

金属有机框架材料(MOFs)在光催化有机合成中的应用

孙登荣, 李朝晖

(福州大学 能源与环境光催化国家重点实验室 光催化研究室, 福建 福州 350002)



李朝晖

摘要: 能源紧缺和环境污染是目前人类面临的两个严峻的问题, 因此寻找和开发新型绿色能源成为当前研究的热点之一。太阳能是一种绿色无污染并且可再生的能源, 将太阳能转换为有用的化学能是解决能源和环境问题的有效途径之一。金属有机框架材料(MOFs)是一类由金属或金属-氧单元通过有机配体连接形成的具有周期性网络结构的三维多孔材料。MOFs不仅具有与分子筛类似的拓扑结构, 而且其金属-氧单元可以看做分立的半导体量子点, 具有类似半导体的性质。因此, MOFs作为一类很有潜力的光催化材料吸引了广大研究学者的注意, 并已经在光解水产氢、污染物降解以及光催化有机合成等领域得到一些应用。其中, MOFs在光催化有机合成中的应用成为近几年的研究热点。总结了MOFs材料在光催化氧化、CO₂还原以及一些复杂的光诱导有机合成中的应用; 同时以光还原CO₂为模型反应, 对提高MOFs光催化性能的方法进行了总结和分析, 充分展示了MOFs基材料在光催化应用中的优越性; 最后, 对MOFs在光催化有机合成中的应用前景进行了展望, 强调了将MOFs的光催化特性与金属/配体/客体分子等的催化性能结合, 发展多功能的MOFs光催化材料的发展前景。

关键词: 金属有机框架材料; 光催化; 多功能材料; 有机合成; CO₂还原; 后修饰

中图分类号: O64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962 (2017)10-0756-09

Metal-Organic Frameworks (MOFs) in Photocatalytic Organic Transformations

SUN Dengrong, LI Zhaohui

(Research Institute of Photocatalysis, State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: The ever increasing global demand for energy has stimulated a new wave of research activity on efficient utilization of solar energy. Photocatalysis is a promising pathway in the direct transformation of solar energy to chemical energy and has attracted increasing attention. Metal-organic frameworks (MOFs), which have both of the characteristics of semiconductor and zeolite, have emerged as a new kind of potential photocatalyst. After years of development, MOFs have been used in a variety of photocatalytic applications, such as hydrogen evolution, environmental remediation and organic transformations. Among these various applications, the use of MOFs in photocatalytic organic transformations has become the focus of current research. In this review, we summarized the recent progress towards the application of MOFs in photocatalytic organic transformations including CO₂ reduction, redox reactions and some complex light-induced organic reactions like tandem reaction and C-C coupling reaction. New strategies to improve the photocatalytic efficiency of MOFs were illustrated. We also provided a detailed discussion on the development of MOFs as a kind of multifunctional photocatalysts. Finally, the existing problems and the opportunities as well as the challenges of MOFs in this field were also evaluated and anticipated.

Key words: metal-organic frameworks; photocatalysis; multifunctional material; organic transformation; CO₂ reduction; post-modification

收稿日期: 2016-07-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21273035); 科技部“973”计划项目(2014CB239303)

第一作者: 孙登荣, 男, 1989年生, 博士研究生

通讯作者: 李朝晖, 女, 1969年生, 教授, 博士生导师, Email:

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.10.09

1 前言

近几十年来, 能源需求的持续增长以及生态环境的日益破坏给人类的生存带来了严峻的考验。寻找和开发新的绿色能源愈引起人们的关注。太阳能是一种清洁无污染并且可再生的绿色能源, 将太阳能转换为化学能

是解决人类社会面临的能源和环境问题的有效途径之一。光催化技术能够有效地实现太阳能和化学能之间的转化。自从 1972 年 Honda 等人发现 TiO_2 可以在紫外光照射下分解水产氢的现象之后^[1], 人们已经发展了各种各样的光催化材料如半导体材料^[2-9]、过渡金属修饰的分子筛材料^[10-12]等等, 并将其应用于光解水产氢、污染物降解以及有机转化过程中。但是这些材料的光催化效率较低, 并且结构调变性差, 这些因素限制了它们在光催化中的进一步应用。因此, 发展新型高效的光催化材料具有重要的意义, 同时对科研工作者来说也是一个巨大的挑战。

金属有机框架材料(Metal-Organic Frameworks, MOFs)的蓬勃发展为开发高效的光催化材料带来了希望。MOFs 是一类由金属或金属氧簇通过含氧或者含氮的多齿有机配体连接形成的具有周期性网络结构的三维多孔材料^[13-19]。MOFs 一般具有高的结晶性、大的比表面积、高的孔隙率、规律的孔道结构以及可调变的组成结构等特点, 已经在气体吸附与分离^[20-23]、荧光^[24]、药物传输^[25-26]以及多相催化^[27-35]等领域得到了广泛的研究。MOFs 不仅具有与分子筛类似的三维拓补结构, 而且其结构中的金属-氧单元可以看做由有机配体连接的分立的半导体量子点, 具有类似半导体的性质^[36-38]。由此可见, MOFs 兼具分子筛和半导体的性质, 是一类很有潜力的光催化材料。与半导体和分子筛相比, MOFs 作为一类新型光催化材料的优越性表现在: ①MOFs 在组成及结构上更为多样, 并且更具调变性。由于 MOFs 是由金属-氧单元通过有机配体连接形成的分子材料, 通过改变金属以及有机配体的种类, 可以改变金属与配体的配位模式, 从而调变 MOFs 的组成、结构、孔道形状及大小等。这样可以从分子水平上设计具有特定组成结构的 MOFs 光催化材料, 使研究其组成-结构-性能三者之间的构效关系成为可能。另外, MOFs 中规则的孔道可以作为微反应器, 利用孔道的“择形效应”, 可以实现反应物与产物的选择性吸附和分离^[39]。②MOFs 中存在多种光激发方式。MOFs 不仅可以与半导体类似, 通过直接激发金属-氧单元实现光催化反应, 还可以通过激发配体, 利用配体-金属电荷跃迁(Ligand to Metal Charge Transfer, LMCT)催化反应的进行。这种配体-金属电荷跃迁类似于半导体中的带隙, 其大小随有机配体以及金属中心的不同而改变^[40], 这为实现通过 MOFs 带隙的调控获得具有可见光响应的材料提供了可能性。③MOFs 中存在多种活性位点^[41-42]。在 MOFs 中, 其金属中心可以作为 Lewis 酸中心, 而 MOFs 配体中的一些基团如 -NH_2 等可以作为 Lewis 碱中心。另外, 还可以将其它催化活性物种嵌入到 MOFs 的孔道中。由于这些不同的催化位点可以在 MOFs 的框

架中独立存在, 将这些催化位点的不同催化性能与 MOFs 的光催化特性结合, 有可能在光照条件下实现复杂的有机转化过程。这些特点显示 MOFs 是一类很有潜力的新型多功能光催化材料。

目前, 已经有一些文献总结了 MOFs 在光催化中的研究^[43-50]。这些文章主要描述了 MOFs 在不同光催化反应的应用以及 MOFs 在光催化反应中扮演的不同角色, 但是对 MOFs 在光催化有机合成研究中的总结却比较少。在这篇综述中, 作者主要对 MOFs 在光催化有机合成中的研究进行了总结, 包括 MOFs 在光催化 CO_2 还原、简单的氧化还原反应以及一些复杂的有机转化过程如串联反应、C-C 偶联反应等; 另外, 还对提高 MOFs 光催化性能的方法进行了总结和分析, 展示了 MOFs 基光催化材料的优越性; 最后, 对 MOFs 在光催化有机合成中的应用前景进行了展望, 强调将 MOFs 的光催化特性与金属/配体/客体分子等的催化性能结合, 发展多功能的 MOFs 光催化材料。

2 光催化氧化还原反应

MOFs 具有独特的框架结构、组成结构易修饰以及结构中存在多种活性位点等特点, 这些因素使其在异相催化中得到了广泛的研究。近几年来, MOFs 在光催化中的研究也逐渐吸引了研究学者的注意。目前, MOFs 已经在光解水产氢、污染物降解以及光催化有机合成等领域得到了一定的应用。其中, MOFs 在光催化有机合成中的研究成为近几年的研究热点, 但仍处于起步阶段。尽管如此, 这些关于 MOFs 在这一领域有限的报道已经显示出其巨大的应用前景。

2.1 光催化氧化反应

利用 MOFs 金属中心的氧化还原性能, MOFs 被成功应用于一些光催化氧化还原反应中。例如, 作者课题组发现 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 可以在 O_2 条件下, 将可见光下不同的胺氧化为对应的亚胺^[51]。机理研究表明, 在光激发下 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 通过 LMCT 产生的 Ti^{3+} 可以与 O_2 反应生成强氧化性的 O_2^- , 从而实现胺的氧化过程(图 1)。Long 等人在研究 $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ 在有机物如醇、烯烃以及烷烃的氧化中也观察到类似的反应过程^[52]。2015 年, 作者课题组发现 Fe 基 MOFs 可以在可见光照射条件下实现苯的羟化得到苯酚^[53]。 MIL-100(Fe) 中的 Fe-O 簇被可见光激发产生 Fe^{2+} , 并通过类芬顿反应将 H_2O_2 还原生成 OH^- , 实现苯的羟化。MOFs 的结构对其反应性能具有较大的影响。由于 MIL-100(Fe) 具有较好的可见光吸收以及结构中存在 $\mu_3\text{-O}$, 因此 MIL-100(Fe) 具有高于 MIL-68(Fe) 的光催化性能。

2.2 光催化 CO_2 还原

化石燃料的大量燃烧使空气中的 CO_2 浓度急剧上升,

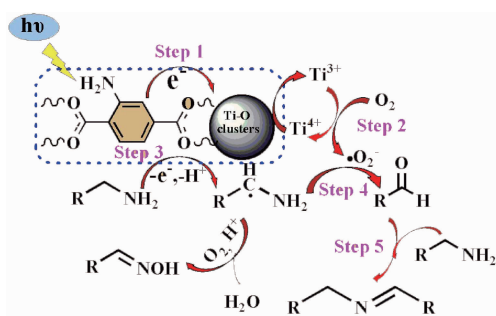


图 1 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 光催化氧化胺为亚胺的反应机理图^[51]

Fig. 1 Proposed mechanism for the photocatalytic amine oxidation over $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ ^[51]

导致全球气温变暖。如何有效地吸附和转化 CO_2 受到人们广泛的关注。利用太阳能将 CO_2 转化为其他有用的化学能不仅能够缓解温室效应,而且可以为人类社会提供其它有用的化工产品,是实现 CO_2 循环利用的有效手段之一。1979 年 Honda 等人首次发现 CO_2 在 TiO_2 电极上可光致还原成甲醇和甲醛^[54]。这一具有里程碑意义的发现让人们看到了利用光催化技术固定和利用 CO_2 的可能性,光催化 CO_2 还原也因此得到了广大研究者的关注。经过近几十年的发展,光催化 CO_2 还原的材料已经从简单的半导体材料如氧化物、硫化物等拓展到了过渡金属修饰的分子筛以及金属有机配合物^[55-57]。

MOFs 不仅具有与分子筛类似的拓扑结构,而且其组成结构更加多样化、更具调变性。一些 MOFs 甚至表现出优异的 CO_2 吸附性能。因此将 MOFs 应用于光催化 CO_2 还原吸引了广大研究学者的关注。2012 年,作者课题组首次报道了一种含 Ti 的 MOFs— $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 能够在可见光条件下将 CO_2 还原为甲酸根离子^[58]。作者课题组利用 2-氨基对苯二甲酸取代 MIL-125(Ti) 中的对苯二甲酸得到与 MIL-125(Ti) 同构的氨基化的 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 。氨基的引入不仅可以将其光吸收拓展至可见光,而且可以有效提高 MOFs 的 CO_2 吸附能力,促进 CO_2 还原的进行。研究表明, $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 可以被可见光激发,通过 LMCT 产生 Ti^{3+} 并参与 CO_2 还原过程(图 2)。尽管 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的 CO_2 还原性能并不高,但是这一结果的提出掀起了人们研究 MOFs 光催化还原 CO_2 的热潮。之后,作者课题组于 2013 年利用 Zr 替代 Ti 与 2-氨基对苯二甲酸配位得到氨基化的 $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$,并研究了其光催化 CO_2 还原性能。与 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 类似, $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ 同样具有可见光还原 CO_2 为甲酸根离子的性能并且具有更高的光催化活性。荧光(Photoluminescence, PL)和电子顺磁共振(Electron Spin Resonance, ESR)研究显示 $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ 可以与 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 类似在光激发下通过配体-金属电荷跃迁产生 Zr^{3+} 并参与 CO_2 还原过程^[59]。

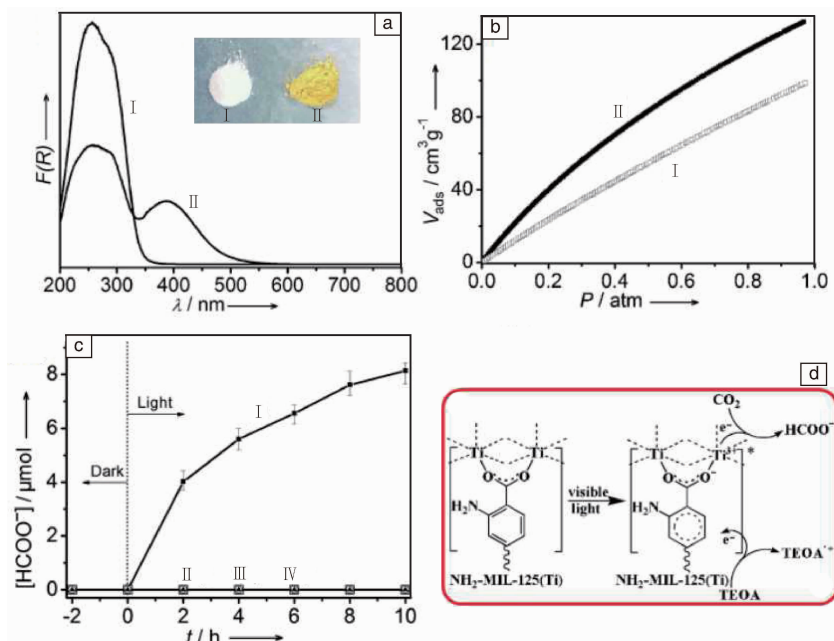


图 2 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 和 MIL-125(Ti) 的 DRS 谱图(a)以及 CO_2 吸附曲线(b); $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 可见光 CO_2 还原活性图(c)及反应机理(d)^[58]

Fig. 2 UV/Vis spectra (a) and CO_2 adsorption isotherms (1 atm, 273 K) (b) of MIL-125(Ti) and $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$; (c) amount of HCOO^- produced over $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ under different conditions; (d) proposed mechanism for the photocatalytic CO_2 reduction over $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ ^[58]

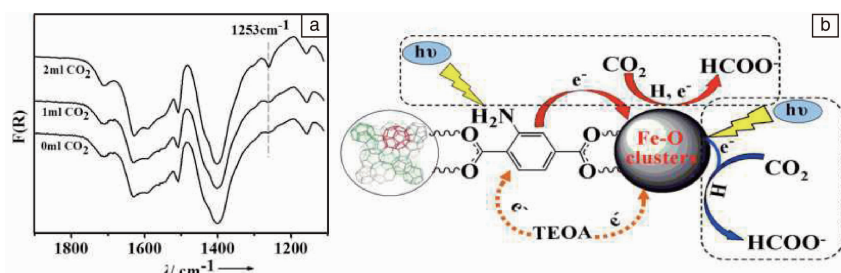


图3 (a) MIL-101(Fe) CO₂吸附原位红外图; (b) NH₂-MIL-101(Fe)中配体和金属双重激发促进光催化 CO₂还原反应机理^[60]

Fig. 3 (a) In situ FT-IR analyses of CO₂ adsorption over pretreated MIL-101(Fe); (b) dual excitation pathways over amino-functionalized Fe-Based MOFs^[60]

不论是 NH₂-MIL-125(Ti) 还是 NH₂-Uio-66(Zr), 通过配体-金属电荷跃迁产生低价态的金属中心 (Ti³⁺ 和 Zr³⁺) 都是其光催化 CO₂ 还原的活性物种。直接激发 MOFs 中的金属-氧单元将更有利于生成活性金属中心, 提高其光催化 CO₂ 还原性能。由于 Fe 基 MOFs 中的 Fe-O 簇具有比较好的可见光吸收, 可以直接被光激发, 作者课题组随后研究了一系列含 Fe 的 MOFs 的光催化 CO₂ 还原性能, 包括 MIL-101(Fe)、MIL-53(Fe) 和 MIL-88B(Fe) (图 3)^[60]。这 3 种 Fe-基 MOFs 均表现出光催化还原 CO₂ 为甲酸根离子的性能。但是, MOFs 的结构对其催化性能具有较大的影响。其中, MIL-101(Fe) 表现出最高的光催化 CO₂ 还原性能。通过原位红外研究表明, MIL-101(Fe) 中存在的配位不饱和的金属位点可以使 CO₂ 直接吸附在 Fe-O 中心, 而其它两种 MOFs 中没有观察到这种吸附行为。由于 Fe-O 中心是反应的活性位点, 因此 MIL-101(Fe) 中 CO₂ 在 Fe-O 中心的直接吸附能够促进 CO₂ 还原的进行。作者团队经研究还发现对这 3 种 Fe-基 MOFs 进行氨基化, 可使 MOFs 中的配体和金属同时被可见光激发, 能够有效提高其光催化 CO₂ 还原性能。对 Fe 基 MOFs 光催化 CO₂ 还原性能的研究不仅明晰了 MOFs 光催化 CO₂ 还原机理, 而且为设计发展还原 CO₂ 高效廉价的 MOFs 光催化材料提供理论指导。另外, 江课题组发现一个含卟啉的金属有机框架材料 PCN-222 在可见光照射下可以有效地捕获并还原 CO₂ 生成甲酸根离子, 结合超快瞬态吸收光谱和时间分辨荧光光谱, 他们阐明了 PCN-222 光催化反应性能与其光生电子-空穴分离效率之间的相关性^[61]。研究表明 PCN-222 上存在着一个深的电子捕获阱, 能有效地抑制 PCN-222 上的电子-空穴复合, 从而使 PCN-222 较单纯卟啉配体显示出较强的光催化还原 CO₂ 的性能(图 4)。该研究为认识 MOF 基材料光还原 CO₂ 的本质以及设计有利于 CO₂ 光还原的 MOF 基材料提供了重要的指导作用。

2.3 提高 MOFs 光催化性能的方法

由于 MOFs 高的结构调变性以及组成 MOFs 的金属和配体的选择多样性, 选用合适的金属或配体进行组合可以

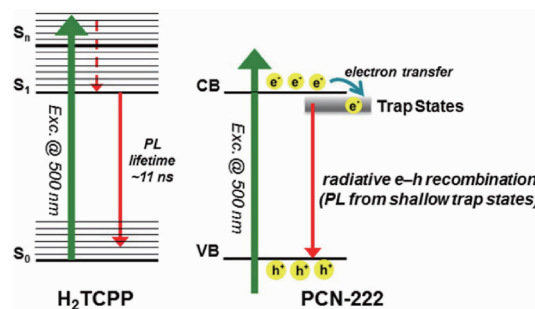


图4 H₂TCPP 和 PCN-222 的光激发动力学过程^[61]

Fig. 4 Mechanisms underlying the photoexcited dynamics involved in H₂TCPP and PCN-222^[61]

得到具有特定功能的 MOFs 材料。另外, 通过对 MOFs 的配体修饰、金属中心修饰以及负载助催化剂等可以提高其光催化性能。在这部分中, 作者主要以光催化 CO₂ 还原为例子, 总结了提高 MOFs 光催化性能的不同方法。

催化剂的光吸收性质是影响其光催化性能的重要因素之一。理论上, 提高 MOFs 光吸收性能有利于光催化反应的进行。由于 MOFs 可以看做类半导体材料, Walsh 等人利用能带理论, 通过理论计算与实验相结合的方法研究了氨基对 MIL-125(Ti) 的电子结构的影响^[62]。研究表明在 MIL-125(Ti) 中引入氨基能够有效改变 MIL-125(Ti) 的价带位置, 缩小带隙宽度, 提高其可见光吸收。2013 年, 作者课题组通过构筑双配体 MOFs 的方法增加 MOFs 中的氨基浓度, 提高其可见光吸收性质, 有效地提高了 MOFs 的光催化 CO₂ 还原性能^[59]。利用 2,5-二氨基对苯二甲酸部分取代 NH₂-Uio-66(Zr) 中的 2-氨基对苯二甲酸, 构筑具有混合配体的 NH₂-Uio-66(Zr) [Mixed NH₂-Uio-66(Zr)]。这种 Mixed NH₂-Uio-66(Zr) 明显表现出高于 NH₂-Uio-66(Zr) 的光催化 CO₂ 还原性能。一系列的控制实验显示, Mixed NH₂-Uio-66(Zr) 具有较高的 CO₂ 还原性能确实来源于引入的第二个氨基带来新的光吸收(图 5)。除了配体之外, 对 MOFs 中的金属中心进行修饰也是提高其光催化性能的有效途径之一。借鉴半导体以及分子

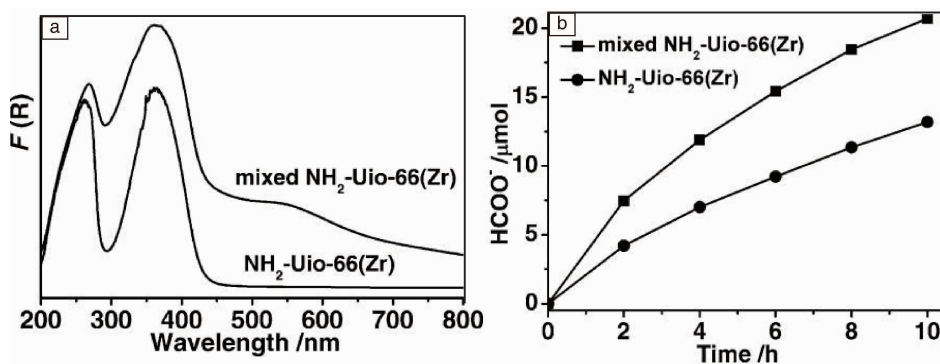


图 5 $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ 以及 mixed $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ 的 DRS 谱图 (a) 以及光催化 CO_2 还原活性图 (b) [59]

Fig. 5 (a) UV/Vis spectra of $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ and mixed $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$; (b) amount of HCOO^- produced as a function of irradiation time over $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ and mixed $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ [59]

筛中通过构筑双金属组装结构提高光催化性能的方法, 作者课题组利用后修饰金属交换的方法用 Ti 取代了 $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ 中的部分 Zr, 构筑了双金属 $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr/Ti)}$, 一定程度上提高了 $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ 的光催化 CO_2 还原性能 [63]。在 $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr/Ti)}$ 中, Ti 取代了 $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr)}$ 中 Zr 的位置形成 $(\text{Ti/Zr})_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 双金属簇。这种双金属簇类似于半导体以及分子筛中的双金属组装结构, 可以发生金属-金属电荷跃迁 (Metal-Metal Charge Transfer, MMCT)。因此, 在 $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr/Ti)}$ 中, 引入的 Ti 可以作为电子中继体, 促进配体到 Zr-O 中心的电荷转移形成 CO_2 还原活性物种 Zr^{3+} , 从而提高其光催化 CO_2 还原性能 (图 6)。事实上, 利用类似 MOFs 后修饰的方法提高 MOFs

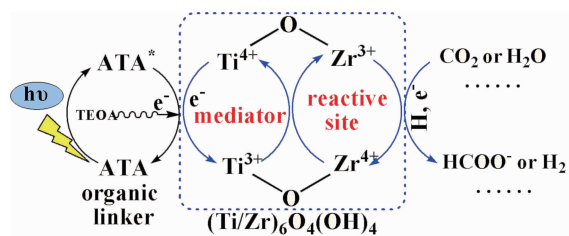


图 6 $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr/Ti)}$ 中 Ti 作为电子中继体促进光催化进行的反应机理图 [63]

Fig. 6 Proposed mechanism for the enhanced photocatalytic performance over $\text{NH}_2\text{-Uio-66(Zr/Ti)}$ [63]

光催化性能, 其他课题组如 Cohen 小组已经有所报道 [64]。MOFs 组成结构的多样化和易修饰性为发展高效 MOF 光催化材料带来更多的可能性。

在半导体光催化中, 负载贵金属能够有效促进光生载流子分离, 提高其光催化性能。贵金属的负载同样能够影响 MOFs 的光催化性能。Garcia 以及 Matsuoka 小组研究显示在 MOFs 中负载 Pt 能够有效提高其光解水产氢的性能 [65-66]。但是, 不同的贵金属对 MOFs 的光催化性能具有不同的影响。作者课题组发现虽然负载 Au 和 Pt 均能促进 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 在光催化 CO_2 还原过程中氢气的生成, 但是它们对 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 还原 CO_2 为甲酸根离子的性能却具有不同的影响 (图 7)。Pt/ $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 表现出高于 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 还原 CO_2 为甲酸根离子的性能, 而 Au 对 $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 的 CO_2 还原却起到抑制作用。原位 ESR 和理论计算表明在 Pt/ $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 中, 反应过程中产生的氢气可以在 Pt 上解离成氢原子并通过氢溢流的方式转移到 MOFs 的 Ti-O 中心, 促进 CO_2 活性物种 Ti^{3+} 的形成, 从而提高其 CO_2 还原性能。而在 Au/ $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 中并没有观察到类似的氢溢流现象 [67]。由此可见, 不同的贵金属对 MOFs 的光催化性能具有不同的影响, 通过选择合适的 MOFs 与贵金属, 可以有效地提高 MOFs 光催化性能。Pt/ $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 中

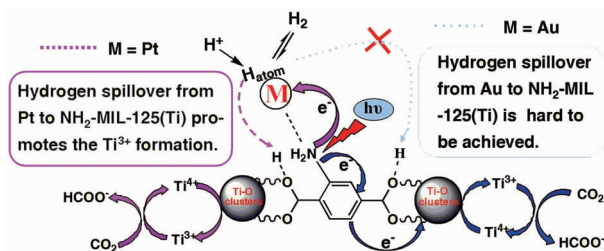


图 7 Au/和 Pt/ $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ 光催化 CO_2 还原反应机理图 [67]

Fig. 7 Proposed mechanism for the photocatalytic CO_2 reduction over Au/ and Pt/ $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ [67]

氢溢流现象的发现显示了贵金属/MOFs 复合材料在与氢相关的反应如转移氢化等的应用潜力。

3 MOFs 作为多功能的光催化材料

MOFs 不仅可作为光催化剂, 还可以作为多功能催化剂用于光诱导复杂有机反应。通过将 MOFs 的光催化特性与其结构中其他不同活性位点的催化特性结合, 可使 MOFs 在光照条件下实现一些复杂的有机转化过程。2014 年, Matsuoka 等人^[68] 利用 $\text{NH}_2\text{-Uio-66}(\text{Zr})$ 中 Zr-O 中心的催化性能与配体中的碱中心- NH_2 , 实现了光催化氧化苯甲醇和 Knoevenagel 缩合反应的串联反应。反应以苯甲醇和丙二腈为反应底物, 在紫外光, 363 K 条件下进行。

$\text{NH}_2\text{-Uio-66}(\text{Zr})$ 中的 Zr-O 中心具有光催化氧化性能可以催化苯甲醇氧化为苯甲醛, 而配体上碱性的- NH_2 能够促进生成的苯甲醛与丙二腈之间的 Knoevenagel 缩合反应。同时, 他们通过实验对比发现 $\text{NH}_2\text{-Uio-66}(\text{Zr})$ 中光催化氧化反应的活性位点 Zr-O 中心与碱性位点- NH_2 的近距离接触有利于反应的进行。2015 年, 作者课题组报道了 $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Fe})$ 在可见光下有效地实现这个串联反应^[69]。由于 $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Fe})$ 中的氨基具有比 $\text{NH}_2\text{-Uio-66}(\text{Zr})$ 更强的碱性, 更有利于 Knoevenagel 缩合反应的进行, 因此 $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Fe})$ 具有高于 $\text{NH}_2\text{-Uio-66}(\text{Zr})$ 的催化性能(图 8)。

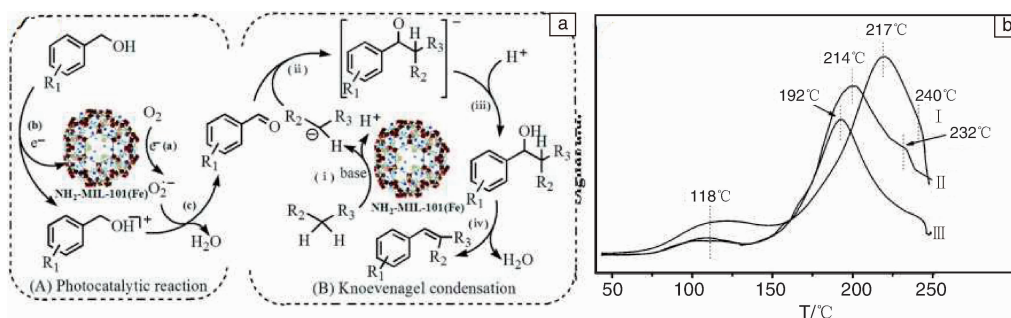


图 8 $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Fe})$ 光催化氧化苯甲醇和 Knoevenagel 缩合反应的串联反应的反应机理(a); 不同 MOFs 的 CO_2 -TPD 曲线(b)^[69]

Fig. 8 Proposed mechanism for one-pot tandem photocatalytic oxidation/Knoevenagel condensation over bi-functional $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Fe})$ (a); CO_2 -TPD profiles of CO_2 adsorbed different MOFs (b)^[69]

除了 MOFs 本身具有的催化位点之外, 还可以将其它活性物种嵌入到 MOFs 的孔道中, 将这些催化物种的催化特性与 MOFs 独特的拓扑结构结合, 可以实现高效稳定的催化过程。均相的金属有机配合物通常具有较高的催化性能, 但是催化剂回收难和稳定性差的问题限制了其进一步的应用。利用 MOFs 的三维拓扑结构是实现均相催化剂回收和循环利用的有效途径之一。另外, MOFs 的框架结构能够稳定活性组分, 防止催化剂失活。例如, Lin 等人以 $\text{Re}^I(\text{CO})_3(5,5'\text{-dcbpy})\text{Cl}(\text{L}_{\text{Re}})$ ($\text{dcbpy} = 2,2'\text{-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid}$) 取代 $\text{Uio-67}(\text{Zr})$ 中的配体 $5,5'\text{-biphenyldicarboxylate}$ (BPDC), 成功的将 Re -配合物固定到 $\text{Uio-67}(\text{Zr})$ 的 MOF 框架中, 并实现了可见光催化还原 CO_2 为 CO 的多相催化过程。由于 $\text{Uio-67}(\text{Zr})$ 的框架结构可以稳定具有催化活性的 Re -配合物, 因此得到的 $\text{Re-Uio-67}(\text{Zr})$ 的光催化活性甚至高于均相的 Re -配合物(图 9)^[70]。2015 年, 作者课题组利用 MOF-253 联吡啶配体中的 N, N' 作为螯合点与 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ 进行配位, 直接在 MOF-253 上构建固载化的 $\text{MOF-253-Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 。MOF-253- $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 克服

了均相 $\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 在光催化 CO_2 还原过程中容易生成一些惰性中间产物的问题, 表现出高于均相 $\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 的光催化 CO_2 还原性能^[71]。作者团队在研究 $\text{MOF-253-Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ 的光催化 CO_2 还原中也发现类似的 MOFs 对均相催化剂的稳定作用。在 MOF-253 上构建 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ 能够解决均相 $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}$ 在反应过程中发生二聚而失活的问题, 有效地延长了催化剂的寿命。除此之外, 其它的均相催化剂如 $\text{Ru}(\text{bpy})_{32+}$ 、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})^+$ 、 Mn -配合物以及金属卟啉等也已经成功被负载到 MOFs 中并应用到 aza-Henry 反应、胺的氧化硫化物的氧化、多相光催化 CO_2 还原以及酚类和硫化物的氧化等反应中^[70, 72-73]。

由于在 MOFs 的框架中中可以同时嵌入不同并且独立存在的组分, 因此通过选择合适的催化物种并将它们嵌入到同一个 MOFs 框架中, 利用它们之间的协同作用可以得到具有特定功能的 MOFs 光催化材料。2012 年, Duan 等人分别将不对称催化剂 L-和 D-pyrrolidine-2-ylimidazole (PYI) 与光敏剂 nitrilotribenzoate 同时嵌入到含 Zn 的 MOFs 孔道中, 得到了对映体 Zn-PYI1 和 Zn-PYI2。得

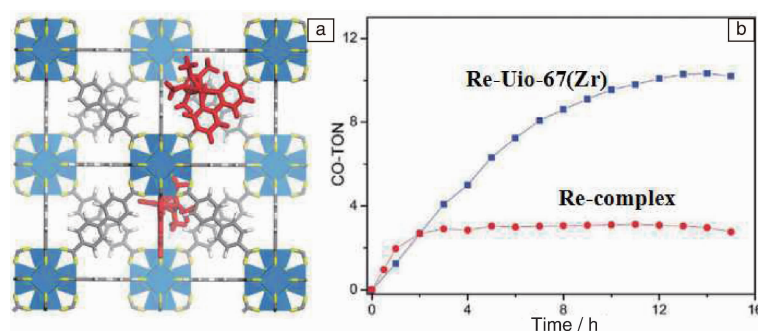


图9 Re-Uio-67(Zr)结构示意图(a); Re-Uio-67(Zr)和均相 Re 配合物光催化 CO_2 还原性能对比(b)^[70]

Fig. 9 Structure model of Re-Uio-67(Zr) (a) and plots of CO evolution turnover number (CO-TON) versus time in the photocatalytic CO_2 reduction over the prepared samples (b)^[70]

到的手性 MOFs 在脂肪醛的 α -烷基化反应中表现出高的产率和对映选择性。Zn-PYI 具有比其对应组分的机械混合物更高对映选择性, 显示了 MOFs 的孔道对反应的促进作用(图 10)^[74]。MOFs 具有精确和易调变的结构并且可以同时多种活性物种嵌入到 MOFs 框架中的特点, 使其成为一类很有吸引力的多功能载体。

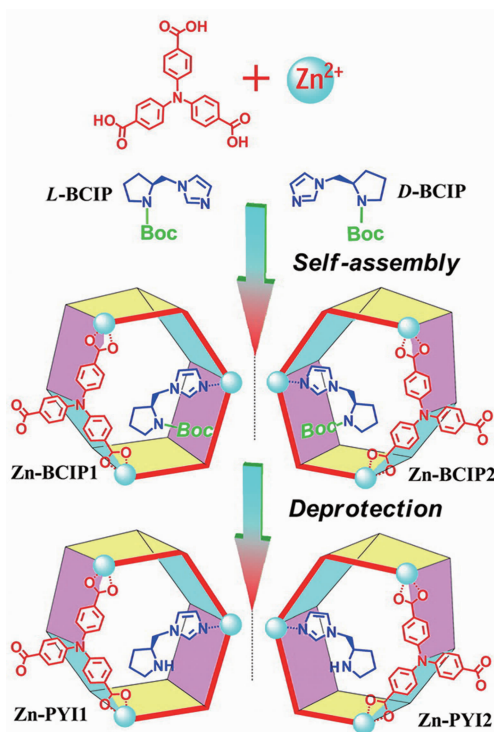


图 10 Zn-PYI1 和 Zn-PYI2 的结构示意图^[74]

Fig. 10 Schematic representation of mirror image structures of Zn-BCIP1 and Zn-BCIP2 and their deprotected forms, Zn-PYI1 or Zn-PYI2^[74]

MOFs 不仅可以简单地作为载体, 将 MOFs 的光催化特性与其结构中的其它催化位点的催化性能结合, 可以

在光照条件下实现一些复杂的有机转化过程。利用 MOFs 的孔道结构, Duan 等人将杂多酸 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ 嵌入到含 Cu 的 MOFs 孔道中得到具有 3D 框架结构的 CR-BPY1 MOFs, 并在可见光条件下实现了 N-苯基-四氢异喹啉和硝基甲烷之间的多步 C-C 偶联反应(图 11)^[75]。在这个过程中, Ru 参与底物 N-苯基-四氢异喹啉的活化以及亚胺中间产物的生成, 而 Cu-MOFs 参与活化亲核试剂。催化剂中 Cu^{2+} 与 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ 通过 $\text{Cu}^{2+}\text{-O-W}(\text{Ru})$ 直接连接, 不仅能够促使这两种活性物种可以分别活化对应的底物, 而且产生的亚胺中间产物可以与亲核试剂有效地接触, 促进多步反应的进行。作者课题组的近期研究发现可以在 $\text{NH}_2\text{-Uio-66}(\text{Zr})$ 的孔道中控制具有高催化活性的 Pd 纳米簇的生长, 将 $\text{NH}_2\text{-Uio-66}(\text{Zr})$ 的光催化性能与 Pd 纳米簇的催化性能相结合, 可以在可见光下实现高效的 Suzuki 偶联反应。在这个过程中, $\text{NH}_2\text{-Uio-66}(\text{Zr})$ 被可见光激发产生电荷分离状态。由于 Pd 具有较低的费米能级并且 $\text{NH}_2\text{-Uio-66}(\text{Zr})$ 与孔道中 Pd 纳米簇的紧密接触, 激发态的 $\text{NH}_2\text{-Uio-66}(\text{Zr})$ 可以快速的将电子转移到 Pd 上, 有效地促进反应的进行。将金属催化与 MOFs 光催化偶联实现多步有机反应, 显示了 MOFs 在光催化有机合成中的巨大应用潜力。

4 结 语

经过几十年的发展, MOFs 的研究重点已经从早期的探索新结构拓展到研究 MOFs 在光催化各个领域中的应用。近年来, MOFs 在光催化, 尤其是光催化有机合成中的应用吸引了广大研究学者的关注。本文总结了 MOFs 在光催化有机合成中的研究, 包括 CO_2 还原、简单氧化还原反应以及一些复杂的有机转化过程, 显示了 MOFs 在光催化有机合成中的应用前景。尽管如此, 目前 MOFs 在光催化有机合成中的应用还处于起步阶段, 对 MOFs 光催化性能的研究主要集中在少数几类 MOFs 中, 如

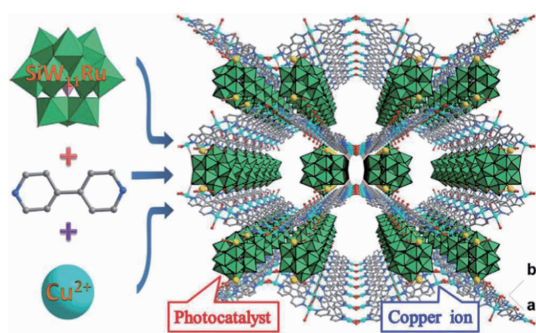
图 11 CR-BPY1 MOFs 的合成及结构示意图^[75]

Fig. 11 Synthetic procedure for the 3D CR-BPY1 MOF that is composed of wavy-like Cu-BPY sheets and $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{40}\text{Ru}]^{7-}$ anions showing the combination of the dual catalytic units and channels for chemical transformations^[75]

MOF-5、Uio-66(Zr)、MIL-125(Ti)以及 MIL-101(Fe)等,并且反应如 CO_2 还原一般需要在加入反应助剂的条件下才能进行。由于目前已经有成千上万种 MOFs 结构被报道,拓展 MOFs-基光催化材料的种类将为发展高效的 MOFs 光催化材料带来更多的可能性。另外,将 MOFs 独特的结构及其光催化特性与其它催化物种如金属/配体/客体分子等的催化性能结合,构筑多功能的 MOFs 材料,在光照条件下实现复杂的有机转化过程是一种绿色、可持续发展的有机合成策略,将会给人类社会带来巨大的经济和环境效益,具有较高的研究价值。

参考文献 References

- [1] Fujishima A. *Nature*[J], 1972, 238: 37–38.
- [2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. *Chemical Reviews*[J], 1995, 95(1): 69–96.
- [3] Linsebigler A L, Lu G, Yates Jr J T. *Chemical Reviews*[J], 1995, 95(3): 735–758.
- [4] Osgood R. *Chemical Reviews*[J], 2006, 106(10): 4379–4401.
- [5] Chen X, Shen S, Guo L, et al. *Chemical Reviews*[J], 2010, 110(11): 6503–6570.
- [6] Chen C, Ma W, Zhao J. *Chemical Society Reviews*[J], 2010, 39(11): 4206–4219.
- [7] Navalón S, Dhakshinamoorthy A, Álvaro M, et al. *Chem Sus Chem* [J], 2013, 6(4): 562–577.
- [8] Wang T, Gong J. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54(37): 10718–10732.
- [9] Meng X, Liu L, Ouyang S, et al. *Advanced Materials*[J], 2016, 47(32): 6781.
- [10] Nakamura R, Okamoto A, Osawa H, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2007, 129(31): 9596–9597.
- [11] Matsuoka M, Anpo M. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*[J], 2003, 3(3): 225–252.
- [12] Lin W, Frei H. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2005, 127(6): 1610–1611.
- [13] Férey G. *Chemical Society Reviews*[J], 2008, 37(1): 191–214.
- [14] Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. *Chemical Reviews*[J], 2012, 112(2): 673–674.
- [15] Chen B, Xiang S, Qian G. *Accounts of Chemical Research*[J], 2010, 43(8): 1115–1124.
- [16] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2004, 43(18): 2334–2375.
- [17] Cook T R, Zheng Y R, Stang P J. *Chemical Reviews*[J], 2012, 113(1): 734–777.
- [18] Meek S T, Greathouse J A, Allendorf M D. *Advanced Materials*[J], 2011, 23(2): 249–267.
- [19] Stock N, Biswas S. *Chemical Reviews*[J], 2011, 112(2): 933–969.
- [20] Li J R, Sculley J, Zhou H C. *Chemical Reviews*[J], 2011, 112(2): 869–932.
- [21] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, et al. *Chemical Reviews*[J], 2011, 112(2): 724–781.
- [22] Czaja A U, Trukhan N, Müller U. *Chemical Society Reviews*[J], 2009, 38(5): 1284–1293.
- [23] Murray L J, Dincă M, Long J R. *Chemical Society Reviews*[J], 2009, 38(5): 1294–1314.
- [24] Cui Y, Yue Y, Qian G, et al. *Chemical Reviews*[J], 2011, 112(2): 1126–1162.
- [25] Horcajada P, Gref R, Baati T, et al. *Chemical Reviews*[J], 2011, 112(2): 1232–1268.
- [26] Taylor-Pashow K M L, Rocca J D, Xie Z, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(40): 14261–14263.
- [27] Corma A, Garcia H, Llabrés i Xamena F X. *Chemical Reviews*[J], 2010, 110(8): 4606–4655.
- [28] Lee J Y, Farha O K, Roberts J, et al. *Chemical Society Reviews*[J], 2009, 38(5): 1450–1459.
- [29] Ma L, Abney C, Lin W. *Chemical Society Reviews*[J], 2009, 38(5): 1248–1256.
- [30] Dhakshinamoorthy A, Garcia H. *Chemical Society Reviews*[J], 2014, 43(16): 5750–5765.
- [31] Yoon M, Srirambalaji R, Kim K. *Chemical Reviews*[J], 2011, 112(2): 1196–1231.
- [32] Xuan W, Zhu C, Liu Y, et al. *Chemical Society Reviews*[J], 2012, 41(5): 1677–1695.
- [33] Gao W Y, Chrzanowski M, Ma S. *Chemical Society Reviews*[J], 2014, 43(16): 5841–5866.
- [34] Zhao M, Ou S, Wu C D. *Accounts of Chemical Research*[J], 2014, 47(4): 1199–1207.
- [35] Liu J, Chen L, Cui H, et al. *Chemical Society Reviews*[J], 2014, 43(16): 6011–6061.
- [36] Llabrés i Xamena F X, Corma A, Garcia H. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2007, 111(1): 80–85.
- [37] Bordiga S, Lamberti C, Ricchiardi G, et al. *Chemical Communications*

- [J], 2004 (20): 2300–2301.
- [38] Tachikawa T, Choi J R, Fujitsuka M, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2008, 112(36): 14090–14101.
- [39] Zhang W, Lu G, Cui C, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2014, 26(24): 4056–4060.
- [40] Hendrickx K, Vanpoucke D E P, Leus K, *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2015, 54(22): 10701–10710.
- [41] Dhakshinamoorthy A, Opanasenko M, Cejka J, *et al.* *Catalysis Science & Technology*[J], 2013, 3(10): 2509–2540.
- [42] Gascon J, Corma A, Kapteijn F, *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2013, 4(2): 361–378.
- [43] Zhang T, Lin W. *Chemical Society Reviews*[J], 2014, 43(16): 5982–5993.
- [44] Li S L, Xu Q. *Energy & Environmental Science*[J], 2013, 6(6): 1656–1683.
- [45] Li Y, Xu H, Ouyang S, *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2016, 18(11): 7563–7572.
- [46] Wang C C, Zhang Y Q, Li J, *et al.* *Journal of Molecular Structure*[J], 2015, 1083: 127–136.
- [47] Wang S, Wang X. *Small*[J], 2015, 11(26): 3097–3112.
- [48] Wang C C, Li J R, Lv X L, *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2014, 7(9): 2831–2867.
- [49] Nasalevich M A, Van der Veen M, Kapteijn F, *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2014, 16(23): 4919–4926.
- [50] Amador R N, Carboni M, Meyer D. *Materials Letters*[J], 2016, 166: 327–338.
- [51] Sun D, Ye L, Li Z. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2015, 164: 428–432.
- [52] Long J, Wang S, Ding Z, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2012, 48(95): 11656–11658.
- [53] Wang D, Wang M, Li Z. *ACS Catalysis*[J], 2015, 5(11): 6852–6857.
- [54] Inoue T, Fujishima A, Konishi S, *et al.* *Nature*[J], 1979, 277: 637–638.
- [55] Liu Q, Zhou Y, Kou J, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2010, 132(41): 14385–14387.
- [56] Ikeue K, Yamashita H, Anpo M, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2001, 105(35): 8350–8355.
- [57] Sahara G, Ishitani O. *Inorganic Chemistry*[J], 2015, 54(11): 5096–5104.
- [58] Fu Y, Sun D, Chen Y, *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2012, 124(14): 3420–3423.
- [59] Sun D, Fu Y, Liu W, *et al.* *Chemistry—A European Journal*[J], 2013, 19(42): 14279–14285.
- [60] Wang D, Huang R, Liu W, *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2014, 4(12): 4254–4260.
- [61] Xu H Q, Hu J, Wang D, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(42): 13440–13443.
- [62] Hendon C H, Tiana D, Fontecave M, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(30): 10942–10945.
- [63] Sun D, Liu W, Qiu M, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2015, 51(11): 2056–2059.
- [64] Lee Y, Kim S, Kang J K, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2015, 51(26): 5735–5738.
- [65] Horiuchi Y, Toyao T, Saito M, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(39): 20848–20853.
- [66] Gomes Silva C, Luz I, Llabrés i Xamena F X, *et al.* *Chemistry—A European Journal*[J], 2010, 16(36): 11133–11138.
- [67] Sun D, Liu W, Fu Y, *et al.* *Chemistry—A European Journal*[J], 2014, 20(16): 4780–4788.
- [68] Toyao T, Saito M, Horiuchi Y, *et al.* *Catalysis Science & Technology*[J], 2014, 4(3): 625–628.
- [69] Wang D, Li Z. *Catalysis Science & Technology*[J], 2015, 5(3): 1623–1628.
- [70] Wang C, Xie Z, deKrafft K E, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(34): 13445–13454.
- [71] Sun D, Gao Y, Fu J, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2015, 51(13): 2645–2648.
- [72] Fei H, Sampson M D, Lee Y, *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2015, 54(14): 6821–6828.
- [73] Xie M H, Yang X L, Zou C, *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2011, 50(12): 5318–5320.
- [74] Wu P, He C, Wang J, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(36): 14991–14999.
- [75] Shi D, He C, Qi B, *et al.* *Chemical Science*[J], 2015, 6(2): 1035–1042.

(编辑 盖少飞 吴琛)