

فتوکاتالیست‌های ناهمگن در واکنش‌های آلی

علیرضا رحمانی^۱، افسانه زنوزی^{۲*}

۱. دانشجوی دکتری، گروه شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران.

۲. دانشیار، گروه شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران.

(تاریخ وصول: ۹۷/۰۴/۰۴ - تاریخ پذیرش: ۹۷/۰۶/۱۸)

Heterogeneous Photocatalysts in Organic Reactions

Alireza Rahmani¹, Afsaneh Zanouzi^{2*}

1. PhD Student of Department of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran.

2. Associate Professor of Department of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran.

(Received: Jun. 25, 2018 - Accepted: Sept. 09, 2018)

Abstract

In this review article, after a concise introduction of the various materials and systems used as heterogeneous photocatalyst, the fundamentals and recent progresses in the field of organic reactions with heterogeneous photocatalysts will be discussed. In this manner various kinds of organic reactions (oxidation, reduction and coupling) can be performed selectively with high yields. In addition, the application of photocatalysts minimizes the amount of undesired by-products and reducing the usage of harmful chemicals, organic solvents, oxidizing and reducing reagents. Some multi-step synthetic processes can be performed in one-pot procedure using such photocatalysts. Photocatalytic reactions (especially the ones using heterogeneous photocatalysts due to the ease of catalyst recovery from the reaction mixture) have proved their enormous potential for the production of high value-added complex organic products in an efficient and environmentally benign manner. These applications along with the basics of the application of heterogeneous photocatalysts in organic reactions will be presented.

Keywords

Heterogeneous photocatalyst, Organic reactions, Oxidation, Reduction, Coupling.

چکیده

در این مقاله مروری، پس از معرفی اجمالی انواع مختلف مواد و سیستم‌های مورد استفاده به عنوان فتوکاتالیست، مبانی و پیشرفت‌ها در زمینه واکنش‌های آلی انتخابی با استفاده از فتوکاتالیست‌های ناهمگن مورد بررسی قرار می‌گیرد. چندین واکنش فتوکاتالیستی شامل اکسایش، کاهش و کوپلینگ با بازده و انتخاب‌گری بالا و بدون استفاده از مواد شیمیایی خطرناک و مضر و حداقل محصولات جانبی ناخواسته قابل پیش‌برد هستند. برخی فرایندهای پیچیده چندمرحله‌ای برای تولید ترکیبات ارزشمند را می‌توان با استفاده از فتوکاتالیست‌ها به صورت تک‌ظرفی و ساده انجام داد. واکنش‌های فتوکاتالیستی (خصوصاً از نوع ناهمگن به علت سهولت جداسازی از مخلوط واکنش) توانایی بالقوه فوق‌العاده‌ای برای تولید مواد آلی پیچیده و با ارزش افزوده بالا به صورت مقرون‌به‌صرفه و دوست‌دار محیط زیست را دارند. توانایی چند نوع پرکاربرد از فتوکاتالیست‌های ناهمگن در سنتزهای آلی به صورت خلاصه تبیین خواهد شد.

واژگان کلیدی

فتوکاتالیست، فتوکاتالیست ناهمگن، واکنش‌های آلی، اکسایش، کاهش، کوپلینگ.

*Corresponding Author: Afsaneh Zanouzi

Email: zonouzi70@gmail.com

*نویسنده مسئول: افسانه زنوزی

رادیکال آزاد، متصل شود و محصولات اتواکسیداسیون^۱ را به صورت کنترل نشده تولید کند؛ در چنین شرایط، حفره الکترونی، تنها روی نیمه‌هادی اکسیدکننده نیست بلکه گستره‌ای از گونه‌های اکسیژن به وجود می‌آیند که هر کدام محصولی ناخواسته را تولید می‌کنند و در نهایت، انتخاب‌گری واکنش را کاهش می‌دهند. فتوکاتالیست‌هایی که بتوانند در معرض تابش نور مرئی، واکنش را انجام دهند، ارجحیت دارند؛ زیرا انتخاب‌گری بالاتری به دست می‌دهند. همچنین بخش عمده‌ای از تابش خورشیدی را نور مرئی تشکیل می‌دهد که استفاده بهینه از آن، مستلزم گسترش سیستم‌های واکنشی مناسب خواهد بود.

فتوکاتالیست‌های همگن فوق‌العاده‌ای برای مجموعه‌ای از واکنش‌های آلی تحت نور مرئی گزارش شده که بیشتر شامل کمپلکس‌های روتنیوم یا ایریدیوم و رنگ‌های آلی بدون فلز هستند. خوانندگان می‌توانند با مراجعه به مرجع [۵] اطلاعات جامع و کاملی در این زمینه کسب کنند. در این مقاله مروری، تنها به بررسی فتوکاتالیست‌های ناهمگن خواهیم پرداخت؛ زیرا سیستم‌های فتوکاتالیستی ناهمگن، به علت سهولت بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیست در فرایندهای شیمیایی قابل انجام در مقیاس بالاتر، جالب توجه‌تر هستند. انواع فتوکاتالیست ناهمگن: واکنش‌های فتوکاتالیستی ناهمگن با استفاده از نیمه‌هادی‌ها، به طور وسیع مطالعه شده‌اند و کاربردهای فراوانی در تصفیه زیست محیطی در فاز مایع و گاز دارند [۶، ۷].

یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی شیمیدان‌ها در قرن بیست‌ویکم، گسترش فرایندهای شیمیایی دوست‌دار محیط زیست بر پایه استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر است. نور خورشید به عنوان منبع لایزال و قابل دسترس انرژی، توانایی بالقوه فوق‌العاده‌ای را برای پیشبرد واکنش‌های آلی دارد [۱]. یک فتوکاتالیست مناسب در معرض نور و دماهای معمول، تعادل ترمودینامیکی واکنش‌های اکسایش-کاهش را به سمت انجام ستر شیمیایی گونه مورد نظر می‌برد؛ به گونه‌ای که محصولات جانبی در حداقل میزان تولید شوند. واکنش‌های فتوشیمیایی مزبور را همچنین می‌توان برای سنتز مولکول‌های آلی پیچیده‌تر، به کار بست [۲]. البته در این سیستم‌ها به طور معمول، از نور فرابنفش با طول موج کوتاه استفاده می‌شود که مستلزم استفاده از راکتورهای ویژه است؛ همچنین واکنش‌های فتوکاتالیستی به طور معمول انتخاب‌گری اندکی نسبت به محصول مورد نظر دارند. به منظور غلبه بر این معایب، تحقیقات بر روی انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی در شرایط ساده‌تر با انتخاب‌گری بالاتر متمرکز بوده‌اند [۳]. تعداد بی‌شماری از واکنش‌های آلی انتخابی با استفاده از فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی و در راکتورهای معمول، مطالعه شده‌اند [۴]. اکثر این موارد، تحت نور فرابنفش انجام می‌شوند و انتخاب‌گری به علت دخالت حد واسط‌ها از نوع رادیکال آزاد راضی‌کننده نیست. این معضل، خصوصاً هنگامی جدی می‌شود که واکنش‌های اکسایش را با اکسیژن مولکولی انجام دهیم. اکسیژن مولکولی، به سادگی می‌تواند به حد واسط‌های

[۳] که نوار ممنوعه پهن دارد و تنها با تابش نور فرابنفش می‌توان آنها را فعال کرد.

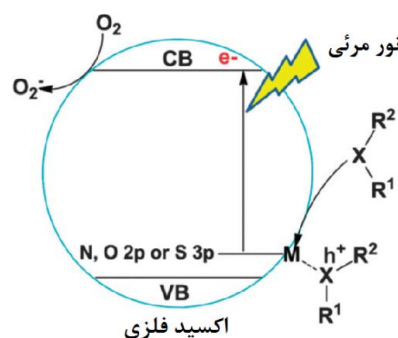
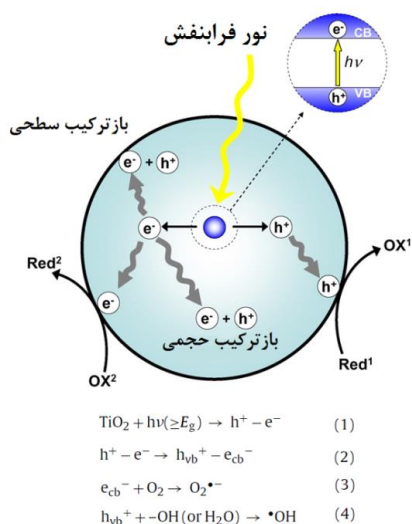
از بین این موارد، تیتانیوم دی‌اکسید و مواد ساخته شده بر پایه آن، قابل‌اتکاترین فتوکاتالیست‌ها برای انجام گستره وسیعی از واکنش‌ها هستند؛ زیرا قیمت آنها مقرون‌به‌صرفه است، فعالیت فتوکاتالیستی بالایی دارند و در معرض تابش نور، پایداری خود را به خوبی حفظ می‌کنند [۱۱].

واکنش‌های فتوکاتالیستی که بر روی تیتانیوم دی‌اکسید در آب به صورت سوسپانسیون رخ می‌دهند در شکل ۱ خلاصه شده‌اند [۱۲]. هنگامی که ذره تیتانیوم دی‌اکسید، فوتون‌هایی با انرژی بالاتر از نوار ممنوعه خود را جذب می‌کند زوج‌هایی از الکترون‌ها و حفرات به ترتیب در نوار هدایت و نوار ظرفیت آن ایجاد می‌شوند (۱). تفکیک با بازده بالا در این زوج (۲) امکان انجام واکنش‌های اکسایش و کاهش را بر روی سطح ذره ایجاد خواهد کرد.

نیمه‌هادی‌های فعال شده تحت نور می‌توانند انواع مختلفی از آلاینده‌های آلی دیرگداز، سمی و غیرزیست‌تخریب‌پذیر را تحت شرایط معمول (دمای اتاق و فشار اتمسفری) کاملاً تخریب و به آب و دی‌اکسیدکربن، تبدیل کنند. اما استفاده از فتوکاتالیست‌های ناهمگن در انجام واکنش‌های آلی نیز مورد مطالعات فراوانی بوده است [۸-۱۱]، کاربرد این سیستم‌ها هنوز گسترده نیست؛ زیرا برای مدت‌ها فعالیت فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی خصوصاً در محیط آبی فرایندی غیرانتخابی در نظر گرفته می‌شد اما تحقیقات جدیدتر نشان داد که می‌توان با طراحی منطقی سیستم‌هایی با انتخاب‌گری و بازده بالاتر را هم به دست آورد.

چندین ماده نیمه‌هادی به عنوان فتوکاتالیست به کار رفته است که در ادامه، گروه‌های عمده مورد مطالعه به صورت مختصر بررسی خواهند شد.

اکسیدهای فلزی: اکسیدهای تیتانیوم، روی و نیوبیوم نیمه‌هادی‌های معمول اکسید فلزی هستند



شکل ۱. چپ: واکنش‌های فتوکاتالیستی که روی یک ذره نیمه‌هادی تیتانیوم دی‌اکسید فعال شده با نور رخ می‌دهند [۱۱] و

راست: تأثیر هترواتم‌های (اکسیژن، نیتروژن و سولفور) جذب شده روی سطح اکسید فلزی (تیتانیوم، روی، نیوبیوم) برای تحریک

واکنش با نور مرئی [۳]

ظرفیت اکسید بسازند (که از اوربیتال $2p$ مربوط به اکسیژن یا نیتروژن یا اوربیتال مربوط به اکسیژن یا نیتروژن یا اوربیتال $3p$ مربوط به سولفور نشأت می‌گیرد). این پدیده باعث جذب نور مرئی می‌شود. هترواتم‌ها غنی از الکترون هستند؛ این الکترون‌ها به سادگی پس از تحریک با نور مرئی، به نوار هدایت اکسید فلزی رها می‌شوند و در نهایت، به اکسیژن مولکولی یا دیگر گونه‌های پذیرنده الکترون، منتقل خواهند شد. در عین حال، بار مثبت متمرکز شده روی هترواتم می‌تواند باعث فعال شدن پیوند کربن-هیدروژن مجاور و عامل دار شدن آن (در مورد اکسیژن یا نیتروژن) یا عامل دار شدن مستقیم هترواتم (در مورد سولفور) با اکسیژن مولکولی یا مولکول‌های هسته‌دوست دیگر را سبب گردد. چنین واکنش‌هایی، اهمیت بسزایی دارند؛ زیرا مولکول‌های دارای هترواتم، مواد اولیه مهمی در سنتز ترکیبات فعال زیستی به شمار می‌آیند.

در تضاد با اکسیدهای فلزی حجیم، گونه‌های اکسید فلزی پخش شده بر روی ساپورت‌های معدنی مانند سیلیکا و آلومینا، اکسیدهای مخلوط یا زئولیت‌ها رفتار فتوکاتالیستی متفاوتی نشان می‌دهند [۱۳-۱۵]. این فتوکاتالیست که شامل مراکز کاتالیستی جدا از هم (از نظر فضایی) هستند به «کاتالیست‌های تک مرکز» موسوم اند و در واکنش با ترکیبات آلی نسبت به اکسیدهای فلزی حجیم می‌توانند انتخاب‌گری بیشتری از خود نشان دهند. در معرض تابش نور، گونه‌های تک‌مرکز با فرایندهای حامل‌های بار به حالت‌های

در واکنش‌های فتوکاتالیستی بر روی دی‌اکسیدتیتانیوم، اکسیژن مولکولی معمولاً به عنوان پذیرنده الکترون عمل می‌کنند و به آنیون سوپراکسید ($O_2^{\cdot-}$) تبدیل می‌شوند که عامل قوی اکسایش است (۳).

از طرف دیگر حفره با گروه هیدروکسیل سطحی ($-OH$) یا یک مولکول آب جذب شده روی سطح وارد واکنش شده یک رادیکال هیدروکسیل (OH^{\cdot}) به وجود می‌آورد که یک عامل کاهش‌دهنده قوی است (۴).

واکنش‌های رادیکال‌های فعال اکسیژن با مواد معمولاً غیرانتخابی است و منجر به تخریب کلی آنها می‌شود اما با استفاده از مواد اولیه مناسب و تنظیم شرایط واکنش می‌توان به تبدیل انتخابی دلخواه رسید.

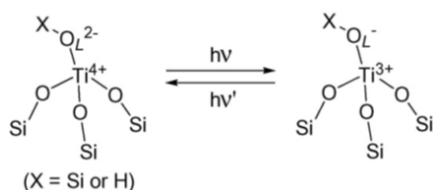
کمپلکس‌های سطحی که در برهمکنش میان دی‌اکسید تیتانیوم و مولکول‌های بی‌رنگ دارای گروه کربونیل مانند اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید^۱ و فرولیک اسید ترانس^۲ یا گروه‌های هیدروکسیل فنولی مانند فلورول^۳ ایجاد می‌شوند می‌توانند واکنش‌های فتوکاتالیستی تخریب خودشان یا دیگر واکنش‌های اکسایش-کاهش را تحت تابش مرئی انجام دهند.

این مواد، دارای هترواتم (اکسیژن، نیتروژن یا سولفور) نمی‌توانند به طور مستقل نور مرئی را جذب کنند اما در کوئوردیناسیون ضعیفی که هنگام جذب سطحی با اکسید فلزی ایجاد می‌کنند می‌توانند یک ترازدهنده الکترون بالاتر از نوار

1. Ethylenediaminetetraacetic acid
2. Trans-ferulic acid
3. Fullerol

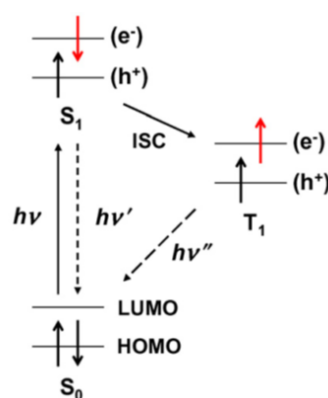
برانگیزش نوری را در مقیاس اوربیتال مولکولی، بررسی کرد. یک الکترون از حالت پایه پیوند تیتانیوم-اکسیژن به وسیله جذب فوتون نور به یک اوربیتال سینگلت خالی برانگیخته می‌شود و سپس با مکانیزم ISC (گذر بین سیستمی^۴) به حالت تریپلت^۵ می‌رود. اکسایتون نوری متمرکز روی مراکز کوانتومی برخی اوقات باعث انجام واکنش‌های آلی انتخابی می‌شود.

الف



برانگیخته خود تبدیل می‌شوند. برای مثال برانگیزش نوری گونه‌های تیتانیوم دی‌اکسید تک‌مرکز را می‌توان به صورت شکل ۲ نشان داد. حالت برانگیخته روی گونه‌های تیتانیوم دی‌اکسید به صورت مجزا متمرکز است؛ زیرا ساپورت به عنوان یک عایق بار عمل می‌کند. به بیان دیگر، اکسایتون^۱ از نظر فضایی، روی این گونه‌ها متمرکز شده است. در مثال حاضر می‌توان

ب



شکل ۲. الف) برانگیزش نوری گونه‌های تیتانیوم تک‌مرکز و ب) تغییر در آرایش الکترونی پس از برانگیزش نوری [۱۳-۱۵]

۵۸۰ نانومتر نشان می‌دهند [۳] که در محدوده مرئی طیف الکترومغناطیس قرار دارند؛ در نتیجه اثر تشدید متمرکز پلاسمون سطحی این نانوذرات را می‌توان به طور بالقوه برای انجام تبدیلات شیمیایی تحت نور مرئی استفاده کرد [۱۶].

اثر تشدید پلاسمون سطحی نانوذرات به عنوان فتوکاتالیست برای تخریب غیرانتخابی گونه‌های آلی تحت تابش نور مرئی با استفاده از نانوذرات طلا یا نقره نشانده شده بر روی دی‌اکسیدزیرکونیوم [۱۷] و کلریدنقره [۱۸] مطالعه شد و این آغاز ورود فتوکاتالیست‌های پلاسمونی

نانوذرات فلزی پلاسمونی: تشدید پلاسمون سطحی^۲ نوسان جمعی الکترون‌های یک جامد یا مایع است و هنگامی رخ می‌دهد که فرکانس فوتون‌های نور برخوردی با فرکانس طبیعی نوسان الکترون‌های سطحی در مقابل نیروی نگه‌دارنده هسته‌های مثبت، برابر باشد. اثر تشدید پلاسمون سطحی در مواد نانوساختار به عنوان تشدید متمرکز پلاسمون سطحی^۳ شناخته می‌شود. طیف‌های جذب برای نانوذرات کروی طلا، نقره و مس به ترتیب باندهایی در حدود ۵۳۰، ۴۰۰ و

۱. زوج الکترون-حفره

4. Intersystem crossing
5. Triplet

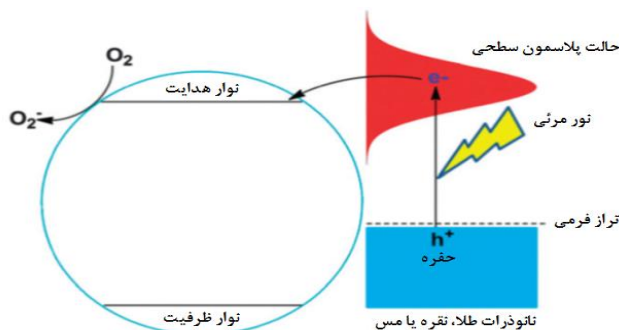
2. Surface Plasmon Resonance (SPR)
3. Localized SPR

می‌شوند و بارهای مثبت در پایین‌تر از تراز فرمی بر جای می‌مانند. از آنجا که نانوذرات اکسیدهای فلزی نشانده شده‌اند، الکترون‌های حالت پلاسمون سطحی به نوار هدایت اکسید اهدا خواهند شد و نهایتاً به پذیرنده‌ای مانند اکسیژن مولکول می‌رسند. در عین حال، حفره الکترون باقی مانده، به ماده آلی منتقل می‌شود و بدین ترتیب، چرخه فتوکاتالیستی کامل می‌گردد.

پلاسمونی به طور معمول روی سطح به منظور درک جامع عملکرد فتوکاتالیست‌های پلاسمونی، خواص نانوذرات پلاسمونی و نیز خواص ساپورت اکسید فلزی، اهمیت بسیاری دارند. علاوه بر پایداری نانوذرات پلاسمونی و انتقال الکترون‌ها، اکسیدهای فلزی خواص سطحی اسیدی- بازی نیز دارند که می‌تواند تشکیل محصول فرایندهای کلی واکنش ناهمگن را تسهیل کند. به علاوه نانوذرات طلا، نقره و مس نشانده روی روی اکسید فلزات کاتالیست‌های فوق‌العاده‌ای برای واکنش‌های اکسایش- کاهش حرارتی هستند که می‌تواند پیشرفت واکنش فتوکاتالیستی پلاسمونی را بهبود بخشند [۳]

به قلمرو واکنش‌های اکسایش- کاهش تحت شرایط نور مرئی بود. اگرچه نانوذرات پلاسمونی مجزا^۱ نیز قادر به کاتالیز کردن واکنش‌های آلی تحت تابش نور مرئی هستند، پایداری آنها تحت شرایط واکنش، چالشی اساسی به شمار می‌آید؛ بنابراین در کاربردهای عملی، بیشتر، از فتوکاتالیست‌های پلاسمونی نشانده شده بر روی اکسیدهای فلزی استفاده می‌شود.

اکسیدهای فلزی قابل کاهش یافتن^۲ مانند دی‌اکسیدسربوم یا ساپورت‌های خشتی مانند دی‌اکسیدزیرکونیوم، آلومینا یا سیلیکا با عملکرد بالایی برای نگهداری نانوذرات پلاسمونی استفاده شده‌اند اما مشخصاً بهترین انتخاب به عنوان ساپورت برای چنین موادی، تیتانیوم دی‌اکسید می‌باشد. نوار هدایت تیتانا می‌تواند انتقال الکترون به یک پذیرنده مانند اکسیژن مولکولی را تسهیل کند که برای اکسیداسیون هوایی با بازده بالا، سودمند است. منطق واکنش آلی با تحریک فتوکاتالیست پلاسمونی و در حضور اکسیژن مولکولی در شکل ۳ مشاهده می‌شود. تحت تابش نور مرئی الکترون‌های پایین‌تر از تراز فرمی^۳ نانوذرات به حالت‌های پلاسمون سطحی برانگیخته



شکل ۳. نانوذرات فلزی با پلاسمون سطحی (طلا، نقره و مس) برای واکنش‌های تحریک شده با نور مرئی [۳]

1. Free-standing
2. Reducible
3. Fermi-level (Ef)

اما از نظر کاربردی، موادی که تحت شرایط فشار معمول تولید شوند هزینه کمتر و تولید ساده‌تری خواهند داشت.

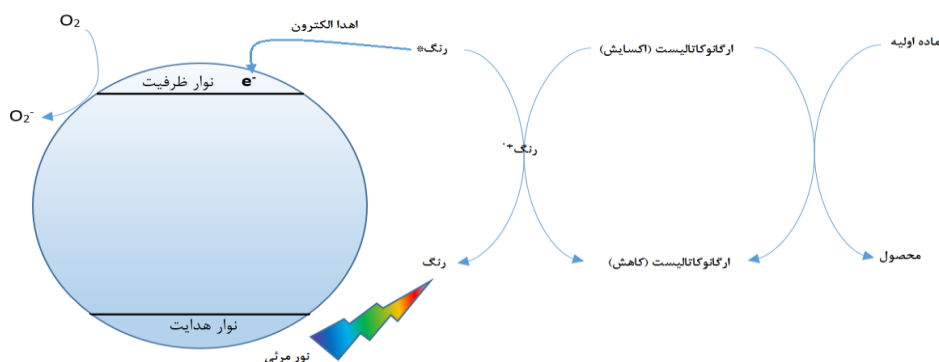
فتوکاتالیست‌های تحریک شده با رنگ:

امروزه، رنگ‌ها به صورت گسترده‌ای در زمینه ساخت سلول‌های خورشیدی تحریک شده با رنگ^۲ به صورت مستقیم روی فتوکاتالیست نشانده می‌شوند و بازده آن را تحت تابش نور مرئی، افزایش می‌دهند [۲۳].

با استفاده از همین رهیافت می‌توان بر یکی از محدودیت‌های ذاتی فتوکاتالیست‌های هتروژن از نوع اکسید فلزی فائق آمد. برای مثال، واکنش‌های انانتیوسلکتیو^۳ که از هیچ راه دیگری ممکن نیستند را می‌توان با افزودن یک ارگانوکاتالیست انانتیوسلکتیو به انجام رسانید. اگرچه مواد اولیه دارای هترواتم؛ مانند الکل‌ها، آمین‌ها و سولفیدها می‌توانند تحت تابش نور مرئی در واکنش‌های فتوکاتالیستی شرکت کنند، افزودن ارگانوکاتالیست می‌تواند باعث شتاب بخشی به واکنش آنها شود. جزئیات شمای واکنش برای اکسید فلزی تحریک شده با رنگ در ترکیب با یک ارگانوکاتالیست در شکل ۴ ارائه شده است.

کربن نیتريد گرافیتی پلیمری: کربن نیتريد گرافیتی پلیمری^۱ یک ماده لایه‌ای گرافن مانند است که از کربن، نیتروژن و مقادیر اندک ناخالصی هیدروژن تشکیل می‌شود. این ترکیب، نوار ممنوعه متوسطی دارد و در شرایط حرارتی، اسیدی و بازی و فتوشیمیایی پایداری ساختار خود را به علت داشتن پیوندهای کووالانسی قوی بین کربن و نیتروژن حفظ کرده و به علت داشتن این خصوصیات به عنوان یک فتوکاتالیست نور مرئی بدون فلز برای گستره‌ای از واکنش‌ها معرفی شده است. برای اولین بار در سال ۲۰۰۹ استفاده از کربن نیتريد گرافیتی به عنوان فتوکاتالیست تولید هیدروژن (با اکسیژن) با تجربه آب تحت تابش نور مرئی گزارش شد [۱۹]. سپس استفاده از کربن نیتريد دارای فلز برای تخریب رنگ‌های آلی، مطالعه شد [۲۰].

مواد اولیه مختلفی مانند سیانامید، دی‌سیانامید و ملامین، برای تولید کربن نیتريد گرافیتی جامد استفاده شده‌اند [۲۱]. دو مورد اول، در مقایسه با ملامین، گران و سمی هستند [۲۲]. بسته به شرایط واکنش (شرایط معمول، سیستم خلاء، تحت فشار بالا) خواص محصول به دست آمده، متفاوت خواهد بود



شکل ۴. فتوکاتالیست تحریک شده با رنگ در ترکیب با ارگانوکاتالیست [۳]

2. Dye-sensitized solar cells
3. Enantioselective

1. g-C3N4

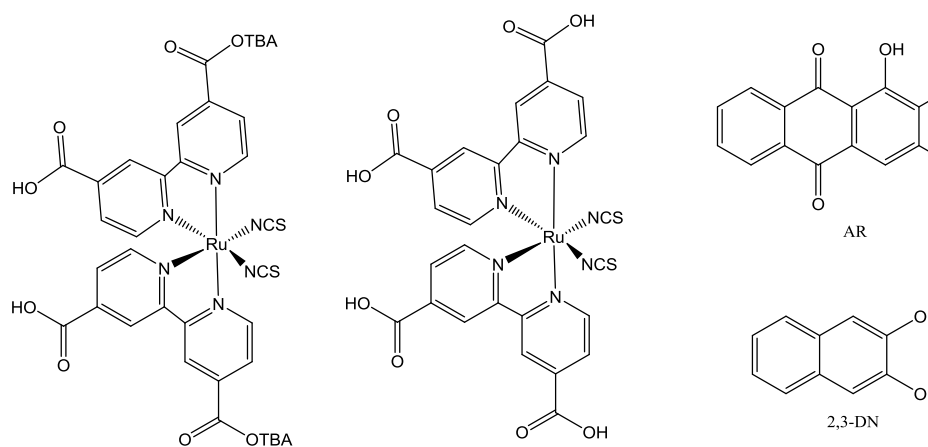
دیدیم که برخی مواد دارای هترواتم را می‌توان تحت تابش نور مرئی با استفاده از سطح اکسید فلز به عنوان سکو به سادگی وارد واکنش کرد و محصولات مورد نظر را از آنها ساخت.

از طرف دیگر، ارگانوکاتالیست‌ها معمولاً دارای هترواتم‌ها می‌باشند. ماده اولیه، احتمالاً ابتدا با ارگانوکاتالیست، واکنش می‌دهد و یک حد واسط به وجود می‌آورد که هترواتم‌های آن با اکسید فلزی وارد واکنش می‌شود و محصول مورد نظر را به وجود می‌آورند.

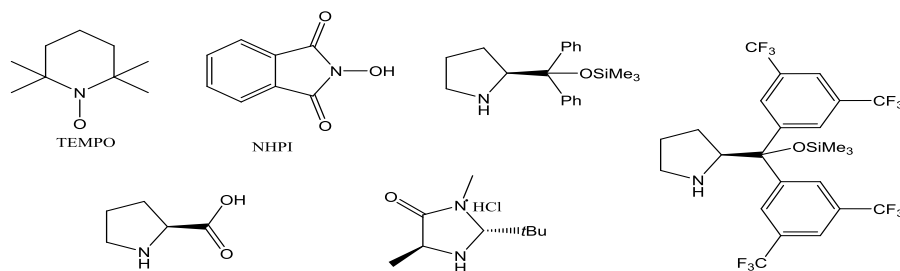
یک رنگ آلی بدون فلز؛ مانند قرمز آلیزارین (AR در شکل ۵) به خودی خود برای انجام تبدیلات شیمیایی غیر فعال است اما می‌تواند اکسید فلزی را تحریک و آن را تحت تابش نور مرئی فعال کند. همچنین برخی از ارگانوکاتالیست‌های مورد استفاده در همراهی با رنگ‌های آلی برای انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی، در شکل ۶ ارائه شده‌اند.

رنگ آلی می‌تواند با جذب نور مرئی به حالت برانگیخته، رنگ* را تولید کند که الکترون خود را به نوار هدایت نیمه‌هادی اکسید فلزی، اهدا می‌کند (در نهایت به یک پذیرنده الکترون مانند اکسیژن مولکولی منتقل می‌شود). به طور هم‌زمان، بارهای مثبت باقی مانده روی مولکول رنگ، رادیکال آزاد رنگ^{•+} را می‌سازند که می‌تواند به صورت غیرمستقیم، واکنش ماده اولیه تا رسیدن به محصول را با استفاده از سیکل ارگانوکاتالیست به انجام برساند. در این سیستم، جذب نور مرئی، محدود به جذب ماده اولیه نیست و رنگ‌های آلی به عنوان محرک جذب پر بازده نور مرئی ترکیبات فوق‌العاده‌ای به شمار می‌آیند.

حضور گروه‌های چسبنده قوی در رنگ‌های آلی که قادر به برقراری پیوند کووالانسی هستند (مانند شکل ۱ سمت راست) می‌تواند طبیعت ناهمگن سیستم فتوکاتالیستی را تضمین کند؛ اگرچه این مورد، پیش‌شرط این شیوه از فعال شدن نیست.



شکل ۵. انواع رنگ‌های آلی مناسب برای نشان دادن روی سطح تیتانیوم دی‌اکسید



شکل ۶. برخی از ارگانوکاتالیست‌های مورد استفاده در همراهی با رنگ‌های آلی

می‌شود که در آنها عناصر، الکترون‌های خود را به اشتراک می‌گذارند ولی به طور معمول از همین مفهوم برای ساده‌سازی درک آنها استفاده می‌شود؛ بنابراین باید در ذهن داشت که مفهوم به دست آوردن و از دست دادن الکترون برای ترکیبات آلی، بسیار ساده‌سازی شده و به منظور تشخیص نوع واکنش (اکسایش یا کاهش) یک فرایند خاص به کار می‌آید.

در مورد مولکول‌های آلی، به زبان ساده، اکسایش، فرایندی است که در آن، یک اتم کربن با عناصر الکترون‌گاتیوتر (مانند اکسیژن) پیوند برقرار می‌کند؛ حال آنکه کاهش، فرایندی است که در آن، یک اتم کربن با عنصری که الکترون‌گاتیوتر کمتری دارد (معمولاً هیدروژن)، پیوند برقرار نماید [۲۴].

اکسایش الکل‌ها: اکسایش انتخابی الکل‌ها به آلدهیدها و کتون‌های مربوطه در فاز مایع [۲۵] و فاز گازی [۲۶] مطالعه شده است. پالمیزانو و همکاران [۲۷]

دریافتند که نوردهی به محلول آبی هوادهی شده دارای ۴-متوکسی بنزیل الکل با تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان فتوکاتالیست منجر به تولید آلدهیدهای مربوطه می‌شود.

تیتانیوم دی‌اکسید نانو ساختار مورد استفاده به سادگی با جوشاندن محلول آبی دارای تتراکلرید

استفاده از فتوکاتالیست‌های ناهمگن در برخی از واکنش‌های آلی: اکثر واکنش‌های فتوکاتالیستی آلی که تا به حال مطالعه شده‌اند واکنش‌های اکسایش، کاهش و واکنش‌های کوپلینگ هستند [۱۱]. در واکنش‌های اکسایش، آروماتیک‌ها، هیدروکربن‌ها و آروماتیک‌های هالوژن‌دار ترکیبات معمول مورد استفاده هستند حال آنکه در واکنش‌های کاهش، بیش‌تر، دی‌اکسیدکربن و ترکیبات دارای نیتروژن، مطالعه شده‌اند.

در واکنش‌های کوپلینگ، چندین محصول مهم را می‌توان از طریق واکنش‌های تک‌طرفه^۱ برقراری پیوند کربن-نیتروژن یا کربن-کربن تهیه کرد. برخی از واکنش‌هایی که در ادامه به آنها خواهیم پرداخت تنها در مقیاس میکرو- تا میلی- مول مطالعه شده‌اند ولی به هر ترتیب، قابلیت بالقوه فتوکاتالیستی آنها را برای انجام انتخابی گستره‌ای از واکنش‌های آلی را اثبات می‌کنند.

واکنش‌های اکسایش-کاهش: در واکنش‌های یونی و رادیکال آزاد، اکسایش و کاهش به عنوان فرایندهایی مطرح می‌شوند که در آن یک عنصر به ترتیب الکترون از دست می‌دهد و به دست می‌آورد. این مفهوم، به ترکیبات آلی با پیوند کووالانسی نیز اعمال

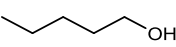
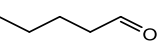
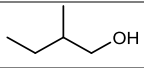
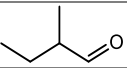
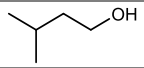
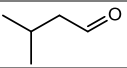
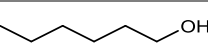
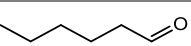
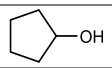

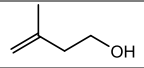
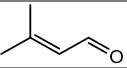
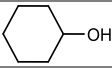

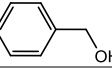

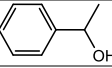

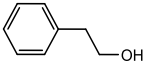
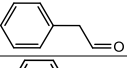


2. Palmisano

1. One-pot

که در جدول ۱ مشاهده می‌شود. بازده این واکنش‌ها، متوسط گزارش شده است (حدود ۳۵ درصد) اما انتخاب‌گری آنها بالاست (بالاتر از ۹۵ درصد). یک ویژگی جالب در این واکنش، مورد فاز گازی آن است؛ واکنش ۱-فنیل اتانول (ردیف ۹) با انتخاب‌گری بالا (۸۳ درصد) و تبدیل ۹۷ درصدی ماده اولیه به استایرن منجر می‌شود. در عوض، واکنش فتوکاتالیستی در یک محلول استونیتریل دارای همین ماده اولیه، محصول اصلی استوفنون را به همراه مقادیر اندک استایرن به دست می‌دهد. اگرچه جزئیات مکانیزم به طور کامل روشن نشده، به نظر می‌رسد احتمالاً دما عامل مهمی در تشکیل انتخابی استایرن به شمار می‌آید.

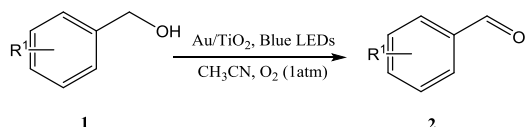
تیتانیوم به دست آمده بود که در زمان‌های جوشیدن کوتاه، درجه بلوری شدن کم و بازده آلدهید نسبتاً خوب (۴۲ درصد در تبدیل ۶۵ درصد ماده اولیه) به دست می‌داد. حال آنکه تیتانیوم دی‌اکسید تجاری، بازده به مراتب کمتری داشت (۱۲ درصد در تبدیل ۴۰ درصد ماده اولیه). در این مثال، تنها، مقادیر اندکی از محصولات جانبی مانند ۴-متوکسی بنزوئیک اسید و ترکیبات حاصل از حلقه‌گشایی همچنین دی‌اکسیدکربن در مخلوط واکنش مشاهده شدند. واکنش فتوکاتالیستی فاز گازی با استفاده از پدهای پوشیده شده از تیتانیوم دی‌اکسید در دمای ۴۶۳ کلین و در حضور اکسیژن مولکولی می‌تواند انواع مختلفی از الکل‌های آلیفاتیک و بنزیلیک را به ترکیبات کربونیل مربوطه اکسید کند [۲۶]. همان‌طور

جدول ۱. نتایج اکسایش فتوکاتالیستی فاز گازی الکل‌ها با استفاده از تیتانیوم دی‌اکسید [۲۶]

ردیف	الکل	محصول	بازده نهایی (%)	انتخاب‌گری (%)
۱			۱۸	>۹۵
۲			۲۰	>۹۵
۳			۲۴	>۹۵
۴			۲۶	>۹۵
۵			۳۷	>۹۵
۶			۱۴	>۹۵
۷			۲۱	>۹۵
۸			۳۵	>۹۵
۹			۹۷	۸۳
۱۰			۵۳	۲۶
				۴۸
				۱۰

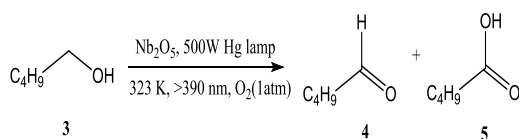
شرایط واکنش: الکل «۱/۴۳ میلی مول بر دقیقه، نسبت اکسیژن به الکل برابر ۲۲، دمای واکنش ۴۶۳ کلین، زمان نور دهی ۲ ساعت.

الکل‌ها به بنزآلدهیدها مورد استفاده قرار گرفته‌اند که تحت تابش نور مرئی انتخاب‌گری ۹۹ درصدی به دست آمده با آنها قابل توجه است [۳۰].



R=H, p-CH₃O, p-CH₃, p-Cl, p-CF₃, p-NO₂, o-CH₃O, t-Bu, تبدیل=۹۹٪، انتخاب‌گری ۹۹٪؛
R=p-OH، تبدیل=۸۵٪، انتخاب‌گری ۲۳٪

دیگر نیمه‌هادی‌های اکسید فلزی با نوار ممنوعه پهن همچون Nb₂O₅ را نیز می‌توان به عنوان سکویی برای انجام واکنش‌های اکسایش تحت تابش نور مرئی استفاده کرد. تحت شرایط بدون حلال، Nb₂O₅ به عنوان فتوکاتالیست پربازدهی برای اکسایش الکل‌ها در حضور اکسیژن هوا عمل می‌کند [۳۱]. مکانیزم اکسایش الکل‌ها بدین طریق با اسپکتروسکوپی تبدیل فوریه مادون قرمز (IR)، تشدید اسپین الکترون (ESR) و روش‌های کیتیکی مطالعه شده است. اگرچه Nb₂O₅ نمی‌تواند نور مرئی با طول موج بلندتر از ۳۹۰ نانومتر را جذب کند، اکسایش در حضور اکسیژن ترکیب ۱-پنتانول ۳ به ترکیبات کربونیل مربوطه ۴ و ۵ را به علت برهمکنش بین ترکیب ۳ و Nb₂O₅ را می‌توان با تابش تا طول موج ۴۸۰ نانومتر هم پیش برد.



اکسایش الکل‌های ۱ به ترکیبات کربونیل مربوطه ۲ با استفاده از اکسیژن مولکولی روی تیتانیوم دی‌اکسید (فاز آاناتاز) تحت تابش نور مرئی نیز ممکن است [۲۸]. اتم‌های اکسیژن می‌توانند پیوند بنزلی C-H مجاور خود را سست کنند و جذب سطحی ماده اولیه بر روی تیتانیوم دی‌اکسید را تسهیل نمایند. بدین ترتیب، بنزیل الکل و مشتقات آن، مواد اولیه آلی بسیار مناسبی برای فعال‌سازی تیتانیوم دی‌اکسید با نور مرئی هستند. تحت تابش LED های آبی رنگ اکسایش انتخابی بنزیل الکل‌ها با اکسیژن مولکولی در حلال استونیتریل (CH₃CN) و با استفاده از کاتالیست مذکور انجام شده است. تبدیل و انتخاب‌گری فوق‌العاده‌ای برای یک سری از بنزیل الکل‌های استخلاف دار (به استثناء مورد -OH که به علت سایت‌های کوئوردیناسیون اضافی گروه OH برای برهمکنش با تیتانیوم دی‌اکسید است؛ این پدیده به تخریب حلقه فینیل می‌انجامد). به دست آمده است. جایگزینی C-H بنزلی با C-D و مطالعه کیتیکی برای اثر کیتیکی ایزوتوپ^۲ مقدار ۲/۴ را به دست داده است که مشخص می‌کند برای چرخه فتوکاتالیستی فعال شدن C-H بنزلی مرحله تعیین‌کننده سرعت است؛ زیرا برهمکنش گروه‌های هیدروکسیل با سطح تیتانیوم دی‌اکسید (فاز آاناتاز) برای تبدیل بنزیل الکل‌ها به آلدهیدهای مربوطه در تبیین اکسایش انتخابی با نور مرئی نقش کلیدی ایفا می‌کند [۲۹].

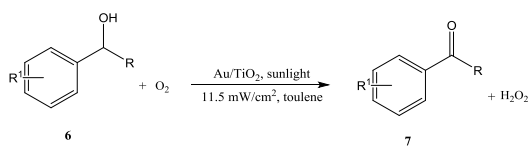
نانومیله‌های تیتانیوم دی‌اکسید با فاز روتایل هم جهت اکسایش در حضور اکسیژن هوا برای بنزیل

3. Electron Spin Resonance (ESR)

1. Light Emitting Diode

2. Kinetic Isotope Effect (KIE)

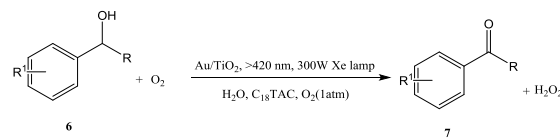
کلراید^۲ (C₁₈TAC) به سیستم فتوکاتالیستی افزوده شد، سرعت واکنش به طور قابل‌ملاحظه‌ای بین ۳/۳ تا ۵/۷ برابر گردید؛ به طوری که در یک مورد خاص، افزایش ۲۹/۶ برابری سرعت واکنش نسبت به سیستم بدون سورفکتانت مشاهده شد. در مطالعات کینتیکی، یک نمودار خطی همیت^۳ برای الکل‌های آروماتیک استخلاف‌دار ۶ به عنوان ماده اولیه و کتون‌ها و آلدهیدهای ۷ به عنوان محصولات واکنش به‌دست آمد. از طرف دیگر Au/ZrO₂ که یک فتوکاتالیست پایه خنثی است هیچ فعالیتی تحت تابش نور مرئی نشان نداد؛ زیرا نوار هدایت زیرکنیوم دی‌اکسید، بیش از حد بالاست و از انتقال الکترون نانوذرات طلا به ساپورت جلوگیری می‌کند.



R=CH₃, R¹=H, بازده=۲/۶%, R=H, R¹=H, p-OH, p-CH₃O, p-Cl, بازده=۳/۸-۱۲/۴%.

در سال ۲۰۱۱ گزارش شد که سریوم دی‌اکسید که یک اکسید فلزی کاهش‌یابنده است می‌تواند جای تیتانیوم دی‌اکسید را به عنوان ساپورت نانوذرات طلا بگیرد. Au/CeO₂ با رسوب دهی فتوشیمیایی H₄AuCl₄ روی سریوم دی‌اکسید در حضور سیتریک اسید (به عنوان عامل کاهش‌دهنده) به‌دست آمد. بیشینه جذب سیستم به‌دست آمده، در حدود ۵۳۰ نانومتر بود که در توافق با طول موج رزونانس

نانوذرات طلا با قطر کمتر از ۵ نانومتر نشانده شده روی فصل مشترک تیتانیوم دی‌اکسید آنازاز/روتایل می‌تواند به عنوان فتوکاتالیست پلاسمونی برای اکسایش الکل‌ها در توئولن تحت تابش نور طبیعی خورشید عمل کند [۳۲]. Au/TiO₂ می‌تواند تحت تابش نور مرئی با طول موج‌های بلندتر از ۴۵۰ نانومتر از یک لامپ زنون ۲۰۰ وات به عنوان فتوکاتالیست پربازده عمل کند. این کاتالیست با روش نشاندن-رسوب‌دهی^۱ از H₄AuCl₄ و TiO₂ قابل تهیه است. گونه‌های متفاوتی از تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان ساپورت برای نانوذرات طلا مورد آزمون قرار گرفتند که از بین آنها نوع Degussa P25 بهترین نتیجه‌ها را به دست داد. هنگام قرار گرفتن در معرض تابش نور خورشید، Au/TiO₂ می‌تواند تبدیل پربازده الکل‌های بسیار رقیق ۶ (۲ میکرومول) به آلدهیدها یا کتون‌ها ۷ را در تولوئن به انجام برساند.



R=CH₃, R¹=H, p-CH₃, p-CH₃O, بازده=۷۹-۹۹%. R=H, R¹=H, p-CH₃, p-CH₃O, بازده=۷۷-۹۹%.

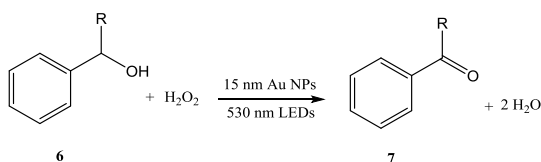
Au/TiO₂ همچنین می‌تواند برای اکسایش انتخابی الکل با اکسیژن مولکولی در آب تحت نور مرئی، از یک لامپ زنون ۳۰۰ وات به عنوان فتوکاتالیستی پربازده عمل کند [۳۳]. هنگامی که سورفکتانت کاتیونی تری متیل اکتا دسیل آمونیوم

2. Trimethyloctadecylammonium chloride

3 Hammett

1. Deposition-precipitation method

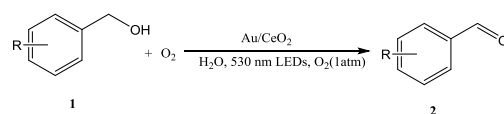
نانوذرات مجزای طلا می‌توانند به عنوان فتوکاتالیست برای اکسایش الکل‌ها ۶ به ترکیبات الکل‌های آروماتیک ۶ و همچنین الکل‌های کربونیل مربوطه ۷ با هیدروژن پراکسید تحت تابش لامپ LED با طول موج ۵۳۰ نانومتر استفاده شوند [۳۷]. این نانوذرات که از محلول H_4AuCl_4 با روش فتوشیمیایی در حضور بنزوفنون و یک سورفکتانت تهیه شدند اندازه‌ای در حدود ۱۵ نانومتر داشتند. نانوذرات طلا که روی زیرکینا با پالادیوم آلیاز شده‌اند $Au-Pd/ZrO_2$ [۳۸] یا با مس بر روی تیتانا آلیاز شده‌اند $Au-Cu/TiO_2$ می‌توانند فعالیت اکسایش بنزیل الکل‌ها با اکسیژن مولکولی تحت تابش نور مرئی یا نور خورشید را بهبود بخشند [۳۹]. برای $Au-Pd/ZrO_2$ ناهمخوانی الکترونی^۲ و توزیع مراکز پالادیوم روی سطح نانوذرات طلا، نقش کلیدی در تعیین فعالیت فتوکاتالیستی دارند؛ حال آنکه برای $Au-Cu/TiO_2$ اکسایش و بازآرایی^۳ مس روی سطح به وسیله پلاسمون سطحی نانوذرات طلا منجر به بهبود انتقال الکترون و تسریع فرایند کلی اکسایش هوایی می‌شود.



$R=H$, تبدیل=۹۵/۲٪, $R=CH_3$,

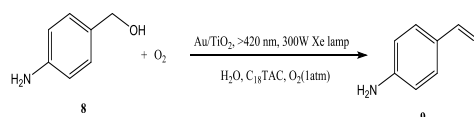
انتخاب‌گری=۶۶/۳٪.

پلاسمون سطحی برای نانوذرات طلاست. هنگامی که این ماده در معرض تابش لامپ LED با طول موج ۵۳۰ نانومتر قرار گرفت، الکل‌های آروماتیک ۱ را با اکسیژن مولکولی بدون کمک یک سورفکتانت به صورت انتخابی به آلدهیدهای مربوطه ۲ تبدیل کرد [۳۴]. سطح خارجی نانوذرات طلا، نقش اساسی در تعیین فعالیت فتوکاتالیستی آن دارد. افزایش اندازه متوسط طلا تا بالاتر از ۳۰ نانومتر منجر به یک فتوکاتالیست پلاسمونی بسیار فعال در معرض تابش نور مرئی می‌شود. طلا/سریوم دی‌اکسید را همچنین می‌توان با روش رسوب‌دهی نوری چندمرحله‌ای تهیه کرد تا نانوذرات طلای بزرگ‌تری به دست آیند [۳۵]. Au/CeO_2 را همچنین می‌توان برای اکسایش انتخابی ۴-آمینوبنزیل الکل ۸ به ۴-آمینو بنزالدهید ۹ (با وجود گروه‌های آمین) استفاده کرد. پیشنهاد شده مسیر واکنش شامل یک حد واسط $Au-H$ است. رزونانس اسپین الکترون^۱ (ESR) برای مطالعه جزئیات واکنش $Au-H$ تحریک شده در Au/CeO_2 تحت تابش نور فرابنفش و مرئی مورد استفاده قرار گرفته است [۳۶].



$R=H$, $o-CH_3$, $m-CH_3$, $m-Cl$, $p-CH_3$,

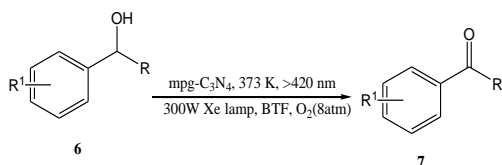
$p-Cl$, تبدیل=۹۲-۹۹٪, انتخاب‌گری=۹۹٪.



بازده = ۹۹٪.

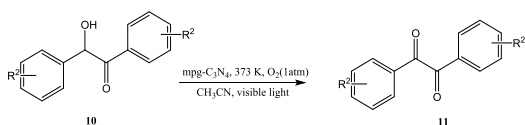
2. Electron heterogeneity
3. Resortation

1. Electron Spin Resonance (ESR)



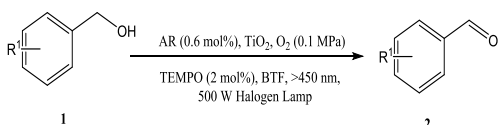
R=H, R¹=H, p-CH₃O, p-CH₃,
p-Cl, p-COOCH₃, تبدیل=۵۷-۱۰۰٪،

انتخاب‌گری=۹۰-۹۹٪؛



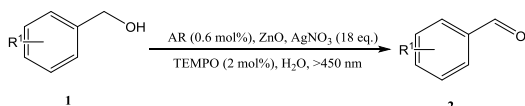
R= CH₃, R¹=H, تبدیل=۷۷٪، انتخاب‌گری=۹۹٪.

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد قرمز آلیزارین (AR) در شکل ۵) به خودی خود برای انجام تبدیلات شیمیایی غیرفعال است اما می‌تواند اکسید فلزی را تحریک کند و آن را تحت تابش نور مرئی، فعال کند. با کمک یک ارگانوکاتالیست TEMPO (شکل ۶) می‌توان از این رنگ برای تحریک تیتانا برای به انجام رساندن اکسایش الکل‌های ۱ به آلدئیدهای ۲ تحت تابش نور مرئی با اکسیژن مولکولی در بنزوتری‌فلورید استفاده کرد [۴۲]. تحریک اکسید روی نیز با قرمز آلیزارین برای همان واکنش با نیترات نقره در آب مقدور است [۴۳].



R=H, p-CH₃, p-CH₃O, p-Cl, p-NO₂,

تبدیل=۴۹-۱۰۰٪، انتخاب‌گری=۹۷-۹۹٪؛



R=H, p-CH₃, p-CH₃O, p-Cl, p-NO₂,

تبدیل=۴۹-۱۰۰٪، انتخاب‌گری=۹۷-۹۹٪؛

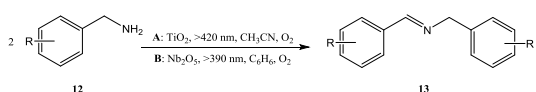
آلیفاتیک را می‌توان در معرض تابش نور مرئی با طول موج‌های بالاتر از ۴۲۰ نانومتر با اکسیژن مولکولی روی کربن نیتريد گرافیتی مزومتخلخل به آلدئیدهای مربوطه ۷ تبدیل کرد [۴۰]. mpg-C₃N₄ استفاده شده با استفاده از نانوذرات سیلیکا به عنوان الگو و با سطح ویژه حدود ۲۰۰ m²/gr ساخته شده بود.

سطح ویژه بالا می‌تواند دسترسی الکل‌ها و اکسیژن مولکولی را بهبود بخشد که کلید موفقیت بسیاری از سیستم‌های کاتالیستی ناهمگن است. مقدار اثر کینتیکی ایزوتوپ^۱ برابر ۳/۳ به دست آمد که نشانگر آن است که فعال شدن پیوند کربن-هیدروژن بنزلی مرحله کنترل‌کننده سرعت است. گروه‌های الکترون‌کشنده و همچنین گروه‌های الکترون‌دهنده، سرعت واکنش اکسایش الکل‌ها در حضور هوا را بهبود می‌بخشد که موید مکانیزمی شامل رادیکال‌هاست.

حلال، نقش بسیار مهمی در تعیین سرعت واکنش و انتخاب‌گری محصول ایفا می‌کند و بنزوتری‌فلورید از میان موارد آزمایش شده در سیستم فتوکاتالیستی تحت تابش نور مرئی بهترین حلال برای بهبود شرایط واکنش اکسایش الکل‌ها در حضور اکسیژن هوا بوده است. اکسایش انتخابی آلفا-هیدروکسی کتون‌ها ۱۰ به ۲۱-دی کتون‌ها ۱۱ نیز با استفاده از mpg-C₃N₄ با اکسیژن به فشار ۱ اتمسفر و در حلال CH₃CN تحت شرایط واکنشی تقریباً همسان با مورد قبل، انجام پذیرفته است [۴۱].

1 .Kinetic Isotope Effect (KIE)

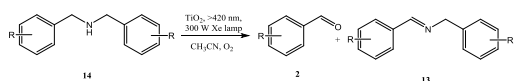
ایمین‌های ۱۶ حتی بالاتر از آمین‌های نوع دوم ۱۵ به عنوان ماده اولیه، بالاتر نیز هست [۴۶]. اگرچه مطابق گزارش مقادیر اندکی از آلدئیدهای مربوطه هم با استفاده از فتوکاتالیست Nb_2O_5 تولید شدند.



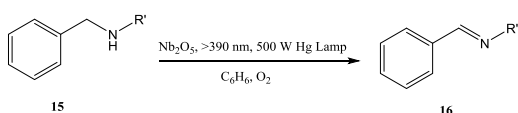
B: R=H, *p*- CH_3O , *p*- CH_3 , *p*-Cl, *p*- F_3 , *m*- CH_3O , *o*- CH_3O , تبدیل=۱۲-۳۰٪، انتخاب گری=۹۴-۹۷٪.

R= *p*- CH_3 , *p*-*t*Bu, *p*- CH_3O , تبدیل=۴۴-۸۱٪، -۳۱٪.

تبدیل=۴۰-۶۵٪، انتخاب گری (ایمین)=۱۷٪، انتخاب گری (آلدئید)



A: R=H, *p*- CH_3 , *p*-*t*Bu, *p*- CH_3O , *p*-F, *p*-Cl, تبدیل=۷۸-۹۵٪، انتخاب گری=۸۸-۹۴٪.



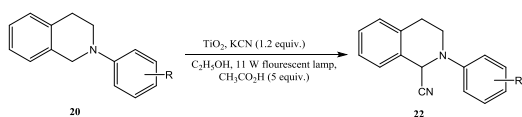
R'=Ph CH_2 , Ph, *i*- C_3H_7 , *t*Bu, تبدیل=۲/۵-۴۷٪.

، انتخاب گری=۷۰-۹۱٪.

یک پدیده جالب توجه دیگر، دی‌هیدروژنه شدن اکسایشی^۱ او ۲ و ۳ و ۴-تتراهیدروکوئینولین ۱۷ به ۳ و ۴-دی‌هیدروکوئینولین ۱۸ و ایزوکوئینولین ۱۹ بر روی تیتانیوم دی‌اکسید تحت تابش نور مرئی است [۴۵]. این دسته از مواد اولیه به علت تنوع

اکسایش آمین‌ها

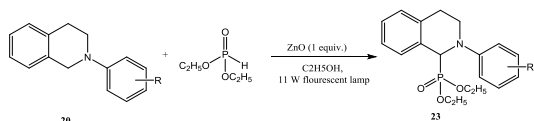
اکسایش فتوکاتالیستی بنزیل آمین‌های ۱۲ بر روی تیتانیوم دی‌اکسید از نوع Degussa P25 در حضور اکسیژن هوا برای تشکیل بسیار انتخابی ایمین‌های مربوطه ۱۳ تحت تابش نور فرابنفش، گزارش شده است [۴۴]. بنا بر قاعده‌ای که در شکل ۱ ارائه شده است، بنزیل آمین‌ها مواد مناسبی برای اکسایش انتخابی بر روی تیتانیوم دی‌اکسید تحت تابش نور مرئی هستند. TiO_2 با فاز آناتاز یا Nb_2O_5 با سطح ویژه وسیع، هر دو فتوکاتالیست‌های مطلوبی هستند؛ زیرا سایت‌های کوئوردیناسیون بیش‌تری برای آمین‌ها در دسترس قرار می‌دهند. این امر سبب می‌شود که تشکیل انتخابی ایمین‌های ۱۳ از آمین‌های اولیه ۱۲ تحت تابش نور مرئی و در حلال CH_3CN یا بنزن مقدور شود [۴۵، ۴۶]. از آنجا که پیوند کربن-هیدروژن بنزیلی مجاور یک اتم نیتروژن، سست‌تر از همان پیوند در مجاورت اتم اکسیژن است، اکسیژن اتمسفری را نیز می‌توان به عنوان اکسیدکننده در اکسایش انتخابی آمین‌ها، به کار برد. انتخاب‌گری متوسط برای ایمین‌ها از حلقه‌های آروماتیک دارای هترواتم‌هایی مانند اکسیژن، نیتروژن و گوگرد به دست آمده است. مقادیر قابل توجهی از آلدئیدها برای اکسایش آمین‌های بنزیلی نوع دوم ۱۴ روی تیتانیوم دی‌اکسید تحت تابش نور مرئی تولید شده‌اند [۴۶]. هنگام استفاده از Nb_2O_5 به عنوان فتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی، تبدیل ماده اولیه گزارش شده نسبت به تیتانیوم دی‌اکسید پایین‌تر اما انتخاب‌گری بالاتر بوده است. لازم به ذکر است که انتخاب‌گری



R=H, p-C₂H₅, p-CH₃O, p-F, p-Br, m-CH₃O,

بازده=۷۹-۹۹٪

سطح اکسید روی (ZnO) که نوار هدایتی مشابه با تیتانیوم دی‌اکسید و Nb₂O₅ دارد نیز می‌تواند به عنوان سکویی برای واکنش‌های آلی تحریک شده با نور مرئی، عمل کند. از ZnO برای عامل‌دار کردن پیوند کربن-هیدروژن از نوع sp³ در مجاورت اتم‌های نیتروژن در مشتقات تتراهیدروایزوکوئینولین ۲۰ برای سنتز مشتق دی‌اتیل فسفونات ۲۳ تحت تابش نور مرئی استفاده شده است [۴۷].

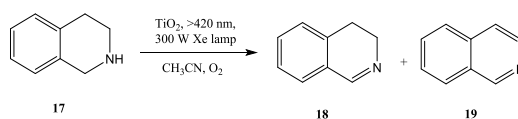


R=H, p-CH₃, p-C₂H₅, p-CH₃O, p-F, p-Br, o-CH₃,

بازده=۴۰-۹۶٪

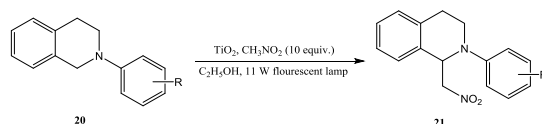
نانوذرات طلا با بیشینه اندازه حدود ۷ نانومتر که بر روی تیتانا با فاز روتایل یا آلیاژ طلا-پالادیوم نشانده شده بر روی زیرکینا Au-Pd/ZrO₂ می‌توانند به عنوان فتوکاتالیست پلاسما در شرایط بدون حلال یا در حلال CH₃CN برای اکسایش انتخابی بنزیل آمین‌های نوع اول ۱۲ به ایمین‌های ۱۳ عمل کنند [۴۸, ۳۸]. اکسایش بنزیل آمین‌های نوع دوم ۱۵ به ایمین‌های ۱۶ با اکسیژن هوا هم بر روی طلا/تیتانا تحت تابش نور مرئی موفقیت‌آمیز بوده است [۴۸]. گستره‌ای از

در ایجاد پیوندهای کربن-کربن جدید با هسته‌دوست‌های مناسب معروف‌اند.



بازده=۶۸٪

علاوه بر جای‌گذاری^۱ اکسیژن مولکولی در مواد اولیه فعال شده یا انجام واکنش‌های دی‌هیدروژنه شدن دیگر هسته‌دوست‌ها نیز به عنوان مواد اولیه فعال و در مجاورت اتم نیتروژن، جای‌گذاری شده‌اند که عامل‌دارشدن پیچیده‌تر را نیز تحت تابش نور مرئی روی تیتانیوم دی‌اکسید، مجاز می‌کند. این نشان می‌دهد که تیتانیوم دی‌اکسید می‌تواند به عنوان سکویی برای تبدیلات متنوع و انتخابی آلی، عمل کند. پیوندهای دوگانه کربن=کربن جدید با موفقیت تحت تابش نور مرئی با یک لامپ فلورسنت ۱۱ وات به وجود آمده‌اند [۴۷]. CH₃CN و همچنین KCN توانسته‌اند جای اکسیژن مولکولی را به عنوان هسته‌دوست بگیرند و پیوندهای جدید کربن-کربن را برای تشکیل ترکیبات ۲۱ و ۲۲ از مشتقات تتراهیدروکوئینولین ۲۱ را با بازده خوب به انجام برسانند.

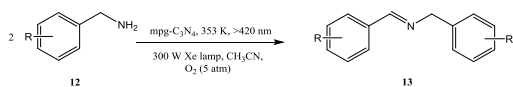


R¹=H, R=H, p-CH₃, p-C₂H₅, p-CH₃O, p-F, p-Br, o-CH₃,

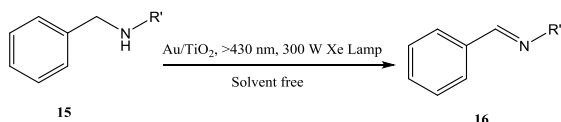
بازده=۶۱-۹۳٪

1. Incorporating

پیوند بنزینی کربن- هیدروژن آمین‌ها، در مرحله تعیین‌کننده سرعت^۳ است.



R=H, p-CH₃, p-CH₃O, p-CF₃, o-CH₃O, m-CH₃O, =تبدیل=۷۲-۹۹٪، انتخاب‌گری=۹۰-۹۹٪.



R' = PhCH₂, =تبدیل=۷۰٪، انتخاب‌گری=۸۰٪،

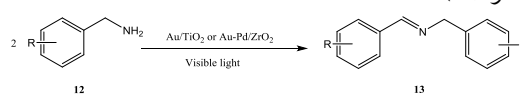
R' = Ph, =تبدیل=۴۶٪، انتخاب‌گری=۹۲٪، R' = i-Pr,

=تبدیل=۸۲٪، انتخاب‌گری=۸۷٪.

اکسایش آروماتیک‌ها

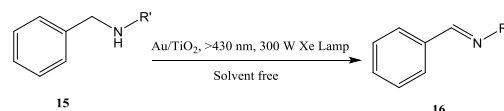
هیدروکسیل‌دار شدن آروماتیک‌ها، اهمیت فراوانی در صنایع شیمیایی دارد؛ خصوصاً تبدیل بنزن به فنول که یکی از مهم‌ترین واکنش‌هاست؛ زیرا تهیه گستره‌ای از مواد شیمیایی دیگر به کار می‌رود [۱۱]. محققان بسیاری، اکسایش فتوکاتالیستی بنزن به فنول در حضور تیتانا در محیط آبی را مطالعه کرده‌اند ولی انتخاب‌پذیری این واکنش‌ها اندک بوده است (حدود ۱۵ درصد) [۲۹]. در این واکنش، فنول ۲۵ با هیدروکسیل‌دار شدن مستقیم بنزن ۲۴ از طریق افزایش الکترون‌دوست رادیکال •OH تشکیل شده بر روی سطح تیتانا تولید می‌شود اما فنول تشکیل شده به صورت گام به گام در واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل، تجزیه^۴ می‌شود و

اکسیدهای فلزی دوتایی یا سه‌تایی شامل TiO₂، SrTiO₃ و In₂O₃، ZnO، WO₃ ساپورت، بررسی شدند. تیتانا با فاز روتایل، بهترین نتایج را به دست داد. واکنش‌های فوق‌الذکر، همگی تحت شرایط بدون حلال با انتخاب‌گری بالا به انجام رسیده‌اند؛ اگرچه تبدیل کلی به دست آمده، چندان بالا نبوده است (کمتر از ۵ درصد).



Au/TiO₂, >430 nm, R=H, p-CH₃O, p-CH₃, p-Cl, =تبدیل=۰/۷-۴/۵٪، انتخاب‌گری=۹۹٪.

Au-Pd/ZrO₂, >400 nm, R=H, p-CH₃O, p-CH₃, Cl, =بازده=۳۳-۹۵٪.



R' = CH₃, PhCH₂, =تبدیل=۰/۱-۰/۳٪،

انتخاب‌گری=۹۹٪.

mpg-C₃N₄ نیز برای اکسایش آمین‌های بنزینی نوع اول ۱۲ و آمین‌های بنزینی نوع دوم ۱۵ به ایمین‌های مربوطه ۱۳ یا ۱۶ با اکسیژن در CH₃CN تحت تابش نور مرئی استفاده شده است [۴۰]. علاوه بر تابش نور مرئی با طول موج‌های بالاتر از ۴۳۰ نانومتر، دمای ۳۵۳ کلوین برای کمک به تشکیل محصول نهایی لازم است. نمودار هم‌ت^۱ رابطه خطی با σ=۰/۱۶ به دست داد که مؤید یک حد واسطه کربوکاتیونی در فرایند واکنش است. مطالعات کینتیکی نشان دادند که مقدار اثر ایزوتوپی^۲ برابر ۲/۳ برای فرایند اکسایش به دست می‌آید که نشانگر فعال شدن

3. Rate determining step

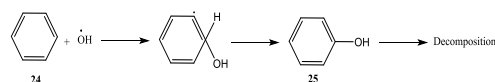
4. Decomposition

1. Hammett Plot

2. Kinetic Isotope Effect (KIE)

شیرایشی^۴ و همکاران در سال ۲۰۰۵، سیستم فتوکاتالیستی با انتخاب‌پذیری بالاتر را به کمک ذرات مزومتخلخل تیتانا ساخته شده با روش تجمع ذرات یا الگوگذاری با سورفکتانت، گزارش کردند [۵۳]. در این سیستم کاتالیستی، مزوحفرات کاتالیست، نقشی اساسی در انتخاب‌گری تولید فنول ایفا می‌کنند. همان‌طور که به صورت شماتیک در شکل ۷ نشان داده شده بنزن که مولکولی آب‌گریز است به سادگی، جذب سطح داخلی تیتانای مزومتخلخل می‌شود؛ حال آن‌که فنول، آب‌دوست است و به‌ندرت، جذب این سطح می‌گردد. از مطالعات قبلی معلوم شده که رادیکال $\cdot\text{OH}$ تشکیل شده بر روی سطح تیتانا به دام افتاده و با سرعت ثابتی نزدیک به سرعت نفوذ^۵ به گروه سطحی غیر فعال OH — تبدیل می‌شود؛ بنابراین رادیکال $\cdot\text{OH}$ تشکیل شده درون حفرات تیتانای مزومتخلخل به سرعت غیرفعال شده و به ندرت از حفرات به خارج نفوذ می‌کند. پس رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ با بازده بالا با بنزن جذب شده روی سطح واکنش می‌دهند؛ حال آن‌که فنول که کمتر روی سطح جذب شده به ندرت وارد حفرات می‌شود و نمی‌تواند با رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ وارد واکنش شود. به بیان دیگر، تجزیه مرحله‌ای فنول روی تیتانای مزومتخلخل، محدود می‌شود. همان‌طور که در جدول ۲ (ردیف ۴) مشاهده می‌شود تابش‌دهی با استفاده از یک لامپ جیوه پر فشار (با طول موج‌های بلندتر از ۳۲۰ نانومتر به مدت ۶ ساعت) به یک محلول آبی (به حجم ۱۰ میلی لیتر و $\text{pH}=7$) که دارای ۲۰ میکرومول بنزن است تحت مقدار ۸۰ درصد

انتخاب‌گری تشکیل فنول، بسیار کم خواهد شد. اما در گزارش‌های جدیدتر، انتخاب‌گری در تولید فنول با برخی دیگر از سیستم‌های تیتانا گزارش شده است [۵۰-۵۳]. چن^۱ و همکاران [۵۰] دریافتند که تابش‌دهی با طول موج‌های بلندتر از ۳۰۰ نانومتر به زئولیت ZSM-5 بارگذاری شده با تیتانا در محلول آبی هوادهی شده (با $\text{pH}=11$) دارای ۱۰۰ ppm فنول، انتخاب‌گری ۲۱ درصدی را به همراه دارد (بازده ۱۵ درصدی فنول در تبدیل ۷۰ درصدی بنزن). انتخاب‌گری نسبتاً بالای فنول، به علت تمایل کمتر فنول به سطح کاتالیست، نسبت داده شده که در نتیجه آن، هیدروکسیل‌دار شدن ترجیحی بنزن، تشویق می‌شود؛ حال آنکه از تجزیه فنول با رادیکال هیدروکسیل در مرحله بعد، ممانعت به عمل می‌آید. پارک^۲ و همکاران [۵۱، ۵۲] گزارش کردند که تابش‌دهی طول موج‌های بلندتر از ۳۰۰ نانومتر در آب دارای ۴ درصد استونیتریل و بنزن با تیتانا (از نوع Degussa P25) در حضور $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ، تولید انتخابی فنول را با بازده ۱۱ درصد تشویق می‌کند. اگرچه جزئیات مکانیزم این روش، هنوز به درستی روشن نشده، انتظار می‌رود که پلی‌اکسومتالات به عنوان یک فتوکاتالیست و شاتل الکترونی^۳ عمل کند و تولید انتخابی فنول را تشویق نماید.



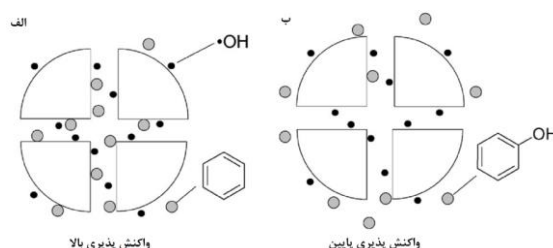
1. Chen
2. Park
3. Electron shuttle

4. Shiraishi
5. Near-diffusion controlled rate

بوده و صنعتی با یک فرایند چندمرحله‌ای انجام می‌شود که انتخاب‌گری اندکی دارد، انرژی زیادی مصرف می‌کند و مقدار زیادی محصول جانبی در آن تولید می‌شود. در مقابل، سیستم تیتانای مزومتخلخل، مزایای قابل‌توجهی دارد (بدون افزودنی کار می‌کند، اکسیدکننده آن آب است و در دمای اتاق انجام می‌شود).

انتخاب‌گری حفظ شده است (جدول ۲، ردیف ۵). سنتز فنول در مقیاس نیتروژن با ۱۰ میلی‌گرم از تیتانای مزومتخلخل (۶۱ درصد آاناتاز، سطح ویژه BET برابر $308 \text{ m}^2/\text{gr}$ و میانگین قطر حفرات برابر $3/2$ نانومتر) انتخاب‌گری تولید فنول را به ۸۱ درصد (بازده ۳۴ درصد) در تبدیل ۴۲ درصدی بنزن می‌رساند. آزمایش در مقیاس $0/5$ میلی‌مول نیز موفق

شکل ۷. نمایش شماتیک از تفاوت واکنش‌پذیری بین الف) بنزن و ب) فنول بر روی تیتانای مزومتخلخل [۵۳]



جدول ۲. تبدیل فتوکاتالیستی بنزن به فنول با استفاده از فتوکاتالیست‌های پایه تیتانای الف [۵۳]

انتخاب‌گری (درصد)	بازده (درصد)	تبدیل (درصد)	فاز آاناتاز (درصد)	فتوکاتالیست	ردیف
۸	۲	۲۶	۱۰۰	TiO ₂	۱
۶	۱	۱۶	۵۸	TiO ₂	۲
۸۳	۱۹	۲۳	۶۱	m TiO ₂	۳
۸۱	۳۴	۴۲	۶۱	εm TiO ₂	۴
۸۰	۸	۱۰	۶۱	μm TiO ₂	۵

الف: شرایط واکنش: بنزن (۲۰ میکرومول)، زمان تابش‌دهی ۲ ساعت، ۱۰ میلی‌گرم کاتالیست، ۱۰ میلی‌لیتر محلول آبی بافر با $\text{pH}=7$ و دمای ۳۱۳ کلوین

ب: دیگر فازهای کریستالی وجود ندارد.

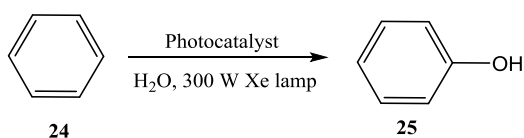
ج: زمان تابش‌دهی: ۶ ساعت

د: بنزن $0/5$ میلی‌مول (که کاملاً در محلول آبی حل نمی‌شود)

سوسپانسیون آبی دارای تیتانای و مشتقات بنزن با یک گروه الکترون‌دهنده^۱ مانند فنول، آنیلین و N-فنیل استامید حمله رادیکال هیدروکسیل را با پیروی از قوانین انتخاب برای جایگزینی الکترون‌دوست، مجاز

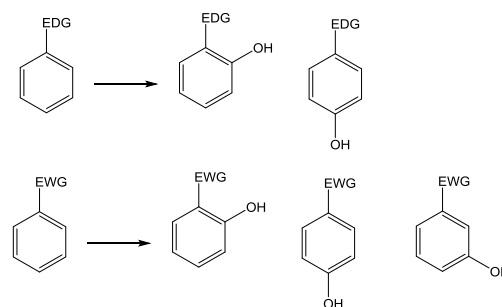
هیدروکسیل‌دار شدن مشتقات تک‌استخلافی بنزن نیز بر روی تیتانای تحریک شده با نور، مطالعه شده و نتیجه گرفته شده که جهت‌گیری استخلاف هیدروکسیل روی بنزن، قویاً وابسته به سایر استخلاف‌هاست [۵۴، ۵۵]. تابش‌دهی به

طلائی نانوساختار تهیه شده با شرایط دیگر نیز قابل دستیابی است. نانودسیک‌های طلا در میان لایه‌های تیتانات می‌توانند به عنوان فتوکاتالیست نور مرئی عمل کنند. این نانوساختارها با اصلاح تیتانات لایه‌ای با ۳- (مرکاپتوپروپیل) تری‌متوکسی‌سیلان تهیه شده‌اند. تیتانات لایه‌ای اصلاح شده با تیول ابتدا با HAuCl_4 مخلوط و سپس با NaBH_4 کاهش می‌یابد. تحت تابش نور مرئی، انتخاب‌گری فوق‌العاده ۹۶ درصدی برای فنول گزارش شده است [۵۷]. لازم به ذکر است که افزودن فنول به سیستم فتوکاتالیستی می‌تواند سرعت واکنش و نیز انتخاب‌گری محصول را افزایش دهد. همچنین کاهش HAuCl_4 در اتانول و شرایط فتوشیمیایی انجام شده است. تحت تابش فرابنفش در اتمسفر نیتروژن و در محلول اتانولی، تیتانا توسط اتانول کاهش می‌یابد و با افزودن نمک طلا به سیستم، نانوذرات طلا به صورت درجا^۲ روی تیتانا بارگذاری خواهند شد. نانوذرات پلاتین و نقره را هم با روش مشابهی می‌توان بر روی تیتانا نشانده. چنین موادی خصوصاً Au/TiO_2 فتوکاتالیست‌های نور مرئی پربازدهی برای هیدروکسیله کردن بنزن ۲۴ با اکسیژن مولکولی در محیط آب هستند [۵۸].



Au/TiO_2 , تابش خورشیدی, CO_2 (۲/۳) اتمسفر, تبدیل ۱۴%, Au/Titanate , >420 nm, O_2 (۱) اتمسفر, تبدیل ۹۶%, انتخاب- ۶۴%, تبدیل ۶۹%, Au/TiO_2 , >400 nm, O_2 , انتخاب‌گری ۹۱%.

می‌کند و تنها ایزومرهای هیدروکسیله شده اورتو یا پارا را تولید می‌کند. در عوض برای مشتقات دارای گروه‌های الکترون‌کشنده^۱ مانند نیتروبنزن، سیانوبنزن و بنزوئیک اسید، حمله رادیکال هیدروکسیل غیرانتخابی است و تمام سه ایزومر ممکن را تولید می‌کند. این قوانین تعیین‌کننده جایگزینی رادیکال هیدروکسیل می‌توانند به گسترش فرایندهای انتخابی برای هیدروکسیل‌دار کردن مشتقات بنزن منجر شوند.



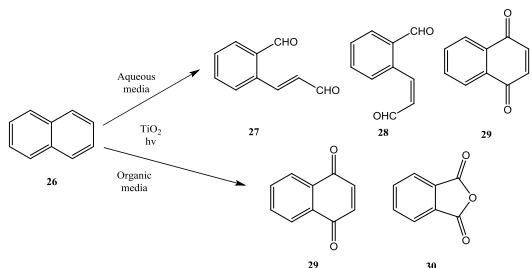
شرایط واکنش: تابش دهی، فتوکاتالیست تیتانا،

محلول آبی

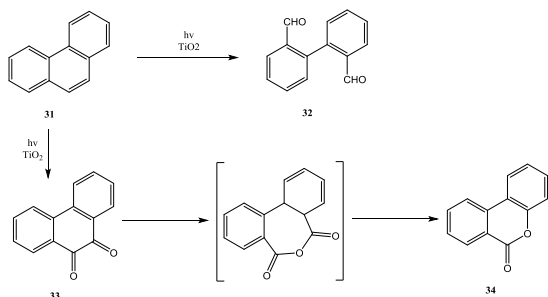
ph=۶/۵ و اکسیژن

فتوکاتالیست‌های پلاسما سونی تحت تابش فرابنفش یا مرئی برای این نوع واکنش قابل استفاده‌اند. Au/TiO_2 3% از طریق رسوب‌دهی کاهش‌دهی HAuCl_4 بر روی تیتانا از نوع Degussa P25 به وسیله سدیم بوروهیدرید در اتانول خشک تهیه شده است. تحت تابش شبیه‌سازی شده نور خورشید که دارای پرتوهای فرابنفش است، هیدروکسیله شدن آبی بنزن ۲۴ برای تولید فنول ۲۵ به انجام رسید. تحت اتمسفر اکسنده دی‌اکسیدکربن، انتخاب‌گری ۸۹ درصد و تبدیل ۱۴ درصدی بنزن با استفاده از این کاتالیست گزارش شده است [۵۶]. هیدروکسیله شدن تحریک شده با نور مرئی همچنین به کمک

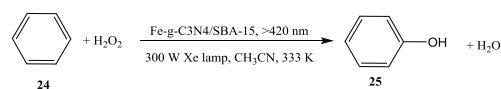
خواهند بود [۶۰]. در حلال‌های آلی، سرعت واکنش، بسیار کندتر از آب است؛ پیشنهاد شده جذب سطحی کمتر نفتالن بر روی سطح تیتانا و انتقال الکترون با بازده کمتر از نفتالن به تیتانا فعال شده تحت تابش نور دلیل این مشاهدات باشد.



اکسایش فتوکاتالیستی فنانترن ۳۱ نیز با استفاده از تیتانا مطالعه شده است [۶۳]. تابش نور با طول موج بلندتر از ۳۴۰ نانومتر به محلول استونیتریل دارای ۸ درصد آب و فنانترن به همراه اکسیژن مولکولی منجر به تولید مشتق کومارین ۳۴ با بازده ۴۵ درصد می‌شود که حد واسط مهمی در سنتز مواد دارویی و رنگ‌های فلورسنت به شمار می‌آید. در این واکنش محصول ۳۴ احتمالاً با اکسایش فنانترن ۳۱، اتصال یک اتم اکسیژن به ترکیب ۳۳ و حذف CO تشکیل می‌شود. این واکنش تک ظرف بسیار جالب توجه است؛ زیرا روش‌های سنتز معمولی برای ترکیب ۳۴، مستلزم واکنش‌های چندمرحله‌ای و استفاده از مواد شیمیایی خطرناک و مضر می‌باشد.



همانند اکسید فلزات، کربن نیتريد گرافیتی نیز می‌تواند به عنوان ساپورت برای فلزات واسطه، ایفای نقش کند. فعال‌سازی چالش‌برانگیز پیوند کربن-هیدروژن از نوع sp² در بنزن از مثال‌های کاربردی چنین سیستم‌هایی است [۵۹]. جالب توجه است که فلزات واسطه و نیز کربن نیتريد گرافیتی، نقشی فعال در هیدروکسیله شدن بنزن تحت تابش نور مرئی در هیدروژن پراکسید دارند. این بدان معناست که سطح ویژه در این سیستم کاتالیستی هتروژن، عاملی کلیدی می‌باشد. Fe-g-C₃N₄ را می‌توان روی سیلیکای مزومتخلخل منظم SBA-15 ساپورت کرد تا قابلیت دسترسی برای ماده اولیه افزایش یابد و فعالیت فتوکاتالیستی نسبت به g-C₃N₄ از نوع بالک^۱ بهبود پیدا کند.



$$14/84h^{-1} = \text{فرکانس تبدیل}, 11/9\% = \text{تبدیل}$$

اکسایش فتوکاتالیستی پلی‌آروماتیک‌هایی مانند نفتالن و فنانترن^۲ بر روی تیتانا نیز مطالعه شده است [۶۰-۶۲]. اکسایش فاز مایع نفتالن ۲۶ بر روی تیتانای بالک در حضور اکسیژن مولکولی در محیط آبی (با ۱ درصد استونیتریل) ۱-فرمیل سینامالدهیدها ۲۷ و ۲۸ و ۴۱-فتوکوئینون ۲۹ با بازده بسیار کم (۱۶ درصد) در تبدیل حدود ۵۰ درصد نفتالن انجام می‌شود حال آنکه با استفاده از حلال‌های آلی (استونیتریل و CH₂Cl₂) ترکیبات ۲۹ و فتالیک انیدرید ۳۰ محصولات اصلی

1. Bulk
2. Phenanthrene

References

- [1] Ravelli, D., M. Fagnoni, and A. Albini, Photoorganocatalysis. What for? *Chemical Society Reviews*, 2013. 42(1): p. 97-113.
- [2] Bach, T. and J.P. Hehn, Photochemical reactions as key steps in natural product synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011. 50(5): p. 1000-1045.
- [3] Lang, X., X. Chen, and J. Zhao, Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations. *Chemical Society Reviews*, 2014. 43(1): p. 473-486.
- [4] Palmisano, G., et al., Advances in selective conversions by heterogeneous photocatalysis. *Chemical Communications*, 2010. 46(38): p. 7074-7089.
- ofunctionalization of hydrocarbons by O₂. *Chemical Reviews*, 2002. 102(10): p. 3811-3836.
- [9] Fox, M.A. and M.T. Dulay, *Heterogeneous photocatalysis*. *Chemical reviews*, 1993. 93(1): p. 341-357.
- [10] Fagnoni, M., et al., Photocatalysis for the Formation of the C–C Bond. *Chemical Reviews*, 2007. 107(6): p. 2725-2756.
- [11] Shiraishi, Y. and T. Hirai, Selective organic transformations on titanium oxide-based photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2008. 9(4): p. 157-170.
- [12] Tachikawa, T., M. Fujitsuka,
- [5] Prier, C.K., D.A. Rankic, and D.W. MacMillan, Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: Applications in organic synthesis. *Chemical reviews*, 2013. 113(7): p. 5322-5363.
- [6] Hoffmann, M.R., et al., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 1995. 95(1): p. 69-96.
- [7] Fujishima, A., T.N. Rao, and D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000. 1(1): p. 1-21.
- [8] Maldotti, A., A. Molinari, and R. Amadelli, Photocatalysis with organized systems for the ox
- and T. Majima, Mechanistic insight into the TiO₂ photocatalytic reactions: design of new photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. 111(14): p. 5259-5275.
- [13] Shchukin, D.G. and D.V. Sviridov, Photocatalytic processes in spatially confined micro-and nanoreactors. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2006. 7(1): p. 23-39.
- [14] Matsuoka, M. and M. Anpo, Local structures, excited states, and photocatalytic reactivities of highly dispersed catalysts constructed within zeolites. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2003. 3(3): p. 225-252.

- [15] Yoshida, H., Active sites of silica-based quantum photocatalysts for non-oxidative reactions. *Catalysis surveys from Asia*, 2005. 9(1): p. 1-9.
- [16] Linic, S., P. Christopher, and D.B. Ingram, Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature materials*, 2011. 10(12): p. 911-921.
- [17] Chen, X., et al., Visible-Light-Driven Oxidation of Organic Contaminants in Air with Gold Nanoparticle Catalysts on Oxide Supports. *Angewandte Chemie*, 2008. 120(29): p. 5433-5436.
- [18] Wang, P., et al., Ag@ AgCl: a highly efficient and stable photocatalyst active under visible light. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. 47(41): p. 7931-7933.
- [19] Wang, X., et al., A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature materials*, 2009. 8(1): p. 76-80.
- [20] Wang, X., et al., Metal-Containing Carbon Nitride Compounds: A New Functional Organic-Metal Hybrid Material. *Advanced Materials*, 2009. 21(16): p. 1609-1612.
- [21] Thomas, A., et al., Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 2008. 18(41): p. 4893-4908.
- [22] Yan, S., Z. Li, and Z. Zou, Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine. *Langmuir*, 2009. 25(17): p. 10397-10401.
- [23] Hagfeldt, A., et al., Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 2010. 110(11): p. 6595-6663.
- [24] واکنشگرهای اکسایش و کاهش در شیمی آلی " انتشارات دانشگاه تهران- سال ۱۳۹۶
- [25] Mohamed, O.S., A.E.-A.M. Gaber, and A. Abdel-Wahab, Photocatalytic oxidation of selected aryl alcohols in acetonitrile. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002. 148(1): p. 205-210.
- [26] Pillai, U.R. and E. Sahle-Demessie, Selective oxidation of alcohols in gas phase using light-activated titanium dioxide. *Journal of Catalysis*, 2002. 211(2): p. 434-444.
- [27] Palmisano, G., et al., Photocatalytic Selective Oxidation of 4-Methoxybenzyl Alcohol to Aldehyde in Aqueous Suspension of Home-Prepared Titanium Dioxide Catalyst. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2007. 349(6): p. 964-970.
- [28] Higashimoto, S., et al., Selective photocatalytic oxidation of benzyl alcohol and its derivatives into corresponding aldehydes by molecular oxygen on titanium dioxide under visible light irradiation. *Journal of Catalysis*, 2009. 266(2): p. 279-285.
- [29] Higashimoto, S., et al., Characteristics of the charge transfer surface complex on titanium (IV) dioxide for the visible light induced chemo-selective oxidation of benzyl alcohol. *RSC Advances*, 2012. 2(2): p. 669-676.
- [30] Li, C.-J., et al., High selectivity in visible-light-driven partial photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde over single-

- crystalline rutile TiO₂ nanorods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. 115: p. 201-208.
- [31] Shishido, T., et al., Mechanism of photooxidation of alcohol over Nb₂O₅. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. 113(43): p. 18713-18718.
- [32] Tsukamoto, D., et al., Gold nanoparticles located at the interface of anatase/rutile TiO₂ particles as active plasmonic photocatalysts for aerobic oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. 134(14): p. 6309-6315.
- [33] Naya, S.-i., A. Inoue, and H. Tada, Self-assembled heterosupramolecular visible light photocatalyst consisting of gold nanoparticle-loaded titanium (IV) dioxide and surfactant. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. 132(18): p. 6292-6293.
- [34] Tanaka, A., K. Hashimoto, and H. Kominami, Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in an aqueous suspension of gold nanoparticles supported on cerium (IV) oxide under irradiation of green light. *Chemical Communications*, 2011. 47(37): p. 10446-10448.
- [35] Tanaka, A., K. Hashimoto, and H. Kominami, Preparation of Au/CeO₂ exhibiting strong surface plasmon resonance effective for selective or chemoselective oxidation of alcohols to aldehydes or ketones in aqueous suspensions under irradiation by green light. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. 134(35): p. 14526-14533.
- [36] Maldotti, A., et al., Photoinduced reactivity of Au-H intermediates in alcohol oxidation by gold nanoparticles supported on ceria. *Chemical Science*, 2011. 2(9): p. 1831-1834.
- [37] Hallett-Tapley, G.L., et al., Plasmon-mediated catalytic oxidation of sec-phenethyl and benzyl alcohols. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. 115(21): p. 10784-10790.
- [38] Sarina, S., et al., Enhancing catalytic performance of palladium in gold and palladium alloy nanoparticles for organic synthesis reactions through visible light irradiation at ambient temperatures. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. 135(15): p. 5793-5801.
- [39] Sugano, Y., et al., Supported Au-Cu Bimetallic Alloy Nanoparticles: An Aerobic Oxidation Catalyst with Regenerable Activity by Visible-Light Irradiation. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013. 52(20): p. 5295-5299.
- [40] Su, F., et al., mpg-C₃N₄-catalyzed selective oxidation of alcohols using O₂ and visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. 132(46): p. 16299-16301.
- [41] Zheng, Z. and X. Zhou, Metal-Free Oxidation of α -Hydroxy Ketones to 1, 2-Diketones Catalyzed by Mesoporous Carbon Nitride with Visible Light. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012. 30(8): p. 1683-1686.
- [42] Zhang, M., et al., Visible-Light-Induced Aerobic Oxidation of Alcohols in a Coupled Photocatalytic System of Dye-Sensitized TiO₂ and TEMPO. *Angewandte Chemie*, 2008. 120(50): p. 9876-9879.

- [43] Jeena, V. and R.S. Robinson, Convenient photooxidation of alcohols using dye sensitised zinc oxide in combination with silver nitrate and TEMPO. *Chemical Communications*, 2012. 48(2): p. 299-301.
- [44] Lang, X., et al., Selective formation of imines by aerobic photocatalytic oxidation of amines on TiO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011. 50(17): p. 3934-3937.
- [45] Lang, X., et al., Visible-Light-Induced Selective Photocatalytic Aerobic Oxidation of Amines into Imines on TiO₂. *Chemistry—A European Journal*, 2012. 18(9): p. 2624-2631.
- [46] Furukawa, S., et al., Photocatalytic oxidation of alcohols over TiO₂ covered with Nb₂O₅. *ACS Catalysis*, 2011. 2(1): p. 175-179.
- [47] Rueping, M., et al., Light-Mediated Heterogeneous Cross Dehydrogenative Coupling Reactions: Metal Oxides as Efficient, Recyclable, Photoredox Catalysts in C—C Bond-Forming Reactions. *Chemistry—A European Journal*, 2012. 18(12): p. 3478-3481.
- [48] Naya, S.-i., K. Kimura, and H. Tada, One-step selective aerobic oxidation of amines to imines by gold nanoparticle-loaded rutile titanium (IV) oxide plasmon photocatalyst. *ACS Catalysis*, 2012. 3(1): p. 10-13.
- [49] Fujihira, M., Y. Satoh, and T. Osa, Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂. *Nature*, 1981. 293(5829): p. 206-208.
- [50] Chen, J., L. Eberlein, and C.H. Langford, Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002. 148(1): p. 183-189.
- [51] Park, H. and W. Choi, Photocatalytic conversion of benzene to phenol using modified TiO₂ and polyoxometalates. *Catalysis Today*, 2005. 101(3): p. 291-297.
- [52] Park, H. and W. Choi, Photoelectrochemical investigation on electron transfer mediating behaviors of polyoxometalate in UV-illuminated suspensions of TiO₂ and Pt/TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. 107(16): p. 3885-3890.
- [53] Shiraishi, Y., N. Saito, and T. Hirai, Adsorption - driven photocatalytic activity of mesoporous titanium dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 2005. 127(37): p. 12820-12822.
- [54] Palmisano, G., et al., Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis. *Catalysis today*, 2007. 122(1): p. 118-127.
- [55] Palmisano, G., et al., Influence of the substituent on selective photocatalytic oxidation of aromatic compounds in aqueous TiO₂ suspensions. *Chemical communications*, 2006(9): p. 1012-1014.
- [56] Ide, Y., et al., Sunlight-induced efficient and selective photocatalytic benzene oxidation on TiO₂-supported gold nanoparticles under CO₂ atmosphere. *Chemical Communications*, 2011. 47(41): p. 11531-11533.

- [57] Ide, Y., M. Matsuoka, and M. Ogawa, Efficient visible-light-induced photocatalytic activity on gold-nanoparticle-supported layered titanate. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. 132(47): p. 16762-16764.
- [58] Zheng, Z., et al., Facile in situ synthesis of visible-light plasmonic photocatalysts M@ TiO₂ (M= Au, Pt, Ag) and evaluation of their photocatalytic oxidation of benzene to phenol. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. 21(25): p. 9079-9087.
- [59] Chen, X., et al., Fe-g-C₃N₄-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. 131(33): p. 11658-11659.
- [60] Soana, F., et al., Titanium dioxide photocatalyzed oxygenation of naphthalene and some of its derivatives. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 2000(4): p. 699-704.
- [61] Cermenati, L., A. Albini, and C. Richter, Solar light induced carbon-carbon bond formation via TiO₂ photocatalysis. *Chemical communications*, 1998(7): p. 805-806.
- [62] Cermenati, L., et al., Titanium dioxide photocatalysis of adamantane. *Tetrahedron*, 2003. 59(34): p. 6409-6414.
- [63] Higashida, S., et al., Synthesis of a coumarin compound from phenanthrene by a TiO₂-photocatalyzed reaction. *Chemical communications*, 2006(26): p. 2804-2806.

COPYRIGHTS



© 2022 by the authors. Licensee PNU, Tehran, Iran. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY4.0) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)