

半导体与稳定自由基TEMPO协同光催化选择性氧化反应

黄凤伟, 张富林, 王月欣, 郎贤军*

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

摘要: 稳定自由基TEMPO (2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物)可以与半导体光催化相协同,用于促进氧化反应过程中的电子和质子转移。通过理性设计可以将TEMPO作为氧化还原中介引入到反应体系中,提高反应效率。研究证明,二氧化钛和共价有机框架均可与TEMPO构建协同光催化活化双自由基分子氧体系,实现可见光驱动下胺和硫醚类有机底物的选择性需氧氧化。

关键词: 氧化还原中介; 选择性氧化; 二氧化钛; 共价有机框架

中图分类号: G64; O6

Cooperative Photocatalysis of a Semiconductor with a Persistent Radical TEMPO for Selective Oxidation Reactions

Fengwei Huang, Fulin Zhang, Yuexin Wang, Xianjun Lang *

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China.

Abstract: The persistent radical TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl) can be used in cooperating with semiconductor photocatalysis to promote electron and proton transfer during selective oxidation reactions. TEMPO is introduced into the reaction system as a redox mediator through rational design to improve efficiency. Both titanium dioxide and covalent organic frameworks can construct cooperative photocatalysis with TEMPO to activate diradical molecular oxygen for achieving the selective oxidation of organic substrates like amines and sulfides driven by visible light.

Key Words: Redox mediator; Selective oxidation; Titanium dioxide; Covalent organic frameworks

1 引言

在本科基础化学教学中,着重讲述取代反应、加成反应、消去反应和过渡金属催化偶联反应,而大部分教材对自由基反应的介绍仅停留在紫外光诱导烷烃卤代等少数反应上。自由基化学在基础教学中相比于传统的极性/离子型反应和过渡金属催化反应一直处于次要地位。人们对自由基化学存在误解,认为自由基神秘、混乱、不可控,不能用于精细有机合成。实际上,许多具有高产率、高化学选择性/区域选择性甚至高对映选择性的自由基参与的有机合成方法最近不断被报道出来,自由基反应不仅具有溶剂化效应小、反应能垒较低、对传统活泼官能团耐受性较高等优点,还可以快速地用于复杂天然产物分子和材料的合成,在化学合成中具有广泛的应用^[1-3]。自由基,又称游离基,是指化合物的分子在光、电、热等外界条件下,共价键发生均裂而形成的具有不成对电子的原子或

基团。自由基作为反应中间体参与许多加成反应和取代反应。近年来，光催化因可以有效解决环境和能源问题得到了快速的发展，反应过程中产生的多种自由基活性氧物种对底物的有效活化和产物选择性的调控产生了重要作用^[4-6]。本文通过介绍一种典型的稳定自由基TEMPO (2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物)的应用来提高学生对自由基化学的认知，促进本科教学过程中的高阶性和前瞻性。TEMPO在多种有机合成过程中常被用作氧化剂或自由基反应的猝灭剂，在此我们将介绍通过理性设计策略，实现半导体材料与TEMPO的表界面相互作用，通过电子转移利用TEMPO与复杂反应体系中其他自由基的相互作用达到加速转化反应进行的目的。该方法强调了自由基物种在非均相体系中功能的多样性，从而在教学过程中进一步促进自由基化学的认知与传播。

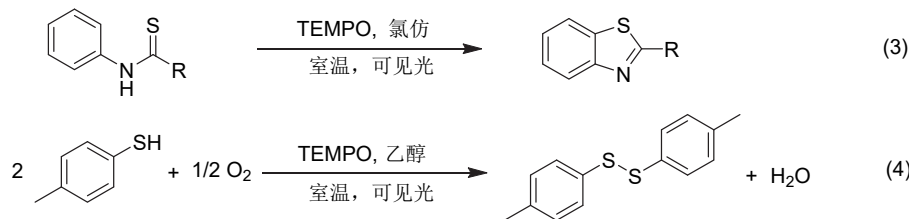
TEMPO是一种哌啶类的氮氧自由基杂环化合物，外观为橘红色的可升华固体，作为一种稳定的氮氧自由基，在化学和生物学中有着广泛的应用。1959年，O. L. Lebedev和S. N. Kazarnovskii首次用过氧化氢在过钨酸盐的存在下氧化2,2,6,6-四甲基哌啶制得TEMPO，他们称这种产物为“中间体”。1962年，溶剂对包括TEMPO在内的一些稳定自由基的电子顺磁共振(EPR)谱的影响的数据被发表，人们对TEMPO的认知进一步深入。TEMPO是一类具有多用途的稳定氮氧自由基，分子的共振效应和空间效应使其在室温下可以长期稳定存在。归因于电子的离域，TEMPO自由基中可形成一个两中心三电子N—O键，通过不成对电子在氮氧之间的移动形成共振结构，从而具有高度的稳定性。此外，邻近的甲基为氮氧自由基提供了空间保护，4个邻位甲基的位阻效应避免了二聚物的形成。TEMPO具有多种衍生物，为其定制功能化应用提供了可能。基于其顺磁性，TEMPO在生物学中可用作电子自旋标记物，广泛应用于生物大分子结构和生物反应机理的研究。TEMPO在化学中也有多种用途，如在氧化反应和自由基介导的聚合反应中作为催化剂。TEMPO还可以用于氮氧化物介导的自由基聚合，这是一种可控的自由基聚合技术，可以更好地控制最终的分子量分布。TEMPO自由基可以添加到生长中的聚合物链的末端，形成一个停止聚合的“休眠”链。然而，聚合物链和TEMPO之间的连接很弱，并且可以在加热时断开，然后允许聚合继续进行。因此，TEMPO可以用于控制聚合的程度，也可以有助于合成窄分布的聚合物链。

TEMPO作为催化剂在活化双自由基分子氧(O₂)的有机转化中应用广泛。均相Cu盐、2,2-联吡啶(bpy)和TEMPO的组合已成为醇的需氧氧化的实用和有效的催化剂之一(反应方程式1)。在该类催化剂体系中，溶剂、配体、碱性添加剂的性质以及铜源的不同均会对反应速率、产率和底物范围有显著影响^[7]。此外，醇氧化为羧酸是一种基本反应，因为羧酸是一类重要化学物质。该过程通常使用化学计量的昂贵且有毒的氧化剂。研究发现，以O₂或空气作为氧化剂，Fe(NO₃)₃·9H₂O/TEMPO/MCl为催化剂，在室温下醇类氧化成羧酸的过程是一种实用高效且环境友好的催化方案^[8](反应方程式2)。此外，TEMPO与金属催化剂协同可以用于环化反应产生多种杂环化合物。在温和的条件下，以廉价易得的O₂作为氧化剂，经济绿色的Fe(III)/TEMPO催化的芳基胺氧化环化反应可以成功实现，用于生成1,3,4-恶二唑^[9]。在Fe(II)配合物的存在下，通过酮、醛或酯与脒的反应，一种模块化合成多种嘧啶衍生物的有效方法被成功开发^[10]。以TEMPO作为氧化剂，Cu催化的失活饱和酮可以与缺电子胺在空气气氛下通过惰性C(sp³)—H键功能化来合成多种功能化吡啶^[11]。该合成方法具有底物范围广、反应条件简单、区域选择性好、原子经济性高等特点。



此外，TEMPO还可以直接应用在光催化转化领域。在不添加光敏剂、金属催化剂或碱的情况下，TEMPO可以实现可见光驱动分子内C(sp²)—H硫化诱导噻吩苯胺环化成苯并噻唑的反应^[12]。底物

吸收可见光后,其激发态与TEMPO发生反向氢原子转移(RHAT),形成硫自由基。硫自由基随后加成到苯环上得到芳基自由基,芳基自由基通过RHAT重新芳构化生成苯并噻唑(反应方程式3)。此外,TEMPO作为可见光光催化剂,可以选择性地将硫酚氧化成二硫化物^[13]。在460 nm蓝光的照射下,以O₂为氧化剂,5 mol% (摩尔百分比)的TEPMO为光催化剂,在室温条件下,研究人员建立了一种温和和高效的选择性氧化硫酚为对称和不对称二硫化物的方法(反应方程式4)。同时,研究发现由TEMPO和硫酚形成的络合物具有可见光活性,从而使得产物二硫化物具有非常高的分离收率。上述工作表明,TEMPO在以O₂为氧化剂的选择性氧化反应中发挥了多种作用。



TiO₂由于具有性能优异、安全无毒、性质稳定且廉价易得的优点,目前已经成为在光催化领域应用最广泛的半导体光催化剂之一。然而,较大的禁带宽度致使其难以响应可见光,限制了它的应用。通过TiO₂表面吸附 π 共轭有机分子来构建可见光响应的表面络合物的策略是有效的。在该类表面络合物体系中,有机小分子提供了柔性基团,而无机半导体TiO₂提供了刚性。此外, π 共轭有机分子的多样性和可设计性极大丰富了该类表面络合物光催化体系。 π 共轭分子片段还可以通过共价键的连接形成同时具有刚性框架和柔性分子基团的共价有机框架(COF)。COF是一种由有机分子组成以共价键连接的晶态多孔框架材料,具有比表面积大、拓扑结构多样、能带结构易调控等特点,近年来成为光催化研究热点。

半导体光催化反应一般包括以下步骤:首先光催化剂吸收能量大于其禁带宽度的光子,随后发生电子的跃迁,从而产生分离的电子空穴对;然后电子(e⁻)和空穴(h⁺)会分别迁移至表面用于后续的氧化还原反应。但是,分离和迁移过程中同时也伴随着一些体相或者表面的电子空穴复合从而导致光催化效率的降低。因此,光催化剂的稳定性、可见光吸收能力、e⁻和h⁺分离效率、传输效率以及复合率等都会影响其活性。在半导体光催化领域,催化量的TEMPO可以作为氧化还原中介加入到反应体系中用于提高转化效率。TEMPO可以有效提高电荷转移并且保证了光催化剂的稳定性,因此被应用到多种选择性氧化反应中。

2 半导体与TEMPO协同光催化

2.1 胺类化合物的选择性氧化

利用O₂为氧化剂选择性氧化胺生成亚胺的过程中需要电子和质子转移。因此,在反应介质中加入TEMPO等氧化还原中介用于加速氧化反应中电子和质子转移的设想是合理的。胺类底物分子与TiO₂构建的表面络合物可以和TEMPO构建协同光催化体系,用于有效提高反应的效率,通过TiO₂光催化与TEMPO催化相协同,可以快速实现可见光驱动的胺的选择性氧化^[14]。在可见光照射下,胺类底物分子吸附在TiO₂上形成具有可见光吸收能力的络合物,该络合物可以通过自我修复构建智能光催化体系(图1a)。该过程主要发生的途径如下,首先,底物分子与TiO₂形成的可见光络合物在激活后发生电荷分离,光生e⁻转移到TiO₂的表面,与吸附的O₂发生单电子转移生成超氧自由基阴离子(O₂⁻),同时光生h⁺可以将TEMPO转化为TEMPO⁺,TEMPO⁺可以通过双电子转移反应一步转化为羟胺TEMPOH,O₂⁻的选择性脱氢特性可以使其返回到TEMPO状态,从而完成催化循环。TEMPO⁺氧化底物苄胺为苄甲亚胺,随后苄甲亚胺与未反应的底物苄胺偶联得到目标产物N-亚苄基苄胺。此外,在胺类分子自络合体系中,TEMPO的六氟磷酸盐TEMPO⁺PF₆⁻可以作为氧化还原中介引入到反应体系中,用于提高光催化反应速率^[15](图1b)。

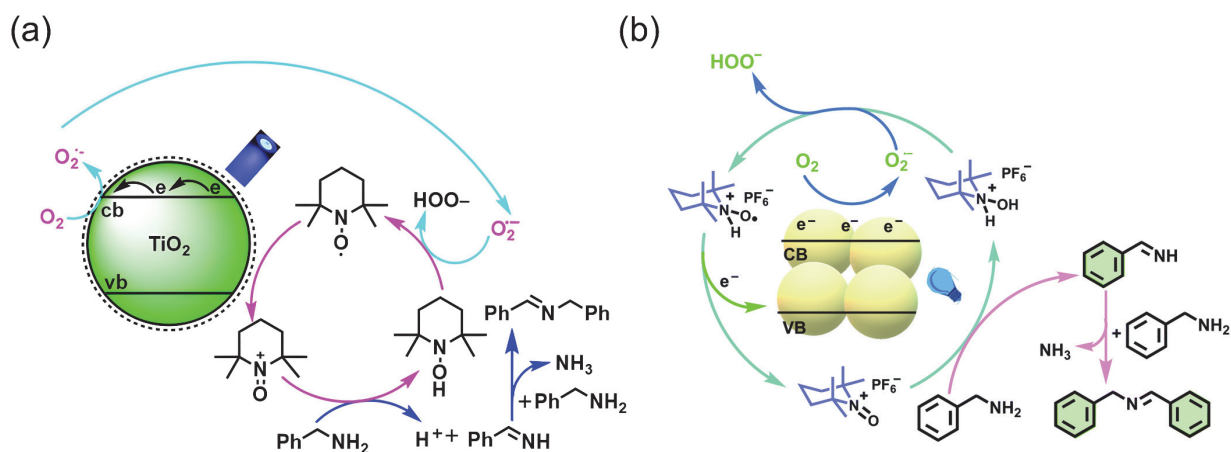


图1 底物-TiO₂与TEMPO^[14] (a)和TEMPO⁺PF₆⁻ (b)协同光催化胺类物质的选择性氧化

除底物分子外,多种 π 共轭有机分子在构建TiO₂与TEMPO协同光催化中也发挥了重要作用。含有羟基基团的 π 共轭分子苯酚可锚定在TiO₂上,苯酚与TiO₂之间存在强界面电荷转移现象,从而发生配体到金属的电荷转移来吸收可见光。利用苯酚与TiO₂的表面络合作用,可以实现胺在空气中光催化选择性氧化成亚胺的反应。在该体系中,为了提高表面络合物的稳定性,TEMPO被引入作为电子和质子转移中介^[16]。以5 mol%的TEMPO为助催化剂,苯酚-TiO₂络合物为光催化剂,在蓝光照射下,胺类化合物可被高效氧化为亚胺类化合物,并提出了一种可能的反应机理(图2a)。从苯酚出发,通过改变羟基数目可以构建含有双羟基的邻苯二酚分子与TiO₂的表面络合物^[17](图2b)。并且通过改变羟基取代位置证明邻苯二酚具有最好的活性,这可能与双齿螯合的稳定性有关。采用不同取代的邻苯二酚与TiO₂络合,在可见光下与TEMPO协同用于空气氛围下选择性氧化苯胺。通过研究不同取代基对苯胺光催化选择性有氧氧化的影响证明氰基取代的邻苯二酚具有最好的活性。此外,通过扩大邻苯二酚的 π 共轭结构并引入磺酸基团,构建了以6,7-二羟基萘-2-磺酸钠为配体分子的协同光催化体系用于胺类化合物选择性氧化^[18]。含N-羟基的 π 共轭分子如N-羟基邻苯二甲酰亚胺同样可以修饰TiO₂构成复合光催化剂,然后协同TEMPO应用于可见光驱动的胺类分子的选择性氧化反应^[19]。该研究工作可以验证 π 共轭分子修饰TiO₂用于光催化反应的普适性和协同光催化策略的有效性。

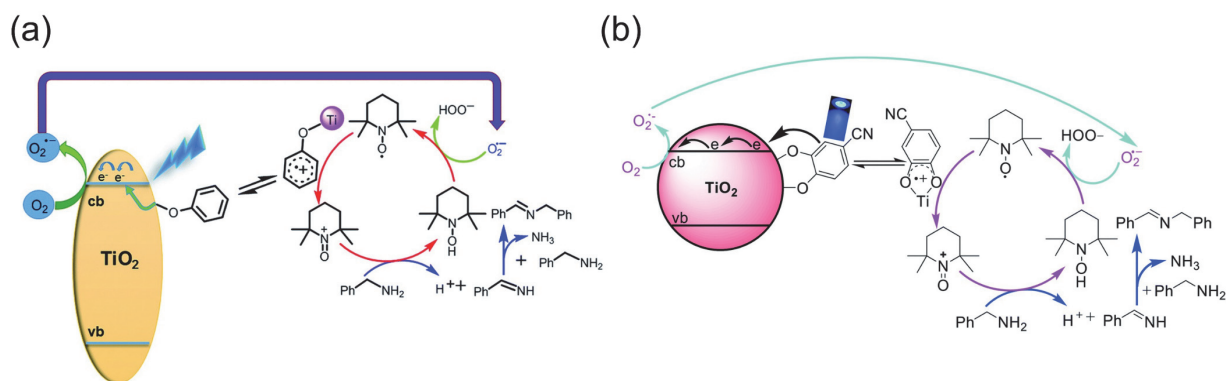


图2 苯酚-TiO₂ (a)^[16]、邻苯二酚-TiO₂ (b)^[17]与TEMPO协同光催化胺的选择性氧化

此外,将锚定基团由羟基变为羧基可以构建水杨酸(SA)-TiO₂光催化体系,通过形成可见光响应的表面络合物,同样在促进TEMPO与TiO₂的协同光催化发挥了重要作用^[20]。通过扩展SA的 π 共轭结构成功构建了2-羟基-1-萘甲酸(2H1NA)光催化氧化胺的体系^[21]。除了小分子作为配体,将 π 共轭小分

子进行聚合生成的聚合物也可以作为配体与TiO₂构建TEMPO介导的协同光催化氧化胺体系。聚合物聚酰亚胺(Polyimide)-TiO₂与TEMPO构筑了协同光催化体系, 实现了胺选择性氧化为亚胺的反应^[22]。含有两种氧化还原中介如TEMPO和*N*-羟基琥珀酰亚胺的系统, 体现出双重协同促进效应^[23]。

π 共轭分子不仅可以通过修饰金属氧化物半导体形成复合光催化剂, 也可以直接通过共价键连接构筑多孔有机框架光催化剂。共轭微孔聚合物(CMP)具有结构可设计和构筑单元多样的优点, 因其可见光吸收范围较宽而被广泛应用到光催化领域。一种基于芘构筑单元的CMP (Py-DTDO-4)已被成功用于胺类物质的选择性氧化, 但是由于其结构柔性, 不能与TEMPO构建协同光催化体系^[24] (图3a)。COF同时具有柔性的功能基团和刚性的框架结构, 因此可以与TEMPO构建协同光催化实现胺的选择性氧化。在最近的研究中, 三种堆叠模式的 β -酮烯胺连接的Tp-BTD-COF均可与TEMPO表现出明显的协同效应, 其中Tp-BTD-25在蓝光照射下表现出最好的光催化活性^[25] (图3b)。在COF与TEMPO协同光催化氧化苄胺的机理中, TEMPO首先被光生 h^+ 氧化为TEMPO⁺。TEMPO⁺通过电子和质子转移将苄胺转化为苄甲亚胺, 自身转化为TEMPOH。随后, 在O₂⁻作用下, TEMPOH回到TEMPO状态。苄甲亚胺与苄胺偶联形成最终产物*N*-亚苄基苄胺, 并伴随NH₃的释放。

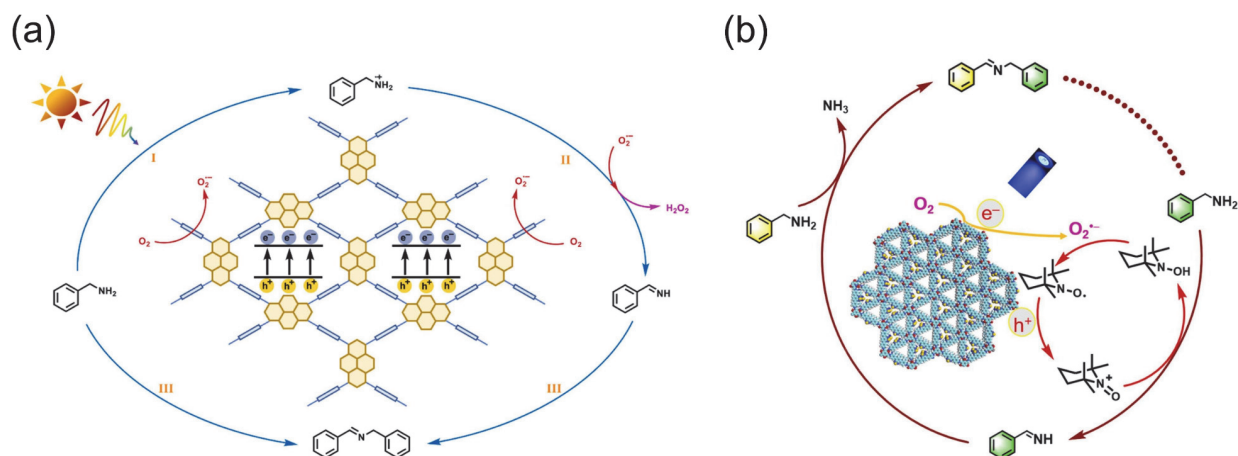


图3 (a) Py-DTDO-4光催化胺的选择性氧化^[24]; (b) Tp-BTD-25与TEMPO协同光催化胺的选择性氧化^[25]

2.2 硫醚类化合物的选择性氧化

硫醚的氧化在化学中占据重要的地位, 其氧化产物亚砜是农药、医药和合成化学中的重要中间体。TEMPO和TEMPO⁺之间的电子转移可以促进光生 e^- 的传输, 并且TEMPO⁺可以活化底物硫醚产生硫自由基正离子, 进一步被O₂⁻亲核进攻, 从而实现硫醚的选择性氧化。因此, 硫醚的选择性氧化常被用作探针反应来考察氧化还原中介TEMPO的功能。受到TEMPO作为氧化还原中介的启发, 三甲胺(TMA)^[26]和三乙胺(TEA)^[27,28]也被证实可以和TiO₂构筑协同光催化体系。类似地, 游离的TEA和TMA可以被有机分子-TiO₂中的有机分子捕获, 而无机半导体TiO₂提供刚性以确保电子转移。通过电子转移, 生成TEA或TMA的氮中心自由基阳离子, 随后活化硫醚生成硫中心自由基阳离子。因此, 可以成功地构建协同光催化, 提高硫醚类化合物选择性氧化的效率。

无可见光吸收的 π 共轭分子同样可以与TiO₂构建表面络合物, 依据配体到金属的电子转移吸收可见光, 并与TEMPO组成协同光催化体系。扩展的 π 共轭结构可以有效提高TiO₂表面络合物的活性。研究发现, 以SA为起始分子, 在苯环的5,6或3,4位上再延伸一个苯环, 得到2H1NA和1-羟基-2-萘甲酸(1H2NA)。与SA相比, 1H2NA对锐钛矿TiO₂的修饰作用显著增强, TEMPO作为氧化还原中介促进了蓝光驱动下硫醚的选择性需氧氧化^[29] (图4a)。在得到优异的光催化效果后, 通过控制实验和捕获实验对反应的机理进行验证。一系列的对照实验证明, 光和O₂是反应发生的先决条件, 证明该反应

是光催化需氧氧化的本质。通过自由基捕获实验，证明了 $O_2^{\cdot-}$ 是主要的活性氧物种。通过电子顺磁共振波谱验证了 $O_2^{\cdot-}$ 在光照条件下持续生成。基于以上实验结果提出了一种可能的机理，即1H2NA-TiO₂在受到光激发后，激活TEMPO向TEMPO⁺的电子转移过程，其中TEMPO⁺被用来活化硫醚形成以硫为中心的自由基阳离子。这个带正电的硫自由基被 $O_2^{\cdot-}$ 消耗，形成过氧化硫中间体，最后在溶剂甲醇作用下生成产物亚砷。

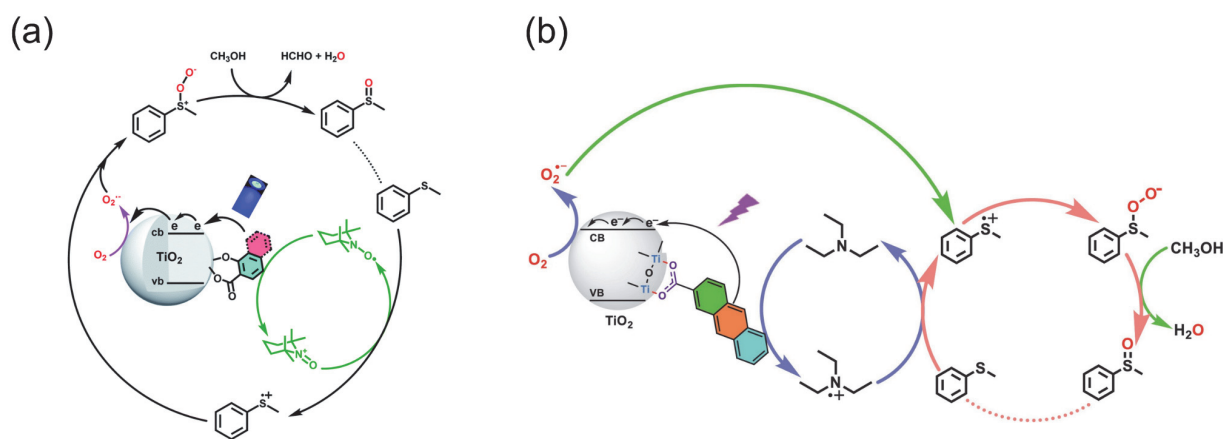


图4 (a) 1H2NA-TiO₂与TEMPO协同光催化硫醚选择性氧化^[29];
(b) 2-AA-TiO₂与TEA协同光催化硫醚选择性氧化^[28]

以上过程证明了拓宽有机配体分子的 π 共轭结构是有效的，但这种效果可能还会受到苯环上其他基团位置的影响。为了更进一步证实该策略的有效性，并将其应用到其他有机配体分子的设计中。采用只有一个羧基基团的苯甲酸(BA)作为起始分子，水平延伸一个或者两个苯环得到2-萘甲酸(2-NA)和2-蒎甲酸(2-AA)，采用原位合成法直接将二者与TiO₂进行组装用于硫醚的氧化反应^[28](图4b)。在紫光照射下的硫醚选择性氧化作为模型反应来验证该类TiO₂络合物的光催化活性。通过拓展配体的 π 共轭结构，2-AA-TiO₂的吸光范围比2-NA-TiO₂和BA-TiO₂更宽，更有利于光激发过程的发生。此外，拓展的 π 共轭结构也有利于电荷的传输，有助于促进光催化选择性氧化反应的效率。结果证明在电子转移中介TEA的协同作用下，2-AA-TiO₂的光催化效果明显优于2-NA-TiO₂。

π 共轭分子通过聚合生成聚合物后可以与TiO₂构建表面络合物，并与TEMPO协同用于硫醚的氧化反应中。将聚多巴胺(PDA)组装到TiO₂半导体上，构筑的TiO₂@PDA可以很容易地吸收可见光。TiO₂@PDA可以在CH₃OH中进行需氧氧化反应，在蓝光照射下，PDA有效地将电子转移到TiO₂的导带上，从而活化空气中的O₂。因此，TiO₂@PDA可以实现可见光下TEMPO对硫醚的选择性需氧氧化生成亚砷的过程(图5a)。这项工作表明，在半导体上组装一个大 π 共轭体系来建立可见光催化选择性化学转化是有效的^[30]。此外，Polyimide-TiO₂光催化剂在可见光照射下同样可以实现硫醚的选择性需氧氧化。Polyimide-TiO₂对可见光的吸收增强，使其在可见光驱动的硫醚选择性需氧氧化中表现出明显的光催化活性。在TEA的辅助下，Polyimide-TiO₂光催化生成亚砷的产率是不加TEA时的3倍以上，展示了显著的协同效应^[27](图5b)。

除了构建半导体表面络合物外，噻唑[5,4-*d*]噻唑和三嗪连接的CMP (TzTz-TA)同样可以实现硫醚类化合物氧化生成亚砷产物的过程^[31]。与苯胺氧化类似，TEMPO不能与CMP构建协同光催化体系，这与其不具有刚性的结构特性有关(图6a)。基于COF良好的刚性结构特性，TEMPO作为氧化还原中介与COF构建协同光催化体系用于选择性氧化硫醚已被成功报道。 β -酮烯胺连接的COF可以与TEMPO构建协同光催化，以选择性氧化硫醚。得益于TEMPO介导电子转移，基于苯并硒二唑的 β -酮烯胺连接的TpBSe-COF成为蓝光照射下硫醚选择性氧化反应平台^[32]。在这些过程中，TEMPO被COF

刚性框架上的柔性基团捕获发生电荷转移(图6b)。在COF与TEMPO协同光催化氧化硫醚的机理中, TEMPO首先被光生 h^+ 氧化为 $TEMPO^+$ 用于活化硫醚底物生成硫自由基阳离子。该阳离子与 O_2^- 结合生成过氧化硫中间体, 最终在溶剂甲醇作用下得到产物亚砷。

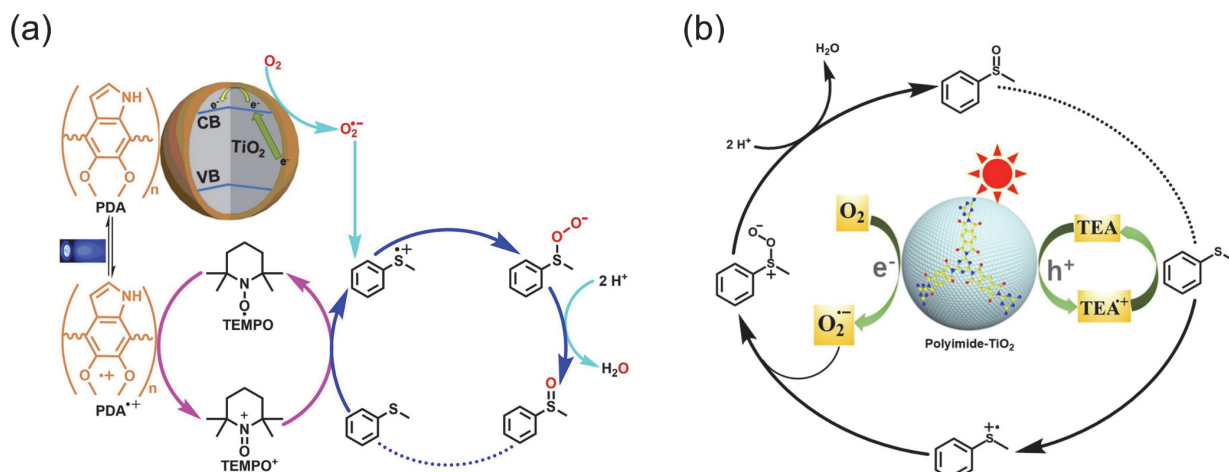


图5 (a) $TiO_2@PDA$ 与TEMPO协同光催化硫醚选择性氧化^[30];
(b) Polyimide- TiO_2 与TEA协同光催化硫醚选择性氧化^[27]

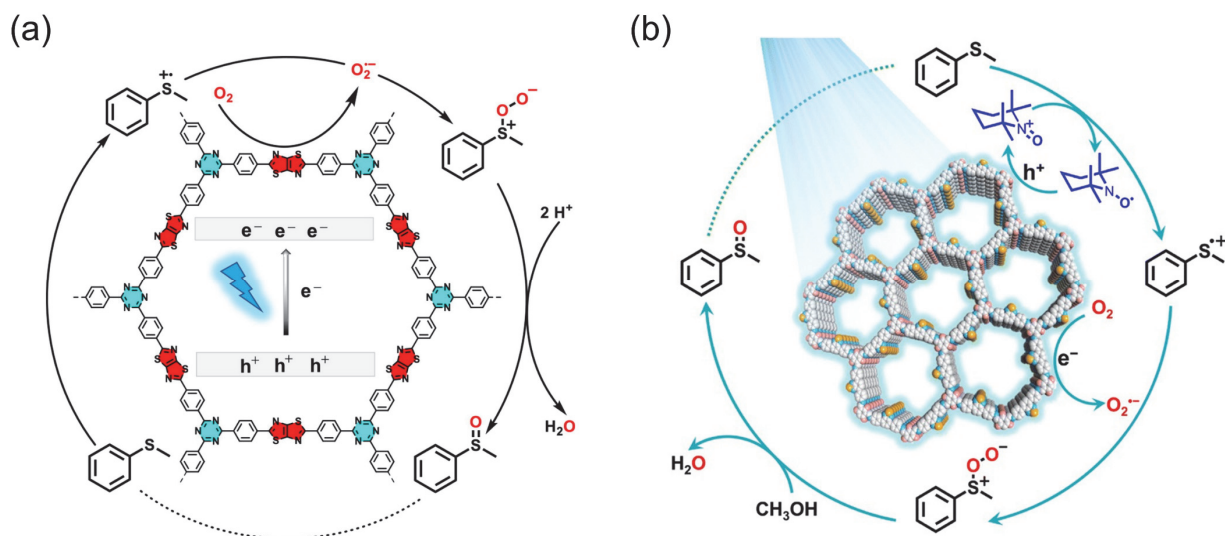


图6 (a) TzTz-TA光催化硫醚选择性氧化^[31]; (b) TpBSe-COF与TEMPO协同光催化硫醚选择性氧化^[32]

3 结语

上述结果显示, 稳定自由基TEMPO可以作为氧化还原中介在多种反应体系中构建半导体协同光催化来提高转化效率。光催化剂同时具有柔性和刚性, 是TEMPO作为氧化还原中介促进选择性氧化反应的关键。此外, TEMPO作为氧化还原中介在半导体光催化中可以促进 O_2 的活化和电荷转移, 实现底物分子的活化, 并进一步完成选择性氧化反应。这一认知可以指导我们理性设计和合成氧化还原中介和半导体, 以实现更有效的协同光催化, 从而加深对机理的了解, 并且扩宽学生对自由基化学的认知。此外, 氧化还原中介在半导体光催化中可以扩大选择性氧化反应的范围, 激发更有效发展可持续能源与改善环境的解决方案。

参 考 文 献

- [1] Yan, M.; Lo, J. C.; Edwards, J. T.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 12692.
- [2] Jiang, X.; Xiong, W.; Deng, S.; Lu, F. D.; Jia, Y.; Yang, Q.; Xue, L. Y.; Qi, X. T.; Tunge, J. A.; Lu, L. Q.; *et al. Nat. Catal.* **2022**, 5, 788.
- [3] Mondal, S.; Dumur, F.; Gigmès, D.; Sibi, M. P.; Bertrand, M. P.; Nechab, M. *Chem. Rev.* **2022**, 122, 5842.
- [4] Nosaka, Y.; Nosaka, A. Y. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 11302.
- [5] Huang, Z. P.; Luo, N. C.; Zhang, C. F.; Wang, F. *Nat. Rev. Chem.* **2022**, 6, 197.
- [6] Zhang, J. J.; Mück-Lichtenfeld, C.; Studer, A. *Nature* **2023**, 619, 506.
- [7] Hoover, J. M.; Ryland, B. L.; Stahl, S. S. *ACS Catal.* **2013**, 3, 2599.
- [8] Jiang, X. G.; Zhang, J. S.; Ma, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8344.
- [9] Zhang, G. F.; Yu, Y. D.; Zhao, Y. Y.; Xie, X. Q.; Ding, C. R. *Synlett* **2017**, 28, 1373.
- [10] Chu, X. Q.; Cao, W. B.; Xu, X. P.; Ji, S. J. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 1145.
- [11] Chen, G.; Wang, Z.; Zhang, X. Y.; Fan, X. S. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 11230.
- [12] Xu, Z. M.; Li, H. X.; Young, D. J.; Zhu, D. L.; Li, H. Y.; Lang, J. P. *Org. Lett.* **2019**, 21, 237.
- [13] Xu, H.; Zhang, Y. F.; Lang, X. J. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, 31, 1520.
- [14] Li, X.; Lang, X. J. *J. Chem. Phys.* **2020**, 152, 044705.
- [15] Zhou, J.; Ma, X. M.; Wang, Y. X.; Li, X.; Lang, X. J. *Sustainable Energy Fuels* **2022**, 6, 894.
- [16] Shi, J. L.; Hao, H. M.; Lang, X. J. *Sustainable Energy Fuels* **2019**, 3, 488.
- [17] Shi, J. L.; Hao, H. M.; Li, X.; Lang, X. J. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 3910.
- [18] Wang, Y. X.; Zhou, J.; Ma, X. M.; Li, X.; Lang, X. J. *Chem. Asian J.* **2021**, 16, 2659.
- [19] Hao, H. M.; Shi, J. L.; Xu, H.; Li, X.; Lang, X. J. *Appl. Catal. B* **2019**, 246, 149.
- [20] Li, X.; Xu, H.; Shi, J. L.; Hao, H. M.; Yuan, H.; Lang, X. J. *Appl. Catal. B* **2019**, 244, 758.
- [21] Li, X.; Ma, X. M.; Lang, X. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, 602, 534.
- [22] Sheng, W. L.; Shi, J. L.; Hao, H. M.; Li, X.; Lang, X. J. *Chem. Eng. J.* **2020**, 379, 122399.
- [23] Lyu, S. S.; Hao, H. M.; Li, X.; Lang, X. J. *Chemosphere* **2021**, 262, 127873.
- [24] Dong, X. Y.; Zhang, F. L.; Huang, F. W.; Lang, X. J. *Appl. Catal. B* **2022**, 318, 121875.
- [25] Li, X.; Yang, S. X.; Zhang, F. L.; Zheng, L. Y.; Lang, X. J. *Appl. Catal. B* **2022**, 303, 120846.
- [26] Huang, F. W.; Hao, H. M.; Sheng, W. L.; Dong, X. Y.; Lang, X. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2023**, 630, 921.
- [27] Sheng, W. L.; Shi, J. L.; Hao, H. M.; Li, X.; Lang, X. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, 565, 614.
- [28] Li, H.; Li, X.; Zhou, J.; Sheng, W. L.; Lang, X. J. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, 33, 3733.
- [29] Li, H.; Li, X.; Lang, X. J. *Sustainable Energy Fuels* **2021**, 5, 2127.
- [30] Shi, J. L.; Lang, X. J. *Chem. Eng. J.* **2020**, 392, 123632.
- [31] Wang, Y. X.; Li, X.; Dong, X. Y.; Zhang, F. L.; Lang, X. J. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, 616, 846.
- [32] Zhao, H. X.; Zhang, F. L.; Dong, X. Y.; Lang, X. J. *J. Mater. Chem. A* **2023**, 11, 18115.