

金属有机骨架材料应用于二氧化碳环加成反应的研究进展

高文森 许 瞳* 白 杰 李春萍

(内蒙古工业大学化工学院 呼和浩特 010051)

摘 要 化石燃料的燃烧产生大量二氧化碳,引起了包括温室效应在内的诸多生态环境问题。二氧化碳作为一种重要的碳资源,也可用于制备多种重要的化工原料。环氧化合物与二氧化碳环加成是二氧化碳资源化利用的重要方向,并且产物环状碳酸酯在工业上能得到广泛利用。但二氧化碳具有惰性,不易被活化,因此寻求高效且稳定的催化剂成为实现二氧化碳快速转化的关键。金属有机骨架(MOFs)因具有不饱和和金属位点、多孔性等优点而被应用到各类催化反应中。又因其具有路易斯酸碱位点,对二氧化碳与环氧化物环加成反应有着突出的催化效果,所以在该反应体系中也出色表现,但其反应条件比较苛刻。环氧化物的活化是在环加成反应中的重要环节,卤化物对环氧化物的活化有很好的效果,但是存在难回收的问题;卤化物阴离子还会引起含铁金属的腐蚀,在一定程度上限制了大规模工业使用。很多研究人员致力于寻找减少使用该类助剂的方法,改进催化体系,于是催生出关于 MOFs 改性的各类方法。本文列举了在催化二氧化碳与环氧化物环加成反应过程中关于 MOFs 的利用以及改性方法,并展望了 MOFs 材料在催化领域的发展前景。

关键词 二氧化碳 环加成 金属有机骨架 MOFs 改性

Research Progress in Metal-Organic Framework Materials Used for Catalytic Reaction of Carbon Dioxide Cycloaddition

Gao Wensen, Xu Tong*, Bai Jie, Li Chunping

(College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, 010051)

Abstract A large amount of CO₂ is produced from the burning of fossil fuel, which is responsible for ecological and environmental problems, such as greenhouse effect. CO₂ is a renewable source of carbon and can be used to produce a variety of important chemical materials. Cycloaddition of CO₂ to epoxide is an important way for its utilization, and the product (cyclic carbonate) can be widely used in industry. However, CO₂ is inert and not easily activated. Therefore, the search for efficient and stable catalyst becomes the key to achieve CO₂ rapid conversion. Metal-organic frameworks (MOFs) with unsaturated metal sites and porosity have been used for many kinds of reactions. Meanwhile, MOFs with plentiful Lewis acid-base sites, have outstanding catalytic effect on the cycloaddition reaction of carbon dioxide and epoxide, so they also have excellent performance in the reaction system, but the reaction conditions are harsh. Activation of epoxides is an important step in the cycloaddition reaction, and halides have a good effect on the activation of epoxides, but there is a problem of difficult recovery. In addition, halide anions can cause ferrous metal corrosion, which is an issue for large-scale industrial implementation. Therefore, many researchers have devoted themselves to finding ways to reduce the use of such additives, improve the catalytic system, and promote various methods on the modification of MOFs. This review lists the utilization and modification methods of MOFs in catalytic cycloaddition reaction of carbon dioxide and epoxide, and forecasts the development prospect of MOFs materials in the field of catalysis.

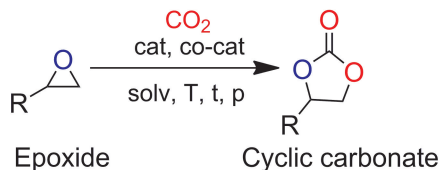
Keywords Carbon dioxide, Cycloaddition reaction, MOFs, Functionalization of MOFs

* 联系人,许瞳 男,博士,教授,主要从事水处理和工业催化研究,E-mail: tong_xu@imut.edu.cn

内蒙古自然科学基金项目(2020LH02005)资助

2022-05-16 收稿,2022-06-30 接受

二氧化碳(CO_2)由化学、热电、钢铁以及运输行业产生,是一种主要的温室气体^[1]。 CO_2 的过量排放造成很多不可逆转的环境问题,为了减少 CO_2 的排放,实现碳中和,许多研究人员致力于实现可持续的 CO_2 捕获和储存以及 CO_2 的利用^[2]。目前来看,在 CO_2 捕获和储存的应用方面已经取得了一些突破,但要储存大量的 CO_2 ,设施和空间是必不可少的^[3];另一方面, CO_2 转化涉及以 CO_2 为原料生产高附加值化学品^[4]。重要的是, CO_2 的转化不仅可以降低 CO_2 浓度,而且有望解决能源危机。 CO_2 是一种储量丰富、价格低廉、无毒的化学原料,但同时具有动力学稳定性和热力学惰性($\Delta H_f = -393.5 \text{ kJ/mol}$)^[5]。因此,开发高效稳定的催化剂,用来克服 CO_2 反应中的动力学障碍和热力学问题,将 CO_2 转化为化工产品,是亟待研究的科学课题。



图式 1 二氧化碳与环氧化物的环加成反应^[6]

Scheme 1 Cycloaddition reaction of CO_2 and epoxides^[6]

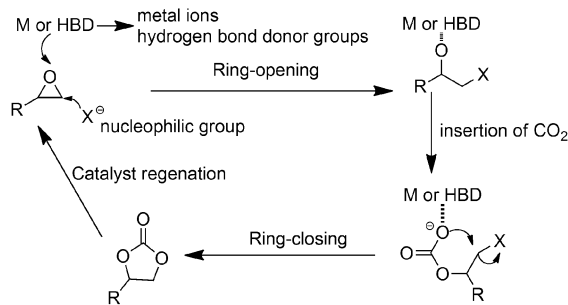
在众多反应体系中,将 CO_2 与环氧化物发生环加成反应转化成环状碳酸酯(图式 1)受到了人们的广泛关注^[6]。因为环状碳酸酯是一种具有广泛应用价值的工业原料,可作为绿色溶剂应用于锂离子电池的电解质,可用作合成聚合物的中间体,同时也是制药、农业和精细化学品生产的重要有机中间体,如制备二烷基碳酸酯、二醇、氨基甲酸酯、嘧啶和嘌呤等化学物质^[7-9]。在原子利用方面,环氧化物与 CO_2 之间经催化的 100% 原子经济的反应可直接生产环状碳酸酯。因此,环氧化物和 CO_2 之间的直接反应是迄今为止研究较多的方法,多种催化剂已被开发用于这种反应^[10]。许多均相催化剂如希夫碱^[11]、离子液体^[12]以及金属络合物^[13]被应用到该领域。但是,这些催化剂在完成催化反应后很难与产品分离和循环利用^[14],于是寻找高活性位点的非均相催化剂成为研究的热点。

金属有机骨架(MOFs)是由金属离子/团簇和多齿有机配体组装而成的具有不同结构和功能的多孔材料^[15]。在催化 CO_2 和环氧化物环加成

反应过程中,其优势在于丰富的酸性或碱性位点、高比表面积以及可控的多孔结构等^[16]。首先,丰富的酸性或碱性位点,作为催化剂的主要活性中心,可降低反应能垒,促进反应的进行;其次,高比表面积为活性中心与反应底物充分接触和反应提供场所;此外,可控的多孔结构,使催化中心附近底物富集,缩短了底物与反应中心之间的迁移距离,进一步提高反应速率,而且它们也为特定中间体的生成提供了有限的空间结构,有利于不同底物的尺寸选择效应^[17]。另外,作为多相催化剂,MOFs 可以很容易地从反应混合物中分离出来,简化了回收过程,降低了成本^[18]。以上特点使 MOFs 在催化反应过程中表现出高活性、选择性以及可循环性。本文分析了 MOFs 酸碱位点的催化作用以及不同结构对该反应的影响。

1 CO_2 环加成反应机理

CO_2 与环氧化物的环加成反应一般经过环氧化物的开环反应、 CO_2 的插入反应以及分子内环化反应三个步骤^[6](图式 2)。



图式 2 二氧化碳环加成反应机理^[6]

Scheme 2 Reaction mechanism of CO_2 cycloaddition^[6]

首先是环氧底物的开环反应,一般来说,有两种活性组分可作为路易斯酸促进环氧底物开环,一种是过渡金属(M),如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 等;另一种是可以提供氢键的基团(HBD),如羟基、羧基、氨基等^[19]。上述两种活性组分可以通过形成氢键的形式与环氧化物的氧原子结合,从而实现环氧化物的活化,然后亲核试剂 X^- 对空间位阻较小的环氧化物碳原子进行亲核攻击,使环打开。在 CO_2 与环氧化物偶联反应中,开环反应被普遍认为是决定反应速率的步骤。其次是 CO_2 的插入反应, CO_2 与开环后环氧环上的氧阴离子相互作用形成碳酸烷基中间体。催化剂中的路易斯碱基,如咪唑、吡啶、亚氨基或氨基等,可以促进

CO₂ 的吸附和活化,从而降低能量势垒^[20]。最后是分子内环化反应,通过关环步骤得到了环状碳酸酯,同时催化剂进行再生^[21]。

2 用于催化 CO₂ 反应的 MOFs 材料

在 MOFs 中,其多孔结构可以通过长链有机配体或功能化配体调节为具有可变的存储空间或更有效的吸附位点^[22]。因此,如 H₂、N₂、CH₄、CO₂ 和 CO 等具有不同大小和性质的气体分子,也可以被从混合物中选择,包裹在这些孔中。在 CO₂ 捕集和利用领域,MOFs 作为一种新兴材料可捕获 CO₂ 并作为 CO₂ 转化的催化剂^[23]。因此,MOFs 在 CO₂ 化学中比其他催化剂具有更高的 CO₂ 捕获和固定效率。CO₂ 是一种最丰富的温室气体,若只是将其捕获固定,而非转化为增值产品,将产生新的工业废水和带来环境负担。因此,利用 MOFs 催化 CO₂ 转化的反应更有意义。简而言之,MOFs 被认为是一种很有前途的用于 CO₂ 吸附和转化的催化剂,可以通过环氧化合物和 CO₂ 的环加成合成环状碳酸盐来实现。

MOFs 由不同金属位点和多种有机配体自组装形成杂化骨架结构,使得 MOFs 在结构上有以下特点:(1)结构多样性。有机配体结构多样,它与中心金属位点自组装方式具有多样性,决定了 MOFs 结构的多样性。Liu 等^[24]通过有机配体的选择获得了具有新型结构的 Zn 基 MOF(MOF-Zn-1,图 1(a)),MOF-Zn-1 具有路易斯酸碱双位点,在催化 CO₂ 与环氧化物环加成反应中表现出优异的性能。(2)孔内部结构可调性。将杂原子或者特殊的功能基团引入到 MOFs 中,可对 MOFs 孔道进行调控。Babu 等^[25]通过在单孔结构 MOF(UMCM-1)中引入氨基,获得了具有介孔与微孔同时存在的双孔 MOF(UMCM-1-NH₂,图 1(b)),克服了纯微孔或纯介孔结构的局限性。(3)不饱和和金属位点。因为空间位阻的存在,中心金属在与有机配体自组装的同时,不饱和配位键还会与溶剂进行配位,在高温等处理条件下,溶剂从骨架中脱落,暴露的金属不饱和配位键可与其他分子进行结合。Li 等^[26]报道了一种 Cu 基不饱和和配位 MOF(图 1(c)),在室温下即可催化 CO₂ 与环氧化物的环加成反应。(4)可修饰性。可以对 MOFs 进行接枝等化学修饰,配备不同的官能团。Padial 等^[27]对直径为 1.2nm 的 Ti 基八面体 MOF(MUV-10,图 1(d))进行改造,获得了可限制底物

吸收的二元胺接枝 MOF(MUV-10-DAP),使 CO₂ 在常温常压下定量转化,这种分子与异金属簇的选择性接枝,为控制 MOFs 中功能基团的定位和分布提供了可行的方法。

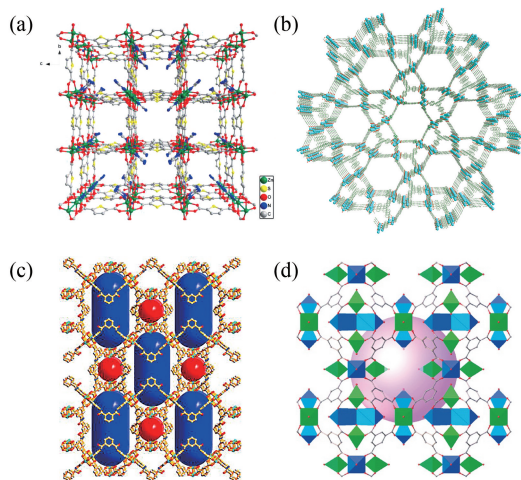


图 1 (a) MOF-Zn-1 的三维骨架^[24]; (b) UMCM-1-NH₂ 沿 c 轴的透视图(展示了一维六边形中孔和微孔簇的排列)^[25]; (c) 多孔骨架透视图,不饱和 Cu₂(红球)位点与两种孔隙(蓝球)的结合^[26]; (d) MUV-10 的方钠石型八面体结构^[27]

Fig. 1 (a) The 3D framework of MOF-Zn-1^[24]; (b) Perspective view of UMCM-1-NH₂ along the c-axis (depicting the arrangement of 1D hexagonal mesopores and microporous clusters)^[25]; (c) Perspective view of the porous framework, showing the unsaturated Cu₂(red balls) sites with two kinds of pores (blue balls)^[26]; (d) Structure of MUV-10 featuring sodalite-type octahedral^[27]

另外,几种被我们熟知的 MOFs,如钴基 MOF(UiO-66)^[28]、铁系 MOF(MIL-101)^[29]、沸石类 MOFs(ZIFs)^[30],由于缺乏功能性位点,尤其是碱性位点,在催化该反应过程中活性较低。因此,通常需要使用路易斯碱作为助催化剂和 MOFs 共同作用来合成环碳酸盐。大多数研究集中于使用与 MOFs 具有高度协同作用的季铵盐,例如使用 *n*-Bu₄NX(X = Br⁻、I⁻)作为助催化剂^[31]。在没有卤素盐的情况下,路易斯酸和碱同时存在的双功能催化剂也表现出令人满意的活性。无卤素过程也可以通过用其他亲核官能团或化合物取代卤化物来实现,已有报道称,对合成的 MOFs 进行后修饰,将路易斯酸与路易斯碱或与合适的亲核试剂(通常是卤化物)结合的双官能/二元催化体系对催化 CO₂ 和环氧化合物的反应是有效的^[6]。

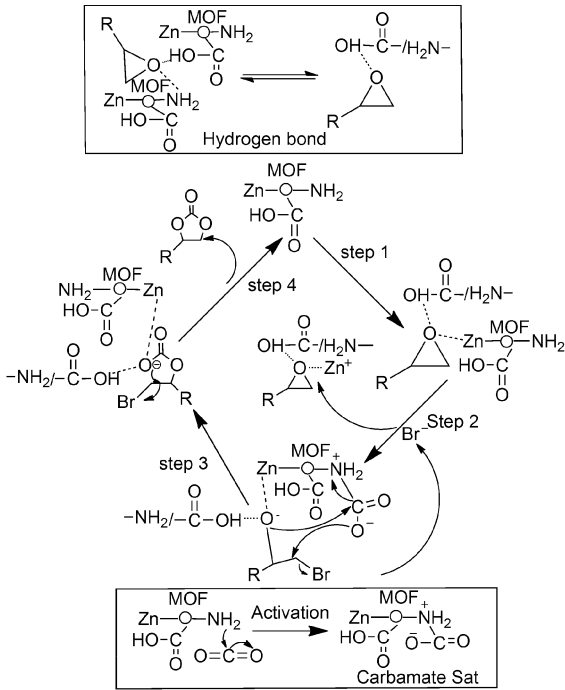
另外,在 MOFs 中加入多种金属离子,包括钴、锌和铜,它们可以作为催化剂中的活性催化位

点,被证明也可以提高催化活性^[32~34]。在众多把 MOFs 利用到 CO₂ 与环氧化物环加成反应的研究中,将 MOFs 进行高温热解得到的 MOFs 衍生物对该反应也有很高的催化活性和较好的循环性^[35]。更重要的是,除了将其利用到传统的热催化体系外,热解后的 MOFs 衍生物在光催化 CO₂ 与环氧化物环加成反应方面也有极为出色的表现。本综述对以上催化剂在反应条件上进行了整理和划分,同时给出了相应的制备方法以及机理解释。

3 催化性能的研究

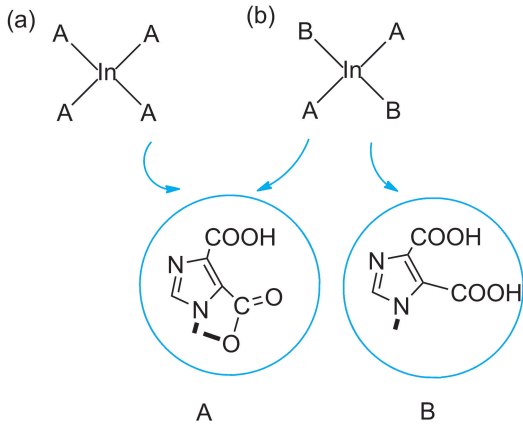
2018 年,Liu 等^[24]利用溶剂热的方法制备了无色的菱形 MOFs 晶体,在制备过程中引入 H₂L,得到一种新型路易斯酸碱双位点的锌基 MOF (MOF-Zn-1 [Zn₂L₂MA·2DMF]) (MA = melamine, H₂L = 2,5-thiophenedicarboxylic acid),可用于室温下催化 CO₂ 与环氧化物的环加成反应。在助催化剂四丁基溴化铵 (TBAB) 参与条件下,反应温度 80℃,反应时间 3h,环氧丙烷 (PO) 的转化率可达 99%。之后,将反应温度降低到 25℃,反应时间延长至 24h,转化率也可以达到 98%。如将助催化剂换为 NaCl、KI、Bu₄NI 等其他卤化物,在相同的反应条件下,转化率均达不到 99%。催化剂经过 5 次循环后,仍能保持较高的催化活性 (80%),且催化剂的晶格等表征未发生明显的变化。为探究催化剂 MOF-Zn-1 的反应机理,在无环氧化物的情况下,对 CO₂ 进行吸附,其红外吸收光谱在 1802cm⁻¹ 处有明显的吸收峰。由于金属位点和富氮单元的结合以及丰富的微孔,所构建的 MOF-Zn-1 具有良好的 CO₂ 吸附性能。推测反应机理为(图式 3):首先,锌作为路易斯酸位点通过形成 Zn-O 加合物活化环氧化物,羧基和氨基与环氧化物形成氢键,促进环氧化物的进一步活化;然后 Br⁻ 作为亲核试剂攻击空间位阻较小的环氧化物的 β-碳原子,促进开环反应;同时,CO₂ 分子被氨基路易斯碱激活形成氨基甲酸盐,然后被开环的环氧化物作为亲核试剂攻击。最后,闭环反应生成环碳酸盐,催化剂再生为下一个循环。

2021 年,Zhang 等^[36]报道了两类不同的铜基沸石类 MOFs (ZMOFs: rho-ZMOF 和 sod-ZMOF)。两种 MOFs 在配位数上存在差异 (图式 4),rho-ZMOF 具有八个配位键,而 sod-ZMOF 存在六个配



图式 3 Zn-MOF 催化 CO₂ 环加成反应的机理^[24]

Scheme 3 Reaction mechanism of CO₂ cycloaddition catalyzed by Zn-MOFs^[24]



图式 4 能够催化 CO₂ 环加成反应的铜基 MOFs: (a) 8 个配位键组成的 rho-ZMOF, (b) 由 6 个配位键组成的 sod-ZMOF^[36]

Scheme 4 In based MOFs for CO₂ cycloaddition:

- (a) rho-ZMOF composed of eight coordination bonding and
- (b) sod-ZMOF composed of six coordination bonding^[36]

位键。通过对比发现,rho-ZMOF 的催化活性以及循环效果均高于 sod-ZMOF。在助催化剂 TBAB 存在的条件下,反应温度为 40℃,反应时间 3h, rho-ZMOF 对环氧氯丙烷 (ECH) 的转化率为 98%,sod-ZMOF 的转化率仅为 77%;经过 5 次循环后, rho-ZMOF 的催化活性仍保持在 97%,而 sod-ZMOF 的活性仅为 18%。在相同条件下, rho-ZMOF 催化 PO 时也表现出较高的活性 (97%)。

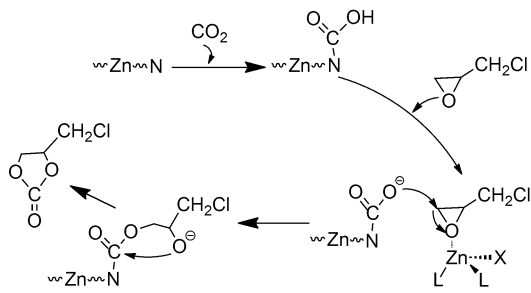
由于 ρ -ZMOF 的高配位数, 以及在助催化剂 TBAB 的协调作用下, 其在催化过程中能够表现出良好的循环稳定性。为新型的 ZMOF 在该反应体系下的应用提供了研究思路。

在使用 TBAB 等助催化剂的时候, 虽然可以表现出很高的催化活性并提高反应收率, 但铵盐在反应混合物中具有高溶解度, 因而很难将助剂从反应混合物中回收。此外, 卤化物阴离子可引起含铁金属的腐蚀, 因此在一定程度上限制了大规模工业应用。为了克服这一问题, 研究人员开始尝试减少 TBAB 等助剂的使用, 甚至追求不使用助剂。目前有以下两种解决办法, 一种是对 MOFs 进行合成后修饰, 比如离子修饰、氨基修饰等, 使 MOFs 富含碱性位点, 促进环氧化物的开环。另一种是在 MOFs 中加入多种金属离子, 包括镉、锌和铜, 它们可以作为催化剂中的活性催化位点, 用来提升催化能力。

2015 年, Ma 等^[37] 利用合成后修饰法成功制备了 N 掺入被 TBAB 修饰后的 MIL-101 (MIL-101-N(n -Bu)₃Br) 和 P 掺入被 TBAB 修饰后的 MIL-101 (MIL-101-P(n -Bu)₃Br) 两种催化剂, 用于无助剂催化 CO₂ 和环氧底物的环加成反应。在 80℃ 的条件下, 反应 8h, PO 的转化率可达 99%, 这与 MIL-101 未修饰、TBAB 作为助剂的反应体系相比相差不大。但是, 在 MIL-101 回收后不再补加 TBAB, 进行第 2 次循环时, PO 的转化率降低到 25%; 而后修饰的催化剂, 在 3 次循环后, 仍然保持 98% 的催化活性。在该催化体系中, MOFs 催化剂中两种功能化位点 (不饱和配位 Cr³⁺ 作为路易斯酸位点和来自 ILs 的 Br⁻) 的协同效应是促进温和条件下较高催化活性的主要原因。2021 年, Jiang 等^[38] 也通过合成后修饰的方法制备了高效且可重复使用的咪唑离子液体修饰的 MIL-101 (Mim-6@ MIL-101) 催化剂, 复合材料具有多个开放金属 Cr 位点和一个亲核 Br⁻ 活性位点。此外, 它表现出高表面积 (1162 m²/g) 和对 CO₂ 分子的良好亲和力, 这也有助于对 CO₂ 环加成反应的有效催化。没有任何助催化剂或额外的溶剂情况下, Mim-6@ MIL-101 催化 CO₂ 与 PO 的环加成反应, 在 100℃、1.0 MPa 下反应 2.5h 实现了 92.5% 的碳酸亚丙酯产率。

2020 年, Sun 等^[39] 制备了双配体 ZIF-8-90 晶体 (ZIF-8 和 ZIF-90 结合), 可作为形成环碳酸盐的有效催化剂。与单配体 ZIF 相比, 双配体 ZIF

具有更高的催化性能, ECH 转化率达 90%。ZIF 催化剂外表面的酸性和碱性位点都是促进碳酸盐形成的位点。碱性氮原子位点吸附 CO₂, 而酸性不饱和和锌原子位点吸附环氧化物中的氧 (图式 5)。这项工作证明了通过简单地整合单一配体的优异性能来提高复合材料 (如 ZIF 杂化材料) 催化性能的可能性。



图式 5 ZIF-8-90 催化 CO₂ 环加成反应机理^[39]

Scheme 5 Reaction mechanism for the CO₂ cycloaddition catalyzed by ZIF-8-90^[39]

2020 年, Hu 等^[34] 制备了分级结构的 Co/ZIF-8 晶体, 在不添加助催化剂的情况下, 就对氧化苯乙烯 (SO) 表现出较高的催化活性。通过对比发现, ZIF-8 具有较高的催化活性, ZIF-67 虽然活性相对较低, 但是表现出较好的选择性。当 ZIF-8 中引入 Co²⁺ 时, 虽然转化率有所下降, 但是提高了其选择性。这是因为 Co²⁺ 的掺入提高了路易斯酸碱含量, 所以 Co²⁺ 的含量很大程度上影响了 ZIF-8 的催化活性。然而, 掺杂 Co²⁺ 的 ZIF-8 比表面积和孔容较低, 这不利于其催化性能。但总的来说, 以混合金属 (Co 和 Zn) 为金属中心的分级 Co/ZIF-8 比单一金属基体具有更好的催化性能。

近年来, MOFs 也被应用到光催化 CO₂ 与环氧化物的环加成反应中^[40]。并且, MOFs 衍生碳材料由于其可以使金属中心在高度分散的同时被充分暴露, 特殊孔结构利于反应混合物的输运, 以及较高的机械稳定性, 使其在 CO₂ 与环氧化物环加成反应中也得到利用和开发。另外, 因为热解后的碳基材料具有很好的光热效果, 所以, MOFs 衍生碳材料不仅可以利用到热催化体系中, 在光催化 CO₂ 环加成领域也有着极为出色的表现。

2019 年, Xiao 等^[41] 制备了由双金属 Zn/Co-ZIF 热解生成的具有磁性的固体催化剂, 在不需要助催化剂和溶剂的情况下, 可作为有效的非均相催化剂体系用于催化 CO₂ 与环氧化物的环加

成反应。经控制不同的热解条件,产生了由金属颗粒稳定在氮掺杂碳基体中的独特活性结构。作为路易斯酸位点的金属颗粒分散在氮掺杂多孔碳壁中,而多孔碳壁可以提供碱性位点;此外,由于 Co 的掺入使得催化剂具有磁性,所以利用外部磁场可以很容易地分离和回收催化剂。在热解过程中,还得到了不同温度以及气氛对材料性能的影响效果,在还原性气体 H_2/Ar 气氛下,经过高温热解后,仍能保持较高的催化活性,而在惰性气体 Ar 气氛或者空气氛围下,经过高温热解后,催化剂的性能会明显降低。这是因为在 H_2/Ar 气氛下,能够生成 N 掺杂的碳基材料,同时金属 Co 能够被包覆其中,而 N 掺杂可以促进材料的基本性能,并对 Co 物种的分散起到重要作用,所以 H_2/Ar 气氛下热解的材料具有优良的催化性能。最终,得到 N 掺杂作为碱性位点、金属 Co 作为酸性位点的双位点催化剂,在无助剂情况下,其对该反应也能起到良好的催化效果。

2022 年,Zhai 等^[42]通过 Zn 与 2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸(bpydc)中的联吡啶基配位,将 Zn 引入到被 bpydc 修饰的铅基 MOF(UiO-bpydc)中,制备了 Zn 改性的 UiO-bpydc 光催化剂。发现 Zn 的引入不仅能有效激活环氧丙烷,还能促进配体向金属电荷转移过程,最终有利于 CO_2 的活化。而引入 Ce 之后,却起到了负作用,说明 Ce 的存在可以提高光热转化,但是不能促进金属的电荷转移。该工作同时考虑了路易斯酸性和光生电荷分离效率对催化效果的影响,这为进一步设计高效的 CO_2 环加成催化剂提供了指导。

2019 年,Yang 等^[43]将 ZIF-8 进行高温热解,成功制备了单原子催化剂(HPC-800),在光照条件下,对 CO_2 和环氧溴丙烷进行催化,转化率达 90%。其高金属含量(11.3(wt)%)和高的比表面积为催化反应提供了较多的活性位点;ZIF-8 热解后的多孔结构能够使光在催化剂中进行多次反射,为光的利用以及光热转化提供了便利条件;同时,原子分散的 Zn/N 活性位点可以与环氧化物和 CO_2 充分接触。基于 MOFs 前体的策略,形成具有显著光热效应的单原子催化剂,将为各种反应的增强催化打开一条道路。

4 结语

综上所述,MOFs 材料作为一种典型的多相催化剂,在 CO_2 与环氧化物的环加成反应中得到

应用和发展,一些 MOFs 尤其是 MOFs 热解的衍生物在光催化该反应中也表现出了很高的活性和选择性。但这些催化剂仍然需要克服很多挑战,主要包括:在温和的反应条件下获得理想的转化率和产率,以及使更具挑战性的环氧化物得到良好的转化。多金属 MOFs 以及合成后修饰具有多位点的 MOFs,与少量助剂,有时也可以没有助剂协同催化完成反应,但这些催化剂的效果很难与添加大量助剂的催化体系相媲美。其中一些催化系统的可持续性也需要得到改善,例如消除对有毒和不可循环溶剂的需求。这类催化剂在未来一段时间内将在 CO_2 转化领域被继续利用和深入研究。

参 考 文 献

- [1] 肖筱瑜,谷娟平,梁文寿,等. 广州化工, 2022, 50(03): 26~29.
- [2] Verma R, Belgamwar R, Polshettiwar V. ACS Mater. Lett., 2021, 3(5): 574~598.
- [3] 尚丽,刘双,沈群,等. 化工进展, 2022, 41(03): 1199~1208.
- [4] Liu M S, Wang X, Jiang Y C, et al. Catal. Rev., 2018, 61(2): 214~269.
- [5] 何潇宁,何璇,贾潇,等. 现代化工, 2022, 5(12): 1~6.
- [6] Zhang F, Wang Y Y, Wang X C, et al. Green Chem. Eng., 2020, 1(2): 82~93.
- [7] He M, Sun Y, Han B. Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52: 9620~9633.
- [8] Meylan F D, Moreau V, Erkman S. J. CO_2 Util., 2015, 15: 101~108.
- [9] Clements J H. Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42: 663~674.
- [10] Marciniak A A, Lamb K J, Ozorio L P, et al. Curr. Opin. Green Sustain. Chem., 2020, 26: 100365.
- [11] Wang T T, Xie Y, Deng W Q. J. Phys. Chem. A, 2014, 118(39): 9239~9243.
- [12] Villat R, Porcar R, Nieto S, et al. Green Chem., 2021, 23(11): 4191~4200.
- [13] Castro-Osma J, Lamb K J, North M. ACS Catal., 2016, 6(8): 5012~5025.
- [14] Yang N, Wang R. J. Clean. Prod., 2015, 103: 784~792.
- [15] Dai D J, Wang H L, Qin X D, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2021, 60(13): 7389~7396.
- [16] Dao X Y, Sun W Y. Inorg. Chem. Front., 2021, 8(13): 3178~3204.
- [17] 吴承澄,王一淇,郝芮. 山东化工, 2021, 50(18): 58~60.
- [18] Kadota K, Hong Y L, Nishiyama Y, et al. J. Am. Chem. Soc., 2021, 143(40): 16750~16757.
- [19] Alves M, Grignard B, Jerome C, et al. Catal. Sci. Technol., 2017, 7: 2651~2684.

[20] Zhong S F, Liang L, Liu B, et al. J. CO₂ Util. , 2014, 6: 75~79.

[21] Ma D, Liu K, Li J, et al. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2018,6: 15050~15055.

[22] 李婷婷, 李永萍, 靳耀强, 等. 山东化工, 2022, 51(05): 37~40.

[23] Li R, Zhang W, Zhou K. Adv. Mater. , 2018, 30 (35): 1705512.

[24] Lan J W, Liu M S, Lu X Y, et al. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2018, 6(7): 8727~8735.

[25] Babu R, Kathalikkattil A C, Roshan R, et al. Green Chem. , 2016, 18: 232~242.

[26] Li P Z, Wang X J, Liu J, et al. Chem. Mater. , 2017, 29: 9256~9261.

[27] Llpez-Maya E, Padial N M, Castells-Gil J, et al. Angew. Chem. Int. Ed. , 2021, 60: 11868~11873.

[28] 李美燕, 陈紫娟, 汪淑华, 等. 高等学校化学学报, 2021, 42(08): 2474~2482.

[29] Dai W L, Mao P, Liu Y, et al. J. CO₂ Util. , 2020, 36: 295~305.

[30] Miralda C M, Zhu M Q, Macias E E, et al. ACS Catal. , 2011, 2(1): 180~183.

[31] Zhou F Y, Deng Q W, Huang N Y. ChemistrySelect, 2020, 5(34): 10516~10520.

[32] Zou R Y, Li P Z, Zeng Y F, et al. Small, 2016, 12(17): 2334~2343.

[33] Kurisingal J F, Rachuri Y, Gu Y J, et al. App. Catal. A-Gen. , 2019, 571: 1~11.

[34] Hu L H, Yan Z C, Mo X H, et al. Micropor. Mesopor. Mater. , 2020, 294: 109917.

[35] Wang C H, Kim J H, Xu Q, et al. Chem, 2020, 6(1): 19~40.

[36] Zhang S Q, Jang M S, Lee J W, et al. ACS Sustain. Chem. Eng. , 2020, 8(18): 7078~7086.

[37] Ma D X, L B Yi, Liu K, et al. J. Mater. Chem. A, 2015, 3(46): 23136~23142.

[38] Jiang Y C, Wang Z J, Xu P, et al. Cryst. Growth Des. , 2021, 21(7): 3689~3698.

[39] Xiang W L, Sun Z Y, Wu Y R, et al. Catal. Today, 2020, 339: 337~343.

[40] Ji J H, Liu H, Chen Z W, et al. Chem. Eur. J. , 2021, 27 (43): 1~9.

[41] Chaemchuen S, Xiao X, Ghadamyari M, et al. J. Catal. , 2019, 370: 38~45.

[42] Zhai G Y, Liu Y Y, Mao Y Y, et al. Appl. Catal. B, 2022, 301:120793.

[43] Yang Q H, Yang C C, Lin C H, et al. Angew. Chem. Int. Ed. , 2019, 58(11): 3511~3515.

(上接第 194 页)

[13] Atherton KM, Mutch E. Ford-Biochemical Pharmacology D. Biochem. Pharmacol. 2006, 72(5): 624~631.

[14] Zhao S, Wu X, Duan X, et al. PeerJ, 2021, 9: e11223.

[15] Ezaki H, Suzuki D. JP: 2008056576A.

[16] 陈育如, 张玉千, 玄燕, 等. CN: 102277304A.

[17] Wu S C, Chang C W. Chem. Eng. Commun. , 2016, 203 (8): 1125~1130.

[18] Hatakeyama M, Kitaoka T, Ichinose H. FEMS Microbiol. Lett. , 2017, 364(11).

[19] Nazir K N H, Ichinose H, Wariishi H. Appl. Environ. Microbiol. , 2011, 77(9): 3147~3150.

[20] 袁崇均, 谭正怀, 陈帅, 等. CN: 107441079A.

[21] 邵瑾, 杨颖, 何蕾, 等. 合成化学, 2020, 28(11): 998~1002.

[22] Shao J, Zhao T, Ma H-P, et al. Chem. Nat. Compd. , 2020, 56(5): 821~826.

[23] Gao H, Kawabata J. Bioorg. Med. Chem. , 2005, 13(5): 1661~1671.

[24] Shao J, Zhao T, Ma H P, et al. Nat. Prod. Commun. , 2020, 15(1): 1934578X20901399.

[25] Chen J, Yang J, Ma L et al. Sci. Rep. , 2020, 10 (1): 2611.

[26] Chen Y C, Sugiyama Y, Abe N, et al. Biosci. Biotechnol. Biochem. , 2005, 69(5): 999~1006.

[27] Chen Y C, Inaba M, Abe N, et al. Biosci. Biotechnol. Biochem. ,2003, 67(4): 903~906.

[28] Hirota A, Taki S, Kawaii S, et al. Biosci. Biotechnol. Biochem. , 2000, 64(5): 1038~1040.

[29] Kamiya T, Takano A, Matsuzuka Y. JP: 2013155154A.

[30] Nichols M R, Morimoto B H. Mol. Pharmacol. , 2000, 57 (4): 738~745.

[31] Ko W C, Shih C M, Lai Y H, et al. Biochem. Pharmacol. , 2004, 68(10): 2087~2094.

[32] Baynes J W, Thorpe S R. Diabetes, 1999, 48(1): 1~9.

[33] Tsuchihashi R, Kodera M, Sakamoto S, et al. J. Nat. Med. , 2009, 63(3): 254~260.

[34] 谢建萍, 龚先琼, 谭德明, 等. 中南大学学报(医学版), 2006(03): 379~382.

[35] 马喜桃. 柴胡愈肝汤的保肝作用及抗氧化机制探讨. 成都中医药大学硕士研究生论文, 2010.

[36] Chang T S. Int. J. Mol. Sci. , 2009, 10(6): 2440~2475.

[37] Chang T S. J. Agric. Food Chem. , 2007, 55(5): 2010~2015.

[38] Kimata M. JP: 2020074729A.

[39] Fujita T, Okada T. JP: 2018052928A.

[40] Ye H, Shaw I C. Food Chem. Toxicol. , 2020, 145: 111743.

[41] Stauffer S R, Coletta C J, Tedesco R, et al. J. Med. Chem. , 2000, 43(26): 4934~4947.

[42] Schroeter A, Aichinger G, Stornig K, et al. Mol. Nutr. Food Res. , 2019, 63(2): 1800635.