

单原子光催化有机合成研究进展

吴利华[†] 杨建静[†] 闫克鲁 许丽荣 文江伟*

(曲阜师范大学化学与化工学院 山东省绿色天然产物与医药中间体重点实验室 山东曲阜 273165)

摘要 单原子光催化剂具有高表面积、优异的催化活性和选择性,有助于提高反应效率并减少副反应的产生,其催化机理易于理解,在有机合成反应中展现出独特的潜力。此外,单原子光催化还具有优异的可回收利用性能,是一种新颖的绿色催化策略,为有机光催化合成化学提供独特的机会。尽管单原子光催化在多个领域中均已获得广泛关注,但在有机合成研究领域中的应用仍较少,且缺乏系统性总结。为了能够快速了解该研究领域的进展,根据成键类型[C—C键和C—X(X=N, O, S, P, B等)键]系统性地综述了近十年来单原子光催化在有机合成应用中的进展。此外,对底物范围和机理进行了讨论,旨在为开发新的单原子光催化有机合成方法奠定基础。

关键词 单原子; 光催化; 有机合成

Research Progress of Single-Atom Photocatalysis in Organic Synthesis

Wu, Lihua[†] Yang, Jianjing[†] Yan, Kelu Xu, Lirong Wen, Jiangwei*

(Key Laboratory of Green Natural Products and Pharmaceutical Intermediates in Colleges and Universities of Shandong Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu, Shandong 273165)

Abstract The single atom photocatalyst exhibits a large surface area, exceptional catalytic activity, and selectivity, thereby enhancing reaction efficiency and minimizing the occurrence of side reactions. Its catalytic mechanism is easily comprehensible, rendering it uniquely promising for organic synthesis reactions. The single-atom photocatalysis, in addition to its excellent recyclability, represents a novel and environmentally friendly catalytic strategy that offers unique opportunities for organic photocatalytic synthesis chemistry. Although single-atom photocatalysis has received widespread attention in many fields, its application in organic synthesis research is still relatively rare and lacks a systematic summary. In order to enable readers to quickly understand the progress in this field, the present review provides a comprehensive overview of the applications of single atom photocatalysts in various organic synthesis reactions over the past decade, classified according to bond formation involving C—C and C—X (X=N, O, S, P, B, etc.). Moreover, this review also elucidates the application range and underlying mechanisms involved in these reactions, aiming to lay the foundation for the development of new single-atom photocatalytic organic synthesis methods.

Keywords single atom; photocatalysis; organic synthesis

光催化合成是药物、天然产物、农用化学品、聚合物和高附加值化学品的强有力合成工具之一。相比于成熟的均相光催化策略,含多个原子的纳米团簇异相光催化获得了一些初步的进展,但单原子光催化在有机合成中的应用研究仍然较少。单原子光催化剂是指将单个或孤立的金属原子嵌入或负载到载体上所形成的纳米光催化剂,该类型催化剂能够改变能带和电子结构,以调

节光吸收行为和电荷转移动力学。此外,单原子光催化剂的表面结构可以通过不同的金属-载体相互作用以增强光催化剂对反应物的吸附和活化能力。对于单原子光催化剂,金属单原子及其载体通常分别起到催化活性位点和光捕获单元的作用。因此,两种组分之间的金属-载体相互作用与光催化反应过程中的电荷转移动力学密切相关,这从根本上决定了光催化体系的催化性能。

* Corresponding author. E-mail: wenjy@qfnu.edu.cn

Received July 28, 2024; revised September 17, 2024; published online October 29, 2024.

Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province (No. ZR2020QB130) and the Foundation of Qufu Normal University (Nos. 6132, 6125).

山东省自然科学基金(No. ZR2020QB130)和曲阜师范大学基金(Nos. 6125, 6132)资助项目。

[†] 共同第一作者(These authors contributed equally to this work).

为了提高光催化活性, 通常在半导体光催化剂表面装饰金属, 以增强电荷分离、提高氧化还原反应速率、提高选择性^[1]. 2011 年, 张涛课题组^[2]首次提出单原子催化(SACs)概念, 以氧化铁为载体设计合成了一种单原子 Pt 催化剂, 这种催化剂具有极高的原子利用率和良好的稳定性, 对 CO 氧化和 CO 在 H₂ 中的优先氧化都具有优异的活性. 与传统的团簇或纳米颗粒催化剂相比, SACs 具有高比表面积、廉价、可回收性、高选择性、高稳定性和可调的高活性等特点^[3].

单原子光催化在治理环境污染^[4]、医疗肿瘤研究^[5]和电催化^[6]等各种领域都有广泛的应用. 因 SACs 具有易于制备、催化活性高、使用量低和可回收利用等优势, 已成为解决均相光催化策略中催化剂用量多、难以回收利用等问题的有效手段之一, 为绿色合成化学提供了一种新途径^[7]. 近十年来, 单原子光催化的应用和论文发表数量都呈迅速增长态势(图 1).

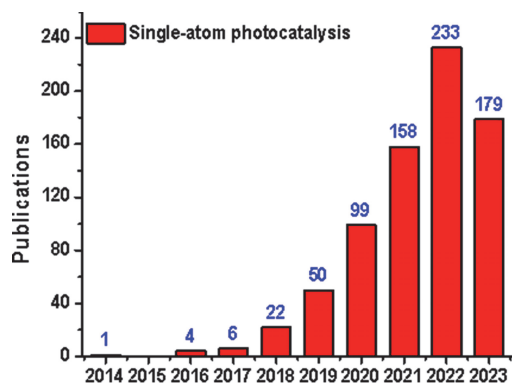


图 1 单原子光催化剂论文统计

Figure 1 Single-atom photocatalyst papers statistics
Data comes from Web of science search

当前, SACs 的研究和应用主要围绕小分子(如 H₂、O₂ 和 CO₂)活化以构建高附加值化学品为核心. 据统计显示, 单原子光催化主要应用于析氢和 CO₂ 还原研究领域中, 分别占 40%和 25%, 而在有机合成应用中仅占 8%(图 2). 近年来, 尽管已有多篇综述对单原子光催化剂的制备、表征以及在小分子活化方面进行了较为系统的整理和论述, 然而, 尚无单原子光催化在有机合成应用中的系统性总结和介绍. 鉴于此, 为了让读者快速了解和认识单原子光催化在有机合成化学中的应用范围和进展, 本文系统性地总结了近十年来单原子催化在有机合成领域的应用研究进展.

1 单原子光催化构建 C—N 键

C—N 键在氮杂环化合物类药物、天然产物和含氮精细化学品的构建中极为重要. 单原子光催化作为一种极具潜力的绿色合成新策略, 为 C—N 键的构建提供了

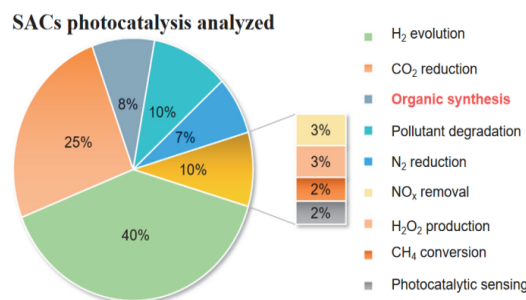


图 2 单原子光催化剂应用统计分析

Figure 2 Application and statistical analysis of single-atom photocatalyst

Data comes from Web of science search

系列新方法. 在 2022 年, Yoo 课题组^[8]报道了一种氮化碳负载的异质单原子镍催化剂(NiSAC/CN). NiSAC/CN 的合成方法是采用湿浸渍法并在 Ar/H₂ 气氛中煅烧而合成. 作者对催化剂的结构进行了一系列表征, 其中高角度环形暗场扫描透射电子显微镜结果表明该催化剂中金属 Ni 呈单原子分布(图 3A). 紫外-可见光谱测试表明 CN 和 NiSAC/CN 显示出相似的结果, 表明镍原子不会显著改变 CN 的吸光性能(图 3B). 此外, 从 NiSAC/CN 的紫外吸收光谱图可以得知, 这种单原子材料具有优异的可见光吸收范围.

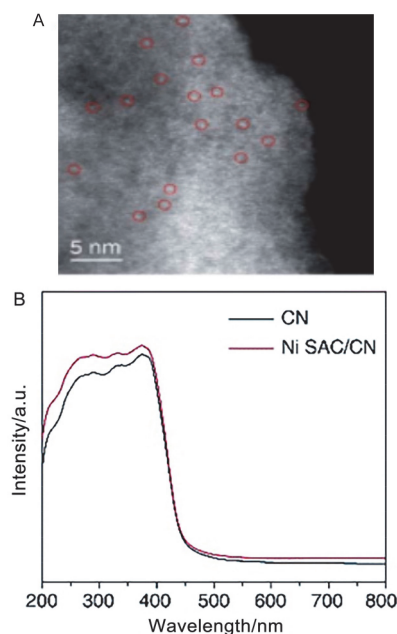
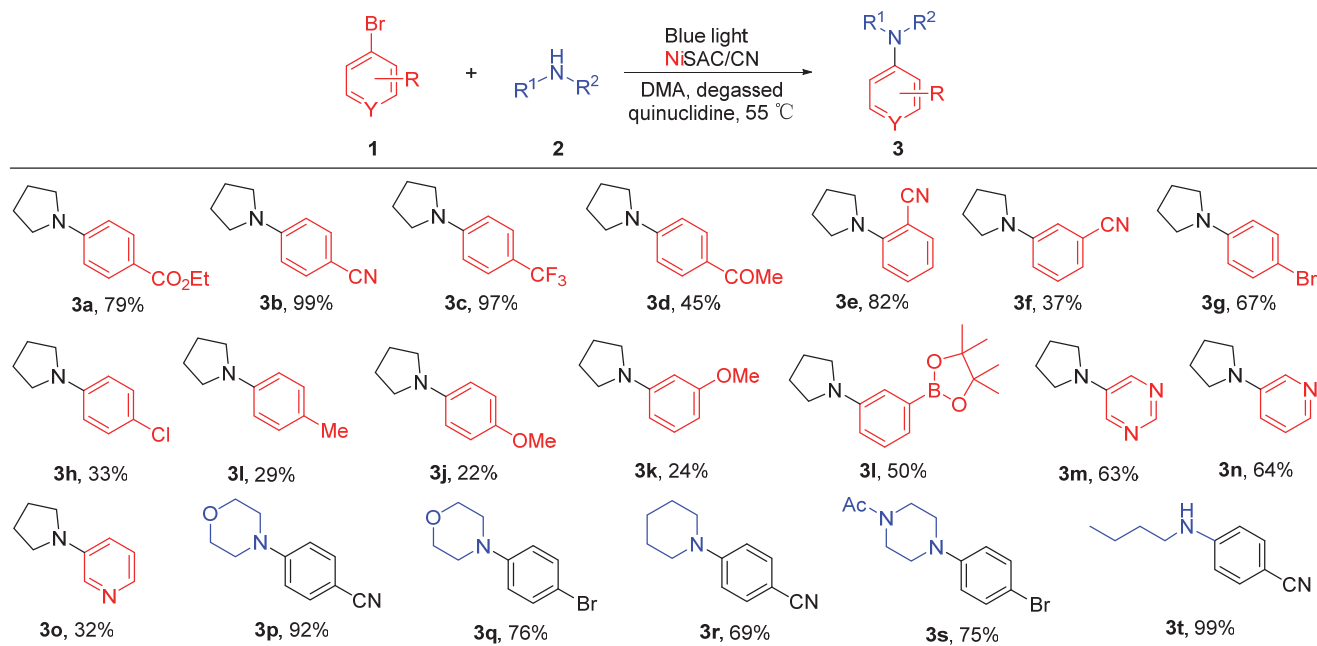


图 3 (A) HAADF-STEM 图像和(B) CN 和 NiSAC/CN 的紫外可见光谱

Figure 3 (A) HAADF-STEM image, and (B) UV-vis spectra of CN and NiSAC/CN

Copyright 2022 the Royal Society of Chemistry

作者以 NiSAC/CN 为光催化剂, 在蓝光照射下, 实现了系列芳基溴代物与吡咯烷的 C—N 偶联反应



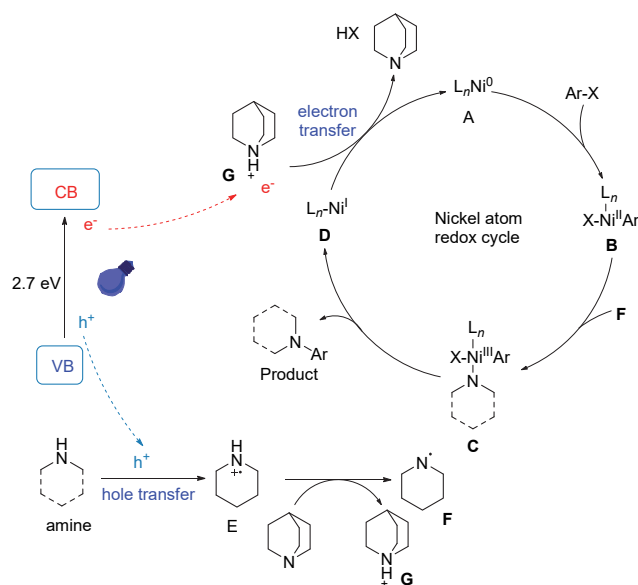
图式 1 芳基溴化物和胺偶联的底物范围

Scheme 1 Substrate scope for coupling of aryl bromides and amines

(Scheme 1). 该催化方法展示了优异的催化效率和宽泛的底物范围. 在对位具有吸电子基团的芳基溴化物, 如酯基、腈基、三氟甲基或乙酰基等, 都能以中等至优异的产率得到目标产物(3a~3d). 在邻位有氰基取代的底物也能得到良好收率(3e). 而间位有氰基取代时产率不太理想(3f). 当以 1,4-二溴苯作为底物时, 得到产物为单胺化产物 3g, 这为进一步功能化提供了反应位点. 1-溴-4-氯苯的选择性胺化所得产物 3h. 然而, 给电子基团的芳基溴化物产率相对较低(3i~3l), 这可能是由于存在给电子基团而导致氧化加成过程缓慢. 杂芳基溴也能用于 N—H/C—Br 交叉偶联反应构建 C—N 键, 并以中等至良好的产率获得偶联产物(3m~3o). 此外, 作者还考察了含有六元环仲胺类底物范围, 包括吗啉、哌啶和 1-乙酰哌啶等, 都能以较好的产率得到相应产物(3p~3s). 除环仲胺外, 烷基伯胺也能以 99%的产率得到产品 3t.

作者基于系列机理实验和文献报道提出了如 Scheme 2 所示的反应机理. 首先, 在光照下, 经光生电子还原生成 Ni(0)中间体 A, 芳基卤化物对 Ni(0)中间体 A 经氧化加成产生 Ni(II)中间体 B. 同时, 经空穴氧化经自由基阳离子中间体 E 生成氮自由基 F. 然后, 氮自由基中间体 F 进攻 Ni(II)中间体 B 生成 Ni(III)配合物 C. Ni(III)中间体 C 经还原消除得到所需产物. 最后, 在光生电子的单电子还原再生活性催化物种 Ni(0)和喹宁环.

周勇课题组^[9]报道了一种硫化镉负载的单原子钯光催化剂(CdS-Pd S_{as}), 该种材料可用于光催化伯胺与伯醇的选择性 N-烷基化和析氢反应. 该光催化剂是通过



图式 2 可能的反应机理

Scheme 2 Proposed reaction mechanism

Pd 原子与 CdS 表面 S 原子配位锚定而形成(定义为单 Pd-S_x 物种). 从该催化剂的 STEM 表征可知 Pd 原子均匀分散在 CdS 表面(图 4A). 在可见光的照射下, CdS 表面的 Pd-S_x 物种可以捕获光生电子, 使其具有较长的寿命, 有利于 Pd-S_x 表面吸附氢的振动耦合. 反应后样品的紫外吸收光谱有轻微的红移, 这可能是由于 Pd-S_x 形成所致(图 4B).

此外, 在最佳条件下, 该催化剂对醇与胺的 N-烷基化反应具有良好的底物耐受性(表 1). 含甲基官能团的

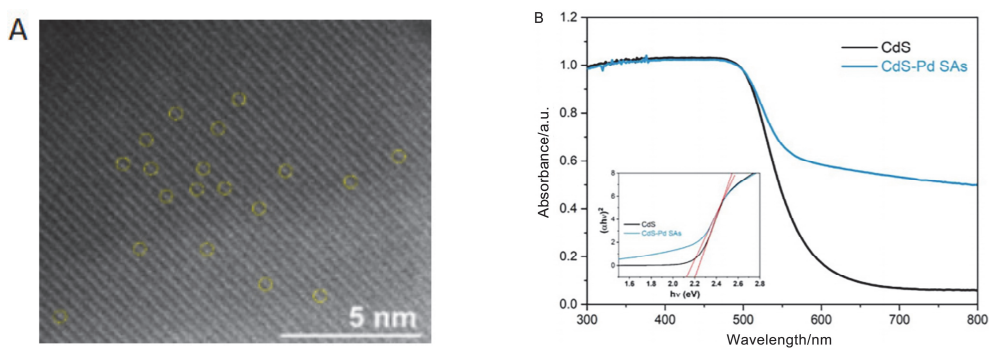
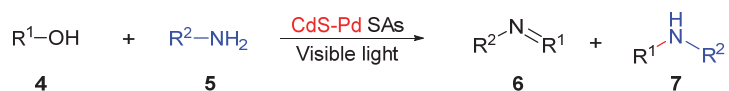


图4 (A) CdS-Pd 的 HAADF-STEM 图像和(B) CdS 和 CdS-Pd 的紫外光谱
Figure 4 (A) HAADF-STEM images of CdS-Pd, and (B) UV-Vis spectra for CdS and CdS-Pd SAs
 Copyright the 2022 American Chemical Society.

表1 光催化胺与醇的 N-烷基化反应

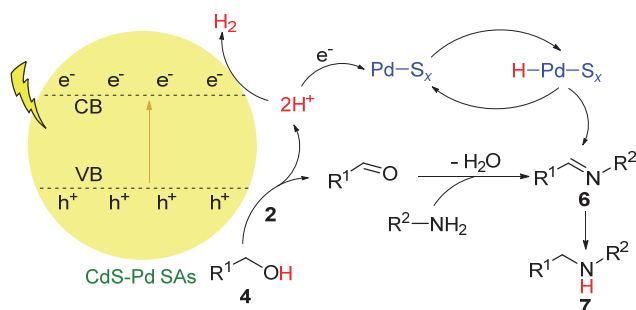
Table 1 Photocatalytic N-alkylation of amines with alcohols



Entry	Alcohols	Amines	Product	Amine	Yield/%	
					6	7
1				90	21	69
2				65	21	44
3				88	18	70
4				91	19	72
5				70	29	41
6				31	15	16
7				62	23	39
8				26	12	14
9				22	13	9

底物产率变化较小(表 1, Entries 1, 3 和 4), 含有卤素的底物产率明显降低(表 1, Entries 2 和 5). 此外, 生物质醇、脂肪醇和胺也能适用于该催化策略(表 1, Entries 6~9), 但脂肪醇和脂肪胺的 *N*-烷基化产率相对较低, 这可能是由于醇的氧化困难以及脂肪胺与醛的亲核攻击较弱而导致.

作者基于实验结果和理论计算, 提出了如 Scheme 3 所示的催化机制. 首先, CdS 在被可见光激发后, CdS 表面原位形成单个 Pd-S_x 物质, 可以捕获光生电子和 H⁺ 形成长寿命 H-Pd-S_x 中间体. 同时, 醇经空穴氧化原位生成醛. 随后, 醛与胺经亲核反应生成亚胺中间体. 最后, 经 H-Pd-S_x 与亚胺的加氢反应过程, 生成 *N*-苄基胺产物, 并通过连续的氢吸附和脱附过程实现 Pd-S_x 和 H-Pd-S_x 的催化循环, 而 Pd-S_x 扮演氢质子自转移梭子角色.



图式 3 光催化胺与醇的 *N*-烷基化反应机理

Scheme 3 Mechanism of photocatalytic *N*-alkylation of amines with alcohols

姚小泉课题组^[10]合成了 Ag/g-C₃N₄ 纳米复合材料. 利用这种纳米复合材料为光催化剂, 实现芳香醛到酰胺的高效转化. 其中, 银纳米颗粒(Ag NPs)的合成是采用浸渍-焙烧法制备而成. 从复合材料的 TEM 表征结果可以看到, g-C₃N₄ 表面 Ag NPs 尺寸和形状均匀, 粒径约为 15 nm (图 5A). UV 测试结果表明 Ag/g-C₃N₄ 复合材料在可见光区域吸收强度变强(图 5B). 底物普适性考察结果表明该催化策略具有宽泛的底物范围和优异的产率 (Scheme 4). 吸电子基和供电子基的芳香醛都能以中等至优异的产率获得相应产物(10b~10x, 10z). 二取代芳香醛 10y 也以 93% 产率得到目标产物. 遗憾的是, 用二丁胺代替环胺时没有观察到期望的产物. 值得注意的是, 系列杂芳香醛和吡咯烷反应也能以中等至较高产率得到 13a~13e (Scheme 5).

在经典的光促进四氢呋喃(THF)自氧化机制中, 电荷转移配合物的形成和激发态配合物的解离被认为是 THF 自氧化生成过氧化氢产物 Int-2 的关键步骤 (Scheme 6A). 作者基于 Ag/g-C₃N₄ 催化有机化合物氧化分解的机理(Scheme 6B), 提出了如 Scheme 7 所示的催化机制: 首先, 在可见光照射下, Ag NPs/C₃N₄ 催化氧化

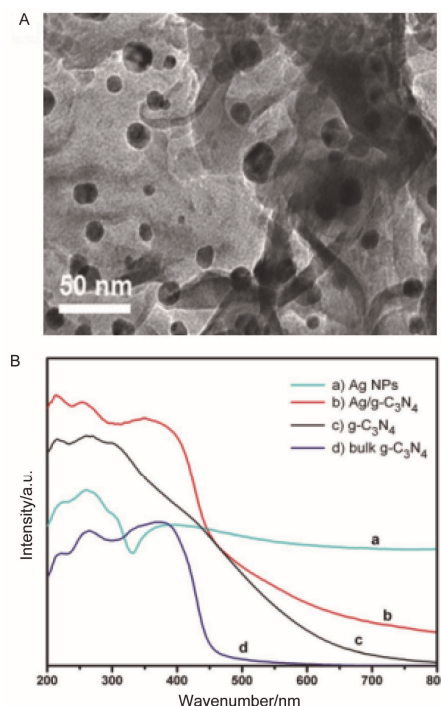
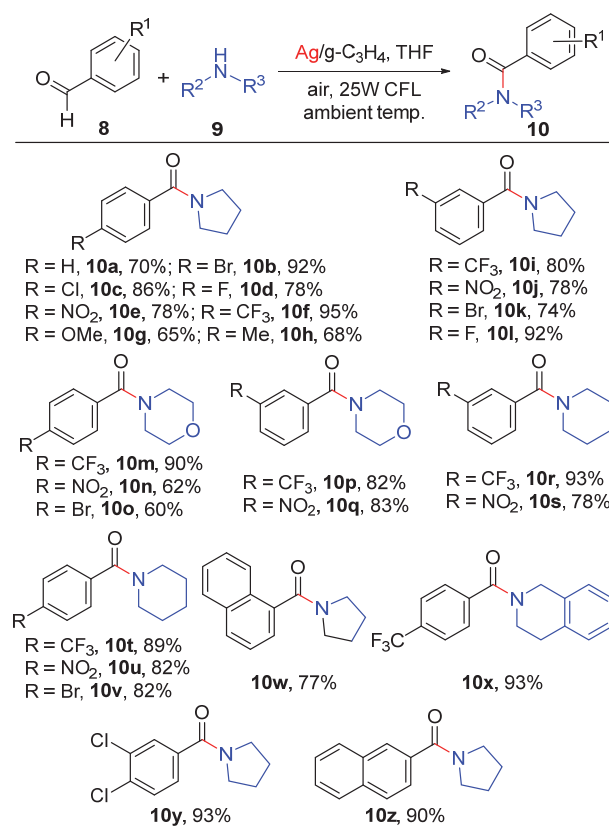


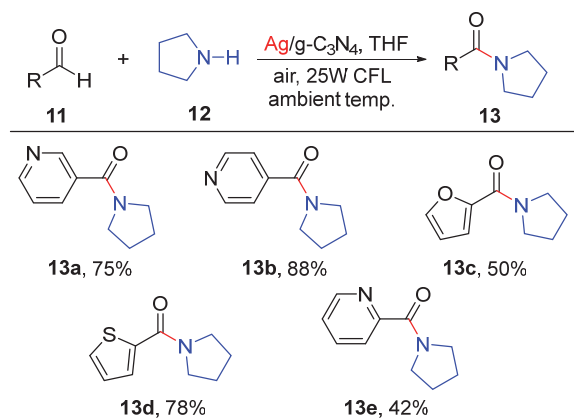
图 5 (A) Ag/g-C₃N₄ 的 TEM 图像和(B) g-C₃N₄、块状 g-C₃N₄、Ag NPs 和 Ag/g-C₃N₄ 复合材料的紫外光谱

Figure 5 (A) TEM images of Ag/g-C₃N₄, and (B) UV-vis spectra of g-C₃N₄, bulk g-C₃N₄, Ag NPs, and Ag/g-C₃N₄ composites
Copyright 2016 Wiley-VCH.

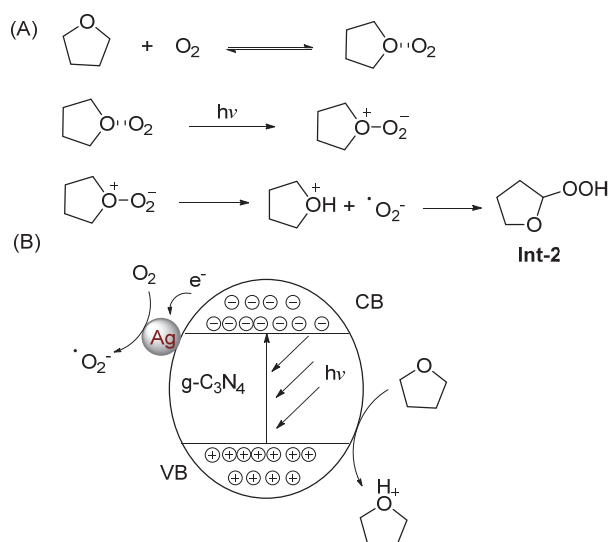


图式 4 Ag/g-C₃N₄ 催化芳香醛和胺氧化酰胺化

Scheme 4 Oxidative amidation of aromatic aldehydes and amines catalyzed by Ag/g-C₃N₄

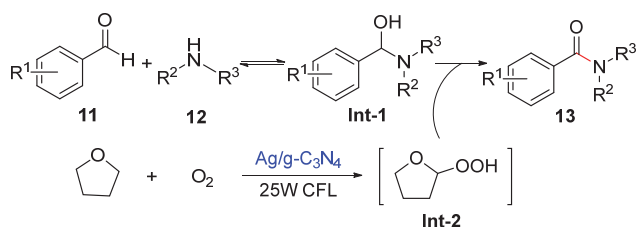


图式 5 Ag/g-C₃N₄ 催化杂芳醛和吡咯烷的氧化酰胺化
Scheme 5 Oxidative amidation of heteroaromatic aldehydes and pyrrolidine catalyzed by Ag/g-C₃N₄



图式 6 (A)光催化四氢呋喃的氧化机理和(B)可见光照射下 Ag/g-C₃N₄ 表面的电子转移

Scheme 6 (A) Mechanism of photocatalytic oxidation of THF, and (B) Electron-transfer approach on Ag/g-C₃N₄ surface under visible light irradiation



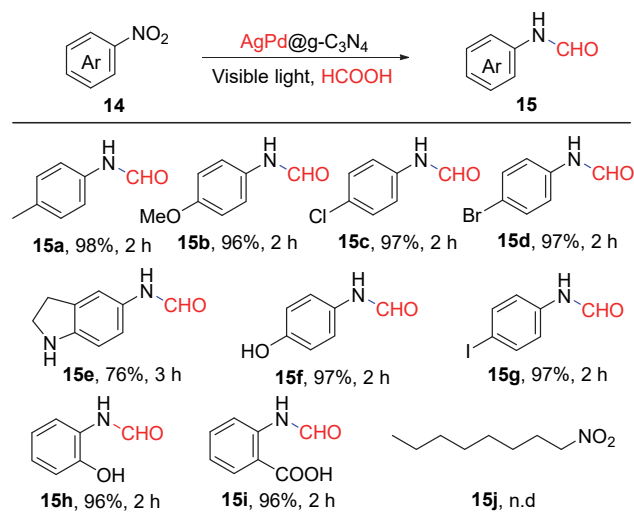
图式 7 Ag/g-C₃N₄ 在可见光下催化四氢呋喃中醛类和胺类氧化酰胺化的可能机理

Scheme 7 Plausible mechanism of the Ag/g-C₃N₄-catalyzed oxidative amidation of aldehydes and amines in THF under visible light irradiation.

THF 原位形成过氧化物中间体(Int-2)与中间体 Int-1 反

应得到目标产物 13.

Varma 课题组^[11]设计了一种光活性 AgPd@g-C₃N₄ 异相催化剂,可用于芳香硝基化合物直接 *N*-甲酰化反应,其中甲酸扮演氢源和甲酰化剂的双重作用.此外,作者考察了硝基衍生物还原甲酰化反应的底物范围 (Scheme 8),具有供电子基的底物,如甲基、甲氧基能以优异产率得到相应的产物(15a~15b).具有吸电子取代基的底物也能转化为相应氨基甲酰基衍生物(15c~15i),但 1-硝基辛烷不能得到相应的产物(15j).



图式 8 AgPd@g-C₃N₄ 催化硝基芳烃的 *N*-甲酰化反应
Scheme 8 *N*-Formylation of nitroarenes catalysed by AgPd@g-C₃N₄

2022 年,Reisner 课题组^[12]报道了一种利用 Ni-mpg-CN_x 为光催化剂合成伯苯胺的方法. Ni-mpg-CN_x 的结构如图 6 所示,是将 Ni(II)依靠 N-Ni 配位负载到 mpg-CN_x 空腔中形成单原子镍.在可见光照射下以 Ni-mpg-CN_x 为光催化剂实现了系列芳基/杂芳基卤化物与叠氮化钠的交叉偶联反应,选择性地合成芳基伯胺.该方法解决了现有芳基伯胺合成方案中均相催化剂用量大,需要使用贵金属、高温/高压和复杂配体等挑战.

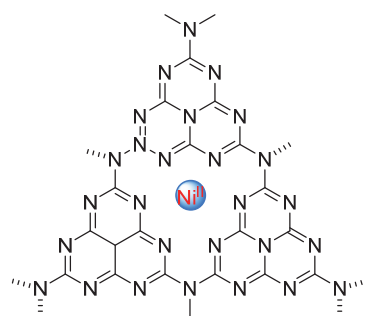


图 6 Ni-mpg-CN_x 的结构
Figure 6 Structure of Ni-mpg-CN_x

在最佳条件下, 作者考察了各种芳基和杂芳基溴的胺化范围, 其结果表明该策略具有良好的底物适用性 (Scheme 9). 对于各种吸电子基团的底物, 如腈基、酮基、酯基、酰胺、磺基等(18a~18i), 都能获得良好的产率(65%~86%). 这些缺电子芳基伯胺在先前报道的光催化方法中是无法实现的, 而该方法能以优异的产率获得相应产物, 为缺电子芳基伯胺的合成提供了一种绿色途径. 二溴芳烃被用作底物时则是选择性生成单取代对溴苯胺 18j. 此外, 该策略也适用于其他芳基卤化物, 包括芳基碘化物和芳基氯化物类型的底物. 此外, 该反应对吡啶酮、邻苯酞、喹啉、异喹啉、苯并噻唑和苯并噻唑等溴代杂芳烃均表现出良好至优异的兼容性, 并且该反应还可用于苯佐卡因 18y 和磺胺 18z 等药物分子的高效合成.

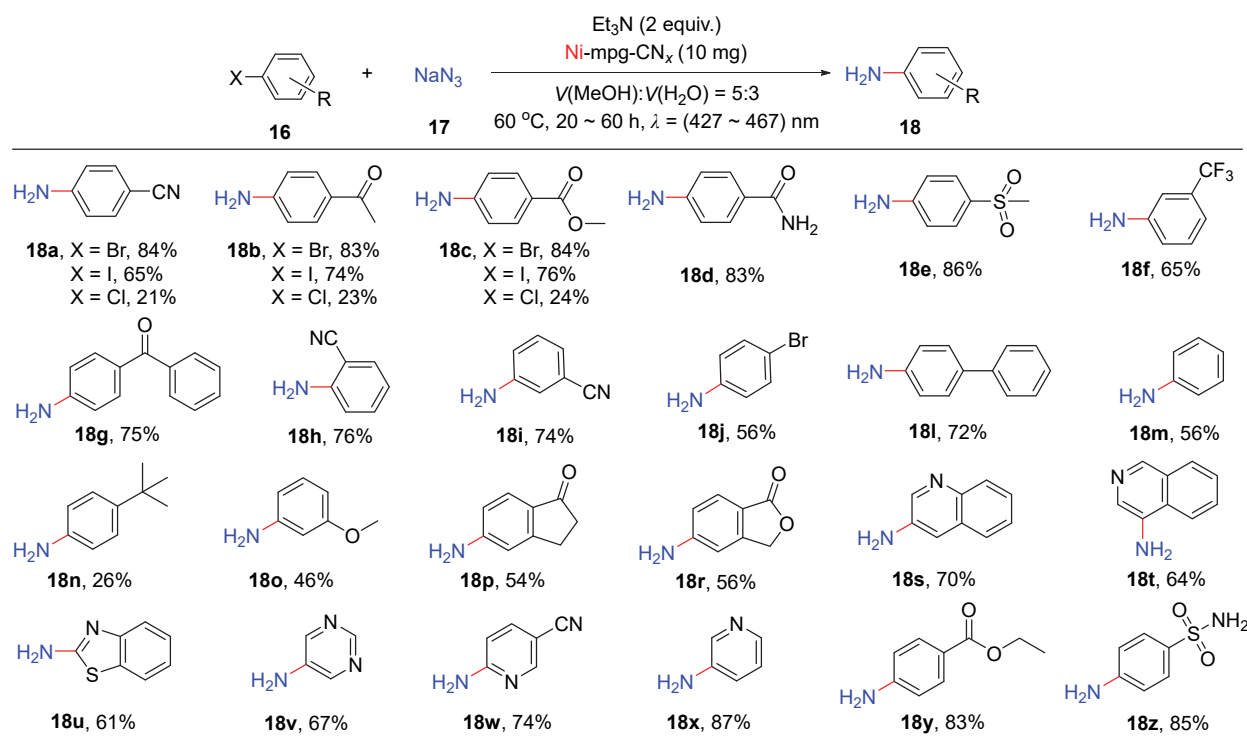
2 单原子光催化构建 C—O 键

陈祖鹏课题组^[13]报道了一种介孔氮化碳负载的镍单原子催化剂, 这种催化剂可用于光催化 4-溴苯腈类衍生物和醇的交叉偶联反应. 该催化体系方法具有宽泛的底物范围 (Scheme 10), 对于含有腈基、酮基、醛基、酯基、酰胺和磺等缺电子溴代芳烃具有优异的耐受性, 其目标产物的产率为 50%~99%. 尤其是 1,4-二溴苯与乙醇反应时, 能以 55% 的产率得到单取代产物 21j. 此外, 作者还探究了多种烷基醇的范围, 包括甲醇、正丙醇、

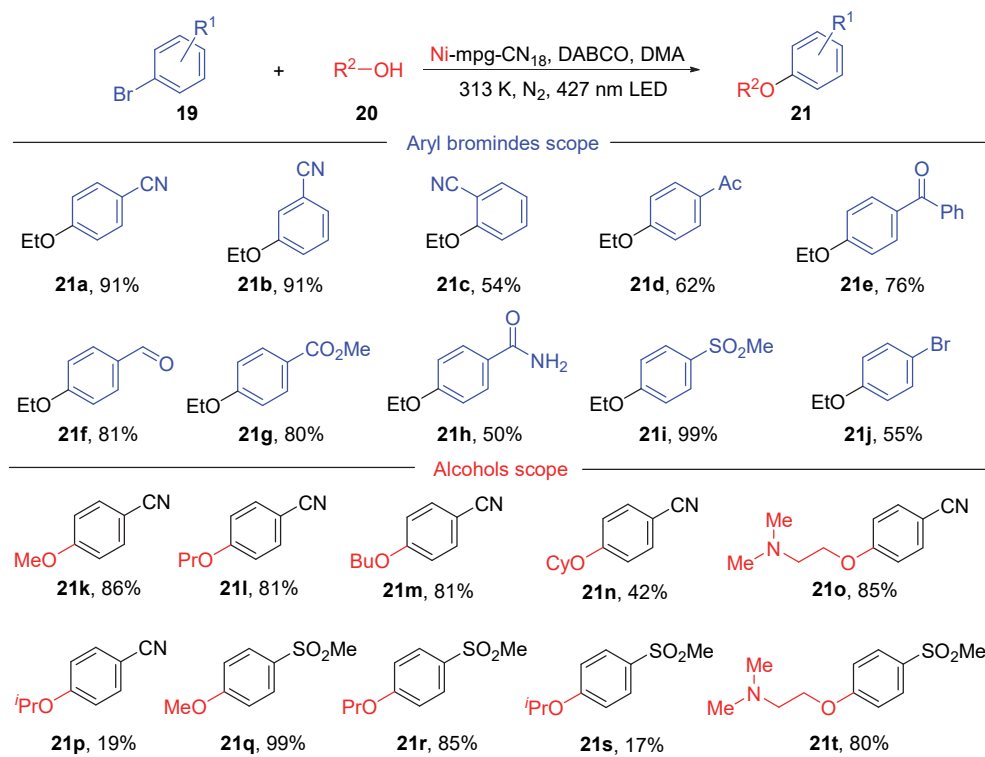
正丁醇、环己醇、2-二甲基乙醇胺和异丙醇, 都能得到相应的偶联产物(21k~21t). 其中, 环己醇(21n)和异丙醇(21p 和 21s)产率较低, 可能是由于空间位阻的原因.

他们根据系列实验结果提出了如 Scheme 11 所示的芳基溴与醇偶联构建 C—O 键的反应机制. 在可见光照射下, 光子电子从 mpg-CN₁₈ 基体转移到 Ni(II) 中心, 形成活性 Ni(0) 中间体 A, 光激发所产生的空穴将醇氧化生成氧自由基 F. 同时, 芳基溴和 Ni(0) 中间体 A 经氧化加成生成 Ni(II) 中间体 B. 氧自由基 F 与加成到中间体 B 形成 Ni(III), 经还原消除得到产物 21. 最后, 光子电子与 Ni(I) 中间体 D 经单电子 (SET) 还原产生活性催化物种 A, 从而进入下一个催化循环.

宋文静课题组^[14]通过 Ni²⁺ 与 g-C₃N₄ 的配位组装制备了 C₃N₄-Ni 催化剂, 该催化剂可用于光催化 C—Br/O—H 交叉偶联构建 C—O 键. 作者在最佳条件下考察了底物的适用范围 (Scheme 12), 甲醇与各种缺电子芳基溴/碘化合物都能获得良好的产率(24a~24e). 4-溴-2-氰基吡啶被用作底物时也能以 89% 的产率得到产物 24h. 此外, 伯醇[乙醇、三氟乙醇(24j)和苯甲醇(24i)]都能顺利进行, 并以较高的收率得到产物 24j~24l, 但异丙醇(24k, 14%) 的分离产率较低, 叔丁醇没有产物生成, 这可能是受位阻的影响. 另外, 在有水的情况下, 能以 75% 的分离产率得到 4-羟基苯乙酮(24l).

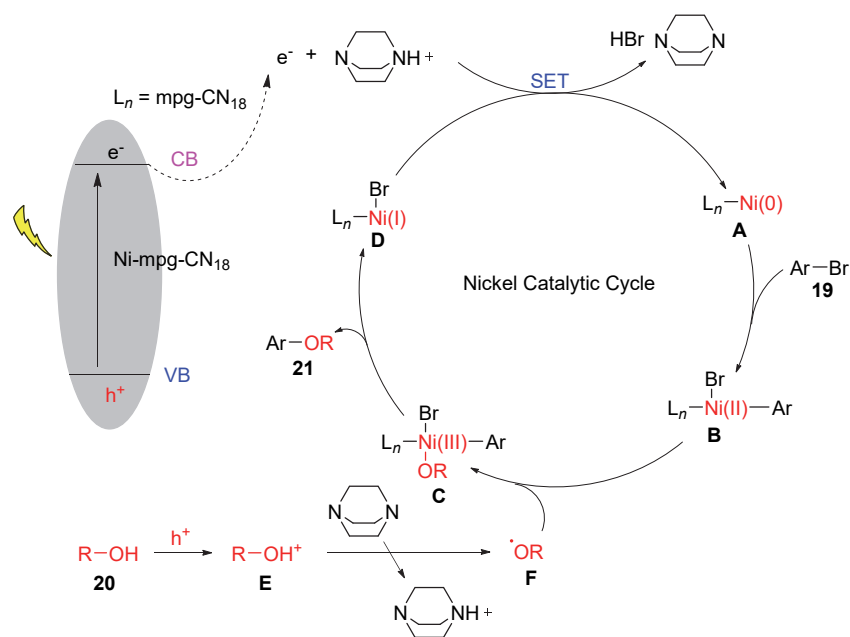


图式 9 光催化胺化的底物范围
Scheme 9 Substrate scope of photocatalytic amination



图式 10 光催化醇与胺交叉偶联的底物范围

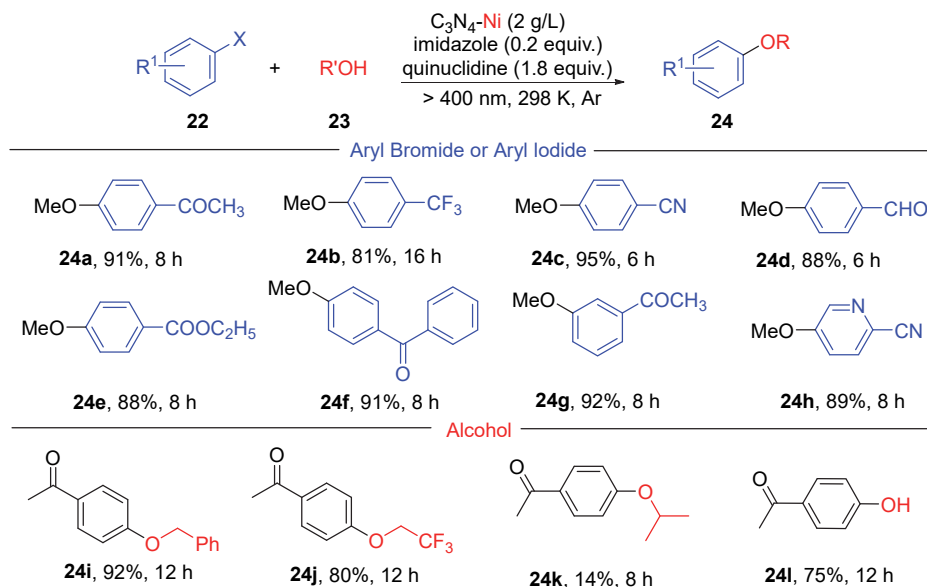
Scheme 10 Substrate scope for photocatalytic cross-coupling of alcohols and amines

图式 11 Ni_I-mpg-CN₁₈ 催化醇与胺交叉偶联机理Scheme 11 Mechanism of cross-coupling of alcohols and amines catalyzed by Ni_I-mpg-CN₁₈

作者基于系列机理实验, 提出了如 Scheme 13 所示的催化机理, 单原子光催化剂在被光激发后, 空穴向喹宁环转移, 光生电子向 Ni(II) 转移产生活性 Ni(I) 与芳基卤代物经氧化加成生成 Ni(III) 物种. 随后, Ni(III) 物种与

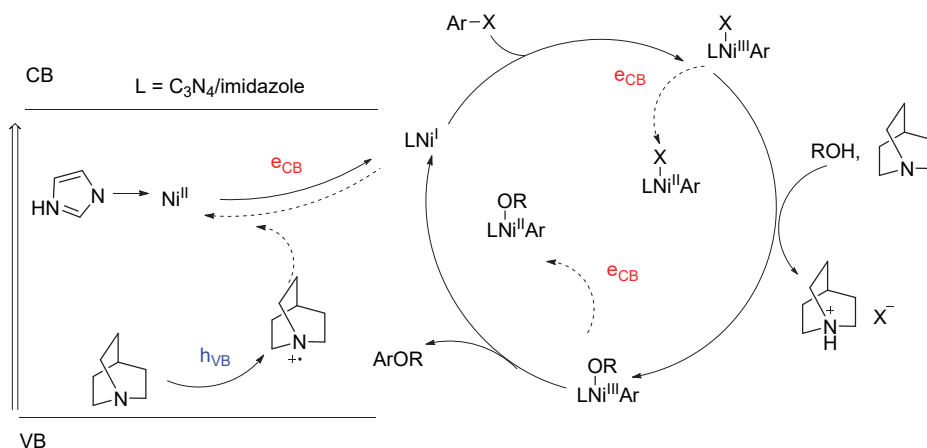
醇经配体交换和还原消除得到产物和 Ni(I), 从而完成催化循环.

2021 年, Reisner 课题组^[15]发展了一种氮化碳负载的镍催化剂(Ni-mpg-CN_x), 在可见光照射下实现了



图式 12 光催化醇与芳基卤代物交叉偶联的底物范围

Scheme 12 Substrate scope for the photocatalytic cross-coupling of alcohols with aryl halides



图式 13 推测的机制

Scheme 13 Proposed mechanism

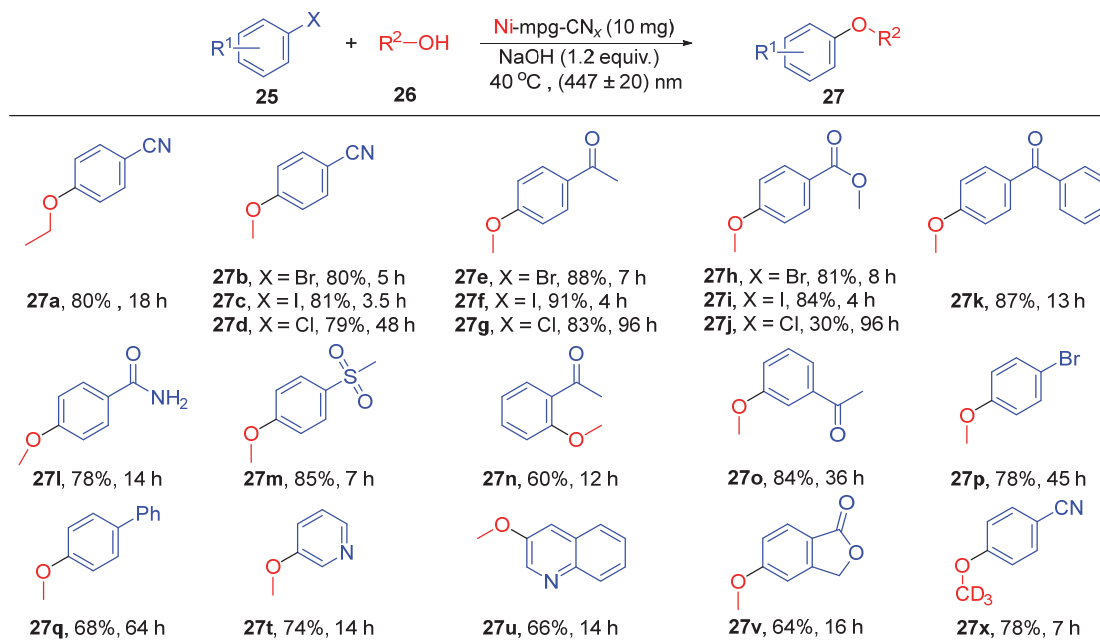
简单醇和各种芳基卤化物的交叉偶联构建 C—O 键。利用这种催化剂,作者详细考察了不同芳基和杂芳基卤化物的交叉偶联反应的底物范围(Scheme 14)。含有腈基、酮基、醛基、酯基、酰胺和砜基取代的底物都能以较良好的产率提供偶联产物(27b~27n)。同样,1,4-二溴苯作为底物时得到的是单取代醚产物 27p,这是由于形成醚类产物后会导致芳基卤化物失活,难以再次发生醚化反应。溴代杂芳烃化合物,如吡啶、喹啉和苯并呋喃酮也能平稳地参与该反应,并以良好的产率得到相应的偶联产物(27t~27v)。值得注意的是,以 $Ni-mpg-CN_x$ 为光催化剂还能实现氧化芳醚化合物 27x 的高效合成。

3 单原子光催化构建 C=N 键

亚胺类衍生物是构建药物、农药和染料等的多功能

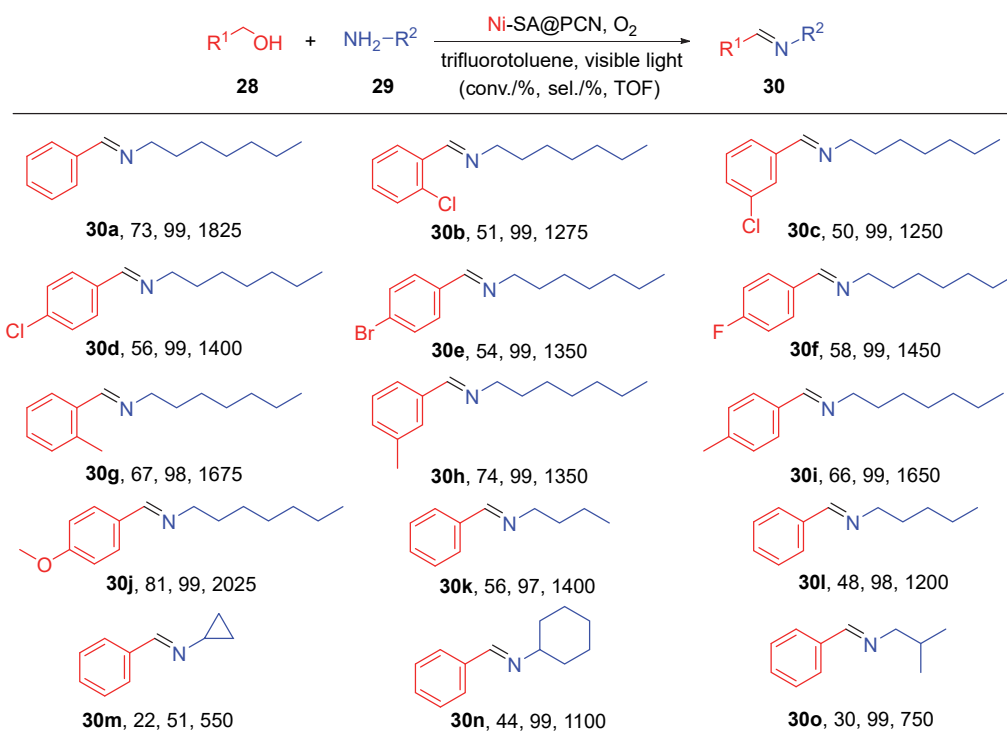
中间体,受到了广泛关注。李润课题组^[16]发展了一种单原子镍锚定在聚合氮化碳上的单光催化剂($Ni-SA@PCN$),在可见光的照射下,实现了芳香醇和脂肪族胺交叉偶联反应。这种 $Ni-SA@PCN$ 催化剂中金属镍的锚定方式可能是 $Ni-N_4$ 。该课题组利用这种催化剂考察了醇和胺交叉偶联的底物范围(Scheme 15),研究表明含有供电基比吸电基的底物具有更高的转化率。由于空间效应的影响,邻位和间位有取代基时转化率相对较低。

此外,该课题组^[17]利用多孔有机笼作为单金属原子的载体,设计制备了一种单原子钴光催化剂 $CoP@POC$ (Scheme 16),其合成过程和光催化剂的结构如 Scheme 16 所示。该材料是以卟啉衍生物 1 为前提,经过两步简单的化学反应得到中间体 3。随后,再与钴金属离子络合即可获得单原子材料 $CoP@POC$ 。作者利



图式 14 光催化 C—O 交叉偶联的底物范围

Scheme 14 Substrate scope for photocatalytic C—O cross-coupling



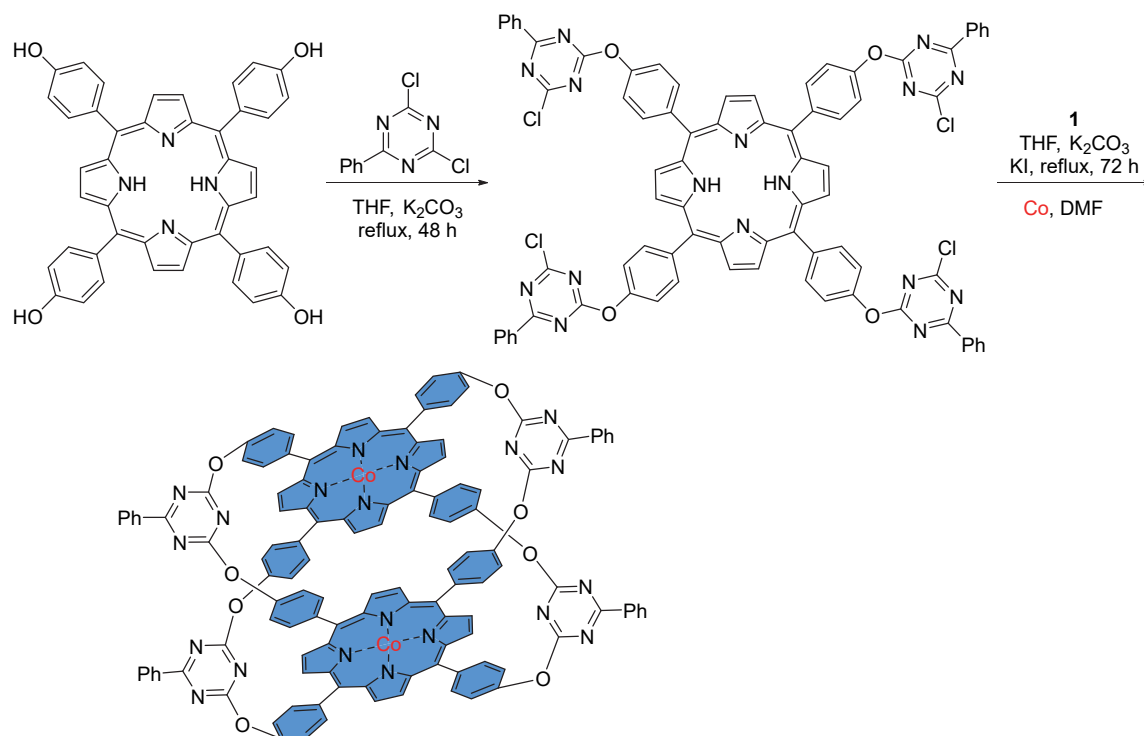
图式 15 醇胺交叉偶联的光催化范围

Scheme 15 Scope of the photocatalytic cross-coupling of alcohols and amines

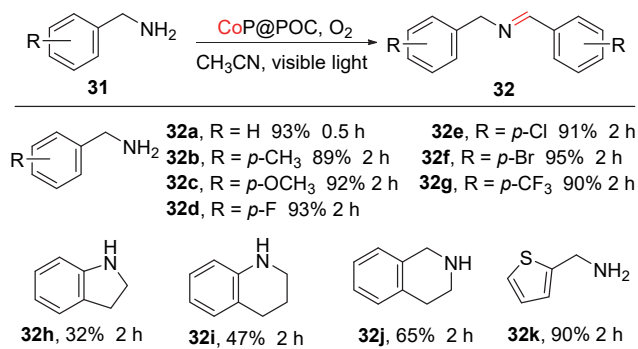
用同步辐射测试证实了催化剂中 Co 呈单原子分布, 其价态为 Co^{2+} 和 Co^{3+} 。此外, 这种单原子光催化剂具有宽泛的可见光吸收范围, 能够有效抑制光生电子和空穴的复合, 具有优异的光催化效率。

在可见光下, 该催化剂可有效地将胺氧化成亚胺。

各种取代胺(包括供电子基和吸电子基)均可氧化生成相应的亚胺产物(Scheme 17, **32a**~**32g**, **32k**)。此外, 仲胺(如吡啶、1,2,3,4-四氢喹啉和 1,2,3,4-四氢异喹啉)也能兼容于该反应条件下得到相应的脱氢产物(Scheme 17, **32h**~**32j**)。该类型反应的催化机制如 Scheme 18 所示,



图式 16 CoP@POC 的合成示意图和结构
Scheme 16 Synthesis diagram and structure of CoP@POC



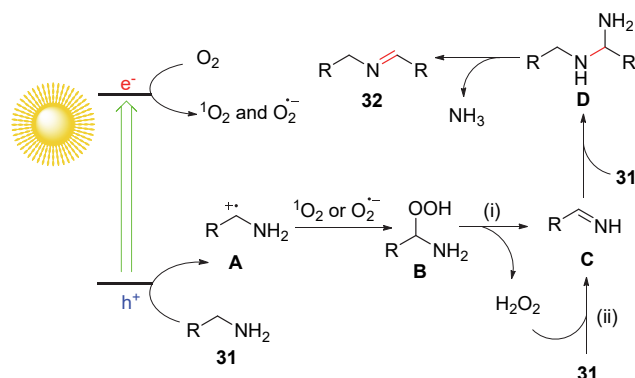
图式 17 苄胺偶联的底物范围

Scheme 17 Substrate range for coupling of benzylamines

首先, 催化剂在光激发下产生光生电子和空穴, 光生电子还原氧气产生单线态氧($^1\text{O}_2$)和超氧自由基阴离子(O_2^-). 同时, 苄胺经空穴氧化生成自由基阳离子中间体 **A**. 随后, 中间体 **A** 与 $^1\text{O}_2$ 或 O_2^- 反应生成过氧中间体 **B**. 中间体 **C** 来源于中间体 **B** 释放出 H_2O_2 , 或来自于 H_2O_2 氧化苄胺 **31** 而形成. 最后, 中间体 **C** 再与苄胺反应和脱 NH_3 过程即可获得目标产物 **32**.

4 单原子光催化构建 C—C 键

王一峰课题组^[18]发展了一种以单原子银(SAAG)作为催化活性中心, 在温和条件下以 AgF 为催化剂, 在可见光照射下, 无任何添加剂的情况下, 实现了多种类型



图式 18 苄胺偶联的反应机理

Scheme 18 Reaction mechanism of coupling of benzylamines

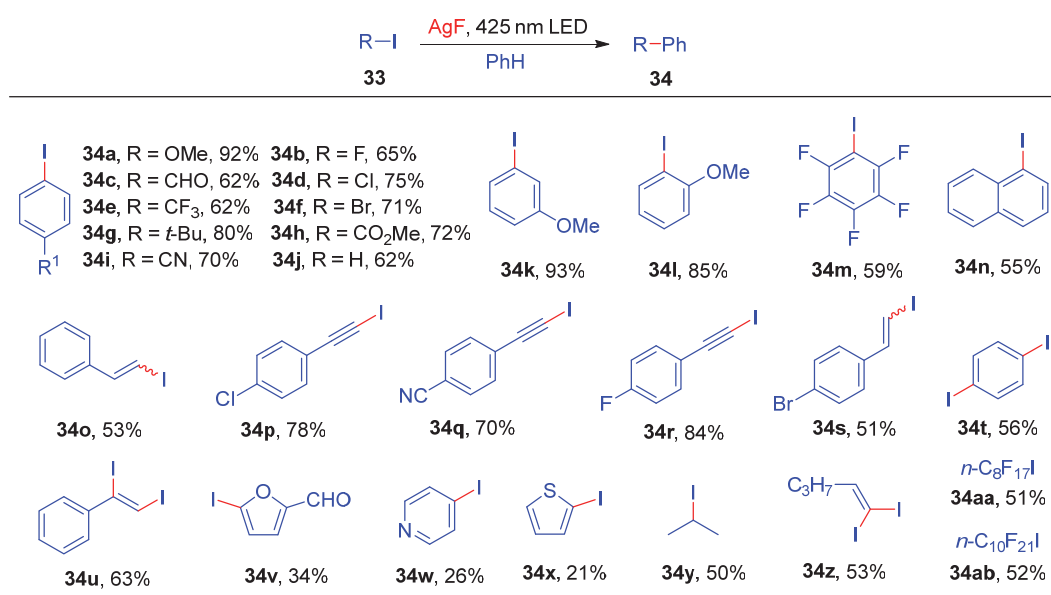
有机卤化物的选择性脱卤-芳基化. 起初, 他们使用苯基碘和 4-碘代苯甲醚为模板反应, 以 425 nm 的蓝光灯为光源, 在室温下以 AgF 为催化剂, 即可有效地引发芳基碘的脱碘芳基化得到联苯类衍生物. 在最佳条件下, 作者考察了碘苯类衍生物的官能团耐受性(Scheme 19), 如烷氧基、烷基、氰化物、醛、酯基、卤素、烯基、炔基、烷基等基团, 都能获得优异产率(**34a**~**34ab**), 但是, 对于杂芳基碘化物的收率较低(**34v**~**34x**). 二碘化物也能实现芳基化(**34t**~**34z**). 此外, 作者还考察了芳基源的底物范围(**34ai**~**34al**), 结果表明在既定的条件下多种芳基源都能以中等至优异的产率获得相应产物

(Scheme 20).

2023 年, 张珉课题组^[19]开发了双功能钴单原子催化剂(CoSA-N/NC), 合成过程如 Scheme 21 所示. 利用所发展的该单原子催化剂为硝基芳烃和甲醛的选择性还原偶联提供了一种通用方法, 具有良好的底物适用性和官能团耐受性. 该催化剂是一种易于获得的具有优异重复使用性、高阶跃和原子效率的碱金属催化剂. 在最佳反应条件下, 他们考察了该催化体系的底物范围 (Scheme 22). 一系列官能化硝基芳烃(烷基、氰基、醛基、卤素和酯基等)具有良好的耐受性. 缺电子硝基芳烃比富电子硝基芳烃具有更好的产率, 这是由于富电子硝基芳烃存在更多的还原甲基化副反应. 除硝基芳烃外, 硝基杂芳烃也可以被兼容, 能以中等产率获得所需的产

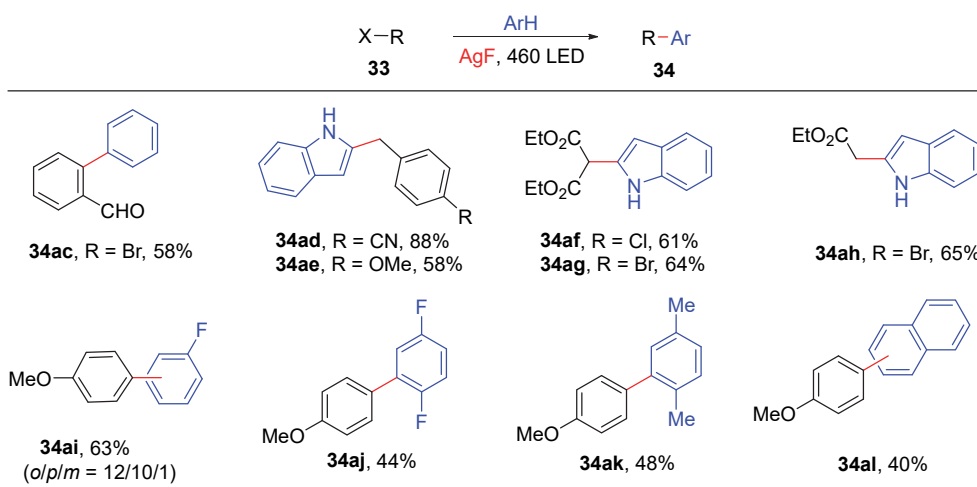
物, 而含有两个或三个取代基的硝基芳烃则可以顺利地获得多取代产物(**37p**, **37s**~**36v**).

作者基于系列实验结果, 提出了如 Scheme 23 所示的反应机制. 最初, 甲酸在催化剂的诱导下分解吸附在 CoN_4 位点上, 形成还原性 H 物种($\text{CoN}_4\text{-H}_2$), 经过催化转移氢化(CTH)过程还原硝基芳烃 **35** 得到羟胺中间体 **int-1**. 然后, 氮化碳载体富集的 HCHO 及时与 **int-1** 缩合生成 **int-2'**, 并在 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)的诱导和经 CTH 过程生成 **int-2**. 中间体 **int-2** 同样经 CTH 得到亚胺 **int-3**, 而 **int-2** 和 **int-3** 经 1,3-环加成反应得到 **int-4**. 最后, **int-4** 经 CTH 和还原脱氧过程得到所需产物 **37**.



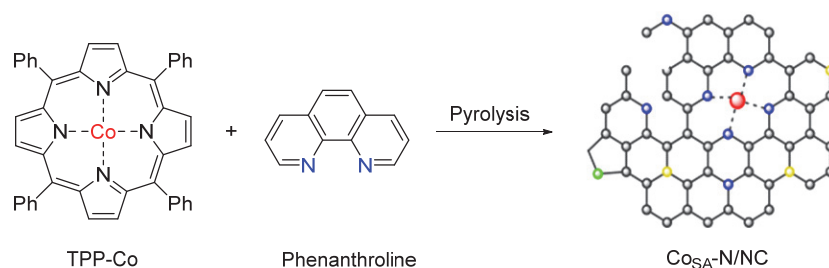
图式 19 光促进 AgF 催化碘化物与苯的交叉偶联

Scheme 19 Photopromoted AgF-catalyzed cross-coupling of iodide and benzene

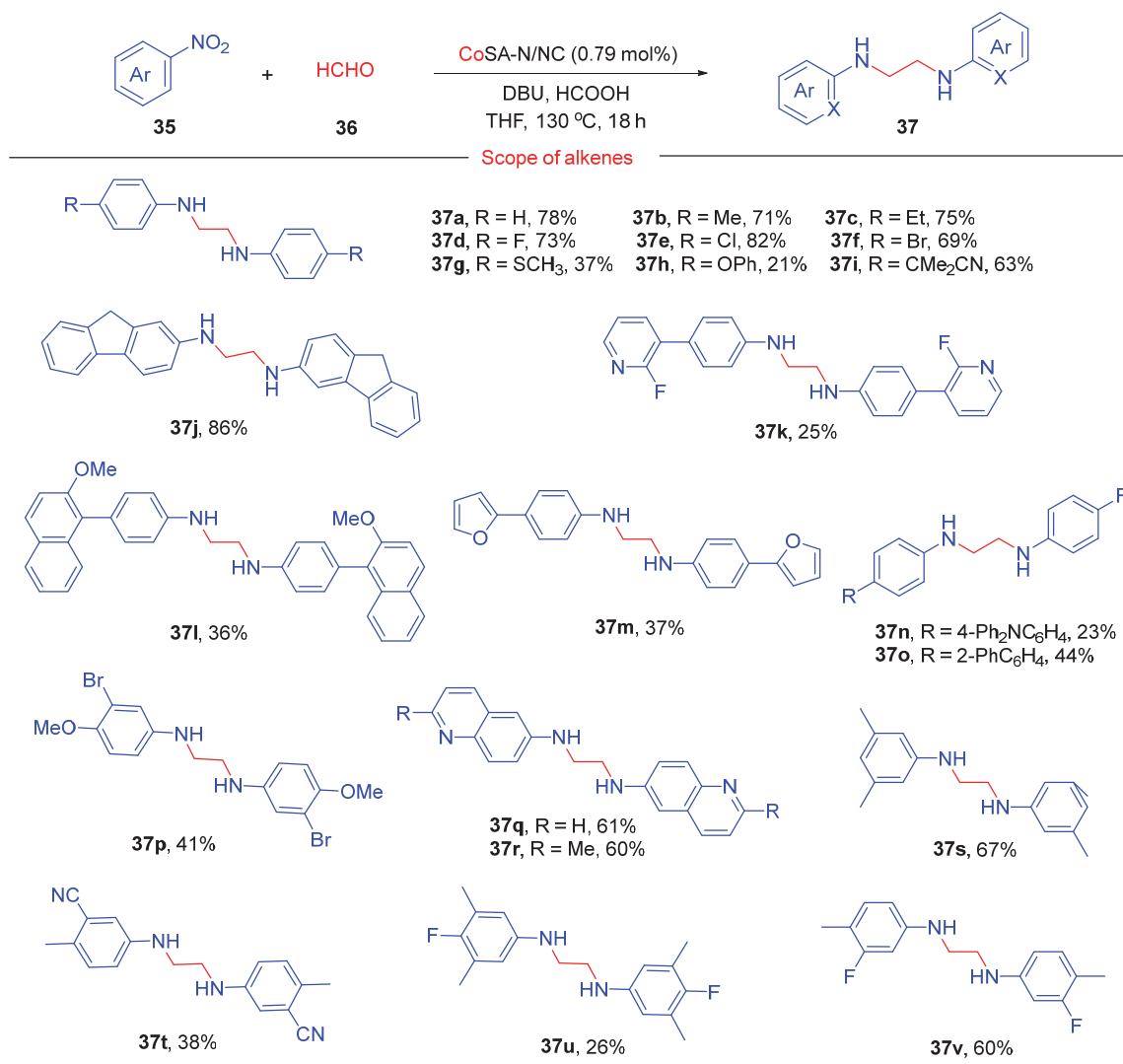


图式 20 卤化物与芳香族化合物的交叉偶联

Scheme 20 Cross-coupling of halides with aromatic compounds



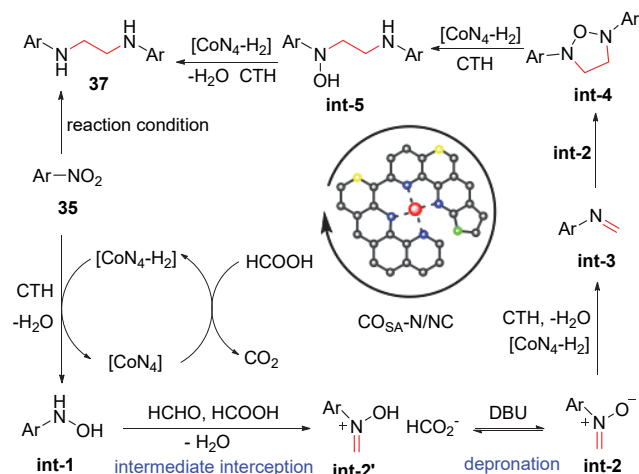
图式 21 CoSA-N/NC 的合成方法
Scheme 21 Synthesis method of CoSA-N/NC



图式 22 底物范围
Scheme 22 Substrate scope

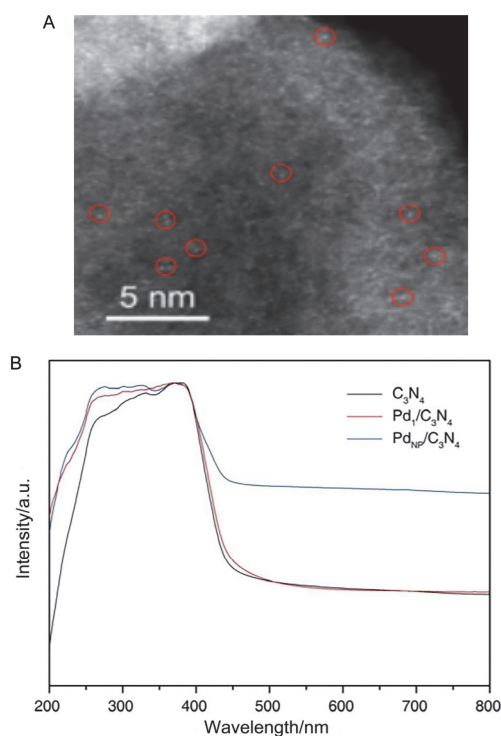
Hyeon 课题组^[20]发展了一种 Pd₁/C₃N₄ 的单原子光催化剂。作者通过高分辨电镜证实了所合成的催化剂中 Pd 原子呈单原子分布(图 7A), 其紫外光谱测试表明, Pd 原子的引入没有显著改变 C₃N₄ 的吸收特性(图 7B), 利用这种催化剂实现了光催化条件下 Suzuki 偶联反应构

建联苯类衍生物。作者考察这种单原子光催化策略的底物范围(Scheme 24), 其结果表明该方法无电子效应的影响, 吸电子和供电子芳基溴代物都能以优异的产率提供目标产物。此外, 杂原子芳基溴代物(2-溴噻吩)也能兼容在既定的条件下(40j)。



图式 23 可能的机制

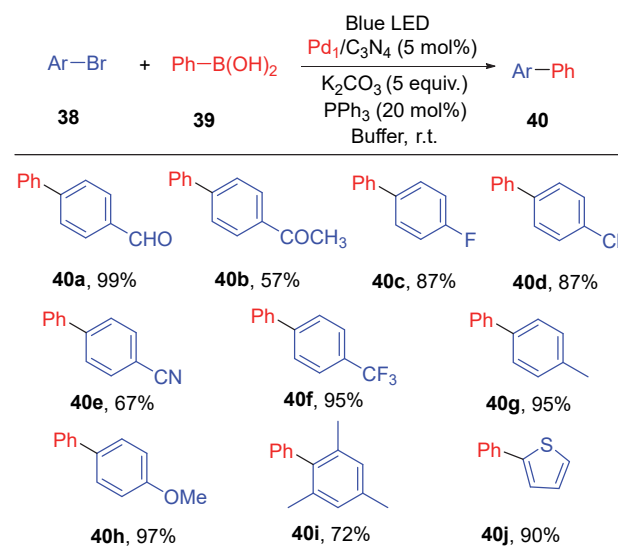
Scheme 23 Plausible mechanism

图 7 (A) Pd₁/C₃N₄ 高角环形暗场像-扫描透射电子显微镜图像和(B) C₃N₄, Pd₁/C₃N₄ 和 PdNP/C₃N₄ 紫外可见光谱Figure 7 (A) HAADF-STEM image of Pd₁/C₃N₄, and (B) normalized UV-Vis spectra of C₃N₄, Pd₁/C₃N₄ and PdNP/C₃N₄

Copyright 2023 American Chemical Society.

5 单原子光催化构建 C—S 键

含硫化合物广泛存在于各种农药、功能材料和药用活性分子中,例如他唑巴坦(作为急性鼻窦炎的 β -内酰胺酶抑制剂)、比卡鲁胺(抗癌剂)等。我们课题组^[21]以 TiO₂ 为载体,设计、制备了一种 TiO₂ 负载的单原子镍光催化剂(Ni/TiO₂)。通过高分辨透射电镜证明了所制备的 Ni/TiO₂ 材料中 Ni 呈单原子分布,紫外吸收光谱结果显



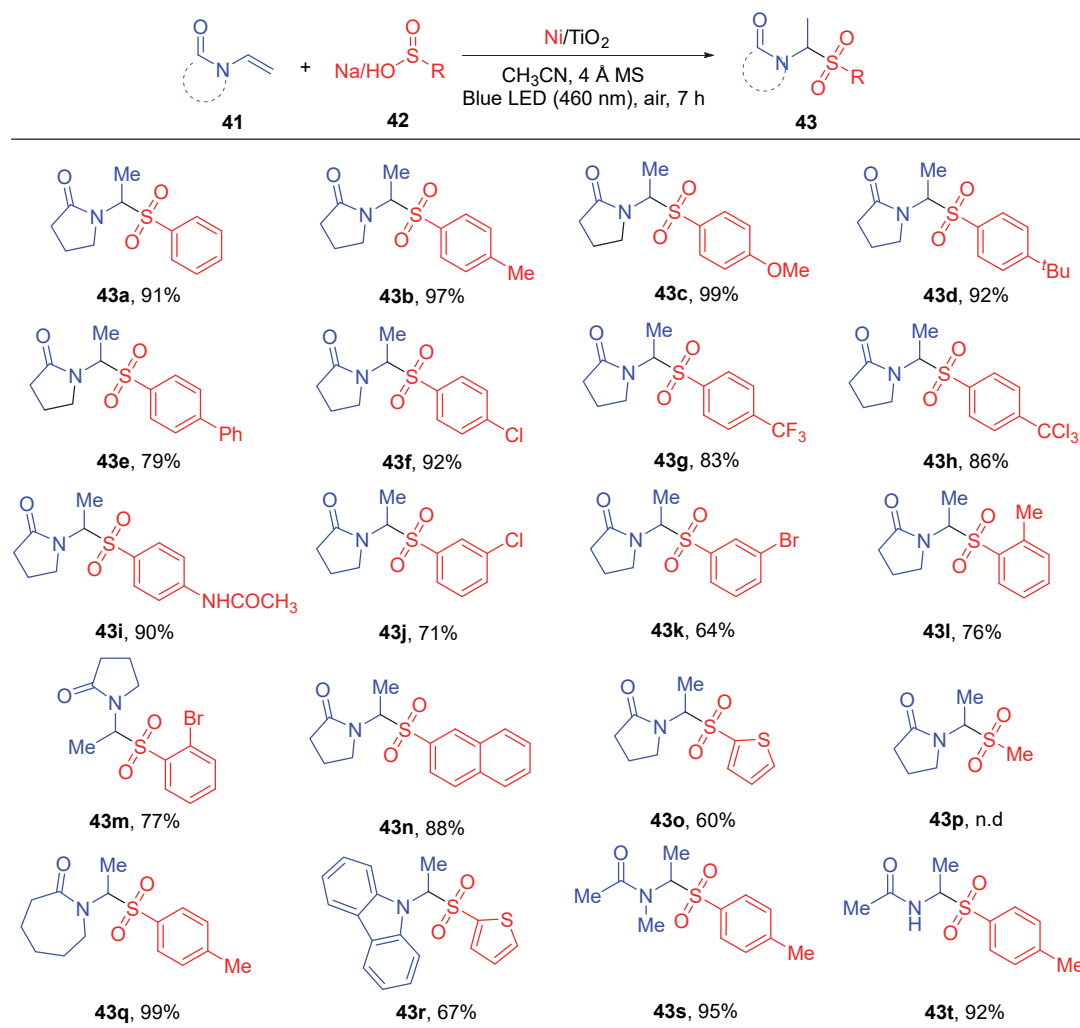
图式 24 底物范围

Scheme 24 Substrate scope

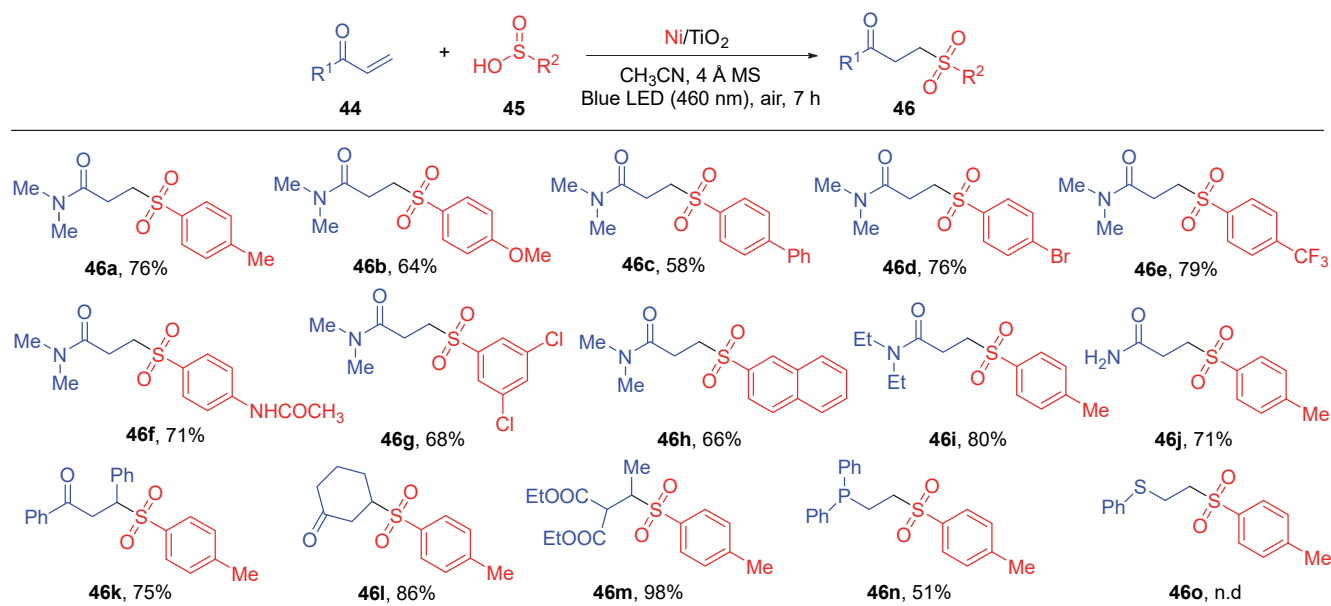
示该材料具有宽泛的可见光吸收范围。利用这种单原子光催化剂,能够高效地实现烯酰胺类化合物位点选择性的磺化反应,为 α -氨基磺和 β -丙酰氨基磺的合成提供了一种高效、环境友好的异相催化策略。在最佳条件下,我们对烯酰胺的选择性磺化反应进行了底物范围和局限性考察(Scheme 25)。令人满意的是,富电子和缺电子底物都可以兼容在既定的条件下,并能以优异的收率得到相应产品(43a~43m)。在标准条件下使用噻吩亚磺酸也可以得到相应的产物 43o。遗憾的是,甲基亚硫酸为底物时没有生成所需的产物(43p)。在 *N*-乙烯取代烯烃的底物范围考察中发现其均能以优异的产率得到 α -氨基磺(43q~43t)。

另外,还考察了合成 β -丙酰氨基磺的底物范围(Scheme 26),其结果表明具有供电子和吸电子基团的芳基亚磺酸均可与 *N,N*-二甲基丙烯酰胺反应,且能以中等至良好的产率得到相应的 β -磺化产物(46a~46f)。3,5-二氯苯亚磺酸和萘-2-亚磺酸被用底物时也可以得到所需的产物 46g 和 46h。二苯基(乙烯基)磷在既定的条件下也能以中等产率得到目标产物 46n。不幸的是,乙烯基苯硫醚在该条件下没有观察到所需的产物 46o。

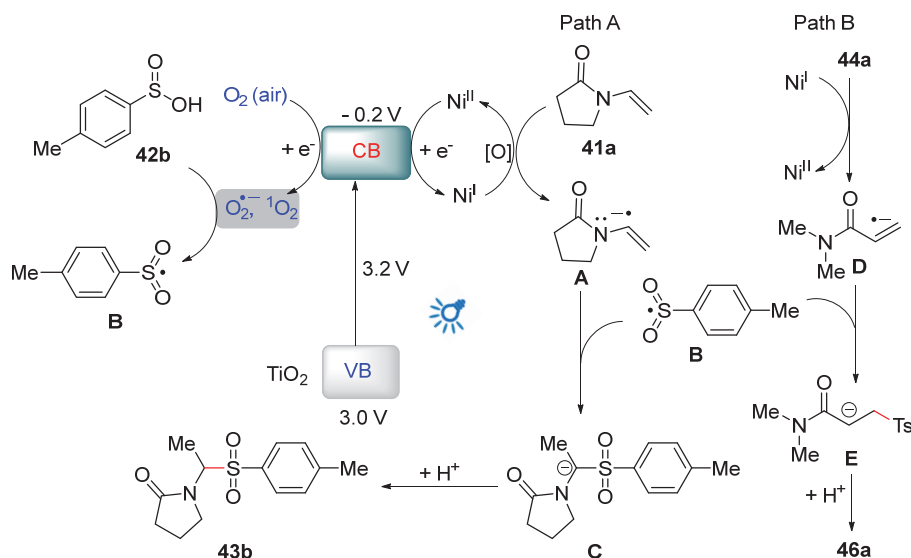
为了探究反应机理,进行了一系列机理研究,提出了如 Scheme 27 所示的可能机理。在可见光照射下, Ni/TiO₂ 具有很强的光生电子对和空穴的分离能力,所产生的光生电子一部分将分子氧还原生成 O₂^{•-} 和 ¹O₂, 并与对甲基苯亚磺酸反应生成磺自由基 B。另一部分光生电子转移到 Ni(II) 得到 Ni(I), Ni(I) 被烯酰胺 1a 氧化生成 Ni(II) 和自由基阴离子中间体 A, 中间体 A 与磺自由基 B 经自由基交叉偶联得到中间体 C。中间体 C 经质子化得到所需的产物 43b(途径 A)。同样,丙烯酰胺 44a 也



图式 25 α -氨基磺的合成
Scheme 25 Synthesis of α -amidosulfones



图式 26 β -丙酰氨基磺的合成
Scheme 26 Synthesis of β -propiionamidosulfones



图式 27 推测的反应机理

Scheme 27 Postulated reaction mechanism

会被 Ni(I)还原得到自由基阴离子中间体 **D**。然而, 由于羰基的吸电子作用可能使磺自由基 **B** 更倾向于进攻中间体 **D** 的 β -位置生成碳中间体 **E**。最后, 中间体 **E** 从体系中得到一个 H^+ 生成所需产物 **46a** (路径 B)。

此外, 我们课题组^[22]利用氮化碳表面裸露的氨基与血红素中羧基经脱水偶联策略制备了一种单原子铁位点的仿生光催化剂(CNH), 其合成过程和催化剂的结构示意图如图 8 所示。这种单原子光催化剂具有制备简单、易于放大合成、紫外吸收范围宽、易于回收利用、催化效率高等优点。为了考察该仿生光催化剂的催化性能, 我们选择了烯烃的磺化为模板反应, 旨在获得具有高生物活性的药物阻断剂 β -酮磺类衍生物。

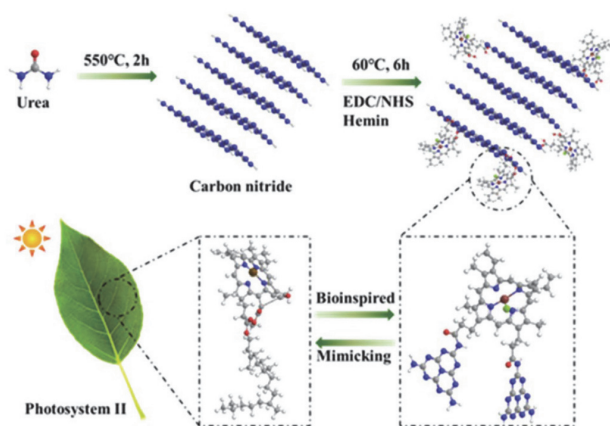


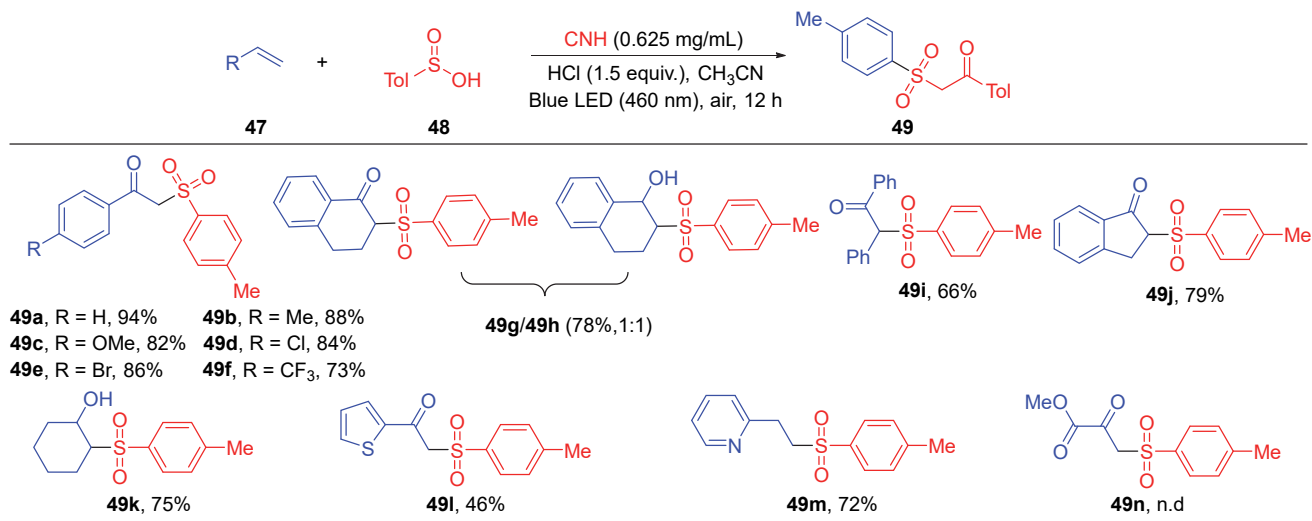
图 8 CNH 光催化剂示意图

Figure 8 Schematic representation of the CNH photocatalyst

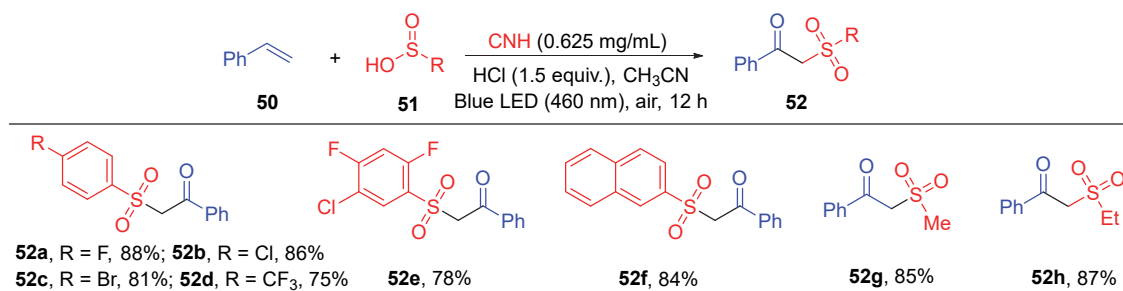
在最优条件下, 以 CNH 为光催化剂考察了不同烯烃类底物的范围和局限性 (Scheme 28)。在芳基上含有供电子基或吸电子取代基的各种烯烃都能获得良好收

率(**49a**~**49f**), 特别是 F、Cl、Br、 CF_3 等各种取代官能团。此外, 在部分底物考察时能够分离得到羟基化产物, 这可能是反应的中间体(**49h**, **49k**)。当 2-乙烯基噻吩被用作底物时, 能够以中等产率得到所需产物 **49l**。出乎意料的是, *N*-杂环烯烃能以优异选择性得到质子化产物 **49m**, 而没有形成 β -酮磺。不幸的是, 丙烯酸甲酯在标准条件下没有得到产物 **49n**。随后, 还考察了亚磺酸的范围 (Scheme 29), 其结果表明带有富电子和缺电子基团的亚磺酸都适合于这种单原子光催化策略, 并能以优异的产率得到相应产物(**52a**~**52h**)。多取代芳香族亚磺酸和萘-2-亚磺酸也可以很好地适用于既定的条件, 分别以 78% 和 84% 的产率得到所需的产物 **52e** 和 **52f**。该方法能够很好地兼容烷基亚磺酸盐, 如乙基亚磺酸钠和甲基亚磺酸钠(**52g**~**52h**)。

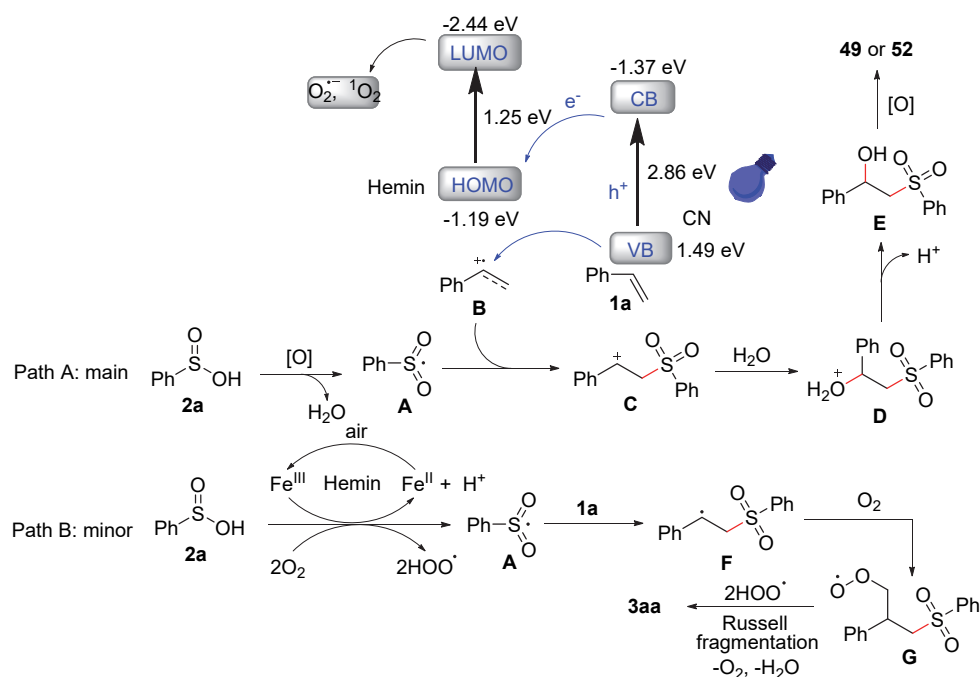
基于系列机理实验, 作者认为可能存在两种催化路径 (以苯乙烯和苯亚磺酸为模型), 如 Scheme 30 所示。在可见光照射下, 光催化剂 CNH 具有较强的光电子和空穴分离能力, 通过血红素最低未占分子轨道 (LUMO) 产生的光生电子将氧气还原为 $O_2^{\bullet-}$ 和 1O_2 活性氧物种。同时, 苯乙烯 **47a** 经 CN 的空穴氧化成其烯基自由基阳离子中间体 **B**。随后, 苯亚磺酸 **48a** 经活性氧物种的氧化生成磺自由基 **A**。磺自由基 **A** 与自由基阳离子 **B** 经自由基交叉偶联得到碳正离子中间体 **C**。最后, H_2O 对碳正离子中间体的亲核攻击产生中间体 **E**, 在氧化条件下转化为所需产物 (路径 A, 主要)。根据控制实验结果可知, 磺自由基 **A** 的产生也可以在氯化血红素 (Fe^{3+}) 和氧气的条件下通过单电子转移 (SET) 和去质子化反应生成。随后, 磺自由基在烯烃 **1a** 上加成得到碳自由基中间体 **F**, **F** 被氧气捕获生成过氧自由基 **G**, 过氧自由基 **G** 与



图式 28 烯烃的范围
Scheme 28 Scope of alkenes



图式 29 亚磺酸的范围
Scheme 29 Scope of sulfinic acids

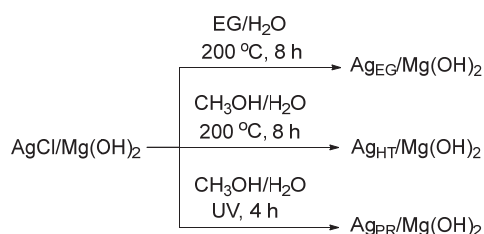


图式 30 假设的反应途径
Scheme 30 Postulated reaction pathway

•OOH 反应分解生成所需产物(路径 B, 次要).

6 单原子光催化构建 C—B 键

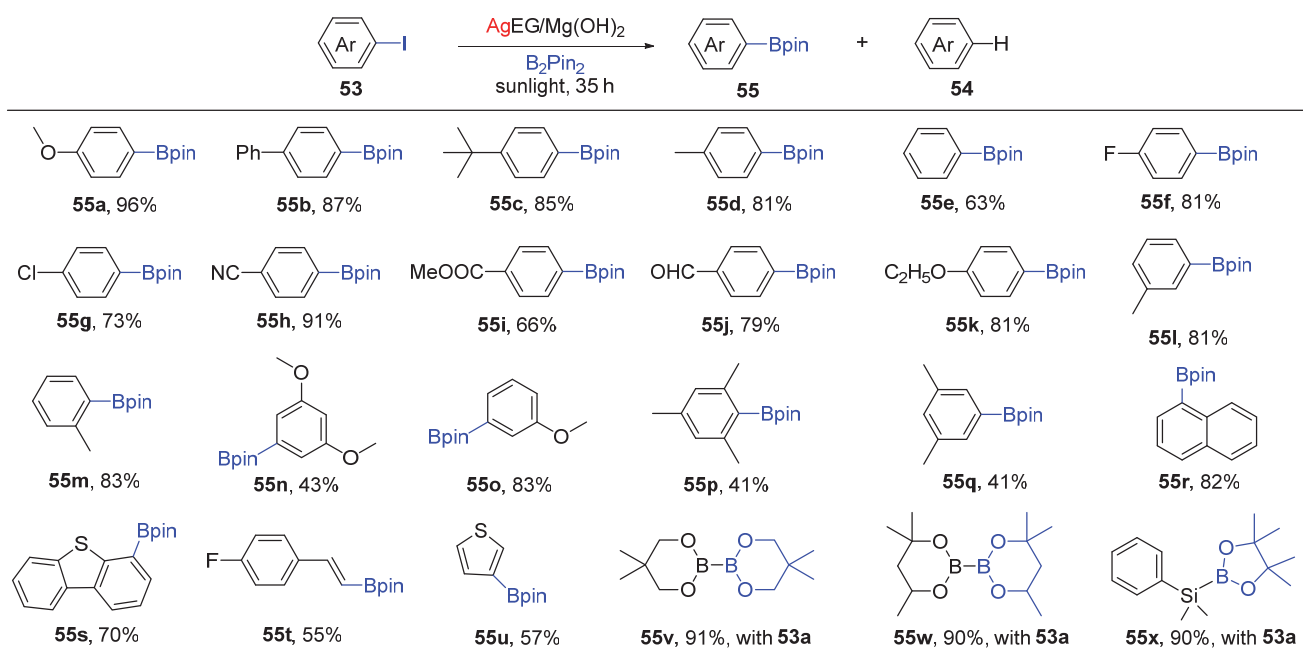
2021 年, 王一峰课题组^[23]发展了一种 Ag(0)/Mg(OH)₂ 催化剂, 其合成如 Scheme 31 所示, 将 AgCl 粒子表面的少量 Ag⁺ 转化为 Ag(0) 单原子(SAAG), 在 Mg(OH)₂ 的作用下用氯化物沉淀 AgNO₃ 水溶液, 制备了白色 AgCl/Mg(OH)₂ 复合材料. 然后, 在乙二醇(EG)和 H₂O 溶液中, 200 °C 下反应 8 h, 得到含有 AgEG/Mg(OH)₂ 物质. 或将 AgCl/Mg(OH)₂ 分散在甲醇-水混合物中, 水处理以获取 AgHT/Mg(OH)₂ 或用紫外线进行光解以获取 AgPR/Mg(OH)₂. 他们采用 HAADF AC-STEM 对 SAAG 进行了表征, 图 9A 显示, 除 AgNPs 之外存在随机分散的约 0.3 nm Ag(0), 很少看到 Ag 原子的团聚, 同时, 所制备的 Ag(0)/Mg(OH)₂ 材料具有很好的紫外吸收, 其吸收范围覆盖了整个可见光范围(图 9B).



图式 31 材料的合成示意图

Scheme 31 Schematic presentation of the synthesis of the materials

在可见光照射下, 以 AgEG/Mg(OH)₂ 为光催化剂,



图式 32 AgEG/Mg(OH)₂ 光催化硼化反应的结果

Scheme 32 Outcome of the borylation reactions AgEG/Mg(OH)₂ photocatalysis

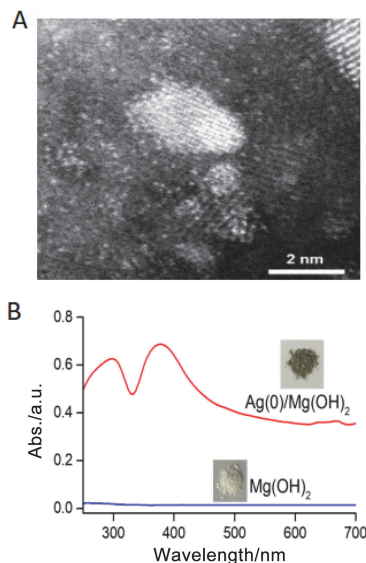


图 9 (A) Ag(0)/Mg(OH)₂ 的高角环形暗场像差校正图像和(B) Ag(0)/Mg(OH)₂ 和 Mg(OH)₂ 的紫外吸收光谱

Figure 9 (A) High-angle annular dark field aberration corrected (HAADF AC)-STEM image of Ag(0)/Mg(OH)₂, and (B) UV-vis spectra of Ag(0)/Mg(OH)₂ and Mg(OH)₂

Copyright Applied Catalysis B: Environmental 299 (2021) 120674.

能够高效实现系列芳基碘代物的选择性硼化反应. 这种光催化策略不但能够实现克级规模反应(转化率为 100%), 而且具有优异的底物范围和官能团耐受性 (Scheme 32). 该催化剂可用于从相应的碘化物合成各种有机硼酸盐, 包括芳基和乙烯基碘化物(55a~55u). 芳基对位上有吸电子取代基和给电子基的硼化产率都大于碘苯. 双取代和三取代的芳基碘化物(55n, 55p~

55q)也能以中等的产率得到相应的产物. (*E*)-1-氟-4-(2-碘乙烯基)苯为底物能以 55% 的收率得到相应硼化产物 (**55t**). 杂环芳基碘化物也能顺利硼化(**55s**, **55u**), 得到中等到良好的产率. 此外, 他们还考察了其他硼化试剂, 发现都能以优异产率得到相应的产物(**55w**~**55x**).

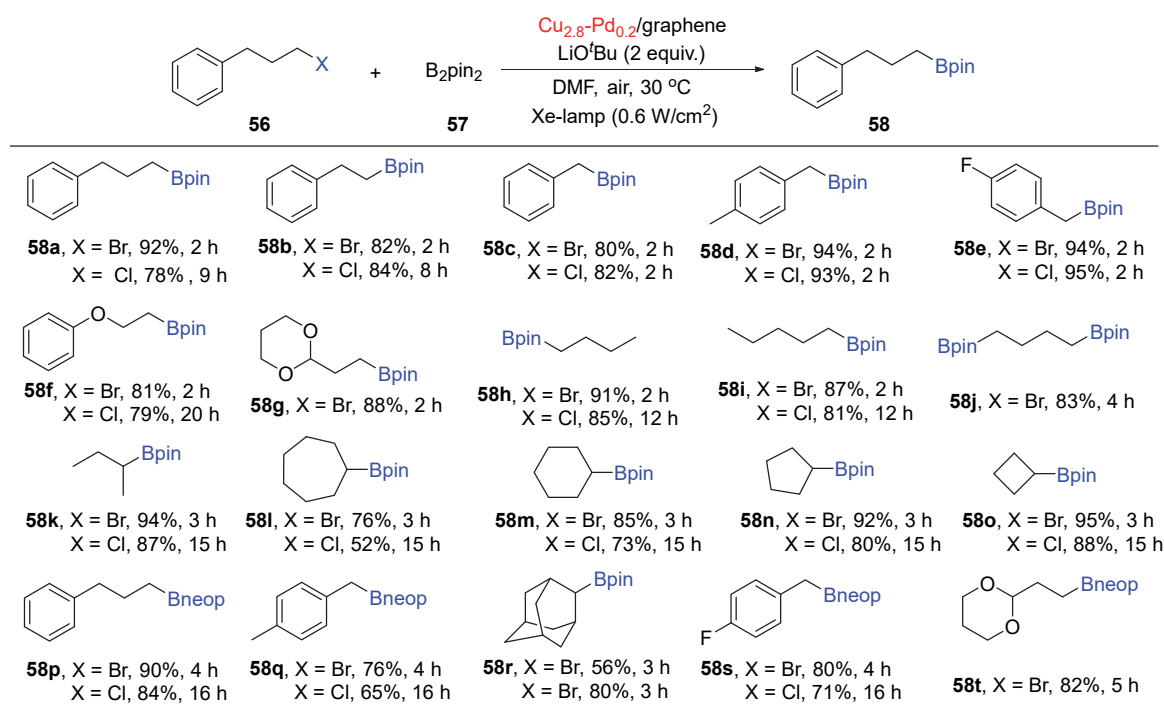
同年, 郭祥云课题组^[24]报道了一种以石墨烯为载体的铜/钯合金纳米催化剂, 利用这种催化剂实现了烷基溴化物和氯化物的硼化反应. 在低温下以 B_2pin_2 或 B_2neop_2 为硼源, 能够实现各种伯和仲卤代烷基化合物的硼化反应. 在最佳条件下, 作者考察了卤代烃硼化反应的底物范围(Scheme 33), 结果发现一级卤代烷烃表现出较高的反应活性, 一系列官能团包括卤素、醚和缩醛等在硼化反应中都能被耐受, 所得产物的产率均大于 80%, 多种类型的烷基卤化物都能以中等的产率获得相应的硼化产物. 此外, 该反应(新戊基乙醇酸酯)二硼

(B_2neop_2)也可以作为硼化试剂, 其产率与 B_2pin_2 相似.

7 单原子光催化构建 C—P 键

刘奕畅课题组^[25]揭示了光催化氢磷酸化中 $Cu(I)$ - $Cu(II)$ - $Cu(I)$ 催化循环. 他们以 CN 为载体合成了单原子铜催化剂(Cu_1/CN), 其合成方法如图 10 所示, 并对其进行详细的表征(部分表征结果如图 11 所示). 高分辨电镜和同步辐射表征结果均表明铜呈单原子分布(图 11A), 紫外吸收光谱表明在碳化氮上引入 Cu 对吸光范围没有影响(图 11B).

利用这种材料为光催化剂, 他们考察了烯烃氢膦化反应的底物范围(Scheme 34), 电中性烯烃和富电子烯烃都能以较高的产率获得相应的产物. 除 2-亚甲基丙二腈没有得到所需产物(**61k**)外, 烯烃底物带有苯基、萘、三甲基硅烷、羰基、氰化物、卤素及易氧化的羟基等都



图式 33 光催化卤化物硼化反应的范围

Scheme 33 Scope of the photocatalytic borylation of alkyl halides

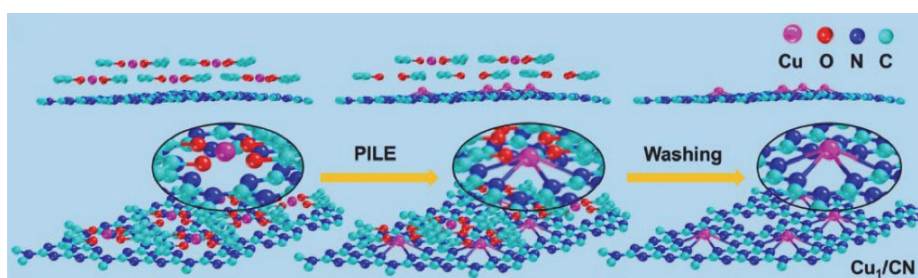


图 10 Cu_1/CN 的合成方法

Figure 10 Synthetic method of Cu_1/CN

Copyright 2024 American Chemical Society.

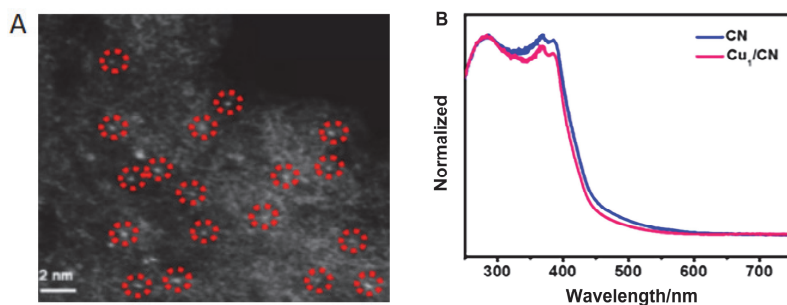
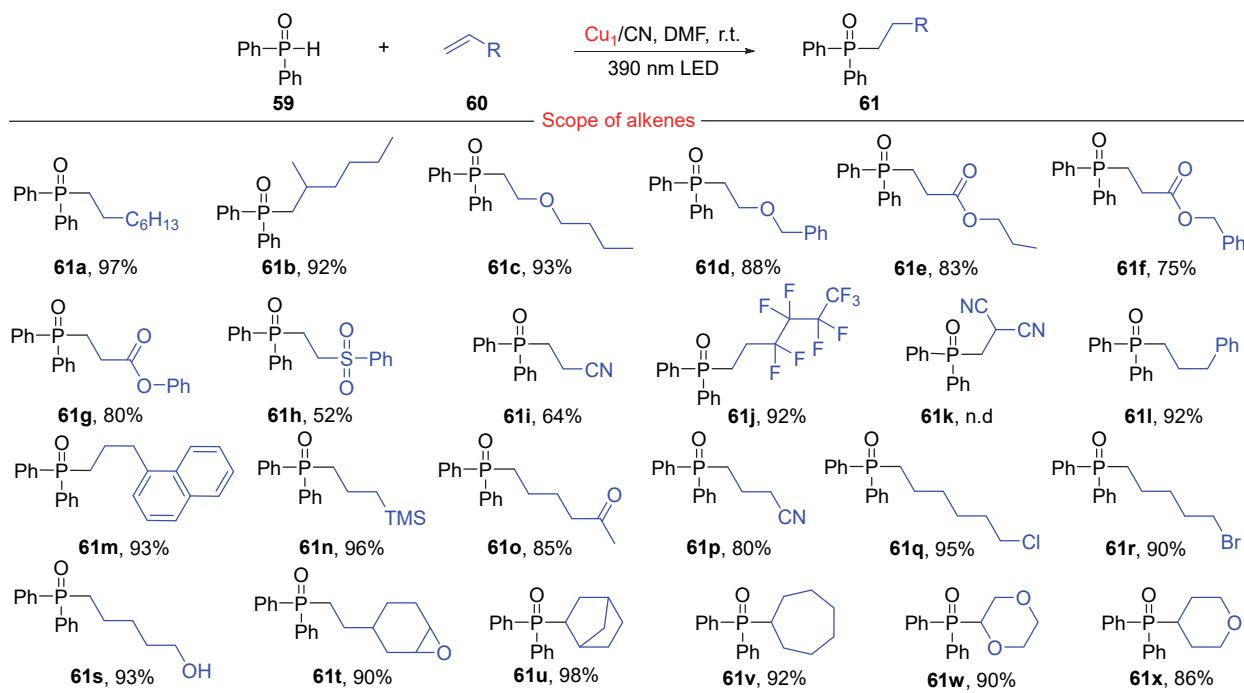


图 11 (A) CuI/CN 的 AC HAADF-STEM 图像; (B) CuI/CN 的紫外吸收光谱
Figure 11 (A) AC HAADF-STEM image of CuI/CN ; (B) UV-Vis spectrum of CuI/CN
Copyright 2024 American Chemical Society.



图式 34 烯烃的范围
Scheme 34 Scope of alkenes

能以优异产率获得相应的产物, 表现出良好的官能团耐受性. 环状烷基烯烃, 如 1,2-环氧-4-乙基环己烷(61t)、降冰片烯(61u)、环庚烯(61v)、1,4-二噁烷(61w)和二氢吡喃(61x)等均能适用于该策略, 且具有优异的产率. 此外, 在既定的条件下, 多种芳香磷氧化合物都能以优异的收率得到相应产物.

8 单原子光催化还原

氨基酸是动物营养所需的蛋白质的关键组成部分, 也是生物体的成分之一, 在制药、食品、农业和聚合物合成中也有各种应用. 陈祖鹏课题组^[26]发展了一种硫化镉负载的单原子钌光催化剂(RuI/CdS). 通过采用水

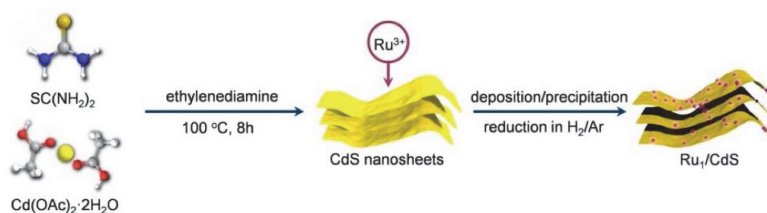
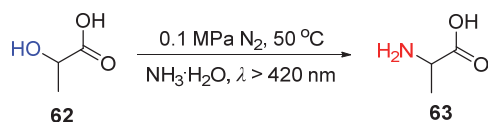


图 12 RuI/CdS SACs 的制备说明
Figure 12 Illustration of the preparation of RuI/CdS SACs
Copyright 2024 Angewandte Chemie International Edition.

热法制备了超薄硫化铜纳米片, 然后采用快速沉积/沉淀法引入 Ru 单原子(图 12). 在确定的最佳条件下, 他们选择以乳酸为模型底物, 考察光催化合成生物衍生性的 α -羟基氨基酸的催化性能(Scheme 35). 作者通过核磁共振(NMR)测量进一步揭示了 Ru₁/CdS 具有更强的激活 CHO 结构和 CH₃CH₂OH 结构的能力.



图式 35 乳酸为模型底物的光催化胺化反应示意图

Scheme 35 Schematic diagram of photocatalytic amination using lactic acid as a model substrate

李亚栋课题组^[27]通过协调辅助策略, 以氮掺杂多孔碳为载体制备了单原子钌催化剂(Ru SAs/N-C), 能够实现钌位点的精确控制. 该合成是基于金属有机骨架上 Ru³⁺和胺基(NH₂)之间的强配位作用, 这对于获得 Ru 位点的原子隔离分散起着关键作用. 若没有氨基的帮助, Ru 前驱体在热解过程中容易聚集, 形成 Ru 团簇. 这种单一 N 配位的单原子 Ru 催化剂能够有效地实现光催化喹啉类化合物的选择性氢化反应(表 2). 以 Ru SAs/N-C 为光催化剂时, 能够以 99% 的选择性获得产物 65, 其选择性高于 Ru SAs/C (79%).

表 2 Ru SAs/N-C 和 Ru 纳米簇/C 对喹啉选择性加氢的催化性能

Table 2 Catalytic performance of Ru SAs/N-C and Ru nano-clusters/C for the selective hydrogenation of quinoline

Entry	Catalysts	Conv./%	Selec./%		
			65	66	67
1	Ru SAs/N-C	>99	>99	<1	0
2	Ru SAs/C	>99	79	21	0

此外, 他们还考察了喹啉衍生物的底物范围, 如图 13 所示, 这种单原子光催化策略不但具有高效率、高选择性, 而且还有优异的底物范围和官能团耐受性.

9 单原子光催化氧化

荆丽强课题组^[28]开发了一种异质结单原子光催化剂 CoPc/P-CN. 该催化剂对 O₂ 的活化有显著的促进作用, 并对芳香醇的氧化展现出良好的催化活性, 利用单个 Co-N₄ 位点激活 O₂, 实现了芳香醇被氧化为芳香醛的转化. 作者以 1.8 CoPc/12P-CN 为光催化剂, 实现了各种芳香醇的选择性氧化(Scheme 36). 虽然, 该方法能

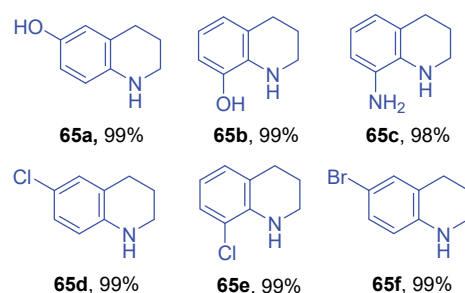
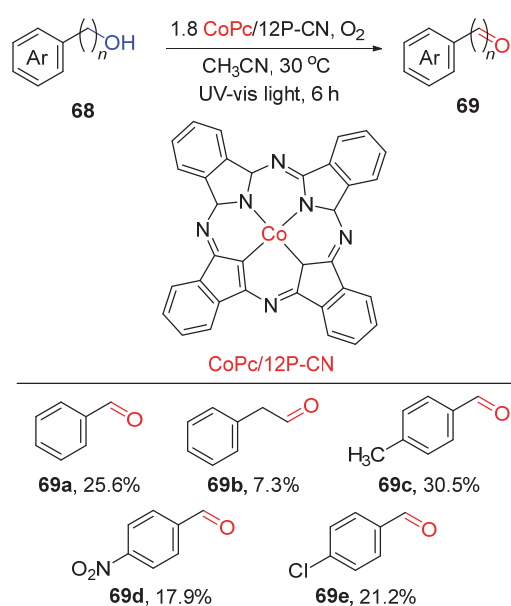


图 13 Ru SAs/N-C 催化的各种喹啉加氢反应

Figure 13 Hydrogenation of various quinolines catalyzed by Ru SAs/N-C

够在常压下实现芳香醇氧化生成醛, 但其产率普遍较低.



图式 36 芳香族醇的选择性氧化

Scheme 36 Selective oxidation of aromatic alcohols

Shimpi 课题组^[29]发展了一种 PAN/AgNPs/g-C₃N₄NFs 复合材料(图 14), 利用这种材料为光催化剂, 在可见光照射下能够实现苯乙烯和乙苯类衍生物的选择性氧化

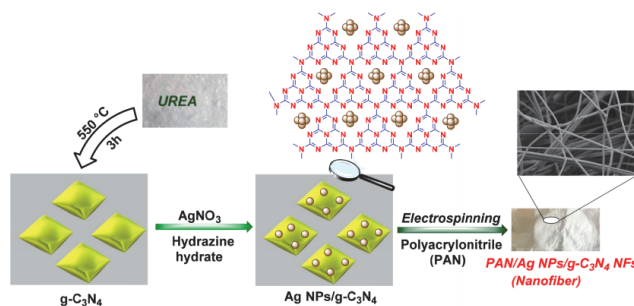


图 14 PAN/Ag 纳米和 g-C₃N₄ 的合成示意图

Figure 14 Synthesis diagram of PAN/Ag NPs/g-C₃N₄ NFs
Copyright 2019 American Chemical Society.

反应(表 3). 首先, 在可见光照射下, 以 H_2O_2 为氧化剂, 以 PAN/Ag NPs/g- C_3N_4 NFs 为光催化剂, 考察了芳基乙烯类衍生物的选择性氧化活性(表 3), 其结果表明, 2-芳基环氧乙烷是主要产物, 而芳基醛、酮、酸和 2-氧代芳基乙醛是主要的副产物.

表 3 PAN/Ag NPs/g- C_3N_4 催化烯烃的选择性转化^a

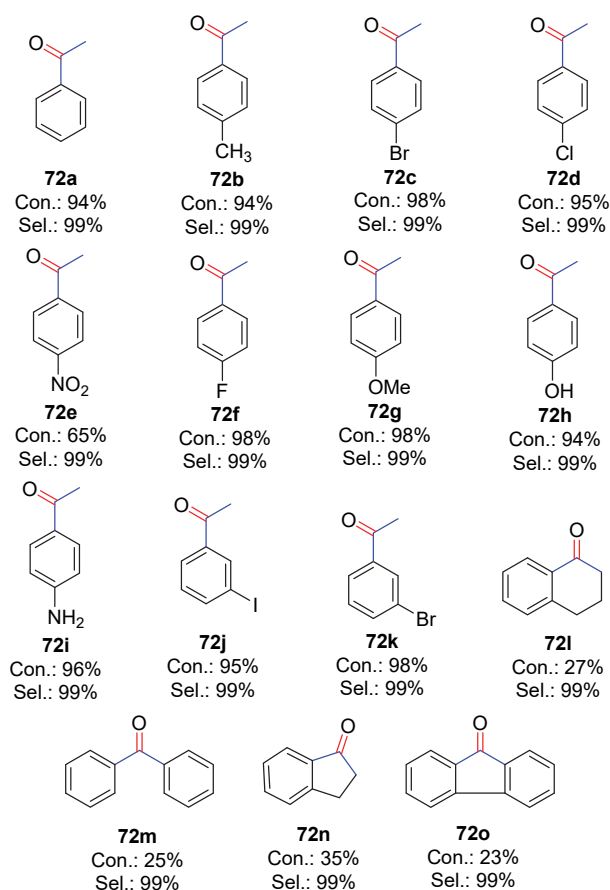
Table 3 Selective conversion of olefins catalyzed by PAN/Ag NPs/g- C_3N_4

		$\text{Ar-CH=CH}_2 \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN, H}_2\text{O}_2]{\text{Ag NPs/g-C}_3\text{N}_4} \text{Ar-CH(O)}_2 + \text{Ar-CO-CH}_3 + \text{Ar-COOH} + \text{Ar-CO-CHO}$				
		71	72	73	74	
Entry	Substrate	Conversion/%	Selectivity/%			
			71	72	73	74
1		98	60	32	1	7
2		98	65	25	—	10
3		97	62	34	—	4
4		81	54	40	2	4
5		72	50	35	5	10
6		65	45	—	—	—

在最佳反应条件下, 作者还考察了乙苯类衍生物的选择性氧化为芳香酮的活性. 如 Scheme 37 所示, 含供电子基团的乙苯类衍生物均可顺利转化为相应的芳香酮, 转化率达 99%, 产物选择性达 99%. 卤素取代的乙苯类衍生物也具有较高的转化率和选择性, 而带有吸电子基团的底物, 如 4-硝基乙苯的转化率为 65%, 选择性为 99%. 此外, 作者还考察了其他类型的底物, 如 1,2,3,4-四氢萘、二苯甲烷、茚和茌的氧化反应, 但其转化率较低.

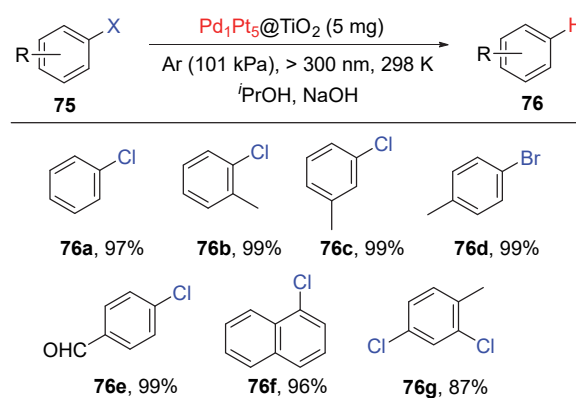
10 单原子光催化卤代脱卤

Shiraishi 课题组^[30]以 TiO_2 为载体, 设计合成了双金属 Pd-Pt 合金颗粒催化剂(PdPt@TiO_2). 该催化剂能高效地实现光催化脱卤, 其活性是 Pd@TiO_2 的 3 倍以上, 且效率高于常规加氢法. 他们以紫外灯为光源, 考察了 PdPt@TiO_2 脱卤质子化的底物适用性(Scheme 38). 芳烃卤代物能得到很好的收率, 并且 1-氯萘也能以优异的产率得到相应产物(76f).



图式 37 PAN/Ag NPs/g- C_3N_4 NFs 催化 CH_2 (C-H) 选择性氧化的底物范围

Scheme 37 Substrate scope of selective oxidation of CH_2 (C-H) catalyzed by PAN/Ag NPs/g- C_3N_4 NFs



图式 38 各种芳香卤化物的脱卤

Scheme 38 Dehalogenation of various aromatic halides

王一峰课题组^[18]同样以 AgF 为催化剂, 在 425 nm 的可见光照射下也能选择性地实现芳基碘代物的脱碘质子化. 在底物范围考察中发现该方案具有宽泛的底物范围(Scheme 39), 能够适用于多种非活化的碘化物的脱碘质子化, 包括萘(79n)、烯烃(79o~79p)、烷基(79v)和全氟烷基碘化物(79x~79y)等. 此外, 二碘化物以较

