

多孔有机聚合物非均相光催化研究进展

支永峰,马 思,刘晓明*

(吉林大学化学学院,长春 130021)

摘要:多孔有机聚合物(POPs)是一类新型功能高分子材料,具有高比表面积、良好的稳定性及易于功能化等优点,已在气体存储与分离、传感、有机光电和多相催化等领域表现出潜在的应用。本文综述了在可见光激发下,多孔有机聚合物作为非均相光催化剂催化有机转化的研究进展,分析了多孔有机聚合物光催化剂的结构设计理念,总结了光催化有机反应的类型及催化性能,最后对多孔有机聚合物在光催化有机合成中的应用前景进行了展望,希望能够给予从事相关工作的科研工作者一定的思路和启发。

关键词:多孔有机聚合物;非均相光催化剂;可见光催化;有机转化

引言

近年来,现代工业化的迅猛发展和大量化石燃料的开发和利用造成了严重的能源危机和环境污染等问题,使人类面临严重的生存挑战^[1,2],寻找、开发和利用新型绿色能源已成为当前科学研究的热点课题之一。太阳能是一种绿色无污染的、用之不尽的能源,通过光催化技术将低密度的太阳能转化为高密度的化学能或直接矿化有机污染物已成为解决能源和环境问题的有效途径。自 1972 年日本科学家 Honda 等发现二氧化钛(TiO_2)可以在紫外光照射下分解水产生氢气以来,光催化领域的核心问题就是开发高效、稳定、廉价的光催化剂。传统的无机半导体材料经过几十年的发展,取得了一些重要的成果,但是这些无机半导体光催化材料不能同时满足高量子效率和高的可见光利用率,而且它们的结构性能调节性差,大多含有昂贵的稀有金属元素,不利于光催化技术的大规模实际应用。一些无机-有机杂化的多孔材料像金属有机骨架(MOFs)由于具有大的比表面、高的孔隙率、可调节的组成结构也被应用在多相光催化领域,特别是含有金属钛和锆的 MOFs 材料在多种反应中表现出了优异的光催化性能。不过,由于受材料稳定性较弱的限制,MOFs 材料作为光催化剂的前景不容乐观。因此,开发具有高比表面积、结构可调、良好稳定性的新型材料作为高效光催化剂具有重要的意义,同时对科研人员来说也是一个巨大的挑战。

有机多孔聚合物(POPs)骨架材料是一类新的多孔材料,主要包括结晶性的共价有机骨架(COFs)、三嗪基有机骨架(CTFs)和非结晶性的共轭微孔聚合物(CMPs)、超交联聚合物(HCPs)、固有微孔聚合物(PIMs)、元素有机骨架(EOFs)、多孔芳香骨架(PAFs)等类型。POPs 骨架材料拥有一系列独特的性质:(1)质量轻,POPs 通常由轻质元素如碳、氢、氧、硼、氮等构成,使其具有较低的骨架密度;(2)稳定性好,POPs 骨架原子与原子之间通常采用共价键相互连接,相比由配位键连接而成的传统多孔材料具有更好的化学稳定性和热稳定性;(3)合成方法多样,POPs 的制备过程非常丰富,常见基本有机合成反应都可以用来构筑 POPs 骨架材料。经常被用到的有各种偶联反应,如 Suzuki 偶联、Yamamoto 偶联、Sonogashira-Hagihara 偶联、Ullmann 偶联、炔-炔偶联、Click 反应、咪唑与噻吩活性位点的氧化偶联反应、席夫碱缩合反应等,都可以用来合成聚合物骨架;(4)固有的多孔性,在合成 POPs 材料时一般采用刚

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.014

收稿:2018-01-23;修回:2018-05-04;

基金项目:国家自然科学基金项目(21774040,51473064);

作者简介:支永峰(1989—),男,博士研究生,研究方向为多孔有机材料的设计合成与应用。E-mail: 897870396@qq.com.

* 通讯联系人,E-mail: xm_liu@jlu.edu.cn.

性的分子作为单体,刚性的骨架连接易于构筑出高比表面积、大孔隙率的骨架材料;(5)易于结构调节,实现功能化,可以选择具有特殊功能的单体,利用多种合成方法,制备特定用途的聚合物骨架材料,而且可以像小分子化合物一样通过结构的修饰达到骨架材料性能的优化。经过十多年的快速发展,POPs 骨架材料已经在诸如气体吸附与分离、光电、传感、质子传导、能量储存、非均相催化等多个领域表现出了潜在的应用。特别是,一些研究结果显示 POPs 材料将称为新一类性能优异的非均相光催化剂。

目前,还鲜有文献总结 POPs 材料在非均相光催化中的研究。在这篇综述中,作者主要对 POPs 材料在非均相光催化有机合成中的研究进行了总结,包括 POPs 光催化剂结构设计、POPs 光催化剂催化有机反应的类型。此外,对提高 POPs 光催化性能的方法进行了总结和分析,展示了 POPs 光催化材料的优越性。最后,展望了 POPs 在非均相光催化有机合成中的应用前景,强调发展多功能组分 POPs 光催化剂的重要性。

1 POPs 基光催化剂结构设计

POPs 材料具有高的比表面积、好的稳定性,易于在骨架中引入多种催化中心并实现催化中心结构剪裁,在非均相催化中得到了广泛的研究。近年来,POPs 在光催化中的研究也逐渐吸引了研究者的注意,一些具有优异光催化性能的 POPs 材料被设计、合成出来。其中,如何构筑出具有光催化活性的骨架材料是至关重要的。目前,主要有四种方式构筑 POPs 基非均相光催化剂:(1)具有光催化活性的单体通过交联形成多孔聚合物,单体间是非共轭连接,光催化活性本质上来源于单体的选择(见图 1a)^[3];(2)光活性单体通过共轭基团相互连接形成三维共轭聚合物骨架(见图 1b)^[4];(3)光活性单体自身偶联形成三维共轭聚合物骨架(见图 1c)^[5~6];(4)具有给电子性质的单体与吸电子性质的单体共聚合,形成电子给-受体型共轭聚合物骨架(见图 1d)^[7]。具有光催化活性或光活性单体的来源广泛,一些被证明具有好的光电性能分子基化合物都可以用来构筑 POPs 基光催化剂。

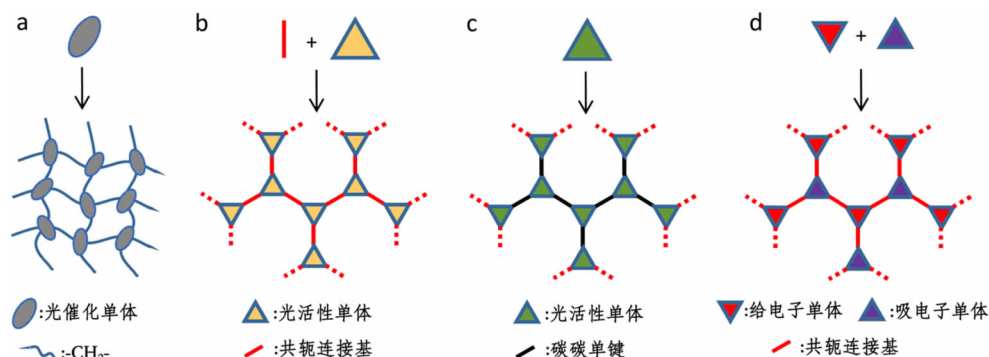


图 1 POPs 基光催化剂的构成方式

Figure 1 The forms of POPs based photocatalysts

2 POPs 基光催化剂催化有机反应的类型

POPs 具有合成方法多样、功能组分选择灵活、稳定性好、孔隙率高等特点,这些固有的优势使其在多相催化中得到了广泛的关注。近几年来,POPs 在光催化中的研究也逐渐引起了研究者的兴趣。目前,POPs 作为光催化剂已在光解水产氢、光催化二氧化碳还原、染料降解以及光催化有机合成等领域得到了一定的应用。其中,POPs 在光催化有机合成中的研究成为近几年的研究热点。在多种类型的有机转化中表现出优异的催化性能和杰出的循环利用能力,展示出其巨大的应用前景。

2.1 Aza-亨利反应

2011 年,林文斌等^[4]将具有光催化活性的联吡啶钉和铱的配合物作为单体,通过炔烃三聚合成了两

个多孔有机材料 Ru-PCPs 和 Ir-PCPs(见图 2)。氮气吸脱附表征表明,这两个有机聚合物材料的比表面积分别高达 $1547\text{m}^2/\text{g}$ 和 $1348\text{m}^2/\text{g}$,具有较宽的孔径分布。在荧光灯激发下,Ru-PCPs 和 Ir-PCPs 能够高效地催化 *N*-芳基四氢异喹啉类化合物与硝基烷烃发生 Aza-亨利反应,其中,硝基烷烃既作为反应物,又作为反应的介质,而且两个 POPs 材料在循环使用 4 次后,并没有发生催化活性的降低和金属离子的流失。随后,他们通过将联吡啶钌配合物引入主链的策略构筑聚合物骨架,获得的聚合物骨架材料虽然也表现出好的光催化性质,但是比表面积较低^[8]。

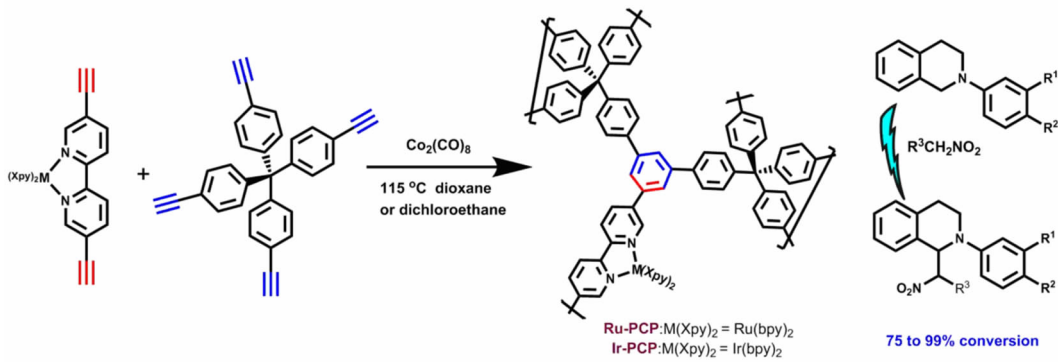


图 2 M-PCPs 多孔有机聚合物结构及其光催化反应

Figure 2 The structure of M-PCPs and their photocatalytic reactions

2016 年,韩宝航等^[9]将外围连有咪唑基团的苯基吡啶铱配合物作为单体,在 FeCl_3 的催化下通过氧化偶联反应,合成了两种微孔共轭聚咪唑材料 CPOP-20 和 CPOP-21(见图 3)。两个聚合物材料的比表面积分别达到了 $460\text{m}^2/\text{g}$ 和 $480\text{m}^2/\text{g}$ 。类似于林文斌等报道的贵金属配合物插入主链的 POPs 材料,CPOP-20 和 CPOP-21 在可见光激发下,同样可以催化 Aza-亨利反应,并表现出优秀的光催化活性。同年,Marta Liras 等^[10]小组通过钯催化的偶联反应合成了共轭微孔聚合物 CMPBDP-2,然后通过脱保护策略将 $\text{Ru(bpy)}_2\text{Cl}_2$ 引入到该聚合物骨架中得到 CMPBDP-Ru。该材料表现出一定的多孔性,比表面积为 $306\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.58\text{cm}^3/\text{g}$ 。以 Aza-亨利反应评估材料的光催化活性,发现在可见光照射下,比相应均相催化剂显示稍好的活性和类似的选择性,虽然反应速率较慢,但材料循环利用 7 次后依然保持活性。

除了将贵金属配合物作为单体构筑光催化 POPs 材料外,一些经典的染料分子也被引入聚合物主链,而且这种利用有机染料制备的 POPs 基光催化剂不含贵金属,合成成本比较低廉。2013 年,蒋加兴等^[11]利用 1,4-二乙炔基苯和 1,3,5-三乙炔基苯作为共轭联接基,通过钯催化的 Sonogashira-Hagihara 偶联使其分别与卤代的罗丹明 B 反应,合成了两个主链含有罗丹明 B 结构的 RB-CMP1 和 RB-CMP2 材料(见图 4)。获得的 RB-CMPs 材料比表面积均大于 $800\text{m}^2/\text{g}$,孔径分布较宽,主要以微孔和介孔的形式存在。在固态下,两种材料具有宽的可见光吸收范围,吸收带边延伸到了 700nm 。在日光灯的照射下,两个 RB-CMPs 材料能够催化 Aza-亨利反应,表现出高的催化活性、广泛的底物适用范围和优异的循环利用性。催化剂在重复利用 10 次后,催化活性仍然没有明显的降低。

2017 年,王昌安等^[12]采用金属钯催化的 Sonogashira-Hagihara 反应将有机染料曙红 Y 与不同的连接基团偶联,合成了基于曙红 Y 的有机多孔聚合物 EY-POP1 和 EY-POP2(见图 5)。这两种材料比表面积分别为 $587\text{m}^2/\text{g}$ 和 $718\text{m}^2/\text{g}$ 。由于曙红 Y 染料的引入,EY-POPs 在催化 Aza-亨利反应时表现出一定的催化活性,并且该材料具有很强的稳定性,在重复利用 12 次后,依然保持着催化活性。

2.2 氧化碳-氢键功能化反应

COFs 在多孔有机聚合物中占有重要地位,它最重要的特点是有序的骨架结构,这为研究 COFs 性能和骨架结构之间的关系提供了便利。2D-COF 最显著的特征是周期性柱状 π 堆积阵列和一维的纳米孔

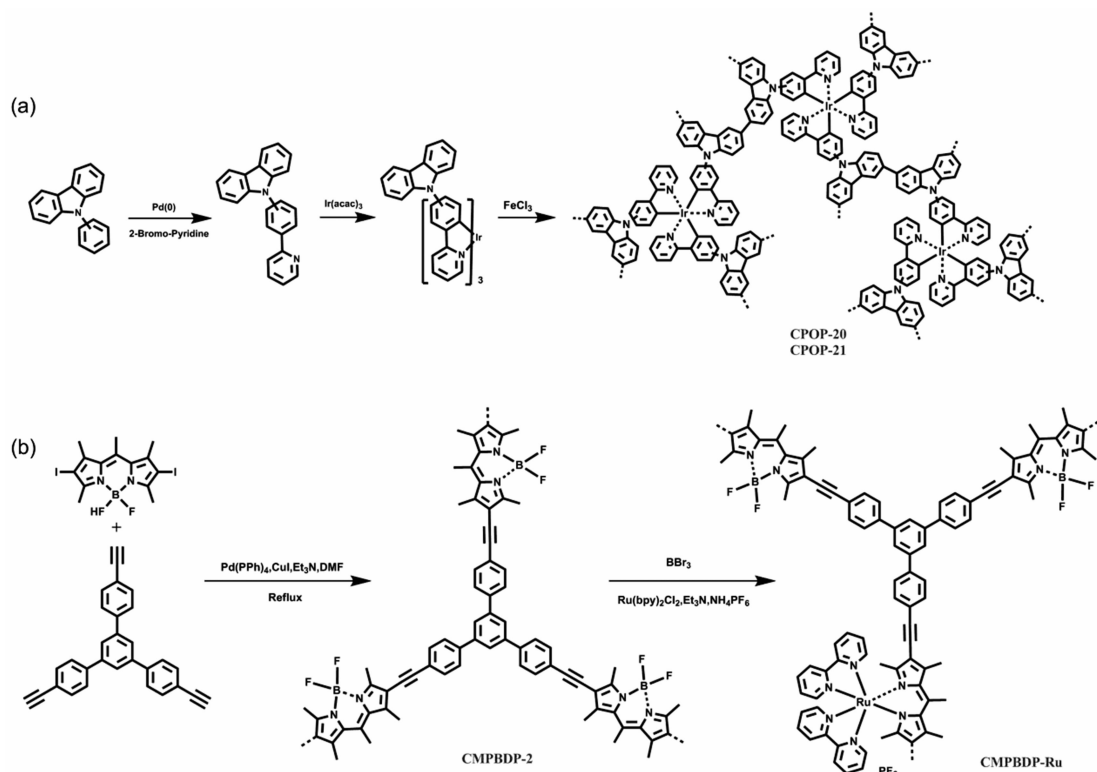


图 3 (a) CPOP-20 和 CPOP-21 的合成过程, (b) CMPBDP-Ru 的合成过程
Figure 3 The synthesis process of CPOP-20 and CPOP-21(a), CMPBDP-Ru(b)

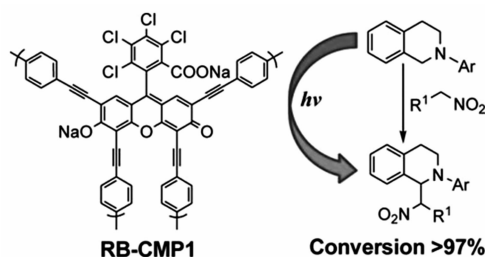


图 4 RB-CMP1 结构及其光催化反应
Figure 4 The structure of RB-CMP1 and their photocatalytic reactions

道。周期性柱状 π 堆积阵列为 COF 在光激发下产生的载流子扩散、迁移和分离提供理想通道。一维的纳米孔道可以为物质的转换和输运提供场所和途径。许多报道已经证明, 2D-COFs 是理想的光电功能材料^[13,14]。2017 年, 刘晓明等^[15]设计合成了一种稳定的 2D-COF, 并首次研究了利用 COFs 材料作为光催化剂催化有机化合物转化。为了实现 COFs 作为优秀光催化这一设想, 他们对所合成的 COF 进行了合理的结构设计: (1) 三嗪基三胺被选择作为 COFs 结构的顶点, 由于三嗪基三胺具有平面结构, 能够增加 COF 层层间 π - π 相互作用, 提高 COF 材料的稳定性, 而且三嗪基三胺自身就具有好的吸电子特性; (2) 具有给电子性质的 -OMe 被引到了 C=N 键的邻位, 能够有效提高骨架的稳定性; (3) 在 COF 的层内构筑一个电子吸-推结构能够有效调节材料的光电活性, 增加光催化效率。因此, 利用 1,3,5-三-(4-氨基苯)-三嗪和 2,5-二-甲氧基-1,4-苯二醛作为共单体, 通过溶剂热, 他们获得了一个新的结晶性材料 COF-JLU5 (见图 6)。该材料具有非常好的孔结构, 比表面积高达 $1632\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $1.59\text{cm}^3/\text{g}$, 具有均一的介孔分布, 孔径为 2.7nm 。更重要的是, COF-JLU5 具有很好的热稳定性和化学稳定性, 在强酸、强碱和一些常规溶剂中均能保持良好的稳定性。这为该材料作为非均相催化剂打下了良好的基础。利用循

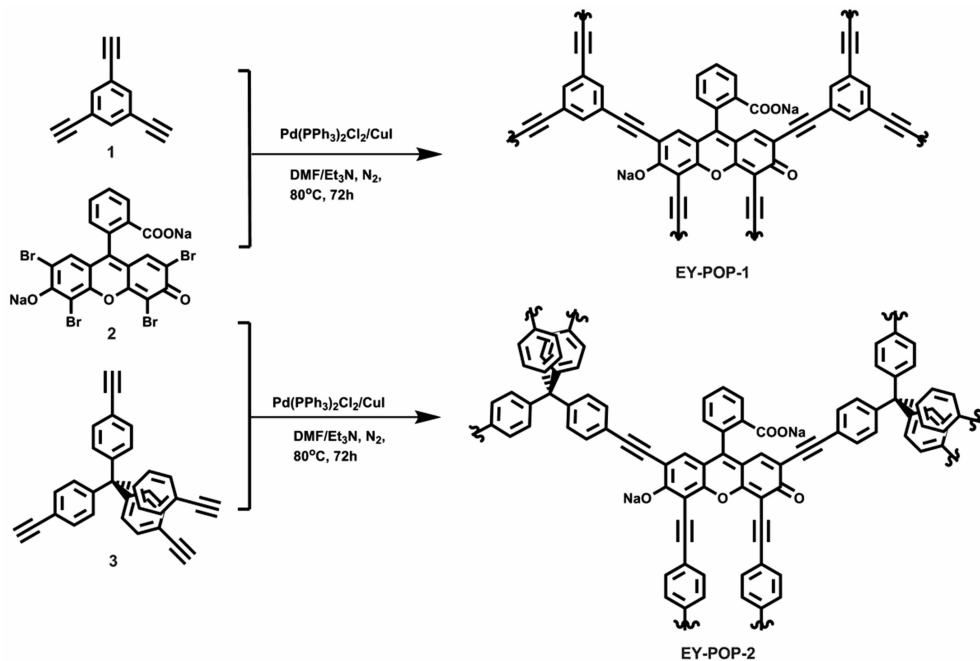


图 5 EY-POP1 和 EY-POP2 结构

Figure 5 The structure of EY-POP1 and EY-POP2

环伏安和光谱测试发现,COF-JLU5 的激发态电势为 -1.5V ,与先前报道的经典金属配合物类似。利用 *N*-芳基四氢异喹啉需氧去氢偶联作为模型反应验证 COF-JLU5 的光催化活性,实验结果发现,在可见光激发,氧气存在下,在甲醇作为溶剂时,COF-JLU5 能催化多种 *N*-芳基四氢异喹啉和一系列亲核试剂发生偶联反应,表现出高的催化效率和广泛的底物适应性。COF-JLU5 重复利用 10 次后,催化效率没有明显的下降,而且骨架仍然具有高的结晶性。文中也详细的研究了反应机理,首先 COF-JLU5 在可见光的作用下生成相应的激发态形式 COF-JLU5^* , 然后一个电子从底物 1a 转移给 COF-JLU5^* , 分别形成底物的自由基阳离子 A 和自由基阴离子 $\text{COF-JLU5}^{\cdot-}$; 然后 $\text{COF-JLU5}^{\cdot-}$ 传递一个电子给氧分子,同时产生超氧自由基阴离子 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和基态的 COF-JLU5 ; $\text{O}_2^{\cdot-}$ 从 A 获取一个质子,形成超氧自由基和中间体 B, B 失去一个电子得到亚胺正离子 C; 最后,亲核试剂对 C 进行加成得到目标产物 D。该工作首次证明了 COF 材料能够作为高效光催化剂催化有机物转化,拓展了 COFs 的应用范围。

2.3 胺氧化偶联反应

2013 年, Son 等^[16]首次使用串联合成方法制备了主链含有苯并二呋喃基元的骨架 BDF-MONs(见图 7)。他们先通过 Sonogashira 偶联反应形成一个骨架中间体,然后再利用分子内成环反应达到骨架结构的重排,形成苯并二呋喃联接的聚合物结构。通过调节反应时间, BDF-MONs 最大比表面积达到 $455\text{m}^2/\text{g}$, 孔径主要分布在 $1\sim 2\text{nm}$ 之间。在一个大气压氧气和可见光激发下, 该骨架材料能够高效催化伯胺向亚胺氧化转化。相比于非光催化体系, BDF-MONs 光催化剂只需要在室温下就能催化多种伯胺向亚胺高效转化。但总体来说, 该光催化体系的反应速度较慢, 需要反应时间较长。

随后, 他们^[17]利用给电子的三-(4-乙炔基苯基)胺和吸电子的 2,6-二碘-9,10-二萘酮作为共单体, 通过钯催化偶联的方法构筑 D-A 类型的共轭微孔聚合物 Nonhollow MTANs。此外, 他们还利用相同的单体制备了中空球形微孔聚合物 hollow MTANs。在合成 hollow 聚合物时加入 SiO_2 作为模板剂, 反应生成的聚合物链就会在 SiO_2 表面生长, 形成一定厚度的微孔聚合物壳。聚合反应结束后, 利用 HF 将 SiO_2 刻蚀掉, 就获得了中空的微孔聚合物。两个聚合物的比表面积非常相近, 均为 $570\text{m}^2/\text{g}$ 左右。但 hollow MTANs 在催化大体积的苄胺时, 同样具有非常高的转化效率。这可能由于中空的聚合物更有利

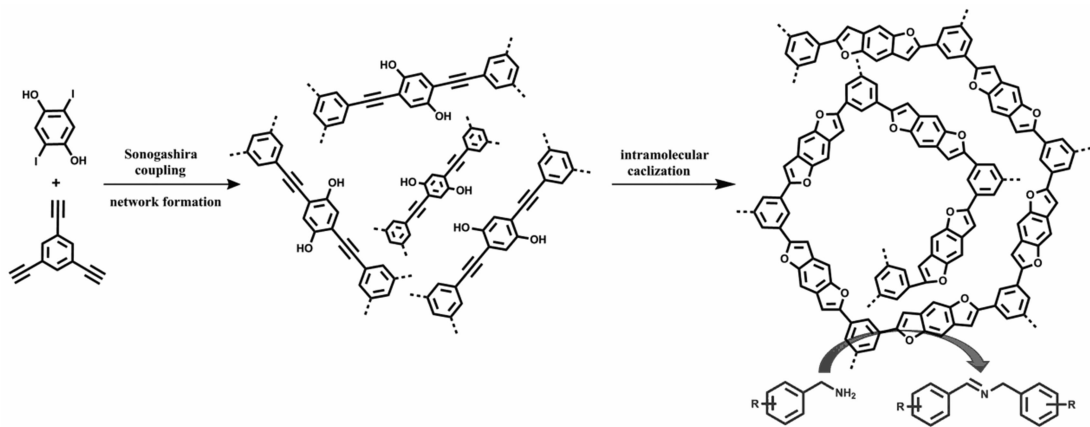


图 7 苯并呋喃骨架结构的有机多孔材料的合成及催化应用

Figure 7 The synthesis and catalytic applications of Benzodifuran-containing microporous organic networks (BDF-MON)

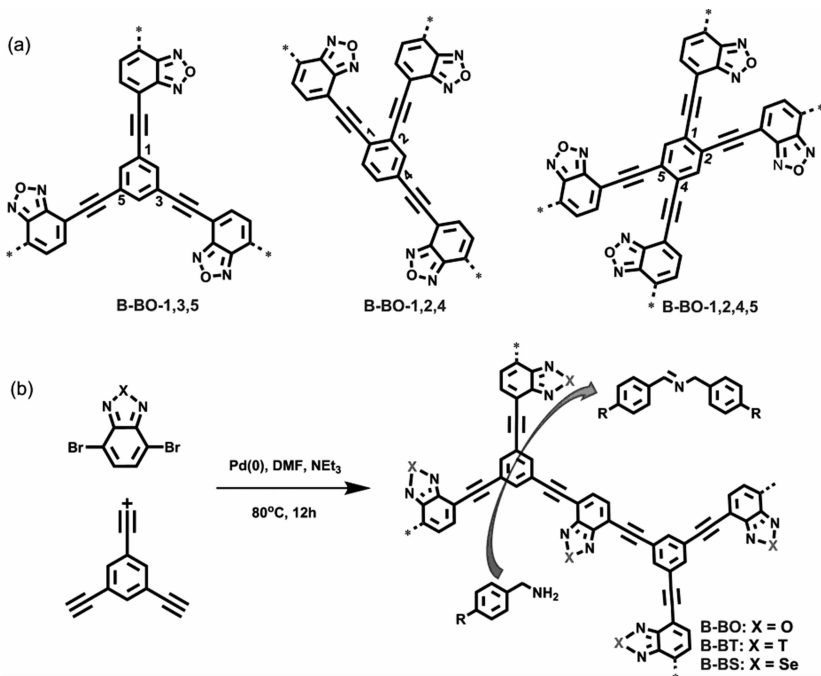


图 8 (a) 基于苯并噁二唑骨架结构的 CMP 材料的合成; (b) 基于苯并硫族元素二唑骨架结构的 CMP 材料的合成及催化应用

Figure 8 (a) The synthesis of conjugated microporous poly(benzooxadiazole) networks; (b) The synthesis and catalytic applications of the conjugated porous poly(benzochalcogenadiazole)s

个咪唑共轭微孔聚合物 C-CMP(见图 9)。该聚合物具有高的孔隙率,比表面积高达 $1137\text{m}^2/\text{g}$ 。氮气条件下,骨架能够稳定到 550°C 。在可见光照射和氧气存在下,C-CMP 能够高效催化多种苄胺转化成亚胺。在室温下,反应进行 4h,底物即完全转化,所有目标产物的分离产率都超过 95%。此外,C-CMP 也能光催化非活性二级胺氧化去氢得到相应的亚胺化合物,分离产率中等。由于具有优异的稳定性,聚合物骨架作为光催化剂循环利用 7 次后活性没有明显降低。此外,该微孔聚合物对硫醚选择性氧化到亚砜也具有较好的催化活性。

从实际应用的角度考虑,非均相光催化剂的首选应是具有高比表面积、大的孔体积、良好稳定性和合适带隙的廉价骨架材料。为此,刘晓明等利用“超交联均相催化剂构筑非均相催化剂”的策略合成了一个

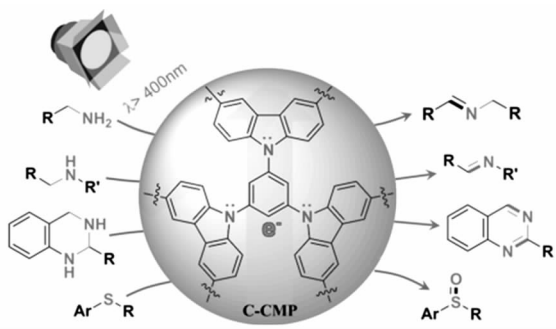


图 9 咪唑骨架结构的 C-CMP 合成及光催化应用

Figure 9 The structure and photocatalytic reactions of C-CMP

性能优异的非均相光催化剂。在溶剂热条件下,使用廉价的无水 FeCl_3 作为催化剂,二甲基缩甲醛作为交联剂,商业原料 2,7-二-(咪唑)-9-芴酮作为单体,通过 Friedel-Crafts 烷基化反应一锅法合成了多孔有机超交联聚合物 CF-HCP^[3]。该聚合物比表面积和孔体积分别为 $1217\text{m}^2/\text{g}$ 和 $0.98\text{cm}^3/\text{g}$,孔径主要分布在 $0.62\text{nm}\sim 2.08\text{nm}$ 范围内。热失重实验显示出该聚合物能够稳定到 300°C ,甚至在 800°C 时聚合物的重量仍然维持原来的 70% 以上,而且将聚合物在多种有机溶剂中反应或用可见光照射,材料的比表面积没有较大的减少,这说明该聚合物具有良好的化学稳定性和光稳定性。所选用的单体具有分子内吸-推电子结构,这使得聚合物具有宽的可见光吸收范围和丰富的氧化还原特性。正如预期的那样,CF-HCP 可作固相有机光催化剂催化多种有机转化,包括伯胺的氧化偶联、仲胺的氧化脱氢和可见光照射下硫醚的选择性氧化。在 460nm 蓝光激发和 1bar O_2 条件下,CF-HCP 能够高效催化一系列苄胺转换成亚胺,一般具有给电子取代基的底物表现出更高的转化效率。此外,该聚合物材料对于仲胺需氧去氢反应同样表现出较高的催化效率。通过 ESR 和一系列控制实验,发现超氧自由基负离子($\text{O}_2^{\cdot-}$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)在反应过程中起到重要作用。他们提出的反应机理认为:在光照下,聚合物首先被激发,产生的光生空穴转移给底物胺,形成胺的自由基阳离子 A。与此同时,聚合物激发后产生的光生电子能够通过能量或电子转移产生两种活性氧 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。胺的自由基阳离子 A 与两种活性氧反应能够生成中间体亚胺 B 和双氧水。亚胺中间体 B 与另一分子的胺能够产生目标产物 C(催化过程见图 10)。重要的是,CF-HCP 重复使用多次后,催化活性和聚合物的结构没有发生明显的变化,在放大量实验时依然能达到较高的催化产率。

2.4 硫醚的选择性氧化

BODIPY 类型的化合物具有高的荧光量子产率、低的三重态三重态吸收、较好的稳定性和丰富的光物理性质,已经被广泛应用于非线性光学、光电器件、离子传感和有机催化等领域^[19]。2016 年 Liras 等^[20]报道了一个基于 BODIPY 的共轭微孔聚合物 CMPBDP,并研究了它的光催化性质(见图 11)。通过钯催化的 Sonogashira-Hagihara 反应容易获得主链含有 BODIPY 基元的三维共轭聚合物,但是该聚合物的比表面积和孔体积并不是很大,只有 $299\text{m}^2/\text{g}$ 和 $0.19\text{m}^3/\text{g}$ 。这可能是由于 BODIPY 的骨架不够刚性所造成的。在可见光的照射下,CMPBDP 共轭微孔聚合物能够高效地将苯甲硫醚选择性氧化成相应的亚砜。在相同的反应条件下,CMPBDP 的光催化速率比相应的可溶物快 4 倍。CMPBDP 非均相催化剂可以重复使用两次而保持催化活性。

刘晓明等报道的多孔超交联聚合物 CF-HCP^[3]在可见光、氧气的条件下也能够催化硫醚选择性氧化到亚砜,表现出高的催化效率和广泛的底物适应性,而且聚合物能够循环利用多次,催化的活性和选择性没有明显的下降。但比较苄胺的氧化偶联,催化硫醚的选择氧化到亚砜反应一般需要更大功率的光源和更长的反应时间。这可能由于硫醚的选择氧化主要涉及到单线态氧,而在苄胺的氧化偶联反应过程中,单线态氧和超氧自由基都能够促进反应。

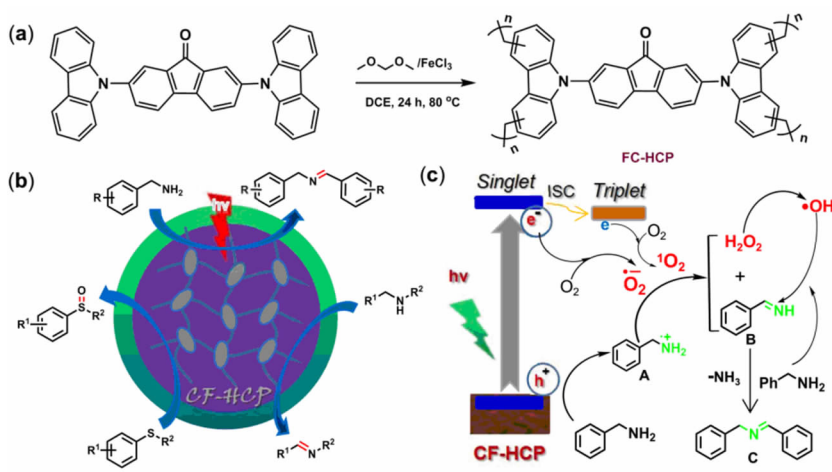


图 10 CF-HCP 的(a)合成,(b)光催化反应及(c)可能的反应机理

Figure 10 The synthesis process(a), catalytic applications(b) and a possible mechanism of CF-HCP

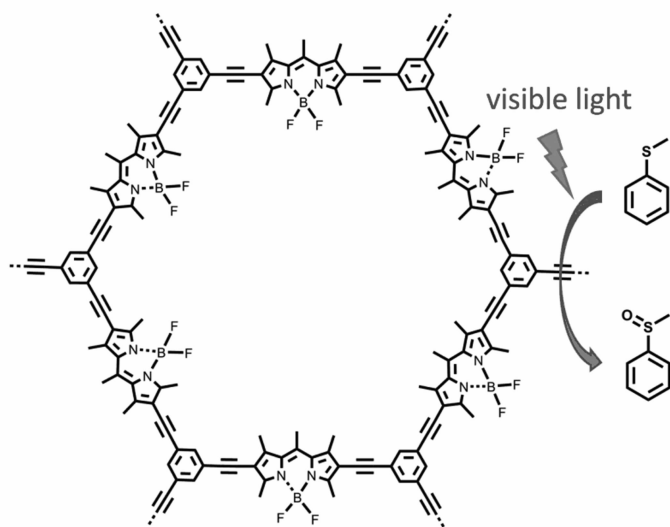


图 11 BODIPY 基共轭微孔聚合物 CMPBDP 的结构及催化应用

Figure 11 The synthesis and catalytic applications of CMPBDP

2.5 还原脱卤反应和醛的 α 烷基化反应

2014 年,Zhang 等^[21]将强吸电子苯并二噻唑基元引入到聚合物骨架中,通过三组分反应制备了共轭聚合物骨架材料 B_2 -FL₂-BBT。元素分析表明该骨架中苯并二噻唑与取代的苄基的比例约为 1/3。作为比较,作者也合成了不含苯并二噻唑基元的两组分共轭骨架 B_2 -FL₃(见图 12a)。两个聚合物的比表面积都较低,分别为 23m²/g 和 17m²/g。这主要是由于苄基元上的烷基链所造成的。紫外吸收光谱显示, B_2 -FL₂-BBT 在可见光区具有更强的吸收和更宽的吸收范围,这可能是由于存在强吸电子的苯并二噻唑,在共轭聚合物 B_2 -FL₂-BBT 中形成了 D- π -A 结构。在二异丙基乙胺、汉斯酯和可见光存在下,三组分共轭聚合物 B_2 -FL₂-BBT 能够催化多种 α 溴代的苯乙酮发生还原脱卤反应,生成相应的苯乙酮产物。实验结果证明,该催化体系具有非常高的催化效率,目标产物的收率都可以达到 90% 以上。相比较二组分的聚合物 B_2 -FL₃,相同条件下的产率不到聚合物 B_2 -FL₂-BBT 的 1/6,这说明吸电子苯并二噻唑在聚合物骨架中起着重要的作用。

2015 年,Zhang 等^[6]选择一个多吡唑类化合物作为单体,通过无水三氯化铁催化吡唑氧化偶联的方

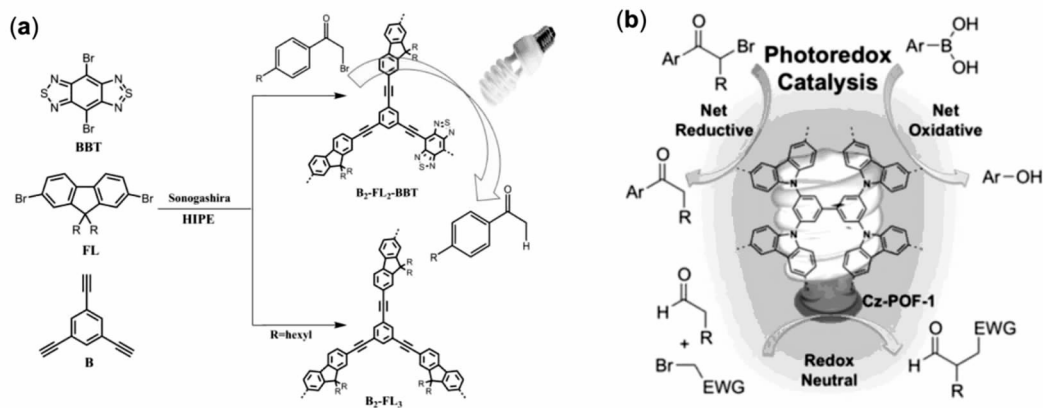


图 12 (a)B₂-FL₂-BBT 和 B₂-FL₃ 的合成与催化应用,(b)Cz-POF-1 结构及其光催化应用

Figure 12 The synthetic route and catalytic applications of B₂-FL₂-BBT and B₂-FL₃ (a) and Cz-POF-1 (b)

法,制备了一个多孔有机聚合物 Cz-POFs(见图 12b)。该聚合物材料的比面积高达 2065m²/g,孔体积为 1.57cm³/g。将卟啉引入到三维共轭聚合物中,大的共轭体系在一定程度上降低了 HOMO-LUMO 能带,光电测试表明,该聚合物具有较强的光活性。该聚合物能够光催化苯酰甲基溴及其衍生物发生还原脱卤反应,其中需要定量的电子给体四氢吡咯作为还原剂。对于苯环上具有不同取代基的底物,Cz-POFs 都表现出较高选择性和优秀的产率(79%~93%)。作者推测,反应可能起源于光激发聚合物到苯酰甲基溴的单电子转移,然后,产生的酰基自由基接受一个单子和一个质子形成苯乙酮。作者进一步研究了 Cz-POFs 光催化下醛的 α 烷基化反应。反应的主要过程是醛在四氢吡咯的存在下生成烯胺中间体;Cz-POFs 的光催化溴代丙二酸二乙酯和苯酰甲基溴产生相应的自由基;最后产生的自由基对烯胺中间体加成。此外,Cz-POFs 作为光催化剂也表现出好的循环利用性能。此外,该聚合物对芳基硼酸的氧化羟基化反应。

除了催化剂的选择之外,在工业催化过程中如何将催化剂从液体反应介质中移除和催化剂的重复利用仍然是重要问题,通常利用固定床催化体系进行持续的流动催化是解决上述问题较好的选择。2017 年,Zhang 等^[22]报道了一个新颖的固定床光反应器,并实现了对 α 溴代的苯乙酮类化合物还原脱卤和醛的 α 烷基化反应的连续流动催化。他们在合成共轭多孔聚苯并噻唑骨架(B-BT)时,加入直径为 10 μ m 的玻璃纤维作为催化剂载体,反应结束后玻璃纤维表面会覆盖一层聚合物膜(~80nm)。利用这样的玻璃纤维载体催化剂实现了对 α 溴代的苯乙酮类化合物还原脱卤的高效连续流动催化,而且在 MacMillan 手性催化剂诱导下,该载体催化剂实现对醛的 α 烷基化反应光诱导、手性诱导和连续流动催化相结合。与非负载的催化剂相比,负载催化剂的催化效率更高、聚合物用量更少。

2.6 芳基硼酸的氧化羟基化反应

2017 年 Zhang 等^[23]利用 Knoevenagel 缩合反应在温和合成一个含有苯并咪唑基元的共轭多孔聚合物 PCP-MF。该聚合物比表面积为 130m²/g,孔体积为 0.291cm³/g,孔径主要分布在微孔和介孔区域内。紫外吸收光谱显示,该聚合物在可见光到近红外范围内均有吸收。在光照射下,电子顺磁共振(EPR)信号强度较黑暗时显著的增加,表明聚合物产生长寿命光致电子-空穴对。在氧气、三乙胺和光的存在下,该聚合物能够催化芳基硼酸发生氧化羟基化反应,对于多种芳基硼酸都可以获得较高的分离产率。反应的过程(见图 13)被认为是在光的作用下聚合物生成了相应的激发态,然后激发态分别将电子和空穴传递给氧气和三乙胺分子,生成超氧自由基阴离子和三乙胺自由基阳离子,最后,硼酸与超氧自由基阴离子反应形成超氧自由基中间体 A。中间体 A 从三乙胺自由基阳离子夺取一个氢原子形成超氧中间体 B,B 经过重排形成二羟基硼酸酯 C,最后 C 经过水解形成目标产物。

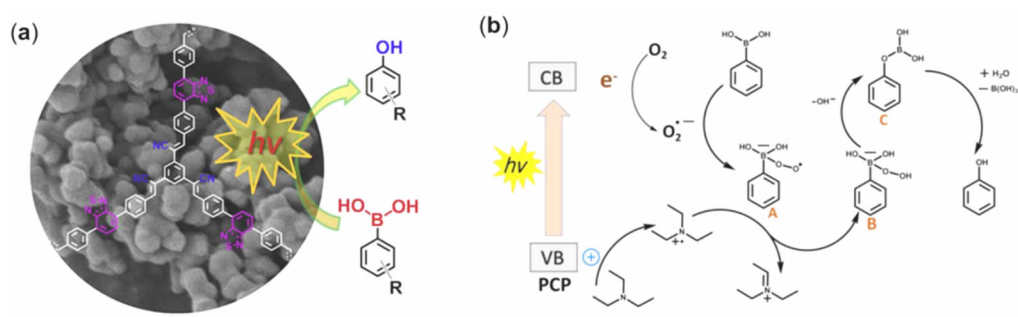


图 13 PCP-MF 结构(a)及其光催化苯硼酸羟基化过程机理(b)

Figure 13 (a)The structure of PCP-MF, (b) A proposed mechanism of the photocatalytic hydroxylation of arylboronic acids using PCP-MF

3 结语与展望

POPs 是一类新兴的多孔材料,其具有固有的多孔性、功能单体和制备方法的多样性、骨架的高稳定性等优势。POPs 光催化有机化合物高效转化有望实现绿色合成、缓解能源需求和践行可持续发展理念。该研究方向已受到科研工作者的极大关注,近两三年相关文章的发表数量显著增加,虽然通过将一些具有优秀光催化能力的过渡金属配合物、有机染料分子、有机化合物引入 POPs,或构筑三维共轭的 D-A 型聚合物,实现了 POPs 光催化有机转化。但目前该领域仍然处于起步阶段,如何设计合成一些面向实际应用的 POPs 基光催化剂仍然面临诸多挑战。在 POPs 光催化剂未来发展过程中需主要解决下面一些问题:(1)开发新的合成方法,降低多孔聚合物合成成本。聚合物合成时应尽量避免使用一些金属配合物单体和价格昂贵的催化剂;(2)增加可见光的利用效率,提高聚合物光催化剂的催化效率。合成具有全可见光吸收范围的聚合物能够充分利用太阳光。制备一些杂化的 POPs 光催化材料能够有助于提高催化效率;(3)提高材料稳定性和多孔性。POPs 的稳定性对于其实际应用来说是至关重要的。除了需要良好的化学稳定性外,光化学稳定性仍然需要关注;(4)探索尽可能多的光催化反应类型,为其实际应用奠定基础;(5)适合固定床光催化工艺的开发与优化。总之,利用 POPs 材料作为光催化剂是一个崭新的交叉领域,仍然有许多基本的科学问题需要解决!

参考文献:

- [1] Prier C K, Rankic D A, MacMillan D W. *Chem Rev*, 2013, 113(7): 5322~5363.
- [2] Schultz D M, Yoon T P. *Science*, 2014, 343(6174): 1239176.
- [3] Zhi Y, Li K, Xia H, Xue M, Mu Y, Liu X. *J Mater Chem A*, 2017, 5(18): 8697~8704.
- [4] Xie Z, Wang C, Dekrafft K E, Lin W. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(7): 2056~2059.
- [5] Su C, Tandiana R, Tian B, Sengupta A, Tang W, Su J, Loh K P. *ACS Catal*, 2016, 6(6): 3594~3599.
- [6] Luo J, Zhang X, Zhang J. *ACS Catal*, 2015, 5(4): 2250~2254.
- [7] Wang Z, Ghasimi S, Landfester K, Zhang K A. *Adv Mater*, 2015, 27(40): 6265~6270.
- [8] Wang J L, Wang C, Dekrafft K E, Lin W. *ACS Catal*, 2012, 2(3): 417~424.
- [9] Pan L, Xu M Y, Feng L, Chen Q, He Y, Han B. *Polym Chem*, 2016, 7(12): 2299~2307.
- [10] Liras M, Pintado-Sierra M, Iglesias M, Sánchez F. *J Mater Chem A*, 2016, 4(44): 17274~17278.
- [11] Jiang J, Li Y, Wu X, Xiao J, Adams D J, Cooper, A I. *Macromolecules*, 2013, 46(22): 8779~8783.
- [12] Wang C, Li Y, Cheng X, Zhang J, Han Y. *RSC Adv*, 2017, 7(1): 408~414.
- [13] Ding X, Chen L, Honsho Y, Feng X, Saengsawang O, Guo J, Saeki A, Seki S, Irle S, Nagase S, Parasuk V, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(37): 14510~14513.
- [14] Feng X, Liu L, Honsho Y, Saeki A, Seki S, Irle S, Dong Y, Nagai A, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 124(11): 2672~2676.

- [15] Zhi Y, Li Z, Feng X, Xia H, Zhang Y, Shi Z, Mu Y, Liu X. *J Mater Chem A*, 2017, 5(44): 22933~22938.
- [16] Kang N, Park J H, Ko K C, Chun J, Kim E, Shin H. W, Lee S M, Kim H J, Ahn T K, Lee J, Son S U. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(24): 6228~6232.
- [17] Ko J H, Kang N, Park N, Shin H W, Kang S, Lee S M, Kim H J, Ahn T K, Son S U. *ACS Macro Letters*, 2015, 4(7): 669~672.
- [18] Wang Z, Garth K, Ghasimi S, Landfester K, Zhang K A. *ChemSusChem*, 2015, 8(20): 3459~3464.
- [19] Zhao J, Xu K, Yang W, Wang Z, Zhong F. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(24): 8904~8939.
- [20] Liras M, Iglesias M, Sánchez F. *Macromolecules*, 2016, 49(5): 1666~1673.
- [21] Wang Z, Ghasimi S, Landfester K, Zhang K A. *J Mater Chem A*, 2014, 2(44): 18720~18724.
- [22] Huang W, Ma B, Wang D, Wang Z, Li R, Wang L, Landfester K, Zhang K A. *J Mater Chem A*, 2017, 5(8): 3792~3797.
- [23] Wang Z, Li R, Landfester K, Zhang K A. *Polymer*, 2017, 126: 291~295.

Progress of Porous Organic Polymers in Heterogeneous Photocatalysis

ZHI Yong-feng, MA Si, LIU Xiao-ming*

(*College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China*)

Abstract: Porous organic polymers (POPs) are a kind of new functional polymer materials, which have the advantages of high specific surface area, good stability and easy functionalization. POPs have shown potential applications in gas storage and separation, sensing, organic photoelectrics and heterogeneous catalysis. This review summarizes the progress for organic conversions by POPs as heterogeneous photocatalysts under visible light excitation. The structural design concept of POPs based photocatalysts was analyzed. And the types and catalytic properties of photocatalytic organic reactions by POPs were summarized. Finally, the existing problems and the opportunities of POPs in this field were also evaluated. We hope that this paper can give some ideas and inspirations to researchers engaged in relevant work.

Key words: Porous organic polymers; Heterogeneous photocatalysts; Photocatalysis; Organic conversions