

# 有机多孔聚合物的制备和性能研究进展

刘德鹏<sup>①②</sup>, 陈琦<sup>①</sup>, 赵彦超<sup>①</sup>, 韩宝航<sup>①\*</sup>

① 国家纳米科学中心, 北京 100190;

② 天津中医药大学中药学院, 天津 300193

\* 联系人, E-mail: hanbh@nanoctr.cn

2013-01-06 收稿, 2013-03-28 接受, 2013-06-17 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2011CB932500)、国家自然科学基金(21274033)和中国科学院知识创新项目(KJ CX2-YW-H21)资助

**摘要** 有机多孔聚合物是一类具有较大比表面积和永久孔结构的新型多孔材料。由于其制备方法多样、孔径可调控、表面可修饰等特点以及在气体存储、分离及非均相催化等方面具有的应用价值, 近年来有关有机多孔聚合物的研究成为一大热点并且发展较快。本文重点介绍了近两年在有机多孔聚合物的合成制备方法以及性能研究与应用方面的最新进展。

## 关键词

有机多孔聚合物  
合成方法  
气体存储与分离  
非均相催化

有机多孔聚合物(porous organic polymers, POPs)是由 C, H, O, N, B 等轻质元素组成的一类具有较大比表面积(specific surface areas, SSAs)和大量孔结构的新型多孔材料<sup>[1,2]</sup>。根据结构特点的不同, 主要可分为自具微孔聚合物(polymers of intrinsic microporosity, PIMs)<sup>[3]</sup>、超交联聚合物(hypercross-linked polymers, HCPs)<sup>[4]</sup>、共轭微孔聚合物(conjugated microporous polymers, CMPs)<sup>[5]</sup>和共价有机骨架聚合物(covalent organic frameworks, COFs)<sup>[6]</sup>。近年来, 有机多孔聚合物在气体吸附<sup>[7-9]</sup>、分离<sup>[10]</sup>、非均相催化<sup>[11,12]</sup>和储能<sup>[13,14]</sup>等领域取得了一系列研究进展, 在分子器件<sup>[15,16]</sup>和药物递释<sup>[17]</sup>等方面也有所应用。同时, 此类材料具有制备方法多样性、可修饰性、孔径尺寸可调控性等特点<sup>[1]</sup>, 所以相关研究成为一大热点并且发展较快。2011年 Han 课题组和 Tan 课题组根据不同结构分类详细综述了有机多孔材料的研究进展, 汇总了各类有机多孔聚合物的经典合成制备方法以及所采用的有机分子建筑块(building blocks), 并简单总结了其在气体存储、分离和非均相催化方面的应用<sup>[18,19]</sup>。本文重点介绍最近两年报道的有机多孔聚合物合成制备的新方法及其在性能与应用上的新突破。

## 1 苯并咪唑单元连接的有机多孔聚合物

2011年, El-Kaderi 课题组<sup>[20]</sup>报道了由苯并咪唑单元连接的有机多孔聚合物的制备方法(图 1 所示 A 方法), 使用 2,3,6,7,10,11-六氨基苯并菲(HATP)和四醛基苯甲烷(TFBM)有机分子建筑块, 通过邻苯二氨基与苯甲醛缩合生成苯并咪唑环连接单元。该课题组后来又报道了一系列利用此类方法得到的有机多孔聚合物<sup>[21,22]</sup>。同时, Han 课题组<sup>[23]</sup>利用含有多邻苯二酮的单体、含多苯甲醛的单体与乙酸铵在乙酸溶剂中封管加热反应, 也得到了苯并咪唑单元连接的有机多孔聚合物(图 1 所示 B 方法)。

通过不同方法制备得到的聚苯并咪唑类有机多孔聚合物具有较大差异。A 方法得到的聚合物为黄色粉末状, Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积较高。B 方法得到的聚合物为黑褐色固体, BET 比表面积较低, 但是相比于 A 方法繁杂的条件控制, B 方法更简单易行。该系列材料 BET 比表面积介于 582~1306 m<sup>2</sup>/g 之间, 处于中等水平。由于引入了富氮的咪唑单元增加了该材料对二氧化碳的亲合力, 使该材料表现出优异的二氧化碳捕捉和分离性能。表现最优异的 BILP-4 二氧化碳吸附量达到 23.5 wt% (wt%, 质量

**引用格式:** 刘德鹏, 陈琦, 赵彦超, 等. 有机多孔聚合物的制备和性能研究进展. 科学通报, 2013, 58: 2352-2359

Liu D P, Chen Q, Zhao Y C, et al. Recent advances in porous organic polymers: Preparation and properties (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 2352-2359, doi: 10.1360/972012-1836

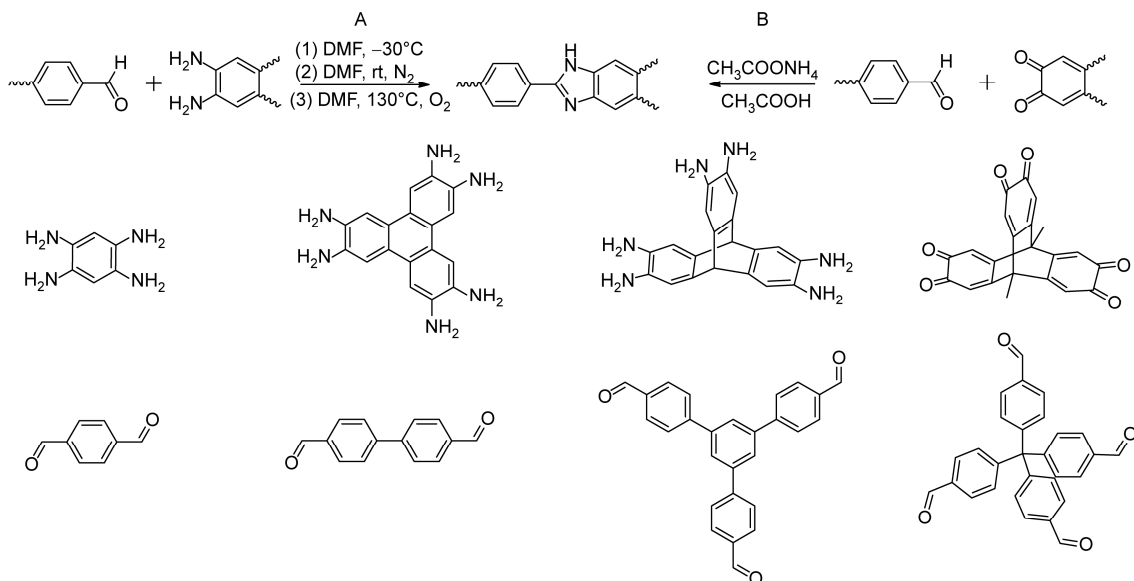


图1 苯并咪唑单元连接的有机多孔聚合物的制备方法及其所使用的单体

分数, 余同) (273 K,  $1.0 \times 10^5$  Pa). 这一性能超过了报道的活性炭和其他有机多孔材料, 如 BPL 碳材料(3.3 mmol/g)、COFs(1.3~3.8 mmol/g)、功能化的 CMPs(1.6~1.8 mmol/g)、羟基修饰的 POFs(4.2 mmol/g)<sup>[7]</sup>, 也优于多种 MOFs(metal-organic frameworks)<sup>[24]</sup>和 ZIFs(zeolitic imidazolate frameworks)<sup>[25]</sup>, 在二氧化碳捕获与分离方面具有潜在的应用价值.

## 2 基于咪唑氧化聚合制备的有机多孔聚合物

虽然利用活泼取代基的氧化偶联聚合反应制备有机多孔聚合物的方法已有报道, 例如, Thomas 课题组<sup>[26]</sup>在 2009 年利用多噻吩取代的芳香化合物在  $\text{FeCl}_3$  作用下氧化聚合生成 BET 比表面积为 577~1060  $\text{m}^2/\text{g}$  的有机多孔聚合物, Yu 课题组<sup>[27,28]</sup>利用四噻吩取代吡啶的氧化聚合制备出 BET 比表面积为 1522  $\text{m}^2/\text{g}$  的含金属配位吡啶的有机多孔聚合物, 但相关材料的性能并不突出.

咪唑的苯环类似联苯、二苯胺的苯环, 有较高的电子云密度, 在无水  $\text{FeCl}_3$  的作用下, 咪唑基团之间在 3,6-位置可以发生高效的氧化偶联反应, 常用来制备聚咪唑<sup>[29]</sup>. 2012 年, Han 课题组<sup>[30]</sup>利用此反应扩展了氧化聚合反应在制备有机多孔聚合物上的应用. 这种制备有机多孔聚合物的方法同时具有以下优点: (1) 反应条件温和, 温度为室温; (2) 催化剂廉价易得, 易除去, 无残留; (3) 只需要一种单体参与聚合,

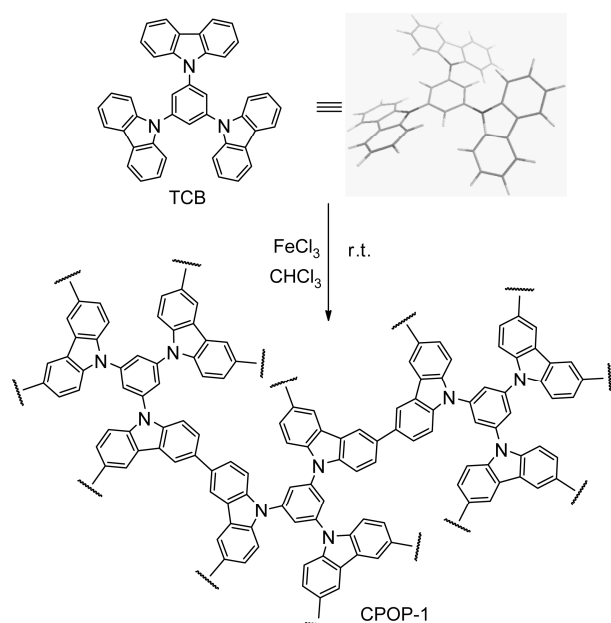


图2 CPOP-1 的合成方法

且单体的合成较为简单; (4) 产率高于 90%. 相对于目前有机多孔材料的其他制备方法而言, 此方法不仅是一种制备思路上的拓展, 更为有机多孔材料大规模的生产奠定了基础.

利用具有螺旋桨形三维结构的刚性有机单体分子 1,3,5-三咪唑苯(TCB)咪唑基团之间高效的氧化偶联聚合反应, 形成了结构稳定并含有无限网络孔道的咪唑类有机多孔聚合物(carbazole-based porous

organic polymers, CPOPs)(如图 2 所示). CPOP-1 的 BET 比表面积为  $2200 \text{ m}^2/\text{g}$ , 在有机多孔聚合物中处于较高水平. 此方法最引人注意的是 CPOP-1 的氢气吸附量高达  $2.80 \text{ wt}\%$  ( $77 \text{ K}$ ,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ), 在目前所报道的多孔材料中处于较高水平<sup>[1,7]</sup>; 同时, 该材料对二氧化碳的吸附容量在  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  和  $273 \text{ K}$  条件下达到了  $21.2 \text{ wt}\%$ , 能与多孔碳及 MOFs 等类型的多孔材料相媲美. 另外, 在  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  和  $273 \text{ K}$  条件下, 该聚咪唑微孔材料对二氧化碳的吸附量大, 而对甲烷和氮气的吸附量很小, 选择性质量比分别为  $90:1 (\text{CO}_2/\text{CH}_4)$  和  $39:1 (\text{CO}_2/\text{N}_2)$ , 可用于气体的选择性吸附或分离.

### 3 环硼氮烷连接的有机多孔聚合物

El-Kaderi 课题组<sup>[31-33]</sup>报道了利用含有多芳香胺的单体与三卤代硼烷生成环硼氮烷( $\text{N}_3\text{B}_3$ )的反应制备有机多孔聚合物的方法(如图 3 所示). 先将含有多芳香胺的单体与三卤代硼烷在  $-78^\circ\text{C}$  处理  $1 \text{ h}$  后再转移至甲苯中回流反应, 即得到 BLPs(borazine-linked polymers). BLPs 具备较高的 BET 比表面积, 介于  $503\sim 2866 \text{ m}^2/\text{g}$  之间, 氢气吸附量最高达到  $1.93 \text{ wt}\%$  ( $77 \text{ K}$ ,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ), 二氧化碳吸附量最高为  $12.8 \text{ wt}\%$  ( $273 \text{ K}$ ,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ). 该方法制备的系列材料具有与 COFs 和 CTFs (covalent triazine-based frameworks)<sup>[34]</sup>类似的结构单元, 但不具备晶态, 为不定形态. 2012 年, 该课题组<sup>[35]</sup>通过选择溶剂以及对反应温度和反应压力的严格控制, 得到了晶形的环硼氮烷连接的有机多孔

聚合物 BLP-2(H), 成为继 COFs 和 CTFs 后又一类具有晶体结构的有机多孔聚合物. 作者指出均三甲苯作为溶剂增强了  $\pi\text{-}\pi$  堆积作用, 对晶体的形成可能起到了一定的模板作用. BLP-2(H)的 BET 比表面积达到了  $1178 \text{ m}^2/\text{g}$ , 高于其他相似的 2D 结构的 COFs, 如 COF-1( $711 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>[5]</sup>, CTF-1( $791 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>[34]</sup>, PPy-COF ( $923 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>[36]</sup>. 氢气吸附量为  $1.5 \text{ wt}\%$  ( $77 \text{ K}$ ,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ ), 与 COF-1( $1.28 \text{ wt}\%$ )和 CTF-1( $1.55 \text{ wt}\%$ )相当.

### 4 基于卟啉的有机多孔聚合物

金属配位的卟啉在催化一些重要的生化反应中起到关键作用, 而有机多孔聚合物较高的比表面积及孔容为催化反应提供了良好的媒介<sup>[37]</sup>. 理论计算和实验都表明, 将金属离子引入到有机多孔聚合物中可以通过 d-s 电子轨道作用增大吸附焓<sup>[27]</sup>, 因此设计合成含金属配位的卟啉有机多孔聚合物有望提高材料的催化及气体吸附性能. 近几年众多课题组对此进行了研究报道, 通过 Suzuki 偶联反应<sup>[38,39]</sup>、Sonogashira-Hagihara 偶联反应<sup>[40]</sup>、噻吩基的氧化偶联反应<sup>[27]</sup>、炔基的催化环化反应<sup>[40]</sup>等将金属卟啉引入到有机多孔聚合物中, 研究其催化作用及气体吸附性能, 均有较好效果. Jiang 课题组<sup>[38]</sup>报道的 FeP-CMP 对苯甲硫醚转化成亚砜的反应选择性达到  $99\%$ , 转化率达到  $98\%$ , 转换数达到  $980$  次. Yu 课题组<sup>[40]</sup>报道的含镍配位卟啉的有机多孔聚合物 Ni-Por-1 的 BET 比表面积达到  $1711 \text{ m}^2/\text{g}$ , 氢气吸附量达到

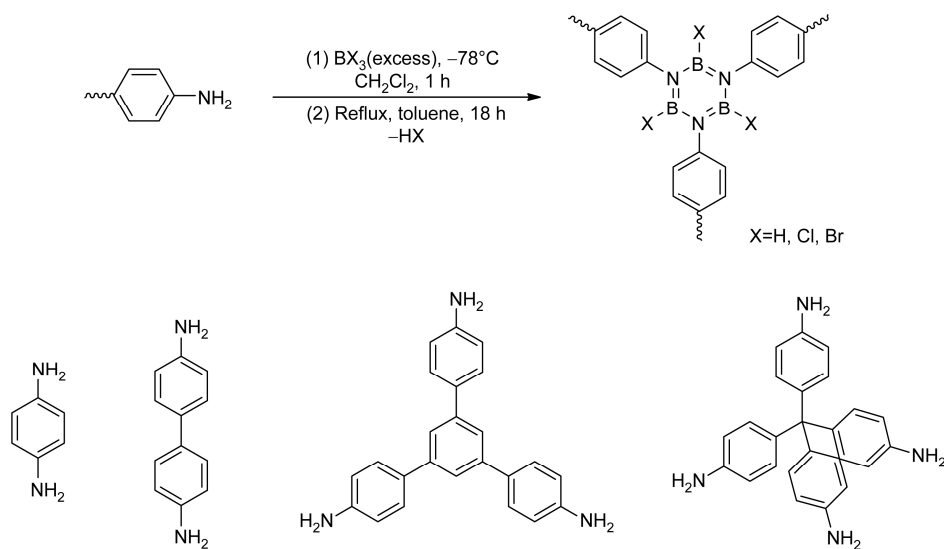


图 3 环硼氮烷连接的有机多孔聚合物的合成方法及所使用的单体

3.5 wt%(77 K,  $40 \times 10^5$  Pa). 这些方法共有的一个缺点是需要经过较多步骤合成含卟啉的功能化的目标前聚体, 再通过偶联反应聚合成聚合物, 过程较为繁琐, 且多数需要含钨、镍等重金属的催化剂催化, 反应条件较为苛刻.

2012年, Bhaumik 课题组<sup>[41]</sup>报道了一锅法反应制备含铁卟啉的有机多孔聚合物的方法(如图 4 所示). 利用多种对位芳香二醛在微量  $\text{FeCl}_3$  存在下与吡咯发生亲电取代反应, 生成无限重复的卟啉大环单元, 进一步交联生成含铁卟啉的有机多孔聚合物. 反应中微量的  $\text{FeCl}_3$  在卟啉大环的形成以及材料孔道形成中起到关键作用,  $\text{Fe}^{3+}$  的配位作用阻止了吡咯的线形聚合, 促进卟啉大环的形成. 此类有机多孔材料 BET 比表面积为  $750\sim 875 \text{ m}^2/\text{g}$ , 值得注意的是该系列材料对二氧化碳有较强的吸附性, 最大吸附量达到 19 wt%(273 K,  $1.0 \times 10^5$  Pa), 在具有同等水平比表面积的有机多孔材料中处于较高水平.

## 5 酸催化的三聚环化反应制备的有机多孔聚合物

2010年, Scherf 课题组<sup>[42]</sup>报道了利用茚酮在酸催化下的环三聚反应制备梯形有机多孔聚合物的方法(图 5 所示 B, C 方法). 该多孔材料的 BET 比表面积最高达到  $1650 \text{ m}^2/\text{g}$ , 并且通过此方法还可将功能化的羰基引入到生成的有机多孔聚合物中, 提供了可修饰化学活性位点以进一步提高材料在气体吸附、分离和催化方面的性能. 2011年, Kaskel 课题组<sup>[43]</sup>和 Han 课题组<sup>[44]</sup>分别报道了利用含多芳香乙酰基的单体在酸催化下的三聚环化反应制备 1,3,5-三取代苯连

接的有机多孔聚合物的方法(图 5 所示 A 方法). 该方法制备的材料 BET 比表面积为  $8\sim 895 \text{ m}^2/\text{g}$ .

酸催化的三聚环化反应制备有机多孔聚合物的方法具有如下优点: (1) 反应为单一化合物聚合, 单体易制备, 且原料和催化剂均较廉价; (2) 反应中使用的催化剂和副产物容易除去, 不引入重金属至终产物中; (3) 材料中的极性键对小分子气体具有较强亲和力, 并且为进一步修饰提供了化学位点.

## 6 外加交联剂聚合制备的有机多孔聚合物

2011年, Tan 等人<sup>[45]</sup>报道了使用交联剂甲醛二甲基缩醛(formaldehyde dimethyl acetal, FDA)交联苯、联苯等芳香化合物制备有机多孔聚合物的方法(如图 6 所示). 通过改变被交联芳香化合物及其与交联剂的比例, 可以使所得有机多孔聚合物具有不同的孔性质、官能团和应用. 所得材料的 BET 比表面积为  $532\sim 1905 \text{ m}^2/\text{g}$ , 最大孔容达到  $2.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ . 被交联芳香化合物为 1,3,5-三苯基苯时得到的材料具有最佳的气体吸附性能, 氢气吸附量为 1.58 wt%, 二氧化碳吸附量为 15.9 wt%(273 K,  $1.0 \times 10^5$  Pa). 2012年 Tan 等人<sup>[46]</sup>又扩展了这一方法的应用, 用 FDA 交联噻吩、吡咯和咪唑这样的芳香杂环化合物, 得到了具有较高比表面积的杂原子掺杂的有机多孔聚合物, BET 比表面积为  $437\sim 726 \text{ m}^2/\text{g}$ . 与类似的交联苯环的有机多孔聚合物相比, 比表面积明显降低. 但是, 杂环的引入使材料中具有了更多的杂原子孤对电子, 通过偶极-偶极相互作用明显增加了对二氧化碳的亲和力. 交联噻吩、吡咯、咪唑得到的有机多孔聚合物二氧化碳吸附量分别为 12.7 wt%, 11.9 wt% 和 9.7 wt%(273 K,  $1.0 \times 10^5$  Pa),

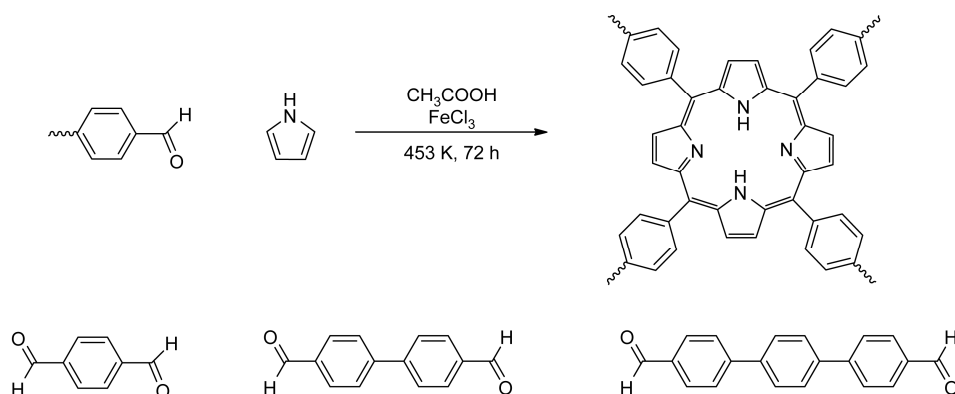


图 4 一锅法制备含卟啉有机多孔聚合物的方法及所用的单体

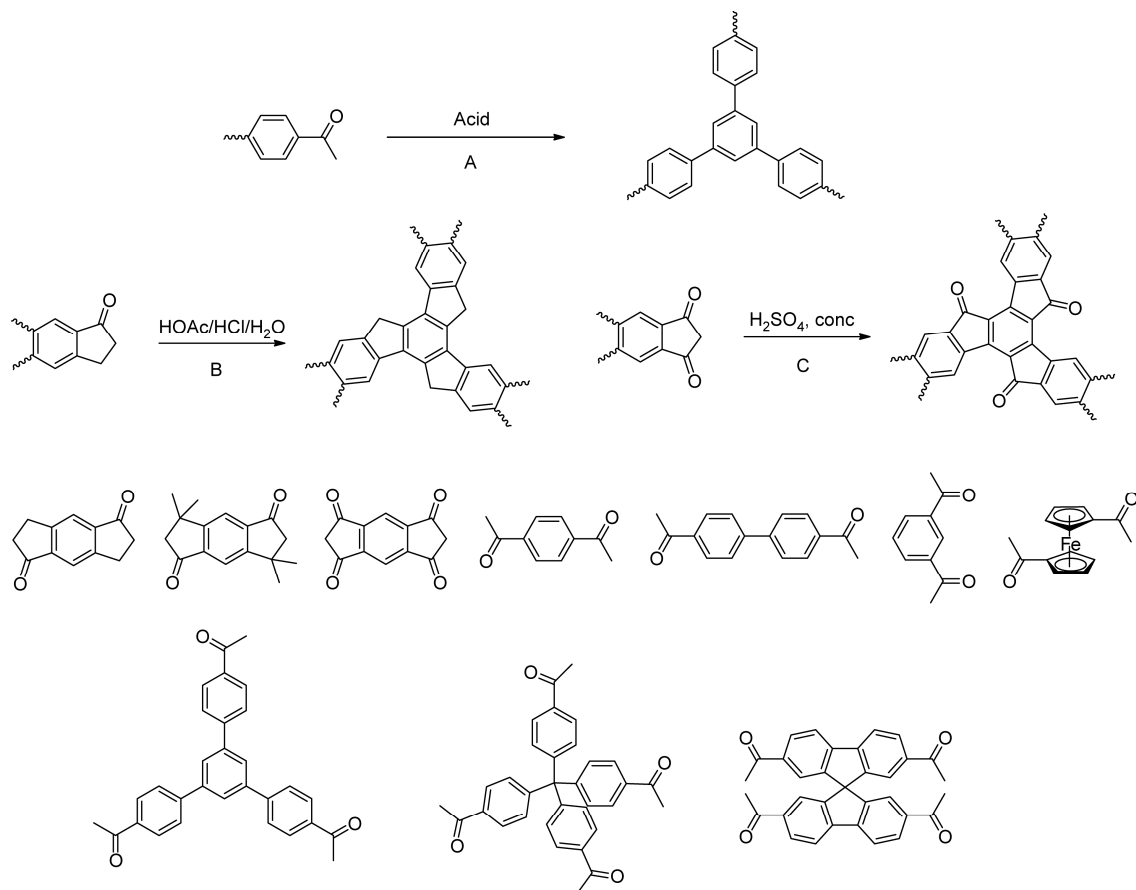


图5 酸催化的三聚环化反应制备有机多孔聚合物的方法及所用到的单体

在同等条件下相似比表面积的有机多孔聚合物中处于较高水平。

Adams 等人<sup>[47]</sup>还报道了使用 FDA 交联不同比例的苯和苯胺得到一系列有机多孔聚合物的方法, 结果表明单纯的苯胺聚合物比表面积几乎为零, 单纯的苯聚合物 BET 比表面积可达 1289 m<sup>2</sup>/g, 随着苯胺含量的增加, 比表面积明显减小, 二氧化碳吸附量缓慢减小, 聚合物对二氧化碳的选择性明显增加. 因此, 共聚的方法可以得到连续可调性能的有机多孔聚合物, 也为特殊分子分离材料的合成提供了参考方法.

Wu 等人<sup>[48]</sup>合成了支链末端修饰有苯基的圆柱形分子刷状聚乙烯大分子, 利用支链末端苯基间的傅克反应发生分子刷内和分子刷间的交联, 形成同时具有微孔和介孔的有机多孔聚合物. 这种分级的孔结构使此类材料对有机溶剂蒸气表现出较强的吸附能力. 反应以 CCl<sub>4</sub> 为溶剂, 同时 CCl<sub>4</sub> 也作为反应的交联剂, 在催化剂作用下先在苯环间生成 -CCl<sub>2</sub>- 桥连, 再水解为 -CO- 桥连. 这种方法还可以通过改变支

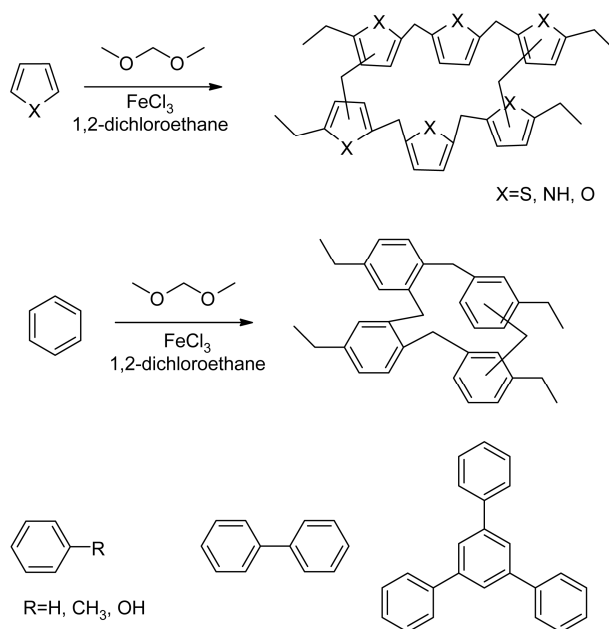


图6 外加交联剂聚合制备有机多孔聚合物的方法及所用到的单体

链的聚合度来调节孔径大小。他们还利用此类反应以二氧化硅为模板,制备出具有核-壳结构的有机纳米球和碳纳米球<sup>[49,50]</sup>。

由于有机多孔聚合物在能源气体存储、温室气体吸附与分离、非均相催化、超级电容器、药物递释等众多领域展现出越来越高的利用价值,人们对此类材料的研究也越来越深入。但是,在此类材料的合成制备方面依然面临着许多挑战:(1)除少量线形的PIMs可溶外,多数有机多孔聚合物在常见溶剂中都难溶,限制了其在某些特定领域的应用;(2)多种合

成方法都使用了Pd, Ni等重金属催化剂催化,增加了成本,难以实现产业化生产;(3)多数偶联反应都需事先经多步合成得到功能化的前聚体,再经偶联聚合得到有机多孔聚合物。这些挑战的存在为我们指明了今后的主要研究方向:(1)制备更多可溶有机多孔聚合物,以满足其在特定领域的应用;(2)探索高性能有机多孔聚合物的新合成方法,减少合成步骤,降低成本,以实现工业化生产和应用;(3)研究有机多孔聚合物的功能化,通过特定功能化基团的修饰,增加其应用性能,拓宽其应用领域。

## 参考文献

- Dawson R, Cooper A I, Adams D J. Nanoporous organic polymer networks. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 530–563
- Wu D, Xu F, Sun B, et al. Design and preparation of porous polymers. *Chem Rev*, 2012, 112: 3959–4015
- McKeown N B, Makhseed S, Budd P M. Phthalocyanine-based nanoporous network polymers. *Chem Commun*, 2002, 2780–2781
- Tsyurupa M P, Davankov V A. Hypercrosslinked polymers: Basic principle of preparing the new class of polymeric materials. *React Funct Polym*, 2002, 53: 193–203
- Jiang J X, Su F, Trewin A, et al. Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 8574–8578
- Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science*, 2005, 310: 1166–1170
- Germain J, Fréchet J M J, Svec F. Nanoporous polymers for hydrogen storage. *Small*, 2009, 5: 1098–1111
- Makal T A, Li J R, Lu W, et al. Methane storage in advanced porous materials. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7761–7779
- Dawson R, Stöckel E, Holst J R, et al. Microporous organic polymers for carbon dioxide capture. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4239–4245
- McKeown N B, Budd P M. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): Organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chem Soc Rev*, 2006, 35: 675–683
- Zhang Y, Riduan S N. Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 2083–2094
- Kaur P, Hupp J T, Nguyen S B T. Porous organic polymers in catalysis: Opportunities and challenges. *ACS Catal*, 2011, 1: 819–835
- Vilela F, Zhang K, Antonietti M. Conjugated porous polymers for energy applications. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7819–7832
- Kou Y, Xu Y, Guo Z, et al. Supercapacitive energy storage and electric power supply using an aza-fused  $\pi$ -conjugated microporous framework. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 8753–8757
- Liu X, Xu Y, Jiang D. Conjugated microporous polymers as molecular sensing devices: Microporous architecture enables rapid response and enhances sensitivity in fluorescence-on and fluorescence-off sensing. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 8738–8741
- Xu Y, Chen L, Guo Z, et al. Light-emitting conjugated polymers with microporous network architecture: Interweaving scaffold promotes electronic conjugation, facilitates exciton migration, and improves luminescence. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17622–17625
- Zhao H, Jin Z, Su H, et al. Targeted synthesis of a 2D ordered porous organic framework for drug release. *Chem Commun*, 2011, 47: 6389–6391
- 赵彦超, 陈琦, 韩宝航. 微孔有机聚合物. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2011, 41: 1029–1035
- 徐叔军, 梁丽芸, 李步怡, 等. 有机微孔聚合物研究进展. *化学进展*, 2011, 23: 2085–2094
- Rabbani M G, El-Kaderi H M. Template-free synthesis of a highly porous benzimidazole-linked polymer for CO<sub>2</sub> capture and H<sub>2</sub> storage. *Chem Mater*, 2011, 23: 1650–1653
- Rabbani M G, El-Kaderi H M. Synthesis and characterization of porous benzimidazole-linked polymers and their performance in small gas storage and selective uptake. *Chem Mater*, 2012, 24: 1511–1517
- Rabbani M G, Reich T E, Kassab R M, et al. High CO<sub>2</sub> uptake and selectivity by triptycene-derived benzimidazole-linked polymers. *Chem Commun*, 2012, 48: 1141–1143
- Zhao Y C, Chen Q Y, Zhou D, et al. Preparation and characterization of triptycene-based microporous poly(benzimidazole) networks. *J Mater Chem*, 2012, 22: 11509–11514
- Sumida K, Rogow D L, Mason J A, et al. Carbon dioxide capture in metal organic frameworks. *Chem Rev*, 2012, 112: 724–781
- Phan A, Doonan C J, Uribe-Romo F J, et al. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 58–67

- 26 Schmidt J, Weber J, Epping J D, et al. Microporous conjugated poly(thienylene arylene) networks. *Adv Mater*, 2009, 21: 702–705
- 27 Yuan S, Kirklin S, Dorney B, et al. Nanoporous polymers containing stereocontorted cores for hydrogen storage. *Macromolecules*, 2009, 42: 1554–1559
- 28 Xia J, Yuan S, Wang Z, et al. Nanoporous polyporphyrin as adsorbent for hydrogen storage. *Macromolecules*, 2010, 43: 3325–3330
- 29 Pokhrel B, Kalita A, Dolui S K. Synthesis, characterization, and study of electrochemical behavior of N-alkyl substituted polycarbazole derivatives. *Int J Polym Mater*, 2011, 60: 825–836
- 30 Chen Q, Luo M, Hammershøj P, et al. Microporous polycarbazole with high specific surface area for gas storage and separation. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 6084–6087
- 31 Reich T E, Jackson K T, Li S, et al. Synthesis and characterization of highly porous borazine-linked polymers and their performance in hydrogen storage application. *J Mater Chem*, 2011, 21: 10629–10632
- 32 Jackson K T, Rabbani M G, Reich T E, et al. Synthesis of highly porous borazine-linked polymers and their application to H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> storage. *Polym Chem*, 2011, 2: 2775–2777
- 33 Reich T E, Behera S, Jackson K T, et al. Highly selective CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas uptake by a halogen-decorated borazine-linked polymer. *J Mater Chem*, 2012, 22: 13524–13528
- 34 Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3450–3453
- 35 Jackson K T, Reich T E, El-Kaderi H M. Targeted synthesis of a porous borazine-linked covalent organic framework. *Chem Commun*, 2012, 48: 8823–8825
- 36 Wan S, Guo J, Kim J, et al. A photoconductive covalent organic framework: Self-condensed arene cubes composed of eclipsed 2D polypyrene sheets for photocurrent generation. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 5439–5442
- 37 McKeown N B, Hanif S, Msayib K, et al. Porphyrin-based nanoporous network polymers. *Chem Commun*, 2002, 2782–2783
- 38 Chen L, Yang Y, Jiang D. CMPs as scaffolds for constructing porous catalytic frameworks: A built-in heterogeneous catalyst with high activity and selectivity based on nanoporous metalloporphyrin polymers. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 9138–9143
- 39 Chen L, Yang Y, Guo Z, et al. Highly efficient activation of molecular oxygen with nanoporous metalloporphyrin frameworks in heterogeneous systems. *Adv Mater*, 2011, 23: 3149–3154
- 40 Wang Z, Yuan S, Mason A, et al. Nanoporous porphyrin polymers for gas storage and separation. *Macromolecules*, 2012, 45: 7413–7419
- 41 Modak A, Nandi M, Mondal J, et al. Porphyrin based porous organic polymers: Novel synthetic strategy and exceptionally high CO<sub>2</sub> adsorption capacity. *Chem Commun*, 2012, 48: 248–250
- 42 Sprick R S, Thomas A, Scherf U. Acid catalyzed synthesis of carbonyl-functionalized microporous ladder polymers with high surface area. *Polym Chem*, 2010, 1: 283–285
- 43 Rose M, Klein N, Senkowska I, et al. A new route to porous monolithic organic frameworks via cyclotrimerization. *J Mater Chem*, 2011, 21: 711–716
- 44 Zhao Y C, Zhou D, Chen Q, et al. Thionyl chloride-catalyzed preparation of microporous organic polymers through aldol condensation. *Macromolecules*, 2011, 44: 6382–6388
- 45 Li B, Gong R, Wang W, et al. A new strategy to microporous polymers: Knitting rigid aromatic building blocks by external cross-linker. *Macromolecules*, 2011, 44: 2410–2414
- 46 Luo Y, Li B, Wang W, et al. Hypercrosslinked aromatic heterocyclic microporous polymers: A new class of highly selective CO<sub>2</sub> capturing materials. *Adv Mater*, 2012, 24: 5703–5707
- 47 Dawson R, Ratvijitvech T, Corker M, et al. Microporous copolymers for increased gas selectivity. *Polym Chem*, 2012, 3: 2034–2038
- 48 Wu D, Nese A, Pietrasik J, et al. Preparation of polymeric nanoscale networks from cylindrical molecular bottlebrushes. *ACS Nano*, 2012, 6: 6208–6214
- 49 Wu D, Hui C M, Dong H, et al. Nanoporous polystyrene and carbon materials with core-shell nanosphere-interconnected network structure. *Macromolecules*, 2011, 44: 5846–5849
- 50 Wu D, Dong H, Pietrasik J, et al. Novel nanoporous carbons from well-defined poly(styrene-co-acrylonitrile)-grafted silica nanoparticles. *Chem Mater*, 2011, 23: 2024–2026

## Recent advances in porous organic polymers: Preparation and properties

LIU DePeng<sup>1,2</sup>, CHEN Qi<sup>1</sup>, ZHAO YanChao<sup>1</sup> & HAN BaoHang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China;*

<sup>2</sup>*College of Traditional Chinese Medicine, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China*

As a novel class of porous materials, porous organic polymers possess high specific surface area and permanent pore structures. Researches focused on porous organic polymers have drawn great interests owing to their advantages in synthetic diversity, pore size controllability, and pore surface modifiability. The preparation of porous organic polymers has recently been developed rapidly because of their great potential applications in gas storage, separation, and heterogeneous catalysis. Herein, the research progresses in last two years in porous organic polymers in synthetic methods, properties and applications are introduced in this up-to-date review.

**porous organic polymers, synthetic method, gas storage and separation, heterogeneous catalysis**

doi: 10.1360/972012-1836