等离子体光催化剂在有机合成中的应用研究进展

王 春* 高书涛 周 欣 吴秋华 教彩娜 王 志*

(河北农业大学理学院 保定 071001)

摘要 光催化有机合成作为光催化领域的一个前沿方向,越来越受到人们的广泛关注.基于金属表面等离子体共振效应的等离子体光催化剂作为一类新型可见光响应的光催化剂,已成功用于催化醇氧化、烯烃环氧化、硝基还原、碳碳偶联、苯基化等诸多重要的有机反应,在利用太阳能方面显示出巨大的应用潜力.总结了等离子体光催化剂在有机合成中的最新研究进展,并对其发展趋势进行了展望.

关键词 光催化; 等离子体; 有机合成; 催化; 综述

Research Progress of Plasmonic Photocatalyst in Organic Synthesis

Wang, Chun* Gao, Shutao Zhou, Xin Wu, Qiuhua Jiao, Caina Wang, Zhi*

(College of Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001)

Abstract Photocatalytic chemical transformations are a hot topic in photocatalysis field and have received significant attention in recent years. Plasmonic photocatalysts based on metal surface plasmon resonance are novel visible light response photocatalysts, which have been applied in the catalysis of various important organic reactions, such as aerobic oxidation of alcohols, epoxidation of alkene, reduction of nitro-compounds, C—C coupling, and oxidation of benzene to phenol. Herein the recent progresses in selective organic synthesis catalyzed by plasmonic photocatalysts are reviewed and a perspective on the development trend is given.

Keywords photocatalyst; plasmon; organic synthesis; catalysis; review

随着经济的迅猛发展,环境污染和能源危机已经成为人类社会所面临的重要挑战.所以,发展可再生能源、消除化学工业对环境的有害影响,成为未来化学研究中的热点问题.光催化技术具有洁净、安全、操作简单、无二次污染等优点,是解决人们所面临的能源和环境问题的一种有效途径.光催化技术在分解水制氢气、环境污染物降解、光电转化、有机合成等领域的应用引发了广泛的关注^[1].

作为一种取之不尽、廉价易得的能源,太阳光在驱动环境友好的有机转化中具有很大的应用潜力.众所周知,传统的有机合成不仅步骤繁琐,一些反应还需要在高温高压下才能进行,而光催化反应体系通常在简单温和的条件下即可进行,避免了在传统有机合成中所使用的复杂步骤和苛刻条件,使由此带来的环境和能源问题得到有效解决,是实现有机合成绿色化的一种新途径.到目前为止,人们研究最多光催化材料是金属氧化物半

导体光催化材料.有关半导体光催化剂催化的选择性有机转化已有较多报道^[2],然而,这些光催化剂需要紫外光激发才能显示催化活性,而紫外光诱导的化学反应中含有自由基中间体,使反应的选择性不尽令人满意.而太阳光主要由可见光组成,开发可见光响应的光催化剂,以在有机转化反应中有效利用太阳能成为人们关注的焦点^[3].当前国内外在这方面的研究工作主要集中在以下两个方面:(1)对半导体光催化材料进行改性和探索具有可见光响应的新型半导体材料体系来扩展现有光催化材料的光响应范围;(2)使用具有可见光吸收的等离子体光催化剂.

等离子体光催化剂是基于金属表面等离子体共振效应的一类对可见光有良好响应的新型光催化剂^[4].金属中的表面等离子体共振是描述其导带电子在电磁场作用下集体振荡的一个物理概念.由入射光和金属表面的自由电子相互作用而产生.具有一定频率的入射光波

* E-mail: chunwang69@126.com; wangzhi@hebau.edu.cn

Received May 12, 2014; revised June 25, 2014; published online July 3, 2014.

Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province (No. B2011204051) and the Innovation Research Program of Department of Education of Hebei for Hebei Provincial Universities (No. LJRC009).

河北省自然科学基金(No. B2011204051)和河北省高等学校创新团队领军人才培养计划(No. LJRC009)资助项目.

可以诱导金属的外层自由电子产生极化,进而诱导其表面表现出净电荷,该净电荷相当于一个新建电场,于是就会产生静电回复力,其静电回复力可以使电子发生偶极振荡,当入射光的频率与电子的集体振荡频率一致时,则可以发生耦合共振,这种共振在宏观上就表现为金属对光的吸收,这就是通常所谓的表面等离子体共振(Surface Plasmon Resonance, 简称 SPR)^[4b].

贵金属特别是金、银、铜等纳米粒子在可见区域有较强的吸收,其表面等离子体共振吸收光谱的最大吸收波长分别为 530、400、580 nm. 因此,利用金、银、铜的 SPR 效应可以在可见光的照射下调控化学转化^[2b]. 尽管独立的金属等离子体纳米材料能够在可见光的照射下催化有机物转化,但它们的稳定性较差,因此在实际应用中,大多数等离子体光催化剂负载到金属氧化物上^[3a],如可被还原的金属氧化物 CeO_2 以及惰性载体 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等,而 TiO_2 因其耐光腐蚀、耐酸碱性、化学性质稳定、对生物无毒、成本低、可循环利用等优点成为目前应用最广泛的光催化材料,是最受欢迎的金属氧化物载体. TiO_2 的导带能帮助电子转移到电子受体中,如氧气,这有利于选择性需氧氧化.

等离子体光催化剂在有机合成领域具有巨大的发展潜力和广阔的应用前景,已引起了广大有机化学家的广泛关注,并已取得了一些新的研究成果. 本文主要对近年来国内外有关等离子体光催化剂在有机转化反应中的应用进行简要评述,并对存在问题及未来发展趋势进行了总结和展望.

1 等离子体光催化剂的光催化机理

等离子体光催化剂催化有机转化的机理目前还没有完全一致的认识. 大多数等离子体光催化剂是将贵金属负载到金属氧化物上,一般认为此类催化剂的作用机理可用 Scheme 1 表示^[3a,4a].

Scheme 1

在可见光的照射下,等离子体金属如金、银、铜等纳

米粒子吸收光能后使得位于费米能级 E_f 附近的电子被激发成表面等离子体(SP)状态,与低于 E_f 的带正电荷的空穴(h^+)分离. 由于等离子体纳米粒子被负载在金属氧化物上,因此电子将会转移到金属氧化物的导带(CB)中,并且最终转移到电子受体如氧气中,同时,留下的带正电的空穴将会被有机底物淬灭,完成光催化循环. 为了全面的理解等离子体光催化剂的催化机理,等离子体纳米粒子和金属氧化物载体的性能都应该考虑. 金属氧化物载体除了能稳定等离子体纳米粒子和帮助转移电子的作用外,也具有酸、碱、配位等功能,这可能对多相反应过程有促进作用. 另外,金属氧化物负载的金、银、铜纳米粒子是良好的异质结光催化剂,有利于热诱导的氧化还原反应的进行,而氧化还原反应的发生又能进一步促进等离子体光催化的进行.

2 等离子体光催化剂在有机合成中的应用

2.1 醇氧化反应

醇类化合物的氧化为相应的羰基化合物的反应是有机合成中最常用的反应,因为羰基化合物是制造药物、维生素及香料的重要前体物,所以该反应在工业生产中具有十分重要的作用. 通常羰基化合物的合成需要高温高压条件,且使用的氧化剂是具有毒性或腐蚀性的强氧化剂如重铬酸钾、高锰酸钾等. 利用光催化反应可避免上述问题,Shiraishi 等^[5]将直径小于 5 nm 的金纳米粒子负载在锐钛矿型/金红石型 TiO_2 混晶结构的界面上,制备了 Au/TiO_2 等离子体光催化剂,在可见光($\lambda > 450 \text{ nm}$)的照射下,成功地催化芳香醇类在室温下发生氧化反应,反应效率高且选择性好(Eq. 1). 催化剂 Au/TiO_2 是以 H_4AuCl_4 和 TiO_2 为原料,通过沉积沉淀法合成. 实验发现不同晶型的 TiO_2 (即锐钛矿型、金红石型、Degussa P25)作为金纳米粒子的载体时催化效果不同, Degussa P25 TiO_2 作为载体催化活性最高. 研究还表明光照可大大提高催化活性,产率是非光照条件下的 4 倍多. 另外金粒子的大小及在 TiO_2 上附着的位置对催化效率也有很大影响,小于 5 nm 的金纳米粒子负载在锐钛矿型/金红石 TiO_2 混晶的界面上时催化效率显著提高.

Tada 等^[6]发现,在可见光的照射下,在 Au/TiO_2 体系中加入表面活性剂三甲基十八烷基氯化铵(C_{18}TAC)时,可有效催化水相中醇类化合物氧化为羰基化合物的

反应, 反应具有很高的选择性(>99%). 其中 Au/TiO₂ 是由 H₄AuCl₄ 和 TiO₂ 采用沉积沉淀法合成的, 当表面活性剂 C₁₈TAC 添加到该光催化体系时, 反应产率一般会提高 3.3~5.7 倍, 对某些个别化合物, 产率可增大 29.6 倍. 通过动力学研究发现, 除了 4-HO-C₆H₄CH₂OH 外, 其他醇类氧化形成相应羰基化合物呈 Hammett 线性相关.

据报道, CeO₂ 作为一种可还原的金属氧化物, 可以代替 TiO₂ 作为金纳米粒子的载体. Kominami 研究组^[7]以柠檬酸作为还原剂, 在 CeO₂ 表面还原 H₄AuCl₄ 制备了 Au/CeO₂ 等离子光催化剂, 所获得的 Au/CeO₂ 的最大吸收波长在 550 nm 左右, 与金纳米粒子的表面等离子共振吸收一致. 实验表明, 在 530 nm 的 LED 灯照射下, Au/CeO₂ 可以催化芳香醇在水相中被氧气选择性地氧化成芳香醛, 反应几乎定量进行(Eq. 2). 另外催化剂的催化活性主要取决于负载在 CeO₂ 上的金纳米粒子的比表面积而不是金纳米粒子的总量. 实验表明当金纳米粒子平均粒径为 30 nm 时, 可作为一种非常有效的可见光等离子光催化剂. Kominami 研究组^[8]还通过多步光化学沉积的方法合成了 Au/CeO₂, 与单步合成法相比, 多步合成法合成的金纳米粒子粒径大、催化活性高, 其催化反应速率是单步合成法的 2 倍. 结果表明两种方法合成的 Au/CeO₂ 催化醇类氧化都具有很高的选择性, 可选择氧化对氨基苯甲醇为对氨基苯甲醛而不氧化氨基.

Au/CeO₂ 催化醇类氧化反应被认为涉及 Au-H 中间体, 最近 Maldotti 等^[9]采用自旋捕获与电子顺磁共振技术考查了 Au-H 中间体的作用途径. 实验证明该中间体是控制 Au 纳米粒子催化氧化醇类反应的重要中间体, 且光照影响 Au-H 键的稳定性, 有助于该化学键的断裂, 从而恢复 Au 的催化活性, 所以光照能加速反应的进行.

金纳米粒子本身也能作为等离子体光催化剂, 例如, 在 530 nm LED 照射下, 金纳米粒子可催化双氧水氧化芳香醇为相应的羰基化合物^[10](Eq. 3), 转化率可达 95%. 金纳米粒子可由氯金酸在苯甲酮和表面活性剂的存在下通过光化学方法合成, 该法制备的金纳米粒子直径大约 15 nm.

金-钯合金负载到 ZrO₂ 上得到的 Au-Pd/ZrO₂^[11,12] 或金-铜合金负载到 TiO₂ 上得到的 Au-Cu/TiO₂^[13], 在可见光或太阳光的照射下可以提高氧气氧化苯甲醇的反应活性. 对于 Au-Pd/ZrO₂ 催化体系, Au、Pd 的摩尔比决定了纳米粒子表面钯位点的分布情况及电子的不均匀性, 从而对催化活性起着重要的作用. 该课题组通过进一步的实验证实金-钯合金在可见光照射下能够驱动芳香醇 α -H 的离去, 从而使得该氧化反应无需在高温、高氧条件下进行^[12]. 然而, 对于 Au-Cu/TiO₂ 催化剂, 由于 Au 的等离子活性使得表面被氧气氧化的铜得以还原, 从而保持合金的催化效果, 促进醇类氧化反应进行. 等离子体金纳米表面 Cu⁰ 的氧化与氧化后再还原为 Cu⁰ 会加速电子转移, 从而促进整个氧化过程.

最近 Yang 等^[14]将 Ag 负载到 P25 TiO₂ 和 SiO₂ 上, 分别制备了 Ag/TiO₂ 和 Ag/SiO₂ 光催化剂, 在紫外光照射下用于催化甲醇氧化生成甲酸甲酯的反应. 实验发现两种催化剂都表现出较高的催化活性. 其中 Ag/TiO₂ 催化活性是由于 TiO₂ 表面的 Ag 纳米粒子可以捕获 TiO₂ 表面上的光激发产生的电子, 从而延长了电子和空穴的寿命; Ag/SiO₂ 的催化作用主要来自于 Ag 纳米粒子的表面等离子共振效应.

2.2 烯烃的环氧化反应

除了金以外, 银、铜纳米粒子也可以被用作可见光等离子光催化剂进行选择性环氧化反应. Linic 等^[15]的研究证实负载在 α -Al₂O₃ 上的边长为 60 nm 的银立方体可以催化工业生产中选择性氧化乙烯为环氧乙烷的重要反应 Ag/ α -Al₂O₃ (Eq. 5). 在 450 K, 可见光照射下氧化速率比只有热驱动的体系提高 4 倍. 然而, 反应速率的增高依据温度变化而不同, 从低温时 8 倍减小到高温时的 3 倍, 但并没有影响环氧乙烷的选择性氧化. 通过同位素标记氧原子 ¹⁸O₂ 的动力学研究, 发现光催化过程具有较大的动力学同位素效应(KIEs) (¹⁶O/¹⁸O), KIE 值约为 1.19±0.01, 说明 O₂ 的活性是控制环氧化反应速率的重要因素, 除了大的 KIE 值, 反应速率随光照的强度的增加而提高, 这些进一步说明高能量电子可加速 O₂ 分解过程, 进而驱动反应的快速进行.

Cu 也可以作为一些反应的催化剂, 但是因为容易被氧化, 很少被用于催化烯烃的环氧化反应. Linic 等^[16]将平均颗粒大小为 (41 ± 9) nm 的 Cu 粒子附着在 SiO_2 上制成 Cu/SiO_2 , 用于催化丙烯环氧化反应. 在可见光照射下, Cu/SiO_2 催化的反应的选择性大大提高, 其原因是铜纳米粒子的局域表面等离子体共振效应削弱了 $\text{Cu}-\text{O}$ 键, 因此促进了 Cu_2O 还原成 Cu^0 .

2.3 苯羟基化反应

苯环中 sp^2 杂化的 $\text{C}-\text{H}$ 键比 sp^3 杂化的 $\text{C}-\text{H}$ 更稳定, 这使得苯羟基化非常困难. 等离子体光催化剂在紫外或可见光的照射下可催化此类反应. Ide 等^[17]将 Au/TiO_2 成功地用于催化苯的羟基化反应 (Eq. 6). Au/TiO_2 是通过在无水乙醇中 TiO_2 和 HAuCl_4 室温反应 1 h, 然后用 NaBH_4 还原制备的. 在模拟的太阳光(含紫外光)照射下, 苯发生羟基化反应生成苯酚. 当反应体系中引入 CO_2 , CO_2 压力为 230 kPa 时, Au/TiO_2 催化该反应的选择性可达 95%, 苯的转化率为 14%; 无 CO_2 时反应的选择性只有 72%.

Ogawa 等^[18]将金纳米负载于层状 TiO_2 夹层之间得到盘状结构的金纳米盘, 同样可以催化可见光引发的苯羟基化反应. 该催化剂的制备过程是先使用(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷修饰 TiO_2 , 硫醇修饰的 TiO_2 再和 HAuCl_4 混合, 随后用 NaBH_4 还原. 该催化剂在可见光的照射下, 对苯酚选择性高达 96%(Eq. 6). 值得一提的是反应开始时在体系中添加苯酚可以提高反应速率及产物的选择性.

Huang 等^[19]用简便方法将贵金属负载到 TiO_2 上制备了贵金属等离子体催化剂 M@TiO_2 ($\text{M}=\text{Au}, \text{Pt}, \text{Ag}$). 即紫外光照射下, 将 TiO_2 粉分散到无水乙醇中, 于是在 TiO_2 表面会产生 Ti^{3+} , 然后在暗处加入贵金属盐, Ti^{3+} 就会还原金属阳离子使贵金属原位沉积在 TiO_2 表面. 这种制备方法会使贵金属纳米粒子均匀负载于 TiO_2 表面, 使光催化反应在 TiO_2 表面发生. 所合成的三种催化剂中, Au/TiO_2 催化活性最高, 是水相中氧气氧化使苯发生羟基化反应的一种有效的可见光响应光催化剂, 反应的选择性可达 91%, 苯酚产率为 63%.

2.4 硝基化合物的还原

Au/ZrO_2 在可见光的照射下催化醇氧化反应活性较差. 最近澳大利亚昆士兰科技大学朱怀勇教授^[20]报道了在紫外灯或白炽灯的照射下, Au/ZrO_2 催化硝基化合

物选择性还原为相应的偶氮化合物的反应. 反应以异丙醇为溶剂, 并添加了适量 KOH , 且通入 Ar 气条件下进行 (Eq. 7). 将 ZrO_2 分散到 HAuCl_4 水溶液中, 加入赖氨酸剧烈搅拌 30 min, 再慢慢加入 NaBH_4 还原, 最后加入盐酸, 混合液静置 24 h, 即可得到固体 Au/ZrO_2 催化剂, 金纳米粒子的大小约为 6 nm. 当光波长为 400 nm, 光强度为 $0.30 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时该催化剂可高效促进硝基苯还原为偶氮苯, 且反应具有高选择性. 产物除了芳香族偶氮类化合物和丙酮外, 该光催化过程中还产生了副产物 O_2 . 这一发现将加深我们对由等离子体光催化剂引发的人工光合作用使水分解产生氧气的理解. 实验对 Au/ZrO_2 催化硝基苯还原反应的机理进行了探讨, 认为在催化剂表面形成的 $\text{Au}-\text{H}$ 物种在光催化反应中起着关键的作用. 在还原过程中的关键步骤是 $\text{Au}-\text{H}$ 物种使得 $\text{N}-\text{O}$ 键发生断裂, $\text{Au}-\text{H}$ 与 $\text{N}-\text{O}$ 发生反应生成 $\text{HO}-\text{AuNP}$ 物种, 该物种很快就会分解产生氧气并再生 $\text{Au}-\text{H}$ 物种. 反应中被光照射后金纳米粒子产生高能电子, 亲电的 $\text{N}-\text{O}$ 键的断裂易于在高能电子存在的条件下进行. 由于 ZrO_2 的导带较高, 因此电子不能从金纳米粒子转移到 ZrO_2 中, ZrO_2 在此光催化过程中只是作为金纳米粒子的载体, 不能起到氧化还原作用.

银作为表面等离子体光催化剂, 也可催化还原硝基芳烃为偶氮类化合物. 将银涂抹在原子力显微镜针尖上作催化剂, 在 532 nm 激光照射下催化还原对硝基苯硫酚为偶氮类化合物, 其反应机制及分子动力学研究通过双波长拉曼光谱进行监测^[21], 详细的分子反应过程, 如单层无序的反应及单一催化剂位点上的反应可以通过此方法直接观察到. 另外, Kominami 等^[22]以 Ag 纳米粒子作为一种助催化剂, 将等离子体光催化剂 Au/TiO_2 进行功能化, 制备了新型催化剂 $\text{Au/TiO}_2-\text{Ag}$, 在可见光照射下在异丙醇溶剂中催化还原硝基苯为苯胺. 实验表明该催化剂比 Au/TiO_2 显示更高的催化活性, 可以催化硝基苯定量还原为苯胺.

虽然铜纳米和金、银纳米一样, 在可见光区表现出强的等离子共振效应, 但其用作光催化剂却很少报道, 原因在于铜纳米在空气中或微量分子氧存在下很容易

被氧化成氧化铜或氧化亚铜。石墨烯(graphene)上的碳空位和悬键可影响铜原子的电子结构,从而利于提高其稳定性。山西煤化所郭向云课题组^[23]成功将铜纳米粒子负载到石墨烯上制备了新型等离子体光催化剂 Cu/graphene,该催化剂利用铜纳米粒子的局域表面等离子体共振效应,在可见光照射下可有效地催化芳香族硝基化合物转化为相应的偶氮和氧化偶氮化合物(Eq. 8)。硝基苯和对硝基甲苯得到偶氮化合物的选择性分别为 98.2%和 95.8%,而对氯硝基苯、对硝基苯甲醚、对硝基苯乙酮得到偶氮化合物的选择性在 45.9%和 59.4%之间,此外还得到氧化偶氮化合物。

2.5 胺的氧化

亚胺类物质是制备染料、药物等精细化工产品中经常使用的一类中间体,可以通过胺的氧化来制备。Au-Pd 合金负载在 ZrO₂ 上制成 Au-Pd@ZrO₂^[11]或者粒径为 7 nm 的金纳米负载在金红石 TiO₂ 上制成 Au/TiO₂^[24]均可以作为等离子光催化剂,用于选择性氧化芳香胺类物质。在 CH₃CN 介质中, Au-Pd@ZrO₂ 可选择氧化苯甲胺为亚胺,产率最高达 95% (Eq. 9)。在可见光的照射下,无溶剂条件下 Au/TiO₂ 既能氧化苯甲胺为亚胺(Eq. 9),也能成功地催化苯甲基仲胺氧化为亚胺。许多二价或三价金属氧化物包括锐钛矿 TiO₂、金红石 TiO₂、Nb₂O₅、ZnO、WO₃、In₂O₃ 和 SrTiO₃ 被用作载体,且金红石的 TiO₂ 表现出最好的催化结果,并且选择性高于 99%,然而,反应转化率非常低(<5%)。

2.6 炔的氢胺化反应

氢胺化反应是一类符合原子经济性和绿色化学的反应,是一类区域选择性地形成碳氮键的重要方法,由

于含氮化合物几乎涵盖了大部分的医药化合物及很多具有生物活性的有机分子,因此该反应无论在学术科研领域上还是在工业生产都引起了广泛关注。朱怀勇等^[25]将金负载在 N 掺杂的 TiO₂ 上的制备成 Au/TiO₂-N,以此作为等离子体光催化剂催化炔烃和芳香胺的氢胺化反应,反应具有选择性好、产率高的特点(Eq. 10)。实验考察了不同载体的催化效果,发现以 N 掺杂的 TiO₂ 为载体负载金属纳米粒子比其他载体的效果好,因掺杂氮使 TiO₂ 中含有 Ti³⁺, Ti³⁺ 可以为炔烃提供更多的反应位点,因此,比纯的 TiO₂ 效果好。结果表明金纳米粒子和无机载体对活化反应物都起着重要作用。

2.7 炔丙胺的合成

Gonzalez-Bejar 等^[26]将 Au/ZnO 作为催化剂,用于催化多组分缩合反应,在 530 nm 光照射下,将醛、胺、炔烃混合,室温反应 2 h 即可一锅法合成炔丙胺(Eq. 11)。催化剂中除了金纳米粒子的催化活性外,载体 ZnO 和炔烃的相互作用也有助于提高反应产率。

2.8 胺的氧化缩合反应

吗啉衍生物具有重要的药理活性,在可见光的照射下,等离子光催化剂可用于催化醛和吗啉的氧化缩合反应。Luque 研究组^[27]发现,在双氧水和强碱 KOH 存在下,以 Au/SiO₂ 为光催化剂,532 nm 激光照射下可催化吗啉和苯甲醛反应合成酰胺类化合物(Eq. 12)。因为双氧水可以选择性氧化苯甲醇为苯甲醛,所以也可以用芳香醇作为合成该类酰胺的起始底物。

2.9 Suzuki 偶联反应

碳-碳偶联反应是构建 C—C 键最有效的方法, 目前已广泛应用于天然产物、医药、农药、以及功能材料等的合成. 北京大学严纯华研究组^[28]发现采用异质外延生长法制备的 Au-Pd 纳米材料可以吸收可见光至近红外光区域范围内的光波, 在 809 nm 激光的照射下, Au-Pd 纳米材料可作为苯硼酸和溴苯进行 Suzuki 偶联反应的有效光催化剂(Eq. 13). 其中等离子体金纳米核能有效吸收可见光, 而钯纳米粒子作为直接的催化剂催化偶联反应. 实验证实等离子光催化作用和光热效应都对催化活性起重要作用. 实验探讨了 5 种不同的 Au-Pd 的纳米材料(4 种不同规格的纳米棒, 1 种纳米球)的催化效率, 发现催化效率的大小取决于 Au-Pd 纳米棒的大小, 具有更小尺寸的 Au-Pd 纳米棒表现出更好催化性能. Au-Pd 纳米棒的催化活性与等离子共振激发产生的热电子有关, 用 TiO₂ 壳阻断 Au、Pd 间的光生电子转移, 其催化活性显著降低. 单独的金、钯纳米和金钯纳米的混合物对该反应均无光催化活性.

以 Au-Pd@ZrO₂ 为催化剂, 在可见光的照射下, 可以有效催化碘苯和苯硼酸的 Suzuki 偶联反应(Eq. 14)^[11]. 合金组成对其光催化效率有显著影响, 金、钯物质的量比为 1 : 1.86 时光催化活性最高, 其他比例时催化活性显著降低, 这与合金表面电荷的非均一程度有关. 其催化机理为由于金纳米的表面等离子体共振作用, 在钯位点表面产生高能电子, 提高了钯固有的催化活性, 从而加速了偶联反应.

Huang 等^[29]合成了独特的双金属轮状结构的等离子体光催化剂 Au-Pd 纳米轮, 在可见光照射下成功地用于催化碘苯和苯硼酸的 Suzuki 偶联反应, 50 °C 光照 90

min 可定量得到联苯, 反应速率是同温度下暗处反应的 3.8 倍. 单独的金、钯纳米和金钯纳米的混合物对该反应基本均无光催化活性, 这表明 Au-Pd 纳米轮独特的异质结结构使该催化剂显示出较高的催化活性.

我们课题组^[30]研究发现等离子光催化剂 Ag-AgBr 经氧化石墨烯-Pd 功能化后得到的 GO-Pd/Ag-AgBr, 在可见光辐射下可高效率催化溴苯和苯硼酸的 Suzuki 偶联反应(Eq. 15). 结果表明, 氧化石墨烯的存在利于光生电子和空穴的分离, 反应体系中加入空穴捕获剂三乙醇胺, 产物产率显著降低, 表明空穴在活化底物中发挥关键作用; 光生高能电子转移到钯纳米表面, 提高了其电子密度, 从而利于其活化碳卤键. 将光催化剂与具有内在催化活性的金属相结合用于光催化有机反应为设计功能化等离子体光催化剂提供了一条新思路.

2.10 氯苯脱氯反应

氯代有机物是重要的化工原料, 由于其致癌作用, 且在环境中难以降解, 对环境造成了巨大的危害, 因此, 氯代有机物的脱氯成为了消除有机氯污染的有效方法. Kominami 等^[31]采用简单的两步光化学沉积方法合成了核壳结构的 Au@Pd/TiO₂ 等离子体光催化剂, 在异丙醇-水介质中, 可见光照射下室温反应 20 h, 该催化剂可催化氯苯脱氯定量转化为苯, 同时异丙醇被氧化转化为丙酮(Eq. 16). 结果表明钯壳厚度对催化效果及光的吸收都有显著影响, 钯壳厚度为 1 nm 时, 即 Au(0.8)@Pd(0.2)/TiO₂, 催化效果最好, 其在 550 nm 有强的可见光吸收. 而 Au/TiO₂ 和 Pd/TiO₂ 均无催化活性. 在等离子体光催化剂 Au/TiO₂ 中引入共催化剂 Pd 提高了 Au/TiO₂ 对卤代烃脱氯反应的催化活性. 作者提出的可能催化机理为: 经表面等离子共振激发在金表面产生高能电子, 电子随即转移到钯壳表面, 氯苯从钯壳上获得电子转化为苯; 产生的缺电子的金纳米从电子供体异丙醇获得电子恢复其金属态, 同时异丙醇转化为丙酮.

3 结论与展望

总之, 光催化选择性有机合成作为光催化领域的一个前沿方向, 越来越受到人们的重视. 等离子体光催化剂作为一类新型可见光响应的光催化剂, 其表面等离子体金属(Au, Ag, Cu)能够更加高效的吸收可见光产生高能电子进而引发有机合成反应, 目前已成功用于催化醇氧化、烯烃环氧化、硝基还原、碳碳偶联、苯羟基化等诸多重要的有机反应, 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, 这些开创性的基础研究工作为有效利用太阳能作为化学反应的新能源开辟了一条新路. 但等离子体光催化剂在有机合成中的应用仍然面临诸多问题有待解决, 如光的量子产率不高, 因此开发高效催化剂, 提高光的利用率是当前的迫切任务; 催化剂多利用贵金属 Au, Ag 的等离子共振效应, 成本较高, 且多为纳米颗粒, 回收困难, 同时容易造成流失浪费, 如何降低催化剂成本、实现催化剂的固定化是需要解决的一个问题; 等离子体光催化合成机理的研究也是摆在科学工作者面前的紧要课题, 很多反应条件对实验结果的影响尚不明确, 如何设计一个简单模型, 探索光催化有机合成的最基本原理和普遍规律, 为研制高活性和高选择性的光催化剂提供理论指导, 是未来研究者需考虑的一个问题; 合理的光催化反应器设计也是未来研究的一个重要方向.

尽管光催化有机合成走向实际应用, 仍然面临巨大的挑战, 但是从节能和环保的长远角度看, 光催化有机转化必将成为 21 世纪最具潜力的、高效、绿色的有机合成技术之一.

References

- [1] (a) Chen, C.; Ma, W.; Zhao, J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4206.
(b) Tong, H.; Ouyang, S.; Bi, Y.; Umezawa, N.; Oshikiri, M.; Ye, J. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 229.
(c) Xiang, Q.; Yu, J.; Jaroniec, M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 782.
- [2] (a) Colmenares, J. C.; Luque, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 765.
(b) Sarina, S.; Waclawik, E. R.; Zhu, H. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1814.
- [3] (a) Lang, X.; Chen, X.; Zhao, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 473.
(b) Zhang, Y.; Zhang, N.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1258.
- [4] (a) Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 911.
(b) Hou, W.; Cronin, S. B. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1612.
- [5] Tsukamoto, D.; Shiraishi, Y.; Sugano, Y.; Ichikawa, S.; Tanaka, S.; Hirai, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6309.
- [6] Naya, S.-I.; Inoue, A.; Tada, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6292.
- [7] Tanaka, A.; Hashimoto, K.; Kominami, H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10446.
- [8] Tanaka, A.; Hashimoto, K.; Kominami, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14526.
- [9] Maldotti, A.; Molinari, A.; Juárez, R.; Garcia, H. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1831.
- [10] Hallett-Tapley, G. L.; Silvero, M. J. N.; González-Béjar, M. A.; Grenier, M.; Netto-Ferreira, J. C.; Scaiano, J. C. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10784.
- [11] Sarina, S.; Zhu, H.; Jaatinen, E.; Xiao, Q.; Liu, H.; Jia, J.; Chen, C.; Zhao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5793.
- [12] Sarina, S.; Bai, S.; Huang, Y.; Chen, C.; Jia, J.; Jaatinen, E.; A. Ayoko, G.; Bao, Z.; Zhu, H. *Green Chem.* **2014**, *16*, 331.
- [13] Sugano, Y.; Shiraishi, Y.; Tsukamoto, D.; Ichikawa, S.; Tanaka, S.; Hirai, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 5295.
- [14] Yang, X.; Zhang, A.; Gao, G.; Han, D.; Han, C.; Wang, J.; Lu, H.; Liu, J.; Tong, M. *Catal. Commun.* **2014**, *43*, 192.
- [15] Christopher, P.; Xin, H.; Linic, S. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 467.
- [16] Marimuthu, A.; Zhang, J.; Linic, S. *Science* **2013**, *339*, 1590.
- [17] Ide, Y.; Nakamura, N.; Hattori, H.; Ogino, R.; Ogawa, M.; Sadakane, M.; Sano, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11531.
- [18] Ide, Y.; Matsuoka, M.; Ogawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16762.
- [19] Zheng, Z.; Huang, B.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y.; Whangbo, M.-H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9079.
- [20] Zhu, H.; Ke, X.; Yang, X.; Sarina, S.; Liu, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 9657.
- [21] van Schrojenstein Lantman, E. M.; Deckert-Gaudig, T.; Mank, A. J.; Deckert, V.; Weckhuysen, B. M. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 583.
- [22] Tanaka, A.; Nishino, Y.; Sakaguchi, S.; Yoshikawa, T.; Imamura, K.; Hashimoto, K.; Kominami, H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2551.
- [23] Guo, X.; Hao, C.; Jin, G.; Zhu, H.-Y.; Guo, X.-Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *126*, 2004.
- [24] Naya, S.-I.; Kimura, K.; Tada, H. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 10.
- [25] Zhao, J.; Zheng, Z.; Bottle, S.; Chou, A.; Sarina, S.; Zhu, H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2676.
- [26] Gonzalez-Bejar, M.; Peters, K.; Hallett-Tapley, G. L.; Grenier, M.; Scaiano, J. C. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1732.
- [27] Pineda, A.; Gomez, L.; Balu, A. M.; Sebastian, V.; Ojeda, M.; Arruebo, M.; Romero, A. A.; Santamaria, J.; Luque, R. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2043.
- [28] Wang, F.; Li, C.; Chen, H.; Jiang, R.; Sun, L. D.; Li, Q.; Wang, J.; Yu, J. C.; Yan, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5588.
- [29] Huang, X.; Li, Y.; Chen, Y.; Zhou, H.; Duan, X.; Huang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6063.
- [30] Gao, S. T.; Shang, N. Z.; Feng, C.; Wang, C.; Wang, Z. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 39242.
- [31] Tanaka, A.; Fuku, K.; Nishi, T.; Hashimoto, K.; Kominami, H. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16983.

(Cheng, F.)