



光催化选择性氧化还原体系在有机合成中的研究进展

张楠, 张燕辉, 潘晓阳, 付贤智, 徐艺军*

国家环境光催化工程技术研究中心; 国家光催化重点实验室培育基地; 福州大学光催化研究所, 福州大学, 福州 350002

*通讯作者, E-mail: yjxu@fzu.edu.cn

收稿日期: 2010-09-20; 接受日期: 2010-11-19

doi: 10.1360/032010-651

摘要 21 世纪, 化学研究的一个主要目标是发展一种高效能技术, 用于取代那些对环境有害的耗能过程. 光催化选择性氧化还原体系的出现和应用极大地满足了人们对能源和环境的要求. 在光催化选择性氧化还原体系中, 反应发生所需要的条件比传统催化温和, 同时它也避免了一些强氧化剂和危险还原性物质的使用, 通过优化反应环境可以实现对某种目标产物的高选择性, 从而为有机合成提供了一种绿色、节能的途径, 成为 21 世纪最具潜力的绿色有机化学技术. 本文重点阐述了光催化选择性氧化还原体系在有机合成领域中的重要进展, 并对其存在的问题及相关领域的发展趋势作了展望.

关键词

光催化
选择性氧化还原
有机合成
应用

1 引言

1972 年, Fujishima 和 Honda^[1]发现 TiO_2 单晶电极能够在光照条件下将水分解为氢气和氧气, 光催化技术的序幕由此揭开. 光催化领域的开拓瞬间点燃了科研工作者们对这一崭新领域的研究热情. 随着研究工作的深入开展, 人们的目光不再局限于光解水制氢这一体系, 而是投向了更广阔的天地. 在过去的近四十年里, 有关光催化的研究报道如雨后春笋般涌现出来. 目前, 大多数的研究工作主要集中于降解水和空气中污染物等环境治理和改善方面, 太阳能的转化以及界面电子转移等电化学过程上^[2~31]. 尽管如此, 将光催化用于特定的有机化合物的合成等方面已经得到了越来越多的关注^[32~48].

众所周知, 传统的有机合成不仅步骤繁琐, 而且所使用的氧化剂通常是一些具有毒性或者腐蚀性的强氧化剂, 例如 ClO^- , Cr(IV) , Cl_2 等, 还原剂则大多采用 H_2 和 CO 等危险气体, 并且这些氧化还原剂的

用量需满足化学计量比, 一些反应还需要在高温高压下才能进行. 光催化选择性氧化还原反应体系通常在简单温和的条件下即可发挥作用, 避免了在传统有机合成中所使用的复杂步骤和苛刻条件, 可以很好地解决由此带来的环境和能源问题, 为有机合成提供了一种新的方法和途径, 同时还将绿色化学这一理念植入其中.

首先, 光催化反应将太阳光引入有机合成体系, 无论从节能的角度还是环保的角度, 都无疑是一个重大的突破, 主要原因有以下三点: (1) 太阳能是一种完全可再生的资源; (2) 光化学激发所需要的条件比热催化所要求的条件要温和得多; (3) 光化学激发为人们设计出更短的反应历程提供条件, 从而将副反应的发生减小到最小程度^[46]. 不仅如此, 在光催化选择性氧化反应中, 氧气这种容易获得的环境友好型氧化剂取代了传统的强腐蚀性氧化剂, 是一种绿色的选择性氧化方法; 光催化选择性还原反应可以使

用目前大气中过量的温室效应气体 CO_2 作为反应起始物, 既为解决环境问题提供了新的途径, 又可以将 CO_2 还原成有用的有机化合物, 在一定程度上满足了合成及工业上所要达到的目标。

鉴于光催化氧化还原体系在有机合成方面展现出的强大发展潜力和广阔前景, 研究人员对光催化在有机合成领域中的应用给予了极大的关注^[32-48]。本文主要对近些年来国内外有关光催化选择性氧化还原体系的重要研究进展进行综述, 从而展示出光催化技术作为一项绿色有机合成途径所具有的巨大潜力。同时, 对其存在的问题及相关研究领域的发展趋势作了展望。

2 光催化作用的基本原理

光催化剂(P)通常为分子物种, 如多金属氧酸盐(POMs), 或者半导体化合物。当照射光的能量大于或者等于其禁带宽度时, 光催化剂则由基态变为激发态(方程(1)), 如果处于激发态的光催化剂中的载流子, 即光生电子和空穴, 能够到达催化剂表面, 而且界面电子转移反应满足热力学条件, 即可与吸附在催化剂表面上的反应底物发生相应的氧化还原反应(方程(2)和(3))。如果吸附底物是电子给体(D), 则底物可以将电子转移给催化剂表面上的光生空穴, 发生氧化反应, 生成阳离子自由基 $\text{D}^{\cdot+}$ (方程(2)); 若吸附底物为电子受体(A), 它将接受电子, 发生相应的还原反应, 生成阴离子自由基 $\text{A}^{\cdot-}$ (方程(3))。由于处于激发态的光催化剂既能参与反应底物的氧化还原反应, 同时也存在着由激发态回到基态失活的可能性(方程(4)), 因此氧化还原反应的发生具有一定的效率, 其效率取决于该反应能否在激发态的光催化失活之前顺利进行。



在氧化还原反应过程中所产生的 $\text{D}^{\cdot+}$ 和 $\text{A}^{\cdot-}$ 自由基可能发生如下三种反应: (1)上述自由基可能通过反电子转移过程生成某种反应物的激发态, 或者以非辐射的形式释放出能量; (2)与自身或者其他吸附质发生化学反应; (3)从催化剂表面扩散到反应体系中, 参与化学反应。当吸附底物的氧化电势低于分子

的最高占据分子轨道(HOMO)或者半导体的价带带边, 且 $\text{D}^{\cdot+}$ 的形成速率与反电子转移速率相当时, 即可发生光催化氧化反应; 同理, 当还原电势和反应速率分别满足热力学和动力学条件时, 光催化还原反应即可发生^[42]。

以目前常用半导体化合物为例。半导体为带隙结构, 由价带和导带组成, 当照射光的能量大于或者等于禁带宽度时, 价带中的电子就会被激发到导带中, 同时在价带中产生相应的空穴。电子和空穴既可能到达催化剂表面, 与吸附的反应物发生氧化还原反应, 同时也存在着体内复合和表面复合的可能性(如图1所示)。转移到催化剂表面的光生电子和空穴引发吸附在催化剂表面上的反应底物的氧化还原反应, 这便是光催化氧化还原作用的普遍原理。

通过有效地控制半导体表面产生的活性物种和优化微观化学反应环境, 可以实现对特定有机合成反应的光催化选择性氧化或选择性还原, 进而得到目标产物, 同时获得较高的选择性。下面就国内外将光催化应用于有机合成领域方面的重要研究进展, 从两个大方向, 即光催化选择性氧化反应和光催化选择性还原反应, 分别作详细阐述。

3 氧化反应

3.1 芳香族化合物的羟基化反应

在化学工业中, 芳香族化合物的羟基化作用尤

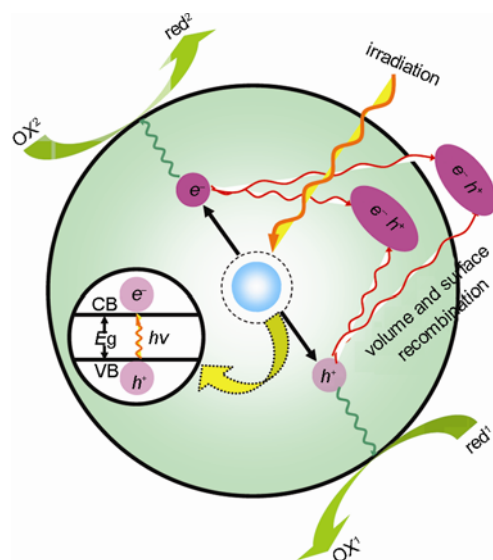


图1 半导体光催化反应的示意图

为重要. 在众多光催化芳香化合物氧化反应中^[47-54], 苯转化为苯酚是最重要的反应之一, 因为苯酚的用途极为广泛, 例如它可以作为消毒剂、酚醛树脂的前驱物、化学分析中的试剂以及调剂药物的防腐剂等^[54]. 许多研究结果表明, 在 TiO_2 体系中, 苯可以被选择性地氧化成苯酚^[54-56]. 在苯直接转化为苯酚的反应中, TiO_2 表面的亲电子基, 羟基自由基直接加到苯环上, 使其发生羟基化作用, 从而生成苯酚. 但是由于羟基自由基具有非常强的氧化能力, 因此它可以进一步分解已生成的苯酚, 导致该反应对苯酚的选择性很低^[57-59]. 就此问题研究人员一直在寻找适当的解决方案.

Chen 等人^[55]发现负载到 ZSM-5 沸石上的 TiO_2 对苯酚有较好的产率和选择性. 研究表明, 当苯的转化率为 70% 时, 苯酚的产率和选择性分别为 15% 和 21%. 因为与苯相比, 苯酚在光催化剂表面的亲和力更低, 所以苯的羟基化作用在催化剂表面上优先进行, 同时抑制了羟基自由基对苯酚的进一步分解, 从而提高了对苯酚的选择性. 可见, 反应物和产物在催化剂表面亲和力的相对大小会直接影响反应体系的选择性, 这为改善体系对某种目标产物的选择性提供了方法和依据.

Park 和 Choi^[54]研究了各种参数(电子受体, 表面修饰以及光催化剂的联合使用)对光催化选择性氧化苯直接生成苯酚的影响. 他们发现, 在 TiO_2 的悬浮液中加入 Fe^{3+} , H_2O_2 或者 $\text{Fe}^{3+}+\text{H}_2\text{O}_2$ 等电子受体都可以显著提高苯酚的产率和选择性. 另外, 对 TiO_2 进行贵金属负载或氟化等表面修饰以及 TiO_2 与多金属氧酸盐(POM)的联合使用对苯酚产率和选择性也有明显的提高. 最为显著的是, 在 TiO_2 悬浮液中加入 POM 之后, 苯酚的产率由 2.6% 增加到了 11%. 此外, 他们还讨论了在每种体系中苯酚形成的机理. 该项研究给出了不同参数对选择性氧化体系可能存在的影响, 同时进行了直观的比较, 是今后光催化选择性氧化体系改进研究的宝贵经验.

对于芳香族化合物的光催化羟基化反应, Shiraishi 等人^[56]也进行了研究. 结果表明介孔 TiO_2 对多种芳香族化合物的羟基化作用都有很高的选择性, 例如苯氧基乙酸, 4-氯苯氧基乙酸, 2,4-二氯苯氧基乙酸以及苯等. 他们以分布比为参数, 研究了吸附作用对产物选择性的影响, 结论与 Chen 等人^[55]得到的相一致, 吸附作用会影响产物的选择性. 在介孔

TiO_2 的催化体系中, 催化剂上的介孔对于产物的选择性生成起着至关重要的作用, 最为显著的是苯转化为苯酚的反应. 苯是疏水性分子, 因此能够很好地吸附于介孔 TiO_2 的内表面, 而苯酚是亲水性分子, 几乎不会在 TiO_2 表面吸附^[56], 如图 2 所示. 由于 TiO_2 表面的羟基自由基会转化成去活的羟基基团, 圆柱模型的计算结果表明介孔 TiO_2 孔内的羟基自由基的扩散距离小于孔径, 因此孔内的羟基自由基会很快失活, 而不能扩散到孔外^[60], 所以羟基自由基能够有效地与良好吸附的苯发生反应, 吸附作用弱的苯酚则几乎不会与羟基自由基反应, 也就是说, 介孔 TiO_2 抑制了苯酚的进一步分解, 从而提高了苯酚的选择性.

Palmisano 等人^[51, 52]对苯的一元取代衍生物进行了研究, 发现取代基对羟基自由基加到苯环上的位置有定向作用. 当取代基为供电基(EDG)时, 根据亲电子取代的选择性规则, 羟基自由基攻击苯环的临位和对位, 从而生成临位取代和对位取代产物. 当取代基为吸电基(EWG)时, 羟基自由基的进攻则不具有选择性, 生成物包括临位, 对位和间位三种同分异构体. 这个规律具有普遍适用性, 因此对苯衍生物的选择性羟基化作用有很大贡献.

3.2 碳氢化合物的氧化反应

烷烃向醇、酮、醛和羧酸等用途更广泛的含氧有机物的直接转化对于未来的化学工业来说意义重大, 光催化选择性氧化对于上述转化具有巨大的潜力, 因此也得到了广泛的研究^[61-88].

Gonzalez 等人^[62]研究了商用 TiO_2 (Degussa P25) 的水悬浮液对甲苯、乙苯、环己烷和甲基环己烷的光催化选择性氧化活性. 他们根据不同反应底物所具有的特性选择目标研究物, 结果表明 P25 的水悬浮液不仅对含苯环的芳香族化合物具有好的光催化选择

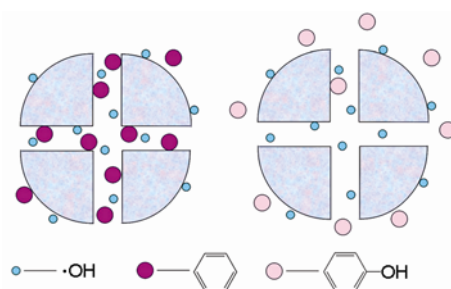


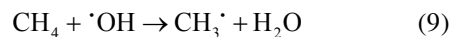
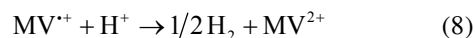
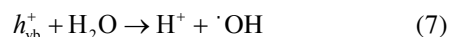
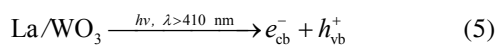
图 2 苯和苯酚在介孔 TiO_2 上不同反应性的示意图^[56]

性氧化活性, 对饱和的碳氢化合物也展现出较理想的催化活性. 例如, 反应体系(1.0 g P25, 13 mL 去离子水和 2 mL 反应底物)在紫外可见低压阴极汞灯照射 2 h 的条件下, 乙苯能够完全转化成苯乙酮(转化率为 6.71%, 选择性为 100%); 加入 30 mL 浓度为 30% 的 H_2O_2 后, 4.24% 的环己烷发生了转化, 对环己醇, 环己酮, 2-环己烯-1-酮, 联环己烷的选择性分别为 30.08%, 44.03%, 5.10%, 20.79%. 最显著的是, 在整个反应过程中, 没有 CO_2 和开环产物生成, 即不存在深度氧化和对目标产物的降解现象, 从而在一定程度上预示了这项技术用于取代目前所使用的氧化技术所具有的潜在实力.

使用不同形态的反应器及不同的制备方法也会对光催化活性产生影响. Biswas 小组^[67]分别采用浸渍法、溶胶-凝胶法和火焰气溶胶法制备了 TiO_2 薄膜反应器. 他们使用该反应器对气态环己烷进行了选择性氧化实验, 结果发现采用火焰气溶胶法制备的薄膜反应器具有最好的选择性催化活性, 对环己醇和环己酮这两种产物的选择性高达 98%.

最近, 国内的研究小组发现纳米金复合催化剂对环己烷的选择性氧化也具有一定的光催化活性^[80]. 他们采用光还原法将 Au 负载在 TiO_2 修饰的介孔分子筛 MCM-41 的孔道内外, 研究发现该催化剂在环己烷氧化反应中, 由于 Au 与 TiO_2 光催化共同作用, 使其具有低温高催化活性. 在温度 100 °C, 压力 1.0 MPa 及 250 W 紫外等光照 8 h 的条件下, 环己烷的转化率为 3.9%, 目的产物(环己酮, 环己醇和环己基过氧化氢)的总选择性为 90.2%. 浙江大学的研究小组研究了氟离子对 TiO_2 选择性光催化环己烷的影响^[81], 他们发现在氧气和波长大于 320 nm 的紫外光作用下, TiO_2 能够催化氧化环己烷, 生成环己酮和环己醇. 加入少量氟化钠, 能够显著提高锐钛矿型 TiO_2 的光催化活性. 同时, 还提出了可能的机理.

甲烷作为最简单的碳氢化合物, 是一种颇具价值的燃料, 其含氧衍生物甲醇通常可作为众多化制品的基本组成部分^[82]. 在过去的十几年里, 科学家们分别将 TiO_2 , WO_3 和 NiO 等半导体用于甲烷的光催化选择性氧化反应^[83-88]. Noceti 等人^[84]发现掺杂有 La 的 WO_3 在 367 K 和光照的条件下能够将甲烷选择性催化氧化成甲醇, 并提出了可能的机理(方程(5)~(10)).



其中, MV 表示甲基紫精. 甲烷的转化率较低(大约为 4%, 加入 H_2O_2 后约为 10%), 该反应在室温下不会发生.

经过不断地探索, 研究人员发现提高甲烷的压力或者使用甲烷的水合物对反应的转化率有所提高. Taylor^[86]研究了以 WO_3 和 TiO_2 为基础的几种光催化剂. 结果表明采用甲烷水合物后, 即使在非常低的温度下(268 K)也能获得比较显著的转化率. 甲烷的水合物形成于深约 280 m (273 K)或者 4000 m (296 K)的海洋中, 1 体积的甲烷水合物含有约 180 体积的甲烷. 另外, 在理想的甲烷水合物分子中, 每一个甲烷分子周围有 5.75 个水分子, 其中甲烷的浓度远远高于通过对水-甲烷体系加压所能达到的甲烷浓度^[86]. 通过甲烷水合物的结构我们可以得知, 甲烷分子被水分子包围在的甲烷水合物分子的中间, 这就有利于甲烷分子与水分子经光化学作用产生的羟基自由基之间发生反应, 从而有利于甲醇的生成(方程(9)和(10)). Taylor 发现使用掺有 La 的 WO_3 光催化剂得到的甲烷转化率最高. H_2O_2 的加入会提高甲烷的转化率及甲醇的产率, 这印证了所提出的反应机理的合理性. 另外, 紫外光的存在对转化率几乎没有影响, 说明体系中光催化剂可以在可见光下发挥作用, 影响转化率的限制因素很有可能是水中甲烷的溶解度.

另外, 一些非 TiO_2 体系对碳氢化合物的光催化选择性氧化也具有较好的活性. Frei 小组^[77, 78]研究发现当使用可见光($\lambda > 400 \text{ nm}$)照射含有环己烷和氧气的 Y 型分子筛时, 环己烷可以被选择性地氧化生成环己酮. Shiraishi 等人^[66]发现使用溶胶-凝胶法制备的 Cr-Si 二元金属氧化物在乙腈溶液中经可见光照射能够对环己烷进行部分氧化, 对环己酮的选择性可达 68%, 最高转化数(TON)为 2.5, 在该过程中只有痕量的 CO_2 产生. 可见, 随着光催化技术的不断发展以及研究方向的深入和拓展, 开发新型的光催化体系已经成为目前研究的热点之一.

3.3 醇类化合物的氧化反应

由于醛类衍生物在香料、糖果和饮料工业中都有广泛的应用, 因此, 醇向醛的转化反应得到了越来越多的关注和研究^[45, 89-94]. Pillai 和 Sahle-Demessie^[90]研究了多种脂肪醇和苯类醇的气相光催化选择性氧化反应. 他们发现在有氧气存在的条件下, 463 K 时 TiO_2 薄板对醇转化成相应的羰基化合物都有很高的选择性(> 95%). 同时还研究了不同参数的影响, 例如醇的性质、氧气和醇的比例、水蒸气、接触时间和紫外光等. 结果表明^[90], 醇的性质对光催化氧化反应的影响很大. 因为在光催化氧化反应中, 起始反应是醇的羟基基团与迁移到 TiO_2 表面的空穴之间的反应, 醇会失去一个质子, 生成金属-氧物种, 另外, 在光催化氧化反应中醇可能会在催化剂表面发生去氢作用^[95, 96](示意图 3). 所使用的醇的碳链越长或者支链越多, 则质子越容易失去, 从而转化率越高. 氧气对于反应的发生起着不可或缺的作用, 但是过量的氧气对产物的形成没有显著的影响, 当有过量的氧气存在时, 也没有过度氧化产物, 例如酸的生成. 在反应物中加入适量水蒸气对反应有利, 因为 H_2O 能够通过表面空穴作用形成表面羟基, 从而延长催化剂的使用寿命. 另外, 延长接触时间和使用紫外光都可以提高反应的转化率.

中科院化学所赵进才小组^[91]设计了一个非常巧妙的染料- TiO_2 -TEMPO 三元组合体系, 并且用该体系对一系列醇类化合物进行了有氧条件下的可见光光催化选择性氧化测试. 在该体系中, 染料茜素红(AR)作为敏化剂吸收光能, 既将光的响应范围拓展到可见光区域, 又避免了体系中强氧化性空穴和羟基自由基的产生. TEMPO 作为电子受体, 其氧化产物 TEMPO^+ 能够有效地对一系列芳香醇和脂肪醇进行选择性氧化, 生成相应的醛. 他们还以苯甲醇为研

究对象做了相应的放大实验, 也得到了很高的选择性(表 1). 之后, 该小组还利用氧同位素法研究了在 TiO_2 光催化选择性氧化醇类中氧原子的转移过程, 对醇类光催化选择性氧化的机理进行了非常有开创性的探索^[92].

Higashimoto 等人^[94, 97]发现在可见光的照射下, TiO_2 对苯甲醇及其衍生物氧化生成相应的醛类化合物有很高的催化活性, 转化率和选择性均在 99% 以上. 他们对可见光响应的原因和反应机理进行了研究. 结果表明^[94], 吸附在 TiO_2 表面上的苯甲醇类化合物会形成一种独特的表面复合物, 使得反应体系对可见光有响应. 以苯甲醇为例, 可能的反应机理如图 4 所示. 苯甲醇上的 CH_2OH -基团或者苯环会与催化剂上的表面羟基相互作用, 生成表面复合物, 正是该表面复合物使得体系在可见区域有吸收. 生成的表面复合物在可见光激发下会产生电子(e^-)和空穴(h^+), 光生空穴能够夺取 CH_2OH -基团上的氢. 由于电流的回波效应, 光致苯甲醇自由基可能会自发失去一个电子, 从而生成苯甲醛. 在反应过程中, O_2 作为电子受体捕获光生电子, 苯甲醛的生成不仅是表面复合物与光生空穴反应的结果, 还来自于表面复合物与 O_2 的联合作用.

最近, Higashimoto 等人^[98]还研究了苯环上的取代基对光催化活性的影响. 他们以苯甲醇及其衍生物为研究对象, 采用 O_2 作为氧化剂, TiO_2 为催化剂, 研究了在可见光照射下不同取代基对光催化选择性氧化反应的影响, 结果表明苯环上的供电基和吸电基都能够增强光催化反应的活性, 取代基的位置也会影响光催化活性, 当供电基处于苯甲醇的间位, 吸电基处于临对位时, 苯甲醇自由基的共振结构越不稳定, 越能有效地转化成相应的醛.

另外, Kominami 等人^[99]发现在流动型反应器中, TiO_2 能够将气态甲醇光催化氧化成甲醛, 选择性高达

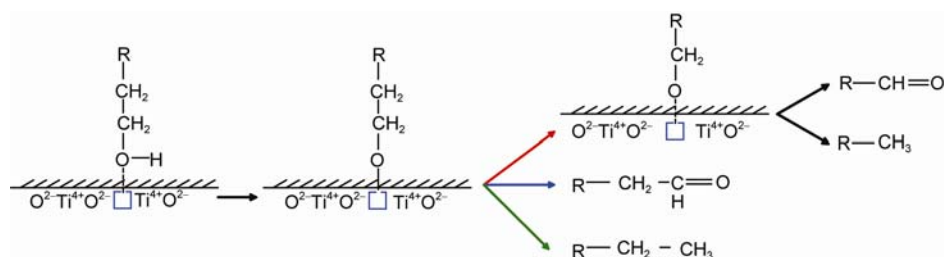
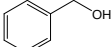
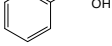
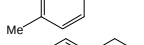
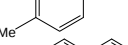
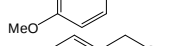
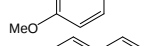
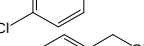
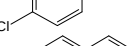
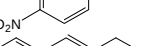
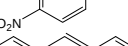
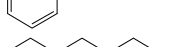
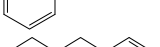
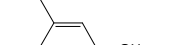
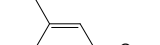
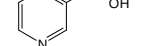
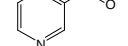
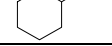
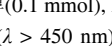


图3 TiO_2 光催化氧化醇到醛/酮的示意图^[90]

表 1 AR/TiO₂/TEMPO 催化体系在可见光照射下对醇类的氧化反应^{a) [91]}

序号	反应物	产物	反应时间 (h)	转化率 (%)	转化数 (TON _{dye}) ^{b)}	选择性 (%)
1			18	80	123	98
2 ^{c)}			100	43	665	98
3			15	87	135	97
4			15	100	154	99
5			15	59	91	99
6			20	49	76	98
7			13	66	101	98
8			22	20	31	93
9 ^{d)}			16	71	218	94
10			10	23	36	95
11			16	7	10	99

a) 反应条件: 醇(0.1 mmol), AR/TiO₂ (8 mg, 含 6.5×10^{-4} mmol AR)和 TEMPO(2×10^{-3} mmol)加入到 1.5 mL 三氟甲苯中, O₂ 的压力保持在 0.1 MPa, 可见光照射($\lambda > 450$ nm). b) 产物与 AR 的摩尔数的比值即为 TON_{dye}. c) 放大反应: 5 mmol 反应底物, 40 mg AR/TO₂, 0.01 mmol TEMPO 加入到 30 mL 三氟甲苯中. d) 0.2 mmol 底物.

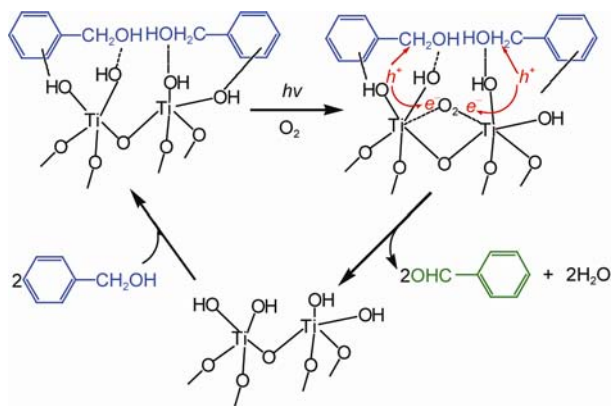


图 4 TO₂ 光催化剂在可见光照射及有氧条件下选择性氧化苯甲醇到苯甲醛的可能机理^[94, 97]

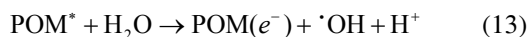
91%. 在反应过程中没有观察到由中间产物沉积所引起的催化剂失活现象, 当反应温度升高到 523 K 时, 甲醇的转化率会增加, 同时还可保持高的选择性.

Palmisano 小组^[100]制备了锐钛矿, 金红石和板钛矿型 TiO₂, 并分别测试了它们对于选择性氧化 4-甲氧基苯甲醇的光催化活性. 得到的主要产物是 4-甲

氧基苯甲醛(茴香醛)和 CO₂, 只有痕量的 4-甲氧基苯甲酸和开环产物生成. 各样品的催化速率属于同一数量级, 其中金红石晶相的 TiO₂ 活性最佳, 其对 4-甲氧基苯甲醛的产率高达 62%. 同时, 他们通过衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)研究了吸附作用对选择性的影响. 结果表明在无光照的条件下, 4-甲氧基苯甲醇主要是以非解离的方式吸附于 TiO₂ 表面. 在紫外光的照射下, 光催化剂表面上检测到的主要产物是 4-甲氧基苯甲醛. 当 4-甲氧基苯甲醛在 TiO₂ 表面上吸附的量增多时, 反应的选择性会下降, 这表明醛在催化剂表面上的强吸附会使其被进一步氧化, 该结论与实验得到的选择性数据相一致.

在醇类化合物的研究中, 也有一些非 TiO₂ 体系的报道. Mylonas 等人^[43]利用多金属氧酸盐(POM), 研究了水溶液中 2-丙醇选择性氧化成丙酮的反应. 他们发现该氧化反应是基于去氢作用的机理, 首先, POM 吸收光能由基态跃迁到激发态(方程(11)), 反应底物可以直接与激发态的 POM*发生反应(方程(12)), 也可以通过羟基自由基与其发生间接的反应(方程

(13)和(14)). 底物与 POM^* 的直接反应和间接反应都可以生成羟基化的烷基自由基, $\text{Me}_2\text{COH}^\cdot$, 它可以进一步和 POM 发生反应, 从而生成丙酮(方程(15)).



3.4 烯烃的环氧化反应

光催化体系在烯烃的环氧化反应中也表现出一定的活性^[101~116].

Yoshida 小组^[112~116]一直致力于丙烯的光催化环氧化体系的研究, 他们采用浸渍法和溶胶-凝胶法将 TiO_2 分散到 SiO_2 上, 并使用该催化剂对丙烯的环氧化作用进行测试^[112]. 结果表明, 制备方法会对催化剂的活性产生影响. 当丙烯的转化率为 9% 时, 使用溶胶-凝胶法制备的催化剂, 对丙烯氧化物的选择性为 57%, 高于由浸渍法得到的光催化剂(41%).

Li 等人^[107]使用相似的体系对气态苯乙烯进行了光催化环氧化作用, 结果得到了氧化苯乙烯, 苯甲醛和 CO_2 三种产物. 他们还对比了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂与商用 TiO_2 (Degussa P25)在选择性方面的差别, 发现前者对于苯乙烯氧化物, 苯甲醛和 CO_2 的选择性分别为 62%, 23% 和 15%, 而 P25 则降解了 95% 的反应底物, 得到 98% 的 CO_2 和 2% 的苯甲醛.

Shiraishi 小组^[111]报道了一种新型的催化剂. 他们采用传统的表面活性剂模板法制备了具有六边形 MCM-41 结构的含 Ti 的 SiO_2 催化剂. 这种催化剂对多种环烯和线性烯烃的环氧化作用都表现出良好的光催化选择性(> 98%). 例如, 当反应体系(10 mg 催化剂, 10 mL 乙腈, 0.2 mmol 反应底物)在波长大于 280 nm 的光照下反应 12 h 后, 环辛烯和 1-辛烯的转化率分别能达到 8% 和 11%, 对它们相应氧化物的选择性分别为 99% 和大于 99%. 催化机理如图 5 所示. 首先, 光激发会使得反应底物(I)发生配体与金属之间的电子转移反应, 电子从晶格氧 O_L^{2-} 转移到 Ti^{4+} 上, 从而生成激发态的 $[\text{Ti}^{3+}-\text{O}_L^-]$ (II), 该物质能够与 O_2 发生两种类型的反应, 生成两种不同的氧自由基 $\text{O}_2^{\cdot-}$ (IV)和 $\text{O}_3^{\cdot-}$ (III). 亲电子的 $\text{O}_3^{\cdot-}$ 直接加到环己烯上, 从而生成了相应的环氧化物(路径 A). 在物质 II

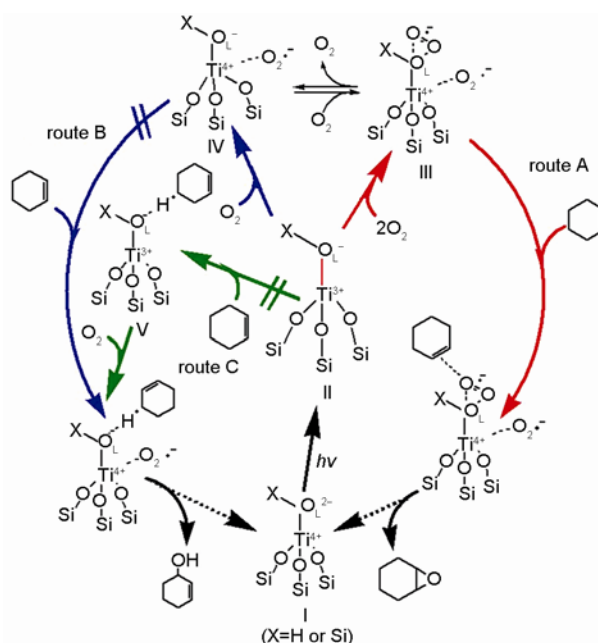


图 5 $\text{Ti}-\text{O}_4$ 光催化剂对烯烃乙腈辅助型环氧化作用的选择性反应机理^[111]

和 IV 上形成的晶格氧(O_L^-)位也是亲电子性的, 因此可以起到带正电的空穴的作用. 环己烯将一个质子转移给 O_L^- , 从而生成环己烯自由基, 该自由基可以与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 发生反应生成烯丙基的氧化产物, 例如己烯醇(路径 B 和 C). 由于乙腈是一种弱碱, 所以乙腈的加入会抑制质子的转移, 从而阻碍了环己烯自由基的生成, 提高了环氧化物的选择性.

4 还原反应

4.1 含硝基的芳香化合物

传统还原反应通常都要使用氢气或一氧化碳等危险气体作为还原剂, 与此相比, 光催化还原反应因其绿色、安全等特性得到了越来越多的关注. 在众多光催化还原反应当中, 光引发含硝基的芳香化合物的还原反应得到了更为广泛的研究^[44, 117~122].

Brezová 等人^[119]发现商用 TiO_2 (Degussa P25) 的悬浮液在紫外光照射下可以将处于不同醇溶液(甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、异丁醇)中的对硝基苯酚几乎完全还原为对氨基苯酚. 他们还研究了溶剂的黏度, 极性和极化率等参数对反应转化速率的影响. 结果表明, 溶剂的黏度会显著影响对硝基苯酚在 TiO_2 上的光催化还原反应的速率, 它们之间

存在着线性变化关系. 溶剂极性的增加会使得带电的中间产物更稳定, 从而加快了光催化还原反应速率. 除异丁醇外, 另外五种醇溶剂反映出的规律是, 极化率与还原反应速率呈线性负相关. 由此可见, 反应溶剂对体系的速率和选择性都会产生影响, 因此我们可以通过改变反应所使用的溶剂来改善光催化剂在选择性还原体系中的活性.

Ferry 等人^[117, 118]的研究发现, 在硝基苯、3-硝基甲苯、4-硝基甲苯和 4-硝基苯甲腈的光催化还原反应中, 向 TiO₂ 的水悬浮液中加入甲醇或 2-丙醇, 可以提高反应的速率和选择性. 在该反应中, 醇作为电子给体. 加入甲醇或者 2-丙醇, 得到的反应速率和选择性基本一样, 这表明醇的化学性质与反应活性的相关性不大. 在硝基苯和硝基甲苯的反应中, 苯胺的产率较高, 而在硝基苯甲腈的反应中, 对苯胺的选择性则较低.

Maldotti 等人^[44]发现在环己烯存在的条件下硝基苯会发生有趣的还原反应. 硝基苯和环己烯的混合溶液在光照条件下($\lambda > 350$ nm)得到的反应产物如图 6 所示. 该反应主要可以检测到四种产物, 占还原产物的 90%. 在均相催化中, 即没有加催化剂的条件下, 主要的还原产物是 I 和 IV. 当加入催化剂 TiO₂, WO₃ 和 CdS 后, 得到的主产物分别是 II, I 和 III. 在不加环己烯或者无光照的条件下, 上述还原反应几乎不会发生. 可见, 半导体的存在抑制了产物 IV 的形成, 可能的原因是半导体表面几乎被中间体覆盖, 这大大降低了硝基苯还原产物 C₆H₅NH $\cdot$ 与环己烯氧化产物 C₆H₉ $\cdot$ 之间的接触机会, 而 IV 正是由上述两种产物耦合形成的, 因此半导体的加入对 IV 的形成有抑制作用.

另外, 镉的其他化合物, 例如 CdS 或者 CdSe, 还可用于光催化还原芳香族叠氮化物. Warrior 等人^[121]

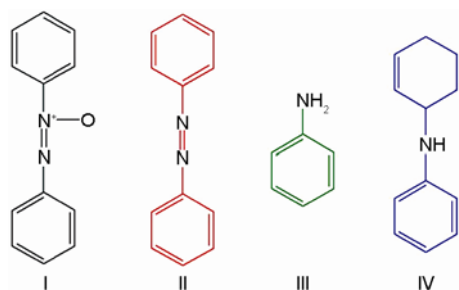


图 6 硝基苯光催化还原反应得到的主要产物^[44]

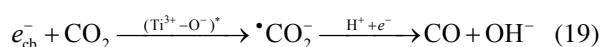
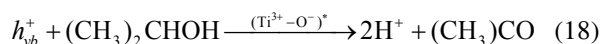
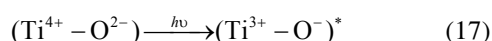
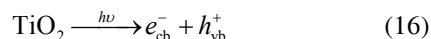
发现 CdS 或者 CdSe 纳米粒子能够在室温和中性水溶液中将芳香族叠氮化物还原成胺, 而且反应的量子产率较高(约为 0.5), 选择性几乎可达 100%. 在该反应过程中, 甲酸钠作为电子给体, 被氧化生成 CO₂, 芳香叠氮化物接受电子, 被还原成苯胺. 即使芳香环上存在多个官能团, 该体系还原叠氮化物的选择性仍旧很高. 而且, 官能团的位置对反应几乎没有影响. 该方法有待进一步研究, 从而使其在涉及叠氮化物的合成转化反应中发挥更大的作用.

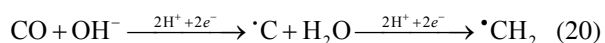
最近, Huang 等人^[122]发现经氨基酸修饰的 TiO₂ 纳米粒子能够将硝基苯光催化选择性还原成苯胺. 他们分别采用天冬酰胺酸, 丝氨酸, 苯基丙氨酸和缬氨酸对 TiO₂ 纳米粒子进行修饰, 氨基酸主要是通过羧基与 TiO₂ 相连接. 与 TiO₂ 纳米粒子相比, 经修饰的 TiO₂ 对硝基苯还原成苯胺的反应具有更高的选择性活性. 他们的研究结果表明用供电基团修饰 TiO₂ 是提高光还原硝基芳香化合物的有效途径之一.

4.2 CO₂

随着工业的不断发展, 森林数量的减少, 大气中 CO₂ 的浓度不断增加, 由此引发的环境问题也日益凸显, 鉴于此, 研究人员一直努力寻找新的解决方法, 试图将过量的 CO₂ 转化为有用的化学物质. 在过去的十几年里, 光催化还原 CO₂ 在液相^[123-131]和气相^[132-141]中都得到了广泛的研究.

Kaneco 等人^[123]发现 TiO₂ 能够将异丙醇溶液体系中的 CO₂ 催化还原成甲烷. 在该体系中, 异丙醇作为空穴捕获剂, 能够被 TiO₂ 表面上的空穴氧化成丙酮. 他们发现提高 CO₂ 的压力有利于甲烷的形成, 可能的原因是 CO₂ 压力的增加可能会加快 $\cdot\text{C}$ 的形成, 并提出了可能的反应机理(方程(16)~(21)). 尽管该体系的实际应用尚需要进一步的研究来提高能量转化效率, 但鉴于 TiO₂ 催化剂成本低, 该体系简单易操作等优点, CO₂ 光催化还原体系用于大规模生产甲烷具有很大的经济可行性, 并有可能成为最具潜力的 CO₂ 固定和转化, 太阳能存储技术.





Liu 等人^[125]以 SiO_2 为基体制备了嵌有 TiO_2 单晶的凝胶薄膜(Ti/Si 的摩尔比为 0.1), 并将其用于 CO_2 的光催化还原. 在有硝酸根离子存在的条件下, CO_2 的还原反应存在多种产物, 例如氢气、甲酸、一氧化碳、氨气和尿素. 通过比较不同溶剂中的催化活性, 他们发现介电常数和产物分布之间存在着线性相关性: 介电常数增大, 生成氨气和尿素的量增多, 而甲酸和一氧化碳的量减少. 这个结果表明, 可以通过改变反应环境来优化还原反应的选择性.

另外, 在 TiO_2 (Degussa P25) 中掺杂 CuO 可以在一定程度上改善 TiO_2 的光催化活性. Yahaya 等人^[127]发现在含有饱和 CO_2 的水溶液中加入 CuO-TiO_2 光催化剂, 在紫外光的照射下, CO_2 可以被还原成甲醇. 在该过程中, CuO 捕获电子, 降低了电子和空穴的复合率, 从而提高了甲醇的产率和量子效率(19.2%). 但是, 由于 CO_2 转化为甲醇是可逆反应, 因此生成的甲醇很容易被氧化成 H_2 和 CO_2 .

Anpo 及其合作者^[134-137]发现利用 H_2O 可以实现对 CO_2 的光催化选择性还原. 将 Ti 的氧化物高度分散到 SiO_2 上, 得到的催化剂对 CO_2 的光催化还原有很高的选择性. 许多沸石和介孔分子筛都可以用于该反应. CO_2 能够被还原成甲醇和甲烷, 同时还有少量的 CO 和 O_2 生成. 他们还发现, 镶嵌在沸石框架中的孤立 Ti-O 四面体对甲醇的形成表现出很高的选择性. 另外, 甲醇的选择性还取决于催化剂表面的亲水/疏水性: 对催化剂进行疏水处理, 则可以促进甲醇的生成.

固载型光催化剂也已经用于 CO_2 的还原^[138-141]. 例如, 厚 $50 \mu\text{m}$ 的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 混合介孔薄膜光催化剂^[138], 在 CO_2 的选择性还原反应中展现出了较好的催化活性, 其光催化还原产率和量子产率都高于粉

末催化剂. 由于固载型光催化剂免除了催化剂分离过程, 同时还简化了催化剂的再生过程, 因此也成为光催化剂未来发展的方向之一.

5 结论与展望

光催化选择性氧化还原体系作为光催化领域的一个前沿方向, 有其突出的优点: (1) 使用光能作为能量来源, 应节能时势之需, 必定具有广阔的前景; (2) 反应条件温和, 其中氧化反应采用 O_2 这种容易获得的物质作为氧化剂, 避免了有毒、腐蚀性强氧化剂的使用, 还原反应则避免了 H_2 和 CO 这类危险气体; (3) 可以通过优化调整催化体系, 对反应途径和产物进行一定程度的控制, 从而得到目标产物; (4) 光催化选择性氧化还原反应打破了传统有机合成的常规体系, 为其开辟了一条新的绿色道路. 因此, 光催化选择性氧化还原体系越来越受到人们的重视, 但仍存在如下问题需要改进: (1) 目前所使用的光源多为人工光源, 能耗高, 需不断改进催化剂体系, 使其激发范围延伸至可见光区域, 从而使光催化的应用更为广泛; (2) 催化剂多为纳米颗粒, 回收困难, 同时容易造成流失浪费, 固载是解决这一问题的有效方法之一; (3) 光催化选择性氧化还原体系的应用尚处于初步探索阶段, 通常反应只能在小规模的条件下进行, 而且很多反应条件对实验结果的影响尚不明确, 需要对各反应条件进行尝试性地探索优化; (4) 目前光催化选择性氧化还原反应在有机合成方面的研究仍存在一定程度的空缺, 所涉及到的有机物还很有限, 有待进一步拓展; (5) 有效光催化剂的制备, 合理的光催化反应器设计也是研究的重要方向.

尽管光催化选择性氧化还原体系推广到实际应用还有很长的路, 但是从节能和环保的长远角度看, 光催化选择性氧化还原必将成为 21 世纪最具潜力的、有效、绿色的有机合成手段之一.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20903023), 教育部长江学者与创新团队发展计划项目(PCSIRT0818), 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2007CB613306)和闽江学者特聘教授基金的资助, 特此感谢.

参考文献

- 1 Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 37-38

- 2 付贤智. 光催化学科的前沿和发展趋势. 新世纪的物理化学-学科前沿与展望. 北京: 科学出版社, 2004
- 3 丁正新, 王绪绪, 付贤智. TiO_2 基固体超强酸及其在光催化空气净化中的应用. 化工进展, 2003, 22: 1278-1283
- 4 卢晓平, 戴文新, 王绪绪, 付贤智. 纳米 TiO_2 的负载化及其在环境光催化中的应用. 应用化学, 2004, 21: 1087-1092
- 5 林华香, 王绪绪, 付贤智. TiO_2 表面羟基及其性质. 化学进展, 2007, 19: 665-670
- 6 陈益宾, 王绪绪, 付贤智, 李玉林. 偶氮染料刚果红在水中的光催化降解过程. 催化学报, 2005, 26: 37-42
- 7 杨俊伟, 王绪绪, 戴文新, 李旦振, 付贤智. Pt/TiO_2 上苯和乙烯光催化氧化过程的磁场效应. 物理化学学报, 2006, 22: 92-97
- 8 刘平, 戴文新, 邵宇, 林华香, 郑华荣, 付贤智. 光催化功能陶瓷及其光降解特性. 环境科学, 2004, 25: 109-112
- 9 苏文悦, 陈亦琳, 付贤智, 魏可镁. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 固体超强酸的结构及其光催化性能. 高等学校化学学报, 2002, 23: 1398-1400
- 10 温福宇, 杨金辉, 宗旭, 马艺, 徐倩, 马保军, 李灿. 太阳能光催化制氢研究进展. 化学进展, 2009, 21: 2285-2302
- 11 邹志刚, 赵进才, 付贤智, 张彭义, 陈军, 朱鸿民, 叶金花. 光催化太阳能转换及环境净化材料的现状和发展趋势. 功能材料, 2004, 35: 83-88
- 12 Xu YJ, Zhuang Y, Fu X. New insight for enhanced photocatalytic activity of TiO_2 by doping carbon nanotubes: A case study on degradation of benzene and methyl orange. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 2669-2676
- 13 Zhuang Y, Song HY, Li G, Xu YJ. Ti-HMS as a single-site photocatalyst for the gas-phase degradation of benzene. *Mater Lett*, 2010, 64: 2491-2493
- 14 Fu X, Clark LA, Yang Q, Anderson MA. Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 647-653
- 15 Hou Y, Wu L, Wang X, Ding Z, Li Z, Fu X. Photocatalytic performance of α -, β -, and γ - Ga_2O_3 for the destruction of volatile aromatic pollutants in air. *J Catal*, 2007, 250: 12-18
- 16 程明明, 孙振英, 马万红, 陈春城, 赵进才, 王正平. 可见光照射下负载 2,2'-联吡啶铁(II)的层状黏土催化活化分子氧降解染料污染物. 中国科学 B 辑: 化学, 2006, 36: 110-112
- 17 刘延秋, 陈德文, 田秋, 徐广智. ZnS/CdS 二元共胶体系光诱导电子转移及界面光催化行为的研究. 中国科学 B 辑: 化学, 1999, 29: 47-55
- 18 Pruden AL, Ollis DF. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *J Catal*, 1983, 82: 404-417
- 19 Ollis DF, Hsiao CY, Budiman L, Lee CL. Heterogeneous photoassisted catalysis: Conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids, and chlorobenzenes. *J Catal*, 1984, 88: 89-96
- 20 Matthews RW. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide. *J Phys Chem*, 1987, 91: 3328-3333
- 21 Blake DM, Webb J, Turchi C, Magrini K. Kinetic and mechanistic overview of TiO_2 -photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solution. *Sol Energy Mater*, 1991, 24: 584-593
- 22 Legrini O, Oliveros E, Braun AM. Photochemical processes for water treatment. *Chem Rev*, 1993, 93: 671-698
- 23 Pichat P. Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phases. *Catal Today*, 1994, 19: 313-333
- 24 Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev*, 1995, 95: 69-96
- 25 Koval CA, Howard JN. Electron transfer at semiconductor electrode-liquid electrolyte interfaces. *Chem Rev*, 1992, 92: 411-433
- 26 Kamat PV. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. *Chem Rev*, 1993, 93: 267-300
- 27 Sclafani A, Palmisano L, Dav E. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO_2 dispersions: the influence of Fe^{3+} , Fe^{2+} and Ag^+ on the reaction rate. *J Photochem Photobiol A*, 1991, 56: 113-123
- 28 Muneer M, Das S, Manilal VB, Haridas A. Photocatalytic degradation of waste-water pollutants: Titanium dioxide-mediated oxidation of methyl vinyl ketone. *J Photochem Photobiol A*, 1992, 63: 107-114
- 29 Matthews RW, McEvoy SR. Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide. *J Photochem Photobiol A*, 1992, 64: 231-246
- 30 Pelizzetti E, Maurino V, Minero C, Carlin V, Tosato ML, Pramauro E, Zerbini O. Photocatalytic degradation of atrazine and other S-triazine herbicides. *Environ Sci Technol*, 1990, 24: 1559-1565
- 31 刘秀华, 傅依备, 王和义, 钟志京, 许云书. 2,4,6-三硝基甲苯的光催化降解. 中国科学 B 辑: 化学, 2008, 38: 631-635
- 32 Fox MA, Chen CC. Mechanistic features of the semiconductor photocatalyzed olefin-to-carbonyl oxidative cleavage. *J Am Chem Soc*, 1981, 103: 6757-6759
- 33 Fox MA, Chen MJ. Photocatalytic formylation of primary and secondary amines on irradiated semiconductor powders. *J Am Chem Soc*, 1983, 105: 4497-4499

- 34 Sakata T, Kawai T, Hashimoto K. Heterogeneous photocatalytic reactions of organic acids and water. New reaction paths besides the photo-Kolbe reaction. *J Phys Chem*, 1984, 88: 2344–2350
- 35 Yanagida S, Kizumoto H, Ishimaru Y, Pac C, Sakurai H. Zinc sulfide-catalyzed photochemical conversion of primary amines to secondary amines. *Chem Lett*, 1985, 14: 141–144
- 36 Ohtani B, Osaki H, Nishimoto S, Kagiya T. A novel photocatalytic process of amine *N*-alkylation by platinized semiconductor particles suspended in alcohols. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 308–310
- 37 Fox MA, Abdel-Wahab AA. Photocatalytic oxidation of multifunctional organic molecules. The effect of an intramolecular aryl thioether group on the semiconductor-mediated oxidation/dehydrogenation of a primary aliphatic alcohol. *J Catal*, 1990, 126: 693–696
- 38 Sabin F, Türk T, Vogler A. Photo-oxidation of organic compound in the presence of titanium dioxide: Determination of the efficiency. *J Photochem Photobiol A*, 1992, 63: 99–106
- 39 Baciocchi E, Rol C, Rosato GC, Sebastiani GV. Titanium dioxide photocatalysed oxidation of benzyltrimethylsilanes in the presence of silver sulfate. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, 59–60
- 40 Lin L, Kuntz RR. Photocatalytic hydrogenation of acetylene by molybdenum–sulfur complexes supported on titania. *Langmuir*, 1992, 8: 870–875
- 41 Muzyka JL, Fox MA. Oxidative photocatalysis in the absence of oxygen: Methyl niologen as an electron trap in the TiO₂-mediated photocatalysis of the Diels-Alder dimerization of 2,4-dimethyl-1,3-pentadiene. *J Photochem Photobiol A*, 1991, 57: 27–39
- 42 Fox MA, Dulay MT. Heterogeneous photocatalysis. *Chem Rev*, 1993, 93: 341–357
- 43 Mylonas A, Hiskia A, Androulaki E, Dimotikali D, Papaconstantinou E. New aspect of the mechanism of photocatalytic oxidation of organic compounds by polyoxometalates in aqueous solutions. The selective photooxidation of propan-2-ol to propanone: The role of OH radicals. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 437–440
- 44 Maldotti A, Andreotti L, Molinari A, Tollari S, Penoni A, Cenini S. Photochemical and photocatalytic reduction of nitrobenzene in the presence of cyclohexene. *J Photochem Photobiol A*, 2000, 133: 129–133
- 45 Mohamed OS, Gaber AE, Abdel-Wahab AA. Photocatalytic oxidation of selected aryl alcohols in acetonitrile. *J Photochem Photobiol A*, 2002, 148: 205–210
- 46 Maldotti A, Molinari A, Amadelli R. Photocatalysis with organized systems for the oxofunctionalization of hydrocarbons by O₂. *Chem Rev*, 2002, 102: 3811–3836
- 47 Palmisano G, Augugliaro V, Pagliaro M, Palmisano L. Photocatalysis: A promising route for 21st century organic chemistry. *Chem Commun*, 2007, 3425–3437
- 48 Shiraishi Y, Hirai T. Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts. *J Photochem Photobiol C*, 2008, 9: 157–170
- 49 Shimizu K, Akahane H, Kodama T, Kitayama Y. Selective photo-oxidation of benzene over transition metal-exchanged BEA zeolite. *Appl Catal A*, 2004, 269: 75–80
- 50 Mao Y, Bakac A. Photocatalytic oxidation of aromatic hydrocarbons. *Inorg Chem*, 1996, 35: 3925–3930
- 51 Palmisano G, Addamo M, Augugliaro V, Tullio C, López EG, Loddo V, Palmisano L. Influence of the substituent on selective photocatalytic oxidation of aromatic compounds in aqueous TiO₂ suspensions. *Chem Commun*, 2006, 1012–1014
- 52 Palmisano G, Addamo M, Augugliaro V, Caronna T, Di Paola A, López EG, Loddo V, Marci G, Palmisano L, Schiavello M. Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis. *Catal Today*, 2007, 122: 118–127
- 53 郭崇英, 何静, 白琰, Evans DG, 段雪. 单分子双中心 Ti-MCM-41 分子筛催化剂的光催化性能. *催化学报*, 2003, 24: 181–186
- 54 Park H, Choi W. Photocatalytic conversion of benzene to phenol using modified TiO₂ and polyoxometalates. *Catal Today*, 2005, 101: 291–297
- 55 Chen J, Eberlein L, Langford CH. Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite. *J Photochem Photobiol A*, 2002, 148: 183–189
- 56 Shiraishi Y, Saito N, Hirai T. Adsorption-driven photocatalytic activity of mesoporous titanium dioxide. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12820–12822
- 57 Izumi I, Dunn WW, Wilbourn KO, Fan FRF, Bard AJ. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hydrocarbons on platinized titanium dioxide powders. *J Phys Chem*, 1980, 84: 3207–3210
- 58 Fujihira M, Satoh Y, Osa T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂. *Nature*, 1981, 293: 206–208
- 59 Shimizu K, Kaneko T, Fujishima T, Kodama T, Yoshida H, Kitayama Y. Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO₂ pillared clays. *Appl Catal A*, 2002, 225: 185–191

- 60 Lawless D, Serpone N, Meisel D. Role of hydroxyl radicals and trapped holes in photocatalysis. A pulse radiolysis study. *J Phys Chem*, 1991, 95: 5166–5170
- 61 Mao Y, Bakac A. Photocatalytic oxidation of toluene to benzaldehyde by molecular oxygen. *J Phys Chem*, 1996, 100: 4219–4223
- 62 Gonzalez MA, Howell SG, Sikdar SK. Photocatalytic selective oxidation of hydrocarbons in the aqueous phase. *J Catal*, 1999, 183: 159–162
- 63 Navio JA, Gómez MG, Pradera Adrian MA, Mota JF. Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of neat toluene and 4-picoline in liquid organic oxygenated dispersions containing pure or iron-doped titania photocatalysts. *J Mol Catal A*, 1996, 104: 329–339
- 64 Almquist CB, Biswas P. The Photo-oxidation of cyclohexane on titanium dioxide: An investigation of competitive adsorption and its effects on product formation and selectivity. *Appl Catal A*, 2001, 214: 259–271
- 65 Cheng JYK, Cheung K, Che C, Lau T. Photocatalytic and aerobic oxidation of saturated alkanes by a neutral luminescent trans-dioxoosmium(VI) complex [OsO₂(CN)₂(dpphen)]. *Chem Commun*, 1997, 1443–1444
- 66 Shiraishi Y, Teshima Y, Hirai T. Visible light-induced selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanone on Cr–Si binary oxide with molecular oxygen. *Chem Commun*, 2005, 4569–4571
- 67 Sahle-Demessie E, Gonzalez M, Wang ZM, Biswas P. Synthesizing alcohols and ketones by photoinduced catalytic partial oxidation of hydrocarbons in TiO₂ film reactors prepared by three different methods. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 3276–3284
- 68 Yamashita H, Yoshizawa K, Ariyuki M, Higashimoto S, Che M, Anpo M. Photocatalytic reactions on chromium containing mesoporous silica molecular sieves (Cr–HMS) under visible light irradiation: Decomposition of NO and partial oxidation of propane. *Chem Commun*, 2001, 435–436
- 69 Boarini P, Carassiti V, Maldotti A, Amadelli R. Photocatalytic oxygenation of cyclohexane on titanium dioxide suspensions: Effect of the solvent and of oxygen. *Langmuir*, 1998, 14: 2080–2085
- 70 Giannotti C, Le Greneur S, Watts O. Photo-oxidation of alkanes by metal oxide semiconductors. *Tetrahedron Lett*, 1983, 24: 5071–5072
- 71 Amadelli R, Bregolar M, Polo E, Carassiti V, Maldotti A. Photooxidation of hydrocarbons on porphyrin-modified titanium dioxide powders. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, 1355–1357
- 72 Lu G, Gao H, Suo J, Li S. Catalytic oxidation of cyclohexane into cyclohexanol and cyclohexanone over a TiO₂/TS–I system by dioxygen under UV irradiation. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, 2423–2424
- 73 Sclafani A, Herrmann JM. Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions. *J Phys Chem*, 1996, 100: 13655–13661
- 74 Brusa MA, Grela MA. Photon flux and wavelength effects on the selectivity and product yields of the photocatalytic air oxidation of neat cyclohexane on TiO₂ particles. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 1914–1918
- 75 Molinari A, Amadelli R, Antolini L, Maldotti A, Battioni P, Mansuy D. Photoredox and photocatalytic processes on Fe(III)–porphyrin surface modified nanocrystalline TiO₂. *J Mol Catal A*, 2000, 158: 521–531
- 76 范会芳, 包宗宏. 分子氧氧化环己烷制环己酮催化剂的研究进展. *精细石油化工*, 2008, 25: 73–77
- 77 Sun H, Blatter F, Frei H. Cyclohexanone from cyclohexane and O₂ in a zeolite under visible light with complete selectivity. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 6873–6879
- 78 Blatter F, Sun H, Vasenkov S, Frei H. Photocatalyzed oxidation in zeolite cages. *Catal Today*, 1998, 41: 297–309
- 79 Rosenthal J, Luckett TD, Hodgkiss JM, Nocera DG. Photocatalytic oxidation of hydrocarbons by a bis-iron(III)-μ-oxo Pacman porphyrin using O₂ and visible light. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6546–6547
- 80 王亚青, 周继承, 杨晓烽. 纳米金复合催化剂制备及其低温选择催化环己烷氧化性能. *过程工程学报*, 2009, 9: 1186–1191
- 81 薛晓金, 孙琼, 王妍, 吕康乐, 许宜铭. 氟离子对二氧化钛选择性光催化氧化环己烷的影响. *化学学报*, 2010, 68: 471–475
- 82 Lunsford JH. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: A challenge for the 21st century. *Catal Today*, 2000, 63: 165–174
- 83 王奂玲, 丁勇, 索继栓. 甲烷光催化氧化制甲醇研究进展. *分子催化*, 2004, 18: 388–399
- 84 Noceti RP, Taylor CE, D'Este JR. Photocatalytic conversion of methane. *Catal Today*, 1997, 33: 199–204
- 85 Gondal MA, Hameed A, Yamani ZH, Arfaj A. Photocatalytic transformation of methane into methanol under UV laser irradiation over WO₃, TiO₂ and NiO catalysts. *Chem Phys Lett*, 2004, 392: 372–377
- 86 Taylor CE. Photocatalytic conversion of methane contained in methane hydrates. *Top Catal*, 2005, 32: 179–184
- 87 Taylor CE, Noceti RP. New developments in the photocatalytic conversion of methane to methanol. *Catal Today*, 2000, 55: 259–267
- 88 Ogura K, Kataoka M. Photochemical conversion of methane. *J Mol Catal*, 1988, 43: 371–379

- 89 Yurdakal S, Palmisano G, Loddo V, Augugliaro V, Palmisano L. Nanostructured rutile TiO_2 for selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in water. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 1568–1569
- 90 Pillai UR, Sahle-Demessie E. Selective oxidation of alcohols in gas phase using light-activated titanium dioxide. *J Catal*, 2002, 211: 434–444
- 91 Zhang M, Chen C, Man W, Zhao J. Visible-light-induced aerobic oxidation of alcohols in a coupled photocatalytic system of dye-sensitized TiO_2 and TEMPO. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9730–9733
- 92 Zhang M, Wang Q, Chen C, Zang L, Ma W, Zhao J. Oxygen atom transfer in the photocatalytic oxidation of alcohols by TiO_2 : Oxygen isotope studies. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 6081–6084
- 93 Palmisano G, Yurdakal S, Augugliaro V, Loddo V, Palmisano L. Photocatalytic selective oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol to aldehyde in aqueous suspension of home-prepared titanium dioxide catalyst. *Adv Synth Catal*, 2007, 349: 964–970
- 94 Higashimoto S, Kitao N, Yoshida N, Sakura T, Azuma M, Ohue H, Sakata Y. Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives into corresponding aldehydes by molecular oxygen on titanium dioxide under visible light irradiation. *J Catal*, 2009, 266: 279–285
- 95 Djeghri N, Teichner SJ. Heterogeneous photocatalysis: The photooxidation of 2-methylbutane. *J Catal*, 1980, 62: 99–106
- 96 Calza P, Minero C, Pelizzetti E. Photocatalytically assisted hydrolysis of chlorinated methanes under anaerobic conditions. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 2198–2203
- 97 Higashimoto S, Okada K, Morisugi T, Azuma M, Ohue H, Kim TH, Matsuoka M, Anpo M. Effect of surface treatment on the selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde by O_2 on TiO_2 under visible light. *Top Catal*, 2010, 53: 578–583
- 98 Higashimoto S, Suetsugu N, Azuma M, Ohue H, Sakata Y. Efficient and selective oxidation of benzylic alcohol by O_2 into corresponding aldehydes on a TiO_2 photocatalyst under visible light irradiation: Effect of phenyl-ring substitution on the photocatalytic activity. *J Catal*, 2010, 274: 76–83
- 99 Kominami H, Sugahara H, Hashimoto K. Photocatalytic selective oxidation of methanol to methyl formate in gas phase over titanium(IV) oxide in a flow-type reactor. *Catal Commun*, 2010, 11: 426–429
- 100 Augugliaro V, Loddo V, Lopez-Munoz MJ, Marquez-Alvarez C, Palmisano G, Palmisano L, Yurdakal S. Home-prepared anatase, rutile, and brookite TiO_2 for selective photocatalytic oxidation of 4-methoxybenzyl alcohol in water: Reactivity and ATR-FTIR study. *Photochem Photobiol Sci*, 2009, 8: 663–669
- 101 Pichat P, Herrmann JM, Disdier J, Mozzanega MN. Photocatalytic oxidation of propene over various oxides at 320 K. Selectivity. *J Phys Chem*, 1979, 83: 3122–3126
- 102 赵跃强, 吴争鸣, 孙彦平. 液相光催化氧化丙烯制环氧丙烷研究. 淮海工学院学报, 2001, 10: 35–38
- 103 Shi Y. Organocatalytic asymmetric epoxidation of olefins by chiral ketones. *Acc Chem Res*, 2004, 37: 488–496
- 104 Lane BS, Burgess K. Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide. *Chem Rev*, 2003, 103: 2457–2474
- 105 Xi ZW, Zhou N, Su Y, Li KL. Reaction-controlled phase-transfer catalysis for propylene epoxidation to propylene oxide. *Science*, 2001, 292: 1139–1141
- 106 Neumann R, Dahan M. A ruthenium-substituted polyoxometalate as an inorganic dioxygenase for activation of molecular oxygen. *Nature*, 1997, 388: 353–355
- 107 Li X, Kotal C. Photocatalytic selective epoxidation of styrene by molecular oxygen over highly dispersed titanium dioxide species on silica. *J Mater Sci Lett*, 2002, 21: 1525–1527
- 108 de Bruin B, Budzelaar PHM, Gal AW. Functional models for rhodium-mediated olefin-oxygenation catalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4142–4157
- 109 Murata C, Hattori T, Yoshida H. Electrophilic property of photoformed on isolated Ti species in silica promoting alkene epoxidation. *J Catal*, 2005, 231: 292–299
- 110 Murata C, Yoshida H, Kumagai J, Hattori T. Active sites and active oxygen species for photocatalytic epoxidation of propene by molecular oxygen over TiO_2 - SiO_2 binary oxides. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 4364–4373
- 111 Shiraishi Y, Morishita M, Hirai T. Acetonitrile-assisted highly selective photocatalytic epoxidation of olefins on Ti-containing silica with molecular oxygen. *Chem Commun*, 2005, 5977–5979
- 112 Yoshida H, Murata C, Hattori T. Photocatalytic epoxidation of propene by molecular oxygen over highly dispersed titanium oxide species on silica. *Chem Commun*, 1999, 1551–1552
- 113 Yoshida H, Tanaka T, Yamamoto M, Yoshida T, Funabiki T, Yoshida S. Epoxidation of propene by gaseous oxygen over silica and Mg-loaded silica under photoirradiation. *J Catal*, 1997, 171: 351–357

- 114 Yoshida H, Tanaka T, Yamamoto M, Funabiki T, Yoshida S. Photooxidation of propene by O₂ over silica and Mg-loaded silica. *Chem Commun*, 1996, 2125–2126
- 115 Yoshida H, Murata C, Hatton T. Photooxidation of propene to propene oxide by molecular oxygen over zinc oxide dispersed on silica. *Chem Lett*, 1999, 28: 901–902
- 116 Yoshida H, Murata C, Hattori T. Screening study of silica-supported catalysts for photoepoxidation of propene by molecular oxygen. *J Catal*, 2000, 194: 364–372
- 117 Ferry JL, Glaze WH. Photocatalytic reduction of nitro organics over illuminated titanium dioxide: Role of the TiO₂ surface. *Langmuir*, 1998, 14: 3551–3555
- 118 Ferry JL, Glaze WH. Photocatalytic reduction of nitroorganics over illuminated titanium dioxide: Electron transfer between excited-state TiO₂ and nitroaromatics. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 2239–2244
- 119 Brezová V, Blazková A, Surina I, Havlínová B. Solvent effect on the photocatalytic reduction of 4-nitrophenol in titanium dioxide suspensions. *J Photochem Photobiol A*, 1997, 107: 233–237
- 120 Zhang T, You L, Zhang Y. Photocatalytic reduction of *p*-chloronitrobenzene on illuminated nano-titanium dioxide particles. *Dyes Pigm*, 2006, 68: 95–100
- 121 Warriar M, Lo MKF, Monbouquette H, Garcia-Garibay MA. Photocatalytic reduction of aromatic azides to amines using CdS and CdSe nanoparticles. *Photochem Photobiol Sci*, 2004, 3: 859–863
- 122 Huang H, Zhou J, Liu H, Zhou Y, Feng Y. Selective photoreduction of nitrobenzene to aniline on TiO₂ nanoparticles modified with amino acid. *J Hazard Mater*, 2010, 178: 994–998
- 123 Kaneco S, Shimizu Y, Ohta K, Mizuno T. Photocatalytic reduction of high pressure carbon dioxide using TiO₂ powders with a positive hole scavenger. *J Photochem Photobiol A*, 1998, 115: 223–226
- 124 Dey GR, Belapurkar AD, Kishore K. Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane using TiO₂ as suspension in water. *J Photochem Photobiol A*, 2004, 163: 503–508
- 125 Liu B, Torimoto T, Yoneyama H. Photocatalytic reduction of carbon dioxide in the presence of nitrate using TiO₂ nanocrystal photocatalyst embedded in SiO₂ matrices. *J Photochem Photobiol A*, 1998, 115: 227–230
- 126 Premkumar J, Ramaraj R. Photocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid at porphyrin and phthalocyanine adsorbed nafion membranes. *J Photochem Photobiol A*, 1997, 110: 53–58
- 127 Yahaya AH, Gondal MA, Hameed A. Selective laser enhanced photocatalytic conversion of CO₂ into methanol. *Chem Phys Lett*, 2004, 400: 206–212
- 128 Sasirekha N, Basha SJS, Shanthi K. Photocatalytic performance of Ru doped anatase mounted on silica for reduction of carbon dioxide. *Appl Catal B*, 2006, 62: 169–180
- 129 Hirose T, Maeno Y, Himeda Y. Photocatalytic carbon dioxide photoreduction by Co(bpy)₃²⁺ sensitized by Ru(bpy)₃²⁺ fixed to cation exchange polymer. *J Mol Catal A*, 2003, 193: 27–32
- 130 Slamet, Nasution HW, Purnama E, Kosela S, Gunlazuardi J. Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped titania catalysts prepared by improved-impregnation method. *Catal Commun*, 2005, 6: 313–319
- 131 Hori H, Takano Y, Koike K, Sasaki Y. Efficient rhenium-catalyzed photochemical carbon dioxide reduction under high pressure. *Inorg Chem Commun*, 2003, 6: 300–303
- 132 Teramura K, Tanaka T, Ishikawa H, Kohno Y, Funabiki T. Photocatalytic reduction of CO₂ to CO in the presence of H₂ or CH₄ as a reductant over MgO. *J Phys Chem B*, 2003, 108: 346–354
- 133 Saladin F, Forss L, Kamber I. Photosynthesis of CH₄ at a TiO₂ surface from gaseous H₂O and CO₂. *J Chem Soc Chem Commun*, 1995, 533–534
- 134 Ikeue K, Yamashita H, Anpo M. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides prepared within the FSM-16 mesoporous zeolite. *Chem Lett*, 1999, 28: 1135–1136
- 135 Ikeue K, Yamashita H, Anpo M, Takewaki T. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-β zeolite photocatalysts: Effect of the hydrophobic and hydrophilic properties. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 8350–8355
- 136 Yamashita H, Nishiguchi H, Kamada N, Anpo M, Teraoka Y, Hatano H, Ehara S, Kikui K, Palmisano L, Sclafani A, Schiavello M, Fox MA. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂ and Cu/TiO₂ catalysts. *Res Chem Intermed*, 1994, 20: 815–823
- 137 Yamashita H, Fujii Y, Ichihashi Y, Zhang SG, Ikeue K, Park DR, Koyano K, Tatsumi T, Anpo M. Selective formation of CH₃OH in the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides highly dispersed within zeolites and mesoporous molecular sieves. *Catal Today*, 1998, 45: 221–227

- 138 Ikeue K, Nozaki S, Ogawa M, Anpo M. Characterization of self-standing Ti-containing porous silica thin films and their reactivity for the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O. *Catal Today*, 2002, 74: 241–248
- 139 Shioya Y, Ikeue K, Ogawa M, Anpo M. Synthesis of transparent Ti-containing mesoporous silica thin film materials and their unique photocatalytic activity for the reduction of CO₂ with H₂O. *Appl Catal A*, 2003, 254: 251–259
- 140 Yamashita H, Ikeue K, Takewaki T, Anpo M. *In situ* XAFS studies on the effects of the hydrophobic–hydrophilic properties of Ti-beta zeolites in the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O. *Top Catal*, 2002, 18: 95–100
- 141 Tan SS, Zou L, Hu E. Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO₂ pellets. *Catal Today*, 2006, 115: 269–273

Research progress on photocatalytic selective oxidation and reduction in organic synthesis

ZHANG Nan, ZHANG YanHui, PAN XiaoYang, FU XianZhi & XU YiJun

National Research Center for Environmental Photocatalysis Engineering and Technology; State Key Laboratory Breeding Base of Photocatalysis; Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

Abstract: In the 21st century, one of the main goals of chemistry research is developing an energy efficient technology to replace those environmentally hazardous and energy-cost processes. The advent of photocatalytic selective oxidation and reduction systems meets the very demand of energy saving and environment protection. Photocatalytic selective oxidation and reduction reactions usually take place under much milder conditions than conventional catalytic systems, and avoid the use of powerful toxic oxidants and hazardous reductants. Moreover, the high selectivity to target product can be achieved by optimizing the reaction environment, thus offering a green and energy-efficient route for organic synthesis as well as the most promising green organic chemistry technology in the 21st century. This review focuses on recent progresses on photocatalytic selective oxidation and reduction used in organic synthesis and gives a perspective on the related problems and development trend.

Keywords: photocatalysis, selective oxidation and reduction, organic synthesis, application