

文章编号: 1001-3555(2021)06-0571-12

MOFs 在不饱和醛选择加氢中的应用研究进展

申海玉^{1,2}, 赵华华¹, 杨建¹, 赵军¹, 闫亮¹, 宋焕玲^{1*}, 丑凌军^{1,3*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院兰州化学物理研究所 苏州研究院, 江苏 苏州, 215123)

摘要: 不饱和醛多相催化选择加氢制备不饱和醇常常被选作 C = O 键选择性加氢的代表性反应, 长期以来一直备受关注, 然而如何获得兼具高活性及高选择性的催化剂依然具有很大挑战. 近年来, 由于金属有机骨架 (Metal-organic frameworks MOFs) 材料具有的独特性能, 应用在加氢领域的研究越来越多, 常用做催化剂载体或直接作为催化剂, 以提高不饱和醇的收率. 因此, 我们综述了不同 MOFs 及其衍生物在不饱和醛选择性加氢应用中的最新进展和技术挑战, 并对这些材料的性能进行了讨论, 试图通过催化剂结构、催化剂性能、反应机理等分析, 为进一步合理设计有效的催化剂, 实现更高的不饱和醇收率提供研究思路.

关键词: 不饱和醛; 选择性加氢; 不饱和醇; MOFs

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2021.06.008

选择性加氢在有机合成, 石油化工、精细化工等领域有众多的应用, 新型催化材料的研发对提高目标产物收率、降低生产成本等方面具有至关重要的作用. 不饱和醛分子中含有 C = C 和 C = O 双键, 典型的如丁(丙)烯醛、肉桂醛、糠醛、柠檬醛、香茅醛等, 其选择性加氢产物, 在制药、香料和其他精细化工行业中具有广泛而重要的应用^[1-2]. 但是, 由于 C = O 双键(键能 715 kJ · mol⁻¹) 在热力学上比 C = C 双键(键能 615 kJ · mol⁻¹) 更稳定^[3], 高选择性获得不饱和醇较为困难. 为了解决这一问题, 人们一直致力于开发具有优良羰基加氢选择性的有效催化剂, 从动力学上实现高选择性. 以 H₂ 为氢源的多相催化选择加氢方式被认为有可能替代传统工业上 NaBH₄ 和 LiAlH₄ 对不饱和醛的还原方法^[4,5].

然而, 大量的研究表明, 目标产物选择性低的原因主要在于反应物分子在金属催化剂上存在多种吸附模式, 以 α , β - 不饱和醛为例, 单金属催化剂(如 Os, Ir, Ru, Pt, Pd 和 Au) 上可以有如图 1 所列的 6 种吸附模式^[6]. 除了活性组分外, 一些重要因素, 如配体^[7], 界面^[8], 晶格应变^[9], d 带中心^[10], 暴露晶面^[11]等也会影响选择性. 通常情况下, 通过以下 3 种方式对催化剂进行修饰, 可以提高目标产物选择性: (1) 选择合适的载体, 利用活性组分和载体

的相互作用改变活性组分的分散度和状态, 以利于 C = O 键的吸附活化^[12-13]; (2) 添加助剂来调控活性组分电子结构^[14-16]; (3) 利用空间位阻调控选择性^[17]. 采用这些策略制备的金属氧化物负载过渡金属或金属合金催化剂, 特别是贵金属催化剂得到广泛研究, 且取得了不错的进展^[18-20]. 近年来, MOFs 作为一种新兴材料, 由于具有比表面积大、孔隙率高, 空腔均匀和组分可调等优点被广泛应用于储氢, 气体分离, 传感和催化等领域^[21]. MOFs 成为极好的多相催化剂的候选材料, 主要是由于: (1) 结构多样性; (2) 有机-无机性质的本征杂化; (3) 存在不对称金属位点; (4) 可进行针对性的设计; (5) 有序的多孔结构^[22]. 大多数情况下, 催化性能的提高往往是多种因素作用的结果^[23], MOFs 不仅可以作为载体实现活性位点的高度分散, 反应物分子的高度富集, 还具有良好的吸附氢气性能, 因此, 相比于其他催化剂, MOFs 在加氢催化方面具有较大优势^[24].

迄今为止, 有关 MOFs 材料的综述性文章主要集中在其性质、合成策略和应用(电催化, 光催化和氧化反应)方面^[25-26], 较少涉及不饱和醛选择性加氢的系统综述^[27]. 我们分别从 MOFs 的空间限域作用、电子/界面效应和 MOFs 衍生物等方面, 综述了

收稿日期: 2021-06-04; 修回日期: 2021-07-19.

基金项目: 国家自然科学基金(National Nature Science Foundation of China(21773272)).

作者简介: 申海玉(1995-), 女, 博士研究生, 主要从事多相催化研究(Shen Haiyu(1995-), Female, doctor degree, engaged in heterogeneous catalysis).

* 通讯联系人, E-mail: songhl@licp.cas.cn; E-mail: ljzhou@licp.cas.cn.

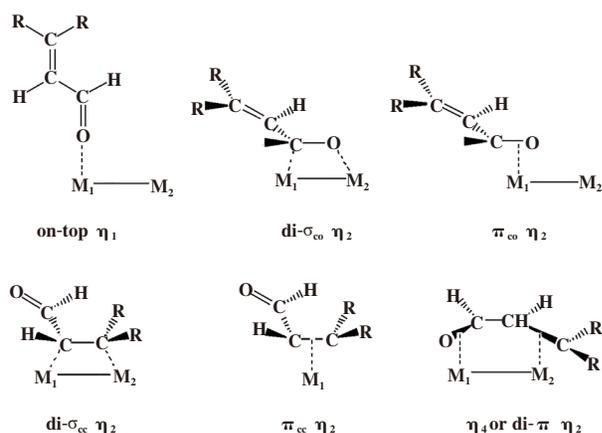


图1 不饱和醛在过渡金属催化剂上的典型吸附模型^[6]

Fig.1 Classical adsorption modes of unsaturated aldehydes over metal catalyst surface^[6]

不饱和醛选择性加氢过程中 MOFs 材料催化剂的主要特点, 对比分析了不同 MOFs 作为加氢催化剂的优缺点, 并对其在不饱和醛加氢反应中的应用前景进行了展望, 为提高目标产物收率提供了一些设想.

1 空间限域作用

MOFs 材料具有网络多孔性, 其孔径大小根据有机配体和金属的不同而具有设计性, 因此, 将金属纳米颗粒 (Metal Nanoparticles MNPs) 或金属氧化物 (Metal Oxides MO_x) 封装在 MOFs 中, 制备的核壳结构 $MNPs@MOFs$ ($MO_x@MOFs$) 催化剂可以控制金属纳米颗粒的尺寸和分布, 并使其稳定, 同时可以筛分反应物分子, 实现定向吸附. 精准的结构设计对于获得具有理想功能的催化剂具有重要作用.

1.1 小分子底物选择性加氢

2016年, Stephenson等^[28]将粒径为2.2 nm的Au纳米颗粒封装在ZIF-8中, 由于小尺寸的Au对C=O键加氢具有良好的选择性, 且ZIF-8孔径较小(0.34 nm), 仅允许巴豆醛分子末端C=O键接触到活性位点, 因此在Au@ZIF-8上, 可获得90%~95%的巴豆醇选择性. 2017年, Lan等^[29]将Pt纳米颗粒封装在ZIF-8中, 发现因ZIF-8有机链的柔性, 其孔径可变, 最大允许0.42 nm的分子通过, 较小的孔尺寸使得3-甲基巴豆醛(0.60×0.79 nm)通过C=O键线式吸附在Pt纳米颗粒上, 并且不能自由旋转, 因此可以抑制C=C加氢, 提高3-甲基巴豆醇的选择性. 2019年他们进一步将 SnO_x

引入ZIF-8负载的Pt, 制备了 $Pt-\gamma-SnO_x@ZIF-8$ 催化剂^[30], 以2-戊烯醛加氢为探针反应, 利用表面富集的 SnO_x 作为亲电位点有利于活化和吸附C=O键, 同时由于ZIF-8的空间作用使C=O定向线式吸附在Pt位点上(如图2所示), 使得2-戊烯醇选择性提高至80.9%.

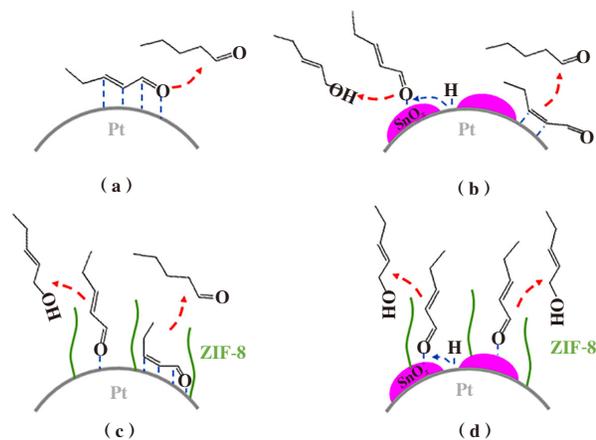


图2 不同催化剂上的反应模型^[30]

Fig.2 Reaction modes over different catalysts

(a) Pt/SiO₂; (b) Pt-SnO_x/SiO₂; (c) Pt@ZIF-8;
(d) Pt-SnO_x@ZIF-8^[30]

1.2 肉桂醛选择性加氢

2020年, Xue等^[31]将Pt NPs封装在MFA-6中(Pt@MFA-6), 由于MFA-6的孔径为0.76 nm, 在肉桂醛(0.54×0.92 nm)加氢反应中, 空间作用使得肉桂醛分子只能以羰基端吸附在Pt上, 肉桂醇的选择性高达94%(图3a), 而对尺寸稍小的反式-2-戊烯醛(0.40×0.81 nm)反应物失去了空间限域作用, 选择性仅为47.4%. Guo等^[32]也利用MOFs的空间位阻作用制备了Pt@UiO-66-NH₂催化剂(图3b), 将Pt纳米团簇限制在UiO-66-NH₂的空腔中, 抑制了纳米团簇的聚集. 由于UiO-66-NH₂的窗口尺寸为0.6 nm, 肉桂醛中的C=C键与末端C=O键相比, 不容易吸附在Pt纳米团簇上, 因此表现出较高的肉桂醇选择性(91.7%). Ye等^[33]用Pt/UiO-66催化剂研究肉桂醛加氢反应中的氢质子转移时, 利用了UiO-66的空间作用, 使肉桂醛分子线式吸附在Pt上, 有利于对C=O键加氢. 以异丙醇为溶剂并直接作为氢源, 在90.5%的转化率下, 肉桂醇的选择性达到94.6%, TOF值最高可达4071 h⁻¹. 但是, 当以H₂为氢源时, C=C键加氢难以抑制, 肉桂醇选择性降至72.8%, 说明空间效应在一定程度上发挥

作用.

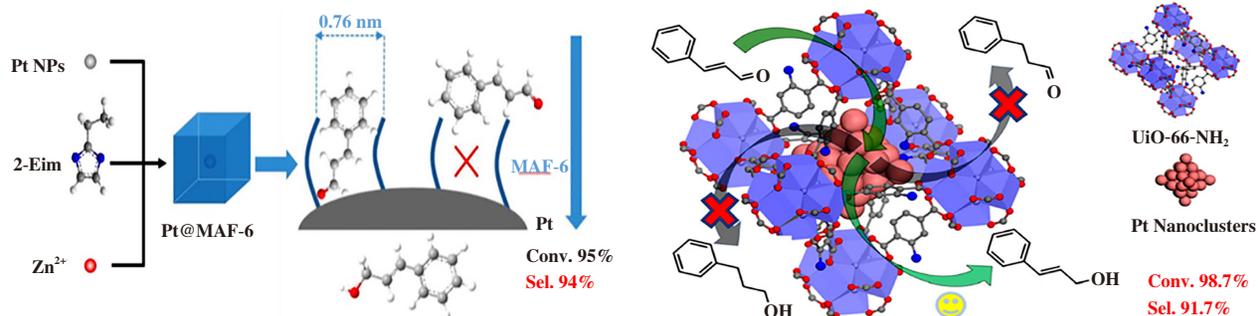


图3 肉桂醛加氢在(a)Pt@MAF-6^[31], (b)Pt@UiO-66-NH₂^[32] 催化剂上的反应模型

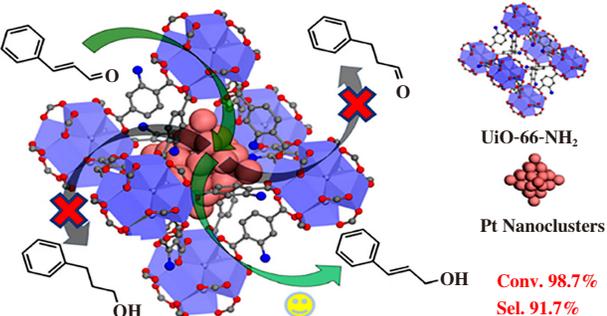
Fig.3 Reaction modes of cinnamaldehyde hydrogenation over (a) Pt@MAF-6^[31], (b) Pt@UiO-66-NH₂^[32] catalysts

计算分子动力学(AIMD)模拟和密度泛函理论方法相结合,研究了热力学稳定的Pt_n@UiO-66-NH₂体系. AIMD模拟结果表明,由于UiO-66-NH₂骨架的限域效应,肉桂醛从四面体笼扩散到八面体笼的过程中容易形成O末端吸附模式,并且Pt₂₈@UiO-66-NH₂中肉桂醛的C=O末端吸附模式具有较低的加氢能垒(< 31.8 kJ·mol⁻¹).由此可以看出,合理利用MOFs内部特定结构的限域效应,并对其理论建模,将有助于设计性能理想的催化剂.

1.3 糠醛选择性加氢

Xu等^[35]在CeO₂/Pd外层利用原子层沉积(ALD)形成Al₂O₃层,将其作为牺牲模板制备MIL-53(Al),获得CeO₂/Pd@MIL-53(Al)催化剂,不仅稳定了Pd纳米粒子,而且MIL-53(Al)外壳阻止糠醛(0.64×0.81 nm)的呋喃环接触活性位点,防止进一步加氢,因此得到较高的糠醇选择性. Long等^[36]制备了Pt/CeO₂@UiO-66-NH₂.通过引入表面活

为了研究限域效应的本质, Tian等^[34]将从头



性剂(聚苯乙烯磺酸钠)改变Pt/CeO₂的表面电荷,降低Pt/CeO₂和UiO-66-NH₂之间的界面能,有利于金属离子吸附到其表面,从而控制MOFs的成核和生长,避免自生长.其中,Pt和CeO₂之间的强相互作用会改变Pt的d带中心和电子密度,从而提高催化剂的活性;CeO₂表面同时存在Lewis酸位点和碱位点,有利于H-H键解离;UiO-66-NH₂(0.6 nm)孔道的尺寸限域效应使得糠醛(0.66 nm×0.49 nm×0.16 nm)垂直吸附在活性位点上,阻碍了五元环上C=C键加氢,提高糠醇的选择性.

空间位阻效应需要载体孔径与反应物分子匹配良好.针对不同反应物分子选择合适的多孔材料制备催化剂,既可以最大程度保持不饱和醛加氢反应的活性,也可以提高目标产物的选择性.几种常用的MOF孔径尺寸和典型的不饱和醛分子尺寸列于表1.

表1 不同MOFs和反应底物的尺寸

Table 1 The size of MOFs and substrates

MOFs	Pore width /nm	Substrates	Size /nm
ZIF-67/ZIF-8	0.33/0.34	Crotonaldehyde	0.31×0.56
UiO-66-NH ₂	0.60	<i>trans</i> -2-pentenal	0.40×0.81
MFA-6	0.76	3-methylcrotonaldehyde	0.60×0.79
UiO-66	0.80	Cinnamaldehyde	0.54×0.92
MIL-100	0.55、0.86	Furfural	0.64×0.81
MIL-101	1.30、1.50	Citronellal	0.41×0.53×1.30

2 电子效应与界面作用

2.1 MOFs

传统负载型催化剂中,只有少部分金属纳米

颗粒(MNPs)边缘可以接触到载体,发生电子转移的相互作用,提高目标产物选择性,大部分裸露的MNPs接触不到,对热力学不利的反应选择性提升效率有限.而将MNPs封装在MOFs孔道中,MOFs

和MNFs之间有更多、更丰富的相互作用,会引起界面电荷转移、金属结构改变、分子吸附调变等现象.此外,MOFs具有的高比表面积和金属结点,也使得金属活性组分更易于分散,获得尺寸较小的负载型金属催化剂,同时有利于不同反应物的吸附活化.例如Chen等^[37]使用不同基团改性的UiO-66制备了核壳结构Pd@MOFs,发现苯甲酸加氢催化性能与Pd和MOF间的电子转移以及底物的吸附能密切相关.

2.1.1 C=C双键选择加氢 不饱和醛分子中既有C=O键,又有C=C键,是研究两种不饱和官能团选择加氢的极好模型底物.Chou等^[38]用湿浸渍法制备了Ni@MOF-5催化剂,在温和的条件对巴豆醛中C=C双键加氢的选择性可达98%.Bakuru等^[39]在Pd纳米立方体外部包覆MIL-101(Fe),制备Pd@MIL-101(Fe)催化剂,由于MIL-101(Fe)上的Lewis酸位点和Pd活性位点之间产生协同效应,C=O键吸附在Lewis酸位点上,C=C键吸附在Pd位点上,避免了肉桂醛以 η_4 (di- π)方式吸附在Pd上而生成饱和醇.且Pd@MIL-101(Fe)对H₂表现出更大的吸附能力,因此,该催化剂显著提高了活性和C=C键加氢产物(苯丙醛)的选择性.类似地,Liu等^[40]研究了Pt/MIL-101中高分散的Pt和Lewis酸位点协同作用催化肉桂醛选择性加氢.与商业Pt/C相比,Pt/MIL-101的加氢活性和对C=C键加氢的选择性显著提高,其原因主要在于:肉桂醛中C=C键吸附在Pt位点,Pt活化解离氢气对C=C键加氢;C=O键与MIL-101中的Lewis酸位点(Cr)发生强相互作用,这种作用一方面使得与C=O相邻的C=C键上碳原子电子密度增加,更易与解离氢进行亲电加成,另一方面C=O因“锚定”而保留下来,防止进一步加氢.因此,Pt/MIL-101对肉桂醛选择性加氢生成苯丙醛的转化率和选择性均>99.9%.

Sawai等^[41]以对苯二甲酸为有机链合成了含Cr MOF材料TPA-Cr,并分别考察了Pd/TPA-Cr和Ru/TPA-Cr对肉桂醛和巴豆醛的加氢反应性能.结果发现,两者的加氢反应均发生在MOF的孔道中,对于肉桂醛来说,表现出正常的贵金属调控选择性,即在Pd催化剂上,C=C加氢优先发生,Ru催化剂上,C=O加氢优先发生.但是对于巴豆醛,却出现了相反的结果,Pd可同时催化C=C和C=O加氢,Ru只催化C=C加氢.

2.1.2 C=O键选择加氢 Yang等^[42]分步合成了

Co-MOF-74@(Pt@Fe₂O₃)催化剂,研究了肉桂醛选择性加氢,结果表明,Co-MOF-74中的不饱和金属位点可与肉桂醛中C=O键配位,Fe₂O₃对苯环具有空间位阻作用,抑制了C=C键吸附.此外,金属和载体间具有较强的相互作用,Pt的电子向Co-MOF-74和Fe₂O₃转移,使得Pt活性中心的电子密度降低,有利于C=O键的吸附和加氢,TOF值高达245 h⁻¹,而且肉桂醇的选择性近100%.Zhang等^[43]将多孔纳米线(NWs)和MOF结合起来制备了Pt-Ni NWs@Ni/Fe_x-MOFs催化剂,通过调控MOF层的厚度和组分可以提高转化率和选择性.当Ni含量增加,壳层厚度增加时,肉桂醛分子的扩散受到影响;另外,Pt的电子密度降低,促进了亲电性C=O键吸附.而适量Fe的引入影响了形貌,增加了Lewis酸性位点,这些综合因素提高了转化率和选择性,肉桂醛的转化率最高可达99.5%,TOF值为78 h⁻¹,肉桂醇选择性为83.3%.

对于孔尺寸较大的MOFs,如MIL-101(1.3、1.5 nm)、MIL-100(0.55、0.86 nm),反应物分子可以在孔道中自由旋转,因此很难利用孔道限域效应实现高选择性.此时,通过电子效应,也可以改进C=O键的选择性加氢,例如Liu等^[44]用逐步液相外延生长法在Pt/MIL-100外包覆MIL-100(图4a),用于肉桂醛选择性加氢.由于Pt纳米颗粒被MIL-100中的芳基包围,通过 π 键相互作用或配体作用将电子转移给Pt;肉桂醛分子和MIL-100的苯环发生 π - π 电子堆叠,抑制苯环和环外C=C键进入孔道,只有C=O键可以定向接触活性位点.2016年,Zhao等^[45]报道了将Pt与MIL-101做成“三明治”结构的MIL-101(Fe/Cr)@Pt@MIL-101(Fe/Cr),利用结构中配位不饱和金属位点(CUSs)调控加氢产物选择性,CUSs作为Lewis酸位点可以选择性吸附 α,β -不饱和醛中的C=O键(图4b),从而改变加氢反应能垒,提高 α,β -不饱和醇的选择性.实现了肉桂醛、糠醛、3-甲基-2-丁醛甚至丙烯醛的高选择性C=O键加氢,同时这一策略被证明具有普适性,其他MOFs材料,如MOF-525(Zr)、MOF-74(Co)、UiO-66(Zr)、UiO-67(Zr)等也都显示出该类结构对选择性的调控作用.

在利用电子效应的基础上,对催化剂表面进行疏水修饰,可以进一步提高催化剂性能.2018年,Yuan等^[46]用MOF、金属纳米颗粒、微介孔聚合物以及铁(III)卟啉(FeP-CMPs)合成了“三明治”结

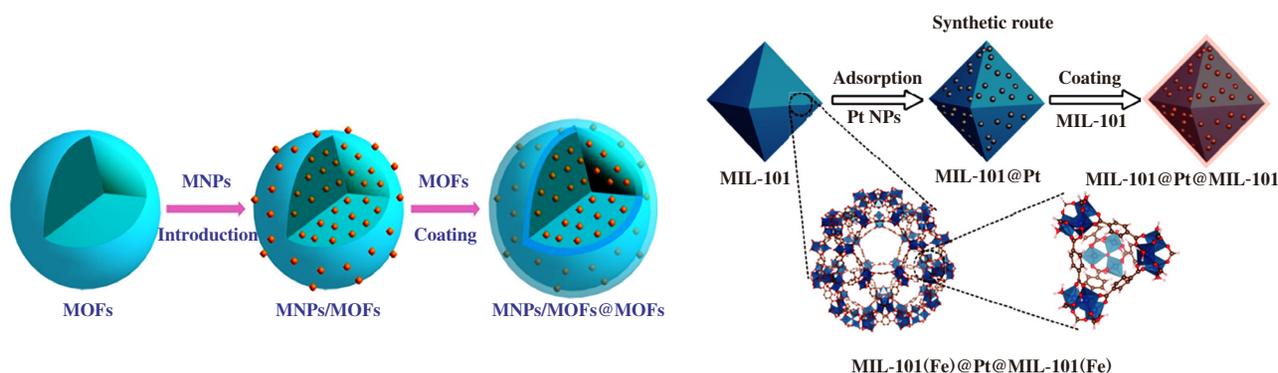


图4 (a) MNPs/MOFs@MOFs 纳米复合材料^[44]和(b)三明治 MIL-101@Pt@MIL-101^[45]制备的图示

Fig.4 Illustration of the preparation of (a) MNPs/MOFs@MOFs nanocomposites^[44] and (b) sandwich MIL-101@Pt@MIL-101^[45]

构 MIL-101@Pt@FeP-CMP. 疏水层的存在, 提高了肉桂醛的吸附能力, 使肉桂醇的生成活性大大增加, 其 TOF 值从 203.4 提高至 1516.1 h^{-1} . Gui 等^[47]报道了直接使用 ZIF-67 催化肉桂醛氢转移反应, 结果表明, ZIF-67 中 Co-N 位点的反应活化能 ($25.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 低于 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中 Co 位点的反应能垒 ($53.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 但循环稳定性不佳. 将 ZIF-67 用 SiO_2 包覆, 并用 3-氯丙基-三乙氧基硅烷进行疏水修饰后 (ZIF-67@ SiO_2 -CPTEOS), 催化剂活性和重复使用性能得到明显提高, TOF 值由 3.4 提高至 12.9 h^{-1} .

Plessers 等^[48]报道了使用 UiO-66 负载 Ag 催化剂, 催化肉桂醛选择加氢, 在完全转化时, 获得了 66% 的肉桂醇选择性. 但与异丙醇进行氢转移反应时, 仅用 UiO-66 为催化剂, 选择性可提升至 90% 以上.

Zhang^[49]将 Pt@ZIF-8, Pt@ZIF-67 和 Pt@UiO-66 三种催化剂用于香茅醛选择性加氢反应, 发现孔径相近的 Pt@ZIF-67 (0.33 nm) 和 Pt@ZIF-8 (0.34 nm) 对香茅醇的选择性最高 (>99%) 而 UiO-66 (0.6 nm) 孔尺寸较大, 使得 C=C 键也可以接触到 Pt NPs, 因此香茅醇的选择性低 (6.69%). Pt@ZIF-67 和 Pt@UiO-66 的催化活性最强, 其 TOF 值分别为 42.28 和 103.08 h^{-1} , 与 Pt NPs 的电子向 ZIF-67 中的 Co 和 UiO-66 中的 Zr 转移有关.

Yuan 等^[50]用 Zr-MOF 负载 Ru, 研究了 RuO_x 与 MOFs 的作用程度对糠醛加氢活性的影响, 结果表明, Ru/UiO-66 表现出最高的活性是由于相对弱的相互作用使得在反应状态下表面存在更多的金属 Ru, 其 TOF 值为 11 h^{-1} . 与 MOF 有强相互作用的催

化剂 Ru/MIL-140C 在相同条件下, RuO_x 难以被还原, 导致低活性, TOF 值为 4.8 h^{-1} .

2.2 MOFs 衍生物

利用 MOFs 的多孔性和结晶度, 将其作为牺牲模板在合适的气氛和温度下热解获得各种碳基纳米材料, 包括多孔碳、杂原子掺杂多孔碳、金属/金属氧化物修饰多孔碳, 具有特定形貌和梯级孔隙, 使得它们成为催化剂或催化剂载体^[51]. 由 MOF 衍生的多孔碳材料主要有以下优点: (1) 优良的化学和机械稳定性; (2) 可调的孔隙和表面化学; (3) 优良的导电性和导热性; (4) 高比表面积; (5) 结构多样性^[52-54], 因此近年来被广泛用于光、电、热催化等领域的研究.

Li 等^[55]以 ZIF-67 为前驱体, 经高温热解、浸渍制备了 Ru-Co/NC 催化剂, 通过 H_2 还原处理获得了具有高度分散的 Ru-Co 合金. Co 和 Ru 之间发生电子转移, 有利于 C=O 键吸附在 $\text{Ru}^{\delta-}\text{-Co}^{\delta+}$ 界面, 因此对于糠醛和肉桂醛选择性加氢生成糠醇 (肉桂醇) 具有良好的选择性. Chen 等^[56]用晶体逐步生长的方法合成多层固体 ZIFs, 然后对其热解, 实现从固体到中空的变化. 对多壳中空 Co@NC 纳米反应器从单层到四层结构进行了精确的控制. 糠醛加氢反应结果表明, 环戊醇收率随壳层的增加而增加, 其中 4LH-Co@NC 的性能最好. 与固体 S-Co@NC 相比, 具有四层结构的 4LH-Co@NC 提供了一个多相非均匀界面, 不仅具有比表面积大、传质扩散效率高、Co NPs 分散度高等优点, N 掺杂碳作为供电子体还可以修饰 Co NPs 的化学环境. 4LH-Co@NC 中的碱位点可以稳定碳正离子中间体, Co 物种产生的 Lewis 酸和 Brønsted 酸位点可以活化呋喃环的开环

和环化重排反应,对于糠醛加氢具有重要作用。

2019年, Gong等^[57]通过两步热处理 ZIF-67 制备 Co@N-CNTs, 获得具有均匀多面体形貌、高结晶度、特定比表面积的多孔结构。900 °C 处理的样品具有较强的 H₂ 吸附性能, 同时高含量的石墨氮有利于形成的 CoO_x 转化为 Co⁰ 和 CoN_x, 使其具有较高的 TOF 值 (30.7 h⁻¹) 和较低的活化能 (68.2 kJ · mol⁻¹), 并且提高糠醛(肉桂醛)加氢生成糠醇(肉桂醇)的选择性。2020年, 他们将 ZIF-67 在 H₂/

Ar 气氛下热解得到 Co@NC 载体, 随后负载 Fe³⁺, 再次热解得到 Fe_xCo@NC^[58](图 5), 以水为溶剂, 进行肉桂醛加氢时, 肉桂醇的选择性达 91.7%。表征和理论计算表明, Fe-Co 合金中 Co 富电子更容易吸附 C = O 键。此外 Fe-Co (110) 面的电子比单金属 Co (111) 面的电子更容易转移给 C = O 中的 O, 因此 Fe-Co 合金上更容易发生肉桂醛的 C = O 键吸附。

这些研究对于通过调控化学环境来改善催化剂性能具有指导性意义。但是, 尽管有大量的研究者

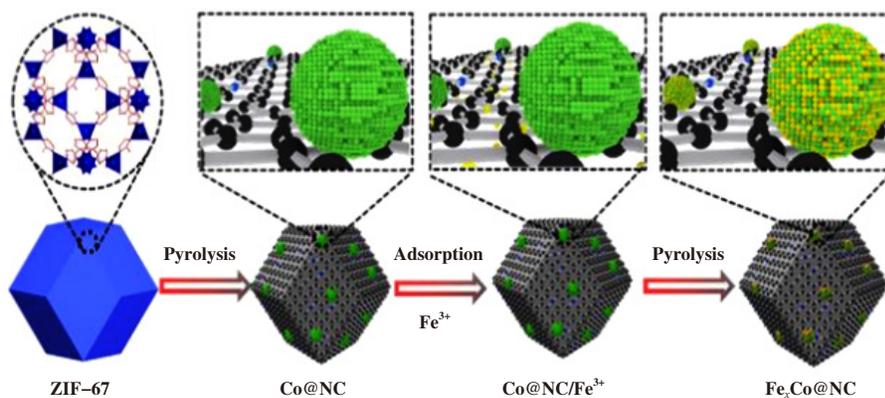


图5 合成 Fe_xCo@NC 过程的图示^[58]

Fig.5 Scheme illustration of synthetic procedure of Fe_xCo@NC^[58]

们一直在研究 MOFs 衍生多孔碳, 由于对转变过程的机理探究有限, 材料的精细结构还难以控制, 因此未来的工作应多关注 MOFs 衍生碳材料的形成机理。此外, 目前这种碳材料制备产率较低, 过程耗时, 实际应用可能受限。

2.3 界面作用

近年来, 金属与载体形成的界面对催化反应性能的影响引起学者的极大关注, 如前所述, 当金属与 MOFs 复合时, 通过金属的位置、尺寸, 可调控产物选择性。更进一步来说, 金属与 MOFs 接触的界面在反应中可能起到重要作用。

2021年1月, Lo等^[59]分别用浸渍、涂覆和一锅法将金属纳米颗粒(MNPs)封装在 MOFs 中, 并用红外和拉曼光谱探究了 MNP-MOF 界面的化学信息, 3种方法制备的催化剂界面结构具有显著差异。其中, 浸渍法制备的 Pt@UiO-66-NH₂ 具有最强的化学键, 但是难以控制 Pt NPs 的尺寸和分布, 一些 Pt NPs 在 MOFs 外边, 巴豆醛加氢产物中不饱和醇选择性仅 42.4%; 涂覆法制备的催化剂中 Pt NPs 表面有一层封端剂, 与 UiO-66-NH₂ 之间形成了间接界

面, 阻碍了活性位点与反应物的接触, 反应活性和选择性均受到了抑制; 而一锅法制备的催化剂形成 MNPs-MOFs 直接界面, 有利于 C = O 加氢, 并且 Pt NPs 尺寸更容易控制在适宜的范围(2.6 nm), 这种界面作用使得巴豆醇选择性提高至 70.4%。

表 2 汇总了近年来 MOFs 在不饱和醛选择加氢中的一些代表性结果, 可以看出, 对于大空间位阻的反应物分子, 如肉桂醛、糠醛等, 通过空间限域作用或电子/界面效应, 可以获得高转化、高不饱和醇选择性, 但对于空间位阻较小的如巴豆醛、丙烯醛等, 仍然存在两者难以兼顾的问题。

2021年3月, Li等^[60]在上述基础上发展了一种在金属纳米颗粒表面原位取代法生长 MOF 的策略, 成功地制备了具有直接界面的 M@MOF 核壳结构材料。在合成过程中, 首先在金属纳米颗粒表面形成一层封端剂(CTAB), 然后在该表面生成 UiO-66 之类 MOF 的同时, 封端剂逐渐从金属表面解离, MOFs 因而在 MNPs 表面原位生长, 获得了具有直接接触、洁净的 MNP-MOF 界面, 且每个 MNP 被包裹在一个 MOF 单晶内。这种 MNPs-MOF 直接界

表 2 一些代表性的 MOFs 催化剂用于不饱和醛选择性加氢

Table 2 Summary of unsaturated aldehydes over MOFs based catalysts

Catalyst/T	Reaction conditions				Conv. /%	Sel. ^a /%	Cat/Sub/ (mg•mmol ⁻¹)	Ref.
	T /°C	t /h	P _{H₂} /MPa	Solvent				
Substrate: cinnamaldehyde								
Pt@MFA-6	80	48	3	Ethanol	95.2	94	61.7	[31]
Pt@UiO-66-NH ₂	25	44	4	Methanol	98.7	91.7	1.6	[32]
Pt/UiO-66	150	12	–	Isopropanol	90.5	94.6	4.0	[33]
Co-MOF-74@(Pt@Fe ₂ O ₃)	25	1	1	Ethanol	63	100	12.7	[42]
PtNi _{2.20} NWs@Ni/Fe ₄ -MOF	40	2	3	Isopropanol/H ₂ O (9 : 1)	99.5	83.3	1 ^b /0.8	[43]
Pt/MIL-100@MIL-100	25	4	0.1	Isopropanol	95	96	0.2 ^c /0.5	[44]
Co-MOF-74@Pt@Co-MOF-74	25	5	0.1	Ethanol	35	70.1	23.7	[45]
MIL-101(Fe)@Pt@MIL-101(Fe)	25	24	3	Ethanol/H ₂ O (10 : 1)	94.3	97.0	12.2	[45]
MIL-101(Cr)@Pt@MIL-101(Fe)	25	20	3		99.8	95.6	12.5	[45]
MIL-101@Pt@FeP-CMP	25	0.25	3	Methanol	97.6	97.3	3885	[46]
ZIF-67@SiO ₂ -CPTEOS	180	12	–	Isopropanol	84.6	95.0	3.3	[47]
UiO-66	120	24	–	Isopropanol	>99	94	21.7	[48]
Au@UiO-F ₄	70	24	3	Isopropanol	6	>99	60	[59]
Co@N-CNTs	25	14	2	H ₂ O	100	100	20	[56]
Fe _{0.5} Co@NC	80	2	2	H ₂ O	95.1	91.7	20	[57]
Substrate: crotonaldehyde								
Au@ZIF-8	80	24	0.5	THF	13	93	–	[28]
Pt@UiO-66-NH ₂	70	18	3	Isopropanol	30	70.4	–	[58]
Substrate: 3-methylcrotonaldehyde								
Pt@ZIF-8	80	2	3	Cyclohexane	>90	>84	28.0	[29]
MIL-101(Fe)@Pt@MIL-101(Fe)	25	24	3	Isopropanol	59.9	92.5	13.7	[45]
Substrate: acrolein								
MIL-101(Fe)@Pt@MIL-101(Fe)	25	3	3	Chloroform	52.7	97.3	13.7	[45]
Substrate: 2-pentenal								
Pt-1.5SnO _x @ZIF-8	80	17	3	Cyclohexane	10.6	80.9	84.0	[30]
Substrate: furfural								
Pt/UiO-66	150	12	–	Isopropanol	99.5	93.9	4.0	[33]
CeO ₂ /Pd@MIL-53(Al)	80	2	6	H ₂ O	100	85.3	47.6	[35]
Pt/CeO ₂ @UiO-66-NH ₂	80	54	1	Isopropanol	>99.3	>99	0.5 ^d /0.24	[36]
Ru/UiO-66	20	4	0.5	H ₂ O	94.9	100	82.6	[50]
Co@N-CNTs	60	5	2	H ₂ O	100	100	20	[57]
MIL-101(Cr)@Pt@MIL-101(Cr)	25	5	3	Ethanol/H ₂ O (10 : 1)	98.5	99.8	13	[45]
4LH-Co@NC	160	8	2	H ₂ O	100	97	20 ^d /0.2	[55]
Substrate: citronellal								
Pt@ZIF-67	60	12	1	Methanol	97.34	100	28.8	[49]

a. unsaturated alcohol; b. calculated by the amount of Pt (mg);

c. calculated by mole percent of Pt in catalyst; d. calculated by mole percent of Co in catalyst

面可以调控反应中间体的吸附,从而提高 C=O 选择加氢性能,在 Au@UiO-66 上肉桂醇的选择性达 99.0%,大大高于具有间接界面的催化剂(85.1%),如图 6 所示.但是,有机链促进的封端剂解离机制有待

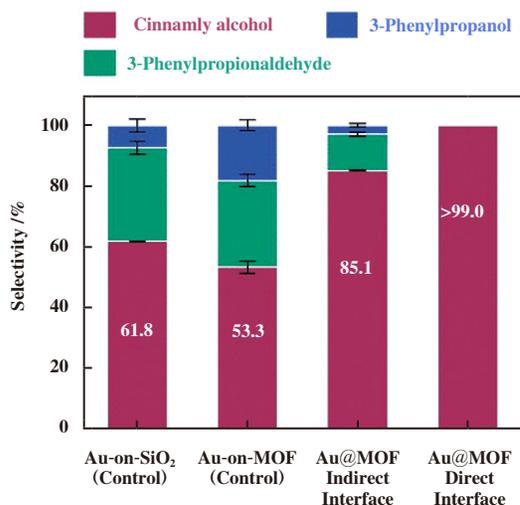


图 6 不同界面催化剂上肉桂醛的选择性加氢^[60]

Fig.6 Selectivity for cinnamaldehyde hydrogenation over different catalysts^[60]

进一步探究.

3 结论与展望

利用 MOFs 提高不饱和醛加氢活性和不饱和醇的选择性取得了很大进展,总的来看,目前改进催化剂性能,主要从以下 3 个方面对活性组分进行修饰:(1)MOFs 将金属纳米颗粒(MNPs)稳定在孔道中,使颗粒尺寸和分布均匀,并且在反应过程中不聚集;(2)利用 MOFs 的孔道尺寸,对反应物分子的空间限域作用,使末端 C=O 键优先接触活性位点而抑制 C=C 键与其接触;(3)MOFs 及其衍生碳材料和 MNPs 之间发生相互作用,改变活性组分的电子结构,从而提高对 C=O 键的选择性吸附.这些研究对进一步开发高活性、高选择性加氢催化剂提供了重要的指导作用,一些稳定性较好的 MOFs,如 ZIF-67、MIL-101、UiO-66 等展现了一定的应用潜力.

但大部分 MOFs 材料还面临一些局限性,例如将金属纳米颗粒封装在 MOFs 中虽然选择性得到很大改善,但是由于传质的限制,往往损失了催化活性.此外,MOFs 材料的稳定性也是限制应用的一个方面,由于不饱和醛加氢常常在液相中进行,一些酸类杂质、副产物或溶剂环境导致催化剂发生

结构改变,难以重复使用.从应用角度来看,具有较好选择加氢性能的 MOFs 材料在规模化制备还存在疑问,制造成本偏高.为了解决上述问题,今后需要关注以下几个方面:(1)除了空间限域和电子效应外,加强界面作用的材料合成与研究,探索新的合成方法和策略,特别是针对位阻较小的反应物分子,如丁烯醛、丙烯醛等,在获得高选择性同时,提高反应活性.利用 MOFs 材料,进一步调控金属活性组分的尺寸及其配位环境值得开展深入研究;(2)将 MOFs 和分子筛、金属氧化物等载体结合起来,一方面可以减少 MOFs 的用量,降低催化剂成本,另一方面可以充分利用氢溢流效应,增强反应活性和调控选择性;(3)MOFs 衍生碳材料以及 MOFs 复合材料催化不饱和醛的选择加氢,因其具有良好化学稳定性并有很强的调控性,也是值得关注的一个方向,主要是针对 MOF 在不同气氛下热处理的形貌、结构和组分变化,进行更系统的研究.探索碳/MOF、氧化物/MOF 复合材料在选择加氢中的新应用;(4)随着计算化学和原位表征技术的快速发展,借助 DFT 等理论计算,从分子、原子/电子层面深入研究不饱和醛选择性加氢反应的机理.由于 MOFs 材料具有精确结构,容易建立计算模型,再结合原位表征技术可以进一步揭示真实的反应路径和加氢反应过程中的中间体或过渡态,从而为设计理想的催化剂提供指导;(5)对于有潜力的 MOFs 材料,开展应用研究.主要是在材料的规模化制备方面,需要开发简单、易操作的工艺技术,降低制造成本.提高催化剂的循环使用性能,降低催化剂消耗,从而可能让这类新材料获得实际应用,例如糠醛、肉桂醛的选择加氢.

参考文献:

- [1] a. Swift K A D. Catalytic transformations of the major terpene feedstocks[J]. *Top Catal*, 2004, 27(1/4): 143-155.
b. Zhang Ze-shi(张泽石), Nie Xiao-wa(聂小娃), Guo Xin-wen(郭新闻), *et al.* A theoretical study on hydrode-oxygenation of guaiacol over Pd doped Fe catalyst(Pd 掺杂 Fe 催化剂上愈创木酚加氢脱氧理论研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, 35(4): 299-318.
c. Yu Wei-chen(于伟臣), Li Shao-jie(李少杰), Luo Jing-jie(罗靖洁), *et al.* Ni-Based catalysts for basic-free hydrogenation of adiponitrile to 1, 6-hexamethylen-

- ediamine: A comparative study on synthesis method(无碱条件下己二腈加氢制1, 6-己二胺中Ni/Al₂O₃制备方法比较研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(3): 252–262.
- d. Sun Hou-xiang(孙厚祥), Zhang Hua-bing(张化冰). Research on properties of Sn and Si doped AlPO₄-5 molecular sieve and its hydrodesulfurization reaction (Sn和Si掺杂AlPO₄-5分子筛及其加氢脱硫反应性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(5): 446–453.
- [2] a. Gallezot P, Richard D. Selective hydrogenation of α, β -unsaturated aldehydes[J]. *Catal Rev*, 1998, **40**(1/2): 81–126.
- b. Yuan Ya-mei(袁亚梅), Chen Hui(陈慧), Zhao Dan-yang(赵丹阳), et al. Stability and activity of Ni₂P and NiS₂ for the hydrotreating reactions(硫化镍和磷化镍的HDS加氢活性和稳定性)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(3): 263–272.
- c. Zheng Wan-bin(郑万彬), Ye Yan-wen(叶艳文), Hu Yi-ming(胡一鸣), et al. High performance Ir/TiH₂ catalysts for liquid phase selective hydrogenation of crotonaldehyde(用于巴豆醛液相选择性加氢的高性能Ir/TiH₂催化剂)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(1): 31–39.
- d. Liu Zhen-xin(刘振新), Jia Gao-peng(贾高鹏), Tian Hong-mei(田红美), et al. Crystallization of SAPO series silicoaluminophosphate zeolites and effect of their composite catalysts on CO hydrogenation(SAPO系磷铝分子筛的晶化及其复合催化剂对CO加氢的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(5): 436–445.
- [3] a. Noller H, Lin W M. Activity and selectivity of Ni/CuAl₂O₃ catalysts for hydrogenation of crotonaldehyde and mechanism of hydrogenation[J]. *J Catal*, 1984, **85**(1): 25–30.
- b. Liang Zhi-ming(梁志铭), Nie Xiao-wa(聂小娃), Guo Xin-wen(郭新闻), et al. DFT insight into the effect of Ni doping on hydrocarbons synthesis from CO₂ hydrogenation over Fe catalyst(镍掺杂对Fe催化剂上CO₂加氢制烃影响的理论计算研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(4): 293–303.
- c. Jiang He-yan(蒋和雁), Cheng Hong-mei(成洪梅), Chen Shi-jia(陈诗佳), et al. Efficient asymmetric hydrogenation of α -ketoesters catalyzed by cinchona alkaloid and ionic liquid Co-stabilized Pt nanoparticles(离子液中金鸡纳碱稳定的Pt纳米粒子催化 α -酮酸酯不对称加氢)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(3): 193–200.
- d. Gu Ting-ting(谷婷婷), Song Huan-ling(宋焕玲), Chou Ling-jun(丑凌军). Research progress of vegetable oil hydrogenation catalyst(油脂加氢催化剂研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(3): 242–251.
- [4] a. Ponce V. On the role of promoters in hydrogenations on metals; α, β -unsaturated aldehydes and ketones[J]. *Appl Catal A: Gen*, 1997, **149**(1): 27–48.
- b. Zhang Liang-liang(张亮亮), Wang Lei(汪镭), Chen Xiao(陈霄), et al. Synthesis of Co₂Si@C and its catalytic performance in the hydrodesulphurization of dibenzothiophene(Co₂Si@C催化剂的合成及其加氢脱硫性能)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2020, **34**(2): 116–124.
- c. Lu Jin-zhi(鲁金芝), Ma Zhan-wei(马占伟), Wei Xue-mei(魏雪梅), et al. CeO₂ supported NiCo bimetal catalyzes liquid phase hydrogenation of phenol (CeO₂负载NiCo双金属催化苯酚液相加氢)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(1): 36–44.
- d. Gu Ting-ting(谷婷婷), Zhao Hua-hua(赵华华), Yang Jian(杨建), et al. Effect of residual Na on the hydrogenation performance of nickel catalysts(残留Na对镍催化剂加氢性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(6): 501–507.
- [5] a. Glaus P. Selective hydrogenation of α, β -unsaturated aldehydes and other C = O and C = C bonds containing compounds[J]. *Top Catal*, 1998, **5**(1/4): 51–62.
- b. Tang Li-ping(唐立平), Song Cheng-li(宋承立), Wang Jian(王健), et al. Recent advances in the development of Fe-based and Co-based catalysts for CO hydrogenation to light olefins(CO加氢制备低碳烯烃Fe基和Co基催化剂研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(5): 486–493.
- c. Liu Yan(刘琰), Chen Yu-jing(陈玉晶), Li Chuang(李闯), et al. Seed-directed synthesis of zeolite beta and its catalytic properties for hydrodeoxygenation of anisole (Beta分子筛晶种法合成及其加氢脱氧性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(2): 113–123.
- [6] a. Delbecq F, Sautet P. Competitive C = C and C = O adsorption of α, β -unsaturated aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions a theoretical approach[J]. *J Catal*, 1995, **152**(2): 217–236.
- b. Tian Ya-ni(田亚妮), Zhao Fang(赵芳), Wang Chang-zhen(王长真), et al. Effect of Cu additive on the hydrogenation of 1, 4-Butynediol over Ni-Cu / SiO₂ bimetallic catalyst (Cu对Ni-Cu / SiO₂催化1, 4-

- 丁炔二醇加氢性能的影响[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(2): 132-139.
- c. Liu Jing(刘 晶), Ren Hong-wei(任宏伟), Fan Jin-chuan(樊金串), *et al.* Effects of heat treatment methods on the structure of Cu-Zn-Al catalyst prepared by liquid phase method and the catalytic performance of CO hydrogenation(热处理条件对完全液相法制 Cu-Zn-Al 催化剂结构及 CO 加氢性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(2): 166-173.
- [7] a. Wu B H, Huang H Q, Yang J, *et al.* Selective hydrogenation of α, β -unsaturated aldehydes catalyzed by amine-capped platinum-cobalt nanocrystals[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, **51**(14): 3440-3443.
- b. Zhao Fang(赵 芳), Wang Chang-zhen(王长真), Tian Ya-ni(田亚妮), *et al.* Metal promoter effect of Ni-M / SiO₂ in hydrogenation of 1, 4-butynediol(Ni-M / SiO₂ 催化 1, 4-丁炔二醇加氢的金属助剂效应)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(1): 83-89.
- [8] Fu Q, Li W X, Yao Y X, *et al.* Interface-confined ferrous centers for catalytic oxidation[J]. *Science*, 2010, **328**(5982): 1141-1144.
- [9] Wu J B, Li P P, Pan Y T, *et al.* Surface lattice-engineered bimetallic nanoparticles and their catalytic properties[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, **41**(24): 8066-8074.
- [10] Stamenkovic V R, Fowler B, Mun B S, *et al.* Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability[J]. *Science*, 2007, **315**(5811): 493-497.
- [11] Xiao B, Niu Z Q, Wang Y G, *et al.* Copper nanocrystal plane effect on stereoselectivity of catalytic deoxygenation of aromatic epoxides[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, **137**(11): 3791-3794.
- [12] Kennedy G, Melaet G, Han H L, *et al.* In situ spectroscopic investigation into the active sites for crotonaldehyde hydrogenation at the Pt nanoparticle-Co₃O₄ interface[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(10): 7140-7141.
- [13] Kennedy G, Baker L R, Somorjai G A. Selective amplification of C = O bond hydrogenation on Pt/TiO₂: Catalytic reaction and sum-frequency generation vibrational spectroscopy studies of crotonaldehyde hydrogenation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **53**(13): 3405-3408.
- [14] Wang X F, He Y F, Li Y Z, *et al.* Atomic layer deposited Pt-Co bimetallic catalysts for selective hydrogenation of α, β -unsaturated aldehydes to unsaturated alcohols[J]. *J Catal*, 2018, **366**: 61-69.
- [15] Yu J, Yang Y S, Chen L F, *et al.* NiBi intermetallic compounds catalyst toward selective hydrogenation of unsaturated aldehydes[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2020, **277**(15): 119273.
- [16] Tamura M, Tokonami K, Nakagawa Y, *et al.* Selective hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol over metal oxide modified Ir catalysts and mechanistic insight[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(6): 3600-3609.
- [17] Taniya K, Jinno H, Kishida M, *et al.* Preparation of Sn-modified silica-coated Pt catalysts: A new Pt-Sn bimetallic model catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde[J]. *J Catal*, 2012, **288**: 84-91.
- [18] Yang Shu-wu(杨树武), Xu Jiang(徐 江), Xin Qin(辛勤). Advances in the selective hydrogenation of C = C and C = O bonds in α - β -unsaturated aldehydes(α - β 不饱和醛中 C = C 和 C = O 键选择加氢的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 1998, **12**(2): 152-160.
- [19] Zhang Wei(张 伟), Wang Hong(王 红). Research progress in the catalysts for selective hydrogenation of α, β -unsaturated aldehyde(α, β -不饱和醛选择性加氢催化剂研究进展)[J]. *Zhejiang Chem Ind*, 2015, **46**(10): 37-40.
- [20] Hu Yi-ming(胡一鸣), Zheng Wan-bin(郑万彬), Tang Cen(汤 岑), *et al.* Recent advances in selective hydrogenation of crotonaldehyde over noble metal catalysts(贵金属催化剂上巴豆醛选择性加氢的研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(4): 366-377.
- [21] Wang P, Zhao J, Li X B, *et al.* Assembly of ZIF nanostructures around free Pt nanoparticles: Efficient size-selective catalysts for hydrogenation of alkenes under mild conditions[J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(32): 3330-3332.
- [22] Bavykina A, Kolobov N, Khan I S, *et al.* Metal-organic frameworks in heterogeneous catalysis: Recent progress, new trends, and future perspectives[J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(16): 8468-8535.
- [23] Yang Q H, Xu Q, Jiang H L, *et al.* Metal-organic frameworks meet metal nanoparticles: Synergistic effect for enhanced catalysis[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**(15): 4774-4808.
- [24] Wang Q, Astruc D. State of the art and prospects in metal-organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis[J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(2): 1438-1511.
- [25] Li D D, Xu H Q, Jiao L, *et al.* Metal-organic frameworks for catalysis: State of the art, challenges, and opportunities[J]. *J Energy Chem*, 2019, **1**(1): 100005.
- [26] Xu Wen-yuan(徐文媛), Wang Yan(汪 焱), Li Su-ying

- (李素颖), *et al.* Progress in synthesis and application of metal-organic framework compounds(金属有机骨架化合物的合成方法及应用进展)[J]. *Appl Chem Ind(应用化工)*, 2020, **49**(1): 182–189.
- [27] Zhang L L, Zhou M X, Wang A Q, *et al.* Selective hydrogenation over supported metal catalysts: From nanoparticles to single atoms[J]. *Chem Rev*, 2020, **120**(2): 683–733.
- [28] Stephenson C J, Whitford C L, Stair P C, *et al.* Chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde catalyzed by an Au@ZIF-8 composite[J]. *ChemCatChem*, 2016, **8**(4): 855–860.
- [29] Lan X C, Huang N, Wang J F, *et al.* Geometric effect in the highly selective hydrogenation of 3-methylcrotonaldehyde over Pt@ZIF-8 core-shell catalysts[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, **7**(12): 2601–2608.
- [30] Lan X C, Xue K Z, Wang T F. Combined synergetic and steric effects for highly selective hydrogenation of unsaturated aldehyde[J]. *J Catal*, 2019, **372**: 49–60.
- [31] Xue K Z, Lan X C, Wang J F, *et al.* Synthesis of Pt@MAF-6 as a steric effect catalyst for selective hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. *Catal Lett*, 2020, **150**(11): 3234–3242.
- [32] Guo Z Y, Xiao C X, Maligal-Ganesh R V, *et al.* Pt nanoclusters confined within metal organic framework cavities for chemoselective cinnamaldehyde hydrogenation[J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(5): 1340–1348.
- [33] Ye H S, Zhao H Y, Jiang Y Y, *et al.* Catalytic transfer hydrogenation of the C = O bond in unsaturated aldehydes over Pt nanoparticles embedded in porous UiO-66 nanoparticles[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, **3**(12): 12260–12268.
- [34] Tian Z, Chen D L, He T, *et al.* Theoretical evidence on the confinement effect of Pt@UiO-66-NH₂ for cinnamaldehyde hydrogenation[J]. *J Phys Chem C*, 2019, **123**(36): 22114–22122.
- [35] Xu T T, Sun K, Gao D W, *et al.* Atomic-layer-deposition-formed sacrificial template for the construction of an MIL-53 shell to increase selectivity of hydrogenation reactions[J]. *Chem Commun*, 2019, **55**(53): 7651–7654.
- [36] Long Y, Song S Y, Li J, *et al.* Pt/CeO₂@MOF Core@Shell nanoreactor for selective hydrogenation of furfural via the channel screening effect[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(9): 8506–8512.
- [37] Chen D X, Yang W J, Jiao L, *et al.* Boosting catalysis of Pd nanoparticles in MOFs by pore wall engineering: The roles of electron transfer and adsorption energy[J]. *Adv Mater*, 2020, **32**(30): 2000041.
- [38] Zhao H H, Song H L, Chou L J. Nickel nanoparticles supported on MOF-5: Synthesis and catalytic hydrogenation properties[J]. *Inorg Chem Commun*, 2012, **15**: 261–265.
- [39] Bakuru V R, Kalidindi S B. Synergistic hydrogenation over palladium through the assembly of MIL-101(Fe) MOF over palladium nanocubes[J]. *Chem-Eur J*, 2017, **23**(65): 16456–16459.
- [40] Liu H L, Li Z, Li Y W. Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over a Pt-lewis acid collaborative catalyst under ambient conditions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, **54**(5): 1487–1497.
- [41] Sawai T, Yonehara T, Yonezawa A, *et al.* Preparation of Pd/MOF and Ru/MOF catalysts and catalytic performance for hydrogenation and cross-coupling reactions[J]. *J Jpn Petrol Inst*, 2014, **57**(1): 58–64.
- [42] Yang L X, Wu H Q, Gao H Y, *et al.* Hybrid catalyst of a metal-organic framework, metal nanoparticles, and oxide that enables strong steric constraint and metal-support interaction for the highly effective and selective hydrogenation of cinnamaldehyde[J]. *Inorg Chem*, 2018, **57**(20): 12461–12465.
- [43] Zhang N, Shao Q, Wang P T, *et al.* Porous Pt-Ni nanowires within in situ generated metal-organic frameworks for highly chemoselective cinnamaldehyde hydrogenation[J]. *Small*, 2018, **14**(19): 1704318.
- [44] Liu H L, Chang L N, Chen L Y, *et al.* Nanocomposites of platinum/metal-organic frameworks coated with metal-organic frameworks with remarkably enhanced chemoselectivity for cinnamaldehyde hydrogenation[J]. *ChemCatChem*, 2016, **8**(5): 946–951.
- [45] Zhao M T, Yuan K, Wang Y, *et al.* Metal-organic frameworks as selectivity regulators for hydrogenation reactions[J]. *Nature*, 2016, **539**(7627): 76–80.
- [46] Yuan K, Song T Q, Wang D W, *et al.* Effective and selective catalysts for cinnamaldehyde hydrogenation: Hydrophobic hybrids of metal-organic frameworks, metal nanoparticles, and micro- and mesoporous polymers[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2018, **57**(20): 5708–5713.
- [47] Gui H S, Liu S H, Lv Y, *et al.* Transfer hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol in hydrophobically modified core-shell MOFs nanoreactor: Identification of the formed metal-N as the structure of An active site[J]. *J Catal*, 2019, **381**: 468–481.
- [48] Plessers E, De Vos D E, Roeyffers M B J, *et al.* Chemoselective reduction of α, β -unsaturated carbonyl

- compounds with UiO-66 materials[J]. *J Catal*, 2016, **340**: 136–143.
- [49] Zhang W L, Shi W X, Ji W L, *et al.* Microenvironment of MOF channel coordination with Pt NPs for selective hydrogenation of unsaturated aldehydes[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(10): 5805–5813.
- [50] Yuan Q Q, Zhang D M, Van Haandel L, *et al.* Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2015, **406**: 58–64.
- [51] Shen K, Chen X D, Chen J Y, *et al.* Development of MOF-Derived carbon-based nanomaterials for efficient catalysis[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(9): 5887–5903.
- [52] Wildgoose G G, Banks C E, Compton R G. Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: Methods and applications[J]. *Small*, 2006, **2**(2): 182–193.
- [53] Georgakilas V, Perman J A, Tucek J, *et al.* Broad family of carbon nanoallotropes: Classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures [J]. *Chem Rev*, 2015, **115**(11): 4744–4822.
- [54] Su D S, Perathoner S, Centi G. Nanocarbons for the development of advanced catalysts[J]. *Chem Rev*, 2013, **113**(8): 5782–5816.
- [55] Chen H R, Shen K, Tan Y P, *et al.* Multishell hollow metal/nitrogen/carbon dodecahedrons with precisely controlled architectures and synergistically enhanced catalytic properties[J]. *ACS Nano*, 2019, **13**(7): 7800–7810.
- [56] Gong W B, Lin Y, Chen C, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotube confined Co-N_x sites for selective hydrogenation of biomass-derived compounds[J]. *Adv Mater*, 2019, **31**(11): 1808341.
- [57] Lv Y, Han M M, Gong W B, *et al.* Fe-Co Alloyed nanoparticles catalyzing efficient hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol in water[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**(52): 23521–23526.
- [58] Lo W S, Chou L Y, Young A P, *et al.* Probing the interface between encapsulated nanoparticles and metal-organic frameworks for catalytic selectivity control[J]. *Chem Mater*, 2021, **33**(6): 1946–1953.
- [59] Li Y, Lo W S, Zhang F R, *et al.* Creating an aligned interface between nanoparticles and MOFs by concurrent replacement of capping agents[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, **143**(13): 5182–5190.

Progresses in the Application of MOFs in Selective Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes

SHEN Hai-yu^{1,2}, ZHAO Hua-hua¹, YANG Jian¹, ZHAO Jun¹, YAN Liang¹, SONG Huan-ling^{1*},
CHOU Ling-jun^{1,3*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Suzhou Research Institute of LICP, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

Abstract: It has been attracting attention for a long time that selective hydrogenation of unsaturated aldehydes to unsaturated alcohol is often selected as a representative reaction for the selective hydrogenation of C = O bond. However, it is still a great challenge to obtain the efficient catalysts with high activity and selectivity. In recent years, due to the unique properties of metal organic frameworks (MOFs) materials, they were focused on the field of hydrogenation by more and more researchers, which were often used as catalyst supports or directly as catalysts to improve the yields of unsaturated alcohols. Therefore, this paper reviews the latest progress and technical challenges of different MOFs and their derivatives in the selective hydrogenation of unsaturated aldehydes, and the properties of these materials are also discussed. In addition, the analysis of catalyst structure, catalytic performance and reaction mechanism was reviewed to provide research ideas for designing effective catalysts and achieving higher yields of unsaturated alcohols.

Key words: unsaturated aldehydes; selective hydrogenation; unsaturated alcohol; MOFs