

基于氧化偶联聚合制备的共轭多孔聚吡唑及相关性能研究进展

陈 琦^{1,2}, 张荣荣¹, 韩宝航^{1,3*}

(1. 国家纳米科学中心纳米系统与多级次制造中科院重点实验室, 北京 100190; 2. 海南大学南海海洋资源利用国家重点实验室, 海口 570228; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:共轭多孔聚吡唑具有相对刚性的骨架结构和氮富电子共轭体系。其刚性主链有利于形成具有良好热、化学稳定性和持久性孔隙度的多孔材料。相关研究主要集中在结构设计、合成方法学以及相关性能应用的探索。氧化偶联聚合是制备共轭多孔聚吡唑的代表性的方法, 包括化学聚合与电化学聚合两种方式。不同的构建单元会影响材料的结构和性能, 不同的聚合方式能够促进相关性质功能的研究。本文主要介绍氧化偶联聚合在制备共轭多孔聚吡唑中的应用, 同时简要总结了与此类材料相关的吸附分离、催化、传感以及有机电子器件方面的性能与应用。

关键词:共轭聚合物; 聚吡唑; 多孔聚合物; 氧化偶联聚合

作为一种新型的多孔材料, 多孔有机聚合物由于其比表面积大、孔径分布窄、热稳定性与化学稳定性好以及骨架密度低等特有的性质, 近年来成为多孔材料领域的研究热点之一^[1]。通过选择合适的功能单体和聚合反应, 多种功能性的多孔有机聚合物如聚苯炔^[2]、聚苯^[3]、聚亚胺^[4]、聚噻吩^[5]、聚三嗪^[6]、聚吡啶^[7]等先后被成功制备并进行了相关的性能研究, 显示了制备方法的高效性和结构设计的灵活性。

作为多孔有机聚合物之一, 共轭多孔聚吡唑具有相对刚性的骨架结构和氮富电子共轭体系^[8,9], 其刚性主链有利于形成具有良好热、化学稳定性和持久性孔隙度的多孔材料。含氮富电子共轭主链结构, 不但可以提高吸附质和吸附剂之间的相互作用, 而且使材料本身表现出特有的光电性能。已报道的共轭多孔聚吡唑一般都具有较高的比表面积和持久的多孔性^[10], 同时还显示了制备方法的多样性和孔隙度可控的优势。自从 Cooper 研究组^[11]和我们课题组^[8]先后利用 Sonogashira-Hagihara 交叉偶联反应和氧化偶联聚合制备共轭多孔聚吡唑并研究其相关性能之后, 多孔聚吡唑的相关研究发展迅速, 一系列结构多样的多孔聚吡唑材料被高效合成出来, 并在气体选择性吸附、污染物分离、异相催化、传感和有机电子器件等方面呈现了潜在的应用。目前, 氧化偶联聚合是制备共轭多孔聚吡唑的代表性的方法, 包括化学聚合与电化学聚合两种方式。化学聚合还可分为溶液法和固相法。电化学聚合还是制备共轭多孔聚吡唑薄膜的独特方法^[12]。本文主要介绍氧化偶联聚合在制备共轭多孔聚吡唑中的应用, 同时简要总结了与此类材料相关的吸附分离、催化、传感以及有机电子器件方面的性能与应用。

1 化学氧化偶联聚合制备共轭多孔聚吡唑

由于吡唑的苯环类似于二苯胺的苯环, 电子云密度较高, 可以在无水三氯化铁的催化下发生高效的氧化偶联反应^[13]。2012 年, 我们首先报告了通过氧化偶联聚合制备共轭多孔聚吡唑的方法, 使用三氯化铁作为催化剂, 以三吡唑苯为单体合成了具有高比表面积($2220\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的共轭微孔聚合物 CPOP-1^[8]。这种制备方法具有以下优点: (1) 室温反应; (2) 催化剂廉价; (3) 只需一种单体参与聚合; (4) 超过 95% 的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.001

收稿: 2018-01-14; 修回: 2018-03-28;

基金项目: 国家自然科学基金(21574031 和 21574032)和中德科学中心(GZ1286);

作者简介: 陈琦(1979—), 男, 博士, 研究方向为有机/高分子材料的制备及性能研究;

* 通讯联系人, E-mail: hanbh@nanoctr.cn.

高产率;(5)没有卤素、硼酸、炔基等其它官能团参与聚合。因此,这种方法可为大规模生产共轭多孔聚咔唑的发展奠定基础。我们还设计合成了一系列 2D 或 3D 具有非平面刚性结构的咔唑单体,并制备了相应的共轭多孔聚咔唑如图 1 所示。通过调整单体分子大小、长度和结构类型,我们可以有效地调节多孔聚合物的孔隙度参数如孔容、比表面积、孔径分布等。例如 CPOP-2~7^[9],它们的比表面积介于 510 到 1430m²·g⁻¹,并且随着单体咔唑取代基的增加而增加。对于具有类似结构的不同单体,调整连接臂的长度也可以有效地优化材料的孔隙度。例如,聚咔唑 CPOP-8 和 CPOP-10 是比表面积介于 1100 到 1700m²·g⁻¹之间的微孔材料。而 CPOP-9 是介孔材料^[14],比表面积高达 2400m²·g⁻¹,其微孔率小于 6%,主要的孔径分布位于 2.5nm 至 5.0nm。利用氧化偶联聚合也可以相对容易地合成功能化的多孔聚咔唑,如含有卟啉结构单元的共轭多孔聚咔唑 CPOP-11 和 CPOP-12^[15]以及含有金属铱配合物的共轭多孔聚咔唑 CPOP-20 和 CPOP-21^[16],分别是异相氧化和光化学反应的催化剂。

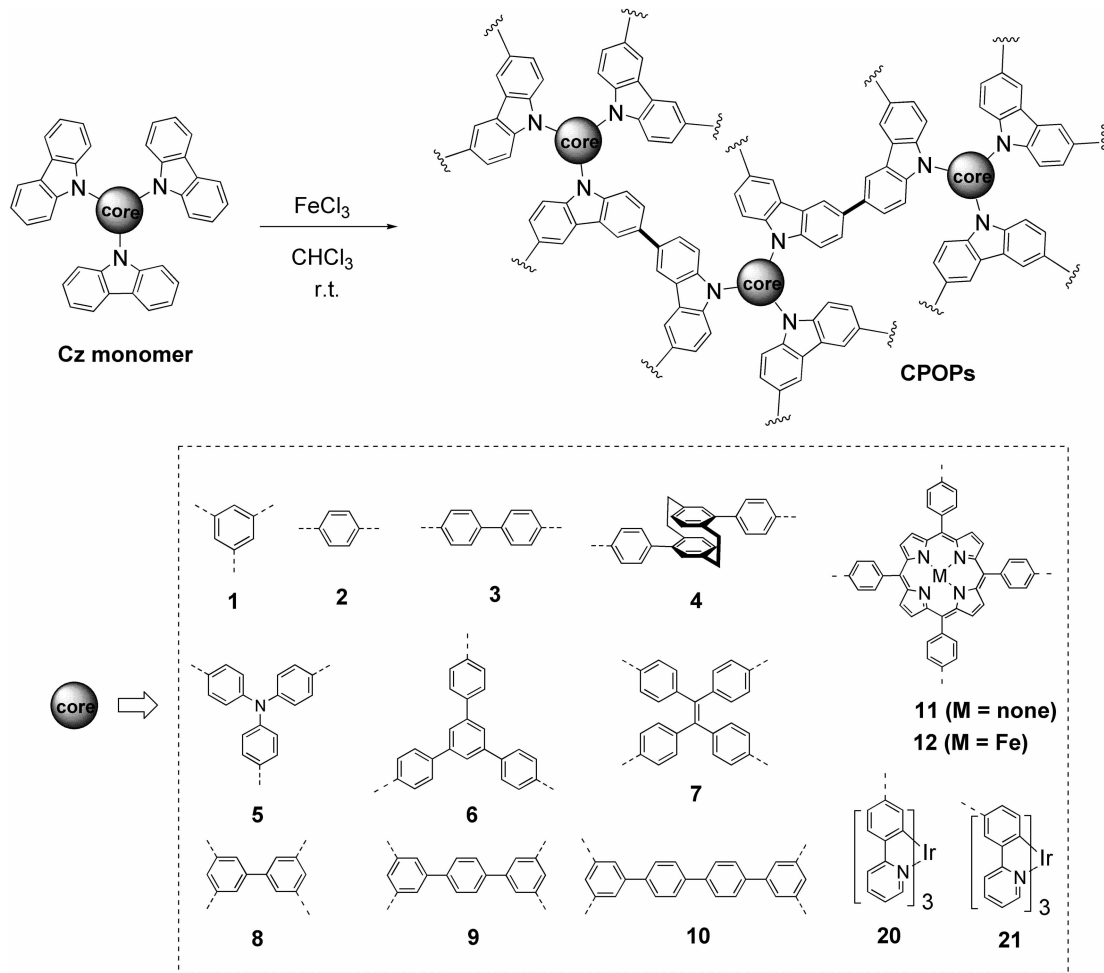


图 1 Han 课题组制备的一系列不同结构的共轭多孔聚咔唑

Figure 1 Preparation of a series of conjugated porous polycarbazoles with different core structures by Han group

基于氧化偶联聚合,其他研究小组也制备了结构多样的共轭多孔聚咔唑如图 2 所示。Liu 等以 3D 结构的刚性分子三咔唑三嗪为构建单体,制备了一种多功能的共轭微孔聚咔唑 MFCMP-1^[17]。这种聚合物具有三维共轭骨架,可以形成稳定的微孔结构,而且具有强荧光性能和富氮功能位点。Yang 等^[18,19]设计合成了含树枝状分子结构的共轭微孔聚咔唑 P-G2-T 和 P-G2-Fo,其中噻吩和茚酮是咔唑单元的连接基团。与此同时,他们还发现利用由柔性烷基链连接的咔唑单体也可以制备多孔聚咔唑网络结构用于气体的选择性吸附^[20]。Zhang 等的研究表明,提高单体构建单元中咔唑取代基的数量,可以显著提升所制

备多孔聚咔唑材料的比表面积,这和我们之前的研究报道一致。当使用体积较大的树枝状分子为构建单体时,可制备出比表面积为 $2000\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的共轭多孔聚咔唑如 Cz-POF-3^[21],部分材料还是优异的光催化剂^[22]。最近,Dai 等^[23]设计和合成了咔唑取代的吡啶衍生单体,并进而制备了具有二氧化碳高吸附性能的共轭多孔聚咔唑吸附剂 P-PCz-3。有趣的是,该课题组还利用机械化学辅助的氧化偶联聚合展示了一种快速、无溶剂合成共轭多孔聚咔唑的新颖方法如图 3 所示^[24]。球磨法固相反应可以高效地制备这种多孔聚合物。

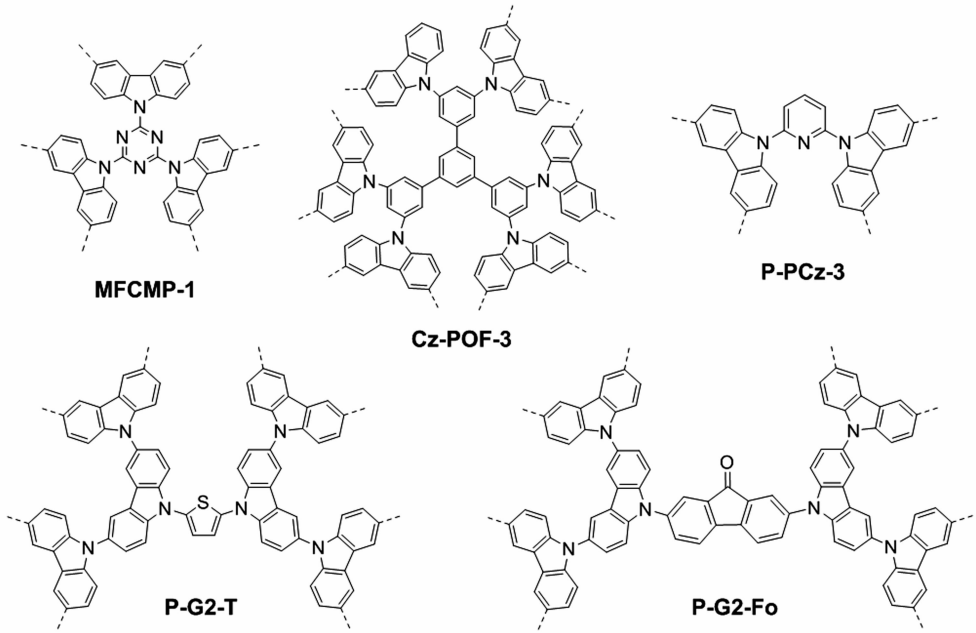


图 2 其它不同共轭多孔聚咔唑示例

Figure 2 Examples of different conjugated porous polycarbazoles

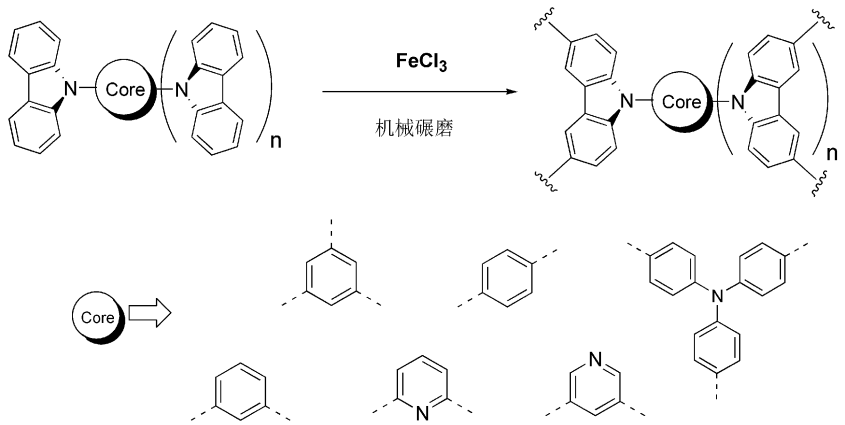


图 3 机械化学辅助的固相合成共轭多孔聚咔唑

Figure 3 Mechanochemical solid-state synthesis of conjugated porous polycarbazoles

2 电化学氧化聚合制备共轭多孔聚咔唑薄膜

除了化学氧化偶联聚合外,电化学聚合也被应用于制备共轭聚咔唑网络结构,尤其是用来制备共轭多孔聚咔唑薄膜。如图 4 所示,2013 年,Li 和 Ma 等^[25]首先报道了通过电化学聚合制备微孔聚咔唑膜,

由前体四咔唑四苯甲烷合成相应的多孔聚咔唑薄膜 TPTCz-CMP, 并应用到构建有机聚合物太阳能电池和聚合物发光二极管的电极材料中。最近, 他们还制备了含锌卟啉的聚咔唑多孔膜 Zn-mTCPP-CMP^[26], 发现其可以用于构建有别于传统导电高分子材料的高性能超级电容器。Jiang 等以三咔唑三苯基苯作为可控聚合前体制备了共轭微孔聚咔唑 TPBCz-CMP 薄膜^[27]。有意义的是, 薄膜的厚度能够调控, 所制备的膜可应用于化物和生物传感。基于咔唑功能化的三苯基硼烷衍生物, 该研究组还制备了相应的共轭多孔聚咔唑 PBC 膜^[28]。它可以作为空穴或电子选择性调控的电极材料, 应用于有机聚合物太阳能电池和聚合物发光二极管中。在最近的两年里, 陆续报道了通过电化学聚合制备的多种不同结构和功能的共轭多孔聚咔唑膜。例如, 以咔唑修饰的具有聚集诱导发光的三苯乙烯分子为单体制备的共轭多孔聚咔唑 PTPCz 膜^[29]可作为阳极材料构建有机聚合物太阳能电池。Daasbjerg 等将含铁卟啉的咔唑单体以可控的方式电化学聚合制备微孔聚咔唑 Fe-TCPP 膜^[30], 吸收二氧化碳的同时可以作为其电化学还原的催化剂。Scherf 和 Riedl 以咔唑功能化的螺芴为构建单元制备了具有强荧光的微孔膜 PSpCz^[31], 可用于对硝基芳香化合物的荧光传感。Scherf 最近的综述详细介绍了利用电化学聚合制备多孔聚合物膜的相关进展^[12]。

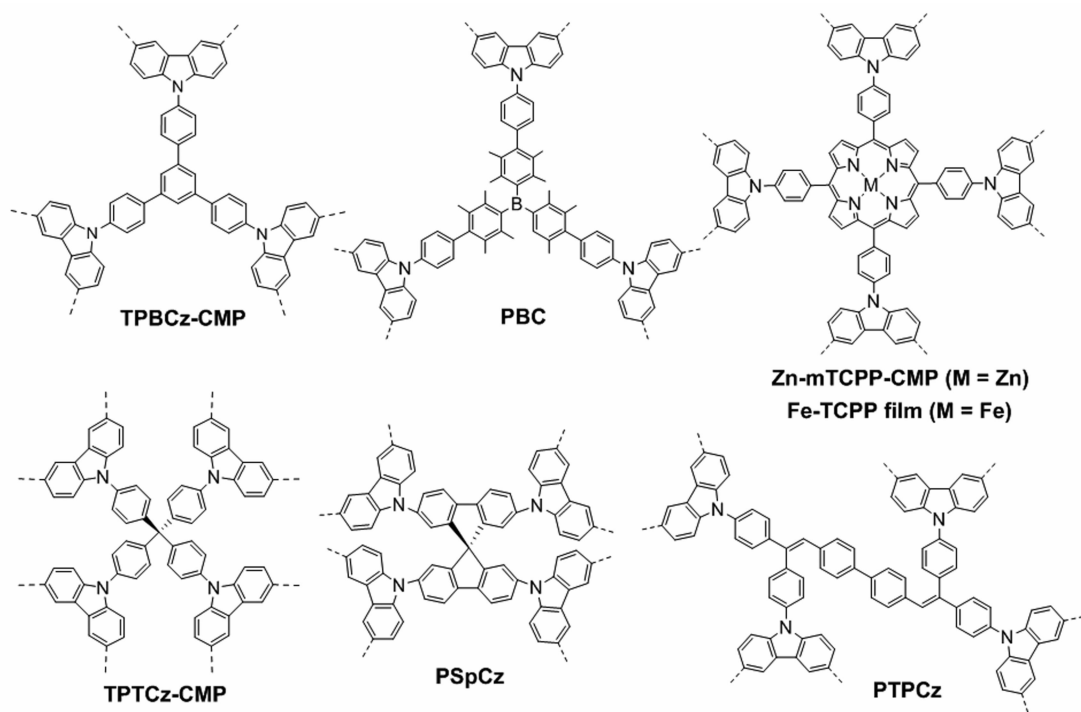


图 4 电化学聚合制备的共轭多孔聚咔唑薄膜

Figure 4 Conjugated porous polycarbazole films by electropolymerization

3 共轭多孔聚咔唑的性能及应用

目前, 报道的共轭多孔聚咔唑材料通常具有稳定的孔隙结构和高的热稳定性和化学稳定性。它们的比表面积在 $500\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \sim 2400\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[9,10,14], 材料的孔径分布大多是 $0.5\text{nm} \sim 1.0\text{nm}$ ^[10], 部分材料也可以调控到 $2.0\text{nm} \sim 5.0\text{nm}$ ^[14]。因此, 在气体存储和分离、有机蒸气吸附及异相化学催化方面有较多的应用。此外, 由于共轭聚咔唑具有特异的光电性质, 因此, 部分共轭多孔聚咔唑在化学和生物传感、催化和有机光电子器件方面的性能和应用也有新的突破。

3.1 气体和蒸汽吸附性能

作为一种重要的含氮杂环多孔材料, 多孔聚咔唑对热、酸和碱等都较为稳定, 其刚性主链和富电子共

轭体系不仅有利于形成永久孔道的多孔材料,而且可以提高吸附物与吸附剂之间的相互作用,因此,在气体及蒸气的存储和分离方面具有潜在应用。部分共轭多孔聚吡唑显示了较高的储氢能力。在 1.0bar 和 77K 的条件下, CPOP-1^[8] ($2200\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和 CPOP-9^[14] ($2440\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的氢气吸附量分别为 2.80 和 2.44% (wt)。在相同的条件下, Cz-POF-1 (与 CPOP-8 结构相似, $2065\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 和 Cz-POF-3 ($1927\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的储氢量也分别约为 2.24 和 2.07% (wt)^[21]。在高压 18.0bar 和 77K 的条件下,聚吡唑 CPOP-9 的氢气吸附量可以高达 5.22% (wt),可以与多孔芳香框架类化合物 (Porous Aromatic Frameworks, PAFs) 中具有超高比表面积的 PAF-1^[32] ($5600\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 5.80% (wt)) 相媲美。含氮杂环的结构可以大大提高共轭多孔聚吡唑材料对二氧化碳的吸附能力。在 1.0bar 和 77K 的条件下,聚吡唑 CPOP-1 和 CPOP-9 的二氧化碳吸附量分别约为 21.2% (wt) 和 18.2% (wt)。Cz-POF-1 和 Cz-POF-3 also 具有很好的二氧化碳吸附能力,分别约为 20.2% (wt) 和 212% (wt)。目前据我们所知,多孔聚吡唑 P-PCz-3 在同等条件下具有最高的二氧化碳吸附量,其吸附能力达到 25.3% (wt)^[23]。在高压 18.0bar 和 298K 的条件下, CPOP-9 具有较高的二氧化碳吸收量,约为 70.0% (wt),可以与另一种具有超高比表面积的有机多孔材料 PPN-4^[33] ($6461\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 75.0% (wt)) 相媲美。我们发现,共轭多孔聚吡唑材料的气体吸附性能比较优异,可同具有更高比表面积的其它类型多孔材料相媲美。除了气体吸附外,共轭多孔聚吡唑对有机蒸汽的吸附在环境科学方面也有较大的应用潜力。在饱和蒸汽压和室温下, CPOP-9 对甲苯蒸汽的吸附容量达到了 $1470\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,甚至高于同等条件下 PAF-1 的吸附量 ($1357\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。此外,含卟啉聚吡唑 CPOP-11 具有对甲醇显著的选择性吸附性能,甲醇与水的质量吸附比为 36:1 (298K, $P/P_0 = 0.85$)^[15],可用于从水中去除少量的甲醇。这些发现使一些共轭多孔聚吡唑材料有很好地去除环境中有机物小分子的应用前景。

3.2 异相催化

寻求绿色高效的合成转化技术是当前涉及化学和制药行业科学研究的迫切要求。在过去的几十年里,研究人员的目标是在有机合成转化过程中使用可回收的催化剂,以便减少无用副产物的量和提高催化剂的使用效率。目前,功能化多孔聚吡唑作为异相催化反应的催化剂或催化剂的载体,已经受到了广泛关注。比如,多孔聚吡唑 MFCMP-1 内表面富含氮路易斯碱,可用作丙二腈与芳香醛或环酮之间进行 Knoevenagel 反应的催化剂^[17]。含铁卟啉的共轭多孔聚吡唑 CPOP-12,比表面积为 $1180\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,可以催化氧化硫代糖苷制备糖基亚砷^[15]。共轭多孔聚吡唑还是一个很好的催化剂载体(见图 5)。我们课题组将吡唑功能化金纳米粒子与三吡唑苯共聚制备了一种包裹金纳米粒子而且具有多种孔道的聚吡唑复合多孔材料 (AuNPs@CPOP)^[34],用于催化还原 4-硝基苯酚转化成 4-氨基苯酚并显示了较好的催化效率。一些钯催化剂可以利用聚合后再功能化的策略进行负载。Wu 和 Su 等^[35]通过将含三嗪基团的介孔聚吡唑负载上钯纳米颗粒制备了一种复合钯催化剂 Pd@CzMOP 用于催化 Suzuki-Miyaura 交叉耦合反应。钯配合物还能够加载到含吡啶基团的共轭多孔聚吡唑中形成催化剂 Pd-CNP-2^[36] 催化芳基卤化物的氰基化反应。另外,共轭多孔聚吡唑具有优异的光电性能,是一种光敏材料,可以作为一种高效的可见光驱动的光催化剂催化某些化学反应。Zhang 等首先利用多孔共轭聚吡唑 Cz-POF-1 作为三种光化学反应的催化剂^[22]。另外,共轭多孔聚吡唑 CPOP-1 也被 Loh 等^[37]证明是一个高效的异相光催化剂。我们也设计合成了含有铈配合物的多孔聚吡唑材料 CPOP-20 和 CPOP-21,可以作为光催化剂催化 aza-Henry 反应^[16]。

3.3 传感和有机电子学

随着有机多孔材料的深入研究,近年来共轭多孔聚吡唑膜在有机电子学方面的应用也有新的突破。含吡唑的构建单体是一类高度电活化分子,并且氧化电势相对较低,可精确控制电化学聚合所产生薄膜的厚度。由于共轭多孔聚吡唑在功能修饰、光电性能和选择性吸附方面具有明显优势,因此相关传感器件的研究也值得关注。共轭多孔聚吡唑骨架结构不仅可以吸附目标分子,而且骨架内的电子转移率高,从而产生灵敏快速的传感响应。通过电化学聚合制备的 TPBCz-CMP 膜可以用作厚度可控的基底或独

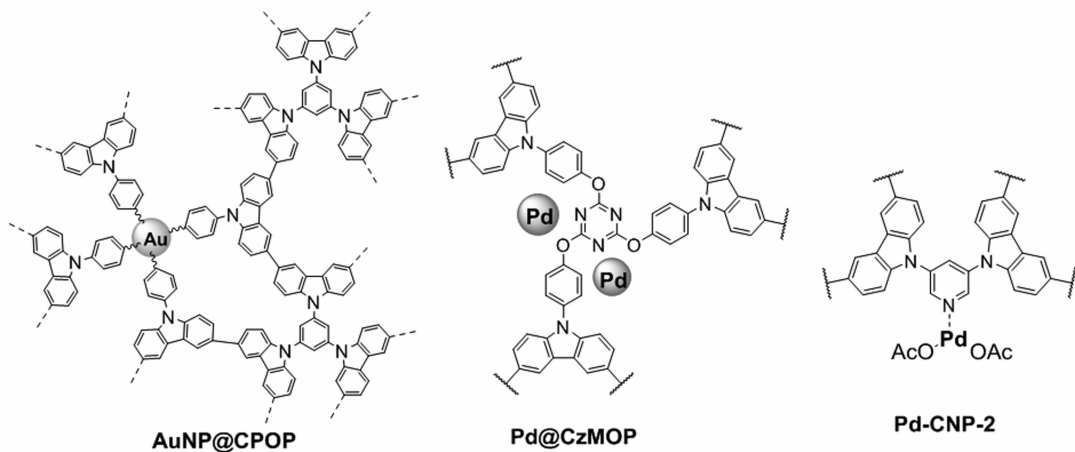


图 5 可用作催化剂载体的共轭多孔聚咔唑材料

Figure 5 The conjugated porous polycarbazole materials used as catalyst matrix

立膜,用于非标记化疗和生物传感^[27]。微孔膜 PSpCz 也是利用电化学的方法由咔唑修饰的螺芴聚合而成,可对爆炸物蒸汽产生高度敏感的光学传感^[31]。TPTCz-CMP 薄膜沉积到电极的表面用于组装电子器件^[25],在聚合物太阳能电池中的转化效率为 7.56%,在聚合物发光二极管中的发光效率为 $20.7 \text{ cd} \cdot \text{A}^{-1}$ 。PBC 多孔膜具有空穴和电子传导可选择调控功能^[28],也可以作为电极材料产生与 TPTCz-CMP 薄膜相似的性能。多孔聚咔唑膜 PTPCz 通过优化,在聚合物太阳能电池中可以显示更高的转化效率约为 8.54%^[29]。此外,聚咔唑网络 Zn-mTCCP-CMP 还可以应用到高性能超级电容器中,其比电容值约 $142 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[26]。对于纯导电聚合物而言,这是较高的性能。以上研究表明共轭多孔聚咔唑薄膜作为电极材料在有机电子学领域具有较大的研究和应用意义。

4 总结和展望

目前,共轭多孔聚咔唑的研究主要集中在结构设计、合成方法学以及相关性能应用的探索。不同的构建单元会影响材料的结构和性能,不同类型的聚合反应不仅可以扩展多孔材料的制备方法,还能促进相关性质功能的研究。正如上面所介绍的,从多孔聚咔唑的早期研究,如化学合成方法、气体吸附、简单的化学催化初步应用,进而发展为功能导向的研究开发,如通过电化学聚合制备多孔膜、共轭传感系统、二氧化碳的电化学催化还原、光催化和有机电子器件等,这都说明近些年有关共轭多孔聚咔唑的研究发展非常迅速。然而,一些具有挑战性的研究方向仍然值得探索,例如开发材料的大规模高效制备、材料孔径调节的有效方法、多孔膜相关性能应用的扩展等。我们相信会有更多具有优良性能的共轭多孔聚咔唑在不久的将来问世。多孔聚咔唑材料的研究也将对发展化学、材料、环境科学等相关领域产生有意义的影响。

参考文献:

- [1] Das S, Heasman P, Ben T, Qiu S L. *Chem Rev*, 2017, 117: 1515~1563.
- [2] Cooper A I. *Adv Mater*, 2009, 21: 1291~1295.
- [3] Chen Q, Luo M, Wang T, Wang J X, Zhou D, Han Y, Yan C G, Han B H. *Macromolecules*, 2011, 44: 5573~5577.
- [4] Ding S Y, Wang W. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 548~568.
- [5] Schmidt J, Weber J, Epping J D, Antonietti M, Thomas A. *Adv Mater*, 2009, 21: 702~705.
- [6] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3450~3453.
- [7] Chen L, Yang Y, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 9138~9143.
- [8] Chen Q, Luo M, Hammershøj P, Zhou D, Han Y, Laursen B W, Yan C G, Han B H. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 6084~6087.

- [9] Chen Q, Liu D P, Luo M, Feng L J, Zhao Y C, Han B H. *Small*, 2014, 10: 308~315.
- [10] Cao Q, Chen Q, Han B H. *Acta Chim Sinica*, 2015, 73: 541~556.
- [11] Dawson R, Laybourn A, Clowes R, Khimyak Y Z, Adams D J, Cooper A I. *Macromolecules*, 2009, 42: 8809~8816.
- [12] Palma-Cando A, Scherf U. *Macromol Chem Phys*, 2016, 271: 827~841.
- [13] Morin J F, Leclerc M, Ades D, Siove A. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 761~778.
- [14] Chen Q, Liu D P, Zhu J H, Han B H. *Macromolecules*, 2014, 47: 5926~5931.
- [15] Feng L J, Chen Q, Zhu J H, Liu D P, Zhao Y C, Han B H. *Polym Chem*, 2014, 5: 3081~3088.
- [16] Pan L, Xu M Y, Feng L J, Chen Q, He Y J, Han B H. *Polym Chem*, 2016, 7: 2299~2307.
- [17] Zhang Y W, Sigen A, Zou Y C, Luo X L, Li Z P, Xia H, Liu X M, Mu Y. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13422~13430.
- [18] Qiao S, Wang T, Huang W, Jiang J X, Du Z, Shieh F K, Yang R. *Polym Chem*, 2016, 7: 1281~1289.
- [19] Qiao S, Du Z, Yang R. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 1877~1885.
- [20] Gu C Y, Bao Y, Huang W, Liu D Y, Yang R Q. *Macromol Chem Phys*, 2016, 217: 748~756.
- [21] Zhang X, Lu J Z, Zhang J. *Chem Mater*, 2014, 26: 4023~4029.
- [22] Luo J, Zhang X, Zhang J. *ACS Catal*, 2015, 5: 2250~2254.
- [23] Jiang F, Jin T, Zhu X, Tian Z, Do-Thanh C L, Hu J, Jiang D E, Wang H, Liu H, Dai S. *Macromolecules*, 2016, 49: 5325~5330.
- [24] Zhu X, Tian C, Jin T, Browning K L, Sacchi R L, Veith G M, Dai S. *ACS Macro Lett*, 2017, 6: 1056~1059.
- [25] Gu C, Chen Y, Zhang Z, Xue S, Sun S, Zhang K, Zhong C, Zhang H, Pan Y, Lv Y, Yang Y, Li F, Zhang S, Huang F, Ma Y. *Adv Mater*, 2013, 25: 3443~3448.
- [26] Zhang H, Zhang Y, Gu C, Ma Y. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1402175.
- [27] Gu C, Huang N, Gao J, Xu F, Xu Y, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 4850~4855.
- [28] Gu C, Huang N, Chen Y, Zhang H, Zhang S, Li F, Ma Y, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 3049~3053.
- [29] Liu C, Luo H, Shi G, Nian L, Chi Z, Ma Y. *Dyes Pigments*, 2017, 142: 132~138.
- [30] Hu X M, Salmi Z, Lillethorup M, Pedersen E B, Robert M, Pedersen S U, Skrydstrup T, Daasbjerg K. *Chem Commun*, 2016, 52: 5864~5867.
- [31] R  pke A, Palma-Cando A, Shkura E, Teckhausen P, Polywka A, G  rrn P, Scherf U, Riedl T. *Sci Rep*, 2016, 6: 29118.
- [32] Ben T, Ren H, Ma S, Cao D, Lan J, Jing X, Wang W, Xu J, Deng F, Simmons J M, Qiu S, Zhu G. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 9457~9460.
- [33] Yuan D Q, Lu W G, Zhao D, Zhou H C. *Adv Mater*, 2011, 23: 3723~3725.
- [34] Liu J, Chen Q, Sun Y N, Xu M Y, Liu W, Han B H. *RSC Adv*, 2016, 6: 48543~48549.
- [35] Zhou H, Wu C, Wu Q, Guo B, Liu W, Li G, Su Q, Mu Y. *Polym Chem*, 2017, 8: 1488~1494.
- [36] Ding S, Tian C, Zhu X, Abney C W, Tian Z, Chen B, Li M, Jiang D E, Zhang N, Dai S. *ChemSusChem*, 2017, 10: 2348~2351.
- [37] Su C L, Tandiana R, Tian B B, Sengupta A, Tang W, Su J, Loh K P. *ACS Catal*, 2016, 6: 3594~3599.

Conjugated Porous Polycarbazoles via Oxidative Coupling Polymerization from Preparation to Properties

CHEN Qi^{1,2}, ZHANG Rong-rong¹, HAN Bao-hang^{1,3*}

(1. CAS Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China; 2. State Key Laboratory of Marine Resource Utilization in South China Sea, Hainan University, Haikou 570228, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Polycarbazoles with rigid main chains and electron-rich conjugated systems are beneficial to form permanent porous materials with intrinsic photoelectric properties. Conjugated porous polycarbazoles generally have large specific surface area, permanent pore structure, high thermal and chemical stability. The research of porous polycarbazoles are focused on the structure design, synthetic methods, and exploration of novel applications. Different building units influence the structure and properties of materials. The representative preparation method for conjugated porous polycarbazoles is the oxidation coupling reaction including chemical and electrochemical polymerization. Based on this review, the insight into the recent research progress on the synthetic methods and functions of conjugated porous polycarbazoles via oxidative coupling polymerization can be afford, which show potential applications in storage and separation, catalysis, sensors and electronics.

Key words: Conjugated polymers; Polycarbazoles; Porous polymers; Oxidative coupling polymerization