多孔聚咔唑用于二氧化碳捕获与催化转化

王天雄^{1,2}, 韩宝航^{1,2*}

1. 国家纳米科学中心, 中国科学院纳米科学卓越创新中心, 中国科学院纳米系统与多级次制造重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: hanbh@nanoctr.cn

2020-03-27 收稿, 2020-04-28 修回, 2020-05-06 接受, 2020-05-08 网络版发表

国家自然科学基金(21574032, 21674026)、中德科学中心中德合作研究项目(GZ1286)和中国科学院国际伙伴计划(121D11KYSB20170031)资助

摘要 二氧化碳作为一种常见的温室气体, 其浓度的升高造成了全球性的生态环境问题, 有效地捕集和利用二氧化碳, 不仅具有环境保护意义, 也具有工业和经济意义. 有机多孔聚合物(POPs)作为一种新兴的多孔材料, 具有高孔隙率、低密度、可设计的结构和组成、易于官能化和高稳定性等特点, 在气体存储/分离、生物医药、污染处理、能源、催化等领域具有广阔的应用前景. 咔唑类化合物构建的聚咔唑具有微孔结构, 富含氮元素, 对二氧化碳具有高吸附容量和选择性; 功能性基团的引入也有助于进一步提升材料的吸附性能. 线型的二氧化碳分子具有高稳定性, 其转化需要催化剂的参与以实现高效反应. 利用功能性分子直接构建或后修饰策略, 均能制备出具有催化活性的聚咔唑, 多孔性、吸附性、催化活性的结合使聚合物在二氧化碳化学转化、电催化和光催化还原中表现出优异的性能. 与分子催化剂相比, 聚咔唑的多孔性不仅能保证催化位点与反应物充分接触, 而且可实现底物的富集并对反应有限域作用, 提升反应效率和选择性. 作为异相催化剂, 聚咔唑回收方便, 在循环实验中依然能保持高催化活性. 本文将重点介绍多孔聚咔唑的制备方法及其在二氧化碳吸附与催化转化等方面的应用, 分析材料结构与性能的关系, 总结高性能聚合物所需的关键因素.

关键词 咔唑, 有机多孔聚合物, 二氧化碳, 吸附, 转化

二氧化碳(CO₂)作为一种常见的温室气体, 是地球上植物生长和许多工业生产所需的原料, 其来源可以分为两类: 一是自然界中产生的二氧化碳, 另一个是人类生产生活中排放的废气. 理想状态下, 二氧化碳的排放量与消耗量接近平衡, 浓度维持在一定水平, 这有利于保持生态环境的稳定. 但是, 随着人类生产的发展, 尤其是化石燃料的急剧消耗, 大量二氧化碳被排放到自然界中, 导致大气中二氧化碳浓度从工业化前的280 ppm (ppm, 百万分比浓度)上升到目前的约400 ppm^[1], 引起了包括全球变暖、海平面升高、酸雨、海水酸化等一系列生态环境问题. 控制二氧化碳排放、降低大气中二

氧化碳含量已经成为一项关乎全球生态稳定的重大议题.

调控二氧化碳浓度, 一是从源头上调整能源使用比例, 包括降低化石燃料的消耗, 提升新型清洁能源, 例如风能、氢能、太阳能等在生产生活中的使用比重. 二是减少二氧化碳排放并增加其消耗量, 一方面通过提高森林、草地、湿地等覆盖率, 调节自然界自身的碳循环能力; 另一方面通过科学技术, 对大气、燃料以及废气中的二氧化碳进行碳捕集与封存(carbon capture and storage, CCS), 并进一步将捕获到的二氧化碳转化为工业化学品和低碳燃料. 二氧化碳的转化与利用方

引用格式: 王天雄, 韩宝航. 多孔聚咔唑用于二氧化碳捕获与催化转化. 科学通报, 2020, 65: 3389–3400

Wang T X, Han B H. Carbazole-based porous organic polymers for carbon dioxide capture and catalytic conversion (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 3389–3400, doi: 10.1360/TB-2020-0327

法可以分为:化学转化、生物转化、光化学还原、电化学及化学还原等^[2].基态二氧化碳分子的几何构型是线型的,其中的碳原子处于最高氧化态,碳氧双键(O=C)的裂解能高达 $\sim 750 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[3],电子的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)间具有较大的带隙(13.7 eV)^[4].因此,实现二氧化碳的高效转化,需要相应的催化剂参与反应,高催化活性、高选择性、高稳定性以及对二氧化碳有良好的作用力和吸附性是高效催化剂需要具备的特性.

有机多孔聚合物(porous organic polymers, POPs)是一类具有高比表面积、高热/化学稳定性、低密度、易功能化、组分多样的新型多孔材料,在气体吸附与分离、能源、催化、药物传递与释放、水污染处理等领域得到了广泛的研究和应用^[5].POPs,一般以有机小分子为原料,经由聚合反应制备得到,不同特性的构建模块和框架结构赋予其多种多样的功能.咔唑是一类具有刚性稠环结构的含氮芳杂环;其中富电子的氮原子与二氧化碳分子间具有偶极-四极相互作用^[6,7],可以使材料的二氧化碳吸附性能显著提升.与其他含氮化合物(例如三嗪、庚嗪等)相比,咔唑具备更大的共轭体系.另外,咔唑是良好的电子供体单元,具备良好的空穴传输性能,可被用作发光材料的发色基团^[8];而三嗪单元则是常见的电子受体结构,咔唑单元能够与其构成电子供体-受体结构,用作光催化剂^[9].作为含氮化合物,咔唑类单体构建的多孔聚合物不仅富含氮元素,而且具有丰富的微孔($< 2 \text{ nm}$)结构,可高容量、高选择性地吸附二氧化碳;功能性聚咔唑还具备光学、催化等特性.同时,功能化及可聚合的咔唑类分子合成工艺简单成熟,聚合物的制备路径多种多样,极大地丰富了聚咔唑材料的种类和用途,使其在气体和蒸汽吸附、异相催化、传感、电子器件等方面得到了广泛研究和应用^[10].用于吸附和转化二氧化碳,咔唑基聚合物具有极大的优势.含氮的咔唑单元、高比表面积和微孔结构为高吸附性提供组成和结构基础.为进一步提高多孔聚咔唑的吸附性能,可通过改变单体的种类和比例,选择不同的聚合方法、官能团修饰等,对聚合物的孔径分布、孔容、元素组成等进行调节.作为异相催化剂,不同组分的共聚可调控催化剂在框架中的密度,多孔结构能够实现底物的富集并保证反应物在孔道内自由移动和传递,而且对反应有限域作用,使反应具有高效性和高选择性.在吸附和催化反应中,聚合物表现出高

稳定性,分别通过简单的脱附和过滤、洗涤处理就可以重复使用,并依然保持高性能.

本文主要集中在咔唑基多孔聚合物在二氧化碳吸附与催化转化利用等方面的研究和应用,介绍聚合物的制备方法、功能化策略、 CO_2 吸附能力、 CO_2 固定及催化反应等,讨论材料性能与聚合物制备方法、组分、结构、孔径尺寸及分布的关系,分析总结当前材料研究可能遇到的问题和未来的发展方向.

1 多孔聚咔唑的制备方法

咔唑基多孔聚合物的制备方法多种多样,材料的制备需根据小分子化合物的特性和所带官能团选择适当的聚合反应.咔唑苯环的电子云密度高,在无水氯化铁(FeCl_3)的催化下,咔唑单元在3,6位点可发生氧化偶联反应^[11].2012年,本课题组^[12]首次使用三氯化铁作为催化剂,在室温下通过氧化偶联聚合(图1(a)),制备出Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积高达 $2220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的微孔聚咔唑CPOP-1.氧化偶联反应制备聚咔唑具备反应条件温和、产率高、催化剂廉价易得、单体无需官能化等优点,而且单组分的聚合模式能够更精确地控制聚合物的化学组成和框架结构.对于官能团修饰的咔唑类化合物,可以通过其他多种反应制备含有咔唑单元的多孔聚合物.例如经典的碳-碳偶联反应,包括Sonogashira-Hagihara偶联反应^[13]、Suzuki偶联反应^[14]、Yamamoto反应^[15]等(图1(b)~(d))均被成功用来制备多孔咔唑基聚合物.在咔唑单体中引入交联基团,或者在外加交联剂的辅助下,比如二甲氧基甲烷(FDA)^[16]、氯代物^[17]、醛类化合物等^[18],可实现单体间的Friedel-Crafts反应(图1(e)~(g)),得到超交联的多孔聚咔唑.含有氰基的咔唑单体,通过环三聚反应(图1(h)),可以制备出三嗪连接的功能性聚合物^[19];修饰有氨基的单体与醛基化合物发生席夫碱(Schiff-base)反应(图1(i)),得到含有咔唑单元的共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)^[20].除化学合成外,电聚合方法可以直接在电极表面生长出具有高表面密度的咔唑聚合物薄膜^[21].多反应性的构筑单元,可以通过多种连接方式,构建多孔聚咔唑,本课题组^[22,23]利用同步发生的氧化偶联和Friedel-Crafts烷基化反应,制备出数种高比表面积的多孔聚咔唑.其中,对苯二咔唑(图2, 1)制备的CPOP-13在1.0 bar(1 bar = 100 kPa), 273 K的条件下(如果未明确说明,文中的 CO_2 吸附量均为该条件下的测试值)对 CO_2 具有16.8wt%(wt%, 质量百分比)的吸

图1 制备咔唑基聚合物的化学反应示意图。(a) 氧化偶联反应; (b) 菌头-萩原反应; (c) 铃木反应; (d) 山本反应; (e) 二甲氧基甲烷作交联剂; (f) 氯代物作交联剂; (g) 醛作交联剂; (h) 腈的环三聚反应; (i) 席夫碱反应

Figure 1 Schematic chemical reactions for the preparation of carbazole-based polymers. (a) Oxidative coupling reaction; (b) Sonogashira-Hagihara coupling reaction; (c) Suzuki coupling reaction; (d) Yamamoto reaction; (e) dimethoxymethane as a crosslinker; (f) chlorides as crosslinkers; (g) aldehydes as crosslinkers; (h) the cyclotrimerization of nitriles; (i) Schiff-base reaction

附量, 自身含有交联基团的咔唑化合物(图2, 2)制备的CPOP-19也表现出相近的吸附能力(16.7wt%).

2 聚咔唑用于二氧化碳吸附

2.1 氧化偶联反应制备的聚咔唑

作为二氧化碳吸附剂, 多孔聚咔唑具有丰富的氮元素、高比表面积、可调节的孔径结构, 通过改变构建单元、调整元素组成、官能团修饰等手段可以进一步增强材料与CO₂分子的作用力, 从而调整聚合物的吸附性能, 实现高容量、高选择性地吸附CO₂. 通过改变单体中咔唑分子间连接单元的种类, 可以对聚咔唑的多孔性和吸附性能进行调节. 利用这一策略, 本课题组^[12,24,25]设计并合成出一系列咔唑化合物, 其中心结构包括苯、联苯、三联苯、[2.2]对环芳烷、三苯基胺、三苯基苯、四苯乙烯等, 通过氧化偶联反应得到多孔聚咔唑CPOP-1~CPOP-10. 其中, 1,3,5-三-(9-咔唑基)苯(图2, 3)构建的CPOP-1, BET比表面积为2220 m² g⁻¹, 具

有0.62 nm的微孔孔径, CO₂吸附量最高, 达到21.2wt%. 在构建单体类似的聚合物中, 相比含有联苯结构的CPOP-8和含有四联苯结构的CPOP-10, 具有三联苯结构的CPOP-9(图2, 4)比表面积最高, 孔体积最大, CO₂吸附能力也较强(18.2wt%). 而对柔性烷基链连接咔唑形成的分子来说, 烷基链的长度(3~6个碳原子)对聚合物的多孔性没有明显影响, 其中PCz-C3-Cz(图2, 5)能够高容量、高选择性地吸附CO₂^[26]. 阳仁强课题组^[27]设计出含有茚酮结构的咔唑单体(图2, 6), 并经由噻吩格氏试剂处理, 将其改性为茚基叔醇单体(图2, 7). 相对m-1的4个偶联位点, m-2具有5个反应位点, 由m-2制备的咔唑基聚合物P-2的CO₂吸附量约为P-1的1.63倍. 其原因是P-2具有更高的比表面积, 而且引入的噻吩单元和醇基可进一步提升框架网络对CO₂的吸附能力. 在m-1的基础上, 继续在咔唑单元上连接咔唑(图2, 8), 并把茚酮替换为噻吩(图2, 9), 制备出两种咔唑化合物, 氧化偶联分别得到P-G2-Fo和P-G2-T, 其CO₂吸附性能得到进一步提升^[28]. 同时, 阳仁强课题组^[29]通过改变一

图 2 氧化偶联聚合制备多孔聚咔唑的咔唑单体

Figure 2 Illustrated carbazole monomers for porous polycarbazoles constructed *via* oxidative coupling polymerizations

个苯环上的咔唑数量(2, 4, 6), 精调结构单元的空间构型, 构建具有高 CO_2 吸附和选择性的超微孔聚咔唑网络(P-BCz, P-TCz和P-HCz). 其中, 1个苯环上接有4个咔唑的单体制备(图2, 10)的P-TCz具有高比表面积、高 CO_2

等量吸附焓(Q_{st})和吸附容量, CO_2 与超微孔壁间的偶极-四极作用以及 CO_2 与聚咔唑间的路易斯酸碱作用是高吸附焓的主要来源; 而含有6个咔唑的P-HCz对 CO_2/N_2 的选择性最高(273 K时为107, 298 K时为127). 张剑

课题组^[30]报道的咪唑基有机多孔框架(Cz-POFs)系列中,聚合物的性能随着咪唑单元的数量发生变化.其中,咪唑密度高的Cz-1(图2, 11)和Cz-3(图2, 12)构建的Cz-POF-1和Cz-POF-3,相比结构类似但分别只含有2个和3个咪唑单元的化合物构建的Cz-POF-2和Cz-POF-4,具备更高的比表面积和CO₂吸附量.这是由于树枝状的分子结构具有更高的连接性,而且有效减少了分子内插层和孔堵塞,有利于制备出高孔隙率的聚合物.另外,一些由结构特殊的咪唑分子构建的聚合物也显示出高效的吸附性能,比如螺旋桨状的TCzTAT(图2, 13)合成的P-TCzTAT具有18.15wt%的CO₂吸附容量^[31],具有四面体核心的四(4-(9-咪唑基)苯基)甲烷(图2, 14)构建的Cz-TPM不仅能有效捕获CO₂,而且可以串联检测碘化物和汞^[32].除材料的结构外,聚合物的元素组成也是影响CO₂吸附性能的重要因素^[33].刘晓明课题组^[7]合成含有三嗪环的咪唑化合物2,4,6-三咪唑-1,3,5-三嗪(图2, 15),由2,4,6-三咪唑-1,3,5-三嗪氧化偶联制备的MFCMP-1不仅可以高选择性地吸附CO₂,而且能够用作爆炸性分子(硝基苯等)的光化学传感器和Knoevenagel反应的高效催化剂.刘洪来和戴胜课题组^[34]在吡啶分子上接入3个咪唑单元(图2, 16),经氧化偶联反应得到的P-PCz具有极高的CO₂捕获能力(24.51wt%)和循环吸附性能.高的吸附性能不仅与高比表面积、含氮量(7.01wt%)有关,在密度泛函理论的模拟下,相比2,4,6-三咪唑-1,3,5-三嗪和1,3,5-三-(9-咪唑基)苯,2,4,6-三-(9-咪唑基)吡啶具备更高的CO₂结合能. Rajendran等人^[35]设计出一种含有吡啶酰亚胺结构的咪唑单体Cz-pyr-M(图2, 17),Cz-pyr-M氧化偶联制备的Cz-pyr-P对CO₂具备良好的吸附性能(19.41wt%).

构建单元的组分相同,咪唑化合物的结构不同也会影响材料的性能.吡啶分子有5个可连接咪唑的碳原子,咪唑单元所在位置不同时,聚合物的性能也存在差异.由2,6-二(9-咪唑基)吡啶(图2, 18)制备的P-PCz-3相比2,3-二(9-咪唑基)吡啶和2,4-二(9-咪唑基)吡啶制备的聚合物,具有更高的比表面积($S_{\text{BET}}=1417\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$)和CO₂吸附量(25.34wt%)^[36].聚合方法对产物的结构、多孔性、吸附性能等也会产生重要影响^[37].阳仁强课题组^[38]以N-乙烯咪唑(图2, 19)为构建单元,通过单独的自由基聚合或氧化偶联聚合,以及两种方式按不同顺序的组合,制备出4种咪唑基聚合物.其中,先自由基聚合、后氧化聚合得到的P2具备超微孔结构,比表面积、CO₂吸附能力(12.95wt%)也最高;而且聚合物在吸

附循环5次,NaOH(6 mol L⁻¹)或HCl(6 mol L⁻¹)处理1 d后依然保持良好的吸附性能. Kim课题组^[39]选用两种咪唑单体,分别用超交联和氧化偶联的方法制备出4种聚合物,其中,2,7-二咪唑-9,9'-螺双芴(图2, 20)超交联制备的SP-CL在CO₂/N₂(摩尔比为15:85)混合气体的吸附实验中,理想吸附溶液理论(ideal adsorbed solution theory, IAST)计算得到的CO₂吸附选择性高达155(298 K).

2.2 其他聚合方法制备的含有咪唑单元的聚合物

蒋加兴课题组^[14]利用1,3,6,8-四溴咪唑(图3, 1)与硼酸化合物间的Suzuki偶联反应制备共轭微孔聚合物(conjugated microporous polymers, CMPs).并通过改变咪唑氮原子的取代基团(氢或乙基)和苯二硼酸的几何形状(间/对苯二硼酸),调整聚合物的多孔性;1,3,6,8-四溴咪唑(TBrCz)与对苯二硼酸制备的PPTBC,比表面积和吸附性能最高.在制备PPTBC的基础上,引入1,3,6,8-四溴苊(TBrPy),调节TBrCz与TBrPy的投料比例,进行三组分聚合,得到的CMPs中,TBrCz与TBrPy物质的量比为3/2的CP-CMP5比表面积最高($S_{\text{BET}}=2241\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$),CO₂吸附量达到20.11wt%(273 K, 1.13 bar)^[40]. Liao等人^[15]利用Yamamoto反应,进行咪唑单体的自聚,以及与其他含氮化合物的共聚,并调整不同单体的比例,制备了一系列多孔性、吸附性不同的CMPs.其中,3,6-二溴-9-(4-溴苯基)咪唑(图3, 2)与3,5-二溴吡啶制备的聚合物具有良好的CO₂吸附能力(7.5wt%~14.0wt%),含有50 mol%吡啶单元的PCZN-10在CO₂/N₂(体积比: 15:85)混合气体中,IAST计算得到的CO₂选择性为164.

用于氧化偶联聚合制备聚咪唑的单体,在外加交联剂的作用下也可以通过超交联聚合,得到多孔聚咪唑.刘洪来和戴胜课题组^[16]使用FDA为外交联剂,咪唑和2,4,6-三咪唑-1,3,5-三嗪(图2, 15)为单体制备超交联多孔聚合物(hypercrosslinked porous polymers, HCPs),由于三嗪单元的存在,TSP-2具有较高的比表面积和CO₂吸附容量(18.0wt%).1,3,5-三-(9-咪唑基)苯(图2, 3)经超交联反应制备的FCTCz与氧化偶联制备的CPOP-1相比,微孔孔径变大,比表面积和吸附能力相当^[41].含吡啶和咪唑单元的化合物(图3, 3)构建的超交联微孔聚合物InCz-HCP2在CO₂选择性吸附上显示出良好的性能^[42].除FDA外,氯代物也可以作为交联剂.喻桂朋和潘春跃课题组^[17]通过改变交联剂的长度来调节材料的孔径,4,4'-二(氯甲基)-1,1'-联苯与咪唑反应构建的NOP-50B,同1,4-二氯甲基苯制备的NOP-50A相比,具

图3 构建含咔唑单元多孔聚合物的咔唑单体

Figure 3 Illustrated carbazole monomers for porous polymers containing carbazole units

有更高的比表面积和更大的孔径,但二者的孔容和 CO_2 吸附性能接近.在HCPs的制备过程中,路易斯酸氯化铝或氯化铁经常被用作催化剂,使后处理过程变得繁琐,而且残留的金属也会干扰聚合物的性能.在反应中使用超强酸三氟甲磺酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)代替金属催化剂,可以实现一系列高孔隙率超交联聚咔唑的快速合成.由三-(4-(9-咔唑基)苯基)胺(图3, 4)构建的HC-PCz-8具有较高的比表面积、 CO_2 吸附能力;尤其在较高温度下(298 K)依然保持高吸附量(15.4wt%)^[43].

腈类化合物的环三聚反应是构建共价三嗪骨架(covalent triazine-based frameworks, CTFs)的经典反应,利用含有氰基的咔唑化合物即可制备含有咔唑单元的CTFs.最简单的结构,3,6-二氰基咔唑(图3, 5)通过氯化锌(ZnCl_2)参与的离子热反应,制备的NPTN-1具有较高的比表面积($S_{\text{BET}}=1187 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)和 CO_2 吸附性能(13.3wt%)^[19].改变咔唑氮原子的取代基,可以调节聚合物的性能,由2-(3,6-二氰基-9-咔唑基)乙酸乙酯(图3, 6)制备的三嗪类聚合物NOP-20相比NPTN-1,对 CO_2 具有更高的吸附选择性^[44].利用功能性基团对聚合物进行修饰,既可以利用带有特定官能团的化合物直接构建聚合物;也可以采用后修饰的策略,先制备聚合物,再对材料进行功能化.喻桂朋课题组^[45]利用以上两种方式,分别制备出含有羧酸或酰肼基团的CTFs,用于低压下二氧化碳的捕集.其中,含有乙酸乙酯基团的咔

唑单体(图3, 6)制备的CTF-CSU20,经过酯的水解或氨解反应,就得到带有羧酸(CTF-CSU36@post)或酰肼的聚合物(CTF-CSU37@post);同时,通过乙酸单体(图3, 7)或酰肼单体(图3, 8)的直接聚合,可以得到CTF-CSU36@pre和CTF-CSU37@pre.就多孔性和功能性而言,CTF-CSU20的比表面积最高;经后修饰得到的聚合物相比直接制备的聚合物,比表面积、官能团相对含量、吸附性能更高,CTF-CSU37@post在273 K, 0.15 bar下具有最高的 CO_2 容量(5.7wt%),在 CO_2/N_2 (摩尔比为15:85)混合气体中,IAST计算得到的 CO_2 选择性为145.9(273 K).

部分聚咔唑的多孔性以及 CO_2 吸附性能的数据列在表1中,结合以上描述和表1中的数据可以看出,在咔唑基多孔聚合物中,高比表面积、高孔容、适当的孔径有助于提升材料的吸附性能;引入与 CO_2 分子存在相互作用的结构,比如吡啶、胍等,有助于提升聚合物的吸附容量和选择性.构建高性能的聚咔唑,需要从单体结构、聚合物组分、官能化、制备方法等多方面进行设计和优化.

3 多孔聚咔唑用于二氧化碳催化转化

高效捕集 CO_2 有助于改善环境问题,将 CO_2 有效地进行转化,不仅能保护环境,而且具有工业意义.用于催化的多孔聚咔唑,其催化位点或催化活性的来源多

表 1 多孔聚咪唑的二氧化碳吸附性能^{a)}

Table 1 Carbon dioxide adsorption performances of porous polycarbazoles

聚合物	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \text{g}^{-1})^{\text{b)}$	$V_{\text{total}}(\text{m}^3 \text{g}^{-1})^{\text{c)}$	$D_{\text{pore}}(\text{nm})^{\text{d)}$	CO_2 吸附量($\text{wt}\%$) ^{e)}	$Q_{\text{st}}(\text{kJ mol}^{-1})^{\text{f)}$	CO_2/N_2 选择性 ^{g)}	文献
PPTBC	917	0.81	-	12.89 (1.13)	-	35.4	[14]
PCZN-10	391	-	1.69	7.5	31.8	45.5	[15]
CPOP-1	2220	1.293	0.62	21.2	27	25	[12]
TSP-2	913	0.82	-	18.0	30.2	38	[16]
NPTN-1	1187	0.93	0.35~0.71, 1.1~2.0	13.3	34	-	[19]
CPOP-13	890	0.468	0.63, 0.66	16.8	34.2	-	[22]
CPOP-19	1130	0.80	0.59	16.7	31.2	-	[23]
CPOP-8	1610	1.71	0.63	16.5	-	-	[25]
CPOP-9	2440	2.04	0.63	18.2	24.5	-	[25]
CPOP-10	1110	1.76	0.63	14.8	-	-	[25]
PCz-C3-Cz	862	0.54	0.545	16.8	26.40	47.7	[26]
P-1	611	0.95	1.19	8.9(1.1)	38.8	18	[27]
P-2	1222	1.55	1.19	14.5(1.1)	30.9	16	[27]
P-G2-T	978	-	0.96	17.40(1.1)	34.22	25	[28]
P-G2-Fo	908	-	0.90	18.05(1.1)	33.81	36	[28]
P-BCz	640	0.85	0.52, 1.00	9.27(1.1)	38.10	18.2	[29]
P-TCz	1109	1.31	0.54, 1.00	16.02(1.1)	44.12	35.8	[29]
P-HCz	790	1.20	0.54, 1.10	9.41(1.1)	37.90	106.5	[29]
Cz-POF-1	2065	1.57	0.55, 0.81, 1.2	20.2	25.3	19	[30]
Cz-POF-2	671	0.42	0.55, 0.81, 1.2	7.7	24.8	26	[30]
Cz-POF-3	1927	1.35	0.55, 0.81, 1.2	21.0	27.8	23	[30]
Cz-POF-4	914	0.60	0.55, 0.81, 1.2	12.1	27.8	37	[30]
P-TCzTAT	1028	0.76	0.54	18.15(1.1)	33.42	29.3	[31]
Cz-TPM	713.2	0.60	0.33, 0.70	9.8	31.3	27.1	[32]
MFCMP-1	843	0.521	0.69, 0.83, 1.84	16.2	25.9	31	[7]
P-PCz	1647	1.22	-	24.51	30.9	32	[34]
P-PCz-3	1417	-	-	25.34	25.2	22	[36]
CP-CMP5	2241	2.07	1.1	20.11(1.13)	-	20.5	[40]
FCTCz	1845	2.91	0.98, 1.58	20.37(1.13)	26.38	26.1	[41]
InCz-HCP2	1421	1.48	0.90, 1.45	15.75(1.13)	-	29.0	[42]
NOP-50A	997	1.92	0.55, 1.38	18.8	46.7	-	[17]
NOP-50B	1581	1.80	0.63, 1.40	17.3	43.7	-	[17]
HC-PCz-8	1688	1.11	-	18.9	20.4	17(298 K)	[43]
CTF-CSU20	952	1.00	-	11.8	32.0	-	[45]
CTF-CSU37@- post	488	0.39	1.5, 0.5~10	15.9	30.7	-	[45]
CTF- CSU37@pre	214	0.22	<2.0	6.5	34.5	-	[45]
P2	878	1.00	0.54	12.95	32	-	[38]

a) “-”表示原文献未给出明确数据; b) 利用BET模型从氮气吸-脱附等温线的吸附分支中计算出的比表面积; c) 聚合物的总孔体积; d) 主要微孔孔径; e) 在273 K, 特定压力下的 CO_2 吸附量, 括号内为压力值(bar), 未列出的默认为1.0 bar; f) 零吸附或低吸附量时 CO_2 的等量吸附焓; g) 使用初始斜率计算出Henry定律常数的比率, 估算 CO_2/N_2 选择性(273 K)

种多样. 适当构建单元的组合, 可得到本身具有催化活性的有机多孔骨架; 小分子催化剂也可以作为单体或单体的一部分直接制备聚吡唑; 具有反应性的催化剂通过后修饰策略接枝到孔壁上, 也能使材料具有催化活性. 另外, 催化剂与聚吡唑组合制备的复合材料, 其催化能力也能得到提升. 在催化过程中, 多孔性、吸附性和催化活性可以发挥协同作用, 被固定在框架上的催化位点分散性高, 能够与底物充分接触; 多孔性和高吸附性使 CO_2 富集, 提高催化效率. 而且大多数POPs不具备溶解性, 化学稳定性高, 在异相催化体系中, 催化剂的分离、回收、循环利用易于实现. 这些特性保证聚吡唑催化剂能够高效稳定地用于多种方式的 CO_2 转化, 包括化学催化、电催化和光催化等.

催化剂与聚吡唑的组合可得到催化活性的聚吡唑, Bhaumik课题组^[46]用吡唑和1,4-二溴甲基苯制备超交联聚合物HMP-1. 在聚合物HMP-1表面生长钯(Pd)纳米粒子, 得到的Pd@HMP-1^[47], 其中钯负载量为4.52wt%, 颗粒尺寸在10~15 nm, BET比表面积由HMP-1的 $913 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 下降到 $384 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 优势孔径由1.6 nm下降到1.1 nm. 在1 MPa的 CO_2 气氛下, Pd@HMP-1对多种胺类单体的甲酰化反应(图4(a)), 具有高催化活性(产率: 79%~97%)和循环稳定性. 类似地, 4,4'-二(溴甲基)-1,1'-联苯交联吡唑可得到HMP-2, 再经表面负载银(Ag)纳米粒子, 得到的Ag-HMP-2在0.1 MPa的 CO_2 氛围下可高效催化tetramic acid(图4(b))和炔丙酸(图4(c))的合成^[48]. 由3,6-二氨基-9-甲基吡唑制备的含有三嗪环的聚合物CTF-CSU19, 用作无金属催化剂, 在温和的条件下(0.1 MPa, 25°C)就可以高效地催化 CO_2 与环氧化物间的环加成反应(图4(d))^[49].

电催化和光催化还原 CO_2 可以高效绿色地将 CO_2 转化为低碳燃料, 比如一氧化碳(CO)、甲烷、乙烯等, 以及甲酸、甲醇、甲醛等重要化工产品. Daasbjerg课题组^[21]使用含有铁卟啉的吡唑单体, 通过电聚合的方式, 在玻璃碳(GC)或铟锡氧化物(ITO)上生长聚合物薄膜, 并在含有饱和 CO_2 的无水乙腈中评估其电催化 CO_2 还原为CO的潜力. 本课题组^[50]设计并制备了含有联吡啶(CPOP-30)和菲罗啉(CPOP-31)结构的多孔聚吡唑, 络合金属铼(Re(I))后的CPOP-30-Re和CPOP-31-Re(图5)具有7.6wt%~9.4wt%的 CO_2 吸附容量. CPOP-30-Re和CPOP-31-Re的LUMO值(导带底部)分别为-1.24和-0.62 V(vs. NHE), 价带边缘值分别为1.11和1.68 V(vs. NHE), 两种聚合物均具有比 CO_2/CO 更负的还原电位

图4 聚吡唑催化的二氧化碳转换反应. (a) 胺的甲酰化反应; (b) 炔丙胺与二氧化碳的反应; (c) 炔丙酸的合成; (d) 环氧化物与二氧化碳的环加成反应

Figure 4 Chemical conversions of carbon dioxide catalyzed by polycarbazoles. (a) Formylation reaction of amines; (b) the reaction between propargylic amines and carbon dioxide; (c) the synthesis of propionic acids; (d) cycloaddition reaction of epoxides and carbon dioxide

图5 聚合物CPOP-30-Re和CPOP-31-Re的化学结构

Figure 5 Chemical structures of CPOP-30-Re and CPOP-31-Re

(-0.53 V vs. NHE), 这表明它们具有光还原 CO_2 产生CO的潜力. 在装备390 nm滤光片的氙气灯照射下, 三乙醇胺(TEOA)作为牺牲剂, CPOP-30-Re的CO产生速率可达到 $623 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 而且具有高选择性(97.8%)和高循环稳定性(4个循环后活性保持在83%左右). 无牺牲剂、助催化剂参与是光催化 CO_2 还原的研究重点

和难点,尤其在纯有机聚合物作为催化剂的情况下更难实现. 二维COFs材料(2D COFs)在光诱导的一些应用中,光生载流子能够沿着二维平面和 π -堆积方向传递^[51],共轭结构使2D COF具备良好的光捕获性能和光生电荷迁移能力^[52],高结晶性有利于减少在缺陷部位发生的光生电子-空穴的复合和电荷俘获^[53]. 另外,不同电子特性的构建单元可灵活组合,从而调节COFs的光电特性(导带、价带的位置,带隙宽度,光吸收区域等)和物理性能(多孔性、元素组成、稳定性等). 因此,COFs作为光催化剂具有巨大的发展潜力. 叶立群和孔岩课题组^[9]以9-乙基咔唑-2,7-二甲醛为电子给体,三-(4-氨基苯基)三嗪为电子受体,制备出具有电子供体-受体(D-A)结构的2D COF(CT-COF). CT-COF的导带最小值(-0.88 V vs. NHE)低于CO₂还原为CO的电位,价带最大值(1.16 V vs. NHE)高于水氧化电位(O₂/H₂O, 0.82 V vs. NHE). 这表明CT-COF光催化CO₂还原在热力学上是可行的. 作为无金属催化剂,在可见光照射(420 nm)和气态水的参与下,无需助催化剂和牺牲剂,CT-COF可选择性地将CO₂还原为CO(98%),速率达到102.7 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$,相同条件下是类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)的68.5倍.

4 总结与展望

多孔聚咔唑作为一种高度稳定的有机聚合物,可设计的框架结构、可调整的孔径尺寸以及可选择的单体/元素组成等,使其能够高容量、高选择性地吸附CO₂. 方便灵活的功能化方式有助于构建具有催化活性的聚咔唑,作为异相催化剂,多孔性、吸附性、不溶性、稳定性赋予聚咔唑高活性和循环利用性. 并且在CO₂的化学转化、电催化和光催化等领域都得到了研

究和应用.

目前,聚咔唑吸附能力的调节和改善,大多是通过调整单体的结构、组成等特性实现. 利用功能基团对单体或聚合物进行修饰是制备功能性多孔聚合物的常用策略,在咔唑单体或聚咔唑中引入与CO₂具有相互作用的官能团,应被更广泛用于提升咔唑基聚合物的CO₂吸附性能. 同时,用于催化CO₂转化的咔唑基聚合物的种类和数量存在局限,将咔唑单体与功能性分子(例如可催化CO₂转化的催化剂)组合,可方便地构建同时具备高CO₂吸附能力和催化活性的咔唑基聚合物. 聚合物的构建方法则更多地集中在氧化偶联反应、碳-碳偶联反应制备的共轭微孔聚合物以及交联反应制备的超交联聚合物,共价有机框架(COFs),包括部分共价三嗪框架(CTFs),是由构建单元按照拓扑学排列构建的具备结晶性、规则结构和孔道的功能性多孔聚合物^[54]. 含有咔唑单元的COFs^[9,20],通过改变组成单元的种类、比例等可精确调控材料的性能;规则的结构、均一的孔径有助于聚合物的吸附性能和催化选择性得到进一步的提升. 功能化基团的引入以及在COFs材料制备中对单体几何构型的要求,会提升咔唑类单体制备的复杂性,但咔唑基多孔聚合物依然具备广阔的发展空间和应用前景.

实现聚咔唑的实际应用,其合成工艺、生产成本、易加工性、大批量制备技术等都需要进一步优化以满足生产的需求. 相关器件的制备需要材料具备良好的加工性,具备溶解性的咔唑基聚合物在满足加工性的同时具备特定功能性^[55],易于根据应用对象的需求制备出特定形状和规格的材料. 未来材料的研发,应更多地集中在利用来源丰富的原料,制备出具有高性能、高选择性、高循环稳定性的无金属多孔聚咔唑.

参考文献

- 1 Vergara J, McKesson C, Walczak M. Sustainable energy for the marine sector. *Energy Policy*, 2012, 49: 333–345
- 2 Mikkelsen M, Jørgensen M, Krebs F C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 43–81
- 3 Tu W, Zhou Y, Zou Z. Photocatalytic conversion of CO₂ into renewable hydrocarbon fuels: State-of-the-Art accomplishment, challenges, and prospects. *Adv Mater*, 2014, 26: 4607–4626
- 4 Sun Z, Talreja N, Tao H, et al. Catalysis of carbon dioxide photoreduction on nanosheets: Fundamentals and challenges. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 7610–7627
- 5 Das S, Heasman P, Ben T, et al. Porous organic materials: Strategic design and structure-function correlation. *Chem Rev*, 2017, 117: 1515–1563
- 6 Babarao R, Dai S, Jiang D. Functionalizing porous aromatic frameworks with polar organic groups for high-capacity and selective CO₂ separation: A molecular simulation study. *Langmuir*, 2011, 27: 3451–3460
- 7 Zhang Y, Sigen A, Zou Y, et al. Gas uptake, molecular sensing and organocatalytic performances of a multifunctional carbazole-based conjugated

- microporous polymer. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13422–13430
- 8 van Dijken A, Bastiaansen J J A M, Kiggen N M M, et al. Carbazole compounds as host materials for triplet emitters in organic light-emitting diodes: Polymer hosts for high-efficiency light-emitting diodes. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 7718–7727
- 9 Lei K, Wang D, Ye L, et al. A metal-free donor-acceptor covalent organic framework photocatalyst for visible-light-driven reduction of CO₂ with H₂O. *ChemSusChem*, 2020, 13: 1725–1729
- 10 Chen Q, Han B H. Microporous polycarbazole materials: From preparation and properties to applications. *Macromol Rapid Commun*, 2018, 39: 1800040
- 11 Morin J F, Leclerc M, Adès D, et al. Polycarbazoles: 25 Years of progress. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 761–778
- 12 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
- 13 Dawson R, Laybourn A, Clowes R, et al. Functionalized conjugated microporous polymers. *Macromolecules*, 2009, 42: 8809–8816
- 14 Wang X, Zhao Y, Wei L, et al. Synthetic control of pore properties in conjugated microporous polymers based on carbazole building blocks. *Macromol Chem Phys*, 2015, 216: 504–510
- 15 Liao Y, Cheng Z, Trunk M, et al. Targeted control over the porosities and functionalities of conjugated microporous polycarbazole networks for CO₂-selective capture and H₂ storage. *Polym Chem*, 2017, 8: 7240–7247
- 16 Zhu X, Mahurin S M, An S H, et al. Efficient CO₂ capture by a task-specific porous organic polymer bifunctionalized with carbazole and triazine groups. *Chem Commun*, 2014 50: 7933–7936
- 17 Chen D, Gu S, Fu Y, et al. Tunable porosity of nanoporous organic polymers with hierarchical pores for enhanced CO₂ capture. *Polym Chem*, 2016, 7: 3416–3422
- 18 Katsoulidis A P, Dyar S M, Carmieli R, et al. Copolymerization of terephthalaldehyde with pyrrole, indole and carbazole gives microporous POFs functionalized with unpaired electrons. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 10465–10473
- 19 Wu S, Liu Y, Yu G, et al. Facile preparation of dibenzoheterocycle-functional nanoporous polymeric networks with high gas uptake capacities. *Macromolecules*, 2014, 47: 2875–2882
- 20 EL-Mahdy A F M, Young C, Kim J, et al. Hollow microspherical and microtubular [3 + 3] carbazole-based covalent organic frameworks and their gas and energy storage applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 9343–9354
- 21 Hu X M, Salmi Z, Lillethorup M, et al. Controlled electropolymerisation of a carbazole-functionalised iron porphyrin electrocatalyst for CO₂ reduction. *Chem Commun*, 2016, 52: 5864–5867
- 22 Zhu J H, Chen Q, Sui Z Y, et al. Preparation and adsorption performance of cross-linked porous polycarbazoles. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 16181–16189
- 23 Pan L, Chen Q, Zhu J H, et al. Hypercrosslinked porous polycarbazoles via one-step oxidative coupling reaction and Friedel-Crafts alkylation. *Polym Chem*, 2015, 6: 2478–2487
- 24 Chen Q, Liu D P, Luo M, et al. Nitrogen-containing microporous conjugated polymers via carbazole-based oxidative coupling polymerization: Preparation, porosity, and gas uptake. *Small*, 2014, 10: 308–315
- 25 Chen Q, Liu D P, Zhu J H, et al. Mesoporous conjugated polycarbazole with high porosity via structure tuning. *Macromolecules*, 2014, 47: 5926–5931
- 26 Gu C, Bao Y, Huang W, et al. Four simple structure carbazole-based conjugated microporous polymers with different soft connected chains. *Macromol Chem Phys*, 2016, 217: 748–756
- 27 Qiao S, Du Z, Yang R. Design and synthesis of novel carbazole-spacer-carbazole type conjugated microporous networks for gas storage and separation. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 1877–1885
- 28 Qiao S, Wang T, Huang W, et al. Dendrimer-like conjugated microporous polymers. *Polym Chem*, 2016, 7: 1281–1289
- 29 Qiao S, Huang W, Wei H, et al. Fine tailoring the steric configuration of initial building blocks to construct ultramicroporous polycarbazole networks with high CO₂ uptake and selectivity of CO₂ over N₂. *Polymer*, 2015, 70: 52–58
- 30 Zhang X, Lu J, Zhang J. Porosity enhancement of carbazolic porous organic frameworks using dendritic building blocks for gas storage and separation. *Chem Mater*, 2014, 26: 4023–4029
- 31 Qiao S, Wei H, Wang T, et al. A ribbon-like ultramicroporous conjugated polycarbazole network for gas storage and separation. *New J Chem*, 2016, 40: 3172–3176
- 32 Dang Q Q, Wan H J, Zhang X M. Carbazolic porous framework with tetrahedral core for gas uptake and tandem detection of iodide and mercury. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 21438–21446
- 33 Liu X, Xu C, Yang X, et al. An amine functionalized carbazolic porous organic framework for selective adsorption of CO₂ and C₂H₂ over CH₄. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019 275: 95–101
- 34 Jin T, Xiong Y, Zhu X, et al. Rational design and synthesis of a porous, task-specific polycarbazole for efficient CO₂ capture. *Chem Commun*,

- 2016, 52: 4454–4457
- 35 Rajendran N, Samuel J, Amin M O, et al. Carbazole-tagged pyridinic microporous network polymer for CO₂ storage and organic dye removal from aqueous solution. *Environ Res*, 2020, 182: 109001
- 36 Jiang F, Jin T, Zhu X, et al. Substitution effect guided synthesis of task-specific nanoporous polycarbazoles with enhanced carbon capture. *Macromolecules*, 2016, 49: 5325–5330
- 37 Saleh M, Baek S B, Lee H M, et al. Triazine-based microporous polymers for selective adsorption of CO₂. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 5395–5402
- 38 Huang W, Gu C, Wang T, et al. Effect of two facile synthetic strategies with alterable polymerization sequence on the performance of *N*-vinyl carbazole-based conjugated porous materials. *RSC Adv*, 2014, 4: 62525–62531
- 39 Saleh M, Kim K S. Highly selective CO₂ adsorption performance of carbazole based microporous polymers. *RSC Adv*, 2015, 5: 41745–41750
- 40 Yu M, Wang X, Yang X, et al. Conjugated microporous copolymer networks with enhanced gas adsorption. *Polym Chem*, 2015, 6: 3217–3223
- 41 Yang X, Yu M, Zhao Y, et al. Hypercrosslinked microporous polymers based on carbazole for gas storage and separation. *RSC Adv*, 2014, 4: 61051–61055
- 42 Chang D, Yu M, Zhang C, et al. Indolo[3,2-*b*]carbazole-containing hypercrosslinked microporous polymer networks for gas storage and separation. *Microporous Mesoporous Mater*, 2016, 228: 231–236
- 43 Zhu X, Ding S, Abney C W, et al. Superacid-promoted synthesis of highly porous hypercrosslinked polycarbazoles for efficient CO₂ capture. *Chem Commun*, 2017, 53: 7645–7648
- 44 Liu Y, Wu S, Wang G, et al. Control of porosity of novel carbazole-modified polytriazine frameworks for highly selective separation of CO₂-N₂. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 7795–7801
- 45 Fu Y, Wang Z, Fu X, et al. Acid/hydrazide-appended covalent triazine frameworks for low-pressure CO₂ capture: Pre-designable or post-synthesis modification. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 21266–21274
- 46 Bhunia S, Banerjee B, Bhaumik A. A new hypercrosslinked supermicroporous polymer, with scope for sulfonation, and its catalytic potential for the efficient synthesis of biodiesel at room temperature. *Chem Commun*, 2015, 51: 5020–5023
- 47 Molla R A, Bhanja P, Ghosh K, et al. Pd Nanoparticles decorated on hypercrosslinked microporous polymer: A highly efficient catalyst for the formylation of amines through carbon dioxide fixation. *ChemCatChem*, 2017, 9: 1939–1946
- 48 Ghosh S, Ghosh A, Riyajuddin S, et al. Silver nanoparticles architected HMP as a recyclable catalyst for tetramic acid and propiolic acid synthesis through CO₂ capture at atmospheric pressure. *ChemCatChem*, 2020, 12: 1055–1067
- 49 Yu W, Gu S, Fu Y, et al. Carbazole-decorated covalent triazine frameworks: Novel nonmetal catalysts for carbon dioxide fixation and oxygen reduction reaction. *J Catal*, 2018, 362: 1–9
- 50 Liang H P, Acharjya A, Anito D A, et al. Rhenium-metalated polypyridine-based porous polycarbazoles for visible-light CO₂ photoreduction. *ACS Catal*, 2019, 9: 3959–3968
- 51 Jin S, Supur M, Addicoat M, et al. Creation of superheterojunction polymers via direct polycondensation: Segregated and bicontinuous donor-acceptor π -columnar arrays in covalent organic frameworks for long-lived charge separation. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7817–7827
- 52 Wang X, Chen L, Chong S Y, et al. Sulfone-containing covalent organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution from water. *Nat Chem*, 2018, 10: 1180–1189
- 53 Wei S, Zhang F, Zhang W, et al. Semiconducting 2D triazine-cored covalent organic frameworks with unsubstituted olefin linkages. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 14272–14279
- 54 Diercks C S, Yaghi O M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework. *Science*, 2017, 355: 923–931
- 55 Bandyopadhyay S, Kundu S, Giri A, et al. A smart photosensitizer based on a red emitting solution processable porous polymer: Generation of reactive oxygen species. *Chem Commun*, 2018, 54: 9123–9126

Summary for “多孔聚咔唑用于二氧化碳捕获与催化转化”

Carbazole-based porous organic polymers for carbon dioxide capture and catalytic conversion

Tianxiong Wang^{1,2} & Baohang Han^{1,2*}¹ CAS Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, CAS Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, China;² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China* Corresponding author, E-mail: hanbh@nanoctr.cn

Carbon dioxide is a kind of notorious greenhouse gas, and its rapidly increased concentration has caused global ecological and environmental problems. The efficient capture and conversion of carbon dioxide not only possess significance for environment, but also contribute to the development of industry and economy. Porous organic polymers (POPs) are a new class of porous materials that possess high porosity, high thermal/chemical stability, low density, designable structures and compositions, and facile functionalization strategies. POPs have been widely researched and applied in gas storage/separation, biomedicine, contaminant treatment, energy, catalysis and other fields.

Polycarbazoles and polymers containing carbazole units can be constructed through various reactions depending on the structure and property of monomers. The oxidative coupling reaction and other reactions, such as Sonogashira-Hagihara coupling reaction, Suzuki coupling reaction, and Yamamoto reaction, have been employed to the construction of conjugated porous polymers. Monomers with suitable functional groups are utilized to fabricate hypercrosslinked porous polycarbazoles. Triazine-based polymers can be prepared from nitriles by a cyclotrimerization reaction. Covalent organic frameworks are constructed through Schiff-base reaction between amine-modified monomers and aldehyde compounds. Moreover, electropolymerization is a facile method to deposit porous films with a high monomer density on the surface of electrodes.

Carbazole-based porous organic polymers possess microporous structures and abundant nitrogen contents, which show high sorption capacity and selectivity for carbon dioxide. For example, CPOP-1 constructed from 1,3,5-tri(9-carbazolyl)-benzene possesses a high adsorbing capacity of 21.2wt% at 273 K and 1.0 bar. Furthermore, the introduction of functional moieties, such as pyridine and hydrazine, helps to improve the adsorption performance. The transformation of linear carbon dioxide requires a significant energy input because of its thermodynamic stability, the dissociation energy of C=O bond is $\sim 750 \text{ kJ mol}^{-1}$. The participation of catalysts is essential to promote the efficiency of conversion. Polycarbazoles with intrinsic catalytic activities can be facilely constructed through polymerizations of functionalized monomers and post-modification strategies. The combination of porosity, adsorption, and catalytic property endows the polymers with excellent performances in chemical conversions of carbon dioxide (such as formylation and cycloaddition reaction), electrocatalytic and photocatalytic reduction reactions. As compared with analogous molecular catalysts, the high porosity of polycarbazoles not only guarantees that the active sites are fully exposed to reactants, but also gathers the substrates and restricts the reaction region to achieve the enhanced efficiency and selectivity. As heterogeneous catalysts, it is facile to separate and recycle the polymers from the catalytic system, and the catalysts still maintain high catalytic performance in cycling experiments.

carbazole, porous organic polymer, carbon dioxide, adsorption, conversiondoi: [10.1360/TB-2020-0327](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0327)