

金属-有机框架材料在硅氢加成反应中的应用研究进展

罗燕萍, 金彩菊, 丁顺民*, 陈 超*

(南昌大学 化学化工学院, 江西 南昌 330031)

摘要: 硅氢加成反应是指在一定条件下含有硅氢键的化合物与含不饱和键的化合物进行的加成反应, 是构筑 C—Si 键的重要反应之一, 在有机硅工业中具有举足轻重的地位。该文综述了近年来金属-有机框架 (MOFs) 材料催化不饱和烃、羰基化合物和 CO₂ 的硅氢加成反应的研究进展, 并针对每一种反应底物进行系统地总结与评述, 最后指出了 MOFs 材料用于催化硅氢加成反应存在的问题, 并对其未来发展方向进行了展望。

关键词: 硅氢加成反应; 金属-有机框架材料; 多相催化剂; 合成

中图分类号: O627.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 05-0968-10

Research progress in the application of metal-organic framework materials in hydrosilylation reactions

LUO Yanping, JIN Caiju, DING Shunmin*, CHEN Chao*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, Jiangxi, China)

Abstract: Hydrosilylation reaction refers to the addition reaction of compounds containing Si—H bonds and compounds containing unsaturated bonds under certain conditions. It is one of the important reactions for the construction of C—Si bond and plays an important role in the silicone industry. Herein, the recent research progress on metal-organic frameworks (MOFs) catalyzing the silicon-hydrogen addition of unsaturated hydrocarbons, carbonyl compounds and CO₂ was summarized. Each reaction substrates were systematically then reviewed and analyzed. Finally, the existing problems in the application of MOFs materials in hydrosilylation reactions were pointed out and their future development direction were prospected.

Key words: hydrosilylation; MOFs; heterogeneous catalyst; synthesis

有机硅产品被广泛应用于航空航天、军事等尖端技术领域, 被誉为现代科学文明的“工业味精”。有机硅产业也是国民经济发展的支柱产业之一。在各种可用于生成 C—Si 键的方法中, 含有硅氢键的化合物与含不饱和键的化合物进行的硅氢加成反应是有机硅行业中最有效的反应之一^[1-2]。目前, 工业生产中广泛使用的催化剂是以 Speier 催化剂^[3]和 Karstedt 催化剂^[4]为代表的均相催化剂, 这类催化剂普遍存在使用后难以从反应体系中分离、成本高且催化选择性差等问题^[5-11]。因此, 亟需开发应用于硅氢加成反应中可循环使用、价格低廉的多相催化剂。

金属-有机框架 (MOFs) 材料是一种由有机桥连配体和具有明确配位几何结构的金属或金属氧簇中心自组装形成的新型杂化材料, 具有有序且可调节的孔道结构、高比表面积、配体多样性等固有特性, 在多相催化领域具有广阔的应用前景^[12-15]。其固有特性为催化反应提供了特殊的微环境, 如可调节的催化活性位点、空间效应、电子效应等, 从而实现高的催化转化率和选择性^[16-19]。这种特殊的微环境为设计高效用于硅氢加成反应的多相催化剂提供了可能性。

本文系统地对 MOFs 材料在催化硅氢加成反应

收稿日期: 2022-09-13; 定用日期: 2022-12-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220845

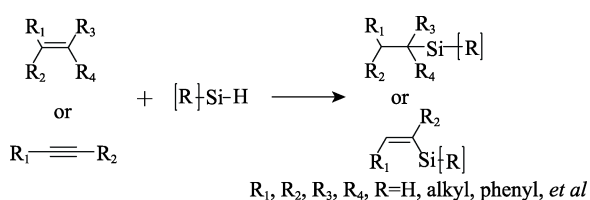
基金项目: 国家自然科学基金项目 (13008205、22002056)

作者简介: 罗燕萍 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 1536978821@qq.com。联系人: 丁顺民 (1987—), 男, 副教授, E-mail: dsding@ncu.edu.cn; 陈 超 (1979—), 男, 教授, E-mail: chaochen@ncu.edu.cn。

中的应用进行了总结,并依据反应物种类将其分为:不饱和烃、羰基化合物以及 CO_2 的硅氢加成反应。

1 不饱和烃的硅氢加成反应

1947年,自 SOMMER 等^[20]发现过氧化物能催化 1-辛烯与三氯硅烷发生硅氢加成反应后,科研人员逐步研发出多种用于硅氢加成反应的催化剂。不饱和烃的硅氢加成反应是一种原子经济性的反应,其反应路线如下所示。所生产的烷基硅烷可进一步转化为高附加值的硅基材料,包括硅橡胶、纸张释放涂料、成型植入物和压敏黏合剂等。



20 世纪 50~70 年代, SPEIER 和 KARSTEDT 相继发现氯铂酸的异丙醇溶液 (Speier 催化剂) 和铂硅氧烷络合物 (Karstedt 催化剂) 对不饱和烃的硅氢加成反应有较高的活性,之后研究人员相继报道许多过渡金属配合物作为此反应的催化剂^[21-22]。然而,这些催化剂大都为均相催化剂,存在反应剧烈、分离困难、铂消耗量大、在加成产物中有残留等问题。近年来,研究人员将研究方向逐渐从均相催化剂转向多相催化剂,研发出以无机载体 (如碳^[23]、二氧化硅^[24]等) 或高分子聚合物 (如聚苯乙烯类^[25]、聚硅氧烷类^[26]等) 作为活性物种的平台基质。然而,此类平台基质仍存在问题,如无机载体虽然机械强度高,但金属物种在其内部的附着力较弱,反应过程容易被浸出;聚合物载体虽然具有多种官能团,结构易被修饰,但存在比表面积低,在溶剂中易溶胀/坍塌等缺陷。

MOFs 材料具有孔道尺寸可调节、开放的活性位点等特性,且易被修饰上各种官能团来增强对金属粒子的作用力,减少金属在反应过程中的浸出量。

同时, MOFs 材料稳定的骨架结构能有效避免高分子聚合物面临的溶剂溶胀/坍塌的问题,还可通过开放的活性位点增加底物在催化剂中的扩散程度,有利于底物接触活性中心形成过渡态配合物中间体。并且 MOFs 材料可调的、有序的孔道结构展示出限域金属纳米颗粒的巨大优势。

2018 年,谢志凯等^[27]利用硅烷偶联剂 KH-791 与 MIL-101(Cr) 上的不饱和金属位点配位再固载铂得到 $\text{Pt}/\text{MIL-101-791}$ 。该催化剂能在烯丙基聚氧乙烯醚和七甲基三硅氧烷 (MDHM) 的硅氢加成反应中具有高效的催化活性和良好的稳定性,在温度为 90°C 下反应 3 h, MDHM 转化率达到 94%,并且催化剂在循环使用 5 次后, MDHM 转化率仍能达到 86%。虽然利用简单的浸渍法制备了一种稳定性良好的硅氢加成反应催化剂,但只选用了 4 种化合物作为反应底物用于评价催化剂性能,其普适性应用有待进一步探究。

2019 年, XIE 等^[28]利用 2-氨基乙硫醇 (AET) 在 MIL-101 的八面体结构上修饰大量巯基官能团,负载 $\text{Pt}^{\delta+}$ 活性物种制得了催化剂 $\text{Pt}^{\delta+}/\text{AET-MIL-101}$ (如图 1 所示)。其在催化烯丙基聚氧烷基醚 (F-6) 与 MDHM 的硅氢加成反应中展现出优异的稳定性和反应性能,催化剂在使用 5 次后 F-6 转化率仍能达到 80% 以上, Pt 负载量 (以 AET-MIL-101 质量计,下同) 仅从初始的 1.47% 降至 1.18%。反应过程中不仅催化剂用量对反应有影响,催化剂中铂负载量对催化效果也有影响。结果表明,在相同反应条件下,采用 Pt 负载量为 1.50% 的催化剂比 Pt 负载量为 2.00% 的催化剂得到的 F-6 转化率要略高些,所以,催化剂中适当的金属负载量有利于控制金属尺寸来提高反应的催化活性。通过 XPS 表征可以看出,由于金属与载体间相互作用力增强,故此催化剂结构中负载的铂带有部分正电荷,对硅氢加成反应具有较高的催化性能,然而,此催化剂在反应过程中催化速度过快,反应温度急剧上升,反应速度难以控制。这是一种类似于均相催化的反应现象,不利于工业设备的保护。

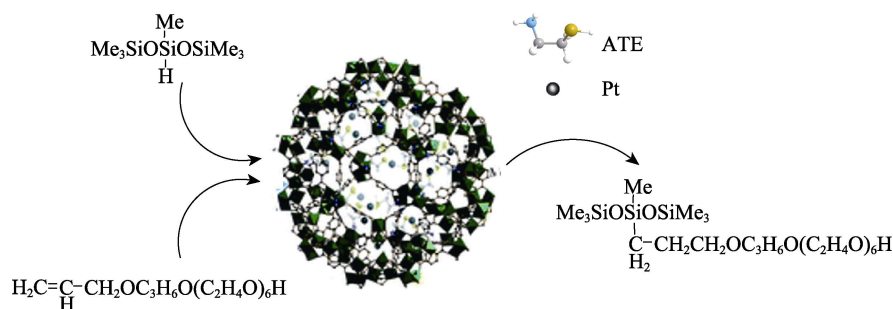


图 1 $\text{Pt}^{\delta+}/\text{AET-MIL-101}$ 的结构示意图^[28]

Fig. 1 Structural diagram of $\text{Pt}^{\delta+}/\text{AET-MIL-101}$ ^[28]

2019 年, WEN 等^[29]在氮气氛围下不同温度焙烧 ZIF-8 得到了氮掺杂多孔碳 (NC), 再负载铂镍纳米颗粒 (Nano-PtNi) 制备了 Nano-PtNi/NC 催化剂, 其制备过程示意图如图 2 所示。炭化温度为 1000 °C 制备的催化剂对 1-辛烯与 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 的硅氢加成反应表现出最高的催化性能, 1-辛烯的转化率为 99%, 且产物中反马氏硅氢加成产物的产率为 99%。炭化温度越高, 石墨化程度越高, 载体 NC 与 PtNi 纳米颗粒之间的电荷转移增强; 炭化温度为 1000 °C 时, PtNi 纳米颗粒中 Pt 带有更多的正电荷, 从而表现出更高的催化性能。与单金属催化剂相比, 双金属纳米颗粒由于具有独特的电子态, 即使减少催化剂中贵金属铂用量, 仍能保持优异的催化性能。这种利用 NC 基质负载合金纳米粒子的方法在一定程度上丧失了 MOFs 材料本身孔道结构的限域功能, 可能会导致合金纳米粒子在后续使用中发生团聚现象。

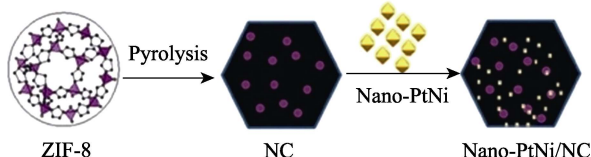


图 2 Nano-PtNi/NC 的制备过程示意图^[29]

Fig. 2 Preparation process of Nano-PtNi/NC^[29]

ZHANG 等^[30]首次报道了一种用于催化烯烃反马氏硅氢加成反应的 Ni-MOF, 其由镍盐和有机羧酸组成, 合成过程简单。有趣的是, 催化硅氢加成反应中加入了 NaOMe, 研究认为 NaOMe 可能有两种作用: 通过形成易于氢化物转移的硅中间体来激活硅烷; 或形成 Ni—OMe 过渡态中间体, 与硅烷反应形成 Ni—H 中间体。同时 Ni-MOF 的孔径集中分布在 3~4 nm, 在催化大位阻烯烃时 3,3-二甲基-1-丁烯的反应转化率为 70% 以上, 对提高反应选择性有巨大优势。在温和条件下进行 1-辛烯与 Ph_2SiH_2 硅氢加成反应, 反应 40 h 后产物收率可达 95%, 展现了该催化剂在实际工业生产中的应用潜力。目前, 文献报道中的硅氢加成反应用催化剂对空气和水分十分敏感, 难以储存和分离, Ni-MOF 在第 9 次循环使用时, 反应转化率明显下降。

WU 等^[31]用 L/D-苹果酸和 4,4'-[3,5-二(吡啶基)-1,2,4-三唑]两种配体与钴盐合成了具有 3D 非互穿框架结构的 L/D-Co-MOF 对映体。由于 MOFs 结构的化学稳定性和框架内的开放金属位, 反应物炔烃很容易与 MOFs 中的钴位点结合形成配合物中间体, 中间体的形成有利于炔烃的碳原子亲核进攻 Si—H 键中的硅原子, 激活 Si—H 键促使反应发生, 使得催化剂在 50 °C 下就能有效催化末端炔烃的硅氢加成反应。虽然催化苯乙炔的硅氢加成反应得到

的产物选择性不高, 存在多种加成副产物, 但 MOFs 材料首次作为催化剂直接参与末端炔烃与硅烷的硅氢加成反应。此外, 该催化剂对酸/碱或有机溶剂等具有良好的可持续性, 为后续炔烃的多相催化提供了研究依据。

YU 等^[32]合成配体对羧基苯基三联吡啶, 并与不同钴盐在溶剂热条件下合成了一种吡啶三齿含氮配体的 Co-MOFs。添加 NaBHEt_3 活化催化剂生成 Co—H 活性位点后, Co-MOFs 可催化多种直链烯烃和芳香烯烃与二苯基硅烷的硅氢加成反应, 并且反马氏硅氢加成反应产物收率达 90% 以上。催化剂结构中羧基和三吡啶环嵌合再与金属离子端部相连, 表现出富含羧基的配位键模式, 有效扩大了配位聚合物的孔径, 增加了配位聚合物的活性位点, 有利于底物与活性位点接触形成加成配合物中间体。Co-MOFs 利用羧基基团为促进剂, 大幅度增加活性位点, 有效促进反应进行, 且合成方法简单易行, 但催化剂只对少部分还原性强且价格昂贵的硅烷有活性, 对于还原性较弱的硅烷基本无催化活性, 不利于工业实际生产。

CAO 等^[33]采用自下而上的策略, 以 1,3,5-三(4-羧基苯基)苯 (H_3BTB) 与 4'-(4-羧基苯基)-三联吡啶-5,5''-二羧酸 (H_3TPY) 为混合配体, Hf^{4+} 为金属簇, 合成了二维金属-有机层状化合物 (MOLs), 再用 Fe 功能化催化活性中心得到 Fe-TPY-MOL (如图 3a 所示), 其中 Fe 负载量仅为 0.02% (以 MOLs 物质的量计)。将 Fe-TPY-MOL 用于一系列末端炔烃化合物与 PhSiH_3 的硅氢加成反应。通过对 MOFs 材料进行降维处理得到的 MOLs 不仅保留了 MOFs 材料本身比表面积大的优势, 低负载量下 MOLs 自身的薄层性质也有利于苯乙烯与催化剂的 Fe 活性中心接触, 从而加速硅氢加成反应。相同反应条件下, 以均相的 Homo-Fe-TPY 为催化剂时反马氏加成产物收率仅为 3%, 远低于 Fe-TPY-MOL。研究认为, Homo-Fe-TPY 很有可能得到 Fe(0) 纳米颗粒, 而这些 Fe(0) 纳米颗粒对硅氢加成反应的催化效果很差, 所以, MOLs 固定的 Fe-TPY 可以通过位点隔离防止双分子歧化而成为真正的分子催化剂。然而, 该催化剂需在惰性气氛下用 NaBHEt_3 进行活化, 且苯乙烯与 PhSiH_3 需在 60 °C 反应 48 h 才可完全转化为纯反马氏产物。Fe-TPY-MOL 在催化反应前后保持良好的纳米片结构 (如图 3b、c 所示)。

虽然以 MOFs 材料为基底合成的催化剂在催化烯烃的硅氢加成反应中表现出很高的转化率和选择性, 但大多数研究仍针对简单的末端烯烃, 对于内烯烃和炔烃的研究极少。在工业生产中, 不仅乙烯基硅类化合物是一种重要的合成中间体, 炔烃完全加

成得到的产物 $(R_3Si)_2C$ 和 $(R_3Si)_3C$ 在工业应用上也有重要作用。因此, MOFs材料用于开发经济、高效的非均相催化炔烃和内烯烃的硅氢加成反应体系具有巨大潜力。

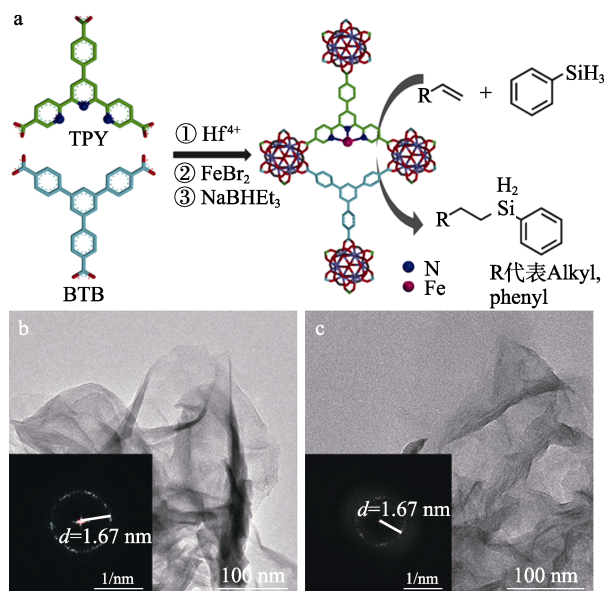
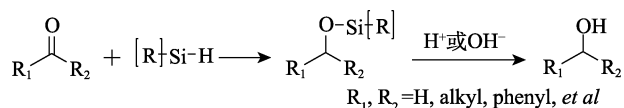


图3 Fe-TPY-MOL的制备过程示意图(a)及催化剂在反应前(b)后(c)的TEM和快速傅里叶变换图(FFT, 插图)对比^[33]

Fig. 3 Schematic representation of preparation process of Fe-TPY-MOL (a) and comparison of TEM and FFT (Fast Fourier Transform) of catalyst before (b) and after (c) reaction^[33]

2 羰基化合物的硅氢加成反应

羰基化合物还原成醇的反应在工业上具有广泛的用途, 是合成药物、农业化学品、香料和液晶等重要中间体的有效反应之一。工业上常用 H_2 还原法将羰基化合物还原成醇, 但此法中 H_2 具有可燃性, 存在一定危险, 另一种方法则使用金属氢化物(如 $LiAlH_4$ 、 $NaBH_4$ 等)与羰基发生亲核加成反应, 但此法会产生大量废物, 污染环境。而Si—H键中的Si原子的电负性(1.9)与H原子的电负性(2.2)存在差异, 加上Si—O键独特的稳定性使得羰基化合物被硅烷还原成醇的反应不仅条件温和、反应高效、光学产率也高。羰基化合物的硅氢加成反应路线如下所示, 羰基化合物首先通过与硅烷硅氢加成反应被还原成硅醚中间体, 随即被水解为所需的醇类产物, 整个过程简单高效。



1972年, OJIMA等^[34]以三苯基膦氯化铑 $[RhCl(PPh)_3]$ 为催化剂催化环己酮与 Et_3SiH 的硅氢加成反应, 首次发现可催化羰基化合物发生硅氢加

成反应的催化剂。之后, 过渡金属催化羰基化合物的硅氢加成反应的相关研究取得了飞跃式的发展^[11, 35]。但醛酮与硅烷的加成反应所用催化剂大多是大分子有机配体与贵金属的配合物, 存在催化剂自身分子间反应的问题, 因此, 可利用MOFs材料的分隔性将活性位点单独地分隔开, 以延长催化剂的使用寿命。

SAWANO等^[36]首次报道了一种利用磷化氢位点的分离作用在MOFs材料中选择性合成(单)膦-M配合物。利用MOFs材料的位点隔离作用, 防止Rh在 $d^6 \sim d^8$ 的催化循环过程中发生歧化反应导致配体交换, 保持Rh位点始终与1个单膦配体结合, 在反应过程中有足够的饱和位点与硅烷加成配位形成中间体。该催化剂中Rh负载量仅为0.05%(以MOFs材料物质的量计, 下同), 室温下反应5h即可将环己酮与 Et_3SiH 完全转化为硅醚, 产率可达90%以上, TON值(催化剂可周转的最大次数, $TON \text{ 值} = \text{反应底物物质的量} / \text{催化剂物质的量}$)高达186000。但随着催化剂中Rh负载量的降低, 反应时间成倍延长。当Rh负载量为0.0005%时, 苯乙酮与三乙基硅烷反应需要长达140h才能完全转化。说明在MOFs材料催化循环中保持膦基配位能力为设计其他高活性和选择性的催化剂提供了一种思路。

KASSIE等^[37]使用二膦钳形配体将Ru中心引入ZrMOFs中(如图4所示)作为苯甲醛与 Et_3SiH 的硅氢加成反应催化剂。在催化剂被活化后, 内部出现大量配位不饱和的Ru位点。催化剂活化前反应产率小于10%, 而催化剂活化后反应产率升至94%, 是由于催化剂被活化后产生了大量配位不饱和Ru作为催化剂的活性中心, 结果表明, 预处理过程中合理地活化MOFs对提高催化剂性能非常重要。该催化剂性能不仅优于同类的均相配合物催化剂, 并且在循环使用3次后反应转化率仍达95%。但此催化剂制备过程复杂, 产率较低, 对实际工业生产工序要求极高, 不利于规模化生产。

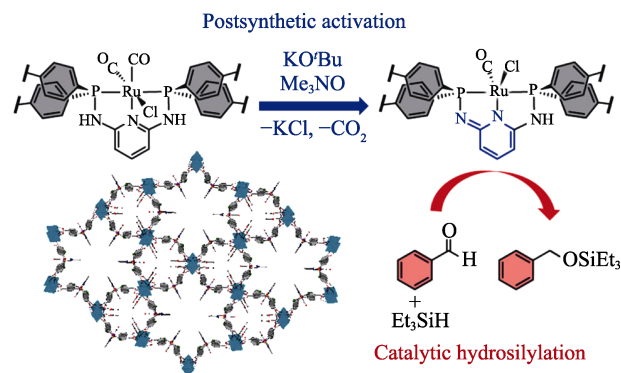


图4 由 $P^N^N^N^P$ -Ru二膦钳形配合物合成的ZrMOFs催化苯乙酮的硅氢加成反应^[37]

Fig. 4 ZrMOFs catalyzed hydrosilylation of acetophenone synthesized from $P^N^N^N^P$ -Ru diphosphine chelate complexes^[37]

MANNA 等^[38]合成了一种长链联吡啶基和菲基的金属-有机框架,通过与 Ir 配位后获得了一系列具有高活性、单一催化中心的 UiO 拓扑结构 MOFs。由联吡啶或菲基官能化和未官能化的二羧酸酯接头的混合物构建而成的 mBPV-MOF 和 mPT-MOF 在苯乙酮/苯乙醛和硅烷的硅氢加成反应中都表现出优异的催化性能,并且该催化剂的活性约为均相催化剂的 95 倍,在室温下就可实现苯乙酮/苯乙醛的完全转化,催化剂可重复使用达 15 次以上。但催化过程比较缓慢,反应时间需 18 h,且反应过程中需 N₂ 保护。此外,催化剂制备过程中用到 Br₂、CsF 和 S₂Cl₂ 等有毒有害物质,与绿色化学不匹配。因此,后续研究可寻找绿色高效的物质进行替换。

催化中心为 Rh 和 Ir 的均相催化剂在 $d^6 \sim d^8$ 的催化循环过程中易发生歧化反应导致配体交换,所以与金属中心配位的磷化氢量经常发生变化,而利用 MOFs 分隔位点的性质将大幅提升催化剂的性能,以上 3 种 MOFs 固载化催化剂(单膦-Rh、P^NN^NP-Ru、mBPV-MOF)的研究为羰基化合物硅氢加成反应设计高效多相催化剂开辟了一条新途径。

2018 年, BENNEDSEN 等^[39]合成了一种 MOF 衍生的 CoNi 合金催化剂 (CoNi@NC₈₀₀),用于酮的硅氢加成反应。该催化剂先将 ZIF-67 浸渍在镍盐溶液中制备前驱体,然后在 800 °C 的氩气氛围下焙烧 3 h。该催化剂将环己酮与 Me₂PhSiH 完全转化为相应的硅氢加成产物,催化活性明显高于单金属催化剂 (Co@NC₈₀₀)。然而,在催化剂使用 7 次后,可能是由于合金纳米粒子团聚导致催化活性显著下降。2019 年, CHRISTENSEN 等^[40]将 ZIF-67 浸渍

在铜盐溶液中再在空气氛围下高温焙烧,得到氮掺杂多孔碳负载钴铜合金 (Co_xCu_y@NC),该催化剂在催化环己酮与苯基硅烷的硅氢加成反应时,90 °C 下收率可达 100%。此外,通过不同焙烧过程来精准控制金属比,得到不同金属含量的合金纳米粒子展现出不同的催化效果。该催化剂只对少部分酮有催化作用,对于一些位阻较大或者对位有官能团的芳香酮类化合物催化效果不佳。

ADDIS 等^[41]发现, Cu-BTC 可在常温下直接催化苯乙酮与苯基硅烷的硅氢加成反应,MOFs 结构中的低价铜物种将电子传递给 Si—H 键,从而激活 Si—H 键以达到催化效果。

FENG 等^[42]先对 MIL-53(Al)中的 Al_n(μ₂-OH)_n 进行去质子化再与 Co(II)配位最后活化得到的 MIL-53(Al)-CoH (如图 5 所示)能有效催化酯的硅氢加成反应。相比醛酮类化合物,酯类化合物的硅氢加成反应活性较低,而该催化剂在室温下 18 h 可将酯完全转化为硅醇,甚至对于含有吡啶或噻吩基的酯(由于与金属中心的强配位而毒害催化剂),使用该催化剂产率也能保持在 70%~90%。研究者还将此催化剂与 UiO-68-CoH 进行比较,发现并不是所有 MOFs 与 Co(II)配位后都能有优异的催化效果。理论计算结果表明,在具有相同总电荷和 Co(II)自旋态的条件下, MIL-53(Al)-CoH 具有更多的富电子氢化物位点,配位分子四氢呋喃 (THF) 解离后, MIL-53(Al)-CoH 中的 Co 中心也有一个更开放的配位位点,可与底物(各种有机酯)结合,进一步促进硅氢加成反应。MOFs 中活性位点的分离为其在硅氢加成反应中的催化提供了更多的机会。

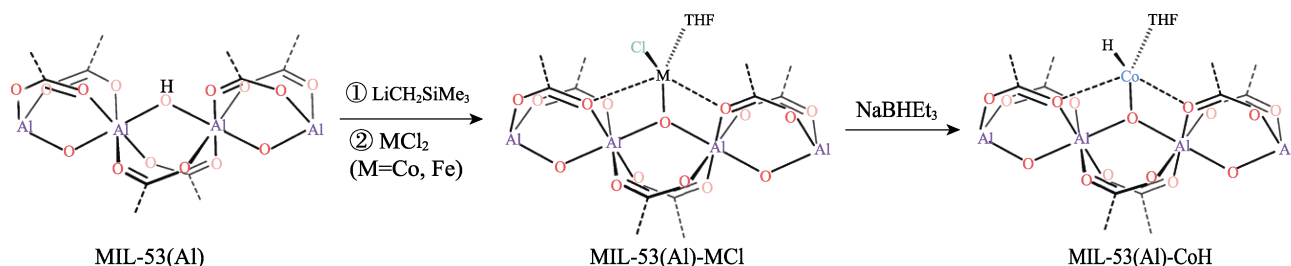


图 5 MIL-53(Al)去质子化再金属化过程^[42]

Fig. 5 Deprotonation and metalation process of MIL-53(Al)^[42]

MALLICK 等^[43]利用醋酸钙与 5-(1,2,4-三唑基)间苯二甲酸配体在不同溶剂下制备了 MOFs 凝胶 (Ca-5TIA-Gel)。利用催化剂结构中配位溶剂分子(如 DMF)的存在,抵消了 Ca(II)中心的酸性,在催化苯乙醛与硅烷的硅氢加成反应中有利于苯乙醛上的硬碱(羰基氧)与配位水分子发生交换。在反应温度 85 °C,催化剂中 Ca 摩尔分数为 10% 的条件下,可催化苯乙醛在甲苯中的硅氢加成反应,展现了 MOFs 凝胶材料在硅氢加成反应中的应用潜力。

但反应速率较慢,反应 24 h 产率仅为 70%,转化频率 (TOF 值) 仅为 1.09 h⁻¹。

PLATERO-PRATS 等^[44]分别利用 Ca(II)、Sr(II)、Ba(II)、Mg(II) 4 种碱土金属与蒽醌-2,6-二磺酸盐 (2,6-AQDS) 配位合成 4 种具有新型拓扑结构的金属-有机框架材料,在反应温度 85 °C 下催化苯乙醛与二苯基硅烷的硅氢加成反应,结果表明,催化剂在此反应中的催化活性明显低于在苯乙烯加氢反应中的活性,反应时间长达 22 h,不利于工业

连续生产。在 4 种 MOFs 材料催化苯乙醛与二苯基硅烷的硅氢加成反应中, 苯乙醛转化率分别为 $\text{Ca}(\text{II})$ (85.3%) > $\text{Sr}(\text{II})$ (65.5%) > $\text{Ba}(\text{II})$ (39.5%) > $\text{Mg}(\text{II})$ (34.6%), 推测反应转化率与金属离子的路易斯酸中心强度有关。

此类催化剂使用简单、有效的方法增强了 MOFs 材料结构中金属离子的路易斯酸强度, 有利于其在羰基化合物的硅氢加成反应中形成氢化物中间体。催化剂廉价易得, 反应条件温和, 底物适用范围广, 为进一步研究羰基化合物硅氢加成反应的廉价多相催化剂提供了很好的借鉴。

手性二级醇是重要的药物中间体, 而酮的硅氢加成反应是一种制备手性二级醇的简单、有效的方法, 该法反应条件温和 (常温常压), 催化活性较高, 具有特殊的立体空间结构和性质的配体可提高催化剂的选择性。NEWAR 等^[45]利用 MOFs 材料结构分离活性位点以结合均相和非均相催化剂的特点, 通过合成 UiO-68 后在其配体上接枝手性缬氨酸后与铁配位制得稳定的不对称催化剂 (如图 6a 所示), 用于酮的不对称硅氢加成反应。

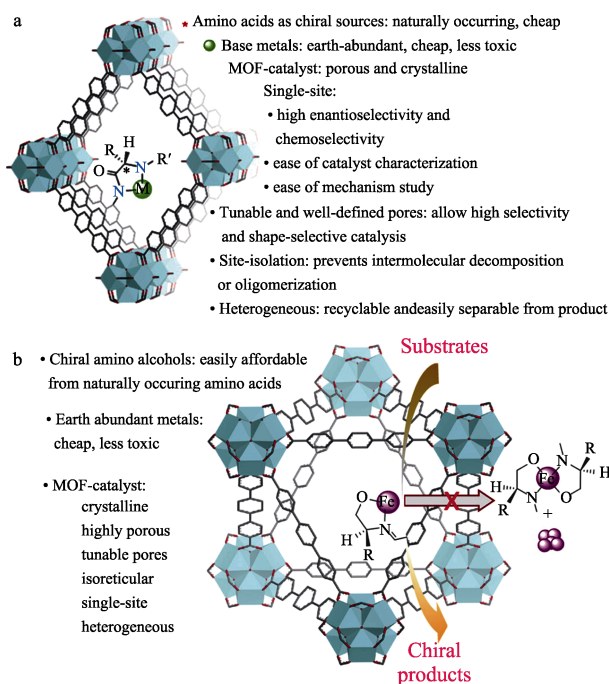


图 6 修饰吡啶三齿含氮配体作为不对称催化剂 (a)^[45]; 修饰双齿配体作为不对称催化剂 (b)^[46]

Fig. 6 Modified pyridine tridentate nitrogen-containing ligands as asymmetric catalysts (a)^[45]; Modified bidentate ligands as asymmetric catalysts (b)^[46]

与均相手性配体催化剂相比, 该催化剂在苯乙酮和 $(\text{EtO})_2\text{SiMeH}$ 的不对称硅氢加成反应中催化活性更高, 可能是由于催化剂 MOF-Fe 中的手性位点铁物种 (vol-FeH) 可以通过活性位点隔离作用而稳定存在于 MOFs 中, 从而防止分子间分解。此外,

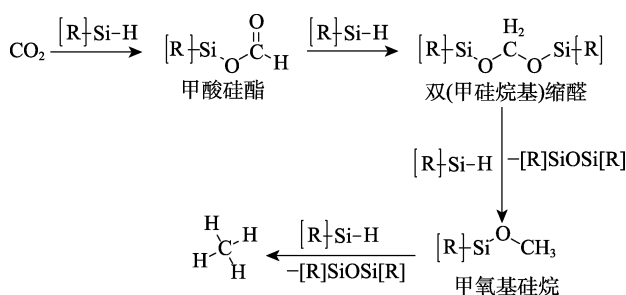
该催化剂在制备 (4-氯苯基)(苯基)甲醇的反应中也得到很高的产率 (99%) 和对映选择性 (99%)。同年, 该课题组^[46]直接利用缬氨酸在配体上修饰一个双齿配体再与 Fe 配位 (如图 6b 所示), 配体位阻更小, 且合成过程更简便。催化剂用量只需前期 (前期利用缬氨酸结合吡啶醛在配体上修饰吡啶三齿含氮配体) 催化剂量的 20%, 在室温下反应时间缩短到 10 min, 含吡啶或噻吩基的手性二级醇产物收率可达 95% 以上, 对映选择性 (e.e. 值) 达 99%。该催化剂针对酮类化合物与硅烷的反应, 使用廉价的手性氨基醇与地壳丰度高的金属铁连接, 具有用量少、底物适用范围广、反应条件温和、光学产率高等特点, 为实现可持续的不对称催化转化提供了新方案。

尽管 MOFs 材料在催化醛酮硅氢加成反应中展现出独特的优势, 但其在酮类的不对称硅氢加成反应催化剂中的研究较少, 并且目前使用的配体接枝手性分子的方法较繁琐。用于催化硅氢加成反应的催化剂对于一些带有富电子或缺电子基团的酮类化合物的硅氢加成反应仍具有挑战性。

3 CO_2 的硅氢加成反应

随着人类对化石能源的不断消耗, CO_2 的大量排放已造成全球变暖、海平面上升等环境问题。2020 年, 中国在联合国大会上提出: 中国将争取 2030 年 CO_2 排放量达到峰值, 努力争取 2060 年前实现“碳中和”。为提供社会可持续发展的有效解决方案, 将 CO_2 还原转化为各种增值化学产品势在必行。

CO_2 独特的线性结构使其 $\text{C}=\text{O}$ 的键能非常高, CO_2 分子的化学性质极其稳定, 通常需要高温高压的反应条件或者强亲核性等均相催化剂才能将其活化^[47-49]。而硅烷的硅氢键解离能相比于氢键要低很多^[50], 使用硅烷作为还原剂将 CO_2 还原是简单可行的方法。首先利用催化剂活化 Si-H 键后活化 CO_2 生成甲酸硅酯 (其可合成各种酰胺药物中间体等增值品), 随即甲酸硅酯再被硅烷还原为双(甲硅烷基)缩醛中间体, 中间体能被硅烷进一步还原为甲氧基硅烷^[51], 甲氧基硅烷 (其能被转化为各种甲胺) 可继续被还原为甲烷^[47], 反应式如下所示。



使用过渡金属络合物或强亲核性有机物作为该反应的催化剂已见报道, 这些催化剂可在常温、常压下高效催化转化 CO_2 。但是这些催化剂仍存在合成过程复杂、难分离的问题, 所以研究适用于该反应的简单、高效的多相催化剂具有重要意义。近年来, MOFs 材料因具有高比表面积、有序的网状结构以及可修饰等特征, 在吸附、催化 CO_2 气体反应中展现出广阔的应用前景, 所以, MOFs 材料作为 CO_2 的硅氢加成反应催化剂载体可使 CO_2 在更温和的条件下被激活参与反应^[52]。

2020 年, LIU 等^[53]以 Au@Ir-PCN-222 构建了一个集 CO_2 吸附和活化于一体的多功能平台 (如图 7a 所示)。

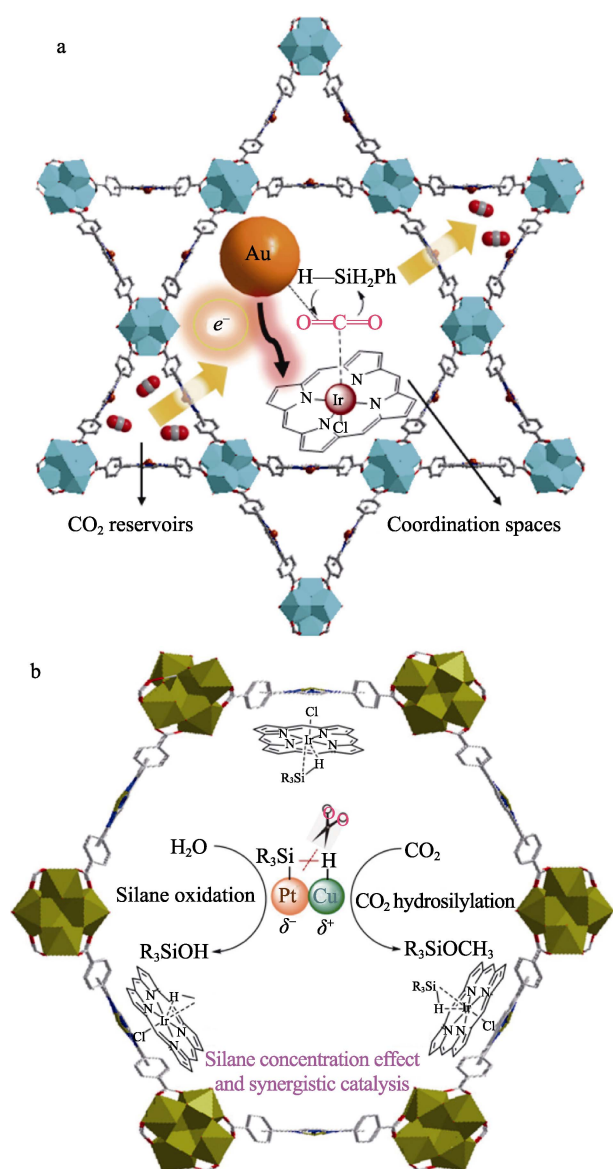


图 7 CO_2 在 Au@Ir-PCN-222 上的吸附、扩散及活化 (a)^[53]; PtCu@Ir-PCN-222 活化 Si-H 键 (b)^[54]
Fig. 7 Adsorption, diffusion and activation of CO_2 on Au@Ir-PCN-222 (a)^[53]; Si-H bonds activated by PtCu@Ir-PCN-222 (b)^[54]

Au 纳米粒子与 Ir-PCN-222 的协同催化作用增强了催化剂与 CO_2 分子的相互作用, 在常温常压下 CO_2 与苯基硅烷反应后得到的硅酯就能将 N -甲基苯胺完全转化为 N -甲基- N -苯基甲酰胺, 该催化剂对一些位阻较大的双烷基取代类胺具有较好的催化活性, 反应产率可达 70%~90%, 催化剂循环使用 4 次后活性没有显著降低。此催化剂表现出活性高、底物范围广的优势, 对于研究金属直接活化 CO_2 参与反应的催化剂有借鉴意义。2022 年, CHEN 等^[54]采用微波辅助法将 PtCu 合金纳米线封装在 3D 棒状结构的 Ir-PCN-222 的分子笼内 (如图 7b 所示) 制备了 PtCu@Ir-PCN-222 , 并用于催化 CO_2 的硅氢加成反应。结果发现, 卟啉环存在的电子效应作用在硅烷底物上, 卟啉环内 Ir (III) 电子密度对其 d 轨道到 Si-H 键 σ^* 轨道的反馈有显著影响, 进一步改变 Ir-PCN-222 空腔中氢硅烷浓度。该催化剂利用 Ir-PCN-222 对氢硅烷的富集浓缩效应和 PtCu 纳米线电子结构的可调性, 进一步增强反应中催化剂对 Si-H 键的活化能力。 Cu 的引入改变了 Pt 的结合能, 催化性能随之改变, 最后发现, 合成过程中使用质量浓度为 40 mg/L 的 CuCl_2 溶液得到的 PtCu-4@Ir-PCN-222 在 60 $^\circ\text{C}$, 常压条件下仅需 0.5 h 即可完全转化苯基硅烷。前期对于催化剂的设计大多是基于强亲核性配合物或金属络合物, 而 SU 等的研究利用卟啉 MOFs 与金属的强相互作用有效催化 CO_2 的硅氢加成反应, 在低温、常压的温和条件下实现了 CO_2 的高效转化。此种简单、有效的催化剂为将来设计合成该反应催化剂提供了一条新路径。

SHYSHKANOV 等^[55]利用带有硼基的三(对羧酸)三烷基硼烷 (H_3tcbc) 作为配体, 在 DMF 与 H_2O 的混合溶剂体系中 120 $^\circ\text{C}$ 与 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应 72 h 合成了对水分子稳定的 MOF 材料 (SION-105) (如图 8 所示), MOF 配体提供酸性位点, 在添加碱性反应物后原位形成“受阻”路易斯酸碱对 (FLPs)。

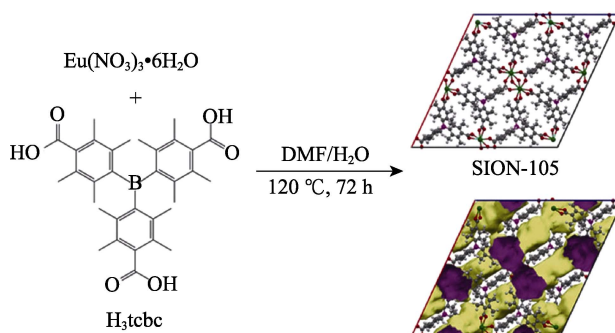


图 8 SION-105 的合成过程及框架结构^[55]
Fig. 8 Synthesis process and framework structure of SION-105 ^[55]

此非均相的 FLPs 催化剂在 CO_2 压力为 0.1 MPa

的条件下将邻苯二胺通过 CO_2 和硅烷还原为苯并咪唑, 成功地在低压下实现了 CO_2 活化。该反应发生在催化剂的表面, CO_2 分子很容易接触到催化剂表面的硼活性中心, 从而被活化。该催化剂不仅能实现苯基二胺的还原, 还能实现带吡啶环的二胺和对氯二胺的还原, 催化剂对反应底物的官能团耐受性好。这种通过直接组装的方案实现 MOFs 材料的功能化, 从而对 CO_2 进行有效固定和还原, 具备优异的选择性。但该催化反应中二苯基硅烷用量为苯基二胺物质的量的 4 倍, 增加了反应成本。

MOFs 材料具有配体易修饰的特点, 将一些均相催化剂或亲核性官能团修饰到 MOFs 材料结构的配体上是行之有效的途径, 在设计 CO_2 硅氢加成反应的多相催化剂上拥有很大的潜力。ZHANG 等^[56]

通过后合成配体交换法(PSE)将 *N*-杂环卡宾(NHC)基团原位结合到 UiO-68 的配体上(如图 9 所示)用于 CO_2 与苯基硅烷的硅氢加成反应中。催化剂 UiO-68-NHC 在常温常压下能将苯基硅烷完全转化为甲醇, 而 UiO-68- NH_2 与“PSE 前的咪唑盐”的混合物作为催化剂时苯基硅烷转化率为 62%且甲醇收率只有 4%, 这种差异表明, MOFs 中有序的 NHC 活性位点对提高催化活性有重要作用。机理研究表明, 反应首先形成硅烷—NHC 加合物, Si—H 键的 H 原子攻击 CO_2 的 C 原子形成过渡态, 密度泛函理论计算发现, MOFs 体系中初始态 Si—H 键长比均相体系要长很多, 所以, MOFs 体系中的 Si—H 键更容易分解, 可能归因于 UiO-68 的孔隙率有限, 促使反应物分子与初始态 MOFs 的 NHC 位点产生强烈的主客体相互作用。

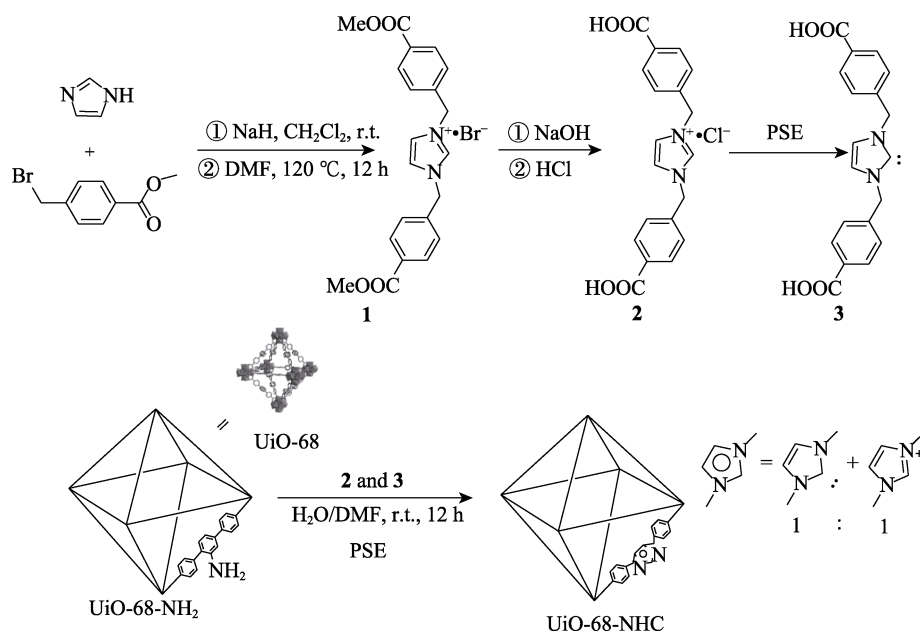


图 9 后合成配体交换法合成 UiO-68-NHC^[56]

Fig. 9 Synthesis of UiO-68-NHC by postsynthetic ligand exchange^[56]

随后, 该课题组将 UiO-68-NHC 与 Zn 配位^[57], 发现该催化剂在 CO_2 压力 0.1 MPa, 60 °C 的条件下能催化苯基硅烷还原 CO_2 后再与胺发生 *N*-甲基化反应, 并且可实现带有羧基胺的直接 *N*-甲基化, 这对研究合成羧基胺结构的药物中间体具有重大意义。然而, 催化剂制备过程中需用到 NaH, 其遇水极易产生易燃易爆气体, 不利于工业安全生产。

LI 等^[58]利用 ZIF-90 构建了羧酸盐官能化沸石咪唑骨架(F-ZIF-90)。由于 F-ZIF-90 对 CO_2 的强吸附能力增加了活性位点周围的局部 CO_2 浓度, 有利于活化反应物与 CO_2 形成反应关键中间体。该催化剂在常温常压下的乙腈溶液中就能发生 CO_2 的硅氢加成反应, 继而实现有机胺的 *N*-甲酰化, 甲酰胺收率最高可达 99%, 且该催化剂在循环使用 5 次后仍

能保持良好的催化效率。对于带有吗啉、噻吩或者多苯环取代基这类杂环或位阻较大基团的有机胺, 甲酰胺收率也能达到 70%以上, 这对于合成许多药物中间体有重要意义。

YE 等^[59]开发了以 3-(吡啶鎓)-1-丙磺酸内盐(PS)为配体的金属-有机骨架催化剂(PS/MOF), 悬垂结构的一 SO_3^- 作为有机催化剂的活性位点可将 CO_2 还原。PS/MOF 催化剂可使硅氢加成反应能垒从无催化剂的 2.03 eV 显著降低至 0.97 eV。3.2%-PS/UiO-66(Zr)〔即 PS 用量为 UiO-66(Zr)物质的量的 3.2%〕在 80 °C、 CO_2 压力为 2.0 MPa 的条件下催化邻苯二胺还原为苯并咪唑, 产物收率可达 99%, 催化剂循环使用 5 次后产物收率仍能达 85%以上, 并且催化剂保持完整的结构构型。该非均相催化剂集

CO₂ 吸附和活化于一体, 对工业实际生产具有应用前景。

虽然 MOFs 材料在促进 CO₂ 硅氢加成反应的发展中提供了很大助力, 但这些 CO₂ 的硅氢加成反应最常使用的硅烷仍是稳定且昂贵的苯基硅烷, 甚至在反应过程中硅烷只能还原少量的 CO₂, 相对比较便宜的硅烷如聚甲基氢硅氧烷 (PMHS) 作为还原 CO₂ 的反应原料还有待开发。

4 结束语与展望

MOFs 材料在各种类型的硅氢加成反应中表现出巨大的研究与应用价值, 但大部分研究集中在催化一些简单不饱和化合物与硅烷的硅氢加成反应, 针对有机硅行业合成生产中常见的带官能团的硅烷偶联剂、内烯烃、不饱和羰基化合物或黏性较大的硅油产物的研究较少, 可能的原因有以下两点: (1) 一些带官能团的硅烷偶联剂、内烯烃、不饱和羰基化合物合成过程中副产物相对较多, 选择性低, 对活性位点周围环境要求比较复杂; (2) 黏性较大的反应体系中容易出现活性物种的流失, 从而降低催化剂的使用寿命。近年来, 单原子催化剂由于其独特的催化特性受到人们的关注, 通过结合 MOFs 材料孔道本身的限域作用与单原子的量子尺寸效应, 从而提高反应的选择性, 以达到拓宽反应底物范围的目的, 可能是未来硅氢加成反应催化剂的潜在发展方向之一。此外, 还可通过共价键或离子键锚定活性物种的方式减少活性物种在一些黏性较大的反应中的流失, 提高催化剂的使用寿命。

参考文献:

- [1] ADDIS D, DAS S, JUNGE K, *et al.* Selective reduction of carboxylic acid derivatives by catalytic hydrosilylation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(27): 6004-6011.
- [2] OESTREICH M. Transfer hydrosilylation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(2): 494-499.
- [3] SPEIER J L, WEBSTER J A, BARNES G H. The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. Part II. The use of group VIII metal catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 79(4): 974-979.
- [4] KARSTEDT B. Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes: US3775452DA[P]. 1973-11-27.
- [5] DE ALMEIDA L D, WANG H, JUNGE K, *et al.* Recent advances in catalytic hydrosilylations: Developments beyond traditional platinum catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(2): 550-565.
- [6] GULYAEVA E S, OSIPOVA E S, BUHAIBEH R, *et al.* Towards ligand simplification in manganese-catalyzed hydrogenation and hydrosilylation processes[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 458: 214421-214457.
- [7] KUCIŃSKI K, HRECZYCHO G. Hydrosilylation and hydroboration in a sustainable manner: From earth-abundant catalysts to catalyst-free solutions[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(16): 5210-5224.
- [8] LIU D, LIU B, PAN Z, *et al.* Rare-earth metal catalysts for alkene hydrosilylation[J]. *Science China Chemistry*, 2019, 62(5): 571-582.
- [9] OBLIGACION J V, CHIRIK P J. Earth-abundant transition metal catalysts for alkene hydrosilylation and hydroboration: Opportunities and assessments[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2018, 2(5): 15-34.
- [10] RADCHENKO A V, GANACHAUD F. Photocatalyzed hydrosilylation in silicone chemistry[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(23): 7679-7698.
- [11] RAYA-BARÓN Á, OÑA-BURGOS P, FERNÁNDEZ I. Iron-catalyzed homogeneous hydrosilylation of ketones and aldehydes: Advances and mechanistic perspective[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(6): 5400-5417.
- [12] KALMUTZKI M J, HANIKEL N, YAGHI O M. Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs[J]. *Science Advances*, 2018, 4(10): eaat 9180.
- [13] HU T, TANG L, FENG H, *et al.* Metal-organic frameworks (MOFs) and their derivatives as emerging catalysts for electro-Fenton process in water purification[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 451: 214277-214301.
- [14] DIN I U, USMAN M, KHAN S, *et al.* Prospects for a green methanol thermo-catalytic process from CO₂ by using MOFs based materials: A mini-review[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 43: 101361-101374.
- [15] AHMAD A, KHAN S, TARIQ S, *et al.* Self-sacrifice MOFs for heterogeneous catalysis: Synthesis mechanisms and future perspectives[J]. *Materials Today*, 2022, 55: 137-169.
- [16] MA X, LIU F, HELIAN Y, *et al.* Current application of MOFs based heterogeneous catalysts in catalyzing transesterification/esterification for biodiesel production: A review[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 229: 113760-113773.
- [17] WANG T, CAO X, JIAO L. MOFs-derived carbon-based metal catalysts for energy-related electrocatalysis[J]. *Small*, 2021, 17(22): 2004398-2004417.
- [18] OTUN K O, LIU X, HILDEBRANDT D. Metal-organic framework (MOF)-derived catalysts for fischer-tropsch synthesis: Recent progress and future perspectives[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 51: 230-245.
- [19] METZGER E D, COMITO R J, WU Z, *et al.* Highly selective heterogeneous ethylene dimerization with a scalable and chemically robust MOF catalyst[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(7): 6654-6661.
- [20] SOMMER L H, PIERS W E, WHITMORE F C. Peroxide-catalyzed addition of trichlorosilane to 1-octene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1947, 69: 188.
- [21] DAI Z, YU Z, BAI Y, *et al.* Cobalt bis(2-ethylhexanoate) and terpyridine derivatives as catalysts for the hydrosilylation of olefins [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 35(1): 6027-6035.
- [22] SCHUHKNECHT D, SPANIOL T P, MARON L, *et al.* Regioselective hydrosilylation of olefins catalyzed by a molecular calcium hydride cation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(1): 310-314.
- [23] JOHN J, GRAVEL E, HAGEGE A, *et al.* Catalytic oxidation of silanes by carbon nanotube-gold nanohybrids[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(33): 7533-7536.
- [24] GALEANDRO-DIAMANT T, SAYAH R, ZANOTA M L, *et al.* Pt nanoparticles immobilized in mesostructured silica: A non-leaching catalyst for 1-octene hydrosilylation[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(20): 2962-2965.
- [25] WALCZAK M, STEFANOWSKA K, FRANCZYK A, *et al.* Hydrosilylation of alkenes and alkynes with silsesquioxane (HSiMe₂O)(i-Bu)₇Si₈O₁₂ catalyzed by Pt supported on a styrene-divinylbenzene copolymer[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 367: 1-6.
- [26] CHAUHAN B P S, SARKAR A. Functionalized vinylsilanes via highly efficient and recyclable Pt-nanoparticle catalysed hydrosilylation of alkynes[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(27): 8709-8715.

- [27] XIE Z K (谢志凯), CHEN X Y (陈秀莹), HU W B (胡文斌), *et al.* Function metal-organic framework supported platinum highly efficient catalytic hydrosilylation[J]. *Journal of Molecular Catalysis (分子催化)*, 2018, 32(6): 520-529.
- [28] XIE Z, CHEN W, CHEN X, *et al.* Platinum on 2-aminoethanethiol functionalized MIL-101 as a catalyst for alkene hydrosilylation[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(35): 20314-20322.
- [29] WEN J, CHEN Y, JI S, *et al.* Metal-organic frameworks-derived nitrogen-doped carbon supported nanostructured PtNi catalyst for enhanced hydrosilylation of 1-octene[J]. *Nano Research*, 2019, 12(10): 2584-2588.
- [30] ZHANG Z, BAI L, HU X. Alkene hydrosilylation catalyzed by easily assembled Ni(II)-carboxylate MOFs[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(13): 3791-3795.
- [31] WU T X, JIA J S, LUO W, *et al.* A robust heterogeneous Co-MOF catalyst in azide-alkyne cycloaddition and Friedel-Crafts reactions as well as hydrosilylation of alkynes[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(2): 872-880.
- [32] YU Z, SONG Z, LU C, *et al.* The synthesis of heterogenous Co-MOFs and application in the catalytic hydrosilylation of alkenes[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2022, 36(6): 6648-6657.
- [33] CAO L, LIN Z, PENG F, *et al.* Self-supporting metal-organic layers as single-site solid catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(16): 4962-4966.
- [34] OJIMA I, NIHONYANAGI M, NAGAI Y. Rhodium complex catalysed hydrosilylation of carbonyl compounds[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1972, (16): 938a.
- [35] CHAKRABORTY S, BHATTACHARYA P, DAI H, *et al.* Nickel and iron pincer complexes as catalysts for the reduction of carbonyl compounds[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(7): 1995-2003.
- [36] SAWANO T, LIN Z, BOURES D, *et al.* Metal-organic frameworks stabilize mono(phosphine)-metal complexes for broad-scope catalytic reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(31): 9783-9786.
- [37] KASSIE A A, DUAN P, GRAY M B, *et al.* Synthesis and reactivity of Zr MOFs assembled from P^NN^NP-Ru pincer complexes[J]. *Organometallics*, 2019, 38(18): 3419-3428.
- [38] MANNA K, ZHANG T, GREENE F X, *et al.* Bipyridine- and phenanthroline-based metal-organic frameworks for highly efficient and tandem catalytic organic transformations via directed C—H activation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(7): 2665-2673.
- [39] BENNEDSEN N R, KRAMER S, MIELBY J J, *et al.* Cobalt-nickel alloy catalysts for hydrosilylation of ketones synthesized by utilizing metal-organic framework as template[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(9): 2434-2440.
- [40] CHRISTENSEN D B, MORTENSEN R L, KRAMER S, *et al.* Study of CoCu alloy nanoparticles supported on MOF-derived carbon for hydrosilylation of ketones[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 150(6): 1537-1545.
- [41] ADDIS D, ZHOU S, DAS S, *et al.* Hydrosilylation of ketones: From metal-organic frameworks to simple base catalysts[J]. *Chemistry An Asian Journal*, 2010, 5(11): 2341-2345.
- [42] FENG X, JI P, LI Z, *et al.* Aluminum hydroxide secondary building units in a metal-organic framework support earth-abundant metal catalysts for broad-scope organic transformations[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(4): 3327-3337.
- [43] MALLICK A, SCHOEN E M, PANDA T, *et al.* Fine-tuning the balance between crystallization and gelation and enhancement of CO₂ uptake on functionalized calcium based MOFs and metallogels[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(30): 14951-14963.
- [44] PLATERO-PRATS A E, IGLESIAS M, SNEJKO N, *et al.* From coordinatively weak ability of constituents to very stable alkaline-earth sulfonate metal-organic frameworks[J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(5): 1750-1758.
- [45] NEWAR R, AKHTAR N, ANTIL N, *et al.* Amino acid-functionalized metal-organic frameworks for asymmetric base-metal catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(19): 10964-10970.
- [46] ANTIL N, AKHTAR N, NEWAR R, *et al.* Chiral iron(II)-catalysts within valinol-grafted meta-organic frameworks for enantioselective reduction of ketones[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(16): 10450-10459.
- [47] BERKEFELD A, PIERS W E, PARVEZ M. Tandem frustrated Lewis pair/tris(pentafluorophenyl)borane-catalyzed deoxygenative hydrosilylation of carbon dioxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(31): 10660-10661.
- [48] ASHLEY A E, THOMPSON A L, O'HARE D. Non-metal-mediated homogeneous hydrogenation of CO₂ to CH₃OH[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(52): 9839-9843.
- [49] WANG T, XU M, JUPP A R, *et al.* Selective catalytic frustrated Lewis pair hydrogenation of CO₂ in the presence of silylhalides[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(49): 25771-25775.
- [50] BLANKSBY S J, ELLISON G B. Bond dissociation energies of organic molecules[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2003, 36(4): 255-263.
- [51] EISENSCHMID T C, EISENBERG R. The iridium complex catalyzed reduction of carbon dioxide to methoxide by alkylsilanes[J]. *Organometallics*, 1989, 8(7): 1822-1824.
- [52] LEI Z, XUE Y, CHEN W, *et al.* MOFs-based heterogeneous catalysts: New opportunities for energy-related CO₂ conversion[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(32): 1801587-1801617.
- [53] LIU J, FAN Y Z, ZHANG K, *et al.* Engineering porphyrin metal-organic framework composites as multifunctional platforms for CO₂ adsorption and activation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(34): 14548-14556.
- [54] CHEN C, MO Q, FU J, *et al.* PtCu@Ir-PCN-222: Synergistic catalysis of bimetallic PtCu nanowires in hydrosilane-concentrated interspaces of an iridium(III)-porphyrin-based metal-organic framework[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(6): 3604-3614.
- [55] SHYSHKANOV S, NGUYEN T N, EBRAHIM F M, *et al.* *In situ* formation of frustrated Lewis pairs in a water-tolerant metal-organic framework for the transformation of CO₂[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(16): 5371-5375.
- [56] ZHANG X, SUN J, WEI G, *et al.* *In situ* generation of an *N*-heterocyclic carbene functionalized metal-organic framework by postsynthetic ligand exchange: Efficient and selective hydrosilylation of CO₂[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(9): 2844-2849.
- [57] ZHANG X, JIANG Y, FEI H. UiO-type metal-organic frameworks with NHC or metal-NHC functionalities for *N*-methylation using CO₂ as the carbon source[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(79): 11928-11931.
- [58] LI Z, LI H, YANG S. Carboxylate-functionalized zeolitic imidazolate framework enables catalytic *N*-formylation using ambient CO₂[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2022, 6(3): 2100380-2100390.
- [59] YE Z, CHEN J. Sulfonate-grafted metal-organic frameworks for reductive functionalization of CO₂ to benzimidazoles and *N*-formamides[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(22): 13983-13999.