

共轭微孔聚合物的制备及应用研究进展

胡孝文, 王海鸽, 何 颜, 李慧欣, 李慧敏, 程中桦, 廖耀祖

(东华大学材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要: 共轭微孔聚合物是一类由全共轭分子链构筑, 具有三维网络骨架、自具微孔结构且孔径小于 2 nm 的有机多孔材料。从分子结构上看, 共轭单元的刚性和成键方式导致其骨架能有效地支撑起微孔通道, 而不像共轭小分子或线性共轭聚合物那样通过 π - π 堆积形成致密的凝聚体。因此, 共轭微孔聚合物既拥有某些共轭聚合物的光电性质, 又能够提供稳定的多孔性; 同时, 还具有功能调控、环境稳定性高、制备路径简单和多元化等特点。自 2007 年首次制备获得共轭微孔聚合物以来, 至今为止已经发展了多种制备方法, 并且在气体吸附、化学传感、异相催化、能量存储与转换等诸多领域取得了重要应用。系统归纳了共轭微孔聚合物的制备方法和应用, 同时总结了共轭微孔聚合物研究目前存在的主要问题以及未来发展方向。

关键词: 共轭微孔聚合物; 有机多孔材料; 制备方法; 气体吸附; 化学传感; 异相催化; 能量存储与转换

中图分类号: TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)04-0365-10

Research Progress in Preparation and Applications of Conjugated Microporous Polymers

HU Xiaowen, WANG Haige, HE Yan, LI Huixin, LI Huimin,
CHENG Zhonghua, LIAO Yaozu

(State Key Laboratory for Modification of Fibers and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Conjugated microporous polymers (CMPs) are a class of porous organic polymers, which consist of fully conjugated molecular chains with a three-dimensional network skeleton and have a microporous structure with a pore diameter of less than 2 nm. From the molecular structure, the rigidity and bonding mode of the conjugated units render its skeleton to effectively support the microporous channel, instead of forming a π - π stacking like those dense agglomerates as found in conjugated small molecules, linear conjugated polymers. Therefore, CMPs not only possess the photoelectric properties of certain conjugated polymers, but also provide stable porosity, and have the characteristics of functional cutting, high environmental stability, simple preparation pathway and diversification. Since the first preparation of CMPs in 2007, various preparation methods have been developed so far, and a series of applications have been achieved in the fields of gas adsorption, chemical sensing, heterogeneous catalysis, energy storage and conversion. In this review, the preparation methods and applications of conjugated microporous polymers are summarized, and the main problems and future development directions of CMPs are summarized.

Key words: conjugated microporous polymer; organic porous materials; preparation; gas adsorption; chemical sensing; catalysis; energy storage and conversion

1 前 言

有机多孔聚合物(porous organic polymers, POPs)是由 C, H, O, N, B 等轻质元素组成, 具有较高比表面积和孔结构可调控的新型聚合物材料。与常规无机多孔材料和金属有机框架材料相比, POPs 具有质量更轻、比表面积更大的优点。同时, 由于 POPs 的分子可设计性、孔结构和功能可调控等特点, 广泛应用于气体吸附、化学传感、异相催化、能量存储与转换等领域。基于其结

收稿日期: 2018-11-27 修回日期: 2019-01-21

基金项目: 中央高校基本科研业务资助项目(2232019A3-01); 国家自然科学基金资助项目(51673039, 51873036); 上海市浦江人才计划(16PJ1400300)

第一作者: 胡孝文, 男, 1995 年生, 硕士研究生

通讯作者: 廖耀祖, 男, 1982 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: yzliao@dhu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.04.06

构特点,这类材料可分为 4 种类型。通过密集交联来阻止高分子链紧密堆积形成微孔结构的聚合物,即超交联聚合物(hyper-cross-linked polymers, HCPs);通过刚性和扭曲基团阻止链密集堆积而形成的聚合物,即自具微孔聚合物(polymers of intrinsic microporosity, PIMs);基于刚性骨架的可逆缩合反应形成的聚合物,即共价有机骨架聚合物(covalent organic frameworks, COFs);通过构建大共轭体系形成分子网络结构的刚性聚合物,即共轭微孔聚合物(conjugated microporous polymers, CMPs)。

近年来, CMPs 作为新兴的有机多孔材料尤为受到研究者的关注。其重要的特点是:化学结构由全共轭分子链围筑,具有三维网络骨架、自具微孔结构且孔径小于 2 nm。从分子结构上看,共轭单元的刚性和成键方式,导致 CMPs 骨架能有效地支撑起微孔通道,而不像共轭小分子或是线性共轭高分子那样通过 π - π 堆积而形成致密的凝聚体。因此, CMPs 既拥有某些共轭聚合物的光电性质,又能够提供稳定的多孔性,还具有功能调控、环境稳定、制备路径简单和多元化等特点。

2007 年英国利物浦大学 Cooper 课题组^[1]首次报道了这类多孔聚合物——聚乙炔撑芳基(PAEs)网络化合物。PAEs 具有无定型的结构,最早被用于二氧化碳和氢气的低压吸附或存储,其气体吸附热力学行为与结晶态 COFs 很类似。随着研究的深入,各种新型 CMPs 不断地被合成出来,其比表面积、孔体积以及气体吸附能力不断提高。目前, CMPs 主要通过金属偶联反应(如 Yamamoto, Suzuki, Sonogashira 反应)、席夫碱反应以及环化反应等键合不同拓扑序列(如 C2、C3、C4 及 C6)共轭单体进行制备。进而对 CMPs 化学修饰和功能调控,使之在气体吸附分离、异相催化、光能捕获和转移、能源存储以及化学传感等领域展现出重要的应用价值^[2]。本论文旨在对共轭微孔聚合物的制备方法和应用进行系统归纳,并对目前该研究领域存在的问题进行分析与展望。

2 共轭微孔聚合物的制备方法

为使 CMPs 具备多孔共轭结构,采用的构筑结构单元应至少具有两个反应位点或交联点,不同结构单元的连接方式主要通过共价键连接。根据结构单元的几何形状不同,可以将其分为 C2、C3、C4 和 C6 4 种类型,不同类型的结构单元可通过自聚反应或者偶联反应形成三维网络高分子。选择不同结构单元可制备得到不同的目标产物,因此 CMPs 具有很强的分子设计性。通常,制备方法分为金属偶联反应(如 Suzuki, Yamamoto, Sonogashira, Buchwald-Hartwig, Glaser)、氧化聚合、环化三聚反应等。

2.1 Suzuki 偶联反应

Suzuki 偶联反应也称为铃木反应,一般为芳基硼酸与氯、溴、碘卤代芳烃在零价钯配合物催化下,发生交叉偶联反应。其优点是反应条件较温和、区域和立体选择性强以及官能团环境容忍性好等,能够满足 CMPs 结构多样化的合成需求。2010 年, Jiang 等^[3]通过 Suzuki 偶联聚合反应制备聚苯撑骨架 PP-CMP,能够激发能量转移,增强载流子的迁移能力,在光捕获方面有重要应用前景。

CMPs 的交联网络和刚性骨架导致其具有极好的化学稳定性,但是不溶不熔,加工性能差。Cooper 等^[4]通过 Suzuki 反应首次制备出可溶性 SCMP1。但是,当 SCMP1 加工为薄膜时,其比表面积由 505 下降到 12 m²/g,对氢气的吸附影响不大(4 mmol/g, 0.1 MPa, 77 K),氮气吸附迅速下降(0.4 mmol/g, 0.1 MPa, 77 K)。该研究为 CMPs 的溶液加工提供了新方向。Cooper 等^[5]继而通过 Suzuki 偶联反应制备了一系列高量子产率白光发射的 CMPs。此外,他还发现通过改变单体的加成顺序可以得到不同的结构域,对荧光性能有很强影响。将多孔聚合物制成荧光传感器,可对挥发性有机化合物(VOCs)进行高灵敏度检测。基于 Suzuki 偶联^[6],改变单体链长和键型,合成的联苯型 CMPs 和螺二氟化物型 CMPs 还具有良好的光催化产氢性能。

2.2 Yamamoto 偶联反应

Yamamoto 偶联反应也称为山本反应,是卤代芳烃在过渡金属镍催化作用下形成 C-C 键的交叉偶联反应。2009 年, Thomas 等^[7]首次通过 Yamamoto 偶联反应制备出一系列螺二苄基 YSN-CMPs,通过调节不同结构单体的键长和构型,可调控其比表面积和孔结构。当 2, 2', 7, 7'-四溴-9, 9'-螺二苄自聚时,得到 CMPs 的比表面积为 1275 m²/g;当其与对二溴苯共聚时,聚合物比表面积降为 887 m²/g;与间二溴苯共聚时,比表面积降为 361 m²/g;与邻二溴苯共聚时,比表面积仅为 5 m²/g。因此,不同的结构单元会极大地影响 CMPs 的孔结构,一般而言,对位取代芳基单体有利于多孔结构的形成^[8]。Xu 等^[9]利用 Yamamoto 偶联反应,以四(4-溴苯基)乙烯(TPTBE)作为单组分合成了一种新型共轭微孔聚合物(TPE-CMP)。在得到的聚合物中,TPE 单元直接连接形成一个连锁网络,限制了苯基的旋转,使之具有高的发光活性,在可见光全解水制氢方面有很大的潜力。

但是, Yamamoto 偶联反应使用的镍催化剂易氧化吸水而导致失活,因此反应过程中严格控制无水无氧条件,一定程度上提高了 CMPs 的制备成本。

2.3 Sonogashira 偶联反应

Sonogashira 偶联反应是端炔基和卤代芳烃在钯催化

剂和铜(I)盐催化剂作用下的交叉偶联反应。2007年, Cooper等^[10]通过 Sonogashira 偶联反应, 首次发现并报道了一系列 CMPs, 并对其骨架中的炔基功能化处理。2012年, Weber等^[11]利用硫醇-炔基反应, 对 CMP-1 进行后处理(图 1)。相比于处理前的, 功能化处理后的 CMP-1 的氮气脱吸附比表面积略有下降, 但其二氧化碳吸附能力略有上升。但是, 过度的功能化则会导致 CMPs 的比表面积和二氧化碳吸附能力下降。Liras等^[12]通过 Sonogashira-Hagihara 交叉偶联反应, 设计合成了基于 BODIPY 染料(CMPBDP)的新型 CMPs, 显示出优异的发光性质和

有效的非均相光催化活性。CMPBDP 具有高热稳定性和高表面积, 具有微孔尺寸, 并且在可见光(500 nm)下通过单线态氧有效催化硫代苯甲醚, 使之高选择性氧化成相应的亚砜, 光催化活性大大提高, 并且循环使用性能非常优异。Qian等^[13]通过 Sonogashira-Hagihara 交叉偶联聚合, 从 2, 3, 5-三溴噻吩类乙炔苯单体出发, 设计合成了噻吩基 CMPs 网络 SCMPs(图 2), 具有丰富的孔隙率、共轭网络结构和富电子结构。其最高比表面积达 855 m²/g, 对碘有较好的吸附能力, 在 353 K 和正常大气的密闭容器中, 对碘的吸附率高达 222%(质量分数, 下同)。

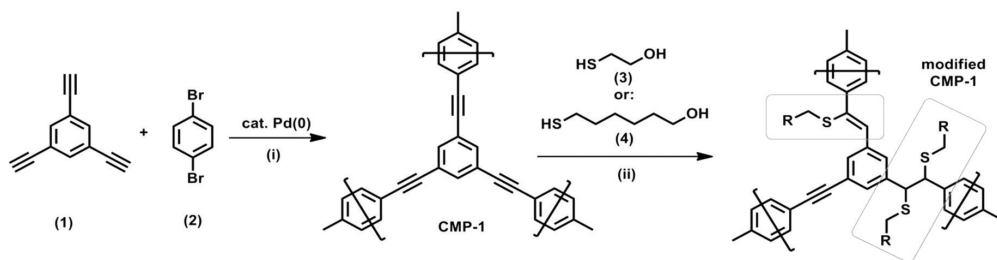


图 1 CMP-1 的合成方法及后处理方法^[11]

Fig. 1 Synthesis and post-treatment of CMP-1^[11]

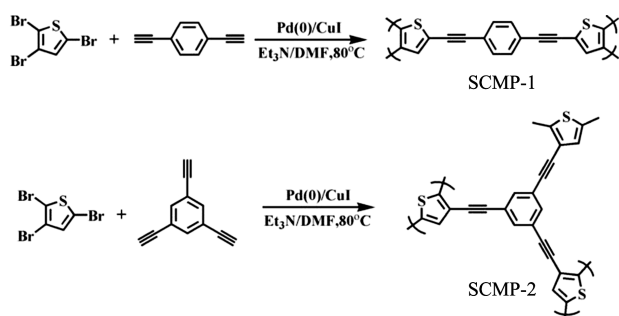


图 2 SCMP-1 和 SCMP-2 的合成方法^[13]

Fig. 2 Synthesis of SCMP-1 and SCMP-2^[13]

2.4 Buchwald-Hartwig 偶联反应

Buchwald-Hartwig 偶联反应是卤代芳烃和芳香胺在少量钯催化剂的作用下, 反应生成 C-N 键的偶合反应。2008年, Fréchet等^[14]首次通过 Buchwald-Hartwig 反应制备了聚苯胺网络结构, 用于氢气吸附。自 2014年起, 作者课题组^[15]将此方法广泛地拓展到 CMPs 的高效制备上。以三(4-溴苯基)胺为核心, 选取不同芳香胺为连接点, 制备了一系列的聚三苯基胺 CMP (PTPAs)(图 3)。通过改变芳香胺的共轭长度及刚性, 可调控 PTPAs 的比表面积及孔结构。研究结果表明共轭长度更长、刚性更强的芳香胺可实现更大的比表面积, 最高达 530 m²/g。

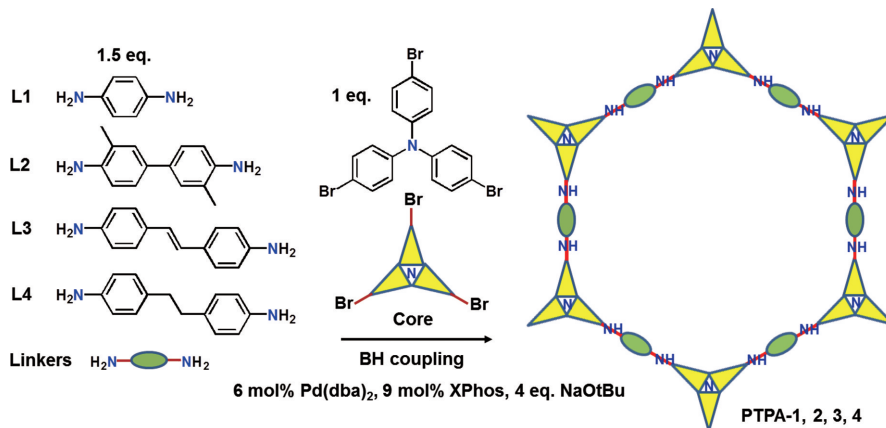


图 3 Buchwald-Hartwig 偶联反应制备 CMPs^[15]

Fig. 3 CMPs synthesized by Buchwald-Hartwig coupling reaction^[15]

进而以六(4-溴苯基)苯(HBB)为核心^[16],与不同芳基二胺反应成功制备了一系列超交联六苯基苯共轭微孔聚合物(HCMPs)(图4)。其比表面积达 430 m²/g,呈现非常均一的微孔分布。大量胺官能团和微孔的存在,为

HCMPs 提供了极高的碘亲和力,其吸附能力高达 336%。这种方法为制备主链含氮的 CMPs 提供了非常有效的路径。利用双氧水和肼分别对 HCMPs 进行后处理,通过调节其氧化还原态,实现对碘气和二氧化碳的选择性吸附。

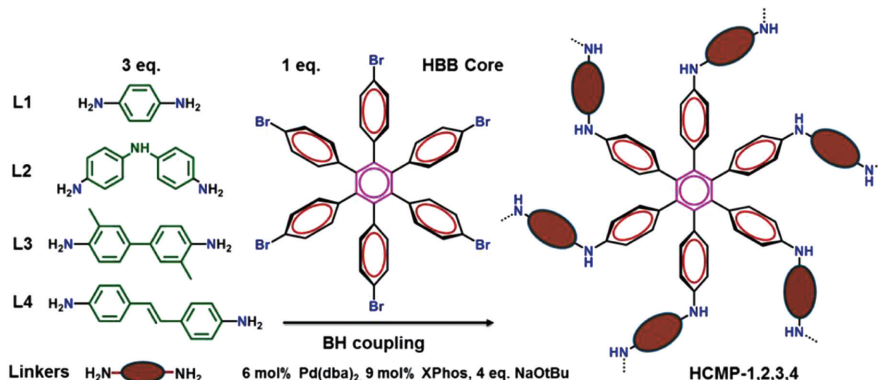


图4 Buchwald-Hartwig 偶联反应制备 HCMPs^[16]

Fig. 4 HCMPs synthesized by Buchwald-Hartwig coupling reaction^[16]

2.5 Glaser 偶联反应

Glaser 偶联反应是末端炔烃自身的氧化偶联反应,生成二炔烃化合物。2010 年, Deng 等^[17]制备出双炔基 CMPs,并对其用茛锂在四氢呋喃溶液中进行锂掺杂(图5),发现当锂含量为 0.5%(质量分数)时,聚合物对氢气的吸附力显著提高,在 77 K、0.1 MPa 大气压下,氢气吸附量由原来的 1.6% 提升为 6.1%。若锂含量大于 0.5%,氢气吸附量反而会下降。之后,他们利用聚合物的超疏水性^[18],实现了油水分离和对有机溶剂的高效吸附。Xu 等^[19]以 1,3,5-三(4-乙炔苯基)-苯(TEPB)和 1,3,5-三乙炔基苯(TEB)为原料经 Glaser 偶联反应合成了 PTEPB 和 PTEB,在 420 nm 可见光激发下分别表现出的光量子效率分别为 10.3% 和 7.6%;利用全太阳光谱测得的太阳-氢转换效率可达 0.6%。

总体而言,通过不同金属偶联反应可得到不同特性的 CMPs。通过 Sonogashira-Hagihara 偶联反应和 Glaser 偶联反应得到的 CMP 中含有炔基,可对其进行后处理和功能化。通过 Buchwald-Hartwig 偶联反应可引入 C-N 键,赋予 CMP 一定的氧化还原性,在二氧化碳选择性捕集、电化学储能方面有重要应用前景。

2.6 氧化聚合反应

氧化聚合是指含有活泼氢原子的化合物在氧化催化剂的作用下,脱氢偶联形成聚合物的方法。根据氧化形式的不同,可分为化学氧化聚合和电化学氧化聚合。

化学氧化聚合是在氧化剂如 FeCl₃ 等作用下,单体脱氢聚合的反应。Han 等^[20]利用咔唑单体,在 FeCl₃ 的作用下进行聚合,得到的咔唑基 CMP,比表面积高达 2220 m²/g,表现出良好的二氧化碳(21.2%, 0.1 MPa, 273 K)和氢气

(2.8%, 0.1 MPa, 77 K)的存储能力,并展现出良好的二氧化碳/氮气、二氧化碳/甲烷选择性吸附。之后,他们^[21]又通过设计咔唑单体的结构单元来调控 CMP 即咔唑多孔聚合物(CPOP)的孔特性(图5),其中 CPOP-9 主要为介孔结构,其比表面积高达 2440 m²/g。相比于 CPOP-8(208 mg/g)和 CPOP-10(181 mg/g),CPOP-9 在 298 K、饱和蒸汽压下对水蒸气的吸附量为 804 mg/g,说明孔尺寸对水蒸气的吸附具有极大影响。同时,CPOP-9 对二氧化碳、氢气和甲苯蒸气也有极好的吸附性能。

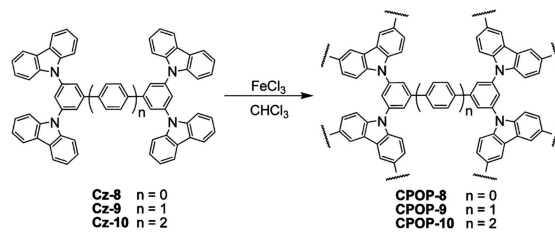


图5 化学氧化聚合制备咔唑基 CMPs^[21]

Fig. 5 Carbazole-based CMPs synthesized by chemical oxidative polymerization^[21]

Zhang 等^[22]发现 CPOP-8 的咔唑多孔结构具有极好的光催化性能,如苯甲酰甲基溴的脱卤还原、烷基硼酸氧化。这归功于 CPOP-8 共轭结构和多孔特性,可增加对可见光的吸收、加速反应速率。同样,可对含有活泼氢的星型噻吩或苯胺单体进行氧化聚合^[23],得到相对应的 CMPs。此外,作者课题组通过改进合成方法,发现咔唑基 CMPs 是优良的炭前驱体(图6),在超级电容器等能源存储领域应用潜力巨大^[24]。Su 等^[25]以 1,3,5-三(9-咔唑基)苯(TCB)为单体,通过简单的无水 FeCl₃ 的氧化偶联得

到了碳氮化共轭微孔聚合物 (C-CMPs)。C-CMPs 具有很高的孔隙率和高达 $1137 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积。C-CMPs 用于可见光催化伯胺和仲胺的氧化、氮杂环的耗氧脱氢和硫化物的氧化等反应，均具有较高的催化效率。此外，C-CMPs 光催化剂可以循环使用，并且经过多次重复使用后催化效率没有明显下降。Han 等^[26] 采用类似方法制备了含三环金属化铱配合物的咪唑基多孔聚合物 CPOP-20 和 CPOP-21，比表面积最高为 $480 \text{ m}^2/\text{g}$ ，具备良好的磷光性能，可作为 Aza-Henry 反应的多相有机光催化剂。

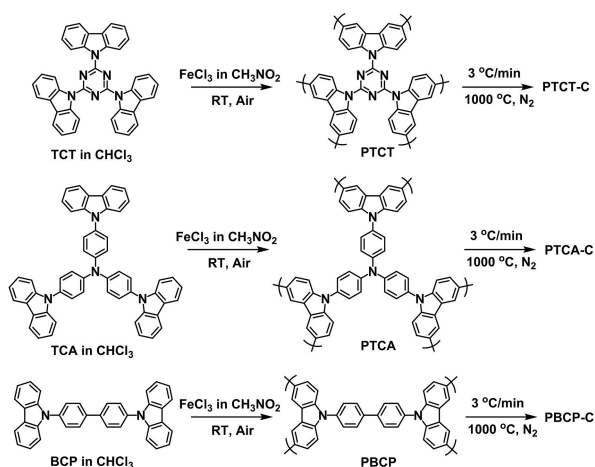


图 6 咪唑基 CMPs 及其炭材料的制备方法^[24]

Fig. 6 Preparation method of carbazole-based CMPs and derived carbons^[24]

电化学聚合也是一种特殊的氧化聚合，是单体在电极上因氧化或还原发生的聚合反应。Ma 等^[27] 在基板上通过多次的循环伏安，采用电化学聚合修饰的咪唑单体制备 CMP 薄膜 (图 7)。该薄膜具有微孔结构，并且通过电化学掺杂可以提高薄膜的导电率。之后，他们将咪唑单元接枝在含锌卟啉环上，将其电沉积在导电玻璃上得到 CMP 薄膜^[28]，利用卟啉环的氧化还原性，将其用于超级电容器，高度交联网络结构和多孔特性有利于电荷的存储以及电解液和电极的接触，在 $0.1 \text{ mol/L Bu}_4\text{NPF}_6$ 电解液中， 5 A/g 电流密度下，其电容量为 142 F/g 。



图 7 电化学聚合制备咪唑基 CMPs^[27]

Fig. 7 Carbazole-based CMPs synthesized by electrochemical polymerization^[27]

对于化学氧化聚合而言，合成的 CMP 一般为粉末，由于 CMP 的交联网络结构导致其不溶不熔，不利于后期加工。而电化学氧化聚合可直接得到 CMP 薄膜，便于膜器件的开发与应用。

2.7 炔基环化反应

炔基环化反应是以钴为催化剂，单体在溶剂中加热回流制备聚合物的方法。Liu 等^[29] 利用不同长度的炔基单体，实现了 CMP 孔径及比表面积的精准确控 (图 8)。

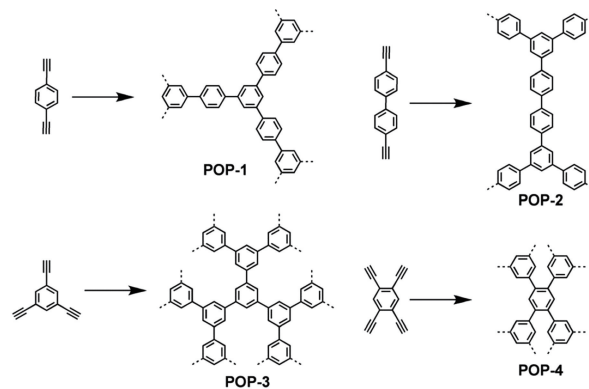


图 8 炔基单体环化三聚反应^[29]

Fig. 8 Cyclotrimer reaction of alkynyl monomer^[29]

2.8 氰基环化反应

氰基环化反应是将 ZnCl_2 与单体共混后，在离子热条件下制备多孔聚合物的方法，其中 ZnCl_2 具有溶剂、催化剂以及模板制孔剂的作用。该方法得到的 CMPs 又称为共价三嗪类聚合物 (covalent triazine-based frameworks, CTFs)，与其它 CMPs 不同，该类聚合物也具备一定的结晶性，又属于 COFs 范畴。2008 年，Thomas 等^[30] 在 400 °C 下熔融的 ZnCl_2 中，利用腈类小分子首次制备出 CTFs (图 9)。通过调控温度^[31]、单体^[32] 及反应动力学参数^[33]，制备不同孔结构和特性的 CTFs。

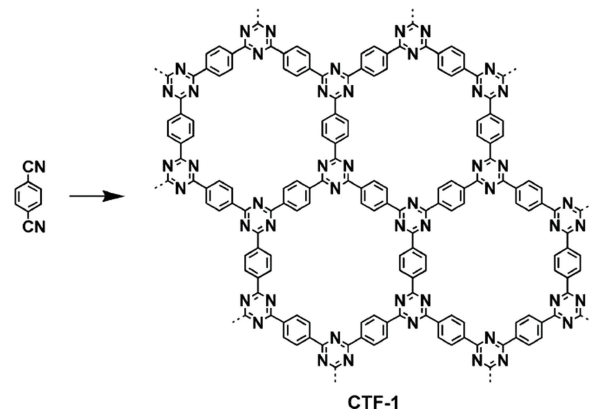


图 9 氰基单体环化三聚反应合成 CTFs^[30]

Fig. 9 CTFs synthesized by cyclotrimer reaction of cyano monomer^[30]

Li 等^[34]在 ZnCl_2 熔体中通过改变温度开发了一类四氰基喹啉并二甲烷衍生的导电微孔共价三嗪基骨架 TCNQ-CTFs (图 10)。TCNQ-CTFs 具有高氮含量 (>8%) 和大比表面积 (>3600 m^2/g)。这些 CTFs 具有优异的比电容, 最高值超过 380 F/g, 能量密度达到 42.8 Wh/kg, 并且在 10 000 次循环后其比电容没有明显的降低, 具有显著的循环稳定性。这类 CTFs 在作为电化学储能系统的高性能电极材料时具有巨大潜力。但是, 离子热法制备

CTFs 需要高温高压的苛刻条件, 聚合物成膜能力差。利用 ZnCl_2 可以作为路易斯酸催化反应的特点, Dai 等^[35]将 4, 4'-联苯二甲腈置于三氟甲磺酸(强酸)中 110 $^\circ\text{C}$ 反应约 3 min, 除去多余的反应产物, 即可形成 TCNQ-CTFs 薄膜。由于三嗪环独特的结构, CTFs 在催化^[36, 37]、能源存储^[38]、气体吸附分离^[39, 40]、光催化^[41, 42]等领域都有广泛的应用。

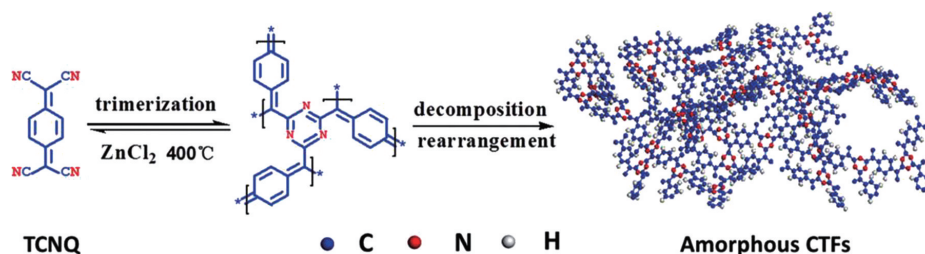


图 10 离子热方法制备 TCNQ-CTFs^[34]

Fig. 10 TCNQ-CTFs synthesized by ionic thermal method^[34]

3 共轭微孔聚合物的应用

由于 CMPs 具有丰富微孔结构、 π - π 共轭体系、分子可设计性等优点, 在面对环境和能源领域的应用挑战时, 表现出很好的发展潜能。CMPs 在吸附分离、异相催化、能源存储、光催化产氢、发光器件、化学传感器等领域均有广泛的应用。

3.1 吸附分离

氢气是一种具有高能量密度且绿色清洁的能源。由于氢气具有一定的危险性, 其存储问题一直阻碍着氢气的实际应用。二氧化碳作为温室气体, 对其吸附封装也至关重要。CMPs 是一种新型多孔材料, 大量的微孔提供了足够的吸附和存储空间, 在氢气、二氧化碳等气体、放射碘和有机溶剂吸附等方面有大量应用。对 CMPs 进行后处理和功能化, 又可极大提高其吸附性能。例如, Liu 等^[43]制备了一系列的聚苯撑结构的 CMPs 用于氢气存储, 在 77 K 和 6 MPa 大气压下, POP-1 (1031 m^2/g)、POP-2 (1013 m^2/g)、POP-3 (1246 m^2/g) 和 POP-4 (1033 m^2/g) 的氢气存储量分别为 2.78%、2.71%、3.07% 和 2.35%。氢气吸附是一个热焓控制的过程, 不同芳香共轭骨架中, 氢气的结合能会有差别。对 CMPs 进行锂后处理^[16]或者负载钯^[44], 可提高氢气的吸附量。

甲烷是天然气的重要组成成分, 也是一种存储量丰富的能源气体。与其他气体相比, 在 CMPs 甲烷吸附方面的探究相对较少。Lu 等^[45]发现用锂处理 COP-1 (图 11), 生成的羧酸锂有利于二氧化碳的吸附。同时, COP-1 在 298 K 和

1.8 MPa 压力下, 对甲烷的吸附量为 29 mg/g。锂处理后, 吸附量提高为 39 mg/g。但相比于金属有机框架材料 (metal organic frameworks), CMPs 对甲烷的吸附量仍较低^[46]。

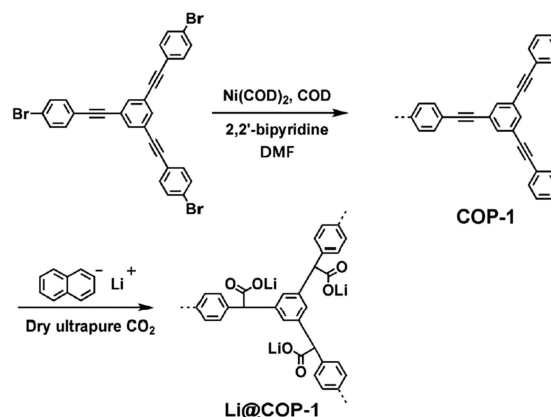


图 11 COP-1 的合成方法及其后锂化处理^[45]

Fig. 11 Synthesis and lithium-treatment of COP-1^[45]

气体选择性对 CMPs 的吸附也是一个重要的参数。比如, 氮元素的引入有利于提高二氧化碳吸附性能以及对氮气的选择性。作者课题组^[14, 15]通过 Buchwald-Hartwig 反应制备了含大量氮元素的 CMPs, 在 273 K、0.1 MPa 下二氧化碳吸附量为 6.5%, 对氮气的选择吸附性系数为 35~105。Qin 等^[47]报道了一系列噻吩基共轭微孔聚合物 SCMPs (图 12)。SCMP-COOH@1 的比表面积可达 911 m^2/g , 在 318 K 和 6 MPa 的条件下, 其二氧化碳吸附量高达 817 mg/g。此外, 相对于氮气和甲烷而言, SCMPs 对二氧化碳具有良好的吸附选择性。

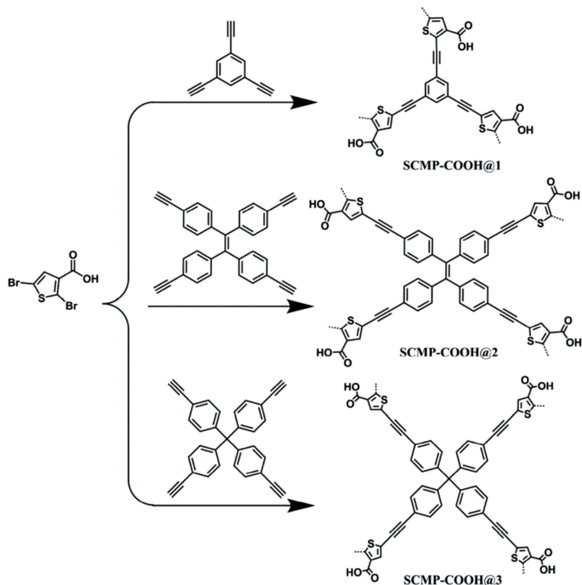


图 12 SCMPs 的合成方法^[47]

Fig. 12 Synthesis of SCMPs^[47]

除气体吸附外, CMPs 还可以有效地吸附有毒化学物质、有机溶剂、染料等。在其骨架中引入疏水基团, 如氟等, 可增加多孔材料的疏水性, 用于油水分离^[48]。同样, 引入亲水基团可增加其亲水性。Cooper 等^[49]利用 Sonogashira 反应, 改变溴代芳烃上的官能团从而得到不同骨架 CMPs (图 13)。当吸附甲基橙染料时, 只有 CMP 的骨架中含有羟基, 才能对甲基橙进行有效吸附。

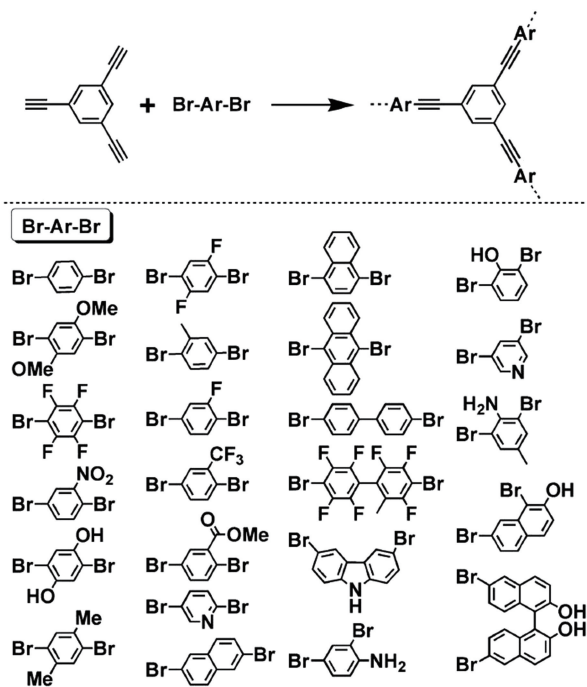


图 13 不同官能团修饰 CMPs 的合成方法^[49]

Fig. 13 Synthesis of CMPs with different functionalities^[49]

3.2 异相催化

由于 CMPs 在分子层次上具有可设计性, 因此可以将不同的官能团修饰在 CMPs 骨架中, 从而形成一些内在的催化位点。同时, 充分利用其多孔特性和共轭骨架, CMPs 可以作为小型纳米反应器。Jiang 等^[50]将金属卟啉作为其中一个结构单元进行 Suzuki 偶联反应, 得到 FeP-CMPs (图 14)。之后将 FeP-CMPs 作为催化剂, 催化反式二苯乙烯进行环氧化反应, 其高比表面积和足够的反应活性位点保证了良好的反应活性, 催化反应转化率为 97%, 转换数高达 97 320。同时, FeP-CMPs 可以重复回收利用, 催化性能没有减弱。

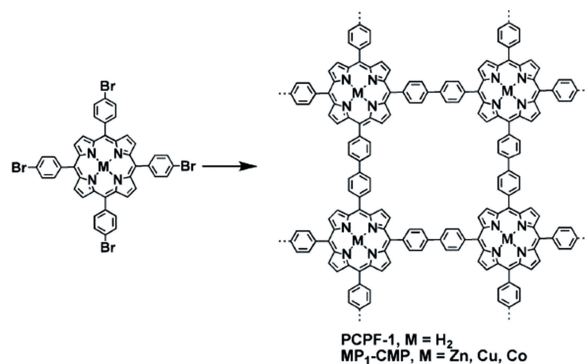


图 14 FeP-CMPs 的合成方法^[50]

Fig. 14 Synthesis of FeP-CMPs^[50]

Deng 等^[51]在设计 CMPs 时, 利用氮氧元素的配位作用, 在 CMPs 中引入 Co 和 Al 金属元素, 其中 Co-CMP、Al-CMP 和 CMP 的比表面积分别为 965、798 和 772 m²/g, 金属元素的引入可略微提高比表面积和二氧化碳吸附能力。配位 Co 和 Al 可作为高活性催化位点, 实现室温条件下二氧化碳和环氧丙烷转换为碳酸丙酯。Thomas 等^[52]在 CTFs 中引入吡啶氮, 与三嗪环中氮和铂一起进行配位, 作为固体催化剂, 催化甲烷生成甲醇。作者课题组^[53]在类聚苯胺 NCMPs 上负载氯化钡, 利用其自身还原性制备钡纳米颗粒负载的聚合物异相催化剂, 表现出优异的 Suzuki 催化活性和循环稳定性。另外, Cao 等^[54]设计了一种具有氰基和吡啶基孔功能的 CMPs 材料。该种 CMPs 材料可以作为一种有效的载体和约束材料, 用于超细银纳米粒子的固定。得到的 Ag⁰@CMP 复合材料可以作为室温下还原硝基苯酚的优良催化剂, 并具有恢复方便、可重用性好等特点。

3.3 电化学能源存储

通过合理的分子设计, 可以使 CMPs 具备高比表面积和强氧化还原性, 用于电化学储能。Jiang 等^[55]通过 Sonogashira 偶联反应制备出用于锂离子电池的正极材料 HATN-CMP (图 15)。HATN-CMP 自身的氧化还原特性和连通的孔结构有利于锂离子的传输和电子转移。

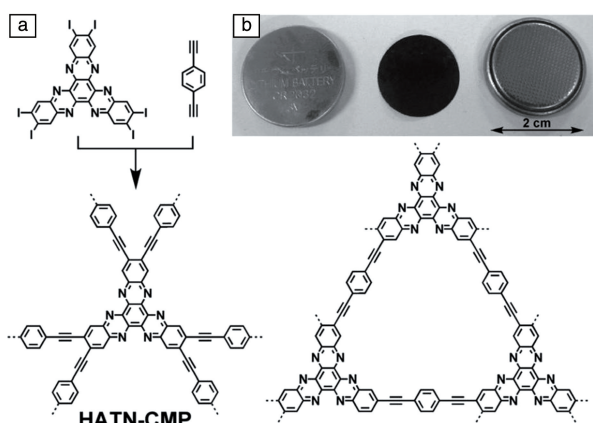


图 15 HATN-CMP 合成和基本孔结构的示意图 (a), HATN-CMP 电极和所构建的锂电池照片 (b)^[55]

Fig. 15 Schematic of the synthesis of HATN-CMP and the elementary pore structure (a), the photos of HATN-CMP electrodes and lithium batteries thus fabricated (b)^[55]

Huang 等^[56]通过一系列的分子合成及设计,制备了亚胺基 TAT-CMP-1 和 TAT-CMP-2,用于超级电容器的电极材料。其中 TAT-CMP-2 显示出更好的电化学性能,在 1 A/g 的电流密度下,电容量为 183 F/g,在 10 A/g 的电流密度下循环 10 000 圈,电容保持率仍有 95%,表现出极好的稳定性能。Zhang 等^[57]报道了一种具有优异电化学性能的含噻吩共轭微孔聚合物 (CMPs) 在 LiBS 中的结构设计策略。具有交联结构和高比表面积 (911 m²/g) 的聚 (3, 3'-联噻吩) 全噻吩基聚合物具有良好的倍率性能和循环稳定性,在 45 mA/g 的电流密度下放电容量高达 1215 mAh/g,并且在 0.5 A/g 的电流密度下循环 1000 次之后仍能保持 663 mAh/g 的电容量,为高性能 LiBS 正极材料的合理设计提供了基础。

作者课题组^[58]通过 Buchwald-Hartwig 偶联的方法,将 2, 6-二氨基蒽醌分别和不同芳基溴化物合成了一系列聚氨基蒽醌 (PAQ) 网络。由于富含氮、氧元素 (总质量分数为 20%) 和较高的比表面积 (600 m²/g) 以及强的氧化还原活性,PAQ 在 1 A/g 的电流密度下在 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 中表现出 576 F/g 的三电极电容特性,在 2 A/g 的电流密度下循环 6000 次之后仍能保持 80%~85% 的电容和接近 100% 的库仑效率 (95%~98%)。由 PAQ 组装的不对称双电极超级电容器在工作电位窗口宽度为 0~1.6 V 时,比电容为 168 F/g,功率密度为 1300 W/kg,能量密度为 60 Wh/kg。此外,电容经历 2000 次循环后库仑效率高达 97%,可以保留 95.5% 的初始电容。基于此,Bandyopadhyay 等^[59]采用茈与 1, 4-苯二胺或 4, 4'-二氨基联苯 Buchwald-Hartwig 偶联,形成了共轭微孔聚合物网络 PYDA 和 PYBDA。其中, PYBDA 具有较好的超级电容器

性能,在 0.5 A/g 电流密度下,在 2 mol/L 的 H₂SO₄ 中表现出具有 456 F/g 的三电极比电容,同时在 100 mV/s 扫描速率下,经过 2000 次循环,电容保持率为 100%。此外,共轭微孔聚合物是优良的炭前驱体,高温碳化后能保持高炭产率和良好的孔道结构,在电化学能量转换方面应用潜力巨大^[60]。

3.4 发光器件

π - π 共轭体系和 3D 骨架使 CMPs 具备荧光特性。Cooper 等^[61]通过调控结构单元的组成,制备了一系列不同能隙的 YPy-CMP, YPy (1.84 eV)、YDPPy (1.90 eV)、YDBPy (2.05 eV) 和 SDBPy (2.37 eV),能隙的不同也使这些材料有不同的荧光特性,比如 YDPPy 在 602 nm 处显示橘色荧光, YDBPy 在 545 和 582 nm 处显示绿色荧光。同样,通过调控结构单元,螺二苄基 CMPs 也有类似的可调荧光性能。Jiang 等^[62]制备出核壳结构的 CMPs 调控其荧光特性,为 CMPs 在该领域的应用提供了新的合成策略。

3.5 光催化析氢

利用太阳能光催化分解水产生氢气和氧气是生产氢气的一种有效途径。CMPs 作为一种半导体材料,具有结构可控性和独特的光吸收特性。Cooper 等^[63]利用 Suzuki 偶联,调控 CP-CMP 中的结构单元,实现了 CP-CMP 光学带隙在 1.94~2.95 eV 的精确调控,特殊单体的组成可赋予 CP-CMP 有效的光催化析氢效果。其研究为 CMP 的应用提供了新的方向。Xu 等^[64]以铜盐为催化剂,在温和条件下通过 Glaser 偶联反应制备超薄聚合物纳米片 PTEPB 和 PTEB,其中 PTEPB 和 PTEB 的光学带隙分别为 2.8 和 2.9 eV,均可吸收可见光,实现了可见光下的纯水分解,也证明了 1, 3-二炔基团在调控催化剂电子结构和提供水分解反应的活性位点方面至关重要。此外,Yu 等^[65]发现联吡啶基团可通过提高 CMP 可见光吸收、和水的浸润性和电荷分离,从而提高光催化析氢活性,同时催化剂中残余的钯也有利于光催化析氢。Xu 等^[66]通过调节茈与苯并噻二唑的比例,合成了一系列具有不同聚合物结构和组成的 CMPs。研究表明,D- π -A 分子结构、 π 交联剂种类、施主/受体比对提高光催化性能有重要作用。通常情况下,D- π -A 聚合物比 D-A 和 D- π -D 聚合物具有更好的光催化性能。

3.6 化学传感器

利用其高比表面积和功能化特性,CMPs 与目标化学物质发生相互作用,实现高灵敏度化学传感功能。Jiang 等^[67]首次报道了具备荧光传感功能的 TCB-CMP。TCB-CMP 在富电子的芳香类蒸气中具有明显的荧光增强现象,但在缺电子氛围下会出现荧光淬灭,在重复使用过

程中无明显的性能下降。微孔可在有限的空间内吸收芳香类蒸气, 提高 TCB-CMP 对气体的检测灵敏度。Cao 等^[68]报道了 COP-3 和 COP-4, 这类 CMP 对 TNT 和苦味酸的检测极限小于百万分之一的质量浓度。Geng 等^[69]报道了两种含荧光素的共轭微孔聚合物 DTF 和 TTF。其中 DTF 可用作四氢呋喃(THF)悬浮液中的 2, 4, 6-三硝基苯酚(TNP)的荧光化学传感器, 显示出非常高的灵敏度和选择性, 检出限低至 7.22×10^{-7} mol/L。

4 结 语

总之, 共轭微孔聚合物作为一种新型的有机多孔材料, 兼具了共轭聚合物的光电特性和多孔材料的多孔性, 其分子可设计性为拓展功能应用提供了无限可能。比如其表面积、带隙、氧化还原活性、荧光性能等都可以通过改变单体的刚性、共轭长度、几何形状, 并采用不同连接方式进行调控。从根本上来讲, 共轭微孔聚合物是一种刚性交联或支化的共轭聚合物多孔材料。因而, 共轭微孔聚合物在吸附分离、传感、光电催化与储能等多领域有重要的应用前景。但是, 正是由于其链刚性或交联支化的特点, 导致其不溶不熔, 加工受限。作者课题组认为, 通过纳米技术、原位设计、模板嵌入等方法, 聚焦加工性能, 提升功能应用效果是其未来发展的重要方向。

参考文献 References

- [1] Jiang J X, Su F, Trewin A, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2007, 46(45): 8574-8578.
- [2] Xu Y, Jin S, Xu H, *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2013, 42(20): 8012-8031.
- [3] Chen L, Honsho Y, Seki S, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2010, 132(19): 6742-6748.
- [4] Cheng G, Hasell T, Trewin A, *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2012, 124(51): 12899-12903.
- [5] Bonillo B, Sprick R S, Cooper A I. *Chemistry of Materials*[J], 2016, 28(10): 3469-3480.
- [6] Sprick R S, Bonillo B, Sachs M, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2016, 52(65): 10008-10011.
- [7] Schmidt J, Werner M, Thomas A. *Macromolecules* [J], 2009, 42(13): 4426-4429.
- [8] Liao Y, Cheng Z, Trunk M, *et al.* *Polymer Chemistry*[J], 2017, 8(46): 7240-7247.
- [9] Xu Y, Chen L, Guo Z, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(44): 17622-17625.
- [10] Jiang J X, Su F, Trewin A, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2007, 46(45): 8574-8578.
- [11] Kiskan B, Weber J. *ACS Macro Letters*[J], 2012, 1(1): 37-40.
- [12] Liras M, Iglesias M, Sánchez F. *Macromolecules*[J], 2016, 49(5): 1666-1673.
- [13] Qian X, Zhu Z Q, Sun H X, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(32): 21063-21069.
- [14] Germain J, Svec F, Fréchet J M J. *Chemistry of Materials*[J], 2008, 20(22): 7069-7076.
- [15] Liao Y, Weber J, Faul C F J. *Chemical Communications*[J], 2014, 50(59): 8002-8005.
- [16] Liao Y, Weber J, Mills B M, *et al.* *Macromolecules*[J], 2016, 49(17): 6322-6333.
- [17] Li A, Lu R F, Wang Y, *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2010, 122(19): 3402-3405.
- [18] Li A, Sun H X, Tan D Z, *et al.* *Energy & Environmental Science* [J], 2011, 4(6): 2062-2065.
- [19] Wang L, Wan Y, Ding Y, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(38): 1702428.
- [20] Chen Q, Luo M, Hammershøj P, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(14): 6084-6087.
- [21] Chen Q, Liu D P, Zhu J H, *et al.* *Macromolecules*[J], 2014, 47(17): 5926-5931.
- [22] Luo J, Zhang X, Zhang J. *ACS Catalysis* [J], 2015, 5(4): 2250-2254.
- [23] Zhang Yue(张月), Zhang Dengqing(张灯青), Li Xianying(李贤英), *et al.* *Guangzhou Chemical Industry*(广州化工)[J], 2014, 42(6), 94-95.
- [24] Wang H, Cheng Z, Liao Y, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2017, 29(11): 4885-4893.
- [25] Su C, Tandiana R, Tian B, *et al.* *ACS Catalysis*[J], 2016, 6(6): 3594-3599.
- [26] Pan L, Xu M Y, Feng L J, *et al.* *Polymer Chemistry*[J], 2016, 7(12): 2299-2307.
- [27] Gu C, Chen Y, Zhang Z, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2013, 25(25): 3443-3448.
- [28] Zhang H, Zhang Y, Gu C, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2015, 5(10): 1402175.
- [29] Yuan S, Dorney B, White D, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2010, 46(25): 4547-4549.
- [30] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2008, 47(18): 3450-3453.
- [31] Kuhn P, Forget A, Su D, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2008, 130(40): 13333-13337.
- [32] Kuhn P, Forget A, Hartmann J, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2009, 21(8): 897-901.
- [33] Kuhn P, Thomas A, Antonietti M. *Macromolecules* [J], 2008, 42(1): 319-326.
- [34] Li Y, Zheng S, Liu X, *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2018, 130(27): 8124-8128.
- [35] Zhu X, Tian C, Mahurin S M, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(25): 10478-10484.
- [36] Palkovits R, Antonietti M, Kuhn P, *et al.* *Angewandte Chemie Inter-*

- national Edition*[J], 2009, 48(37): 6909–6912.
- [37] Chan-Thaw C E, Villa A, Katekomol P, *et al. Nano Letters* [J], 2010, 10(2): 537–541.
- [38] Hao L, Ning J, Luo B, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 137(1): 219–225.
- [39] Zhu X, Tian C, Mahurin S M, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(25): 10478–10484.
- [40] Zhang J, Cao Y, Wang C A, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(13): 8670–8677.
- [41] Bhunia A, Esquivel D, Dey S, *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(35): 13450–13457.
- [42] Wang K, Yang L M, Wang X, *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2017, 56(45): 14149–14153.
- [43] Yuan S, Dorney B, White D, *et al. Chemical Communications*[J], 2010, 46(25): 4547–4549.
- [44] Hasell T, Wood C D, Clowes R, *et al. Chemistry of Materials*[J], 2009, 22(2): 557–564.
- [45] Xiang Z, Cao D, Wang W, *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(9): 5974–5980.
- [46] Furukawa H, Ko N, Go Y B, *et al. Science*[J], 2010, 329(5990): 424–428.
- [47] Qin L, Xu G, Yao C, *et al. Polymer Chemistry*[J], 2016, 7(28): 4599–4602.
- [48] Li A, Sun H X, Tan D Z, *et al. Energy & Environmental Science* [J], 2011, 4(6): 2062–2065.
- [49] Dawson R, Laybourn A, Clowes R, *et al. Macromolecules* [J], 2009, 42(22): 8809–8816.
- [50] Chen L, Yang Y, Guo Z, *et al. Advanced Materials*[J], 2011, 23(28): 3149–3154.
- [51] Xie Y, Wang T T, Liu X H, *et al. Nature Communications*[J], 2013, 4(3): 1960–1966.
- [52] Palkovits R, Antonietti M, Kuhn P, *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2009, 48(37): 6909–6912.
- [53] Liao Y, Cheng Z, Zuo W, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2017, 9(44): 38390–38400.
- [54] Cao H L, Huang H B, Chen Z, *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(6): 5231–5236.
- [55] Xu F, Chen X, Tang Z, *et al. Chemical Communications*[J], 2014, 50(37): 4788–4790.
- [56] Li X C, Zhang Y, Wang C Y, *et al. Chemical Science*[J], 2017, 8(4): 2959–2965.
- [57] Zhang C, He Y, Mu P, *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(4): 1705432.
- [58] Liao Y, Wang H, Zhu M, *et al. Advanced Materials*[J], 2018, 30(12): 1705710.
- [59] Bandyopadhyay S, Singh C, Jash P, *et al. Chemical Communications* [J], 2018, 50(54): 6796–6799.
- [60] Wang H, Hou B, Yang Y, *et al. Small* [J], 2018, 14(42): 1870193.
- [61] Jiang J X, Trewin A, Adams D J, *et al. Chemical Science* [J], 2011, 2(9): 1777–1781.
- [62] Brandt J, Schmidt J, Thomas A, *et al. Polymer Chemistry* [J], 2011, 2(9): 1950–1952.
- [63] Sprick R S, Jiang J X, Bonillo B, *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137(9): 3265–3270.
- [64] Wang L, Wan Y, Ding Y, *et al. Advanced Materials*[J], 2017, 29(38): 1702428.
- [65] Li L, Cai Z, Wu Q, *et al. Journal of the American Chemical Society* [J], 2016, 138(24): 7681–7686.
- [66] Xu Y, Mao N, Zhang C, *et al. Applied Catalysis B: Environmental* [J], 2018, 228: 1–9.
- [67] Liu X, Xu Y, Jiang D. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2012, 134(21): 8738–8741.
- [68] Xiang Z, Cao D. *Macromolecular Rapid Communications*[J], 2012, 33(14): 1184–1190.
- [69] Geng T M, Ye S N, Wang Y, *et al. Talanta* [J], 2017, 165: 282–288.

(编辑 吴 锐)