

三嗪基共价微孔有机聚合物的研究进展

徐 琛¹, 付 县¹, 喻桂朋^{1,2*}, 潘春跃^{1*}

(1. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083; 2. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116012)

摘要:共价微孔有机聚合物近年来成为化学、材料和环境等领域的发展前沿和研究热点。其中,三嗪基共价微孔有机聚合物由于高度共面的、 π -共轭的 1,3,5-三嗪单元的引入,相对于其它多孔吸附剂具有更高的热化学稳定性、独特的光电性质和对客体分子的高选择性分离能力。三嗪共价微孔有机聚合物已应用于气体吸附分离、废水吸附净化、药物缓释、光电响应、超电容和非均相催化等多个领域。本文重点阐述三嗪共价微孔有机聚合物的设计及合成,综述了其功能化策略,并展望了其在材料化工和环境能源等领域的应用前景。

关键词:1,3,5-三嗪; 共价微孔有机聚合物; 气体分离; 电化学

引言

微孔有机聚合物(MOPs)是由相互贯通的直径小于 2nm 的孔洞网络结构构成的材料,通常具有较大的比表面积和较低的密度,在气体吸附^[1]、分离^[2]、异相催化^[3]、膜^[4]、传感材料^[5]、光捕获和转化^[6,7]等领域起着重要作用。从无机多孔材料如沸石^[8]、介孔硅酸盐^[9]和金属有机骨架(MOFs)^[10~12],发展到微孔有机聚合物(MOPs)^[13,14],近年来高性能微孔材料受到了越来越多的关注。目前,微孔有机聚合物可分为共价有机骨架(COFs)^[15,16]、固有微孔聚合物(PIMs)^[17]、超高交联聚合物(HCPs)^[18]、多孔芳香骨架(PAFs)^[19]和共轭微孔聚合物(CMPs)^[20]等几大类。其中,除了 COFs 是结晶型聚合物外,其余大部分为无定型聚合物^[21]。1,3,5-三嗪环作为具有芳香性的平面 π -共轭结构,将其引入到微孔有机聚合物中能赋予材料更高的热化学稳定性和独特的光电性质,氮原子掺杂也能赋予材料对小分子气体更高的结合力^[22]。因此,三嗪基共价微孔有机聚合物往往在光电响应、异相催化和电化学等领域展现出巨大的应用潜力^[23]。

三嗪基共价微孔有机聚合物主要包括结晶性的共价三嗪骨架(CTFs)^[24]和无定形的共价三嗪聚合物两种。晶形多孔材料与无定形多孔材料相比,具有许多优势:晶形多孔材料结构有序、孔径分布窄,可由粉末 X 射线衍射(PXRD)表征其拓扑结构。自 2005 年 Yaghi 利用硼酸自聚等热力学可逆反应得到第一例高比表面积的 2D 型 COFs 以来^[25],开发高结晶性的,甚至单晶结构的多孔骨架一直是研究人员努力的目标。与金属有机骨架(MOFs)材料相比,以共价键结合的 COFs 材料具有更稳定的骨架结构。此外,它们的骨架中仅由 C、H、O、N、B 等轻元素组成,具有很低的骨架密度、较高的热稳定性和化学稳定性,对高温、空气、湿气等不敏感。目前利用脱水反应合成 COFs 材料的方法较为成熟,主要分为硼酸自聚反应、硼酸和酚反应和席夫碱反应三类,例如 COF-1^[15]、COF-5^[25]、COF-300^[26]。2008 年,Thomas 等首次通过氰基的三聚环化反应得到了二维结构的晶型 CTFs——CTF-1^[24]和 CTF-2^[27]。CTFs 由于具有有序的结构和更窄的孔径分布,相较于无定型的三嗪微孔聚合物具有更优秀的性能。但迄今为止,构

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.008

收稿:2018-01-14;修回:2018-03-08;

基金项目:国家自然科学基金(21674129, 21376272, 21636010);

作者简介:徐琛(1995—),男,硕士,研究方向为三嗪微孔有机聚合物材料;

* 通讯联系人:喻桂朋,教授,主要从事高性能高分子材料研究。E-mail:gilbertyu@csu.edu.cn.

筑高结晶性 CTFs 的有效方法较为罕见,因此 CTFs 的合成策略和组装方法以及功能化,仍然是当前研究热点之一^[28~30]。

由于三嗪环与芳环的强共轭作用,三嗪共价微孔有机聚合物分解温度往往高于 400℃。因此,这类材料具有热固性高分子材料的优异热化学稳定性的同时,又具有微孔有机聚合物的高比表面积、低密度,同时还可以灵活的调节构筑单元以调控性质,使三嗪共价微孔有机聚合物材料在实际应用、工业生产上有很大的前景^[31~36]。三嗪共价微孔有机聚合物已经应用于异相催化^[33,35]、液相反应中催化剂载体^[34,36]、气体的储存和分离等方面^[31,32]。近年来,我们课题组设计合成了一系列三嗪共价微孔有机聚合物^[37~47],开创了新型三嗪共价微孔有机聚合物的合成策略和表面极性调控策略,探索了其在气体吸附^[37~43]、碘吸附^[44]、药物运载^[45]和响应传感^[46]等领域的应用前景。本文将重点研究结晶型的 CTFs 及无定型的共价三嗪微孔聚合物的组装策略、合成路线及功能化应用等。

1 三嗪共价微孔有机聚合物的合成

1.1 三嗪共价微孔有机聚合物的合成路线

三嗪共价微孔有机聚合物的化学合成路线多种多样,可分为如下四种:一是以芳香氰基化合物或杂环氰基化合物为反应底物的三聚合成路线^[48](见图 1a);二是含三嗪基团的芳香胺通过席夫碱反应等构筑结晶性 CTFs^[49](见图 1b);第三类是以三聚氰氯为起始原料,采用傅克反应为基本合成方法构筑三嗪共价微孔有机聚合物^[32](见图 1c),此外还有如含三嗪基团的芳香化合物偶联反应构建三嗪共价微孔有机聚合物的文献报道^[50],因为均属于直接引入含三嗪单体并得到无定型三嗪微孔聚合物的方法,在此不赘述;第四类是通过脒与醛的反应构建 CTFs 的化学方法^[51](见图 1d)。

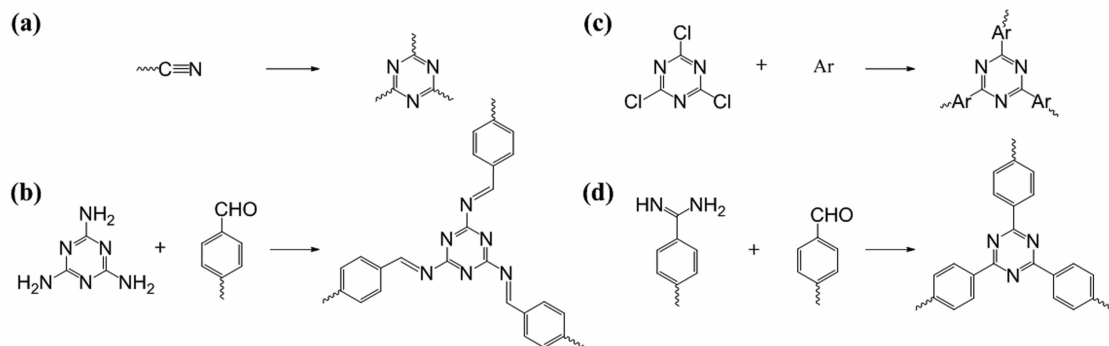


图 1 三嗪共价微孔有机聚合物的合成路线

(a) 氰基化合物三聚构筑三嗪共价微孔有机聚合物^[48]; (b) 席夫碱反应构筑三嗪共价微孔有机聚合物^[49]; (c) 傅克反应构筑三嗪共价微孔有机聚合物^[32], Ar 代表芳香性单体; (d) 脒与醛的缩合反应构筑三嗪共价微孔有机聚合物^[51]

Figure 1 Synthesis methods of triazine-based MOPs

(a) Nitrile trimerization for s-triazine-based covalent polymer^[48]; (b) Schiff base reaction for s-triazine-based covalent polymer^[49]; (c) Friedel-Crafts reaction for s-triazine-based covalent polymer^[32], Ar represents aromatic monomers; (d) Condensation reaction of aldehydes and amidines for s-triazine-based covalent polymer^[51]

1.2 三嗪共价微孔有机聚合物的合成方法

具体而言,三嗪共价微孔有机聚合物合成方法主要分为两类,一类是离子热法^[52]和溶剂热法^[53],通过在密闭容器内筛选温度或溶剂达到热力学控制的可逆反应,得到结晶性或部分结晶性的产物,如在熔融 ZnCl_2 中的脒三聚反应和三嗪基芳香胺的席夫碱反应。近年来,微波辅助的离子热法、强酸催化的离子热法和脒与醛缩合构建晶型 CTFs 的方法改进了离子热法的反应条件,为材料的大规模生产、实际应用提供了途径;另一类是采用傅克反应为基本合成方法构筑微孔有机聚合物^[32],通常采用溶剂热的形式,也有少数采用球磨法直接熔融缩聚法,这种方法得到的是无定型的聚合物。

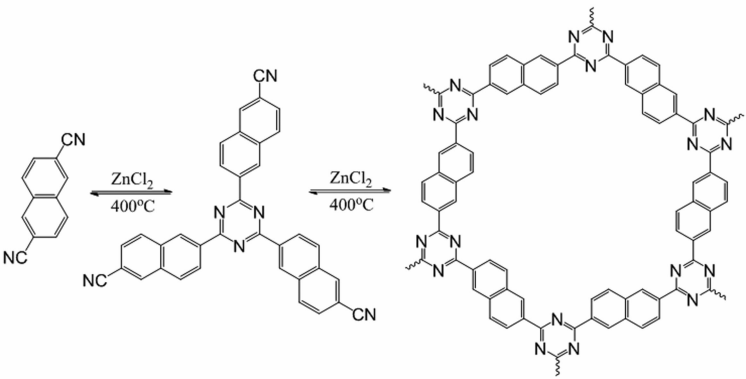


图 4 CTF-2 的合成^[27]

Figure 4 The synthetic route of CTF-2^[27]

离子热法构筑三嗪聚合物通常分为两大类,一类是上述 CTF-1、-2 结晶型聚合物;另一类是无定型聚合物,这类聚合物依然保持着良好的微孔性能。本课题组^[55]以二苯并呋喃、二苯并噻吩、二苯并咪唑为单体的 NPTN-1~NPTN-3,采用分步升温离子热法得到一系列无定型聚合物(见图 5),具有高的稳定性和高的二氧化碳吸附焓。采用类似方法,引入甲基、乙酸乙酯基、苯基作为二苯并咪唑结构 N 上的取代基,来修饰孔表面分别获得 NOP-19~NOP-21^[56]。孔径得到了很好的调控,其中 NOP-21 二氧化碳吸附焓达 37kJ/mol,且具有较高的二氧化碳氮气选择性(见表 1)。

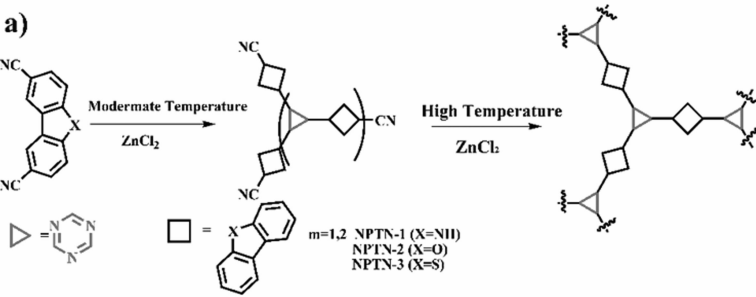


图 5 杂环修饰的 CTFs 的合成^[55]

Figure 5 The synthesis of heterocyclic-functional CTFs^[55]

表 1 NPTNs 和 NOPs 系列材料的吸附性能^[55, 56]

Table 1 Adsorption properties of the NPTNs and the NOPs^[55, 56]

样品	S_{BET} (m^2/g)	$\text{CO}_2^{273\text{K}}$ (wt%)	Q_{st} (kJ/mol)	吸附选择性 ^a
NPTN-1	1187	13.3	34	45
NPTN-2	1558	14.0	37	22
NPTN-3	1055	9.8	30	25
NOP-19	982	10.6	28	53
NOP-20	952	11.8	32	81
NOP-21	565	12.3	37	68

^a 理想溶液吸附理论(IAST)计算的 273K、1.0bar 条件下对 85% N_2 、15% CO_2 混合气体的吸附选择性。

席夫碱反应构建 CTFs 通常使用溶剂热法。溶剂热法的关键因素是溶剂的选择和温度,在密闭管内的高温高压中,席夫碱反应充分地可逆进行,结晶体可以不断地生长、自修复^[57,58]。2016 年,Zhao 等^[58]提出了一种溶剂热反应条件下席夫碱反应得到的 CTFs(见图 6),通过 PXRD 可知该富氮结构的 CTFs

的晶体层与层之间为交错堆积(AB)。该共轭结构的 CTFs 具有较高的比表面积 $1700\text{m}^2/\text{g}$, 孔径为 1.1nm , 对二氧化碳吸附高达 $61.2\text{cm}^3/\text{g}(1\text{atm}, 273\text{K})$ 和 $32.4\text{cm}^3/\text{g}(1\text{atm}, 298\text{K})$, 并且具有较高的二氧化碳氮气选择性。

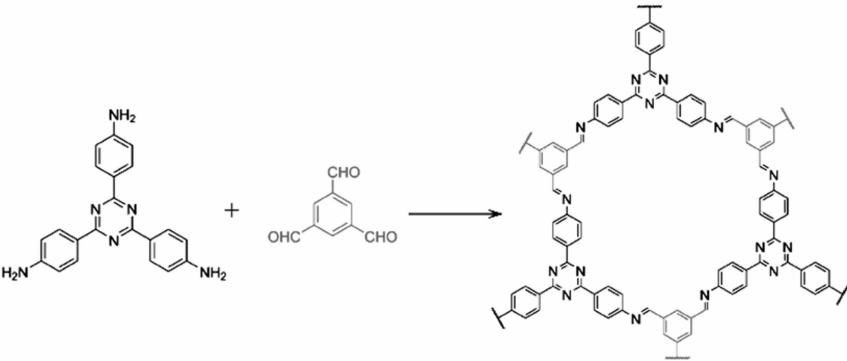


图 6 PI-3-COF 的合成^[58]
Figure 6 The synthesis of PI-3-COFs^[58]

离子热法由于反应温度高、反应时间过长,容易导致聚合物部分碳化,影响聚合物的结构性能。2010 年 Qiu^[59] 提出了微波辅助离子热法,利用微波辅助法将三嗪聚合的时间从 40h 缩短到 60min 得到了一系列高产量的三嗪共价微孔聚合物(见表 2)。相较于传统加热方法,微波反应法在大大的消减反应时间的同时提高微孔性质。例如,CTF-1 采用离子热法 400°C 下反应 40h 得到的聚合物比表面积是 $791\text{m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 。离子热法将 CTF-1 的 BET 提升至 $2390\text{m}^2/\text{g}$, 孔容升至 $2.52\text{cm}^3/\text{g}$ 。 ZnCl_2 是一个很好的微波载体,在 1kW 微波下,能在 7min 内迅速升到 882K 。因此,采用微波辅助高温离子热反应可以减少反应时间,节约 ZnCl_2 并减少能量损失。这表明,微波辅助法可以应用在一系列相应的高温离子热反应中,从而为微孔聚合物工业化生产提供了可能。

表 2 微波功率与 CTFs 孔性质和氢气吸附量^[59]

Table 2 Various microwave power outputs with porosity properties and hydrogen uptake of representative CTFs ^[59]					
样品编号	MW 功率	时间(min)	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{t}}^{\text{a}}(\text{cm}^3/\text{g})$	H_2 吸附质量 ^b (mg/g)
1	280	30	1526	2.25	12.5
2	280	60	2390	2.52	17.8
3	460	30	1295	1.78	9.8
4	600	30	1140	1.49	7.8
5	700	10	1241	1.77	9.1

^a 压力: $P/P_0=0.97$; ^b 测试条件 $77\text{K}, 1.0\text{bar}$ 。

由于离子热反应中的 ZnCl_2 都不能完全除去,通常会有 5% 的无机残留物而严重影响其实际应用。因此,2012 年 Cooper^[23] 组发表了一系列用强 Brønsted 酸催化合成的 CTFs。他们采用三氟甲磺酸作为催化剂在室温条件,微波辅助得到 P1-P6。采用离子热法得到的聚合物为黑色固体,三氟甲磺酸催化的 P1-P6 和 P1M-P6M(见图 7)是无定型的,并且由于不同单体的荧光性质不同,材料发光现象也不同。三氟甲磺酸(TFMS)可以在室温下催化三聚反应,并且能够保持 $\text{C}=\text{N}$ 孔结构的芳香性,避免许多不希望的分解和缩合反应,如 $\text{C}-\text{H}$ 键裂解和碳化。TFMS 催化三嗪聚合具有多种优点,如使聚合反应在温和条件下进行,反应路线的可伸缩性好^[60],并且 TFMS 催化克服了传统离子热法存在无机残留物的缺点,提升了三嗪共价微孔有机聚合物的性能。

最近,谭必恩课题组^[51] 通过对苯二甲脒与不同的芳香醛缩合反应构建了 CTF-HUST-1~CTF-

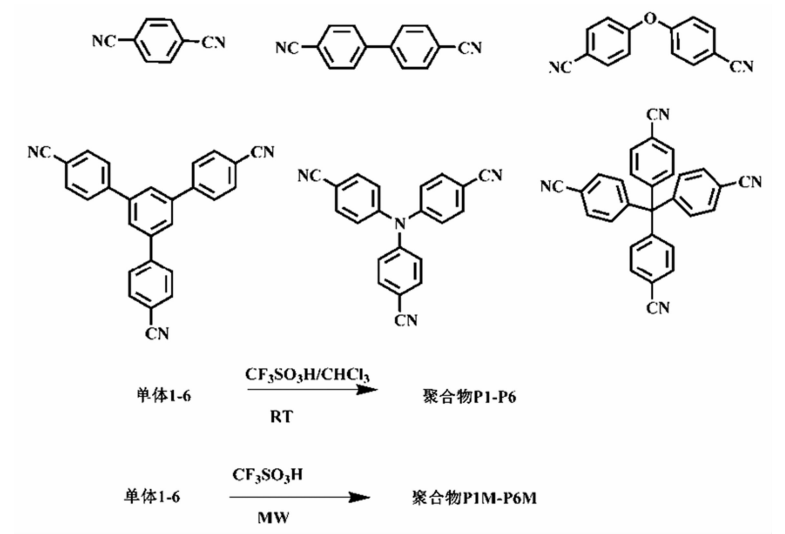


图 7 P1-P6,P1M-P6M 单体及聚合^[23]

Figure 7 Monomers and polymerizations of P1-P6 and P1M-P6M^[23]

HUST-4 四种晶型的 CTFs(见图 8),适用于多种构筑单元。相较于一般的离子热合成法,这种方法不需要高温和惰性气体保护,适合规模化生产,提高了 CTFs 材料的应用潜力。

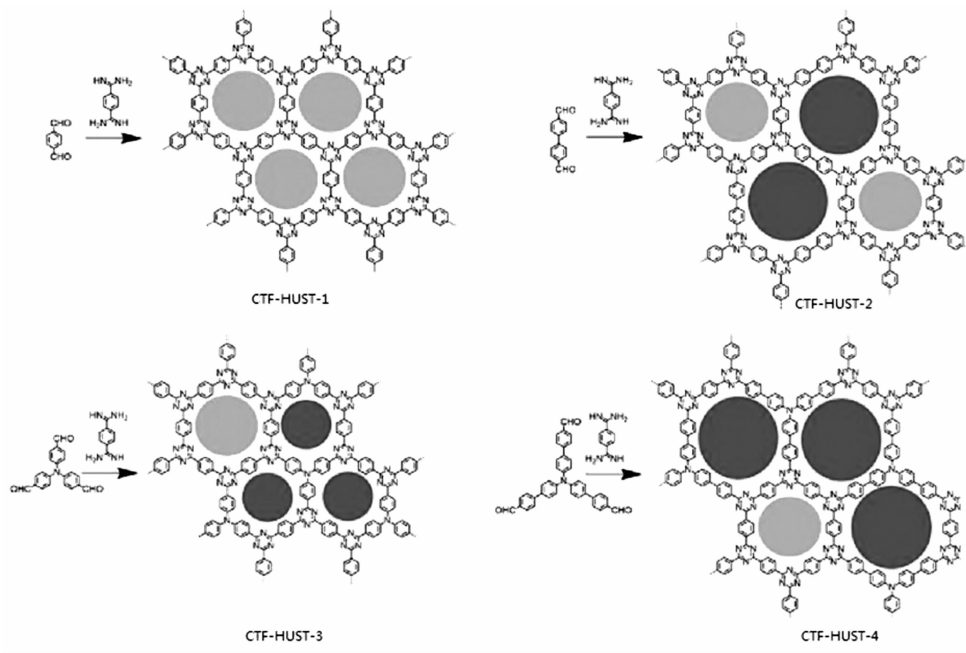


图 8 不同芳香醛与对苯二甲脒构建的四种晶型 CTFs^[51]

Figure 8 Four crystalline CTFs constructed by amidine and representative aldehydes^[51]

1.2.2 傅克反应法 傅克反应法主要是基于三聚氰氯与富电子的芳香化合物反应得到一系列微孔有机聚合物。傅克反应条件温和,起始单体和催化剂原料价格便宜,合成步骤简单。2012 年 Chang 等^[32]以氯化铝为催化剂,利用三聚氰氯和苯、联苯、三联苯,合成了一系列高二氧化碳吸附的孔材料,比表面积高达 1266m²/g。2014 年本课题组^[43]利用三聚氰氯和三苯基胺、四苯基硅烷合成了 NOP-1~NOP-6 一系列的微孔聚合物,二氧化碳吸附量达到 110.3mg/g(见图 9)。

在此基础上,本课题组^[46]利用三聚氰氯与三蝶烯、螺二芴合成了一系列三嗪共价微孔有机聚合物

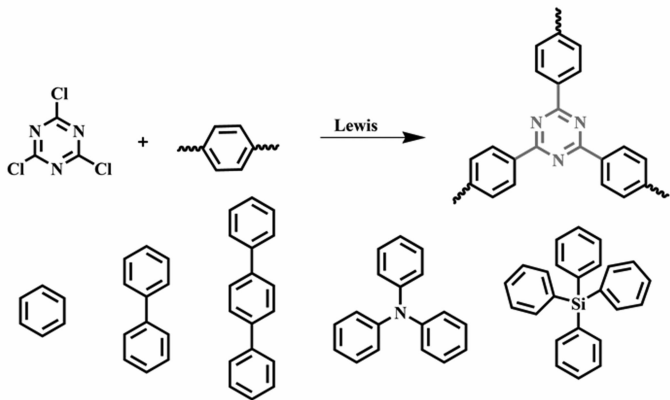


图 9 三嗪共价微孔有机聚合物的傅克反应^[43]

Figure 9 Friedel-Crafts reaction to construct triazine-based microporous organic polymers^[43]

(见图 10),并通过调控芳香单体的量以增加芳香单体自身 Scholl 偶联反应,从而开发了一种利用平行反应的相互竞争来调控多孔性的新策略。

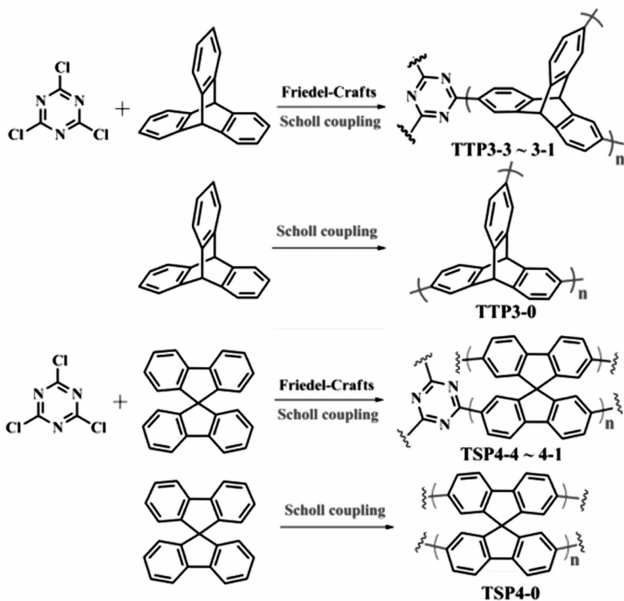


图 10 傅克反应体系通过 Scholl 偶联调节多孔性和气体吸附性能的策略^[46]

Figure 10 Strategy to adjust porosities and gas sorption properties by regulating the competition of Scholl reaction in Friedel-Crafts reaction system^[46]

2 三嗪共价微孔有机聚合物的应用

2.1 吸附分离应用

三嗪微孔聚合物材料通常具有较大的比表面积和较大的孔隙体积,因此适合应用于气体存储。研究表明,微孔材料储氢量的大小与三嗪微孔聚合物材料的比表面积及孔结构有着密切的联系,一般情况下,三嗪微孔聚合物材料的比表面积越大储存氢气的能力越强。在结晶型微孔材料中,以 4,4'-二氰基联苯(DCBP)为单体三嗪共价微孔有机聚合物对氢气的吸附量达到了 1.55%(wt),与 COF-1(1.48%(wt))吸附能力相当^[24]。所有 CTFs 材料中,PCTF-1 比表面积为 2235m²/g,氢气吸附能力最强,达到 1.86%

(wt)(1.0bar)^[61]。

微孔有机聚合物对二氧化碳的捕获和储存与其表面结构有着极大的联系^[62]。三嗪微孔聚合物因具有较高的氮含量,极性表面的孔道对气体有着较高的静电作用和选择性。随着气体负载量的增加,CTF-1 气体的吸附焓在 30kJ/mol~20kJ/mol,远高于一些碳材料的吸附焓(15kJ/mol)。Cooper 等^[63]在 CMP 骨架上引入三嗪结构单元,得到 TCMPs 系列,其中二氧化碳的吸附量与不含三嗪单元的 CMP 相比,TCMP 在 273K 和 298K 温度下的吸附量均有显著提升。Dai 等^[64]设计合成 N/O 共掺杂的三嗪共价微孔有机聚合物,增加了与 CO₂ 的作用位点。其 CO₂ 吸附量在目前所有的多孔有机聚合物中最高,达到了 4.8mmol/g(297K,1bar)和 6.3mmol/g(273K,1bar),在 0.15bar 的低压下仍然保持了较高的吸附量,并具有很高的 CO₂/N₂ 选择性(1bar,297K 下为 110,273K 下为 183)。2017 年,本课题组^[40]通过原位生长的纳米晶模板法制备了纳米管状的共价三嗪微孔聚合物材料,吸附焓达到了 40.3kJ/mol,对 CO₂ 吸附量较高,其 CO₂/N₂ 选择性吸附能力高达 223(273K)。这些结果都表明了三嗪结构单元与二氧化碳之间强的作用力。

Dai 等^[65]使用强酸催化的离子热法,通过腈基三聚获得的三嗪微孔聚合物 TFM-1。TFM-1 材料具有很好的成膜性,通过气体通过性测量和理论计算,TFM-1 与酰亚胺类固有微孔聚合物 PIM-PI-7 具有相近的 CO₂ 通过性(518±25bar),对 CO₂/N₂ 的膜分离选择性约为 29(PIM-PI-7 约为 26.8)。

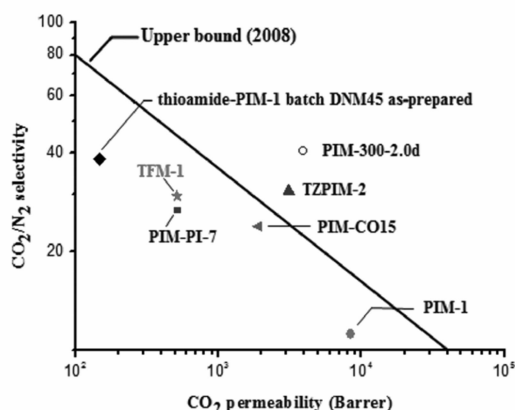


图 11 三嗪微孔聚合物膜 TFM-1 的选择性与通过性双对数图和 2008 年 Robeson 上限^[65,66]

Figure 11 Double logarithmic plots of selectivity vs permeability for CO₂/N₂ showing Robeson's 2008 upper bound^[65,66]

三嗪微孔聚合物材料不仅在气体吸附应用中表现突出,对许多有机物也有很好的吸附能力,同时三嗪微孔聚合物材料在水中具有较好的稳定性,因此在废水的吸附净化领域具有巨大应用前景。三嗪结构有很强的氢键作用,通过密度泛函理论计算三嗪结构与水之间的氢键键能大约在 13.38kJ/mol~22.60kJ/mol 之间^[67]。Xu 等^[68]研究了三嗪共价微孔有机聚合物对芳香化合物的吸附研究,在所测试的 pH 值(6.3)条件下,羟基和氨基取代的化合物与三嗪结构也能成强氢键。这种氢键的作用与静电吸附作用一样存在竞争现象,三嗪结构与有机溶质的氢键在疏水的微孔空腔内,有效地减少了水的氢键对有机溶质吸附的影响。羟基取代的化合物相对于该氨基取代的化合物的吸附作用更强,这个现象与羟基和氨基的氢键作用力大小规律相符合^[67](见图 12)。此外,Zhu 等^[69]将 CTF-1 应用于在水相中吸附全氟烷基酸,吸附量高(见图 13),可再生性能好。通过研究表明,三嗪微孔聚合物的吸附活性与 PH 值相关,这是由于不同 pH 值下三嗪基团的质子化-去质子化转变而影响了其对有机溶质的作用力大小。

Janiak^[70]课题组首次研究了 CTF-1 在水溶液中对表面活性剂的吸附,烷基聚乙二醇醚(C₁₂EO₇)的吸附量达到 4g/g,十二烷基硫酸钠(SDS)水溶液中的吸附量达到 8mmol/L,吸附量是炭黑的 20 倍,并且 CTF-1 在吸附 SDS 前后,SEM 显示 CTFs 微观形态没有任何变化。三嗪微孔聚合物材料因其可调的微孔性质对有机大分子染料有显著的吸附效果。Thomas 组^[71]研究了三嗪微孔聚合物对甲基橙、亚甲基

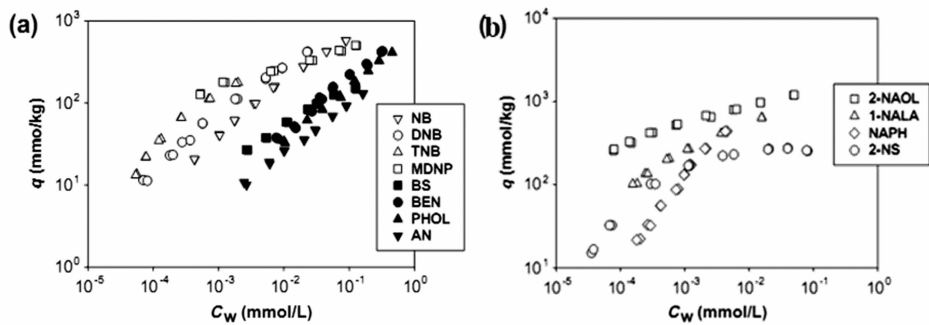


图 12 CTF-1 对芳香化合物的吸附(a 单循环, b 双循环)^[68]

Figure 12 Adsorption for different aromatic vapors on CTF-1^[68]

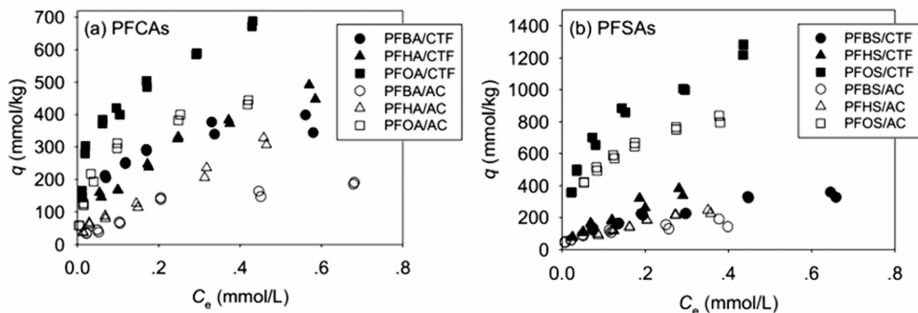


图 13 CTF-1 和活性碳(AC)对全氟羧酸(PFCAs)和全氟磺酸(PFSAs)的吸附^[69]

Figure 13 Adsorption for PFCAs and PFSA on CTF-1 and AC^[69]

蓝、活性蓝、黄 3G-P 的吸附研究。其中,以 4,4'-二氰基联苯(BP)为单体的三嗪聚合物对 Yellow 3G-P 的吸附量达到 1300mg/g,远远高于活性炭的 30~300mg/g^[72],以 1,4-二氰基苯(DCB)为单体的三嗪聚合物对活性蓝的吸附量 1250mg/g。

2.2 药物缓释

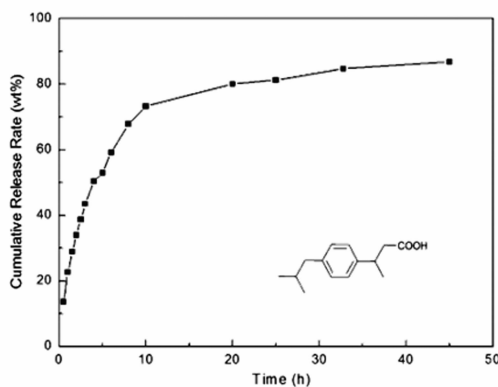
将药物直接作用于病患者体内存在许多缺点,如药物分子代谢快、无法缓释和小分子药物靶向目标定位性差等。药物缓释技术是指将药物分子负载在载体上,然后在指定环境中按照一定的动力学将一定浓度的药物按一定速率释放的技术。三嗪共价微孔有机聚合物有大的比表面积和可调的微孔,其在有机体系和水体系中均具有优秀的稳定性,为应用于药物负载提供了条件^[73]。目前,三嗪共价微孔有机聚合物应用于药物负载已经成为新的研究热点。

朱广山组^[74]在研究三聚氯嗪和哌嗪时得到三嗪共价微孔有机聚合物 PAF-6。PAF-6 在合成时不需要金属催化,反应条件温和,能耗低。通过 MTT 方法——检测 HeLa 细胞(增殖表皮癌细胞)活力,检测 PAF-6 骨架没有超出细胞毒性范围。作为一种新的药物载体,PAF-6 已经被用于体外布洛芬(IBU)等药物的递送。

本课题组^[45]合成了氰酸酯连接子的三嗪共价微孔有机聚合物用于药物负载,通过在 PBS 溶液中的吸附和释放性能试验,NOP-14 对布洛芬最大吸附量达到了 386.2mg/g,大于 PAF-6/IBU 体系。9h 释放率为 80%,释放性能优秀。

2.3 光电应用

作为光电材料,必须同时满足两个条件:其一,材料中的电子受光照易激发;其二,激发的电子在材料中易传输^[75]。三嗪微孔聚合物可以通过三嗪结构单元的 $\pi\pi$ 共轭系统连接三个共轭有机支架,电子容易传输,符合光电材料的要求。Copper 组^[76]对共价三嗪骨架 CTFs 结构与光学性能的关系进行了探索,结

图 14 布洛芬在模拟人体流体累积释放率^[74]Figure 14 Cumulative release rates of ibuprofen (IBU) in simulated body fluid^[74]

合实验和计算研究,发现没有成环的低聚物中,荧光很弱,原因可能是激发态的寿命很长,暗灭磁通路没有竞争性。CTF-1 吸收光谱和荧光光谱的研究结果表明 CTFs 材料具有非常强的荧光,由此证明了三嗪环是 CTFs 材料发出荧光的根本。本课题组^[46]探究了一系列傅克反应得到的三嗪共价微孔有机聚合物 (Sbf-TMP) 的光学性能,通过实验证明这一系列材料均具有较强的荧光和良好的荧光寿命。随着三嗪共价微孔有机聚合物中三嗪环含量的减少,分子荧光的发射波长产生了红移,这证明了三嗪环与荧光发射有极为重要的关系。Sbf-TMP@4:2 能快速响应不同有机物蒸汽,产生规律性变化的荧光发射光谱,作为荧光传感器有巨大的发展潜力。

2.4 电化学应用

超级电容是一种新兴的储能设备,具有能量密度高、适用温度范围广、使用寿命长的特点^[77,78]。超级电容器又称为双层电容器,这类电容通过电解质离子在电极表面与电解质间快速而可逆的吸附、脱附储存电荷^[79],因此将具有大比表面积和开放孔道的共价微孔聚合物应用于此领域具有很好的发展前景。而在共价微孔聚合物中,三嗪微孔聚合物材料由于特殊的极性孔道和热化学稳定性适合应用于超级电容器^[28]。

Wu 等^[80]通过离子热法的脒自聚反应得到了一系列无定型的三嗪微孔聚合物,比表面积高达 3663 m²/g,含氮量 8.13%,导电性能良好。通过循环伏安法对其电化学性能进行了测定,在碱性体系中电容最高达 383 F/g,能量密度为 42.8 Wh/kg。材料在碱性和离子液体环境中都比较稳定,5000 次电循环后能保持 92% 的电容量,充放电的库伦效率达 99.3%。Bhaumik 等^[81]提出一种溶剂热法的席夫碱反应得到的三嗪微孔聚合物,电容最高达到 354 F/g,并且在 1000 次电循环后还能保持 95% 的电容量。

三嗪微孔聚合物材料作为超级电容器,使用寿命长,电效率高,电容量远高于传统材料(氮掺杂的空心碳球 230 F/g;二氧化锰纳米薄片 269 F/g;二氧化锰碳纳米管 201 F/g),具有很好的应用前景。

2.4 催化应用

多孔材料在催化领域上的应用已有几十年的历史,例如无机分子筛作为催化剂在石油化工中应用、微孔有机聚合物(MOPs)作为多相催化剂在精细有机合成中的应用等。三嗪微孔聚合物材料相较于其它多孔材料相有多种优势,其稳定的结构、均一的孔道有利于反应物分子的传递。众所周知,三嗪微孔聚合物材料高的氮含量能有效地俘获和存储二氧化碳^[82]。因此,三嗪微孔聚合物可以用于催化二氧化碳和环氧化合物的环化反应,合成环状碳酸酯。Thomas 组^[83]选取 CTF-0、CTF-1 测试了环状碳酸酯的催化合成并作比较(见图 15)。根据微孔材料特性,环状碳酸酯的催化效果与材料的氮含量、比表面积及孔容有着很大的联系。一般情况下,CTF-0 催化反应是在相对温和的条件,不需要溶剂的条件下进行。与空白反应转化率仅为 2.3% 相对比,采用 CTF-0 催化效率高达 100%。然而 CTF-0 的反应活性相对弱于

CTF-1,原因可能是由于 CTF-0 的孔容相对大于 CTF-1。这说明相对小的孔更易容纳二氧化碳,而不易容纳环氧氯丙烷。这是第一次关于无金属共价材料对碳酸酯合成催化的研究,对其实际应用产生深远影响^[84]。

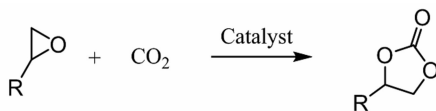


图 15 环氧化物的二氧化碳环加成反应^[83]

Figure 15 Cycloaddition of CO₂ to different starting epoxides^[83]

3 总结与展望

总之,三嗪共价微孔有机聚合物的出现对微孔聚合物的发展产生了巨大影响。共价微孔有机聚合物具有非常高的比表面积、较低的传质和扩散限制,由于芳香性的平面 π -共轭结构的三嗪环引入,三嗪共价微孔有机聚合物具有良好热化学稳定性和独特的光学性质,氮原子掺杂也赋予了材料对小分子气体、有机物更好的选择吸附性。三嗪共价微孔有机聚合物在气体吸附分离、废水吸附净化、药物缓释、光电响应、超电容和非均相催化等多个领域都取得重大突破。以三腈自聚构筑的 CTF-1 和 CTF-2 等为代表的共价三嗪骨架(CTFs)拓宽了共价有机骨架的合成策略。CTFs 的研究还推进了结晶共价有机骨架合成方法的发展,从微波辅助的离子法、三氟甲磺酸催化的溶剂热到脒与醛低温缩聚构建晶型的有机骨架,克服了传统有机骨架合成方法的诸多缺点,为大规模生产和实际应用提供了可能途径。三嗪共价微孔有机聚合物的合成策略和组装方法以及功能化仍然是下一步研究的重点和关键,特别是目前高结晶性的 CTFs 相关报道较少,如何在更为温和的条件下构筑出高结晶性和高比表面积的材料具有重要的学术意义和工业应用价值。

参考文献:

- [1] Liu X, Li H, Zhang Y, Xu B, Sigen A, Xia H, Mu Y. *Polym Chem*, 2013, 4 (8): 2445~2448.
- [2] Ben T, Li Y, Zhu L, Zhang D, Cao D, Xiang Z, Yao X, Qiu S. *Energy Environ Sci*, 2012, 5 (8): 8370~8376.
- [3] Du X, Sun Y, Tan B, Teng Q, Yao X, Su C, Wang W. *Chem Commun*, 2010, 46 (6): 970~972.
- [4] McKeown N B, Budd P M. *Macromolecules*, 2010, 43 (12): 5163~5176.
- [5] Rao K V, Mohapatra S, Maji T K, George S J. *Chem-A Eur J*, 2012, 18 (15): 4505~4509.
- [6] Xiang Z, Cao D. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33 (14): 1184~1190.
- [7] Patra A, Scherf U. *Chem-A Eur J*, 2012, 18 (33): 10074~10080.
- [8] Schlappbach L, Züttel A. *Nature*, 2001, pp: 353~358.
- [9] Weitkamp J, Fritz M, Ernst S. *Int J Hydrogen Energy*, 1995, 20 (12): 967~970.
- [10] O'Keeffe M. *Chem Soc Rev*, 2009, 38 (5): 1215~1217.
- [11] Rowsell J L C, Millward A R, Park K S, Yaghi O M. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 (18): 5666~5667.
- [12] Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak D T, Kim J, O'Keeffe M, Yaghi O M. *Science* (80-), 2003, 300 (5622): 1127~1129.
- [13] Chaoui N, Trunk M, Dawson R, Schmidt J, Thomas A. *Chem Soc Rev*, 2017, 46 (11): 3302~3321.
- [14] Yin Y, Guiver M D. *Nat Mater*, 2017, pp: 880~881.
- [15] Cote A P. *Science* (80-), 2005, 310 (5751): 1166~1170.
- [16] Ding S-Y, Wang W. *Chem Soc Rev*, 2013, 42 (2): 548~568.
- [17] McKeown N B, Budd P M. *Chem Soc Rev*, 2006, 35 (8): 675~683.
- [18] Xu S, Luo Y, Tan B. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34 (6): 471~484.
- [19] Ben T, Ren H, Shengqian M, 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 (50): 9457~9460.
- [20] Cooper A I. *Adv Mater*, 2009, 21 (12): 1291~1295.

- [21] Davis M E. *Nature*. 2002, pp: 813~821.
- [22] Liebl M R, Senker J. *Chem Mater*, 2013, 25 (6): 970~980.
- [23] Ren S, Bojdys M J, Dawson R, Laybourn A, Khimyak Y Z, Adams D J, Cooper A I. *Adv Mater*, 2012, 24 (17): 2357~2361.
- [24] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. *Angew Chemie-Int Ed*, 2008, 47 (18): 3450~3453.
- [25] Furukawa H, Yaghi O M. *J Am Chem Soc*, 2009, 131 (25): 8875~8883.
- [26] Uribe-Romo F J, Hunt J R, Furukawa H, Klöck C, O'Keeffe M, Yaghi O M. *J Am Chem Soc*, 2009, 131 (13): 4570~4571.
- [27] Bojdys M J, Jeromenok J, Thomas A, Antonietti M. *Adv Mater*, 2010, 22 (19): 2202~2205.
- [28] Hao L, Ning J, Luo B, Wang B, Zhang Y, Tang Z, Yang J, Thomas A, Zhi L. *J Am Chem Soc*, 2015, 137 (1): 219~225.
- [29] Hug S, Stegbauer L, Oh H, Hirscher M, Lotsch B V. *Chem Mater*, 2015, 27 (23): 8001~8010.
- [30] Kuecken S, Schmidt J, Zhi L, Thomas A. *J Mater Chem A*, 2015, 3 (48): 24422~24427.
- [31] Puthiaraj P, Cho S, Lee Y, Ahn W. *J Mater Chem A*, 2015, 3 (13): 6792~6797.
- [32] Lim H, Cha M, Chang J. *Macromol Chem Phys*, 2012, 213 (13): 1385~1390.
- [33] Niu F, Tao L, Deng Y, Gao H, Liu J, Song W. *New J Chem*, 2014, 38 (12): 5695~5699.
- [34] Chang F, Guo J, Wu G, Liu L, Zhang M, He T, Wang P, Yu P, Chen P, Ajayan P M, Blau W, Ruhle M, Carroll D L. *RSC Adv*, 2015, 5 (5): 3605~3610.
- [35] Liu J, Hu Y, Cao J. *Catal Commun*, 2015, 66: 91~94.
- [36] Wang Z, Liu C, Huang Y, Hu Y, Zhang B. *Chem. Commun.*, 2016, 52 (14): 2960~2963.
- [37] Chen D, Fu Y, Yu W, Yu G, Pan C. *Chem Eng J*, 2018, 334 (August 2017): 900~906.
- [38] Fu Y, Wang Z, Fu X, Yan J, Liu C, Pan C, Yu G. *J Mater Chem A*, 2017, 5 (40): 21266~21274.
- [39] Yuan K, Liu C, Zong L, Yu G, Cheng S, Wang J, Weng Z, Jian X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9 (15): 13201~13212.
- [40] Wang Z, Liu J, Fu Y, Liu C, Pan C, Liu Z, Yu G. *Chem Commun*, 2017, 53 (29): 4128~4131.
- [41] Yuan K, Liu C, Han J, Yu G, Wang J, Duan H, Wang Z, Jian X. *RSC Adv*, 2016, 6 (15): 12009~12020.
- [42] Wu S, Gu S, Zhang A, Yu G, Wang Z, Jian J, Pan C. *J Mater Chem A*, 2015, 3 (2): 878~885.
- [43] Xiong S, Fu X, Xiang L, Yu G, Guan J, Wang Z, Du Y, Xiong X, Pan C. *Polym Chem*, 2014, 5 (10): 3424~3431.
- [44] Zhu Y, Ji Y, Wang D, Zhang Y, Tang H, Jia X, Song M, Yu G, Kuang G. *J Mater Chem A*, 2017, 5 (14): 6622~6629.
- [45] Liu J, Fu Y, Fu X, Li Y, Liang D, Song Y, Pan C, Yu G, Xiao X. *RSC Adv*, 2016, 6 (25): 20834~20842.
- [46] Gu S, Guo J, Huang Q, He J, Fu Y, Kuang G, Pan C, Yu G. *Macromolecules*, 2017, 50 (21): 8512~8520.
- [47] Fu X, Yu G, Liu C, Wang J, Pan C, Jian X. *High Perform Polym*, 2014, 26 (5): 540~549.
- [48] Kuhn P, Thomas A, Antonietti M. *Macromolecules*, 2009, 42 (1): 319~326.
- [49] Jin Y, Zhu Y, Zhang W. *CrystEngComm*, 2013, 15 (8): 1484~1499.
- [50] Saleh M, Baek S Bin, Lee H M, Kim K S. *J Phys Chem C*, 2015, 119 (10): 5395~5402.
- [51] Wang K, Yang L M, Wang X, Guo L, Cheng G, Zhang C, Jin S, Tan B, Cooper A. *Angew Chemie-Int Ed*, 2017, 56 (45): 14149~14153.
- [52] Morris R E. In *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, 2010, Vol. 1, pp: 87~105.
- [53] Demazeau G. *Zeitschrift fur Naturforsch-Sect B J Chem Sci*, 2010, 65 (8): 999~1006.
- [54] Puthiaraj P, Lee Y, Zhang S, Ahn W. *J Mater Chem A*, 2016, 4 (42): 16288~16311.
- [55] Wu S, Liu Y, Yu G, Guan J, Pan C, Du Y, Xiong X, Wang Z. *Macromolecules*, 2014, 47 (9): 2875~2882.
- [56] Liu Y, Wu S, Wang G, Yu G, Guan J, Pan C, Wang Z. *J Mater Chem A*, 2014, 2 (21): 7795~7801.
- [57] Bai L, Gao Q, Zhao Y. *J Mater Chem A*, 2016, 4 (37): 14106~14110.
- [58] Gao Q, Bai L, Zhang X, Wang P, Li P, Zeng Y, Zou R, Zhao Y. *Chinese J Chem*, 2015, 33 (1): 90~94.
- [59] Zhang W, Li C, Yuan Y P, Qiu L G, Xie A J, Shen Y H, Zhu J F. *J Mater Chem*, 2010, 20 (31): 6413~6415.
- [60] Wang X, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson J M, Domen K, Antonietti M. *Nat Mater*, 2009, 8 (1): 76~80.
- [61] Bhunia A, Vasylyeva V, Janiak C. *Chem Commun*, 2013, 49 (38): 3961~3963.
- [62] Olajire A A. *Journal of CO₂ Utilization*. 2017, pp: 137~161.
- [63] Ren S, Dawson R, Laybourn A, Jiang J, Khimyak Y, Adams D J, Cooper A I. *Polym Chem*, 2012, 3 (4): 928~934.
- [64] Zhu X, Tian C, Veith G M, Abney C W, Dehaudt J, Dai S. *J Am Chem Soc*, 2016, 138 (36): 11497~11500.
- [65] Zhu X, Tian C, Mahurin S M, Chai S H, Wang C, Brown S, Veith G M, Luo H, Liu H, Dai S. *J Am Chem Soc*, 2012, 134 (25): 10478~10484.
- [66] Robeson L M. *J Memb Sci*, 2008, 320 (1/2): 390~400.
- [67] Li Q, Hu J, Zhao K. *Chinese J Chem*, 2007, 25 (8): 1078~1081.

- [68] Liu J, Zong E, Fu H, Zheng S, Xu Z, Zhu D. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 372 (1): 99~107.
- [69] Wang B, Lee L, Wei C, Fu H, Zheng S, Xu Z, Zhu D. *Environ Pollut*, 2016, 216: 884~892.
- [70] Bhunia A, Dey S, Bous M, Zhang C, von Rybinski W, Janiak C. *Chem. Commun.*, 2015, 51 (3): 484~486.
- [71] Kuhn P, Krüger K, Thomas A, Antonietti M. *Chem Commun (Camb)*, 2008, No. 44: 5815~5817.
- [72] Al-Degs Y S, El-Barghouthi M I, El-Sheikh A H, Walker G M. *Dye Pigment*, 2008, 77 (1): 16~23.
- [73] Bai L, Phua S Z F, Lim W Q, Jana A, Luo Z, Tham H P, Zhao L, Gao Q, Zhao Y. *Chem. Commun.*, 2016, 52 (22): 4128~4131.
- [74] Zhao H, Jin Z, Su H, Jing X, Sun F, Zhu G. *Chem Commun*, 2011, 47 (22): 6389~6391.
- [75] Erb T, Zhokhavets U, Gobsch G, Raleva S, Stühn B, Schilinsky P, Waldauf C, Brabec C J. *Adv Funct Mater*, 2005, 15 (7): 1193~1196.
- [76] Butchosa C, McDonald T O, Cooper A I, Adams D J, Zwijnenburg M A. *J Phys Chem C*, 2014, 118 (8): 4314~4324.
- [77] Miller J R, Simon P. *Science* (80—), 2008, 321 (5889): 651~652.
- [78] Senthilkumar S T, Fu N, Liu Y, Wang Y, Zhou L, Huang H. *Electrochim Acta*, 2016, 211: 411~419.
- [79] Cong H, Ren X, Wang P, Yu S. *Energy Environ Sci*, 2013, 6 (4): 1185~1191.
- [80] Deng W, Li Y, Zheng S, Liu X, Li P, Sun L, Yang R, Wang S, Wu Z, Bao X. *Angew Chemie Int Ed*, 2017, pp: 1~6.
- [81] Bhanja P, Bhunia K, Das S K, Pradhan D, Kimura R, Hijikata Y, Irle S, Bhaumik A. *ChemSusChem*, 2017, 10 (5): 921~929.
- [82] Rabbani M G, El-Kaderi H M. *Chem Mater*, 2012, 24 (8): 1511~1517.
- [83] Katekomol P, Roeser J, Bojdys M, Weber J, Thomas A. *Chem Mater*, 2013, 25 (9): 1542~1548.
- [84] Roeser J, Kailasam K, Thomas A. *ChemSusChem*, 2012, 5 (9): 1793~1799.

Research Progress on Triazine-based Microporous Organic Polymers

XU Chen¹, FU Xian¹, YU Gui-peng^{1,2*}, PAN Chun-yue^{1*}

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;*

2. *State Key Laboratory of Fine Chemical, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China*)

Abstract: In recent years, microporous organic polymers (MOPs) has become one of the research hotspot in chemistry, materials and environmental fields. The versatile synthetic methodology, the controllable pore structure and easy modification significantly accelerate their development. MOPs based on 1,3,5-triazine exhibit excellent chemical and thermal stabilities, and the nitrogen-rich high polarble structure edows them with better adsorption and selectivity tawords the adsorbed molecules. Triazine-based MOPs appear to be very promising for matrix materials for heterogeneous catalysis, drug delivery, optoelectronic devices, supercapacitors, wastewater purification, membranes and gas sorbents. Here we summarizes the synthesis and applications of triazine-based MOPs. We focus on rational design, pore engineering and the structure-electrochemical property relationship, and also prospects their future development of triazine-based MOPs targeted for the utilities for chemical industry, environment protection and energy production.

Key words: Covalent triazine framework; Microporous organic polymers; Gas separation; Electrochemistry