



光催化C–C偶联与产氢协同耦合研究进展

张程翔¹, 杨雪¹, 彭小荡², 白明举², 李东霖¹, 杨万亮^{1*}

1. 贵州大学化学与化工学院, 贵阳 550025

2. 贵州省都匀公路管理局, 都匀 558000

*通讯作者, E-mail: yangwanlianghhh@163.com

收稿日期: 2023-02-26; 接受日期: 2023-05-23; 网络版发表日期: 2023-07-27

国家自然科学基金(编号: 22162008)、贵州省科技厅支撑计划项目(黔科合支撑一般208)、贵州省科学技术厅基础研究计划项目(黔科合基础1Y055)和贵州省大学生创新训练项目(编号: 202010657044)资助

摘要 随着光催化技术和有机合成化学的发展, 光催化C–C偶联反应是近年来发展起来的一种新的C–C键形成方法。最近, 一种将光催化C–C偶联与产氢过程合并起来的双功能光催化反应体系引起了研究人员的关注, 其具有环境友好、催化剂易于分离和回收等优点。本文综述了由光诱导的C–C脱氢偶联反应双功能光催化系统的基本概念和原理, 重点介绍了一元醇与甲烷的光催化自身偶联反应和一系列光催化C–C脱氢交叉偶联反应, 总结了目前的进展和挑战, 并对双功能光催化系统的未来发展方向进行了展望。

关键词 C–C偶联, 光催化, 产氢, 脱氢交叉偶联

1 引言

随着全球能源需求的不断增长, 迫切需要寻找可持续能源用以替代面临枯竭风险的不可再生化石能源。太阳能被视为一种可替代化石能源的清洁能源, 使其成为研究者关注的重点^[1–3]。在由太阳能驱动的光催化分解水制氢体系中, 氢气作为具备高能量密度的能源载体, 可以实现从太阳能到氢能的转化过程(solar to hydrogen, STH)^[4–6]。在此过程中, 虽然光生电子诱导质子还原制取H₂的半反应是理想的, 但利用空穴生成氧气(O₂)的氧化半反应往往受限于其缓慢的反应动力学, 减缓甚至抑制了整个水分裂过程^[7,8]。如果不参与氧化基底, 光生空穴会在光照下氧化光催化剂本身, 导致STH效率低下, 并导致不可逆转的光腐蚀^[9,10]。解

决上述问题的常用策略是使用牺牲试剂(如乳酸、甲酸、三乙醇胺、亚硫酸钠)清除空穴, 以加速H₂的生成并延长催化剂的使用寿命^[11–13]。然而, 这种策略浪费了空穴的氧化能力^[14]。因此, 人们希望被浪费的光生空穴可以用来选择性地驱动有机转化, 在产生H₂的同时产生增值的有机产物。

近年来, 绿色化学(environmental-friendly chemistry)越来越成为人们的共识, 其要求化学技术需要通过用环境友好或无害的化学产品代替传统化学产品以实现人类的可持续发展^[15,16]。在传统C–C偶联反应中, 许多重要的有机化学品的工业合成路线通常需要在苛刻的操作条件下进行, 需要“强力”的催化剂(如强酸、强碱、有毒的无机/有机试剂), 这会使反应选择性降低, 并且对环境造成了不可逆转的污染^[17–19]。得益于光催

引用格式: Zhang C, Yang X, Peng X, Bai M, Lin D, Yang W. Research progress in cooperative coupling of photocatalytic C–C coupling and hydrogen production. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1699–1710, doi: 10.1360/SSC-2023-0041

化技术高选择性、操作简单及绿色温和的反应条件,设计将选择性C-C偶联与利用太阳能作为唯一能源输入的半导体光催化反应结合的路线,已经成为快速增长的研究领域。无论对绿色化学还是工艺经济,伴随析氢过程的C-C偶联反应过程,都是极具价值的理想反应^[20-22]。其中,C-H键的选择性活化和C-C键的可控偶联是实现氢气与高附加值有机物联产的关键^[23,24]。

本文简要介绍了光催化C-C偶联与产氢耦合反应的基本原理,然后对近年来各种光催化选择性耦合产氢的C-C偶联反应进行了综述并对这一研究领域的现状和前景进行了总结与展望,为合理开发高效的光催化C-C偶联与产氢协同耦合系统提供新的思路与见解。

2 光催化C-C偶联与产氢耦合反应原理

一般认为,光催化C-C偶联与产氢耦合反应包括C-H键活化和C-C键形成两个步骤,本章主要介绍了光催化C-C偶联与产氢耦合的反应原理、主要过程及其活性评价体系。

2.1 光催化C-C偶联反应协同产氢的主要过程

与传统光催化产氢反应系统相比,C-C偶联反应协同产氢双功能光催化系统可以分别利用光生电子和空穴同时驱动还原和氧化反应,产生增值化学品和氢气。图1为双功能光催化反应体系的整体反应机理^[25]。在光照下,电子被激发到半导体光催化剂的导带(CB),在价带(VB)中留下空穴(过程①)。接下来,光生载流子可以转移到半导体的表面(过程②)进而分别发生氧化或还原反应,如过程③和过程④所示。最后,通过合理控制反应条件,生成还原产物(Re₁)和氧化产物(Ox₂)。通过随后的C-C偶联反应(过程⑤),生成增值的有机化合物。

一般而言,C-H键的活化和裂解是该双功能光催化体系的先行步骤,也是限速步骤。室温下,人们认为非均相光催化剂表面的C-H键裂解有两种机制。以甲烷为例,一种是在亲电子氢原子(金属-氧位点,即M-O位)上发生的脱氢作用,通过夺取质子进而形成·CH₃;另一种是CH₄解离吸附的去质子化,解离出的CH₃⁻立即配位到不饱和金属中心上,形成M-C σ键。前者是自由基介导的氧化过程(式(3))。后者中的CH₄的裂解发

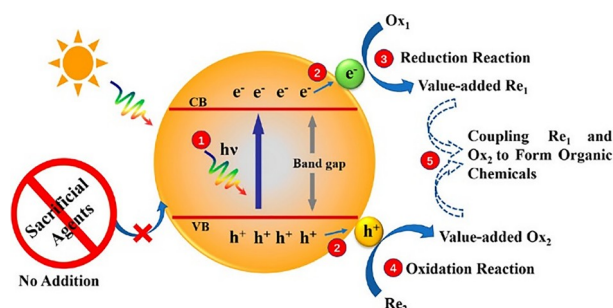
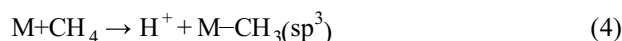
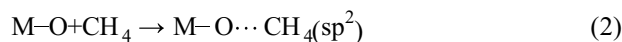


图1 双功能光催化由化学底物(Ox₁和Re₂)产生增值有机物(Re₁和Ox₂)的基本原理。过程1: 光生电子和空穴对;过程2: 电子和空穴的迁移;过程3: 还原反应;过程4: 氧化反应;过程5: Re₁与Ox₂的偶联反应^[25] (网络版彩图)

Figure 1 Fundamental principles of dual-functional photocatalysis for the generation of value-added organics (Re₁ and Ox₂) from chemical starting compounds (Ox₁ and Re₂). Process 1: photogenerated electrons and holes pairs; process 2: migration of electrons and holes; process 3: reduction reaction; process 4: oxidation reaction; and process 5: coupling reaction between Re₁ and Ox₂ [25] (color online).

生在与原子金属的络合中(式(4))。在脱氢过程中,需要兼顾M-O活性中心的形成和C-H键活化的平衡。



光催化C-H键活化的关键是半导体光催化剂的CB和VB电位。热力学上,最大VB电位应高于C-H键解离的氧化还原电位,最小CB电位应低于H₂生成的氧化还原电位。H₂O₂的生成能量最低(O₂+2H⁺/H₂O₂, +0.7 V vs. NHE),但需要两个电子和两个质子的参与,而O²⁻和·OOH的生成只需要一个电子或质子的参与,因此更容易进行,但能量相对较大(O₂/O₂⁻, -0.33 V vs. NHE; O₂+H⁺/·OOH, -0.05 V vs. NHE)。

2.2 光催化活性的评价

对于大多数有机反应而言,一定反应时间内的产率(Y, 实际得到的期望产物的量和理论产物的量的比值)是用来衡量合成过程的效率和评价催化反应的指标。在一些文献中,用转化率(C, 计算为转化率与主反应物初始量的比值)和选择性(S, 反映主副反应的相对程度)来评价C-C偶联协同产氢反应的光催化活性。这

三个概念可以合并为 $Y=S \cdot C^{[26]}$ 。由于不同反应条件的影响, 以上指标很难进行直接比较. 因此, 评价光催化C-C偶联与产氢偶联转化的效率可采用以下形式确定: (1) 表观量子产率(AQY); (2) 太阳能到燃料的效率(STF); (3) 周转数(TON, 单位催化活性位点失活前的转化反应次数); (4) 周转率(TOF, 单位催化活性位点单位时间内转化到目标产物的反应次数); (5) 氧化还原反应消耗电子空穴比(REH).

表观量子产率(AQY):

$$AQY(\%) = \frac{\text{反应电子数}}{\text{入射光子数}} \times 100 \quad (5)$$

太阳能到燃料的效率(STF):

$$STF(\%) = \frac{\text{储存的化学能}}{\text{入射太阳光的能量}} \times 100 \quad (6)$$

周转数(TON):

$$TON = \frac{\text{转化的反应物分子数}}{\text{参与反应的催化剂活性位点数}} \quad (7)$$

周转率(TOF):

$$TOF = \frac{d(TON)}{dt} \quad (8)$$

氧化还原反应消耗电子空穴比(REH):

$$REH = \frac{n(e^-)}{n(h^+)} \times 100\% \quad (9)$$

3 光催化C-C偶联与产氢协同耦合的研究进展

近年来, 利用光催化C-C偶联被认为是至关重要的策略. 光催化C-C偶联脱氢反应主要包括自身偶联脱氢反应和交叉偶联脱氢反应, 一些高效的光催化剂已被合成并报道用于不同的催化体系.

3.1 光催化自身偶联反应与产氢的协同耦合

自身偶联反应是指两个相同的化学实体(或单位)结合生成一个分子的有机化学反应. 氧化C-H/C-H耦合已被公认为是有机合成化学中获得C-C键的一种常规策略^[27]. 传统思路需要借助外力(高价金属盐、过氧化物、有机卤化物等)来去除C-C键形成过程中的H, 这增加了产物分离纯化的难度. 由光作为唯一能量来

源的光催化提供了一种理想的合成途径, 这种成键策略不仅避免了外加氧化剂的使用, 而且在反应过程中H₂是唯一的副产物^[28]. 在本节中将展示近年来光催化自身偶联反应与产氢的协同耦合的研究工作.

3.1.1 光催化一元醇自身偶联反应

将一元醇转化为各种高附加值的化学品(如二元醇), 是化学合成中最具吸引力也最具挑战性的目标之一^[29,30]. 以甲醇、乙醇、异丙醇、芳香族醇为代表的一元醇作为平台分子可以实现天然气、煤、生物质、有机废弃物等碳资源转化制燃料和高值化学品^[19,31]. 乙二醇(EG)、2,3-丁二醇(2,3-BD)、频哪醇等二元醇是润滑剂、增塑剂和表面活性剂的重要原料^[32,33]. 光催化一元醇C-C脱氢偶联转化为二元醇是一种原子经济的途径. 目前, 二元醇的生产主要来源于传统的热催化工艺, 且操作条件较为苛刻. 在热催化工艺中, 相较于一元醇的C-H键, C-O键和O-H键更容易断裂. 光催化技术为一元醇的C-H键选择性活化提供了温和的解决方案.

在光催化领域, 已经开发了许多将甲醇转化为高附加值化学品的工艺. 甲醇直接光催化偶联成乙二醇并产氢气是最具吸引力的策略之一^[34-37]. 1984年, Yanagida等^[38]率先发现ZnS在吸收紫外光后表现出了光催化甲醇C-C偶联制乙二醇的活性. 2018年, Xie等^[37]将MoS₂泡沫改性的CdS纳米棒(MoS₂/CdS)用于甲醇光催化C-C偶联制乙二醇并同时产氢, 实现了高于90%的选择性、16%的产率和高于5.0%的AQY. CdS基光催化剂表现出对甲醇中C-H键的优先活化, 这被归因于CdS对甲醇和羟甲基自由基($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$)中间体的弱吸附, 降低了O-H键活化的可能性. 羟甲基自由基中间体可以从CdS纳米棒表面脱附, 最终经过C-C偶联形成乙二醇. 源自甲醇的质子被光生电子还原成H₂, 具有丰富边缘位点的MoS₂纳米泡沫提高了H₂生成的活性. 此外, 为了将生成的乙二醇及时分离, 设计了具有乙二醇分离能力的过程强化反应器, 使得乙二醇的高选择性(90%)可以在长期反应中得以保持.

2020年, Zhang课题组^[39]开发了由一系列助催化剂(CoP、MoS₂、Ni₂P、Pd、Pt等)修饰的Zn_mIn₂S_{m+3} ($m=1, 2, 3$)纳米片, 用于可见光驱动甲醇、乙醇自身C-C偶联及产氢反应. 其中, 大多数助催化剂可以提高H₂的形成速率, 只有CoP、Ni₂P和MoS₂助催化剂提高

了乙二醇的形成速率. 在模拟阳光照射下, 与空白 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 相比, $\text{CoP}/\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 的乙二醇的产率 ($18.9 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) 提高了5倍. 此外, Zhang课题组在 $\text{CoP}/\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 催化剂上实现了乙醇与2,3-丁二醇的可见光驱动脱氢偶联反应. 通过对机理的研究, 发现甲醇中的C-H键可以在不影响O-H键的前提下被活化形成 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, 并最终偶联成乙二醇; 乙醇的 α -C-H键被选择性活化形成 $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, 随后偶联形成2,3-丁二醇. 甲醇或乙醇偶联成二醇产 H_2 的反应机理如图2所示. 质子还原为 H_2 发生在CoP的表面, 硫醇基(-SH)作为优先活化 α -C-H键的活性位点, 在光照下捕获产生的空穴, 生成 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 或 $\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, 用于随后偶联生成乙二醇或2,3-丁二醇.

Wang等^[36]构建了一种可见光响应的由一维交替排列的ZB (纤锌矿)和WZ (闪锌矿)交替排列的 $\text{Zn}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{S}$ 纳米棒(图3). WZ/ZB异质结具有交变内建电场, 使得光生空穴聚集于WZ段, 光生电子聚集于ZB段; 通过选择性地沉积单原子Rh于ZB链段上, 使其与 CH_3OH 的C-H键相互作用有效地催化 CH_3OH 的吸附和活化, 实现了 $41 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的 H_2 生成速率、 $34 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 的EG生成速率和84%的EG选择性; 形成的 $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 自由基被认为是C-C脱氢偶联成EG的关键中间体.

2,3-二甲基-2,3-丁二醇, 又名频哪醇, 作为重要的有机精细化工中间体, 被广泛应用于农药、合成橡胶、抗癌药物等领域^[40,41]. 异丙醇直接自身偶联生产频哪醇是合成频哪醇简单、高效的路线. Cao等^[42]研究了通过原位光还原氯铂酸制备的丙酮-铂配合物($\text{PtNP}_{\text{in situ}}$), 在反应18 h后获得了81.03%的异丙醇转化率、85.02%的频哪醇选择性. 羟基自由基($\cdot\text{OH}$)被认为是选择性氧化异丙醇的关键活性物种. 相似地, Li等^[43]也报道了在 H_2O_2 的光解作用下, 异丙醇可以在不加催化剂的情况下发生自身C-C偶联得到频哪醇, 实现了 27 mmol h^{-1} 的频哪醇生成速率和92%的选择性. 其中紫外光下 H_2O_2 光解形成的 $\cdot\text{OH}$ 可以选择性激活异丙醇的 α -C-H键生成 $\cdot\text{COH}(\text{CH}_3)_2$. $\cdot\text{COH}(\text{CH}_3)_2$ 也是发生C-C偶联的活性物种.

Lua课题组^[44]研究了紫外光下可以实现自身偶联的 TiO_2 (P25)光催化剂, 空白 TiO_2 (P25)频哪醇选择性低, 仅为1.2%, 异丙醇转化率为37%. 在600℃煅烧后, 频哪醇选择性增加到32%, 异丙醇转化率为46%. 在

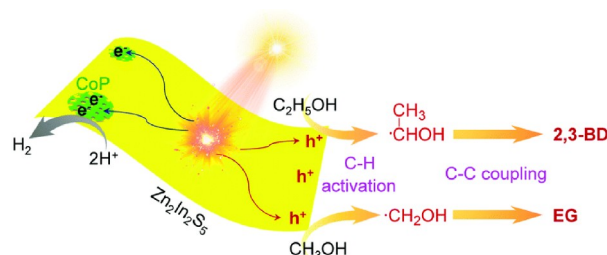


图2 甲醇和乙醇在 $\text{CoP}/\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$ 上光催化转化成二醇的例子^[39] (网络版彩图)

Figure 2 Illustration of the photocatalytic conversions of methanol and ethanol to diols over $\text{CoP}/\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$ ^[39] (color online).

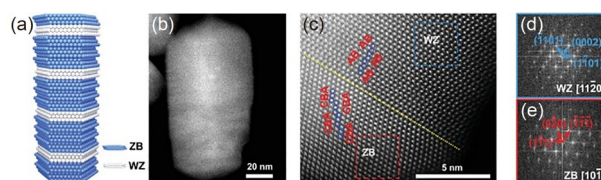


图3 (a) $\text{Zn}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{S}$ 纳米棒结构模型; (b) $\text{Zn}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{S}$ 纳米棒的STEM图像; (c) $\text{Zn}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{S}$ 纳米棒的高分辨率HAADF-STEM图像; (d) (c)中蓝点方框的FFT图像; (e) (c)中红点方框的FFT图像^[36] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Structural model of $\text{Zn}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{S}$ nanorod. (b) STEM image of $\text{Zn}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{S}$ nanorod. (c) High-resolution HAADF-STEM image of $\text{Zn}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{S}$ nanorod. (d) FFT pattern taken from the blue-dotted square in (c). (e) FFT pattern taken from the red-dotted square in (c) ^[36] (color online).

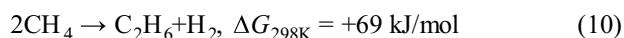
800℃下煅烧得到纯金红石相 TiO_2 , 其频哪醇选择性为90%, 异丙醇转化率为14%, 频哪醇收率可达13%. 有趣的是, 副产物丙酮的进一步氧化是困难的, 这是因为丙酮可以被光生电子还原生成 $\cdot\text{COH}(\text{CH}_3)_2$, 然后C-C偶联成频哪醇.

3.1.2 甲烷转化

甲烷是天然气和沼气中的主要成分, 由于其低极化率 ($2.8 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$)、低质子和电子亲和力 (-1.9 eV)、弱酸性、高电离能 (12.6 eV), 甲烷C-H键的断裂需要克服一个高活化能垒, 这被认为是甲烷转化的速率决定步骤^[45-47]. 目前, 大规模甲烷转化的商业路线是通过甲烷蒸气重整(SRM)将甲烷转化为合成气, 驱动吸热的SRM反应仍然需要较高的操作温度 ($700 \sim 1100^\circ\text{C}$)^[48]. 相比之下, 甲烷直接C-C偶联转化为高附加值化学品和氢气的转化路线更有吸引力^[49]. 光催化甲烷C-C偶联与产氢的协同耦合可以有效避免因高温产生的低选择性的自由基反应, 利用光能和合适

带隙的光催化剂, 可以很容易地克服反应障碍(如C-H键活化), 在产出燃料的同时实现甲烷的低温甚至室温转化^[26,30]. 甲烷的光催化C-C偶联与产氢协同耦合反应主要是通过甲烷非氧化偶联制乙烷^[50]与甲烷芳构化制苯^[51]来实现, 目前相关研究课题已经取得了一定的进展.

甲烷非氧化偶联制乙烷(NOCM)是一种很有前途的直接将甲烷转化为氢气和乙烷的方法^[52]. NOCM是一个热力学上不利的过程(式10), 在低温下通常较难发生. 太阳能驱动的甲烷非氧化偶联反应可以实现在低温甚至室温下乙烷和氢气的联产, 这一过程可避免因高温产生的结焦反应, 相关研究已被广泛报道^[53].



1998年, Yoshida等将一系列氧化物高度分散在二氧化硅上(如 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ^[54]、 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[55]、 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ ^[56]等), 均可促进NOCM生成乙烷和氢气, 副产物一般为乙烯和丙烷. 他们推断作为C-C偶联关键中间活性物种的甲基自由基($\cdot\text{CH}_3$)是在高度分散的金属氧化物活性位点上形成的, 在这个过程中, 光激发电子从氧转移至金属, 以 TiO_2 为例, 形成 $\text{Ti}^{3+}-\text{O}^-$, 从而实现室温下C-H键的裂解. 然而, 高Ti负载不利于 H_2 的产生, 因为 TiO_2 纳米粒子会被氢气还原. 根据硅基量子光催化剂发光光谱的精细结构, 推导出硅基量子光催化剂上存在高度分散的金属氧化物(Si-O-M键). 硅基量子光催化剂的独特结构对NOCM具有重要意义, 其周围的二氧化硅有利于析氢反应, 从而抑制光还原, 为NOCM提供高稳定性. Wu等^[57]开发了负载Pt纳米团簇的Ga掺杂分级多孔 TiO_2 - SiO_2 微阵列, 其表现出对乙烷90%的高选择性. 通过实验分析与第一性原理密度泛函理论计算, Ga掺杂取代了与氧空位相邻的五配位Ti, 稳定了单电子捕获的氧空位, 这使得向Pt转移的电子减少, 形成了较多的阳离子Pt, 阳离子Pt与富电子的金属Pt形成阳离子-阴离子活性对, 有利于C-H键的解离. 但阳离子Pt的存在也会导致 C_2+ 产物的增多, CH_4 的转化率降低, 这被归因于过多的Ga掺杂导致的阳离子Pt会降低载流子的分离效率, 进而降低了NOCM效率. 此外, Zhang等^[50]通过将一系列贵金属(Ag、Au、Pt、Pd、Cu和Ni)用于修饰氧化物(NaTaO_3 、 CaTiO_3 、 LiNbO_3 和 TiO_2), 发现 Ag/NaTaO_3 表现出最高的 C_2H_6 产率($194 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)和 H_2 的量子效率

(11.2%), 其NOCM机理如图4所示. 他们推断 CH_4 的H提取活性位点在空间上与C-C耦合活性位点是分离的. 以 NaTaO_3 为例, NaTaO_3 只负责 CH_4 分子C-H键的初步激活, 负载的贵金属通过显著降低 CH_4 的解离能垒, 促进C-C耦合主导了NOCM. 在各种金属中, Ag对于活性中间体 $\cdot\text{CH}_3$ 的弱吸附和对C-C耦合的诱导使得 Ag/NaTaO_3 表现出最高的 C_2H_6 产率.

Ga_2O_3 也是一种可以实现室温NOCM的半导体光催化剂^[58]. Yoshida的团队^[59]报道了 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 室温下的光催化NOCM, 贵金属负载是提高 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 光催化NOCM活性的有效策略, 例如, 与纯 Ga_2O_3 ($0.073 \mu\text{mol h}^{-1}$)相比, $\text{Pd}_{0.5}/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 光催化剂生成乙烷和氢气的速率为0.22和 $0.23 \mu\text{mol h}^{-1}$, 乙烷生成速率是纯 Ga_2O_3 的三倍. 此外, Yoshida课题组^[60]又开发了一种负载双助催化剂Pd-Bi的 Ga_2O_3 光催化剂, 在0.8 s的接触时间内获得了超过热力学极限的0.03%甲烷转化率, 反应选择性高达97%, 表观量子效率为0.2%. 值得一提的是, 通过对Pd-Bi/ Ga_2O_3 样品进行氢气流中预处理, 在保持NOCM的高选择性的同时, 活性提高了2倍. 他们推断Pd物种周围的Bi物种有利于通过抑制甲烷分解为焦炭进而提高了Pd-Bi/ Ga_2O_3 样品对NOCM的活性和选择性. 此外, 还证明了光催化产率取决于所使用的反应器的辐照面积. Zhang等^[61]以 TiO_2 这一广泛应用的氧化物光催化剂为概念验证模型, 在氧化物表面晶格中引入Pd-SA, 成

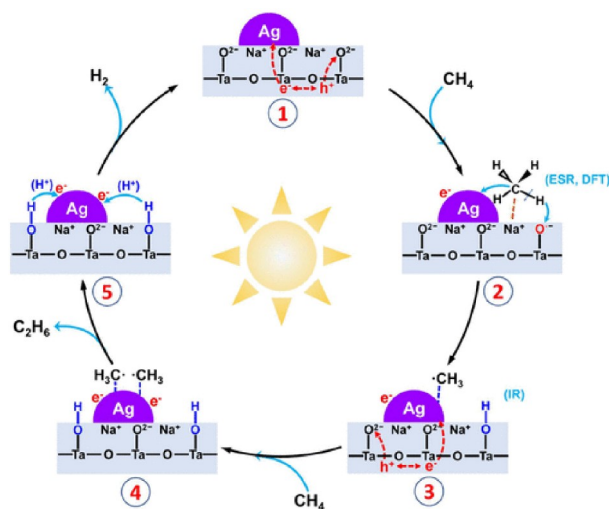
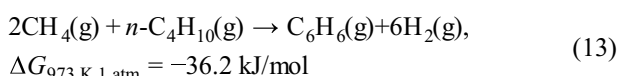
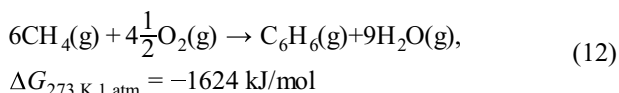
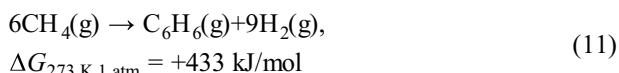


图4 Ag/NaTaO_3 上NOCM反应的光催化机理^[50] (网络版彩图)

Figure 4 Proposed photocatalytic mechanism of the NOCM reaction over Ag/NaTaO_3 [50] (color online).

功克服了筛选一系列单原子金属(SAs)用于光催化NOCM的局限性. 根据对材料的模拟, Pd-O₄单元对表面TiO₂的价带顶(VBM)贡献最大, 使光生空穴积累, 从而使Pd SAs上的C-H键解离. Pd稳定·CH₃的独特特性使其成为反应中间体偶联的反应位点. 实验结果表明, Pd SAs改性催化剂(Pd₁/TiO₂)用于光催化NOCM具有最高的C₂H₆产率, 在350 nm处的表观量子效率为3.05%, C₂H₆产率高达0.91 mmol g⁻¹ h⁻¹. 更重要的是, Pd-O₄在VBM中的占据态抑制了CH₄与晶格氧的过氧化, 使生成C₂H₆的选择性达到94.3%, 大大提高了氧化物光催化剂的稳定性. 此外, 选择相关元素(如Si)来掺杂TiO₂晶格, 可以进一步稳定次表面晶格氧, 使催化剂的耐久性提升(>24 h).

甲烷芳构化反应是一个热力学上极其不利的反应^[62], 只有在相当高的温度下, 才能维持生成苯的平衡状态^[63]. 苯一经形成就会面临被分解成固体碳(C_s)或被氧化, 进而导致甲烷芳构化制苯的选择性变差. 解除甲烷芳构化成苯平衡限制的传统思路是使用氧化剂或加入烷烃或烯烃. 尽管这些方式对甲烷转化为苯的热力学有利, 但选择性仍然是难点^[51].



相比之下, 利用太阳能来驱动甲烷的高效转化被认为是一种有前景的苯生成策略.

Li课题组^[64]构建了掺Si的GaN纳米线(GaN NWs)光催化剂, 在紫外光照射下可以直接将甲烷转化为苯和H₂; 该脱氢芳构化反应生成H₂和苯的化学计量比约为9:1, 所有样品的苯选择性都达到96%以上. 机理研究表明, 理想纤锌矿GaN的m面由二元Ga和N原子四面体配位组成(图5), 而c面只包含一种类型的原子(Ga或N).

GaN晶格由带正电荷的Ga和带负电荷的N原子平面交替组成, 在c面方向产生强烈的静电极化, 使得吸附在该面上的甲烷分子受到极强的拉伸作用. m平面Ga-N键(1.95 Å)长于甲烷C-H键(1.09 Å), 因此非常有

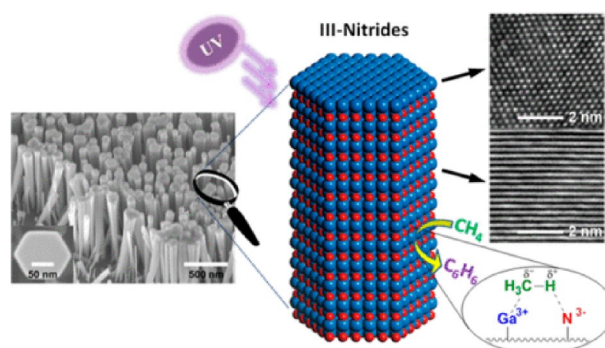


图5 GaN m面表面甲烷C-H键极化示意图; 插图为GaN顶部c面和侧面m面高分辨率TEM图像^[64] (网络版彩图)

Figure 5 Schematic diagram for methane C-H bond polarization on the surface of GaN m-plane. Insets are high-resolution TEM images of the top c-plane and lateral m-plane of GaN ^[64] (color online).

利于C-H键的拉伸. 极化作用下的甲烷C-H键明显削弱, 这使得其在紫外光照射下更容易裂解. 暴露m平面的硅掺杂GaN纳米线对甲烷C-H键的激活表现出极高的活性, 随着光强的增加, 其量子效率也呈线性增加. 非掺杂GaN的性能则取决于其横向m面, 与顶部c面无关. DFT计算表明, 对于GaN NWs的横向m面, Ga³⁺和N³⁻可以直接削弱极化的C-H键, 并实现在紫外光下C-H键的断裂.

3.2 光催化交叉自身偶联反应与产氢的协同耦合

自1972年Kumada等^[65]报道了镍催化的芳基和烯基卤化物与格氏试剂的偶联反应以来, 催化交叉偶联反应就成为形成C-C键的重要方法之一^[66]. C-C交叉偶联反应主要涉及Suzuki-Miyaura反应、Heck反应、Sonogashira反应、Stille反应、Kumada反应、Negishi反应和Hiyama反应等, 应用最广泛的催化剂是以Pd、Cu、Fe、Ni、Co和Rh为代表的过渡金属^[67~70]. 近年来, 人们一直致力于开发温和高效的催化体系. 绿色、清洁、高效的光催化技术, 为研究者们提供了新的思路. 在光催化剂存在的情况下, 光能可以在无外加热源的情况下触发电子转移介导的脱氢C-C交叉偶联反应(dehydrogenative cross-coupling, DCC). 因此, 光催化技术在脱氢C-C交叉偶联反应中的应用受到了广泛的关注.

对于光催化脱氢C-C交叉偶联反应, 一般认为主要包括: (1) 光子的吸收和转化产生光能激发的电子-

空穴对; (2) 光能产生的电子和空穴的转移以激活吸附在催化剂表面活性位点上的反应底物; (3) C-C交叉偶联产物与 H_2 的形成和解吸。

3.2.1 苯与环己烷脱氢交叉偶联

Yamamoto等^[71]为了克服传统光催化有机合成的选择性问题, 合成了一系列金属(M)修饰的 M/TiO_2 ($\text{M}=\text{Rh}$ 、 Pt 、 Au 、 Pd 、 Ag 、 Ni 和 Co)光催化剂, 利用可见光激发的从非化学结合吸附分子(如苯)到 TiO_2 导带的配体到金属的电荷转移(LMCT)路径, 激活C-H键, 解决了苯与环己烷分子之间脱氢交叉偶联反应的选择性问题。在紫外光下, 得到交叉偶联的苯基环己烷(PCH)、自身偶联的双环己烷(BCH)和联苯(BP)。在所有 M/TiO_2 中, 虽然 Rh/TiO_2 和 Pt/TiO_2 在1 h后表现出对PCH形成的高活性, 且有大量 H_2 析出, 但也有相当数量的自身偶联产物形成; Pd/TiO_2 的偶联产物中, BCH和BP的形成被完全抑制。提出了苯和环己烷在紫外和可见光下的交叉偶联反应机理(图6): 光激发 TiO_2 价带中的空穴与苯和环己烷反应生成相应的自由基。另一方面, 可见光激发吸附在 TiO_2 上苯的LMCT络合物, 得到的苯自由基阳离子选择性地活化环己烷, 形成环己基自由基。环己基自由基通过加成-消除途径攻击苯分子形成PCH, 这使得苯的自身偶联被几乎完全抑制。

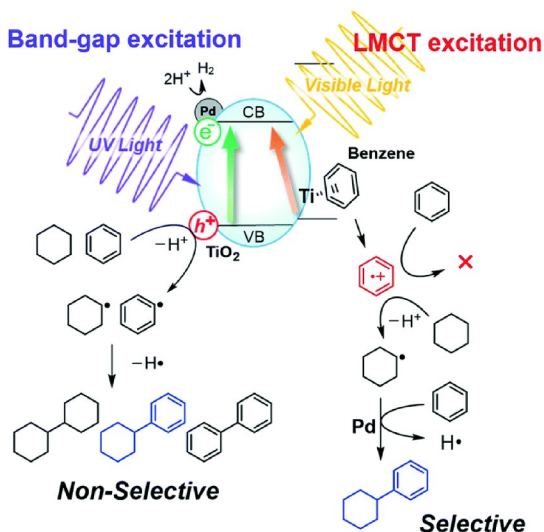


图6 可见光和紫外光下的反应机理示意图^[71] (网络版彩图)

Figure 6 Schematic illustration of the reaction mechanism under visible light and UV-light ^[71] (color online).

3.2.2 甲苯与丙酮脱氢交叉偶联

Tyagi课题组^[72]通过金属助催化剂负载(Rh 、 Pt 、 Au 、 Ag 、 Ni 、 Co)/ TiO_2 的策略, 实现了甲苯和丙酮在不外加任何氧化剂的情况下直接光催化脱氢C-C偶联, 特别地, 在负载 Pt 纳米粒子的 TiO_2 光催化剂上实现了甲苯和丙酮的芳环之间的DCC, 高选择性地生成苄基丙酮(87%); 在负载 Pd 纳米粒子的 TiO_2 光催化剂上, 甲苯和丙酮则高选择性地脱氢偶联成2-甲基苄丙酮(94%) (图7)。实验结果表明, 沉积在 TiO_2 表面的金属共催化剂的性质对产物的选择性产生了显著影响: Pd 纳米粒子通过自由基加成-消除机制, Pd 纳米粒子吸附并活化甲苯芳香环, 进而与丙酮基发生反应; Pt 纳米粒子通过自由基-自由基偶联机制, 促进甲苯和丙酮的甲基之间的DCC, 同时作为电子受体, 提高了在 TiO_2 光催化剂上的电荷分离效率。

3.2.3 苯与醚脱氢交叉偶联

Tyagi等^[73]报道了一种光驱动的 $\text{Pd}(0.2 \text{ wt}\%)/\text{TiO}_2$, 用于苯与几种典型的醚(乙醚、四氢呋喃等)的脱氢交叉偶联反应。以乙醚(DE)为例, 通过与 $\text{Pd}(0.2 \text{ wt}\%)/\text{TiO}_2$ 反应, 在无任何外加试剂的情况下, 活化乙醚的 α -C-H键, 并与苯进行C-C耦合, 得到主产物1-乙氧基乙基苯(1-EEB), 在副产物中检测出微量的2-乙氧基乙基苯(2-EEB), 这是由于 β -C-H键(397 kJ mol^{-1})比 α -C-H键(427 kJ mol^{-1})键的裂解能更低; 在副产物中还检测出极少量的均偶联产物(2,3-二氧基丁烷和联苯), 表明形成的 α -烷氧基自由基优先与苯反应。光催化剂可以激活各种醚中 α -C上的 sp^3 C-H键, 生成 α -烷氧基自由基, Pd 则促进了苯环与自由基的反应, 形成 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^2)$ 键的醚取代苯。

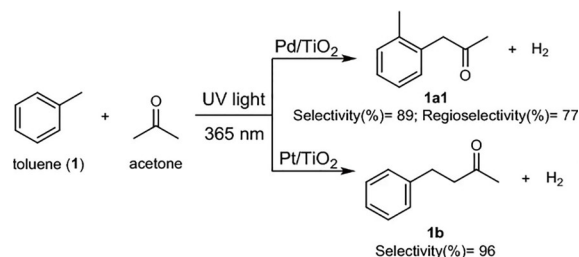


图7 不同 M/TiO_2 样品对甲苯和丙酮直接光催化DCC的影响^[72]

Figure 7 Direct photocatalytic DCC between toluene and acetone with different M/TiO_2 samples ^[72].

此外, 一种新型的混合催化剂体系(TiO_2 和Pd-Au/ Al_2O_3)被Yamamoto课题组^[74]开发出来, 用于不同芳烃和醚(如四氢呋喃, THF)之间温和条件下的 $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--C}(\text{sp}^3)$ 光催化直接DCC. 这种共混催化剂策略可以灵活地通过使用助催化剂或通过改变光催化剂本身来改性光催化剂部分, 通过改变负载量、分散程度或金属组分以及两种催化组分的比例来改性金属催化剂部分. 机理研究发现, 即使在光惰性的 Al_2O_3 载体上, Pd金属也可以发挥催化作用, 对芳烃和THF之间的光催化直接DCC反应显示出比传统的金属负载 TiO_2 光催化剂更高的活性和选择性.

3.2.4 吡啶与环己烷脱氢交叉偶联

Naniwa等^[75]提出了一种通过酸碱相互作用形成的芳香杂环表面复合物, 在芳香半导体表面络合体系DCC反应中, 以Pt(0.1 wt%)/ TiO_2 为光催化剂, 吸附在 TiO_2 表面的吡啶分子可以通过吡啶与钛之间的配体-金属电荷转移(ligand-to-metal charge transfer, LMCT)作用被可见光激发转化为吡啶自由基阳离子, 吡啶自由基阳离子可以选择性地将环己烷氧化为环己基自由基, 促进了吡啶与环己烷之间的高选择性(>99%)脱氢交叉偶联(产率为3.0%). 在全波段光照射下, 该DCC反应生成2-环己基吡啶(2-CHP)、3-环己基吡啶(3-CHP)和4-环己基吡啶(4-CHP), 以及吡啶(联吡啶(BPs): 2-BP、3-BP和4-BP)和环己烷(双环己烷: BCH)的均偶联产物和副产物(H_2); 可见光下, 特别是在限定波长范围(>400 nm和420 nm)下, DCC反应产物的选择性明显变高, 这表明在不添加任何添加剂或修改光催化剂的情况下, 仅通过改变照射波长就可以提高选择性(图8).

3.2.5 烷基与双键的交叉偶联

Ullmann反应和Heck反应可生成联芳基产物和烯烃, 在医药、材料等方面都有着广泛的应用^[2,76]. Jiang等^[77]对氮化碳(C_3N_4)进行简单的氨水热处理后, 再进行Au、Pd纳米颗粒的负载, 得到了可见光应具有催化C–C偶联性能的AuPd@N-rich氮化碳(NRCN)光催化剂; 在光催化Ullmann交叉偶联反应和Heck交叉偶联反应中分别得到了高达99%的非对称化学选择性联芳基产物和高达99%的Z型立体选择性Heck反应产物(图9).

经机理研究发现, 浅色光促进了产物化学选择性

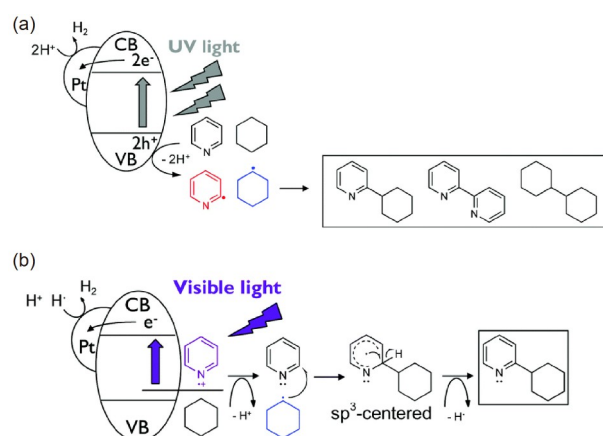


图8 (a)在紫外光和可见光下以及(b)仅在可见光下的初步反应机制示意图^[75] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic image of tentative reaction mechanisms under (a) both UV and visible light and (b) visible light alone^[75] (color online).

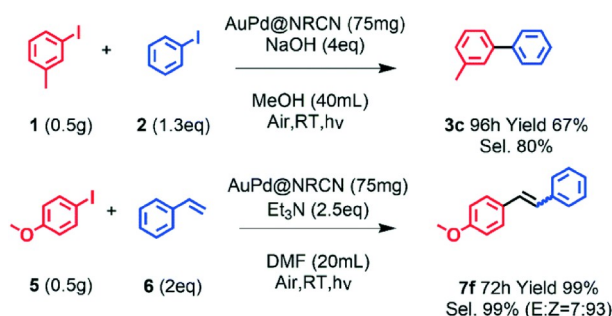


图9 AuPd@NRCN上的光催化C–C键形成^[77] (网络版彩图)

Figure 9 Photocatalytic C–C bond formation over AuPd@NRCN^[77] (color online).

和立体选择性的提高, 作者猜测多光子Ullmann交叉偶联反应中光催化性能的提高原因来自不同的底物或步骤需要不同的能量, 而不同颜色光源的组合可以激活两种底物从而提高了交叉偶联的效率; 在Heck反应中, 以对碘茴香醚为例, AuPd@NRCN在光照下产生电子-空穴对, 光生电子从CB转移到AuPd纳米颗粒的表面, 活化被吸附的对碘苯甲醚并裂解C–I键, 进而与光活化的苯乙烯交叉偶联高选择性地生成二苯乙烯产物.

3.2.6 其他C–C脱氢交叉偶联

量子点光催化剂正逐渐成为光催化有机合成化学的焦点, 在选择性活化形成C–C键合成生物相关分子、大宗商业化学品以及现代合成材料中发挥着重要作用^[78–81]. 烯丙基化反应作为在许多特定结构单元和

商业产品的合成中被视为重要的平台反应,可以在极其温和且高效的条件下实现烯丙基中碳氢键的直接官能团化^[82-85]. Huang课题组^[86]报道了一种半导体CdSe量子点(QDs)光催化剂,得益于其优异的捕光能力、可调的能带位置和丰富的表面位置, CdSe QDs可以在可见光下激活烯丙基的C-H键形成烯丙基自由基,通过Minisci机制与杂环化合物偶联. 以多种含不同官能团(烷基、酯基、卤素、羟基、酰胺等)的异喹啉为底物, 烯丙基C(sp³)-H可以高选择性地交叉偶联成相应的有机产物和唯一副产物H₂. 为了评估光催化烯丙基C(sp³)-H烷基化路线的可拓展性, 还以环己烯与*N*-苯基四氢异喹啉作为底物, 进行了克级反应, 获得了85%的收率. 此外, CdSe QDs还能驱动*N*-杂环化合物(菲啉、酞嗪、吡嗪、喹啉等)与环己烯进行脱氢交叉偶联, 得到55%~84%的产率. 其中, 具有吸电子基团的吡啶衍生物可以更容易地与环己烯偶联生成烯丙基C(sp³)-H芳基化偶联产物(图10).

4 总结与展望

本文研究了光催化C-C偶联与产氢协同耦合反应的基本概念和基本原理. 与传统的光催化牺牲剂裂解水制氢体系相比, 光驱动选择有机合成高附加值的有机产物与产氢并行的路线具有独特的优势(优异的原子经济性、高效的能量转化率). 重点介绍了近年来具有代表性的光催化C-C偶联反应, 针对特定的反应, 设计了不同的光催化剂体系, 用以高选择性地生成目标产物并协同产氢. 这一快速增长的新兴领域既存在着良好的机遇, 也存在着一些长期的挑战. 因此, 需要

科研者的持续努力, 进一步推动这一研究领域的发展.

首先, 尽管光催化C-C偶联与产氢协同耦合反应取得了一定的进展, 但是对于光催化剂的合成与机理的认识仍然很有限. 目前, 大多数相关研究都是在实验室中进行的, 并且C-C偶联脱氢反应光催化剂中的稀有金属价格昂贵, 这些限制了光催化C-C偶联制备高附加值化学品的未来工业规模化. 因此, 开发无金属的石墨相氮化碳基光催化剂或利用Cu、Ni等贵金属替代贵金属作为助催化剂具有很大的潜力. 与传统牺牲剂分解水产氢体系相比, 为了提高C-C脱氢偶联反应体系的活性和选择性, 需要根据氧化和还原反应的电位设计具备合适能带结构、高载流子分离效率以及丰富反应活性位点的双功能光催化剂. C-C脱氢偶联反应体系中特定有机底物的分子结构、反应活性中间体、光催化剂的表面等因素共同影响整个反应的选择性和转化率, 所以, 需要在设计光催化剂时对每个因素都进行设计和优化.

其次, 传统表征技术表征非均相光催化C-C偶联反应体系的能力有限. 关于特定有机反应中实现选择性转化的最小CB值和最大VB值的热力学要求的报道很少. 通常被视作限速步骤的C-H键活化机理的研究还不够深入, 光诱导活性物种(光生空穴、自由基)裂解C-H键的潜在机制需要对活性位点的性质进行深入研究, 而研究活性位点的具体结构以及反应物种间的相互作用仍然是挑战.

基于对光催化C-C偶联脱氢反应机理的研究总结, 我们提出了以下展望. (1) 目前对光催化C-C偶联脱氢反应的研究和应用主要集中在光催化的Suzuki偶联反应和Heck偶联反应上, 如何拓宽光催化在有机合成协同产氢反应中的应用前景是目前亟待解决的问题. (2) 随着反应类型的不断丰富, 为了进一步推进这种双功能光催化系统的实际应用, 对光反应器的设计提出了更高的挑战. 高效的光反应器需要兼顾投料和目标产物分离的及时性, 这样可以有效避免产物的过度氧化及其他副反应的发生, 使从实验室使用人造光的小规模试验最终扩大到由自然阳光驱动的大规模工业生产成为可能. (3) 未来, 将先进的实验技术与理论计算相结合, 可以从原子水平上提高对光催化剂的结构-性能构效关系的理解, 并阐明其反应机理, 进一步拓宽有机合成与制氢耦合反应的范围, 提高对太阳能的利用效率.

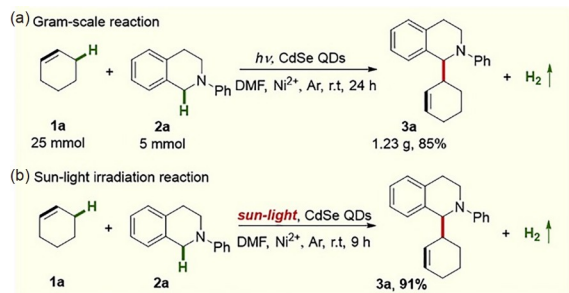


图10 量子点催化烯丙基C(sp³)-H烷基化和芳基化的合成应用. (a) 克级反应; (b) 阳光照射反应^[86] (网络版彩图)

Figure 10 Synthetic applications of allylic C(sp³)-H alkylation and arylation enabled by QDs. (a) Gram-scale reaction; (b) sun-light irradiation reaction^[86] (color online).

参考文献

- 1 Yu J, Zhang T, Wu N. *Sol RRL*, 2021, 5: 2100252
- 2 Alisha M, Philip RM, Anilkumar G. *J Organomet Chem*, 2022, 959: 122207
- 3 Yang W, Xiao X, Lu R, Xie H, Xu M, Liu M, Sun Q, Tian M. *RSC Adv*, 2016, 6: 101242–101249
- 4 Tan M, Yu C, Yao J, Zhang Q, Kui S, Liu C, Dong W, Meng H, Su Y, Qiao L, Bai Y. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 5350–5358
- 5 Liu S, Qi W, Liu J, Meng X, Adimi S, Attfield JP, Yang M. *ACS Catal*, 2023, 13: 2214–2222
- 6 Zhou W, Li F, Yang X, Yang W, Wang C, Cao R, Zhou C, Tian M. *J Energy Chem*, 2023, 76: 75–89
- 7 Liu H, Xu C, Li D, Jiang H. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 5379–5383
- 8 He G, Yang W, Zheng W, Gong L, Wang X, An Y, Tian M. *RSC Adv*, 2019, 9: 18222–18231
- 9 Seki K, Higashi T, Kawase Y, Takanabe K, Domen K. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 10356–10363
- 10 Chen Y, Zhong W, Chen F, Wang P, Fan J, Yu H. *J Mater Sci Tech*, 2022, 121: 19–27
- 11 Miller B, Heller A. *Nature*, 1976, 262: 680–681
- 12 Li YH, Zhang F, Chen Y, Li JY, Xu YJ. *Green Chem*, 2020, 22: 163–169
- 13 Li JY, Li YH, Zhang F, Tang ZR, Xu YJ. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 269: 118783
- 14 Kawai T, Sakata T. *Nature*, 1980, 286: 474–476
- 15 Davies IW. *Nature*, 2019, 570: 175–181
- 16 Lane MKM, Rudel HE, Wilson JA, Erythropel HC, Backhaus A, Gilcher EB, Ishii M. *Nat Sustain*, 2023, 2398–9629
- 17 Akiyama R, Kobayashi S. *Chem Rev*, 2009, 109: 594–642
- 18 Itoh T. *Chem Rev*, 2017, 117: 10567–10607
- 19 Li JY, Li YH, Qi MY, Lin Q, Tang ZR, Xu YJ. *ACS Catal*, 2020, 10: 6262–6280
- 20 Chai Z, Zeng TT, Li Q, Lu LQ, Xiao WJ, Xu D. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 10128–10131
- 21 Li L, Mu X, Liu W, Mi Z, Li CJ. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7576–7579
- 22 Chen X, Shen S, Guo L, Mao SS. *Chem Rev*, 2010, 110: 6503–6570
- 23 Tian Y, Piao L, Chen X. *Green Chem*, 2021, 23: 3526–3541
- 24 Wang X, Luo N, Wang F. *Chin J Chem*, 2022, 40: 1492–1505
- 25 Shang W, Li Y, Huang H, Lai F, Roelfaers MJB, Weng B. *ACS Catal*, 2021, 11: 4613–4632
- 26 Lin H, Luo S, Zhang H, Ye J. *Joule*, 2022, 6: 294–314
- 27 Cherney AH, Kadunce NT, Reisman SE. *Chem Rev*, 2015, 115: 9587–9652
- 28 Han G, Jin YH, Burgess RA, Dickenson NE, Cao XM, Sun Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 15584–15587
- 29 Cui X, Huang R, Deng D. *EnergyChem*, 2021, 3: 100050
- 30 Xie S, Ma W, Wu X, Zhang H, Zhang Q, Wang Y, Wang Y. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 37–89
- 31 Zhang SY, Zhang FM, Tu YQ. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 1937
- 32 Yue H, Zhao Y, Ma X, Gong J. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4218
- 33 Zheng M, Pang J, Sun R, Wang A, Zhang T. *ACS Catal*, 2017, 7: 1939–1954
- 34 Wang L, Du D, Zhang B, Xie S, Zhang Q, Wang H, Wang Y. *Chin J Catal*, 2021, 42: 1459–1467
- 35 Luo N, Nie W, Mu J, Liu S, Li M, Zhang J, Gao Z, Fan F, Wang F. *ACS Catal*, 2022, 12: 6375–6384
- 36 Wang L, Sun Y, Zhang F, Hu J, Hu W, Xie S, Wang Y, Feng J, Li Y, Wang G, Zhang B, Wang H, Zhang Q, Wang Y. *Adv Mater*, 2022, 35: 2205782
- 37 Xie S, Shen Z, Deng J, Guo P, Zhang Q, Zhang H, Ma C, Jiang Z, Cheng J, Deng D, Wang Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 1181
- 38 Yanagida S, Azuma T, Kawakami H, Kizumoto H, Sakurai H. *J Chem Soc Chem Commun*, 1984, 1: 21–22
- 39 Zhang H, Xie S, Hu J, Wu X, Zhang Q, Cheng J, Wang Y. *Chem Commun*, 2020, 56: 1776–1779
- 40 Cao B, Yu Y, Xu S, Qu J, Gao G, Li H, Gao N, Ren Y, Zhou C. *New J Chem*, 2019, 43: 1936–1942
- 41 Qiu Z, Pham HDM, Li J, Li CC, Castillo-Pazos DJ, Khaliullin RZ, Li CJ. *Chem Sci*, 2019, 10: 10937–10943
- 42 Cao B, Li S, Kong W, Guo J, Tian Z, Zhang G. *InOrg Chem Commun*, 2020, 121: 108227

- 43 Li N, Yan W, Zhang H, Jia S, Wang Z, Zheng J, Zhu Z. *New J Chem*, 2017, 41: 2764–2768
- 44 Lu H, Zhao B, Zhang D, Lv Y, Shi B, Shi X, Wen J, Yao J, Zhu Z. *J PhotoChem PhotoBiol A-Chem*, 2013, 272: 1–5
- 45 Song H, Meng X, Wang Z, Liu H, Ye J. *Joule*, 2019, 3: 1606–1636
- 46 Yuliati L, Yoshida H. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 1592
- 47 Wang L, Huang Z, Xie S, Zhang Q, Wang H, Wang Y. *Catal Commun*, 2021, 153: 106300
- 48 Schulz H. *Appl Catal A-Gen*, 1999, 186: 3–12
- 49 Song H, Ye J. *Trends Chem*, 2022, 4: 1094–1105
- 50 Zhang J, Shen J, Li D, Long J, Gao X, Feng W, Zhang S, Zhang Z, Wang X, Yang W. *ACS Catal*, 2023, 13: 2094–2105
- 51 Spivey JJ, Hutchings G. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 792–803
- 52 Ban T, Yu XY, Kang HZ, Huang ZQ, Li J, Chang CR. *ACS Catal*, 2023, 13: 1299–1309
- 53 Meng L, Chen Z, Ma Z, He S, Hou Y, Li HH, Yuan R, Huang XH, Wang X, Wang X, Long J. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 294–298
- 54 Kato Y, Matsushita N, Yoshida H, Hattori T. *Catal Commun*, 2002, 3: 99–103
- 55 Yuliati L, Hattori T, Yoshida H. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 7: 195–201
- 56 Yoshida H, Chaskar MG, Kato Y, Hattori T. *Chem Commun*, 2002, 1: 2014–2015
- 57 Wu S, Tan X, Lei J, Chen H, Wang L, Zhang J. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 6592–6600
- 58 Ishimaru M, Amano F, Akamoto C, Yamazoe S. *J Catal*, 2021, 397: 192–200
- 59 Singh SP, Anzai A, Kawaharasaki S, Yamamoto A, Yoshida H. *Catal Today*, 2021, 375: 264–272
- 60 Singh SP, Yamamoto A, Fudo E, Tanaka A, Kominami H, Yoshida H. *ACS Catal*, 2021, 11: 13768–13781
- 61 Zhang W, Fu C, Low J, Duan D, Ma J, Jiang W, Chen Y, Liu H, Qi Z, Long R, Yao Y, Li X, Zhang H, Liu Z, Yang J, Zou Z, Xiong Y. *Nat Commun*, 2022, 13: 2806
- 62 Fujimoto Y, Ohba T. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24: 28794–28803
- 63 Hu J, Yang C, Liu B, Zhao X, Wang Y, Wang X, Liu J, Guan J. *New J Chem*, 2023, 47: 2949–2956
- 64 Li L, Fan S, Mu X, Mi Z, Li CJ. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 7793–7796
- 65 Tamao K, Sumitani K, Kumada M. *J Am Chem Soc*, 1972, 94: 4374–4376
- 66 Parasram M, Gevorgyan V. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 6227–6240
- 67 Shi W, Liu C, Lei A. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2761
- 68 Sore HF, Galloway WRJD, Spring DR. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1845–1866
- 69 Kambe N, Iwasaki T, Terao J. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 4937
- 70 Jana R, Pathak TP, Sigman MS. *Chem Rev*, 2011, 111: 1417–1492
- 71 Yamamoto A, Ohara T, Yoshida H. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 2046–2050
- 72 Tyagi A, Matsumoto T, Yamamoto A, Kato T, Yoshida H. *Catal Lett*, 2020, 150: 31–38
- 73 Tyagi A, Matsumoto T, Kato T, Yoshida H. *Catal Sci Technol*, 2016, 6: 4577–4583
- 74 Tyagi A, Yamamoto A, Yoshida H. *RSC Adv*, 2018, 8: 24021–24028
- 75 Naniwa S, Hishitani S, Yamamoto A, Yoshida H. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 11366–11373
- 76 Goshayev M, Otroshchenko OS, Sadykov AS. *Russ Chem Rev*, 1972, 41: 1046–1059
- 77 Jiang H, Xu J, Zhang S, Cheng H, Zang C, Bian F. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 219–229
- 78 Yuan Y, Jin N, Saghy P, Dube L, Zhu H, Chen O. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12: 7180–7193
- 79 Sun P, Xing Z, Li Z, Zhou W. *Chem Eng J*, 2023, 458: 141399
- 80 Caputo JA, Frenette LC, Zhao N, Sowers KL, Krauss TD, Weix DJ. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4250–4253
- 81 Yao QJ, Shi BF. *Chem*, 2021, 7: 1405–1406
- 82 Quintavalla A, Bandini M. *ChemCatChem*, 2016, 8: 1437–1453
- 83 Zhou X, Gao X, Liu M, Gao Z, Qin X, Xu W, Ye S, Zhou W, Fan H, Li J, Fan S, Yang L, Fu J, Xiao D, Lin L, Ma D, Yao S. *Nat Commun*, 2022, 13: 4379
- 84 Yi H, Zhang G, Wang H, Huang Z, Wang J, Singh AK, Lei A. *Chem Rev*, 2017, 117: 9016–9085
- 85 Zhang Z, Qiu C, Xu Y, Han Q, Tang J, Loh KP, Su C. *Nat Commun*, 2020, 11: 4722
- 86 Huang C, Qiao J, Ci RN, Wang XZ, Wang Y, Wang JH, Chen B, Tung CH, Wu LZ. *Chem*, 2021, 7: 1244–1257

Research progress in cooperative coupling of photocatalytic C–C coupling and hydrogen production

Chengxiang Zhang¹, Xue Yang¹, Xiaodang Peng², Mingju Bai², Donglin Lin¹, Wanliang Yang^{1*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China

² Duiyun Highway Administration of Guizhou Province, Duiyun 558000, China

*Corresponding author (email: yangwanliangh@163.com)

Abstract: With the development of photocatalysis and organic synthesis chemistry, photocatalytic C–C coupling reaction is a new method of C–C bond formation. Recently, a bifunctional photocatalytic reaction system combining photocatalytic C–C coupling with hydrogen production process has attracted much attention, which has the advantages of environmental friendliness and easy separation and recovery of catalyst. In this review, the basic concepts and principles of photo-induced C–C dehydrogenation coupling reaction are reviewed, with emphasis on the photo-catalyzed self-coupling reaction of monohydric alcohol and methane and a series of photo-catalyzed C–C dehydrogenation cross-coupling reactions. The current progress and challenges are summarized, and the future development direction of bifunctional photocatalytic systems is proposed.

Keywords: C–C couplings, photocatalysis, hydrogen production, dehydrogenative cross-coupling

doi: [10.1360/SSC-2023-0041](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0041)