



光催化 Suzuki 偶联反应的非均相催化剂研究进展

刘 博 许 瞳 李春萍 王俊忠 白 杰*

(内蒙古工业大学化工学院 内蒙古自治区工业催化重点实验室 呼和浩特 010051)

摘 要 Suzuki 偶联反应作为构建 C-C 键的最有效的手段之一,在医药、染料和电子工业等领域扮演着重要的角色。近年来,光催化技术和绿色有机合成化学蓬勃发展,利用可再生的太阳能光催化 Suzuki 偶联反应不但可以解决在催化反应过程中的能源与环境问题,还可以在温和条件下高产率地获得联苯化合物。与均相光催化剂相比,非均相光催化剂具有良好的化学稳定性、便捷的可回收性与优异的循环利用性能等优点,因此成为光催化 Suzuki 偶联反应的研究重点。本文总结了非均相催化剂光催化 Suzuki 偶联反应的基本原理,介绍了近年来光催化 Suzuki 偶联反应中非均相催化剂的制备方法、催化性能以及可循环利用性等方面的研究进展。

关键词 Suzuki 偶联反应 绿色化学 太阳能 光催化 非均相催化剂

Progress of Heterogeneous Catalysts for Photocatalytic Suzuki Coupling Reaction

Liu Bo, Xu Tong, Li Chunping, Wang Junzhong, Bai Jie*

(College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Inner Mongolia Key Laboratory of Industrial Catalysis, Hohhot, 010051)

Abstract Suzuki cross-coupling reaction has been widely recognized as one of the most effective methods for the construction of C-C bonds and plays an important role in medicine, dye and electronics industry. In recent years, with the rapid development of photocatalytic technology and green organic synthetic chemistry, the use of renewable solar photocatalytic Suzuki cross-coupling reaction can not only solve energy and environmental problems, but also can obtain high yield of biphenyl compound at room temperature, so it has attracted the widespread attention of scientists. Compared with the homogeneous photocatalyst, the heterogeneous photocatalyst with advantages of good chemical stability and convenient recovery and recycling has become the key research object of photocatalytic Suzuki cross-coupling reaction. In this review, the basic principle of Suzuki cross-coupling reaction photocatalyzed by heterogeneous catalyst is summarized, and a series of researches on the preparation method, catalytic performance and recyclability of heterogeneous catalyst in photocatalytic Suzuki cross-coupling reaction are introduced.

Keywords Suzuki cross-coupling reaction, Green chemistry, Solar energy, Photocatalysis, Heterogeneous catalyst

Suzuki 偶联反应是有机卤化物与有机硼试剂在催化剂作用下发生的交叉偶联反应(式(1)),该反应作为构筑 C-C 键最有效的方法之一,在现代有机合成化学中扮演着十分重要的角色^[1]。虽然到 2010 年为止,Suzuki 偶联反应已经取得了重大的研究进展^[2,3],但是催化该反应主要还是依靠消耗大量能源以产生热能来驱动。从绿色化学角度讲,这种传统的热催化方式不仅会导致化

石燃料的消耗,也会随之产生温室效应等环境污染问题^[4]。伴随着可持续发展的需求,太阳能作为一种绿色可再生能源,已经逐渐成为人类使用能源的重要组成部分^[5],而光催化是一种能够直接利用太阳能转化为化学能的技术^[6]。当光照射半导体催化材料时,产生的光生电子-空穴对具有很强的氧化还原能力^[7,8],因为这一重要特性,将光催化应用于 Suzuki 偶联反应正在受到科研

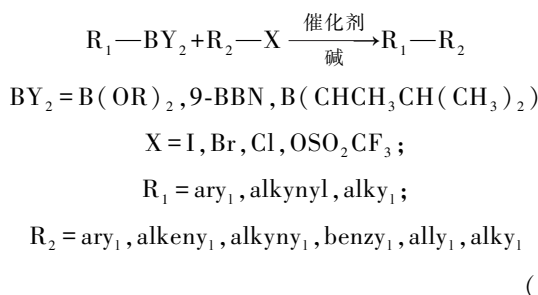
* 联系人,白杰 男,博士,教授,主要从事纳米催化材料研究,E-mail: baijie@imut.edu.cn

国家自然科学基金项目(51772158)资助

2020-08-07 收稿,2020-08-26 接受



工作者们的广泛关注^[9]。



光催化 Suzuki 偶联反应使用的催化剂可以分为均相光催化剂和非均相光催化剂。均相光催化剂虽然具有高的活性和选择性的优势,但也存在难以与反应溶液分离的问题^[10-12]。从原子经济与绿色化学角度考虑,催化剂的分离和循环利用也是高催化活性体系至关重要的一个方面。因此,近年来使用非均相光催化剂催化 Suzuki 偶联反应来构建 C-C 键已经逐渐成为研究的热点。非均相光催化剂根据是否使用过渡金属钯(Pd)可以分为 Pd 基光催化剂和无 Pd 光催化剂。目前, Pd 基光催化剂由于高催化效率以及良好的化学稳定性和使用寿命等优点,已经成为光催化 Suzuki 偶联反应最有效以及应用最广泛的催化剂^[13-15]。但是, Pd 价格昂贵,应用在实际的工业化生产中仍然存在着较大的困难^[16]。所以,能够采用成本低廉和储量丰富的廉价过渡金属代替贵金属 Pd 来光催化 Suzuki 偶联反应具有重要的意义。

本文主要介绍了非均相光催化 Suzuki 偶联反应的一些研究进展。其中,所讨论的催化体系主要分为两大类, Pd 基光催化剂和无 Pd 光催化剂。

1 非均相催化剂光催化 Suzuki 偶联反应的基本原理

光催化 Suzuki 偶联反应涉及一系列复杂的物理和化学过程,目前学术界对其还没有一个统一的认识。通常认为,非均相催化剂光催化的 Suzuki 偶联反应涉及的主要过程包括光的吸收和转化、电荷转移、反应物的吸附和活化、产物的产生和解吸(图 1)。

在半导体催化剂光催化的 Suzuki 偶联反应中,半导体能够吸收光子的能量,激发价带上的电子向导带跃迁成为导带电子,同时价带上产生了一个带正电的空穴,的光生电子-空穴对能够分离并迁移到光催化剂的表面,然后与光催化剂表面

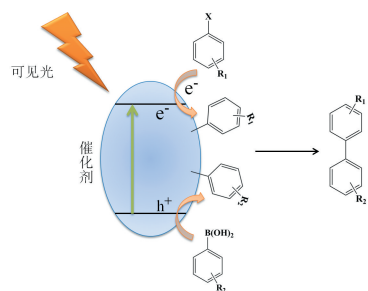


图 1 非均相催化剂光催化 Suzuki 偶联反应的一般过程

Fig. 1 The general process of Suzuki coupling reaction photocatalyzed by heterogeneous catalyst

吸附的有机物发生氧化还原反应。在过渡金属基半导体催化剂光催化 Suzuki 偶联反应体系中,光激发的电子被转移到过渡金属上以活化芳基卤化物。同时,芳基硼酸可以被光生空穴活化并转移到相邻的过渡金属上。芳基卤化物的氧化加成和芳基硼酸在过渡金属上的金属转移导致中间体的形成。最后,通过还原消除获得产物,并且使光催化剂再生用于进一步的反应^[14,25]。在等离子体光催化剂催化的 Suzuki 偶联反应中,金属(例如金(Au)和银(Ag))的局域表面等离子共振效应(LSPR)可以进行光收集并有效地促进光能向热电子的转换,从而加速了催化反应的进行^[33,34]。在无过渡金属光催化剂光催化的 Suzuki 偶联反应中,光生电子直接活化芳基卤化物的 C-X 键,而光生空穴在碱性介质中活化苯基硼酸的 C-B 键,将硼酸转化为电负性的 B(OH)₃ 物种,然后,进行还原消除和金属转移,形成所需产物^[46]。

2 Pd 基光催化剂催化的 Suzuki 偶联反应

对于光诱导的 Suzuki 偶联反应,已经研究了多种非均相光催化剂。在这些非均相光催化剂中, Pd 催化剂是最传统、最有效的,也是应用最广泛的催化剂。但是, Pd 属于贵金属催化剂,价格较高。所以科研工作者们正在努力开发一些不含 Pd 的催化剂来代替 Pd 催化剂催化 Suzuki 反应。根据是否使用 Pd,可以将这些非均相光催化剂分为两类(Pd 基光催化剂和无 Pd 的光催化剂)进行讨论。目前, Pd 基光催化剂通常使用半导体材料(金属氧化物^[17-19]、磁性材料^[20,21]、碳化硅^[22,23]、硫化物^[24,25]、聚合物^[26-29]、金属有机骨架(MOFs)^[30,31])和等离子体材料(Au 和 Ag)^[32-34]作为载体。下面将讨论不同的载体负



载 Pd 纳米粒子制备的非均相催化剂在光催化 Suzuki 偶联反应中的应用。

2.1 金属氧化物负载 Pd 催化剂光催化 Suzuki 偶联反应

在众多金属氧化物半导体光催化材料中,二氧化钛(TiO_2)因为具有化学性质稳定、催化活性高、使用寿命长、抗腐蚀、安全无毒以及成本低等优点而得到了最为广泛的应用。但是它的禁带较宽,只会对波长不大于 387.5nm 的紫外光有响应,从而导致了太阳能利用效率较低的问题。已有研究表明,对 TiO_2 进行离子掺杂^[35,36]、贵金属修饰^[37,38]、表面光敏化^[39,40]、半导体复合^[41,42]等可以有效地拓展其光谱响应范围,并改善其光催化活性。Fahimeh 等^[14]通过超声法将乙酸钯($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)中的 Pd^{2+} 掺杂到抗坏血酸(AA)修饰的 TiO_2 纳米粒子中,合成了 TiO_2 -AA-Pd 纳米复合物。由于引入了 AA 稳定的 Pd 纳米粒子,调节了 TiO_2 的禁带宽度使其成为可见光敏感的光催化剂,从而使纳米催化剂具有高效的分离、光激发载流子和光氧化还原能力。该催化体系在可见

光催化 Suzuki 偶联反应中不仅对芳基碘化物和芳基溴化物表现出优异的催化活性,对芳基氯化物也有 80% 的转化率。催化剂在多次循环反应后,催化活性以及稳定性也没有显著的降低。

Sahar 等^[18]设计了一种修饰有金和钯纳米粒子的类似海胆的核壳 TiO_2 结构催化剂 HUY@S-TOH@AuPd,在可见光促进的 Suzuki 偶联反应中表现出优异的光催化活性。 TiO_2 表面沉积的贵金属 AuPd 纳米粒子可以对 TiO_2 起到修饰的作用,使 TiO_2 和金属之间形成肖特基势垒来增加界面电荷转移,然后 Au 和 Pd 纳米粒子之间通过 LSPR 效应将高能电子从 Au 转移到 Pd,有效地实现了 AuPd 合金的协同促进作用。此外,这种类似于海胆的核壳结构 TiO_2 具有相对较高的比表面积、较高的集光率以及较低的光扩散阻力,并且有利于促进反应物接近活性位点(图 2)。双金属等离子体纳米粒子与类似海胆的核壳 TiO_2 结构的结合,为设计具有高稳定性和高活性的光催化剂以及为多种光催化有机反应提供高效的可见光捕获开辟了一条途径。

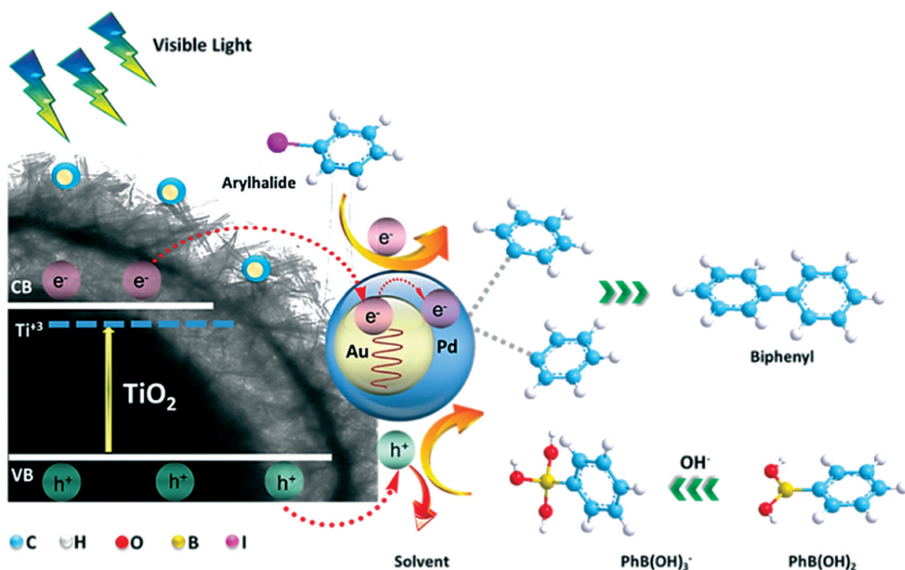


图 2 可见光诱导的 HUY@S-TOH/AuPd 光催化 Suzuki 偶联反应的机理^[18]

Fig. 2 The mechanism of visible light induced HUY@S-TOH/AuPd photocatalytic Suzuki coupling reactions^[18]

除 TiO_2 外,氧化铈(CeO_2)和氧化锌(ZnO)等金属氧化物半导体材料在光催化 Suzuki 偶联反应中也得到了良好的应用。Zhang 等^[9]设计了一种 Pd/Au/ CeO_2 多孔纳米棒催化剂,其中 CeO_2 多孔纳米棒与 Au 纳米粒子之间强的相互作用力,可以使 Au 纳米粒子的电子结构发生变化,导致 CeO_2 与 Au 之间发生电子转移,丰富了 Au 的电

子密度,从而在 LSPR 效应的作用下将热电子从 Au 转移到 Pd。同时 CeO_2 对可见光响应产生的光生电子和空穴也可以分别有效地活化 Suzuki 偶联反应中的芳基氯化物和芳基硼酸。Monah 等^[20]对 Pd/ ZnO 纳米催化剂的光催化活性与照射光的强度和波长的关系进行了研究。结果发现,在 7W 的蓝色 LED 照射下,波长范围为 450~



495 nm 时,观察到光催化 1-(4-溴苯基)乙酮和苯硼酸的 Suzuki 偶联反应经过 40min 产率就达到了 99% 以上,并且在 5 次循环反应后仍能保持 97% 的转化率。

2.2 磁性材料负载 Pd 催化剂光催化 Suzuki 偶联反应

最近,亚铁磁性尖晶石铁氧体 (MFe_2O_4 , M 为二价金属离子) 显示出令人鼓舞的光催化性能,

并且由于其接近 2eV 的窄带隙、磁分离性和化学稳定性而受到了广泛的关注。但是,单纯的磁性纳米粒子之间会产生强相互作用,容易引起纳米粒子团聚,导致磁性材料使用能效受限。将磁性纳米材料在与其他基体材料复合,是解决团聚问题的一个有效方法。Fu 等^[21] 通过简单的一锅水热法成功合成了磁性可回收的三元等离子体 $NiFe_2O_4/2D MoS_2$ -Pd 纳米复合材料(图 3)。

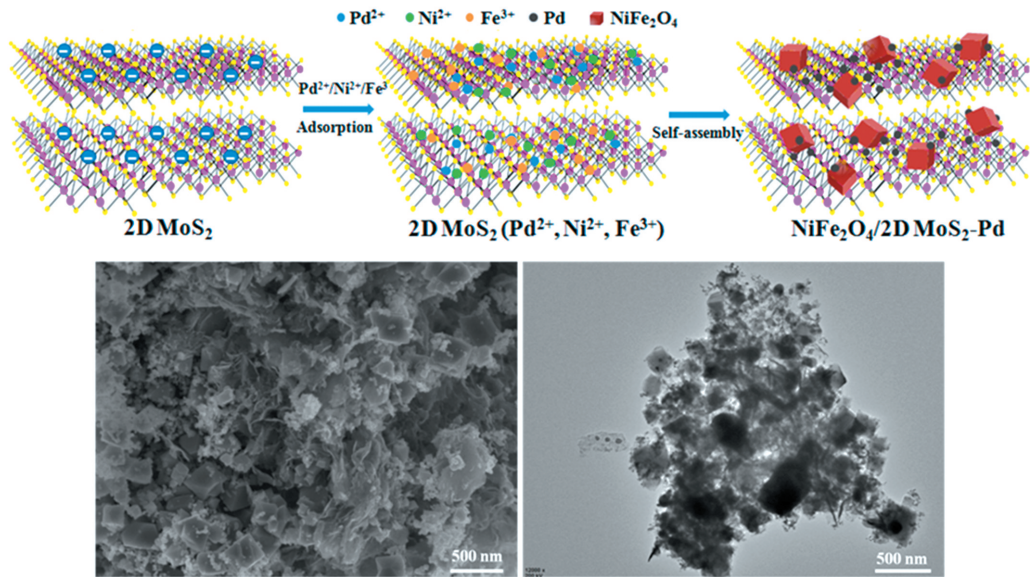


图 3 $NiFe_2O_4/2D MoS_2$ -Pd 纳米复合材料的合成路线与扫描电镜图^[21]

Fig. 3 Synthetic routes and SEM images of $NiFe_2O_4/2D MoS_2$ -Pd nanocomposites^[21]

$NiFe_2O_4$ 纳米立方体和波纹状的 MoS_2 纳米片之间的紧密界面接触形成 $NiFe_2O_4/2D MoS_2$ p-n 异质结,该异质结的原位形成不仅大大提高了可见光吸收率,促进了光生电子和空穴的转移,而且还有效地阻止了磁性 $NiFe_2O_4$ 纳米粒子的团聚。此外,作为电子贮存器的 Pd 纳米粒子可以进一步抑制电子-空穴复合并增强光催化活性。这极大地解决了单纯的 MFe_2O_4 产生的光生电子-空穴对快速复合的问题,并有效地改善了对 Suzuki 偶联反应的光催化性能。该催化剂经过 5 次重复使用后, Pd 含量损失很少,只从 7.44 (wt)%降低到 6.94 (wt)%,并且从 TEM 图像中可以观察到 5 次循环反应后 Pd 纳米粒子没有明显的团聚。Li 等^[22] 通过一步水热法制备了 Pd- $NiFe_2O_4/rGO$ (还原氧化石墨烯)复合催化剂。其中, $NiFe_2O_4/rGO$ 复合材料可以有效抑制 $NiFe_2O_4$ 的团聚。Pd 纳米粒子在 $NiFe_2O_4$ 和 rGO 之间的界面上可以充当介体,并通过异质结界面转移电荷载流子。同时, Pd 纳米粒子作为电子储存器

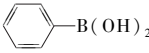
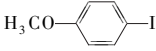
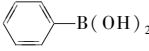
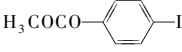
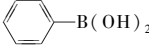
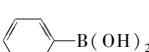
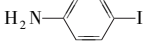
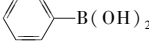
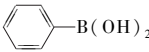
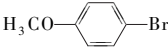
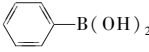
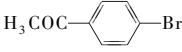
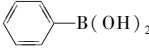
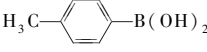
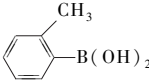
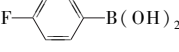
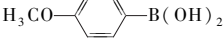
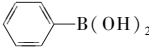
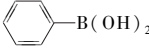
可以直接捕获光生电子,丰富 Pd 纳米粒子上的电子密度,从而促进了光催化 Suzuki 偶联反应的进行。将光催化的 Suzuki 偶联反应与热催化的 Suzuki 偶联反应结果进行对比,可以得出结论,室温下的光催化 Suzuki 偶联反应完全可以替代热催化的 Suzuki 偶联反应。同时,还发现该催化剂对不同取代基底物均表现出了良好的普适性(表 1)。

2.3 碳化硅负载 Pd 催化剂光催化 Suzuki 偶联反应

碳化硅(SiC)半导体材料具有耐腐蚀、耐高温、化学性质稳定、廉价和无毒等优点。SiC 按晶型结构分为六方晶型(α -SiC)和立方晶型(β -SiC)两类。SiC 的禁带宽度与晶型有关,用于光催化反应最多的是 β -SiC (2.4eV)。Jiao 等^[23] 研究发现, Pd/ β -SiC 中的肖特基势垒异质结在可见光照射下可以将光生电子连续转移到 Pd 纳米粒子上,并在 SiC 上留下空穴。Pd 纳米粒子上的光生电子用于裂解卤代苯中的 C-X 键, SiC 上的

表 1 Pd-NiFe₂O₄/rGO-4 光催化或热催化的 Suzuki 偶联反应^[22]

Tab.1 Photocatalytic and thermally catalyzed Suzuki coupling reactions by Pd-NiFe₂O₄/rGO-4 catalysts^[22]

编号 ^a	芳基卤化物	芳基硼酸	反应时间/h	收率/% ^b	收率/% ^c
1			0.5	>99	>99
2			1	90	92
3			1	97	96
4			1	82	84
5			1	80	83
6			1.5	98	97
7			1.5	89	90
8			1.5	94	94
9			1	95	94
10			1	81	83
11			1	97	98
12			1	96	94
13			2	25	33
14			6	55	60

反应条件:^a 芳基卤化物(1.0mmol), 芳基硼酸(1.2mmol), 碳酸钾(2.5mmol), 5mL 乙醇-水(9:1), N₂ 氛围, 催化剂(0.5(mol)% Pd), GC 收率;^b 可见光照射;^c 80℃。

空穴用于活化苯基硼酸中的 C-B 键。Pd/ β -SiC 催化剂在 30℃、可见光照射 80min 条件下催化碘苯与苯硼酸的偶联反应中表现出了较高的活性(TOF 为 1053h⁻¹, 选择性约为 100%)和良好的稳定性。SiC 除了具有良好的光催化性能外, Si 和 C 元素在地球上储存含量也极为丰富, 这也为开发 SiC 光催化剂提供了广阔的前景。

2.4 硫化物载 Pd 催化剂光催化 Suzuki 偶联反应

纳米二硫化钼(MoS₂)是一种新型的可见光光催化剂,其禁带宽度在 1.2~1.9 eV 之间,其吸

收光谱范围集中在可见和近红外波段范围内,层状 MoS₂ 丰富的边缘结构为光催化反应提供了大量的活性位点,是一种对可见光有良好响应的二维半导体材料。因此,纳米 MoS₂ 在光催化领域中得到了广泛的关注。Shin 等^[25]通过对 MoS₂ 的乙醇溶液进行超声处理,制备了 MoS₂ 纳米片。然后,通过溶液相外延生长合成了具有肖特基势垒异质结的 Pd 纳米点修饰的 MoS₂ 光催化剂。研究发现, Pd 纳米点修饰的 MoS₂ 纳米片光催化剂对可见光诱导的 Suzuki 偶联反应表现出较高的催化活性;而 Pd 纳米点的催化活性来源于



MoS₂ 在可见光区域的光吸收能力以及随之产生的电子-空穴对。因此,可以得出结论,使用 MoS₂ 来代替等离子激元(Au、Ag)纳米粒子作为可见光诱导的光催化剂是一个有前景的策略。

2.5 聚合物载 Pd 催化剂光催化 Suzuki 偶联反应

以上研究中 Pd 纳米粒子主要负载在无机材料上进行光催化的 Suzuki 偶联反应。最近,多种聚合物,例如共轭聚合物和生物聚合物,也已经用作可见光光催化剂。与传统的无机半导体催化剂相比,聚合物光催化剂具有原料来源丰富、制备成本低和易于调节特性等潜在优势。因此,有机材料将可能成为无机半导体光催化剂的有吸引力的替代品。Duarah 等^[27]首次报道通过原位聚合

制备了淀粉修饰的 HPU/Pd@RCD 纳米复合材料作为微孔光催化剂。其中,通过掺入钯还原的碳点(直径 10~15 nm)纳米杂化物来制备淀粉基超支化聚氨酯纳米复合材料。这种聚合物基纳米复合材料因为具有可持续的、牢固的反应表面以及外围极性官能团,有利于活化反应物种生成,并最大程度地减少催化剂的失活或浸出。Pd@RCD 和淀粉基超支化聚氨酯基体的协同作用促进了太阳光辐射下的 Suzuki 偶联反应催化性能的提高(图 4),同时使催化剂具有良好的可回收性。但是,该催化剂存在的一个问题是稳定性较差。在 5 次循环反应后催化剂的分解比较严重,出现了反应介质浑浊的现象,同时也伴随着产率显著降低的情况。

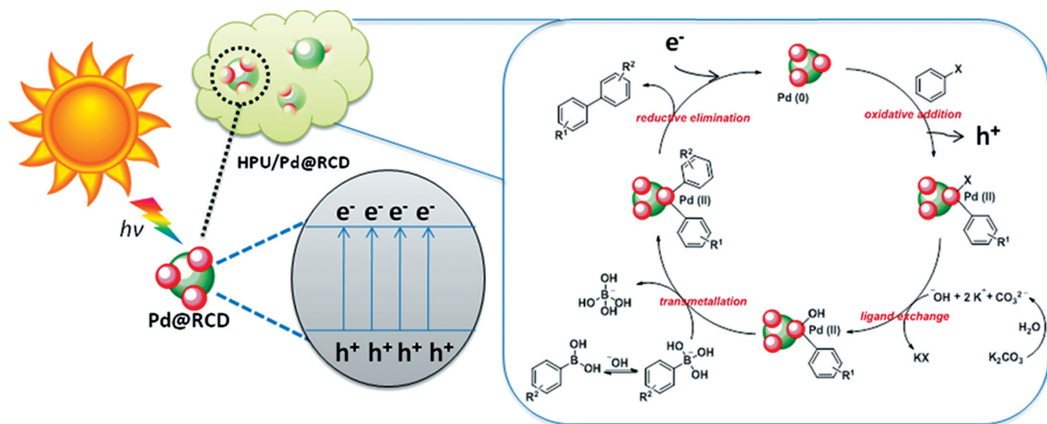


图 4 HPU/Pd@RCD 光催化 Suzuki 偶联反应机理^[27]

Fig. 4 The mechanism of photocatalytic Suzuki coupling reaction by HPU/Pd@RCD catalysts^[27]

Zhao 等^[28]通过冷冻辅助组装和煅烧制备了 rGO 掺杂的石墨氮化碳(g-C₃N₄)的非共价偶联杂化物。通过引入 rGO 不仅提高了 g-C₃N₄ 的光吸收能力,还改善了 g-C₃N₄ 在可见光照射下产生的电荷载流子的寿命和转移效率,从而使该复合催化剂在可见光催化的 Suzuki 偶联反应中表现出了优异的活性。在连续 6 个循环后,该催化剂表现出非常高的稳定性,而且催化活性损失很小。

2.6 MOFs 载 Pd 催化剂光催化 Suzuki 偶联反应

MOFs 作为一种具有 3D 网络结构的晶体微介孔杂化材料,存在高度多孔结构,可以确保反应物分子有效地到达活性金属位点,而且其金属-氧单元可以看作分立的半导体量子点,具有类似半导体的性质。因此,将 MOFs 应用于光催化有机反应已经成为近几年的研究热点。Sun 等^[31]通过双溶剂浸渍与光还原工艺成功将小于 1.2nm

的 Pd 纳米团簇包封在 NH₂-Uio-66(Zr) 笼内。由于存在大量的配位不饱和 Pd 活性位和从光激发 NH₂-Uio-66(Zr) 到 Pd 纳米团簇的有效电子转移,使 Pd@NH₂-Uio-66(Zr) 对可见光促进的 Suzuki 偶联反应显示出优异的活性(图 5)。MOFs 基光催化与金属基催化的成功结合,为开发金属@MOFs 以进行高效的非均相光催化反应提供了一条有效而温和的途径。

2.7 等离子激元材料载 Pd 催化剂光催化 Suzuki 偶联反应

金属(例如 Au 和 Ag)的 LSPR 效应可以进行光收集并促进光能向热电子生成的有效转换,而且在光催化 Suzuki 偶联反应中已经得到了很好的应用。Wang 等^[33]报道了 Pd 纳米粒子通过异质外延生长紧密地附着在单个 Au 纳米棒上形成 Au-Pd 纳米结构,通过调节 Au-Pd 纳米结构的尺寸能够使光响应范围从可见光向近红外区域发

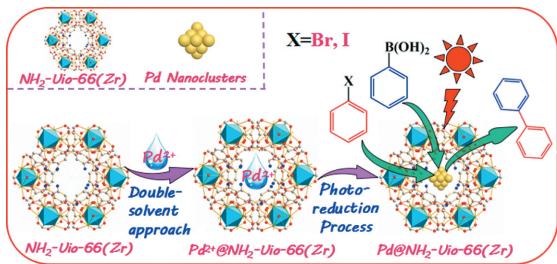


图 5 Pd@NH₂-Uio-66 (Zr) 催化剂的合成与光催化 Suzuki 偶联反应^[31]

Fig. 5 The synthesis of Pd@NH₂-Uio-66 (Zr) catalyst and photocatalytic Suzuki coupling reaction^[31]

生红移。金纳米棒充当有效吸收光的等离子激元组分,而钯纳米粒子充当 Suzuki 偶联反应的催化组分。等离子激元组分和催化组分在一个纳米结构中的紧密结合可以使等离子激元组分吸收的光能直接转移到催化组分上。与半导体光催化剂相比,等离子激元金属纳米结构中的激发电子能够被限制在表面区域,因此仅需很短的距离即可到达反应位点,极大地提高了光催化反应效率。

3 无 Pd 光催化剂催化的 Suzuki 偶联反应

Pd 催化剂虽然是光催化 Suzuki 偶联反应最有效以及应用最广泛的催化剂,但是贵金属 Pd 在地壳中储存含量稀少,并且价格也比较昂贵。

因此,从绿色化学角度讲,寻找一种更为廉价的过渡金属催化剂来代替贵金属 Pd 催化剂光催化 Suzuki 偶联反应具有重要的意义。

Chen 等^[44]将 Ag 纳米粒子掺杂到 TiO₂ 中原位合成 Ag/TiO₂ 纳米复合催化剂,用于可见光催化的芳基卤化物与芳基硼酸的交叉偶联反应(图 6)。在以甲苯为溶剂、催化剂用量为 45mg、反应时间为 24h 的条件下,对乙基溴苯的转化率达到 98%,对乙基联苯的收率达到 97%。该催化剂使用了价格相对更低的 Ag 来代替 Pd,虽然显示出了较低的光催化效率,但是经过 7 次循环反应基本没有任何损失,说明该催化剂具有良好的化学稳定性。

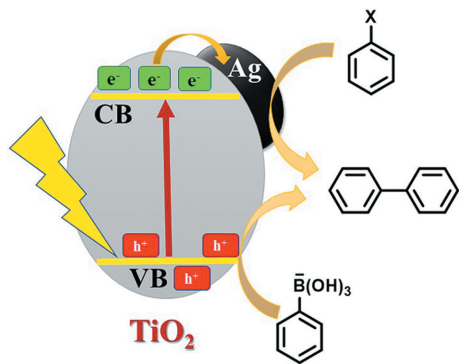


图 6 Ag/TiO₂ 催化剂光催化 Suzuki 偶联反应机理^[44]

Fig. 6 The mechanism of photocatalytic Suzuki coupling reactions by Ag/TiO₂ catalysts^[44]

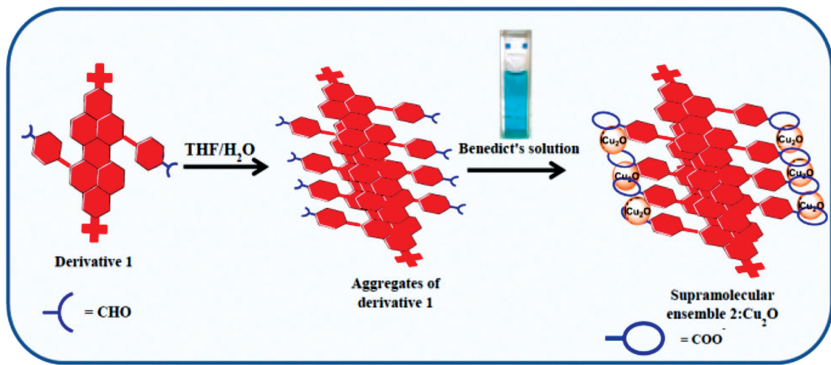


图 7 茚酰亚胺衍生物和 Cu₂O 纳米粒子形成的超分子集合体的合成示意图^[46]

Fig. 7 The synthetic scheme of supramolecular assembly formed by perylene imide derivatives and Cu₂O nanoparticles^[46]

Sharma 等^[45,46]使用并五苯醌衍生物的聚集体作为反应器和稳定剂,通过原位合成法成功制备了无钯光催化剂 Ag@Cu₂O 核壳纳米粒子。该催化剂在光催化 Suzuki 偶联反应中可有效地缩短反应时间并减少副产物的产生。与 Pd 负载的半导体催化剂催化机理不同的是,芳基卤化物的

C-X 键和芳基硼酸的 C-B 键均被氧化亚铜 (Cu₂O) 表面上的光生载流子所活化。后来他们又开发了一种茚酰亚胺衍生物和 Cu₂O 纳米粒子形成的无贵金属的超分子集合体光催化剂(图 7)。在该催化体系中,半导体材料(Cu₂O)和染料分子(茚酰亚胺衍生物)充当天线的功能吸



收可见光而被激发。最终,被激发的物种激活了底物分子以促进有机反应的进行。该催化剂应用于可见光催化的 Suzuki 偶联反应中表现出出色的光催化效率。然而,这种无贵金属的光催化剂虽然具有良好的经济性和光催化活性,但是存在的一个较为严重的问题是可循环性较差,在 4 次循环反应后产率就降低了 30%。所以,进一步提高该类无贵金属光催化剂在催化 Suzuki 偶联反应的稳定性是研究工作者接下来需要解决的一个重要问题。

Prajapati 等^[47]首次报道了将氧化镍(NiO)与钴酞菁(CoPc)接枝的镍基光催化剂用于室温下光催化芳基卤化物与芳基硼酸的 Suzuki 偶联反应。在该催化体系中仅使用了低成本金属(Ni 和 Co),但是这两种组分的良好协同作用却提供了更高的产品收率。研究者根据已有的文献报道,阐述了反应的可能机理。CoPc/NiO 光催化剂中的 CoPc 用作光敏剂,可以确保在可见光下向 NiO 的导带连续提供电子。在光的照射下,CoPc 受到激发,电子从 HOMO 转移到 LUMO;同样地,在光的照射下,发生电荷分离,光生电子从价带激发到 NiO 的导带。CoPc 的 HOMO 中的光生空穴将芳基硼酸转化为芳基自由基阳离子;而 CoPc 的 LUMO 中的光激发电子很容易转移到 NiO 的导带,并且芳基卤化物还原成相应的芳基阴离子自由基。最后,光生的苯基自由基阳离子与自由基阴离子偶联,生成相应的联苯(图 8)。

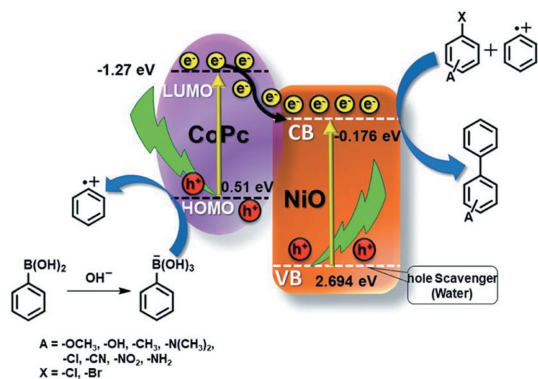


图 8 CoPc/NiO 光催化 Suzuki 偶联反应机理^[47]

Fig. 8 The mechanism of photocatalytic Suzuki coupling reaction by CoPc/NiO^[47]

4 结语

非均相催化剂光催化 Suzuki 偶联反应是一种构建 C-C 键的新型催化体系,该催化体系具有

环境友好以及催化剂易分离等优点。本文总结了近几年非均相催化剂光催化 Suzuki 偶联反应的一些研究进展,并将用于该催化体系的光催化剂分为 Pd 基光催化剂和无 Pd 光催化剂两大类进行了讨论。目前,不仅 Pd 基光催化剂在催化 Suzuki 偶联反应中已经取得了一些显著的成效,经济性更高的无 Pd 光催化剂也获得了一些突破性的进步,这对绿色催化技术的发展是十分有利的。虽然非均相光催化的 Suzuki 偶联反应已经取得了较大的进展,但是对反应机理的研究发展较缓慢,没有形成一个统一的认识,一般认为光催化反应机理过程涉及光的收集、光转化电子、界面电子转移、反应分子的吸附和活化以及产物的形成和脱附。因此,深入理解光催化反应机理是优化非均相催化剂光催化 Suzuki 偶联反应体系的关键因素,也是实现可持续化学的有力途径。

参考文献

- [1] Rygus J P, Crudden C M. J. Am. Chem. Soc., 2017, 139 (50): 18124~18137.
- [2] 吴莉,龙雨,马建泰,等. 分子催化, 2019, 33(3): 263~273.
- [3] Li H B, Seechum C J, Colaco T J. ACS Catal., 2012, 2 (6): 1147~1164.
- [4] Bai C, Wang X, Tang S B, et al. Adv. Mater., 2018, 30 (40): 1~7.
- [5] 魏延泽,王祖民,于然波. 科学通报, 2019, 64(34): 3577~3593.
- [6] Wang X N, Wang F L, Sang Y H, et al. Adv. Energy Mater., 2017, 7(23): 1~15.
- [7] 张亮,赵朝成,高先瑶,等. 环境科学, 2019, 40(1): 281~292.
- [8] 梅邱峰,张飞燕,王宁,等. 无机化学学报, 2019, 35 (8): 1321~1339.
- [9] Zhang S, Chang C, Huang Z. ACS Catal., 2015, 5(11): 6481~6488.
- [10] Mehdi K, Mona H S. Catal. Commun., 2018, 111: 10~15.
- [11] Siyavash K M, Seyedesahar M, Minoo D. J. Alloy Compd., 2019, 819: 1~13.
- [12] Wang N, Ma L X, Wang J, et al. ChemPlusChem, 2019, 84 (8): 1164~1168.
- [13] Mojtaba B, Reyhaneh K, Hamed M. J. Mater. Chem. A, 2019, 7(27): 16257~16266.
- [14] Fahimeh F, Maasoumeh J, Abdolreza R. Catal. Lett., 2019, 149(6): 1595~1610.
- [15] Jeet C, Ipsita N, Francis V. Chem. Eng. J., 2019, 358: 580~588.
- [16] 陈丽萍,侯豪情,洪三国. 化工进展, 2008, 27(5): 687~692.
- [17] Feng X, Li Z H. J. Photoch. Photobio. A, 2017, 337: 19~

24.

[18] Sahar R, Abolfazl Z, Ghodsi M Z, et al. Catal. Sci. Technol. , 2019, 9(14) : 3820~3827.

[19] Liu B, Xu T, Li C P, et al. New J. Chem. , 2020, 44(9) : 3794~3801.

[20] Monah S, Zahra B. Chemistry Select, 2018, 3(6) : 1898~1907.

[21] Fu W Z, Xu X W, Wang W B, et al. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2018, 6(7) : 8935~8944.

[22] Li Y L, Zhang Z Q, Pei L Y, et al. Appl. Catal. B, 2016, 190: 1~11.

[23] Jiao Z F, Zhai Z Y, Guo X N, et al. J. Phys. Chem. C, 2015, 119(6) : 3238~3243.

[24] 崔艳丽, 郭晓宁, 王英勇, 等. 催化学报, 2015, 36(3) : 322~327.

[25] Shin H H, Kang E, Park H, et al. J. Mater. Chem. A, 2017, 5(47) : 24965~24971.

[26] Yim D B, Raza F, Park J H, et al. ACS Appl. Mater. Inter. , 2019, 11(40) : 36960~36969.

[27] Duarah R, Karak N. Ind. Eng. Chem. Res. , 2019, 58(36) : 16307~16319.

[28] Zhao X H, Xie J T, Liu X, et al. Appl. Organomet. Chem. , 2019, 33(1) : 1~10.

[29] Xie A M, Zhang K, Wu F, et al. Catal. Sci. Technol. , 2016, 6(6) : 1764~1771.

[30] Wang Z J, Ghasimi S, Landfester K, et al. Chem. Mater. , 2015, 27(6) : 1921~1924.

[31] Sun D R, Li Z H. J. Phys. Chem. C, 2016, 120(35) : 19744~19750.

[32] Sun D R, Xu M P, Jiang Y T, et al. Small Methods, 2018, 2(12) : 1~7.

[33] Wang F, Li C H, Chen H J, et al. J. Am. Chem. Soc. , 2013, 135(15) : 5588~5601.

[34] Yoshii T, Kuwahara Y, Mori K, et al. J. Phys. Chem. C, 2019, 123(40) : 24575~24583.

[35] Ma T, Liang F. J. Phys. Chem. C, 2020, 124(14) : 7812~7822.

[36] 梁钊, 李子富, 周晓琴, 等. 环境工程, 2019, 37(3) : 92~97.

[37] Liu S H, Tang W T, Lin W X, et al. Int. J. Hydrogen Energ. , 2017, 42(38) : 24006~24013.

[38] Gogoi D, Namdeo A, Golder A K, et al. Int. J. Hydrogen Energ. , 2020, 45(4) : 2729~2744.

[39] Singhal N, Kumar U. Mol. Catal. , 2017, 439: 91~99.

[40] Cheng G, Wei Y, Xiong J Y, et al. J. Alloy Compd. , 2017, 723: 948~959.

[41] Toyoda T, Shen Q, Hironaka M, et al. J. Phys. Chem. C, 2018, 122(51) : 29200~29209.

[42] Zhang R, Wang Q, Zhang J, et al. Nanotechnology, 2019, 30(43) : 1~19.

[43] Liu Z, Menendez C, ShenoY J, et al. Nano Energy, 2020, 72: 1~10.

[44] Chen Y N, Feng L. J. Photoch. Photobio. B, 2020, 205: 1~34.

[45] Sharma K, Kumar M, Bhalla V. Chem. Commun. , 2015, 51: 12529~12532.

[46] Singh G, Kumar M, Sharma K, et al. Green Chem. , 2016, 18(11) : 3278~3285.

[47] Prajapati P K, Saini S, Jain S L. J. Mater. Chem. A, 2020, 8(10) : 5246~5254.