文章编号:1001-3555(2015)03-0275-13

# 羧基配体金属有机骨架材料作为催化剂的研究进展

(1. 曲靖师范学院 化学化工学院, 云南 曲靖 655011; 2. 中国科学院 成都有机化学研究所, 四川 成都 610041)

金属有机骨架材料(MOFs)是由无机金属中心 与多齿有机配体通过配位键形成的立体网络结构多 孔晶体材料<sup>[1]</sup>.MOFs 具有多孔性、大比表面积、结 构规整、有机配体的可修饰性、金属离子的可选择 性等特点,在气体吸附、气体分离、磁性材料、光 学材料和催化剂等领域得到广泛的应用<sup>[2-6]</sup>.尤其 是在催化方面,MOFs 结合了金属有机配合物和分 子筛的优点,可以直接用作催化剂,也可作为催化 剂载体使用.

有机配体主要有含氮杂环有机配体[7-8](如吡 啶, 2,2'-联吡啶, 4,4'-吡啶, 1,10-邻菲罗啉等)和 含羧基有机配体<sup>[9-11]</sup>(如脂肪族羧酸配体,芳香族 羧酸配体和含杂环羧酸配体等).含氮杂环有机配 体与金属离子的配位形式简单,多形成一维链状结 构和二维层状结构, 客体分子排空后, 骨架易坍 塌,稳定性较差<sup>[8]</sup>.近几年,设计合成的大多数 MOFs 均采用含有两个或两个以上的羧基的化合物 作配体. 首先, 羧基的负电荷密度较大, 与金属的 配位能力较强,在羧酸类配体形成的 MOFs 中 Zn-O的键能是 360 kJ/mol, Cu-O 的键能是 372 kJ/ mol, 而4,4'-吡啶配体形成的 MOFs 中 Cu-N 的键 能只有90 kJ/mol, 且羧基与金属离子有多种配位 方式,可形成金属羧酸盐簇或桥连结构,增加了 MOFs 骨架的稳定性和刚性;其次,完全或部分去 质子化的羧基展现出不同的配位几何,易形成更高 维数的结构;另外,特殊角度的相邻羧基(60°, 120°, 180°)可在特别的方向上连接金属离子, 从而 获得独特的扩展网络<sup>[12]</sup>.

我们在这里主要综述了 MOFs 材料作为催化剂

材料的特点和羧酸配体 MOFs 在催化加氢、CO 氧化反应、Knoevenagel 缩合反应、偶联反应、酯交换反应等中的应用.

# 1 MOFs 材料的特点

### 1.1 孔道结构规整有序

MOFs 具有多孔晶体结构, 孔道结构规整有序, 活性位具有"单一"性,即活性位的微环境相同,有 利于提高催化反应的选择性. Yaghi 课题组<sup>[13-14]</sup>一 系列芳香羧酸与次级单元结构[Zn<sub>4</sub>O]<sup>6+</sup>无机基团合 成的 IRMOF (Isoretocular Metal-organic Framework, IRMOF)(图1)系列是最具代表的 MOFs 系列材料 之一.其中,最有代表性的是 IRMOF-1(又称 MOF-5),是由 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 与对苯二甲酸(Benzene-1,4-dicarboxylic acid, 1,4-H<sub>2</sub>BDC)在 85~105 ℃、N,N'-二乙基甲酰胺中合成得到的. IRMOF-1 为立方晶体,孔道结构规则,孔容积大.同时,根 据催化反应或吸附性能的要求,可用相应基团如 -Br、-NH<sub>2</sub>、-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、-OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-和-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-等对配体进行功能化修饰.

# 1.2 孔尺寸具有可调控性

MOFs 材料的孔道尺寸具有可调控性.通过调整无机金属离子和有机配体而产生超微孔到介孔各种孔尺寸的 MOFs 材料,可为从小的无机分子到较大的有机分子提供足够的反应空间,用于择形选择性催化反应.同时,温和的合成条件有利于一些功能基团(如立体手性配体)嵌入到 MOFs 骨架中,从而实现不对称催化.Fèrey 课题<sup>[15]</sup>组研究合成的 MIL (Materials of Institut Lavoisier, MIL)系列 MOFs

收稿日期: 2015-04-22;修回日期: 2015-06-07.

基金项目:国家"十二五"科技支撑计划(2011BAZ03281),云南省应用基础研究计划项目(2013FZ108).

作者简介: 王丽苹(1982-), 女, 云南曲靖人, 副教授, 博士, 主要从事催化和有机合成方面研究, 电话:0874-8998658, E-mail: wanglp\_csu@ 163. com.



图 1 IRMOF 系列材料的骨架结构(Zn<sub>4</sub>O 为四面体结构, 芳环为连接体, 球形为孔) Fig. 1 Structures of IRMOF frameworks

也是非常著名的一类 MOFs 材料.其中,最具代表 性的就是 MIL-53(Cr),将 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O 和 1, 4-H<sub>2</sub>BDC 按照 1 : 1 的摩尔比混合,在 220 ℃ 经水 热晶化 3 d 并煅烧除去杂质而得,其晶体是由八面 体 CrO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> 和 BDC 相互桥联形成,具有独特的 菱形孔道结构,孔道尺寸为 0.85 ~ 1.3 nm. 2004 年,Fèrey 课题组<sup>[16]</sup>利用 Cr<sup>3+</sup>和均苯三甲酸(Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid,H<sub>3</sub>BTC)合成了 MOFs 材料 MIL-100(Cr),BET 比表面积和孔径分别为 2700 m<sup>2</sup>/g 和 2.5 ~ 2.9 nm. 2005 年,Fèrey 课题组<sup>[17]</sup> 报 道了一种新的 MOFs 材料 MIL-101(Cr)(图2),



图 2 MIL-101(Cr)的五边形和六边形窗口及两种笼<sup>[17]</sup> Fig. 2 Ball-and-stick and free dimensions (Å) of the pentagonal and hexagonal windows ball-and-stick view of the two cages of MIL-101(Cr)

分子式为  $Cr_3X(H_2O)_2O[(O_2C)-C_6H_4-(CO_2)]_3$  ·  $nH_2O.$  MIL-101(Cr)加热后易失去水分子,形成 Cr 的不饱和配位点,具有 Lewis 酸性位. MIL-101 中有 正五边形和正六边形两种不同形状的窗口和两种介 孔笼,笼的孔径分别是 2.9 和 3.4 nm, MIL-100 (Cr)的 BET 比表面积为 4 300 m<sup>2</sup>/g. 另外,Liu 等<sup>[18]</sup>制备了 Au/ MIL-53(Cr)和 Au/ MIL-100(Cr) 两种负载催化剂,纳米 Au 粒子分散在 MIL-53(Cr) 和 MIL-100(Cr)的一维和三维孔道内.将这两种负 载催化剂用在环己烷氧化制备环己醇反应中.结果 显示,两种催化剂都具有良好的催化性能,且环己 酮的选择性也较高.重复使用 5 次后,Au/ MIL-53 (Cr)和 Au/ MIL-100(Cr)仍然具有较好的催化 活性.

# 1.3 比表面积大

一般来说,催化剂的比表面积愈大,催化剂活 性愈高.作为载体,大的比表面积愈大,催化剂活 性愈高.作为载体,大的比表面积有利于活性组分 分散.文献报道无序的碳结构的最大 Langmuir 比表 面积是 2 030 m<sup>2</sup>/g<sup>[19]</sup>,有序结构沸石的最大 Langmuir 比表面积是 904 m<sup>2</sup>/g<sup>[20]</sup>.2004 年,Yaghi 课题 组<sup>[21]</sup>将 Zn<sup>2+</sup>与 4,4',4''-三羧基苯基苯上的羧基配 位形成次级构造单元 Zn<sub>4</sub>O(CO<sub>2</sub>),再通过苯环连接 形成三维骨架材料 MOF-177(图 3),BET 比表面达 到 4 500 m<sup>2</sup>/g.2010 年,Yaghi 课题组<sup>[22]</sup>通过有机 配体延伸和不同配体混合设计合成了系列 MOFs 材 料 MOF-188、MOF-200、MOF-205 和 MOF-210.其 中,MOF-210 的 BET 比表面达 6 240 m<sup>2</sup>/g, Langmuir 比表面积高达 10 400 m²/g.





#### 1.4 催化活性位丰富多彩

通过预合成或后处理手段,使 MOFs 骨架中具 有活性金属点.一种是在 MOFs 的制备过程中,金 属离子除了与大的有机配体配位外,还会与溶剂小 分子如水、甲醇、乙醇、N,N-二甲基甲酰胺等结 合,当合成的 MOFs 在高真空下加热一段时间后, 小分子会从骨架中排出,得到配位不饱和的金属离 子(图4(a));另外一种方法是通过模块设计向







MOFs 骨架中引入金属活性点,金属离子(M<sub>1</sub>)先与 有机配体结合形成金属配体,产生金属活性点 (M<sub>1</sub>)和作为骨架的有机构筑模块,形成的金属配 体再与另外一种金属离子(M<sub>2</sub>)结合形成 MOFs,其 中 M<sub>2</sub> 是网络结构的结点,M<sub>1</sub> 作为活性中心处于孔 壁中(图4(b))<sup>[23-24]</sup>.1982 年,Efraty 等<sup>[25]</sup>就利用 [Rh(CO<sub>2</sub>)Cl]和1,4-间二苯甲腈制备出了具有催 化活性的配位聚合物,这种催化剂在室温下就能对

1-己烯进行催化加氢. 随后, 研究人员展开了对拥 有活性金属点 MOFs 的催化活性研究. Cu-BTC(又 称 HKUST-1)(图 5) 是除 MOF-5 之外的有一经典 MOFs 材料, 是由 Cu(NO<sub>3</sub>), · 3H<sub>2</sub>O 和 H<sub>3</sub>BTC 在乙 二醇/水的混合溶液中,180 ℃下反应12h得 到<sup>[26]</sup>. Cu-BTC 的孔道为正方形, 孔径约为 0.6 nm,每个Cu<sup>2+</sup>轴向结合了一个水分子,加热脱去 Cu<sup>2+</sup>上的水分子,从而产生 Cu<sup>2+</sup>离子空位. Schlichte 等<sup>[27]</sup>在 120 ℃下脱去与 Cu 配位的水分子, 获得 了不饱和 Cu 金属配位位, 然后将 Cu-BTC 用在 Cu-BTC 硅腈反应中, 40 ℃反应 72 h, 产物的收率在 50%~60%之间. Alaerts 等<sup>[28]</sup>将 Cu-BTC 应用在 α-蒎烯的异构化和香茅醛的环化反应中,结果表明, Cu-BTC 具有优异 Lewis 酸催化活性. MIL-101 骨架 上也具有均匀分布的不饱和 Cr 金属配位位, 可用 作 Lewis 酸催化剂,已成功用在苯甲醇、烯烃和萘 等有机物的选择性氧化反应中[17,29].



图 5 Cu-BTC 的结构<sup>[26]</sup> Fig. 5 Structure of Cu-BTC (a)Cu<sub>2</sub>(COO)<sub>4</sub>; Cu-BTC

直接利用具有催化活性位的有机配体制备 MOFs. Yaghi 课题组<sup>[14]</sup>利用 Zn<sup>2+</sup>与 2-氨基对苯二 甲酸配体合成了 IRMOF-3, 配体 2-氨基对苯二甲酸 上的氨基-NH<sub>2</sub> 可作为 Lewis 碱活性中心.另外,还 可通过修饰向 MOFs 骨架上引入具有催化活性中 心.由于 2-氨基对苯二甲酸配体上的氨基-NH<sub>2</sub> 是 自由的,这为引入其他基团提供了可能.Zhang 等<sup>[30]</sup>利用氨基易与醛发生亲核加成反应,用邻羟 基苯甲醛对 IRMOF-3 进行修饰,生成席夫碱,再与 NaAuCl<sub>4</sub> 作用,利用 Au 与 N、O 具有良好的亲合 力,在 IRMOF-3 孔道内成功引入 Au<sup>3+</sup>,可作为 Lewis 酸活性中心,然后将该催化剂用在 1,3-丁二 烯加氢反应中,1,3-丁二烯的转化率高达 96%,转 化频率为 540 h<sup>-1</sup>,1-丁烯和 E-2-丁烯的总选择性为 97%. 以 MOFs 材料作为载体,通过浸渍、沉降或吸附的方法将活性中心引入到 MOFs 中. Zhao 等<sup>[31]</sup>采用等体积浸渍法制备了 Ag/Cu-BTC 负载型催化剂,将它用作 CO 氧化反应的催化剂. 结果显示,140 ℃下,CO 完全转化. Henschel 等<sup>[32]</sup>以乙酰丙酮钯为前躯体,制备了 Pd/MIL-101 负载催化剂,并将其用在苯乙烯选择性加氢反应中. 相同条件下,Pd/MIL-101 得到了 80% 的加氢产物,Pd/C 仅有 50% 的加氢产物. 原因是 MIL-101 的大的孔径有利于 Pd 纳米粒子分散在孔道中. 同时,Pd/MIL-101 在顺-环辛烯加氢反应中也表现出较高的催化活性.

#### 1.5 热稳定性好

催化应用中, MOFs 材料的热稳定性也是一个 重要的性能. 大部分的 MOFs 的热稳定温度可达 300 ℃,这个温度足够保证 MOFs 材料在液相反应 中的应用. 如 MIL-101 在 300 ℃下骨架仍然保持稳 定<sup>[17]</sup>, MOF-5 在 400 ℃下不发生变化<sup>[13]</sup>. 近几年, 设计合成的 MOFs 的热稳定性得到很大提高. 咪唑 类 MOFs 材料中部分成员的热稳定温度可达 390 ℃,有的如 ZIF-8 (Zeolitic imidazolate framework, ZIF)高达 500 ℃,且在水蒸气和有机溶剂回流下仍 能保持较高的稳定性<sup>[33-34]</sup>.

# 2 MOFs 在催化反应中的应用

#### 2.1 催化加氢

Fischer 等<sup>[35]</sup> 以 [ ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) Pd ( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]、  $\lceil (\eta^5 - C_5 H_5) Cu(PMe_3) \rceil$ 和 $\lceil (CH_3) Au(PMe_3) \rceil$ 作为 前驱物,通过化学气相沉积法将 Pd、Cu 和 Au 引入 MOF-5 上. Pd 和 Cu 纳米粒子负载在 MOF-5 的孔道 内,有效地控制了金属粒子的大小,Pd和Cu的粒径 分别为1.4 nm 和3~4 nm, Au 纳米粒子在骨架内和 载体表面均存在.他们成功地将3种负载催化剂应 用在环辛烯催化加氢制辛烷、CO 加氢制备甲醇和 CO 氧化反应. 而后 Fischer 课题组<sup>[36]</sup>又通过等量浸 渍法将 Pd<sup>2+</sup>引入 MOF-5 中, 然后用 H<sub>2</sub> 气流 150 ℃ 下还原1h, 制备出1% Pd/MOF-5 负载催化剂, 材料 的比表面积从负载前的 MOF-5 的 2 885 m<sup>2</sup>/g 下降到 959 m<sup>2</sup>/g, 常压 77 K下, 1% Pd/MOF-5 对 H<sub>2</sub> 的吸附 能力从 1.15% 提高到 1.86%. 然后, 他们将 Pd/MOF-5分别用在苯乙烯、1-辛烯和环辛烯催化加 氢反应中.结果表明, H₂ 压力为 1bar, 35 ℃下反应 12 h,乙苯的收率高于 99.7%,催化效果优于 Pd/C 催化剂; Pd/MOF-5 对环辛烯加氢反应的活性最低, 原因是环辛烯的的体积较大,而 MOF-5 的孔道具有 择型性,故环辛烯不易进入孔道,影响了加氢的效 果.重复使用3次,催化活性基本不变.但 Pd/MOF-5 对湿气敏感,一旦暴露在空气中,载体 MOF-5 的晶 体结构发生改变.



图示 1 Pd/MOF-5 催化苯乙烯、1-辛烯或环辛烯的加氢反应<sup>[36]</sup> Scheme 1 Hydrogenation of benzyl ethylene, 1-octene or cyclooctene by Pd/MOF-5

Wu 等<sup>[37]</sup> 以柠檬酸为螯合剂、十六烷基三甲基 溴化胺为表面活性剂,通过 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 与 1,4-H<sub>2</sub>BDC 反应合成了 Zr 金属有机骨架材料 Zr-MOF, 然后在超临界 CO<sub>2</sub>-甲醇流体中将 Ru 负载于 Zr-MOF 上,制备了 Ru/Zr-MOF 负载催化剂,将它应用在苯 及其同系物加氢反应中(图示 2).反应取得了较好的 效果,底物的转化率均达到了 99.5%,在 140 ℃、 5 MPa反应条件下,苯加氢生成环己烷的转换频率为 5 260 h<sup>-1</sup>,高于 Ru/La-MOF 负载催化剂.原因是 Zr-MOF 具有微孔和介孔,有利于反应物和产物的扩散 及反应的发生.同时,Zr 纳米粒子均匀地分散在 Zr-MOF 载体上,平均粒均为 2.3 nm.





与苯加氢制环己烷相比,苯部分加氢制环乙烯 在热力学和动力学上难度更高<sup>[38]</sup>. Tan 等<sup>[39]</sup>采用 浸渍-化学还原法制备 7 种非晶态 Ru-B/MOF 负载 催化剂,并将它们用在苯部分加氢制环己烯反应 中.其中, Ru-B/MIL-53 (Al)的活性最好,反应速 率为 23 mmol/(min · g),与 Ru-B/ZrO,的活性接 近<sup>[40]</sup>;同时,Ru-B/MIL-53(Al)的选择性可达 72%,高于Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载催化剂上环己烯的选择 性<sup>[41]</sup>.Ru-B/MIL-100(Fe)的活性最差,反应速率 只有0.4 mmol/(min・g),选择性为45%.负载相 同量的Ru-B后,Ru-B/MIL-53(Al)的比表面积、孔 体积、平均孔径变化不大,而MIL-100(Fe)的明 显下降,不利于反应物和产物分子的扩散及反应 的发生.另外,Ru-B 纳米粒子均匀的分散在 MIL-53(Al)上,平均粒径为3.2 nm,而MIL-100 (Fe)上的Ru-B纳米颗粒发生严重团聚,平均粒径 为46.6 nm.

Gómez-Lor 等<sup>[42]</sup> 通过  $In^{3+}$ 和 1,4-H<sub>2</sub>BDC 制备 MOFs 材料[ $In_2(OH)_3(BDC)_{1.5}$ ],并将其用在硝基 苯加氢反应中.金属与底物的摩尔比为 1:1 000, H<sub>2</sub> 压力为 4 bar, 40 ℃下反应 6 h,产物收率高达 100%,转换频率高达 489 min<sup>-1</sup>.原因是[ $In_2(OH)_3$ (BDC)<sub>1.5</sub>]极小的孔径阻挡底物分子进入金属中 心,反应在催化剂表面发生.反应结束后,溶液中 未发现由 In 或 1,4-H<sub>2</sub>BDC.循环使用 4 次后, [ $In_2(OH)_3(BDC)_{1.5}$ ]仍然保持较高活性,XRD 分 析表明 MOFs 的结构保持稳定.另外,[ $In_2(OH)_3$ (BDC)<sub>1.5</sub>]在 2-甲基-1-硝基萘的加氢反应中也展现 出较好的催化活性,转化频率高达 485 min<sup>-1</sup>.

# 2.2 CO 氧化反应

Zou 等<sup>[43]</sup>利用 Ni、4,5-咪唑二羧酸(4,5-idc) 与一个额外的 Na<sup>+</sup> 或 Li+制备出了 MOFs 材料  $[Na_{20}(Ni_8(4,5-idc)_{12}(H_2O)_{28})](H_2O)_{13}(CH_3OH)_2]$ 和[ $\text{Li}_{11}$  ( $\text{Ni}_{8}$  (4, 5-idc)<sub>12</sub> ( $\text{H}_{2}$ O)<sub>12</sub>)] ( $\text{H}_{2}$ O)<sub>13</sub> Li<sub>9</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> 用于 CO 氧化反应. 两种 MOFs 材料中都 含有立方结构单元[Ni<sub>8</sub>(4,5-idc)<sub>12</sub>]<sup>20-</sup>,Ni原子与 咪唑配体的3个N和3个O原子配位,配体中没有 跟 Ni 配位的 O 原子与碱金属离子配位, 比表面积 分别为 145 和 180 m²/g, 孔体积分别为 0.28 和 0.33 cm<sup>3</sup>/g. 含 Na<sup>+</sup>时热稳定性温度为 380 ℃, 而 含 Li<sup>+</sup>时,由于 Li-O 配位作用较 Na-O 键弱,热 稳定性要低一些.含 Na<sup>+</sup>的 MOFs 在 CO 氧化反应 中表现出优异的催化活性,转化温度在 202~305 ℃之间. 200 ℃下,反应速率介于 Ni-Y 型分子筛和 NiO之间,但 MOFs 材料的在气流中稳定性高于 Ni-Y 型分子筛和 NiO. 反应结束后, XRD 测试表明 MOFs 材料的结构没有保持完整, NiO 失去晶形. 含  $Li^{\dagger}$ 的 MOFs 对 CO 氧化反应没有催化活性, 原因可 能是该 MOFs 材料较低的热稳定性造成的.

Enrique 等<sup>[44]</sup>将 Keggin 型磷钨酸高度分散在氨 基化的 MOFs 材料 NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Al) 的孔笼上, 氨 基和 Keggin 型磷钨酸间的强静电作用将磷钨酸牢 牢的固定在 MOFs 材料中,利用 Pt 与磷钨酸之间良 好的亲合力将 Pt 引入 NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Al) 的孔笼中, 300 ℃下还原生成 Pt-W<sup>5+</sup>,然后将该催化剂用在 CO 氧化反应中.结果显示,该催化剂对 CO 氧化反 应表现出良好的催化活性和选择性,催化活性比 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 好.该催化剂在甲苯加氢反应中的活性比 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 差,这可能是因为 NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Al) 孔笼 中 Pt 纳米团簇的尺寸太小.

Qiu 等<sup>[45]</sup>将 Cu-BTC 在 170、200、230、250 和 280 ℃下进行活化,产生具有 Lewis 酸催化活性的 不饱和金属配位点.在催化 CO 氧化反应中,Cu-BTC 骨架上的不饱和金属配位点是加速 CO 氧化的 主要原因,不饱和金属配位点越多,催化活性越 高.不饱和金属配位点随着活化温度的升高而增 加.当活化温度升至 280 ℃时,由于 Cu-BTC 的部 分骨架遭到破坏,活性下降.Cu-BTC 在 250 ℃下活 化 3 h 后,催化 CO 在 170 ℃下发生氧化反应,CO 完全转化,催化活性高于 Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub><sup>[46]</sup>.

谭海燕等<sup>[47]</sup> 制备了 Co/MIL-53 (Al) 负载催化 剂,将其应用在 CO 氧化反应中.结果表明,负载 20% Co 的 MIL-53 (Al) 温度升至 180 ℃后, CO 完全 转化,催化活性高于已报道的 Au/ZIF-8 负载催化 剂<sup>[48]</sup>. MIL-53 (Al) 载体中的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒与有机骨 架苯环几乎不发生作用,只与框架节点处的配位氧 原子发生作用. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒悬吊在分属于两中心 Al 原子的4个配位氧原子所构成的四边形平面(图6)



图 6 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒在载体 MIL-53(Al) 上的分散示意图<sup>[47]</sup> Fig. 6 Schematic diagrams of dispersion of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on the MIL-53(Al) carrier

中,这种悬吊型连接方式不仅增加了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒的 表面积,而且增加了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的氧位点,从而使供氧 数目增多,供氧数目越多,催化剂活性越强.

Liang 等<sup>[49]</sup> 通过等体积浸渍法将纳米粒子 Pd 引入 MIL-53(AI) 骨架上,得到 Pd<sup>II</sup>/ MIL-53(AI), H<sub>2</sub> 气流下 250 ℃还原 3 h, 制备出 Pd/MIL-53(AI) 负载催化剂. 大部分 Pd 纳米粒子高度分散在 MIL-53(AI)的外表面, MIL-53(AI)的多孔结构有效地 抑制了 Pd 纳米粒子发生团聚, 平均粒径为 2.21 nm, 小部分 Pd 纳米粒子进入 MIL-53 (AI) 的孔中, 导致负载 Pd 纳米粒子后的 MIL-53(AI) 的比表面积 由 943 m<sup>2</sup>/g下降至 104 m<sup>2</sup>/g, XPS 分析表明 Pd 以 Pd<sup>0</sup>存在. MIL-53(AI)对 CO 氧化反应无催化活性. 随着 Pd 负载量的增加,催化性能逐渐增强,当 Pd 的负载量为 2.7% 时,催化活性最好,115 ℃下, CO 完全转化(图 7). Pd 的负载量为 3.7% 时, Pd 纳米粒子发生了团聚导致催化活性下降. 重复使用 5次,2.7% Pd/MIL-53(AI)的催化活性和结构基 本不变.





# 2.3 Knoevenagel 反应

Yuan 等<sup>[50]</sup> 将 InCl<sub>3</sub> 和 2-氨基对苯二甲酸(2-Aminobenzene-1,4-dicarboxylic acid, NH<sub>2</sub>-BDC)按照 1:1 摩尔比溶解在 N,N'-二甲基甲酰胺中, 30 ℃下 反应24 h,获得具自由氨基的正八面体单晶 MOFs 材料(Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)In(NH<sub>2</sub>BDC)<sub>2</sub>・DMF・H<sub>2</sub>O(In-N-MOF). In-N-MOF 具有一个二重穿插的三维网络结 构,其中包含一维微孔孔道(0.66 nm),骨架中的 氨基伸向孔道内部. 然后将 In-N-MOF 催化剂用在 苯甲醛和丙二腈的 Knoevenagel 反应中. 30 ℃下反 应 24 h,产物苄烯丙二腈的收率为 76%,选择性大 于99%,催化活性高于 IRMOF-3<sup>[51]</sup>. In-N-MOF 催 化苯甲醛与氰乙酸乙酯 Knoevenagel 缩合反应时只 有少量产物生成. 这是因为氰乙酸乙酯的分子尺寸 大, 难易进入 In-N-MOF 孔道, 因而无法与活性中 心氨基接触.而丙二腈分子较小,可以自由进入 In-N-MOF孔道,形成活性中间体,并且扩散到孔外与 苯乙醛反应.

Hwang 等<sup>[52]</sup>将 3-氨基丙基硅烷(APS)和乙二 胺(ED)通过配位键嫁接在 MIL-101(Cr)中 Cr<sup>3+</sup>空 轨道上,然后将 Pd 纳米粒子负载在经过修饰的 MIL-101(Cr)上,制得 Pd/APS-MIL-101(Cr)和 Pd/ ED-MIL-101(Cr)负载催化剂,并将它们应用在苯甲 醛与氰乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应中(图示 3).两种负载催化剂均显示出良好的催化性能. Pd/ED-MIL-101(Cr)催化反应的转化率为 97.7%, 选择性为 99.1%; Pd/APS-MIL-101(Cr)催化反应 的转化率为 96.3%,选择性为 99.3%.使用氨基修 饰后的 MOFs 作为载体,利用-NH<sub>2</sub>与 Pd 配位将 Pd 纳米粒子负载到 MIL-101(Cr)的内部孔道中,Pd 纳 米粒子的粒径为 2~4 nm,与 MIL-101(Cr)的孔径 一致.这种负载方法仍有很少量纳米粒子分散在 MOFs 的表面,导致纳米粒子发生团聚,生成 20 nm



图示 3 Pd/APS-MIL-101(Cr)或 Pd/ED-MIL-101(Cr)催化苯甲醛与氰乙酸乙酯 Knoevenagel 反应<sup>[52]</sup> Scheme 3 Knoevenagel condensation between benzaldehyde and ethyl cyanoacetate catalyzed by Pd/APS-MIL-101(Cr) or Pd/ED-MIL-101(Cr)

的粒子. Pd/APS-MIL-101 (Cr)和 Pd/ED-MIL-101 (Cr)负载催化剂在碘苯与丙烯酸 Heck 偶联反应中

也表现出优异的催化活性(图示4),与商业催化剂 相当.



图示 4 Pd/APS-MIL-101(Cr)或 Pd/ED-MIL-101(Cr)催化碘苯与丙烯酸 Heck 偶联反应<sup>[52]</sup> Scheme 4 Heck coupling reaction between phenyl iodide and acrylic acid catalyzed by Pd/APS-MIL-101(Cr) or Pd/ED-MIL-101(Cr)

### 2.4 偶联反应

赵楠等<sup>[53]</sup>采用水合肼还原 Pd<sup>2+</sup>将 Pd 纳米粒子 负载在 MOF-5 上,制得了 Pd/MOF-5 负载催化剂, 然后将 Pd/MOF-5 应用到碘代芳烃与芳基硼酸 Suzuki-Miyaura 偶联反应中(图示 5).反应条件为:碘 代芳烃与芳基硼酸的摩尔比为1:1.1,室温,Pd/ MOF-5的用量为5%,NaOH用量为2.0 mmol,乙 醇作溶剂,无需氮气保护,反应条件较文献报道的





Scheme 5 Suzuki-Miyaura coupling reaction between iodoarenes and aryl boric acid catalyzed by Pd/MOF-5

温和<sup>[54]</sup>.结果表明, Pd/MOF-5 对底物具有一定的 选择性.当碘代芳烃上的取代基为吸电子基团时, 产物的收率高,而芳基硼酸上的取代基为给电子基 团时,产物的收率高.由于空间位阻的影响,Pd/ MOF-5 对对位、间位有取代基的底物的选择性优于 邻位有取代基的底物.Pd/MOF-5 催化剂循环利用 5 次仍然保持较高催化活性,平均产率大于 90%. 在乙醇和 NaOH 存在下,Pd/MOF-5 对溴苯 Suzuki-Miyaura 偶联反应没有催化活性.但在甲醇和 KOH 存在下,溴苯的 Suzuki-Miyaura 偶联反应也能发生, 产物收率达 99%.

Yuan 等<sup>[55]</sup>通过过量浸渍法在 MIL-101 骨架上 引入 Pd 金属活性组分,得到 Pd<sup>II</sup>/MIL-101, H<sub>2</sub> 气 流下 200 ℃还原 2 h,制备出 Pd/MIL-101 负载催化 剂.活性组分 Pd 纳米颗粒高度分散,颗粒大小均 一,平均粒径为 1.9±0.7 nm,与 MIL-101 的孔径 (2.9~3.4 nm)相符合,Pd 纳米颗粒进入 MIL-101 的孔结构,Pd 的负载量为 0.99%,主要以还原态 存在,载体 MIL-101 仍保持高比表面积(2 863 m<sup>2</sup>/ g).水作溶剂,将 Pd/MIL-101 应用在氯代芳烃与 苯硼酸 Suzuki-Miyaura 偶联反应(图示 6)中.苯硼 酸与氯代芳烃摩尔比为 1.5:1,Pd/MIL-101 为 0.9%,CH<sub>3</sub>OH 1.5 mmol,四丁基溴化铵 0.3 mmol, 水4 mL,80 ℃下反应 20 h,不论是具有给电子基 团的对氯苯甲醚,还是具有吸电子基团的对氯苯乙 酮,相应产物的收率在 81% ~97%.相同条件下, Pd/MIL-101 催化活性高于商业催化剂 1% Pd/C 和 0.95% Pd/ZIF-8.原因是 MIL-101 的大比表面积和



图示 6 Pd/MIL-101 催化氯代芳烃与苯硼酸 Suzuki-Miyaura 偶联反应<sup>[55]</sup> Scheme 6 Suzuki-Miyaura coupling reaction between aryl chlorides and aryl boric acid catalyzed by Pd/MIL-101 孔尺寸能够使 Pd 活性纳米颗粒高度分散,有利于 底物和产物在孔道中扩散,另外,MIL-101 骨架上 的 Lewis 酸性位有利于吸附底物氯代芳烃分子,提 高反应活性.其他条件不变,他们又把 Pd/MIL-101 用在氯代芳烃 Ullmann 偶联反应中.在 N<sub>2</sub>或空气 中,产物收率超过 95%,催化活性高于文献报道的 Pd/Si-C 催化剂<sup>[56]</sup>.循环利用 5 次,Pd/MIL-101 仍 保持高效催化活性,产物收率仍超过 95%.

Gao 等<sup>[57]</sup>将 Pd/MOF-5 负载催化剂应用在碘代 芳烃与末端炔烃 Sonogashira 偶联反应中(图示7). 结果显示,在无铜和添加配体的情况下,Pd/MOF-5 能高效地催化碘代芳烃的 Sonogashira 偶联反应,底 物适用范围广,分离方便.当碘代芳烃的对位有吸 电子基团,芳基炔烃对位上有供电子基团时,反应 几乎完全进行,产物的收率为 99% 以上.XPC 表 明:在每次循环再利用过程中,Pd/MOF-5 中的 Pd 由于暴露于空气而发生氧化变成 Pd<sup>2+</sup>,致使第 3 次 循环时 Pd/MOF-5 的活性明显降低.另外,MOF-5 材料表面的部分 Pd 粒子发生严重的团聚也是导致 Pd/MOF-5 活性下降的重要因素.当使用 4.0 当量 的 KOH, Pd 负载量增加到 7%,反应温度升至 100 ℃,Pd/MOF-5 对溴苯与苯乙炔 Sonogashira 偶联反 应也具有一定的催化活性,得到了中等的收率 54%.然而,即使在剧烈的反应条件下,Pd/MOF-5 对氯芳与苯乙炔偶联反应的仍无催化作用.他们又 把 Pd/MOF-5 负载催化剂用到卤代烃 Ullmann 偶联 反应中(图示 8).结果表明,Pd/MOF-5 能够催化 溴代芳烃的 Ullmann 偶联反应,以甲醇作溶剂,2.0 当量的 KOH, 80 ℃下反应 24 h,产物的收率为 73%.而 Pd/MOF-5 对碘代和氯代芳烃的 Ullmann 偶联反应催化活性极低.





Scheme 7 Sonogashira coupling reaction between iodoarenes and terminal acetylenes catalyzed by Pd/MOF-5



图示 8 Pd/MOF-5 催化卤代芳烃 Ullmann 偶联反应<sup>[57]</sup> Scheme 8 Ullmann coupling reaction between aryl halides catalyzed by Pd/MOF-5

刘丽丽等<sup>[58]</sup>采用后合成共价修饰法和一锅法 分别制备了低结晶度的 IRMOF-3-SI-Au(PS)和高结 晶度的 IRMOF-3-SI-Au(OP)催化剂,并将它们用到 醛、炔和胺 3 组分偶联反应中. IRMOF-3-SI-Au (PS)作催化剂,120 ℃下反应 4.5 h,苯甲醛的转 化率为 79.2%,炔丙基胺类化合物的选择性为 100%,反应速率为 13.7 mmol/(g・h),而 IRMOF-3-SI-Au(OP)催化剂上苯甲醛的转化率仅为 8.0%, 反应速率只有 2.0 mmol/(g・h). H<sub>2</sub>-TPR 分析表 明: IRMOF-3-SI-Au(PS)中的 Au 以 Au<sup>3+</sup>形式存在, IRMOF-3-SI-Au(PS)中的 Au<sup>3+</sup>是 IRMOF-3-SI-Au (PS)具有较好催化活性的主要原因.这已经被 Zhang 等<sup>[59]</sup>的实验证实,Al<sup>3+</sup>的活性高于金属态的 Au<sup>0</sup>.他们还对反应的机理做了探讨(图示9),认为 炔烃首先吸附在 Au<sup>3+</sup>/Au<sup>0</sup>表面,末端炔烃被 Au 活 化,与 Au<sup>3+</sup>/Au<sup>0</sup>形成炔-Au 键.醛和胺反应生成相 应的亚胺盐或亚胺.然后,炔烃-Au 中间产物与亚 胺盐亲核加成,得到相应的炔丙基胺,同时释放出 Au<sup>3+</sup>/Au<sup>0</sup>,继续作为反应的活性中心.

# 2.5 酯交换反应

Seo 等<sup>[60]</sup> 利用配体(4S,5S)-HL4 与 Zn<sup>2+</sup> 在 水/乙醇混合溶液中合成了一种手性MOFs材料





Scheme 9 Probable reaction mechanism of threecomponent coupling catalyzed by IRMOF-3-SI-Au







Zhou 等<sup>[61]</sup> 通过扩散法、溶剂热法、直接搅拌 合成法等 3 种方法制备 MOF-5(MOFs-A, MOFs-B 和 MOFs-C). 然后将 MOFs-A、MOFs-B 和 MOFs-C 3 种催化剂用于碳酸二乙酯(DEC)与苯甲醇酯交换 合成苄基乙基碳酸酯(BEC)反应中. MOFs-A 和 MOFs-B 对该反应均无催化作用. MOFs-C 作催化 剂,用量为 0.25%,DEC 与苯甲醇的摩尔比为 16.5:1,130 ℃下反应 60 min,苯甲醇的转化率为 97.3%,BEC 的选择性为 100%,无副产物生成. SEM 分析表明: MOFs-C 为均匀的纳米晶,而 MOFs-A 和 MOFs-B 为片状结构. 与 MOFs-A 和 MOFs-B, MOFs-C 具有最大的比表面积和孔体积. MOFs-C 的催化活性比 MCM-41 分子筛<sup>[62]</sup>、Mg/La 混合氧化物<sup>[63]</sup>、CsF/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3[64]</sub>和 MgO<sup>[65]</sup>等都高. 同时, MOFs-C 经离心分离,可重复使用3次,仍然 保持较高活性. 将苯甲醇换成苯乙醇、正庚醇、环 己醇、(1R,2S,5R)-2-异丙基-5 甲基环己醇、四氢 糠醇或 3-苯基-2-丙烯-1-醇,相应不对称碳酸酯的 选择性均达到 100%.同时,他们还对反应的机理 做了探讨(图示 11),在 MOF-5 的 Lewis 酸性位的 作用下,碳酸二乙酯解离为  $C_2H_5O^-$ 和  $C_2H_5OCO^+$ , 而后生成的  $C_2H_5O^-$ 与醇作用,生成醇和 RO<sup>-</sup>,最后 RO<sup>-</sup>与  $C_2H_5OCO^+$ 结合形成不对称碳酸酯.他们<sup>[66]</sup> 又将 MOFs-C 用作 DEC 与碳酸二甲酯(DMC)酯交

换合成碳酸甲乙酯(EMC)反应中. 100 ℃下反应 3 h, MOFs-C 催化剂用量为 2%, EMC 的收率为 50.1%,选择性高达 100%, 无副产物生成. 循环使 用 3 次后, EMC 的收率为 48.4%, 选择性仍为 100%, 催化活性比均相催化剂 Bu<sub>2</sub>SnO 好<sup>[68]</sup>.



图示 11 MOF-5 催化 DEC 与醇酯交换反应可能的机理<sup>[61]</sup>

我们<sup>[69-69]</sup>利用 Zn<sup>2+</sup>与邻苯二甲酸(Benzene-1, 2-dicarboxylic acid, 1,2-H<sub>2</sub>BDC)、间苯二甲酸(Benzene-1, 3-dicarboxylic acid, 1, 3-H<sub>2</sub>BDC)、1,4-H<sub>2</sub>BDC 或 H<sub>3</sub>BTC 制备了 MOFs 材料,并将它们应 用在碳酸二苯酯(Diphenyl carbonate, DPC)与1,6-己二醇(1,6-Hexanediol, 1,6-HD) 酯交换合成脂肪 族聚碳酸酯二醇(Aliphatic polycarbonate diol, APC-DL)反应(图示 12)中.4种 MOFs 材料对该酯交换 反应表现出良好的催化性能.其中,1,4-H<sub>2</sub>BDC 为 配体的 MOF-5 的催化活性最好,H<sub>3</sub>BTC 为配体的 MOFs 的催化性能次之,1,2-H<sub>2</sub>BDC 为配体的 MOFs 的催化性能最差.这是因为 DPC 与1,6-HD 酯交换 合成 APCDL 为缩聚过程,随着反应的进行,APC-

DL 分子的尺寸逐渐变大. 故具有最大孔体积和平 均孔径的 MOF-5 表现出最好的催化活性. 另外, 我 们还研究了制备方法对 MOF-5 催化活性的影响. 结果显示, 由超声波辅助法制备得到的 MOF-5 具 有更高的比表面积、更大孔体积和平均孔径, 对 DPC 与1,6-HD 酯交换反应具有优异的催化活性. 在 198 ℃下, MOF-5 催化剂的用量为 0.03% (DPC 的用量为基准的质量百分数), 1,6-HD 与 DPC 的 摩尔比为 1.2:1, 常压酯交换反应 3.0 h, 副产物 苯酚的收率达 90.1%, APCDL 的数均分子量和羟 基值分别为 6360 和为 20.6 mg KOH/g, 活性高于 三乙烯二胺、镁铝水滑石、甲醇钠和乙醇钠等已报 道催化剂.

$$nC_6H_5O$$
 + HO(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>OH  $\rightarrow$  HO $\left(CH_2\right)_6$  +  $2nC_6H_5OH$ 

# 3 结论

综上所述, MOFs 在催化领域的应用也成为近 年研究的热点.通过选择合适的金属离子和有机配 体组合,制备出从微孔到到中孔等多种孔尺寸和孔 结构的 MOFs,用于择形催化;通过拓展有机配体 的官能团,可产生更大孔径和比表面积 MOFs;通 过各种手段进行合成后修饰,可向 MOFs 骨架引入 不同功能的官能团和金属活性位点,调控 MOFs 的 催化性能,提高催化效果;通过使用手性配体,可 制备出具有不对称催化性能的 MOFs.因此,MOFs 具有区别于其他催化剂的独特性能,在催化方面具

#### 有良好的应用前景.

#### 参考文献:

- Li Hai-lian, Eddaoudi Mohamed, O'keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. Nature, 1999, 402 (6759): 276-279.
- [2] a. Dinca Mircea, Long R Jeffrey. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks with exposed metal Sites [J]. Angew Chem Inter Ed, 2008, 47(36): 6766-6779.

b. Huang Jing-ping, Ling Hong-ya, Li He-xing. Au nanoparticles deposited on Zr-Based metal-organic frame-

Scheme 11 Possible mechanism of transesterification between DEC and alcohol catalyzed by MOF-5

work as an active and reusable catalyst in water-medium A<sup>3</sup>-coupling reactions[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(1): 1-9.

- [3] Moon Hoi Ri, Kobayashi Norihito, Suh Myunghyun Paik. Porous metal-organic framework with coordinatively unsaturated Mn<sup>II</sup> sites: sorption properties for various gases
   [J]. Inorg Chem, 2006, 45(21):8672-8676.
- [4] Li Wei-qi, Feng Xia, Feng Yun-long, et al. Synthesis, crystal structure and luminescent property of [Zn (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)]<sub>n</sub> nH<sub>2</sub>O [J]. Chin J Stru Chem, 2008, 27(6):701-706.
- [5] Liu Xiu-jie, Fang Qian-rong, Zhu Guang-shan, et al. Crystal structure and fluorescence of a novel 3D inorganicorganic hybrid polymer with mixed ligands [J]. Inorg Chem Comm, 2004, 7(1):31-34.
- [6] Arnanz Avelina, Mercedes Pintado Sierra, Avelino Corma, et al. Bifunctional metal organic framework catalysts for multistep reactions: MOF-Cu(BTC)-[Pd] catalyst for one-pot heteroannulation of acetylenic compounds [J]. Adv Syn & Catal, 2012, 354(7):1347-1355.
- [7] Yoshizawa Michito, Takeyama Yoshihisa, Okano Takashi, et al. Cavity-directed synthesis within a self-assembled coordination cage: highly selective [2+2] crossphotodimerization of olefins [J]. J Amer Chem Soc, 2003, 125(11):3243-3247.
- [8] Noro Shin-ichiro, Kitaura Ryo, Kondo Mitsure, et al. Framework engineering by anions and porous functionalities of Cu(II)/4,4'-bpy coordination polymer [J]. J Amer Chem Soc, 2002, 124(11): 2688-2583.
- [9] Loiseau Thierry, Muguerra Heryè, Fèrey Gèrard, et al, Synthesis and structural characterization of a new openframework zinc terephthalate  $Zn_3 (OH_{)2} (bdc)_2 \cdot 2DEF$ with infinite  $Zn-(\mu_3-OH)$ -Zn chains [J] J Sol Sta Chem, 2005, **178**(3): 621–628.
- [10] Chen Bang-lin, Ockwig Nathan W, Fronczek Frank R, et al. Transformation of a metal-organic framework from the NbO to PtS net [J]. Inorg Chem, 2005, 44 (2):181– 183.
- [11] Mircea Dincă, Jeffrey R Long. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks [J]. Angew Chem Inter Ed, 2008, 48(31):6766-6799.
- [12] WangXue-bei(王雪蓓), Wang Ju-yue(王继业), Song Hui-hua(宋会花). Coordination polymers based on organic carboxylic acids(有机羧酸配位聚合物)[J]. *Chem*(化学通报), 2005, **68**: 4-10.
- [13] Li Hai-lian, Eddaoud Mohamed, O'Keefe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly

porous metal-organic framework [J]. *Nature*, 1999, **402** (6759): 276–279.

- [14] Eddaoud Mohamed, Kim Jaheon, Rosi Nathaniel, et al. Systematic design pore and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage [J]. Nature, 2002, 295(5554):469-472.
- [15] Serre C, Millangr, Thouyenot C, et al. Very Large breathing effect in the first nanoporous chromium (III) based solids: MIL-53 (Cr) or Cr<sup>III</sup>(OH) · {O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>} · {HO<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>H} x · H<sub>2</sub>O<sub>y</sub> [J]. J Amer Chem Soc, 2002, 124(45):13519-13526.
- [16] Férey Gérard, Serre Christian, Mellot-Draznieks Caroline, et al. A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction [J]. Angew Chem Inter Ed, 2004, 43 (46): 6296-6301.
- [17] Fèrey Gérard, Mellot-Draznieks Caroline, Serre Christian, et al. A chromium terephthalate-base solid with unusually large pore volumes and surface area [J]. Sci, 2005, 309(5751): 2040-2042.
- [18] Sun Zhi-guo, Li Gang, Liu Li-ping, et al. Au nanoparticles supported on Cr-based metal-organic framework as bimetallic catalyst for selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanol [J]. Catal Comm, 2012, 27: 200-205.
- [19] Nijkamp M G, Raaymakers J E, Dillen A J, et al. Hydrogen storage using phy- sisorption materials demands
   [J]. Appl Phys A, 2001, 72(5): 619-623.
- [20] Chester A W, Clement P, Han S. Faujasite zeolitic materials[P]. US: A1, 6136291, 2000-10-24.
- [21] Rowsell Jesse L C, Yaghi Omar M. Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks. Angew Chem Inter Ed, 2005, 44(30): 4670-4679.
- [22] Furukawa H, Ko N, Go Y B, et al. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks [J]. Sci, 2010, 329 (23): 424-428.
- [23] Corma A, Garcia H, Xamena F X Llabrési. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis
   [J]. Chem Rev, 2010, 110(8): 4606-4655.
- Ma Li-qing, Abney Carter, Lin Wen-bin. Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks
   [J]. Chem Soc Rev, 2009, 38(5): 1248-1256.
- [25] Efraty A, Feinstein I. Catalytic hydrogenation and isomerization of 1-hexene with [RhCl (CO) (1, 4-(CN) 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]<sub>n</sub> in the dark and under irradiation [J]. *Inor Chem*, 1982, 21: 3115-3118.
- [26] Chui S S, Lo S M, Charmant J P, et al. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu<sub>3</sub> (TMA)<sub>2</sub>

 $(H_2O)_3]_n[J]$ . Sci, 1999, **283**(5405): 1148-1150.

- [27] Schlichte Klaus, Kratzke Tobias, Kaskel Stefan. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu<sub>3</sub> (BTC)<sub>2</sub>[J]. *Micro Mes Mater*, 2004, 73(1/2): 81-88.
- [28] Alaerts L, Seguin E, Devos D E, et al. Probing the lewis acidity and catalytic activity of themetal-organic framework Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>[J]. Chem Eur J, 2006, 12(28): 7353-736.
- [29] Nataliya V Maksimchuk, Oxanan A Kholdeeva, Konstanin A Kovalenko, et al. MIL-101 supported polyoxometals: synthesis, characterization, and catalytic applications in selective liquid-phase oxidation [J]. Isra J Chem, 2011, 51(2): 281-289.
- [30] Zhang X, Xamean F X I, Corma A. Gold(III)-metal organic framework bridges the gap between homogeneous and heterogeneous gold catalysts [J]. J Catal, 2009, 265(2): 155-160.
- [31] Zhao Yue, Liu Chang-jun. Enhanced CO oxidation over thermal treated Ag/Cu-BTC[J]. Catal Comm, 2013, 38 (5): 74-76.
- [32] Henschel Antie, Gedrich Kristina, Kraehnert Ralph, et al. Catalytic properties of MIL-101 [J]. Chem Comm, 2008, (35): 4192-4192.
- [33] Kong X, Scott E, Ding W, et al. CO<sub>2</sub> dynamics in a metal-organic framework with open metal sites [J]. J Amer Chem Soc, 2012, 134(35): 14341-14344.
- [34] Park K S, Ni Z, Cótè A P, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks
  [J]. Proce Nat Acad Sci Unit Sta Amer, 2006, 103 (27): 10186-10191.
- [35] Hermes Stephan, Schroter Marie-Katrin, SCHMID Rochus, et al. Metal@ MOF: loading of highly porous coordination polymers host lattices by metal organic chemical vapor deposition [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(38): 6237-6241.
- [36] Sabo Michal, Henschel Antie, Fröde Heidrun, et al. Solution infiltration of palladium into MOF-5: synthesis, physisorption and catalytic properties [J]. J Mater Chem, 2007, 17(36): 3827–3832
- [37] Wu Tian-bin, Zhang Peng, Ma Jun, et al. Catalytic activity of immobilized Ru nanoparticles in a porous metalorganic framework using supercritical fluid [J]. Chin J Catal, 2013, 34(1): 167–175.
- [38] a. Wang Wei-tao, Liu Hui-zhen, Ding Guo-dong, et al. Ru-Cd/bentonite for the partial hydrogenation of ben-

zene: A catalyst without additives [J]. Chem Cat Chem, 2012, 4(11): 1836-1843.

b. Sun Hai-jie, Li Shuai-hui, Tian Xiang-yu, *et al.* Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene over the Ru catalyst modified by the prometer Fe and the reaction modifiers[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(4): 362-370.

- [39] Tan Xiao-he, Zhou Gong-bin, Dou Rong-fei, et al. Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene over novel Ru-B/MOF catalysts [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2014, 30(5): 932-942.
- [40] Zhou Gong-bing, Liu Jian-liang, Tan Xiao-he, et al. Effect of support acidity on liquid-phase hydrogenation of benzene to cycohesene over Ru-B/ZrO<sub>2</sub> catalysts [J]. Ind & Eng Chem Res, 2012, 51: 12205-12214.
- [41] Fredreick Schwab, Martin Lucas, Peter Claus. Ruthenium-catalyzed selective hydrogenation of benzene to cyclohexene in the presence of an ionic liquid [J]. Angew Chem Inter Ed, 2011, 50(44): 10453-10456.
- [42] Gomez-Lor B, Gutiérrez-Puebla E, Iglesias M, et al. In<sub>2</sub> (OH)<sub>3</sub>(BDC)1.5(BDC = 1,4-Benzendicarboxylate): An in(III) Supramolecular 3D Framework with Catalytic Activity [J]. Inorg Chem, 2002, 41: 2429-2432.
- [43] Zou Ru-qiang, Sakurai Hiroaki, Xu Qiang. Preparation, adsorption, properties, and catalytic activity of 3D porous metal-organic frameworks composed of cubic building blocks and alkali-metal ions [J]. Angew Chem Inter Ed, 2006, 45(16): 2542-2546.
- [44] Enriaue V Ramos Femandez, Cyriel Pieters, Bart van Der Linden, et al. Highly dispersed platinum in metal organic framework NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Al) containing phosphotungstic acid-Characterization and catalytic performance [J]. J Catal, 2012, 289(6): 42-45.
- [45] Qiu Wen-ge, Wang Yu, Li Chuan-qiang, et al. Effect of activation temperature on catalytic performance of CuBTC for CO oxidation [J]. Chin J Catal, 2012, 33(6): 986-992.
- Ye Jing-yun, Liu Chang-jun. Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>: CO oxidation over MOF based catalysts [J]. Chem Comm, 2011, 47 (7): 2167-2169.
- [47] Tan Hai-yan(谭海燕), Wu Jin-ping(吴金平). Performance of a metal-organic framework MIL-53(Al)-supported cobalt catalyst in the CO catalytic exidation reaction(金属有机骨架材料 MIL-53(Al)负载钴催化剂的 CO 催化氧化反应性能)[J]. Acta Phys-Chim Sin(物 理化学学报), 2014, **30**(4): 715-722.
- [48] Jiang Hai-long, Liu Bo, Tomoki Akita, et al. Au@ZIF-

8: CO cxidation over gold nanoparticles deposited to metal-organic framework [J]. *J Amer Chem Soc*, 2009, **131** (32): 11302–11303.

- [49] Liang Q, Zhao Z, Liu J, et al. Pd nanoparticles deposited on metal-organic framework of MIL-53 (Al): an active catalyst for CO Oxidation [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2014, 30(1): 129–134.
- [50] Yuan Bi-zhen. An amine-functionalized indium MOF: selective adsorption for CO<sub>2</sub> and Catalysi [J]. Chem Comm, 2010, 2010(8): 934-938.
- [51] Ddeng H, Doonan C J, Furkawa H, et al. Multiple functional groups of varying ratios in metal-organic frameworks [J]. Sci, 2010, 327(5967): 846–850.
- [52] Hwang Y K, Hong D Y, Chang J S, et al. Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: Consequences for catalysis and metal encapsulation [J]. Angew Chem Inter Ed, 2008, 47(22): 4144-4148.
- [53] Zhao Nan(赵楠), Deng Hong-ping(邓洪平), Shu Mou-hai(舒谋海). Preparation and catalytic performance of Pd catalyst supported on MOF-5 (MOF-5 负载 Pd 催化剂的制备及其催化性能初探)[J]. Chin J Inorg Chem (无机化学学报), 2010, 26(7): 1213-1217.
- [54] Carlos Baleião, Avelino Corma, Hermeneqildo Garia, et al. An oxime-carbapalladacycle complex covalently anchored to silica as an active and reusable heterogeneous catalyst for Suzuki cross-coupling in water [J]. Chem Comm, 2003, (5): 606-607.
- [55] Yuan Bi-zhen, Pan Yong-yi, Li Ying-wei et al. A highly active heterogeneous palladium catalyst for the suzukimiyaura and ullmann coupling reaction [J]. Angew Chem Inter Ed, 2010, 49(24): 4054-4058.
- [56] Shao Lin-jun, Du Yi-jun, Zneg Min-feng, et al. Ethanol-promoted reductive homocoupling reactions of aryl halides catalyzed by palladium on carbon (Pd/C) [J]. Appl Org Chem, 2010, 24(5): 421-425.
- [57] Gao Shui-xia, Zhao Nan, Shu Mou-hai, et al. Palladium nanoparticles supported on MOF-5: A highly active catalyst for a ligand- and copper-free Sonogashira coupling reaction [J]. Appl Catal A: Gen, 2010, 388(1/2): 196– 201.
- [58] Liu Li-li(刘丽丽), Zhang Xin(张鑫), Gao Jin-sen (高金森), et al. Preparation and characterization of metal-organic framework supported gold catalysts and their catalytic performance for three-component coupling reaction (Au/MOF 催化剂的制备、表征及其催化三组

分偶联反应)[J]. Chin J Catal (催化学报), 2012, 33(5): 833-841.

- [59] Zhang Xin, Corma Avelino. Supported gold (III) catalysts for highly efficient three-component coupling reactions [J]. Angew Chem Inter Ed, 2008, 47(23): 4358-4361.
- [60] Seo Jung Soo, Whang Dongmok, Lee Hyoyoung, et al. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis [J]. Nature, 2002, 404 (6781): 982–986
- [61] Zhou Yin-xi, Liang Shu-guang, Song Jin-liang, et al. Synthesis of asymmetrical organic carbonates catalyzed by metal organic frameworks [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2010, 26(4): 939-945.
- [62] Veldurthy Bhaskar, Figueras François. An efficient synthesis of organic carbonates: atom economic protocol with a new catalytic system [J]. *Chem Comm*, 2004, (6): 734-735.
- [63] Veldurthy Bhaskar, Clacens Jean-Marc, Figueras François. New highly active and selective heterogeneous catalytic system for the synthesis of unsymmetrical organic carbonates: a green protocol [J]. Eur J Org Chem, 2005, 2005(10); 1972–1976.
- [64] Kantam M Lakshmi, Pal Ujjwal, Sreedhar B, et al. An efficient synthesis of organic carbonates using nanocrystalline magnesium oxide [J]. Adv Syn & Catal, 2007, 349(10): 1671–1675.
- [65] Rowsell Jesse L C, Yaghi Omar M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials [J]. Micro Mesoporous Mater, 2004, 73(1/2): 3-14.
- [66] Zhou Yin-xin, Song Jin-liang, Liang Shu-guang, et al. Metal-organic frameworks as an acid catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate via transesterification [J]. J Mol Catal A: Chem, 2009, 308(1/2): 68-72.
- [67] Zhuo Guang-lan, Shen Guang-lan, Jiang Xuan-zhen. Synthesis of ethyl methyl carbonate by homogeneous catalysis [J]. *Chin J Catal*, 2004, 25(3): 171–172.
- [68] Wang Li-ping, Xiao Bin, Wang Gong-ying, et al. Synthesis of polycarbonate diol catalyzed by metal-organic framework Zn<sub>4</sub>O[CO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[J]. Sci Chin Chem, 2011, 54(9): 1468-1473.
- [69] Wang Li-ping, Wang Gong-ying, Wang Fan, et al. Transesterification between diphenyl carbonate and 1, 6hexandiol catalyzed by metal-organic frameworks based on Zn<sup>2+</sup> and different aromatic carboxylic acids [J]. Asi J Chem, 2013, 25(10): 5385-5389.