



# 微孔有机聚合物

赵彦超, 陈琦, 韩宝航\*

国家纳米科学中心, 北京 100190

\* 联系人, E-mail: hanbh@nanoctr.cn

收稿日期: 2011-03-09; 接受日期: 2011-03-18; 网络出版日期: 2011-07-27

科技部国家重大科研项目(编号: 2011CB932500)、国家自然科学基金(批准号: 20972035, 91023001)和中国科学院知识创新项目(编号: KJCX2-YW-H21)资助

**摘要** 微孔有机聚合物是一种新型的多孔材料, 在非均相催化、吸附、分离和气体存储等方面具有潜在的应用. 它是最近几十年发展起来的, 全部由有机分子的构建块组装而成的微孔(孔径小于 2.0 nm)固体. 依据设计策略的不同, 主要可以分成以下 4 种: (1) 通过交联反应阻止链密堆积的超交联聚合物; (2) 通过刚性和扭曲基团阻止链密堆积的自具微孔聚合物; (3) 通过大共轭 $\pi$ -体系刚性结构构建的共轭微孔聚合物; (4) 通过适宜的官能团发生可逆地缩合反应来制备的共价有机骨架聚合物. 本文根据国内外的研究背景, 重点介绍自具微孔聚合物和共轭微孔聚合物.

**关键词** 微孔, 超交联聚合物, 自具微孔聚合物, 共轭微孔聚合物, 共价有机骨架聚合物, 吸附

**PACS:** 61.43.Gt, 68.43.Mn, 82.35.Lr

根据国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)的划分, 材料的微孔是指孔径小于 2.0 nm. 随后 Dubinin 认为, 微孔可以再细分为小于 0.7 nm 的超微孔和介于 0.7~2.0 nm 的亚微孔. 本文介绍的这类新型的微孔有机聚合物材料可以在非均相催化、吸附、分离和气体存储等方面大显身手<sup>[1,2]</sup>. 传统的微孔固体有: 无机的晶体骨架结构(例如, 分子筛和其相关的结构)和无定形的网络结构(例如, 多孔硅和活性炭). 最近几十年, 通过有机的构建块(Building Blocks)来组装微孔有机聚合物显示了极大的优越性, 一般具有较高的比表面积(Specific Surface Areas, SSAs), 且聚合物分子链主要为密度较轻的元素 C, N, O, B 等组成. 相比于活性炭(Activated Carbon, AC)、石墨(Graphite)等碳

材料和金属-有机配位聚合物(MOFs)而言, 它们可以在很大范围内通过改变有机分子的官能团和采用不同的合成手段来达到对微孔聚合物的功能化调节<sup>[3]</sup>. 另外, 绝大部分有机聚合物通常对空气、环境湿度或者更苛刻的环境有非常好的稳定性<sup>[4]</sup>. 因而微孔有机聚合物材料逐渐发展成为一种新型的, 且极具潜力的气体存储材料, 尤其是储氢材料.

具有以上特征的微孔有机聚合物主要有: 超交联聚合物(Hypercross-linked Polymers, HCPs)、自具微孔聚合物(Polymers of Intrinsic Microporosity, PIMs)、共轭微孔聚合物(Conjugated Microporous Polymers, CMPs)、共价有机骨架聚合物(Covalent-Organic Frameworks, COFs). PIMs 在组成单体的结构上有独特的要求; CMPs 在有机光电子器件方面有很大的应用前

引用格式: 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

Zhao Y C, Chen Q, Han B H. Microporous organic polymers (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2011, 41: 1029-1035, doi: 10.1360/132011-256

景, 故本文重点介绍这两类微孔有机聚合物.

## 1 超交联聚合物

超交联聚合物(HCPs)是通过聚合物链的超支化, 来阻止链间的密堆积, 得以构造微孔结构. 它最初是由 Tsyurupa 等人<sup>[5]</sup>发展起来的, 并将其应用于柱色谱中, 发现能够很好地分离污水中的废物以及吸附有机蒸汽. 首先, 交联的溶剂要尽可能地与前驱物有较好的热力学兼容性; 其次, 交联反应要尽可能快地发生; 最后选择反应的试剂和溶剂不能发生化学作用<sup>[6]</sup>. 这一类微孔聚合物是目前具有较高比表面积的无定形聚合物, 比表面积可达  $2090 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ <sup>[7]</sup>, 但是研究的例子却很少. 它的合成方法主要有两种, 一种是以氯甲基苯乙烯(VBC)为单体与交联剂二乙烯基苯(DVB)进行交联获得前体, 再经过傅-克(Friedel-Crafts)反应获得具有超交联结构的聚合物网络<sup>[7,8]</sup>. 这种合成方法的优点是可通过控制交联剂与单体的配比获得不同的比表面积<sup>[8,9]</sup>. 另一种合成方法是将芳环上含有两个氯甲基的单体(或多个类似结构的单体混合后)经傅-克反应一步合成<sup>[10]</sup>. 该法用到的单体主要有对二氯二甲苯(DCX)、4,4'-二氯甲基-1,1'-联苯(BCMBP)和二氯甲基蒽(BCMA), 利用这些单体合成得到均聚物和共聚物, 其中 BCMBP/*p*-DCX 共聚物, 是目前多孔聚合物中储氢量较高的, 为 1.83 wt % (质量分数) (77 K, 0.1 MPa)和 3.68 wt % (质量分数) (77 K, 1.5 MPa). 由于超交联聚合物具有丰富的微孔和超微孔, 已有报道将其应用在氢气存储介质中. 超交联聚苯乙烯和聚苯胺均具有较大的氢气储存容量<sup>[11]</sup>.

## 2 自具微孔聚合物

一般来说, 大分子链是可以弯曲和扭转的, 最大化地增加分子间的相互作用, 因此能够有效地在空间内堆积. 然而, 人们很早就认识到一些聚合物拥有大量的孔隙空间(Void Space), 被定义为自由体积(Free Volume). 如果这些自由体积能通过某种方式相互连接起来, 可以想象, 即使这类聚合物没有网络结构, 它也可以表现出来一些微孔的性质来. 这就是一些可溶性的聚合物依然具有很大比表面积的原因<sup>[12]</sup>. 聚合物在玻璃态转变温度( $T_g$ )以上, 会存在一个橡胶态, 这时聚合物的链可以较大程度地自由移

动, 相对来说, 会存在大量的自由体积. 冷却至玻璃态温度以下, 自由体积的量会降低, 在聚合物的骨架内会存在一些死空间, 这时聚合物的行为更像坚硬的玻璃. 对于大多数的聚合物来说, 在玻璃态下会有很少量的自由体积, 然而, 对于某些拥有坚硬结构的聚合物, 在冷却或是快速地去溶剂的过程中, 会保留有较大量的自由体积(可以高达 20 %)<sup>[12]</sup>.

PIMs 是靠自身的刚性和分子的非平面结构获得微孔的一类特殊的聚合物, 它们通常是具有刚性的、非平面的扭曲的空间构型. 这类聚合物的比表面积可以达到  $500\text{--}1065 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . 目前, 关于自具微孔聚合物的工作越来越多, Budd, McKeown 和 Thomas 三位作者及其合作者在自具微孔聚合物方面做了一些开创性的工作.

这类聚合物的第一个例子是通过扭曲的螺双茛中心连接<sup>[13,14]</sup>的酞菁或是卟啉的聚合物, 基于酞菁网络结构(单体 **1**(图 1)和模板金属离子  $M^{n+}$ , 反应 **A**(图 2))的比表面积为  $895 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ <sup>[13]</sup>, 而卟啉网络结构(单体 **2**和**3**(图 1), 反应 **B**(图 2))的比表面积为  $910 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ <sup>[14]</sup>. 而先前制备的一些简单的酞菁聚合物, 由于存在较强的非共价相互作用(主要是 $\pi$ - $\pi$ 相互作用), 这些大环倾向于堆积成柱状体, 最后导致没有孔结构<sup>[15]</sup>. 因此, 在两个酞菁的大环之间, 使用这种高度刚性和非平面的连接基团, 可以有效地阻止聚合物链的密堆积, 和链间的自由旋转, 这样就保持了结构的微孔性. 满足这个条件的一个易得的单体就是 5,5',6,6'-四羟基-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茛(单体 **3**, 图 1). 这个分子内的螺中心(两个环共用一个碳原子), 提供了非平面的、扭曲的环结构. 随后, 一系列的 PIMs (PIMs-1, PIMs-7 等)被制备出来, 它们都是通过各种各样的刚性分子和非线性基团连接的, 材料的比表面积不等, 从 500 到超过  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . 例如, 一个以六羟基三螺烯(单体 **4**, 图 1)衍生物为中心分子, 利用其形成二氧杂环(反应 **B**, 图 2)的聚合反应得到一些非平面的具有梯形结构的聚合物<sup>[16]</sup>, 其中达到的最大比表面积和储氢量分别为  $1416 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 1.68 wt % (77 K, 0.1 MPa). 因为这类物质是通过一些动力学控制的不可逆的反应来制备的, 所以得到的材料都是无定形的. 虽然 PIMs 是无定形的, 但是依然展现了很高的比表面积, 孔径分布都在微孔和超微孔的范围内. 往往它们的孔径分布很宽, 不容易控制和调节. 根据所使用单体的不同, 有些 PIMs 可以形成无限的网络结构(使

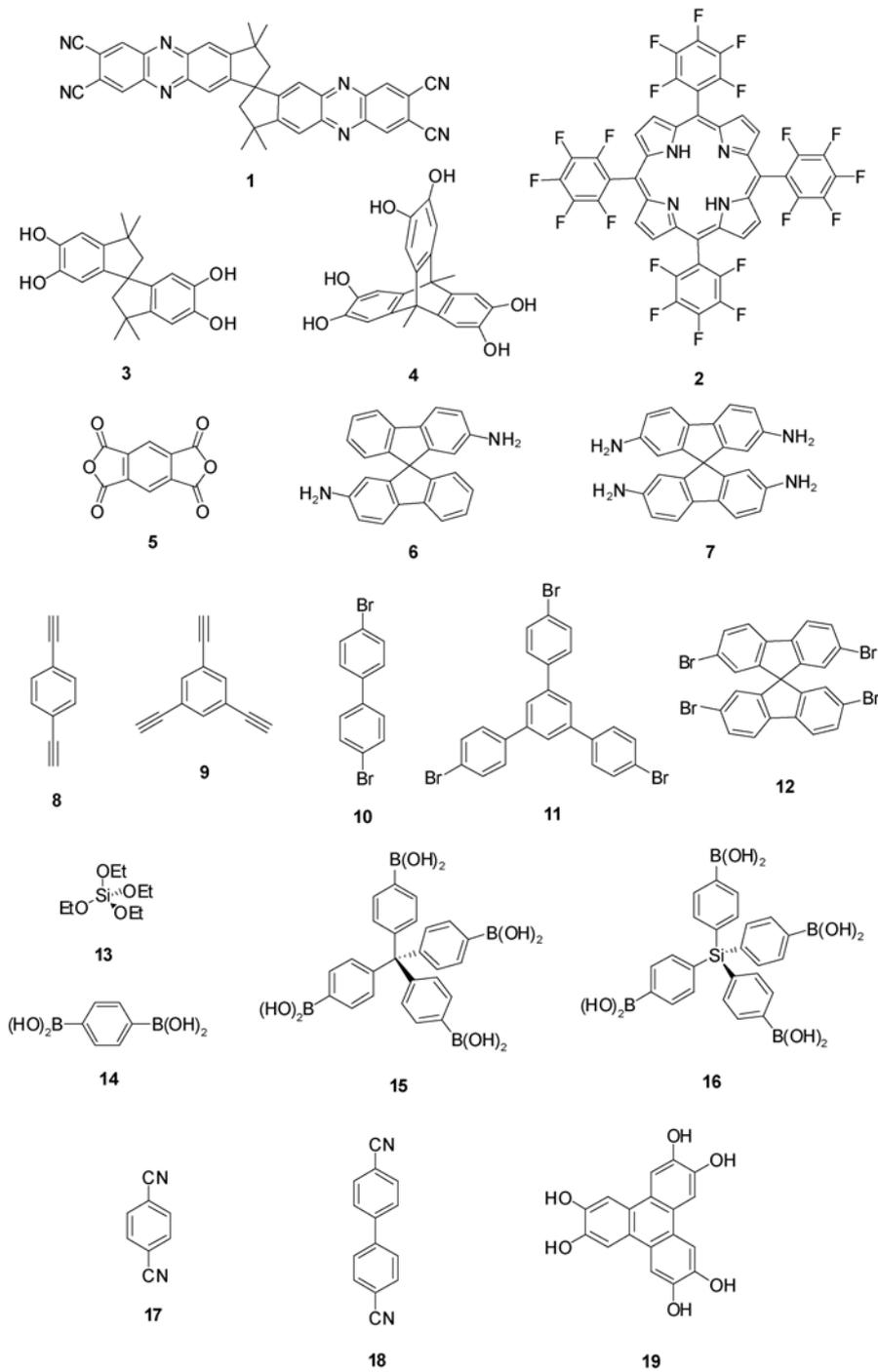


图 1 制备微孔聚合物使用的单体 1~19

Figure 1 Monomers 1–19 used to prepare microporous organic polymers.

用双官能团的单体), 而有些则不能(使用三官能团或更多的单体), 但是它们可以在某些溶剂中溶解. 这样聚合物内部的刚性和扭曲的基团就可以阻止链间

的有效堆积, 形成大量的微孔. 这种溶解性, 有利于通过旋涂的方式来制备气体分离膜<sup>[17,18]</sup>, 这种性质是其他微孔聚合物所不能比拟的.

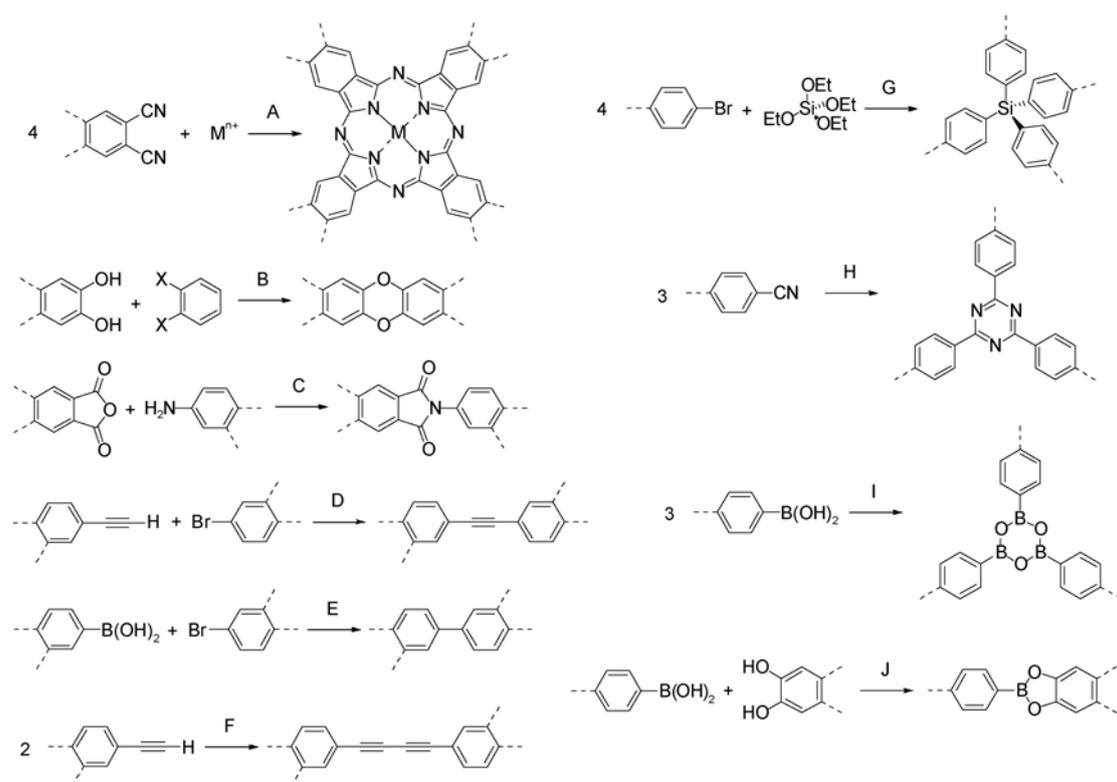


图 2 制备微孔聚合物中采用的反应 A~J

Figure 2 Reactions A~J used to prepare microporous organic polymers.

Budd 和 Weber 等人<sup>[17,19]</sup>在早些年使用芳香环的亲核取代反应, 形成二氧杂环的连接体, 来制备微孔聚合物. 最近这一方法被 Thomas 等人进一步扩展, 他们利用 9,9'-螺芴的衍生物来制备聚酰胺和聚酰亚胺类 PIMs. 例如, 2,2'-二氨基-9,9'-螺芴与均苯四酸二酐(单体 **6** 和 **5**(图 1), 反应 C(图 2))反应得到一种可溶的聚合物, 其比表面积为  $551 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ <sup>[19]</sup>. 这和之前报道的 PIMs 的面积是相当的. 但是实验中发现, 材料的表面积与所使用沉淀的溶剂有关. 随后, 使用单体 2,2',7,7'-四氨基-9,9'-螺芴(单体 **7**, 图 1)反应, 得到聚酰亚胺的网络结构, 材料的表面积为  $982 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ <sup>[20]</sup>.

由于该类聚合物具有较大的自由体积, 多将其应用在非均相催化和气体分离膜制备方面. Hasell 等人<sup>[21]</sup>将钯纳米粒子负载在聚合物的孔道内, 形成的杂化材料对 Suzuki 偶联和 Knoevenagel 缩合反应均具有较高的催化活性. 部分聚合物在极性溶剂中有一定的溶解性, 通过旋涂法可以制备气体分离膜, 其对  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  有很高的选择性<sup>[22]</sup>.

### 3 共轭微孔聚合物

共轭聚合物(CMPs)由于它们在电子和电致荧光方面的性质, 具有很大的研究前景. 大多数的共轭 $\pi$ -体系本身都有较为刚性的结构, 这类聚合物具有永久的微孔结构, 但是关于这类聚合物的研究还不多.

在 2007 年, Jiang 等人<sup>[23]</sup>第一次报道了这类聚合物—聚乙炔撑芳基化合物(PAE), 但由于 PAE 聚合物的比表面积和孔体积都比较低, 获得的聚合物中最大的比表面积和孔体积也仅为  $834 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  和  $0.33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , 其对气体的吸附热力学行为与共价有机骨架聚合物(COFs)很类似, 但通常 COFs 为结晶结构而 CMPs 则为无定型的结构. 通过过渡金属催化的 Sonogashira-Hagihara 交叉偶联反应(单体 **8** 和 **11**(图 1), 反应 D(图 2)), 制备了 5 种 PAE CMPs<sup>[23,24]</sup>. 第一次在无定型的微孔有机聚合物中, 通过改变单体的长度, 来调节 PAE 的平均孔径、孔容和 BET 比表面积<sup>[3]</sup>. 类似地, Weber 等人<sup>[24]</sup>通过 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应来制备基于螺芴的聚苯撑基化合物(单体

**12** 和 **14**(图 1), 反应 **E**(图 2))和聚苯基乙炔基化合物. 这类物质具有中等的 BET 比表面积, 为 210~522  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . 从这类化合物的吸附等温线上可以看到有些回滞环, 说明该骨架结构有一定的溶胀性质. 上面的两类反应都是通过交叉偶联反应来制备的, 通过自身的偶联反应也可以得到类似的共轭微孔结构, 例如聚苯基丁二炔基化合物(PPB) (单体 **9**(图 1), 反应 **F**(图 2))<sup>[25]</sup>. 这类物质也具有较高的比表面积, 可以超过 800  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . 由于使用的单体比较长, 不管是从吸附等温线还是电镜照片上, 都可以看出有些介孔相的存在. 以上提到的三类 CMPs 全部是由碳和氢元素组成的. 最近, 报道了一种微孔的聚硅烷类聚合物(单体 **13** 和 **10**(图 1), 反应 **G**(图 2))<sup>[26]</sup>, 其表面积可达到 1046  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . 这类聚合物被命名为“元素有机骨架聚合物(Element-Organic Frameworks, EOFs)”, 是通过有机锂试剂来制备的, 类似于超交联的聚三苯甲醇的合成. 由于该聚合物内有硅元素的存在, 具有很好的亲水性, 能够吸附较大量的水蒸气<sup>[26]</sup>.

聚对苯乙烯撑化合物(PPV)由于具有优良的光电性质, 是研究最多也是最有希望的光伏材料之一. Dawson 等人<sup>[27]</sup>通过一锅法的 1,2,4,5-四(溴亚甲基)苯(TBMB)的 Gilch 偶联反应来制备类 PPV 聚合物, 此类材料具有一定的介孔性质, 比表面积为 761  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

在制备超交联聚苯胺的过程中, 使用一种很独特的制备 CMPs 的方法: 通过线性的聚苯胺(或其钠盐)与交联剂(例如二碘甲烷)反应而制得的(很类似于 HCPs 的制备)<sup>[28]</sup>. 产生的这种超交联聚苯胺 BET 比表面积为 632  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . 吸附等温线是典型的 IV 类, 表明该材料里有部分的介孔性质, 也被电子显微镜照片进一步证实.

共价三嗪类骨架聚合物(Covalent Triazine-based Framework, CTF), 是迄今为止唯一一类具有晶体结构的 CMPs. 该反应是在离子热的条件下, 通过氰基的三聚反应生成三嗪环来实现的<sup>[29]</sup>. 使用 1,4-二氰基苯(单体 **17**(图 1), 反应 **H**(图 2))作为单体, CTF-1 的 BET 比表面积可以达到 791  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . 若使用二氰基联苯(DCBP) (单体 **18**, 图 1)和更大量的  $\text{ZnCl}_2$ , 可以获得更高比表面积的聚合物, 高达 2475  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ <sup>[29]</sup>. 熔融的  $\text{ZnCl}_2$  既是反应的媒介, 又是反应的催化剂, 很有可能也起到微孔模板的作用.

共轭微孔聚合物具有较大的  $\pi$ -体系, 可以期待其在有机光电子器件方面有较大的应用. 基于螺萘

单元制备的共轭聚合物, 在固态具有较强蓝光发射的性质, 展示了其在有机发光二极管方面的潜在利用价值<sup>[30]</sup>.

#### 4 共价有机骨架聚合物(COFs)

在上面介绍的三大类微孔聚合物中, 除了 CTF 具有晶体结构以外, 其他全都是无定型的结构. 形成 COFs 的一些典型反应都是可逆的、热力学控制的. 它可以很明显地区别于其他种类的微孔固体, 因为其结晶性的结构具有很高的有序性. 正是由于这种有序性, COFs 的一些性质, 例如孔径和孔径分布等, 更均一、很容易地人为控制. 它的结晶性结构可以通过 X-射线衍射来表征.

第一个报道的 COFs 是由 1,4-苯二硼酸(单体 **14**(图 1), 反应 **I**(图 2))的自缩合以及 1,4-苯二硼酸和六羟基苯并菲(单体 **14** 和 **19**(图 1), 反应 **J**(图 2))的缩合反应得到的<sup>[31]</sup>, 最终此骨架结构的比表面积分别为 711  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  和 1590  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , 计算得到的孔径分布也与提出的结构很吻合. 随后, El-Kaderi 等人<sup>[32]</sup>又使用四面体的分子构建块第一次成功地构筑出了一种 3D COFs. 单体分别是四苯甲烷四硼酸(TBPM) (单体 **15**, 图 1)和四苯硅烷四硼酸(TBPS) (单体 **16**, 图 1), 它们自缩合或是与六羟基苯并菲(单体 **19**, 图 1)缩合, 分别得到 COF-102、COF-103、COF-105、COF-108. 其中 COF-102 的表面积最高, 达到 4210  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ; COF-108 的密度最小, 为 0.17  $\text{g cm}^{-3}$ . 后来, Tilford<sup>[33]</sup>等人通过改变芳香环上取代基的大小, 来调节材料孔径的大小, 这一系列的 COFs 具有相同的拓扑网络结构, 表明取代基的大小对材料的结构不会造成太大的影响.

Jiang 课题组利用二硼酸的自缩合或与六羟基苯并菲的共缩合, 分别得到两种聚合物 TP-COF, PPy-COF, 研究了它们在光电方面的应用<sup>[34]</sup>. 材料具有 p-型半导体的特性, 特别是 PPy-COF 展示了有效的光导性质, 对光辐射能够快速响应.

随着人们对能源和环境的要求不断增加, 微孔有机聚合物以其独特的优势在非均相催化、吸附、分离和气体存储等方面展现很高的利用价值. 因此, 人们对这类新型微孔材料的研究和认识也逐步加深. 通过有机小分子的构建块来有效地组装得到微孔有机聚合物, 依然是一个很有挑战性的工作. 利用有机

分子的多样性和有机反应的复杂性, 能够极大地扩展该领域的研究内容, 有望制备出具有更高比表面

积和更有多拓扑结构的微孔有机聚合物, 以满足在能源和环境领域的需求。

## 参考文献

- 1 Davis M E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature*, 2002, 417: 813–821
- 2 Morris R E, Wheatley P S. Gas storage in nanoporous materials. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(27): 4699–4781
- 3 Weder C. Hole control in microporous polymers. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(3): 448–450
- 4 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 Am Chem Soc*, 2008, 130(24): 7710–7720
- 5 Tsyurupa M P, Davankov V A. Hypercrosslinked polymers basic principle of preparing the new class of polymeric materials. *React Funct Polym*, 2002, 53(2-3): 193–203
- 6 Germain J, Fréchet J M J, Svec F. Nanoporous polymers for hydrogen storage. *Small*, 2009, 5(10): 1098–1111
- 7 Ahn J H, Jang J E, Oh C G, et al. Rapid generation and control of microporosity, bimodal pore size distribution, and surface area in davankov-type hyper-cross-linked resins. *Macromolecules*, 2006, 39(2): 627–632
- 8 Lee J Y, Wood C D, Bradshaw D, et al. Hydrogen adsorption in microporous hypercrosslinked polymers. *Chem Commun*, 2006, 42(25): 2670–2672
- 9 Germain J, Hradil J, Fréchet J M J, et al. High surface area nanoporous polymers for reversible hydrogen storage. *Chem Mater*, 2006, 18(18): 4430–4435
- 10 Wood C D, Tan B, Trewin A, et al. Hydrogen storage in microporous hypercrosslinked polymer networks. *Chem Mater*, 2007, 19(8): 2034–2048
- 11 Yuan S, Kirklin S, Dorney B, et al. Nanoporous polymers containing stereocontorted cores for hydrogen storage. *Macromolecules*, 2009, 42(5): 1554–1559
- 12 McKeown N B, Budd P M, Msayib K J, et al. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): Bridging the void between microporous and polymeric materials. *Chem Eur J*, 2005, 11(9): 2610–2620
- 13 McKeown N B, Makhseed S, Budd P M. Phthalocyanine-based nanoporous network polymers. *Chem Commun*, 2002, 38(23): 2780–2781
- 14 McKeown N B, Hanif S, Msayib K, et al. Prophyrin-based nanoporous network polymers. *Chem Commun*, 2002, 38(23): 2782–2783
- 15 McKeown N B. Phthalocyanine-containing polymers. *J Mater Chem*, 2000, 10(9): 1979–1995
- 16 Ghanem B S, Hohammed M, Harris K D M, et al. Triptycene-based polymer of intrinsic microporosity: Organic materials that can be tailored for gas adsorption. *Macromolecules*, 2010, 43(12): 5287–5294
- 17 Budd P M, Elabas E S, Ghanem B S, et al. Solution-processed, organophilic membrane derived from a polymer of intrinsic microporosity. *Adv Mater*, 2004, 16(5): 456–459
- 18 Ghanem B S, McKeown N B, Budd P M, et al. High-performance membranes from polyimides with intrinsic microporosity. *Adv Mater*, 2008, 20(14): 2766–2771
- 19 Weber J, Su Q, Antonietti M, et al. Exploring polymers of intrinsic microporosity-microporous, soluble polyamide and polyimide. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28(18-19): 1871–1876
- 20 Weber J, Antonietti M, Thomas A. Microporous networks of high-performance polymers elastic deformations and gas sorption properties. *Macromolecules*, 2008, 41(8): 2880–2885
- 21 Hasell T, Wood C D, Clowes R, et al. Palladium nanoparticle incorporation in conjugated microporous polymers by supercritical fluid processing. *Chem Mater*, 2010, 22(2): 557–564
- 22 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(8): 675–683
- 23 Jiang J X, Su F, Trewin A, et al. Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(45): 8574–8578
- 24 Weber J, Thomas A. Toward stable interfaces in conjugated polymers microporous poly(p-phenylene) and poly(phenyleneethynylene) based on a spirobifluorene building block. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(20): 6334–6335
- 25 Jiang J X, Su F, Niu H, et al. Conjugated microporous poly(phenylene butadiynylene)s. *Chem Commun*, 2008, 44(4): 486–488
- 26 Rose M, Böhlmann W, Saboia M, et al. Element-organic frameworks with high permanent porosity. *Chem Commun*, 2008, 44(21):

2462–2464

- 27 Dawson R, Su F, Niu H, et al. Mesoporous poly(phenylenevinylene) networks. *Macromolecules*, 2008, 41(5): 1591–1593
- 28 Germain J, Fréchet J M J, Svec F. Hypercrosslinked polyanilines with nanoporous structure and high surface area potential adsorbents for hydrogen storage. *J Mater Chem*, 2007, 17(47): 4989–4997
- 29 Kuhn K, Antonietti M, Thomas A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(18): 3450–3453
- 30 Mishra A, Ma C Q, Bäuerla P. Functional oligothiophenes: molecular design for multidimensional nanoarchitectures and their applications. *Chem Rev*, 2009, 109(3): 1141–1276
- 31 Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science*, 2005, 310: 1166–1170
- 32 El-Kaderi H M, Hunt J R, Mendoza-Cortés J L, et al. Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks. *Science*, 2007, 316: 268–272
- 33 Tilford R W, Mugavero III S J, Pellechia P J, et al. Tailoring microporosity in covalent organic frameworks. *Adv Mater*, 2008, 20(14): 2741–2746
- 34 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(30): 5439–5442

## Microporous organic polymers

ZHAO YanChao, CHEN Qi & HAN BaoHang\*

*National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China*

Microporous organic polymers are a relatively new class of materials that show potential applications in various fields such as heterogeneous catalysis, adsorption, separation, and gas storage. The past decade has witnessed the development of microporous materials (i.e., materials containing pores of dimensions less than 2.0 nm) derived wholly from organic components. Several design strategies have emerged to produce organic polymers with permanent microporosity: i) hypercrosslinked polymers, where extensive crosslinking prevents close packing of polymeric chains, ii) polymers of intrinsic microporosity, where polymers are prepared from rigid, contorted structures that cannot pack efficiently, iii) conjugated microporous polymers, in which the inherent rigidity of most conjugated  $\pi$ -systems lends well to the generation of permanent microporosity, iv) covalent organic frameworks, which are crystalline materials formed by reversible condensation of appropriate multifunctional building blocks. On the basis of recent research progress, this paper will introduce the polymers of intrinsic microporosity and conjugated microporous polymers in major, and the other two kinds of polymers are also involved briefly.

**microporosity, hypercross-linked polymers, polymers of intrinsic microporosity, conjugated microporous polymers, covalent-organic frameworks, adsorption**

**PACS:** 61.43.Gt, 68.43.Mn, 82.35.Lr

**doi:** 10.1360/132011-256