

新型共轭微孔聚合物材料的制备及应用

包璐璐 魏慧娟 孙寒雪 牟鹏 臧佳克 李安*

(兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050)

摘要 新型共轭微孔聚合物(CMPs)作为多孔有机材料中的一类,由于自身独特的 π - π 共轭结构、永久的微孔性、良好的物理化学稳定性、可调控的比表面积和孔性能等,近几年来,在储能、储气、催化剂、吸附、生物传感器和光捕获等领域广泛应用。重点介绍了 CMPs 灵活多样化的设计理念、多种制备方法以及目前存在的众多应用,并对这类新型共轭微孔材料目前存在的问题进行总结。

关键词 CMPs, 吸附, 储能, 催化剂

Preparation and research progress of new-style conjugated microporous polymer

Bao Lulu Wei Huijuan Sun Hanxue Mu Peng Zang Jiake Li An

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract As a sub-class of POPs, CMPs that combined π - π conjugation structure with good physicochemical stability, higher surface area and low density have been widely applied in energy storage, gases storage, catalyst, adsorption and so on. The diversity of design, various synthesis methods and numerous wonderful applications were mainly introduced, and the shortage and prospect of CMPs were finally summarised.

Key words conjugated microporous polymer, adsorption, energy storage, catalyst

共轭微孔聚合物(CMPs)作为有机多孔材料的一个分支,自 Cooper 课题组^[1]首次以 2D 芳基炔化物、芳基溴/碘化物为单体成功合成 3D CMPs(PAEs)后,越来越多的科学家尤其是 Cooper 课题组致力于 CMPs 的研究。他们最先发现通过改变单体连接子的长度可有效调控 CMPs 的比表面积(S_{BET})、微孔体积(V_m)及孔径^[2];首次研发出易加工的可溶性 CMPs 等^[3]。目前 CMPs 主要研究着眼点在于设计有特色的构筑单元并且通过多样化的制备方法,开发新型共轭微孔材料,寻求新性能、新用途。Feng 等^[4]首次发现中空管状特殊形貌的 CMPs 作为超级电容器的电极材料,表现出高电容量且衰减小、缓慢等特性;Tan 等^[5]报道了片状、管状、球状等特殊形貌的 CMPs 在有机溶剂吸附中性能突出。为推动国内外新型 CMPs 的发展,本研究详细介绍了 CMPs 的多样化设计理念、多种制备方法、前人探索化的应用进展及目前存在的问题。

1 设计理念

从设计理念出发,多样化设计 π - π 共轭体系构筑块是合成共轭微孔材料的一大特色,研究人员由最初简单的炔基苯延伸至炔基苯衍生物、炔基杂环芳烃以及大环等,反应基团由最初的芳溴、芳碘延伸至芳基硼酸、氟取代、氨基取代芳烃、芳醛等;另外,依据几何构型研究者将构筑单元分为 C_2 、 C_3 、 C_4 和 C_6 型^[6];由此可见,结构多样性的构筑单元、多元化反应基团以及不同类型的几何构型明显增强了新型 CMPs 的灵活化设计。

2 共轭微孔材料的制备方法

从制备角度出发 Sonogashira-Hagihara、Suzuki Cross-Coupling、Yamamoto Coupling 和 Metal-Free Polymerization 等众多反应已广泛应用,为新型共轭微孔材料的开发研究提供了广阔的应用前景,下面具体介绍几种常见聚合反应。

2.1 Sonogashira-Hagihara 法

Sonogashira-Hagihara 反应通常是在 Pd/CuI 的催化作用下,芳族卤化物中 SP^2 形碳和芳基末端炔进行的交叉偶联反应。由于合成步骤简单且反应条件温和,因此广泛用于 CMPs 的合成。研究发现反应媒介如反应温度、催化剂种类、反应时间和溶剂等影响 CMPs 的性能。Tan 等^[5]首次发现 CMPs 形貌高度依赖溶剂,同时发现有机溶剂吸附性能差异较大。如同溶剂影响形貌,溶剂同时显著影响 S_{BET} 、孔性能等,Cooper 课题组^[7]研发出一系列基于苯乙炔基的 CMPs,结果表明不同溶剂对应的 S_{BET} 、 V_m 明显不同,然而,目前关于 Sonogashira-Hagihara 反应中溶剂的最佳化选择机理仍然不清楚。

2.2 Suzuki Cross-Coupling 法

1979 年, Suzuki 首次通过铃木反应成功构建了联苯结构,由于硼酸兼容多样化官能团且反应条件温和,因此该反应快速发展,硼酸等有机硼化物与有机卤化物或磺酸酯在钯催化下发生交叉偶联反应,研发出一系列功能化的微孔材料尤其是 CMPs。2010 年, Jiang 等^[8]研发的基于金属卟啉结构的 FeP-CMP,催化氧化多种硫化物,表现出高转换率(99%)、高

基金项目:国家自然科学基金(51263012、51262019、51462021 和 51403092);甘肃省杰出青年基金项目(1308RJDA012)

作者简介:包璐璐(1988-),女,硕士研究生,主要从事新型共轭微孔材料研究。

联系人:李安(1973-),男,博士,研究员,主要从事高分子储氢材料、环境友好型材料、超疏水材料等功能材料的研究。

转换数(TON=97320)及高选择性;2014年Wei等^[9]制备的富N、孔性能可调控、基于咪唑结构的CMPs吸附CO₂性能良好。

2.3 Yamamoto Polymerization 法

Yamamoto Polymerization有别于其他化学偶联反应,在镍金属复合物参与下仅需设计一种含卤素的功能化单体作为构建单元;这种简单、便捷的偶联反应应用于合成网络结构的有机多孔材料领域中。Zhou课题组^[10]分别以C等元素为中心,巧妙设计出结构稳定且可扭转的正四面体型构筑单元,进一步优化后的多孔聚合物网络(PPNs)储气性能突出;Jiang课题组^[11]利用该反应研发出发光的3D网状CMPs(TPE-CMPs),在高效光发射器、波长转换器上存在潜在应用价值。

2.4 Metal-Free Polymerization 法

上述3种CMPs制备方法要求在无水无氧的严苛环境以及金属催化下聚合,为降低CMPs的合成成本,研究人员尝试非金属参加的Bakelite-Type化学法^[12]、Schiff Base化学法^[13]以及亚胺化反应^[14]等,研究表明依旧可以合成高S_{BET}、孔性能优异的CMPs。Pandey等^[13]采用均苯三甲醛等单体研发出功能化的CMPs应用于选择性识别和气体分离等领域。

3 新型 CMPs 的应用

3.1 储氢性能研究

H₂作为清洁、无毒、燃烧仅产生水的一种可再生能源,是人类生活所需的理想能源之一。然而关于H₂的储存尤其在严苛环境下良好的储氢显得极为重要。为此,科学家利用物理或化学吸附法设计了多类储氢材料如碳材料、金属氰化物、沸石、共价有机骨架材料(COFs)、CMPs等,其中CMPs制备过程简单、反应条件相对温和等在储氢方面表现突出。

提高材料储氢性能常见的方法有:增强材料的S_{BET},改善微孔性能以及增强材料吸附氢气的的作用力等。Cooper课题组^[15]在共轭微孔材料(HCMP-1,HCMP-2)储氢性能测试中发现HCMP-2拥有较大的V_m更有利于H₂的吸附;Tan等^[16]继续他们的实验,也充分证实了除S_{BET}外,V_m极大影响储氢性能;另外Cooper课题组^[17]将钯纳米粒子引入微孔材料,使得Pd@CMP的储氢性能将近是无钯粒子的12倍。

Li等^[18]首次将金属Li⁺引入CMP中,Li-CMP(S_{BET}:795m²/g)在(77K/1bar)下吸附H₂的能力高达6.1%,是之前未掺杂金属锂离子CMP的4倍(1.6%)。研究表明,锂离子的引入极大增强了CMP与H₂间的相互作用力,这一方法为增强材料储氢性能提供新思路。

Yang等^[19]研发的富电子体系的CMPs(P-1,P-2),尤其是P-2储氢性能明显增强。Han等^[20]合成了类似于苯并菲分子结构拥有大π体系的TP-CMPs,研究表明储氢能力在77K/900mmHg下达到7.08mmol/g,且优于类似S_{BET}的共轭微孔材料^[21-22],这是由于该吸附焓(11.8kJ/mol)基本接近理想H₂吸附焓值[(15~20)kJ/mol]^[23],可见吸附焓的提高明显增强了材料储氢性能。未来若能进一步实现CMPs储氢方面的实际应用,对解决新能源储存问题意义重大。

3.2 储CO₂性能研究

人类活动产生的大量CO₂近些年引起地球陆地温度持续上升,导致部分冰川融化、海平面上升等气候环境问题,有不少国家开始高度关注并参与CO₂高效捕捉和储存。关于CO₂

捕捉常见方法有:基于胺类的洗涤技术,活性炭、沸石、有机多孔材料的吸附技术等。近几年CMPs用于CO₂吸附引起研究人员的浓厚兴趣。

Dawson等^[24]在CMPs中引入-COOH等功能团,研究发现极性基团有利于CO₂的储存,大体积的非极性基团削弱CO₂储存性能,其中含-COOH的CMP对CO₂的吸附热最高[(32.6~26.1)kJ/mol]。为进一步提高CO₂的吸附性能,研究者采取一系列措施如设计单体时引入金属离子、引入一些富电子亲CO₂的N、O、Si等杂原子以及CMPs合成后进一步功能化修饰等。

Deng课题组^[25]设计的Co-CMP储CO₂性能高于S_{BET}较高的微孔有机材料(MC-BIF-3H)等;合成后经胺类功能化的CMPs在298K/1bar对CO₂/N₂的选择性吸附高达155^[26];Ren等^[27]发现富氮类的共轭微孔材料(TCMPs)更有利于CO₂的吸附,受他们的启发,许多研究者将富氮类的4,4-联吡啶^[28]、卟啉^[29]和苯并咪唑^[30]等作为有机多孔材料的构筑单元,提高CO₂吸附性能;如2015年Jiang课题组^[31]制备的7种共轭微孔材料,其中CP-CMP5在273K/1.13bar下吸附CO₂高达4.57mmol/L。

3.3 有机溶剂吸附性能研究

人们一直探寻如何低成本、高效处理化学废弃物,近年来,研究发现CMPs对有毒气体、液体吸附性能突出。Jiang课题组^[32]研发的球状CMPs首次用于丙胺等蒸汽及有机液体胺吸附,其中CuP₁-CMP吸附己胺蒸汽为3.8g_{amine}/g_{CMP},ZnP₁-CMP对液体己胺的吸附高达6.2g_{amine}/g_{CMP},是理论计算值的5.4倍;Li等^[33]首次研究了HCMP-1及HCMP-2的表面疏水性及浸润性,发现它们具有超疏水性,疏水角(CA)分别为:167°、157°,对有机溶剂快速吸附,选择性高、重复使用性好;而且发现亲水海绵涂覆CMPs后亲油对辛烷及硝基苯吸附性能高达2300%(wt,质量分数,下同)和3300%。这些发现延伸了CMPs在油水分离、水处理方面的应用。2015年Deng等^[34]研发的超疏水CMP(PFCMP-0),对泵油、刚果红、重金属离子Pb(II)、As(V)吸附达高达3000%、1376.7mg/g、808.2mg/g和303.2mg/g,远远高出目前已发现的有机多孔材料。

4 总结与展望

作为新型共轭微孔材料,CMPs自身独特的ππ共轭结构、永久的微孔性,灵活多样化的设计体系、众多的制备方法以及广泛的应用进展促使其在有机多孔材料领域飞速发展,然而在探索化发展路上还有一些问题亟待解决。

(1)有氧情况下,S-H反应中末端羟基容易自偶联,另外在不同基底上进行炔基化时,如果活化性能不高,芳基溴/碘化合物在偶联的初始阶段面临巨大挑战。

(2)CMPs聚合反应中因构筑单元、反应方式不同,明显受到反应媒介温度、催化剂用量、溶剂,加热方式等影响,如何更好的优化CMPs的S_{BET}、V_m等性能,目前仍在探索阶段。

(3)大多数无定型CMPs为不溶性粉末,难以进行二次加工,限制应用范围。

在今后新型共轭微孔材料的研究中,如何更好优化S_{BET}、孔性能以及开发功能化共轭微孔材料仍然是有机多孔材料领

域里一大热点。

参考文献

- [1] Jiang J X, Su F, Trewin A, et al. Conjugated microporous poly (aryleneethynylene) networks[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(7):8574-8578.
- [2] Jiang J X, Su F, Trewin A, et al. Synthetic control of the pore dimension and surface area in conjugated microporous polymer and copolymer networks[J]. *Am Chem Soc*, 2008, 130(24):7710-7720.
- [3] Cheng G, Hasell T, Trewin A, et al. Soluble conjugated microporous polymers[J]. *Angew Chem*, 2012, 124(51):12727-12731.
- [4] Feng X L, Liang Y Y, Zhi L J, et al. Synthesis of microporous carbon nanofibers and nanotubes from conjugated polymer network and evaluation in electrochemical capacitor[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(13):2125-2129.
- [5] Tan D Z, Fan W J, Xiong W N, et al. Study on the morphologies of covalent organic microporous polymers; the role of reaction solvents[J]. *Macromol Chem Phys*, 2012, 213(14):1435-1440.
- [6] Xu Y H, Jin S B, Xu H, et al. Conjugated microporous polymers; design, synthesis and application[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(20):8012-8031.
- [7] Dawson R, Laybourn A, Khimyak Y Z, et al. High surface area conjugated microporous polymers; the importance of reaction solvent choice[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(20):8524-8530.
- [8] Chen L, Yang Y, Jiang D L. CMPs as scaffolds for constructing porous catalytic frameworks: a built-in heterogeneous catalyst with high activity and selectivity based on nanoporous metalloporphyrin polymers[J]. *Am Chem Soc*, 2010, 132(26):9138-9143.
- [9] Wang X, Zhao Y, Wei L, et al. Synthetic control of pore properties in conjugated microporous polymers based on carbazole building blocks[J]. *Macromol Chem Phys*, 2014, 216(5):504-510.
- [10] Yuan D, Lu W, Zhao D, et al. Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(32):3723-3725.
- [11] Xu Y H, Chen L, Guo Z Q, et al. Light-emitting conjugated polymers with microporous network architecture; interweaving scaffold promotes electronic conjugation, facilitates exciton migration, and improves luminescence[J]. *Am Chem Soc*, 2011, 133(44):17622-17625.
- [12] Katsoulidis A P, Kanatzidis M G. Phloroglucinol based microporous polymeric organic frameworks with-OH functional groups and high CO₂ capture capacity[J]. *Chem Mater*, 2011, 23(7):1818-1824.
- [13] Pandey P, Katsoulidis A P, Eryazici I, et al. Imine-linked microporous polymer organic frameworks[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(17):4974-4979.
- [14] Luo Y I, Li B Y, Liang L Y, et al. Synthesis of cost-effective porous polyimides and their gas storage properties[J]. *Chem Commun*, 2011, 47(27):7704-7706.
- [15] Jiang J X, Su F, Niu H, et al. Conjugated microporous poly (phenylene butadiynylene) s[J]. *Chem Commun*, 2008, 2008(4):486-488.
- [16] Tan D Z, Fan W J, Xiong W N, et al. Study on adsorption performance of conjugated microporous polymers for hydrogen and organic solvents; the role of pore volume[J]. *European Polymer Journal*, 2012, 48(4):705-711.
- [17] Hasell T, Wood C D, Clowes R, et al. Palladium nanoparticle incorporation in conjugated microporous polymers by supercritical fluid processing[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(2):557-564.
- [18] Li A, Lu R F, Wang Y, et al. Lithium-doped conjugated microporous polymers for reversible hydrogen storage[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(19):3330-3333.
- [19] Qiao S L, Du Z K, Yang R Q. Design and synthesis of novel carbazole-spacer-carbazole type conjugated microporous networks for gas storage and separation[J]. *Mater Chem A*, 2014, 2(6):1877-1885.
- [20] Han J, Fan X, Zhuang Z Z, et al. A triphenylene-based conjugated microporous polymer; construction, gas adsorption, and fluorescence detection properties[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(20):15350-15353.
- [21] Chen Q, Luo M, Wang T, et al. Porous organic polymers based on propeller-like hexaphenylbenzene building units[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(14):5573-5577.
- [22] Zhang C, Liu Y, Li B, et al. Triptycene-based microporous polymers; synthesis and their gas storage properties[J]. *ACS Macro Lett*, 2012, 1(1):190-193.
- [23] Zhao H Y, Jin Z, Su H M, et al. Target synthesis of a novel porous aromatic framework and its highly selective separation of CO₂/CH₄[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(27):2780-2782.
- [24] Dawson R, Adams D J, Cooper A I. Chemical tuning of CO₂ sorption in robust nanoporous organic polymers[J]. *Chem Sci*, 2011, 2(6):1173-1177.
- [25] Xie Y, Wang T T, Liu X H, et al. Capture and conversion of CO₂ at ambient conditions by a conjugated microporous polymer[J]. *Nature Communications*, 2013, 1960(4):1-7.
- [26] Guillermin V, Weseliński Ł J, Alkordi M, et al. Porous organic polymers with anchored aldehydes; a new platform for post-synthetic amine functionalization en route for enhanced CO₂ adsorption properties[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(16):1937-1940.
- [27] Ren S, Dawson R, Laybourn A, et al. Functional conjugated microporous polymers; from 1,3,5-benzene to 1,3,5-triazine[J]. *Polym Chem*, 2012, 3(4):928-934.
- [28] Patel H A, Karadas F, Canlier A, et al. High capacity carbon dioxide adsorption by inexpensive covalent organic polymers[J]. *Mater Chem*, 2012, 22(17):8431-8437.
- [29] Wang Z, Yuan S, Mason A, et al. Nanoporous porphyrin polymers for gas storage and separation[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(18):7413-7419.
- [30] Zhang X J, Bian N, Mao L J, et al. Porous polybenzimidazoles via template-free Suzuki coupling polymerization; preparation, porosity, and heterogeneous catalytic activity in Knoevenagel condensation reactions[J]. *Macromol Chem Phys*, 2012, 213(15):1575-1581.
- [31] Yu M, Wang X, Yang X, et al. Conjugated microporous copolymer networks with enhanced gas adsorption[J]. *Polym Chem*, 2015, 6(17):3217-3223.
- [32] Liu X M, Xu Y H, Guo Z Q, et al. Super absorbent conjugated microporous polymers; a synergistic structural effect on the exceptional uptake of amines[J]. *Chem Commun*, 2013, 49(31):3233-3235.
- [33] Li A, Sun H X, Tan D Z, et al. Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(6):2062-2065.
- [34] Yang R X, Wang T T, Deng W Q. Extraordinary capability for water treatment achieved by a perfluorinated conjugated microporous polymer[J]. *Sci Rep*, 2015, 5(10155):1-9.

收稿日期:2016-02-19