



共价有机框架催化可见光促进C-H键官能化反应研究进展

陈愉^{1†}, 齐悦竹^{1†}, 武润哲^{1†}, 潘怡彤¹, 黄国庆¹, 杨铭¹, 卜秀斌^{1*}, 杨晓博^{1,2*}, 赵震^{1*}

1. 沈阳师范大学化学化工学院, 能源与环境催化研究所, 沈阳 110034

2. 清华大学化学系, 生物有机磷化学与化学生物学教育部重点实验室, 北京 100084

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: buxb028@163.com; bxy1223@gmail.com; zhenzhao@cup.edu.cn

收稿日期: 2024-11-23; 接受日期: 2025-01-10; 网络版发表日期: 2025-03-14

辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金资助项目(编号: LJ232410166053)、辽宁省自然科学基金(编号: 2024-MS-111)、沈阳市自然科学基金基础研究专项(编号: 23-503-6-10)、兴辽英才计划(编号: XLYC2203110)和沈阳师范大学博士研究启动基金(编号: BS22013)资助

摘要 共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)是一种新兴的异相光催化剂, 具有优异的结晶性、高比表面积和卓越的稳定性。与传统均相和非均相光催化剂相比, COFs在光催化性能上展现出可调节性和可重复利用性, 逐渐被应用于可见光诱导的有机小分子转化中。可见光促进C-H键的官能化反应, 无需预先官能化的前体, 已成为有机转化的重要手段。作为异相光催化剂, COFs不仅避免了昂贵过渡金属的使用, 还减少了因其排放导致的环境污染, 为可见光促进的C-H键官能化反应提供了一条更加经济、高效且环保的催化途径。本综述从单体、连接键及合成方法三个方面简要介绍了影响COFs催化性能的内在因素, 并结合本课题组的相关研究, 深入探讨了其在可见光促进C(sp³)-H和C(sp²)-H官能化反应中的类型、机理及发展历程。最后, 本综述总结了COFs在可见光促进C-H键官能化反应中的优势和挑战, 并讨论了该领域未来的发展方向。

关键词 共价有机框架, 可见光催化, 非均相催化剂, C-H键官能化反应

1 引言

COFs是由C、H、N、O、S等轻质元素通过共价键连接而成的多孔结晶聚合物, 具有孔隙大小可调、高稳定性、高结晶度和低密度等特性。自Yaghi于2005年推出第一个COFs以来, COFs在气体分离与储存^[1]、金属离子吸附^[2,3]、药物输送^[4-7]、传感器^[8,9]、光电器件^[10]、多相催化^[11]等方面显示出巨大的应用

潜力。基于网状化学原理, 有机小分子单体通过可逆共价键制备了许多具有有序和周期性拓扑结构的二维(2D)或三维(3D)网络。其中, 2D COFs具有层状和延展的 π 共轭体系, 各层之间通过 π - π 相互作用等弱效应紧密连接, 形成长程有序堆积。这种堆叠方法更有利于电子在两个相邻层之间的传输, 从而抑制了光生电子-空穴重组, 促进电子的分离、扩散、迁移。COFs作为光催化剂在可见光催化方面表现出了极高的活性,

引用格式: Chen Y, Qi Y, Wu R, Pan Y, Huang G, Yang M, Bu X, Yang X, Zhao Z. Research progress on visible-light-induced C-H functionalization reactions catalyzed by covalent organic frameworks. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 1879-1900, doi: 10.1360/SSC-2024-0266

主要包括光催化产氢^[12~14]、光催化产生过氧化氢^[15]、光催化CO₂还原^[16~18]、光催化有机污染物的降解^[19,20]以及光催化有机转化^[21~24]等。COFs作为光催化剂与传统的均相及非均相光催化剂相比, 具有显著优势: (1) 有机单体的多功能组合和易修饰性赋予了COFs具有更好的定制功能, 能够简便地调节COFs的光吸收能力、带隙宽度、孔道结构和氧化还原能力。(2) 其固有纳米级孔隙赋予其较大的比表面积, 进而创造出更多的活性位点, 帮助底物更轻易地接触COFs中的光催化活性中心。(3) 作为非均相光催化剂, COFs具有优异的热稳定性和化学稳定性, 延长了使用寿命, 具有可回收性及可重复利用等优点。由于这些显著特性, 近年来利用COFs进行非均相光催化有机反应的研究越来越多, 如选择性氧化反应^[25~32]、选择性还原反应^[33]、偶联反应^[34~37]、Z-E异构反应^[38]、环化反应^[39~41]及手性合成^[42]等。在诸多有机合成反应中, 由于C-H键是自然界中最丰富的连接键之一, C-H功能化被誉为有机合成中的“圣杯”。该技术可将典型的C-H键活化为潜在的官能团。过渡金属催化的C-H键活化是最常用的转化手段, 遗憾的是, 这些过渡金属不仅成本高昂, 而且一般都有一定的毒性。在这种情况下, 用可见光催化策略取代过渡金属催化的方法, 为C-H官能化提供了一条既经济又环保的替代途径。传统的无金属可见光催化C-H官能化反应多使用有机染料等均相光敏剂, 或者氮化碳等非均相催化剂, 而它们往往存在着无法回收利用及光催化性能不易调节等天然弊端。近年来, COFs作为非均相光敏剂, 克服了上述问题, 逐渐被应用于可见光催化C-H官能化中。许多工作对COFs在可见光催化有机小分子转化领域的运用进行了系统的梳理^[22,34,43~45], 也有部分工作介绍了金属-共价有机框架(metal-covalent organic frameworks, MCOFs)催化的有机转化^[46], 而关于COFs作为无金属光催化剂催化的可见光促进C-H官能化反应缺乏相关的总结。综合以上原因, 结合我们课题组在COFs催化的可见光促进的C-H官能化反应的相关工作, 本文介绍了影响可见光催化C-H官能化反应中的COFs性能的相关要素, 并对COFs催化的可见光促进C-H官能化反应的最新科研进展和催化机理进行了全面讨论。文章最后, 分析了COFs在可见光催化C-H官能化反应中所面临的关键挑战, 并对未来的发展方向进行了展望。

2 共价有机框架的催化性能影响要素

COFs催化光反应的基本原理是: COFs吸收光能并产生还原性电子(e⁻)和氧化性空穴(h⁺)。然后, e⁻和h⁺将其接触到的反应底物还原或氧化(图1)。实现C-H官能化反应有两种途径, 一种是C-H键活化生成碳自由基, 另一种是官能团前体被活化为自由基。两种途径都需要COFs具有合适的氧化还原能力, 光催化剂的氧化还原能力取决于其导带和价带的位置。价带越负, 还原能力越强, 价带越正, 氧化能力越强。另一方面, 光催化剂是否能被光激发产生电子-空穴也与其带隙宽度有关, 带隙宽度越窄, 光的吸收范围就越宽, 光催化剂就越容易被激发。因此, 光吸收能力、带隙宽度、光诱导的电荷分离和传输是影响光催化性能的关键步骤。COFs单体的多样性以及多种多样的连接键共同赋予了COFs的光吸收能力、带隙、孔径、比表面积等的可调节性。通过对单体、连接键的设计, 可以预定具有特殊功能的COFs催化剂。结合上述原理, 在设计和制备可见光催化C-H官能化反应中的COFs时必须考虑两个主要部分: 单体和连接键。

2.1 单体

COFs的常见单体主要是具有刚性结构的有机分子, 如图2所示, 在COFs催化可见光促进C-H键官能化反应中常用的单体有苯或联苯、联芳香性杂环、蒽醌、苯并二呋喃、吡啶衍生物、吩噻、芳基偶氮、喹啉衍生物、菲啉、三苯基胺、均三取代三嗪、间三苯酚衍生物、环己六酮、茈萜衍生物、对苯醌、1,1,2,2-四苯基乙烯衍生物、卟啉衍生物等。单体还必须具有对称分布的活性基团, 结合网状化学理论(图3), 可以进一步丰富COFs光催化剂的多样性。根据单体的对称性, 在网状化学的指导下, 可以预测和设计出来不同空间结构的COFs。不同的对称单元如C₂、C₃、C₄和C₆等作为节点或连接体, 能够得到多种多样拓扑结构和孔隙形状的二维COFs, 如六边形、四边形、四方菱形、三角形结构等, 以此对COFs光催化特性进行调节。提高可见光催化C-H官能化反应中的COFs光催化活性, 需要对单体做如下设计: (1) 选用强供电子体和强吸电子体, 构建具有较大共轭离域π电子的D-A型COFs (donor-acceptor covalent organic frameworks), 促进电荷分离、迁移^[47~51]。例如, 可见光催化C-H官能化反应中的

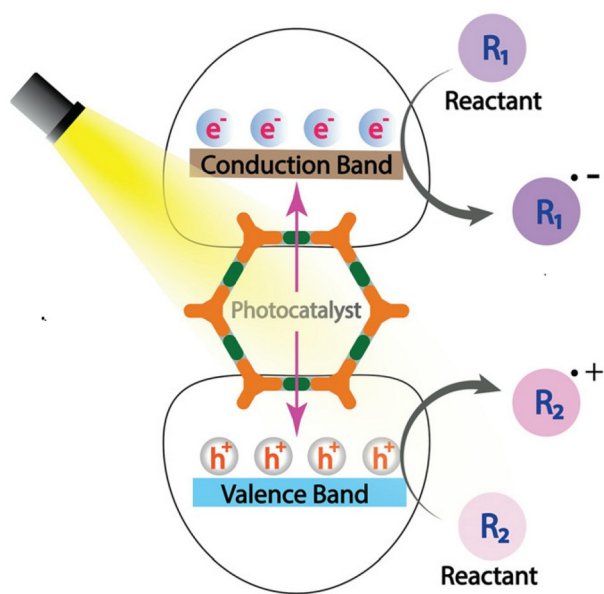


图 1 (网络版彩图)光催化C-H官能化反应的可能机理^[21]

Figure 1 (Color online) The possible mechanism in the photocatalytic C-H functionalization reaction [21].

COFs选用的苯并噻二唑(benzothiadiazole, BT)是最先进的电子受体之一, 吩噻是一种氧化还原能力较强的电子供体, 这些单体都可以提高COFs的氧化还原电势. (2) 调整结构中取代基、官能团或杂原子的种类及数量. 许多可见光催化C-H键的官能化反应中使用的COFs都带有取代基, 取代基的电子推拉效应, 或者内部存在的氢键作用都会对其带隙、氧化还原电势、光吸收范围产生影响, 进而在催化自由基中间体的产生能力上有所差别, 影响C-H活化反应的进行. (3) 与其他反应类型中COFs的单体有所不同的是, 可见光催化C-H官能化反应中的COFs常常使用具有特殊功能的单体, 将不同结构的前驱体和功能性前驱体嵌入COFs中, 以赋予他们特殊性质. 例如, 葱醌、喹啉 N -氧化物本身是C-H键活化反应中非常重要的氢原子转移(HAT)催化剂, 将其作为单体合成的COFs具有极强的C-H活化能力; 又如, 4,4'-偶氮二苯胺、2,8-二氨基(6-苯基)菲啉和三胺[1,3,5-三(4-氨基苯基)]苯等单体, 在可见光区域具有较强吸收, 能增强COFs的光催化性能. 通过单体和网状化学的有机结合, 可以极大地发挥COFs催化性能可调节这一优势, 对其孔道结构、比表面积、活性位点、光吸收能力以及氧化还原电势进行微调, 以实现各种各样C-H键的官能化.

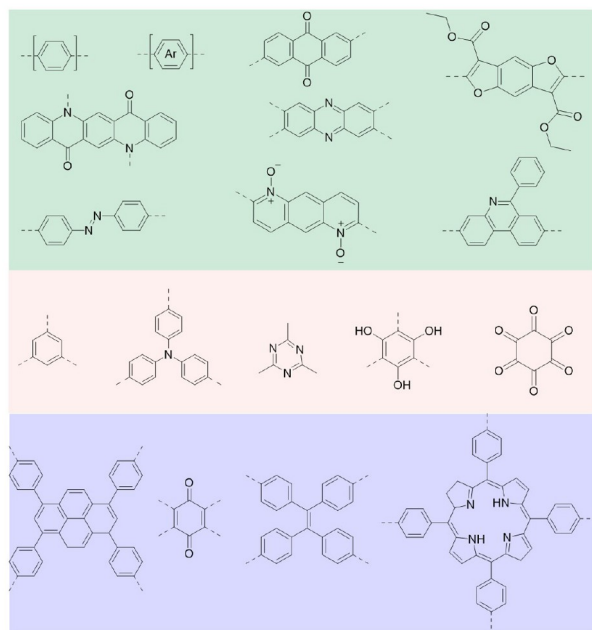


图 2 (网络版彩图)可见光催化C-H官能化反应中COFs的代表性单体

Figure 2 (Color online) The representative building blocks of COFs in visible-light-induced functionalization of C-H bonds.

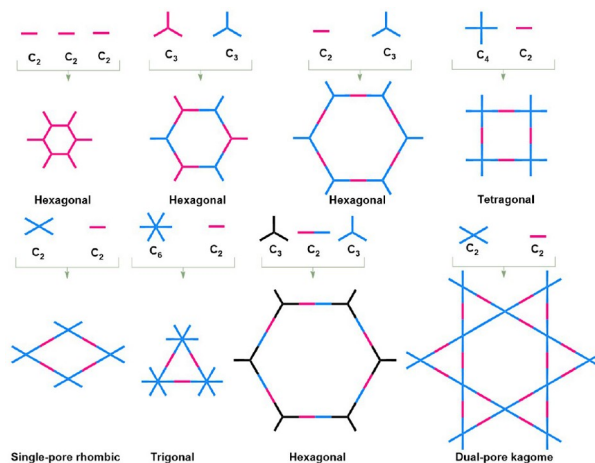


图 3 (网络版彩图) 2D-COFs的网状合成策略

Figure 3 (Color online) Reticular synthesis strategies of 2D COFs.

2.2 连接键

COFs的单体通过共价键连接, 不同类型的连接键会显著影响COFs的基本结构, 包括孔隙大小、共轭体系和微观形貌, 这些结构特性进一步决定了其潜在的光催化性能. 目前, 用于催化可见光促进碳氢键官能化反应的COFs中, 常见的连接基团主要包括以下四

类: 碳-氧键、碳-氮键、碳-碳双键和三嗪(图4)。

2.2.1 硼-氧键

Yaghi等在2005年合成的第一个COFs是由含硼结构连接而成。含硼连接键的构建方式有两种, 第一种是由硼酸自缩合产生的六元环硼氧烷连接键。第二种是硼酸和邻苯二酚衍生物共缩合产生的五元硼酸酯连接键。但是, 由于含硼类连接键缺少大的共轭结构, 所以在可见光吸收能力方面表现较差, 因此含硼类COFs较少应用于可见光催化的C-H键官能化反应。

2.2.2 碳-氮键

通过路易斯酸或有机酸催化的Schiff碱缩合反应可以构建具有碳氮双键连接的亚胺型COFs。与硼酸酯和环硼氧烷环连接键相比, 亚胺型COFs具有更高的水解稳定性, 亚胺COF在大多数有机溶剂、水和碱性条件下都很稳定。由表1所示, 总体来说, 亚胺COFs表现出较高的化学稳定性和很高的结晶性以及官能性, 并且单体范围广且易于合成^[52-56], 因此, 亚胺键成为目前可见光致C-H官能化反应中应用最广泛的COFs。然而, 由于席夫碱反应的弱可逆性, 亚胺键合的材料结晶度通常低于硼酸酯或环硼氧烷环连接的材料结晶度。大多数亚胺-COFs很容易受到强酸的影响, 而许多C-H键官能化反应需要酸的催化, 于是, 将可逆亚胺连接转换为不可逆连接键成为趋势。以亚胺化学研究为起点, 研究者开发出了类似但又不同的连接方式, 如脒、 β -酮烯胺、吡嗪等。

基于脒键的COFs是一种特殊的亚胺型COFs, 脒键的形成通常涉及酰肼与醛或酮类化合物的缩合反应。这个反应是可逆的, 可以通过适当的溶剂和催化剂条件来促进。由于氮原子和C=O键之间的p- π 共轭等, 这些材料比亚胺连接的COFs更耐水解且更稳定^[57]。脒类COF具有较弱的层间相互作用, 因此更容易剥离堆叠的纳米片COF^[58]。由表1所示^[59], 脒类COFs表现出了最高的化学稳定性、结晶性和功能性, 在可见光催化反应中具有极高的潜力^[60,61]。不过, 芳香族脒结构单元具有不可溶性, 且难以合成, 导致有关脒连接COFs用于光催化C-H官能化反应的报道相对较少。

β -酮烯胺COF是基于1,3,5-三异丙基氯葡萄糖醇(1,3,5-triformylphloroglucinol, Tp)的COFs, 又称Tp-COFs。因其结构cuiyong稳定性高、合成成本低且

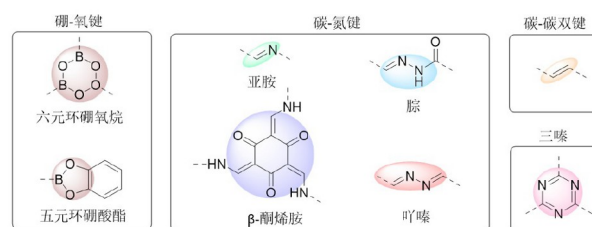


图4 (网络版彩图) COFs光催化剂中的不同连接键

Figure 4 (Color online) Different linkages for COFs photocatalysis.

表1 不同链接键COFs的优劣

Table 1 The advantages and disadvantages of different linked COFs

COFs	化学稳定性	晶性	功能性
硼氧烷	水稳定性差	高	高
硼酸酯	水稳定性差	高	高
亚胺	好	高	高
吡嗪	好	高	中-低
脒	极好	高	高
β -酮烯胺	极好	高	中-低
烯	极好	低	中等
三嗪	好	不确定	有限

方便、固有的电荷分离能力和优异的可见光吸收能力而成为一类重要的光催化剂^[62,63]。通过三醛基均苯三酚和氨基单体的可逆席夫碱反应构建具有高晶性排列的烯醇结构, 然后通过烯醇的不可逆互变异构得到酮式结构, 由于不存在亚胺结构, 其结构更加稳定, 在沸水中, 甚至在强酸或强碱溶液中都能维持很好的稳定性。然而, β -酮烯胺式COF的合成方法严重依赖于均苯三酚, 因此限制了其进一步发展。

在COFs中, 吡嗪键是一种重要的共价连接键, 它通过醛基和肼或水合肼在适当的溶剂和条件下发生缩合反应, 首先形成亚胺中间体, 随后通过分子内的重排, 形成化学稳定性和热稳定性的吡嗪键^[64]。此外, 肼单元较短, 因此对需要小孔的应用很有吸引力。与亚胺COFs相比, 吡嗪COFs的共轭结构拓宽了可见光吸收范围, 提高了光载体的转移效率。富含N的偶氮键作为电子受体, 使材料具有更好的平面性。

2.2.3 碳-碳双键

碳碳双键连接的COFs是由碳原子通过Knoevenagel或Aldol反应结合在一起的, 碳碳双键与组成COF骨

架的苯环 π - π 共轭程度高度一致, 相对于亚胺的C=N键, C=C键增强了共轭作用, 这使得材料能够与光子、电子、自旋和空穴独特地相互作用, 以实现其他连接类型所没有的光电特性^[65]. 2016年, Liu等^[66]和Jin等^[67]使用对苯二乙腈和均三甲苯醛作为原料, 构建了第一个烯连接的COF, 然而, 共轭主链上的氰基由于空间位阻会引起结构扭曲. 由此, 均三甲苯与醛的缩合反应逐渐被用来合成非取代的烯炔型COFs^[68]. Feng等^[69]于2020年开发了另一种构建不含取代基烯炔键合的COFs的方法, 该方法利用的是磷酰二乙酯与醛基的Horner-Wadsworth-Emmons反应, 为非取代烯炔型COFs开发了新的道路. 虽然与亚胺连接的COFs相比, 烯键COFs具有更好的酸碱稳定性和光化学性质, 但是Knoevenagel缩合反应的可逆性较低, 导致其合成上具有一定挑战性.

2.2.4 三嗪

共价三嗪骨架材料(covalent triazine frameworks, CTF)是一种新型的多孔有机材料, 它是通过芳香脒三聚反应合成的. CTF中的强芳香族共价键使它们表现出极高的化学稳定, 并且大量的N原子增加了电子传输能力, 为进一步的功能修饰提供了活性位点^[26]. 2008年, 托马斯及其同事通过1,4-二氰基苯的三聚反应制备出CTF^[70]. 所获得的基于三嗪的材料具有高表面积和孔隙率, 其在性能上与基于MOFs、沸石或氧化硼的COFs相似. 然而, 脒单体的种类有限, 从而阻碍了其更广泛的应用. 为了增加单体的供应, 研究人员利用五氧化二磷作为催化剂, 研究了苯甲酰胺转化为三嗪单元的方法^[71]. 2017年, Tan等采用脒和醛的一锅缩合法成功合成了大尺寸CTF. 这种方法无需高温或强酸, 在相对温和的条件下即可实现^[72]. 然而, CTF虽然具有优异的化学稳定性, 但结晶度有限.

2.2.5 转连接键策略

合成后官能化是提高COFs催化性能的重要手段, 其中主要的一种方式是将COFs的连接从键扩展到环, 这有助于提高COFs的稳定性. 同时, 环状共轭体系的形成有助于促进电子分散, 从而提高COFs的光催化性能. 此外, 通过环化转换形成的杂环可为框架引入额外的杂原子, 从而发挥活性位点的作用. 迄今为止, 基于C=N连接键的转化是最广泛使用的类型(图5). 因为它

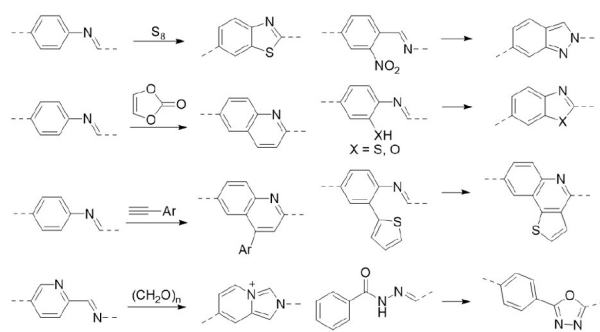


图5 COFs连接键的环化转化

Figure 5 Cyclization transformations of COFs linkage bonds.

是一个 sp^2 杂化单元, 很容易插入到一个 π 扩展框架中, 从而促进了噻唑^[73,74]、喹啉^[75-78]、噁唑^[79]、吡啶^[80]、咪唑吡啶^[81]和噻二唑^[82]等新连接键的开发, 这些新COFs具有通过可逆反应合成的材料无法达到的化学特性^[83].

3 共价有机框架催化的可见光促进C-H键官能化反应

C-H键活化反应无需预官能化, 是高效建立碳-碳键、碳-杂原子键的关键手段. 最常用的方法是过渡金属催化的C-H键活化反应^[84-87], 但这种方法存在金属成本高、其排放对环境造成污染等弊端. 可见光催化C-H键活化反应, 特别是无金属光催化策略, 采用可见光作为绿色能源, 同时避免了金属的使用, 逐渐成为了新兴的绿色化学手段^[88-93]. 常用的非金属催化剂包括有机染料等均相光敏剂、氮化碳等非均相光敏剂等, 但是它们却有着无法回收利用或氧化还原性能不易调节等天然弊端. 最近, COFs由于具有可调节带隙、高结晶度、高比表面积和可重复利用性, 已成为新兴的无金属异相光催化剂, 可催化多种 $C(sp^3)$ -H、 $C(sp^2)$ -H键的官能化, 构建了包括C-C、C-N、C-S、C-P和C-B等在内的多种化学键, 用于各种高附加值化学品的合成.

3.1 $C(sp^3)$ -H官能化反应

$C(sp^3)$ -H键是自然界中最丰富的连接键之一, 在化学领域中, C-H键的转化是核心问题, 它是合成化学、制药工程、精细化工、天然产物合成以及材料科

学等领域的重要基石^[94,95]。但是, $C(sp^3)$ -H键键能较高, 导致其反应活性不足^[96]。在过去的几十年里, 由于对绿色和可持续化学的要求不断提高, COFs催化 $C(sp^3)$ -H转化为C-C、C-杂原子键引起了人们的持续关注^[97,98]。COFs催化可见光促进的 $C(sp^3)$ -H官能化反应的第一步是C-H键的活化, 主要包含两种方式: 一种是氢原子转移历程将 $C(sp^3)$ -H键被活化成碳自由基, 需要COFs + O_2 作为HAT催化剂或者COFs本身作为HAT催化剂; 另一种是有机胺催化生成的烯胺中间体实现C-H键的活化, 这种方式主要针对 β -羰基化合物。

3.1.1 $C(sp^3)$ -H烷基化反应

从简单的化学试剂到复杂的天然产物, 从生物活性化合物到功能聚合物和材料, $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ 键是有机分子中无处不在的最基本共价键。值得注意的是, 有研究表明, 药物分子在临床上的成功与否与其结构中的 $C(sp^3)$ 原子比例高度相关, $C(sp^3)$ 原子数量的增加会改变分子的空间构象和亲水/亲油特性^[99,100]。因此, 构建 $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ 键的高效方法在现代有机合成中一直都很有需求和吸引力^[101]。

1,2,3,4-四氢异喹啉类化合物(1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline, THIQs)在可见光照射下容易发生 $C(sp^3)$ -H键活化生成碳自由基^[102]。因此, COFs作为光催化剂, 在可见光促进 $C(sp^3)$ -H官能化反应中最广泛的应用就是THIQs与不同的亲核试剂(如硝基衍生物、丙二酸盐、腈、酮)的交叉脱氢偶联(cross-dehydrogenative coupling, CDC)反应。

这是一个需氧反应历程, 基本反应机理如图6所示: 在可见光的照射下, COFs光催化剂对光进行吸收, 而在COFs被激发的情况下, 光生电子将氧分子还原为超氧自由基阴离子($O_2^{\cdot-}$), 同时由光生空穴将THIQ氧化成自由基阳离子($THIQ^{\cdot+}$)。随后 $O_2^{\cdot-}$ 从 $THIQ^{\cdot+}$ 中提取质子, 进而生成THIQ自由基, 其继续与氧气发生单电子交换生成THIQ阳离子中间体。最终, THIQ阳离子通过亲核加成反应获得所需的最终产物(图6)。

如表2所示, 在光促进THIQs与不同的亲核试剂的CDC反应当中, 所用到的COFs单体多种多样, 足以证明单体对COFs的催化性能起到的调控作用; 这些COFs皆为亚胺型, 这是由于此反应无需酸催化, 在此反应环境中亚胺COFs能保持较高的化学稳定性; COFs均使用溶剂热合成法, 这使得催化剂具有良好的

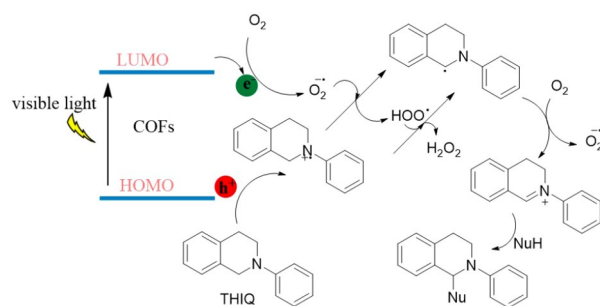


图6 (网络版彩图) COFs催化可见光促进THIQs烷基化反应机理

Figure 6 (Color online) Mechanism of COFs-catalyzed visible-light-induced alkylation of THIQs.

均一度和晶性, 有利于催化剂的循环使用, 所有催化剂皆可循环四次以上。单体和连接键使COFs成为该反应的高效光催化剂。COFs作为CDC反应光催化剂的首个实例可追溯至2017年。Wu课题组^[103]在溶剂热条件下, 使1,3,5-三甲酰苯(TFB)与2,5-二甲氧基对苯二甲酸酐(DMTH)发生缩合反应, 合成了脲基COF (TFB-COF)。该COF材料具有良好的孔隙率、高比表面积($1501 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)以及2.88 eV的光学带隙。其在THIQs与不同亲核试剂(如硝基甲烷、丙酮或者苯乙基酮)的CDC反应中展现出了卓越的光催化性能, 同时具备出色的稳定性与可回收性。以N-苯基四氢异喹啉与硝基甲烷的交叉脱氢偶联反应为例, 当催化剂用量为30%时, 反应36 h后产率最高可达87%。并且在循环4次之后, TFB-COF依然能够保持其活性。该无金属催化体系为高效、可重复使用的光催化提供了一个有前景的平台。因此, 从那时起, 众多亚胺基COFs被当作此类反应的高效光催化剂。

2017年, Liu及其合作者^[104]通过溶剂热法, 成功合成了具有三嗪结构的COF-JLU5。该COFs材料在THIQs与不同亲核试剂的CDC反应中表现出了更高光催化活性以及更宽的底物适用性, N-苯基四氢异喹啉与硝基甲烷反应的产率最高可达99%, 优于先前报道的多相催化剂与均相催化剂。

2020年, Cui课题组^[105]通过亚胺键将C3和C4单体缩合构建了两种3D COFs。其中COF-1是通过4,4',4'',4'''-(乙烯-1,1,2,2-四基)四苯胺(ETTA)和4',4'',4''',4''''-次氨基三([1,1'-联苯]-4-甲醛)(NBC)缩合制备的; COF-2是由4',4'',4''',4''''-四甲醛(ETBC)和N¹,N¹-双(4-氨基苯基)-1,4-苯二胺(BADA)缩合制备的。

表 2 COFs催化可见光促进THIQ C(sp³)-H烷基化反应Table 2 COFs-catalyzed visible-light-induced C(sp³)-H alkylation of THIQs

COFs	单体	连接键	合成方法	反应时间(h)	循环次数	收率(%)	参考文献
TFB-COF		亚胺	溶剂热法	36	4	80~87	[103]
COF-JLU5		亚胺	溶剂热法	6	10	92~45	[104]
COF-1		亚胺	溶剂热法	40	5	50~83	[105]
C-7		亚胺	溶剂热法	6~18	10	65~98	[106]
TPPy-PBT-COF		亚胺	溶剂热法	9	5	52~86	[107]
BF-COF-1		亚胺	溶剂热法	2~7.5	4	83~95	[108]
TTA-COF-Br		亚胺	溶剂热法	1~2	5	79~97	[109]

这两种COFs都含有光氧化还原性较强的三苯胺骨架,在THIQs与硝基乙烷的CDC反应中表现出优异的性能。虽然COFs在催化后会呈现无定形状态,但通过溶剂的辅助,它们可以重新结晶,并在不损失性能的情况下重复使用。值得注意的是,具有富电子基团的取代四氢异喹啉衍生物比具有吸电子取代基的底物具有更高的产率。

Neogi等^[106]将光氧化还原催化剂玫瑰红和有机催化剂L-脯氨酸二者结合在同一二维多孔有机框架中,制备成亚胺基C-7,可高效催化可见光促进的Mannich反应。这种双功能化催化剂的活性优于单独的均相同

类催化剂,可催化19种THIQs衍生物的CDC反应。同时,循环试验和克级合成证明了其经济性。

2022年,Dong课题组^[107]报道了一种完全共轭的苯并噻二唑基D-A型COF (TPPy-PBT-COF)。该COF由缺电子单体7-(4-甲酰基苯基)苯并[c][1,2,5]噻二唑-4-甲醛(PBT)与富电子的四(4-氨基苯基)芘(TPPy)缩合而成。苯并噻二唑具有很强的电子吸附性和很高的结构平面度,可以改善分子间的堆积并促进COFs中的电子流动。因此,所得到的TPPy-PBT-COF展现出了强大的光吸收能力(300~800 nm),其可作为一种活性光催化剂,促进THIQs交叉脱氢偶联(CDC)反应。经过5次催

化循环后, TPPy-PBT-COF的光催化活性和原有结构仍能较好保持。

2022年An课题组^[108]以三羟基三醛和苯并咪唑胺为单体, 合成了含有酮-烯胺结构的BF-COF1和BF-COF2。BF-COFs具有D-A结构特性, 因此具有宽的可见光响应范围和良好的光电电荷分离效率以及良好溶剂耐受性。二者均在可见光促进CDC反应中表现出优良的光催化活性。可以84%~95%的收率实现*N*-芳基四氢异喹啉与硝基甲烷的Aza Henry反应, 也可以83%~87%的产率实现*N*-芳基四氢异喹啉与丙酮的曼尼希反应。

2024年, Zhang等^[109]合成连有吸电子基团的TTA-COF-Br (TTA = 4,4',4''-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三基)三苯胺), 并催化了可见光促进的CDC反应。研究表明, 由于Br取代基的吸电子作用, 使TTA-COF-Br具有更好的电荷载流子生成和传输能力, 是同样连有吸电子基团的TTA-COF-Cl的催化效率的1.5倍。为了研究上述活性的内在原因, 他们通过瞬态光电流研究了COFs的光电特性。瞬态光电流响应的强弱顺序为: TTA-COF-Br > TTACOF-Cl > TTA-COF-H > TTA-COF-OH > TTA-COF-OMe。光电流较高, 表明光激发的电子-空穴对能更有效地分离, 从而产生更多的光电子。此研究证实了取代基效应对COFs光催化剂的催化性能具有调节作用, 为COFs光催化剂结构-性能的内在关系提供了理论依据。

N,N-二甲基苯胺的C(sp³)-H与四氢异喹啉C(sp³)-H活性相似, 也可被COFs的空穴拔去一个电子, 随后去质子化得到碳自由基。其与马来酰亚胺的Povarov反应是合成四氢喹啉的一种简便而有效的方法^[110~112]。Dong等^[113]在溶剂热条件下, 利用5,10,15,20-四(对氨基苯基)卟啉(H₂TAPP)和4,4'-联苯二甲醛之间的希夫碱缩合反应制备了H₂P-Bph-COF, 以此为催化剂可以55%~72%的收率合成16种四氢喹啉衍生物(图7)。其涉及的反应机理是: COF被光激发, 夺取二甲基苯胺一个电子, 随后去质子化生成碳自由基中间体, 伴随着COF⁻将氧气转化为自由基阳离子。随后中间体与马来酰亚胺加成-环化, 与氧气自由基阴离子发生HAT, 得到产物。喹啉啉酮(QA)衍生物是一种具有强光学活性的高性价比染料, Chen和合作者^[114]通过卤化苯和喹啉啉酮的*N*-芳基化反应合成了一种具有人字形构型的新型QA单体(QA-PCHO), 并以此为单体分别与1,3,5-

三(4-氨基苯基)三嗪(TAPT)和1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPB)合成了两种新的喹啉酮基大孔径COFs (QA-TAPT-COF和QA-TPB-COF)。其中QA-TAPT-COF由于含有更多的氮原子, 对Povarov反应表现出卓越的光催化活性, 可将反应收率提高至>99%。反应具有广泛的底物范围和优异的官能团活性, 催化剂也表现出优异稳定性, 经历十个循环后转化率仍达93%。同年, Qiu课题组利用缺陷合成策略^[115], 以2,4,6-三(4-氨基苯基)-1,3,5-三嗪(TAPT)与2,5-二羟基苯甲醛(Dhb)和2,5-二羟基对苯二甲醛(Dha)的混合物, 合成了一种稳定、高多孔性、富含缺陷的COF-HNU30-10也可将Povarov反应的收率提高至>99%^[116]。在框架中引入缺陷可促进电荷转移和分离状态, 从而提高催化剂的产率, 使产率明显高于无缺陷COF (49%)。

甘氨酸衍生物在COFs催化下也可以经历类似的历程产生相应碳自由基^[117]。本课题组的研究表明, β-酮烯胺连接2D-COF-4的还原电位(-1.40 V vs. SCE, CH₃CN)与NHPI酯的氧化还原电位(*E*_{1/2} = -1.64 V vs. SCE, CH₃CN-H₂O, 1:1)非常匹配, 可以催化其与甘氨酸衍生物的自由基偶联反应(图8)。在可见光驱动下, 包括二肽在内的大量甘氨酸衍生物被精确、高效地烷基化。由于2D-COF-4具有优异的光活性和有机反应兼容性, 因此这种烷基化反应可以在绿色溶剂(乙醇)中进行, 无需任何其他添加剂。光催化剂和邻苯二甲酰亚胺可通过简单的加工程序回收利用, 具有较高的生态规模值和较低的环境因子(E-因子)。该反应可能涉及的反应机理是: 2D-COF-4在蓝光的照射下被激发, 通过单电子转移(SET)过程将NHPI酯还原成自由基阴离子中间体。然后, 上述中间体脱羧释放CO₂并生成烷基自由基。与此同时, 2D-COF-4⁺氧化甘氨酸生成*N*-自由基阳离子, 同时光催化剂再生并形成邻苯二甲酰亚胺。随后, *N*-自由基阳离子中间体发生去质子化反应, 产生碳自由基。最后, α-烷基化产物通过两个烷基自由基中间体的自由基偶联得到。

羰基化合物的β-H无法被COFs所活化, 因此需要有机胺与羰基缩合生成的烯胺中间体与烷基自由基的加成本来实现C(sp³)-H烷基化反应^[118]。卤代烷烃是很高效的自由基前体, 在光氧化还原体系中可释放烷基自由基^[119,120]。Liu课题组^[43]利用1,3,6,8-四(4-氨基苯基)茈与4,7-二苯基苯并[c][1,2,5]噻二唑合成的COF-JLU22成功实现了醛的C(sp³)-H键烷基化(图9)。在框

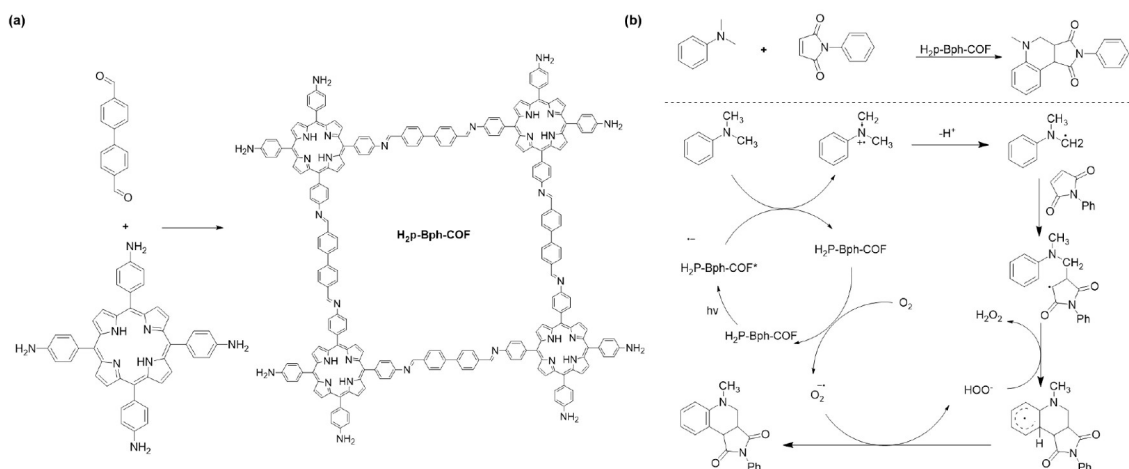


图 7 $\text{H}_2\text{P-Bph-COF}$ 的结构式 (a), 及其催化的可见光促进 N,N -二甲基苯胺 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 活化-环化反应 (b)

Figure 7 Structure of $\text{H}_2\text{P-Bph-COF}$ (a), and $\text{H}_2\text{P-Bph-COF}$ -catalyzed visible-light-induced $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ activation-cyclisation reaction of N,N -dimethylaniline (b).

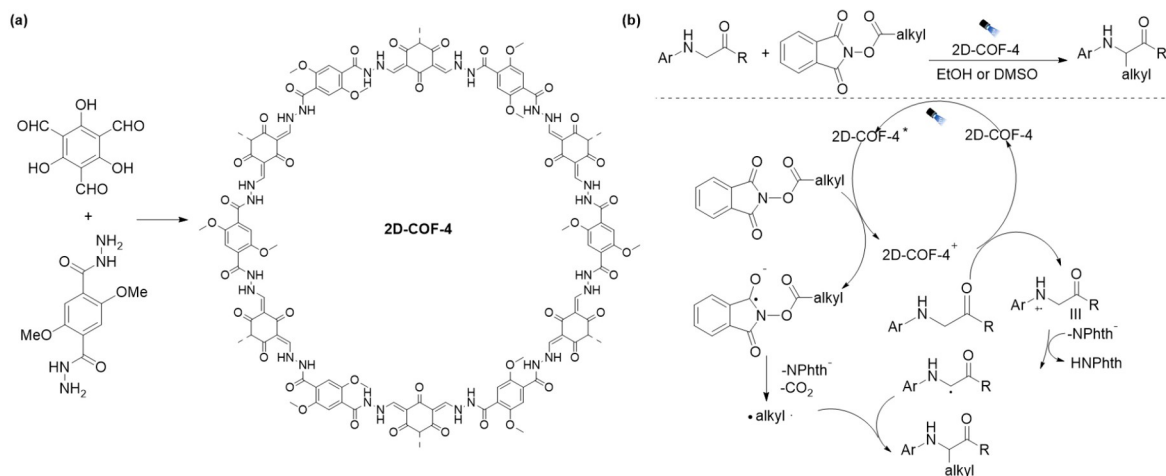


图 8 (网络版彩图) 2D-COF-4 的合成 (a), 及其催化的可见光促进甘氨酸衍生物 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 烷基化反应 (b)

Figure 8 (Color online) Synthesis of 2D-COF-4 (a), and 2D-COF-4-catalyzed visible-light-induced $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ alkylation of glycine derivatives (b).

架中引入了高度缺电子的长连接体 4,7-二苯基苯并 [c][1,2,5] 噻二唑, 从而形成了介孔通道, 这有利于提高物质的反应和传输速率. 因此, COF-JLU22 具有大表面积、高结晶度、出色的稳定性和宽广的吸收范围, 以及良好的光电响应特性. 其在醛的 α -烷基化反应中具有很高的催化活性, 产率高达 93%. 此外, COF-JLU22 还具有良好的可回收性, 只需简单的分离操作即可重复使用.

Cui 等^[105] 在此反应的基础上, 利用 COF-1/2 作为非均相光敏剂, 结合手性有机胺催化剂, 实现醛基不对称 β -烷基化反应, 对映体过量 (ee) 值高达 94%, 与已报道的

使用金属络合物、有机染料或者无机半导体作为光敏剂的反应效果相当. COF-1/2 显示出比无定形 COPs-1/2 更高的催化效率, 这证实了 COFs 的结晶度和孔隙率在决定其催化性能方面起着至关重要的作用. 此外, 利用 1-溴-2,4-二硝基苯, 能实现正辛醛的芳基化. 1,3,5-三(对甲酰基苯基)苯与联苯胺为单体合成的 QH-COF 也可以同样适用于此类手性合成, ee 值同样能达到 94%^[121], 活性明显高于 TiO_2 、 BiVO_4 、 WO_3 等无机半导体.

3.1.2 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 芳基化反应

COFs 催化的可见光促进 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ 芳基化反应主

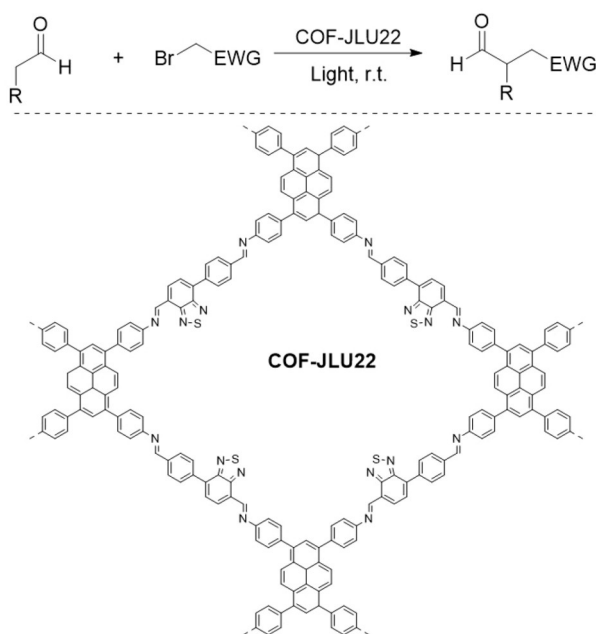


图9 COF-JLU22催化可见光促进醛C(sp³)-H烷基化反应
Figure 9 COF-JLU22-catalyzed visible-light-induced C(sp³)-H alkylation of aldehydes.

要是通过碳自由基对芳烃的自由基加成历程实现的, 而非活化的C(sp³)-H直接活化形成碳自由基是比较困难的, 常常需要氢原子转移催化剂的帮助^[122,123]. 喹啉N-氧化物是高活性氢原子转移催化剂^[124], Xiang课题组^[125]通过在喹啉连接的NQ-COFs (NQ = 蒽醌)中N端键合氧原子, 成功地将HAT催化剂分子嵌入到COF的骨架中(图10a). 这种新型设计的NQ-

COF_{E5}-O既是一种优良的光敏剂, 又是一种氢原子转移催化剂. 在C-H功能化过程中的效率远远高于相应的NQ-COF_{E5}, 能实现喹啉类、苯并噻唑和苯并咪唑等十种不同底物与甲苯或苄醇的脱氢偶联反应, 均能以中等至高产率(高达93%)转化为对应产物. 而且, 合成的NQ-COF_{E5}-O还具有极佳的稳定性, 可重复使用五个催化循环, 其活性损失可忽略不计. 涉及的反应机理是: 在光照射下, NQ-COF_{E5}-O中会发生高效的e⁻-h⁺电荷分离, h⁺将NQ-COF_{E5}-O中的氧化喹啉氧化成N-氧自由基, 后者从C-H底物中攫取氢原子, 生成烷基自由基. 同时e⁻可以将过硫酸根阴离子还原成硫酸根阴离子和硫酸根自由基. 烷基自由基与杂芳烃发生Minisci型反应, 形成胺自由基阳离子. 最后, 硫酸根阴离子与胺自由基阳离子发生HAT, 从而得到最终的产物.

蒽醌是常用的HAT催化剂^[126], 将蒽醌结构引入COFs, 合成的β-酮烯胺连接的DAAQ-COF (DAAQ = 2,6-二氨基蒽醌), 可用作强力的氢原子转移催化剂实现C(sp³)-H键芳基化反应^[127](图10b). 在可见光照射下, DAAQ-COF会激发四氢呋喃或1,4-二氧六环的C(sp³)-H裂解, 生成碳自由基, 随后与活化的吡啶反应生成C-H吡啶化产物, 该反应具有独一无二的C4选择性. 值得一提的是, DAAQ-COF作为氢转移催化剂, 不仅能实现C(sp³)-H的活化, 而且能实现醛基C(sp²)-H的活化, 生成酰基自由基. 此反应可以得到6种吡啶C4酰基化产物, 产率为65%~96%. 同位素标记实验支持了DAAQ-COF催化C-H键HAT机理.

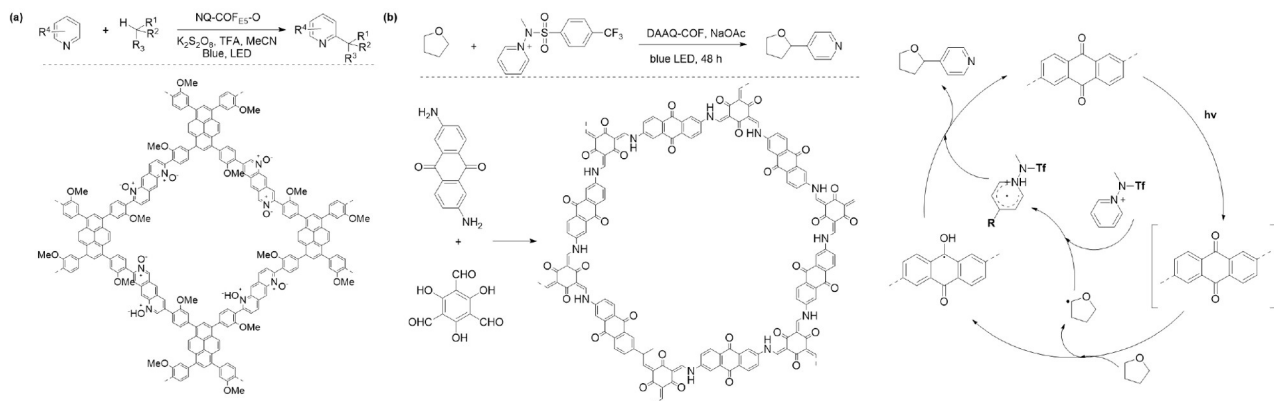


图10 (a) NQ-COF_{E5}-O催化的可见光促进甲苯C(sp³)-H芳基化反应; (b) DAAQ-COF催化的可见光促进的四氢呋喃C(sp³)-H芳基化

Figure 10 (a) NQ-COF_{E5}-O-catalyzed visible-light-induced C(sp³)-H arylation reactions of toluene; (b) DAAQ-COF-catalyzed visible-light-induced C(sp³)-H arylation of tetrahydrofuran.

3.1.3 C(sp³)-H胺化反应

C-N键广泛存在于天然产物、药物、农用化学品或有机材料中, 如构建蛋白质的基本单元氨基酸和组成遗传物质的核苷酸等^[128]. 因此, 构建C-N键是有机化学研究中的重要课题^[129]. 无过渡金属催化下可见光促进的自由基加成反应可用于高效地构建C-N键, 这些反应可通过碳中心自由基机理进行. DAAQ-COF作为HAT催化剂可诱导环醚、苯并环醚和苯并环烷烃产, 生C(sp³)自由基, 被偶氮化合物捕获, 生成相应的C-N键(图11). DAAQ-COF表现出了很高的催化活性和稳定性, 通过离心或过滤从反应混合物中回收, 并在连续六次使用后不降低活性.

3.1.4 C(sp³)-H磷酸化反应

构建碳-磷(C-P)键在药物合成、均相催化剂制备和农业化学作物保护中有着极大的价值^[130]. 其中, 磷酸酯作为具有生物活性的药物分子被广泛应用于制药领域. 然而, 它们的合成常常受到涉及有毒前体以及稀有和昂贵的贵金属的恶劣条件的阻碍, 限制了它们的广泛应用. 作为COFs催化的四氢异喹啉衍生物与亲核试剂的CDC反应之一, 四氢异喹啉衍生物与亚磷酸酯的CDC反应为碳-磷键的构建提供了高效、绿色的手段. 例如, COF-JLU5在可见光照射下, 能实现6种亚磷酸酯取代的四氢异喹啉衍生物的绿色合成^[104], 四氢异喹啉的*N*-芳基上连有给电子基团和吸电子基团, 不会对收率造成明显影响(图12).

Mi等^[131]通过合成后修饰的方法合成了具有吡啶鎓结构的Py-BPDAIP-COF (BPDA=[2,2'-联吡啶]-5,5'-二基)二乙腈), 二者虽皆为乙烯基连接D-A型COFs, 但后者供体和受体单元之间具有更强烈的电子推拉效应, 可以传递到COF的骨架上, 从而显著改善光产生的电子的转移和分离. Py-BPDAIP-COF的催化能力与COF-JLU5相比, Py-BPDAIP-COF表现出了更出色的催化能力, 因为反应时间更短, 产率更高(图13). 当亚磷酸酯的R取代基分别为Me、Bu、*i*-Pr、Bn时, Py-BPDAIP-COF的光催化能力得到了良好的结果, 分别获得了86%~95%的产率. *N*-苯基四氢异喹啉与亚磷酸甲酯的偶联反应进行了五个循环之后, 相应产物的产率完全保持不变, 催化剂的红外光谱显示催化剂结构也没有发生明显改变.

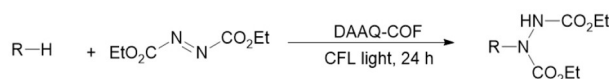


图 11 DAAQ-COF催化的可见光促进的C(sp³)-H芳基胺化反应

Figure 11 DAAQ-COF-catalyzed visible-light-induced C(sp³)-H amination reaction.

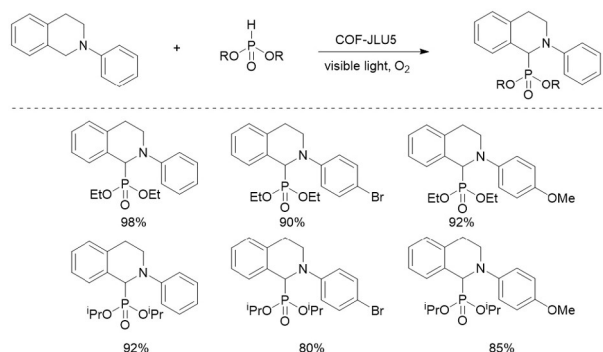


图 12 COF-JLU5催化的可见光促进THIQs C(sp³)-H磷酸化反应

Figure 12 COF-JLU5-catalysed visible-light-promoted C(sp³)-H phosphorylation reaction.

另外, TTA-COF-Br可以将*N*-苯基四氢异喹啉与亚磷酸甲酯的偶联反应时间缩短到1.5 h, 同时保持较高的反应收率(80%~85%)^[109].

3.1.5 C(sp³)-H硫氰化反应

COFs作为光催化剂可促进酮β-C(sp³)-H键硫氰化反应, 反应是通过有机胺与羰基化合物生成的烯胺中间体来实现, COFs催化硫氰酸根产生硫氰自由基, 随后二者自由基加成实现C(sp³)-H硫氰化. An课题组将BF-COFs应用于β-酮酸酯及其类似物与NH₄SCN之间的硫氰化反应, 有效地生成多取代烯烃, 收率高达98%^[108]. 反应中生成的β-酮酸酯与SCN基偶联产物, 会进一步与NH₄⁺缩合成双官能化的烯烃, 提高了原子经济性(图14a). 此外, 此策略也适用于制备L-脯氨酸衍生烯烃(ee ≥ 99%), 该烯烃可进一步转化为手性氨基取代噻唑(收率99%, ee ≥ 99%, 图14b). BF-COFs的研究为C-S键、手性烯烃和手性氨基噻唑的绿色构建提供了新的思路, 同时也为COFs在光催化应用领域带来了新的灵感与机遇. 2023年, 该课题组设计了光活性单元3,4-亚乙基二氧噻吩(EDOT), 并以此构建了共价三噻吩骨架(EDOT-CTF)^[132]. 这一研究思路显著增强了

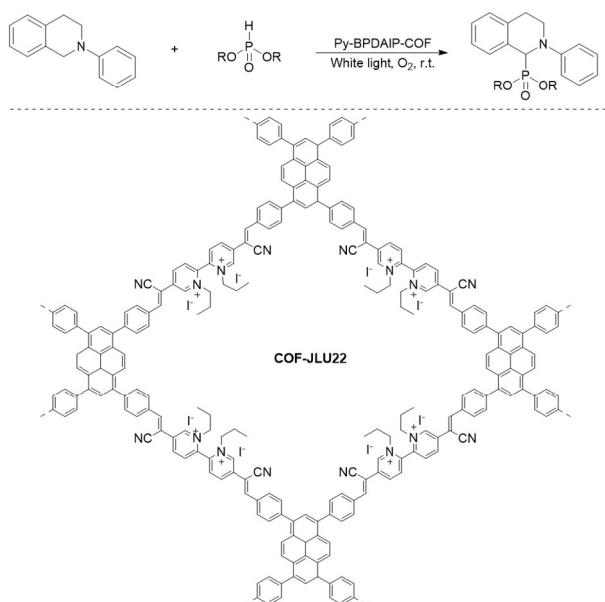


图 13 Py-BPDAIP-COF催化的可见光促进THIQ C(sp³)-H磷酸化反应

Figure 13 Py-BPDAIP-COF-catalyzed visible-light-induced C(sp³)-H phosphorylation reaction.

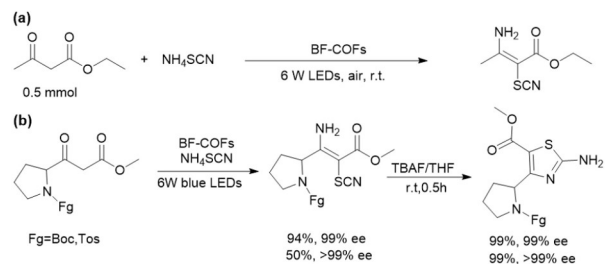


图 14 (a) BF-COFs催化的可见光促进C(sp³)-H硫氰化反应; (b) L-脯氨酸衍生的烯烃和手性氨基取代的噻唑的合成

Figure 14 (a) BF-COFs-catalyzed visible-light-induced thiocyanogenization of C(sp³)-H; (b) preparation of L-proline derived olefins and chiral amino-substituted thiazoles.

EDOT-CTF的光电性能, 使其在 β -酮酸酯及其类似物与NH₄SCN之间的硫氰化反应中表现出了很高的催化活性。

3.2 C(sp²)-H官能化反应

相较于C(sp³)-H, C(sp²)-H的解离能更低, 具有更高的活性。芳烃C(sp²)-H的活化通常需要导向基团和过渡金属来实现选择性官能化反应, 而COFs缺乏过渡金属活性中心, 无法直接实现C(sp²)-H活化, 因此, 自由基介导成为了优良的备选方案^[133,134]。COFs催化的

可见光C(sp²)-H官能化反应主要通过自由基对芳烃、杂芳烃的自由基加成途径实现, 其关键在于自由基的产生。

3.2.1 C(sp²)-H烷基化反应

在可见光促进的C(sp²)-H烷基化反应中, 烷基自由基前体在COFs催化下, 产生烷基自由基, 随后对芳烃和杂芳烃自由基加成, 利用杂环化合物碳原子电子云密度的不同, 加成位点不同, 可实现C(sp²)-H键的直接选择性官能化。

本课题组利用烷基肼和NHPI酯作为烷基自由基前体, 在肼连接的2D-COF-1和烯烃连接2D-COF-2催化下, 可实现包括喹喔啉酮、喹啉、异喹啉、菲啉、香豆素、喹喔啉和喹啉N-氧化物等杂环的烷基化反应(图15)^[135,136]。两种催化体系都具有高效率和良好的官能团耐受性, 各种二级碳自由基都可以很好地适应两种反应, 2D-COF-1催化体系甚至可以得到乙基化这种一级烷基化产物。两种催化剂也都表现出良好的光催化剂重复使用性, 在经历6次催化循环后, 产率没有得到明显的降低。

在小分子中引入含氟烷基会大大改变小分子的性质, 这有利于药物发现和新材料开发^[137,138]。杂环C(sp²)-H键的直接氟烷基化反应, 为天然产物及药物的合成提供了绿色高效的途径。Cai等^[139]利用2,4,6-三(4-甲酰基苯基)-1,3,5-三嗪(TFPT)和2,4,6-三甲基-1,3,5-三嗪(TMT)为单体合成了一种全sp²碳TTO-COF(图16)。TTO-COF在可见光照射下, 可催化三氟甲基亚磺酸钠生成三氟甲基自由基, 从而实现芳烃C(sp²)-H三氟甲基化。在这种COF材料中, 光活性三嗪单元均匀有序地分布在平面COF层上, 没有任何多余的电子吸收基团, 导致TTO-COF与亚胺-COF相比, 具有更高的载流子传导效率, 在苛刻条件(强酸和强碱)下具有很高的化学稳定性, 在芳烃和杂芳烃的C-H三氟甲基化方面, 具有更好的性能和可重复使用性。CF₃SO₂Na作为三氟甲基自由基前体, 实现了苯和二甲苯尿嘧啶、茶碱等药物分子的三氟甲基官能化反应。值得注意的是, 给电子取代基会提高反应的转化率, 且取代基的数量不会对反应效果造成影响。

本课题组^[140]利用可见光诱导的烯烃与CF₃SO₂Na和喹喔啉-2(1H)-酮的三组分自由基串联反应实现了三氟甲基的引入。在该反应中, 采用了一种亚胺连接的

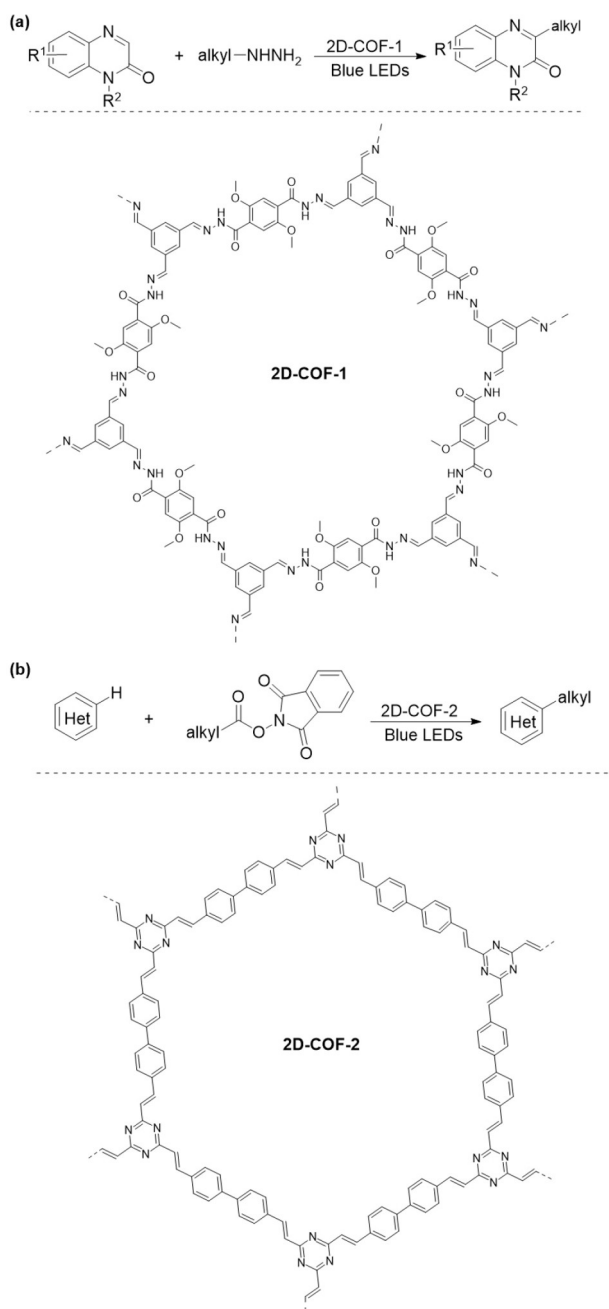


图 15 2D-COF-1 (a)和2D-COF-2 (b)催化的可见光促进杂环C(sp²)-H烷基化反应

Figure 15 2D-COF-1 (a) and 2D-COF-2 (b) -catalyzed visible-light-induced C(sp²)-H alkylation of heterocycles.

COFs (2D-COF-5)作为异相光催化剂(图17)。得益于2D-COF-5优异的光活性、稳定性和固有的异质性,这一由可见光诱导的三组分串联反应以选择性、绿色和可持续的方式合成了多种含三氟烷基的喹喔啉酮衍生

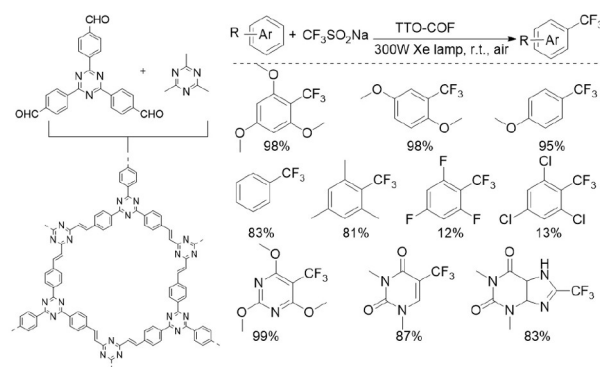


图 16 TTO-COF催化的可见光促进苯和杂环的C(sp²)-H三氟甲基化反应

Figure 16 TTO-COF-catalyzed visible-light-induced C(sp²)-H trifluoromethylation of arenes and heteroarenes.

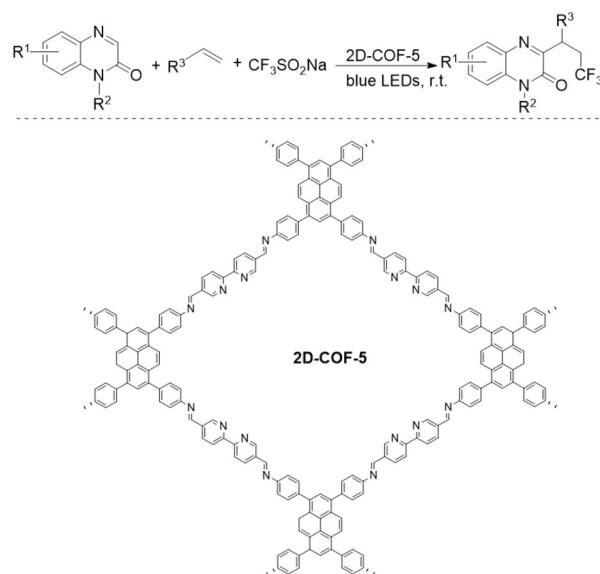


图 17 2D-COF-5催化可见光促进的喹喔啉酮三氟甲基化反应

Figure 17 2D-COF-5 catalyzed visible-light-induced trifluoroalkylation of quinoxalones.

物。对2D-COF-5可重复使用性的初步研究表明,在八次循环运行中,其光催化性能、基本化学结构和微观外观均保持良好。

本课题组^[141]利用2D-COF-1为光催化剂,开发了一种可见光诱导的自由基加成-串联环化反应,可高收率得到多种6-三氟甲基化的菲啉类化合物(图18)。除此之外,该催化剂还能高效实现烷基、磷酰基、苯硫基的自由基串联环化反应。2D-COF-1表现出了良好的可

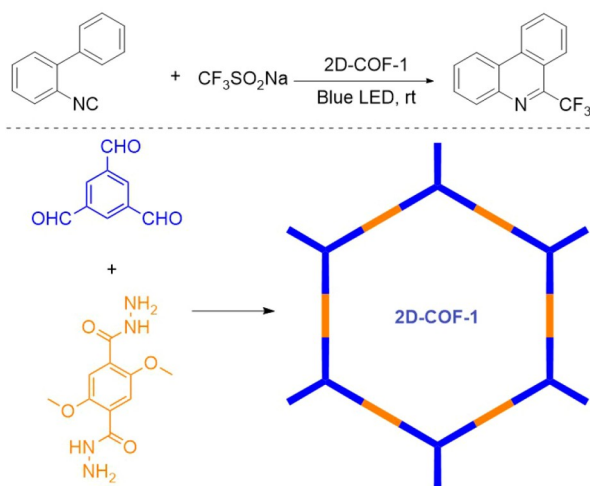


图 18 (网络版彩图) 2D-COF-1催化的可见光促进的2-芳基苯基异氰三氟甲基化-环化反应

Figure 18 (Color online) 2D-COF-1-catalyzed visible-light-induced trifluoromethylation-cyclization of 2-aryl phenyl isocyanides.

持续性, 在经历6次催化循环后, 催化效果没有任何损失. 利用流动化学手段, 可高效、快捷地实现克级合成, 这表明此体系有很大的工业应用潜力.

3.2.2 C(sp²)-H芳基化反应

可见光促进的芳基重氮盐与杂环化合物的偶联反应是常见的C(sp²)-H芳基化反应^[142,143], 其主要的反应历程是生成芳基自由基. 2021年, Kim课题组^[144]开发了一种由四(4-氨基苯基)卟啉(TAPP)和四(4-硝基苯基)卟啉(TNPP)单体构建而成沉积在薄膜上的2D CPF光催化剂, 并将其应用于光诱导活化取代芳基重氮盐和杂环烯C–H键芳基化反应中, 表现出高选择性(约99%)和高产率(图19). 2023年, Yadav等^[145]利用四氨基苯醌(TABQ)和邻苯二甲酰氯通过缩合聚合反应合成酰胺连接的二维COF材料(NR@PABN)也成功实现了这一C(sp²)-H芳基化反应. 这种富氮的COF由于其具有强可见光收集能力、适当的带隙和高度有序的 π 电子通道, 因而表现出卓越的光催化活性. 在太阳光照射下, 无需任何添加剂, 噻吩、呋喃、吡咯都能以高达99%的产率与苯基重氮盐得到偶联产物.

在本课题组的工作中^[135], 芳基胂酸盐在2D-COF-1的催化下, 可以实现喹啉酮C3芳基化反应. 在苯环的对位上带有电子奉献基团或电子吸取基团, 多种芳基胂酸盐表现良好, 可以得到相应的C3芳基

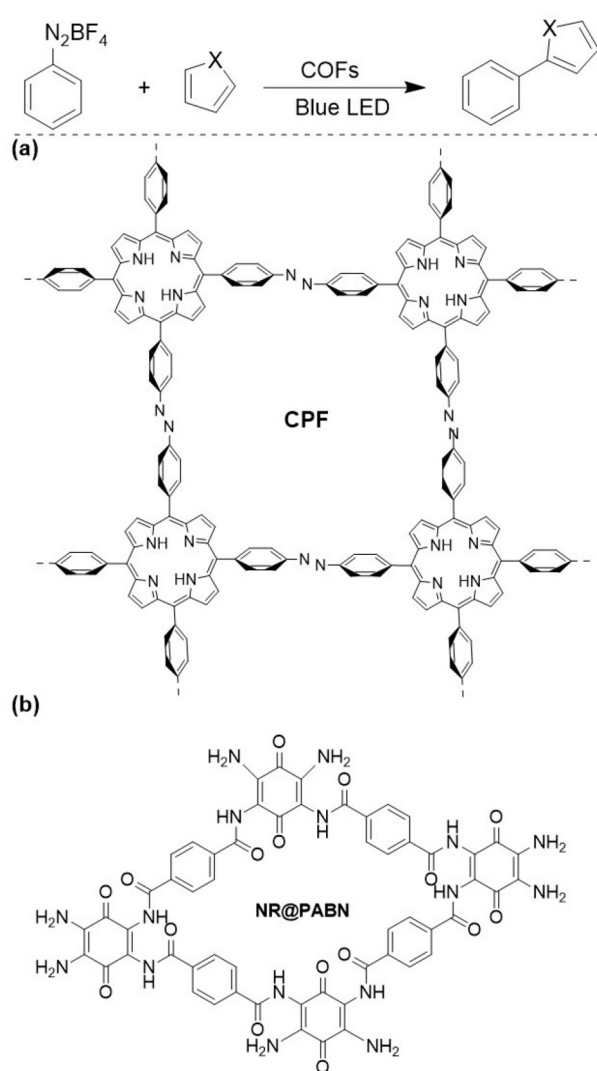


图 19 2D CPF (a)和NR@PABN (b)催化的可见光促进杂环C(sp²)-H芳基化反应

Figure 19 CPF (a) and NR@PABN (b) -catalyzed visible-light-induced C(sp²)-H arylation of heterocycles.

化喹啉酮. 氟、酰胺和酯等取代都具有良好的耐受性, 这为随后的衍生化提供了良机, 在药物发现和筛选中具有重要意义.

3.2.3 C(sp²)-H芳硫化或硫氰化反应

C(sp²)-S键的形成在药物、药物合成和许多其他重要的有机转化中起着至关重要的作用^[146-149]. COFs催化的可见光促进C(sp²)-S键的建立主要通过芳硫化和硫氰化两种途径. 对于芳硫化反应, COFs作为无金属催化剂, 避免了硫酐中的硫原子与过渡金属配位作

用而导致的催化剂失活, 降低了催化剂的使用量, 同时避免了高温以及强碱等较为苛刻的条件, 为碳-硫键的构建提供了一个经济高效的途径. 乙烯基COFs因其坚固的共轭框架而在醌衍生物硫醇化反应中有着良好的催化表现. Zhai课题组^[150]探究了卤素原子(F、Cl和Br)对乙烯基COFs性能的影响, 结果表明, 虽然所有COFs都具有中等到高等结晶度和高孔隙率, 但是Br-COF具有最好的光诱导的电子-空穴分离效率和最合适的导带位置(图20). 因此, 其在光催化1,4-萘醌的C-H芳硫化反应中的光催化活性高于F-COF和Cl-COF. 此外, Br-COF在芳硫化反应中表现出卓越的底物适用性和循环能力. Br-COF还成功地实现了克级规模的芳硫化醌衍生物的合成, 这表明其在有机合成和催化领域具有潜在的应用前景.

吲哚分子是许多天然产品和药物分子中的关键成分, 对人体具有重要意义, 其与硫氰酸根的C(sp²)-H反应是合成吲哚C3-硫氰酸衍生物的重要手段. Liu课题组^[151]合成了三种新的同构茈萘基二维-COFs (COF-JLU23、COF-JLU24和COF-JLU25), 它们分别含有苯并硒二唑、噻二唑并吡啶和2,5-二甲氧基苯结构单元, 除了具有相似的结晶度和孔隙率以及相同的孔径和形状外, 它们的吸收、发射、带隙、能级、瞬态光电流响应都能达到相同的水平(图21). 然而, 具有D-A特性的COF-JLU24在吲哚的硫氰化反应中表现出最佳的光

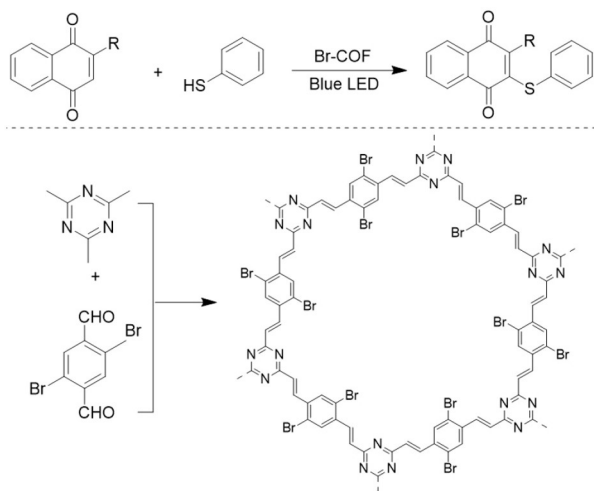


图 20 Br-COF催化的可见光促进的醌衍生物C-H芳硫化反应

Figure 20 Visible-light-induced C-H arylation of quinone derivatives catalyzed by Br-COF.

催化活性, 甚至优于传统非均相无金属光催化剂g-C₃N₄. 同时表现出广泛的基底适应性和优异的可回收性. 这种针对同构COFs的筛选为设计、构建和选择COFs光催化剂的指导原则提供了支持.

Zhang等^[152]利用2-甲基吡啶为基本单元构筑了三种单体, 1,3,5-三(6-甲基吡啶-3-基)苯(MPH)、6,6'-二甲基-6'-(6-甲基吡啶-3-基)-3,2':4',3''-三吡啶(MPP)或2,4,6-三(6-甲基吡啶-3-基)嘧啶(MPM), 并利用这三种单体与4,4',4''-(嘧啶-2,4,6-三基)三苯甲醛(TFPM)合成了三种乙烯基COFs (PH-PM COF、PP-PM COF、PM-PM COF, 图22). 其中, 含有最多氮原子的PM-PM COF在吲哚的硫氰化反应中表现出最佳的光催化活性, 催化合成了6种吲哚C3-硫氰酸衍生物, 产率高达98%. 三

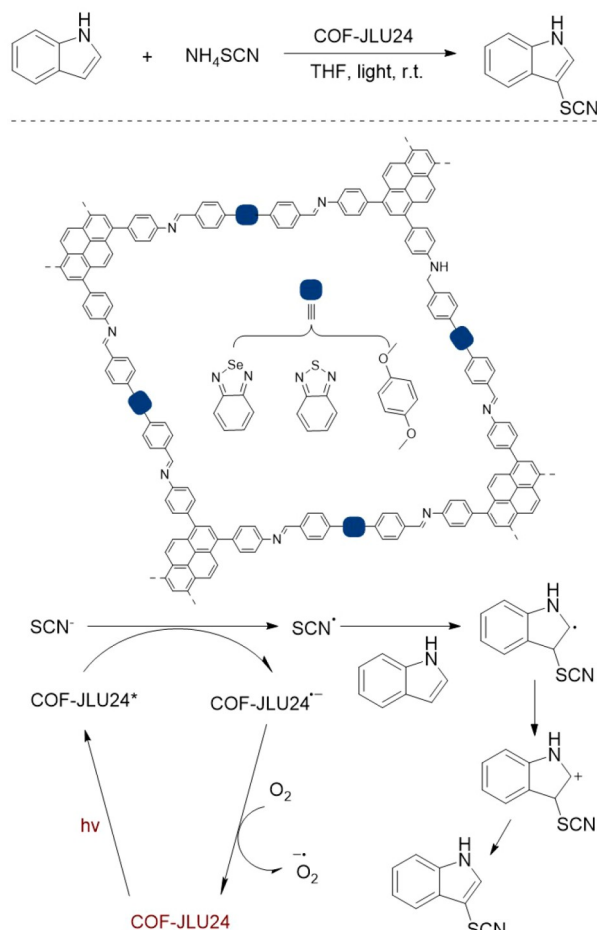


图 21 (网络版彩图) COF-JLU24催化的可见光促进吲哚的C(sp²)-H硫氰化反应

Figure 21 (Color online) COF-JLU24-catalyzed visible-light-induced C(sp²)-H thiocyanation of indoles.

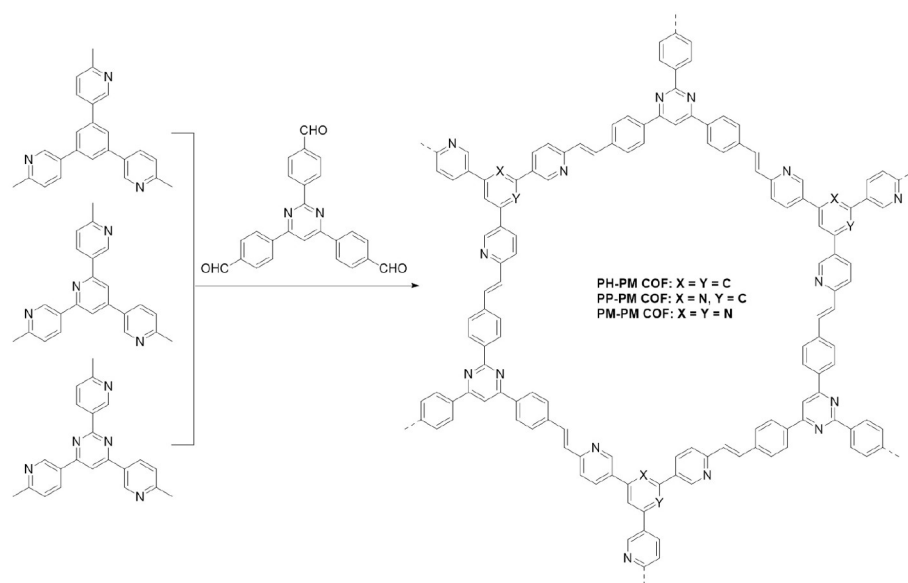


图 22 PH-PM COF、PP-PM COF和PM-PM COF的结构式

Figure 22 The structures of PH-PM COF, PP-PM COF, and PM-PM COF.

种单体证明了杂原子数量的提高的确可以提升COFs光催化剂的催化性能。在上文中介绍过的Py-BPDAIP-COF、EDOT-CTF，也能高效地催化吡啶C-3位硫氰化反应，反应具有广泛的取代基适用范围，分别实现了7种、12种吡啶衍生物的C3硫氰化，为吡啶功能化药物的研发开辟了新的途径。

3.2.4 C(sp²)-H键硼基化反应

有机硼是各种分子转化过程中常见的合成中间体^[153,154]，可见光催化自由基介导的硼基化策略相较于传统上使用格氏试剂或有机锂试剂的制备方法来说，具有更广泛的官能团耐受性，也避免了敏感的有机金属试剂的使用^[155~157]。Banerjee等^[158]开发了COF催化的可见光促进C(sp²)-H硼基化反应，实现了喹啉、吡啶、异喹啉、酞嗪和嘧啶的硼基化。他们筛选了三种β-酮烯胺基COFs，TpAzo、TpDpp和TpTab (Tp = 1,3,5-三异丙基氯化葡萄糖，Azo = 4,4'-氮杂二苯胺，Dpp = 8-二氨基(6-苯基菲啶)，Tab = 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯)，在该反应中的催化效率(图23)。结果表明，以6-苯基菲啶为单体的TpAzo表现出了最好的催化性能。在该反应中，富电子和缺电子的喹啉都可以顺利反应，富电子的4-羟基喹啉的产率达到96%。不过对于吡啶而言，会存在C2和C4硼基化混合产物。此方法使用廉价的三

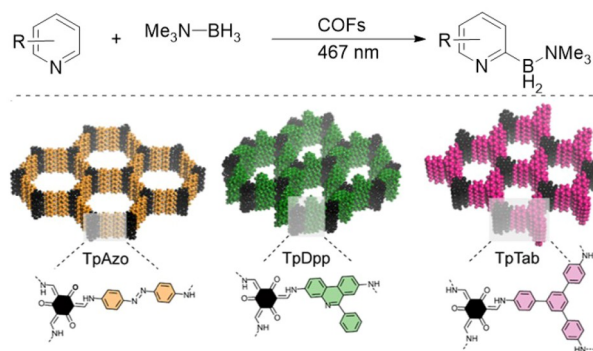


图 23 (网络版彩图) TpAzo催化可见光促进C(sp²)-H硼基化反应^[158]

Figure 23 (Color online) TpAzo-catalyzed visible-light-induced C(sp²)-H borylation ^[158].

甲胺硼烷作为硼前体，为药物产品的硼基化提供了一种高效的绿色策略。

4 总结与展望

近年来，COFs在光催化领域取得了突破性的进展。作为一种新兴的晶体多孔材料，COFs凭借其独特的结构多样性、可调性、可控的光吸收能力以及卓越的稳定性和可回收性，为无金属光催化有机合成提供了创新平台。在可见光促进的C–H键官能化反应中，

COFs展现了巨大的应用潜力, 成功实现了C(sp³)-H和C(sp²)-H键的烷基化、芳基化、胺化、磷酸化、芳硫化、硫氰化以及硼化等多种反应. 本文综述了影响COFs光催化性能的关键因素, 包括单体和连接键, 并汇总了COFs光催化剂通过光氧化还原途径实现的无金属C-H键官能化反应的机理和发展现状.

然而, COFs在C-H键官能化反应的合成与应用过程中仍面临诸多挑战: 首先, 对COFs结构与性能之间关系的理解不足, 导致反应条件的微小变化常常引起产物结构的缺陷和性能的不稳定, 限制了其在极端酸碱、高温、高压等复杂反应环境中的应用, 从而影响了其在工业领域的广泛推广. 其次, 对COFs光催化机理的研究尚不充分, 理论研究尚处于起步阶段. 再次, COFs在可见光促进C-H键官能化反应中的应用范围亟需拓展. 目前, COFs作为无金属催化剂主要限于C(sp³)-H和C(sp²)-H键的活化, 而C(sp)-H键的活化尚未实现, 后者往往需要金属活性中心的存在^[159]; 在C(sp³)-H活化反应中, 碳自由基的生成通常需要氧气

或氧化剂的支持, 而COFs直接作为氢转移催化剂的研究极为有限; 此外, C-H键官能化主要局限于C-C、C-N、C-S、C-P和C-B键的构建, 其他官能化反应, 尤其是C-O键偶联的研究尚属空白.

展望未来, 我们期待加强COFs结构与性能关系的理论研究, 预制具有新颖结构和特殊性能的COFs. 深入探究COFs的光催化机理, 借助理论计算和模拟手段, 为实验研究提供指导和预测. 继续拓展COFs在可见光促进C-H键官能化反应的种类, 特别是开发C(sp)-H键的活化和C-O键的构建, 丰富产品种类. 探索其在天然产物、药物合成等领域的应用, 为其实际应用开辟新路径.

综上所述, 设计和制备更高效的COFs材料以实现更多类型的可见光促进C-H键官能化反应, 仍是研究的热点. 随着对COFs构效关系研究的不断深入和合成技术的持续创新, 我们有理由相信, COFs将在有机合成乃至更广泛的领域发挥重要作用, 为解决能源、环境、健康等问题提供新的策略和方法.

参考文献

- Vicent-Luna JM, Luna-Triguero A, Calero S. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 23756–23762
- Wang H, Feng B, Zhang Q, Du Q, Bai Q, Li C, Shen Y. *Polym Int*, 2022, 71: 38–46
- Wang H, Wang T, Ma R, Wu K, Li H, Feng B, Li C, Shen Y. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2020, 112: 122–129
- Wu MX, Yang YW. *Chin Chem Lett*, 2017, 28: 1135–1143
- Wang B, Liu X, Gong P, Ge X, Liu Z, You J. *Chem Commun*, 2020, 56: 519–522
- Fang Q, Wang J, Gu S, Kaspar RB, Zhuang Z, Zheng J, Guo H, Qiu S, Yan Y. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 8352–8355
- Zhang G, Li X, Liao Q, Liu Y, Xi K, Huang W, Jia X. *Nat Commun*, 2018, 9: 2785
- Liu X, Huang D, Lai C, Zeng G, Qin L, Wang H, Yi H, Li B, Liu S, Zhang M, Deng R, Fu Y, Li L, Xue W, Chen S. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 5266–5302
- Skorjanc T, Shetty D, Valant M. *ACS Sens*, 2021, 6: 1461–1481
- Keller N, Bein T. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 1813–1845
- Alsudairy Z, Brown N, Campbell A, Ambus A, Brown B, Smith-Petty K, Li X. *Mater Chem Front*, 2023, 7: 3298–3331
- Gu CC, Xu FH, Zhu WK, Wu RJ, Deng L, Zou J, Weng BC, Zhu RL. *Chem Commun*, 2023, 59: 7302–7320
- Partho AT, Tahir M, Tahir B. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47: 34323–34375
- Chen AQ, Jiang ZW, Tang JT, Yu GP. *Prog Chem*, 2024, 36: 357–366 (in Chinese) [陈安淇, 蒋智威, 唐俊涛, 喻桂朋. 化学进展, 2024, 36: 357–366]
- Bai X, Liu R, Zhu B, Liu X, Cao Y, Dong J, Yang H. *CrystEngComm*, 2024, 26: 3143–3157
- He Z, Goulas J, Parker E, Sun Y, Zhou X, Fei L. *Catal Today*, 2023, 409: 103–118
- Shang LJ, Liu J, Lan YQ. *Chin J Appl Chem*, 2022, 39: 559–584 (in Chinese) [商林杰, 刘江, 兰亚乾. 应用化学, 2022, 39: 559–584]
- Yang J, Chen Z, Zhang L, Zhang Q. *ACS Nano*, 2024, 18: 21804–21835
- Qian Y, Ma D. *Materials*, 2021, 14: 5600
- Hu SY, Sun YN, Feng ZW, Wang FO, Lv Y. *Chemosphere*, 2022, 286: 131646

- 21 Chakraborty A, Roy M, Alam A, Adhikari D, Pachfule P. *Green Chem*, 2024, 26: 9619–9651
- 22 An B, Zheng B, Liu Z, Wu Z, Wu M, Wu W. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 2023, 41: 100798
- 23 Wang JY, Xu X, Zheng SJ, Wei PF, An WK. *Prog Chem*, 2024, 36: 645–666 (in Chinese) [王静怡, 许昕, 郑仕佳, 魏丕峰, 安万凯. 化学进展, 2024, 36: 645–666]
- 24 Li J, Zhang Z, Jia J, Liu X. *Chem Res Chin Univ*, 2022, 38: 275–289
- 25 Wang Y, Zhang F, Huang F, Dong X, Zeng B, Gu XK, Lang X. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2024, 354: 124103
- 26 Zhang F, Hao H, Dong X, Li X, Lang X. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 305: 121027
- 27 Dong X, Zhang F, Wang Y, Huang F, Lang X. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 345: 123660
- 28 Xiong K, Zhang F, Wang Y, Zeng B, Lang X. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 643: 340–349
- 29 Miao X, Zhang F, Wang Y, Dong X, Lang X. *Sustain Energy Fuels*, 2023, 7: 1963–1973
- 30 Chen F, Guan X, Li H, Ding J, Zhu L, Tang B, Valtchev V, Yan Y, Qiu S, Fang Q. *Angew Chem*, 2021, 133: 22404–22409
- 31 Liu S, Tian M, Bu X, Tian H, Yang X. *Chem Eur J*, 2021, 27: 7738–7744
- 32 Hao W, Chen D, Li Y, Yang Z, Xing G, Li J, Chen L. *Chem Mater*, 2019, 31: 8100–8105
- 33 Yadav D, Kumar A, Kim JY, Park NJ, Baeg JO. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 9573–9580
- 34 Tang CM, Liu JQ, Yang W, Sun Z, Zhang HN, Wang BB, Xu XH. *CIESC J*, 2023, 74: 4397–4418 (in Chinese) [唐翠曼, 刘佳琦, 杨威, 孙钟, 仇昊楠, 王兵兵, 徐小惠. 化工学报, 2023, 74: 4397–4418]
- 35 Shang P, Yan X, Li Y, Liu J, Zhang G, Chen L. *Chin Chem Lett*, 2023, 34: 10758
- 36 Chen YX, Zhang S, Xue YJ, Mo LP, Zhang ZH. *Appl Organom Chemis*, 2022, 36: e6480
- 37 Li WJ, Chen YX, Kang SL, Mo LP, Zhang ZH. *Chem Eur J*, 2023, 29: e202301310
- 38 Yu TY, Niu Q, Chen Y, Lu M, Zhang M, Shi JW, Liu J, Yan Y, Li SL, Lan YQ. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 8860–8870
- 39 Yuan J, Xia Q, Zhu W, Wu C, Wang B, Liu B, Yang X, Xu Y, Xu H. *ChemPhotoChem*, 2020, 4: 445–450
- 40 Li S, Li L, Li Y, Dai L, Liu C, Liu Y, Li J, Lv J, Li P, Wang B. *ACS Catal*, 2020, 10: 8717–8726
- 41 Luo B, Chen Y, Zhang Y, Huo J. *J Catal*, 2021, 402: 52–60
- 42 Kan X, Wang JC, Chen Z, Du JQ, Kan JL, Li WY, Dong YB. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 6681–6686
- 43 Li Z, Zhi Y, Shao P, Xia H, Li G, Feng X, Chen X, Shi Z, Liu X. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 245: 334–342
- 44 Sharma RK, Yadav P, Yadav M, Gupta R, Rana P, Srivastava A, Zbořil R, Varma RS, Antonietti M, Gawande MB. *Mater Horiz*, 2020, 7: 411–454
- 45 Li L, Li P, Wang B. *Chem J Chin Univer*, 2020, 41: 1917–1932 (in Chinese) [李丽, 李鹏飞, 王博. 高等学校化学学报, 2020, 41: 1917–1932]
- 46 Han Y, Zhang M, Zhang YQ, Zhang ZH. *Green Chem*, 2018, 20: 4891–4900
- 47 Zhao J, Ren J, Zhang G, Zhao Z, Liu S, Zhang W, Chen L. *Chem Eur J*, 2021, 27: 10781–10797
- 48 Jin C, Pang Y, Wang R, Wu S, He H, Gao L, Liu J, Chen L, Li Y, Yan X, Wang B. *Appl Catal A-Gen*, 2024, 685: 119906
- 49 Wan S, Guo J, Kim J, Ihee H, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8826–8830
- 50 Li J, Gao SY, Liu J, Ye S, Feng Y, Si DH, Cao R. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2305735
- 51 Pang Y, Li Y, Gu X, Wang D, He H, Gou Y, Yuan B, Chen L, Wang B. *J Catal*, 2024, 433: 115497
- 52 Segura JL, Mancheño MJ, Zamora F. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 5635–5671
- 53 Wang S, Da L, Hao J, Li J, Wang M, Huang Y, Li Z, Liu Z, Cao D. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 9321–9325
- 54 Montoro C, Rodríguez-San-Miguel D, Polo E, Escudero-Cid R, Ruiz-González ML, Navarro JAR, Ocón P, Zamora F. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 10079–10086
- 55 He H, Shen R, Zhang P, Liang G, Li X. *J Mater Chem A*, 2024, 12: 227–232
- 56 Gu Z, Shan Z, Wang Y, Wang J, Liu T, Li X, Yu Z, Su J, Zhang G. *Chin Chem Lett*, 2024, 35: 108356
- 57 Zhuang H, Guo C, Huang J, Wang L, Zheng Z, Wang HN, Chen Y, Lan YQ. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202404941
- 58 Bunck DN, Dichtel WR. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 14952–14955
- 59 Dautzenberg E. Structure-property relations of imine-linked covalent organic frameworks. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Wageningen: Wageningen University and Research, 2023
- 60 Wu S, Zhang YF, Ding H, Li X, Lang X. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 610: 446–454

- 61 Li MH, Yang Z, Li Z, Wu JR, Yang B, Yang YW. *Chem Mater*, 2022, 34: 5726–5739
- 62 Wang LJ, Dong PY, Zhang GL, Zhang FM. *Energy Fuels*, 2023, 37: 6323–6347
- 63 Huang T, Kou J, Yuan H, Guo H, Yuan K, Li H, Wang F, Dong Z. *Adv Funct Mater*, 2025, 35: 2413943
- 64 Li P, Dong X, Zhang Y, Lang X, Wang C. *Mater Today Chem*, 2022, 25: 100953
- 65 Wang T, Zhang Y, Wang Z, Chen Y, Cheng P, Zhang Z. *Dalton Trans*, 2023, 52: 15178–15192
- 66 Zhuang X, Zhao W, Zhang F, Cao Y, Liu F, Bi S, Feng X. *Polym Chem*, 2016, 7: 4176–4181
- 67 Jin E, Asada M, Xu Q, Dalapati S, Addicoat MA, Brady MA, Xu H, Nakamura T, Heine T, Chen Q, Jiang D. *Science*, 2017, 357: 673–676
- 68 Lyu H, Diercks CS, Zhu C, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 6848–6852
- 69 Pastoetter DL, Xu S, Borrelli M, Addicoat M, Biswal BP, Paasch S, Dianat A, Thomas H, Berger R, Reineke S, Brunner E, Cuniberti G, Richter M, Feng X. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 23620–23625
- 70 Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3450–3453
- 71 Yu S, Mahmood J, Noh H, Seo J, Jung S, Shin S, Im Y, Jeon I, Baek J. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 8438–8442
- 72 Wang K, Yang LM, Wang X, Guo L, Cheng G, Zhang C, Jin S, Tan B, Cooper A. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14149–14153
- 73 Haase F, Troschke E, Savasci G, Banerjee T, Duppel V, Dörfler S, Grundei MMJ, Burow AM, Ochsenfeld C, Kaskel S, Lotsch BV. *Nat Commun*, 2018, 9: 2600
- 74 Waller PJ, AlFaraj YS, Diercks CS, Jarennattananon NN, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 9099–9103
- 75 Li X, Zhang C, Cai S, Lei X, Altöe V, Hong F, Urban JJ, Ciston J, Chan EM, Liu Y. *Nat Commun*, 2018, 9: 2998
- 76 Ren XR, Bai B, Zhang Q, Hao Q, Guo Y, Wan LJ, Wang D. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 2488–2494
- 77 Wang Y, Liu H, Pan Q, Wu C, Hao W, Xu J, Chen R, Liu J, Li Z, Zhao Y. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 5958–5963
- 78 Zhao X, Pang H, Huang D, Liu G, Hu J, Xiang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202208833
- 79 Seo JM, Noh HJ, Jeong HY, Baek JB. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 11786–11790
- 80 Yang S, Yang C, Dun C, Mao H, Khoo RSH, Klivansky LM, Reimer JA, Urban JJ, Zhang J, Liu Y. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 9827–9835
- 81 Li X, Zhang K, Wang G, Yuan Y, Zhan G, Ghosh T, Wong WPD, Chen F, Xu HS, Mirsaidov U, Xie K, Lin J, Loh KP. *Nat Synth*, 2022, 1: 382–392
- 82 Qian C, Qi QY, Jiang GF, Cui FZ, Tian Y, Zhao X. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6736–6743
- 83 Feng J, Zhang YJ, Ma SH, Yang C, Wang ZP, Ding SY, Li Y, Wang W. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 6594–6603
- 84 Desai B, Uppuluru A, Dey A, Deshpande N, Dholakiya BZ, Sivaramakrishna A, Naveen T, Padala K. *Org Biomol Chem*, 2023, 21: 673–699
- 85 Griffin JR, Wendell CI, Garwin JA, White MC. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 13624–13627
- 86 Zhang Z, Chen P, Liu G. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 1640–1658
- 87 Guo S, He W, Xiang J, Yuan Y. *Tetrahedron Lett*, 2015, 56: 2159–2162
- 88 Singh P, König B, Shaikh AC. *JACS Au*, 2024, 4: 3340–3357
- 89 He WM. *Chin J Catal*, 2022, 43: 547 (in Chinese) [何卫民. 催化学报, 2022, 43: 547–547]
- 90 Xu GQ, Wang WD, Xu PF. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 1209–1223
- 91 Wei W, Wang L, Yue H, Bao P, Liu W, Hu C, Yang D, Wang H. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 17252–17257
- 92 Yang D, Li G, Xing C, Cui W, Li K, Wei W. *Org Chem Front*, 2018, 5: 2974–2979
- 93 Xie LY, Bai YS, Xu XQ, Peng X, Tang HS, Huang Y, Lin YW, Cao Z, He WM. *Green Chem*, 2020, 22: 1720–1725
- 94 Bhavyesh D, Soliya S, Konakanchi R, Begari E, Ashalu KC, Naveen T. *Chem An Asian J*, 2024, 19: e202301056
- 95 Das J, Ali W, Maiti D. *Trends Chem*, 2023, 5: 551–560
- 96 Liang XA, Niu L, Wang S, Liu J, Lei A. *Org Lett*, 2019, 21: 2441–2444
- 97 Zhang L, Li RH, Li XX, Wang S, Liu J, Hong XX, Dong LZ, Li SL, Lan YQ. *Nat Commun*, 2024, 15: 537
- 98 Zhang T, Wu YH, Wang NX, Xing Y. *Synthesis*, 2019, 51: 4531–4548
- 99 Lovering F, Bikker J, Humblet C. *J Med Chem*, 2009, 52: 6752–6756
- 100 Lovering F. *MedChemComm*, 2013, 4: 515–519
- 101 Deshpande N, Satani P, Bharodiya A, Naveen T. *Asian J Org Chem*, 2022, 11: e202200532

- 102 Xie X, Qiao K, Shao B, Jiang W, Shi L. *Org Lett*, 2023, 25: 4264–4269
- 103 Liu W, Su Q, Ju P, Guo B, Zhou H, Li G, Wu Q. *ChemSusChem*, 2017, 10: 664–669
- 104 Zhi Y, Li Z, Feng X, Xia H, Zhang Y, Shi Z, Mu Y, Liu X. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 22933–22938
- 105 Kang X, Wu X, Han X, Yuan C, Liu Y, Cui Y. *Chem Sci*, 2020, 11: 1494–1502
- 106 Kumar G, Dash SR, Neogi S. *J Catal*, 2021, 394: 40–49
- 107 Yang F, Li CC, Xu CC, Kan JL, Tian B, Qu HY, Guo Y, Geng Y, Dong YB. *Chem Commun*, 2022, 58: 1530–1533
- 108 An WK, Zheng SJ, Xu X, Liu LJ, Ren JS, Fan L, Yang ZK, Ren Y, Xu C. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 316: 121630
- 109 Chen H, Zhou Q, Hai J, Zhu M, Zhang F. *J Mater Chem A*, 2024, 12: 10745–10754
- 110 Nicholls TP, Constable GE, Robertson JC, Gardiner MG, Bissember AC. *ACS Catal*, 2016, 6: 451–457
- 111 Ju X, Li D, Li W, Yu W, Bian F. *Adv Synth Catal*, 2012, 354: 3561–3567
- 112 Yi RN, He WM. *Chin Chem Lett*, 2024, 35: 109253
- 113 Wu C, Li X, Shao M, Kan J, Wang G, Geng Y, Dong YB. *Chin Chem Lett*, 2022, 33: 4559–4562
- 114 Liu Z, Yang X, Yang Z, Su X, Xie Z, Chen W, Zhang W, Chen L. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 312: 121406
- 115 Guo Z, Wu H, Chen Y, Zhu S, Jiang H, Song S, Ren Y, Wang Y, Liang X, He G, Li Y, Jiang Z. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202210466
- 116 Zhao Y, Zhang K, Zhu K, Zhao Y, Zhai H, Qiu J. *Green Chem*, 2024, 26: 2645–2652
- 117 Tian Y, Bu X, Chen Y, Wang L, E J, Zeng J, Xu H, Han A, Yang X, Zhao Z. *Catalysts*, 2023, 13: 1502
- 118 Spinnato D, Schweitzer-Chaput B, Goti G, Ošeka M, Melchiorre P. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 9485–9490
- 119 Liu X, Portela BS, Wiedenbeck A, Chrisman CH, Paton RS, Miyake GM. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202416809
- 120 Mistry S, Kumar R, Lister A, Gaunt MJ. *Chem Sci*, 2022, 13: 13241–13247
- 121 Li C, Ma Y, Liu H, Tao L, Ren Y, Chen X, Li H, Yang Q. *Chin J Catal*, 2020, 41: 1288–1297
- 122 Galeotti M, Salamone M, Bietti M. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 2171–2223
- 123 Lu F, Su F, Pan S, Wu X, Wu X, Chi YR. *Chem Eur J*, 2024, 30: e202401811
- 124 Shen L, Gao X, Luan N, Liu Z, Li J, Zou D, Wu Y, Wu Y. *Org Biomol Chem*, 2020, 18: 1738–1742
- 125 Pang H, Liu G, Huang D, Zhu Y, Zhao X, Wang W, Xiang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202313520
- 126 Li Y, Lei M, Gong L. *Nat Catal*, 2019, 2: 1016–1026
- 127 Wang Z, Yeary P, Fan Y, Lin W. *Chem Sci*, 2024, 15: 4920–4925
- 128 Xu WN, Gao YD, Su P, Huang L, He ZL, Yang LC. *ACS Catal*, 2024, 14: 14139–14160
- 129 Völler JS. *Nat Catal*, 2020, 3: 473
- 130 Zhang P, Wang Y, Deng Z, Gao J. *Org Biomol Chem*, 2025, 23: 546–578
- 131 Ma B, Yang X, Yuan J, Yang X, Han D, Zhao K, Lin C, Wang L, Liu G, Mi L. *Appl Catal A-Gen*, 2023, 666: 119403
- 132 An WK, Xu X, Zheng SJ, Du YN, Ouyang J, Xie LX, Ren YL, He M, Fan CL, Pan Z, Li YH. *ACS Catal*, 2023, 13: 9845–9856
- 133 Wang CS, Dixneuf PH, Soulé JF. *Chem Rev*, 2018, 118: 7532–7585
- 134 Ni P, Yang L, Yang J, Cheng R, Zhu W, Ma Y, Ye J. *J Org Chem*, 2023, 88: 5248–5253
- 135 Tian M, Liu S, Bu X, Yu J, Yang X. *Chem Eur J*, 2020, 26: 369–373
- 136 Tian M, Wang Y, Bu X, Wang Y, Yang X. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 4272–4279
- 137 Purser S, Moore PR, Swallow S, Gouverneur V. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 320–330
- 138 Abula A, Xu Z, Zhu Z, Peng C, Chen Z, Zhu W, Aisa HA. *J Chem Inf Model*, 2020, 60: 6242–6250
- 139 Yang Y, Niu H, Xu L, Zhang H, Cai Y. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 269: 118799
- 140 Wang H, Li S, Cui Y, Liu M, Bu X, Tian H, Yang X. *New J Chem*, 2022, 46: 20412–20418

- 141 Liu S, Pan W, Wu S, Bu X, Xin S, Yu J, Xu H, Yang X. *Green Chem*, 2019, 21: 2905–2910
- 142 Liu QH, Kang SL, Cui ZS, Liu YH, Zhang M, Zhang ZH. *Green Chem*, 2024, 26: 4803–4810
- 143 Hari DP, Schroll P, König B. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 2958–2961
- 144 Singh C, Kim TW, Yadav RK, Baeg JOK, Gole V, Singh AP. *Appl Surf Sci*, 2021, 544: 148938
- 145 Singh RK, Yadav RK, Pande PP, Singh S, Singh P, Gupta SK, Gupta S, Khare P, Tripathi SK, Tiwary D. *Photochem Photobiol*, 2023, 99: 1384–1392
- 146 Nikitin M, Babawale F, Tastekin S, Antonietti M, Ghosh I, König B. *Green Chem*, 2024, 26: 5845–5851
- 147 Li G, Yan Q, Gong X, Dou X, Yang D. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 14009–14015
- 148 Li G, Gan Z, Kong K, Dou X, Yang D. *Adv Synth Catal*, 2019, 361: 1808–1814
- 149 Yang D, Yan Q, Zhu E, Lv J, He WM. *Chin Chem Lett*, 2022, 33: 1798–1816
- 150 Zhao K, Qiao H, Wang S, Xu X, Wang C, Jiao M, Yang L, Kong X, Zhu Z, Qin N, Zhai L. *ACS Mater Lett*, 2024, 6: 212–221
- 151 Li Z, Han S, Li C, Shao P, Xia H, Li H, Chen X, Feng X, Liu X. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 8706–8715
- 152 Zhang J, Tao F, Wang W, Gong C, Li Z, Zhou W, Peng Y, Zhou H. *ACS Mater Lett*, 2023, 5: 2799–2806
- 153 Zhong PF, Tu JL, Zhao Y, Zhong N, Yang C, Guo L, Xia W. *Nat Commun*, 2023, 14: 6530
- 154 Hu J, Lv J, Shi Z. *Trends Chem*, 2022, 4: 685–698
- 155 Brown HC, De Lue NR, Yamamoto Y, Maruyama K, Kasahara T, Murahashi S, Sonoda A. *J Org Chem*, 1977, 42: 4088–4092
- 156 Kim JH, Constantin T, Simonetti M, Llaveria J, Sheikh NS, Leonori D. *Nature*, 2021, 595: 677–683
- 157 He J, Cook SP. *Chem Sci*, 2023, 14: 9476–9481
- 158 Basak A, Karak S, Banerjee R. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 7592–7599
- 159 Chen YX, Zhang M, Zhang SZ, Hao ZQ, Zhang ZH. *Green Chem*, 2022, 24: 4071–4081

Research progress on visible-light-induced C–H functionalization reactions catalyzed by covalent organic frameworks

Yu Chen^{1†}, Yuezhu Qi^{1†}, Runzhe Wu^{1†}, Yitong Pan¹, Guoqing Huang¹, Ming Yang¹, Xiubin Bu^{1*}, Xiaobo Yang^{1,2*}, Zhen Zhao^{1*}

¹ Institute of Catalysis for Energy and Environment, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China

² Key Laboratory of Bioorganic Phosphorus Chemistry and Chemical Biology (Ministry of Education), Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

†Equally contributed to this work.

*Corresponding authors (email: buxb028@163.com; bxy1223@gmail.com; zhenzhao@cup.edu.cn)

Abstract: Covalent organic frameworks (covalent organic frameworks, COFs) are an emerging class of heterogeneous photocatalysts characterized by excellent crystallinity, high surface area, and outstanding stability. Compared to traditional homogeneous and heterogeneous photocatalysts, COFs exhibit tunable photocatalytic performance and reusability, making them increasingly applicable in the visible-light-induced organic small molecule conversion. The visible-light-induced functionalization of C–H bonds, which does not require pre-functionalized precursors, has become an important method for organic transformations. As heterogeneous photocatalysts, COFs not only eliminate the use of expensive transition metals but also reduce environmental pollution caused by their emissions, providing a more economical, efficient, and green catalytic pathway for visible-light-mediated C–H bond functionalization. This review briefly introduces the intrinsic factors affecting the catalytic performance of COFs from three aspects: monomers, linkages, and synthesis methods. Additionally, in conjunction with our works, it delves into the types, mechanisms, and developmental trajectories of visible-light-mediated C(sp³)–H and C(sp²)–H functionalization reactions. Finally, this review summarizes the advantages and disadvantages of COFs in visible-light-promoted C–H bond functionalization reactions and discusses potential future directions in this field.

Keywords: covalent organic frameworks, visible light catalysis, heterogeneous photocatalyst, C–H functionalization reactions

doi: [10.1360/SSC-2024-0266](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0266)