含苯并噻二唑结构单元的金属有机骨架在可见光催化需氧氧化反应中的应用

张文强^a 李秋艳^{*,a} 杨馨雨^a 马征^a 王欢欢^b 王晓军^{*,a}

(^a 江苏师范大学 化学化工学院 徐州 221116)

(^b 中国科学院新疆理化技术研究所 环境科学与技术研究室 乌鲁木齐 830011)

摘要 设计合成了一个含有苯并噻二唑结构单元的对三联苯二羧酸配体 **H₂1**, 将其与二甲基修饰的对三联苯二羧酸配体 **H₂2** 以物质的量比 1 : 1 在 *N,N*-二甲基甲酰胺溶剂中混合后; 在醋酸存在条件下, 与 ZrCl₄ 发生溶剂热反应而得到金属有机骨架 UiO-68-S. X 射线粉末衍射表明该金属有机骨架具有 UiO-68 类型的框架结构; 77 K 温度下, 氮气吸附等温曲线表明其具有较高的孔隙和比表面. 在空气气氛和蓝光 LED 的照射下, 金属有机骨架 UiO-68-S 可作为硫醚选择性氧化以及芳香硼酸羟基化的非均相光催化剂.

关键词 可见光催化; 金属有机骨架; 苯并噻二唑; 需氧氧化; 非均相催化

Benzothiadiazole Conjugated Metal-organic Framework for Organic Aerobic Oxidation Reactions under Visible Light

Zhang, Wen-Qiang^a Li, Qiu-Yan^{*,a} Yang, Xinyu^a Ma, Zheng^a
Wang, Huanhuan^b Wang, Xiao-Jun^{*,a}

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116)

(^b Laboratory of Environmental Science and Technology, Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry, Urumqi 830011)

Abstract In the past several years, visible light induced organic transformations via photoredox catalysis have attracted increasing attention from chemists, owing to their mild, environmentally benign and low cost characteristics. Photoredox catalysts including noble metal complexes as well as some organic dyes are often used to promote the transformations under visible light irradiation. However, most of the reactions were conducted in homogeneous system, which makes it difficult to recycle the catalysts for reuse. From a sustainable viewpoint, an ideal photocatalyst should be easily recoverable, reusable and free of precious metals. To this end, photoactive metal-organic frameworks (MOFs) demonstrate unique advantageous features working as novel heterogeneous photocatalytic systems, yet their utilization toward organic transformations promoted by visible light has been limited. Herein we designed and synthesized a benzothiadiazole functionalized TPDC ligand **H₂1** (TPDC = terphenyl-4,4'-dicarboxylic acid). Briefly, a Suzuki reaction of 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole with 4-(methoxycarbonyl)phenylboronic acid yielded methyl ester precursor, which was hydrolysed by KOH to get the ligand **H₂1** in a high yield. Dimethyl-substituted TPDC **H₂2**, on account of its better solubility, was synthesized to replace the original TPDC for preparation of MOF UiO-68 framework. Due to the same length of the two ligands, the mix-and-match synthetic strategy was utilized to construct the benzothiadiazole functionalized UiO-68 topological framework (*i.e.* MOF UiO-68-S). UiO-68-S was synthesized by heating the mixture of ZrCl₄ and a combination of ligands **H₂1** and **H₂2** (1 : 1 molar ratio) in *N,N*'-dimethylformamide (DMF) using HAc as an additive at 100 °C for 2 days. Powder X-ray diffraction (XRD) was employed to confirm its crystalline nature and isostructural with the parent UiO-68 framework. Nitrogen sorption experiment at 77 K revealed a typical type I reversible isotherm with Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area up to 1135 m²·g⁻¹, indicating its high porosity. Moreover, the MOF can serve as a highly active photocatalyst for visible light promoted aerobic oxidation reactions, including the selective oxygenation of sulfides and oxidative hydroxylation of arylboronic acids. In addition, UiO-68-S can be recycled at least 5 times without significant loss of catalytic activity and its framework is maintained following the catalytic reaction.

Keywords photocatalysis; metal-organic framework; benzothiadiazole; aerobic oxidation; heterogeneous catalysis

* E-mail: xjwang@jsnu.edu.cn; qyli@jsnu.edu.cn

Received September 17, 2016; published November 7, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21302072, 21302218), TAPP and PAPD of Jiangsu Higher Education Institutions.

项目受国家自然科学基金(Nos. 21302072, 21302218)、江苏省优势学科和品牌专业资助.

1 引言

可见光催化的有机化学转化由于具有绿色可持续、步骤简单、反应条件温和等优点引起了越来越多研究者的兴趣和关注^[1-9]。尽管多数有机分子因不吸收可见光而无法实现有效的光化学反应；但是通过选择性激发在可见光区有吸收的光敏剂(或称为光催化剂)使其到达激发态后,通过电子转移或能量传递过程使得底物分子被活化,则能够有效地实现在可见光驱动下的一系列有机光化学反应。典型的光催化剂主要包含一些贵金属络合物和某些有机染料分子^[10-14]。然而,大多数的反应是在均相体系中进行的,所以光催化剂难以回收和重新利用。最近的一些研究工作将贵金属络合物固载到不溶的固体材料上^[15-17]。这些努力实现了光催化剂从均相到非均相的转变,但仍面临着造价高、贵金属污染等潜在问题。此外,研究发现一些相对容易得到的金属氧化物,如 TiO_2 和 Cu_2O 等也可作为光催化剂^[18-20]。然而,金属氧化物大多数无孔状结构,表面积很小,导致裸露的活性位点少,从而催化活性较低。从绿色及可持续发展的角度出发,一个理想的光催化剂应当具备较高的催化活性,避免使用贵金属,且容易回收以便重复利用。

金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)作为一种新兴的多孔晶体材料,通过金属节点与多齿的有机配体自组装得到;因其具有多孔结构、比表面积大且孔道易于修饰和调节等优势,被广泛应用于气体吸附和分离、非均相催化和识别等领域^[21-27]。最近,它们又在可见光催化的有机化学转化方面,体现了良好的催化活性而引起了广泛的关注^[28-31]。但是,在这些金属有机骨架中使用了贵金属等络合物或者卟啉类化合物等作为可见光催化的活性中心,仍存在合成复杂和贵金属潜在污染等不利因素。我们课题组从有机配体设计合成的角度出发,设计合成了一些有机光敏剂功能团化的二羧酸配体并构筑了基于 UiO-68 框架结构的金属有机骨架,它们对可见光催化的需氧交叉偶联脱氢反应表现出了良好的催化活性^[32,33]。

基于此研究思路,我们进而设计合成了一个含有苯并噻二唑结构单元的对三联苯二羧酸配体 $\text{H}_2\text{1}$ ^[34-36],将其与二甲苯修饰的对三联苯二羧酸配体 $\text{H}_2\text{2}$ 以物质的量比 1 : 1 在 N,N -二甲基甲酰胺溶剂中混合后;在醋酸存在条件下,与 ZrCl_4 发生溶剂热反应而得到一个具有 UiO-68 框架结构的金属有机骨架 MOF UiO-68-S。在空气气氛和蓝光 LED 的照射下,该金属有机骨架 UiO-68-S 可作为硫醚选择性氧化以及芳香硼酸羟基化反应的非均相光催化剂。

2 结果与讨论

苯并噻二唑功能团化的对三联苯二羧酸配体 $\text{H}_2\text{1}$ 的具体合成路线见图 1; 简要说来,化合物 **3** (4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑)与对甲氧羰基苯硼酸在催化剂

$\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 以及碱 CsF 和 Cs_2CO_3 的存在下,发生经典 Suzuki 偶联反应得到甲酯前体化合物 **4**, 再将其用 KOH 水解并酸化后而得到目标配体化合物 $\text{H}_2\text{1}$ 。

Reagents and conditions: (a) methyl 4-boronobenzoate, Cs_2CO_3 , CsF , $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 d; (b) KOH , THF , CH_3OH , $90\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h; TFA , THF , 10 h, room temperature

图 1 配体 $\text{H}_2\text{1}$ 的合成

Figure 1 The synthetic route for ligand $\text{H}_2\text{1}$

图 2 MOF UiO-68-S 的合成示意图

Figure 2 Synthesis of 1 : 1 mixed strut MOF UiO-68-S

与我们之前报道的苯并噻二唑功能化三联苯二羧酸配体类似^[32],由于配体 $\text{H}_2\text{1}$ 的溶解性较差,当仅使用其与 ZrCl_4 反应来合成金属有机骨架材料时,总是得到无定形的材料。因此,这里我们仍采用混合配体策略来构筑金属有机骨架^[32,33],这有利于得到结晶性较好的骨

架材料. 将配体 $H_2\mathbf{1}$ 和配体 $H_2\mathbf{2}$ 以物质的量比 1:1 混合后, 与等当量的 $ZrCl_4$ 在 DMF 为溶剂且少量 HAc 存在下, 温度为 100 °C 搅拌反应两天, 得到浅黄色固体, 即金属有机骨架 UiO-68-S (如图 2 所示). X 射线粉末衍射实验表明所合成的金属有机骨架 UiO-68-S 具有与母体金属有机骨架 UiO-68 一样的框架结构 (图 3a); 用氢氟酸将该金属有机骨架裂解后经 1H NMR 分析得知其中配体 $H_2\mathbf{1}$ 与 $H_2\mathbf{2}$ 的物质的量比为 1.15:1, 因此, 该材料的框架结构的化学式为 $Zr_6O_4(OH)_4\mathbf{1}_{3.21}\mathbf{2}_{2.79}$. 在 77 K 温度下, 氮气等温吸附曲线为典型的微孔 type I 类型 (图 3b), 且由此计算得到 Brunauer-Emmett-Teller 比表面积为 $1135\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 并对该曲线进行非定域密度函数理论 (nonlocal density functional theory, NLDFT) 的拟合得出 UiO-68-S 的孔径分布主要在 1.6 nm; 该材料大的比表面积以及大的孔径, 将有利于有机小分子进出骨架内部而增加其非均相催化活性. 将该金属有机骨架 UiO-68-S 分散到 DMF 溶液中, 测得其在 496 nm 处有最大荧光发射峰 (图 4).

图 3 MOF UiO-68-S 的 X-射线粉末衍射(a)、氮气等温吸附曲线(b) 以及其孔径分布(插图)

Figure 3 Powder X-ray diffraction patterns (a) at room temperature and nitrogen sorption isotherm (b) at 77 K of MOF UiO-68-S. Inset: pore-size distribution plot calculated from experimental N_2 isotherm using the nonlocal density functional theory (NLDFT)

接下来, 我们以硫醚选择性氧化到亚砜为模型反应^[31,37–39], 研究了金属有机骨架 UiO-68-S 对该反应的

图 4 在室温 DMF 溶液中, MOF UiO-68-S 的激发和发射光谱图

Figure 4 Excitation and emission spectra of MOF UiO-68-S in DMF at room temperature

可见光催化活性. 以蓝光 LED ($\lambda_{\max}=450\text{ nm}$) 为光源, 在空气中光照苯甲硫醚与催化量 UiO-68-S 的乙腈混合溶液 (图 5), 用 TLC 点板检测反应, 经过 3 h 后, 苯甲硫醚 **5** 几乎完全反应. 利用 1H NMR 来确定氧化产物, 主要为甲基苯基亚砜 **6**, 而过氧化产物苯甲砜 **7** 很少; 通过核磁积分比例计算其选择性为 93%. 说明该金属有机骨架 UiO-68-S 催化的硫醚氧化反应, 具有很高的效率以及良好的选择性. 当反应没有催化剂、没有光照或者没有氧气的情况下, 几乎观测不到产物的生成; 这说明催化剂、光照和氧气对该反应来说是必须的. 当我们利用仅由配体 $H_2\mathbf{1}$ 构成的金属有机骨架为催化剂时, 在相同条件下重复该反应; 同样的, 我们几乎观测不到产物的生成, 这说明苯并噻二唑官能团在这个反应中起到光催化中心的作用.

图 5 蓝光 LED 照射下, MOF UiO-68-S 催化苯甲硫醚的氧化反应

Figure 5 Aerobic oxidation reaction of thioanisole photo-catalyzed by MOF UiO-68-S under blue LEDs irradiation

由于金属有机骨架 UiO-68-S 催化的反应为非均相反应, 我们可通过简单的离心来回收催化剂而用于第二次的催化循环反应. 因此, 我们将同一催化剂重复回收利用五次, 发现其仍然能够保持良好的催化活性 (图 6, 第五次产率为 81%); 并且, 催化五次循环后的粉末 X-射线衍射实验表明, 该金属有机骨架 UiO-68-S 具有良好的骨架稳定性 (图 3a).

为了研究金属有机骨架 UiO-68-S 光催化的硫醚氧化反应的普适性, 我们对反应的底物进行了拓展, 结果列于表 1 中. 从中可以看出, 在蓝光 LED 的照射下, UiO-68-S 可以有效的催化各类不同取代基的硫醚的氧化反应, 且具有良好的选择性和催化活性 (Entries 1~7).

图6 金属有机骨架 UiO-68-S 催化循环的产率

Figure 6 Recycling experiments of UiO-68-S for oxidation reaction of thioanisole

当底物为苯乙硫醚时, 产率略微有所降低(Entry 8). 当含有吸电子基团硝基时, 需要延长反应时间, 但其转化率和产率仍然不高, 而选择性较高(Entry 9). 当底物为二苯硫醚时, 延长反应时间, 能够提高转化率, 且产率尚可并保持较好选择性(Entry 10). 当使用相同量的配体 **H₂1** 或者 **H₂1** 与 ZrCl_4 的组合作为可见光催化剂时(Entries 11~12), 在相同条件下进行苯甲硫醚的氧化反应, 结果发现配体 **H₂1** 光催化的转化率和产率要低于 UiO-68-S 作为催化剂时, 但其选择性略高; 而将 **H₂1** 与 ZrCl_4 的简单组合作为可见光催化剂时, 发现其转化率有所提高, 但过氧化产物较多, 选择性有较大的降低. 综合转化率、产率以及选择性的结果来看, 金属有机骨

表1 金属有机骨架 UiO-68-S 光催化的各种不同硫醚的氧化反应^a

Table 1 Aerobic oxidation reaction of various sulfides photo-catalyzed by MOF UiO-68-S under blue LEDs irradiation

Entry	R ¹	R ²	Time/h	Conv./%	Yield/%	Select/%
1	H	Me	3	99	92	93
2	<i>p</i> -Cl	Me	2.5	99	92	93
3	<i>p</i> -Br	Me	3	99	92	93
4	<i>p</i> -F	Me	2.5	99	91	92
5	<i>p</i> -Me	Me	2.5	96	89	92
6	<i>p</i> -MeO	Me	2	99	89	90
7	<i>m</i> -MeO	Me	2	99	94	95
8	H	Et	2.5	95	86	91
9	<i>p</i> -NO ₂	Me	20	70	68	97
10	H	Ph	16	91	85	93
11 ^b	H	Me	3	70	69	99
12 ^c	H	Me	3	96	85	88

^a Reaction conditions: sulfides (0.1 mmol) and UiO-68-S (2 mg) in CH_3CN (2 mL) under air at room temperature with blue LEDs ($\lambda_{\text{max}}=450\text{ nm}$) irradiation. Conversion, yield and selectivity were determined by ^1H NMR. ^b **H₂1** as photocatalyst. ^c **H₂1** + ZrCl_4 as photocatalyst.

架 UiO-68-S 的可见光催化性能要优于它们的配体或配体与金属离子的简单组合.

为了进一步拓展金属有机骨架 UiO-68-S 对可见光催化有机化学反应的应用, 我们又研究了其光催化的苯硼酸类化合物氧化羟基化反应^[40,41], 具体结果见表 2. 在 *N,N*-二异丙基乙胺存在下的乙醇溶液中, 以 UiO-68-S 为光催化剂, 在蓝光 LED 的照射 6 h, 各种取代基的苯硼酸化合物均能被高效地氧化为羟基, 其转化率都为 100%, 且产率基本都大于 90%.

表2 金属有机骨架 UiO-68-S 光催化的各种不同苯硼酸类化合物氧化羟基化反应^a

Table 2 Aerobic oxidative hydroxylation of aryl boronic acids photo-catalyzed by MOF UiO-68-S under blue LEDs irradiation

Entry	Ar	Yield/%
1	Ph	99
2	<i>p</i> -Me-Ph	99
3	<i>m</i> -Me-Ph	99
4	<i>o</i> -Me-Ph	90
5	<i>p</i> -Et-Ph	99
6	<i>p</i> -MeO	99
7	<i>m</i> -MeO	99
8	<i>p</i> -Cl-Ph	99
9	<i>p</i> -Br-Ph	96
10	<i>p</i> -F-Ph	98
11	<i>p</i> -NC-Ph	99
12	<i>p</i> -CHO-Ph	99
13	<i>p</i> -CH ₃ OCO-Ph	99
14	<i>p</i> -Ph-Ph	99

^a Reaction conditions: boronic acid (0.1 mmol), DIEA (0.2 mmol) and UiO-68-S (2 mg) in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (2 mL) under air at room temperature with blue LEDs ($\lambda_{\text{max}}=450\text{ nm}$) irradiation for 6 h. Yields were determined by ^1H NMR.

根据相关文献报道, 在可见光催化苯甲硫醚选择性氧化为亚砜的反应中, 单线态氧 $^1\text{O}_2$ 为主要活性中间体^[31,37~39], 而苯硼酸转化为酚类过程中主要的氧化剂为超氧阴离子自由基 $\text{O}_2^{\bullet-}$ ^[40,41]. 进而, 我们利用 2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)和 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO)对产生的活性氧物种进行了捕获, 电子顺磁共振谱(electron paramagnetic resonance, EPR)表明以上两个反应中的活性氧物种分别为单线氧和超氧阴离子自由基(图 7).

3 结论

我们利用偶联反应设计合成了一个含有苯并噻二唑结构单元的对三联苯二羧酸配体 **H₂1**, 并采用混合配

图7 蓝光LED照射下, UiO-68-S的电子顺磁共振谱: (上)苯甲硫醚和TEMP的乙腈溶液; (下)DIEA和DMPO的乙醇溶液

Figure 7 EPR spectra of UiO-68-S under blue LED irradiation: (top) thioanisole and TEMP in CH_3CN ; (bottom) DIEA and DMPO in $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

体策略, 将其与二甲基修饰的对三联苯二羧酸配体 $\text{H}_2\mathbf{2}$ 以物质的量比 1 : 1, ZrCl_4 发生溶剂热反应而得到一种基于 Zr(IV) 的金属有机骨架 UiO-68-S. 由于其具有较高的比表面积以及高的骨架稳定性, 在空气中和蓝光LED的照射下, 该金属有机骨架可作为硫醚选择性氧化为亚砜以及芳香硼酸羟基化的非均相光催化剂. 本文的研究工作进一步证实了金属有机骨架可作为一种构筑具有高效的、可回收利用的、非金属的可见光光催化剂的平台.

4 实验部分

配体 $\text{H}_2\mathbf{2}$ 根据我们之前报道的方法合成^[32].

化合物 $\mathbf{4}$ 的合成: 称取碳酸铯(9.96 g, 30.61 mmol)和氟化铯(0.78 g, 5.1 mmol)于 250 mL 两口烧瓶中, 用 3 mL 水将其溶解, 加入 100 mL 四氢呋喃作溶剂, 通入氮气除气 2 h 后, 将化合物 $\mathbf{3}$ (3 g, 10.2 mmol)、对甲氧基苯硼酸(4.6 g, 25.5 mmol)、四(三苯基膦)钨(0.75 g, 1.02 mmol)和[1,1'-双(二苯基膦)二茂铁]二氯化钨(0.35 g, 0.31 mmol)加入两口烧瓶中, 抽真空充氮气, 重复五次. 然后加热至 90 °C 搅拌反应 24 h. 反应混合物冷却至室温, 用 200 mL 二氯甲烷萃取, 再用饱和食盐水(200 mL)水洗 3 次, 合并有机层并用无水硫酸钠干燥. 加入适量硅胶, 通过减压蒸馏除去溶剂, 粗产物进一步用 200~300 目硅胶柱层析分离提纯[V (二氯甲烷): V (乙酸乙酯) = 50 : 1]得到淡黄色化合物 $\mathbf{4}$ (3.5 g, 产率为 85%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.22 (d, J =8.6 Hz, 4H), 8.07 (d, J =8.6 Hz, 4H), 7.87 (s, 2H), 3.98 (s, 6H).

配体 $\text{H}_2\mathbf{1}$ 的合成: 将淡黄色化合物 $\mathbf{4}$ (2 g, 4.9 mmol) 加入到 250 mL 容量瓶中, 用 120 mL 四氢呋喃将其溶解, 把氢氧化钾(2.7 g, 49 mmol)溶解到 20 mL 甲醇溶液中, 然后投加至反应体系中, 反应温度为 90 °C 并产生回流,

反应 24 h. 反应体系冷却至室温, 有沉淀析出, 通过离心得到沉淀, 然后将其分散于 100 mL 四氢呋喃中, 加入 10 mL 三氟乙酸中和, 常温搅拌 10 h, 溶液由浊液变为清液, 最后变成浊液, 通过离心得到黄色沉淀, 并用乙醇与水(1 : 1)洗三遍得到纯净的黄色目标产物 $\text{H}_2\mathbf{1}$ (1.6 g, 产率为 88%). ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 13.05 (s, 2H), 8.18 (d, J =8.5 Hz, 4H), 8.13 (d, J =8.5 Hz, 4H), 8.09 (s, 2H).

MOF UiO-68-S 的合成: 称取配体 $\text{H}_2\mathbf{1}$ (100 mg, 0.26 mmol)、配体 $\text{H}_2\mathbf{2}$ (92 mg, 0.26 mmol) 和四氯化锆(136 mg, 0.58 mmol)于 250 mL 容量瓶中, 并加入 12 mL 乙酸和 150 mL N,N -二甲基甲酰胺. 加热至 100 °C, 以 1000 r/min 搅拌两天. 冷却至室温, 通过离心得到固体, 用 N,N -二甲基甲酰胺溶剂(100 mL)洗三次, 再用甲醇(100 mL)洗两次, 真空干燥后得到目标产物 UiO-68-S.

References

- [1] Shaw, M. H.; Twilton, J.; MacMillan, D. W. C. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898.
- [2] Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* **2008**, *322*, 77.
- [3] Xuan, J.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828.
- [4] Shi, L.; Xia, W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7687.
- [5] Wang, C.; Lu, Z. *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 179.
- [6] Zhang, G.; Bian, C.; Lei, A. *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 1428. (张国亭, 边长亮, 雷爱文, 催化学报, **2015**, *36*, 1428.)
- [7] Guan, B. C.; Xu, X. L.; Wang, H.; Li, X. N. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 1564. (关保川, 许孝良, 王红, 李小年, 有机化学, **2016**, *36*, 1564.)
- [8] Tan, F.; Xiao, W. J. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 85. (谭芬, 肖文精, 化学学报, **2015**, *73*, 85.)
- [9] Zheng, Y.-W.; Chen, B.; Ye, P.; Feng, K.; Wang, W.; Meng, Q.-Y.; Wu, L.-Z.; Tung, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10080.
- [10] Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
- [11] Nicewicz, D. A.; Nguyen, T. M. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 355.
- [12] Meng, Q.-Y.; Zhong, J.-J.; Liu, Q.; Gao, X.-W.; Zhang, H.-H.; Lei, T.; Li, Z.-J.; Feng, K.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19052.
- [13] Lei, T.; Liu, W.-Q.; Li, J.; Huang, M.-Y.; Yang, B.; Meng, Q.-Y.; Chen, B.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2479.
- [14] Sun, X. Y.; Yu, S. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 239. (孙晓阳, 俞寿云, 有机化学, **2016**, *36*, 239.)
- [15] Xie, Z.; Wang, C.; deKrafft, K. E.; Lin, W. J. *Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2056.
- [16] Jana, A.; Mondal, J.; Borah, P.; Mondal, S.; Bhaumik, A.; Zhao, Y. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10746.
- [17] Yu, X.; Cohen, S. M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9880.
- [18] Rueping, M.; Zoller, J.; Fabry, D. C.; Poschary, K.; Koenigs, R. M.; Weirich, T. E.; Mayer, J. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3478.
- [19] Wang, J.; Ma, J.; Li, X.; Li, Y.; Zhang, G.; Zhang, F.; Fan, X. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14237.
- [20] Chen, J.; Cen, J.; Xu, X.; Li, X. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 349.
- [21] Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673.
- [22] Cui, Y.; Li, B.; He, H.; Zhou, W.; Chen, B.; Qian, G. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 483.
- [23] Zhao, M.; Ou, S.; Wu, C.-D. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1199.
- [24] Guo, R.; Bai, J.; Zhang, H.; Xie, Y.; Li, J.-R. *Prog. Chem.* **2016**, *28*, 232. (郭瑞梅, 白金泉, 张恒, 谢亚勃, 李建荣, 化学进展, **2016**, *28*, 232.)
- [25] Huang, G.; Chen, Y. Z.; Jiang, H. L. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 113. (黄刚, 陈玉贞, 江海龙, 化学学报, **2016**, *74*, 113.)
- [26] Li, P.-Z.; Wang, X.-J.; Tan, S. Y.; Ang, C. Y.; Chen, H.; Liu, J.; Zou, R.; Zhao, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12748.
- [27] Li, P.-Z.; Wang, X.-J.; Liu, J.; Lim, J. S.; Zou, R.; Zhao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2142.

- [28] Wang, C.; Xie, Z.; deKrafft, K. E.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13445.
- [29] Toyao, T.; Ueno, N.; Miyahara, K.; Matsui, Y.; Kim, T.-H.; Horiuchi, Y.; Ikeda, H.; Matsuoka, M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16103.
- [30] Johnson, J. A.; Luo, J.; Zhang, X.; Chen, Y.-S.; Morton, M. D.; Echeverría, E.; Torres, F. E.; Zhang, J. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5283.
- [31] Johnson, J. A.; Zhang, X.; Reeson, T. C.; Chen, Y.-S.; Zhang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15881.
- [32] Zhang, W.-Q.; Li, Q.-Y.; Zhang, Q.; Lu, Y.; Lu, H.; Wang, W.; Zhao, X.; Wang, X.-J. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1005.
- [33] Li, Q.-Y.; Ma, Z.; Zhang, W.-Q.; Xu, J.-L.; Wei, W.; Lu, H.; Zhao, X.; Wang, X.-J. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11284.
- [34] Wei, N.; Zhang, Y. R.; Han, Z. B. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 8883.
- [35] Sk, M.; Biswas, S. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 3104.
- [36] Song, C.; Ling, Y.; Jin, L.; Zhang, M.; Chen, D.-L.; He, Y. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 190.
- [37] Liras, M.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *Macromolecules* **2016**, *49*, 1666.
- [38] Lang, X.; Zhao, J.; Chen, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4697.
- [39] Wang, H.; Jiang, S. L.; Chen, S. C.; Li, D. D.; Zhang, X. D.; Shao, W.; Sun, X. S.; Xie, J. F.; Zhao, Z.; Zhang, Q.; Tian, Y. P.; Xie, Y. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6940.
- [40] Luo, J.; Zhang, X.; Zhang, J. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2250.
- [41] Zou, Y.-Q.; Chen, J.-R.; Liu, X.-P.; Lu, L.-Q.; Davis, R. L.; Jørgensen, K. A.; Xiao, W.-J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 784.

(Lu, Y.)