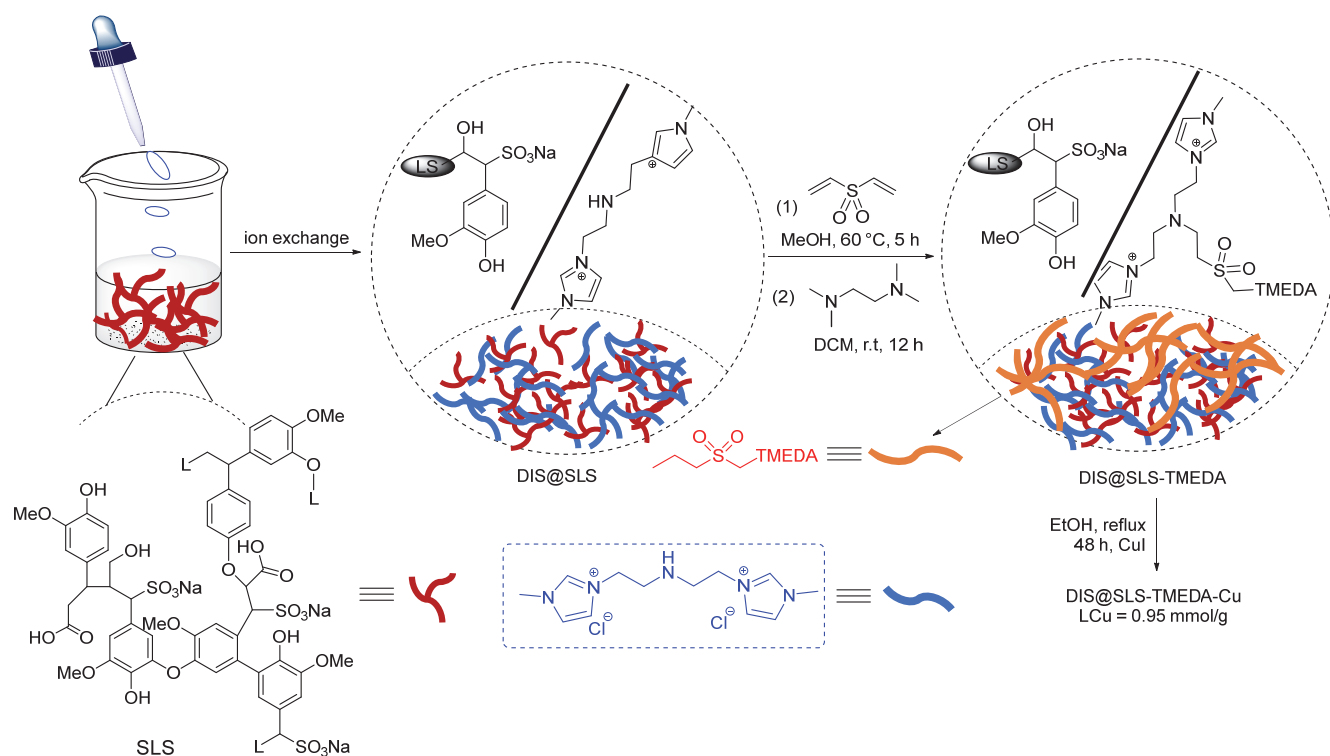
1 木质素及其衍生物负载 Cu 催化剂

木质素磺酸盐(LS)具有出色的阳离子交换能力,2014年顾彦龙课题组^[26]使用LS用作固定阳离子的载体材料制备非均相催化剂.所制备的催化剂LS-Cu(OTf)₂中Cu(II)负载量为0.80 mmol·g⁻¹.LS-Cu(OTf)₂是许多反应的高效催化剂,包括三组分点击反应、Glaser反应和

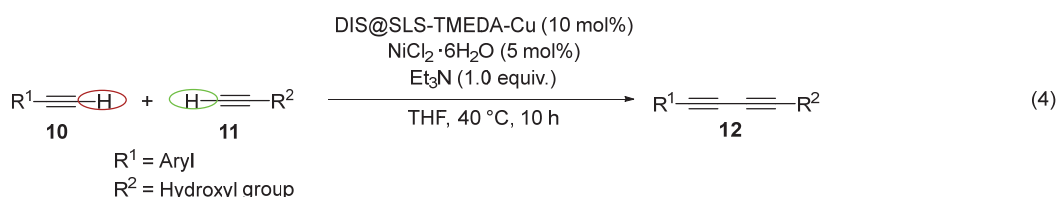
氧化偶联反应.最终发现与单独使用铜催化剂以及具有不同载体的非均相催化剂相比,LS-Cu(OTf)₂不仅表现出高活性,而且具有良好的可回收性.过渡金属和木质素磺酸盐载体之间存在显著的协同效应特性,这是其他载体材料所无法获得的.LS-Cu(OTf)₂促进了叠氮化钠、苯乙炔和苄基卤化物的三组分点击反应,得到目标产物产率高达99%(Eq. 1).在LS-Cu(OTf)₂促进苯乙炔的Glaser反应中,苯乙炔和对位正丁基取代的苯乙炔均能有效地转变成目标产物,产率分别为92%和98%(Eq. 2).LS-Cu(OTf)₂催化的*N,N*-二甲基苯胺和吲哚的氧化偶联在不使用任何溶剂的情况下,室温下能获得55%的产率(Eq. 3).考虑到Cu(OTf)₂和LS的成本效益以及LS-Cu(OTf)₂在温和条件下催化反应的出色表现,LS-Cu(OTf)₂无疑是一种很有前景的绿色合成催化剂.

在Glaser偶联反应中,其中一种炔烃前体使用量必须过量五到十倍,这不仅浪费了有机原料,而且降低了金属催化剂的催化效率.2018年,顾彦龙课题组^[27]为了解决这个问题,制备了一种DIS@SLS-TMEDA-Cu催化剂.首先通过离子交换工艺制备木质素磺酸钠/阳离子液体复合材料(DIS@SLS),然后通过连续两次迈克尔加成反应在复合材料上固定全称为四甲基乙二胺(TMEDA)的片段,获得新的复合材料(DIS@SLS-TMEDA)(Scheme 1).由于Cu物种和TMEDA中的氮原子之间具有强配位作用,最后在回流条件下将Cu均匀地负载在复合材料上,得到最终的催化剂DIS@SLS-TMEDA-Cu.由此获得的催化剂被证明能够富集Glaser偶联反应中的炔醇组分,从而使反应在低底物比的情况下顺利进行(Eq. 4).底物分布分析和热力学计算表明,所制备的催化剂具有独特的物理化学性质,能够在炔醇和复合载体之间形成氢键,因此增加了固-液界面中的炔醇浓度,从而成功地避免了过量芳族炔烃的使用.许





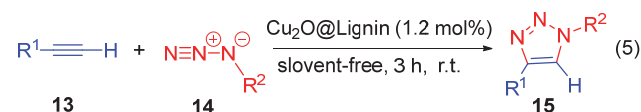
图式 1 DIS@SLS-TMEDA-Cu 催化剂的制备
Scheme 1 Preparation of DIS@SLS-TMEDA-Cu catalyst



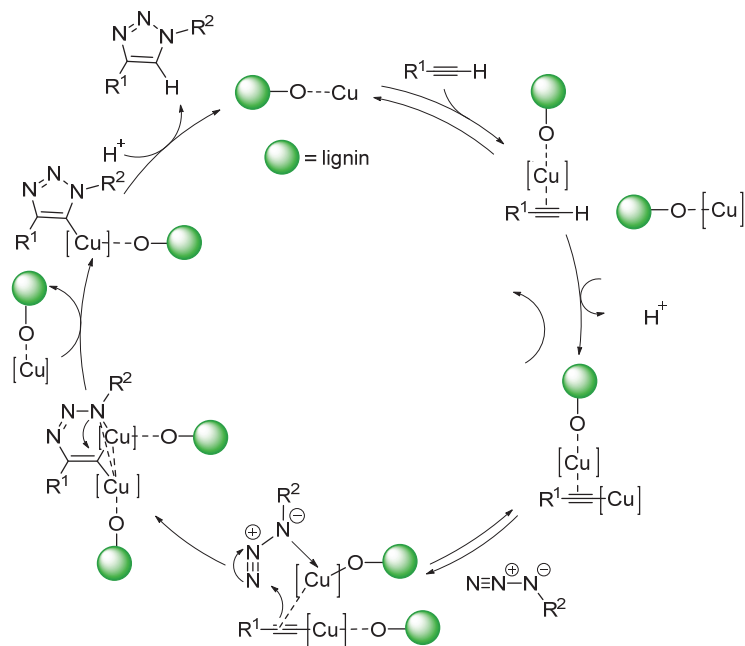
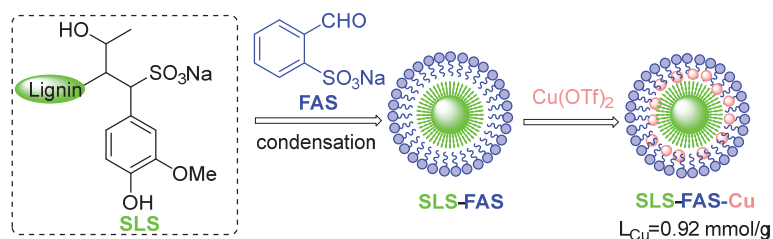
多不对称的 1,3-双炔烃也可以在温和的反应条件下以低底物比率发生反应,同时该催化剂还可以在 Glaser 偶联反应中回收并再次利用。

2018 年,钟林新课组^[28]将氧化亚铜负载在木质素纳米球上,制备了非均相催化剂 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Lignin}$,其可作为 Huisgen [3+2]环加成反应的高效催化剂。这种催化剂具有特殊的纳米球结构, Cu_2O 纳米颗粒负载在木质素纳米球层表面,有利于 Cu_2O 纳米粒子的分散和防止聚集,从而利于催化 Huisgen [3+2]环加成反应(Eq. 5)。在木质素纳米球和金属纳米粒子之间形成了 $\text{C}-\text{O}-\text{Cu}$ 键,最重要的是,木质素分子中丰富的碳-氧键、强极性酚羟基和醇羟基的还原性^[29-30]有利于将硫酸铜还原为氧化亚铜。此外,该课题组研究了 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Lignin}$ 催化叠氮化物和末端炔烃的反应性能,探讨了其催化机理(Scheme 2)。与其他铜催化的 Huisgen [3+2]环加成反应相比,使用 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Lignin}$ 催化反应产率更高,反应时间更短,条件相对温和,无需添加任何碱或外部加热,这使得该方法成为一种简单、高效且对环境无害的 1,2,3-

三唑合成方法。催化剂可以循环使用四次而其催化活性不会显著降低,且制备工艺经济简便,可实现大规模制备,为木质素生物质资源的利用提供了一种有效途径。

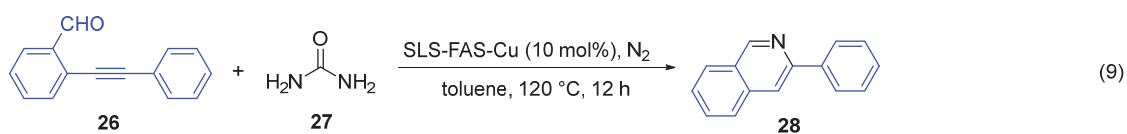
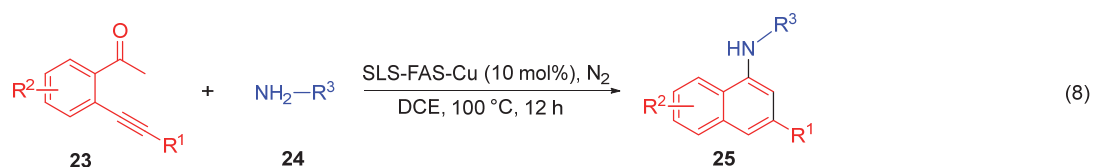
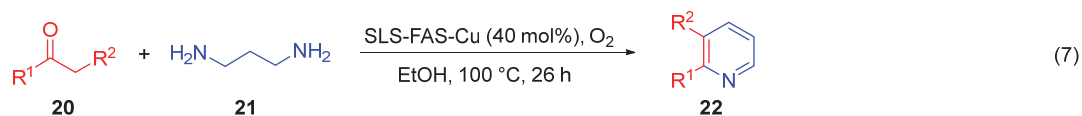
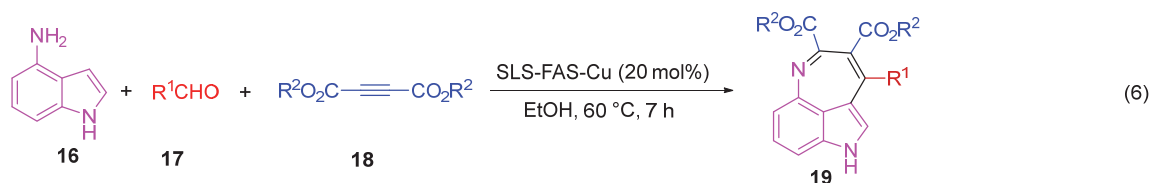


顾彦龙等^[31]以改性的木质素磺酸钠(SLS)为载体负载三氟甲磺酸铜制备了一种新型非均相铜催化剂 SLS-FAS-Cu 。该过程包括 SLS 与 2-甲酰基苯磺酸钠(FAS)的酚醛缩合,及其再与三氟甲磺酸铜离子交换(Scheme 3)。FAS 在 SLS 上的接枝提供了更多离子交换位点,电感耦合等离子体质谱仪数据表明,改性显著增加了 Cu 物种的负载能力,进而提高催化性能,可用于催化多种含氮杂环的合成,如 3,4-稠合七元环的三环吡啶(Eq. 6)、2-芳基吡啶(Eq. 7)、氨基苯(Eq. 8)和 3-苯基异喹啉(Eq. 9),均表现出优异的催化活性。该催化剂重复使用 6 次而其活性不会显著降低。考虑到原料的低成本和易得性,以

图式 2 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Lignin}$ 催化 Huisgen [3+2] 环加成反应机理Scheme 2 Mechanism for the Huisgen [3+2] cycloaddition reaction catalyzed by $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Lignin}$ 

图式 3 SLS-FAS-Cu 催化剂的制备

Scheme 3 Preparation of SLS-FAS-Cu catalyst



及催化剂的制备简便、多功能性和可回收性, 这项研究将为设计具有高活性和稳定性的非均相金属催化剂提供一些启示。

2020 年, Khan 课题组^[32]将零价 Cu、Co、Ag 和 Ni 金属纳米粒子(ZV-MNPs)负载在空果串(EFB)等生物基质上(Scheme 4)。由于 ZV-MNPs 与 EFB 的纤维素、半纤维素和木质素等结构成分中存在的羟基和氨基相互作用, 实现了金属粒子在生物质材料表面的可持续固定化。该工作研究了 ZV-MNPs/EFB 催化剂对甲基橙(MO)、刚果红(CR)、亚甲基蓝(MB)、吡啶橙(AO)和 4-硝基苯酚(4-NP)五种污染物的催化还原效率。结果表明, 在所制备的 ZV-MNPs/EFB 催化剂中, 负载在 EFB 上的 Cu-NPs 表现出最大的污染物去除催化效率, 还原反应非常高效。还原 MO、CR 和 MB 可在 8 min 内完成, 而 AO 和 4-NP 在不到 15 min 内可以被还原(表 2)。此外, 在实验完成后只需将催化剂从反应体系中过滤出来, 即可实现回收。以 MO 为污染物对 Cu/EFB 进行可回收性测试, 连续重复四次超过 97% 的污染物被还原。由于制备的负载型催化剂显示出多功能特性、较强的污染物吸收能力、高催化效率和易于回收, 因此在废水净化方面也具有广阔的前景。

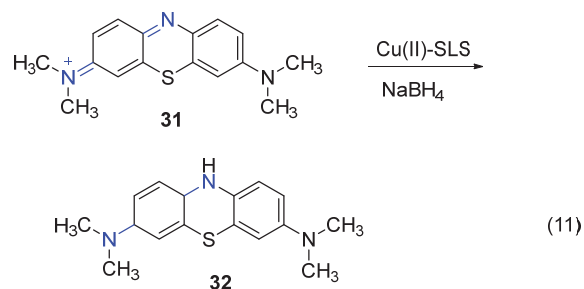
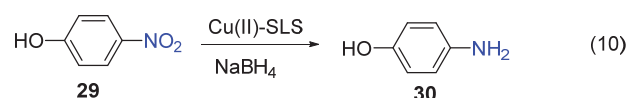
表 2 Cu-ZV-MNPs/EFB 对污染物的催化还原性能

Table 2 Catalytic reduction performance of Cu-ZV-MNPs/EFB for pollutants

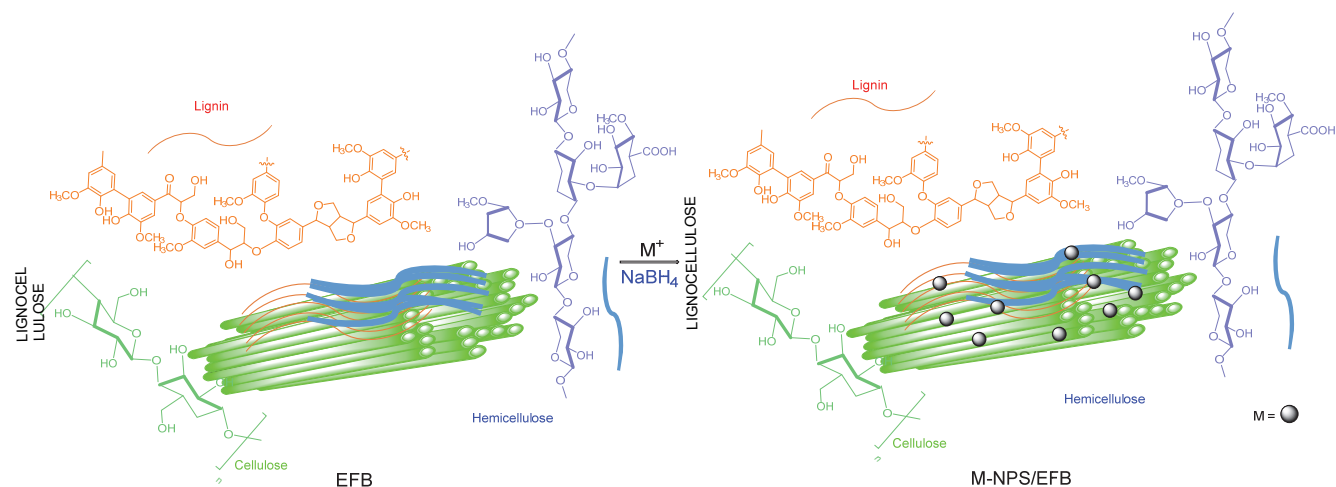
污染物	还原率/%	时间/min
MO	99.5	4
MB	96.6	5
CR	95.1	7
AO	98.8	14
4-NP	96.8	10

2021 年, Nasrollahzadeh 课题组^[33]通过自组装法制

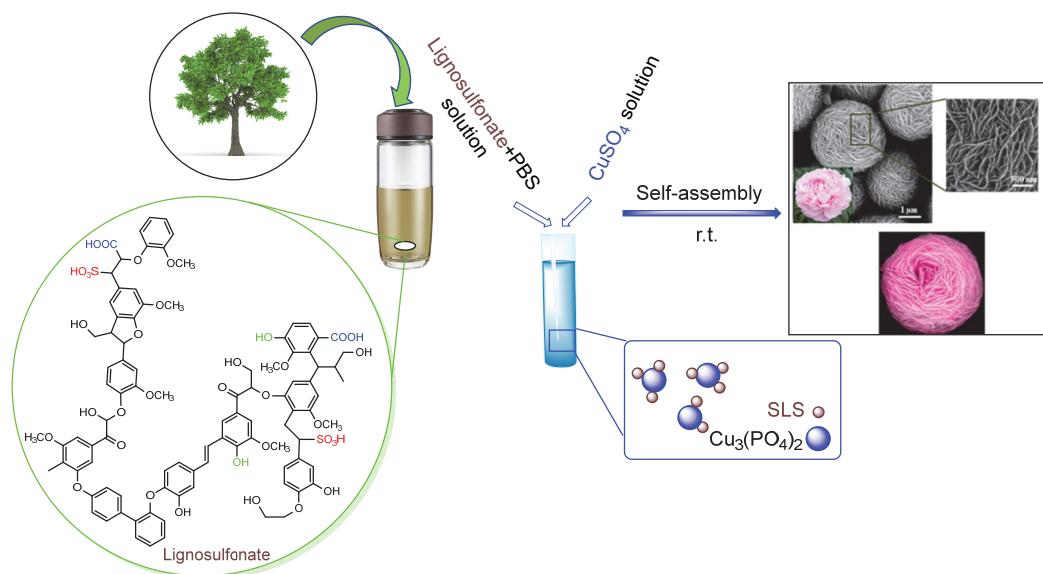
备了一种高效、绿色分层结构的磷酸铜-木质素磺酸铜[Cu(II)-SLS]多催化位点纳米花催化剂(Scheme 5), 其中木质素磺酸钠在控制 Cu(II)-SLS 纳米花的尺寸和形态方面发挥了关键作用。将其应用于水介质中有机染料亚甲基蓝(MB, Eq. 10)和 4-硝基苯酚(4-NP, Eq. 11)的催化还原, 在 NaBH₄ 存在下 Cu(II)-SLS 纳米花对 MB 和 4-NP 具有优异的催化还原活性, 而且连续 5 个循环后催化效率仍达到 97% 以上, 表明 Cu(II)-SLS 纳米花具有优异的可重复使用性和良好的稳定性。Cu(II)-SLS 纳米花作为一种高效的非均相催化剂来还原有机染料, 为制备木质素生物基催化剂有效地还原水溶液中的有机污染物提供了新的思路。



2021 年, El-kott 课题组^[34]报道了一种在 Fe₃O₄-Lignin 表面原位固定 Cu 纳米粒子的绿色合成方法, 制备了 Fe₃O₄-Lignin-Cu 催化剂, 制备过程中无需使用任何还原剂和封盖剂(Scheme 6)。木质素在 Fe₃O₄ 上起到保护壳的作用, 使其形成核壳结构。此外, 木质素中大量含氧官能团的存在有助于螯合 Cu²⁺, 然后将它们原位还原为 Cu NPs。Fe₃O₄-Lignin-Cu NPs 是用于还原硝基

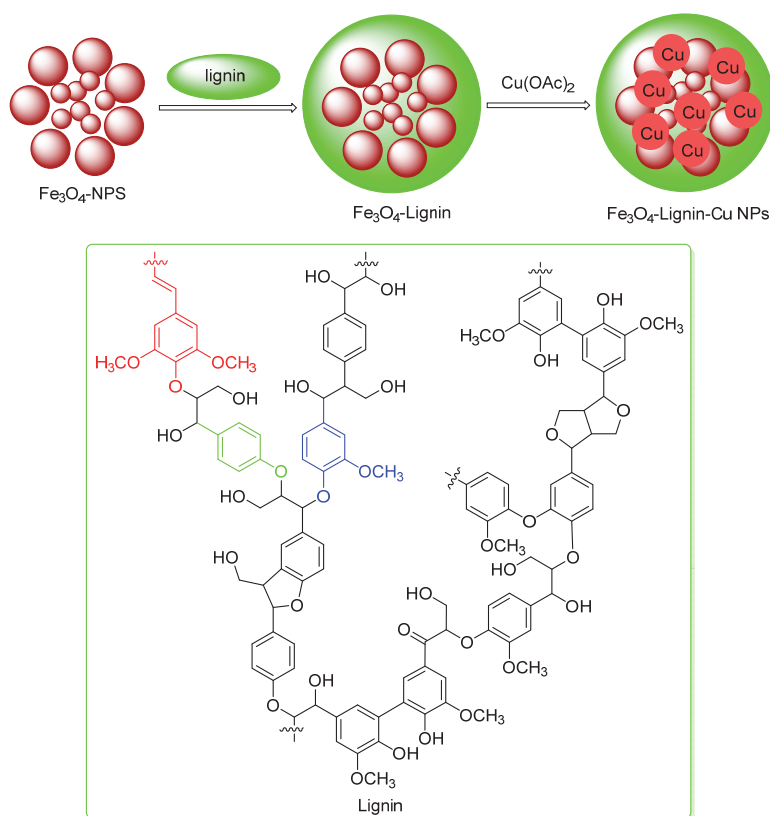


图式 4 三维生物基质负载金属纳米粒子
Scheme 4 Metal nanoparticles supported on the three-dimensional biomass

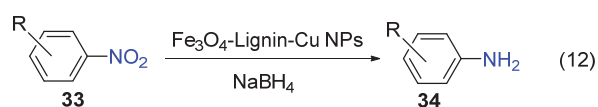


图式 5 Cu(II)-SLS 纳米花非均相催化剂的制备

Scheme 5 Preparation of Cu(II)-SLS nanoflowers heterogeneous catalyst

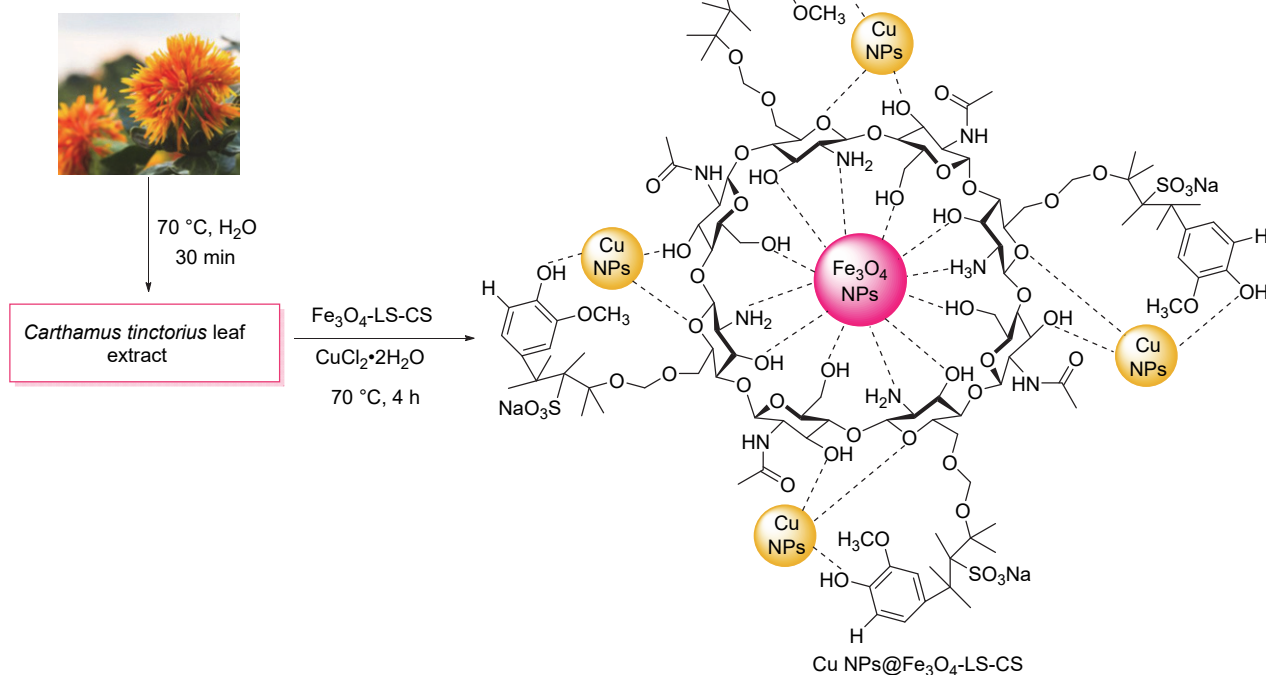
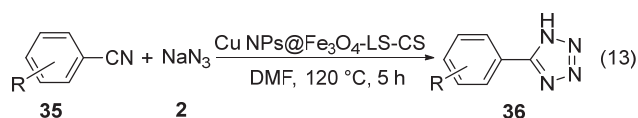
图式 6 Fe₃O₄-Lignin-Cu 催化剂的制备Scheme 6 Preparation of Fe₃O₄-Lignin-Cu NPs catalyst

芳烃的高效纳米催化剂, 反应在水介质中进行, 产物收率优异(Eq. 12). 体系中的催化剂被磁铁吸出回收并且循环 8 次后催化性能几乎不变, 可见 Fe₃O₄-Lignin-Cu NPs 是一种绿色高效的木质素基催化剂.



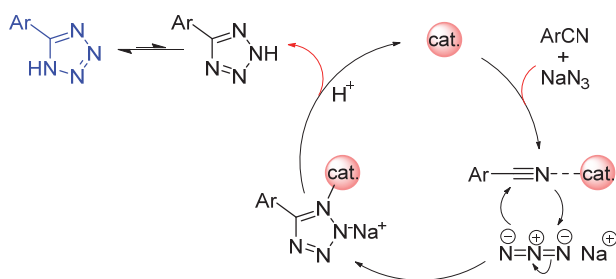
由于木质素中末端醛基、甲氧基、羧基和羟基以及

壳聚糖中氨基和羟基基团的存在, 木质素、壳聚糖及其复合材料已成为了固定金属纳米粒子的理想载体。2021年, Nasrollahzadeh 课题组^[35]研究了磁性木质素-壳聚糖复合材料负载 Cu NPs 的合成, 制备了 Cu NPs@Fe₃O₄-LS-CS 催化剂。他们使用红花水提取物作为稳定剂和还原剂, 将 Cu²⁺还原为 Cu NPs, 并固定在磁性木质素-壳聚糖混合物上(Scheme 7)。以 Cu NPs@Fe₃O₄-LS-CS 作为催化剂, 芳基腈和 NaN₃ 在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中可以高效地生成 5-芳基四唑衍生物(Eq. 13), 而且催化剂连续循环 5 次后催化性能并不显著降低, 并提出了如 Scheme 8 所示的催化机理。



图式 7 Cu NPs@Fe₃O₄-LS-CS 的合成示意图

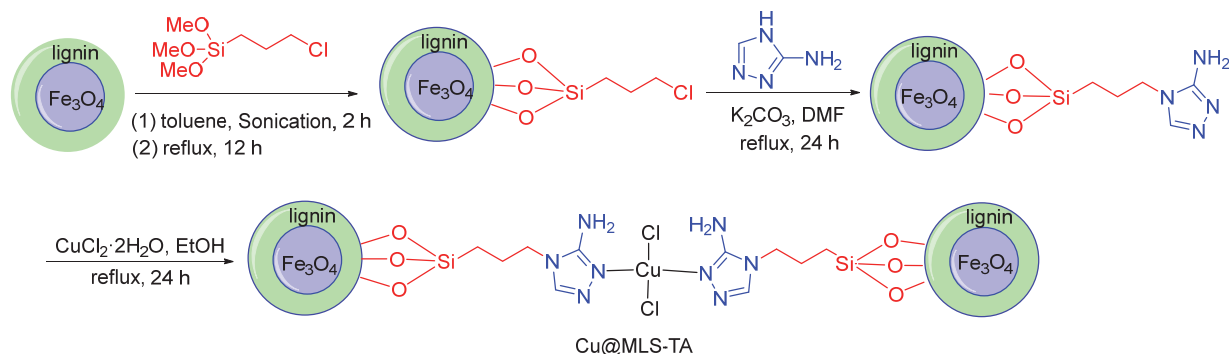
Scheme 7 Synthesis of Cu NPs@Fe₃O₄-LS-CS catalyst



图式 8 Cu NPs@Fe₃O₄-LS-CS 催化合成 5-芳基四唑的机理

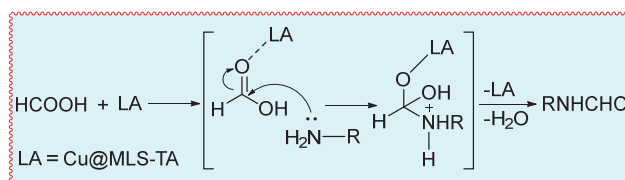
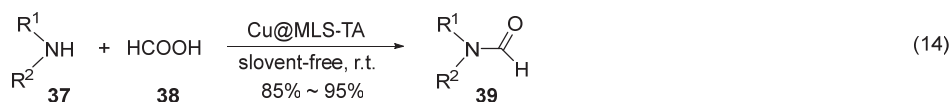
Scheme 8 Mechanism of Cu NPs@Fe₃O₄-LS-CS catalyzed synthesis of 5-aryl tetrazoles

2021 年, Nasrollahzadeh 课题组^[36]制备了磁性 4*H*-1,2,4-三唑-3-胺铜@木质素磺酸盐(Cu@MLS-TA)催化剂, 该催化剂是通过将 Cu(II)络合物固定在磁性木质素磺酸盐(MLS)上制备(Scheme 9)。通过无溶剂条件下以高收率制备甲酰胺, 证明了 Cu@MLS-TA 优异的催化活性(Eq. 14), 此外 Cu@MLS-TA 可以通过磁倾析轻松回收和分离, 仅用乙酸乙酯和蒸馏水洗涤干燥以后就可以重复使用。催化剂经 6 次循环后仍表现出良好的活性, 电感耦合等离子体质谱分析表明, 铜浸出质量分数小于 0.1%, 证实了催化剂的稳定性, 其可能的催化机理如 Scheme 10 所示。催化剂的透射电子显微镜(TEM)分析表明 Cu@MLS-TA 颗粒的形态和尺寸也没有明显变化, 仅观察到一些纳米粒子聚集。此外 Cu@MLS-TA 还对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出优异的抗菌性能。



图式 9 Cu@MLS-TA 的合成过程

Scheme 9 Synthesis process of Cu@MLS-TA

图式 10 Cu@MLS-TA 催化胺 *N*-甲酰化反应机理Scheme 10 Proposed mechanism for the *N*-formylation of amines catalyzed by Cu@MLS-TA

2022 年, Chanda 等^[37]将 CuCl_2 与木质素混合成均相溶液, 以泡沫镍为阴极, Pt 棒为阳极, 通过电化学法将铜-木质素复合物沉积在泡沫镍基体上制备了非均相催化剂, 并将其用于 CO_2 电化学还原. 以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液为电解液, 在电压为 0.8 V 和电流密度为 $22.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 铜-木质素-泡沫镍还原 CO_2 的法拉第效率为 23.2%(表 3). 活性高于铜-泡沫镍的原因在于其独特的结构, 首先铜-木质素是一种片状结构, 铜-木质素通过电化学沉积均匀分布在泡沫镍的表面上. 而铜以不规则颗粒形状存在的, 通过电化学沉积后可以看到铜颗粒以不均匀的方式存在于泡沫镍上(图 3). 以上微观形态的差异导致铜-木质素-泡沫镍具有较高的电化

学活性, 这对电催化性能产生积极影响. 该研究为 CO_2 电还原制备乙醇催化剂的设计提供了新的思路.

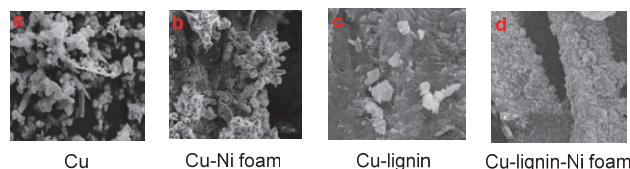


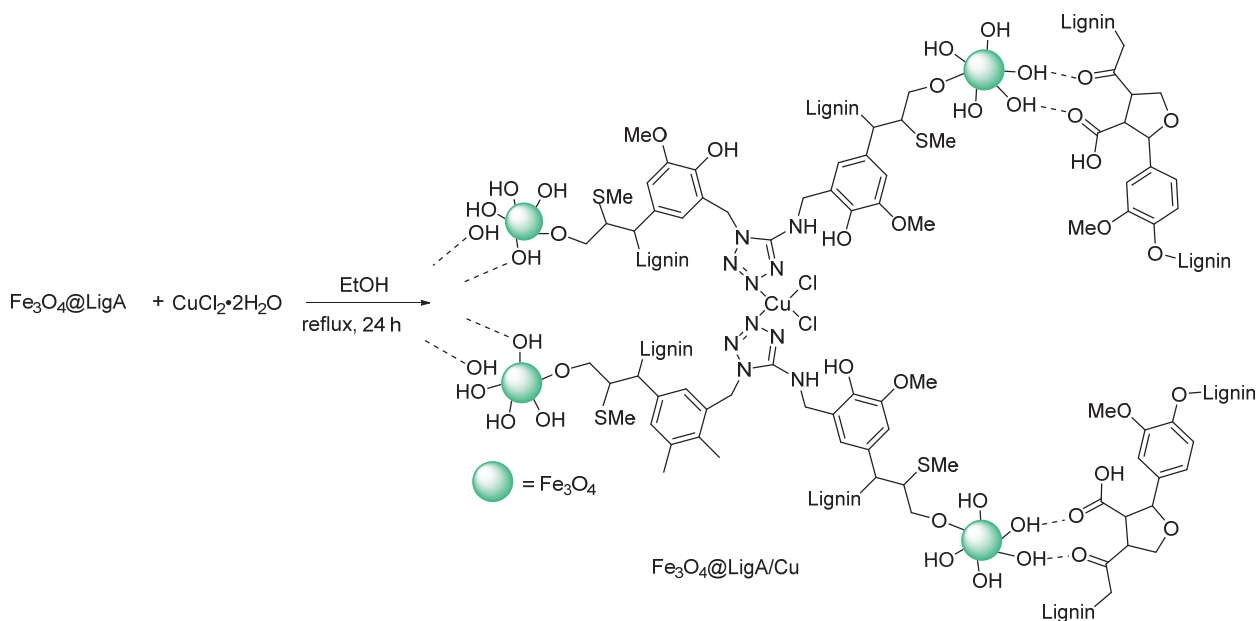
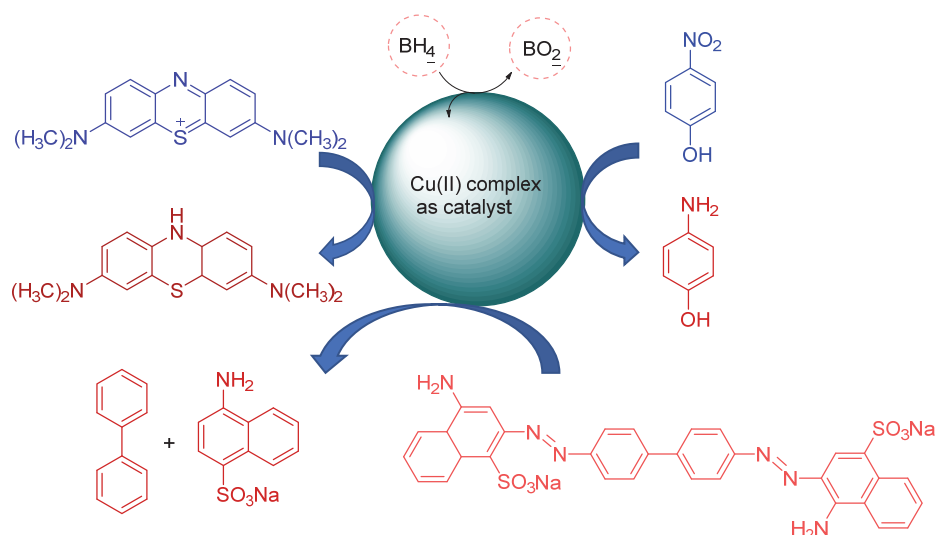
图 3 (a)铜、(b)铜-泡沫镍、(c)铜-木质素和(d)铜-木质素-泡沫镍的扫描电子显微镜显微照片

Figure 3 Scanning electron microscope micrographs of (a) Cu, (b) Cu-Ni foam, (c) Cu-lignin and (d) Cu-lignin-Ni foam

Mannich 反应是制备胺化木质素常用的反应之一, 胺化木质素中的氮原子与金属粒子有强烈的络合作用, 常用于制备非均相催化剂. 2022 年, Nasrollahzadeh 等^[38]通过 Mannich 反应制备了 5-氨基-1*H*-四唑修饰的木质素 (LigA), 再和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在乙醇中回流 24 h 后, 通过磁倾析得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{LigA} / \text{Cu}$ 催化剂 (Scheme 11). 以 NaBH_4 作还原剂, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{LigA} / \text{Cu}$ 可高效催化 4-硝基苯酚、亚甲基蓝和刚果红等有机污染物的还原, 证明了其催化活性 (Scheme 12). $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{LigA} / \text{Cu}$ 催化剂还具有良好的可回收性和可重复使用性. 该工作制备了具有高催化活性和易于回收的木质素基催化剂, 为还原水中的有机污染物提供了一种简单的方法.

表 3 不同催化剂电化学还原 CO_2 的法拉第效率Table 3 Faradaic efficiency of electrochemical reduction of CO_2 with different catalysts

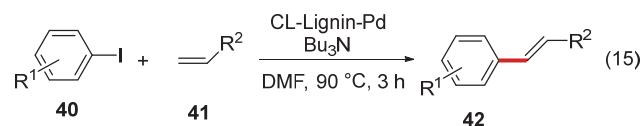
电极	电解液	法拉第效率/%
铜-木质素-泡沫镍	0.1 mol/L Na_2SO_4	23.20
铜-泡沫镍	0.1 mol/L Na_2SO_4	16.50
铜/N-掺杂石墨烯	0.1 mol/L KHCO_3	63
铜网	0.5 mol/L KHCO_3	13
3D CuO	0.1 mol/L KHCO_3	13
Cu/TiO ₂	0.2 mol/L KI	27.40
石墨烯/Cu ₂ O	0.5 mol/L NaHCO_3	9.93
Cu ₄ Zn	0.1 mol/L KHCO_3	29.10

图式 11 非均相催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LigA}/\text{Cu}$ 的制备Scheme 11 Preparation of heterogeneous $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LigA}/\text{Cu}$ catalyst图式 12 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LigA}/\text{Cu}$ 催化的还原反应Scheme 12 Reduction reaction catalyzed by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LigA}/\text{Cu}$

2 木质素及其衍生物负载 Pd 催化剂

2008 年, 崔元臣课题组^[39]以木质素为原料, 甲醛作为交联剂, 通过羟醛缩合反应制备了交联木质素 (CL-Lignin), 并将其作为非均相催化剂的载体, 在丙酮回流的条件下加入 PdCl_2 反应 72 h, 制备出非均相催化剂 CL-Lignin-Pd. 使用了经典的 Heck 反应验证其催化活性, 以芳基碘与乙烯基化合物为反应底物, 反应产率为 73.7% (Eq. 15). 然后, 以碘苯和丙烯酸为反应底物进行催化循环实验, 经过了 5 次循环实验发现产率没有明显的下降且产率高达 90%. 反应结束后将催化剂进行简单的洗涤, 干燥后就可以投入到下一次反应中, 综上所

述, 这是一类性能优良的非均相催化剂.



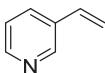
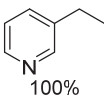
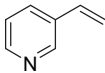
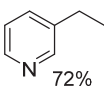
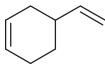
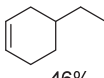
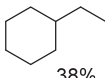
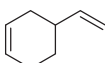
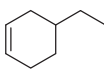
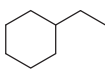
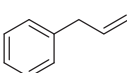
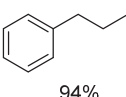
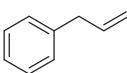
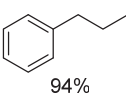
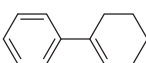
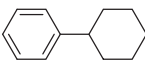
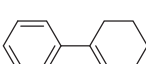
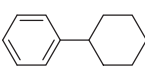
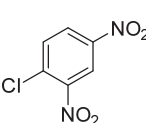
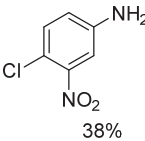
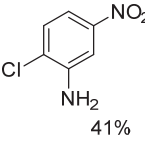
2009 年, Cordero 等^[40]报道了两种用于烯烃加氢的木质素衍生活性炭负载的 Pd 催化剂 LAC-Pd 和 LACT-Pd. 木质素衍生活性炭 LAC 是通过将木质素浸渍到 H_3PO_4 中, 然后在 500 °C 下进行热处理 2 h 获得. 所得木质素衍生活性炭在惰性气氛中进一步升高 900 °C, 热处理获得木质素衍生 LACT 载体, 然后使用氯化钾水溶液将钾离子沉积在 LAC 和 LACT 上, 在钾离子沉积

以后进行还原(400 °C, 3 h, N₂/H₂, *V*:*V*=3:1)以获得催化剂 LAC-Pd 和 LACT-Pd. LAC-Pd 和 LACT-Pd 可用于不同双键的氢化和官能团的还原(表 4).

钯催化 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应以芳基卤代烃或类卤代烃和芳基硼酸为底物, 以碳-碳成键的方式成为制备联芳基化合物最有效和最方便的方法之一. 然而, 均相钯催化剂通常不可重复使用, 且在钯络合物和膦配体的可获得性、稳定性和合成成本方面存在不足, 此外, 产品还存在痕量钯金属残留问题. 而 LACT-Pd 这种非均相催化剂能很好地解决这些问题, 且无需使用额外的配体. 该工作以芳基溴和苯硼酸衍生物为底物,

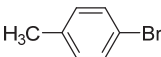
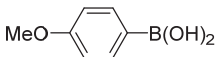
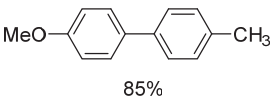
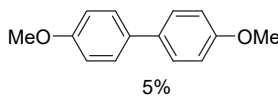
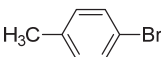
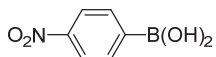
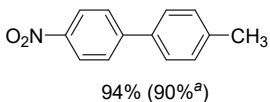
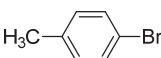
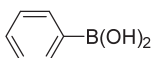
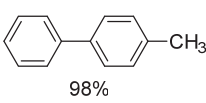
K₂CO₃ 为碱, *N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)/H₂O (*V*:*V*=20:1)为溶剂, 在 70 °C 反应 21 h, 交叉偶联产率高于 90%(表 5). 由于在载体表面上产生了大量含磷基团, 如 C—O—P、C—P—O 和 C₃P, 避免了在 Suzuki-Miyaura 反应中使用三苯基膦作为配体的需要. 这两种木质素衍生的活性炭负载 Pd 催化剂在烯烃的催化氢化中也表现得非常出色, 并且对交叉偶联等反应也有很高的催化活性. 此外, LAC-Pd 和 LACT-Pd 经过五次循环实验后均表现出高稳定性, 在烯烃转化率和烷烃产率上都没有显著的变化.

表 4 LAC-Pd 和 LACT-Pd 催化烯烃加氢^a
Table 4 LAC-Pd and LACT-Pd catalyzed hydrogenation of alkenes

Entry	Catalyst	Alkene	Time/h	Product
1	LAC-Pd		4	 100%
2	LACT-Pd		2	 72%
3	LAC-Pd		2	 46%  38%
4	LACT-Pd		2	 10%  90%
5	LACT-Pd		2	 94%
6	LACT-Pd		2	 94%
7	LACT-Pd		2	 100%
8	LACT-Pd		2	 100%
9	LACT-Pd		6	 38%  41%

LAC-Pd: lignin-derived AC-supported Pd catalyst; LACT-Pd: lignin-based AC after thermal treatment to immobilize Pd catalyst. Reaction condition: alkene (0.5 mmol), LAC-Pd or LACT-Pd catalyst (5 mg), ethanol (20 mL), H₂O (5 mL), H₂ (241316 Pa), 25 °C.

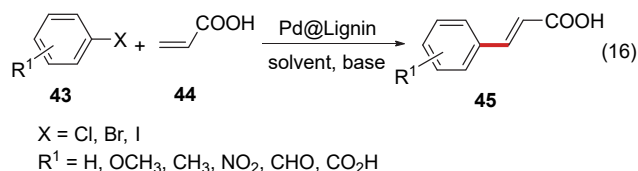
表 5 LACT-Pd 催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应
Table 5 LACT-Pd catalyzed Suzuki-Miyaura coupling reaction

$\text{Arylbromide} + \text{Arylboronic acid} \xrightarrow[\text{DMA/H}_2\text{O} (V:V=20:1), \text{K}_2\text{CO}_3, 70^\circ\text{C}, 21\text{ h}]{\text{Pd(C) [LACT-Pd]}} \text{Cross-coupling biphenyl derivatives}$				
Entry	Arylbromide	Arylboronic acid	Cross-coupling	Homo-coupling
1			 85%	 5%
2			 94% (90% ^a)	Not detected
3			 98%	Not detected

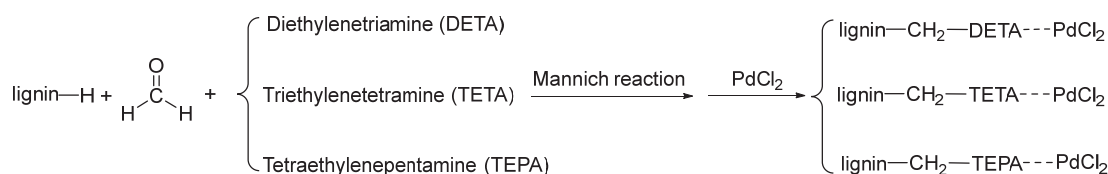
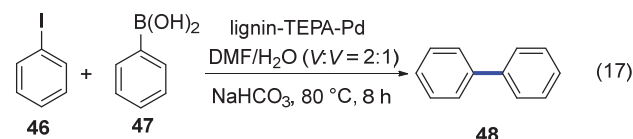
^a Catalyzed by the re-using catalyst.

在木质素结构单元中, 酚羟基邻位和对位以及侧链上羰基的 α 位和不饱和双键上的 α 位上均含有较活泼的氢原子, 可与醛和胺发生 Mannich 反应得到具有良好螯合性能的胺甲基化木质素. 2009 年, 吴玉峰等^[41]充分利用了木质素材料的上述反应潜力, 通过经典的 Mannich 反应制备了三种胺甲基化木质素产物, 并将其用于非均相催化剂的载体, 负载 PdCl_2 制备了三种非均相钯催化剂(Scheme 13). 以 Heck 反应作为其催化性能考察的模板反应, 获得了优良的产率, 表现出了优异的催化性能(Eq. 16), 而且通过 5 次循环实验证明了其良好的重复使用性. 将木质素作为催化剂的载体被认为是木质素增值利用的重要起点, 这也为后续工作的开展提供了广泛的思路.

2010 年, 薛蔓等^[42]采用较温和的 Mannich 反应制得了木质素-四乙烯五胺(TEPA), 然后以其为载体通过简

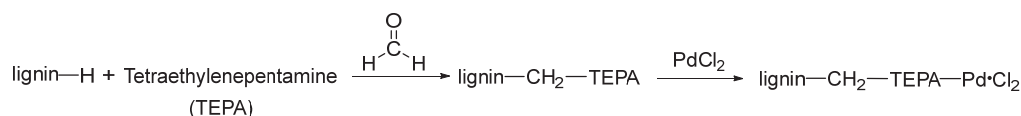


单的方法制备了木质素-四乙烯五胺负载钯催化剂 lignin-TEPA-Pd (Scheme 14). 以碘苯与苯硼酸的 Suzuki 偶联反应验证了其催化活性, 在 80°C 空气氛围下, 以 $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$ ($V:V=2:1$) 为溶剂, NaHCO_3 为碱反应 8 h, 产率高达 90.2% (Eq. 17). 同时进行了循环性实验, 前 3 次产率都维持在 60% 左右.



图式 13 3 种非均相催化剂的制备

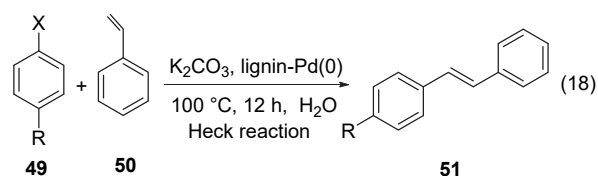
Scheme 13 Preparation of three heterogeneous catalysts



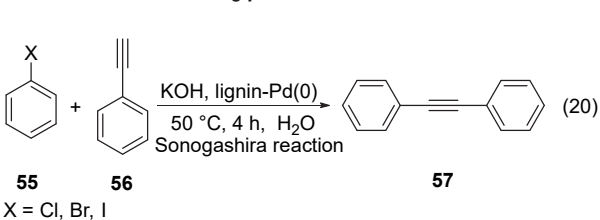
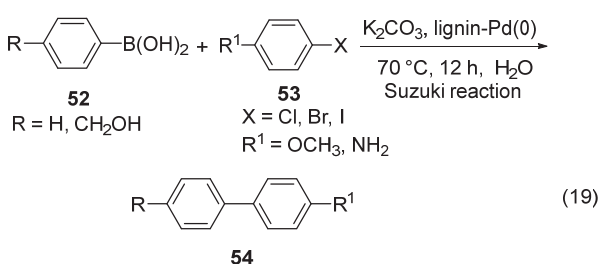
图式 14 Lignin-TEPA-Pd 催化剂的制备路线

Scheme 14 Preparation route of lignin-TEPA-Pd catalyst

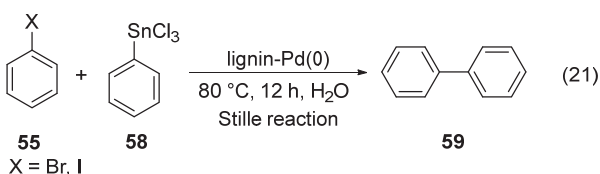
2013 年, Coccia 等^[43]采用两种水溶性木质素样品作为还原剂和稳定剂, 在水溶液、需氧条件及中等温度下制备了具有两种尺寸(8~14 和 16~20 nm)的钯纳米粒子, 然后与木质素复合制备了催化剂. 上述催化剂在温和条件下以水为溶剂催化了一系列碳-碳偶联反应, 如 Heck 反应(Eq. 18)、Suzuki 反应(Eq. 19)、Sonogashira 反应(Eq. 20)和 Stille 反应(Eq. 21), 并取得了中等到良好的产率. 考虑到绿色化学方面, 催化剂的循环再利用很重要, 因此, 以碘苯和对羟甲基苯基硼酸在 70 °C 的反应为模板, 测试其循环催化性能. 方法为通过过滤去除反应产物对羟甲基联苯, 然后向含有催化剂的反应混合物中添加新的底物再次进行反应, 测得的转化率高于 90%, 交叉偶联反应产率为 72%. 通过再次重复上述过程, 可观察到 30%的转化率和 23%的产率, 实现催化剂的绿色循环使用.



X = Br, I
R = H, COOH, OCH₃, NH₂



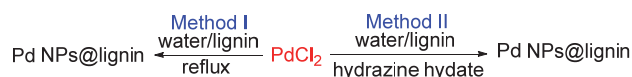
X = Cl, Br, I



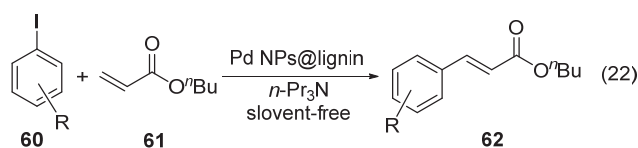
X = Br, I

由于木质素上存在羧基、醛基、酚羟基、醇羟基、羰基和醚等含氧官能团, 可将 Pd²⁺ 还原为稳定、尺寸形状可控的 Pd NPs. 2016 年, Kumar 课题组^[44]在水溶液和中等温度的反应条件下, 使用木质素将 PdCl₂ 还原为平均尺寸为 1~5 nm 的球形 Pd 纳米粒子, 木质素用作 Pd NPs 的还原剂、稳定剂和载体 (Scheme 15). Pd

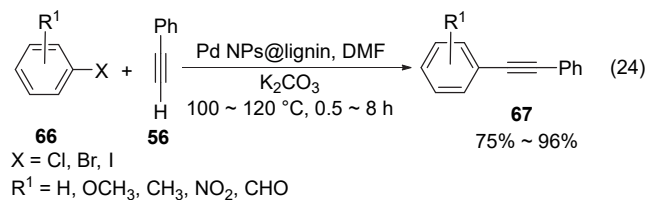
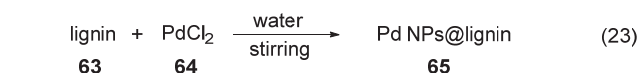
NPs@lignin 与其他催化剂相比具有多个优点, 无需任何还原剂即可轻松合成非均相催化剂, 可回收和再循环利用. 该课题组还研究了 Pd NPs@lignin 在绿色反应条件下催化芳基卤化物(碘化物、溴化物和氯化物)与丙烯酸正丁酯的 Mizoroki-Heck 偶联反应的效率, 研究表明该催化剂高效且产率高达 70%~95% (Eq. 22). 以芳基碘化物和丙烯酸正丁酯进行循环实验, 重复使用五次, 反应在 5 min 内完成且收率为 75%~94%.



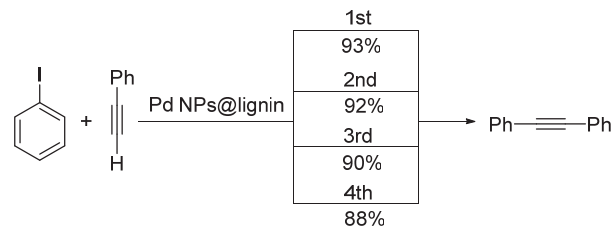
图式 15 Pd NPs@lignin 催化剂的合成
Scheme 15 Synthesis of Pd NPs@lignin catalyst



Kumar 课题组^[45]用木质素来合成和稳定 Pd NPs, 木质素本身充当还原剂和稳定剂, Pd(II)缓慢原位还原为粒径大小约 1~5 nm 的 Pd NPs (Eq. 23). 木质素负载钯纳米粒子(Pd NPs@lignin)成功催化了有氧条件下各种芳基卤化物与苯乙炔的 Sonogashira 偶联反应, 并表现出高催化效率, 高活性卤化物能生成 90%~95%的偶联产物, 低反应活性卤化物对应产物产率在 70%~80% 范围内(Eq. 24). 由于是非均相催化剂, 因此通过简单的过滤就可以回收再利用, 相同条件下, 碘苯和苯乙炔在连续使用 3 次后的催化剂作用下, 仍可得到 88%~93% 反应产率(Scheme 16).

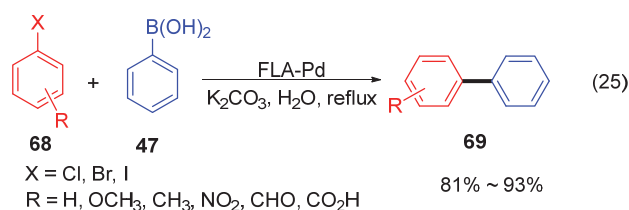


X = Cl, Br, I
R¹ = H, OCH₃, CH₃, NO₂, CHO



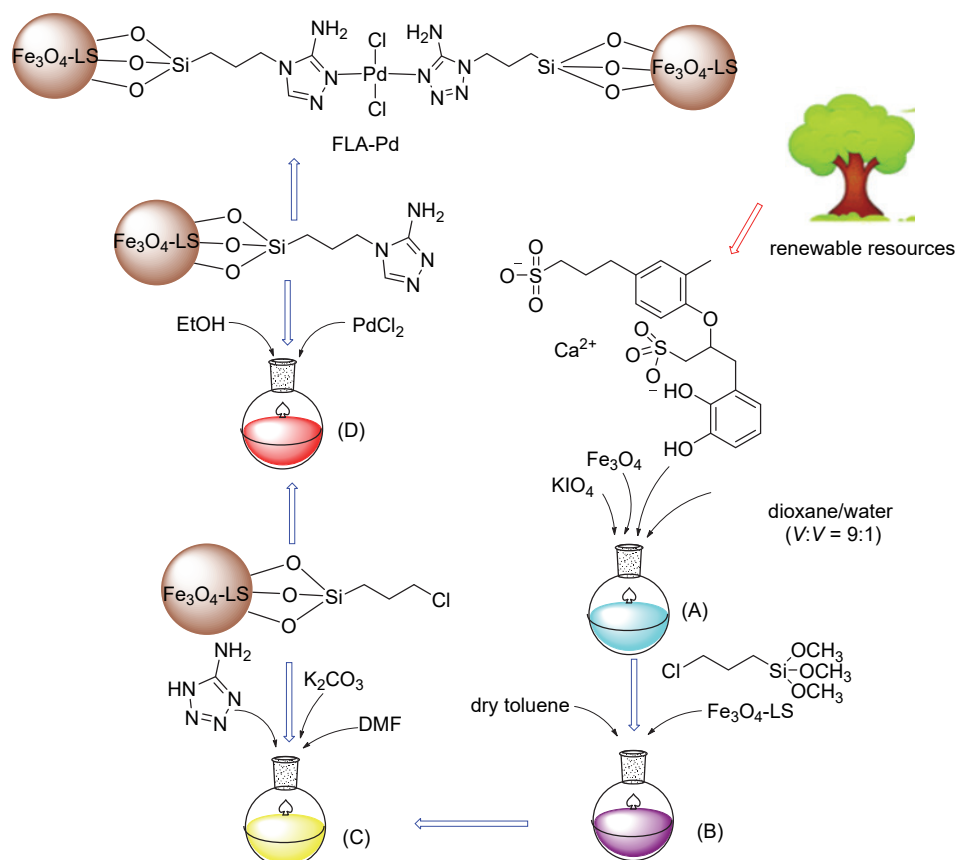
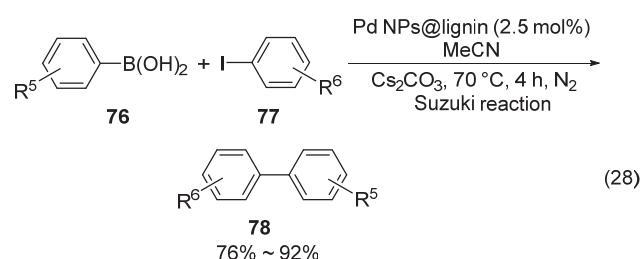
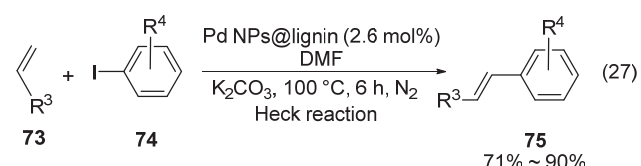
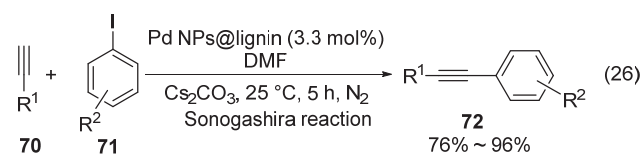
图式 16 Pd NPs@lignin 催化 Sonogashira 偶联反应循环实验
Scheme 16 Cycling experiment of Sonogashira coupling reaction catalyzed by Pd NPs@lignin

2019 年, Nasrollahzadeh 课题组^[46]制备了磁性木质素磺酸盐负载钯(FLA-Pd)非均相催化剂. 首先将改性的木质素磺酸钙与 Fe_3O_4 纳米颗粒结合, 然后通过 3-氯丙基三乙氧基硅烷与木质素磺酸钙-磁铁矿杂化物结合, 随后加入 5-氨基-1*H*-四唑得到 Fe_3O_4 -木质素磺酸盐@5-氨基-1*H*-四唑络合物, 最后在乙醇回流的条件下加入 PdCl_2 制备得到 FLA-Pd (Scheme 17). FLA-Pd 显示出优异的催化性能, 对于 Suzuki-Miyaura 偶联反应产率为 81%~93% (Eq. 25). FLA-Pd 催化剂可以通过磁铁吸出回收再利用, 以苯硼酸和碘苯为反应底物进行了循环实验, 连续使用 7 次都能获得高产率的联芳基产物.



曹昌盛课题组^[47]通过木质素将 PdCl_2 直接还原为零价 Pd 纳米粒子(约 6.6 nm), Pd 均匀负载在硬木木质素的结构上, 负载量为 $\omega = 3.5\%$. 这种非均相催化剂 Pd NPs@lignin 可应用于 Sonogashira (Eq. 26)、Heck (Eq. 27)

和 Suzuki (Eq. 28)偶联反应中, 并显示出良好的催化活性和稳定性. 木材的长通道可用作多个微反应容器, 允许 Pd NPs@lignin 催化的连续流动的有机反应发生. 多



图式 17 FLA-Pd 催化剂的合成
Scheme 17 Synthesis of FLA-Pd catalyst

相催化体系的可回收性非常重要, Pd NPs@lignin 可以通过简单的过滤回收, 然后用水清洗并干燥即可再次使用. 使用 4-碘甲苯与苯基硼酸的 Suzuki 偶联反应评估了催化剂的可重复使用性, 回收的催化剂至少可重复使用 5 次而催化活性无明显损失. 在催化剂的重复使用过程中, Pd 纳米颗粒的均匀性和结晶度没有太大变化, 证明 Pd NPs/lignin 具有优良的稳定性.

2020 年, Nasrollahzadeh 课题组^[48]报道了 *Hibiscus Rosasinensis* L. 提取物介导的 Pd 纳米粒子的生物合成及其在磁性木质素磺酸钙(CLS)上的沉积, 最后制备得到了 Pd NPs@Fe₃O₄-CLS(图 4). *Hibiscus Rosasinensis* L. 提取物是一种优良的还原剂, 在 80 °C 下 3 min 内可将 PdCl₂ 还原为 Pd(0) (Scheme 18). 为了研究 Pd NPs@Fe₃O₄-CLS 的催化活性, 以芳基硼酸与取代芳基卤化物之间的 Suzuki-Miyaura 反应为模板, EtOH/H₂O (*V*:*V*=1:1)为

溶剂, K₂CO₃ 为碱且无配体, 反应得到了令人满意的产率. Pd NPs@Fe₃O₄-CLS 的可回收性实验使用苯碘和苯硼酸的 Suzuki-Miyaura 反应作为模型, 循环 7 次后仍有 94% 的产率(Eq. 29).

Panchangam 课题组^[49]以磁性 Fe₃O₄ 为核, 木质素为壳, 通过对 Fe₃O₄ 和木质素的混合物进行超声处理, 制备了新型“混合核壳”结构纳米复合材料 Fe₃O₄-lignin, 然后以这种新型“混合核壳”为载体负载 Pd NPs, 制备了一种非均相、磁性可回收再利用的钯催化剂 Fe₃O₄-lignin@Pd NPs (Scheme 19). 以标准反应条件下的芳基卤化物与烯烃衍生物的 Mizoroki-Heck 偶联反应为模板, 对催化剂 Fe₃O₄-lignin@Pd NPs 进行了性能测试, 发现该催化剂很高效, 在极短时间(3 min)内目标产物的收率高达 99% (Eq. 30), 甚至在克级规模的反应中也表现出色, 其可能的反应机理如 Scheme 20 所示. 通过磁倾析

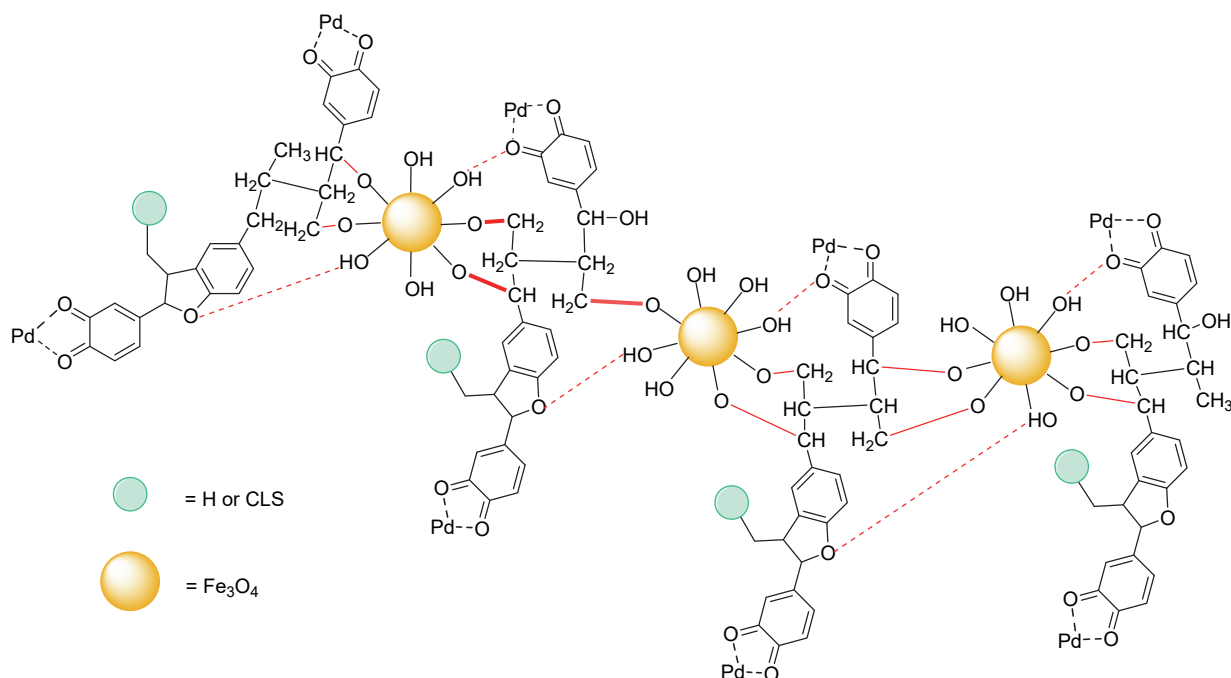
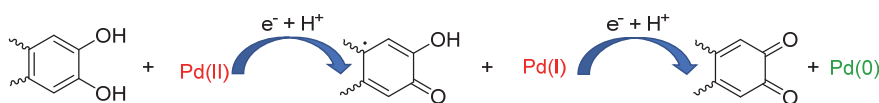
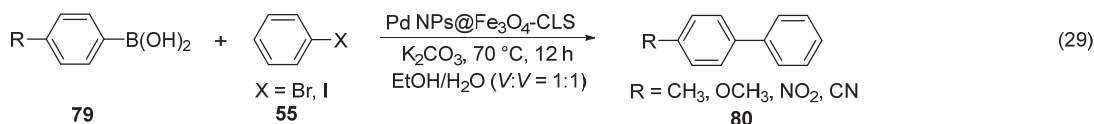


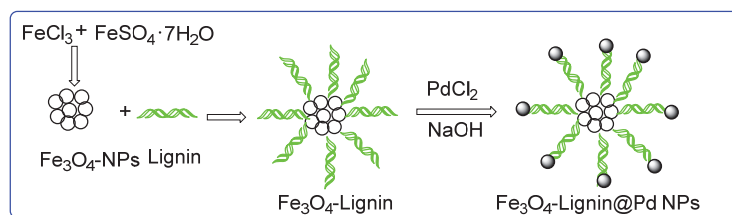
图 4 Pd NPs@Fe₃O₄-CLS 结构示意图

Figure 4 Structural diagram of Pd NPs@Fe₃O₄-CLS



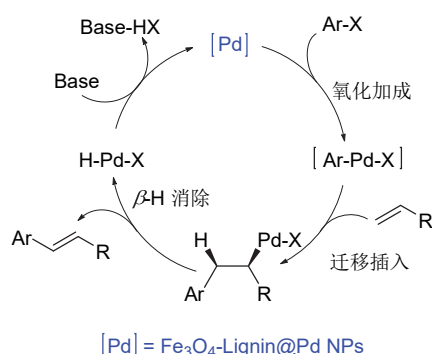
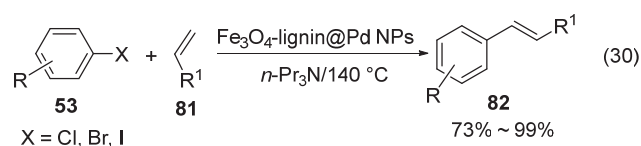
图式 18 Pd NPs 合成机制

Scheme 18 Proposed mechanism for synthesis of Pd NPs



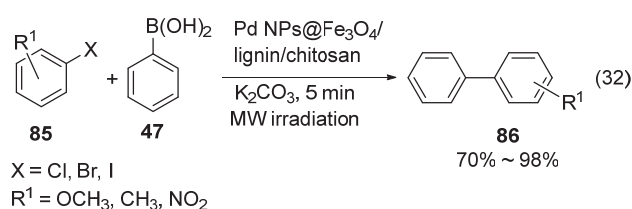
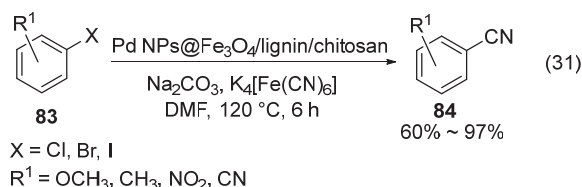
图式 19 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-lignin@Pd NPs}$ 的合成
Scheme 19 Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-lignin@Pd NPs}$

回收的催化剂再次催化 Mizoroki-Heck 反应时, 循环 6 次后仍能得到 90%~95% 产率的目标产物, 其催化活性没有明显损失, 可以尝试将该类催化剂用于其他钯催化的碳-碳交叉偶联反应中, 扩大应用范围。



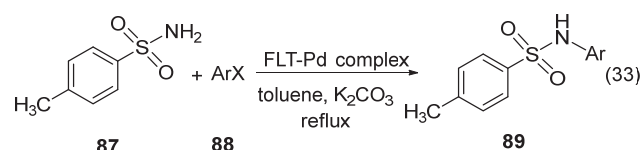
图式 20 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-lignin@Pd NPs}$ 催化 Mizoroki-Heck 机理
Scheme 20 Mechanism of Mizoroki-Heck reaction catalyzed by $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-lignin@Pd NPs}$

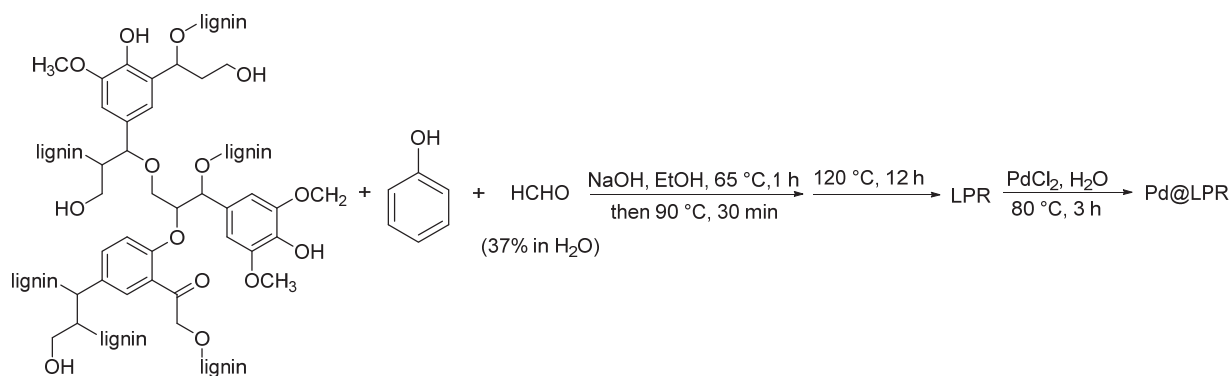
Baran 课题组^[50]设计了一种简单有效的多相钯纳米催化剂, 并成功地将其用于合成具有各种取代基的芳基腈和联苯类衍生物. 钯纳米粒子能成功地稳定在由 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{lignin/chitosan}$ 组成的新型磁性微珠上, 无需使用任何有毒还原剂即可制备纳米催化剂体系. 以芳基腈和联苯类衍生物的合成反应为模板, 对 $\text{Pd NPs@Fe}_3\text{O}_4/\text{lignin/chitosan}$ 的催化活性进行了测试. 以 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 为氰基源, $\text{Pd NPs@Fe}_3\text{O}_4/\text{lignin/chitosan}$ 催化不同芳基卤代烃转化为芳基腈时转化率达 97% (Eq. 31). 该催化体系还可应用于 Suzuki-Miyaura 偶联反应, 合成联芳基化合物产率高达 98% (Eq. 32). 此外, 由于存在磁性, 用过的催化剂很容易从反应介质中回收, 并可多次重复使用. 钯浸出实验表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{lignin/chitosan}$ 微珠可以成为稳定钯纳米粒子的理想载体, 在钯纳米粒子和载体之间存在强相互作用。



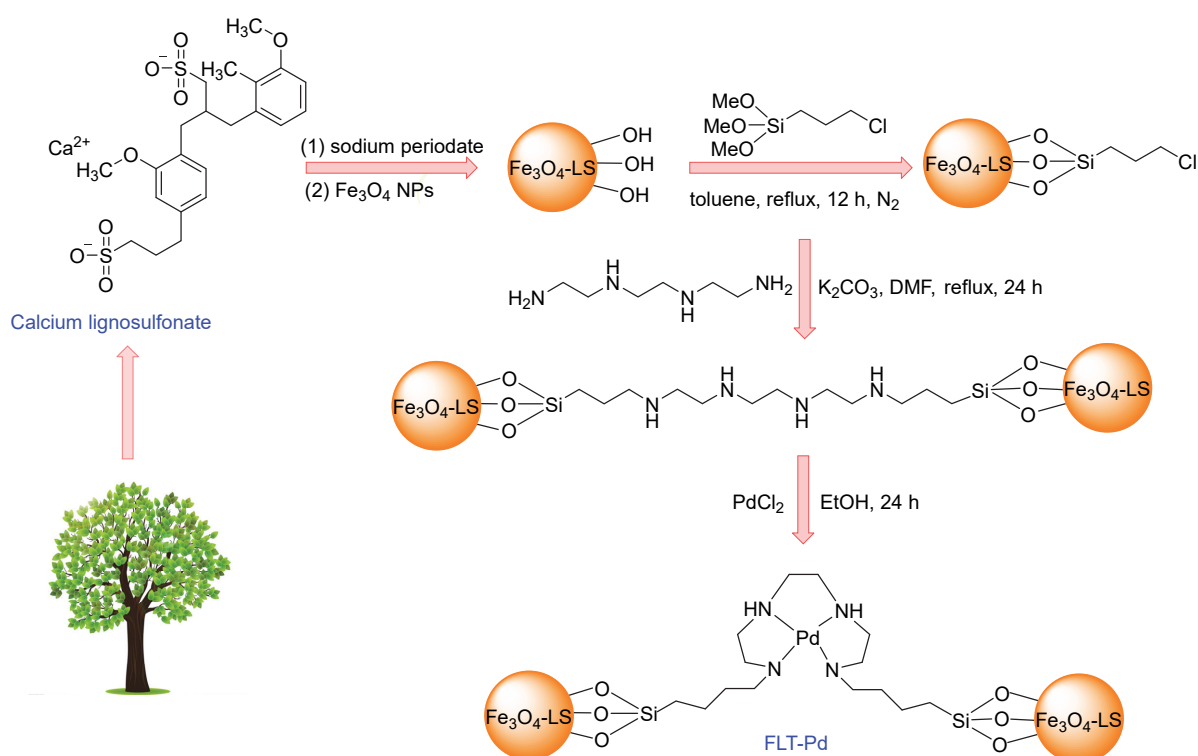
司传领课题组^[51]利用来自竹子的木质素代替苯酚, 使用简便的水热工艺制备得到了单分散新型木质素基酚醛树脂(LPR)纳米球(Scheme 21). 将所制备的 LPR 纳米球用作合成 Pd 纳米粒子的还原剂和稳定载体, 结果表明用木质素代替 40% 苯酚可使纳米球的尺寸显著减小的同时, 还可提高纳米球的表面粗糙度, 最终使 LPR 纳米球的比表面积显著增大. 由于增强的比表面积和木质素的优异还原活性, 与不含木质素的酚醛树脂(PR)载体相比, 制备的 LPR 纳米球具有更高的 Pd NPs 负载量, 而且所形成的 LPR 纳米球还增加了木质素的官能团, 促进了 Pd NPs 的理想分散. 为了证实其出色的催化活性, 该课题组还进一步测试了其对于甲基橙和罗丹明 B 的催化还原活性, 证明在废水处理过程中的适用性。

2021 年, Nasrollahzadeh 团队^[52]在研究中报道了一种 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{lignosulfonate}$ /三乙烯四胺(TETA)复合物负载的 Pd 催化剂 FLT-Pd 配合物(Scheme 22). 这种 FLT-Pd 配合物作为实用且空气稳定的高效纳米催化剂, 可以催化合成磺胺类药物(Eq. 33), 目标产物的收率为 20%~95%. 此外, 由于 FLT-Pd 配合物的磁性和高稳定性, 可以使用磁铁轻松从反应介质中回收, 经 5 次循环后仍保留显著的催化能力。





图式 21 Pd@LPR 催化剂的制备
Scheme 21 Preparation of Pd@LPR catalyst

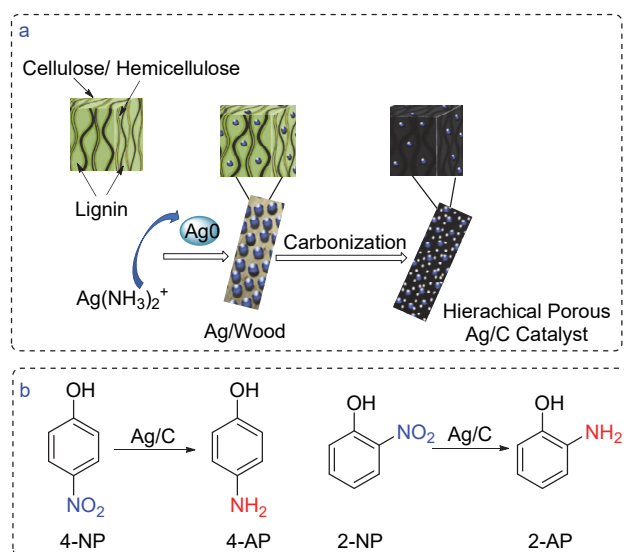


图式 22 FLT-Pd 非均相催化剂的合成
Scheme 22 Synthesis of FLT-Pd heterogeneous catalyst

3 木质素及其衍生物负载 Ag 催化剂

贵金属纳米粒子,尤其是银纳米粒子,是各种液相反应中非常高效的非均相催化剂。但是 Ag NPs 在催化应用中却面临两个严峻的挑战:一方面 Ag NPs 的活性很大程度上取决于粒径大小和分散程度,另一方面由于小粒径的 Ag NPs 显著的高表面能导致 Ag NPs 的聚集,从而影响催化效果。目前,科研人员已经使用各种固体材料(如活性炭、硅和氧化铝)负载 Ag NPs 来获得小粒径的高效催化剂。值得注意的是木质素是 Ag NPs 载体的良好候选者,它可以起到还原剂和稳定剂的作用。

2015 年,朱家华课题组^[53]报道了一种新型银/碳纳米粒子(Ag/C NPs),并将其用于快速催化还原水相 4-硝基苯酚(4-NP)和 2-硝基苯酚(2-NP)。Ag/C 是通过简单混合天然木材和 Ag(NH₃)₂NO₃,然后碳化制备(Scheme 23, a)。在制备过程中,木质素丰富的表面官能团,如羟基和醛基,以及三维互穿的聚合物网络结构,为 Ag⁺离子还原为 Ag(0)并生成和稳定 Ag(0) NPs 提供了一个极好的平台。同时,Ag NPs 作为致孔剂将约 2.1 nm 的中孔引入木质素衍生碳载体。最后,Ag NPs 和碳载体之间形成了强烈的界面定位效应,促使单分散 Ag NPs 的形成,单分散的 Ag NPs 均匀地固定在大孔/中孔碳载体的表面

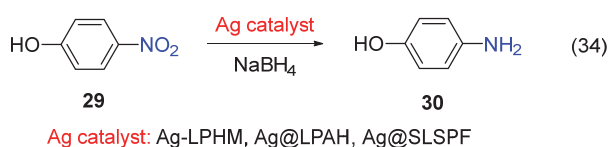


图式 23 Ag/C 的合成及 Ag/C 催化硝基苯酚还原

Scheme 23 Synthesis of Ag/C and Ag/C catalyzed reduction of nitrophenol

上. Ag/C 的表面积适中, 为 $495 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 中孔体积为 $0.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 在 4-NP 的还原反应中, Ag/C 表现出高活性, 室温下 4 min 的转化频率(TOF)为 $1.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Scheme 23, b). 此外, Ag/C 在 10 次循环后仍具有良好的可重复使用性, 活性也没有显著变化.

安庆大课题组^[54]成功地制备了三维银/木质素/聚丙烯酰胺水凝胶(Ag-LPHM), 其在对硝基苯酚的间歇和动态催化过程中表现出良好的催化加氢能力和稳定性(Eq. 34). 该材料已用于对硝基苯酚的加氢还原, 具有良好的催化效率和转化率. 从表征结果来看, 纳米银均匀分布在载体的三维网络上, 没有出现过度生长, 表明催化剂载体中的氨基很好地分散了银离子, 在 NaBH_4 还原过程中限制了银纳米粒子的生长. 在室温下, 使用该催化剂可在 5 min 左右完成催化过程, 在动态催化实验中可保持 100 min 左右的高效催化活性, 转化率可达 80% 左右. 使用 10 次后, 催化剂仍保持良好的催化性能, 转化率可保持在 97%, 上述结果表明该催化剂具有良好的力学性能和一定的实际应用价值.



2020 年, 翟尚儒课题组^[55]通过简单的操作, 成功地制备了具有 3D 结构的银木质素聚丙烯酸酯酸水凝胶催化剂 Ag@LPAH. 由于木质素基水凝胶存在大量的官能团, 如氨基、羟基和羧基, 它们能够络合银离子, 还会控制银纳米粒子的生长, 此外木质素基水凝胶中独特的三

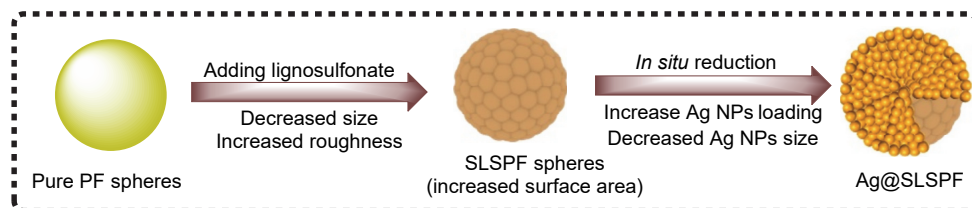
维结构可以很好地分散金属纳米颗粒而不会发生团聚. 由于以上特性, 该催化剂在实验中表现出对 4-NP 优异的还原能力(Eq. 34).

2021 年, 王冠华课题组^[56]将木质素磺酸钠(SLS)引入到酚醛(PF)树脂球的水热制备中, 随后将该树脂球(SLSPF)用作绿色还原剂并负载银纳米粒子, 制备了非均相催化剂 Ag@SLSPF (Scheme 24). SLS 的加入导致 SLSPF 球体的粗糙度的增加, 从而增加了其表面积. 由于 SLS 中大量酸性基团的电离, 使 SLSPF 球体的负电荷增多, 从而增加了 Ag 的负载量. 此外, SLS 还充当表面活性剂和稳定剂, 有效地防止 Ag NPs 团聚, 在原位还原过程中, 使小尺寸 Ag NPs 在 SLSPF 球体上高密度负载. 制备的 Ag@SLSPF 复合材料在 4-硝基苯酚还原中表现出显著的催化活性(Eq. 34), 赋予了该非均相催化剂更高的催化性能和优异的可回收再用性.

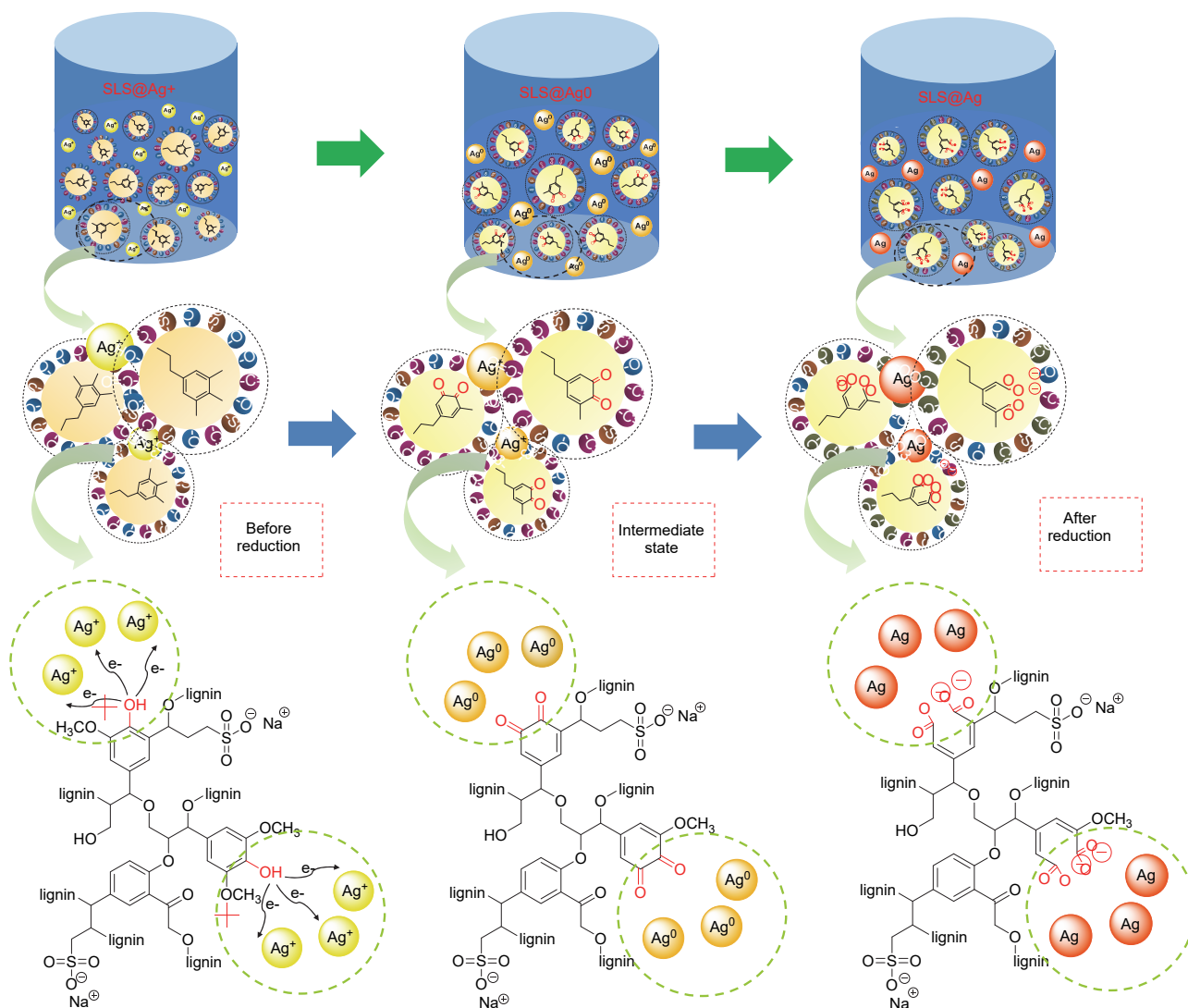
2021 年, 刘洪斌团队^[57]提出了一种简便、实用的绿色合成木质素磺酸钠(SLS), 诱导银纳米颗粒制备 SLS@Ag 催化剂的方法(Scheme 25). 其中木质素磺酸钠作为一种新颖的多功能调节剂, 在 Ag NPs 合成过程中发挥了三种优异的作用, 即还原剂、分散剂和稳定剂. 将制备的 SLS@Ag 催化剂用于催化染料亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)的还原, 对 MB 的催化还原表现出优异的催化性能, 仅在 150 s 的反应时间内去除率几乎为 100%, $k = 20.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. 在 H_2O_2 体系中 MO 去除率可在 200 min 内达到 90%, 表观速率常数 $k = 4.04 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

4 木质素及其衍生物负载 Fe 催化剂

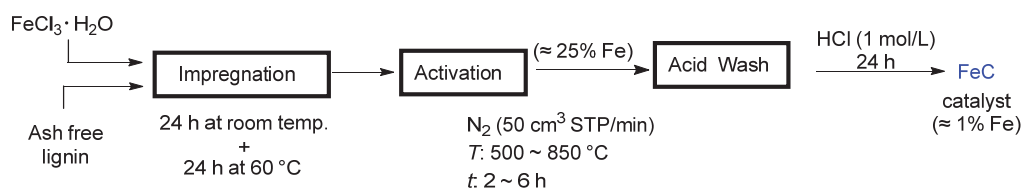
以活性炭、硅、氧化铝、沸石及中孔分子筛等为载体的铁基催化剂, 被广泛用于催化湿式过氧化氢氧化(CPWO), 能有效净化工业废水中的污染物. Zazo 课题组^[58]报道了一种木质素衍生的 AC 负载的 Fe 催化剂 FeC (Scheme 26), 用于在 50°C 下催化苯酚的 CPWO 反应(Eq. 35). FeC 是通过用 FeCl_3 活化木质素加以制备, FeCl_3 /木质素质量比为 1:1, 木质素原料从碱法制浆黑液中获得. 用 FeCl_3 进行化学活化的目的有两个: (1)生成具有发达多孔结构的碳催化剂; (2)在碳基体中引入稳定的铁作为 CWPO 工艺中的活性相, 显著降低反应条件下铁的浸出. 这些 Fe NPs 高度稳定, 并有效地固定在微孔 AC 的表面上. FeC 的表面积为 $791 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 微孔体积为 $0.34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 在催化活性方面, FeC 表现出高活性, 对苯酚的降解效率高达 98%, 与商业 AC 负载的 Fe 催化剂 Fe/AC 活性相当. FeC 稳定性高, 考虑到其高活性和长期稳定性, FeC 是一种良好的催化剂, 在工业废水净化方面将具有重要的商业应用价值.



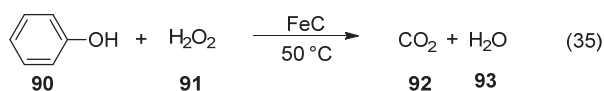
图式 24 Ag@SLSPF 催化剂的制备
Scheme 24 Preparation of Ag@SLSPF catalyst



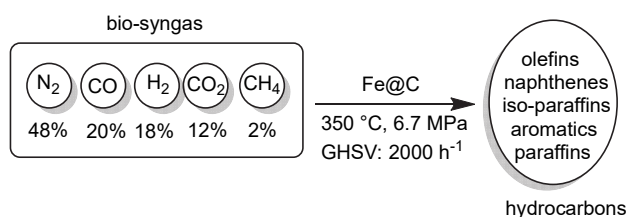
图式 25 非均相催化剂 SLS@Ag 的制备
Scheme 25 Preparation of heterogeneous catalyst SLS@Ag



图式 26 FeC 催化剂的制备过程
Scheme 26 Preparation procedure of FeC catalyst



Fe 基催化剂被广泛用于 Fischer-Tropsch (FTS) 合成, 这些催化剂显示出许多优点, 如容易获得、成本效益高、对毒物的敏感性低、独特的水煤气变换能力、高效率和高可重复使用性. Yu 等^[59]报道了一种由铁浸渍的富含木质素的生物质, 进行热处理后制备了木质素活性炭负载的铁催化剂 Fe@C, 该催化剂具有 10~50 nm 的核壳结构, Fe(0) NPs 嵌入碳质壳内(2~5 nm). 此外, 碳质壳和铁芯之间的界面充满了大量的碳化铁 Fe₃C. 进行费托合成工艺以评估 Fe@C 对合成气转化为液态烃的催化活性, Fe@C 纳米颗粒在将生物合成气催化转化为液体燃料方面表现出显著的活性和稳定性. CO 转化率超过 90%, 液态烃选择性高达 70%, 烯烃是液态烃中的主要产物(Scheme 27). 此外, X 射线衍射分析表明, 回收的催化剂与新制备的催化剂基本没有区别, 在运行 1500 h 后, Fe@C 对 CO 的转化率为 97%, 液态烃的选择性为 68%.

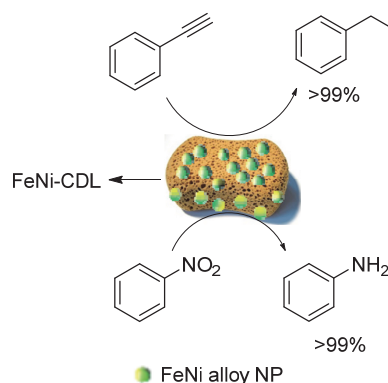


图式 27 Fe@C 催化生物合成气合成液态烃

Scheme 27 Fe@C catalyzed synthesis of liquid hydrocarbon from biosyngas

2015 年, Chieffi 等^[60]将木质素衍生的多孔碳质材料负载的 FeNi 合金纳米粒子 FeNi-CDL 作为连续氢化的活性催化剂, FeNi-CDL 的表面积和中孔体积分别为 539 m²·g⁻¹ 和 0.5 cm³·g⁻¹, 嵌入木质素衍生材料的碳质基质中的圆形 FeNi 合金平均尺寸为 48 nm. 在典型的加氢反应中, FeNi-CDL 在 150 °C 和 5 MPa 的 H₂ 压力下能实现 99% 的苯乙炔转化, 生成苯乙烷产物的选择性为 95%. 此外, 在较温和的条件下(125 °C, 2 MPa H₂), FeNi-CDL 催化硝基苯还原转化率为 99%, 生成苯胺产物选择性为 95% (Scheme 28). 值得注意的是, FeNi-CDL 可以有效地促进苯乙炔在 25 °C 下部分氢化成苯乙烯, 且反应无需任何添加剂, 苯乙炔转化率超过 99%, 苯乙烯选择性可达到 82%. 相比之下, 市售的 Lindlar 催化剂在 50 °C 下苯乙炔转化率为 84%, 苯乙烯选择性仅为 75%.

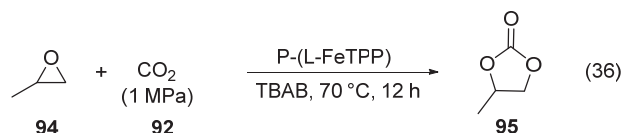
2020 年, 宋昆鹏课题组^[61]使用 Friedel-Crafts 烷基



图式 28 FeNi-CDL 催化硝基苯和苯乙炔氢化还原

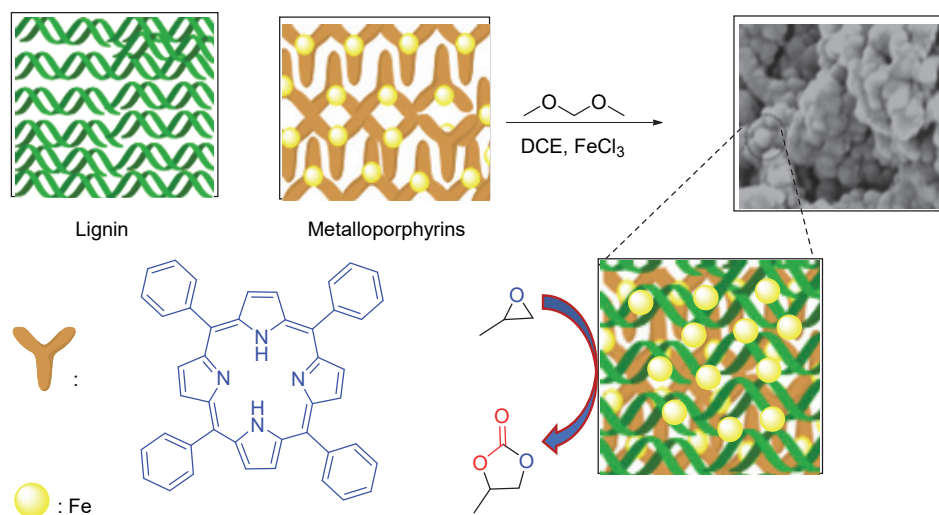
Scheme 28 FeNi-CDL catalyzed hydrogenation reduction of nitrobenzene and phenylacetylene

化反应进行交联, 成功合成了金属卟啉修饰的木质素基多孔有机聚合物 P-(L-FeTPP) (Scheme 29). P-(L-FeTPP) 的高催化活性源于金属与配体之间的强相互作用, 木质素聚合物骨架提供了大量的反应位点. 以 CO₂ 和 1,2-环氧丙烷为底物合成环状碳酸酯的收率高达 99.6% (Eq. 36), 该催化剂比其它均相催化剂活性更高, 并且是有史以来报道的最有效的木质素负载多相催化剂之一. P-(L-FeTPP) 与助催化剂四丁基溴化铵(TBAB)一起表现出催化活性高、选择性好及易于回收的特点, 重复使用 6 次以上催化活性没有任何损失.

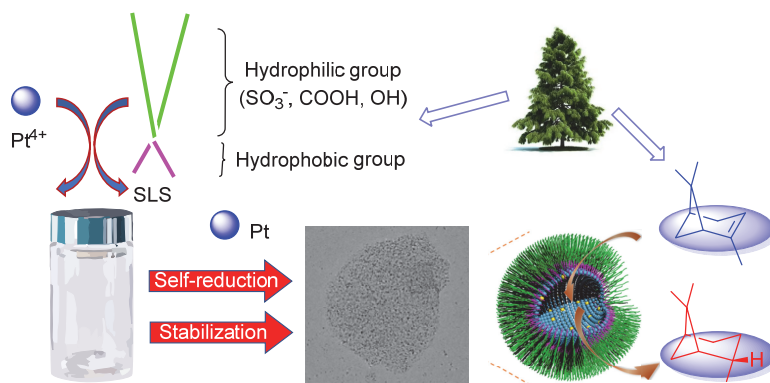


5 木质素及其衍生物负载 Pt 催化剂

解从霞课题组^[62]使用木质素磺酸钠(SLS)作为稳定剂和还原剂, 在水相中制备了一种稳定的 Pt NPs 催化剂, 该催化剂可用于 α -蒎烯的高效催化加氢, 发展了一种顺式蒎烯的绿色生产方法(Scheme 30). SLS 还原性和稳定性的协同作用不仅避免了常规还原剂和稳定剂的引入, 而且充分利用了制浆造纸工业的副产品. 通过一系列表征实验表明, 木质素结构中侧链游离的 OH 主要参与了 H₂PtCl₆·6H₂O 的还原过程. 在 Pt NPs 的形成过程中, 羟基被氧化成酮结构, 其余结构没有显著变化. 此外, 制备的 Pt NPs 体系表现出优异的稳定性和可再生性, 便于催化剂的重复使用. 在整个催化剂的制备和应用过程中, 除 H₂PtCl₆·6H₂O、SLS、水、 α -蒎烯和氢气外, 不涉及其他助剂, 是一种将 α -蒎烯转化为顺式蒎烯的环保方法.



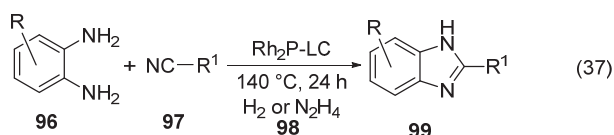
图式 29 P-(L-FeTPP)的制备
Scheme 29 Preparation of P-(L-FeTPP)



图式 30 Pt 纳米粒子的制备及其对 α -蒎烯催化加氢反应
Scheme 30 Preparation of Pt nanoparticles and their catalytic hydrogenation of α -pinene

6 木质素及其衍生物负载 Rh 催化剂

2021 年, 徐益升课题组^[63]将磷化铑负载在木质素衍生碳(LC)上制备了非均相催化剂 $\text{Rh}_2\text{P-LC}$, 以氢气或水合肼作为还原剂, 实现了腈与邻苯二胺衍生物之间的催化还原偶联反应, 以优异的收率(95%~99%)合成了各种苯并咪唑类衍生物(Eq. 37), 建立了一种苯并咪唑类杂环化合物高效便捷的合成方法. 选择木质素衍生碳作为催化剂载体是因为其独特的三维多孔骨架结构, 骨架上富含含氧官能团, 原料具有可扩展性和可再生性. Rh_2P 在反应中的高效率可能是由于 P 增强了向 Rh 的电荷转移, 以及膦配体和 Rh 之间的强相互作用. $\text{Rh}_2\text{P/LC}$ 经过 7 次循环而没有明显的活性损失, 证明了其良好的重复再用性.



7 木质素及其衍生物负载 Sc 催化剂

木质素磺酸钠(SLS)负载 Sc 是一种高效的路易斯酸催化剂, 可用于各种有机转化反应, 如迈克尔加成/脱水串联反应、缩合反应、亲电开环反应和 Fridel-Crafts 型反应. 与均相 Sc 催化剂相比, SLS 负载的 Sc 催化剂具有活性高、稳定和可重复使用等特点.

最近, 顾彦龙课题组^[26]报道了 SLS 负载的固体催化剂, 包括 SLS 负载的 $\text{Sc}(\text{OTf})_2$ (SLS-Sc). SLS-Sc 通过 $\text{Sc}(\text{OTf})_2$ 与 SLS 间的离子交换而获得, 该催化剂在许多有机转化中都表现出高效率 and 可回收性. SLS-Sc 催化剂中 Sc 负载量为 $0.44 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 在乙醇溶剂中回流反应 8 h 下可以有效促进 3-乙酰基-2-羟基-2-甲基色烯与吡啶的迈克尔加成反应(Eq. 38). 在该反应中, 3-乙酰基-2-羟基-2-甲基色烯和吡啶分别充当迈克尔受体和供体, 目标产物 4H-色烯衍生物的收率高达 98%. SLS-Sc 还可用于催化邻氨基苯甲酰胺与环酮的缩合反应: 以乙醇作为溶剂在 80°C 下反应 1.5 h, 2-取代-2,3-二氢喹唑啉-

4(1*H*)-酮产率高达 97% (Eq. 39). 此外, SLS-Sc 还表现出很高的可重复使用性, 第二次催化使用时目标产物收率仍然可达到 91%. 以 CH_3NO_2 为溶剂, 在 100 °C 下 SLS-Sc 还可用于 2-丁氧基-3,4-二氢吡喃与吡啶的亲电开环反应, 目标产物的收率高达 96% (Eq. 40), 并且 SLS-Sc 至少可以重复使用两次. SLS-Sc 可作为 Friedel-Crafts 反应的催化剂, 在温和条件下苄醇与吡啶反应可生成 3-苄基吡啶衍生物, 具有 97% 的产率 (Eq. 41), SLS-Sc 催化剂可以至少重复使用两次而不会显著降低催化活性.

考虑到 SLS 是一种廉价的废弃生物质, 使用 SLS 作为载体材料确保了合成 SLS 基催化剂过程的实用性、可持续性和经济性. SLS 已被证实可与阳离子催化剂相结合, 可以预期将 SLS 用作负载材料制备得到的非均相催化剂将能应用到更多的有机化学反应中.

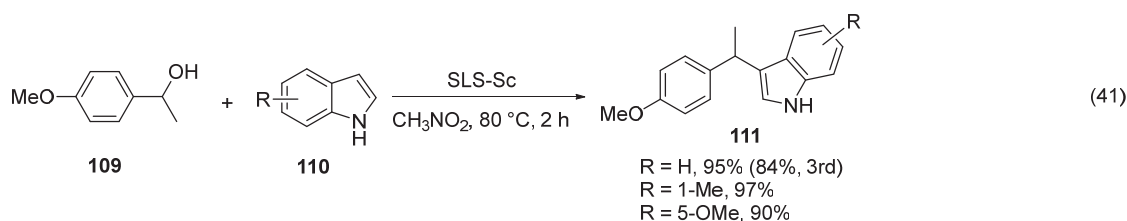
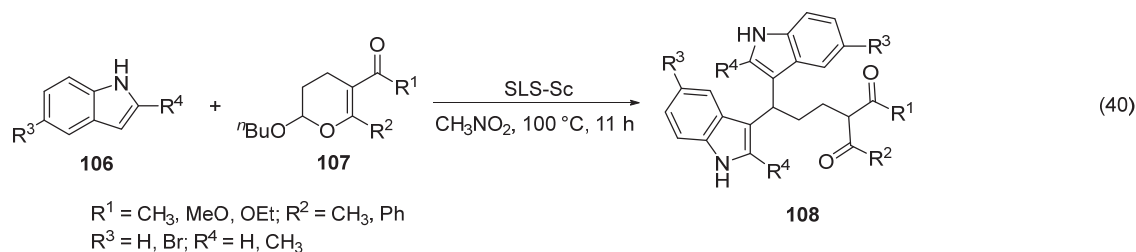
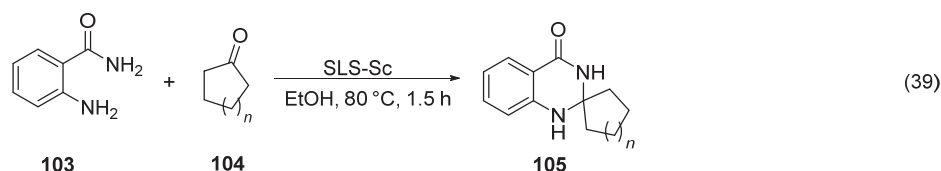
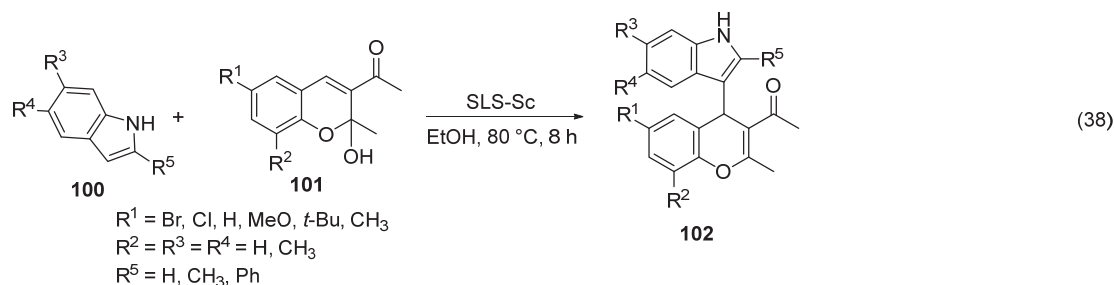
8 木质素及其衍生物负载 V 催化剂

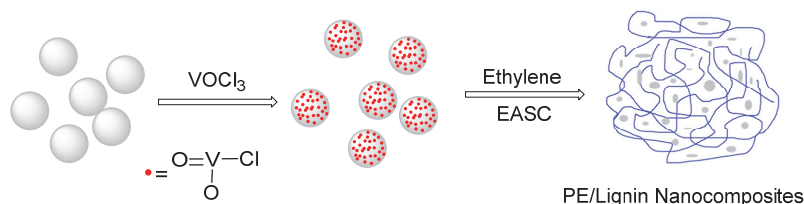
钒催化剂在生产高分子量聚乙烯(PE)及乙烯/ α -烯烃或环烯烃共聚物方面发挥了至关重要的作用. 2016

年, 张学全等^[64]使用带有多羟基官能团的木质素作为给电子体配体, 以稳定钒催化剂的价态成功合成了空心球形木质素负载钒基齐格勒-纳塔催化剂 (Scheme 31). 催化剂的球形结构得以保留, 扫描电镜分析表明催化剂活性位点均匀分布在木质素中. 在乙基倍半铝氯化物助催化剂和三氯乙酸乙酯活化剂的激活下, 空心球形木质素负载的钒基齐格勒-纳塔催化剂对乙烯聚合显示出非常高的活性, 且与 VOCl_3 相比, 该催化剂具有更高的热稳定性.

9 木质素及其衍生物负载 Zn 催化剂

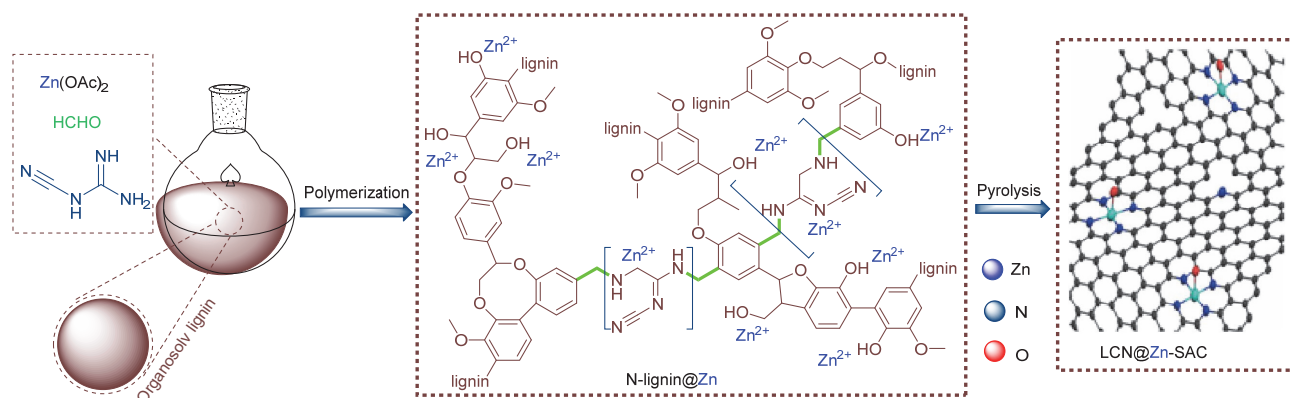
2021 年, 易文斌等^[65]开发了一种制备木质素衍生的 Zn 单原子/N 共掺杂多孔碳非均相催化剂 LCN@Zn-SAC 的绿色合成策略 (Scheme 32). 根据实验和理论计算结果, Zn 电子密度与反应能垒成反比, 因 Zn-sacs 中正电荷较少的 Zn 位点 (ZnN_4 和 ZnN_3C) 比其他 Zn 位点具有更好的攫氢能力, 该催化剂在 N 掺杂的多孔碳上具有 $\text{Zn-N}_4\text{O}$ 结构, 在酮的 α -烷基化反应中表现出与贵金属催化剂相当的活性. 相比于先前报道的大多数工作,





图式 31 空心球形木质素负载钒基齐格勒-纳塔催化剂的制备及其在乙烯聚合中的应用

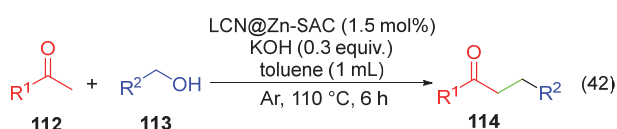
Scheme 31 Preparation of hollow spherical lignin-supported vanadium-based Ziegler-Natta catalyst and its application in ethylene polymerization



图式 32 LCN@Zn-SAC 的合成

Scheme 32 Synthesis of LCN@Zn-SAC

此类催化剂通过借氢策略实现了醇对酮的 α -烷基化反应, 表现出了更优秀的催化活性(Eq. 42). 此外, 该催化剂还表现出优异的稳定性, 在 8 次运行后催化活性没有显著下降.



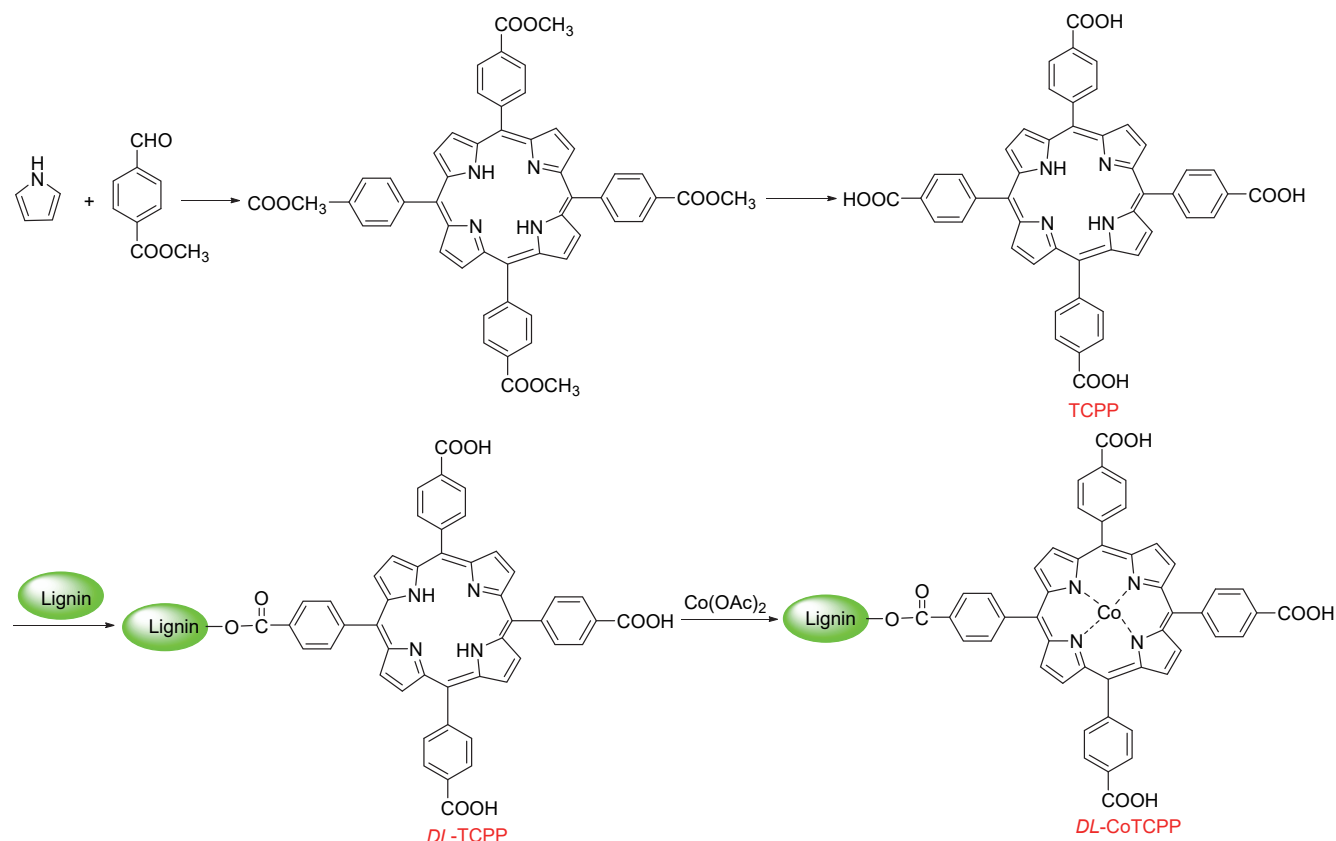
10 木质素及其衍生物负载 Co 催化剂

由于木质素中高丰度的芳环表现出了高位阻效应, 动力学研究表明木质素和金属卟啉的组合可防止聚集进而引起的猝灭. 何伟课题组^[66]利用碱性木质素通过化学键合卟啉合成了脱保护木质素(DL-TCPP), 然后将乙酸钴加入到 DMF 中回流 4 h, 合成了去保护的木质素负载的钴(II)-内消旋四(4-羧基苯基)卟啉固体 DL-CoTCPP (Scheme 33). 所得催化剂可用于 5-羟甲基糠醛(HMF)的氧化, 通过溶剂的调控作用, 可选择性制备 5-羟甲基-2-呋喃甲酸(HMFCA)和 2,5-呋喃二甲酸(FDCA) (Scheme 34). 在优化反应条件下催化剂表现出优异的催化性能, HMFCA 收率为 94.7%, FDCA 收率为 71.24%, 而且氧化过程不需要高温、高压及高浓度碱, 仅使用空气或氧气作为氧化剂即可. 与游离金属卟啉相比, 脱保

护木质素负载的金属卟啉表现出更好的催化效率. 此外, 催化剂可以很容易地通过酸沉淀从反应混合物中分离出来, 其催化活性不会有损失.

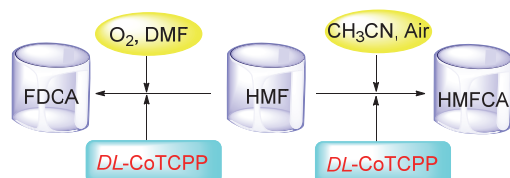
11 木质素及其衍生物负载 Cr 和 Sn 双金属催化剂

2016 年, 陈大伟等^[67]报道了将 Cr 和 Sn 金属离子固载到木质素磺酸盐(LS)上的方法, 制备了具有路易斯酸性和碱性的双位点双功能木质素磺酸盐基催化剂 LS-Cr 和 LS-Sn. 该类催化剂可将糖类催化脱水生成呋喃衍生物, 如 5-羟甲基糠醛(HMF)和糠醛(Furfural). LS-Cr 催化剂通过共沉淀法简单制备, LS 分别与 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 按照物质的量之比 1 : 1 加入, 在 80 °C 下反应 4 h, 离心收集棕色产物, 用水和乙醇洗涤, 然后在 60 °C 干燥, 得到两种催化剂 LS-Cr 和 LS-Sn. LS-Cr 中 Cr 负载量为 $w=35.53\%$, 而 LS-Sn 催化剂中 Sn 负载量为 $w=44.88\%$. 通过将碳水化合物转化为呋喃衍生物来检测两种催化剂的催化活性. 以水/四氢呋喃为混合溶剂, LS-Cr 催化纤维素脱水获得 HMF 的产率为 68.8%, 从木聚糖中获得 Furfural 产率为 73.1% (Scheme 35). LS-Cr 很容易通过离心收集并直接用于下一次实验, 更重要的是, LS-Cr 表现出很高的稳定性, 五次运行后的活性 Cr 的浸出量很低. 作者还提出了纤维素向 HMF 转



图式 33 去保护木质素负载钴(II)催化剂的制备

Scheme 33 Preparation of deprotected lignin-supported Co(II) catalyst



图式 34 DL-CoTCPP 催化 HMF 制备 HMFCFA 和 FDCA

Scheme 34 Preparation of HMFCFA and FDCA from HMF catalyzed by DL-CoTCPP

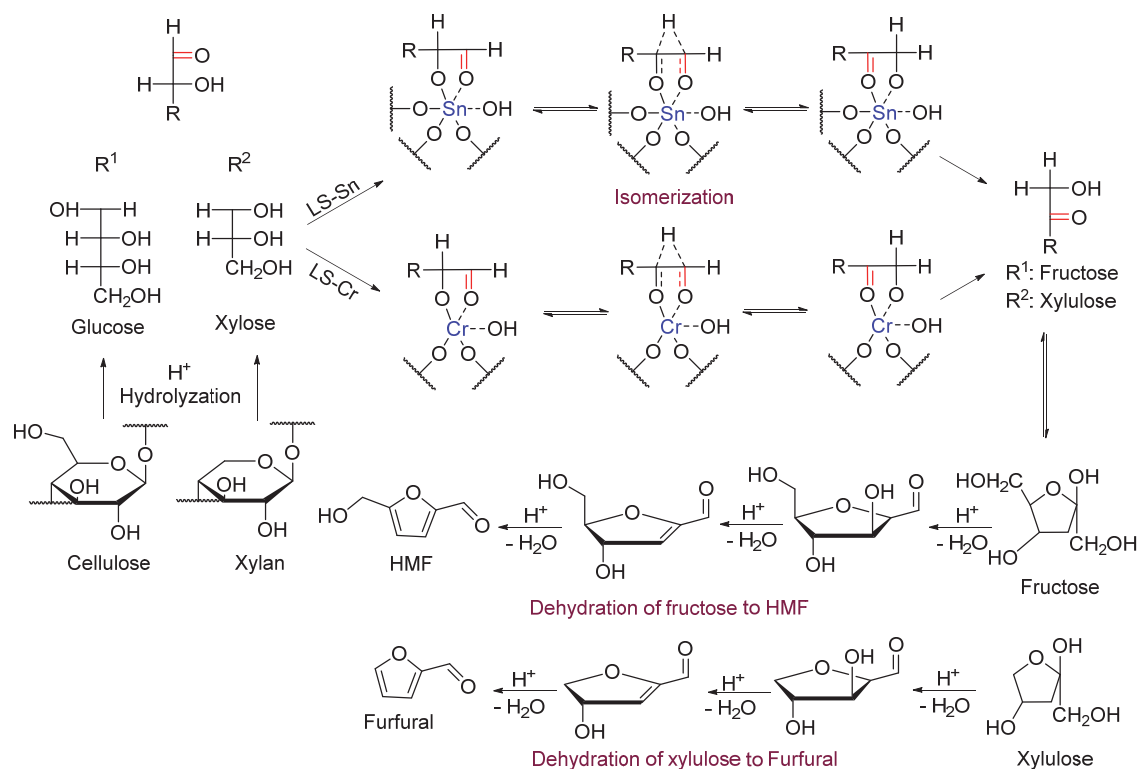
化和木聚糖向 Furfural 转化的三步机制. 首先纤维素/木聚糖水解成单糖, 然后单糖异构化成果糖/木酮糖, 最后果糖/木酮糖脱水成 HMF/Furfural. 由于酸可以催化水解和脱水反应, 路易斯酸/碱可促进单糖的异构化, 而具有路易斯酸位和碱位的木质素磺酸盐基催化剂 LS-Cr 和 LS-Sn 使得上述三步反应可在一瓶中进行.

12 结论与展望

我国“十四五”生物质能源发展规划纲要中明确指出, 要高度重视生物质能开发利用, 将生物质能产业列为新能源产业发展的重点, 助力生产生活方式绿色转型, 促进能源合理配置, 实现生态环境持续改善. 木质

素作为一种来源广泛的工业废弃物, 易于提取且产量巨大, 使用木质素作为生物质基催化剂载体符合碳中和的理念. 其结构中广泛存在的含氧官能团为催化剂的负载提供了多种反应位点, 通过螯合、离子交换、 π - π 堆叠、氢键和静电相互作用有效地捕获金属粒子制备非均相催化剂. 本综述介绍了木质素及其衍生物负载金属催化剂在有机合成中的应用, 同时介绍了许多具有成本效益的木质素衍生催化剂, 由于这个领域还处于起步阶段, 仍然存在着一系列问题. 催化的反应类型十分有限, 且对于催化剂的理论计算研究较少. 此外对于催化剂的新型合成方法仍有待拓展, 如何在绿色和温和条件下, 以较低成本大规模开发更好、更简单的木质素衍生物负载金属催化剂, 并将其应用到有机催化领域是亟待解决的问题.

木质素类型、制备工艺和生产条件在很大程度上改变了木质素的结构, 需要进行更基础的研究, 以彻底表征和确定木质素的结构. 根据木质素的结构和催化的反应类型选择负载所需金属, 确定金属与载体的可行组合. 此外, 由于木质素及其衍生物具有很强的分子内能和分子间的氢键和范德华力, 导致自身聚集严重, 大量醇羟基、酚羟基、羰基、甲氧基及少量的羧基官能团被



图式 35 双功能木质素磺酸盐催化剂将纤维素降解为 HMF 和木聚糖降解为糠醛

Scheme 35 Degradation of cellulose to HMF and xylan to Furfural by bifunctional liginosulfonate catalysts

包埋在聚集体内部, 因而限制了负载金属粒子的能力。

缺少对催化剂活性位点进行精确控制和修饰的手段, 反应过程中活性位点的具体作用仍然不明确, 溶剂、添加剂或其他的反应物质甚至气体组分都会与活性位点相互作用, 影响催化性能和反应途径。在后续的研究中需要引入更多的原位表征, 从而直接检测活性位点的动态演变、原位产生的活性位点以及活性中间体, 这对于理解失活过程以及相关催化反应的机理非常有用。

为实现绿色化学的理念, 我们需要掌握弱相互作用从而实现分子的接合、设计复杂理想的混合物来实现特定功能、理解分子尺度的动态变化、理解和控制局部结构的长程相互作用对化学反应的影响^[68]。这样在未来, 所谓的废弃木质素就不复存在, 它将转变为实用的催化剂载体。相信随着绿色化学理念深入人心和广大科研工作者的不断努力, 更完善的催化体系将被开发, 更多的生物质材料将被应用到有机物催化转化领域中来。

References

- [1] Schulze, F. *Chem. Zentralbl.* **1857**, 21, 321.
- [2] Adler, E. *Wood Sci. Technol.* **1977**, 11, 169.
- [3] Pan, X. J.; Kadla, J. F.; Ehara, K.; Gilkes, N.; Saddler, J. N. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54, 5806.
- [4] Liew, R. K.; Nam, W. L.; Chong, M. Y.; Phang, X. Y.; Su, M. H.; Yek, P. N. Y.; Ma, N. L.; Cheng, C. K.; Chong, C. T.; Lam, S. S. *Process Saf. Environ. Prot.* **2018**, 115, 57.
- [5] Anderson, E. M.; Katahira, R.; Reed, M.; Resch, M. G.; Karp, E. M.; Beckham, G. T. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, 4, 6940.
- [6] Gioia, C.; Re, L. G.; Lawoko, M.; Berglund, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 4054.
- [7] Pu, Y. Q.; Cao, S. L.; Ragauskas, A. J. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3154.
- [8] Freudenberg, K. *Nature* **1959**, 183, 1152.
- [9] Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3552.
- [10] Wang, Y. P.; Dai, L. L.; Fan, L. L.; Shan, S. Q.; Liu, Y. H.; Roger, R. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, 119, 104.
- [11] Wang, C.; Kelley, S. S.; Venditti, R. A. *ChemSusChem* **2016**, 9, 770.
- [12] Ralph, J.; Lundquist, K.; Brunow, G.; Lu, F. C.; Kim, H.; Schatzl, P. F.; Marita, J. M.; Hatfield, R. D.; Ralph, S. A.; Christensen, J. H.; Boerjan, W. *Phytochem. Rev.* **2004**, 3, 29.
- [13] Boeriu, C. G.; Bravo, D.; Gosselink, R. J. A.; Dam, J. E. G. V. *Ind. Crops Prod.* **2004**, 20, 205.
- [14] Chakar, F. S.; Ragauskas, A. J. *Ind. Crops Prod.* **2004**, 20, 131.
- [15] Wikberg, H.; Ohra-aho, T.; Pileidis, F.; Titirici, M. M. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, 3, 2737.
- [16] Río, J. C. D.; Rencoret, J.; Marques, G.; Gutiérrez, A.; Ibarra, D.; Santos, J. I.; Jiménez-Barbero, J.; Zhang, L. M.; Martínez, Á. T. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, 56, 9525.
- [17] Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3552.
- [18] Vanholme, R.; Morreel, K.; Ralph, J.; Boerjan, W. *Curr. Opin. Plant Biol.* **2008**, 11, 278.
- [19] Nada, A. A. M. A.; El-sakhawy, M.; Kamel, S. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2000**, 46, 121.
- [20] Boerjan, W.; Ralph, J.; Baucher, M. *Annu. Rev. Plant Biol.* **2003**, 54, 519.
- [21] Hatakeyama, H.; Hatakeyama, T. *Adv. Polym. Sci.* **2010**, 232, 1.
- [22] Li, C. Z.; Zhao, X. C.; Wang, A. Q.; Huber, G. W.; Zhang, T. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11559.
- [23] Kai, D.; Tan, M. J.; Chee, P. L.; Chua, Y. K.; Yap, Y. L.; Loh, X. J.; Green Chem. **2016**, 18, 1175.

- [24] Saito, T.; Brown, R. H.; Hunt, M. A.; Pickel, D. L.; Pickel, J. M.; Messman, J. M.; Baker, F. S.; Keller, M.; Naskar, A. K. *Green Chem.* **2012**, *14*, 3295.
- [25] Culebras, M.; Geaney, H.; Beaucamp, A.; Upadhyaya, P.; Dalton, E. Ryan, K. M.; Collins, M. N. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 4516.
- [26] Sun, S. H.; Bai, R. X.; Gu, Y. L. *Chem.-Eur. J.* **2014**, *20*, 549.
- [27] Lai, B. B.; Bai, R. X.; Gu, Y. L. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 17076.
- [28] Zhou, Z. D.; Peng, X. W.; Zhong, L. X.; Li, X. H.; Sun, R. C. *Polymers* **2018**, *10*, 724.
- [29] Wang, Y. L.; Ren, K.; Sun, J.; Li, W.; Zhao, S. L.; Chen, Z. H.; Guan, J. G. *Compos. Sci. Technol.* **2017**, *140*, 89.
- [30] Lu, C.; Qi, L.; Yang, J.; Wang, X.; Zhang, D.; Xie, J.; Ma, J. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2562.
- [31] Lai, B. B.; Ye, M.; Liu, P.; Li, M. H.; Bai, R. X.; Gu, Y. L. *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 2888.
- [32] Akhtar, K.; Ali, F.; Sohni, S.; Kamal, T.; Asiri, A. M.; Bakhsh, E. M.; Khan, S. B. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27*, 823.
- [33] Ahmadpoor, F.; Nasrollahzadeh, M.; Mohammad, M. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *272*, 118864.
- [34] Huang, Y. J.; Kang, Y.; El-kott, A.; Ahmed, A. E.; Khames, A.; Zein, M. A. *Arabian J. Chem.* **2021**, *14*, 103299.
- [35] Nasrollahzadeh, M.; Soleimani, F.; Nezafat, Z.; Orooji, Y.; Ah-madpoor, F. *Biomass Conv. Bioref.* **2021**, *12*, 1.
- [36] Nasrollahzadeh, M.; Bidgoli, N. S. S.; Karimkhani, M. M. *Biomass Convers. Biorefin.* **2021**, <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01841-y>.
- [37] Chanda, D.; Tufa, R. A.; Aili, D.; Basu, S. *Nanotechnology* **2022**, *33*, 055403.
- [38] Mohami, R.; Shakeri, A.; Nasrollahzadeh, M. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, *285*, 120373.
- [39] Wu, Y. F.; Cui, Y. C. *J. Mol. Catal.* **2008**, *6*, 526 (in Chinese). (吴玉锋, 崔元臣, 分子催化, **2008**, *6*, 526.)
- [40] Guillén, E.; Rico, R.; López-Romero, J. M.; Bedia, J.; Rosas, J. M.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T. *Appl. Catal., A* **2009**, *368*, 113.
- [41] Wu, Y. F.; Zhang, L.; Cui, Y. C.; Liu, J. S.; Yang, S. *Petrochem. Technol.* **2009**, *38*, 733 (in Chinese). (吴玉锋, 张磊, 崔元臣, 刘降生, 杨帅, 石油化工, **2009**, *38*, 733.)
- [42] Xue, M.; Zhang, S. Z.; Wu, Y. F.; Liu, J.; Cui, Y. C. *Chin. J. Appl. Chem.* **2010**, *27*, 787 (in Chinese). (薛蔓, 张士真, 吴玉锋, 刘剑, 崔元臣, 应用化学, **2010**, *27*, 787.)
- [43] Coccia, F.; Tonucci, L.; d'Alessandro, N.; D'Ambrosio, P.; Bressan, M. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *399*, 12.
- [44] Marulasiddeshwara, M. B.; Kumar, P. R. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *83*, 326.
- [45] Marulasiddeshwara, M. B.; Kumar, P. R. *Mater. Today: Proc.* **2018**, *5*, 20811.
- [46] Nasrollahzadeh, M.; Issaabadi, Z.; Varma, R. S. *ACS Omega* **2019**, *4*, 14234.
- [47] Chao, M.; Zhang, G. W.; Li, Z. Y.; Liu, L. H.; Yan, S. Q.; Chen, Y.; Shi, Y. H.; Yan, X.; Cao, C. S. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 766.
- [48] Nasrollahzadeh, M.; Bidgoli, N. S. S.; Issaabadi, Z.; Ghavamifar, Z.; Baran, T.; Luque, R. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *148*, 265.
- [49] Bharamanagowda, M. M.; Panchangam, R. K. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, 5837.
- [50] Baran, T.; Sargin, I. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *155*, 814.
- [51] Chen, S. L.; Wang, G. H.; Sui, W. J.; Parvez, A. M.; Dai, L.; Si, C. L. *Ind. Crops Prod.* **2020**, *145*, 112164.
- [52] Orooji, Y.; Pakzad, K.; Nasrollahzadeh, M.; Tajbakhsh, M. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *182*, 564.
- [53] Ji, T.; Chen, L.; Schmitz, M.; Bao, F. S.; Zhu, J. H. *Green Chem.* **2015**, *17*, 2515.
- [54] Gao, C.; Wang, X. L.; Zhai, S. R.; An, Q. D. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *134*, 202.
- [55] Gao, C.; Wang, X. L.; Wang, H. S.; Zhou, J. H.; Zhai, S. R.; An, Q. D. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *144*, 947.
- [56] Chen, S. L.; Wang, G. H.; Pang, T. R.; Sui, W. J.; Chen, Z. C.; Si, C. L. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *166*, 893.
- [57] Yang, J.; Liu, L. Q.; An, X. Y.; Seta, F. T.; Li, C. X.; Zhang, H.; Luo, B. Y.; Hu, Q.; Zhang, R. Q.; Nie, S. X.; Cao, H. B.; Cheng, Z. B.; Liu, H. B. *Ind. Crops Prod.* **2021**, *169*, 113644.
- [58] Zazo, J. A.; Bedia, J.; Fierro, C. M.; Pliego, G.; Casas, J. A.; Rodríguez, J. J. *Catal. Today* **2012**, *187*, 115.
- [59] Yan, Q. G.; Wan, C. X.; Liu, J.; Gao, J. S.; Yu, F.; Zhang, J. L.; Cai, Z. Y. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1631.
- [60] Chieffi, G.; Fechner, N.; Esposito, D. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 63691.
- [61] Song, K. P.; Tang, C.; Zou, Z. J.; Wu, Y. D. *Transition Met. Chem.* **2020**, *45*, 111.
- [62] Chen, X. Y.; Yuan, B.; Yu, F. L.; Liu, Y. X.; Xie, C. X.; Yu, S. T. *ACS Omega* **2020**, *5*, 8902.
- [63] Zhang, J. R.; Yao, R. X.; Chen, J. Z.; Li, T.; Xu, Y. S. *iScience* **2021**, *24*, 103045.
- [64] Wang, S. W.; Feng, N.; Zheng, J. L.; Yoon, K. B.; Lee, D.; Qu, M. J.; Zhang, X. Q.; Zhang, H. X. *Polym. Adv. Technol.* **2016**, *27*, 1351.
- [65] Zhang, X. P.; Lu, G. P.; Wang, K.; Lin, Y. M.; Wang, P. C.; Yi, W. B. *Nano Res.* **2022**, *15*, 1874.
- [66] Zhu, Y. C.; Wu, H.; Fang, Z.; Yang, X. B.; Guo, K.; He, W. *Mol. Catal.* **2021**, *514*, 111765.
- [67] Chen, D. W.; Liang, F. B.; Feng, D. X.; Du, F. L.; Zhao, G.; Liu, H. Z.; Xian, M. *Catal. Commun.* **2016**, *84*, 159.
- [68] Zimmerman, J. B.; Anastas, P. T.; Erythropel, H. C.; Leitener, W. *Science* **2020**, *367*, 397.

(Zhao, C.)