

有机多孔材料后修饰官能化方式研究进展

穆振杰¹, 丁雪松^{2*}, 陈志彦^{1*}, 韩宝航^{2*}

(1. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410004; 2. 国家纳米科学中心纳米系统与多级次制造重点实验室, 北京 100190)

摘要:近年来, 有机多孔材料由于在气体储存与分离、多相催化、光学等领域的广泛应用而成为研究热点并得到了快速的发展。这类材料具有高的比表面积和永久孔隙率, 在许多方面展现出了优势, 如较高的化学稳定性和热稳定性、较低的密度、丰富的候选单体以及成熟的合成路线。而对已制备的有机多孔材料进行后修饰官能化, 通过调节材料孔隙率和骨架结构可获得具有新功能材料。本文介绍了有机多孔材料作为官能化材料载体的发展现状, 重点阐述了有机多孔材料不同类型的后修饰官能化方法及研究状况, 最后对有机多孔材料后修饰官能化方面的未来前景做出了展望。

关键词:有机多孔材料; 后修饰; 官能化; 官能化载体

引言

伴随着人类社会的不断发展, 为了满足越来越多样化的生活需求, 解决生存发展过程中层出不穷的各种问题(如资源紧缺、环境污染等), 对新材料的开发和利用一直都是人们所关注的焦点。尤其近年来对新材料的研究呈现出井喷式发展, 涌现出各种各样具有特定功能的高性能材料。在这些材料当中, 有机多孔材料(porous organic polymers, POPs)因其结构的多样性和灵活的可操作性, 使得十几年来人们不断开发该类材料, 并探索其在各领域的应用, 而将其作为具有特殊性能官能团的载体是实现该材料实际应用的重要策略之一。通常来说, 利用具有不同官能化特点的构筑单元就可以实现有机多孔材料的相应功能化, 其中骨架的官能化基团可以在主链上也可以位于支链上。因此, 一般情况下官能团会被预先修饰在设计好的单体上, 伴随着聚合反应的进行, 官能团即被镶嵌在了聚合物的骨架上^[1~4]。不过随着人们对于该类材料的研究不断深入, 当需要进一步拓宽所要引入的官能团种类的时候, 一些目标官能团对于多孔材料的聚合过程产生了不同程度的抑制作用, 如毒化聚合催化剂, 或者携带该官能团的单体在聚合过程中因不稳定而发生分解^[5]。为打破这种预留特定官能团对聚合反应的局限性, 人们又开发出了一种新的有机多孔材料官能化方法, 即后修饰方法(如图1所示)。有机多孔材料的后修饰官能化是在聚合物形成之后, 再进一步利用特定反应把官能团修饰在骨架上。相比于官能化单体的直接聚合, 官能团后修饰方法在某些方面具有明显的优势, 如可以在聚合物中引入直接聚合中很难实现修饰的高极性、高反应活性或含有特殊原子的官能团^[5]。

有机多孔材料由有机小分子单体聚合而成^[6~9], 根据最终得到的固体产物的结构规整度、孔径大小以及构筑单体的连接方式可以分为共价有机骨架材料(covalent organic frameworks, COFs)、自具微孔聚合物(polymers with intrinsic microporosity, PIMs)、超交联微孔聚合物(microporous hyper-cross-linked polymers, HCPs)、共轭微孔聚合物(conjugated microporous polymers, CMPs)等。其中, COFs是具有晶形结构的, 从合成机理上来讲主要由可逆反应生成的共价键连接形成, 而其它的有机多孔材料主要由不可逆反应生成的共价键连接。由于有机多孔材料具有较为均一的孔径分布和较高的比表面积, 构筑单元呈现相对规整的排列结构, 孔道表面的可修饰性也比较容易实现, 因此近些年来对有机多孔材

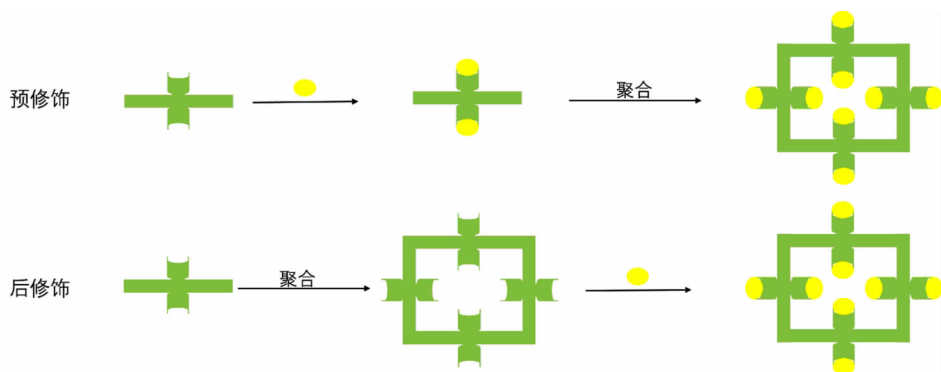


图 1 有机多孔材料修饰官能化示意图

Figure 1 Schematic representation of functionalization strategies for POPs

料的后修饰官能化方面的研究取得了长足的发展,例如在普通催化^[10,11]、手性催化^[12~14]、手性分离^[12]、选择性催化^[15]、离子交换^[15]、质子传导^[15,16]、气体存储与分离^[4,17,18]、生化传感^[19,20]等方面都取得了一定的研究成果。

1 POPs 原位后修饰方式的分类及研究

1.1 点击化学(Click chemistry)

点击化学是由化学家 K. B. Sharpless 在 2001 年引入的概念,旨在通过小单元的拼接来快速可靠地形成多样性化合物分子的一类合成反应^[21]。按照 Sharpless 的阐述与设想,有机方法学应该着重发展温和条件下就可以进行的高选择性反应,这些反应可以高效进行,而且不会产生副产物,具有良好的普适性,较强的官能团耐受性,对于大气条件下的水、氧具有一定的惰性,可以很好地推广并衍生出一系列的反应^[22]。点击化学主要包括环加成反应、亲核开环反应、非醇醛的羰基化学及碳碳双键和三键的加成反应。铜催化的叠氮-炔烃环加成反应便是其中的代表性反应。

1.1.1 叠氮-炔烃环加成反应 江东林课题组^[23]通过叠氮-炔烃环加成反应对 COFs 的后修饰官能化进行了较为系统的研究。该反应通过一价铜催化,可以在 COFs 的孔道表面进行可控、高效、定量的杂原子链接反应,实验证明叠氮-炔烃环加成反应对母体材料的晶型、多孔性等并没有太大的影响,即母体材料在该类型反应的后修饰过程中表现了较高的稳定性,充分证明了该反应作为 COFs 后修饰官能化方法的可行性。由于 COFs 的孔道本身表面上就有较大的烷烃链或较大的分子基团,如果通过普通的缩合反应进行官能化后修饰,骨架本身会具有相当大的空间阻碍。同样的道理,如果对缩合的单体进行官能化预修饰,较大的官能团也会对聚合反应产生位阻,从而降低或者抑制聚合反应^[23]。另外,由于 COFs 制备方法和骨架结构本身具有多样性和灵活性的特点,与通用性较强的叠氮-炔烃环加成反应相结合,就可以制备出结构-功能丰富多样的新材料。

目前,该课题组^[13]使用同样的方法对 COFs 材料进行后修饰官能化制备出了一种多孔性、高比表面积、高化学稳定性的非均相催化剂,并展现出了良好的稳定性、循环性、高活性、高选择性等特点。与均相催化剂相比,非均相催化剂在回收及循环使用的方面体现出了明显的优势。与此同时,该课题组^[24]还对含有由氨基卟啉单元的 COFs 进行叠氮-炔烃环加成反应后修饰官能化,筛选出了对二氧化碳吸附能力较好的特定官能团,提出通过类似的孔表面工程可以提高气体吸附量和分离效率,并且这种方法具有较好的普适性,可以把材料的种类大范围地拓展到其它有机多孔材料。

1.1.2 巯基-烯烃耦合 由于巯基上的 S—H 键较弱,由其参与反应的反应活性较高,从而使反应转化率能够接近 100%,也就是说在相对温和的条件下反应几乎可以定量进行。早在上个世纪初期巯基-烯烃耦合反应就以其高效而著称于世^[25],该反应被归结为给电子体和受电子体的 Michael 加成反应和自由基

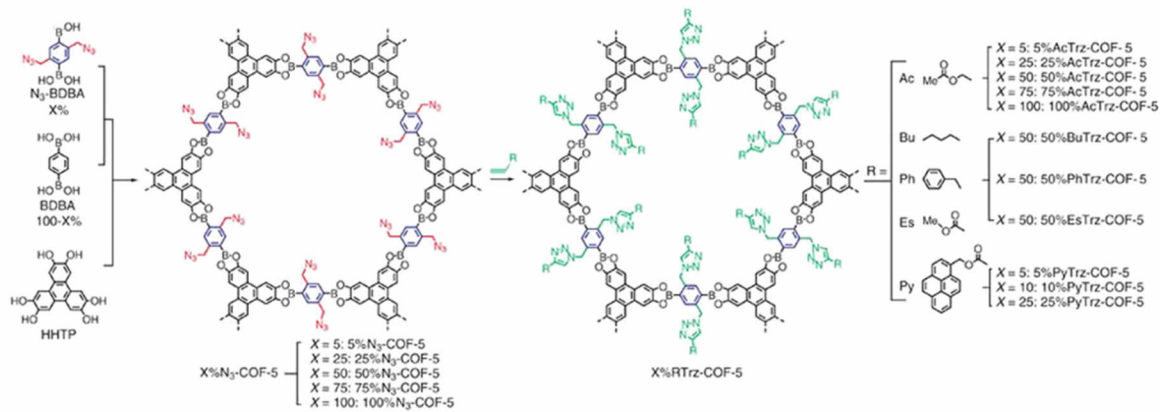


图 2 稳定晶态 COFs 的合成及结构示意图^[23]

Figure 2 Synthesis and structure of stable crystalline porous COFs^[23]

反应^[26]。如图 3 所示,Dichtel 课题组^[26]将制备好的含有烯烃双键的三维 COF 材料(COF-102-allyl)与丙烷硫醇反应制得 COF-102-SPr,经丙烷硫醇修饰之后的 COF 材料的晶型、多孔性等都得到了很好的保持。

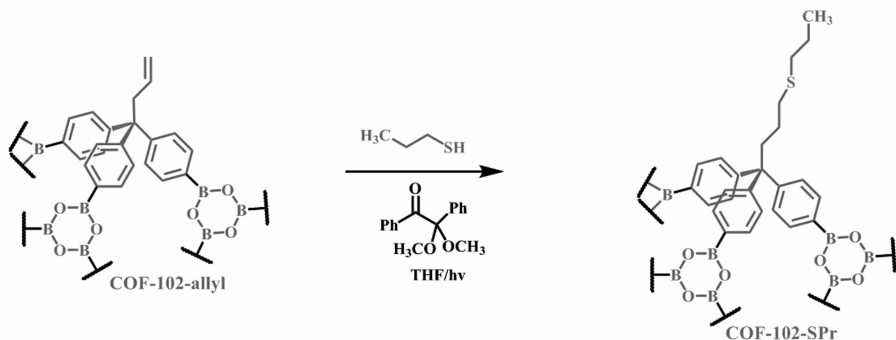


图 3 COF-102-allyl 经过噻吩-烯烃反应产生 COF-102-SPr^[26]

Figure 3 Subjecting COF-102-allyl to thiol-ene conditions yields COF-102-SPr^[26]

1.2 Williamson 反应

在有机多孔材料的纳米孔道中实现离子化会使其对气体分子的吸附和分离展现出特殊的性能^[27,28],也是精确调整其结构和性质的一种方法。但是,受传统聚合反应机制的限制,先将单体分子进行离子化再聚合形成多孔材料的方法面临极大的挑战^[29~31]。高艳安课题组^[27]通过 Williamson 成醚反应把 COFs 上的羟基与溴代的 2-溴乙基三乙铵连接起来,实现了骨架孔道的离子化(如图 4 所示)。通过 Williamson 反应在二维 COFs 孔道中修饰上了正离子基团,与修饰之前相比,材料的比表面积降低了很多,但是二氧化碳的吸附量却大大增加,并且在对二氧化碳的还原方面表现出了较高的选择性催化效果。通过离子交换的后修饰方法也可能实现其它功能离子化分子在有机多孔骨架上的固定,从而极大地拓宽 COFs 的应用范围。

1.3 有机过渡金属络合物

过渡金属具有未被填满的 d 轨道,使其可以具有不同的价态。过渡金属既可以通过与一氧化碳、烯烃、炔烃、氢等富电子基团/结构进行配位络合而得以活化,也可以通过络合形成键合配位体从而稳定配合物,同时过渡金属还具有“电子库”的功能,既可以把电子提供给有机配体,也可以接受来自有机配体的电子。过渡金属的这些性质在有机反应,尤其是催化反应过程中具有其它元素化合物所无法比拟的作用^[32~34]。传统的催化反应过程中,过渡金属常与小分子有机物配位络合形成均相催化剂,而均相催化作

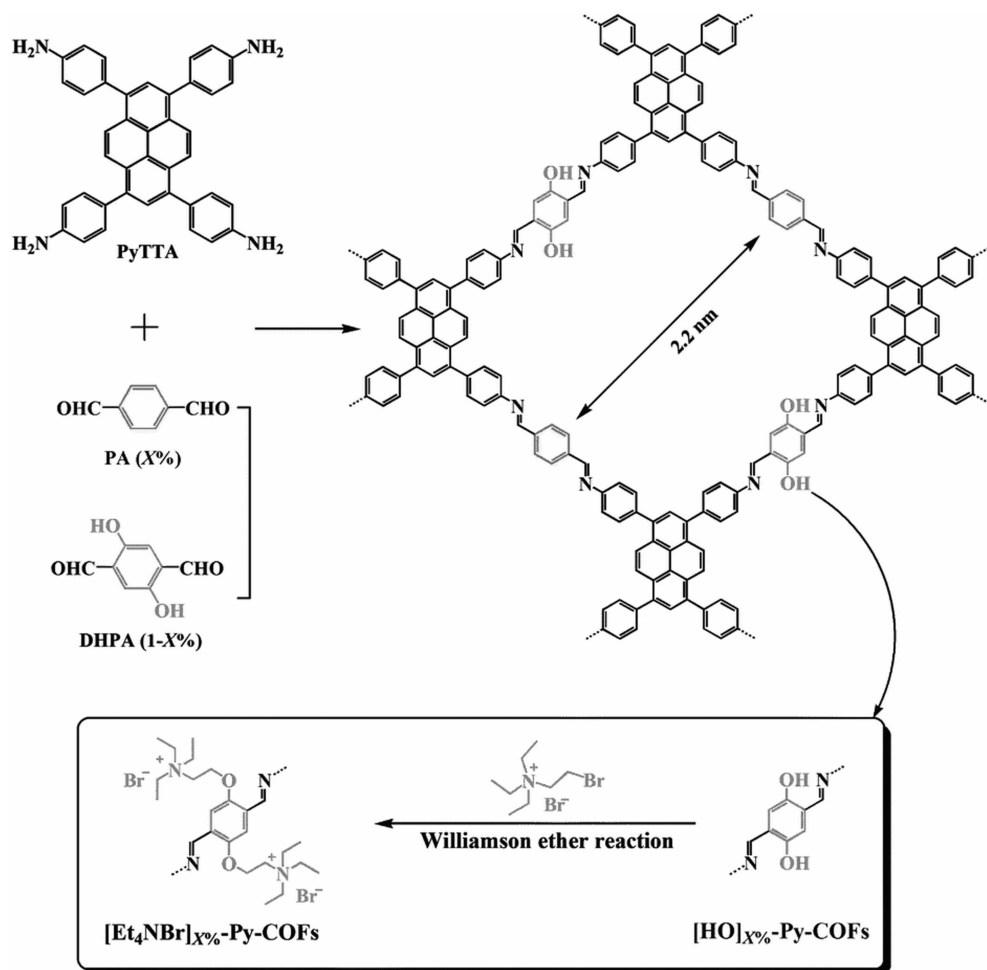


图4 $[\text{HO}]_{x\%}\text{-Py-COFs}$ 与 2-溴乙基三乙铵通过 Williamson 成醚反应合成离子化孔道的 $[\text{Et}_4\text{NBr}]_{x\%}\text{-Py-COFs}$ 。

$[\text{HO}]_{x\%}\text{-Py-COFs}$ 由 1,3,6,8-四-(对氨基苯基)-苣(PyTTA) 和 2,5-二羟基对苯二甲醛(DHPA)、对苯二甲醛(PA)以不同的摩尔比合成^[27]

Figure 4 Synthesis of $[\text{Et}_4\text{NBr}]_{x\%}\text{-Py-COFs}$ with the ionization of channel walls through the Williamson ether reaction of $[\text{HO}]_{x\%}\text{-Py-COFs}$ with (2-bromoethyl)triethylammonium bromide.

The $[\text{HO}]_{x\%}\text{-Py-COFs}$ were synthesized by the condensation of 4,4',4'',4'''-(pyrene-1,3,6,8-tetrayl) tetraaniline (PyTTA) with 2,5-dihydroxyterephthalaldehyde (DHPA) and 1,4-phthalaldehyde (PA) at various molar ratios^[27]

为传统催化的主要方式,一直以来存在着严重的不足。均相催化剂往往只溶于有机相,而产物也多溶解于同一相,反应后对昂贵的过渡金属催化剂进行回收再利用的过程中,经常需要对反应混合物进行蒸馏,使催化剂能够从反应体系中分离开来。但是对于高沸点产物来说,需要较高的蒸馏温度或者一定的真空度,这对工业设备和操作带来了更高的要求 and 不便;有可能导致催化剂本身的流失或者催化活性的降低^[35]。因此,通过简单的过滤就可以实现催化剂分离的固相催化剂便应运而生。由于有机多孔材料本身带有(或者容易修饰)丰富的 O、N 元素基团,这些基团可以和过渡金属形成稳定的配位络合物,并且其具有的永久多孔性和高比表面积的特性可以为过渡金属提供丰富的配位点,这些特征使得有机多孔材料成为了过渡金属类催化剂的理想载体。

杨启华课题组^[11]通过模拟生物酶与过渡金属活性位点协同催化的模式在 POPs 骨架上实现了钴(III)络合催化剂的固定负载(如图 5 所示,POF-CoIII),将其用于环氧烷类的选择性催化水合反应,表现出了相当高的选择性和转化率,其中对于环氧丁烷的催化选择性达到了 99%。崔勇课题组^[36]报道了一

种与 POF-CoIII 结构类似的手性 COFs。其制备过程中首先以锌离子(II)为导向模板,并采用刚性结构的单体合成母体 COF,之后通过离子交换的方法通过目标金属离子取代络合位置上的锌离子(II),成功制备出了具有高循环性、高效率的立体选择性钴催化剂(如图 6 所示)。王为课题组^[37]报道出了相似结构的 Co-COF,可以高效催化 Henry 反应(如图 7 所示)。

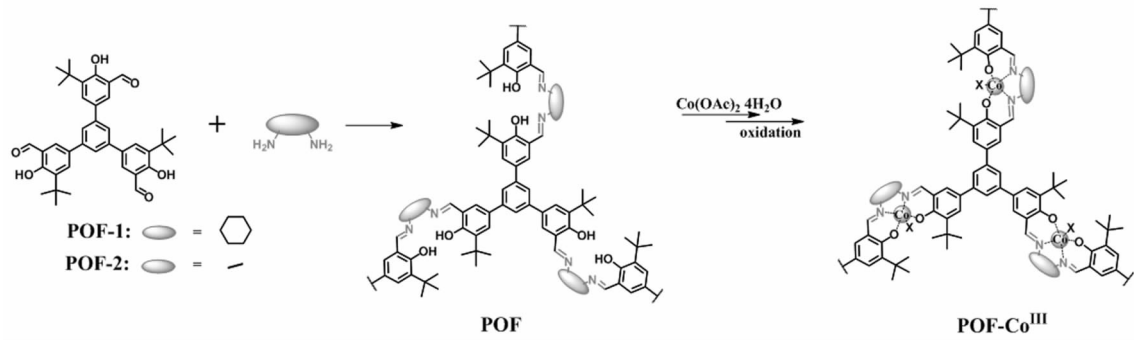


图 5 POF-CoIII 合成示意图^[11]

Figure 5 Schematic illustration for the synthesis of POF-CoIII^[11]

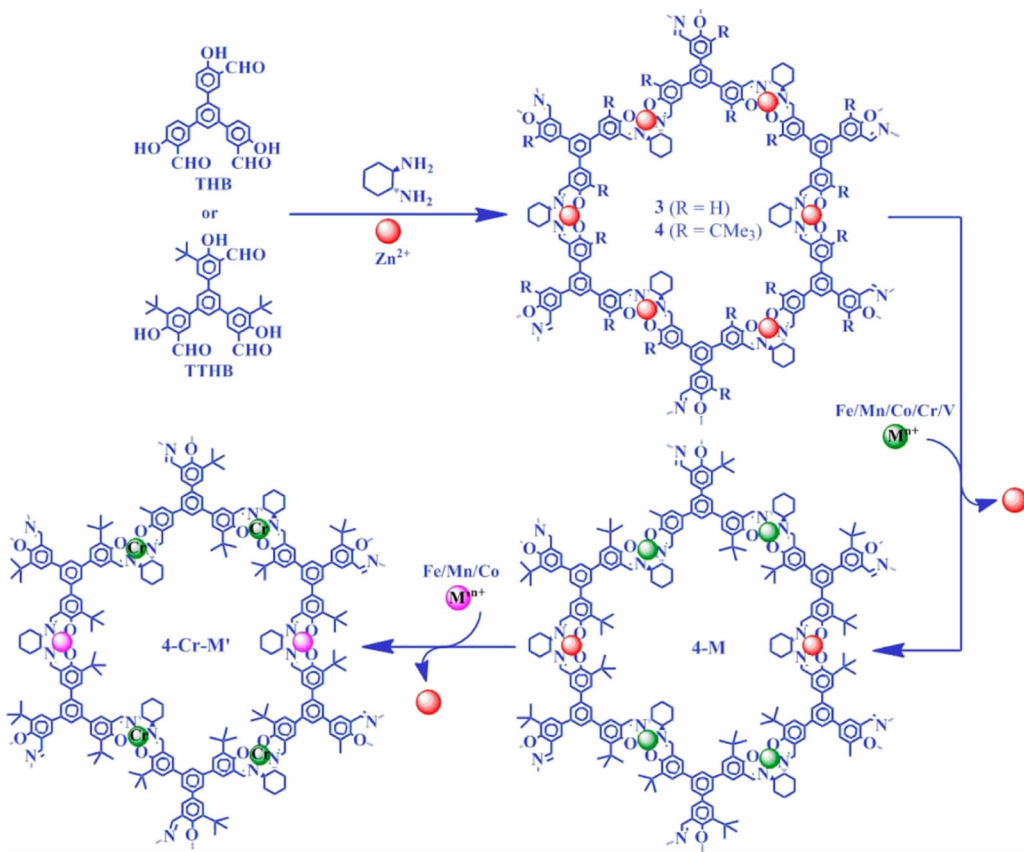
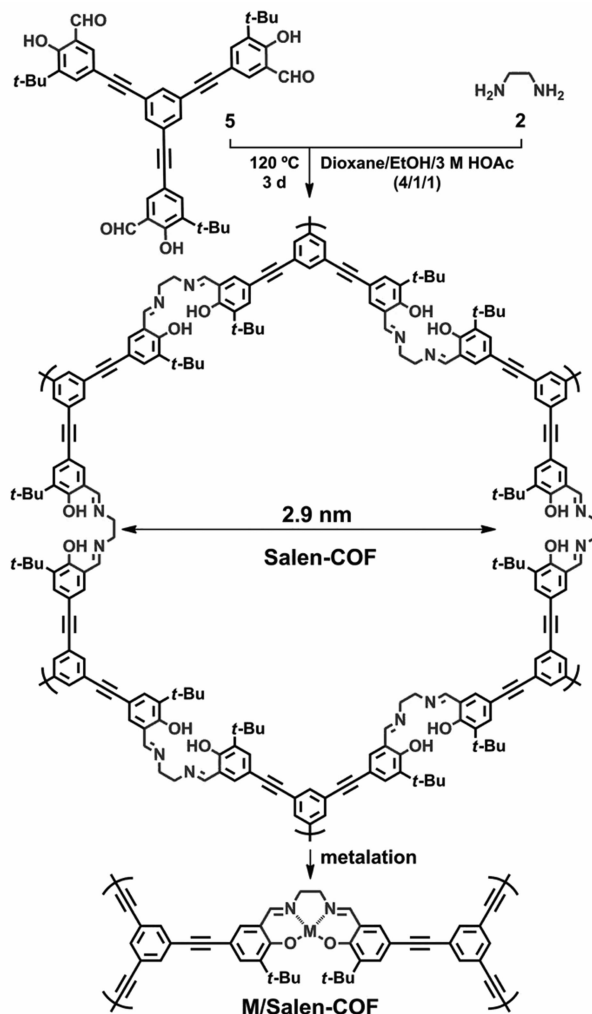


图 6 手性 COF 的合成^[36]

Figure 6 Synthesis of the chiral COF^[36]

通常来说,由于 COFs 类材料是由可逆的共价键连接而成,使得其结构稳定性相对较差,在相对苛刻环境下的实际应用受到了限制。Banerjee 课题组^[38]通过在席夫碱形成的二维 COFs 的 C=N 相邻位置引入羟基官能团形成分子间氢键,增加分子之间的作用力,从而可以大大提高 COFs 的稳定性、多孔性及结晶度等性质^[38]。在制备好的二维 COFs 中通过后修饰引入过渡金属,并以过渡金属为中心将二维

图 7 金属/Salen-COF 的合成^[37]Figure 7 Synthesis of M/Salen-COF^[37]

COFs 的两个聚合物层连接起来形成三维网状结构,同样可以增强分子层之间的作用力。陈立功课题组^[15]通过对制备的 COFs 进行醋酸铜的后处理,使二维骨架之间通过铜(II)离子形成配位键连接起来,不仅增强了材料的稳定性还使其具有良好的催化性能,其催化苯乙烯选择性氧化生成苯乙醛的反应具有较高的转化率。王为课题组^[10]利用醋酸钯对制备好的 COFs 材料进行后修饰,通过钯中心将 COFs 连接成三维结构(如图 8 所示)。实验证明,Pd/COF-LZU1 对 Suzuki-Miyaura 偶联反应的催化转化率高达 96%~98%,同时兼具良好的稳定性和循环使用性。

1.4 磺化

全氟磺酸膜是目前在工业生产中制作燃料电池的质子传导膜中应用最为广泛的一种材料,尤其在高湿度条件下该类材料展现出较高的电导率($\sim 0.07 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 0.08 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[17]。尽管全氟磺酸膜是很高效的质子传导膜,但是由于其较低的工作温度、高消耗以及低湿度条件下电导率低等缺点,使得人们不断寻找其它可以替代的质子传导膜^[17,39]。有机多孔材料的结构完全由有机单体通过共价键连接而成,本身具有较高的化学稳定性和比表面积,基于传统研究中质子传导的机理^[39],通过后修饰的方法把理论上对质子传导贡献大的官能团固定在孔壁上可以制备出基于有机多孔材料的固体电解质。Hong 课题组^[40]通过后修饰方法在 POPs 引入了大量磺酸基团制备了一种具有高质子传导率的有机多孔材料(如图 9 所示),相比全氟磺酸类材料其对酸碱具有较高的耐受力,磺化修饰之后的材料比修饰前的母体聚合物质子

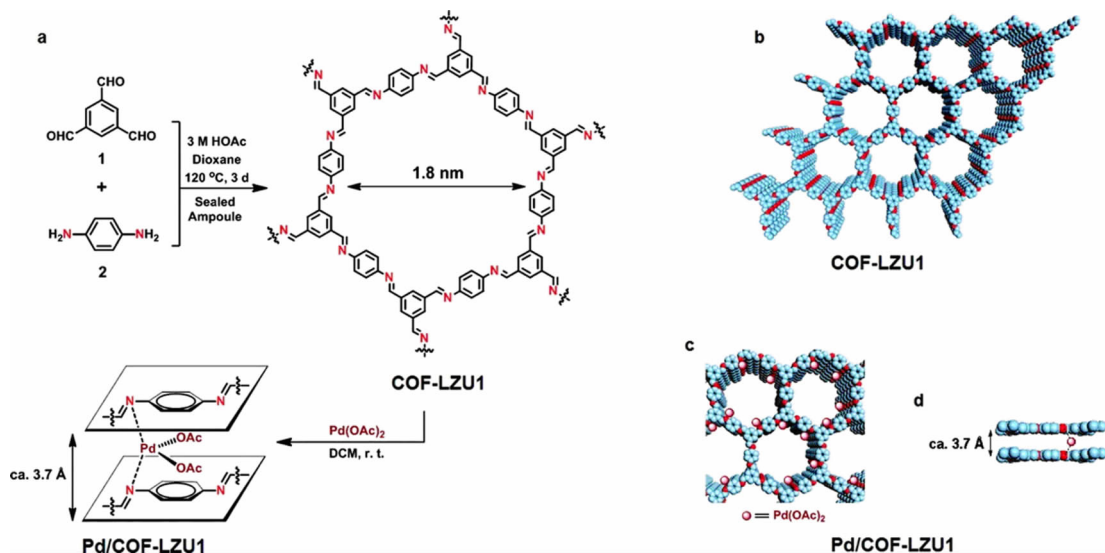


图 8 (a) COF-LZU1 和 Pd/COF-LZU1 材料的合成。COF-LZU1 (b) 和 Pd/COF-LZU1 (c, d) 的二维堆叠层状排列结构模型具有规整的微孔通道(直径约 1.8 nm)。蓝色代表 C 原子, 红色代表 N 原子, 棕色球代表络合的 Pd(OAc)₂, 为了显示清晰略掉了氢原子^[10]

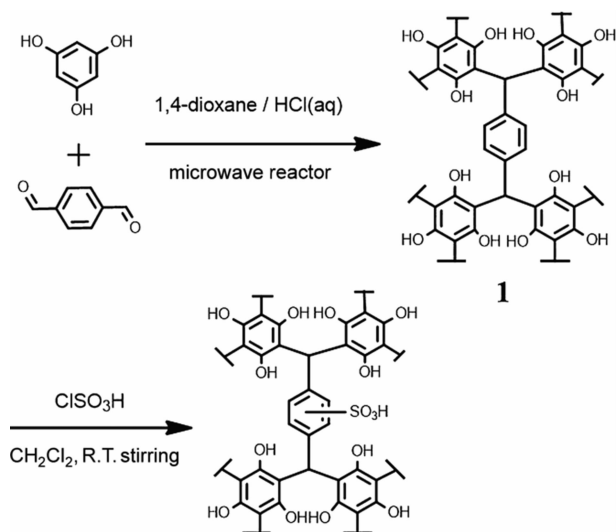
Figure 8 Construction of COF-LZU1 and Pd/COF-LZU1. Schematic representation for the synthesis of COF-LZU1 and Pd/COF-LZU1 materials (a). Proposed structures of COF-LZU1 (b) and Pd/COF-LZU1 (c, d) possessing regular microporous channels (diameter of 1.8 nm), simulated with a 2D eclipsed layered-sheet arrangement. C: blue, N: red, and brown spheres represent the incorporated Pd(OAc)₂. H atoms are omitted for clarity^[10]

传导率提高了 300 倍, 达到 $7.72 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (80 °C)。Henkensmeier 课题组^[42]对 PIM-1 材料(比全氟磺酸类材料的渗透性高 2000 倍)进行了磺化后修饰, 并将其用作燃料电池的可渗透性导电粘结剂。此外, 不仅在质子传导膜领域, 有机多孔材料的磺化后修饰在其它方面也有着广泛的应用。Goesten 课题组^[43]在芳环骨架材料后修饰引入磺酸基并将其用作固体酸催化剂, 对于催化正丁醇和乙酸的酯化反应具有良好的转换率和循环性能。周宏才课题组^[44]在多孔聚合物材料上进行磺化后修饰制备出具有高效低压吸附二氧化碳的新型材料, 同时对于 CO₂/N₂ 表现出了较高的选择性吸附能力 (CO₂/N₂, 15/85)。Lee 等^[45]通过微波辅助法在制备好的多孔树脂材料上进行磺化后修饰, 制备出了一种对苯类蒸气具有良好的吸脱附性能的材料。谭必恩课题组^[46]在 HCPs 上进行了磺化后修饰, 实验表明该类材料对水体系统中的重金属离子具有高效的吸附分离作用。

1.5 酰胺化

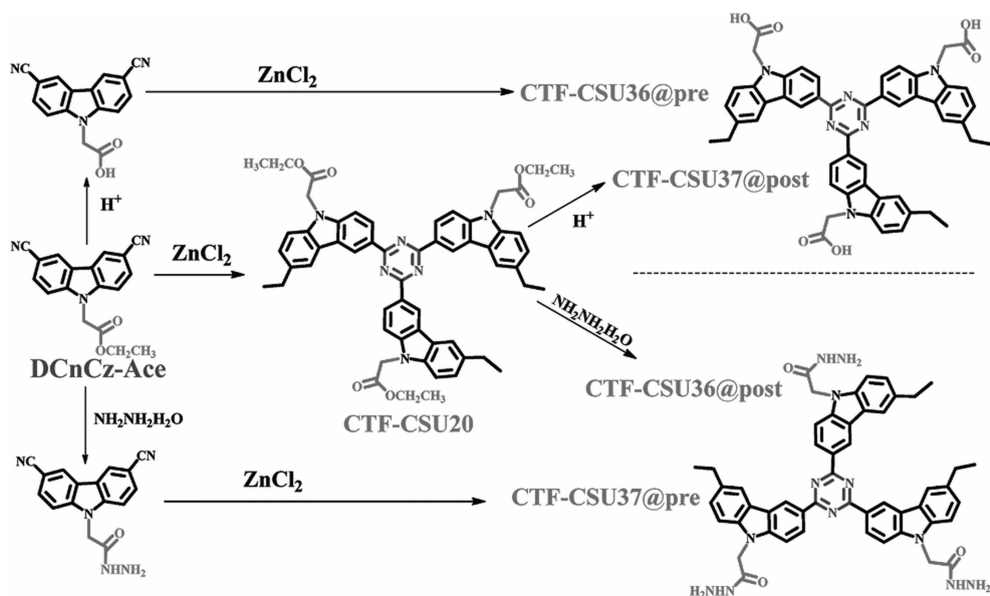
酰卤、酸酐、酯、酰胺的结构与羧酸相似, 在有机化学中通常被分类为羧酸衍生物。在酰胺中羰基直接与氨基相连, 氮原子与卤素原子和氧原子相比, 其原子半径与电子结构使得其更易于与羰基共轭, 即其 C—N 键相比其它羧酸衍生物的 C—O 和 C—X 键从杂化轨道理论的角度来看有更多的双键性质, 也有着更强的稳定性^[47]。因此, 按照化学平衡理论, 在羧酸衍生物之间相互转化过程中可以定性地认为化学平衡维持在更易于转化为酰胺的状态。

通常情况下其它的羧酸衍生物转化为酰胺类物质主要通过两种方法: (1) 羧酸衍生物的氨(胺)解; (2) 羧酸衍生物的肼解。在酯类聚合物做母体的后修饰反应中, 通过氨(胺)解的方法可以对聚合物的微结构(分子量、分散度、低聚物的形成、端基官能化)进行精确控制^[48]。肼解相比氨(胺)解反应更加剧烈, 反应的效率和产物的稳定性也更高。相比于 Click 系列的反应, 形成酰胺类的后修饰反应只需在普通的酸碱催化剂下便可以进行, 既不会由于使用金属催化剂而在反应过程中形成金属纳米颗粒, 拥堵有机多孔聚合物的纳米孔道(如叠氮-炔烃环加成反应), 也不会产生毒性或具有较大的刺激性气味的酸类物质

图 9 多孔聚合物 1 的制备及其磺化^[40]Figure 9 Synthesis of polymer and its post-sulfonated derivative^[40]

(如巯基类试剂的使用)^[4]。

喻桂朋课题组^[4]对同一种三嗪基的 COF (covalent triazine frameworks, CTFs) 材料分别进行了预修饰和后修饰脍解 (如图 10 所示), 系统对比了修饰顺序对该材料的气体吸脱附性能的影响。由于后修饰是在有机多孔骨架形成后的孔道中进行的, 本身对于其多孔性以及比表面积的影响较小, 而后修饰官能团的作用使其对 CO_2 的吸附性能显著优于一般的有机多孔材料, 同时对 N_2 和 CO_2 的吸附量以及对其混合气体的选择性吸附能力也高于预修饰材料。

图 10 CTF-CSUs 的合成路线^[4]Figure 10 Synthesis routine of CTF-CSUs^[4]

2 结论及展望

综上所述,有机多孔材料因其本身所具有的特点成为当下人们解决面临的环境、能源以及医药卫生问题的潜在新型材料,特别是由于其易于官能化修饰,从而可以被快速推广为一系列具有特定功能的材料。由于其官能化方法的多样性,且这些各有特色的方法兼具普适性和特殊性的特点,使得对于有机多孔材料的特定后修饰官能化方法具有较多的备选方案。另外,结构-功能关系是一个老生常谈的话题,有机多孔材料结构的丰富多样性和后修饰官能化的可行性使得开发更多新材料方面的研究极具前景,更具理性和系统的研究方法也将会越来越多的应用于该领域的研究。总的来说,有机多孔材料后修饰具有广阔的发展空间,以有机多孔材料为载体平台进行后修饰官能化的研究也会迎来蓬勃的发展。

参考文献:

- [1] Ullah M, Armin A, Tandy K, Yambem S D, Burn P L, Meredith P, Namdas E B. *Sci Rep*, 2015, 5: 8818.
- [2] Neindre M L, Nicolay R. *Polym Chem*, 2014, 5(16): 4601~4611.
- [3] Veinot J G C, Marks T J. *Acc Chem Res*, 2005, 38(8): 632~643.
- [4] Yu F, Wang Z Q, Fu X B, Yan J, Liu C, Pan C Y, Yu G P. *J Mater Chem A*, 2017, 5(40): 21266~21274.
- [5] Li Q Q, Li Z. *Polym Chem*, 2015, 6(38): 6770~6791.
- [6] Cooper A I. *Adv Mater*, 2009, 21(12): 1291~1295.
- [7] Thomas A. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(45): 8328~8344.
- [8] Rogge S M J, Bavykina A, Hajek J, Garcia H, Olivos-Suarez A I, Sepulveda-Escribano A, Vimont A, Clet G, Bazin P, Kapteijn F, Daturi M, Ramos-Fernandez E V, Llabresi Xamena F X, Speybroeck V Van, Gascon J. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(11): 3134~3184.
- [9] Dawson R, Cooper A I, Adams D J. *Prog Polym Sci*, 2012, 37(4): 530~563.
- [10] Ding S Y, Gao J, Wang Q, Zhang Y, Song W G, Su C Y, Wang W. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(49): 19816~19822.
- [11] Zhong M M, Li H, Chen J, Tao L, Li C, Yang Q H. *Chem Eur J*, 2017, 23(48), 11504~11508.
- [12] Han X, Xia Q C, Huang J J, Liu Yan, Tan C X, Cui Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(25): 8693~8697.
- [13] Xu H, Gao J, Jiang D. *Nat Chem*, 2015, 7: 905~912.
- [14] Wang X R, Han X, Zhang J, Wu X W, Liu Y, Cui Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(38): 12332~12335.
- [15] Mu M M, Wang Y W, Qin Y T, Yan X L, Li Y, Chen L G. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(27), 22856~22863.
- [16] Ma H P, Liu B L, Li B, Zhang L M, Li Y G, Tan H Q, Zang H Y, Zhu G S. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(18), 5897~5903.
- [17] Samanta P, Desai A V, Anothumakkool B, Shirolkar M M, Karmakar A, Kurungot S, Ghosh S K. *J Mater Chem A*, 2017, 5(26): 13659~13664.
- [18] Oh H, Kalidindi S B, Um Y, Bureekaew S, Schmid R, Fischer R A, Hirscher M. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(50): 13219~13222.
- [19] Zhang L, Lou X D, Yu Y, Qin J G, Li Z. *Macromolecules*, 2011, 44(13): 5186~5193.
- [20] Lou X D, Zeng Q, Zhang Y, Wan Z M, Qin J G, Li Z. *J Mater Chem*, 2012, 22(12): 5581~5586.
- [21] Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(11): 2004~2021.
- [22] Hoyle C E, Bowman C N. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(9): 1540~1573.
- [23] Nagai A, Guo Z, Feng X, Jin S, Chen X, Ding X, Jiang D. *Nat Commun*, 2011, 2: 536.
- [24] Huang N, Krishna R, Jiang D. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(22): 7079~7082.
- [25] Posner T. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1905, 38(1): 646~657.
- [26] Bunck D N, Dichtel W R. *Chem Commun*, 2013, 49(24): 2457~2459.
- [27] Dong B, Wang L Y, Zhao S, Ge R, Song X D, Wang Y, Gao Y A. *Chem Commun*, 2016, 52(44): 7082~7085.
- [28] Cui Y J, Yue Y F, Qian G D, Chen B L. *Chem Rev*, 2012, 112(2): 1126~1162.
- [29] Fang Q R, Zhu G S, Xue M, Sun J Y, Wei Y, Qiu S L, Xu R R. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(25): 3845~3848.
- [30] Du Y, Yang H S, Whiteley J M, Wan S, Jin Y H, Lee S H, Zhang W. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(5): 1737~1741.
- [31] Nagai A, Chen X, Feng X, Ding X, Guo Z, Jiang D. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(13): 3770~3774.
- [32] 徐元耀. *有机化学*, 1985, 1: 44~59.

- [33] Prier C K, Rankic D A, MacMillan D W C. *Chem Rev*, 2013, 113(7): 5322~5363.
- [34] Hill C L, Prosser-McCartha C M. *Coordin Chem Rev*, 1995, 143: 407~455.
- [35] 丁健桦, 乐长高, 李建强. *化工生产与技术*, 1999, 2: 35~39.
- [36] Han X, Xia Q C, Huang J J, Liu Y, Tan C X, Cui Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(25): 8693~8697.
- [37] Li, L H, Feng X L, Cui X H, Ma Y X, Ding S Y, Wang W. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(17): 6042~6045.
- [38] Kandambeth S, Shinde D B, Panda M K, Lukose B, Heine T, Banerjee R. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(49): 13052~13056.
- [39] Zhang Y F, Li J, Ma L, Cai W W, Cheng H S. *Energy Technol*, 2015, 3(7): 675~691.
- [40] Kang D W, Lim K S, Lee K J, Lee J H, Lee W R, Song J H, Yeom K H, Kim J Y, Hong C S. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(52): 16123~16126.
- [41] Phang W J, Jo H, Lee W R, Song J H, Yoo K, Kim B S, Hong C S. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(17): 5142~5146.
- [42] Kim B G, Henkensmeier D, Kim H J, Jang J H, Nam S W, Lim T H. *Macromol Res*, 2014, 22(1): 92~98.
- [43] Goesten M G, Szécsényi Á, de Lange M F, Bavykina A V, Sai Sankar Gupta K B, Kapteijn F, Gascon J. *ChemCatChem*, 2016, 8(5): 961~967.
- [44] Lu W G, Yuan D Q, Sculley J L, Zhao D, Krishna R, Zhou H C. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(45): 18126~18129.
- [45] Meng Q B, Yang G S, Lee Y S. *J Ind Eng Chem*, 2014, 20(4): 2484~2489.
- [46] Li B Y, Su F B, Luo H K, Liang L Y, Tan B. *Micropor Mesopor Mat*, 2011, 138(1/3): 207~214.
- [47] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. *基础有机化学*. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2012, 600~608.
- [48] Nuhn L, Barz M, Zentel R. *Macromol Biosci*, 2014, 14(5): 607~618.

Recent Advances on Post-functionalization of Porous Organic Polymers

MU Zhen-jie¹, DING Xue-song^{2*}, CHEN Zhi-yan^{1*}, HAN Bao-hang^{2*}

(1. *School of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China*; 2. *CAS Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China*)

Abstract: In recent years, porous organic polymers (POPs) have become a hot topic and developed rapidly owing to their wide application potentials in gas storage and separation, heterogeneous catalysis, and optical application. These materials possess high specific surface area and permanent porosity, and reveal advantages of high chemical and thermal stability, low density, abundant available monomers, and well established synthesis approaches. Post-modification on the established porous networks is a good strategy to modulate their porosities and skeleton structures to achieve the new functionalized materials. In this review, the state-of-the-art studies of different class of POPs as functional platforms are introduced at first, and the recent progress in the post-modification strategy is highlighted afterwards, then some outlooks on frontiers of functional exploration and potential applications is put forward at the end of this paper.

Key words: Porous organic polymers; Post-modification; Functionalization; Functional platforms