

绿色氧化剂催化苯胺氧化偶联反应的研究进展

班志勇^{1,2#}, 杨曹雨^{2,3#}, 冯清^{2,3#}, 殷国俊¹, 李国栋^{2,3}

(1. 烟台大学化学化工学院, 烟台 264005;

2. 中国科学院纳米系统与多层次制造重点实验室, 中国科学院纳米科学卓越创新中心, 国家纳米科学中心, 北京 100190;

3. 中国科学院大学纳米科学与工程学院, 北京 100049)

摘要 偶氮苯和氧化偶氮苯类化合物在颜料、光学材料、荧光探针和光电器件等领域具有广泛的应用前景。目前, 已发展了不同的催化剂和氧化剂用于苯胺氧化偶联制备偶氮苯及氧化偶氮苯类化合物, 其中开发绿色环保的氧化体系一直是该研究领域的热点和难点问题。本文综合评述了分别以双氧水和氧气作为氧化剂时, 催化苯胺选择性氧化制备偶氮苯及氧化偶氮苯类化合物的研究进展, 同时探讨了苯胺氧化的机理, 主要包括亚硝基苯中间体机理与自由基偶联机理。最后, 总结了催化剂合成和催化机制方面存在的潜在问题和挑战, 并对未来的研究方向进行了展望, 从而为相关领域的发展提供借鉴。

关键词 苯胺; 选择性氧化偶联; 过氧化氢; 氧气; 偶氮类化合物

中图分类号 O643.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240177

Research Progress on Catalytic Oxidative Coupling Reaction of Aniline with Green Oxidants

BAN Zhiyong^{1,2#}, YANG Caoyu^{2,3#}, FENG Qing^{2,3#}, YIN Guojun^{1*}, LI Guodong^{2,3*}

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China;

2. CAS Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, CAS Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China;

3. School of Nanoscience and Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Azobenzene and azoxybenzene compounds have exhibited broad application prospects in the fields of pigments, optical materials, fluorescent probes, and optoelectronic devices. Now many catalysts and oxidants have been developed for the oxidation coupling reaction of aniline to produce azobenzene and azoxybenzene compounds, and among them, developing the green, eco-friendly oxidation systems is still a hot but challenging issue in the current researches. Based on the above, this review summarizes the recent progress in catalyzing the selective

收稿日期: 2024-04-10. 网络首发日期: 2024-07-08.

联系人简介: 殷国俊, 男, 博士, 副教授, 主要从事碳材料的制备与应用、吸附理论方面的研究. E-mail: gjyin@126.com

李国栋, 男, 博士, 研究员, 主要从事纳米催化剂的结构设计、可控制备及其性能调控方面的研究.

E-mail: liguodong@nanoctr.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2021YFA1500403)、中国科学院战略性先导B研究计划项目(批准号: XDB36000000)、国家自然科学基金(批准号: 52372079, 22173024, 21722102)和中国科学院青年创新促进会资助。

Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFA1500403), the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences(No.XDB36000000), the National Natural Science Foundation of China(Nos.52372079, 22173024, 21722102) and the Youth Innovation Promotion Association CAS.

共同第一作者.

oxidation of aniline to generate azobenzene and azoxybenzene compounds with the use of hydrogen peroxide and oxygen as oxidants, and meanwhile, discusses the possible mechanisms of aniline oxidation, mainly including nitrosobenzene intermediate mechanism and radical coupling mechanism. Finally, the potential problems and challenges in the synthesis of catalysts and the catalytic mechanisms have been summarized, and further researches have been prospected. This review will provide an important reference for the development of related fields.

Keywords Aniline; Selective oxidative coupling; Hydrogen peroxide; Oxygen; Azo compound

偶氮类化合物是一类含有—N=N—双键官能团的有机物,对其物化性质的研究已有200多年的历史^[1-4]。偶氮苯类化合物被广泛用于颜料和染料中的纤维、纸张、皮革、塑料和食品着色^[5-7]。与此同时,因偶氮类化合物具有良好的水溶性、出色的光、空气、热稳定性以及不易褪色等特点,其也在食品、纺织、化妆品、印刷等行业占据着重要的地位^[8,9]。特别地,偶氮类化合物具有光驱动顺反异构响应性质,使其成为开发光学材料、荧光探针和光电器件的理想选择^[10-16]。除此之外,偶氮化合物在生物医药领域也发挥着至关重要的作用,如,偶氮白藜芦醇可用于癌症治疗^[17],其中偶氮聚合物水凝胶已被用于结肠癌特异性靶向^[18];氨基噻二唑作为抗菌剂被广泛应用于药物中^[19]。氧化偶氮类化合物含有O⁻—N⁺=N结构,此类化合物广泛存在于具有生物活性的天然产物中^[4,20-22]。此外,氧化偶氮苯类化合物因具有良好的可修饰性,可用于新型材料的开发^[23,24]。如,该类化合物还可作为原料,通过Wallach重排反应合成4-羟基取代偶氮苯类化合物,实现在芳香环上引入羟基取代基^[25-28]。经过大量的研究,大量含有偶氮官能团的化合物已被开发出来,这些化合物在生物传感、药物、染料、添加剂和非线性光学等领域的发展中发挥着不可替代的作用^[29]。

目前,芳香偶氮类化合物的传统合成方法主要有以下3种方式(图1):(1)由芳香胺与至少化学计量的亚硝酸原位生成重氮盐,再将其与富电子芳香族化合物偶联获得;(2)使用化学计量的氧化剂^[5,30,31](如, BaMnO₄^[32], *t*-BuOI^[33]或 CuCl₂^[34])氧化芳香胺;(3)采用还原硝基芳香族化合物的方法^[35]。上述方法无需催化剂就可以进行,其中苯胺氧化体系备受关注,人们对其反应机理有了较深入的理解。如,次碘酸叔丁酯(*t*-BuOI)作氧化剂时,*t*-BuOI先将苯胺氧化为*N,N*-二碘苯胺,随后另一个苯胺分子对*N,N*-二碘苯胺进行亲核进攻,发生N-N偶联,消去碘化氢,生成偶氮苯产物^[33]。当过氧化物作氧化剂时,苯胺亲核进攻过氧化物中的O—O键,生成中间产物苯基羟胺,其被进一步氧化生成亚硝基苯。亚硝基苯和苯胺缩合产生偶氮苯产物;而当苯基羟胺和亚硝基苯缩合,则产生氧化偶氮苯产物^[31]。需要指出的是,采用传统的氧化方法普遍存在污染严重、废弃物多、能耗高等问题,亟待改进。而双氧水(H₂O₂水溶液)或氧气(O₂)作为氧化剂时,可在温和的条件下通过催化的方式进行。大多数研究表明,双氧水体系的氧化机理与其它过氧化物的反应机理类似;而在氧气体系中,苯胺首先被氧气

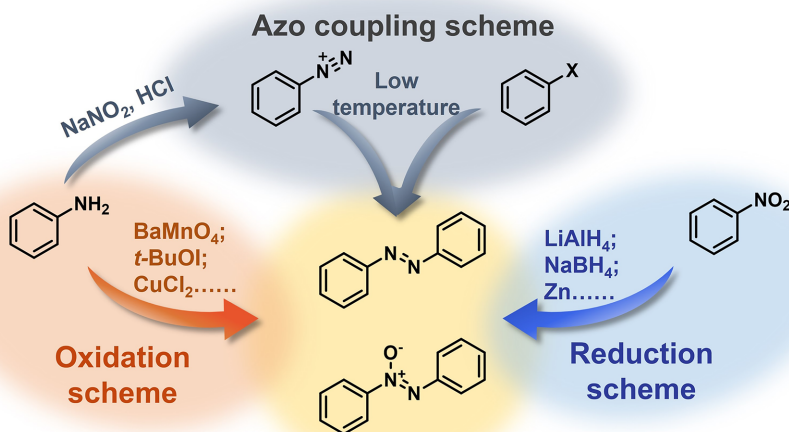


Fig. 1 Traditional strategies for synthesis of azobenzene and azoxybenzene

氧化为苯胺阳离子自由基,然后进攻另一苯胺分子,发生偶联脱氢生成二苯胂中间体,并发生脱氢反应生成偶氮苯产物.尽管基于双氧水和氧气的绿色催化氧化体系取得了一些研究进展,但在催化剂的精准构筑和催化机理探索以及原位表征方面尚缺少深入的研究,因此有必要对这种绿色环保体系中合成偶氮苯和氧化偶氮苯类化合物的研究进展进行总结^[36,37].本文综合评述了分别以H₂O₂和O₂为氧化剂时不同催化剂催化苯胺选择性氧化制备芳香偶氮类化合物的研究进展,并探讨了苯胺氧化的可能机理,旨在为该领域中新型高效催化剂的设计和构筑提供有益的指导.

1 双氧水作为氧化剂催化苯胺氧化偶联

双氧水作为一种常用的氧化剂,具有高氧化还原电位(H₂O₂+2H⁺+2e⁻→2H₂O, E⁰=1.776 V)以及绿色无污染的还原产物^[38],是世界上最重要的100种化学品之一^[39],在化工产品合成^[40,41]、造纸^[42]、印染^[43]、食品及医疗^[44]等方面具有不可替代的作用.然而,利用H₂O₂氧化有机底物通常反应速率很低.因此,研究人员已开发了多种不同类型的催化剂,并对于H₂O₂中有机底物的催化氧化进行了深入研究^[45-48].

1.1 金属催化剂

金属催化剂在催化反应中占据了极为重要的地位,尤其是贵金属催化剂,其应用已遍布各种催化体系中^[49-57].在以双氧水为氧化剂的苯胺氧化反应中,贵金属催化剂可以有效活化H₂O₂产生活性氧物种(Reactive oxygen species, ROS)^[58-61],促进催化反应的进行.值得关注的是,Ag催化剂在这一体系中表现出卓越的催化活性和偶联产物选择性.

Ghosh等^[62]在WO₃上负载了粒径为2~5 nm和含量为2.5%(质量分数)的Ag纳米粒子制得了Ag/WO₃催化剂,在双氧水为氧化剂时催化苯胺氧化.当以乙腈为溶剂且无任何添加剂时,使用相对于苯胺3倍化学计量的H₂O₂,室温下反应24 h后,苯胺的转化率为87%,对应的氧化偶氮苯选择性为91%,且催化剂经过4次重复使用仍保持其催化性能.与单一的Ag纳米粒子或WO₃载体相比,Ag/WO₃的催化活性提高了6倍以上,且显著提高了产物氧化偶氮苯的选择性.此外,催化剂的合成方法对其催化性能具有显著的影响.采用浸渍法制得的Ag/WO₃催化剂,对应的氧化偶氮苯的产率约为80%,这表明在催化过程中WO₃与Ag间存在协同效应.WO₃表面具有Lewis酸性位点,有助于苯胺在其表面进行吸附并参与催化反应.H₂O₂在Ag纳米粒子上分解会形成超氧自由基(·O₂⁻),并进攻吸附在WO₃上的苯胺,经氧化最终生成苯基羟胺、亚硝基苯以及目标产物氧化偶氮苯[图2(A)和(B)].类似地,Paul等^[63]使用水热法合成了α-Fe₂O₃负载1.8%(质量分数)Ag纳米粒子催化剂并用于催化苯胺氧化制备氧化偶氮苯.在50℃下反应8 h后,苯胺的转化率为92%,氧化偶氮苯的选择性为92%.经过5次重复使用后,Ag没有发生浸出,催化剂活性几乎未发生改变.与上文类似,使用浸渍法合成了Ag/α-Fe₂O₃催

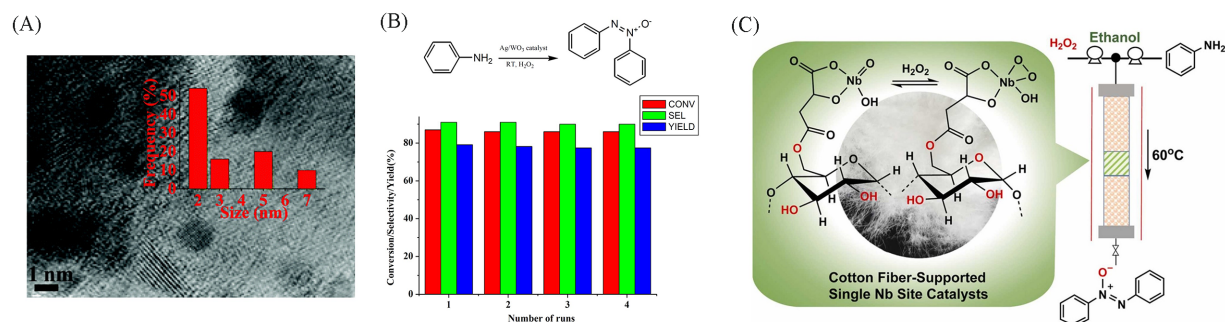


Fig. 2 Transmission electron microscope image of 2.5%(mass fraction) Ag/WO₃ and particle size distribution of Ag nanoparticles(A), recyclability test of 2.5%(mass fraction) Ag/WO₃ nanostructure catalyst for the oxidation of aniline to azoxybenzene(B)^[62], schematic diagram of Cot-MA-12-Nb catalyst in continuous-flow catalysis(C)^[64]

(A, B) Copyright 2015, the Royal Society of Chemistry; (C) Copyright 2023, Elsevier Inc.

剂,因Ag颗粒尺寸增加导致金属的浸出,对应的苯胺转化率极低.研究表明,该反应遵循H₂O₂的自由基活化机理,通过Ag纳米粒子与Fe₂O₃间协同作用实现了苯胺的高效选择性氧化.Ag基催化剂可以大幅提升苯胺的催化氧化速率,但产生的活性氧自由基的反应活性过高,对特定产物的选择性较差.

与此同时,众多非贵金属催化剂也被开发出来,实现了选择性催化氧化偶联,且降低了催化剂的成本.Ding等^[64]巧妙地使用 α -羟基羧酸改性的棉纤维锚定Nb原子,制备了原子级分散的Nb催化剂(Cot-MA-12-Nb),大大提高了Nb原子的利用率.通过X射线吸收精细结构谱(Extended R-ray absorption fine structure, EXAFS)证实了Nb在载体材料上呈原子级分散.在温和条件下,Cot-MA-12-Nb催化剂表现出催化苯胺选择性氧化生成氧化偶氮苯的优异性能,即苯胺转化率为98%时,氧化偶氮苯的选择性达到了99%,H₂O₂的利用率近乎达到100%,转化频率(TOF)高达4806 h⁻¹.值得注意的是,这种原子级分散的Nb基催化剂适用于催化氧化不同的底物,还能应用于苯胺氧化的连续流动工艺中,稳定运行长达40 h,仍具有超过95%的苯胺转化率和超过97%的氧化偶氮苯选择性,相比间歇工艺展现出了显著的工业应用优势.机理研究表明, α -羟基羧酸官能团与Nb位点间的配位作用,以及改性棉纤维上存在的游离羧酸官能团,使得棉纤维锚定的单核Nb-(η^2 -O₂)配位中心在芳胺的氧化偶联反应中展现出优异的催化性能.此外,通过固体核磁共振技术证实了芳胺与棉纤维上共价接枝的游离 α -羟基羧基团之间存在酸碱相互作用,这种相互作用有助于底物的吸附和活化,从而实现了优异的催化性能[图2(C)].

综上所述,金属催化剂催化苯胺选择性氧化反应的研究主要集中于Ag和Nb基催化剂.Ag催化剂活化H₂O₂遵循自由基机理,反应中产生的高反应活性自由基会分解H₂O₂,因此需要过量的H₂O₂维持反应的进行.而Nb基催化剂活化H₂O₂遵循过氧化物机理,在Nb位点形成过氧化物中间体,进而氧化苯胺.这种催化剂可以大大提高H₂O₂的利用率,同时具有更高的氧化偶氮苯选择性.此外,理性选择载体在优化催化剂的性能中至关重要,充分利用金属活性位点/载体相互作用以及载体与苯胺底物/中间体的相互作用,有助于开发新型金属基催化剂用于催化苯胺氧化偶联.

1.2 金属(氢)氧化物催化剂

金属氧化物与氢氧化物的种类丰富、成本低廉、结构明确且易于调控,在催化应用中极具价值^[47,65-71].目前,研究人员已经开发出多种不同的金属氧化物或氢氧化物,用于催化苯胺选择性氧化偶联.

CeO₂因具有高度可调的价态在催化领域备受瞩目,尤其在氧化还原反应中得到广泛应用.Silva等^[72]采用水热合成中的定向附着策略制得了沿(110)晶面生长的亚15 nm CeO₂纳米线.该纳米线具有高比表面积、均匀的形状尺寸以及表面高Ce³⁺/Ce⁴⁺比,可催化苯胺氧化得到亚硝基苯,选择性达98%.在此基础上,Tian等^[73]研究了CeO₂晶面活化H₂O₂的路径,及其催化苯胺选择性氧化的性能.通过实验验证并结合密度泛函理论(DFT)计算,发现H₂O₂在(100)晶面上以桥接的方式与两个相邻的Ce原子发生吸附,并倾向于产生羟基自由基(\cdot OH),与另一个H₂O₂反应产生过氧自由基(\cdot OOH);H₂O₂在(110)晶面上倾向以侧面配位的方式吸附到单一Ce原子上,易于将H₂O₂分解为氧气和水;而H₂O₂在(111)晶面上以末端配位的方式结合到单一Ce原子上产生Ce-OOH结构,其相对惰性不会造成H₂O₂的分解[图3(B)].这种活化方式的差异直接影响了H₂O₂的分解速率,即(100)晶面最快,(110)晶面次之,(111)晶面最慢,与DFT计算结果一致.其中,羟基自由基对苯胺氧化产物的选择性较差;(110)晶面上形成侧面配位的过氧物种有利于直接氧化苯胺至亚硝基苯产物,但H₂O₂会逐渐分解,需要过量的双氧水用于苯胺的氧化;而(111)晶面上的过氧物种有利于生成苯基羟胺,进而缩合产生氧化偶氮苯,且H₂O₂不会发生分解,实现了H₂O₂的高效利用[图3(A)~(C)].

Nb位点与H₂O₂通常会形成Nb过氧化物,因此含Nb氧化物在活化H₂O₂以及催化苯胺选择性氧化方面展现出巨大的潜力^[74-78].与活性氧自由基的高反应性相比,Nb过氧化物中间体反应性较低,显著提高了苯胺氧化偶联产物的选择性.Lima等^[79]在Fe₂O₃中掺杂了Nb,并经H₂O₂处理形成Nb-peroxo@Fe₂O₃催化剂.以正丙醇为溶剂,于室温下反应3 h,苯胺转化率为99.6%,对应的氧化偶氮

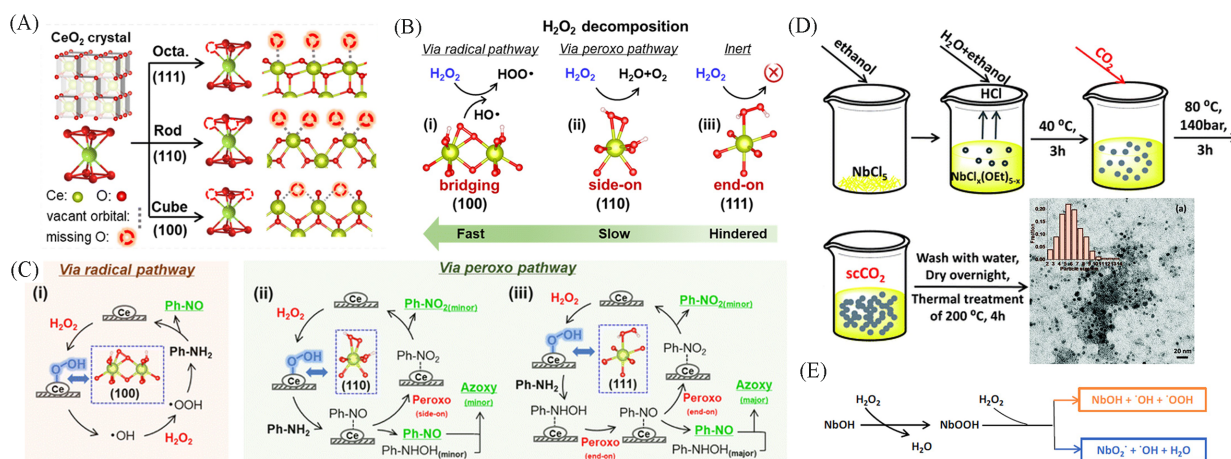


Fig. 3 Schematic diagram of the coordination mode of CeO_2 in the (111), (110), and (100) crystal facets (A), the configuration of peroxide species formed by H_2O_2 on the CeO_2 (100), (110) and (111) crystal facets and their activation of H_2O_2 (B), the aniline oxidation process on the CeO_2 (100), (110) and (111) crystal facets(C)^[73], schematic diagram of the supercritical CO_2 -assisted Nb_2O_5 synthesis process(D), schematic diagram of the activation process of H_2O_2 by NbOH (E)^[80]
(A—C) Copyright 2023, the Royal Society of Chemistry; (D—E) Copyright 2019, the Royal Society of Chemistry.

苯选择性为 83.7%，但经过 3 次重复使用后，催化剂的性能降低了近一半。Tao 等^[80]采用超临界 CO_2 辅助法合成了高比表面积的 Nb_2O_5 纳米颗粒 ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-scCO}_2$)，以 H_2O_2 为氧化剂，用于催化苯胺氧化偶联。相比于商用的 Nb_2O_5 ， $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-scCO}_2$ 具有显著提高的催化活性。当使用相对于苯胺 1.4 倍化学计量的 H_2O_2 时，室温下反应 45 min，苯胺的转化率为 86%，对应的氧化偶氮苯选择性为 92%， H_2O_2 利用率为 95%。值得一提的是，该催化剂经过连续 4 次使用后依然能够保持其活性。进一步研究表明，在添加 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物 (TEMPO) 自由基清除剂后，反应几乎没有发生，证明了反应遵循自由基机理，即首先形成 Nb-OOH 中间体，进一步产生 $\cdot\text{OH}$ ， $\cdot\text{OOH}$ 或 $\text{NbO}_2\cdot$ 自由基，然后催化苯胺氧化。研究表明，相对于非质子溶剂，羟基自由基在质子溶剂中极化增强，提高了其亲电性，增强了其催化性能 [图 3(D) 和 (E)]。

Qin 等^[81]以非晶 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 为催化剂，采用不同的溶剂和氧化剂实现了选择性生成不同的芳香偶氮类产物。以甲醇作为溶剂， H_2O_2 为氧化剂时，室温下反应 2 h，苯胺的转化率为 98%，对应的氧化偶氮苯选择性为 98%；而以乙酸为溶剂，叔丁基过氧化氢 (TBHP) 作为氧化剂时，40 °C 下反应 24 h，苯胺的转化率为 96%，对应的偶氮苯的选择性为 94%。这主要源于使用不同的溶剂时，苯胺氧化产生苯基羟胺以及苯基羟胺氧化产生亚硝基苯两个步骤的相对速率不同所导致。两步反应速率均较快，得到的苯基羟胺和亚硝基苯缩合产生氧化偶氮苯；而产生亚硝基苯的步骤显著快于苯胺的氧化，亚硝基苯和未反应的苯胺缩合，产生偶氮苯产物。结合选择性毒化和对应的表征与性能测试以及 DFT 计算，发现 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 中呈酸性的桥羟基为活性位点。

综上所述，在众多的氧化物中， CeO_2 因表面价态可调，其表面富有氧空位，对含氧物种具有独特的活化能力，且体现出显著的晶面效应，适宜用作氧化反应催化剂，但实际催化的选择性和产率相对较差。含 Nb 氧化物则主要通过形成 Nb 过氧化物中间体，在温和条件下催化苯胺氧化偶联具有较高的产物选择性。此外，其它的金属氧化物或氢氧化物也逐渐应用于苯胺的选择性氧化反应中。

1.3 金属配合物类催化剂

金属配合物在过去几十年中得到了快速发展^[70,71,82-90]。除单核配合物外，许多新型配合物也得到了快速发展，如金属团簇、金属有机框架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 等。这些催化剂在苯胺选择性氧化偶联反应中得到了应用。

除了 Nb 基金属及其氧化物催化剂外，Nb 配合物催化剂在苯胺选择性氧化中也被尝试用于催化苯

胺氧化偶联。Ding等^[91]使用了酒石酸(C₄H₆O₆)配位的Nb,经H₂O₂原位处理生成了过氧化铌物种,用于催化苯胺氧化偶联。以乙醇为溶剂且无额外添加剂时,室温下仅使用10⁻⁶级酒石酸铌催化剂,即可实现100%的苯胺转化率,氧化偶氮苯选择性达到95%、转化频率为4435 h⁻¹,以及接近100%的H₂O₂的利用率。机理研究表明,酒石酸铌在H₂O₂中形成的Nb-(η²-O₂)物种是参与苯胺选择性氧化的活性中间体,并且通过核磁共振(⁹³Nb NMR)确认了Nb-(η²-O₂)物种的生成。此外,苯胺中的一NH₂与Nb-(η²-O₂)之间的氢键相互作用,在苯基羟胺中间体的生成并被氧化成亚硝基苯中发挥了重要作用。随后,苯基羟胺和亚硝基苯之间发生缩合,定量生成氧化偶氮苯产物。

Cai等^[92]合成了一种包含{Ni₆}簇的Keggin型多金属氧酸盐(Polyoxometalate, POM),即{[Ni(H₂O)₂·(Dach)₂][Ni(Dach)₂]₂}₂{[Ni₆Cl(μ-OH)₃(H₂O)(Dach)₃(WO₄)(PW₉O₃₄)]₂[Ni₆(μ-OH)₃(H₂O)₂(Dach)₃·(WO₄)(PW₉O₃₄)]₂}Cl·27H₂O, (Dach=1,2-二氨基环己烷)。这种POM在水溶液中展现出优异的催化苯胺氧化为氧化偶氮苯的性能。在70 °C下反应24 h,苯胺的转化率达99%,对应的氧化偶氮苯的选择性为86%,且催化剂经过4次重复使用后依然保持较高的活性。相对于单纯含{Ni₆}簇或{PW₉}簇的催化剂,该POM的催化活性和选择性显著提高。这一优异性能主要归因于{Ni₆}簇改变了W位点的氧化还原性质,从而影响了氧化速率。同时,{Ni₆}簇也有利于反应的缩合步骤。对氧化和缩合步骤反应速率的调控使得氧化偶氮苯的选择性显著提高。

除团簇自身结构外,封端配体以及反应溶剂也会显著影响催化性能。Niu等^[93]成功构建了4种功能化封端配体修饰的稳定Th簇,即Th₆-MA, Th₆-BEN, Th₆-Fcc和Th₆-C8A(MA=甲酸, BEN=苯甲酸, Fcc=二茂铁甲酸, C8A=杯[8]芳烃)。以H₂O₂为氧化剂,不同配体封端的Th簇以及不同的溶剂都会明显影响苯胺的选择性氧化。具体来说,在极性质子溶剂中,Th₆-C8A可高效催化苯胺氧化生成氧化偶氮苯;而Th₆-MA则催化活性较低,Th₆-BEN催化剂几乎没有活性;Th₆-Fcc催化剂的活性较高,但产物的选择性较差。此外,在非极性溶剂和乙酸溶剂中,团簇中不同的配体同样对产物有着影响。结合DFT计算结果,发现在Th⁴⁺位点上,H₂O₂进行吸附和活化产生自由基活性物种HOO·,驱动苯胺的氧化。此外,以Th₆-C8A为例,探讨了溶剂对产物选择性的影响。在苯胺氧化的反应路径中,除偶联外,从苯胺到苯基羟胺的转化是整个过程中最慢的步骤。因此,通过调控这一步骤的速率,可以有效调控偶氮苯和氧化偶氮苯的选择性。若该步骤反应速率较快,则氧化偶氮苯优先生成;反之,则偶氮苯为主要产物。图4(C)中步骤1对正己烷、乙酸、甲醇的溶剂化能依次降低,表明增溶效应可提升该步骤的反应动力学。具体而言,介电常数较高的溶剂通常能加快反应速率,因此在甲醇溶剂中以氧化偶氮苯产物为主,而在乙酸中则更容易生成偶氮苯。特别地,正己烷具有较高的黏度,会抑制双分子偶联反应步骤,氧化偶氮苯的产率降低。总之,该研究工作提出了一种切实可行的策略,对反应过程中反应物种的溶剂化状态进行调控,实现了对不同产物选择性的有效调控[图4(A)~(C)]。这一方法不仅丰富了反应调控手段,也为合成特定目标产物提供了新的思路与途径。

Han等^[94]合成了Lindqvist型多金属氧酸盐[N(C₄H₉)₄]₂[Mo₆O₁₉],以H₂O₂作为氧化剂时,展现出了高效催化苯胺氧化的性能。在甲醇溶剂中,以Na₂S₂O₃作为添加剂,在60 °C下反应24 h,偶氮苯的产率高达99%。而在甲基叔丁基醚溶剂中,添加Na₂SO₃,50 °C下反应36 h,氧化偶氮苯的产率可达到90%。Su等^[95]对于该催化体系的催化过程进行了计算,发现反应起始于Mo上配位苯胺并对其活化,生成三线态中间体[Mo₅O₁₈Mo^V(OH)···HNPh]²⁻。随后,另一个苯胺进行亲核进攻,发生N-N偶联,在[Mo₆O₁₉]²⁻簇上形成氢键结合的二苯胂中间体(PhHN-NHPh),进一步发生氧化脱氢,最终生成偶氮苯或氧化偶氮苯。研究还发现,不同添加剂对反应过程具有显著影响,其中相对于NaHCO₃,K₃PO₄等添加剂,Na₂S₂O₃对反应具有更为明显的促进作用。这些添加剂主要通过调控苯胺的亲核进攻来影响整个反应进程。在无添加剂条件下,第二个苯胺对吸附的苯胺自由基进行LUMO亲核进攻。其中,添加的S₂O₃²⁻离子对吸附的苯胺自由基产生“吸电子”的作用,会明显降低LUMO的能量,显著提高其反应活性。相比之下,添加CO₃²⁻,PO₄³⁻和SO₃²⁻离子的效果则较弱。尤其值得注意的是,CO₃²⁻与苯胺自由基会发生偶联生成副产物,阻碍反应的进行,导致催化剂失活[图4(D)~(F)]。

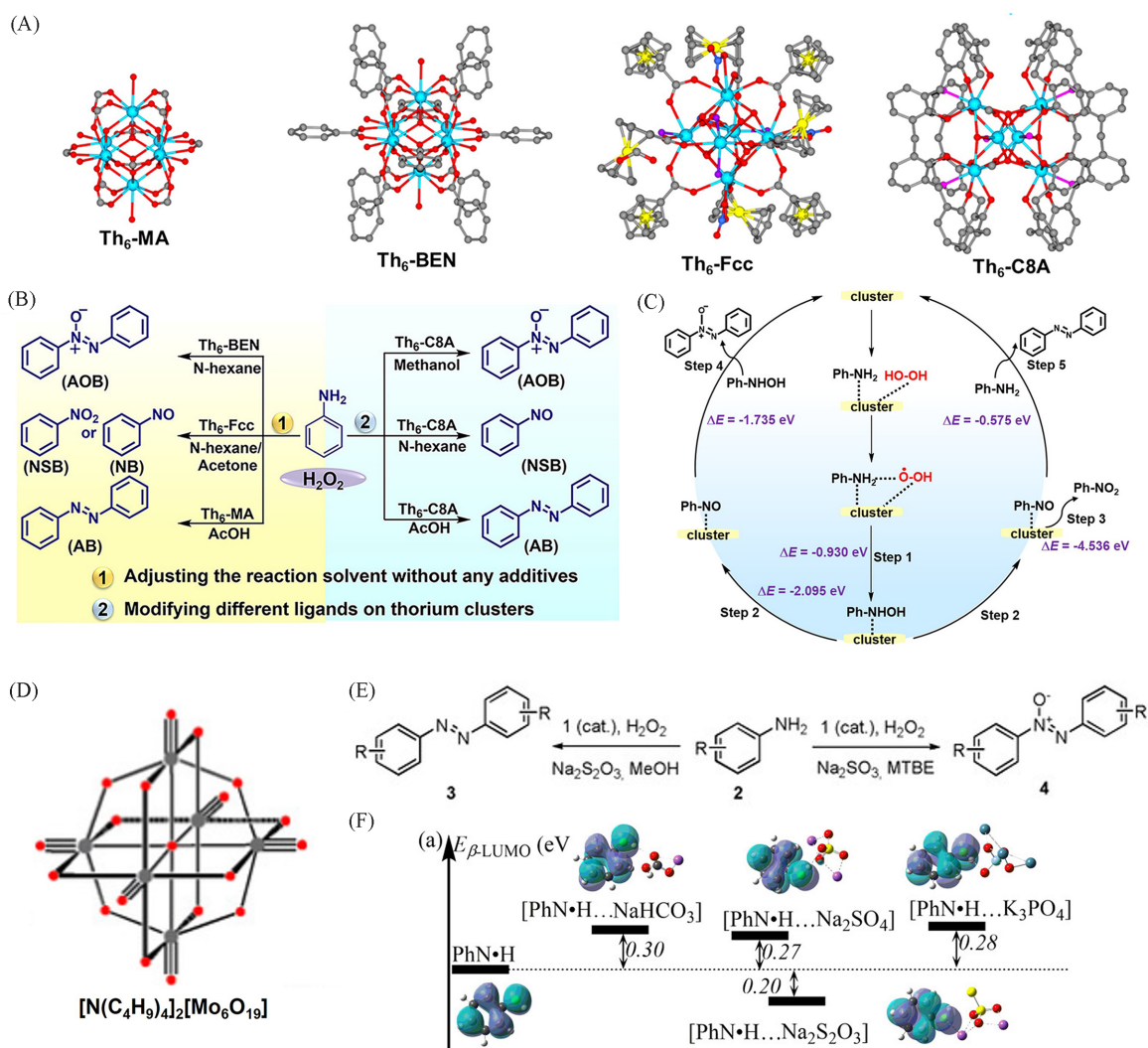


Fig. 4 Structures of $\text{Th}_6\text{-MA}$, $\text{Th}_6\text{-BEN}$, $\text{Th}_6\text{-Fcc}$ and $\text{Th}_6\text{-C8A}$ clusters(A), selectivity of aniline oxidation products by using ligands and reaction solvents for regulating Th clusters(B), reaction mechanism of aniline oxidation through nitrosobenzene intermediates(C)^[93], $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ cluster structure(D), selective oxidation of aniline to different products by solvents and additives modulating the reaction(E)^[94], energy changes of $\beta\text{-LUMO}$ of aniline radical intermediates after binding to different additive ions(F)^[95]

(A—C) Copyright 2022, American Chemical Society; (D—E) Copyright 2020, Wiley-VCH GmbH; (F) Copyright 2023, American Chemical Society.

Zheng 等^[96]以双氧水为氧化剂,研究了铈基金属有机框架材料(MOF)(UiO-66)催化苯胺氧化制备氧化偶氮苯的性能.仅在水相中反应,使用相对于苯胺 1.5 倍化学计量的 H_2O_2 , 60°C 下反应 6 h, UiO-66 展现出 99% 的苯胺转化率和 99% 的氧化偶氮苯选择性.同时, UiO-66 具有广泛的底物适用性以及良好的连续循环稳定性.机理研究表明,反应初期, UiO-66 中 Zr_6 节点上的 $\mu_3\text{-OH}$ 活化 H_2O_2 生成铈-过氧物种 (Zr-OOH); 然后, O-O 键断裂并释放出 $\cdot\text{OH}$ 自由基,该自由基进攻 H_2O_2 分子并产生为 $\cdot\text{O}_2$, 同时 Zr-O-Zr 结构进一步活化另一个 H_2O_2 分子生成 $\cdot\text{O}_2$, 并氧化苯胺转化为苯基羟胺和亚硝基苯,最终缩合产生氧化偶氮苯.

综上所述可以看出,金属配合物类催化剂具有结构明确、催化位点易于调控等优势,在催化苯胺氧化反应中展现出独特的性质,但尚需通过对催化位点以及微环境的设计和精细调控,实现高效催化苯胺氧化.本文按照催化剂的类型,系统梳理以双氧水为氧化剂时,不同类型的催化剂催化苯胺氧化偶联反应的研究进展,并将部分已报道的催化剂性能总结于表 1 中^[62-64,72,73,79-81,91,93,94,96-101].

Table 1 Summary of research progress on aniline oxidation coupling reactions using hydrogen peroxide as oxidant*

Catalyst	Oxidant	Temp./°C	Conv. (%)	Selectivity (%)		Generation rate/ (mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Ref.
				Azobenzene	Azoxybenzene		
CuCr ₂ O ₄	H ₂ O ₂	70	78	—	92	7.700	[97]
[N(C ₄ H ₉) ₄] ₂ [Mo ₆ O ₁₉]	H ₂ O ₂	60	—	—	99% (Yield)	1.517	[94]
[N(C ₄ H ₉) ₄] ₂ [Mo ₆ O ₁₉]	H ₂ O ₂	50	—	—	93% (Yield)	1.900	[94]
Zr(OH) ₄	H ₂ O ₂	r. t.	98	—	98	25.82	[81]
Zr(OH) ₄	H ₂ O ₂	40	95	—	97	2.064	[81]
{Ni ₆ }POM	H ₂ O ₂	70	99.4	—	86	0.301	[98]
Th ₆ -C8A	H ₂ O ₂	r. t.	98	—	98	0.100	[93]
TBA ₆ -Nb	H ₂ O ₂	30	99	—	96	594.0	[91]
Ru-POM catalysts	H ₂ O ₂	40	99	—	97	10.12	[99]
Cot-MA-12-Nb	H ₂ O ₂	60	98	—	99	38.81	[64]
Cu-CeO ₂	H ₂ O ₂	50	95	—	92	7.283	[100]
CeO ₂	H ₂ O ₂	r. t.	84.4	—	62.4	6.583	[73]
1.8% Ag/Fe ₂ O ₃	H ₂ O ₂	50	92	—	94	5.405	[63]
Nb ₂ O ₅ -scCO ₂	H ₂ O ₂	r. t.	86	—	92	1055	[80]
USHT-200-2/56	H ₂ O ₂	27	54	—	100	1.808	[101]
2.5% Ag/WO ₃	H ₂ O ₂	r. t.	87	—	91	1.649	[62]
Nb-peroxo@Fe ₂ O ₃	H ₂ O ₂	r. t.	99.6	—	83.7	14.87	[79]
sub-15 nm CeO ₂ nanowire	H ₂ O ₂	r. t.	70	—	60	1.873	[72]
UiO-66	H ₂ O ₂	60	99	—	99	22.07	[96]

* r. t. : Room temperature; Temp. : temperature; conv. : conversion; generation rate: the production rate of azobenzene or azoxybenzene per unit mass of the catalyst, calculated by the experimental data in the reference.

2 氧气作为氧化剂催化苯胺氧化偶联

相较于双氧水, 氧气因具有低廉的成本, 因此被视为一种更加理想的绿色氧化剂. 然而, 因氧气具有高稳定性, 其活化条件更为苛刻^[102-105]. 近期, 以氧气为氧化剂催化苯胺氧化偶联已成为研究热点之一.

贵金属催化剂具有优异的氧气活化能力, 在氧气气氛下催化苯胺氧化中具有显著优势. Cai等^[106]合成了一系列碳载体负载金属纳米粒子复合催化剂, 包括Ag, Pt, Co, Cu, Ni, Pd和Au, 并研究了它们在催化苯胺氧化偶联中的性能. 在室温下, 负载3.2%(质量分数)Ag纳米粒子催化剂展现出最佳的催化性能[图5(A)], 且粒径大小对催化性能具有显著影响. 研究发现, 平均粒径为7.7 nm的Ag颗粒展现出最高的催化活性, 仅在1.013×10⁵ Pa的空气氛围下, 60 °C反应24 h, 偶氮苯的产率达到了97%. 研究表明, 催化过程始于O₂在Ag纳米颗粒表面的吸附活化形成·O₂自由基. 随后, ·O₂自由基进攻苯胺形成苯胺自由基阳离子, 进而发生苯胺之间的缩合以及后续的氧化反应[图5(B)].

Girrane等^[107]制备了TiO₂负载1.5%(质量分数)Au的纳米晶催化剂Au/TiO₂. 在100 °C和(3.0365~5.06625)×10⁵氧气压力下反应22 h, 苯胺选择性氧化为偶氮苯的产率高达98%. 类似地, Perez等^[108]使用CeO₂负载0.5%(质量分数)的Au纳米粒子, 100 °C下反应10 h, 偶氮苯的产率达到了93%.

除了使用单一金属作为活性位点, 负载型双金属催化剂也被用于催化苯胺氧化. Oseghale等^[109]制备了Cs-Au/Co₃O₄催化剂并用于空气气氛下催化苯胺氧化制备偶氮苯. 于100 °C下反应8 h, 苯胺的转化率为96%, 对应的偶氮苯选择性为98%. 苯胺氧化的过程遵循自由基偶联机理, 反应过程中苯胺吸附到Au表面形成苯胺自由基阳离子, 且掺杂具有强碱性的Cs⁺阳离子, 提升了Au的电子密度, 提高了芳香偶氮化合物的产率.

Fu等^[110]巧妙地采用共还原法制备了一系列组成可调的纳米合金催化剂AuPd@C并用于催化苯胺氧化偶联反应. 5%Au₁Pd₃@C催化剂在60 °C下反应12 h, 苯胺的转化率高达98%, 且偶氮苯的选择性也达到了99%. 随着Pd含量的进一步增加, 其催化性能反而下降, 这表明Au和Pd间存在协同作用, 且只有在合适的比例下才能产生出最佳的催化活性. 该合金催化剂的性能显著优于Au@C和Pd@C催化剂的性能.

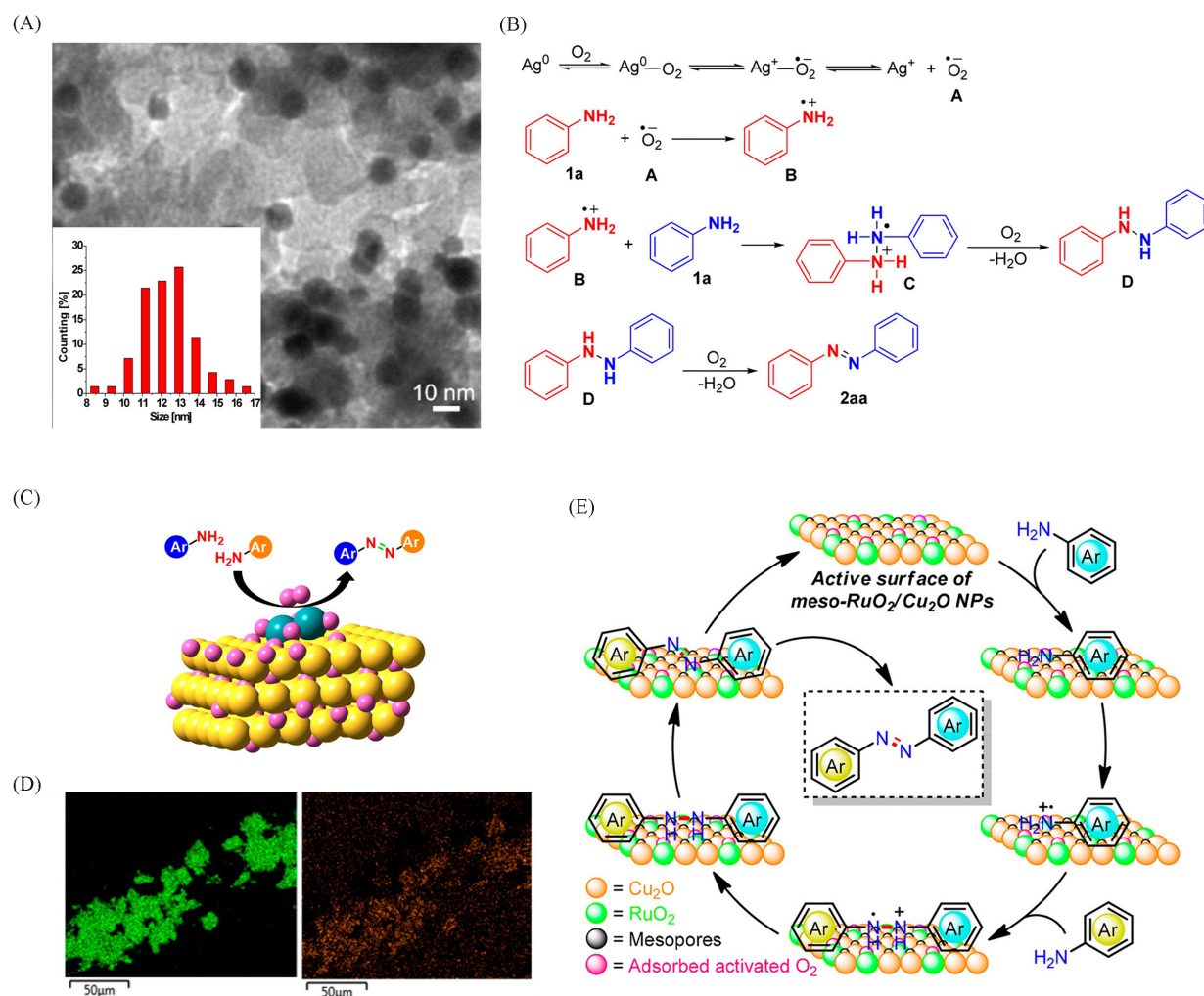


Fig. 5 TEM image of 3.2% (mass fraction) Ag/C catalyst and particle size distribution of Ag nanoparticles (A), mechanism of Ag nanoparticles catalyzing aniline oxidative coupling reaction (B)^[106], schematic diagram of selective oxidation of aniline to azobenzene by $\text{RuO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ catalyst (C), element mapping images of Cu (green) and Ru (orange) in $\text{RuO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ catalyst (D), mechanism of aniline oxidative coupling reactions catalyzed by $\text{RuO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (E)^[110]

(A, B) Copyright 2013, American Chemical Society; (C—E) Copyright 2018, American Chemical Society.

Saha 等^[111]巧妙地结合 RuO_2 对氧气的吸附和活化能力及 Cu_2O 对苯胺的高效吸附特性制备出了 $\text{RuO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 催化剂, 其在氧气气氛下展现出卓越的催化苯胺氧化偶联的性能. 以乙腈为溶剂, 于 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 16 h 后, 偶氮苯的产率高达 94%. DFT 计算表明, 苯胺更倾向于优先吸附在 Cu_2O (111) 表面, 而氧气的吸附和解离则更倾向于发生在 RuO_2 表面, 这种独特的相互作用有助于高效催化苯胺的选择性氧化 [图 5(C)~(E)]. 类似地, Patel 等^[112]通过草酸盐分解法制备了花状 CuCo_2O_4 微米棒, 在无添加剂的条件下, 在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 10 h, 偶氮苯的产率高达 95%, 展现出优异的催化苯胺氧化偶联的性能. 其中, 氧气的吸附和活化优先发生在 Cu 位点, 而苯胺的活化则发生在 Co 位点, Cu 和 Co 位点协同作用显著提高了催化苯胺氧化偶联的性能.

综上所述, 目前氧气体系中催化苯胺氧化反应的研究相对较少, 大多研究是基于贵金属基催化剂, 利用贵金属的优异活化氧气能力来实现催化苯胺氧化 (部分已报道的催化剂列于表 2^[81, 106, 107, 108, 110, 113, 114]). 然而, 氧气体系通常需要在较高的氧气压力和较高的反应温度下进行, 尚需加强开展高效催化剂的设计和构筑, 尤其是非贵金属催化剂, 应研究其在温和条件下催化苯胺选择性氧化的性能.

Table 2 Summary of research progress on aniline oxidation coupling reactions using oxygen as oxidant*

Catalyst	Oxidant	Temp./°C	Conv. (%)	Selectivity (%)		Generation rate/ (mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Ref.
				Azobenzene	Azoxybenzene		
1.5% Au/TiO ₂	O ₂	100	100	92	—	26.50	[112]
5% Au ₁ Pd ₃ @C	O ₂	60	98	99	—	43.26	[109]
0.5% Au/CeO ₂	O ₂	100	100	93	—	50.00	[107]
Zr(OH) ₄	O ₂	110	97	—	90	0.782	[81]
Zr(OH) ₄	O ₂	100	95	94	—	4.001	[81]
CuBr	Air	60	—	96% (Yield)	—	5.556	[113]
Meso-Mn ₂ O ₃	Air	110	99	99	—	1.225	[114]
3.2% Ag/C	Air	60	—	97% (Yield)	—	31.17	[106]

* Temp. : temperature; conv. : conversion; generation rate: the production rate of azobenzene or azoxybenzene per unit mass of the catalyst, calculated by the experimental data in the reference.

3 催化苯胺氧化偶联的反应机理

苯胺氧化中通常会涉及到众多的中间体和反应产物,其反应机理主要分为亚硝基苯中间体机理与自由基偶联机理两种(图6)^[30].在亚硝基苯中间体机理中,苯胺首先被氧化为苯基羟胺,进而被氧化生成亚硝基苯.一方面,亚硝基苯被深度氧化生成硝基苯.另一方面,反应体系中的亚硝基苯和苯胺缩合,产生偶氮苯产物;而亚硝基苯和苯基羟胺缩合可以得到氧化偶氮苯产物.其中,产物亚硝基苯、偶氮苯、氧化偶氮苯产物的选择性和反应过程中各步反应的相对速率相关,可以通过调节催化剂、溶剂或不同添加剂来控制相对速率的关系,从而调节氧化反应中不同产物的选择性^[81,99].在自由基氧化偶联机理中,化学键发生均裂,生成高活性的自由基进行反应.在反应过程中,苯胺首先在催化剂的作用下形成苯胺阳离子自由基,随后,苯胺自由基离子进攻另一个苯胺分子,N—N键发生偶联,形成质子化二苯胍阳离子自由基,然后该自由基进一步发生氧化脱氢反应,形成二苯胍,进而生成偶氮苯产物^[106,107].

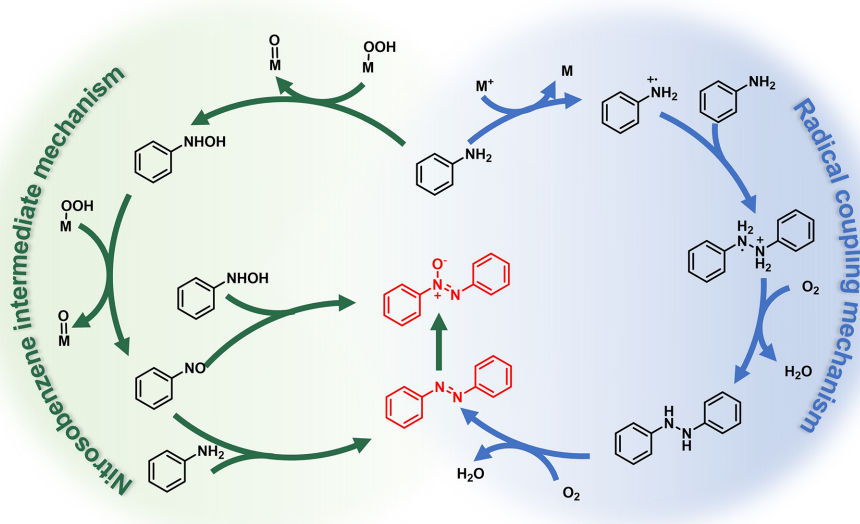


Fig. 6 Schematic diagram of aniline oxidation reaction mechanisms: nitrosobenzene intermediate mechanism and radical coupling mechanism

总体而言,双氧水体系与氧气体系中涉及的氧化剂活化机理、反应路径及反应活性的调控方式等方面都存在较大的差异.当H₂O₂作为氧化剂时,采用非贵金属催化剂,H₂O₂的活化通常遵循过氧化物中间体机理,苯胺的氧化过程多通过亚硝基苯中间体机理进行.在这种反应机理下,对于反应的控制主要通过调控催化剂、溶剂以及添加剂,控制苯胺氧化过程中不同步骤的相对速率,从而决定反应的选择性^[81,99].简言之,当产生苯基羟胺的过程显著快于苯基羟胺进一步氧化为亚硝基苯的过程,反应倾向于生成氧化偶氮苯产物;而氧化得到亚硝基苯的速率比苯基羟胺产生的速率更快时,反应则会主

要产生偶氮苯产物。而在氧气体系中，氧气主要以自由基形式活化，苯胺的氧化也会以自由基机理进行，反应以产生偶氮苯产物为主。目前，氧气体系中产物的调控主要通过调控苯胺和氧气在催化剂上的吸附和活化方式，利用多位点协同作用提升催化反应的效率。

4 总结与展望

苯胺选择性氧化偶联生成偶氮苯或氧化偶氮苯等高附加值产物的研究已经取得了一定的研究进展，反应活性以及对特定产物的选择性等性能指标均已得到显著优化^[115-118]。尽管如此，仍需要进一步开发新型高效催化剂并探索催化反应机制，揭示催化剂的结构与其性能间的构效关系。鉴于目前该领域的研究进展，未来值得探索发展的方向如下：

(1) 设计与构筑符合实际需求的高性能苯胺氧化催化剂。目前，用于苯胺氧化体系的催化剂主要集中于贵金属以及Nb, Ce等非贵金属基催化剂，且催化反应的性能主要通过简单的苯胺氧化偶联生成偶氮苯或氧化偶氮苯产物的活性与选择性进行评价。但从实际应用的角度出发：一方面，催化剂的开发成本、反应条件以及反应体系的规模化是值得考虑的问题；另一方面，相对于不含有取代基的偶氮苯和氧化偶氮苯，众多偶氮苯或氧化偶氮苯的衍生物在应用中也具有更为重要的意义。因此，基于目前对催化苯胺氧化偶联过程的认识，在未来的研究中应着眼于不同类型底物和目标产物来设计和构筑高性能、低成本的催化剂，并且催化性能应更多着眼于不对称偶氮化合物、环状偶氮化合物，尤其是常用的商品类偶氮化合物的合成^[41]。

(2) 深入研究苯胺催化氧化偶联的机理。苯胺氧化偶联反应是由多步反应组合得到的一个复杂过程。其中，除催化剂本征性质外，溶剂、氧化剂、添加剂的理化性质都会对反应的各个步骤产生影响，从而影响整个反应进行的程度、方向和最终的产物选择性。尽管目前对反应过程有了一定的认知，但对于反应的动态过程仍不清楚。未来的研究应当理性设计实验，并结合理论计算和原位表征技术(如原位红外光谱、原位电子顺磁共振谱等技术)，动态监测反应过程中的活性中间体，对H₂O₂或氧气在催化剂表面的吸附活化过程，以及催化剂和反应底物间的相互作用情况进行清晰地描述，揭示苯胺催化氧化体系的构效关系，从而为高效催化剂的开发提供指导。

(3) 反应系统的温和化与规模化。在目前的苯胺选择性氧化反应的研究中，大多基于实验室级间歇型反应装置，反应规模小且与工业实际生产并不兼容，常需要在较高的温度和压力下进行反应。未来的研究需要基于新型高效催化剂的开发，降低催化反应的条件，使其在较温和的条件下进行，并探索催化剂的规模化制备工艺；此外，现有的研究要从间歇反应体系向连续化反应体系转变，如放大间歇催化装置可以提高生产规模，或探索在微型固定床装置中的反应行为，这些都可以加速推动苯胺氧化体系的规模化生产。

(4) 基于苯胺氧化偶联反应中的活性中间体拓展含氮芳香化合物的合成路径。从更广泛的应用角度来看，苯胺氧化过程中形成的高活性中间体作用并不局限于偶氮类化合物的合成，其在更多种类的有机化合物合成中也展现出了巨大的潜力。基于这些中间体的高反应活性，向反应体系中引入外来物种，与高活性中间体发生反应，可以用来构筑其它含氮有机分子。该策略有望应用于多种复杂的反应体系，为合成其它含氮的芳香有机化合物提供全新的途径。

参 考 文 献

- [1] Jerca F. A., Jerca V. V., Hoogenboom R., *Nat. Rev. Chem.*, **2021**, 6(1), 51—69
- [2] Cai B. G., Empel C., Yao W. Z., Koenigs R. M., Xuan J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(48), e202312031
- [3] Liu Y. F., Liu B., Dong Z. M., Jin S., Liang C. Y., Zhu R. T., Lu Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2010**, 31(12), 2396—2399(刘宇芳, 刘博, 董振明, 金硕, 梁彩云, 朱瑞涛, 鲁云. 高等学校化学学报, **2010**, 31(12), 2396—2399)
- [4] Wibowo M., Ding L., *J. Nat. Prod.*, **2020**, 83(11), 3482—3491
- [5] Benkhaya S., M'Rabet S., El Harfi A., *Heliyon*, **2020**, 6(1), e03271
- [6] Chung K. T., *J. Environ. Sci. Health. C: Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.*, **2016**, 34(4), 233—261
- [7] Joseph J. M., Destailats H., Hung H. M., Hoffmann M. R., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104(2), 301—307

- [8] Scotter M. J., *Food Addit. Contan. A*, **2011**, 28(5), 527—596
- [9] Faisal S., Ali M., Naqvi S., Lin L., *J. Nat. Fibers*, **2022**, 19(13), 6737—6747
- [10] Russew M. M., Hecht S., *Adv. Mater.*, **2010**, 22(31), 3348—3360
- [11] Jerca F. A., Jerca V. V., Hoogenboom R., *Chem*, **2017**, 3(4), 533—536
- [12] Beharry A. A., Woolley G. A., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40(8), 4422—4437
- [13] Kumar G. S., Neckers D. C., *Chem. Rev.*, **1989**, 89(8), 1915—1925
- [14] Feng X., Guo N., Chen H. P., Wang H. L., Yue L. Y., Chen X., Ng S. W., Liu X. F., Ma L. F., Wang L. Y., *Dalton Trans.*, **2017**, 46(41), 14192—14200
- [15] He J., Kovach A., Chen D., Saris P. J. G., Yu R., Armani A. M., *Opt. Express*, **2020**, 28(15), 22462—22477
- [16] Li Y. R., Xue B., Yang J. H., Jiang J. L., Liu J., Zhou Y. Y., Zhang J. S., Wu M. J., Yuan Y., Zhu Z. S., Wang Z. J., Chen Y. L., Harabuchi Y., Nakajima T., Wang W., Maeda S., Gong J. P., Cao Y., *Nat. Chem.*, **2023**, 16(3), 446—455
- [17] Yang J. H., Dai L. Y., Wang X. Z., Chen Y. Q., *Chin. Chem. Lett.*, **2011**, 22(9), 1047—1050
- [18] Hou L., Shi Y. Y., Jiang G. X., Liu W., Han H. L., Feng Q. H., Ren J. X., Yuan Y. J., Wang Y. C., Shi J. J., Zhang Z. Z., *Nanotechnology*, **2016**, 27(31), 315105
- [19] Alizadeh S. R., Hashemi S. M., *Med. Chem. Res.*, **2021**, 30(4), 771—806
- [20] Aoki Y., Yamamoto M., Hosseini-Mazinani S. M., Koshikawa N., Sugimoto K., Arisawa M., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **1996**, 40(1), 127—132
- [21] Mügge C., Heine T., Baraibar A. G., van Berkel W. J. H., Paul C. E., Tischler D., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **2020**, 104(15), 6481—6499
- [22] Garg R. P., Alemany L. B., Moran S., Parry R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(28), 9608—9609
- [23] Shimizu T., Tanifuji N., Yoshikawa H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(36), e202206093
- [24] Wang L. L., Zhai L. J., She W. Q., Wang M. C., Zhang J. L., Wang B. Z., *Front. Chem.*, **2022**, 10, 871684
- [25] Han C. S., Lee K. W., Jaffe H. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89(19), 4975—4981
- [26] Mikheev Y. A., *Russ. J. Phys. Chem.*, **2021**, 95(9), 1803—1810
- [27] Özen A. S., Erdem S. S., Aviyente V., *Struct. Chem.*, **1998**, 9(1), 15—25
- [28] Szarmach M., Wagner-Wysiecka E., Luboch E., *Tetrahedron*, **2013**, 69(51), 10893—10905
- [29] Nguyen T. H. L., Gigant N., Joseph D., *ACS Catal.*, **2018**, 8(2), 1546—1579
- [30] Merino E., *Chem Soc. Rev.*, **2011**, 40(7), 3835—3853
- [31] Zhao M. Y., Tang Y. F., Han G. Z., *Molecules*, **2023**, 28(18), 6741
- [32] Firouzabadi H., Mostafavipoor Z., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, 56(3), 914—917
- [33] Takeda Y., Okumura S., Minakata S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(31), 7804—7808
- [34] Zhang M., Zhang R. L., Zhang A. Q., Li X. F., Liang H. H., *Synth. Commun.*, **2009**, 39(19), 3428—3435
- [35] Bacon E. S., Richardson D. H., *J. Chem. Soc.*, **1932**, 884—888
- [36] Podgorsek A., Zupan M., Iskra J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48(45), 8424—8450
- [37] Guo Z., Liu B., Zhang Q. H., Deng W. P., Wang Y., Yang Y. H., *Chem Soc. Rev.*, **2014**, 43(10), 3480—3524
- [38] Haynes W. M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, **2017**, 5—79
- [39] Pesterfield L., *J. Chem. Educ.*, **2009**, 86(10), 1182
- [40] Agarwal N., Freakley S. J., McVicker R. U., Althahban S. M., Dimitratos N., He Q., Morgan D. J., Jenkins R. L., Willock D. J., Taylor S. H., Kiely C. J., Hutchings G. J., *Science*, **2017**, 358(6360), 223—227
- [41] Shah H. U. R., Ahmad K., Naseem H. A., Parveen S., Ashfaq M., Aziz T., Shaheen S., Babras A., Shahzad A., *J. Mol. Struct.*, **2021**, 1244, 131181
- [42] Hage R., Lienke A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45(2), 206—222
- [43] Brillas E., Sirés I., Oturan M. A., *Chem. Rev.*, **2009**, 109(12), 6570—6631
- [44] Pan D. J., *Chemical Engineering Design Communications*, **2022**, 48(12), 206—208 (潘得驹. 化工设计通讯, **2022**, 48(12), 206—208)
- [45] Sun G., Li M. M. J., Nakagawa K., Li G. C., Wu T. S., Peng Y. K., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, 313, 121461
- [46] Faccioli F., Bauer M., Pedron D., Sorarù A., Carraro M., Gross S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 2015(2), 210—225
- [47] Lu X. H., Tao P. P., Huang F. F., Zhang X. G., Lin Z. C., Pan H. J., Zhang H. F., Zhou D., Xia Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, 40(3), 528—535 (鲁新环, 陶佩佩, 黄锋锋, 张香归, 林志成, 潘海军, 张海福, 周丹, 夏清华. 高等学校化学学报, **2019**, 40(3), 528—535)
- [48] Zhao W. S., Shi Y. N., Jiang Y. H., Zhang X. F., Long C., An P. F., Zhu Y. F., Shao S. X., Yan Z., Li G. D., Tang Z. Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(11), 5811—5815
- [49] De Almeida L. D., Wang H. L., Junge K., Cui X. J., Beller M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(2), 550—565
- [50] Zupanc A., Install J., Jereb M., Repo T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(5), e202214453
- [51] Meemken F., Baiker A., *Chem. Rev.*, **2017**, 117(17), 11522—11569
- [52] Shi Y. F., Lyu Z. H., Zhao M., Chen R. H., Nguyen Q. N., Xia Y. N., *Chem. Rev.*, **2021**, 121(2), 649—735

- [53] Miao X., Chen W. X., Lv S. N., Li A. R., Li Y. H., Zhang Q. H., Yue Y. H., Zhao H. W., Liu L. M., Guo S. J., Guo L., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*(14), 2211790
- [54] Jin H. Q., Zhao R. Q., Cui P. X., Liu X. L., Yan J., Yu X. H., Ma D., Song W. G., Cao C. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*(22), 12023—12032
- [55] Jin H. Q., Zhou K. X., Zhang R. X., Cui H. J., Yu Y., Cui P. X., Song W. G., Cao C. Y., *Nat. Comm.*, **2023**, *14*(1), 2494
- [56] Pei J. J., Shang H. S., Mao J. J., Chen Z., Sui R., Zhang X. J., Zhou D. N., Wang Y., Zhang F., Zhu W., Wang T., Chen W. X., Zhuang Z. B., *Nat. Comm.*, **2024**, *15*(1), 416
- [57] Duan H. H., Liu J. C., Xu M., Zhao Y. F., Ma X. L., Dong J. C., Zheng X. S., Zheng J. W., Allen C. S., Danaie M., Peng Y. K., Issariyakul T., Chen D. L., Kirkland A. I., Buffet J. C., Li J., Tsang S. C. E., O'Hare D., *Nat. Catal.*, **2019**, *2*(12), 1078—1087
- [58] Zhao Q., Zheng L. R., Gao Y. X., Li J. J., Wei J. J., Zhang M., Sun J. H., Ou Yang J., Na N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*(23), 12586—12600
- [59] Krylova G., Dimitrijevic N. M., Talapin D. V., Guest J. R., Borchert H., Lobo A., Rajh T., Shevchenko E. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(26), 9102—9110
- [60] He D., Jones A. M., Garg S., Pham A. N., Waite T. D., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*(13), 5461—5468
- [61] Bardi G., Boselli L., Pompa P. P., *Nanoscale*, **2023**, *15*(35), 14284—14300
- [62] Ghosh S., Acharyya S. S., Sasaki T., Bal R., *Green Chem.*, **2015**, *17*(3), 1867—1876
- [63] Paul B., Sharma S. K., Adak S., Khatun R., Singh G., Das D., Joshi V., Bhandari S., Dhar S. S., Bal R., *New J. Chem.*, **2019**, *43*(23), 8911—8918
- [64] Ding B. J., Jiang Y. J., Xu B. B., Dai S., Gong H. H., Zhao X. G., Yao Y. F., An P. F., Hou Z. S., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2023**, *652*, 119026
- [65] Han L., Cai S., Gao M., Hasegawa J. Y., Wang P., Zhang J., Shi L., Zhang D., *Chem. Rev.*, **2019**, *119*(19), 10916—10976
- [66] Fan G. L., Li F., Evans D. G., Duan X., *Chem Soc. Rev.*, **2014**, *43*(20), 7040—7066
- [67] Fihri A., Bouhrara M., Nekoueshahraki B., Basset J. M., Polshettiwar V., *Chem Soc. Rev.*, **2011**, *40*(10), 5181—5203
- [68] Wachs I. E., Roberts C. A., *Chem Soc. Rev.*, **2010**, *39*(12), 5002—5017
- [69] Wang Z. J., Wei Y. Z., Qi J., Wan J. W., Wang Z. M., Yu R. B., Wang D., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, doi: 10.1002/adfm.202316547
- [70] Wang J. Y., Wan J. W., Yang N. L., Li Q., Wang D., *Nat. Rev. Chem.*, **2020**, *4*(3), 159—168
- [71] Zhao Y. F., Waterhouse G. I. N., Chen G. B., Xiong X. Y., Wu L. Z., Tung C. H., Zhang T. R., *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*(7), 1972—2010
- [72] Da Silva A. G. M., Batalha D. C., Rodrigues T. S., Candido E. G., Luz S. C., de Freitas I. C., Fonseca F. C., de Oliveira D. C., Taylor J. G., Córdoba de Torresi S. I., Camargo P. H. C., Fajardo H. V., *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, *8*(7), 1828—1839
- [73] Tian L. Y., Liao Y. S., Chou J. P., Tan Z. C., Chen J. L., Lee J. H., Benedict Lo T. W., Peng Y. K., *J. Mater. Chem. A*, **2023**, *11*(26), 14034—14042
- [74] Passoni L. C., Siddiqui M. R. H., Steiner A., Kozhevnikov I. V., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, *153*(1/2), 103—108
- [75] Maksimchuk N. V., Maksimov G. M., Evtushok V. Y., Ivanchikova I. D., Chesalov Y. A., Maksimovskaya R. I., Kholdeeva O. A., Sole-Daura A., Poblet J. M., Carbo J. J., *ACS Catal.*, **2018**, *8*(10), 9722—9737
- [76] Maksimchuk N. V., Ivanchikova I. D., Maksimov G. M., Eltsov I. V., Eytushok V. Y., Kholdeeva O. A., Lebbie D., Errington R. J., Sole-Daura A., Poblet J. M., Carbo J. J., *ACS Catal.*, **2019**, *9*(7), 6262—6275
- [77] Kholdeeva O. A., Ivanchikova I. D., Maksimchuk N. V., Skobelev I. Y., *Catal. Today*, **2019**, *333*, 63—70
- [78] Egami H., Oguma T., Katsuki T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(16), 5886—5895
- [79] Lima A. L. D., Fajardo H. V., Nogueira A. E., Pereira M. C., Oliveira L. C. A., de Mesquita J. P., Silva A. C., *New J. Chem.*, **2020**, *44*(21), 8710—8717
- [80] Tao Y. H., Singh B., Jindal V., Tang Z. C., Pescarmona P. P., *Green Chem.*, **2019**, *21*(21), 5852—5864
- [81] Qin J. H., Long Y., Sun F. K., Zhou P. P., Wang W. D., Luo N., Ma J. T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *61*(2), e202112907
- [82] Hickman A. J., Sanford M. S., *Nature*, **2012**, *484*(7393), 177—185
- [83] Dub P. A., Gordon J. C., *Nat. Rev. Chem.*, **2018**, *2*(12), 396—408
- [84] Li X. Z., Mitchell S., Fang Y. Y., Li J., Perez-Ramirez J., Lu J., *Nat. Rev. Chem.*, **2023**, *7*(11), 754—767
- [85] Obligacion J. V., Chirik P. J., *Nat. Rev. Chem.*, **2018**, *2*(5), 15—34
- [86] Wodrich M. D., Hu X. L., *Nat. Rev. Chem.*, **2018**, *2*(1), 1—7
- [87] Manssen M., Schafer L. L., *Chem Soc. Rev.*, **2020**, *49*(19), 6947—6994
- [88] Zheng F. B., Lin T., Wang K., Wang Y. L., Li G. D., *Nano Res.*, **2023**, *16*(12), 12919—12935
- [89] Zhang X. F., Yang C. Y., An P. F., Cui C. P., Ma Y. M., Liu H. T., Wang H., Yan X. Y., Li G. D., Tang Z. Y., *Sci. Adv.*, **2022**, *8*, eadd5678
- [90] Zhang X. F., Liu H. T., An P. F., Shi Y. N., Han J. Y., Yang Z. J., Long C., Guo J., Zhao S. L., Zhao K., Yin H. J., Zheng L. R., Zhang B. H., Liu X. P., Zhang L. J., Li G. D., Tang Z. Y., *Sci. Adv.*, **2020**, *6*(17), eaaz4824
- [91] Ding B. J., Xu B. B., Ding Z. J., Zhang T., Wang Y. J., Qiu H. W., He J. J., An P. F., Yao Y. F., Hou Z. S., *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, *12*(17), 5360—5371

- [92] Cai S., Wu X. Y., Wu W. M., Wang S. S., Lu C. Z., *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, 35(2), 108324
- [93] Niu Q., Huang Q., Yu T. Y., Liu J., Shi J. W., Dong L. Z., Li S. L., Lan Y. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(40), 18586—18594
- [94] Han S., Cheng Y., Liu S. S., Tao C. F., Wang A. P., Wei W. G., Yu H., Wei Y. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(12), 6382—6385
- [95] Su X. F., Wei Y. G., Ma N. N., Zhang H. C., Yan L. K., *J. Phys. Chem. C*, **2023**, 127(8), 4124—4131
- [96] Zheng J. H., Chen X., Yin X. X., Chen K., Liu A. L., Yu X. C., Wang S., Chen Z. W., *Mol. Catal.*, **2023**, 548, 113420
- [97] Acharyya S. S., Ghosh S., Bal R., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2014**, 2(4), 584—589
- [98] Cai S., Wu X. Y., Wu W. M., Wang S. S., Lu C. Z., *Chin. Chem. Lett.*, **2024**, 35(2), 108324
- [99] Li H. F., Yuan Z. L., Chen W. J., Yang M. N., Sun Y. H., Zhang S. H., Ma P. T., Wang J. P., Niu J. Y., *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(20), 10813—10822
- [100] Shukla A., Singha R. K., Konathala L. N. S., Sasaki T., Bal R., *RSC Adv.*, **2016**, 6(27), 22812—22820
- [101] Jagtap N., Ramaswamy V., *Appl. Clay Sci.*, **2006**, 33(2), 89—98
- [102] Solomon E. L., Stahl S. S., *Chem. Rev.*, **2018**, 118(5), 2299—2301
- [103] Qiu C. B., Jin L. Q., Huang Z. L., Tang Z. Q., Lei A. W., Shen Z. L., Sun N., Mo W. M., Hu B. X., Hu X. Q., *ChemCatChem*, **2012**, 4(1), 76—80
- [104] Cui Y., Shao X., Baldofski M., Sauer J., Nilius N., Freund H. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(43), 11385—11387
- [105] Liu H. L., Liu W., Xue G. X., Tan T., Yang C. Y., An P. F., Chen W. X., Zhao W. S., Fan T., Cui C. Q., Tang Z. Y., Li G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(20), 11085—11096
- [106] Cai S. F., Rong H. P., Yu X. F., Liu X. W., Wang D. S., He W., Li Y. D., *ACS Catal.*, **2013**, 3(4), 478—486
- [107] Grirrane A., Corma A., García H., *Science*, **2008**, 322(5908), 1661—1664
- [108] Perez Y., Aprile C., Corma A., García H., *Catal. Lett.*, **2009**, 134(3), 204—209
- [109] Oseghale C. O., Fapojuwo D. P., Alimi O. A., Akinnawo C. A., Mogudi B. M., Onisuru O. R., Meijboom R., *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**, 2021(36), 5063—5073
- [110] Fu F. Y., He S., Yang S., Wang C., Zhang X., Li P., Sheng H. T., Zhu M. Z., *Sci. China Chem.*, **2015**, 58(10), 1532—1536
- [111] Saha A., Payra S., Selvaratnam B., Bhattacharya S., Pal S., Koodali R. T., Banerjee S., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6(9), 11345—11352
- [112] Patel A. R., Patel G., Maity G., Patel S. P., Bhattacharya S., Putta A., Banerjee S., *ACS Omega*, **2020**, 5(47), 30416—30424
- [113] Zhang C., Jiao N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49(35), 6174—6177
- [114] Dutta B., Biswas S., Sharma V., Savage N. O., Alpay S. P., Suib S. L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(6), 2171—2175
- [115] Zhang Y. F., Mellah M., *ACS Catal.*, **2017**, 7(12), 8480—8486
- [116] Ma Y. F., Wu S. H., Jiang S. X., Xiao F. H., Deng G. J., *Chin. J. Chem.*, **2021**, 39(12), 3334—3338
- [117] Luo L., Liu Y. G., Chen W. S., Xue X. M., Xu S. M., Li M., Zhou H., Ma L. A., Xu M., Kong X. G., Shao M. F., Li Z. H., Duan H. H., *Chem Catal.*, **2023**, 3(1), 100472
- [118] Carreno N. L. V., Deon V. G., Silva R. M., Santana L. R., Pereira R. M., Orlandi M. O., Ventura W. M., Dias A., Taylor J. G., Fajardo H. V., Mesko M. F., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6(2), 1680—1691

(Ed.: V, K, S)