

## Geometric effects of organic monomers on catalytic activity of conjugated microporous polymers

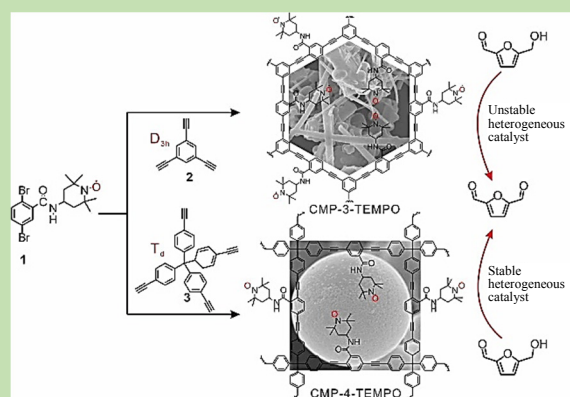
Chen WANG<sup>1</sup>, Huiling MAO<sup>1</sup>, Hu CHENG<sup>1</sup>, Xuan DU<sup>2\*</sup>, Xiaobing LIAN<sup>3\*</sup>, Jinliang ZHUANG<sup>1\*</sup>

1. School of Chemistry and Materials, Key Laboratory of Functional Materials and Chemistry of Guizhou Province, Guizhou Normal University, Guiyang, Guizhou 550001, China

2. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. Department of Chemical Engineering, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, China

**Abstract:** Conjugated microporous polymers (CMPs) exhibit extended p-conjugated frameworks, and are typically built from aromatic organic building blocks. CMPs decorated with functional groups are of particular interest in catalysis because these functional groups can serve as potential catalytic sites. Despite great efforts have been devoted to the synthesis of functionalized CMPs, there is still much room for the development of functionalized CMPs with stable and accessible catalytic sites. Two TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy) decorated conjugated microporous polymers (CMPs), named CMP-3-TEMPO and CMP-4-TEMPO by Sonogashira-Hagihara coupling reaction were synthesized in this work. A



TEMPO radical appended 2,5-dibromo-N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)benzamide serving as a build block and reacted with 1,3,5-triethynylbenzene (trigonal planar,  $D_{3h}$  symmetry) and tetrakis(4-ethynylphenyl)methane (tetrahedron geometry,  $T_d$  symmetry), to form CMP-3-TEMPO and CMP-4-TEMPO, respectively. The as-synthesized CMP-3-TEMPO and CMP-4-TEMPO were characterized by SEM, PXRD, FT-IR, and EPR spectroscopy. Moreover, the catalytic activity of CMP-3-TEMPO and CMP-4-TEMPO toward the selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) to 2,5-diformylfuran (2,5-DEF) were investigated. Importantly, the results indicated that the geometry of organic monomers played a key factor for the morphology and catalytic activity of CMPs. CMP-3-TEMPO consisted of micro-chunks and micro-rods, while CMP-4-TEMPO exhibited microspheres with uniform sites in the range of 2~3  $\mu\text{m}$ . Catalytic performances indicated that both TEMPO-CMPs enabled the selective oxidation of alcohols to their corresponding aldehydes with high efficiency. However, the stability and reusability of CMP-4-TEMPO was much better than CMP-3-TEMPO, which can be attributed to specific geometry of the corresponding organic monomers. It is anticipated that our findings could provide useful information for the design and synthesis of functionalized CMPs.

**Key words:** TEMPO radicals; Sonogashira-Hagihara coupling reaction; conjugated microporous polymers; heterocatalysis; 5-hydroxymethylfurfural

收稿: 2019-08-03, 修回: 2019-10-08, 网络发表: 2019-10-29, Received: 2019-08-03, Revised: 2019-10-08, Published online: 2019-10-29  
基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 21861013); 贵州省科技厅重点基金项目(编号: 黔科合基础[2016]1413); 贵州省教育厅拔尖人才支持计划(编号: 黔教合 KY 字[2017]063); 贵州省科技计划项目(编号: 黔科合平台人才[2018]5769 号)  
作者简介: 王晨(1994-), 女, 山西省吕梁市人, 硕士研究生, 分析化学专业; 通讯联系人, 杜嫒, E-mail: xdu@ipe.ac.cn; 连小兵, E-mail: xblian@xmu.edu.cn; 庄金亮, E-mail: jizhuang@xmu.edu.cn.

**引用格式:** 王晨, 毛会玲, 程琰, 等. 有机单体空间构型对共轭微孔聚合物催化性能的影响. 过程工程学报, 2020, 20(5): 576-582.  
Wang C, Mao H L, Cheng H, et al. Geometric effects of organic monomers on catalytic activity of conjugated microporous polymers (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(5): 576-582, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219264.

# 有机单体空间构型对共轭微孔聚合物催化性能的影响

王晨<sup>1</sup>, 毛会玲<sup>1</sup>, 程琥<sup>1</sup>, 杜嫒<sup>2\*</sup>, 连小兵<sup>3\*</sup>, 庄金亮<sup>1\*</sup>

1. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵州省功能材料化学重点实验室, 贵州 贵阳 550001

2. 中国科学院过程工程研究所中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

3. 泉州师范学院化学工程系, 福建 泉州 362000

**摘要:**以 TEMPO 自由基功能化 2,5-二溴-N-(2,2,6,6-四甲基哌啶)苯甲酰胺为有机单体, 与平面三角构型( $D_{3h}$  对称性)的 1,3,5-三乙炔苯和四面体构型( $T_d$  对称性)的四(4-乙炔基苯)甲烷分别通过 Sonogashira-Hagihara 偶联反应获得 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO。扫描电子显微镜照片(SEM)显示两种 TEMPO 功能化 CMPs 形貌上有显著差异, CMP-3-TEMPO 为不规则的棒状和块状微米聚合物, CMP-4-TEMPO 为尺寸较均一的微米球聚合物。固态电子顺磁共振谱(EPR)证明了 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 均含有 TEMPO 自由基。两种 CMPs 催化剂均可将 5-羟甲基糠醛(5-HMF)选择性催化氧化成 2,5-二甲酰基呋喃(2,5-DFF), 但在催化效率和循环利用率方面存在显著差异。有机配体的空间立体构型对 CMPs 的形貌和催化性能有重要影响, 选择具有空间立体构型的有机单体, 所合成的 CMP-4-TEMPO 具有更稳定的结构, 催化循环性能更优异。

**关键词:** TEMPO 自由基; Sonogashira-Hagihara 偶联反应; 共轭微孔聚合物; 异相催化; 5-羟甲基呋喃

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)05-0576-07

## 1 前言

生物质是一类重要有机碳载体, 被广泛应用于生物燃料、化学品及可再生能源原料<sup>[1]</sup>。5-羟甲基糠醛(5-HMF, 5-hydroxymethylfurfural)和 2,5-二甲酰基呋喃(2,5-DFF, furan-2,5-dicarbaldehyde)是生物质转化中最为重要的两种小分子, 将 5-HMF 选择性氧化成 2,5-DFF 具有重要研究价值。近年来, 有机小分子催化剂体系, 特别是基于以空气为终端氧化剂的 TEMPO 自由基(2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物, 2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxy)催化体系应用于 5-HMF, 选择性氧化成 2,5-DFF 具有重要的研究意义<sup>[2-4]</sup>。这主要得益于 TEMPO 自由基催化体系可在较温和条件下, 无需重金属离子辅助, 即可实现醇选择性氧化成相应醛或酮。常规的基于 TEMPO 自由基的均相体系发展较成熟, 但 TEMPO 自由基异相催化体系的发展仍然面临 TEMPO 负载率低、容易脱落、回收利用率低等问题<sup>[5-7]</sup>。

共轭微孔聚合物(Conjugated Microporous Polymers, CMPs)是一类具有  $\pi$ -共轭体系且骨架具有永久微孔结构的有机多孔聚合物<sup>[8,9]</sup>。CMPs 具有制备方法简单、单体结构多样、高稳定性及骨架结构可设计性等特点, 被广泛应用于气体存储和吸附<sup>[10]</sup>、能源存储与转化<sup>[11]</sup>、污染物吸附<sup>[12]</sup>、光捕获<sup>[13]</sup>、传感器<sup>[14]</sup>和异相催化<sup>[15,16]</sup>等领域。Cooper<sup>[17]</sup>利用 1,4-二乙炔苯和 1,3,5-三乙炔苯与高对称

性的卤代芳香烃如 1,4-二碘苯、4,4'-二碘联苯等通过 Pd(0)催化偶联反应获得了多种 CMPs。Jiang 等<sup>[18]</sup>发现 CMPs 的比表面积和孔结构可通过单体的长度调节。Zhang 等<sup>[19]</sup>利用苯并噻二唑功能化有机配体与 1,3,5-三乙炔苯通过 Sonogashira 偶联反应获得了功能化 CMPs。利用苯并噻二唑官能团独特的光学性能, 该 CMPs 可将松油烯选择性氧化成驱蛔脑。他们还发现 CMPs 形貌和比表面积对光催化性能具有重要影响<sup>[19]</sup>。

本工作以 TEMPO 自由基功能化二溴代苯化合物为单体, 分别与平面三角构型( $D_{3h}$  对称性)的 1,3,5-三乙炔苯和四面体构型( $T_d$  对称性)的四(4-乙炔基苯)甲烷, 通过 Sonogashira 偶联反应制备两种 TEMPO 自由基功能化的 CMPs, 考察了两种 CMPs 催化氧化 5-HMF 为 2,5-DFF 的催化性能, 研究了不同有机单体构型( $D_{3h}$  和  $T_d$  对称性)对所合成的 CMPs 形貌和催化性能的影响, 发现了以空间立体构型( $T_d$  对称性)为有机单体构筑而成的 TEMPO 自由基功能化 CMPs 具有更稳定的结构和优异的催化性能。该研究成果对设计、开发新型功能化 CMPs 具有重要的理论和实验指导意义。

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

1,3,5-三溴苯、三甲基乙炔基硅烷、四苯基甲烷、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基(4-NH<sub>2</sub>-TEMPO)、2,5-

二溴苯甲酸、5-羟甲基糠醛(5-HMF)、亚硝酸叔丁酯(TBN)均为分析纯,北京伊诺凯科技有限公司生产。四(4-乙炔基苯)甲烷和 2,5-二溴-N-(2,2,6,6-四甲基哌啶)苯甲酰胺(Br<sub>2</sub>-Ph-TEMPO)根据文献[20,21]合成。

## 2.2 实验方法

### 2.2.1 CMPs 单体合成

1,3,5-三乙炔苯的合成参照文献[22]。1,3,5-三溴苯(5.0 g, 16 mmol), 碘化亚铜(CuI)(304.7 mg, 1.6 mmol), 四三苯基膦钯[(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](1.85 g, 1.6 mmol)加入反应瓶, 氮气保护下加入三乙胺(TEA, Triethylamine) 88 mL, 三甲基乙炔基硅烷 9.05 mL, 超声溶解, 回流 16 h。反应完全后, 经柱色谱以分离纯化(洗脱剂为正己烷), 获得黄色固体中间产物 1,3,5-三[(三甲基甲硅烷基)乙炔基]苯(5.47 g, 93%)。将 1,3,5-三[(三甲基甲硅烷基)乙炔基]苯(2.43 g, 6.57 mmol)溶于 13 mL 四丁基氟化铵(TBAF, Tetrabutylammonium Fluoride)和 33 mL 四氢呋喃(THF)的混合溶液中, 室温搅拌 2 h。反应完全后, 经柱色谱分离纯化(洗脱剂为正己烷:石油醚=10:3), 获得淡黄色固体(0.91 g, 92%)。最终产物核磁数据: <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, DMSO d<sub>6</sub>), δ: 7.60 (s, 3H), 4.39 (s, 3H)。

### 2.2.2 TEMPO 自由基功能化 CMPs 的合成

CMP-3-TEMPO 的合成: 将 1,3,5-三乙炔苯(300 mg, 2 mmol)溶于 3.0 mL TEA 和 3.0 mL 甲苯, N<sub>2</sub> 保护下加入 Br<sub>2</sub>-ph-TEMPO(1.27 g, 3.0 mmol), 搅拌均匀后加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(116 mg, 0.1 mmol)和 CuI(38 mg, 0.2 mmol)在 80 °C 油浴中搅拌 24 h。反应结束后, 固体产物依次用三氯甲烷、丙酮、甲醇和乙酸乙酯洗涤至无色, 真空干燥得到棕黑色固体 860 mg。

采用相同的方法将 1,3,5-三乙炔苯替换为四(4-乙炔基苯)甲烷可获得 CMP-4-TEMPO。

### 2.2.3 TEMPO 功能化 CMPs 的表征

用 Sigma 型扫描电子显微镜(SEM, 德国 ZEISS 公司)表征 CMPs 形貌。用 Nicolet Avatar 370 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR, 美国尼高力公司)和 RigakuUltima IV 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 德国 Bruker 公司)表征 CMPs 的化学组成和晶体结构。用 ELEXSYS II 型电子顺磁共振波谱仪[EPR, 布鲁克(北京)科技有限公司]表征 CMPs 自由基性质。用 Agilent 7890A 型气-质联用色谱仪(GC-MS, 美国安捷伦公司)测量 CMPs 催化氧化 5-HMF 转化率和选择性。

### 2.2.4 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 催化氧化

#### 5-HMF 性能测试

将 5-HMF(15 μL, 0.15 mmol)加入装有 15 mg CMP-3-TEMPO 的反应瓶中, 加入 1.0 mL 三氟甲苯, 超声均匀后加入 3.0 μL TBN, 置于 80 °C 烘箱中反应 1~3 h。冷却后, 加入 0.15 mmol 内标物对硝基苯, 离心获得的清液用 GC-MS 测定 5-HMF 转化率和选择性。

相同反应条件下, 将 CMP-4-TEMPO 催化体系置于 80 °C 烘箱中反应 1~6 h, 计算相应转化率和选择性。

## 3 结果与讨论

### 3.1 TEMPO 功能化 CMPs 形貌和组成

图 1 为 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 合成路线示意图和 SEM 照片。由图可知, 利用骨架侧链含有催化活性 TEMPO 自由基的 2,5-二溴-N-(2,2,6,6-四甲基哌啶)苯甲酰胺(1)分别与平面三角构型的 1,3,5-三乙炔苯(2)和四面体构型的四(4-乙炔基苯)甲烷(3)通过 Sonogashira-Hagihara 偶联反应, 以 Pd(0)和 CuI 作为催化剂, 在甲苯和 TEA 溶剂中于 80 °C 反应 24 h, 获得相应的 TEMPO 功能化 CMPs, 即棕黑色固体 CMP-3-TEMPO[图 1(a)]和棕黄色固体 CMP-4-TEMPO[图 1(c)]。从 SEM 照片可看出, CMP-3-TEMPO[图 1(b)]形貌为微米棒和微米块, 大小和长度不一; CMP-4-TEMPO[图 1(d)]为尺寸较均一的直径 1~2 μm 的微米球。上述结果表明, 有机单体的空间构型对所合成的 CMPs 的形貌有重要影响。

FT-IR 谱、粉末 XRD 谱和固态 EPR 谱分别如图 2~4 所示。图 2 中, CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 在 1660 cm<sup>-1</sup> 处有强吸收峰, 属于羰基振动峰, 来源于 TEMPO 有机单体 1; 3387 和 3288 cm<sup>-1</sup> 两个较弱谱带为 -NH- 的伸缩振动峰, 2920 cm<sup>-1</sup> 处的 -CH<sub>3</sub> 伸缩振动峰, 均来源于 TEMPO 有机单体 1; 谱图中有多个苯环 C-H 弯曲振动峰 (~890 cm<sup>-1</sup>) 和 C-C 骨架振动峰 (1200~1550 cm<sup>-1</sup>), 表明有机单体 2 和 3 参与构筑 CMPs。图 3 表明 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 均为无定形有机聚合物, 无特征衍射峰, 与大多数 CMPs 不具备长程有序特性相吻合。图 4 显示在 g 因子为 2.00 处两者均有吸收峰, 表明两种固态材料均含有氮氧自由基, 但 CMP-3-TEMPO 为宽的单重峰, 而 CMP-4-TEMPO 为明显的三重宽峰。原因可能是 CMP-3-TEMPO 固态材料孔道结构较小, 侧链嫁接的 TEMPO 自由基自由度较低, 无法在孔道内转动。CMP-4-TEMPO 固态材料由于有机单体 2 不仅长度较长且具有立体网络结构, 使 CMP-4-TEMPO 孔道较大, 骨架侧链嫁接的 TEMPO 自由基具有一定的自由度, 在 EPR 谱图中表现为精细的吸收峰。上述研究结果表明有机单体的空间构型对所合成的

CMPs 的孔道性质有重要影响。

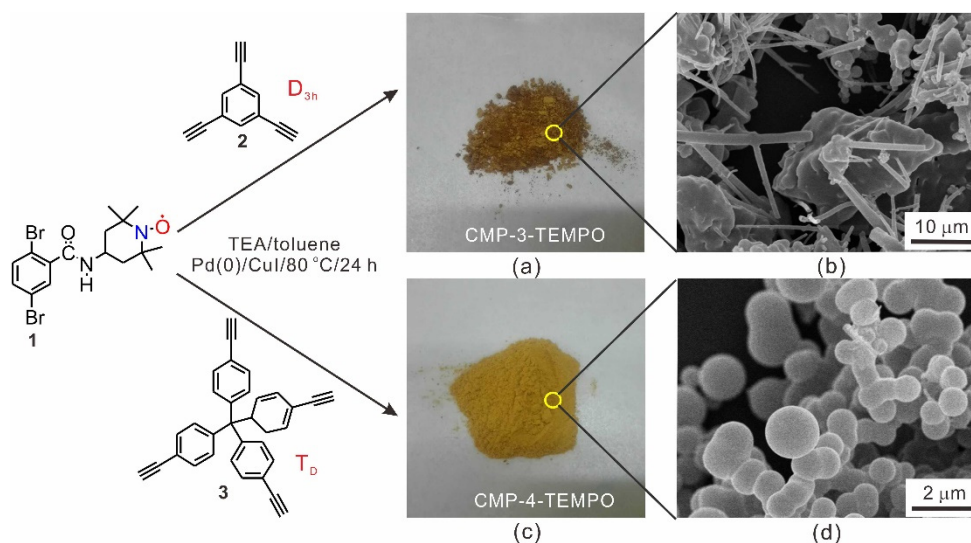


图 1 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 合成路线示意图、固体粉末照片(a, c)及 SEM 照片(b, d)  
Fig.1 Schematic illustrations of the synthesis of CMP-3-TEMPO and CMP-4-TEMPO; photographs (a, c) and SEM images (b, d) of the corresponding CMP-3-TEMPO and CMP-4-TEMPO solids

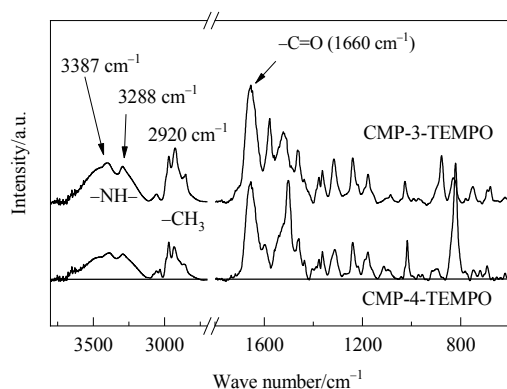


图 2 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 的 FT-IR 谱  
Fig.2 FT-IR spectra of CMP-3-TEMPO and CMP-4-TEMPO

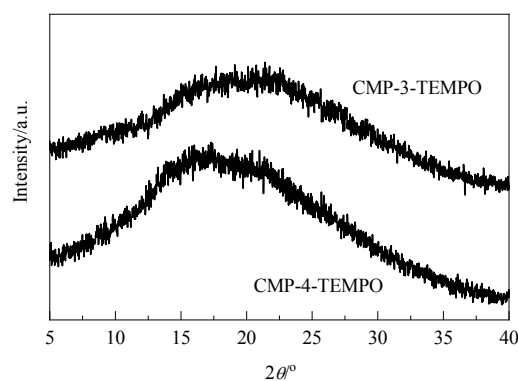


图 3 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 粉末的 XRD 谱  
Fig.3 XRD patterns of CMP-3-TEMPO and CMP-4-TEMPO powders

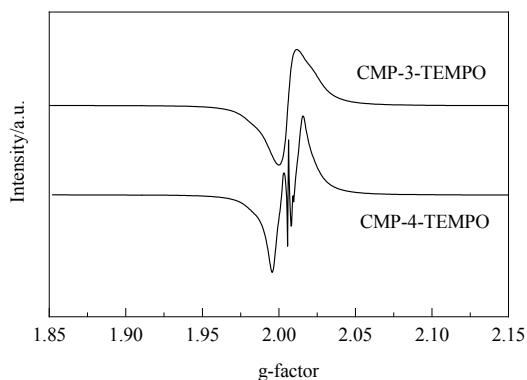


图 4 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 的固态 EPR 谱  
Fig.4 Solid state EPR spectra of CMP-3-TEMPO and CMP-4-TEMPO

### 3.2 TEMPO 功能化 CMPs 催化性能

以 5-HMF 作为底物, 研究不同溶剂对 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 催化剂催化性能的影响。TEMPO/Cu(I)是常见的醇催化氧化体系, 含有重金属离子作为共催化剂, 对合成精细化学品和药物中间体的纯化要求较高。He 等<sup>[23]</sup>报道了利用亚硝酸叔丁酯(TBN)加热释放 NO 和 NO<sub>2</sub>, 通过 NO/NO<sub>2</sub> 氧化还原实现了氧气氧化 TEMPO 自由基的传导, 形成鎗氧正离子, 将醇氧化为相应的醛或酮。该催化体系不仅反应条件较温和, 且气态的 NO/NO<sub>2</sub> 氧化还原循环不会给反应体系带来污染, 是理想的催化体系。采用 TBN 为共催化剂 (20mol%), 研究氧气氛围、反应温度 80 °C 下 CMP-3-

TEMPO(15 mg)和 CMP-4-TEMPO(15 mg)对 5-HMF 的催化氧化性能。反应条件为 5-HMF(0.15 mmol, 15  $\mu$ L), CMP-3-TEMPO 15.0 mg 或 CMP-4-TEMPO 15.0 mg, TBN 3.0  $\mu$ L, 相应的溶剂 1.0 mL。其中以 CMP-3-TEMPO 为催化剂, 反应时间为 3 h, 以 CMP-4-TEMPO 为催化剂, 反应时间为 4 h。以对硝基苯作为内标物计算 5-HMF 的转化率和选择性。不同溶剂对 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 催化氧化 5-HMF 的影响如表 1 所示, 其中, CMPE 为甲氧基环戊烷, Con.% 为转化率缩写 (Conversion rate, %), Sel.% 为选择性缩写 (Selectivity, %)。从表中可看出, 三氟甲苯是该体系最合适的反应溶剂, 不仅催化效率高, 且无 2,5-呋喃二甲酸或 5-甲酰基呋喃-2-甲酸等副产物生成。以甲苯为溶剂, 上述催化剂也表现出较高的催化活性。还考察了一些绿色有机溶剂如 2-甲基呋喃、甲氧基环戊烷和乙腈对催化反应的影响。该反应在上述绿色有机溶剂中均表现出较差的催化活性。选定三氟甲苯作为溶剂, 进一步研究 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 的催化性能差异。

表 1 不同溶剂下 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 催化氧化 5-HMF 的性能

Table 1 Catalytic oxidation performance of 5-HMF by CMP-3-TEMPO and CMP-4-TEMPO in different solvents

Solvent	CMP-3-TEMPO		CMP-4-TEMPO	
	Con.%	Sel.%	Con.%	Sel.%
Trifluorotoluene	100	100	86	100
Toluene	98	100	80	100
CH <sub>3</sub> CN	39	100	35	100
2-methylfuran	19	100	15	100
CMPE	17	100	21	100

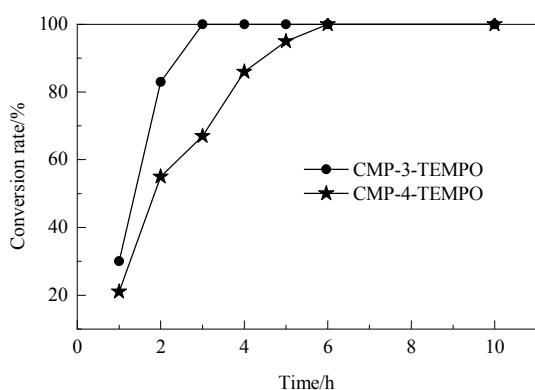


图 5 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 催化 5-HMF 的转化率随反应时间的变化

Fig.5 Variations of conversion rate of 5-HMF by catalysis of CMP-3-TEMPO and CMP-4-TEMPO with reaction time

图 5 为 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 催化 5-

HMF 的转化率随时间的变化。从图可看出, 反应时间 2 h 时, CMP-3-TEMPO 催化 5-HMF 的转化率高达 83%, 而 CMP-4-TEMPO 催化 5-HMF 的转化率仅为 55%; CMP-3-TEMPO 可在 3 h 实现 5-HMF 的完全转化, 而 CMP-4-TEMPO 在相同条件下需要 6 h 才能完成 5-HMF 的完全转化, 表明相同反应时间内 CMP-3-TEMPO 催化效率比 CMP-4-TEMPO 高。延长催化反应至 10 h, GC-MS 结果表明无副产物如 2,5-呋喃二甲酸或 5-甲酰基呋喃-2-甲酸, 表明上述 CMPs 催化剂具有优异的催化选择性。

为验证上述反应为异相催化反应, 在催化反应进行一定时间后, 将催化剂滤除, 滤液继续参与反应, 5-HMF 转化率随反应时间的变化见图 6。由图可知, 对于 CMP-4-TEMPO 催化剂, 反应进行 2 h 后, 滤除催化剂后的滤液继续反应至 10 h, 此期间未观测到 5-HMF 的转化率随反应时间延长而增大, 表明 CMP-4-TEMPO 为异相催化剂, 且反应过程中不发生 TEMPO 基团泄漏, 具有优异的结构稳定性。对于 CMP-3-TEMPO 催化剂, 反应进行 1 h 后滤除催化剂, 滤液继续反应, 可观察到 5-HMF 的转化率随时间延长而增大, 反应至 10 h, 转化率已达 60%。该结果表明 CMP-3-TEMPO 滤液中含有催化活性物种, 可能的原因是 CMP-3-TEMPO 催化剂结构稳定性较差, 随着反应进行, CMP-3-TEMPO 催化剂发生部分解体, 使得滤液含有 TEMPO 自由基基团, 催化滤液中的 5-HMF 继续发生氧化反应。

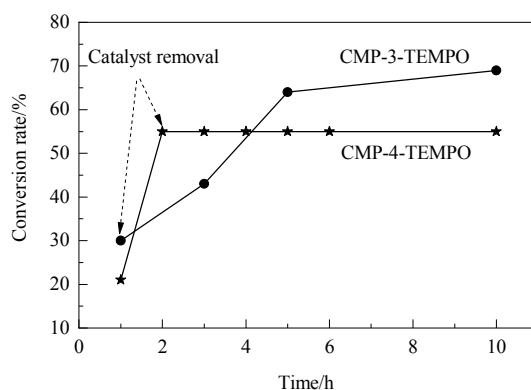


图 6 移除催化剂后 5-HMF 转化率随反应时间的变化  
Fig.6 Variations of conversion rate of 5-HMF with reaction time after catalyst removal

循环催化实验进一步验证了上述观点。将反应 1 次后的 CMPs 催化剂通过离心分离, 无水乙醇超声清洗, 烘干后进行下一次催化实验, 结果如图 7 所示。对于 CMP-4-TEMPO 催化剂, 经过 3 次催化反应, 转化率仍



保持在 80 % 以上, 具有优异的循环利用, 催化剂结构稳定。CMP-3-TEMPO 催化剂进行第二轮催化反应后, 相同条件下, 5-HMF 转化率降至 64%, 第三轮反应时, 5-HMF 转化率仅为 25%, 表明 CMP-3-TEMPO 催化剂结构稳定性较差, 反应过程中存在催化活性基团泄漏, 导致回收后的 CMP-3-TEMPO 催化剂的活性成分减少。两种催化剂进行 3 次催化反应后的扫描电子显微镜照片如图 8 所示。与反应前 SEM 照片相比, CMP-3-TEMPO 的形貌发生较大变化, 原先的微米棒消失。CMP-4-TEMPO 反应后的形貌仍为微球, 形貌和大小均未发生变化, 表现出优异的结构稳定性。

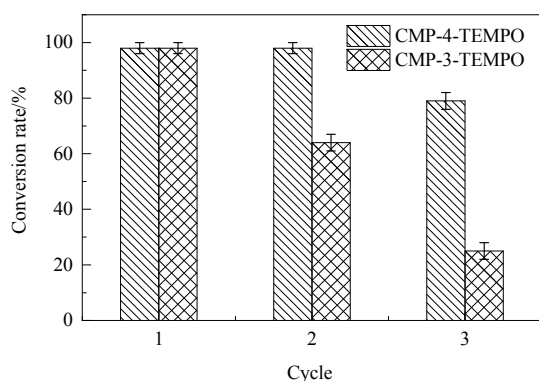


图 7 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 催化氧化 5-HMF 的循环性能

Fig.7 Reusability of CMP-3-TEMPO and CMP-4-TEMPO catalytic oxidation of 5-HMF

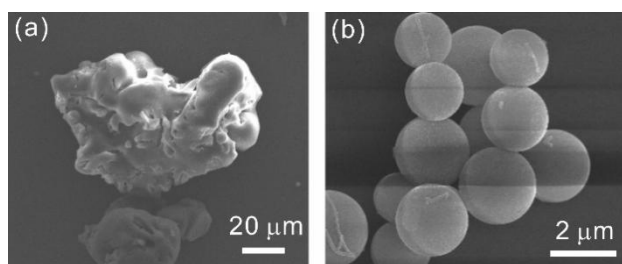


图 8 CMP-3-TEMPO(a) 和 CMP-4-TEMPO(b) 催化氧化 5-HMF 循环利用 3 次后扫描电镜照片

Fig.8 SEM images of CMP-3-TEMPO (a) and CMP-4-TEMPO (b) after three times of catalytic oxidation reaction

电子顺磁共振谱(EPR)对自由基具有极高的检出灵敏度, 溶液中含有极微量( $\times 10^{-6}$ )的 TEMPO 自由基, 在 EPR 谱图中可观测到吸收峰。为了进一步研究两种催化剂结构稳定性, 测试了催化反应后滤液 EPR 谱, 结果如图 9 所示。CMP-3-TEMPO 催化反应后的滤液中, g 因子 2.00 处可观测到明显的三重峰, 表明滤液含有 TEMPO 活性基团。CMP-4-TEMPO 催化反应后的滤液,

未检出 TEMPO 信号, 进一步证明了 CMP-4-TEMPO 优异的结构稳定性。

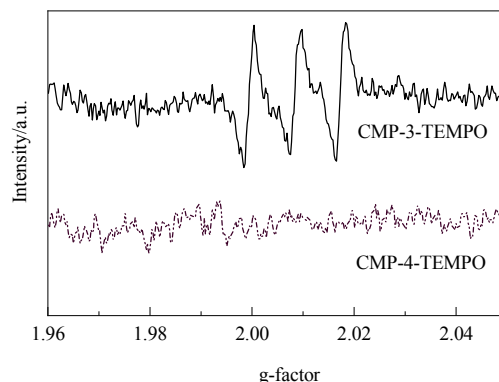


图 9 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 首次催化 5-HMF 反应后溶液的 EPR 谱

Fig.9 EPR spectra of solutions after first run catalytic reaction of 5-HMF by CMP-3-TEMPO and CMP-4-TEMPO

## 4 结 论

用有机配体骨架侧链嫁接 TEMPO 自由基合成 TEMPO 功能化有机单体, 与平面三角构型( $D_{3h}$ )的 1,3,5-三乙炔苯和四面体构型( $T_d$ )的四(4-乙炔基苯)甲烷通过 Sonogashira 偶联反应, 分别合成出 CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO, 考察了单体空间构型对 TEMPO 功能化 CMPs 形貌和催化性能的影响, 得到如下结论:

(1) CMP-3-TEMPO 为不规则的棒状和块状微米聚合物, 而 CMP-4-TEMPO 为尺寸较均一的微米球聚合物, 两者均含有 TEMPO 自由基活性基团。

(2) CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 均可将 5-羟甲基糠醛(5-HMF)选择性催化氧化成 2,5-呋喃二甲醛(2,5-DFF)。相同催化条件下, CMP-3-TEMPO 催化效率略高于 CMP-4-TEMPO, 但多次循环催化性能明显低于 CMP-4-TEMPO, 原因是 CMP-3-TEMPO 在催化反应过程中发生 TEMPO 自由基的泄漏。

(3) CMP-3-TEMPO 和 CMP-4-TEMPO 稳定性差异与有机单体的空间构型具有密切关系。由于 CMP-4-TEMPO 采用具有空间立体构型的四(4-乙炔基苯)甲烷为单体, 因此聚合程度比三角平面构型的 1,3,5-三乙炔苯更高, 结构稳定性较好。

## 参考文献

- [1] Insyani R, Verma D, Kim S M, et al. Direct one-pot conversion of monosaccharides into high-yield 2,5-dimethylfuran over a multifunctional Pd/Zr-based metal-organic framework@sulfonated graphene oxide catalyst [J]. Green Chemistry, 2017, 19(11): 2482-2490.

- [2] James T, van Gemmeren M, List B. Development and applications of disulfonimides in enantioselective organocatalysis [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(17): 9388–9409.
- [3] 董婷婷, 毕丛丛, 高保娇. CPS 微球固载的 TEMPO 的制备及其对分子氧化醇的催化性能 [J]. *过程工程学报*, 2015, 15(4): 677–682.
- Dong T T, Bi C C, Gao B J. Preparation of TEMPO immobilized on CPS microspheres and its catalytic oxidation activity in oxidation of alcohols by molecular oxygen [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2015, 15(4): 677–682.
- [4] Sheldon R A, Arends I W C E. Organocatalytic oxidations mediated by nitroxyl radicals [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2004, 346(910): 1051–1071.
- [5] Beejapur H A, Zhang Q, Hu K, et al. TEMPO in chemical transformations: from homogeneous to heterogeneous [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(4): 2777–2830.
- [6] Di L, Hua Z. Porous silica beads supported TEMPO and adsorbed NO<sub>x</sub> (PSB-TEMPO/NO<sub>x</sub>): an efficient heterogeneous catalytic system for the oxidation of alcohols under mild conditions [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2011, 353(8): 1253–1259.
- [7] Zheng Z, Wang J L, Zhang M, et al. Magnetic polystyrene nanosphere immobilized TEMPO: a readily prepared, highly reactive and recyclable polymer catalyst in the selective oxidation of alcohols [J]. *ChemCatChem*, 2013, 5(1): 307–312.
- [8] Slater A G, Cooper A I. Porous materials. function-led design of new porous materials [J]. *Science*, 2015, 348(6238): 8075.
- [9] Dawson R, Cooper A I, Adams D J. Nanoporous organic polymer networks [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(4): 530–563.
- [10] Jiang J X, Su F, Niu H, et al. Conjugated microporous poly(phenylene butadiynylene)s [J]. *Chemical Communications*, 2008, (4): 486–488.
- [11] Kou Y, Xu Y H, Guo Z Q, et al. Supercapacitive energy storage and electric power supply using an aza-fused pi-conjugated microporous framework [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(37): 8753–8757.
- [12] Dawson R, Laybourn A, Clowes R, et al. Functionalized conjugated microporous polymers [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(22): 8809–8816.
- [13] Liras M, Iglesias M, Sánchez F. Conjugated microporous polymers incorporating BODIPY moieties as light-emitting materials and recyclable visible-light photocatalysts [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(5): 1666–1673.
- [14] Liu X M, Xu Y H, Jiang D L. Conjugated microporous polymers as molecular sensing devices: microporous architecture enables rapid response and enhances sensitivity in fluorescence on and fluorescence off sensing [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(21): 8738–8741.
- [15] Chen L, Yang Y, Jiang D L. CMPs as scaffolds for constructing porous catalytic frameworks: a built in heterogeneous catalyst with high activity and selectivity based on nanoporous metalloporphyrin polymers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(26): 9138–9143.
- [16] Liu M X, Zhou B L, Zhou L, et al. Nitroxyl radical based conjugated microporous polymers as heterogeneous catalysts for selective aerobic alcohol oxidation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(21): 9860–9865.
- [17] Cooper A I. Conjugated microporous polymers [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(12): 1291–1295.
- [18] Jiang J X, Su F, Trewin A, et al. Synthetic control of the pore dimension and surface area in conjugated microporous polymer and copolymer networks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(24): 7710–7720.
- [19] Zhang K, Kopetzki D, Seeberger P H, et al. Surface area control and photocatalytic activity of conjugated microporous poly(benzothiadiazole) networks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(5): 1432–1436.
- [20] 毛会玲, 王晨, 薛云, 等. 自由基修饰共轭微孔聚合物应用于 5-羟甲基糠醛选择性氧化 [J]. *分子催化*, 2019, 33(3): 245–252.
- Mao H L, Wang C, Xue Y, et al. Synthesis of radical decorated conjugated microporous polymers for selective oxidation of 7720-hydroxymethylfurfural [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2019, 33(3): 245–252.
- [21] Zhuang J L, Liu X Y, Zhang Y, et al. Zr-metal-organic frameworks featuring TEMPO radicals: synergistic effect between TEMPO and hydrophilic Zr-Node defects boosting aerobic oxidation of alcohols [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 11(3): 3034–3043.
- [22] Wang F, Kaafarani B R, Neckers D C. Synthesis of silicon-containing unsaturated polymers by hydrosilylation reactions. photophysical studies [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(22): 8225–8230.
- [23] He X J, Shen Z L, Mo W M, et al. TEMPO-tert-butyl nitrite: an efficient catalytic system for aerobic oxidation of alcohols [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2009, 351(1/2): 89–92.