共价有机框架材料作为非均相配体在有机合成中的应用

陈育萱^a 陈 奇^b 张占辉^{*,a}^(a) 河北师范大学化学与材料科学学院 河北省有机功能分子重点实验室
化学国家级实验教学示范中心 石家庄 050024)^(b) 河北化工医药职业技术学院 质量检测与管理系 石家庄 050026)

摘要 共价有机框架材料(covalent organic frameworks, COFs)是一类由轻质元素(C、O、N、B等)通过共价键构成的新型结晶多孔材料。由于其具有高比表面积、高孔隙率、高结晶度, COFs具有其它传统材料无法比拟的优点。COFs作为非均相配体负载金属离子能够实现不同类型的催化反应, 且催化剂能够重复使用。总结了 COFs作为非均相配体负载不同金属离子催化的有机反应最新研究进展。

关键词 共价有机框架材料; 多相催化; 有机合成; 非均相配体

Application of Covalent Organic Framework Materials as Heterogeneous Ligands in Organic Synthesis

Chen, Yuxuan^a Chen, Qi^b Zhang, Zhanhui^{*,a}^(a) Hebei Key Laboratory of Organic Functional Molecules, National Experimental Chemistry Teaching Center,
College of Chemistry and Materials Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024)^(b) Department of Quality Inspection and Management, Hebei Chemical and Pharmaceutical Vocational
Technology College, Shijiazhuang 050026)

Abstract Covalent organic frameworks (COFs) are a new type of crystalline porous material composed of light elements (C, O, N, B, etc.) through covalent bonds. Because of its high specific surface area, high porosity, and high crystallinity, COFs have advantages that other traditional materials can not match. By using COFs as heterogeneous ligands to support metal ions, different types of catalytic reactions can be realized, and the catalyst can be reused. The latest research progress of COFs as heterogeneous ligands supporting different metal ions to catalyze various organic reactions is summarized.

Keywords covalent organic framework materials; heterogeneous catalysis; organic synthesis; heterogeneous ligands

众所周知, 大部分有机化学反应需在催化条件下进行, 在工业中, 大约 80%的化学品是通过催化反应生产的^[1]。特别是过渡金属配合物催化的均相有机合成反应在有机合成领域占据主导地位, 该类过渡金属如钯、金、锌、钴、镍、钨、铜和铁配合物的使用大大改变了传统的有机合成效率, 缩短了合成路径^[2-3], 但这些均相催化体系还存在一些问题, 如催化剂与反应体系分离困难、后处理繁杂、反应器腐蚀、分散性能差、活性组分易流失、成本较高、应用范围较窄、产率和选择性低, 不适于连续化操作, 产品中易混有微量过渡金属残

留等。鉴于此, 将金属配合物催化剂固载到固体材料上, 或通过化学键联的手段, 先在载体表面上接枝具有特殊功能的基团, 再经由配位方式将过渡金属载于功能基团上, 发展非均相负载型金属配合物催化剂是解决上述问题的主要策略之一。常见的载体如分子筛、二氧化硅、氧化铝、有机聚合物、磁性纳米粒子、碳材料和硅材料等已被广泛应用^[4-5], 但是在一些方面仍存在不足, 如稳定性差、不易于表面修饰性等。

最近几年共价有机框架材料(Covalent Organic Frameworks, COFs)作为一类新型的材料, 在其合成和

* Corresponding author. E-mail: zhanhui@hebtu.edu.cn

Received July 15, 2021; revised August 26, 2021; published online September 2, 2021.

Dedicated to the 100th anniversary of chemistry at Nankai University.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21272053) and the Natural Science Foundation of Hebei Province (No. B2020205026).

国家自然科学基金(No. 21272053)和河北省自然科学基金(No. B2020205026)资助项目。

性能研究领域都得到了快速的发展. COFs 主要是由不同有机构筑基元通过可逆的共价键(C—C、C=N、C—N、C—O 和 B—O 等)连接起来的结构有序且功能可控的纯有机孔材料, 也常被称为“有机分子筛”, 相比于以氢键、范德华力等次级键作用力为驱动力得到的材料, 具有更好的化学/热稳定性, 可以在水、有机溶剂, 甚至是强酸强碱环境下保持结构稳定, 而且其孔道结构开放有序、空腔结构易于调节、低的密度、合成方法多样和易于功能化^[6-9]. 基于 COFs 材料的这些特殊性质, 该材料在环境污染物检测与去除^[10]、色谱分离^[11]、传感^[12]、染料吸附^[13]、气体分离与存储^[14-15]、水处理^[16]、能源存储及转化^[17]、固定化酶^[18]、二氧化碳转化与利用^[19]、生物医药^[20]、光电材料^[21]、电化学^[22]及光催化^[23-29]中得到了广泛应用. 由于 COFs 材料结构和功能的可调控性, 其在多相催化领域也显示了巨大的潜力^[30-35]. COFs 本身可以作为催化剂, 还可以通过后修饰的策略对其表面或孔道进行改性, 从而引入功能性物种或催化活性位点, 有效地实现其对特定反应的选择性调控. 如果设计的 COFs 带有配位基团还可以作为非均相配体与金属配位形成稳定的配合物, 从而有助于稳定金属中心, 提高过渡金属的催化活性. 这类催化剂往往具有催化效率高、选择性好、转化率高和可循环使用等优点. 而且克服了贵金属流失带来的经济损耗和环境污染等问题, 是一类较为理想的过渡金属非均相配体. 对于该领域, 主要包括设计带有合适配体的单体, 这些单体可以作为构建 COFs 的切块, 或通过后修饰在 COF 上构建具有配位功能的基团, 再与金属形成五元环或六元环配合物. 典型的配体主要有儿茶酚、联吡啶、卟啉、Salen 等, 这些配体能够与不同过渡金属配位, 从而实现不同类型的催化反应. 目前, 这方面的研究取得了一定的进展, 但 COF 作为配体在催化领域应用的综述报道较少, 本综述根据 COFs 材料与不同金属形成的配合物的制备方法 & 催化的有机反应进行总结, 同时指出该领域面临的问题与挑战.

1 COFs 负载铜

1.1 偶联反应

1.1.1 Chan-Lam 偶联反应

碳-氮键的构建在药物化学、材料科学、有机合成中有着非常重要的作用及地位, Chan-Lam 偶联反应已经成为构建碳-氮键的有效手段^[36-38], 尽管该反应已有很大的进展, 但是报道的方法仍然具有一些缺点, 如使用昂贵的配体、有毒有机溶剂和大量碱的加入、催化剂用量大、低产率、较长的反应时间、苛刻的反应条件、繁琐的后处理以及副产物的形成. 因此, 开发新的、更

高效、更便宜并且易于回收的催化剂用于 Chan-Lam 偶联反应是一个急需解决的问题. 2020 年刘恒烁等^[39]将 2,4,6-三羟基-1,3,5-苯三甲醛(TP)和 2,3-联吡啶-5,5'-二胺(Bpy)放入反应管, 在 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)/邻二氯苯(*o*-DCB)混合溶剂中, 加入乙酸水溶液, 并通过冷冻-泵-解冻循环脱气, 将反应管真空密封置于干式加热器中于 120 °C 加热 72 h, 采用真空溶剂热方法制备了一种含有联吡啶位点的共价有机骨架材料 TpBpy. 该材料具有丰富的联吡啶位点, 其上的氮原子含有大量可与金属进行配位的孤对电子, 采用后修饰法对其进行了功能化改性, Cu(OAc)₂ 与吡啶氮原子及羰基氧和氨基氮进行配位, 得到了 Cu(OAc)₂@TpBpy (Scheme 1), XPS 分析显示配位后 Cu 元素以 +2 氧化态存在. 该材料可用作苯硼酸与咪唑的 Chan-Lam 偶联反应的多相催化剂, 反应在甲醇中 70 °C 条件下进行, 用有机碱三乙胺(TEA)效果最好. 考察了与不同的铜盐如 CuI、Cu(NO₃)₂、CuCl₂、CuSO₄、Cu(CF₃SO₃)₂ 与 TpBpy 形成的配合物对反应的影响, 发现 Cu(OAc)₂@TpBpy 催化效率最高. 与其它多相催化体系相比, 该非均相配体不具有明显优势, 可能原因与铜离子所在的刚性配位环境有关. TpBpy 是一种二维层状结构, 催化活性组分 Cu 固载在联吡啶位点上, 即 TpBpy 六元环的边上, 如果将 TpBpy 视作一个有机配体, 则铜组分位于相对刚性的配位环境中, 结合 PXRD 数据拟合得其层状结构的层间距约为 0.35 nm, 较窄的层间距使固载的 Cu 的配位环境中的空间位阻较大, 不利用反应进行. 在无任何配体存在时与单独用 Cu(OAc)₂ 作催化剂相比, Cu(OAc)₂@TpBpy 催化活性反而降低.

反应机理与用均相铜盐类似, 如 Scheme 2 所示. 反应开始后, 苯硼酸的苯环发生转金属化反应配位至 Cu(II)中心(①→②), 碱与咪唑的活泼氢结合发生去质子化作用, 从而促进咪唑的 *N*-芳基化, 在碱 TEA 的促进下咪唑也与 Cu(II)中心配位(②→③). 在氧气的存在下, Cu(II)被氧化为 Cu(III)(③→④), 随后发生还原消除反应得到目标产物 1-苯基咪唑, 再生催化剂(④→⑤); 然后, Cu(I)被氧气氧化为 Cu(II)(⑤→①), 发生下一轮循环.

1.1.2 Suzuki 偶联反应

Suzuki 偶联反应是用于选择性构建 C—C 键, 特别是用于形成联芳基最通用、最有效的反应之一, 通常这个反应在 Pd、Ru 等贵金属催化下进行. 2020 年, Bhaumik 等^[40]通过 2,4,6-三甲酰基间苯三酚(TP)与 1,3,5-三(4-氨基苯基)三嗪的席夫碱反应, 合成了一种新的共价有机框架材料 TRIPTA, CuCl₂ 与富氮多孔 COF 材料 TRIPTA 上的羰基氧和氨基氮配位形成了 Cu^{II}-TRIPTA (Scheme

图式 1 Cu(OAc)₂@TpBpy 的合成
Scheme 1 Synthesis of Cu(OAc)₂@TpBpy

图式 2 Cu(OAc)₂@TpBpy 催化 Chan-Lam 偶联反应可能机理
Scheme 2 Plausible reaction mechanism for Chan-Lam coupling reaction catalyzed by Cu(OAc)₂@TpBpy

3). 制备的 TRIPTA 材料比表面积达到 1014 m²·g⁻¹, 与 Cu 配位后降到 583 m²·g⁻¹. 电子顺磁共振波谱(EPR)和

XPS 分析 Cu 元素配位后以 +2 价存在. 研究发现 Cu^{II}-TRIPTA 材料可作为非均相催化剂催化苯硼酸的碳

图式 3 Cu^{II} -TRIPTA 合成
Scheme 3 Synthesis of Cu^{II} -TRIPTA

碳偶联反应, 在甲醇中 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下合成了一系列联芳基化合物, 铜用量 $0.99\text{ mol}\%$, TON 达到 45 (Scheme 4). Cu^{II} -TRIPTA 由于高比表面积和二维-六边形 COF 纳米结构中的催化位点, 可能使其成为碳-碳键形成反应中的优异催化剂, 这从该反应中催化剂的高收率可以明显看出. 催化剂回收后重复使用至 6 个循环, 催化活性无明显变化, 表明其在碳碳键形成反应中具有较高的催化效率.

图式 4 Cu^{II} -TRIPTA 催化苯硼酸偶联反应合成联芳基化合物
Scheme 4 Cu^{II} -TRIPTA catalyzed synthesis of biaryl compounds by coupling reaction of phenylboronic acid

1.1.3 Glaser-Hay 偶联反应

Glaser-Hay 偶联反应是以苯乙炔为原料, 用铜盐作催化剂合成二炔化合物的重要反应, 该反应在有机合成、材料化学、超分子化学等领域发挥了关键作用. 2019 年, Chakraborty 等^[41]由 2-羟基苯-1,3,5-三甲醛和 4,4',4''-(吡啶-2,4,6-三基)三苯胺在二氯苯-丁醇溶剂混合物中采用真空溶剂热方法, 通过席夫碱反应制备了一种和 TRIPTA 类似的共价有机框架材料 IISERP-COF9, CuCl_2 与 COF 中的羰基氧和氨基氮配位, 利用抗坏血酸作为

还原剂还原 $\text{Cu}(\text{II})$ 为 Cu 和 $\text{Cu}(\text{I})$ 得到了 $\text{Cu}@\text{COF}$, 经过电感耦合等离子体(ICP)测定铜负载量为 7%(质量分数). 这种 $\text{Cu}@\text{COF}$ 被用来化学选择性地催化 Glaser-Hay 偶联反应, 反应在呈现了季铵盐 N,N,N',N' -四甲基乙二胺 (TMEDA) 条件下, 在氯仿/1,4-二氧六环混合溶剂中 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下进行, 以中等的收率($60\%\sim 80\%$)得到不对称二炔, Cu 用量 $0.0992\text{ mol}\%$, 转化频率达到 $45\sim 50$, 转化数 $175\sim 190$ (Scheme 5). 对照实验与 DFT 研究相结合, 揭示 COF 提供了阳离子环境以平衡不稳定的阴离子卤化铜中间体方面的作用, 并表明存在有利的底物 COF 氢键相互作用.

图式 5 $\text{Cu}@\text{COF}$ 催化 Glaser-Hay 偶联反应
Scheme 5 Glaser-Hay coupling catalyzed by $\text{Cu}@\text{COF}$

1.2 点击化学反应

自 2001 年美国化学家 Sharpless 等提出点击化学概念以来, $\text{Cu}(\text{I})$ 催化叠氮化合物与炔基化合物之间的 1,3-偶极环加成反应生成 1,2,3-三唑五元环化合物成为点击化学最成功的范例, 它能够两种不同物质通过五元环共价结合起来. 该方法具有收率高、立体选择性好, 副反应少、反应条件温和、分离提纯简单、环境污染小等

优点,因此在多个领域如药物化学、材料科学得到了广泛的应用. 点击化学对催化剂要求比较高,通常采用过渡金属离子化合物作为催化剂,目前常用的是Cu(I)化合物. 2020年, Gao等^[42]以2,4,6-三(4-氨基苯基)吡啶(TAPP)和2,6-二羟基萘-1,5-二甲醛(DHND)为原料,通过溶剂热法合成了T-D COF,然后与Cu(OAc)₂配位,由于T-D COF中含有羟基,这种特殊的结构使得铜离子和羟基以及COF层状结构中的亚胺之间的强配位成为可能,从N、O和Cu的XPS能谱确定铜与COF发生配位而不是物理吸附在COF上,ICP分析负载铜含量为8.9%(质量分数, Scheme 6). Cu@T-D COF被用作炔-叠氮化物中点击化学反应的高效非均相催化剂,在甲醇/水介质中表现出优异的催化活性,抗坏血酸钠被用作助催化剂还原Cu²⁺以获得Cu⁺活性位点, Cu@T-D COF催化剂在循环催化过程中表现出高催化活性和优异的稳定性,可以回收再利用(Scheme 7).

1.3 烯炔氧化

烯炔的氧化在有机合成中具有重要的作用,烯炔除了可以氧化成邻二醇和环氧类化合物外,将其断键氧化成醛酮类化合物也是其重要的一类反应,过渡金属如钨、钼、锰、钨、钼、铁、金和铜等在合适的配体存在下可催化该反应. 2017年, Mu等^[43]通过回流或溶剂热法由1,3,5-三(4-氨基苯基)三嗪(TAPT)和2,5-二羟基对苯二醛(DHTA)反应合成了和T-D COF类似的共价有机骨架TAPT-DHTA-COF_{HX}和TAPT-DHTA-COF_{DMF},通过回流得到的TAPT-DHTA-COF_{HX}具有更大的比表面积,比表面积达到2238 m²/g. Cu(OAc)₂在甲醇溶液中铜离子通过与羟基和亚胺配位有效地结合到COF上,得到COF负载铜催化剂Cu@COF_{DMF}和Cu@COF_{HX}, Cu@COF_{HX}负载铜含量达到16.3%(质量分数),比表面积达到1886 m²/g. 该材料在以叔丁基过氧化氢为氧化剂的苯乙烯的氧化反应中具有很好的活性和选择性,反应在乙腈中40℃条件下进行,反应5 h,苯乙烯的转化率为76.13%,苯甲醛产率为58%, α -甲基苯乙烯的转化率能达到98.77%,苯乙酮产率为93%. 催化剂在苯乙烯的氧化反应中使用三次的催化活性均未见明显变化(Scheme 8).

1.4 其它反应

二氧化碳是大气气候变暖最重要的温室气体之一,将二氧化碳高效转化成高附加值化学品既可减少CO₂排放,“变废为宝”,又能化解产能过剩、完善相关产业链. 过渡金属催化CO₂参与的2-溴-3-烷基丙烯酸与胺反应合成噁唑啉酮是目前二氧化碳转化研究中一类重要反应. 2020年, Islam等^[44]通过溶剂热法由2,4,6-三甲酰

基间苯三酚与3,3'-二羟基联苯胺反应合成了结晶共价有机骨架,然后与CuCl₂配位,用抗坏血酸作还原剂,得到Cu/Cu_xO_y负载COF催化剂Cu@COF-BD(OH)₂ (Scheme 9). 铜与酚羟基氧、氨基和酮羰基配位形成稳定的配合物, XPS分析显示铜以Cu⁺(Cu₂O)和Cu²⁺(CuO)形式存在,该催化剂具有较大的比表面积、可调的孔径和巨大的二氧化碳捕获效率. 在Cu@COF-BD(OH)₂催化下,2-溴-3-烷基丙烯酸与胺衍生物在无碱条件室温和CO₂反应,以优异的产率可环化得到噁唑烷二酮衍生物(Scheme 10).

炔丙基胺作为一类重要的结构骨架和生物活性化合物,已被广泛应用于医药和合成化学领域,该类化合物通常在Au、Ag、Fe、Cu和Co-络合物催化下通过炔-二卤甲烷-胺(AHA)偶联反应制备. 在2021年, Dong课题组^[45]通过1,4-二甲酰肼基-2-甲基苯(DBHMB)和2,4,6-三甲酰基间苯三酚醛缩合,以克级规模合成了COF材料COF-DM,该材料能通过Cu—N和Cu—O配位稳定Cu(II)离子于COF框架中, ICP分析铜负载量为13.0%(质量分数),比表面积达到445.82 m²/g (Scheme 11). 该材料可以作为一种稳定的非均相催化剂,对炔炔-二卤甲烷-胺偶联反应展现出非常高的催化活性,反应在乙腈溶液中,在呈现了1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)的条件下进行,铜用量为1.5 mol%,反应在克级规模仍能高产率得到目标化合物(Scheme 12).

2 COF负载Pd

2.1 Suzuki-Miyaura 偶联反应

Suzuki-Miyaura 偶联反应是有机卤化物与有机硼试剂在过渡金属催化下发生的交叉偶联反应,该反应作为构筑C—C键最有效的方法之一,在现代有机合成化学中得到广泛应用. 过渡金属催化的均相反应体系存在一些弊端,如催化剂不能重复使用、产物分离困难以及产物中含有痕量过渡金属催化剂残留等. 因此,开发可循环使用的负载型高效催化剂已成为解决上述问题的重要途径之一^[46]. 根据COFs的特点,近几年发展了多种类型的COF材料,然后通过配位螯合的方式将金属钯配位于功能基团上,从而实现催化剂的负载用于催化Suzuki-Miyaura 偶联反应(Scheme 13).

2020年, Zhao课题组^[47]利用溶剂热方法,通过四(4-氨基苯基)甲烷与2,2'-联吡啶-5,5'-二甲醛反应构建了以联吡啶为配位中心的三维共价有机框架材料(TPM-3D-COF-BPY),比表面积达到955.56 m²/g,再与K₂PdCl₄在甲醇/水溶液中搅拌24 h,用NaBH₄还原得到了一个COF负载Pd的催化材料,钯负载量为8.1%(质量分数,

图式 6 Cu@T-D COF 的合成
Scheme 6 Synthesis of Cu@ T-D COF

Scheme 14). 该催化剂在 Suzuki-Miyaura 偶联反应中表现出良好的催化活性, 反应在 DMF/H₂O (*V*:*V*=1:1)

70 °C 条件下进行, 用碳酸钾作为碱, 催化剂用量 0.06 mol%, 对带有供电子基团的碘苯、溴苯和芳基硼酸反应

图式 7 Cu@T-D COF 催化炔-叠氮化物点击反应

Scheme 7 Cu@T-D COF catalyzed alkyne-azide click reaction

图式 8 Cu@COFHx 催化选择性烯烃氧化

Scheme 8 Selective oxidation of olefins catalyzed by Cu@COFHx

图式 9 Cu@COF-BD(OH)₂ 的合成Scheme 9 Synthesis of Cu@COF-BD(OH)₂ 图式 10 Cu@COF-BD(OH)₂ 催化的的环化反应Scheme 10 Cyclization reaction catalyzed by Cu@COF-BD(OH)₂

图式 11 Cu(II)@COF-DM 的合成
Scheme 11 Synthesis of Cu(II)@COF-DM

图式 12 Cu(II)@COF-DM 催化合成烯丙基胺
Scheme 12 Synthesis of allylamine catalyzed by Cu(II)@COF-DM

图式 13 Pd@COF 催化的 Suzuki-Miyaura 偶联反应

Scheme 13 Suzuki-Miyaura coupling reaction catalyzed by Pd@COF

图式 14 Pd@TPM-3D-COF-BPY 的合成

Scheme 14 Synthesis of Pd@TPM-3D-COF-BPY

得到很高的产率,对带有强吸电子基团的溴苯和碘苯仅得到中等收率的产物。

2021 年, Liu 等^[48]报道通过溶剂热法经过 2,4,6-三羟基 1,3,5 苯三甲醛(TP)和对苯二胺通过席夫碱反应得到类似 TRIPTA 共价有机框架材料 COF-SMC, 该材料上的羰基氧和氨基氮与钯配位后得到 Pd/COF-SMC 催化剂, 该催化剂能高效的催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应, 催化剂用量 0.5 mol%, 在乙醇溶液中用 Cs_2CO_3 作为碱 80 °C 条件下, 各种取代基的芳基碘化物和芳基硼酸都能高产率地在乙醇溶液中顺利完成, 反应具有选择性, 芳基硼酸中 F、Cl 和 Br 取代基不受影响。

2.2 Sonogashira 偶联反应

Sonogashira 偶联反应是芳(烯)基卤化物与末端炔烃之间通过交叉偶联形成新的 C—C 键及炔基化的最有效方法之一, 在此反应中金属催化剂起着重要的催化作用。2014 年, Banerjee 课题组^[49]以 2,4,6-三羟基-1,3,5 苯三甲醛(TP)和对苯二胺为原料, 通过溶剂热法制备了类似 TRIPTA 的 COF 材料 TpPa-1, TpPa-1 表现出高结晶度和良好的热稳定性, 该材料在沸水、盐酸和氢氧化钠水溶液中稳定, 用 Na_2PdCl_4 作为钯源, 通过羰基氧和氨基氮配位到骨架中, 然后用 NaBH_4 进一步还原钯得到 $\text{Pd}(0)\text{@TpPa-1}$, 制备的 $\text{Pd}(0)\text{@TpPa-1}$ 可以催化碘苯和苯乙炔的 Sonogashira 偶联反应, 催化剂用量 0.962 mol%(以钯计), 用碳酸钠作为碱, 甲醇作为溶剂, 该催化剂还表现出良好的官能团耐受性和优异的稳定性, 在 4 次循环后没有任何显著的活性损失(Scheme 15)。

图式 15 Pd(0)@TpPa-1 催化 Sonogashira 偶联反应

Scheme 15 Pd(0)@TpPa-1 catalyzes Sonogashira coupling reaction

2.3 Heck 偶联反应

Heck 反应通常指卤代芳烃、苯甲酰氯、硼酸或芳基重氮盐等与乙烯基化合物在过渡金属催化下形成与不饱和双键相连的新 C—C 键的反应, 其产物有直链与支链两种, 直链与支链产物的比例可通过催化剂中配体来调控。2020 年, Ji 课题组^[50]报道了一种由均苯三甲醛和 3,3'-二羟基联苯胺在 1,4-二氧六环/正丁醇/乙酸条件下, 通过亚胺键构筑骨架上带有羟基的共价有机骨架 COF-BTDH, 利用 COF-BTDH 材料中的亚胺氮和羟基氧作为配位点, 将其与钯配位得到 Pd/COF-BTDH, 钯负载量为 5.13%, 比表面积 65.6 m^2/g , 该材料在盐酸溶液、氢氧化钠溶液、水及各种有机溶剂中处理 3 d, 晶形未发生变化(Scheme 16)。该材料可催化烯烃和芳基硼酸酯的 Heck 反应, COF-BTDH 配体和醋酸钯用量 6 mol%, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 作为协同催化剂, 反应在 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)溶液中氧气气氛中 40 °C 条件下进行。该催化剂表现出极其优越的区域选择性和广泛的底物适用性, 直链与支链产物比例可达 $>100:1$ 。相关实验证明, COF 规则的孔道结构和配位方式对区域选择性调控起到了重要作用。且 Pd/COF-BTDH 可重复使用 9 次, 催化活性和区域选择性没有降低(Scheme 17)。

图式 16 Pd(0)/COF-BTDH 的合成
Scheme 16 Synthesis of Pd(0)/COF-BTDH

图式 17 Pd/COF-BTDH 催化的 Heck 反应
Scheme 17 Heck reaction catalyzed by Pd/COF-BTDH

2016 年, Zhang 等^[51]以 1,3,6,8-四(对氨基苯基)芘(PyTTA)为原料与不同比例的 2,2'-联吡啶-5,5'-二甲醛和 4,4'-联苯基二甲醛反应, 成功把联吡啶配体引入到二维材料中, 由于 COF 是以亚胺键连接构筑形成的, 因此框架中同时存在联吡啶和亚胺键两种含氮配体, 这两种配体均可参与 Pd(OAc)₂ 配位. 与亚胺键配位的 Pd(OAc)₂ 分布于框架的层与层之间, 而与联吡啶配位的则部分占据了框架的孔道. 由于框架中的联吡啶配体含量可通过加入 2,2'-联吡啶-5,5'-二甲醛含量的变化实现调控, 因此可调节与其配位的 Pd(OAc)₂ 含量. 研究发现 Pd(II)@75% BPy COF 对 Heck 反应催化活性最高, 反应在呈现了碳酸钾的 DMF 溶液中 105 °C 进行, 产率达 73%~

96%, 反应速率遵循一级动力学曲线, 且催化剂经 4 次循环仍能保持高活性且框架的有序结构也未被破坏 (Scheme 18 and 19).

3 COF 负载铱

2019 年, Vardhan 等^[52]同样用 4,4',4'',4'''-(芘-1,3,6,8-四基)四苯胺(PyTTA)与单纯的 2,2'-联吡啶-5,5'-二醛通过溶剂热方式制备了具有联吡啶的二维共价有机框架材料(Py-2,2'-BPyPh COF), 铱络合物与 COF 材料上连吡啶氮配位得到 Ir_{cod}(I)@Py-2,2'-BPyPh COF, ICP 分析含量为 3.1%(质量分数). 该材料具有高孔隙率和良好的稳定性, 在催化芳烃和杂芳烃的 C—H 硼酸化反应中表

图式 18 Pd@Bpy COF 的合成
Scheme 18 Synthesis of Pd@Bpy COF

图式 19 Pd@Bpy COF 催化的 Heck 反应
Scheme 19 Heck reaction catalyzed by Pd@Bpy COF

现出优异的催化活性。反应在庚烷溶液 70 °C 条件下进行, 催化剂用量 0.6 mol% Ir, 单独使用 Ir_{cod}(I)给出很低的产率, 研究发现在 Ir_{cod}(I)@Py-2,2'-BPyPh COF 催化下带有吸电子和供电子基团的芳烃及杂环芳烃如吡咯和

噻吩都能与联硼酸频那醇酯反应得到硼化产品。该催化剂具有优异的可回收性、可重复使用性和稳定性 (Scheme 20)。

图式 20 $\text{Ir}_{\text{cod}}(\text{I})@\text{Py}-2,2'\text{-BPyPh}$ COF 催化合成苯基硼酸酯
Scheme 20 Synthesis of phenyl boronate catalyzed by $\text{Ir}_{\text{cod}}(\text{I})@\text{Py}-2,2'\text{-BPyPh}$ COF

4 COF 负载银

为控制大气中有害二氧化碳气体(温室气体)的不断 增加已经成为一个全球关注的问题, 无疑需要加以解决. Islam 课题组^[53]在通过 2,4,6-三甲酰基间苯三酚(TP) 与 1,3,5-三(4-氨基苯基)三嗪合成的共价有机框架材料 TRIPTA 上(Scheme 3)配位金属银纳米粒子来实现这一 目标. 这些富含 N 和 O 中心的 COF 可以与它们外表面的 Ag NP 紧密地结合, Ag 负载量为 3.86%(质量分数). 该材料具有优异的表面积、孔隙率和高 CO_2 捕获能力, 在 *N*-碘代琥珀酰亚胺(NIS)的存在下, 能催化烯丙胺与 CO_2 的环化反应合成 2-噁唑烷酮衍生物, 反应在无溶剂、无碱、80~40 °C 条件下进行(Scheme 21).

图式 21 Ag@TpTta 催化的环化反应
Scheme 21 Cyclization reaction catalyzed by Ag@TpTta

5 COF 负载金

Banerjee 课题组^[54]通过溶剂热方法用 2,4,6-三甲酰基间苯三酚和对苯二胺做前体制备了 COF 材料 TpPa-1, 利用 TpPa-1 材料中的亚胺氮和羰基氧作为配位点将其与 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配位, 硼氢化钠还原得到多孔材料 $\text{Au}(0)@\text{TpPa}-1$, 该材料在水、酸性、碱性介质中具有高度稳定性, 金负载量大约 1.2%(质量分数). 该材料在硝基还原反应中比 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 具有更高的反应活性, 催化剂在重复使用 6 个循环后晶形和催化活性没有明显变化(Scheme 22).

图式 22 $\text{Au}(0)@\text{TpPa}-1$ 催化硝基苯酚还原
Scheme 22 $\text{Au}(0)@\text{TpPa}-1$ catalyzed nitrophenol reduction

6 COF 负载钕

2019 年 Vardhan 等^[55]采用真空溶剂热方法以 2,4,6-

三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪和 2,3-二羟基对苯二甲醛为前体, 通过醛胺脱水缩合反应在酸催化下合成了含双羟基官能团 COF 材料 TAPT-2,3-DHTA, 合成的 TAPT-2,3-DHTA 具有丰富的双羟基位点, 其上的氧原子含有大量可与金属进行配位的孤对电子. 采用后修饰法对 TAPT-2,3-DHTA 进行了功能化改性, 将活性组分钕源与氧原子进行配位, 固载到 TAPT-2,3-DHTA 的多孔骨架内得到负载钕的材料 VO-TAPT-2,3-DHTA, 钕负载量为 4.9%(质量分数), EPR 谱显示了 V (IV)的特征(Scheme 23). 该材料用于 Prins 缩合和硫化物氧化反应表现出良好的催化活性, 通过优化反应条件发现乙腈是该催化反应的最佳溶剂, 催化剂用量 0.4 mol% (Scheme 24). PXRD、FT-IR 和 SEM 表征结果表明反应后的催化剂仍保持原有骨架.

7 COF 负载铁

2018 年, Buarque 等^[56]报道了一种将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配位在层状结晶亚胺基介孔共价有机框架(TPB-DMTP-COF)上, 制备了铁基非均相催化材料 $\text{FeCl}_3@\text{TPB-DMTP-COF}$ (Scheme 25). 这种新的材料用于肉桂酸的脱羧氧化交叉偶联反应显示出优异的催化活性, 单独使用 FeCl_3 或 TPB-DMTP-COF 都没有偶联产物形成, 表明铁和 COF 的配合物才能对反应具有催化作用(Scheme 26). 与现有的均相和多相铁催化材料相比, 该催化材料的稳定性与可循环实用性较高.

8 COF 负载铂

在 2020 年, Alemán 课题组^[57]首先制备了带有一个醛基的(II)-羟基喹啉络合物, 在过量 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPB, 1:4)存在下使用 DMSO 作为溶剂和乙酸作为催化剂, 原位生成截短单体, 无需分离亚胺产物. 然后, 截短单体在 DMSO 中再与 1,3,5-苯三甲醛(BTCA)反应, 通过单体截断策略将光催化 Pt(II)配合物负载基于亚胺的共价有机框架中, 这种策略允许将仅具有一个能够缩合到亚胺框架中的官能团的分子片段掺入, 铂含量为 0.3%(质量分数)(Scheme 27). 所得 Pt@COF 的光催化活性应用于上述硫化物氧化为亚砷的反应中(Scheme 24), 反应在蓝光照射下甲醇溶液中进行, 研究结果表明该反应同时经历了光氧化还原和能量转移过程. 由于将 Pt(II)中心固定并分散到有机骨架中, 催化活性大大提高, 转化数(TON)达到 25000, 反应时间显著减少. 该光催化剂还能应用于溴代衍生物的脱溴反应, 反应在蓝光照射下氩气氛中室温乙醇溶液中进行, 二异丙基乙胺(DIPEA)作为牺牲电子供体, 溴丙二酸二乙酯、苄溴、苯甲酰溴、2-溴吡啶等都能还原脱溴, 转化数达到

图式 23 VO-TAPT-2,3-DHTA 的合成
Scheme 23 Synthesis of VO-TAPT-2,3-DHTA

图式 24 VO-TAPT-2,3-DHTA 催化 Prins 反应和硫化物氧化
Scheme 24 VO-TAPT-2,3-DHTA catalyzed Prins reaction and sulfide oxidation

图式 25 $\text{FeCl}_3@TPB\text{-DMTP-COF}$ 的合成
Scheme 25 Synthesis of $\text{FeCl}_3@TPB\text{-DMTP-COF}$

图式 26 $\text{FeCl}_3@TPB\text{-DMTP-COF}$ 催化的肉桂酸的脱羧氧化交叉偶联反应
Scheme 26 $\text{FeCl}_3@TPB\text{-DMTP-COF}$ -catalyzed decarboxylation oxidative cross-coupling reaction of cinnamic acid

图式 27 Pt@COF 的合成
Scheme 27 Synthesis of Pt@COF

7500 (Scheme 28).

图式 28 溴代衍生物的光加氢脱溴
Scheme 28 Photohydrodehalogenation of bromo-derivatives

9 COF 负载双金属

2016 年, Gao 课题组^[58]由 4,4',4'',4'''-(苣-1,3,6,8-四基)四苯胺(PyTTA)和 2,2'-联吡啶-5,5'-二醛(BPyDCA)通过溶剂热方法合成了带有联吡啶和亚胺配体的 COF 材料 Py-2,2'-BPyPh COF, 通过简单的渗透法, 先负载

Mn^{2+} , 再负载 Pd^{2+} , 从而制备了负载双金属的 COF 材料 $\text{Mn/Pd@Py-2,2'-BPyPh}$, 锰和钯的负载量分别为 0.8% 和 9.3%(质量分数, Scheme 29). 研究发现 Mn^{2+} 只能负载到联吡啶配体上, 进一步负载 Pd^{2+} 后 Mn^{2+} 不被取代. 用 4,4'-联苯二醛代替 2,2'-联吡啶-5,5'-二醛制备的不含联吡啶的 COF 材料, Mn^{2+} 不被负载. $\text{Mn/Pd@Py-2,2'-BPyPh}$ 可高效催化 Heck-环氧化串联反应, 两步收率能达到 94% (Scheme 30). 该报道为开发 COF 配位双金属催化剂材料在其它催化反应方面的应用提供了新的方式与思路.

本文主要总结了 COFs 作为非均相配体与过渡金属形成五元或六元配合物及这些配合物催化的有机化学

图式 29 Mn/Pd@Py-2,2'-BPyPh 的合成
Scheme 29 Synthesis of Mn/Pd@Py-2,2'-BPyPh

图式 30 Mn/Pd@Py-2,2'-BPyPh 催化 Heck-环氧化串联反应
Scheme 30 Mn/Pd@Py-2,2'-BPyPh catalyzed Heck-epoxidation tandem reaction

反应, 将金属配位在 COF 上形成非均相配合物既保持了贵金属不易流失, 又大幅度提高了催化活性和选择性, 还用于连续操作, 易于分离和回收重复使用. COFs 作为一种具有重大潜力且快速发展的非均相配体, 其在催化领域表现出了广阔的应用前景. 但是 COF 作为非

均相配体在实际应用方面还面临许多挑战, 还有一些问题需要解决: (1)如何有效地控制骨架中金属负载量和分散性; (2)如何使用更加低廉的原料大量合成稳定的 COF 配体; (3)催化剂的活性和选择性还需要提高; (4) COFs 与金属配合物共同催化有机反应的研究尚处于初步探

索阶段,对 COFs 和金属配合物如何协调共同催化反应的机理有待与量子计算化学有效结合进行详细研究;(5) COFs 配体的种类还很有限,催化有机反应的类型还需要进一步扩展;(6) COFs 与金属离子的作用位点、结合方式对于催化材料的性能包括循环稳定性等至关重要,这方面还需要进行详细研究;(7)目前 COFs 负载金属催化剂的循环使用次数有限,需要开发强稳定性的 COFs;(8) COF 可负载的金属含量、理论负载量与实际负载量是衡量材料催化性能的重要因素,这方面缺乏系统性的理论和数值分析等方面的支持,需要进一步加大这方面研究;(9)通过 COFs 所携带的基团可调控配体的电子效应和空间效应,进而达到提高催化剂活性和循环使用性能的目的,但 COFs 结构与催化性能之间的关系及 COFs 作为配体的功能尚不明确;(10)发展具有手性的 COFs 骨架负载金属催化剂用于催化不对称有机反应.相信随着更多的深入研究,一些新型、稳定、具有高活性/选择性的 COFs 配体被发展,COFs 在催化领域的应用将获得更大突破.

References

- [1] Lu, L. F.; Zou, S. H.; Fang, B. Z. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 6020.
- [2] Peng, L. F.; Hu, Z. F.; Lu, Q. C.; Tang, Z. L.; Jiao, Y. C.; Xu, X. H. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, *30*, 2151.
- [3] Li, J. X.; Du, Z. X.; Pan, Q. Y.; Zhang, L. L.; Liu, D. L. *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *509*, 119677.
- [4] Chen, M. N.; Mo, L. P.; Cui, Z. S.; Zhang, Z. H. *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.* **2019**, *15*, 27.
- [5] Sankar, M.; He, Q.; Engel, R. V.; Sainna, M. A.; Logsdail, A. J.; Roldan, A.; Willock, D. J.; Agarwal, N.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 3890.
- [6] Geng, K.; He, T.; Liu, R.; Dalapati, S.; Tan, K. T.; Li, Z.; Tao, S.; Gong, Y.; Jiang, Q.; Jiang, D. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814.
- [7] Liu, Y.; Zhou, W.; Teo, W. L.; Wang, K.; Zhang, L.; Zeng, Y.; Zhao, Y. *Chem* **2020**, *6*, 3172.
- [8] Rodriguez-San-Miguel, D.; Montoro, C.; Zamora, F. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2291.
- [9] Chen, X. Y.; Geng, K. Y.; Liu, R. Y.; Tan, K. T.; Gong, Y. F.; Li, Z. P.; Tao, S. S.; Jiang, Q. H.; Jiang, D. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 5050.
- [10] Zhang, A. R.; Ai, Y. J. *Prog. Chem.* **2020**, *32*, 1564 (in Chinese). (张安睿, 艾玥洁, 化学进展, **2020**, *32*, 1564.)
- [11] Wei, X.; Chen, J.; Guan, M.; Qiu, H.-D. *Chin. J. Anal. Chem.* **2019**, *47*, 1721 (in Chinese). (魏欣, 陈佳, 关明, 邱洪灯, 分析化学, **2019**, *47*, 1721.)
- [12] Yu, G.; Wang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1437 (in Chinese). (于歌, 汪成, 有机化学, **2020**, *40*, 1437.)
- [13] Fang, J.; Zhao, W. J.; Zhang, M. H.; Fang, Q. R. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 186 (in Chinese). (方婧, 赵文娟, 张明浩, 方千荣, 化学学报, **2021**, *79*, 186.)
- [14] Fu, J. R.; Ben, T. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 805 (in Chinese). (付静茹, 贲腾, 化学学报, **2020**, *78*, 805.)
- [15] Wang, T.; Xue, R.; Wei, Y. L.; Wang, M. Y.; Guo, H.; Yang, W. *Prog. Chem.* **2018**, *30*, 753 (in Chinese). (王婷, 薛瑞, 魏玉丽, 王明玥, 郭昊, 杨武, 化学进展, **2018**, *30*, 753.)
- [16] Jiang, C. H.; Feng, X.; Wang, B. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 466 (in Chinese). (蒋成浩, 冯霄, 王博, 化学学报, **2020**, *78*, 466.)
- [17] Peng, Z. K.; Ding, H. M.; Chen, R. F.; Gao, C.; Wang, C. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*(8), 681 (in Chinese). (彭正康, 丁慧敏, 陈如凡, 高超, 汪成, 化学学报, **2019**, *77*, 681.)
- [18] Hou, C.; Chen, W. Q.; Fu, L. H.; Zhang, S. F.; Liang, C. *Prog. Chem.* **2020**, *32*, 895 (in Chinese). (侯晨, 陈文强, 付琳慧, 张素凤, 梁辰, 化学进展, **2020**, *32*, 895.)
- [19] Lan, X. W.; Bai, G. Y. *Prog. Chem.* **2020**, *32*, 1482 (in Chinese). (兰兴旺, 白国义, 化学进展, **2020**, *32*, 1482.)
- [20] Esrafil, A.; Wagner, A.; Inamdar, S.; Acharya, A. P. *Adv. Healthcare Mater.* **2021**, *10*, 2002090.
- [21] Zeng, J. Y.; Wang, X. S.; Xie, B. R.; Li, M. J.; Zhang, X. Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 10087.
- [22] Zhao, X.; Pachfule, P.; Thomas, A. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 6871.
- [23] Yang, Q.; Luo, M. L.; Liu, K. W.; Cao, H. M.; Yan, H. J. *Appl. Catal., B* **2020**, *276*, 119174.
- [24] Lopez-Magano, A.; Jimenez-Almaraz, A.; Aleman, J.; Mas-Ballete, R. *Catalysts* **2020**, *10*, 720.
- [25] Li, L.; Li, P. F.; Wang, B. *Chem. J. Chin. Univ.* **2020**, *41*, 1917 (in Chinese). (李丽, 李鹏飞, 王博, 高等学校化学学报, **2020**, *41*, 1917.)
- [26] Wang, H.; Wang, H.; Wang, Z.; Tang, L.; Zeng, G.; Xu, P.; Chen, M.; Xiong, T.; Zhou, C.; Li, X.; Huang, D.; Zhu, Y.; Wang, Z.; Tang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 4135.
- [27] Guo, L. P.; Jin, S. B. *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 973.
- [28] Zhao, S. Y.; Liu, C.; Xu, H.; Yang, X. B. *Prog. Chem.* **2020**, *32*, 274 (in Chinese). (赵苏艳, 刘畅, 徐浩, 杨晓博, 化学进展, **2020**, *32*, 274.)
- [29] Wei, P. F.; Qi, M. Z.; Wang, Z. P.; Ding, S. Y.; Yu, W.; Liu, Q.; Wang, L. K.; Wang, H. Z.; An, W. K.; Wang, W. J. *Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4623.
- [30] Liu, J. G.; Wang, N.; Ma, L. L. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 338.
- [31] Sharma, R. K.; Yadav, P.; Yadav, M.; Gupta, R.; Rana, P.; Srivastava, A.; Zboril, R.; Varma, R. S.; Antonietti, M.; Gawande, M. B. *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 411.
- [32] Zhi, Y. F.; Wang, Z. R.; Zhang, H. L.; Zhang, Q. C. *Small* **2020**, *16*, 2001070.
- [33] Fan, M. Y.; Wang, W. D.; Zhu, Y. Y.; Sun, X.; Zhang, F. W.; Dong, Z. P. *Appl. Catal., B* **2019**, *257*, 117942.
- [34] Cheng, H. Y.; Wang, T. *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 144.
- [35] Guo, J.; Jiang, D. L. *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 869.
- [36] Duan, X. Y.; Liu, N.; Wang, J.; Ma, J. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 661 (in Chinese). (段希焱, 刘宁, 王佳, 马军营, 有机化学, **2019**, *39*, 661.)
- [37] Han, Y.; Zhang, M.; Zhang, Y. Q.; Zhang, Z. H. *Green Chem.* **2018**, *20*, 4891.
- [38] Di, J. Q.; Zhang, M.; Chen, Y. X.; Wang, J. X.; Geng, S. S.; Tang, J. Q.; Zhang, Z. H. *Green Chem.* **2021**, *23*, 1041.
- [39] Liu, H. S.; Yu, Z. Q.; Sun, Z. C.; Wang, Y.; Liu, Y. Y.; Wang, A. J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2020**, *41*, 1091 (in Chinese). (刘恒烁, 遇治权, 孙志超, 王瑶, 刘颖雅, 王安杰, 高等学校化学学报, **2020**, *41*, 1091.)
- [40] Das, S. K.; Krishna Chandra, B.; Molla, R. A.; Sengupta, M.; Islam, S. M.; Majee, A.; Bhaumik, A. *Mol. Catal.* **2020**, *480*, 110650.
- [41] Chakraborty, D.; Nandi, S.; Mullangi, D.; Halder, S.; Vinod, C. P.; Vaidyanathan, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 15670.
- [42] Gao, T.; Su, X.; Xu, H.; Hu, H.; Zeng, C.; Gao, Y. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 15010.
- [43] Mu, M. M.; Wang, Y. W.; Qin, Y. T.; Yan, X. L.; Li, Y.; Chen, L. G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 22856.
- [44] Sarkar, S.; Ghosh, S.; Mondal, J.; Islam, S. M. *Chem Commun.* **2020**, *56*, 12202.
- [45] Kan, X.; Wang, J. C.; Kan, J. L.; Shang, J. Y.; Qiao, H.; Dong, Y. B. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 3393.
- [46] Han, Y.; Di, J. Q.; Zhao, A. D.; Zhang, Z. H. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, e5172.
- [47] Sun, Q.; Wu, C.; Pan, Q.; Zhang, B.; Liu, Y.; Lu, X.; Sun, J.; Sun,

- L.; Zhao, Y. *ChemNanoMat* **2020**, 7, 95.
- [48] Liu, J.; Zhan, H.; Wang, N.; Song, Y.; Wang, C.; Wang, X.; Ma, L.; Chen, L. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, 4, 6239.
- [49] Pachfule, P.; Panda, M. K.; Kandambeth, S.; Shivaprasad, S. M.; Díaz, D. D.; Banerjee, R. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 7944.
- [50] Han, J.; Sun, X.; Wang, X.; Wang, Q.; Hou, S.; Song, X.; Wei, Y.; Wang, R.; Ji, W. *Org. Lett.* **2020**, 22, 1480.
- [51] Zhang, J. Q.; Peng, Y. S.; Leng, W. G.; Gao, Y. A.; Xu, F. F.; Chai, J. L. *Chin. J. Catal.* **2016**, 37, 468.
- [52] Vardhan, H.; Pan, Y.; Yang, Z.; Verma, G.; Nafady, A.; Al-Enizi, A. M.; Alotaibi, T. M. *APL Mater.* **2019**, 7, 101111.
- [53] Ghosh, S.; Khan, T. S.; Ghosh, A.; Chowdhury, A. H.; Haider, M. A.; Khan, A.; Islam, S. M. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8, 5495.
- [54] Pachfule, P.; Kandambeth, S.; Diaz Diaz, D.; Banerjee, R. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 3169.
- [55] Vardhan, H.; Verma, G.; Ramani, S.; Nafady, A.; Al-Enizi, A. M.; Pan, Y.; Yang, Z.; Yang, H.; Ma, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 3070.
- [56] Cifuentes, J. M. C.; Ferreira, B. X.; Esteves, P. M.; Buarque, C. D. *Top. Catal.* **2018**, 61, 689.
- [57] Fan, M. Y.; Wang, W. D.; Zhu, Y. Y.; Sun, X.; Zhang, F. W.; Dong, Z. P. *Appl. Catal., B* **2019**, 257, 119027.
- [58] Leng, W.; Ge, R.; Dong, B.; Wang, C.; Gao, Y. *RSC Adv.* **2016**, 6, 37403.

(Fan, Y.)