

活化 H_2O_2 和分子氧的光催化氧化反应

马万红 籍宏伟 李 静 赵进才*

(中国科学院化学研究所, 北京 100080. * 联系人, E-mail: jczhao@infoc3.icas.ac.cn)

摘要 利用环境友好的氧化剂(H_2O_2 或分子氧)的光催化氧化反应为有毒有机污染物消除和有机合成提供了温和及绿色的氧化途径, 该领域的研究涉及到亟待解决而又十分棘手的有毒难降解有机污染物的消除及绿色化学过程. 光催化剂活化 H_2O_2 或分子氧, 发生光诱导的氧向底物转移的机理和热化学过程不同, 以C/O为中心的自由基和 $\text{Fe}=\text{O}$ 高价金属中间物的反应机理还在争论之中. 本文对近年来国内外这方面的研究进展进行了评述.

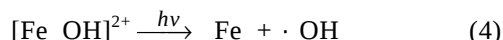
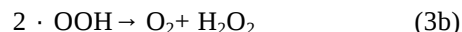
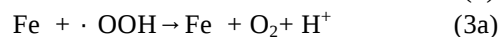
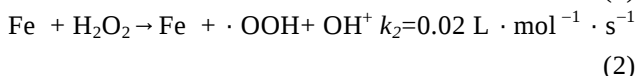
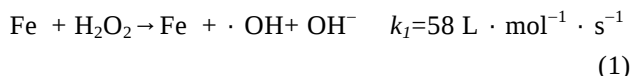
关键词 芬顿(Fenton)反应 H_2O_2 和分子氧 绿色氧化 有毒有机污染物降解

利用 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 催化 H_2O_2 氧化有机物的方法, 即我们早已在有机化学中熟知的芬顿(Fenton)反应^[1], 最近又被格外重视, 源于该方法利用了环境友好的氧化剂 H_2O_2 , 它的终产物是 H_2O 和 O_2 . 此后又发现UV光照射可以大大加速芬顿反应, 即光助-芬顿(photo-Fenton)反应, 改性的铁系催化剂显示出优良的光催化性能, 具有更广泛的应用前景, 不仅在降解有毒有机污染物, 而且在有机合成化学中也经常被作为绿色的氧化反应. Hill^[2]和Collins^[3]等分别从能源、反应物和溶剂出发, 进一步深化了绿色氧化的概念, 即过程能源来源的绿色化——直接利用太阳能; 过程氧化剂和介质的绿色化—— O_2 或 H_2O_2 为氧化剂, 水作惟一的溶剂, 除水外不外加任何溶剂和有机试剂; 底物转变为终产物时副产物的零产出——100%选择性. 显然, 对于大部分是憎水性的有机合成化学而言, 广泛应用上述的绿色氧化途径的难度是可想而知的, 但是, 对于有毒有机污染物的降解, 特别是水体或空气的净化, 这样的目标则是可行的, 而且意义也是十分重大的. 芬顿反应以及改进的芬顿反应正是由于具备了绿色氧化的特性, 成为国际上研究的热点, 本文就近年来这方面的研究和今后的发展进行评述.

1 简单的芬顿(Fenton)反应体系

芬顿反应最初是法国科学家Fenton^[4]发现的, 当他利用 H_2O_2 氧化酒石酸等有机化合物时, 发现 Fe^{2+} 离子有显著的加速氧化作用, 指出了 Fe^{2+} 离子在反应过程中的催化作用. 尽管从此以后一直被广泛应用到各种氧化反应中, 但关于芬顿反应机理的争论直到现在也没有停止, 集中反映在过程中是产生以 $\cdot\text{OH}$

自由基或烷氧自由基为主的氧化物种还是产生以铁为中心的高价铁瞬态物种($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$)^[1,5~10]. 此后, 由于发现UV光能显著加速反应(4)^[11], 大多数支持下述反应机理:



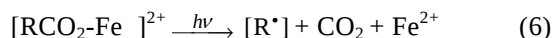
但仍然不能否定高价铁($\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$)的氧化机理, 并有不同的证据来证明各自的机理, 如用普遍应用的原位电子顺磁共振谱(ESR)等来捕获过程中的自由基, 或者是利用同位素标记示踪的方法或选择特殊的产物来证明过程的非 $\cdot\text{OH}$ 自由基机理等, 到目前为止, 仍然没有绝对证据来最终明确区分二者. 因为芬顿反应涉及到的过程是非常复杂的, 除了Fe的瞬时价态和氧化还原循环外, 还和底物、中间产物、介质状态等关系密切, 如溶解氧的参与和溶剂水中的氧的交换等. 反应行为经常因为底物或条件变化, 难于达成机理上的共识. 即使是对于反应(1)~(4)的认识, 其实也是对芬顿反应过程中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的催化循环进行的宏观动力学测定基础上的概括. 从反应(1)~(4)可知, Fe^{2+} 被 H_2O_2 氧化为 Fe^{3+} 是快速的, 限制整个反应的步骤是 Fe^{3+} 还原返回到 Fe^{2+} . 只要加速 Fe^{3+} 返回 Fe^{2+} , 反应就能明显加速. UV光的作用已经被证实是由于光解反应(反应(4))从而加速了 Fe^{3+} 返回 Fe^{2+} (量子效率为 $\phi_{310\text{ nm}} \sim 0.14$), 不但促进了Fe的催化循环, 而且导致产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 能快速氧化底物. 因此,

光助-芬顿反应可以在非常温和的条件下进行,紫外光照射能够促进底物的有效反应.对于水体中有机污染物降解,芬顿反应和光助-芬顿反应由于产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基或 $\text{Fe}=\text{O}$,具有非常高的氧化能力,可以氧化降解绝大部分有毒有机污染物,并且能矿化为 CO_2 、 H_2O 和无机物,因此成为污染物控制和削减的绿色方法.与 TiO_2 光催化^[12~16]等其他高级氧化技术(AOT)相比具有独特的优势.与芬顿及光助-芬顿反应相关基础和应用研究的综述已有几篇^[1,5,17],本文首先仅就简单芬顿及光助-芬顿反应体系的最新研究进展和几个关键争论的问题进行评述.

(1) $\cdot\text{OH}$ 自由基并非是底物氧化矿化的惟一氧化物种.按照传统的观点, $\cdot\text{OH}$ 自由基是芬顿反应中导致底物矿化的氧化物种,但最近对此争论较大. Pignatello^[18]详细研究了典型的光助-芬顿反应过程中污染物2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)被 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 氧化降解历程,发现约40%的2,4-二氯苯酚的矿化归因于 Fe^{2+} 和 H_2O_2 产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基的进攻,而约60%的矿化却是由 Fe^{3+} ——中间产物络合物发生的光解、光脱羧甚至开环反应导致的,其中,他们确信分子氧参与了这一过程,因此,光助-芬顿反应可被清楚地分为两步,其一是和暗反应一样的产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基的过程,其二是 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 离子在分子氧作用下和底物/中间产物等进行的有效光反应.溶解氧是否参与了芬顿反应或光助-芬顿反应过程也是人们关注的问题,大多数认为在暗芬顿反应中,溶解氧基本不影响反应.但是,在光助-芬顿反应过程中,对不同底物溶解氧的影响也是不同的, Pignatello^[11]发现每矿化1 mol 2,4-二氯酚需要7 mol H_2O_2 和4 mol O_2 ,溶解氧参与反应被认为是“Dorfman”机理^[19],即和来自 H_2O_2 反应后生成的有机自由基的进一步反应.



然后和 Fe 离子络合进一步发生光降解反应:



(2) 产生促进 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的中间产物的物种能加速芬顿反应. Bossmann等^[6]以2,4-二甲基苯胺为底物,考察了直接 $\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$ 降解、暗芬顿反应降解和光助-芬顿反应降解之间的区别,如矿化率、速率、中间产物等,发现直接的 $\cdot\text{OH}$ 自由基($\text{H}_2\text{O}_2/h\nu$)降解很少导致可溶性有机物(DOC)的降低,暗芬顿反应能使DOC降低30%,然后维持在该矿化水平,气相色谱和质谱联用(GC/MS)结果显示是生成草酸等脂肪一元和多元酸中间产物后就不在矿化,认为是 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 形成后,阻止了 $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2$ 络合和进一步反应成 Fe^{2+} ,即阻断了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 催化循环.即使是铁-有机配体调整的芬顿反应,也停留在生成多元羧酸终产物^[20,21].而在光照射下,光助-芬顿反应几乎将底物全部矿化,达到100%的矿化认为是高价铁($\text{Fe}=\text{O}$)或 $\text{Fe}-\cdot\text{OH}$ 与底物发生了电子转移反应.

Fukushima等^[22]发现,降解多氯代酚污染物时,存在和铁离子有络合作用的有机化合物,如普遍存在于自然水体中的腐殖酸(humic acid, HA)不但影响降解的速率,而且显著改变了降解的途径和最终产物.他们报道40%的五氯酚(PCP)能够在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{III})/\text{UV}(\text{pH}\sim 5)$ 体系中经5小时降解,并且显著生成二噁英(OCDD),他们认为 Fe^{2+} 对碳中心的自由基的还原起到了重要作用.而在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{III})/\text{HA}/\text{UV}(\text{pH}\sim 5)$ 条件下,则有90%五氯酚降解,而且不生成二噁英,认为是腐殖酸被 $\cdot\text{OH}$ 自由基攻击生成的中间物易和PCP自由基结合,生成醚键化合物. Zhao^[23]等对暗芬顿反应降解染料孔雀绿(MG)时发现,只要体系中共存有羟基取代的芳香族化合物(如p-苯醌)

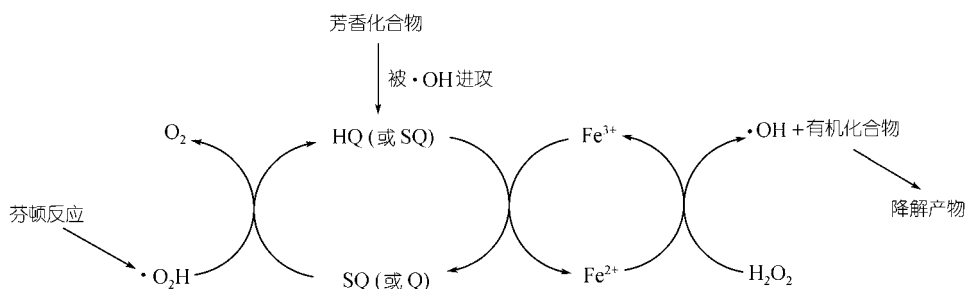


图1 氢醌/半醌,醌氧化还原电对加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的催化循环

或能被羟基自由基进攻产生类似结构时(如半醌SQ),都将大大加速MG的降解反应(如图1),同时 H_2O_2 的分解也对应加快,而芳香胺却没有如此效应.根据GC/MS和原位电化学电位测量结果表明,氢醌和半醌起到了迅速还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} 的作用,由此加速了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环和 H_2O_2 的反应.而醌和半醌则被 $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{OOH}^{\cdot}$ 氧化为氢醌和半醌自由基,实现了催化循环.

(3) 可见光诱导的芬顿反应. Zhao等发现,对于环境中广泛存在的一大类生物难降解的有毒有机染料污染物,一般的芬顿反应很难降解,但当用可见光进行照射时,染料迅速降解,几乎和用UV光照射有同样的效率.因 H_2O_2 和 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 都不吸收可见光,所以一般可见光对芬顿反应没有效应(反应(4), $\phi_{310\text{nm}}=0.14$, $\phi_{360\text{nm}}=0.017$)^[24].但实验证实,不被 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 吸收的可见光($\lambda > 450\text{ nm}$)也大大加速染料污染物在水体系的降解,原因是染料污染物本身对可见光有非常高的摩尔吸光系数,在可见光照射下染料被激发,激发态染料在寿命期间内,极易给出电子,而 Fe^{3+} 离子接受电子还原为 Fe^{2+} (如图2).对于生物难降解的有毒有机染料,暗芬顿反应虽然可以降解,但速率很慢,但可见光的照射明显加速了反应,为直接利用太阳能降解染料污染物提供了另外的途径,其次,涉及的机理和芬顿反应以及UV-芬顿反应的历程明显不同,提出了可见光激发染料污染物实现 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的催化循环机理^[25~29].

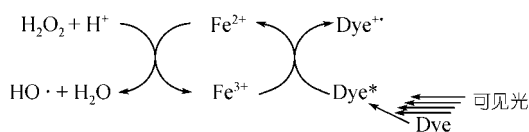


图2 可见光降解染料的光助-芬顿反应原理

2 仿生的均相 H_2O_2 光催化氧化体系

近年来,由于环境友好的化学氧化进展迅速,利用 H_2O_2 作氧化剂的催化反应成为国际上的热点,因此,金属有机化合物,特别是以过渡金属离子如Fe, Cu, Mn为中心离子的络合物催化被广泛用来替代简单的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 催化剂,呈现了和简单芬顿反应显著不同的反应特性^[30,31].其实,单纯的以铁离子为催化剂的芬顿反应体系中($\text{pH}<3$), $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 在反应中也不可能和底物或中间产物没有相互作用,但这样的作用

历程太复杂,如前所述,不可能全部明确.近来,以 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的有机配体络合物形式直接引入反应体系,呈现了仿生反应的一些性质,因为出发点是为模拟生物酶活化 H_2O_2 .生物配体和辅基呈现的作用,不但可以避免整个酶分子受到强氧化物种的攻击,而且对底物有非常高的转化数和选择性.其中,模拟细胞色素p-450,以N4平面配位的铁卟啉基的催化剂显示了非常好的催化性能^[32,33],新合成的铁有机络合物作为 H_2O_2 活化催化剂不断被发现和报道,在有机合成和氧化降解有机污染物方面得到了应用. Meunier等^[21,34]利用水溶性的磺化酞菁 FePcS 成功地降解了水中的2,4-氯代苯酚(2,4-DCP),得到了相当高的矿化率.反应机理虽然有争论,但多数观点倾向于生成高价铁氧化物种($\text{Fe}=\text{O}$ 或 $\text{Fe}=\text{O}(\text{OH})$).但是, FePcS 必须在有乙腈作为轴向配体的前提下,才能形成有催化活性的高价铁物种,如果在无乙腈的水溶液中,铁在八面体配位中的轴向方向很容易形成二聚体,使得 H_2O_2 不能和中心铁作用,活性大大降低.其后,有大量研究报道了合成各种可以防止 $\eta^1\eta^1$ -铁屏蔽形状的化合物,如著名的Chang-尾式、Baldwin-带式 and Collman-桩栏式等就是将平面的铁顶部和底部结合屏蔽基团,靠自身的屏蔽防止生成头头相接的无活性二聚体 μ -氧化铁^[32,33].显然,无论是引入有机助剂特别是有毒有机溶剂,还是合成庞大复杂的屏蔽结构,在环境治理的应用上都受到了很大限制.最近,Zhao等^[35,36]利用可见光作为激发光,在不加入乙腈的水溶液中也能有效降解和矿化水中有毒有机污染物.作者利用了 FePcS 在可见光区高的吸光特性($\epsilon_{637\text{nm}}=5\times 10^5$),为有效利用太阳能提供了直接依据,染料降解完全,而 FePcS 反应前后基本稳定(如图3).

过程中,作者利用电子顺磁共振技术(ESR)监测了可能出现的自由基物种,结果发现,暗反应不产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基,随可见光照射,产生明显的 $\cdot\text{OH}$ 自由基信号,说明和暗反应有不同的机理.这与一般的芬顿和光助-芬顿反应不同.更进一步的研究发现^[37,38],像氯化血红素(Hemin)这样的卟啉铁化合物,由于卟啉配体易被自由基或高价铁氧化为胆绿素分解,因此没有较高的对底物的转化数(TON),但经过环糊精修饰后,组成的水溶性 β -CD-Hemin显著改变了催化分解 H_2O_2 氧化底物的特性,能够在可见光的

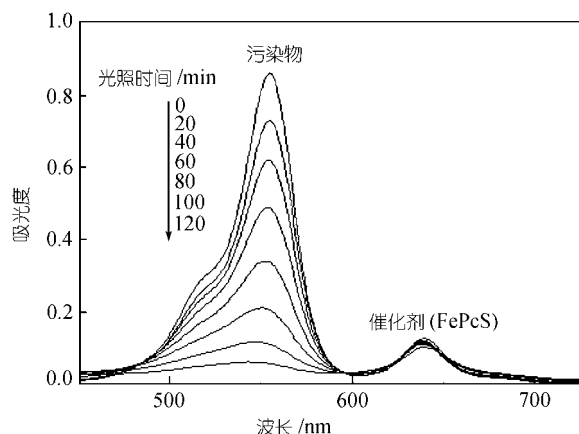


图3 可见光助有机污染物的催化降解

激发下有效降解橙 和 2, 4-二氯苯酚, TON分别达到 200 和 1000. 同时发现 β -CD-Hemin催化体系显著具有了酶催化的某些典型特性, 对反应物来说, 如 H_2O_2 分解的专一性和在中性pH条件下显示最高活性, 前者可以有效提高 H_2O_2 的利用率, 后者则突破了类芬顿反应只能在酸性条件进行的限制. 当把 β -CD-Hemin负载到离子交换树脂(Amberlite IRA 900)上得到比均相体系更高的活性, 而且易于循环再生使用, 使得该氧化技术具有更广泛的应用前景, 同时, ESR测定结果也证实了和FePcS^[35]同样的 $\cdot\text{OH}$ 机理.

Collins等^[39,40]系统地研究了另外一种非卟啉环、非酞菁环的N—Fe配位化合物TAML(如图4). 最近, 他们报道了这类催化剂活化 H_2O_2 氧化三氯酚和五氯酚的结果^[41], TAML有很高的转化数, 而且, 他们没有发现由于底物或催化剂本身的降解而导致二噁英的生成. 尽管由于TAML催化剂本身不稳定, 也被快速氧化分解, 但该体系显示了很高的反应活性, 并为开发高效催化剂提供了重要理论基础^[42].

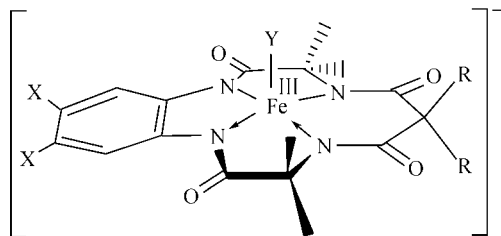


图4 TAML 的结构

(a) X=Cl, Y=H₂O, R=CH₃; (b) X=H, Y=Cl, R=CH₃; (c) X=H, Y=H₂O, R=F

Collins认为他们的体系主要是根据高价铁机理进行

的反应, 但也承认同时有其他活泼自由基过程, 催化剂本身一旦形成Fe=O后, 就不可避免地与其他TAML分子发生抽氢反应, 发生在边乙基的亚甲基上, 形成仲碳自由基, 使得TAML-Fe开环形成带有双键的己内酰胺^[40,43], 类似的其他过渡金属离子Cu, Co等的催化反应也有同样的分子内抽氢反应^[44~46]. 如果把边基二乙基换成二甲基、环烷基或改用二氟取代, 催化剂果然比容易抽氢的亚甲基稳定得多^[39]. 同样有趣的现象最近被另一个课题组报道, 他们发现八面体配位的轴向位置的配体不同, 如Cl⁻离子和乙腈, 会导致截然不同的反应机理. 前者按照芬顿机理产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 将底物羟基化, 而后者则是高价铁机理, 使底物发生N-脱烷基或环氧化反应^[47].

Barton等提出的Gif体系^[48,49]呈现了和简单 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /底物不同的反应过程, 被认为是和高价Fe=O相对的自由基历程. 最初Gif体系的催化剂是单质Fe部分溶解在吡啶/醋酸(体积比 10:1)溶剂中, 分子 O_2 作为氧化剂, $\text{Fe}^0/\text{Na}_2\text{S}$ 作还原剂, 此后大部分用 H_2O_2 作氧化剂以去除外加的还原剂, 吡啶不但是溶剂, 而且被证明能和铁离子形成有效的配合体, 促进了反应, 如 $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{py})_3]0.5\text{py}$, $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{py})_4]$ 和 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4(\text{py})_6]$, Gif体系共有的氧化反应的特征是: () 碳氢化合物只氧化到酮, 醇不是反应的中间物; () 体系中有过量的易氧化的化合物(如醇、醛)并不显著抑制烷烃的氧化; () 带有支链化合物的氧化选择性是仲碳>叔碳>伯碳; () 仲碳自由基不是反应中间体; () 烯烃不进行环氧化; () 卤代物发生脱卤素反应而不生成加氧产物, 如存在 CBrCl_3 , 只定量生成溴代烷^[50]. 和经典的芬顿反应一样, 对Gif体系的反应机理的认识仍然存在着很大的分歧, 即自由基机理^[51]和非自由基机理^[52]. Newcomb等^[53]曾应用环丙烷自由基为探针, 证明生成了扩散控制的底物自由基. 但是Barton^[54]怀疑产生的长寿命自由基是一个高价铁中间体 $\text{Fe}^{\text{V}}\text{-R}$ 断裂的意外例子, 和产生叔碳取代基的金刚烷是相似的. 因此, Perkins等^[55]证明氧化环己烯不仅涉及环己基自由基(自旋捕获ESR测量)的生成, 而且还有 $\cdot\text{OH}$ 自由基(通过测量苯丙氨酸生成对-羟基苯丙氨酸). 更详细调查Gif体系是用金刚烷作底物对产物分布进行分析, 尽管大多数的观点认为由于抽氢产生金刚烷自由基是以叔碳为主(叔/仲~4.5), 但都有仲碳产物的生成, 不能排除自由基过程的存在, 其次, 溶解氧浓

度对选择性影响很大,空气中叔/仲的比例为~2.4,氧气中叔/仲的比例则为~4.5^[56].支持高价铁机理的另一个有力的佐证是催化氧化产物中,不论是H₂O₂、间-氯过氧化苯甲酸(MCTBA)、还是碘氧酰苯(Ph-IO)作氧化剂,当利用同位素标记的H₂O¹⁸为介质时,都显著含有O¹⁸的产物^[57].说明氧化剂的氧原子在向底物转移过程中和介质发生了氧交换反应,而已经证明只有生成高价铁的物种LM⁽ⁿ⁺²⁾=O,才容易和溶剂发生快速的氧交换反应^[58,59].

另一类重要的铁系配合物,双核化合物,近来受到关注. MMO是双核铁加氧酶^[60],最近合成的双核铁和铜系化合物^[61]的催化反应越来越引起人们的关注,其一是它本身的核的异构化,涉及在转变成 $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ 过氧核(Cu)或桥连的铁氧核(bridge-to-terminal oxo migration Fe),其二是它催化的有机底物发生的氧化,既能发生在分子间也能在分子内的氧转移反应.前者涉及到活化分子氧,异裂O-O键,形成特殊结构的金属离子-氧过渡态(如Fe-Fe(μ -O)₂, Cu₂(μ -O)₂),促进氧向底物的转移.后者和MMOH的反应机理类似^[62],而和p-450催化的双电子转移不同,对底物的氧化反应是单电子转移过程^[34,63~65],乙苯被[Fe-Fe]首先抽去 α -氢生成仲碳自由基,然后可和分子氧反应生成苯乙酮,或者与[Fe-Fe]进一步作用发生单电子转移生成苯乙烯或苄醇.

对于N₄配位为主的如铁卟啉、铁酞菁等平面分子催化的过程,曾经提出过存在一质子耦合的电子转移机理(proton-coupled electron transfer, PCET),被认为是对机理的深入认识.在Fe-O-O-H异裂O-O键形成高价铁氧中间态(Fe=O)时,如果有和平面相连的质子,那么就会和-O-O-H形成氢键,该氢键会促进实现铁电子转移到第二个氧原子上,异裂为水和Fe=O^[66],这样构建的PCET平台,当连接的基团是易质子化的,如羧基时,就有很高的分解H₂O₂的活性,一旦将其变为酯基,几乎丧失了催化活性,同时,如果不是和卟啉分子平面相连的质子供体,如外加咪唑、羧酸等质子试剂,根本不产生催化活性.这和最近发现的p-450等生物酶在不同阶段氧化还原的分离晶体结构非常吻合^[67],平面上面连接的端基组胺酸His42提供的质子对O-O异裂有贡献,并测到了氢键连接的中间晶体数据.即使不是卟啉环的分子,如Borovik^[68]报道的三爪取代脲和Fe³⁺配合物是依靠上翘的三个端氨基提供质子,使得和中心铁键合的O-O

键异裂,说明不仅仅是平面的N₄配合物存在如此的效应,在其他结构的单核或双核体系中也有这样的现象.

3 负载型的光催化剂

均相催化剂的分离和反复利用是芬顿或光助-芬顿反应及类似反应的一大难题,因此,将均相催化剂固定化是最简便和实用的途径,尽管负载或复合经常会使催化活性部分损失.载体的选择有多种类型,有无机和有机载体,有对底物惰性和有相互作用的.载体和催化组分结合的方式多种多样,有共价结合、离子交换、物理吸附和化学吸附等. Meunier等曾经将FePcS以离子交换的方式负载到聚苯乙烯-对二乙烯苯交联的阳离子交换树脂上(Amberlite),利用K₂S₂O₈氧化降解2,4-二氯苯酚取得了很好的结果,但重复使用三次活性下降到80%^[69]. Kiwi研究了系列磺化的nafion膜(一种全氟化的磺酸树脂)负载Fe³⁺用作紫外光降解水中的有机污染物二号橙、2,4-二氯苯酚等.他们认为,负载Fe³⁺经过NaOH溶液处理后,Fe³⁺是以Fe₂O₃或Fe₃O₄氧化物的形式分散在磺酸基的点位上的,光照射后,在H₂O₂的作用下,有Fe²⁺物种的生成^[70].值得注意的是,根据Kiwi的机理模式,仍然是按照传统的芬顿机理进行的.尽管是负载的催化剂,但仍然必须在酸性条件下进行. Zhao等^[71,72]对不同类型的氧化铁在中性条件下进行了有机物的降解实验,发现只有针铁矿型 α -FeOOH的氧化铁才能有光催化活性,并指出此类反应历程不全部是芬顿反应机理.对于简单的Fe³⁺/Fe²⁺催化的芬顿反应,有两点是需要进一步研究改进的,其一是如何实现在中性pH下进行,其二是如何避免机理中反应(2)、(3)两步,因为该两步中分解的H₂O₂对反应是无效的. Zhao等^[73,74]尝试了将Fe³⁺/Fe²⁺直接交换到阳离子树脂上,用来在中性条件下光降解有机染料和小分子污染物,发现可以有效进行.更令人惊奇的是,他们发现过程中H₂O₂的分解和底物降解速率是完全对应的,底物分解得越快, H₂O₂的分解也越快;没有底物存在时,体系中H₂O₂在光照射下并不分解,意味着这样的光催化体系对H₂O₂的分解是由底物控制的,或者说只对底物分解,这和仿酶的光催化剂 β -CD-Hemin^[37,38]所显示的结果相同.机理中反应(2)和(3)——H₂O₂还原Fe³⁺为Fe²⁺的过程被有效抑制了,确保Fe³⁺的还原主要是光驱动的还原,因此该体系没有光照射时几乎是不反应的. ESR谱也证实了光反应过程中几乎没有产生

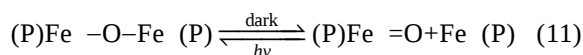
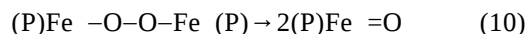
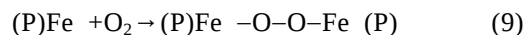
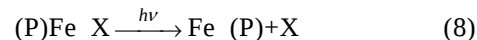
$\cdot\text{OOH}/\text{O}_2^-$ 自由基,而在均相的芬顿或光助-芬顿反应中,这种自由基是一直存在的,因为不可避免地有一部分 H_2O_2 要被用到 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环上.这类新催化反应体系几乎能够达到100%的 H_2O_2 利用率.

此外,负载型催化剂和均相体系相比,对底物降解的选择性增强了,原因是载体和底物之间的相互作用有很大区别,即底物能否有效地吸附到催化剂表面是反应的关键. Parton^[75]等曾模拟真正的p-450酶催化反应,即发生在脂质层和水质环境的相界面的催化反应.他们首先把 FePc 负载到Y分子筛上,在氧化环己烷时得到了很好的选择性,但转化数和速率很低,同样的分子筛固定的 $\text{Mn}(\text{---})$ -联吡啶络合物催化剂在 H_2O_2 氧化烯烃时也存在这样的问题^[76],原因是底物和催化剂不具有相溶性,他们设计将 FePc-Y 分散到聚二甲基硅氧烷脂溶性膜材料中,实现了转化数达到1000.这样构筑的由分子筛骨架决定的选择性、由有机聚合膜决定的对底物优先富集和对生成的极性产物的及时排斥性,对高效选择性氧化十分有利. Zhao等发现负载磺酸酞菁铁-阴离子交换树脂在可见光照射下对橙 --- 的降解要比均相快速,而对阳离子型的染料则几乎不降解,说明只有吸附到表面的底物才能和光催化剂作用,由于载体对底物的富集作用,可以清楚观察到体相中的橙 --- 已经完全降解时,而催化剂颗粒上仍旧有橙 --- 的颜色,延长照射时间,橙 --- 的颜色完全褪去,催化剂表面又呈现为 FePcS 的蓝色^[77].

4 活化分子氧的光催化体系

H_2O_2 作为一种绿色的氧化剂有广泛的应用前景,但仍然存在成本、储运等方面的限制.其实,许多反应完全可以直接利用空气中的 O_2 来完成,和 H_2O_2 相比,分子氧的优点是显而易见的.温和条件下活化分子氧一直是一个重要的课题,许多仿酶的催化剂也已经报道,如著名的Gif-体系中就是以 Fe^{2+} 作为催化剂进行活化分子氧的.但是,一个必需的条件就是要牺牲还原剂使 Fe^{3+} 还原,如在p-450酶催化时必须要有辅酶NADH,在其他仿酶反应中必须加入Zn,抗坏血酸等还原剂维持催化循环. Sheldon报道了一个贵金属 $\text{Pd}(\text{---})$ 邻菲罗啉衍生物配合催化剂,能在水相中利用分子氧氧化醇为酮,达到几乎100%转化率,而且有非常好的选择性^[78]. Weber等^[79]发现在有机溶剂中均相 $\text{Fe}(\text{---})$ 的有机配合物能够在不存在还原剂时也

能活化分子氧氧化有机底物,他们利用UV光实现了分子氧活化,并提出下述机理:



光激发的作用一是还原 $\text{Fe}(\text{---})$,二是将没有活性的 $\mu\text{-oxo}$ 铁氧配合物光异构化为活性物种 $\text{Fe}(\text{---})=\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{---})$,维持了反应的进行.最近, Zhao等^[80,81]发现, $\text{Fe}(\text{---})$ 的联吡啶配合物 $[\text{Fe}(\text{---})(\text{bpy})_3]^{2+}$ 在水溶液均相体系中,基本上没有任何活化分子氧氧化底物的能力,但一旦将其以离子交换的方式负载到带有磺酸基的聚苯乙烯树脂后,性质发生了显著变化,在可见光的激发下,负载型催化剂很容易将难生物降解的有毒有机污染物有效降解,催化剂有非常高的吸光效率($\epsilon_{522\text{nm}}=1.08 \times 10^4$),有很高的光催化活性.空白实验证明,除氧条件下、暗反应该催化反应不能进行.催化剂的稳定性好,经过20多次反复使用活性没有明显下降,使用后很容易通过简单的沉降或过滤即可反复使用.对罗丹明B(RhB)、孔雀绿(MG)和N,N-二甲基苯胺(DMA)等有很高的矿化率.此外,单色光实验以及无色有机小分子降解实验排除了染料敏化降解的途径,说明是可见光直接激发固定的 $[\text{Fe}(\text{---})(\text{bpy})_3]^{2+}$ 诱导的反应. ESR研究表明,过程中涉及到将分子氧转化为 $\cdot\text{OOH}/\text{O}_2^-$,但不涉及强化氧化瞬态物种(如 $\cdot\text{OH}$ 自由基),确切的机理正在研究之中.该方法直接利用了可见光和分子氧,也不需要外加有机溶剂,是安全稳定和绿色的分解有机污染物的体系.

最近, Frei等^[82]将分子筛用到择形光化学反应中,发现在NaY分子筛的孔道中,有机底物和分子氧会形成有色的配合物,可被可见光激发,实现有机物和分子氧之间的电子转移反应,一旦形成氧化产物,就不具有有色络合物的吸光特性,反应就停止了,避免了过度氧化,因此有很好的选择性^[83~85]. Frei的体系是底物和氧的配合物产生可见光吸收,尽管吸光系数非常小(扩散-反射/吸收光谱显示只有1%的吸收(和单纯的分子筛相比)). Zhao等^[86]最近研究发现,负载联吡啶配合物 $[\text{Fe}(\text{---})(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的NaY分子筛不但能在可见光下利用分子氧氧化孔雀绿(MG),而且氧化仅

停留在一步的加氧反应阶段,只生成二苯酮产物,而矿化率是 0。而孔雀绿是一个典型的容易被氧化矿化的探针化合物,无论是在芬顿体系^[23,25],还是在其他活化分子氧的体系^[80],都能全部或大部分被矿化为 CO₂。说明载体分子筛对光反应具有非常高的选择性。

5 结束语

温和条件下有机物 C-H 键的活化,是芬顿反应和光助-芬顿反应研究的新挑战,如何高效分裂 HOOH 键转化为 ·OH 自由基或 Fe=O 是目前许多铁基催化剂的重点,进一步弄清催化机理特别是光助的反应机理以及转化数的影响因素,是构筑下一代功能催化剂的基础。此外,温和条件下活化分子氧,是分子催化的挑战性课题,由于分子氧和可见光的绿色性,可见光催化活化分子氧的氧化反应具有广阔的应用前景。

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号:20077027, 20133010, 4001161947, 20277038, 20373074)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Walling C. Fenton's reagent revisited. *Acc Chem Res*, 1975, 8(4): 125~131
- 2 Hill C L. Controlled green oxidation. *Nature*, 1999, 401: 436~437[DOI]
- 3 Collins T J. Toward sustainable chemistry. *Science*, 2001, 291: 1899~1900
- 4 Fenton H J H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *J Chem Soc*, 1894, 65: 899~901
- 5 McFaul P A, Wayner D D M, Ingold K U. A radical account of "oxygenated Fenton chemistry". *Acc Chem Res*, 1998, 31(4): 159~162[DOI]
- 6 Bossmann S H, Oliveros E, Gob S, et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J Phys Chem A*, 1998, 102(28): 5542~5550[DOI]
- 7 Sawyer D T, Sobkowiak A, Matsushita T. Metal [ML_x; M=Fe, Cu, Co, Mn]/Hydroperoxide-induced activation of dioxygen for the oxygenation of hydrocarbons: Oxygenated Fenton Chemistry. *Acc Chem Res*, 1996, 29(9): 409~416[DOI]
- 8 Walling C. Intermediates in the reactions of fenton type reagents. *Acc Chem Res*, 1998, 31(4): 155~157[DOI]
- 9 Masarwa M, Cohen H, Meyerstein D, et al. The reaction of low valent transition metal complexes with hydrogen peroxide. Are they "Fenton-like" or not? 1. The case of Cu⁺_{aq} and Cr²⁺_{aq}. *J Am Chem Soc*, 1988, 110(13): 4293~4297
- 10 Goldstein S, Meyerstein D. Comments on the mechanism of the "Fenton-like" reaction. *Acc Chem Res*, 1999, 32(7): 547~550[DOI]
- 11 Pignatello J J. Dark and photoassisted iron³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(5): 944~951
- 12 籍宏伟, 马万红, 赵进才, 等. 可见光诱导 TiO₂ 光催化的研究进展. *科学通报*, 2003, 48(21): 2199~2204
- 13 Wu T, Liu G, Zhao J, et al. Photoassisted degradation of dye pollutants. . Self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions. *J Phys Chem B*, 1998, 102(30): 5845~5851[DOI]
- 14 Liu G, Wu T, Zhao J, et al. Photo-assisted degradation of dye pollutants VIII: Irreversible degradation of alizarin red under visible light irradiation in air-equilibrated aqueous TiO₂ dispersions. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(12): 2081~2087[DOI]
- 15 Wu T, Lin T, Zhao J, et al. TiO₂-Assisted photodegradation of dyes : Photooxidation of A squarylium cyanine dye in aqueous dispersions under visible light irradiation. *Environ Sci Technol*, 1999, 33(9): 1379~1387[DOI]
- 16 Zhao W, Ma W, Zhao J, et al. Efficient photoinduced conversion of an azo dye on hexachloroplatinate ()-modified TiO₂ surfaces under visible light irradiation- A photosensitization pathway. *Chem Eur J*, 2003, 9(14): 3292~3299[DOI]
- 17 谢银德, 陈锋, 赵进才, 等. Photo-Fenton 反应研究进展. *感光科学与光化学*, 2000, 18(4): 357~365
- 18 Sun Y, Pignatello J J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2, 4-D by iron³⁺/hydrogen peroxide/UV. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(2): 304~310
- 19 Dorfman L M, Taub I A, Buhler R E. Pulse Radiolysis .1. Transient spectra and reaction-rate constants in irradiated aqueous solutions of benzene. *J Chem Phys*, 1962, 36: 3051~3061
- 20 Gupta S S, Stadler M, Noser C A, et al. Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide. *Science*, 2002, 296: 326~328[DOI]
- 21 Sorokin A, Suzzoni-Dezard S D, Meunier B. CO₂ as the ultimate degradation product in the H₂O₂ oxidation of 2,4,6-trichlorophenol catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(31): 7410~7411[DOI]
- 22 Fukushima M, Tatsumi K. Degradation pathways of pentachlorophenol by photo-Fenton system in the presence of iron(), humic acid, and hydrogen peroxide. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(9): 1771~1778[DOI]
- 23 Chen F, Ma W, He J, et al. Fenton degradation of malachite green catalyzed by aromatic additives. *J Phys Chem A*, 2002, 106(41): 9485~9490[DOI]
- 24 Barbeni M, Minero C, Pelizzetti E. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*, 1987, 16(10-12): 2225~2237[DOI]
- 25 Wu K, Zhao J, Hidaka H, et al. Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. *J Mol Catal A: Chem*, 1999, 144(1): 77~84[DOI]

- 26 Xie Y, Chen F, Zhao J, et al. Photoassisted degradation of dyes in the presence of Fe^{3+} and H_2O_2 under visible irradiation. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2000, 136(3): 235~240[DOI]
- 27 Xie Y, He J, Zhao J, et al. Investigation of the intermediates formed during the degradation of malachite green in the presence of Fe^{3+} and H_2O_2 under visible irradiation. *Research on Chemical Intermediates*, 2001, 27(3): 237~248[DOI]
- 28 Chen F, Xie Y, Zhao J, et al. Photo-Fenton degradation of dye in methanolic solution under both UV and visible irradiation. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2001, 138(2): 139~146[DOI]
- 29 Chen F, He J, Zhao J, et al. Photo-Fenton degradation of malachite green catalyzed by aromatic compounds under visible light irradiation. *New J Chem*, 2002, 26(3): 336~341[DOI]
- 30 Meunier B, Sorokin A. Oxidation of pollutants catalyzed by metallophthalocyanines. *Acc Chem Res*, 1997, 30(11): 470~476[DOI]
- 31 Meunier B. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chem Rev*, 1992, 92(6): 1411~1456
- 32 Feiters M C, Rowan A E, Nolte R J M. From simple to supramolecular cytochrome P450 mimics. *Chem Soc Rev*, 2000, 29(6): 375~384[DOI]
- 33 Shilov A, Shteinman A. Oxygen atom transfer into C-H bond in biological and model chemical systems. Mechanistic aspects. *Acc Chem Res*, 1999, 32(9): 763~771[DOI]
- 34 Sorokin A, Seris J L, Meunier B. Effect of arterially infused catecholamines and insulin on plasma glucose and free fatty acids in carp. *Science*, 1995, 268: 1163~1166
- 35 Tao X, Ma W, Zhao J, et al. Efficient photooxidation degradation of organic compounds in the presence of iron tetrasulfophthalocyanine under visible light irradiation. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2001, 40(16): 3014~3016[DOI]
- 36 Tao X, Ma W, Zhao J, et al. A novel approach for the oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solutions mediated by iron tetrasulfophthalocyanine under visible light radiation. *Chem Eur J*, 2002, 8(6): 1321~1326[DOI]
- 37 Huang Y, Ma W, Zhao J. A novel β -CD-Hemin complex photocatalyst for efficient degradation of organic pollutants at neutral pHs under visible irradiation. *J Phys Chem B*, 2003, 107(35): 9409~9414[DOI]
- 38 Huang Y, Ma W, Zhao J, et al. Efficient H_2O_2 oxidation of organic pollutants catalyzed by supported iron sulfophenylporphyrin under visible light irradiation. *J Phys Chem B*, 2004, 108(22): 7263~7270[DOI]
- 39 Collins T J. Designing ligands for oxidizing complexes. *Acc Chem Res*, 1994, 27(9): 279~285
- 40 Collins T J. TAML oxidant activators: A new approach to the activation of hydrogen peroxide for environmentally significant problems. *Acc Chem Res*, 2002, 35(9): 782~790[DOI]
- 41 Gupta S S, Stadler M, Noser C A, et al. Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide. *Science*, 2002, 296: 326~328[DOI]
- 42 Horwitz C P, Fooksman D R, Vuocolo L, et al. Ligand design approach for securing robust oxidation catalysts. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(19): 4867~4868[DOI]
- 43 Coliins T J, Powell R D, Slebodrick C, et al. A water-stable manganese()-oxo complex: Definitive assignment of a manganyl infrared vibration. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(2): 899~901
- 44 Wang Y, DuBois J L, Hedman B, et al. Catalytic Galactose oxidase models: Biomimetic Cu()-phenoxyl-radical reactivity. *Science*, 1998, 279: 537~539[DOI]
- 45 Itoh S, Kondo T, Komatsu M, et al. Functional model of dopamine. beta-hydroxylase. quantitative ligand hydroxylation at the benzylic position of a copper complex by dioxygen. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(16): 4714~4715
- 46 Mahapatra S, Halfen J A, Wikinson E C, et al. Modeling copper-dioxygen reactivity in proteins: Aliphatic C-H bond activation by a new dicopper()-peroxo complex. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(21): 9785~9786
- 47 Mekmouche Y, Menage S, Duboc C T, et al. H_2O_2 -dependent Fe-catalyzed oxidations: control of active species. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(5): 949~952[DOI]
- 48 Barton D H R, Gastiger M J, Motherwell W B. A new procedure for the oxidation of saturated hydrocarbons. *J Chem Soc Chem Commun*, 1983, (1): 41~43[DOI]
- 49 Stavropoulos P, Celenligil-Cetin R, Tapper A E. The Gif paradox. *Acc Chem Res*, 2001, 34(9): 745~752[DOI]
- 50 Shilov A E, Shul'pin G B. Activation of C-H bonds by metal complexes. *Chem Rev*, 1997, 97(8): 2879~2931[DOI]
- 51 Tapper A E, Long J R, Staples R J, et al. Oxygenation of hydrocarbons mediated by mixed-valent basic iron trifluoroacetates and valence-separated component species under Gif-type conditions involves carbon- and oxygen centered radicals. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(13): 2343~2346[DOI]
- 52 Barton D H R, Doller D. The selective functionalization of saturated hydrocarbons: Gif Chemistry. *Acc Chem Res*, 1992, 25(11): 504~512
- 53 Newcomb M, Simakov P A, Park S-U. Hypersensitive radical probe studies of Gif oxidation. *Tetrahedron Lett*, 1996, 37(6): 819~822
- 54 Barton D H R. Gif chemistry: The present situation. *Tetrahedron*, 1998, 54(22): 5805~5817
- 55 Knight C, Perkins M J. Concerning the mechanism of "Gif" oxidation of cycloalkanes. *J Chem Soc Chem Commun*, 1991, (14): 925~927[DOI]
- 56 Tapper A E, Long J R, Staples R J, et al. Oxygenation of hydrocarbons mediated by mixed-valent basic iron trifluoroacetates and valence-separated component species under Gif-type conditions involves carbon- and oxygen centered radicals. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(13): 2343~2346[DOI]
- 57 Lee K A, Nam W. Determination of reactive intermediates in iron porphyrin complex-catalyzed oxygenation of hydrocarbons using isotopically labeled water: Mechanistic insight. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(8): 1916~1922[DOI]

- 58 Nam W, Valentine J S. Reevaluation of the significance of oxygen-18 incorporation in metal complex-catalyzed oxygenation reactions carried out in the presence of oxygen-18-labeled water (H_2^{18}O). *J Am Chem Soc*, 1993 115(5): 1772~1778
- 59 Groves J T, Haushalter R C, Nakamura M, et al. High-valent iron-porphyrin complexes related to peroxidase and cytochrome P-450. *J Am Chem Soc*, 1981, 103(10): 2884~2886
- 60 Solomon E I. Geometric and electronic structure/function correlations in non-heme iron enzymes. *Chem Rev*, 2000, 100(1): 235~350
- 61 Que Jr L, Tolman W B. Bis(μ -oxo)dimetal 'diamond' cores in copper and iron complexes relevant to biocatalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(7): 1114~1137[DOI]
- 62 Hwang J, Krebs C, Huynh B H, et al. A short Fe-Fe distance in peroxidiferic ferritin: control of Fe substrate versus cofactor decay. *Science*, 2000, 287: 122~125[DOI]
- 63 Kim C, Dong Y, Que Jr L. Modeling nonheme diiron enzymes: Hydrocarbon hydroxylation and desaturation by a high-valent Fe_2O_2 diamond core. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(15): 3635~3636[DOI]
- 64 Chen K, Costas M, Kim J, et al. Olefin cis-dihydroxylation versus epoxidation by non-heme iron catalysts: Two faces of an Fe -OOH coin. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(12): 3026~3035[DOI]
- 65 Costas M, Que Jr L. Ligand topology tuning of iron-catalyzed hydrocarbon oxidations. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(12): 2179~2181[DOI]
- 66 Chang C J, Cheng L L, Nocera D G. Proton-coupled O-O activation on a redox platform bearing a hydrogen-bonding scaffold. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(7): 1866~1876[DOI]
- 67 Berglund G I, Carlsson G H, Smith A T, et al. The catalytic pathway of horseradish peroxidase at high resolution. *Nature*, 2002, 417: 463~468[DOI]
- 68 MacBeth C E, Colombek A P, Borovik A S, et al. O_2 activation by nonheme iron complexes: A monomeric $\text{Fe}(\text{O})$ -oxo Complex derived from O_2 . *Science*, 2000, 289: 938~941[DOI]
- 69 Sorokin A, Meunier B. Efficient H_2O_2 oxidation of chlorinated phenols catalysed by supported iron phthalocyanines. *J Chem Soc Chem Commun*, 1994, (15): 1799~1800[DOI]
- 70 Ferrandez J, Bandara J, Kiwi J, et al. Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo dye (orange) in Fe-free solutions mediated by cation transfer membranes. *Langmuir*, 1999, 15(1): 185~192[DOI]
- 71 He J, Ma W, Zhao J, et al. Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha\text{-FeOOH}$ under UV irradiation. *Appl Catal B: Environment*, 2002, 39(3): 211~220[DOI]
- 72 He J, Ma W, Zhao J, et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation of an azo dye in aqueous H_2O_2 /Iron oxide dispersions at neutral pHs. *Chem Lett*, 2002, 31(1): 86~87[DOI]
- 73 Ma W, Li J, Zhao J, et al. An Efficient approach for photodegradation of organic pollutants by immobilized iron ions at neutral pHs. *Chem Commun*, 2003, (13): 1582~1583[DOI]
- 74 Cheng M, Ma W, Zhao J, et al. Visible-Light-Assisted Degradation of Dye Pollutants over $\text{Fe}(\text{O})$ -Loaded Resin in the Presence of H_2O_2 at Neutral pH Values. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(5): 1569~1575[DOI]
- 75 Parton R F, Vankelecom I F J, Casseiman M J A, et al. An efficient mimic of cytochrome P-450 from a zeolite-encaged iron complex in a polymer membrane. *Nature*, 1994, 370: 541~544[DOI]
- 76 Knops-Gerrits P, Vos D D, Thibault-Starzyk F, et al. Zeolite-encapsulated $\text{Mn}(\text{O})$ complexes as catalysts for selective alkene oxidation. *Nature*, 1994, 369: 543~546[DOI]
- 77 Tao X, Ma W, Zhao J, et al. Efficient degradation of organic pollutants mediated by immobilized iron tetrasulphophthalocyanine under visible light irradiation. *Chem Commun*, 2003, (1): 80~81[DOI]
- 78 Brink G J, Arends I W C E, Sheldon R A. Green, catalytic oxidation of alcohols in water. *Science*, 2000, 287: 1636~1639[DOI]
- 79 Weber L, Hommel R, Behling J, et al. Photocatalytic oxygenation of hydrocarbons with (tetraarypyrinate) iron() complexes and molecular oxygen. Comparison with microsomal cytochrome P-450 mediated oxygenation reaction. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(6): 2400~2408
- 80 Ma W, Li J, Zhao J, et al. Efficient degradation of organic pollutants using dioxygen activated by resin-exchanged iron() bipyridine under visible irradiation. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(9): 1029~1032[DOI]
- 81 Li J, Ma W, Zhao J, et al. Oxidative degradation of organic pollutants utilizing molecular oxygen and visible light over a supported catalyst of $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ in water. *Appl Catal B: Environ*, 2004, 48(1): 17~24[DOI]
- 82 Blatter F, Sun H, Vasenkov S, et al. Photocatalyzed oxidation in zeolite cages. *Catal Today*, 1998, 41(4): 297~309[DOI]
- 83 Blatter F, Frei H. Very strong stabilization of alkene.cntdot. O_2 charge-transfer state in zeolite NaY: red-light-induced photooxidation of 2, 3-dimethyl-2-butene. *J Am Chem Soc*, 1993, 115 (16): 7501~7502
- 84 Blatter F, Frei H. Selective photooxidation of small alkenes by O_2 with red light in zeolite Y. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(5): 1812~1820
- 85 Blatter F, Frei H. Cyclohexanone from cyclohexane and O_2 in a zeolite under visible light with complete selectivity. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(29): 6873~6879
- 86 Li J, Ma W, Zhao J, et al. A highly selective photooxidation approach using O_2 in water catalyzed by iron() bipyridine complex supported on NaY zeolite. *Chem Commun*, 2003, (17): 2214~2215[DOI]

(2004-04-23 收稿, 2004-06-10 收修改稿)