功能型微孔有机聚合物吸附及催化转化CO₂研究进展

杨珍珍, 刘志敏*

中国科学院化学研究所, 中国科学院胶体、界面与化学热力学重点实验室, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: liuzm@iccas.ac.cn

收稿日期: 2016-03-22; 接受日期: 2016-05-24; 网络版发表日期: 2016-09-14

国家自然科学基金青年科学基金(编号: 21402208)和国家自然科学基金重点项目(编号: 21533011)资助

摘要 CO₂既是温室气体重要组分, 又是可再生的C1资源, 随着温室效应导致的全球变暖等环境问题的加剧, CO₂化学引起科学家越来越多的关注. 微孔有机聚合物材料(MOPs)所具有的独特优点, 尤其是单体及材料合成方法的多样性, 易于在其骨架中引入特定的亲CO₂官能团、有机配体、金属催化中心等, 为CO₂吸附、活化及资源化利用提供了新的契机. 本文将概述近年来功能型MOPs材料在CO₂吸附及催化转化领域的研究进展. 涉及的MOPs主要为通过化学方法直接合成的、亲CO₂基团(如偶氮键、Tröger碱、卟啉、三嗪基团、希夫碱、苯并咪唑和氟原子等)功能化的有机聚合物材料, 它们在CO₂高效吸附、活化的基础上实现了CO₂的催化转化, 合成高附加值化学产品, 如甲酸、甲基胺、有机碳酸酯等.

关键词 CO₂吸附, CO₂活化, CO₂催化转化, 微孔有机聚合物, 非均相催化

1 引言

化石燃料燃烧产生的CO₂是温室气体的重要组成部分, 随着温室效应导致的全球变暖等环境问题的加剧^[1,2], CO₂捕集和资源化利用越来越引起各国政府的关注^[3-8]. 工业废气中CO₂的吸附和储存(CCS)是实现大规模CO₂减排的最具发展前景的解决方案之一^[3,9,10]. 传统的CO₂脱除工艺(有机胺水溶液吸收法等)的发展因其吸收过程中易产生挥发性有机物造成二次污染、能耗高、对设备腐蚀严重等问题受到限制^[11]. 因此, 发展廉价、简单易得、热/化学稳定性好、CO₂吸附量高、容易循环利用的吸附材料具有重要的意义.

另一方面, CO₂是环境友好、储量丰富、廉价、

无毒、不可燃的可再生C1资源, 通过新化学键的构筑, 在燃料合成、材料制备及化工产品的生产中有广阔的应用前景^[12-14]. 如通过形成C-O键得到环状碳酸酯^[15,16]、聚碳酸酯^[17]; 通过形成C-H键得到甲酸^[18]、甲醇^[19]、长链醇类^[20,21]; 通过形成C-C键得到羧酸衍生物^[22]、苯甲醛等^[23,24]; 通过形成C-N/S键得到脲类衍生物^[25]、喹啉啉酮^[26]、苯并咪唑(噻唑)等^[27]. 但是, CO₂分子中的碳原子处于最高价态, 其碳氧键具有一定程度的三键特征, 整个分子处于最低能量状态, 使其具有热力学稳定性和动力学惰性(标准摩尔吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^0 = -397.38 \text{ kJ mol}^{-1}$), 因此, CO₂的有效活化是其资源化利用的关键^[4,6,28]. 目前所发展CO₂活化及催化转化体系主要包括过渡金属/有机配体体系^[29]、

引用格式: 杨珍珍, 刘志敏. 功能型微孔有机聚合物吸附及催化转化CO₂研究进展. 中国科学: 化学, 2016, 46: 973-993
Yang Z, Liu Z. Research progress on adsorption and catalytic conversion of CO₂ by functionalized microporous organic polymers. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 973-993, doi: 10.1360/N032016-00061

离子液体^[26]、受阻Lewis酸碱对^[30]、氮杂卡宾体系^[31]等. 与这些均相的催化体系相比, 非均相催化体系由于具备容易回收利用的优点, 因此在工业生产中具有更加广泛的应用^[32]. 但是, 非均相催化体系通常伴随有催化活性低、产物选择性差、金属中心易流失的缺点^[33,34]. 因此, 设计合成高效的非均相催化体系促进CO₂的化学转化仍然是巨大的挑战.

用于CO₂捕集的固体吸附剂的选择应该同时具有经济性和可操作性, 具体衡量指标包括CO₂吸附量、CO₂吸附选择性、化学稳定性/对杂质气体的抵抗力、循环使用性能等, 如活性炭具有某些含氧的表面官能团以及杂原子, 与CO₂分子间存在偶极相互作用, 实现CO₂的物理吸附^[35]. Hao等^[36]以赖氨酸为氮源, 以间苯二酚和甲醛为碳源, 在500℃煅烧所得碳材料在273 K时对CO₂的吸附量达到138 mg g⁻¹. 但是多孔碳材料均需要在高温的条件下制备得到. 近十几年来迅速发展起来的金属-有机框架(MOFs)也具备较大的比表面积、可控孔结构和多功能化学成分, 是优良的CO₂固体吸附剂^[37]. Yan等^[38]以氨基MIL-101 (Cr)为载体, 采用溶液浸渍法制取聚乙烯亚胺(PEI)修饰的MOFs材料, 在273 K、1 bar时PEI负载量为75%的吸附剂对CO₂的动态吸附量达到158 mg g⁻¹, PEI负载量为100%时, 对CO₂/CH₄的吸附选择性达到931. Duan等^[15]利用含有4个羧基的四苯基乙烯为单体, 与Ni配位, 制备了金属-有机纳米管结构, 所得MOFs材料能够高效地催化CO₂和环氧化物的环加成反应. 加入四丁基溴化铵为助催化剂, 1 mol MOF材料的转化数达到17500, 这主要得益于管状结构的空腔对传质的促进作用. 但MOFs材料的稳定性及羧酸单体结构的选择是限制其发展的关键因素. 因此, 进一步发展制备方法简便、条件温和、稳定性好、具备亲CO₂特性的孔材料对于CO₂吸附及催化转化具有重要的意义.

具备新型拓扑空间结构和化学组成的多孔材料的发展为CO₂吸附及资源化利用提供了新契机^[39]. 与传统的无机多孔材料(如二氧化硅、活性炭、沸石、金属氧化物等)和无机/有机杂化材料(如MOFs、类沸石咪唑酯框架材料)相比, 微孔有机聚合物材料(MOPs, 大部分孔径小于2 nm)具有独特的优点, 主要由密度较轻的元素C、H、O、N组成, 较高的比表面积, 更高的化学稳定性、热稳定性和水热稳定性. 最显著的优势在于, 由于可供选择的单体及材料的合成方法多样,

易于在材料骨架中引入特定的官能团, 通过化学修饰可以对孔道表面性质等进行调控, 这也是其他固体孔材料所不具备的优点, 因而成为一种新型的、具备强大发展潜力的材料^[39-41]. 尤其, 有机聚合物刚性骨架形成的微孔尺寸与CO₂分子的动力学直径(3.30 Å)相匹配, 因而更适合用于CO₂气体的吸附^[41]. 例如, 含氮官能团(偶氮键、Tröger碱、咪唑、三嗪基团、希夫碱、苯并咪唑等)和氟原子具有亲CO₂的特性^[42,43], 因此, 在MOPs材料的骨架中修饰含氮官能团, 通过CO₂与聚合物骨架之间的氢键或偶极相互作用, 这类材料对CO₂表现出非常好的吸附效果^[44], 对低浓度的CO₂起到富集的作用. 并且, MOPs骨架中官能团与CO₂的相互作用改变了CO₂分子中碳氧键的性质, 起到活化CO₂分子的作用.

另外, 含氮/磷官能团通常也是有机小分子配体, 在过渡金属催化体系中起到稳定金属中心、提高催化活性、控制反应选择性的作用^[45,46]. 基于有机小分子配体与过渡金属离子的强配位特性, 通过简易的方法就能够合成金属和亲CO₂官能团双功能化的MOPs材料. 所得材料不仅具备MOPs材料的优点, 同时可将活性金属催化中心或有机小分子催化剂植入MOPs材料的骨架中或孔道内, 得到的材料不仅具有优异的孔性质, 利于多相催化反应的传质、提高催化反应效率; 而且通过共价键连接的多相催化剂可以避免催化反应活性中心的流失, 提高催化剂的稳定性^[47], 这是仅通过物理负载的无机孔材料所不具备的优势. 通过材料骨架的设计合成和金属中心的筛选, 所得材料在实现CO₂高效吸附的同时, 能够进一步实现CO₂的活化及催化转化, 在温和条件下得到具有附加值的化学产品^[41].

本文将概述近年来功能型MOPs材料在CO₂吸附及催化转化领域的研究进展, 针对该领域仍然存在的问题提出观点, 对发展前景进行展望. 其中用于CO₂吸附的MOPs材料主要包括通过化学合成路径直接得到的偶氮键、Tröger碱、咪唑、三嗪基团、希夫碱、苯并咪唑和氟原子功能化的MOPs材料, 氨基^[48,49]、羧基^[49]、羟基^[49,50]、磺酸基^[51]、碱金属离子^[51-53]、含卤素阴离子^[54]等改性的MOPs材料不在此文章的讨论之列. 在CO₂有效吸附的基础上, 进一步综述功能型MOPs材料在CO₂催化转化中的应用, 通过构筑C-H、C-N或C-O键制备有高附加值的化学产品, 如甲酸、甲基胺、有机碳酸酯等.

2 功能型微孔有机聚合物材料在CO₂吸附中的应用

由于CO₂与有机含氮、含氟小分子间存在强的相互作用,使得含氮功能团(如偶氮键、Tröger碱、咪唑、三嗪基团、希夫碱、苯并咪唑等)和氟功能化的MOPs材料显示优良的CO₂吸附特性,因此,相关有机聚合物材料引起人们的关注,得到广泛研究.以下根据聚合物材料的功能化特征进行相关工作总结.

2.1 偶氮键功能化有机聚合物材料

Coskun课题组^[42]以多取代苯胺(A1~A3)和四取代的硝基苯(B1)为单体(图1),在KOH催化作用下制备了一系列偶氮键功能化的MOPs材料(图2(a)).以A1和B1为单体所得材料Azo-COP-2,其比表面积最高,达到729 m² g⁻¹,孔径分布在0.8 nm左右;在273和298 K时对CO₂的吸附量分别为112和67 mg g⁻¹(表1, No. 1~3).值得注意的是,该类材料对CO₂/N₂表现出高的选择性,在273、298和323 K时分别达到110、131和288.这主要得益于材料骨架中的偶氮键具有排斥N₂的特性.计算化学的研究结果表明,这主要是由N₂分子吸附前后的熵变引起的.在此工作的基础上,该课题组进一步利用具有不同取代基团和芳环骨架的多取代芳香胺(A4~A11)为单体,与硝基单体B1偶联,制备了一系列偶氮键功能化的MOPs材料,并考察了所得材料的CO₂吸附量及CO₂/N₂选择性(表1, No. 4~11)^[55].值得注意的是,具有大 π 共轭体系的材料azo-MOP-10(表1, No. 10)增大了材料骨架与CO₂分子间的相互作用,具有非常好的CO₂/N₂选择性,在323 K时高达308.

为了进一步增加偶氮键功能化MOPs材料的比表面积及CO₂吸附量,El-Kaderi等^[56,57]发展了以空气为氧化剂,CuBr/吡啶催化的芳香胺的氧化自偶联反应(图2(b)).以A3、A12~A18为单体(图1),得到的偶氮键功能化MOPs材料在酸性(4 M HCl)及碱性(4 M NaOH)条件下均能稳定存在,比表面积最高达到1235 m² g⁻¹(以A12为单体,ALP-1),其相应的CO₂吸附量在273和298 K时分别为236和143 mg g⁻¹(表1, No. 12~19).但是,ALP-1在273和298 K时对CO₂/N₂的选择性只有40和28,这可能与材料的孔径分布较宽有关(0.8~2.5 nm).另外,该材料对CO₂的吸附热(Q_{st})达到29.2 kJ mol⁻¹,高于非功能化的有机聚合物材料,表明材料骨架中的偶

氮键与CO₂分子之间存在较强偶极相互作用.

以多取代的硝基苯(B1、B2)^[58]或B3^[59]为单体(图1),通过Zn/NaOH催化的还原偶联反应也可以制备偶氮键功能化的MOPs材料(图2(c),表1, No. 20~22).例如,以B1为单体,所得材料azo-POF-1的比表面积达到712 m² g⁻¹,在273和298 K时对CO₂的吸附量分别为131和83 mg g⁻¹,对CO₂/N₂的选择性分别为52和37.

尽管以上合成路径均能够有效地制备偶氮键功能化的MOPs材料,但是反应过程中仍存在反应温度高(60~150℃)、反应时间长(24~48 h)、需要过渡金属催化剂等缺点.本课题组发展了*t*-BuOCl/NaI氧化体系(图2(d)),通过单体芳香胺(A3、A12、A13、A17,图1)的氧化自偶联反应,在25℃条件下反应1 h,就能够以>95%的产率得到一系列偶氮键功能化的MOPs材料(表1, No. 23~26)^[60].以A12为单体得到的聚合物Azo-MOP-2比表面积最大(706 m² g⁻¹),在273 K时对CO₂的吸附量为135 mg g⁻¹.我们还考察该类材料在CO₂催化转化制备甲基胺反应中的应用(见3.1节).

为了考察不同的反应路径对所得偶氮键功能化MOPs材料性能的影响,Coskun课题组^[61]采用A3和/或B1为原料(图1),通过图2(a, b, d, e)所示不同的反应路径,制备了骨架结构相似的MOPs.通过对材料比表面积、形貌、CO₂吸附量、CO₂/N₂选择性等性质的考察(表1, No. 3, 27~29),发现材料粒径小(20~30 nm)、微孔尺寸小(0.6~0.8 nm)和孔径分布窄时,更有利于气体分子和偶氮键官能团的相互作用,因此更有利于CO₂的高效、高选择性吸附.

2.2 Tröger碱功能化有机聚合物材料

利用含有螺环结构的芳香胺A19和A20为单体(图1),在三氟乙酸的催化作用下,与二甲氧基甲烷反应,McKeown课题组^[62,63]发展了骨架中含有Tröger碱结构的微孔聚合物材料(反应路径见图3),所得材料的比表面积分别为1028和745 m² g⁻¹.由于材料骨架中含有柔性的螺环结构,使其能够溶解在有机溶剂中进一步加工成膜.所得膜材料对小分子气体(如氢气和氧气)的透过性远高于较大的气体分子(如氮气、甲烷)^[64].

在此工作的基础上,Dai等^[65]采用具有刚性骨架的芳香胺A12为单体,采用相同的催化体系,得到了Tröger碱功能化的MOPs材料.所得材料的比表面积为694 m² g⁻¹,在273和298 K时对CO₂吸附量分别为178和

图1 制备功能型微孔有机聚合物材料的单体结构示意图

续图1

醛基单体-E

己酮单体-F

苯甲酸单体-G

四氟苯单体-H

芳基溴单体-I

芳基炔单体-J

苯卤单体-K

季磷盐单体-L

续图1

表 1 偶氮键功能化微孔有机聚合物材料在CO₂吸附中的应用

No.	单体结构 ^{a)}	比表面积(m ² g ⁻¹)	CO ₂ 吸附量(mg g ⁻¹) ^{b)}	Q _{st} (kJ mol ⁻¹)	Ref.
1	A1+B1(a)	729	112	24.8	[42]
2	A2+B1(a)	493	85	32.1	[42]
3	A3+B1(a)	635	108	29.3	[42]
4	A4+B1(a)	11	18	26.8	[55]
5	A5+B1(a)	128	90	27.3	[55]
6	A6+B1(a)	679	98	25.8	[55]
7	A7+B1(a)	242	84	26.1	[55]
8	A8+B1(a)	472	89	25.3	[55]
9	A9+B1(a)	510	90	25.3	[55]
10	A10+B1(a)	157	84	27.9	[55]
11	A11+B1(a)	259	94	27.4	[55]
12	A3(b)	1065	211	27.9	[56]
13	A12(b)	1235	236	29.2	[56]
14	A13(b)	862	155	29.6	[56]
15	A14(b)	975	166	28.2	[56]
16	A15(b)	801	196	32.5	[57]
17	A16(b)	698	150	28.6	[57]
18	A17(b)	412	110	30.7	[57]
19	A18(b)	517	134	29.4	[57]
20	B1(c)	712	131	27.5	[58]
21	B2(c)	439	85	26.6	[58]
22	Bc(c)	510	108	27.9	[59]
23	A3(d)	456	97	—	[60]
24	A12(d)	706	135	—	[60]
25	A13(d)	523	81	—	[60]
26	A17(d)	335	78	—	[60]
27	A3(b)	1021	140	23.0	[61]
28	A3(d)	532	99	25.4	[61]
29	B1(e)	580	94	26.0	[61]

a) 单体结构, 括号中所示为图2中的反应路径; b) 273 K, 1 bar

113 mg g⁻¹, 对CO₂/N₂的吸附选择性在298 K时达到51 (表2, No. 1). 值得注意的是, 芳香胺单体结构对所得MOPs材料的性质有很大的影响^[66], 如分别以A3和A14为单体, 所得材料的比表面积和CO₂吸附量有很大的差别. 这主要是由单体中氨基的空间位阻引起的(表2, No. 2, 3). 本课题组^[67]利用商业化的芳香胺A13为单体, 制备的Tröger碱功能化的MOPs材料的比表面积为802 m² g⁻¹, 孔径分布在1.69 nm左右, 在273 K时对CO₂的吸附量达到169 mg g⁻¹, 相应CO₂/N₂的选择性为38 (表2, No. 4). 此外, 骨架中含有Tröger碱官能团的固有微孔聚合物膜材料在CO₂和其他气体小分子的选择性吸附中也有广泛应用^[68-74].

2.3 咪唑功能化有机聚合物材料

韩宝航课题组^[43]在FeCl₃的催化作用下, 以氯仿为溶剂, 首次通过三取代咪唑单体C1 (图1)的自由基偶联反应, 制备了咪唑官能团化的MOPs材料(图4(a)). 材料比表面积达2220 m² g⁻¹, 不仅能有效地吸附CO₂ (273 K, 1 bar时CO₂吸附量为212 mg g⁻¹), 也具备较好的储氢能力(77 K, 1 bar时H₂吸附量为28 mg g⁻¹) (表3, No. 1). 此后, 该课题组及其他研究组也通过咪唑的自由基聚合(表3, No. 1~15和17~22)或咪唑的傅克反应(自身交联或外加入交联剂二甲氧基甲烷)(反应路径如图3(b)所示)(表3, No. 16和23~26), 采用不同的咪唑类单体

图2 偶氮键功能化微孔有机聚合物材料合成路径

图3 Tröger碱功能化微孔有机聚合物材料合成路径

(图1), 制备了一系列咪唑功能化的MOPs材料, 并考察了其在CO₂吸附中的应用(表3). 其中, 四咪唑取代的单体C9通过自由基聚合物得到的MOPs材料具有最高的比表面积($2440\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 表3, No. 9)^[75], 但是三取代咪唑单体C1制备的聚合物具有最高的CO₂吸附量(表3, No. 1)^[43]. 另外, 以三嗪基团键联的咪唑C22为单体通过自由基聚合(表3, No. 27)^[76,77]或傅克反应(表3,

图4 咪唑功能化微孔有机聚合物材料的合成路径

No. 26)^[77,78], 以氰基取代的咪唑C23~C26为单体, 通过ZnCl₂催化的氰基三聚(表3, No. 28~31)(反应路径见图5(a))^[79], 均能够制备三嗪和咪唑双功能化的MOPs, 用于CO₂的高效吸附. 此外, 以溴取代的咪唑为单体与芳基硼酸反应, 通过Suzuki偶联也能制备得到咪唑功能化的MOPs材料^[80].

2.4 三嗪基功能化有机聚合物材料

以多氰基取代的芳环为单体, 通过在熔融的ZnCl₂中发生动态三聚反应, 能够缩合形成具备晶型的共价三嗪基功能化MOPs材料(图5(a))^[89]. 单体结构、ZnCl₂用量及反应温度对所得材料的形貌、比表面积、孔径分布及其CO₂吸附性能都有很大的影响^[90]. 例如, Janiak等^[91]以四氰基取代的单体D1(图1)聚合, ZnCl₂与单体的摩尔比分别为10:1和5:1时, 所得材料的比表面积及CO₂吸附量(273K, 1 bar)分别为2235、143 mg g^{-1} 和784、82 mg g^{-1} (表4, No. 1, 2). 以三取代的苯腈D2为单体, Thomas等^[92]考察了不同反应参数对所得材料性质及其CO₂吸附性能的影响(表4, No. 3, 4). 以二氰基取代的茚D3为单体, 在350℃时通过ZnCl₂催化聚合物, 得到MOPs材料的比表面积为1235 $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$, 其相应的CO₂吸附量达到188 mg g^{-1} (273 K, 1 bar)(表4, No. 5)^[93]. 以氰基取代的三苯基胺D4~D7为单体, Yang等^[94]考察了单体中芳环个数不同对所得材料性质的影响. 在材料骨架中同时引入强极性的苯并噻唑官能

表2 Tröger碱功能化微孔有机聚合物材料在CO₂吸附中的应用

No.	单体结构 ^{a)}	比表面积($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	CO ₂ 吸附量(mg g^{-1}) ^{b)}	Q_{st} (kJ mol^{-1})	Ref.
1	A12	694	178	29.5	[65]
2	A3	0.094	42	33.07	[66]
3	A14	1340	228	25.95	[66]
4	A13	802	169	27.9	[67]

a) 单体结构见图1; b) 273 K, 1 bar

表 3 咪唑功能化微孔有机聚合物材料在CO₂吸附中的应用

No.	单体结构 ^{a)}	比表面积(m ² g ⁻¹)	CO ₂ 吸附量(mg g ⁻¹) ^{b)}	Ref.
1	C1(a)	2220	212	[43]
2	C2(a)	510	78	[81]
3	C3(a)	630	84	[81]
4	C4(a)	660	90	[81]
5	C5(a)	1050	118	[81]
6	C6(a)	980	115	[81]
7	C7(a)	1430	132	[81]
8	C8(a)	1610	165	[75]
9	C9(a)	2440	182	[75]
10	C10(a)	1110	148	[75]
11	C11(a)	1320	138	[82]
12	C12(a)	1180	121	[82]
13	C13(a)	611	89	[83]
14	C14(a)	1222	145	[83]
15	C15(a)	893	125	[84]
16	C15(b)	1469	161	[84]
17	C16(a)	1109	160	[85]
18	C17(a)	790	94	[85]
19	C18(a)	780	103	[86]
20	C19(a)	700	110	[86]
21	C20(a)	1040	151	[86]
22	C21(a)	1130	167	[86]
23	C2(b)	890	168	[87]
24	C3(b)	820	156	[87]
25	C6(b)	1190	142	[87]
26	C22(b)	913	180	[78]
27	C22(a)	840	162	[76]
28 ^{c)}	C23(a)	982	106	[79,88]
29 ^{c)}	C24(a)	952	118	[79]
30 ^{c)}	C25(a)	965	123	[79]
31 ^{c)}	C26(a)	1187	132	[79]

a) 单体结构见图1, 括号中所示为图4中的反应路径; b) 273 K, 1 bar; c) 合成路径见图5(a)

团时, 所得材料的CO₂吸附量最高达到205 mg g⁻¹ (273 K, 1 bar). 并且, 该类材料在273 K时对CO₂/N₂ (14~56) 及CO₂/CH₄ (11~20)表现出较高的选择性(表4, No. 6~9).

含氮官能团的引入对MOPs材料的CO₂吸附性能有重要的影响. 以氰基取代的吡啶、联吡啶D8~D11等为单体, 通过聚合反应能够制备富含氮的MOPs材料(表4, No. 10~13)^[95]. 例如, 三嗪和联吡啶双功能化的MOPs材料在273 K时对CO₂的吸附量达到246 mg g⁻¹, 该类材料对H₂也表现出较好的吸附效果. 但是, 该合成路径存在反应条件苛刻、反应温度通常较高、反

应时间较长的缺点. Cooper课题组^[96] (表4, No. 14~18) 和Dai课题组^[97] (表4, No. 19)几乎同时报道了合成该类材料的新策略, 以三氟甲磺酸为催化剂, 在室温下即可实现氰基的三聚成环反应. 例如, 以联苯二腈D12为单体, 能够得到比表面积为738 m² g⁻¹的微孔膜. 这种膜材料在273 K时对CO₂的吸收量达到76 mg g⁻¹, 具备比较高的CO₂/N₂选择性(48)^[97].

三聚氰胺是在涂料和塑料工业中广泛使用的廉价原料, 其结构单元中的氨基能够与芳香醛缩合, 制备三嗪基功能化的MOPs材料. 以二甲基亚砜(DMSO)

图5 三嗪基功能化微孔有机聚合物材料合成路径

表4 三嗪基功能化有机聚合物材料在CO₂吸附中的应用

No.	单体结构 ^{a)}	比表面积(m ² g ⁻¹)	CO ₂ 吸附量(mg g ⁻¹) ^{b)}	Ref.
1 ^{c)}	D1(a)	2235	143	[91]
2 ^{c)}	D1(a)	784	82	[91]
3 ^{d)}	D2(a)	499	90	[92]
4 ^{d)}	D2(a)	2011	157	[92]
5	D3(a)	1235	188	[93]
6	D4(a)	853	132	[94]
7	D5(a)	811	125	[94]
8	D6(a)	391	89	[94]
9	D7(a)	1404	205	[94]
10 ^{e)}	D8(a)	2557	192	[95]
11 ^{e)}	D9(a)	689	147	[95]
12 ^{e)}	D10(a)	2479	246	[95]
13 ^{e)}	D11(a)	2815	220	[95]
14	D12(b)	776	82	[96]
15	D13(b)	571	99	[96]
16	D14(b)	867	136	[96]
17	D15(b)	960	131	[96]
18	D16(b)	1152	148	[96]
19	D12(b)	738	76	[97]
20	A21+E4(c)	1298	187	[99]
21	A21+E5(c)	875	127	[99]
22	A21+E6(c)	724	135	[99]
23	A22+E4(c)	906	100	[99]
24	A23+E4(c)	1402	200	[99]
25	A24+E4(c)	833	119	[99]
26	Melamien+E7(c)	702	100	[100]
27	Melamien+E8(c)	795	148	[100]

a) 单体结构见图2, 括号中所示为图5中的反应路径; b) 273 K, 1 bar; c) ZnCl₂和单体的摩尔比分别为10:1 (No. 1)或5:1 (No. 2); d) 反应温度/时间分别为: 400°C/20 h (No. 3)和400°C/20 h+600°C/20 h (No. 4); e) 反应温度为600°C

为反应介质, 不需要加入任何催化剂, 通过三聚氰胺与芳香醛的希夫碱反应缩合, 即能获得三嗪基功能化的MOPs材料. 其孔结构主要源于材料中残余的伯胺基团与亚胺键进一步缩合形成枝化缩醛胺结构. 例如, 三聚氰胺与对苯二甲醛E1 (图1)缩合, 制得MOPs材料的比表面积为1377 m² g⁻¹ (图5(c))^[98]. 以含有三嗪基团的多取代芳香胺A21~A24为单体, 与单取代的芳香醛E4~E6缩合(图2), 能够制得具有高比表面积MOPs材料(表4, No. 20~25)^[99]; 多取代三聚氰胺单体A21与A23分别与苯甲醛E4缩合(图1), 合成的聚合物材料APOP-1和APOP-3的比表面积分别为1298和1402 m² g⁻¹, 其相应的CO₂吸附量也达到187和200 mg g⁻¹. 这

也说明含氮量丰富的聚合物骨架与CO₂分子之间存在强相互作用。

在无催化剂条件下, 分别以单取代的呋喃醛**E7**和噻吩醛**E8**为单体(图2), 与三聚氰胺缩合, 制得O/S杂化的三嗪基功能化的MOPs材料**PAN-F**和**PAN-T**(表4, No. 26, 27)^[100], 比表面积分别为702和795 m² g⁻¹, 其相应的CO₂吸附量在273 K时分别达到100和148 mg g⁻¹. 与呋喃环相比, 噻吩环的引入更有利于CO₂的有效吸附. 值得注意的是, **PAN-T**具备超小的孔径分布(0.59 nm), 并且材料骨架中含有大量的亲CO₂官能团, 因此表现出较好的CO₂/N₂选择性(68).

其他用于CO₂吸附的三嗪基功能化材料的制备方法还包括: 含氰基单体的碳化^[101], 以含三嗪骨架的芳香胺为单体制备聚酰亚胺类MOPs材料等^[102].

2.5 希夫碱功能化有机聚合物材料

在无催化条件下, 以DMSO为溶剂, 多取代的芳香胺与芳香醛通过缩合反应能够制备得到希夫碱功能化的MOPs材料(图6(a)), 如氨基单体**A13**与醛基单体**E1~E3**(图1)通过缩合反应合成MOPs材料的比表面积高达614 m² g⁻¹ (**A13+E3**), 其相应的CO₂吸附量为119 mg g⁻¹ (表5, No. 1~3)^[103].

以乙酸/1,4-二氧六环为溶剂, 通过芳香胺和芳香醛的可逆缩合反应, 能够得到具备晶型的共价有机框架(COFs)材料(图6(b))^[104]. 例如, 1,3,5-三嗪基间苯三酚**E9**与对苯二胺类单体(**A1**, **A25**, 图1)通过希夫碱反应缩合, 能够制备含有烯醇-亚胺结构的晶态COFs材料**TpPa-1** (**E9+A1**) (比表面积: 535 m² g⁻¹)和**TpPa-2** (**H9+A25**) (比表面积: 339 m² g⁻¹) (表5, No. 4, 5)^[105].

材料骨架能发生不可逆的质子互变异构, 形成稳定的酮-烯胺结构. 由于这种不可逆的互变异构仅涉及共价键类型的变化, 而原子的位置基本保持不变, 所以COFs材料的晶型并没有发生改变, 且材料的化学稳定性得到了增强. 稳定性测试表明, **TpPa-1**即使在沸水和9 mol L⁻¹的盐酸中也能保持材料结构的稳定性; 引入甲基后的**TpPa-2**在9 mol L⁻¹的强碱中也能保持稳定. 虽然所得材料的比表面积不高, 但是材料骨架中丰富的含氮和含氧官能团的存在有利于CO₂分子的吸附, 二者在273 K和1 bar时对CO₂的吸附量分别为153 (**TpPa-1**)和126 mg g⁻¹ (**TpPa-2**).

含有苊结构的四取代芳香醛**E10**与对苯二胺**A1**(图1)缩合能够得到晶态的多孔聚合物材料**IL-COF-1**(表5, No. 6), 其比表面积高达2723 m² g⁻¹, 但其相应的CO₂吸附量只有60 mg g⁻¹ (273 K, 1 bar). 这主要因为聚合物骨架由芳环构成、具备亲CO₂性质的结构单元含量低^[106]. 四取代的芳香胺**A3**与不同结构的醛基单体聚合, 能得到比表面积高达1740 m² g⁻¹的材料, 其相应的CO₂吸附量为267 mg g⁻¹ (273 K, 1 bar) (表5, No. 7~10)^[107].

图6 希夫碱功能化微孔有机聚合物材料合成路径

表5 希夫碱功能化有机聚合物材料在CO₂吸附中的应用

No.	单体结构 ^{a)}	比表面积(m ² g ⁻¹)	CO ₂ 吸附量(mg g ⁻¹) ^{b)}	Ref.
1	A13+E1(a)	378	(53) ^{c)}	[103]
2	A13+E2(a)	589	(41) ^{c)}	[103]
3	A13+E3(a)	614	(45) ^{c)}	[103]
4	A1+E9(b)	535	153	[105]
5	A25+E9(b)	339	126	[105]
6	A1+E10(b)	2723	60	[106]
7	A3+E11(b)	1740	267	[107]
8	A3+E9(b)	1470	244	[107]
9	A3+E12(b)	419	92	[107]
10	A3+E13(b)	726	114	[107]

a) 单体结构见图1, 括号中所示为图6中的反应路径; b) 273 K, CO₂ 1 bar; c) 273 K, CO₂ 0.15 bar

2.6 苯并咪唑功能化有机聚合物材料

2011年, Rabbani和El-Kaderi^[108]用芳香邻二胺A26与芳香醛E14(图1)反应, 合成了含有苯并咪唑结构的多孔聚合物. 聚合物中咪唑环的形成是经过分子氧参与下亚胺键的环化所致(图7(a)). 在273 K, 1 bar时, 所得材料BILP-1能够吸附188 mg g⁻¹的CO₂, 吸附热达到27 kJ mol⁻¹(表6, No. 1), 这归因于能够极化的CO₂分子与咪唑环中氮原子之间强的偶极-偶极相互作用, 以及与N-H键之间的氢键作用. 含有三嗪骨架的醛E15与邻二胺单体A27、A28聚合所得MOPs材料的比表面积和CO₂吸附量最高分别达到1080和228 mg g⁻¹(表6, No. 2, 3)^[109].

在此工作的基础上, 该课题组^[110-112]利用不同的二胺和醛单体制备了一系列苯并咪唑功能化的MOPs材料(表6, No. 4~10). 其中, CO₂吸附量最大的是BILP-4(No. 6), 在273 K和1 bar时, 能够吸附235 mg g⁻¹的CO₂^[110]. 含茈萸基咪唑单元的聚合物BILP-10(No. 10)对CO₂的吸附量达到177 mg g⁻¹(273 K, 1 bar), 但其CO₂吸附焓最高(38.2 kJ mol⁻¹)^[111]. 在273 K时, 聚合物材料BILP-2(No. 4)对CO₂/N₂的选择性最高(113), 这一数值比BILP-1(No. 1)(70)高出61%^[110]. 该类材料的CO₂吸附能力与其结构中大量存在的咪唑环有直接的关系.

韩宝航课题组^[113]对该类材料的合成方法进行改

进, 在含有醋酸铵的冰醋酸中回流三叠烯-己酮F1和二醛单体, 通过羟醛缩合直接得到苯并咪唑功能化的MOPs材料(表6, No. 11, 12)(图7(b)). 王忠刚等^[114]进一步改进实验方案, 以含氮硅的多取代苯甲酸和邻苯二胺为单体, 大大缩短了制备聚合物材料的反应时间(图7(c)). 尽管低温下N₂吸附测得PBI-1和PBI-2的比表面积仅为62和85 m² g⁻¹(No. 11, 12), 然而若以CO₂为探针分子, 计算出比表面积分别为694和241 m² g⁻¹(表6, No. 13, 14). 说明材料中有大量的超微孔存在, 其孔径分别为0.5和0.48 nm.

2.7 氟功能化有机聚合物材料

在材料的骨架中引入强极性的C-F键, 通过强的

图7 苯并咪唑功能化微孔有机聚合物材料合成路径

表6 苯并咪唑功能化微孔有机聚合物材料对CO₂的吸附

No.	单体结构 ^{a)}	比表面积(m ² g ⁻¹)	CO ₂ 吸附量(mg g ⁻¹) ^{b)}	Q _s (kJ mol ⁻¹)	Ref.
1	A26+E14(a)	1172	188	26.5	[108]
2	A27+E15(a)	330	117	35	[109]
3	A28+E15(a)	1080	228	29	[109]
4	A26+E1(a)	708	149	28.6	[110]
5	A28+E14(a)	1306	225	28.6	[112]
6	A27+E14(a)	1135	235	28.7	[110]
7	A27+E13(a)	599	128	28.8	[110]
8	A28+E1(a)	1261	211	28.4	[112]
9	A28+E1(a)	1122	193	27.8	[110]
10	A27+E10(a)	787	177	38.2	[111]
11	F1+E1(b)	609	140	18.5	[113]
12	F1+E2(b)	582	118	20.4	[113]
13	A29+G1(c)	62	132	34.2	[114]
14	A29+G2(c)	85	45	32.4	[114]

a) 单体结构见图1, 括号中所示为图7中的反应路径; b) 273 K, 1 bar

偶极相互作用, 有利于CO₂分子的吸附. 例如, 多氟烷基链的引入使金属有机框架SALI-*n*对CO₂的吸附量及吸附焓大大增加^[115]. Han等^[116]分别利用含氟(D8-F)和无氟(D8) (图1)的对苯二腈为单体, 通过ZnCl₂催化的氰基三聚反应制备了三嗪基功能化的共价有机框架材料(反应路径如图5(a)所示). 所得材料能够有效地吸附CO₂, 尤其是氟的引入大大提高了CO₂的吸附量(表7, No. 1, 3和2, 4对比). 虽然氟原子的引入使所得材料的比表面积稍微下降, 但其CO₂吸附量远远高于相应不含氟的材料. 这主要是由于: (1) 强极性的C-F键通过与CO₂分子的强静电相互作用吸附CO₂分子, 因此含氟材料具有较高的CO₂吸附焓(表4, No. 1, 3和2, 4对比); (2) 氟原子的原子半径大于氢原子, 因此氟的引入使所得材料骨架中含有更多的超小微孔结构(<0.5 nm), 这不仅有利于CO₂气体的吸附, 也增加了CO₂/N₂的选择性. 所得材料具有很好的水热稳定性. 除了单体结构之外, 材料制备过程中反应温度对材料性质及CO₂吸附能力也有较大的影响, 反应温度从400℃升高到600℃时, 所得材料的比表面积大大增加, 因此其CO₂吸附量也相应增加(表4, No. 1, 2和3, 4对比).

韩宝航课题组^[117]利用四氟苯H1和多取代的溴苯(I1, I2)为单体(图1), 通过Pd催化的C-H键烷基化聚合反应(图8(a)), 制备了骨架中含有氟原子的MOPs材料. 分别以I1和I2为单体与四氟苯H1反应, 制备得到聚合物FPOP-1和FPOP-2的比表面积分别为1170和1020 m² g⁻¹, 其中FPOP-2的孔径分布在0.63 nm左右, 因此更有利于CO₂气体分子的吸附, 在273 K时对CO₂的吸附量达到102 mg g⁻¹.

本课题组^[118]采用四(4-乙炔基苯基)甲烷J1和(多

氟)取代的芳香溴(I3、I3-F、I4、I4-F)为单体(图1), 通过Sonogashira-Hagihara偶联反应, 制备了骨架中含有氟原子的MOPs材料(图8(b)). 采用单体I3-F和I4-F制备得到MOPs材料F-MOP-1和F-MOP-2, 其比表面积分别为1018和1031 m² g⁻¹, 在273 K时对CO₂的吸附量分别达到166和223 mg g⁻¹, 而相应不含氟的芳香溴单体I3/I4制备得到的材料MOP-1和MOP-2在273 K时对CO₂ (1 bar)的吸附量分别只有93和94 mg g⁻¹. 由此可见, 氟的引入使CO₂的吸附量提高了两倍多. 另一方面, 氟的引入也大大提高了材料对CO₂的吸附焓: MOP-1 (26 kJ mol⁻¹) < F-MOP-1 (34 kJ mol⁻¹); MOP-2 (22 kJ mol⁻¹) < F-MOP-2 (49 kJ mol⁻¹). 这也说明强极性的C-F键与CO₂分子间存在强的偶极相互作用. 我们也进一步研究了该类含氟材料在CO₂与炔丙醇反应制备有机碳酸酯中的应用(见3.3节).

图8 氟功能化微孔有机聚合物材料的制备方法

表7 苯并咪唑功能化有机聚合物材料在CO₂吸附中的应用

No.	单体结构 ^{a)}	比表面积(m ² g ⁻¹)	CO ₂ 吸附量(mg g ⁻¹) ^{b)}	Q _{st} (kJ mol ⁻¹)	Ref.
1 ^{c)}	D1	746	109	27.5	[116]
2 ^{c)}	D1-F	662	205	35	[116]
3 ^{c)}	D1	1553	168	30	[116]
4 ^{c)}	D1-F	1535	243	31.5	[116]
5	H+I1(a)	1170	97	—	[117]
6	H+I2(a)	1020	102	—	[117]
7	I3+J1(b)	977	93	26	[118]
8	I3-F+J1(b)	1018	166	34	[118]
9	I4+J1(b)	832	94	22	[118]
10	I4-F+J1(b)	1031	223	49	[118]

a) 单体结构见图1, 括号中所示为图8中的反应路径; b) 273 K, 1 bar; c) 反应温度: 400℃(No. 1, 2)或600℃(No. 3, 4).

3 功能型微孔有机聚合物材料催化CO₂转化合成化学品

微孔有机聚合物材料中功能基团的引入, 不仅能有效吸附CO₂, 还能够活化CO₂, 从而使CO₂进一步转化, 合成高附加值化学品. 近年来, 微孔有机聚合物催化材料在CO₂催化转化中得到应用, 显示出良好的应用前景. 下文根据CO₂活化转化形成C-N、C-H、C-O键合成化学品, 对相关工作进行总结.

3.1 CO₂转化形成C-N键

以CO₂为C1合成子参与胺的甲基化反应是一条绿色的反应路径, 产物甲基胺是基本的含氮化合物, 作为溶剂和平台化合物有广泛的应用. 以氢硅烷作为还原剂, 发展了卡宾类^[119,120]、钨络合物^[121]等均相催化体系. 但是这些均相的催化体系均需在水无氧的条件下操作, 且不容易循环利用. 因此, 发展高效、稳定、操作简便的非均相催化体系非常必要.

含有偶氮键的有机小分子是有机合成中常用的配体^[122]. 本课题组^[60]以自制的偶氮键功能化的MOPs (见2.1节)为载体, 加入RuCl₃·3H₂O在乙醇中回流, 通过Ru(III)与偶氮键配位, 制备了Ru(III)和偶氮键双功能化的MOPs材料Azo-MOP-N-Ru. 所得材料依然可以有效地吸附CO₂, 并且通过偶氮键与CO₂分子的相互作用, 改变了碳氧键的性质, 起到活化CO₂的作用, 进而有效促进CO₂的转化. 例如, 以*N*-甲基苯胺为反应底物, Azo-MOP-3-Ru能够有效地催化以CO₂为C1合成子的胺的甲基化反应. 在金属用量为4 mol%、CO₂压力为0.5 MPa的条件下, 反应24 h, *N,N*-二甲基苯胺的产率达到99% (图9); 而同等条件下均相的RuCl₃·3H₂O作为催化剂, 其产率只有64%. 因此, 聚合物骨架中的偶氮官能团及其孔结构通过对CO₂的吸附、活化, 大大促进了CO₂的催化转化. 我们通过核磁证明了偶氮键与底物胺之间存在氢键相互作用, 有利于反应底物与金属催化中心的相互作用. 该催化体系对于拉电子基和给电子取代的*N*-甲基苯胺都有非常好的催化活性, 以93%~99%的产率得到相应的甲基化产物, 并且不受取代基位置(邻、间、对位)的干扰. 以苄基取代的脂肪胺为底物, 也有很好的催化活性(产率: 92%). 但是在反应过程中需要外加入一定量的PPh₃才能达到较好的效果.

膦配体在有机合成中有广泛的应用, 通过改变金

图9 以CO₂为C1合成子参与胺的甲基化反应

属中心的电子结构, 起到增加催化活性和调控反应选择性的作用. 但是, 膦配体通常价格昂贵并且不易回收利用, 因此制备多孔的有机膦聚合物材料具有重要的意义. 肖丰收课题组^[32]通过苯乙烯的自由基聚合反应制备了具有多级孔结构的有机膦聚合物材料. 所得材料能够有效络合Rh(CO)₂(acac), 金属和膦配体双功能化的材料对于CO/H₂参与的烯烃甲酰化反应有非常好的催化活性. 本课题组^[123]设计了苯环上有氨基的三苯基膦单体A30 (图1), 通过胺的氧化自偶联反应制备了偶氮键/膦配体双功能化的多孔有机聚合物材料(poly(PPh₃)-azo, 反应路径见图2(d)). 该材料骨架能够有效地络合Ru(III), 在无任何添加剂条件下, 就能催化CO₂的胺甲基化反应, 并且有广泛的底物适用范围(产率: 91%~99%). 该材料的骨架中含有大量的偶氮键和有机膦官能团, 能够同时活化CO₂和反应底物, 增加金属催化中心周围反应的浓度. 因此, 其催化活性高于均相的Ru(III)/PPh₃体系. 反应过程中没有检测到金属的流失, 催化剂循环利用5次后催化活性保持不变.

3.2 CO₂转化形成C-H键

甲酸是重要的化工和能源产品, 以CO₂和H₂为原料制备甲酸是一条绿色的反应路径. 但是, 由于气体小分子本身的惰性, 使得该反应通常在高温高压的条件下才能进行. 因此, 有效地吸附、活化气体小分子是温和条件下实现甲酸制备的关键. 对CO₂吸附的研究结果表明, Tröger碱功能化的MOPs材料能够高效地吸附CO₂ (见2.2节). 本课题组^[67]通过核磁研究发现, Tröger碱与RuCl₃·3H₂O能够以摩尔比为1: 1的方式配位. 通过简单的回流反应, 制备了Tröger碱和Ru(III)双功能化的MOPs材料Azo-MOP-Ru. 其比表面积为540 m² g⁻¹, 在273 K时对CO₂的吸附量达到127 mg g⁻¹, 并且该材料在77 K时对H₂的吸附量达到9.5 mg g⁻¹. 以三乙胺为溶剂, 通过对CO₂和H₂的富集、活化, 该材料在40℃时即能高效催化CO₂的氢化反应, 合成甲酸的转

化数(TON)达到2254 (图10).

半“三明治”构型的Ir/联吡啶衍生物作为均相催化剂能够有效地催化CO₂的氢化制备甲酸^[124]. Yoon课题组^[125]通过含氰基联吡啶单体D10的聚合反应(图1), 制备了三嗪和联吡啶双功能化的MOPs材料(bpy-CTF, 反应路径见图5(a)), 比表面积为684 m² g⁻¹. 材料骨架中的联吡啶官能团能够有效络合[IrCp*Cl₂]₂ (Cp*=五甲基环戊二烯), 金属功能化后所得材料的比表面积降低到170 m² g⁻¹. 以1.0 M三乙胺水溶液为溶剂, 在120℃的条件下催化CO₂和H₂的反应, 得到甲酸的TON值为5000, 反应的初始转化速率(TOF)达到5300 h⁻¹. 该催化剂材料在空气中稳定, 可通过简单的过滤回收, 催化活性没有明显的变化.

3.3 CO₂转化形成C-O键

环状碳酸酯, 如碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯, 是优良的非质子高沸点极性溶剂, 第二代锂电池电解液, 也是合成碳酸二甲酯、聚碳酸酯等多种化工产品的重要中间体^[126]. 通过环氧化物与CO₂的环加成反应合成环状碳酸酯是目前研究的最为深入的方法之一. 该反应具有很高的原子经济性, 反应过程中不产生废弃物, 对环境友好, 不仅符合绿色化学的要求, 更符合当今社会可持续发展的要求. 该反应的决速步骤是环氧化物的开环, 因此具备活化CO₂或环氧化物官能团的催化体系有利于该反应的进行. 例如, 羟基、羧基或者金属离子功能化的离子液体通过氢键、金属中心与氧原子作用活化环氧, 增大C-O键的极性, 能够促进反应的进行^[127-130]. 功能型有机聚合物材料在催化反应方面发挥了重要作用. 例如, 具备大孔-介孔等多级孔结构的聚咪唑离子液体能够高效催化环氧化物与CO₂的环加成反应, 获得环状碳酸酯^[131]. 本课题组^[132]设计合成了含氟的聚离子液体, 通过氟原子与CO₂的偶极相互作用活化CO₂分子, 高效催化了CO₂和环氧化物的环加成反应. 研究表明, 催化剂的催化活性与氟的含量成正比.

邓伟乔课题组^[133]通过三取代苯乙炔单体J2和含芳基溴的Salen单体I5 (图1)的Sonogashira-Hagihara偶

图10 CO₂与H₂反应制备甲酸

联反应, 制备了骨架中含有Salen-Co/Al络合物的MOPs材料Co-CMP和Al-CMP (反应路径见图8(b)). 二者比表面积分别为965和798 m² g⁻¹, 在298 K时对CO₂的吸附量分别为79和77 mg g⁻¹ (1 bar). 材料骨架中的金属中心能够有效地活化环氧化物, 加入四丁基溴化铵作为助催化剂, 在室温常压条件下实现了CO₂和环氧丙烷的环加成反应合成碳酸丙烯酯. 比均相的催化体系(如Salen-Co)具有更高的催化活性, 这也得益于聚合物骨架对CO₂的有效吸附、富集和活化. 该课题组进一步发展了Salen-Zn^[134]和Salen-Cr^[135]功能化的MOPs材料, 用于CO₂的吸附及进一步的催化转化合成环状碳酸酯, 显示出优良的吸附、催化性能.

Bhaumik等^[136]直接通过芳香胺和芳香醛的缩合, 一步法制备了Zn-Salen功能化的MOPs材料(Zn@SBMMP, 图11), Zn的含量达到15.3 wt%. 材料骨架中丰富的Zn-希夫碱/Salen官能团的存在, 加入四丁基溴化铵助催化剂, 高效催化了CO₂和环氧化物的环加成反应.

另外, 卟啉-金属(Zn、Co、Al等)功能化的MOPs通过金属中心对环氧化物的活化, 在加入季铵盐、季磷盐、三级胺或碘化钾等添加剂的条件下, 也能够有效催化环状碳酸酯的合成^[137,138]. 例如, 王献红课题组^[137]以含有芳基溴官能团的卟啉I6与芳基炔J2偶联(图1), 制备了卟啉-Al功能化的MOPs材料(图1), 其比表面积和孔体积分别为839 m² g⁻¹和2.14 cm³ g⁻¹, 在273 K、1 bar时对CO₂的吸附量为43 mg g⁻¹. 该材料可进一步催化CO₂和环氧丙烷的环加成反应, 得到碳酸丙烯酯的TOF值最高达到364 h⁻¹.

由阴离子构成的离子液体是CO₂环加成反应的有效催化剂^[139]. Zhang课题组^[140,141]制备了咪唑盐和季磷盐功能化的离子型超交联MOPs材料, 用于CO₂吸附及催化转化合成环状碳酸酯. 他们采用多取代的苯

图11 芳香醛与胺缩合制备Salen型微孔有机聚合物材料

氯/溴**K1-K6**为单体(图1), 通过FeCl₃催化的傅克反应制备了骨架中含有苄氯/溴官能团的MOPs材料, 进一步与甲基咪唑反应, 获得咪唑盐功能化的MOPs材料(图12(a))^[140]. 所得材料的比表面积最高达到926 m² g⁻¹ (单体为**K1**), 在273 K时, CO₂的吸附量最高达到145 mg g⁻¹ (单体为**K2**). POM3-IM (单体为**K3**)的催化活性最好(骨架中含有羟基官能团可活化环氧化物), 在催化剂用量为5 mol% (咪唑盐含量)、CO₂压力为1 MPa、120℃的条件下, 反应8 h, 能以92%的产率得到碳酸丙烯酯(图13, R=Me). 并且该催化体系具有广泛的底物适用范围. 采用含有不同拉电子或给电子基团的环氧化物作为反应底物, 在最优反应条件下, 能以68%~93%的产率得到相应的环状碳酸酯(图13).

为了同时在离子型MOPs材料中引入金属中心活化环氧化物, 该课题组还采用含有芳环结构的季磷盐**L1-L5**和苯为单体(图1), 加入二甲氧基甲烷作为交联剂, 在FeCl₃的催化作用下通过傅克反应, 制备了骨架中键合有季磷盐官能团的离子型MOPs材料(图12(b))^[141]. 所得材料的比表面积最高达到1168 m² g⁻¹ (单体为**L1**). 有机磷官能团的引入有利于络合物金属离子. 例如, 所得材料能够络合ZnBr₂, 得到金属中心和离子对双功能化的MOPs材料. 该材料可有效催化CO₂的环加成反应, 在1 MPa CO₂压力和130℃反应温度条件下, 能以90%~96%的产率制备含有不同取代基团的环状碳酸酯.

炔丙醇和CO₂通过环加成反应能够得到环外具有不饱和双键的有机碳酸酯, 这类产物具有生物活性, 并且也是有机合成中广泛使用的中间体. 目前针对该反应所报道的非均相催化体系主要是聚苯乙烯负载的CuI或者卡宾银络合物, 反应所需CO₂压力高达14 MPa, 并且金属催化量高(10 mol%), 导致反应的STY值较低(<1 h⁻¹) (STY: 1 mol催化中心1 h转化生成产物的摩尔数). 本课题组^[123]以偶氮键/有机磷双功能化的MOPs材料为载体, 其末端氨基能够原位还原得到尺寸在约2.5 nm的银纳米颗粒. 所得材料poly(PPh₃)-azo-Ag在CO₂和炔丙醇的环加成反应中表现出好的催化活性. 金属量仅为0.064 mol%时, 在室温条件下反应18 h, 能以当量的产率得到产物碳酸酯(图14, R¹=R²=Me), 相应STY值为87 h⁻¹; 而当反应时间为1 h时, STY值高达469 h⁻¹, 远远高于同等条件下AgBF₄和有机小分子配体构建的均相催化体系. 这主要得益于材料骨架中含量丰富的

图12 超交联离子型微孔有机聚合物材料合成路径

图13 CO₂与环氧化物反应合成环状碳酸酯

图14 CO₂与炔丙醇反应合成有机碳酸酯

偶氮键和三苯基磷官能团对CO₂的活化和对银纳米颗粒的稳定作用, 以及材料的多孔性能, 这些因素协同作用, 促进了CO₂的催化转化反应. 通过简单的离心分离, (PPh₃)-azo-Ag循环利用5次后, 催化效果保持不变, 银纳米颗粒依然均匀分散且颗粒大小保持不变. 该催化材料具有广泛的底物适用性, 具有不同脂肪、芳香、环状取代基团的炔丙醇底物均能与CO₂反应, 以90%的产率得到相应的有机碳酸酯.

CO₂吸附的研究结果表明, 强极性的C-F键与CO₂分子间具有强的偶极相互作用, 氟的引入大大提高了聚合物材料对CO₂的吸附量^[118]. 因此, 我们进一步在

含氟的MOPs骨架中引入邻菲罗啉配体,并络合AgBF₄,制得材料**F-MOP-3-Ag**.在25℃的条件下,该材料可有效催化CO₂和炔丙醇(图14, R¹=R²=Me)的环加成反应,以当量产率得到产物有机碳酸酯.在同等条件下,其催化活性高于AgBF₄/邻菲罗啉均相催化体系(产率: 54%)及含氟的聚氮杂卡宾银(产率: 81%).这主要得益于材料的孔结构及富含氟原子的骨架对CO₂分子的有效富集和活化.类似地, **F-MOP-3-Ag**表现出很好的稳定性及循环利用效果, Ag(I)基本没有流失.

4 结论及展望

综上所述,功能型微孔有机聚合物材料在CO₂吸附及其催化转化方面表现出优良的特性,显示广阔的应用前景.但目前相关研究尚处于初级阶段,仍然存在一定的缺陷和不足.绝大多数材料的合成,通常需用到昂贵的过渡金属催化剂,且反应需在严格无水无氧的氛围中进行,反应温度高,反应时间长.这些因素均会增加材料的生成成本,从而制约MOPs材料的

工业化生产及其在CO₂吸附方面的大规模应用.因此,低成本法合成高比表面积MOPs材料成为材料学家和化学家当前亟待解决的问题.目前,关于聚合物孔材料的研究还主要集中在微孔聚合物材料,尽管微孔MOPs材料所具备的微孔特性有利于CO₂小分子的吸附,但是在催化反应中微孔不利于传质,限制了较大分子进入其孔隙接触催化中心,或是在孔隙内形成的大分子不能快速扩散,对尺寸较大的底物分子催化活性差或没有催化活性,因此这类材料对反应类型的选择有较大的限制.因此,采用多种方法(如硬模版、软模版、溶剂调控、改变反应参数等方法)制备具有多级微孔-介孔结构的功能有机聚合物材料,能将微孔的吸附特性和介孔利于扩散的特性结合在一起,具有广阔的应用前景.有机聚合物材料作为多相催化剂在CO₂化学转化中的应用还非常有限,因此以CO₂高效吸附与催化转化统一为目的,设计功能化多孔有机聚合物材料,进而实现CO₂的资源化利用具有重要意义,同时也是挑战.

参考文献

- Pearson PN, Palmer MR. *Nature*, 2000, 406: 695–699
- Chu S. *Science*, 2009, 325: 1599
- D'Alessandro DM, Smit B, Long JR. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6058–6082
- Sakakura T, Choi JC, Yasuda H. *Chem Rev*, 2007, 107: 2365–2387
- Zhang Y, Lim DSW. *ChemSusChem*, 2015, 8: 2606–2608
- Liu Q, Wu L, Jackstell R, Beller M. *Nat Commun*, 2015, 6: 5933
- Lindhardt AT. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 6094–6095
- 何鸣元, 孙予罕. 中国科学: 化学, 2011, 41: 925–932
- Choi S, Drese JH, Jones CW. *ChemSusChem*, 2009, 2: 796–854
- Li JR, Kuppler RJ, Zhou HC. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1477–1504
- Cullinane JT, Rochelle GT. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 227: 197–213
- He M, Sun Y, Han B. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9620–9633
- Porosoff MD, Yan B, Chen JG. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 62–73
- von der Assen N, Voll P, Peters M, Bardow A. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7982–7994
- Zhou Z, He C, Xiu J, Yang L, Duan C. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 15066–15069
- Song QW, Chen WQ, Ma R, Yu A, Li QY, Chang Y, He LN. *ChemSusChem*, 2015, 8: 821–827
- Liu Y, Ren WM, He KK, Lu XB. *Nat Commun*, 2014, 5: 5687
- Liu C, Xie JH, Tian GL, Li W, Zhou QL. *Chem Sci*, 2015, 6: 2928–2931
- Rezayee NM, Huff CA, Sanford MS. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1028–1031
- He Z, Qian Q, Ma J, Meng Q, Zhou H, Song J, Liu Z, Han B. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 737–741
- Qian Q, Cui M, He Z, Wu C, Zhu Q, Zhang Z, Ma J, Yang G, Zhang J, Han B. *Chem Sci*, 2015, 6: 5685–5689
- Yu D, Teong SP, Zhang Y. *Coord Chem Rev*, 2015, 293–294: 279–291
- Yu B, Zhao Y, Zhang H, Xu J, Hao L, Gao X, Liu Z. *Chem Commun*, 2014, 50: 2330–2333
- Yu B, Yang Z, Zhao Y, Hao L, Zhang H, Gao X, Han B, Liu Z. *Chem Eur J*, 2016, 22: 1097–1102

- 25 Kimura T, Kamata K, Mizuno N. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6700–6703
- 26 Zhao Y, Yu B, Yang Z, Zhang H, Hao L, Gao X, Liu Z. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 5922–5925
- 27 Gao X, Yu B, Yang Z, Zhao Y, Zhang H, Hao L, Han B, Liu Z. *ACS Catal*, 2015, 5: 6648–6652
- 28 Aresta M, Dibenedetto A, Angelini A. *Chem Rev*, 2014, 114: 1709–1742
- 29 Huang K, Sun CL, Shi ZJ. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2435–2452
- 30 Stephan DW. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 306–316
- 31 Zhang L, Hou Z. *Chem Sci*, 2013, 4: 3395–3403
- 32 Sun Q, Dai Z, Liu X, Sheng N, Deng F, Meng X, Xiao FS. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 5204–5209
- 33 Sun LB, Liu XQ, Zhou HC. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5092–5147
- 34 Sun Q, Jiang M, Shen Z, Jin Y, Pan S, Wang L, Meng X, Chen W, Ding Y, Li J, Xiao FS. *Chem Commun*, 2014, 50: 11844–11847
- 35 To JWF, He J, Mei J, Haghighanah R, Chen Z, Kurosawa T, Chen S, Bae WG, Pan L, Tok JBH, Wilcox J, Bao Z. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 1001–1009
- 36 Hao GP, Li WC, Qian D, Lu AH. *Adv Mater*, 2010, 22: 853–857
- 37 向中华, 汪文川, 曹达鹏. *中国科学: 化学*, 2012, 42: 235–244
- 38 Yan Q, Lin Y, Kong C, Chen L. *Chem Commun*, 2013, 49: 6873–6875
- 39 Wu D, Xu F, Sun B, Fu R, He H, Matyjaszewski K. *Chem Rev*, 2012, 112: 3959–4015
- 40 Slater AG, Cooper AI. *Science*, 2015, 348: aaa8075
- 41 Xu Y, Jin S, Xu H, Nagai A, Jiang D. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 8012–8031
- 42 Patel HA, Hyun Je S, Park J, Chen DP, Jung Y, Yavuz CT, Coskun A. *Nat Commun*, 2013, 4: 1357
- 43 Chen Q, Luo M, Hammershøj P, Zhou D, Han Y, Laursen BW, Yan CG, Han BH. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 6084–6087
- 44 Li PZ, Zhao Y. *Chem Asian J*, 2013, 8: 1680–1691
- 45 Prier CK, Rankic DA, MacMillan DWC. *Chem Rev*, 2013, 113: 5322–5363
- 46 Díez-González S, Marion N, Nolan SP. *Chem Rev*, 2009, 109: 3612–3676
- 47 Liao PQ, Zhou DD, Zhu AX, Jiang L, Lin RB, Zhang JP, Chen XM. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17380–17383
- 48 Lu W, Sculley JP, Yuan D, Krishna R, Wei Z, Zhou HC. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 7480–7484
- 49 Dawson R, Adams DJ, Cooper AI. *Chem Sci*, 2011, 2: 1173–1177
- 50 Garibay SJ, Weston MH, Mondloch JE, Colón YJ, Farha OK, Hupp JT, Nguyen SBT. *CrystEngComm*, 2013, 15: 1515–1519
- 51 Lu W, Yuan D, Sculley J, Zhao D, Krishna R, Zhou HC. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 18126–18129
- 52 Konstas K, Taylor JW, Thornton AW, Doherty CM, Lim WX, Bastow TJ, Kennedy DF, Wood CD, Cox BJ, Hill JM, Hill AJ, Hill MR. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6639–6642
- 53 Kiskan B, Antonietti M, Weber J. *Macromolecules*, 2012, 45: 1356–1361
- 54 Arab P, Verlander A, El-Kaderi HM. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 8174–8182
- 55 Patel HA, Je SH, Park J, Jung Y, Coskun A, Yavuz CT. *Chem Eur J*, 2014, 20: 772–780
- 56 Arab P, Rabbani MG, Sekizkardes AK, İslamoğlu T, El-Kaderi HM. *Chem Mater*, 2014, 26: 1385–1392
- 57 Arab P, Parrish E, İslamoğlu T, El-Kaderi HM. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 20586–20594
- 58 Lu J, Zhang J. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13831–13834
- 59 Dang QQ, Wang XM, Zhan YF, Zhang XM. *Polym Chem*, 2016, 7: 643–647
- 60 Yang Z, Zhang H, Yu B, Zhao Y, Ma Z, Ji G, Han B, Liu Z. *Chem Commun*, 2015, 51: 11576–11579
- 61 Buyukcakil O, Je SH, Park J, Patel HA, Jung Y, Yavuz CT, Coskun A. *Chem Eur J*, 2015, 21: 15320–15327
- 62 Carta M, Malpass-Evans R, Croad M, Rogan Y, Jansen JC, Bernardo P, Bazzarelli F, McKeown NB. *Science*, 2013, 339: 303–307
- 63 Carta M, Malpass-Evans R, Croad M, Rogan Y, Lee M, Rose I, McKeown NB. *Polym Chem*, 2014, 5: 5267–5272
- 64 Del Regno A, Gonciaruk A, Leay L, Carta M, Croad M, Malpass-Evans R, McKeown NB, Siperstein FR. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 16939–16950
- 65 Zhu X, Do-Thanh CL, Murdock CR, Nelson KM, Tian C, Brown S, Mahurin SM, Jenkins DM, Hu J, Zhao B, Liu H, Dai S. *ACS Macro Lett*, 2013, 2: 660–663
- 66 Byun J, Je SH, Patel HA, Coskun A, Yavuz CT. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 12507–12512
- 67 Yang ZZ, Zhang H, Yu B, Zhao Y, Ji G, Liu Z. *Chem Commun*, 2015, 51: 1271–1274
- 68 Wang ZG, Liu X, Wang D, Jin J. *Polym Chem*, 2014, 5: 2793–2800
- 69 Zhuang Y, Seong JG, Do YS, Jo HJ, Cui Z, Lee J, Lee YM, Guiver MD. *Macromolecules*, 2014, 47: 3254–3262
- 70 Carta M, Croad M, Malpass-Evans R, Jansen JC, Bernardo P, Clarizia G, Friess K, Lanč M, McKeown NB. *Adv Mater*, 2014, 26: 3526–3531

- 71 Wang Z, Wang D, Zhang F, Jin J. *ACS Macro Lett*, 2014, 3: 597–601
- 72 Tocci E, De Lorenzo L, Bernardo P, Clarizia G, Bazzarelli F, Mckeown NB, Carta M, Malpass-Evans R, Friess K, Pilnáček K, Lanč M, Yampolskii YP, Strarannikova L, Shantarovich V, Mauri M, Jansen JC. *Macromolecules*, 2014, 47: 7900–7916
- 73 Seong JG, Zhuang Y, Kim S, Do YS, Lee WH, Guiver MD, Lee YM. *J Membrane Sci*, 2015, 480: 104–114
- 74 Zhuang Y, Seong JG, Do YS, Lee WH, Lee MJ, Guiver MD, Lee YM. *J Membrane Sci*, 2016, 504: 55–65
- 75 Chen Q, Liu DP, Zhu JH, Han BH. *Macromolecules*, 2014, 47: 5926–5931
- 76 Zhang Y, S, Zou Y, Luo X, Li Z, Xia H, Liu X, Mu Y. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13422–13430
- 77 Saleh M, Baek SB, Lee HM, Kim KS. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 5395–5402
- 78 Zhu X, Mahurin SM, An SH, Do-Thanh CL, Tian C, Li Y, Gill LW, Hagaman EW, Bian Z, Zhou JH, Hu J, Liu H, Dai S. *Chem Commun*, 2014, 50: 7933–7936
- 79 Liu Y, Wu S, Wang G, Yu G, Guan J, Pan C, Wang Z. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 7795–7801
- 80 Wang X, Zhao Y, Wei L, Zhang C, Yang X, Yu M, Jiang JX. *Macromol Chem Phys*, 2015, 216: 504–510
- 81 Chen Q, Liu DP, Luo M, Feng LJ, Zhao YC, Han BH. *Small*, 2014, 10: 308–315
- 82 Feng LJ, Chen Q, Zhu JH, Liu DP, Zhao YC, Han BH. *Polym Chem*, 2014, 5: 3081–3088
- 83 Qiao S, Du Z, Yang R. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 1877–1885
- 84 Zhai TL, Tan L, Luo Y, Liu JM, Tan B, Yang XL, Xu HB, Zhang C. *Chem Asian J*, 2016, 11: 294–298
- 85 Qiao S, Huang W, Wei H, Wang T, Yang R. *Polymer*, 2015, 70: 52–58
- 86 Pan L, Chen Q, Zhu JH, Yu JG, He YJ, Han BH. *Polym Chem*, 2015, 6: 2478–2487
- 87 Zhu JH, Chen Q, Sui ZY, Pan L, Yu J, Han BH. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 16181–16189
- 88 Wu S, Liu Y, Yu G, Guan J, Pan C, Du Y, Xiong X, Wang Z. *Macromolecules*, 2014, 47: 2875–2882
- 89 Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3450–3453
- 90 Kuhn P, Forget A, Hartmann J, Thomas A, Antonietti M. *Adv Mater*, 2009, 21: 897–901
- 91 Bhunia A, Vasylyeva V, Janiak C. *Chem Commun*, 2013, 49: 3961–3963
- 92 Katekomol P, Roeser J, Bojdys M, Weber J, Thomas A. *Chem Mater*, 2013, 25: 1542–1548
- 93 Hug S, Mesch MB, Oh H, Popp N, Hirscher M, Senker J, Lotsch BV. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 5928–5936
- 94 Gu C, Liu D, Huang W, Liu J, Yang R. *Polym Chem*, 2015, 6: 7410–7417
- 95 Hug S, Stegbauer L, Oh H, Hirscher M, Lotsch BV. *Chem Mater*, 2015, 27: 8001–8010
- 96 Ren S, Bojdys MJ, Dawson R, Laybourn A, Khimyak YZ, Adams DJ, Cooper AI. *Adv Mater*, 2012, 24: 2357–2361
- 97 Zhu X, Tian C, Mahurin SM, Chai SH, Wang C, Brown S, Veith GM, Luo H, Liu H, Dai S. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 10478–10484
- 98 Schwab MG, Fassbender B, Spiess HW, Thomas A, Feng X, Müllen K. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7216–7217
- 99 Song WC, Xu XK, Chen Q, Zhuang ZZ, Bu XH. *Polym Chem*, 2013, 4: 4690–4696
- 100 Li G, Zhang B, Yan J, Wang Z. *Chem Commun*, 2016, 52: 1143–1146
- 101 Liao Y, Weber J, Faul CFJ. *Macromolecules*, 2015, 48: 2064–2073
- 102 Liebl MR, Senker J. *Chem Mater*, 2013, 25: 970–980
- 103 Xu C, Hedin N. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 3406–3414
- 104 Uribe-Romo FJ, Hunt JR, Furukawa H, Klöck C, O’Keeffe M, Yaghi OM. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4570–4571
- 105 Kandambeth S, Mallick A, Lukose B, Mane MV, Heine T, Banerjee R. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 19524–19527
- 106 Rabbani MG, Sekizkardes AK, Kahveci Z, Reich TE, Ding R, El-Kaderi HM. *Chem Eur J*, 2013, 19: 3324–3328
- 107 Zhu Y, Long H, Zhang W. *Chem Mater*, 2013, 25: 1630–1635
- 108 Rabbani MG, El-Kaderi HM. *Chem Mater*, 2011, 23: 1650–1653
- 109 Sekizkardes AK, Altarawneh S, Kahveci Z, İslamoğlu T, El-Kaderi HM. *Macromolecules*, 2014, 47: 8328–8334
- 110 Rabbani MG, El-Kaderi HM. *Chem Mater*, 2012, 24: 1511–1517
- 111 Rabbani MG, Sekizkardes AK, El-Kadri OM, Kaafarani BR, El-Kaderi HM. *J Mater Chem*, 2012, 22: 25409–25417
- 112 Rabbani MG, Reich TE, Kassab RM, Jackson KT, El-Kaderi HM. *Chem Commun*, 2012, 48: 1141–1143
- 113 Zhao YC, Cheng QY, Zhou D, Wang T, Han BH. *J Mater Chem*, 2012, 22: 11509–11514
- 114 Yu H, Tian M, Shen C, Wang Z. *Polym Chem*, 2013, 4: 961–968
- 115 Deria P, Mondloch JE, Tylanakis E, Ghosh P, Bury W, Snurr RQ, Hupp JT, Farha OK. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16801–16804
- 116 Zhao Y, Yao KX, Teng B, Zhang T, Han Y. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 3684–3692
- 117 Liu DP, Chen Q, Zhao YC, Zhang LM, Qi AD, Han BH. *ACS Macro Lett*, 2013, 2: 522–526
- 118 Yang ZZ, Zhao Y, Zhang H, Yu B, Ma Z, Ji G, Liu Z. *Chem Commun*, 2014, 50: 13910–13913

- 119 Jacquet O, Frogneux X, Das Neves Gomes C, Cantat T. *Chem Sci*, 2013, 4: 2127–2131
- 120 Das S, Bobbink FD, Laurenczy G, Dyson PJ. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 12876–12879
- 121 Li Y, Fang X, Junge K, Beller M. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9568–9571
- 122 Garn D, Knoch F, Kisch H. *J Organomet Chem*, 1993, 444: 155–164
- 123 Yang Z, Yu B, Zhang H, Zhao Y, Chen Y, Ma Z, Ji G, Gao X, Han B, Liu Z. *ACS Catal*, 2016, 6: 1268–1273
- 124 Himeda Y. *Eur J Inorg Chem*, 2007, 2007: 3927–3941
- 125 Park K, Gunasekar GH, Prakash N, Jung KD, Yoon S. *ChemSusChem*, 2015, 8: 3410–3413
- 126 Shaikh AAG, Sivaram S. *Chem Rev*, 1996, 96: 951–976
- 127 Kim H, Kim JJ, Kim H, Jang HG. *J Catal*, 2003, 220: 44–46
- 128 Kim YJ, Varma RS. *J Org Chem*, 2005, 70: 7882–7891
- 129 Sun J, Zhang S, Cheng W, Ren J. *Tetrahedron Lett*, 2008, 49: 3588–3591
- 130 Zhou Y, Hu S, Ma X, Liang S, Jiang T, Han B. *J Mol Catal A-Chem*, 2008, 284: 52–57
- 131 Wang X, Zhou Y, Guo Z, Chen G, Li J, Shi Y, Liu Y, Wang J. *Chem Sci*, 2015, 6: 6916–6924
- 132 Yang ZZ, Zhao Y, Ji G, Zhang H, Yu B, Gao X, Liu Z. *Green Chem*, 2014, 16: 3724–3728
- 133 Xie Y, Wang TT, Liu XH, Zou K, Deng WQ. *Nat Commun*, 2013, 4: 1960
- 134 Xie Y, Wang TT, Yang RX, Huang NY, Zou K, Deng WQ. *ChemSusChem*, 2014, 7: 2110–2114
- 135 Xie Y, Yang RX, Huang NY, Luo HJ, Deng WQ. *J Energy Chem*, 2014, 23: 22–28
- 136 Bhunia S, Molla RA, Kumari V, Islam SM, Bhaumik A. *Chem Commun*, 2015, 51: 15732–15735
- 137 Sheng X, Guo H, Qin Y, Wang X, Wang F. *RSC Adv*, 2015, 5: 31664–31669
- 138 Chen A, Zhang Y, Chen J, Chen L, Yu Y. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 9807–9816
- 139 Yang ZZ, Zhao YN, He LN. *RSC Adv*, 2011, 1: 545–567
- 140 Wang J, Sng W, Yi G, Zhang Y. *Chem Commun*, 2015, 51: 12076–12079
- 141 Wang J, Wei Yang JG, Yi G, Zhang Y. *Chem Commun*, 2015, 51: 15708–15711

Research progress on adsorption and catalytic conversion of CO₂ by functionalized microporous organic polymers

Zhenzhen Yang , Zhimin Liu *

Key Laboratory of Colloid, Interface and Thermodynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Corresponding author (email: liuzm@iccas.ac.cn)*

Abstract: CO₂ is a critical component of greenhouse gas and also an abundant C1 resource. CO₂ chemistry has attracted more and more attention from the scientific community thanks to global warming. The unique advantages of microporous organic polymers (MOPs), especially the diverse monomers and synthetic routes, easy to introduce specific CO₂-philic functionalities, organic ligands and metal catalytic center within the skeleton, have provided new opportunity for CO₂ capture, activation and utilization. This review will outline the recent research progress on CO₂ adsorption and catalytic conversion by functionalized MOP materials. The MOPs involved are mainly those functionalized by CO₂-philic groups (e.g. azo, Tröger's base, carbazole, triazine, Schiff base, benzimidazole and fluorine atoms) and synthesized directly through chemical coupling reactions, which could realize efficient capture, activation and the subsequent catalytic conversion of CO₂, to produce value-added chemicals such as formic acid, methyl amines and organic carbonates.

Keywords: CO₂ adsorption, CO₂ activation, catalytic conversion of CO₂, microporous organic polymers, heterogeneous catalysis

doi: [10.1360/N032016-00061](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032016-00061)