



太阳光催化合成具有光催化活性的共价有机框架材料

吴成娟, 耿琰*, 董育斌*

山东师范大学化学化工与材料科学学院, 济南 250014

* 联系人, E-mail: gengyan@sdnu.edu.cn; yubindong@sdnu.edu.cn

Natural sunlight photocatalytic synthesis of benzoxazole-bridged covalent organic framework for photocatalysis

Cheng-Juan Wu, Yan Geng* & Yu-Bin Dong*

College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China

* Corresponding authors, E-mail: gengyan@sdnu.edu.cn; yubindong@sdnu.edu.cn

doi: [10.1360/TB-2022-1081](https://doi.org/10.1360/TB-2022-1081)

共价有机框架(COFs)是基于共价键有序连接的一类晶态高分子材料, 具有规则的孔道结构、稳定的骨架结构、较高的比表面积、较高的孔隙率以及易于功能化修饰等特点, 现已发展成为功能有机材料化学的热点研究领域之一。自2005年Yaghi课题组^[1]报道了首例COF以来, COFs的合成方法得到了迅猛的发展。目前所报道的COFs合成方法主要有溶剂热法、离子热法、机械研磨法、微波合成法以及大气溶液合成法等。近年来, 光催化^[2]作为一种新型的催化模式, 已被广泛应用于合成化学领域, 该方法具有条件温和、环境友好以及原子经济等特点。然而截至目前, 光催化合成COFs的研究却鲜有报道。值得注意的是, 目前光催化所使用的光源大多为高功率汞灯、汞灯或发光二极管(LED)等人工光反应装置, 不能满足节能降耗的绿色合成要求。因此, 发展太阳光驱动的COFs合成具有重要的意义, 同时也具有极大的挑战性。

太阳每年可为地球表面提供大约10万TW的能量^[3], 并且太阳辐射光谱中96%以上的总能量都集中在可见光区($400 < \lambda < 800$ nm)和红外区域($\lambda > 800$ nm), 紫外光($\lambda < 400$ nm)在太阳辐射光谱中占有的比例则非常小。然而, 目前仅有一小部分太阳能被利用起来。因此, 高效开发利用太阳能是解决当前严重的能源危机和环境污染问题的有效途径。窗台反应^[4,5], 作为一类太阳光驱动的光催化反应, 越来越受到人们的关注。迄今为止, 窗台反应已被成功应用于烷基化反应、环加成反应、芳酮的合成以及交叉脱氢偶联反应等有机反应中, 而其在COFs合成中的应用尚未见文献报道。

2022年, 董育斌课题组^[6]首次利用太阳光作为光源, 通过窗台反应实现了LZU-191的光催化合成(图1)。有别于传统的条件苛刻的溶剂热反应^[7], 我们报道的基于窗台反应的COFs

合成是在室温常压进行的, 并且实现了COFs的克级合成。

在氧气氛围和曙红(TBA-eosin Y)存在下, 2,5-二氨基-1,4-二羟基苯二盐酸盐(DABD)和1,3,5-三(4-甲酰基苯基)三嗪(TFPT)在二甲基乙酰胺(DMAC)和*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中室温太阳光照48 h后, 得到了深黄色的LZU-191固体(1.21 g, 73%)。研究表明, LZU-191的形成成为光催化环化反应机制。通过该方法得到的LZU-191具有较好的结晶性、理想的比表面积、孔结构以及热稳定性。另外, 由于苯并恶唑环的存在, LZU-191对水、酸、碱、有机溶剂、LED灯光照和太阳光照展现出了很好的稳定性, 这为后续的光催化应用奠定了基础。此外, 基于光物理性质的测试, 我们得出LZU-191的带隙为2.38 eV, 最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)的能级分别为-6.02和-3.64 eV, 表明LZU-191具有良好的光催化活性。

选择硫醚的光催化氧化反应作为模型反应验证了LZU-191的光催化性能。结果表明, LZU-191可在温和条件下(蓝光LED, 氧气, 室温, 2 h), 高效催化苯甲硫醚的氧化反应生成相应的亚砷(94%产率)。有趣的是该反应在太阳光照下也可以有效地进行, 得到了67%的甲基苯基亚砷。作为异相催化剂, LZU-191可以重复使用, 5次循环后的产率依然高达90%。底物拓展实验表明该反应具有较好的普适性。电子自旋共振实验表明单线态氧作为氧活性物种参与到反应过程中, 并且单线态氧的量子产率高达0.86。密度泛函理论(DFT)计算表明LZU-191可以发生分子内电荷转移(ICT), 并且苯并恶唑环是产生单线态氧的活性位点。受光激发后, LZU-191通过能量传递产生单线态氧并且氧化硫醚生成亚砷产物。

该研究首次实现了太阳光驱动的光催化COFs的克级合

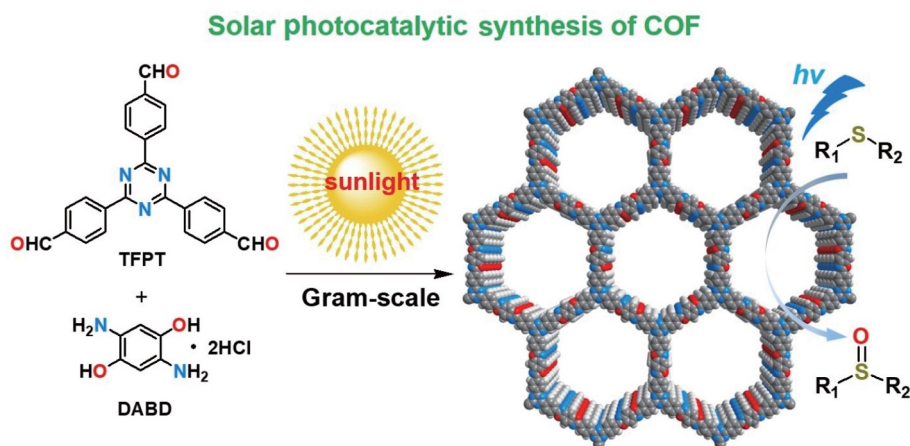


图 1 (网络版彩色)太阳光催化合成LZU-191示意图

Figure 1 (Color online) Natural sunlight photocatalytic synthesis of LZU-191

成。合成的苯并恶唑环桥联的COF可进一步作为可重复利用的光催化剂，高效地催化硫醚的光氧化反应。该工作不仅提

出了太阳光驱动的光催化聚合的COFs合成新方法，而且为节能降耗的COFs的绿色合成提供了新策略。

推荐阅读文献

- 1 Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Covalent organic frameworks. *Science*, 2005, 310: 1166–1170
- 2 Prier C K, Rankic D A, Macmillan D W. Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: Applications in organic synthesis. *Chem Rev*, 2013, 113: 5322–5363
- 3 Hisatomi T, Kubota J, Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7520–7535
- 4 Albini A. *Photochemistry: Past, Present and Future*. Berlin Heidelberg: Springer, 2016
- 5 Schroll P P. Early pioneers of organic photochemistry. In: König B, ed. *Chemical Photocatalysis*. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co., KG, 2013. 3–17
- 6 Wu C J, Li X Y, Li T R, et al. Natural sunlight photocatalytic synthesis of benzoxazole-bridged covalent organic framework for photocatalysis. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 18750–18755
- 7 Wei P F, Qi M Z, Wang Z P, et al. Benzoxazole-linked ultrastable covalent organic frameworks for photocatalysis. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4623–4631