

共价有机框架材料催化研究进展

刘建国^{*a,b,c} 张明月^{a,b} 王楠^{a,b,d} 王晨光^{a,b} 马隆龙^{*a,b,d}

(^a中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源重点实验室 广州 510640)

(^b中国科学院大学 北京 100049)

(^c中国科学院洁净能源创新院 大连 116023)

(^d天津大学环境科学与工程学院 天津 300350)

摘要 共价有机框架材料(COFs)是一类具有高比表面积、高孔隙率、高结晶度的结构多样性多孔材料。由于 COFs 具有可设计性、易功能化的特点,可通过“自上而下”或者后修饰策略将具有催化活性的官能团或金属颗粒嵌入到材料骨架当中,从而设计出高效催化剂。COFs 已逐渐在多相催化及其它催化领域展现出非常大的应用价值。本文综述了 COFs 作为催化剂载体在多种催化反应中的合成策略与应用,对 COFs 催化剂的现状进行了总结与展望,同时指出该领域面临的问题与挑战。

关键词 共价有机框架材料; 多孔材料; COF 载体; 催化剂; 多相催化

Research Progress of Covalent Organic Framework Materials in Catalysis

Liu, Jianguo^{*a,b,c} Zhang, Mingyue^{a,b} Wang, Nan^{a,b,d}
Wang, Chenguang^{a,b} Ma, Longlong^{*a,b,d}

(^a Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

(^b University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(^c Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian 116023, China)

(^d School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract Covalent organic framework materials (COFs) are a class of organic porous materials with large specific surface area, high porosity and crystallinity. Owing to their special nature of functional versatility and easy modification, COFs can be designed to be efficient catalysts either embed functional active sites into the skeleton through a “top-down” strategy, or load metal nanoparticles into the framework via a post-modification approach. These studies have laid the foundation for the extension of COF’s application in heterogeneous and other catalytic fields. The synthetic strategy and application of COF in different types of catalytic reactions are reviewed in this paper. Moreover, the current research situation of COF catalyst is summarized and prospected. Finally, the remaining challenges in this field are also indicated.

Keywords covalent organic framework; porous material; COF supporter; catalyst; heterogeneous catalysis

1 引言

多孔有机聚合物(POPs)是由纳米孔洞交错贯通或者封闭构成的高比表面积及低密度的聚合物^[1-3],现广泛应用于气体存储、分离、催化、光电、传感等^[4-15]领域。根据材料的结构特点,多孔有机聚合物可分为以下6大类:(1) 超高交联聚合物(HCPs)^[16-20],由刚性骨架紧密交联支化构筑出多孔结构,具有较高的比表面积和微孔体积。HCP 主要有三种合成方法^[19],分别为功能化小分子利用自身官能团自缩聚法、聚合物后交联法和外加交联剂法。HCP 合成条件温和,原料价格较便宜,加上

自身结构特性使其在异相催化、气体吸附与储存方面应用广泛。(2) 固有微孔聚合物(PIMs)^[21],是一种由刚性链组成的无定型微孔材料,通常是由具有刚性的有机单元堆砌制备,可以用于非均相催化和气体分离膜。(3) 共轭微孔聚合物(CMPs)^[22-24],由共价键 π 共轭周期排列构成的内部孔道结构,具有刚性、永久的微孔结构和较高的比表面积。由于自身贯穿整个三维网络的共轭结构和微孔特性,可应用于气体吸附与储存材料、异相催化、光吸收材料、电储能材料、化学传感器等方面。(4) 三嗪共价骨架材料(CTFs)^[25-28],主要是由具有腈基的

* E-mail: liujg@ms.giec.ac.cn; mall@ms.giec.ac.cn; Tel.: 020-87057751

Received December 14, 2019; published April 8, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51976225) and Dalian National Laboratory for Clean Energy Cooperation Fund, Chinese Academy of Sciences (No. DNL201916).

项目受国家自然科学基金面上项目(No. 51976225)和中国科学院洁净能源创新研究院合作基金项目(No. DNL201916)资助。

单体环三聚反应形成三嗪环制得。CTFs 可以兼具稳定性与结晶性, 但制备材料的方法比较单一且所需单体的制备比较困难。(5) 多孔芳香骨架材料(PAFs)^[29~31], 是由共价键连接单体的苯基形成刚性开放骨架的多孔聚合物材料。PAFs 具有非常高的比表面积, 可以用于氢气、二氧化碳储存, 并且稳定性良好, 可实现吸附选择性。(6) 共价有机框架材料(COFs)^[32~35], 是以共价键结合相连的一类具有周期性和结晶性的有机多孔聚合物。由于其具有良好的热稳定性和化学稳定性、有序的孔道结构、结晶性好、单元结构可设计性等^[36~38]特点, 成为了近年来研究的热点。

自 2005 年 Yaghi 课题组^[39]首次使用拓扑设计原则合成 COF-1 和 COF-5 至今, COF 材料的研究取得了长足的发展。目前, 根据连接基团不同, 共价有机框架材料可大致分为硼酸酯及硼酸酐类、席夫碱类、三嗪类、吡嗪类、脲类等几个类型。(1) 硼酸酯及硼酸酐类是最早的 COF 结构类型, 它是通过硼酸与邻二酚脱水缩合形成硼酸酯或者硼酸脱水自缩聚形成硼酸酐制得, 由于这两种反应具有可逆性, 这类 COF 具有较高的结晶性, 但它们在潮湿环境中不稳定。(2) 席夫碱类 COF 是由醛基和氨基通过席夫碱反应缩合制得。相比较于硼酸酯及硼酸酐类 COF, 其结晶性较低, 但具有非常好的化学稳定性。(3) 三嗪类 COF 是通过芳香性腈类化合物进行环化三聚反应合成, 具有良好的热稳定性和化学稳定性, 但结晶度较低, 再加上合成条件大多比较苛刻使得这种 COF 的发展受到了限制。(4) 吡嗪类 COF 多为胍与带有醛基官能团反应制得, 同样具有较好的热稳定性和化学稳定性。(5) 脲类 COF 是醛和酰肼缩聚形成脲键制得, 相比较席夫碱类 COF, 其稳定性更高, 但酰肼的溶解性较差导致反应条件苛刻, 可能使得脲类 COF 结晶性较差。为了使 COF 材料实现特有的孔道结构, 就需要构筑单体稳定连接并合成有序规律性的网格结构。就目前报道, COF 主要为以下两个设计原则: (1) 基于结构设计: 在遵从网状拓扑设计理念基础上, 设计出合理的 COF 网络的几何形态, 再将这种预期的结构拆分成 2 种或 3 种的合理对称基元, 将这些基元作为网络结构的节点与边进行设计, 同时考虑构筑单元的几何构型和合成方法以及参与聚合的反应。现报道的 COFs 的成键丰富多样, 包括碳碳双键、硼酸酯键、硼氧六环、亚胺键、脲键、吡嗪、酰亚胺等。这些成键反应具有一定的可逆性且副反应较少, 这样才能构筑出合理的周期性排列的骨架结构。(2) 基于功能设计: 直接使用功能化构筑单元这种策略方法简单且功能基团分布均匀, 但有时功能化构筑单元合成困难或者构筑的 COF 结晶性不高; 采用后修饰引入功能化官能团这种策略的优点是功能基团易调节, 可以在不改变 COF 整体的拓扑结构与性质的情况下引入不同的基团。但无法保证引入的基团均匀地分布在骨架之中而且基团参与反应可能不完全; 孔道

搭载具有功能化分子, 这种策略对于引入的功能化分子的要求不高, 只需要 COF 孔道内部环境对于引入的客体分子具有亲和性且尺寸适合, 但功能化分子很容易脱落从而改变整体性能。相对于传统催化剂重复使用性差、与反应产物分离困难、特定环境下的稳定性差等缺点, COF 材料作为一种新型的晶型有机多孔催化剂具有较大的优势。一方面可以采用不同的原料和方法设计合成具有有序可控的孔洞结构的 COF 催化剂, 能够精准引入不同官能团, 实现催化剂结构的可设计性与不同催化反应类型的功能化控制。另一方面根据特定的催化反应类型设计合适的共价键相连的 COF 催化剂, 既有利于物质传输, 又大大提高了催化剂的稳定性。因此, COF 材料在催化领域方面的开发和应用研究具有重要的理论和实际价值。

目前, COF 催化剂在多相催化和手性催化领域中的研究取得了一定的成果, 但目前对于 COF 在催化领域应用的综述报道较少, 本综述将对 COF 催化剂在各类催化反应类型的最新应用研究进展及相应的制备方法进行总结, 最后展望 COF 催化剂的应用前景。

2 Pd 催化的偶联反应

Pd 催化的偶联反应是有机合成中应用较为广泛的反应, 主要包括 Suzuki 反应、Sonogashira 反应和 Heck 反应等。利用 COF 材料在催化方面的特有优势, 将 Pd 搭载在 COF 材料进行催化时, 往往能进一步提高转化效率和可循环使用性, 优化反应的选择性。在 Pd 的催化作用下形成碳-碳键是 Pd 催化偶联反应的基础。COF 有序的结构使 Pd 纳米粒子在其表面均匀分布, 纳米粒子在整个合成和使用过程中聚集而且能够避免团聚的现象, 此外 COF 能使用多种金属螯合位点例如联吡啶基和硫醚基团等, 进而提高 Pd 催化的偶联反应的催化效率。2011 年, 王为等^[40]以廉价的对苯二胺和均苯三甲醛为构筑单元, 通过席夫碱反应合成二维 COF 材料 COF-LZUI, 并使用浸渍法将 Pd 纳米粒子负载其中得到 Pd/COF-LZUI, 首次实现 COF 材料在多相催化反应的应用, 研究结果表明 Pd/COF-LZUI 在催化 Suzuki 反应中表现了优异的催化性能及普适性。

Heck 反应是在 20 世纪 70 年代由 Heck 和 Mizoroki 分别独立发现。将卤代芳烃或烯烃与乙烯基化合物在过渡金属 Pd 催化下形成碳-碳键的偶联反应称为 Heck 反应。该反应在医药、天然产物、农药、肉桂酸型香料及高分子材料的制备方面有着重要的应用价值。2017 年, Ma 等^[41]以 *S*-(+)-2-甲基哌嗪和三聚氯氰为构建单元合成了 COF 材料 CCOF-MPC, 并以其为载体, 负载 Pd 纳米粒子(Pd NPs), 构建了 CCOF 纳米粒子复合材料 Pd@CCOF-MPC(图 1)。Pd@CCOF-MPC 是一种高活性的不对称多相催化剂, 在温和的反应条件下, 可以高效进行 Heck 反应, 这也是非均相 Pd 催化体系首次在不对

称催化反应中的应用, 并且具有优异的收率和对映体选择性(表 1).

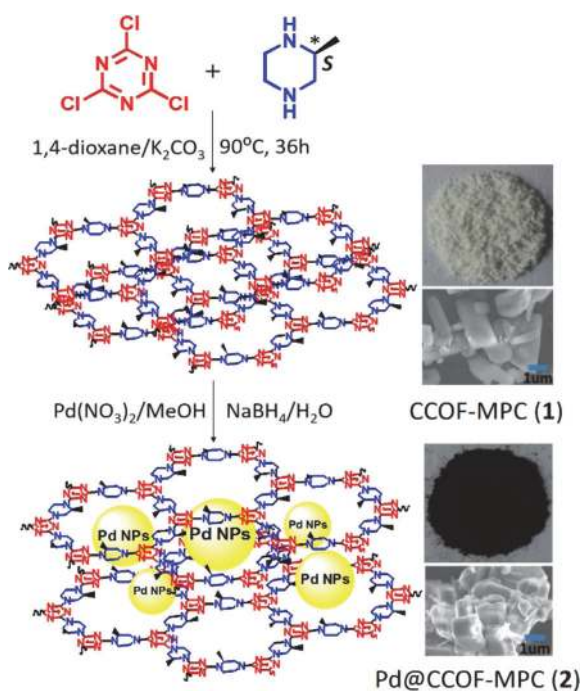


图 1 CCOF-MPC 和 Pd@CCOF-MPC 合成示意图^[41]
Figure 1 Syntheses of CCOF-MPC and Pd@CCOF-MPC^[41]

表 1 Pd@CCOF-MPC 催化的 2-环己烯-1-酮与不同芳香卤化物的还原 Heck 反应^[41]

Table 1 Heck reaction of 2-cyclohexene-1-one with different aromatic halides catalyzed by Pd@CCOF-MPC^[41]

| Entry | Ar-X | Yield/% | ee/% | Config. |
|-------|---------------------|---------|------|---------|
| 1 | Bromobenzene | 99 | 94 | R |
| 2 | Chlorobenzene | 96 | 95 | R |
| 3 | Iodobenzene | 72 | 96 | R |
| 4 | 4-(CN)-Bromobenzene | 99 | 91 | R |
| 5 | 4-(CN)-Bromobenzene | 99 | 97 | R |
| 6 | 4-(Me)-Bromobenzene | 80 | 89 | R |

研究发现 Pd@CCOF-MPC 除了可催化 Heck 反应之外, 还可以高效催化 Henry 反应. Henry 反应通常指烷基化合物和硝基烷烃在碱的作用下发生的硝醇缩合反应. 相比于其他关于手性催化剂在 Henry 反应中的报道, Pd@CCOF-MPC 催化剂表现出了良好的催化活性和选择性, 同时反应时间短并具有优异的产量(表 2).

表 2 Pd@CCOF-MPC 催化的硝基甲烷与不同芳香醛的 Henry 反应^[41]
Table 2 Henry reaction of nitromethane with different aromatic aldehydes catalyzed by Pd@CCOF-MPC^[41]

| Entry | Ar-CHO | Yield/% | ee/% | Config. |
|-------|-----------------------------|---------|------|---------|
| 1 | Ph-CHO | 97 | 95 | R |
| 2 | 4-(Me)-Ph-CHO | 88 | 81 | R |
| 3 | 3-(Me)-Ph-CHO | 87 | 82 | R |
| 4 | 4-(MeO)-Ph-CHO | 82 | 81 | R |
| 5 | 3-(MeO)-Ph-CHO | 80 | 79 | R |
| 6 | 4-(NO ₂)-Ph-CHO | 99 | 97 | R |

2017 年, Bhadra 等^[42]首次报道了原位生成 Pd/COF 纳米催化剂, 以 2,2'-联吡啶-5,5'-二胺(Bpy)、氯化钯、

1,3,5-三甲基间苯三酚(Tp)为原料(图 2), 通过原位合成的方法将金属 Pd 纳米颗粒锚定到多孔结晶 COF 材料中, 制备了稳定性好、结晶性优越的 Pd@TpBpy. 作为非均相催化剂的理想催化材料, Pd@TpBpy 在串联反应合成 2-取代苯并呋喃衍生物的 TON 值可高达 1101, 针对不同的底物催化, 大部分的转化率较高(表 3). 与现有的均相和多相 Pd 催化材料相比, Pd@TpBpy 催化材料的稳定性与可循环实用性较高.

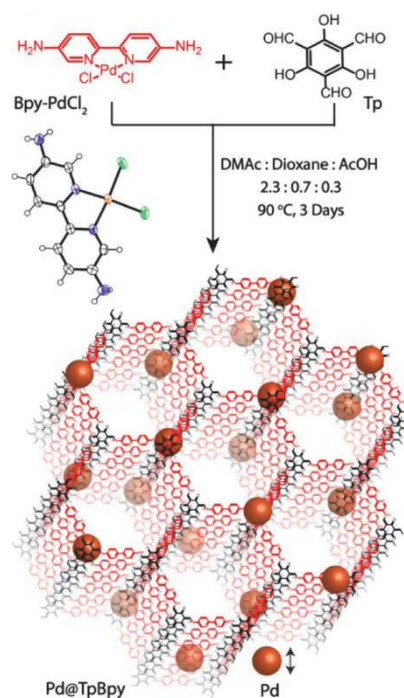
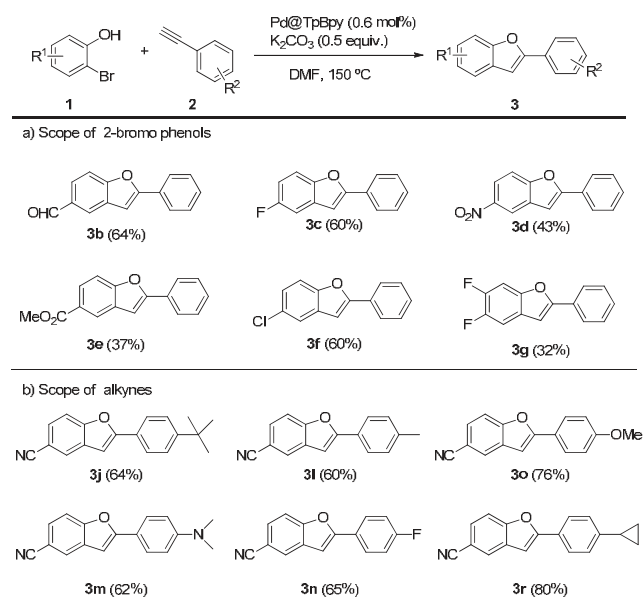


图 2 Pd@TpBpy 合成方法^[42]
Figure 2 Synthesis of Pd@TpBpy^[42]

表 3 Pd@TpBpy 催化的不同底物反应^[42]

Table 3 Different substrate reactions catalyzed by Pd@TpBpy^[42]



3 Knoevenagel 缩合反应

Knoevenagel 缩合反应是羰基化合物与亚甲基脱水缩合形成碳碳双键的反应. 在 Knoevenagel 缩合反应中, COF 能够对应设计成具有优异的碱性活化中心, 而在催化过程中 COF 携带的官能团会赋予其催化活性. 2019 年 Li 等^[43]通过自下而上的合成策略, 选择包含三个酰胺键的 N1,N3,N5-三(4-氨基苯基)苯-1,3,5-三甲酰胺 (TABTA) 作为结构单元分别与苯-1,4-二甲苯甲醛 (BDA) 或 1,3,5-三(4-甲酰基苯基)苯 (TFPB) 缩合合成酰胺功能化的 COF, TABTA-COF-1 和 TABTA-COF-2 (图 3). 所制备的 TABTA-COF 具有固有的孔隙率和内置的碱性活性中心, 使其对 Knoevenagel 缩合反应具有优异的催化活性. 在 TABTA-COF 对 Knoevenagel 缩合反应的催化性能和通用性测试中几乎所有的苯甲醛都在短时间内转化为相应的产物, 其中具有吸电子取代基的底物比带有给电子基团的底物显示出更高的产率, TABTA-COF 的亚胺键在催化过程中起到重要作用 (表 4). TABTA-COF-2 具有更好的稳定性, 以苯甲醛和丙二腈之间的 Knoevenagel 缩合为例, 在相同的实验条件下至少经过 5 次循环过程后依然能够保持有效的催化活性, 样品的结晶度和化学结构也保持较好.

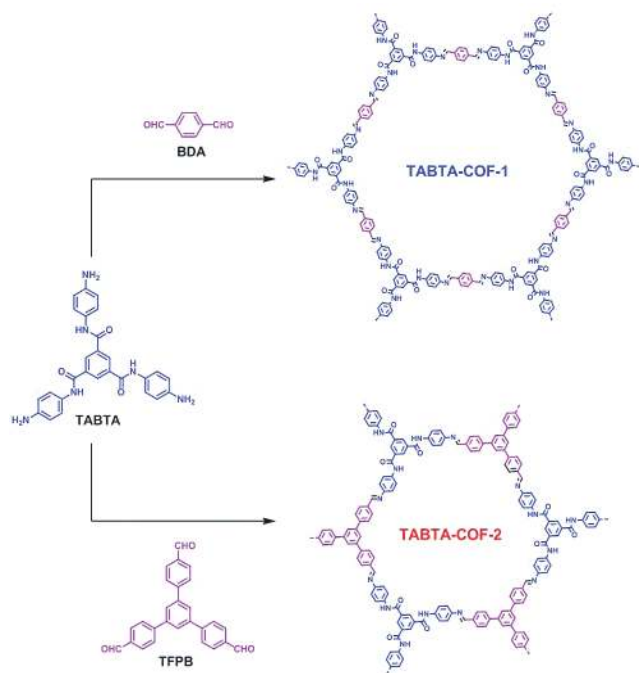


图 3 TABTA-COF-1 和 TABTA-COF-2 的合成^[43]
Figure 3 Syntheses of TABTA-COF-1 and TABTA-COF-2^[43]

4 Diels Alder 反应

Diels Alder 反应, 又名双烯加成, 是由共轭双烯与烯炔或炔炔反应生成取代环己烯的反应, 也是现代有机合成中常用的形成碳-碳键的反应之一. 该反应具有立体化学所呈现的丰富的特点, 如原子经济性、热可逆性、

表 4 1 h 后 TABTA-COFs 催化丙二腈与各种醛的 Knoevenagel 缩合反应^[43]

Table 4 Catalytic performance of TABTA-COFs toward Knoevenagel condensation of malonitrile with various aldehydes after 1 h^[43]

| Entry | Substrate | Product | Conversion/% TABTA-COF-1 | Conversion/% TABTA-COF-2 |
|-------|-----------|---------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 | | | 94 | 99 |
| 2 | | | 91 | 99 |
| 3 | | | 91 | 92 |
| 4 | | | 73 | 70 |
| 5 | | | 74 | 75 |

立体选择性、立体专一性和区域选择性等. Diels Alder 反应往往要求催化剂在酸碱溶液中的稳定, COF 可以通过引入疏水基团使得水溶液与 COF 颗粒接触不良或者引入低极性键来提高化学稳定性, 同时能够保持引入分子的催化活性. 2017 年, Han 等^[44]将 1,2-二氨基环己烷和三个 3-叔丁基的 C3 对称三水杨醛亚胺缩合合成两种基于 Zn(salen) 的 2D CCOF 材料 (图 4). 通过在 COF 材料中

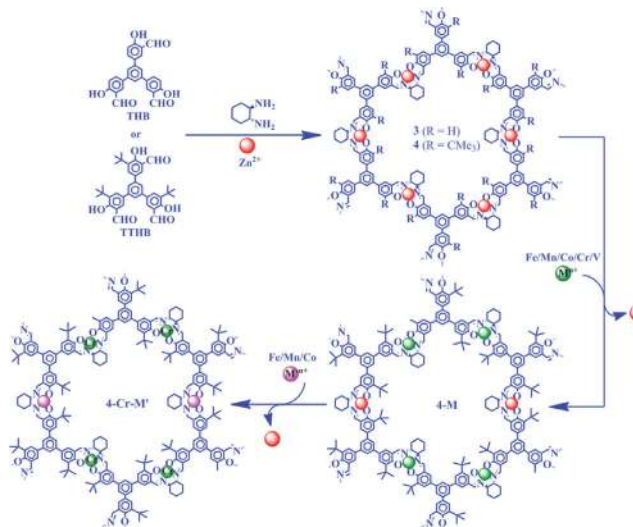
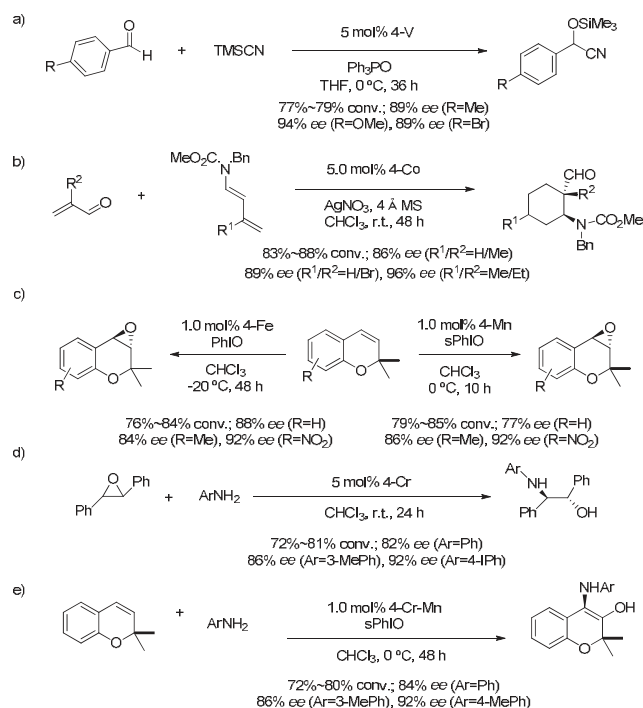


图 4 CCOFs 的合成方式^[44]
Figure 4 Synthesis of CCOFs^[44]

引入疏水基团保护水解敏感的骨架结构, 显著提高了 CCOF 在酸性和碱性溶液中的化学稳定性. 并且该手性 2D CCOF 材料具有较好的催化活性和对映选择性, 在醛的不对称氧化反应、Diels Alder 反应、烯炔环氧化反应、环氧化物开环反应和相关的非均相反应中 *ee* 值可高达 97% (表 5).

表 5 由 CCOFs 催化的不对称反应^[44]

Table 5 Asymmetric reaction catalyzed by CCOFs^[44]



2019 年, Lyu 等^[45]利用 Aldol 反应研发设计了多孔结晶烯炔连接 COF 材料. 以 2,4,6-三甲基-1,3,5-三嗪 (TMT) 和 4,4'-联苯二甲醛 (BPDA) 为构筑单元合成了烯炔连接的共价有机骨架 COF-701 (图 5). 因其成键的特殊性, COF-701 在强酸性和碱性条件下保持其结构和结晶度. 在材料中固定 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 制得的 $\text{BF}_3 \subset \text{COF-701}$ 保

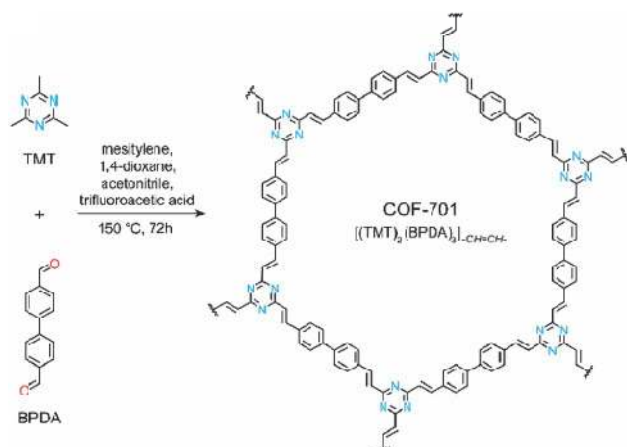


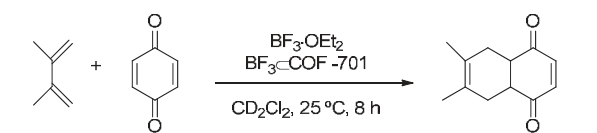
图 5 COF-701 的合成方式^[45]

Figure 5 Synthesis of COF-701^[45]

留了原催化剂的催化活性, 在 Diels Alder 反应中也具有较高的转化率 (表 6).

表 6 Diels Alder 反应中 $\text{BF}_3 \subset \text{COF-701}$ 催化活性^[45]

Table 6 Catalytic activity of $\text{BF}_3 \subset \text{COF-701}$ in Diels Alder reaction^[45]



| Catalytic species | Time/h | Yield/% |
|--------------------------------------|--------|---------|
| $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ | 8 | 99 |
| $\text{BF}_3 \subset \text{COF-701}$ | 8 | 88 |
| non-catalyzed | 8 | 19 |

5 氧化还原反应

基于 COF 的氧化还原反应是重要的官能团转化策略之一, COF 在一定程度上可以提高氧化还原反应的选择性. 2018 年, Mullangi 等^[46]采用溶剂热法将三嗪三胺和 2,5-二甲氧基对苯甲醛反应合成 IISERP-COF5, 再通过双溶剂法将带有 Co 离子的纳米颗粒植入到该 COF 材料上, 最终制备得到表面羟基化钴纳米颗粒负载的甲氧基功能化 COF 材料 $\text{Co}@\text{COF}$ (图 6). 在温和条件下, 以 NaBH_4 为还原剂, 该催化剂在非均相催化还原腈/硝基化合物反应中具有良好的催化活性和可回收性, 收率达到 90% 以上 (表 7). 这篇报道为 COF 负载的高活性非贵金属催化剂的开发开拓了一种方向.

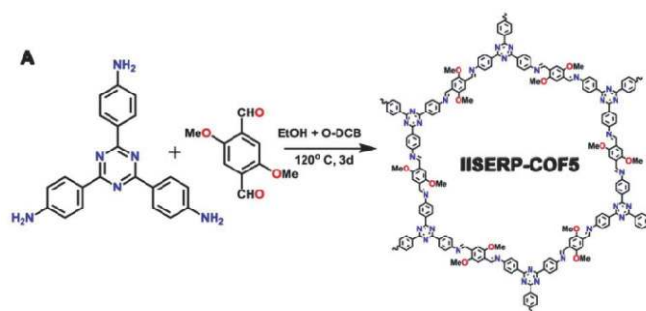
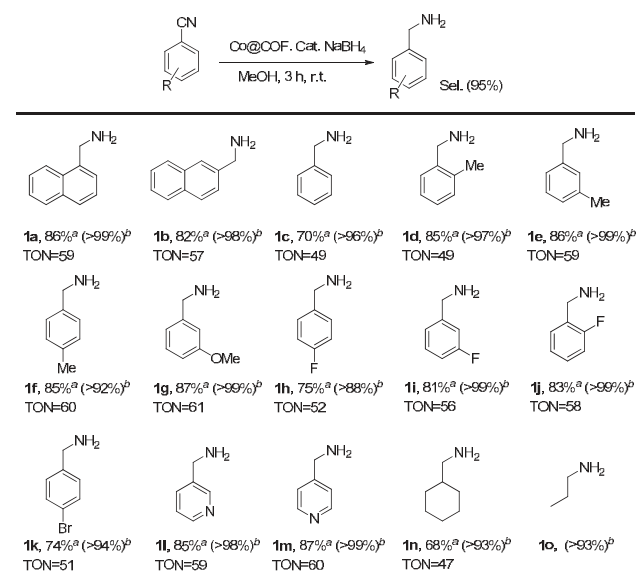
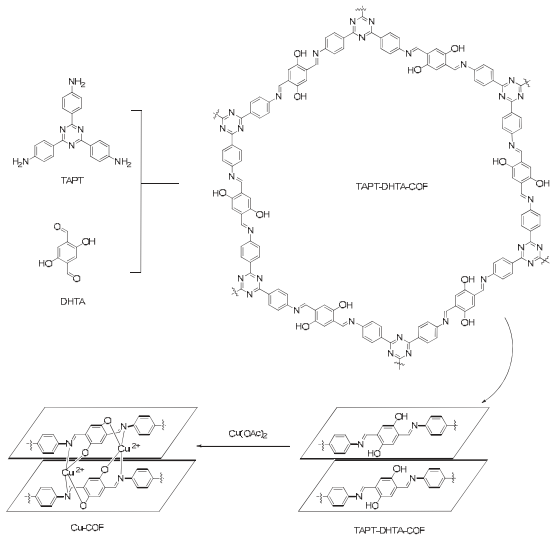


图 6 IISERP-COF5 合成示意图^[46]

Figure 6 Synthesis of IISERP-COF5^[46]

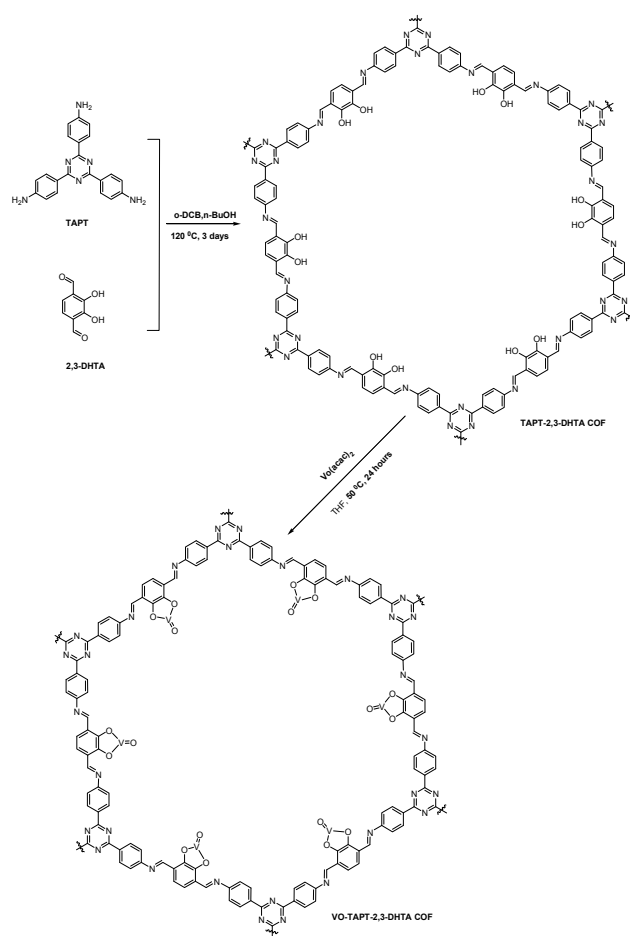
2017 年, Mu 等^[47]使用溶剂热法合成具有羟基的亚胺连接的二维 COF 材料 (图 7). 两种 COF 具有相同的层叠叠加结构, 都展现出优异的热稳定性. 然而 TAPT-DHTA-COFHX 比 TAPT-DHTA-COFDMF 具有更大的表面积和更高的结晶度. 以醋酸铜作为铜源, 通过羟基和亚胺的配位作用, 将铜离子引入 COF 材料的孔隙中, 制备出含铜的 COF 催化剂 Cu-COFDMF 和 Cu-COFHX . 其中 Cu-COFHX 具有更大的表面积和更高的结晶度, 它在苯乙烯选择性氧化生成苯甲醛的反应中展现出较好的催化活性和可回收性 (表 8).

表 7 不同底物情况下 Co@COF 催化还原丁腈^[46]Table 7 Catalytic reduction of nitrile butadiene by Co@COF under different substrate conditions^[46]^a 分离产率, ^b 产率.图 7 TAPT-DHTA-COF 和 Cu-COF 合成方法^[47]Figure 7 Syntheses of TAPT-DHTA-COF and Cu-COF^[47]表 8 Cu-COFHX 选择性催化氧化^a^[47]Table 8 Selective catalytic oxidation of Cu-COFHX^[47]

| Entry | Substrate | Product | Conversion/% | Yield ^b /% | TOF ^c /h ⁻¹ |
|----------------|-----------|---------|--------------|-----------------------|-----------------------------------|
| 1 ^d | | | 76.13 | 58.01 | 19.77 |
| 2 ^d | | | 98.77 | 93.01 | 25.65 |
| 3 ^d | | | 74.56 | 17.92 | 19.36 |
| 4 ^d | | | 44.87 | 39.88 | 11.65 |
| 5 ^e | | | 21.55 | 10.51 | 5.60 |

^a 反应条件: 底物(1 mmol), 70% TBHP (3 mmol), 乙腈(1 mL), 催化剂用量(3 mg), 40 °C, 5 h; ^b 转化率; ^c TOF; ^d 相应的环氧化物; ^e 2-环辛烯-1-酮.

2019年, Vardhan 等^[48]首次实现了钒修饰的 COF 材料催化硫醚氧化及 Prins 反应. 以 1,3,5-三-(4-氨基苯基)三嗪(TAPT)和 2,3-二羟基对苯二甲醛(2,3-DHTA)为构建单元, 制成了 TAPT-2,3-DHTA COF 材料, 再利用乙酰丙酮酸钒的高热及化学稳定性, 将钒离子植入 TAPT-2,3-DHTA COF 材料得到 VO-TAPT-2,3-DHTA COF(如图 8 所示). VO-TAPT-2,3-DHTA COF 能够持续保持骨架结晶度并且可重复使用. 与 TAPT-2,3-DHTA COF 催化剂相比, VO-TAPT-2,3-DHTA COF 一定程度上提高了 prins 反应中 Nopol 的产率(表 9). 而且 VO-TAPT-2,3-DHTA 在硫化氧化反应也表现出良好的催化活性(表 10). 这篇报道为金属修饰的 COF 材料在其他催化反应方面的应用提供了新的方式与思路.

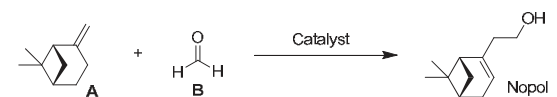
图 8 二维 TAPT-2,3-DHTA COF 和 VO-TAPT-2,3-DHTA COF 的合成示意图^[48]Figure 8 Syntheses of two-dimensional TAPT-2,3-DHTA COF and VO-TAPT-2,3-DHTA COF^[48]

6 Michael 加成反应

Michael 加成反应是由活泼的亚甲基化合物形成的碳负离子对 α,β -不饱和羰基化合物的碳-碳双键的亲核加成反应, 是活泼亚甲基化合物烷基化的一种重要方法. 在 Michael 加成反应中, 质子溶剂可与 COF 形成氢键,

表9 TAPT-2,3-DHTA COF 和 VO-TAPT-2,3-DHTA COF 在不同条件下催化生成 Nopol 产率^[48]

Table 9 TAPT-2,3-DHTACOF and VO-TAPT-2,3-DHTACOF catalyzes the formation of Nopol under different conditions^[48]



| Entry | Catalyst | A:B | Temp./°C | Solvent | Yield/% |
|-------|---------------------------|-----|----------|--------------------|---------|
| 1 | TAPT-2,3-DHTA | 1:2 | 25 | CH ₃ CN | <5 |
| 2 | TAPT-2,3-DHTA | 1:2 | 80 | CH ₃ CN | <5 |
| 3 | VO-TAPT-2,3-DHTA | 1:2 | 25 | CH ₃ CN | <10 |
| 4 | VO-TAPT-2,3-DHTA | 1:2 | 80 | CH ₃ CN | 69 |
| 5 | VO-TAPT-2,3-DHTA | 1:2 | 110 | Toluene | 57 |
| 6 | VO(acac) ₂ | 1:2 | 80 | CH ₃ CN | 19 |
| 7 | VO(catechol) ₂ | 1:2 | 80 | CH ₃ CN | 21 |

表10 VO-TAPT-2,3-DHTA COF 和其他均相类似物催化的不同取代底物的硫化氧化反应^[48]

Table 10 Vulcanization and oxidation of different substituted substrates catalyzed by VO-TAPT-2,3-DHTA COF and other homogeneous analogues^[48]

| Entry | Sulphide | Sulphoxide | Time/h | Conversion/% | Yield/% |
|-------|----------|------------|--------|--------------|---------|
| 1 | | | 4 | 99 | 96 |
| 2 | | | 4 | 99 | 95 |
| 3 | | | 4 | 96 | 92 |
| 4 | | | 4 | 97 | 93 |
| 5 | | | 4 | 88 | 82 |

非质子溶剂能够提升 COF 对于 Michael 加成反应的催化活性. 另外 COF 上均匀分布的催化位点也增强了 Michael 加成反应的催化效果. 2019 年, Li 等^[49]首次合成方酰胺修饰的 COF 材料, 并将其应用于仿生氢键有机多相催化反应中. 首先使用方胺 3,4-2((4-氨基苯基)氨基)-环-3-烯-1,2-二酮设计合成新的二氨基单体, 再与 C3 对称 1,3,5-三甲基苯在均三甲苯和 1,4-二噁烷的混合溶剂中进行缩合反应, 成功制备了方酰胺修饰的 COF(COF-SQ), 如图 9 所示. COF-SQ 表现出高结晶度、孔隙率和良好的热稳定性, 在 Michael 加成反应中呈现优异的催化性能和可再循环性, 产率高达 99%(表 11, 12). 此次报道不仅为方酰胺基修饰的非均相催化剂的

发展奠定了基础, 也扩展了功能性 COF 材料的催化应用领域.

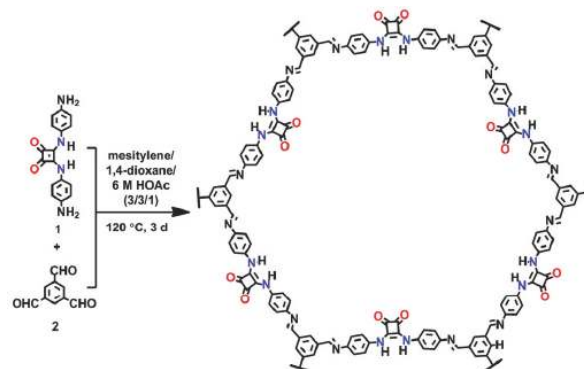
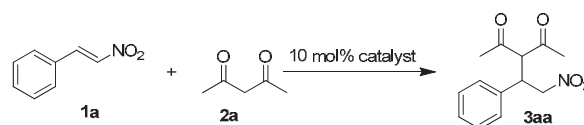


图9 COF-SQ 合成示意图^[49]

Figure 9 Synthesis of COF-SQ^[49]

表11 β-硝基苯乙烯和 2,4-戊二酮迈克尔加成反应的条件优化^[49]

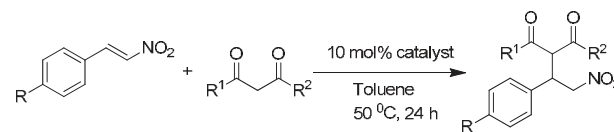
Table 11 Optimization of Michael addition reaction of β-nitrostyrene with 2,4-pentanedione^[49]



| Entry | Catalyst | Temp./°C | Time/h | Solvent | Yield/% |
|-------|----------|----------|--------|---------------------------------|---------|
| 1 | COF-SQ | 50 | 24 | Toluene | 95 |
| 2 | COF-SQ | 50 | 24 | THF | 70 |
| 3 | COF-SQ | 50 | 24 | Acetone | 40 |
| 4 | COF-SQ | 50 | 24 | CH ₂ Cl ₂ | 99 |
| 5 | COF-SQ | 50 | 24 | CHCl ₃ | 76 |
| 6 | COF-SQ | 50 | 24 | DMSO | 88 |

表12 不同亲核试剂和亲电试剂的 Michael 加成反应^[49]

Table 12 Michael addition reaction of different nucleophilic and electrophilic reagents^[49]



| Entry | Catalyst | R ¹ , R ² | Yield/% |
|-------|-----------------------|--|---------|
| 1 | (1a) H | (2a) H, H | 95 |
| 2 | (1a) H | (2b) H, OCH ₂ CH ₃ | 98 |
| 3 | (1a) H | (2c) H, OCH ₃ | 98 |
| 4 | (1a) H | (2d) CH ₃ , OCH ₃ | 71 |
| 5 | (1b) CH ₃ | (2a) H, H | 92 |
| 6 | (1c) OCH ₃ | (2a) H, H | 74 |
| 7 | (1d) Cl | (2a) H, H | 63 |
| 8 | (1e) Br | (2a) H, H | 73 |

2019年, Zhang等^[50]使用溶剂热法合成了手性TPB2-COF和Tfp2材料, 并将得到的Tfp2和1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TPB1)为原料制备了手性催化剂Tfp2-COF(图10). 由于这两种CCOF材料具有周期性手性有机催化位点的一维孔道结构, 并且对于手性催化反应条件有着准确的适用性, 因此这两种CCOF材料对于不对称Steglich重排及Michael非对称加成反应表现了很高的催化活性和对映选择性, 非对称加成反应(*dr*)达到17:1, 产物*ee*值分别为84%和86%(表13, 14). 这两种手性催化材料应用前景广泛, 为COF材料在手性催化方面的应用领域提供了新思路.

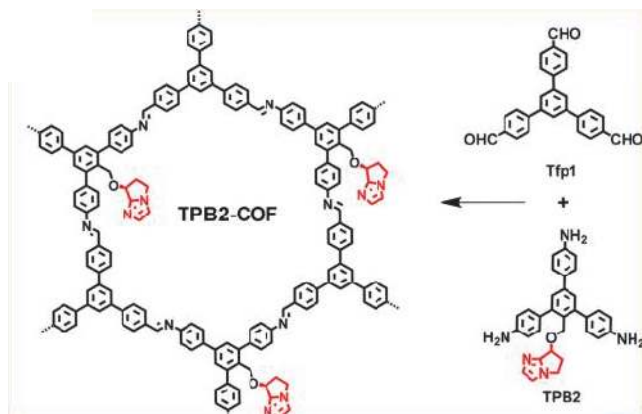


图10 TPB2-COF and Tfp2-COF的合成示意图^[50]
Figure 10 Syntheses of TPB2-COF and Tfp2-COF^[50]

表13 Tfp2-COF及其相关催化剂手性Steglich重排催化反应^{a[50]}
Table 13 Chiral Steglich rearrangement catalysis of Tfp2-COF and its related catalysts^[50]

| Entry | Catalyst | Ar | R | Yield/% | <i>ee</i> /% |
|-------|-------------|---------|--|---------|--------------|
| 1 | TPB2-COF | 4-MeOPh | Me | 85 | 80 |
| 2 | TPB2-COF | 4-MeOPh | CH ₂ CH ₂ SCH ₃ | 88 | 83 |
| 3 | TPB2-COF | 4-MeOPh | Bn | 93 | 61 |
| 4 | TPB2-COF | Ph | Me | 83 | 81 |
| 5 | TPB2-COF | Ph | CH ₂ CH ₂ SCH ₃ | 86 | 84 |
| 6 | TB1 | Ph | CH ₂ CH ₂ SCH ₃ | 87 | 81 |
| 7 | amorphous 1 | Ph | CH ₂ CH ₂ SCH ₃ | 86 | 80 |
| 8 | TPB2-COF | Ph | Bn | 95 | 61 |

^a 反应条件: 0.1 mol/L 底物, 10 mol% TBP2-COF, 1.0 mL 丙酮在 0 °C 放置 4 d.

7 Mannich 反应

Mannich 反应也称作胺甲基化反应, 是含有活泼氢的化合物(通常为羰基化合物)与甲醛和二胺或氨缩合, 生成 β -氨基(羰基)化合物的有机化学反应. 它是合

表14 Tfp2-COF及其相关催化剂手性SteglichMichael加成反应^[50]
Table 14 Chiral SteglichMichael addition reaction of Tfp2-COF and its related catalysts^[50]

| Entry | Catalyst | R | Diastereomeric ratio, <i>dr</i> | Yield/% | enantiomeric excess, <i>ee</i> /% |
|-------|-------------|------|---------------------------------|---------|-----------------------------------|
| 1 | Tfp2-COF | H | 17:1 | 92 | 86 |
| 2 | Tfp2-COF | 4-Cl | 17:1 | 95 | 86 |
| 3 | Tfp2 | 4-Cl | 17:1 | 96 | 85 |
| 4 | amorphous 2 | 4-Cl | 17:1 | 95 | 83 |
| 5 | Tfp2-COF | 3-Cl | 17:1 | 93 | 85 |

成氨基羰基化合物(Mannich 碱)中最重要的碳碳键形成的反应之一. 在Mannich反应中COF的骨架稳定、比表面积大, 且母体骨架存在配位点, 使得催化体系具有广泛的实用性, 对芳环上的夺电子与给电子取代基具有耐受性. 2019年, Vardhan等^[51]以2,3-二羟基对苯二甲醛为构建单元分别与1,3,5-三(4-氨基-苯基三嗪)和4',4'',4''',4''''-(苊-1,3,6,8-四基)四苯胺混合, 分多步反应成功将金属钒引入COF骨架中得到VO-TAPT-2,3-DHTA COF和VO-Py TTA-2,3-DHTA COF催化剂(图11). 研究表明, 这两种负载型COF催化剂能高效地催化Mannich反应, 产率优异, 可以达到90%以上, 且该COF材料表现出较好的循环性能(表15).

8 Chan-Lam 偶联反应

1998年, Chan、Evans和Lam三个课题组分别报道了不同的杂原子作为亲核试剂在铜盐的促进下与芳基硼酸进行偶联反应构建碳-杂键的方法, 这类反应所使用的铜盐价格便宜、不需要复杂配体、操作简便, 反应条件简单且温和, 只需要在空气的参与下搅拌即可. 因此不同原子类型的亲核试剂在铜盐的促进下与有机硼试剂进行的偶联反应被称为Chan-Lam偶联反应. COF的特殊结构能够使Chan-Lam偶联反应的铜催化位点分布均匀且能够有效回收再利用, 同时COF载体能够克服Chan-Lam反应催化的碱性条件, 提高产率. 2014年Puthiaraj等^[52]以2,4,6-三(对甲酰苯氧基)-1,3,5-三嗪(TRIPOD)和对苯二胺(THF)为构筑单元通过席夫碱反应制得基于三嗪的介孔共价亚胺聚合物MCIP-1(图12), 并进一步将铜负载到MCIP-1上合成催化剂Cu/MCIP-1. 这种铜负载的MCIP-1材料在温和的反应条件下, 在Chan-Lam交叉偶联N-芳基化反应中显示出出色的催化活性(表16, 17). 该催化剂展现出较好的催化活性, 大部分催化产物收率在80%以上, 与带有吸电子和供电子对位和间位取代基的芳基硼酸催化反应效果更好, 没有金属浸出, 且能重复使用4次以上而不会降低催化活性.

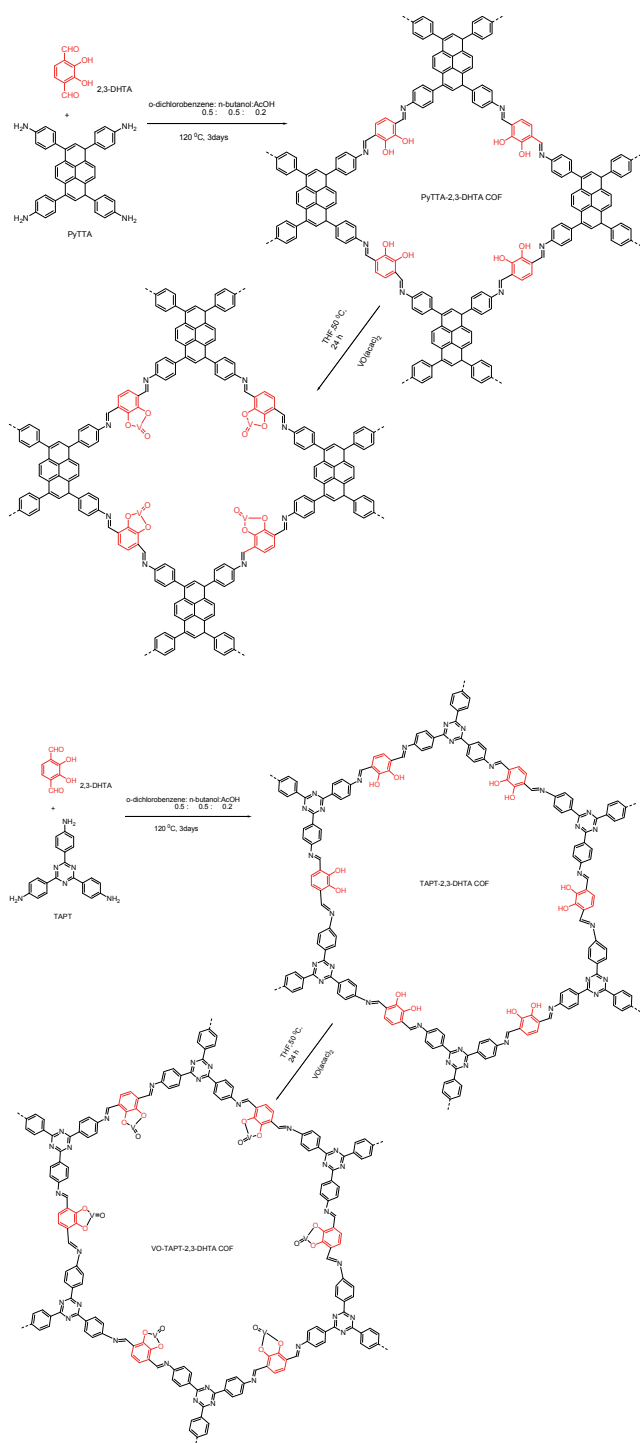


图 11 2D TAPT-2,3-DHTA COF, Py TTA-2,3-DHTA COF 和 VO-TAPT-2,3-DHTA COF, VO-Py TTA-2,3-DHTA COF 合成示意图^[51]
 Figure 11 Syntheses of 2D TAPT-2,3-DHTA COF, Py TTA-2,3-DHTA COF and VO-TAPT-2,3-DHTA COF, VO-Py TTA-2,3-DHTA COF^[51]

9 CO₂ 催化转化反应

CO₂ 是有机合成中一种丰富、安全、低成本、可再生的资源。近年来，由于全球气候变暖问题日益严重，温室气体减排受到越来越多的关注。科学家致力于将大量的二氧化碳转化为燃料和高附加值的化学产品。而

表 15 不同催化剂和条件下的 Mannich 反应^[51]

Table 15 Mannich reaction under different catalysts and conditions^[51]

| Entry | Catalyst | Yield/% |
|-------|--------------------------------------|---------|
| 1 | VOSO ₄ ·2H ₂ O | 49 |
| 2 | VO(acac) ₂ | 91 |
| 3 | VO(catechol) ₂ | 89 |
| 4 | TAPT-2,3-DHTA COF | <5 |
| 5 | PyTTA-2,3-DHTA COF | <5 |
| 6 | VO-TAPT-2,3-DHTA COF | 98 |
| 7 | VO-PyTTA-2,3-DHTA COF | 96 |
| 8 | reused VO-TAPT-2,3-DHTA COF | 98 |
| 9 | reused VO-PyTTA-2,3-DHTA COF | 96 |

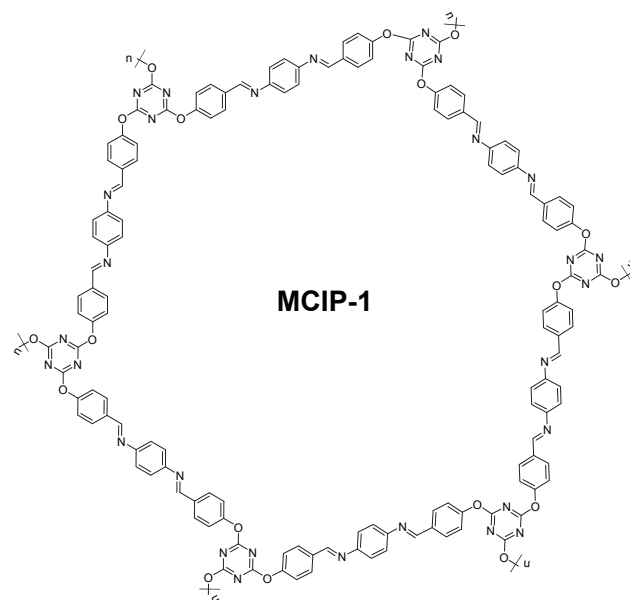
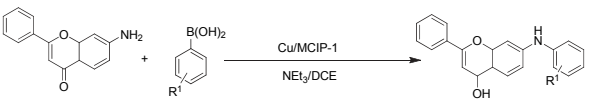


图 12 MCIP-1 和 MCIP-2 的示意图^[52]
 Figure 12 Schematic representation of MCIP-1 and MCIP-2^[52]

COF 催化材料因其低密度结构多样化等特点，具有高 CO₂ 吸收能力，这使得催化活性位点与 CO₂ 紧密接触，从而促进反应进行，由此 COF 可作为 CO₂ 催化转化的良好平台。2016 年，Dong 等^[53]采用后修饰法以 4',4'',4''',4''''-(苊-1,3,6,8-四基)四苯胺、2,5-二羟基对苯二甲醛(PyTTA)、2,5-二羟基对苯二甲醛(以各种摩尔比使用 DHPA)和 1,4-苯二醛(PA)作为原料制备出 [HO] x%-Py-COFs (x%表示在二醛混合物中存在的 DHPA 的摩尔百分比)，再将 [HO] x%-Py-COFs (x = 0, 25, 50, 75, 100) 与三乙基溴化铵离子液体进行 Williamson 反应，得到一系列离子 COF 材料 [Et₄NBr] x%-Py-COF (x = 25, 50)(图 13)，这也是首次报道具有催

表 16 7-氨基黄酮与各种芳基硼酸的 *N*-芳基化作用^[52]

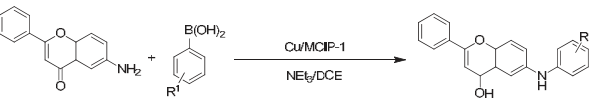
Table 16 *N*-Arylation of 7-aminoflavone with various arylboronic acids^[52]



| Entry | Arylboronic acid | Product | Yield/% | TON |
|-------|------------------|---------|---------|-----|
| 1 | | | 91 | 56 |
| 2 | | | 93 | 55 |
| 3 | | | 90 | 53 |
| 4 | | | 87 | 51 |
| 5 | | | 89 | 53 |
| 6 | | | 80 | 47 |
| 7 | | | 78 | 46 |

表 17 6-氨基黄酮与各种芳基硼酸的 *N*-芳基化作用^[52]

Table 17 *N*-Arylation of 6-aminoflavone with various arylboronic acids^[52]



| Entry | Arylboronic acid | Product | Yield/% | TON |
|-------|------------------|---------|---------|-----|
| 1 | | | 93 | 55 |
| 2 | | | 90 | 53 |
| 3 | | | 91 | 54 |
| 4 | | | 89 | 53 |
| 5 | | | 90 | 53 |
| 6 | | | 81 | 48 |
| 7 | | | 77 | 45 |

化活性的离子化合物装饰的 COF 材料. 由于 $[\text{Et}_4\text{NBr}]$ $x\%$ -Py-COF 具有高 CO_2 吸收能力和规则有序的孔道, 在室温下催化 CO_2 生成不同甲酰胺均获得优异的产率(表 18), 而且该离子 COF 催化剂可以重复使用四次且没有出现明显的失活.

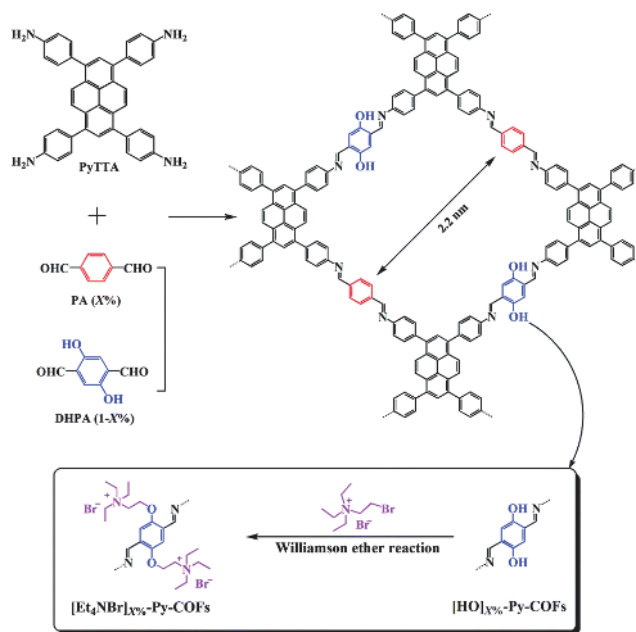
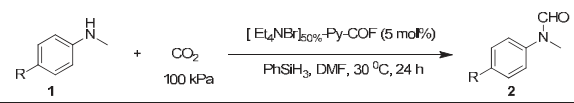


图 13 $[\text{Et}_4\text{NBr}]$ $x\%$ -Py-COF 合成路径^[53]

Figure 13 Synthesis of $[\text{Et}_4\text{NBr}]$ $x\%$ -Py-COF^[53]

表 18 $[\text{Et}_4\text{NBr}]$ 50%-Py-COF 在室温下催化胺 1 与 CO_2 和 PhSiH_3 的甲酰化反应^[53]

Table 18 Formylation of amine 1 with CO_2 and PhSiH_3 catalyzed by $[\text{Et}_4\text{NBr}]$ 50%-Py-COF at room temperature^[53]



| Entry | Alkyne | Product | Yield/% |
|-------|--------|---------|---------|
| 1 | | | 97 |
| 2 | | | 91 |
| 3 | | | 92 |
| 4 | | | 92 |
| 5 | | | 88 |

2018 年, Lan 等^[54]通过超声波剥离和溶液过滤的方法, 以向哌嗪和氰尿酸酐为原料在无水 K_2CO_3 和无水 1,4-二噁烷参与的条件制备哌嗪类共价键框架(CTF), 然后使用 AgNO_3 及 NaBH_4 将 Ag 纳米粒子载入到材料

骨架中合成了具有催化活性的材料 $\text{Ag}^0\text{@CTFN}$ (图 14). 制备的 $\text{Ag}^0\text{@CTFN}$ 具有丰富微孔和中孔的有序层状片结构, 而超细 Ag 纳米颗粒通过三嗪单元的 N 位点与 Ag 纳米颗粒之间的相互作用在其中间层中被牢牢固定. 因为 $\text{Ag}^0\text{@CTFN}$ 具有高氮、低密度和丰富的碱性位点的优点, 所以在各种炔烃与 CO_2 的羧化中显示出高度催化活性. 该催化剂还表现出良好的官能团耐受性和优异的稳定性 (表 19), 在 6 次循环后没有任何显著的活性损失. 此篇报道也是共价三嗪骨架纳米片在二氧化碳化学转化中的首次应用.

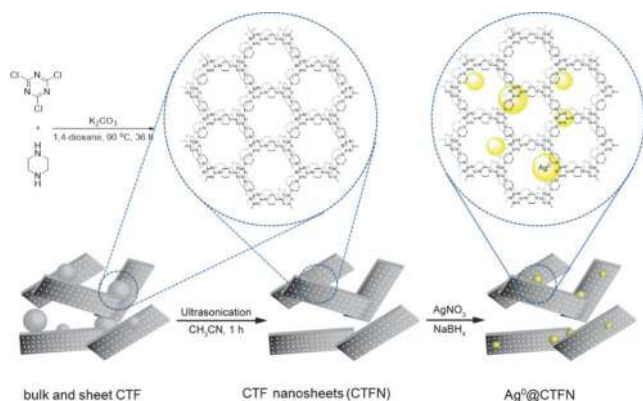
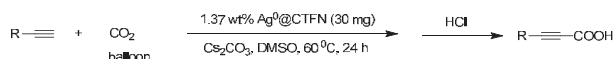


图 14 $\text{Ag}^0\text{@CTFN}$ 纳米复合材料的合成方式^[54]

Figure 14 Synthesis of $\text{Ag}^0\text{@CTFN}$ nanocomposites^[54]

表 19 $\text{Ag}^0\text{@CTFN}$ 催化下炔烃和 CO_2 合成各种烷基酸^[54]

Table 19 Syntheses of alkyl acids from alkynes and CO_2 catalyzed by $\text{Ag}^0\text{@CTFN}$ ^[54]



| Entry | Alkyne | Product | Yield/% |
|-------|--------|---------|---------|
| 1 | | | 97 |
| 2 | | | 92 |
| 3 | | | 97 |
| 4 | | | 94 |
| 5 | | | 96 |
| 6 | | | 97 |
| 7 | | | 94 |
| 8 | | | 93 |
| 9 | | | 84 |
| 10 | | | 96 |
| 11 | | | 97 |

10 光催化反应

光催化反应是基于催化剂在光照的条件下具有的催化转化能力, 从而实现净化污染物或物质合成与转化等目的的化学反应. 整个光催化反应过程往往无毒、安全、稳定性高、能耗低, 有利于能源和环境的可持续发展. 2019 年, Zhong 等^[55]使用溶剂热法将 Ni 催化活性中心载入联吡啶功能化的 COF (TpBpy) 中, 设计并合成了具有光选择催化的单点 Ni/TpBpy 复合材料 (图 15). 在可见光照射下, Ni-TpBpy 光催化体系表现出了优良的还原 CO_2 制 CO 活性. 在三乙醇胺作用条件下, 5 h 反应后 CO 生成量达到 $4057 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 选择性高达 96%. 作者发现 TpBpy 中的酮烯胺节点在催化反应中显著降低了生成 Ni- CO_2 重要中间体的吉布斯自由能, 对于提高催化反应的活性和 CO_2 还原产物的选择性起重要作用.

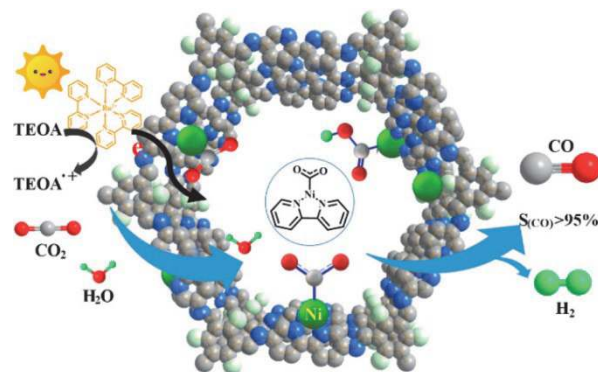


图 15 Ni-TpBpy 光催化还原 CO_2 示意图^[55]

Figure 15 Schematic diagram of photocatalytic reduction of CO_2 by Ni-TpBpy^[55]

2019 年, Bhadra 等^[56]通过在三聚氰胺 (Tt) 和 2,4,6-三甲酰间苯三酚 (Tp) 反应来构建非均相的光催化剂 COF (TpTt) (如图 16 所示), TpTt 可用于可见光诱导的反

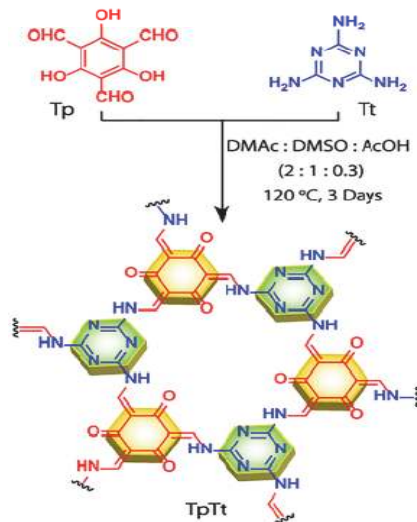


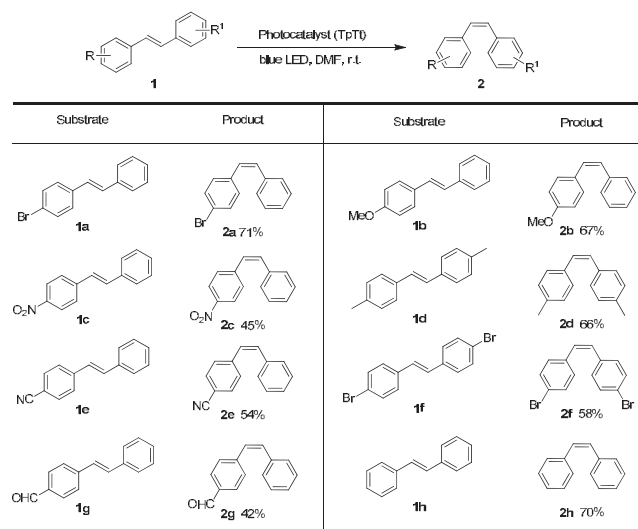
图 16 TpTt 合成原理图^[56]

Figure 16 Synthesis of TpTt^[56]

式-顺式-二苯乙烯的异构化反应. 由于 TpTt 催化剂存在 β -酮胺连接结构, 在宽光谱范围内, 该新型催化剂显示出高化学稳定性, 并且在连续 4 个反应循环后仍保持其光催化活性(表 20).

表 20 TpTt 光催化不同烯炔类底物异构化反应^[56]

Table 20 TpTt photocatalytic isomerization of different olefin substrates^[56]



2019 年, Chen 等^[57]以 5,10,15,20-四(4-苯甲醛)卟啉 (*p*-Por-CHO) 和 1,4-苯二乙腈(PDAN)为前驱体, 通过 Knoevenagel 缩合反应合成了新型 2D 卟啉基 sp^2 碳共轭 COF: Por- sp^2c -COF(图 17). 它具有重叠的 AA 堆叠结构, 与其他的亚胺类卟啉基 COF 相比, Por- sp^2c -COF 在不同的条件下均表现出高化学稳定性, 即使在 $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 和 $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的苛刻条件下依旧能保持较好的孔隙率和化学稳定性. 同时, 该新型催化剂在光催化仲胺氧化为亚胺的反应中展现出优异的催化性能, 产率最高可达 99%(表 21).

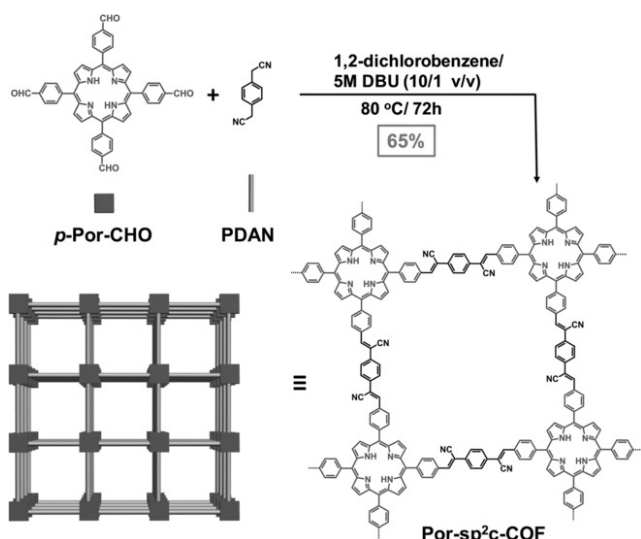
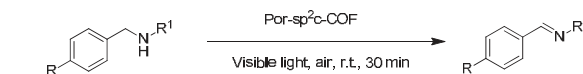


图 17 Por- sp^2c -COF 的合成方法^[57]
Figure 17 Synthesis of Por- sp^2c -COF^[57]

表 21 Por- sp^2c -COF 催化仲胺氧化为亚胺的反应^[57]

Table 21 Oxidation of secondary amines to imines catalyzed by Por- sp^2c -COF^[57]



| Entry | Substrate | Product | Yield/% |
|-------|-----------|---------|---------|
| 1 | | | 99 |
| 2 | | | 97 |
| 3 | | | 97 |
| 4 | | | 86 |
| 5 | | | 91 |
| 6 | | | 98 |

近几年来, COFs 在光催化分解水制氢领域展现出较大的潜力^[58]. 2017 年 Banerjee 等^[59]首次报道了使用分子质子还原催化剂的 COF 光敏剂光催化制氢. 在水和乙腈混合溶剂中, 使用钴卟啉作为贵金属和自由分子之间的助催化剂, 三乙醇胺(TEOA)作为电子供体, 氮杂环上偶联的 N_2 -COF^[60]共同作用下观察到高效的析氢速率(图 18), 最高可达 $782 \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, TON 值高达 54.4. 通过模拟化学计算得出, 外层电子从 COF 转移到助催化剂, 随后遵循 Co^{III} -氢化物或 Co^{II} -氢化物生成 H_2 的单金属路径.

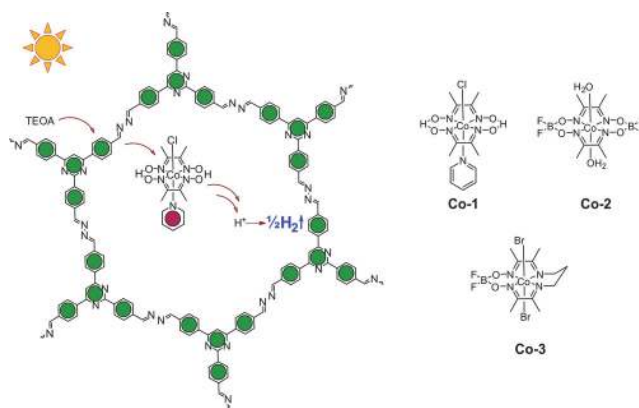


图 18 N_2 -COF 和钴卟啉催化剂及 N_2 -COF 和 Co-1 进行光催化 H_2 示意图^[59]

Figure 18 N_2 -COF and cobalt oxime promote and Schematic of photocatalytic H_2 with N_2 -COF and Co-1^[59]

2018 年 Wang 等^[61]通过 1,3,5-三甲酰基间苯三酚与芳香族二胺的希夫碱缩合反应合成了三种 COF: S-COF、FS-COF 和 TP-COF(图 19). 不可逆酮-烯醇互变异构化让这些 COF 化学稳定性增强. 这些基于苯并

双(苯并噻吩砜)部分的 COF 在可见光照射并且在牺牲电子给体存在的情况下至少有 50 h 表现出稳定的光化学释氢, 这归因于它的结晶性以及亲水性的介孔. 这些孔道可以使骨架被染料敏化, 从而提高析氢速率, 最高可达 $16.3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

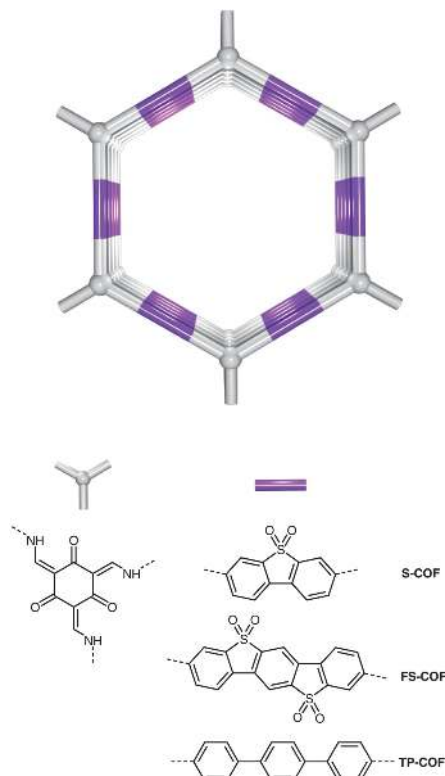


图 19 S-COF、FS-COF 和 TP-COF 示意图^[61]
Figure 19 Schematic diagram of S-COF, FS-COF and TP-COF^[61]

2019 年 Biswal 等^[62]以 4,4'-(噻唑并[5,4-d]噻唑-2,5-二基)二苯胺(DTz)和 1,3,5-三甲酰基间苯三酚(TP)为前驱体, 通过溶剂热反应合成由噻唑并[5,4-d]噻唑连接的 COF(TpDTz)(图 20). 以 TpDTz 作为光敏剂, 硫醇镍六聚体簇作助催化剂, 三乙醇胺(TEOA)为牺牲电子供体, 在光催化分解水制氢反应中可以实现 70 h 持续制氢, 并且最大速率为 $941 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, $\text{TON}_{\text{Ni}} > 103$, 预计总 $\text{TON}_{\text{Ni}} > 443$. 这是第一个 COF 光敏剂和无贵金属的分子助催化剂光催化系统用于光催化分解水制氢的报告, 该体系的制氢速率要高过许多有机染料、氮化碳和 COF 敏化的光催化还原体系.

COF 具有规整的孔径分布和晶体结构、易于修饰和高比表面积等特点, 能够减少光催化反应中光生载流子的复合, 增加产生电子空穴对的概率, 提高反应速率; 同时, 有序的孔道结构加快了反应物和反应产物的传质速率, 缩短反应时间; 负载更多的活性位点和丰富的活性组元, 以拓宽吸收光谱, 满足光触媒的需求, 从而能够促进光电子激发和电子转移; 而且由于 COF 的多样共轭结构, 使其导电能力和光利用率大大加强. 由此可见, COF 在光催化领域有着广泛的应用前景.

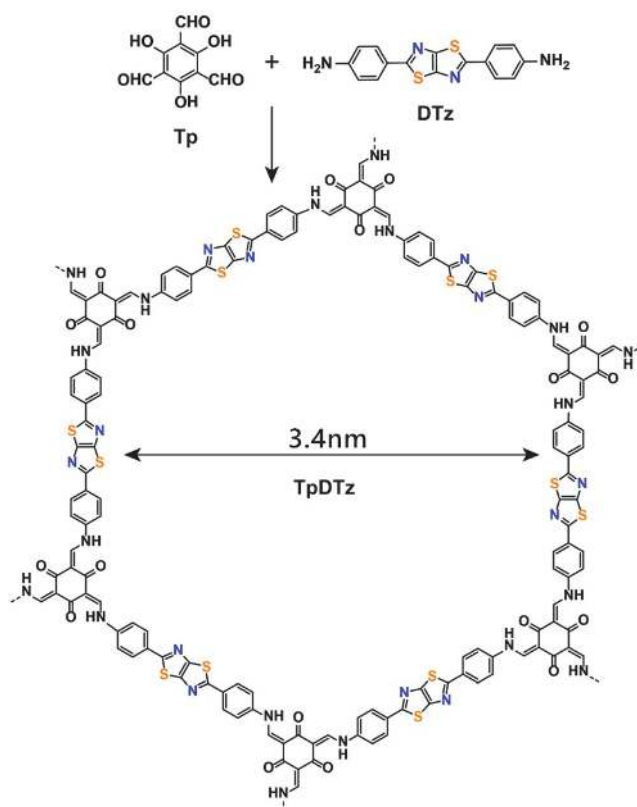
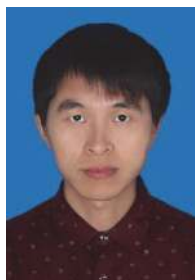


图 20 TpDTz 的合成示意图^[62]
Figure 20 Synthesis of TpDTz^[62]

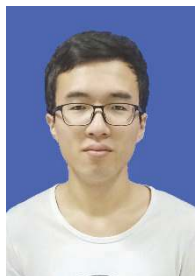
11 结语与展望

COF 是有机合成多孔材料的新领域, 其研究贯穿于化学和材料等多个学科. 与传统的多孔催化材料相比, COF 材料的比表面积、孔隙率都有绝对性的优势, 而且其活性位点更加分散, 有利于底物与 COF 催化材料中的活性位点结合, 同时也能够实现选择性催化; 整体由共价键连接, 并且可以依据反应条件, 选择更加适宜的有机小分子作为构建基元, 使得 COF 的结构和适用性更加灵活丰富且可控, 对于不同的反应条件具有高稳定性和高重复使用率; 此外, COF 能够引入不同官能团和金属纳米颗粒, 易于修饰, 从而使得 COF 材料具有高转化率及适用不同催化反应. 这些优点使得 COF 材料在催化领域具有很高的应用价值. COF 催化剂在近几年取得了一定的进展, 并且依旧快速发展, 人们对其研究也更加深入. 但是 COF 催化剂在实际应用甚至工业化方面还面临许多挑战, 例如: 如何使用更加低廉的原料大量合成稳定的 COF 催化剂, 如何实现一种 COF 催化剂对应多种反应条件等. 这些问题也指明了 COF 催化剂的研究方向: (1) 寻找新的合成方法获得更高性价比的 COF 材料, 来实现工业化应用. (2) COF 材料还需进一步发展适应例如高温、强酸强碱等恶劣反应条件. (3) 研究修饰 COF 催化活性位点, 优化 COF 催化活性位点的结构, 提高反应活性和选择性.

作者简介



刘建国, 男, 中国科学院广州能源研究所研究员. 2017年在瑞典斯德哥尔摩大学获得有机化学博士学位. 随后在瑞典中部大学、新加坡国立大学、乌普萨拉大学从事博士后研究. 2018年起担任中国科学院广州能源研究所研究员. 主要研究方向包括催化化学、生物质精细化工、有机金属催化等交叉学科领域.



张明月, 男, 中国科学院广州能源研究所读研究生. 2019年于辽宁科技大学能源与动力工程系获工学学士学位. 主要从事生物质精细化工品制备以及生物质平台分子高值化合成药物中间体研究.



王楠, 女, 天津大学在读博士研究生. 2015年于厦门大学化学化工学院获工学硕士学位. 目前研究方向为新型纳米催化材料的制备及其在生物质精细化工的应用.



王晨光, 男, 中国科学院广州能源研究所研究员. 2009年毕业于中国科学院广州能源研究所, 获得热能工程专业博士学位. 2009~2010年赴美国明尼苏达大学作为博士后开展海

藻的超临界转化研究, 2010~2013年于科罗拉多矿业大学作为博士后开展生物质基燃料燃烧热解特性研究, 2013年9月起担任中国科学院广州能源研究所研究员、博士生导师. 研究内容涉及生物质热解, 生物质气的净化重整, 气相化学机理, 生物质基燃料模拟燃烧, 基于生物质定向转化的催化新技术等.



马隆, 男, 博士, 中国科学院广州能源研究所研究员, 博士生导师, 973项目首席科学家. 1994年至1995年在意大利 ENEA Trisaia 研究中心做高级访问学者. “十二五”863计划“农林生物质高效转化技术”主题专家组专家, “十三五”国家重点研发计划“可再生能源与氢能重点专项”专家组专家, 生物质能源产业技术创新战略联盟理事长, 国家能源生物燃料中心主任, 中国可再生能源学会生物质能专业委员会副主任委员. 主要研究方向为生物质高效转化与综合利用, 包括: (1) 生物水相催化转化理论基础研究, (2) 生物质热解、气化及发电, (3) 生物质全组分高效转化与利用.

References

- [1] Feng, X.; Ding, X.; Jiang, D. L. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010.
- [2] Segura, J. L.; Mancheno, M. J.; Zamora, F. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5635.
- [3] Song, J. R.; Huang, Z. T.; Zheng, Q. Y. *Chin. J. Chem.* **2013**, *31*, 577.
- [4] Li, Z. P.; Feng, X.; Zou, Y. C.; Zhang, Y. W.; Xia, H.; Liu, X. M.; Mu, Y. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13825.
- [5] Huang, N.; Chen, X.; Krishna, R.; Jiang, D. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2986.
- [6] Zhao, Y. F.; Yao, K. X.; Teng, B. Y.; Zhang, T.; Han, Y. *Energ. Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3684.
- [7] Wang, P. Y.; Kang, M. M.; Sun, S. M.; Liu, Q.; Zhang, Z. H.; Fang, S. M. *Chin. J. Chem.* **2014**, *32*, 838.
- [8] Feng, X.; Liu, L.; Honsho, Y.; Saeki, A.; Seki, S.; Irle, S.; Dong, Y.; Nagai, A.; Jiang, D. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2618.
- [9] Wang, J. H.; Zhang, Y.; An, L. C.; Wang, W. H.; Zhang, Y. H.; Bu, X. H. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 826.
- [10] Yang, T.; Cui, Y. N.; Chen, H. Y.; Li, W. H. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 339. (杨涛, 崔亚男, 陈怀银, 李伟华, 化学学报, **2017**, *75*, 339.)
- [11] Peng, Z. K.; Ding, H. M.; Chen, R. F.; Gao, C.; Wang, C. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 681. (彭正康, 丁慧敏, 陈如凡, 高超, 汪成, 化学学报, **2019**, *77*, 681.)
- [12] He, Q.; Zhang, C.; Li, X.; Wang, X.; Mu, P.; Jiang, J. X. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 202. (贺倩, 张崇, 李晓, 王雪, 牟攀, 蒋加兴, 化学学报, **2018**, *76*, 202.)
- [13] Zhang, S. X.; Shao, X. F. *Acta Chim. Sinica* **2018**, *76*, 531. (张尚玺, 邵向锋, 化学学报, **2018**, *76*, 531.)
- [14] Liu, X. G.; Huang, D. L.; Lai, C.; Zeng, G. M.; Qin, L.; Wang, H.; Yi, H.; Li, B. S.; Liu, S. Y.; Zhang, M. M.; Deng, R.; Fu, Y. K.; Li, L.; Xue, W. J.; Chen, S. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 5266.
- [15] Pang, C. M.; Luo, S. H.; Hao, Z. F.; Gao, J.; Huang, Z. H.; Yu, J. H.; Yu, S. M.; Wang, Z. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 2606. (庞楚明, 罗时荷, 郝志峰, 高健, 黄召昊, 余家海, 余思敏, 汪朝阳, 有机化学, **2018**, *38*, 2606.)
- [16] Davankov, V.; Tsyurupa, M. *React. Polym.* **1990**, *13*, 27.
- [17] Rojas, A.; Arteaga, O.; Kahr, B.; Cambor, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11975.
- [18] Zhang, Y. D.; Zhu, Y. L.; Guo, J.; Gu, S.; Wang, Y. Y.; Fu, Y.; Chen,

- D. Y.; Lin, Y. J.; Yu, G. P.; Pan, C. Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 11323.
- [19] Xu, S. J.; Luo, Y. L.; Tan, B. E. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 471.
- [20] Wood, C. D.; Tan, B.; Trewin, A.; Su, F.; Rosseinsky, M. J.; Bradshaw, D.; Sun, Y.; Zhou, L.; Cooper, A. I. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1916.
- [21] McKeown, N. B.; Budd, P. M. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675.
- [22] Kaushik, M.; Basu, K.; Benoit, C.; Cirtiu, C. M.; Vali, H.; Moores, A. J. *Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6124.
- [23] MacLean, M. W.; Reid, L. M.; Wu, X.; Crudden, C. M. *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 70.
- [24] Jiang, J. X.; Trewin, A.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1777.
- [25] Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450.
- [26] Bojdys, M. J.; Jeromenok, J.; Thomas, A.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2202.
- [27] Ren, S.; Bojdys, M. J.; Dawson, R.; Laybourn, A.; Khimiyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2357.
- [28] Ranganathan, A.; Heisen, B. C.; Dix, I.; Meyer, F. *Chem. Commun.* **2007**, 3637.
- [29] Ben, T.; Ren, H.; Ma, S. Q.; Cao, D. P.; Lan, J. H.; Jing, X. F.; Wang, W. C.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457.
- [30] Ben, T.; Qiu, S. L. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 17.
- [31] Ben, T.; Pei, C. Y.; Zhang, D. L.; Xu, J.; Deng, F.; Jing, X. F.; Qiu, S. L. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3991.
- [32] Yu, J. H.; Xu, R. R. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4021.
- [33] Morris, R. E.; Bu, X. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 353.
- [34] Fu, X. B.; Yu, G. P. *Prog. Chem.* **2016**, *28*, 1006. (付先彪, 喻桂朋, 化学进展, **2016**, *28*, 1006.)
- [35] Hu, H.; Yan, Q. Q.; Ge, R. L.; Gao, Y. A. *Chinese J. Catal.* **2018**, *39*, 1167. (胡慧, 闫欠欠, 格日乐, 高艳安, 催化学报, **2018**, *39*, 1167.)
- [36] Li, Y. W.; Yang, R. T. *AIChE J.* **2008**, *54*, 269.
- [37] Spittler, E. L.; Colson, J. W.; Uribe-Romo, F. J.; Woll, A. R.; Giovino, M. R.; Saldivar, A.; Dichtel, W. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2623.
- [38] Wang, T.; Xue, R.; Wei, Y. L.; Wang, M. Y.; Guo, H.; Yang, W. *Prog. Chem.* **2018**, *30*, 753. (王婷, 薛瑞, 魏玉丽, 王明玥, 郭昊, 杨武, 化学进展, **2018**, *30*, 753.)
- [39] Côté, A.; Benin, A.; Ockwig, N.; O'keeffe, M.; Matzger, A.; Yaghi, O. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5296.
- [40] Ding, S. Y.; Gao, J.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Song, W. G.; Su, C. Y.; Wang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816.
- [41] Ma, H. C.; Kan, J. L.; Chen, G. J.; Chen, C. X.; Dong, Y. B. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6518.
- [42] Bhadra, M.; Sasmal, H. S.; Basu, A.; Midya, S. P.; Kandambeth, S.; Pachfule, P.; Balaraman, E.; Banerjee, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 13785.
- [43] Li, Y.; Chen, W. B.; Gao, R. D.; Zhao, Z. Q.; Zhang, T.; Xing, G. L.; Chen, L. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14538.
- [44] Han, X.; Xia, Q. C.; Huang, J. J.; Liu, Y.; Tan, C. X.; Cui, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8693.
- [45] Lyu, H.; Diercks, C. S.; Zhu, C.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6848.
- [46] Mullangi, D.; Chakraborty, D.; Pradeep, A.; Koshti, V.; Vinod, C. P.; Panja, S.; Nair, S.; Vaidhyanathan, R. *Small* **2018**, *14*, e1801233.
- [47] Mu, M. M.; Wang, Y. W.; Qin, Y. T.; Yan, X. L.; Li, Y.; Chen, L. G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 22856.
- [48] 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.
- [49] Li, X.; Wang, Z. F.; Sun, J. X.; Gao, J.; Zhao, Y.; Cheng, P.; Aguila, B.; Ma, S. Q.; Chen, Y.; Zhang, Z. *J. Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5423.
- [50] Zhang, J.; Han, X.; Wu, X. W.; Liu, Y.; Cui, Y. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 5065.
- [51] Vardhan, H.; Hou, L.; Yee, E.; Nafady, A.; Al-Abdrabnabi, M. A.; Al-Enizi, A. M.; Pan, Y.; Yang, Z.; Ma, S. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 4878.
- [52] Puthiaraj, P.; Pitchumani, K. *Chemistry* **2014**, *20*, 8761.
- [53] Dong, B.; Wang, L. Y.; Zhao, S.; Ge, R.; Song, X. D.; Wang, Y.; Gao, Y. N. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7082.
- [54] Lan, X. W.; Du, C.; Cao, L. L.; She, T. T.; Li, Y. M.; Bai, G. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 38953.
- [55] Zhong, W. F.; Sa, R. J.; Li, L. Y.; He, Y. J.; Li, L. Y.; Bi, J. H.; Zhuang, Z. Y.; Yu, Y.; Zou, Z. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7615.
- [56] Bhadra, M.; Kandambeth, S.; Sahoo, M. K.; Addicoat, M.; Balaraman, E.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6152.
- [57] Chen, R. F.; Shi, J. L.; Ma, Y.; Lin, G. Q.; Lang, X. J.; Wang, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6430.
- [58] Huang, W.; Li, Y. G. *Chin. J. Chem.* **2019**, *37*, 1291.
- [59] Banerjee, T.; Haase, F.; Savasci, G.; Gottschling, K.; Ochsensfeld, C.; Lotsch, B. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16228.
- [60] Vyas, V. S.; Haase, F.; Stegbauer, L.; Savasci, G.; Podjaski, F.; Ochsensfeld, C.; Lotsch, B. V. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1.
- [61] Wang, X. Y.; Chen, L. J.; Chong, S. Y.; Little, M. A.; Wu, Y.; Zhu, W. H.; Clowes, R.; Yan, Y.; Zwijnenburg, M. A.; Sprick, R. S.; Cooper, A. I. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1180.
- [62] Biswal, B. P.; Vignolo-Gonzalez, H. A.; Banerjee, T.; Grunenberg, L.; Savasci, G.; Gottschling, K.; Nuss, J.; Ochsensfeld, C.; Lotsch, B. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11082.

(Cheng, B.)