

## 傅克烷基化反应在超高交联聚合物中的应用

安万凯\* 吴璐璐 金 秋 史力军 潘振良\*

(河南农业大学理学院, 郑州 450002)

**摘要:** 超高交联聚合物主要是通过傅克烷基化反应来制备的, 具有合成简单、多孔、无毒、结构稳定、质轻等特点。本文介绍了傅克烷基化反应的条件和机理, 展示了超高交联聚合物的合成方法及这些材料在气体储存/分离、水处理、催化、传感等领域中的应用, 并对傅克烷基化反应与超高交联聚合物的进一步结合做出了展望。

**关键词:** 傅克烷基化反应; 超高交联聚合物; 吸附; 催化

**中图分类号:** G64; O62

## Application of Friedel-Crafts Alkylation Reaction in Hypercrosslinked Polymers

AN Wan-Kai\* WU Lu-Lu JIN Qiu SHI Li-Jun PAN Zhen-Liang\*

(College of Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, P. R. China)

**Abstract:** Constructed mainly via Friedel-Crafts alkylation reaction, hypercrosslinked polymers (HCPs) possess significant advantages, such as easy to synthesize, porous, non-toxic, structurally stable and lightly weighted. This paper briefly describes the general reaction conditions and mechanism of the conversion. Meanwhile, the synthesis strategy of some HCP materials and their diverse applications in gas adsorption/separation, water-treatment, catalysis, and sensing etc. are also be displayed here. Additionally, we point out the further combination between Friedel-Crafts alkylation reaction and HCPs in the future.

**Key Words:** Friedel-Crafts reaction; Hypercrosslinked polymers; Absorption; Catalysis

众所周知, 各种各样的材料在工业、航天以及人们的日常生活中都具有非常重要的用途。作为合成材料的一种, 有机高分子材料是有机小分子通过交联、缩合等反应得到的具有较大相对分子质量的一类物质, 如聚氯乙烯<sup>[1]</sup>、尼龙<sup>[2]</sup>、酚醛树脂<sup>[3]</sup>、脲醛树脂<sup>[4]</sup>等。20世纪70年代初, 前苏联科学家Davankov率先利用傅克烷基化反应<sup>[5]</sup>以及后交联的方法开发出了具有应用前景的“Davankov型树脂”, 即超高交联聚合物(Hypercrosslinked Polymers, HCPs)<sup>[6,7]</sup>。本文通过介绍HCPs的合成、特点以及应用, 来激发学生的学习兴趣, 加深他们对傅克烷基化反应的理解, 同时希望借此开发他们“学以致用”的思维, 即“利用基础有机化学反应来设计有意思的、甚至有用的化学产品或材料”, 从而达到对知识点掌握的终极目的。我们将从傅克烷基化反应的一般条件、反应历程<sup>[8]</sup>以及该反应在HCP材料合成中的应用(包括材料的合成以及性能等)等方面给予一一介绍。

\*通讯作者, Email: anwk16@sina.com; panzhenliang@sina.com

基金资助: 河南省高等学校重点科研项目(18A150006); 国家自然科学基金(21702049)

## 1 傅克烷基化反应的历程以及影响因素概述

傅克烷基化反应是有机化学中最基础、最实用的化学反应之一。该反应自1877年被法国化学家Friedel和美国化学家Crafts共同发现以来,已在功能性有机小分子以及高分子材料的合成中发挥了极为重要的作用<sup>[5-7]</sup>。作为芳香烃的特征反应,此反应是由芳香环与卤代烃、烯烃、醇、醚之间发生的亲电取代过程,需Lewis酸或质子酸催化才能顺利进行(图1)。

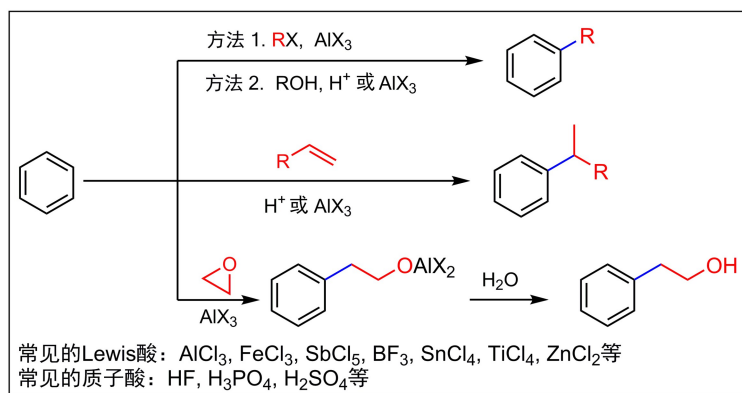


图1 傅克烷基化反应

傅克烷基化反应是由富电的芳香环进攻缺电物种而引起的,其反应过程如下:首先,烷基化试剂在催化剂作用下先生成碳正离子( $R^+$ )并与芳香环迅速结合,形成 $\pi$ -络合物;然后, $R^+$ 与 $\pi$ 电子进一步作用,导致 $\pi$ -络合物变为更加不稳定的 $\sigma$ -络合物,此为反应的决速步;最后, $\sigma$ -络合物失去质子,生成烷基化产物。在催化量的Lewis酸的协助下,芳环与卤代烃的反应历程如图2所示。

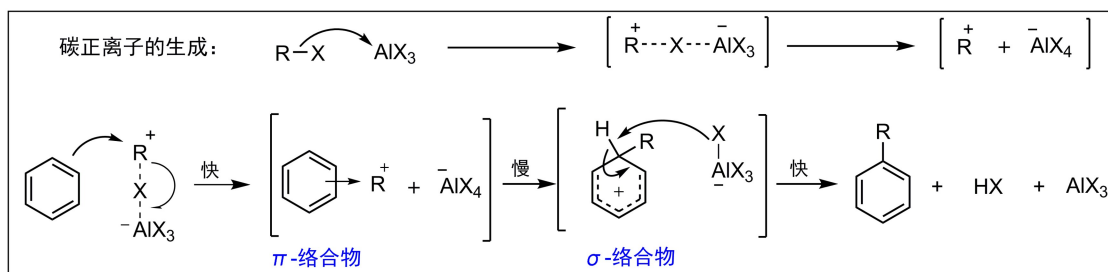


图2 傅克烷基化反应的一般历程

根据碳正离子形成的难易以及稳定性( $R_3C^+$ 、 $Bn^+$  >  $R_2HC^+$  >  $RH_2C^+$  >  $H_3C^+$ )可知,不同的卤代烃在参与傅克烷基化反应时的活性顺序为:



醇和烯烃也能参与傅克烷基化反应,其催化剂可以是质子酸,也可以是Lewis酸。当部分醚类化合物(如环氧乙烷)作为烷基化试剂时,一般选择Lewis酸作为催化剂。但无论是醇、烯烃、还是醚,它们在参与反应时的中间体仍是碳正离子(图3)。

需要特别注意的是,当碳原子数  $\geq 3$  时,反应过程中形成的 $R^+$ 可能会先重排生成更稳定的二级或三级碳正离子,然后再与芳环发生亲电取代反应(图4)。

根据傅克烷基化反应的机理(图2)可知,参与反应的芳香环必须为富电子芳环。可以预见,当芳环上连有烷氧基、烷基等供电基团时,该反应容易进行;相反,当芳环上有磺酸基、硝基、羰基、氰基、三氟甲基等拉电子基团时,对反应是不利的。

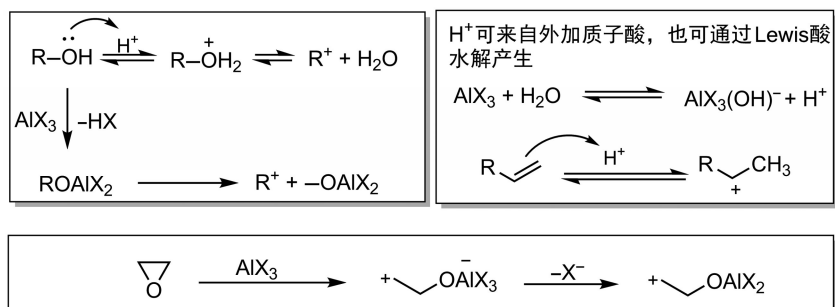


图3 基于醇、烯烃、醚的碳正离子的生成

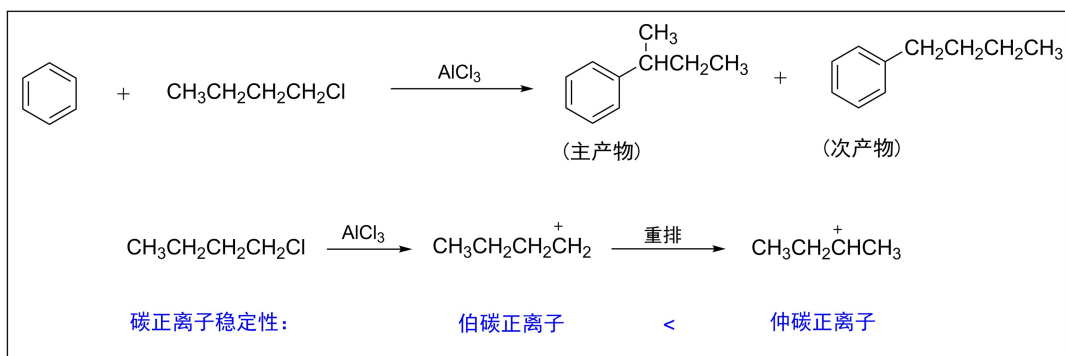


图4 傅克烷基化反应中的碳正离子重排示例

由于烷基(R-)对芳香环具有供电作用，所以芳环在完成一取代后会被进一步活化。这就使得芳香环在发生傅克烷基化反应时难以停留在一取代阶段，得到的往往是一元、二元甚至多元取代的混合物(图5)。这种特性使得傅克烷基化反应在交联式有机高分子材料的合成中显示出卓越的功能。

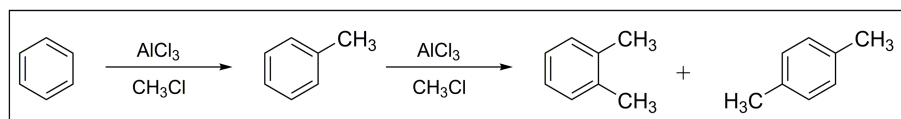


图5 傅克烷基化反应中多取代现象

除了苯环及其衍生物(图1)之外，其他诸如呋喃、噻吩以及N-取代的吡咯等芳杂环也可以进行傅克烷基化反应，其反应位点一般为杂原子的 $\alpha$ 位，如图6所示。

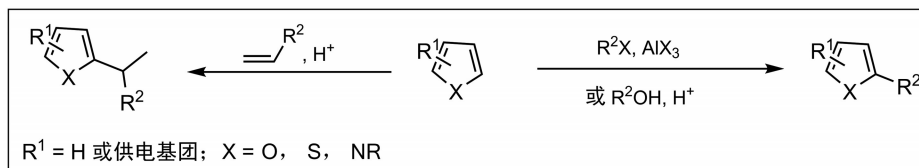


图6 芳杂环参与的傅克烷基化反应

从上述傅克烷基化反应的形式和过程可以看出：能够用于该反应的底物类型很多，亲电试剂可以是苯环、芳杂环，也可以是它们的功能化衍生物；烷基化试剂可来自卤代烃、醇、烯烃、醚。因此，人们可以以“应用”为导向，根据实际需要来设计相应的反应底物，进而利用此反应合成具备特殊功能的有机分子。在此基础上，如果所设计的底物具有开放式的结构，通过多次傅克烷基化过程就可以制备出具有多孔结构的超高交联聚合物<sup>[2]</sup>(图7)。

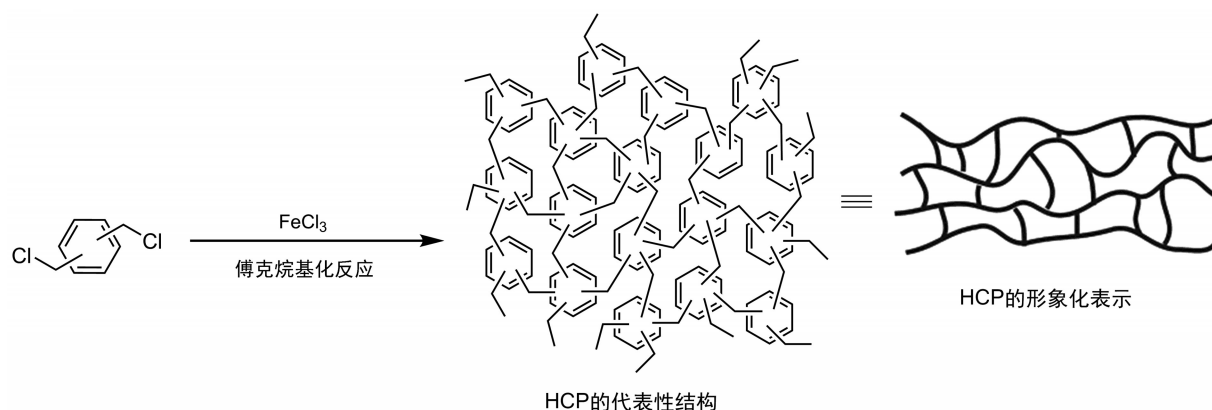


图7 超高交联聚合物(HCPs)的合成以及结构示意图

## 2 傅克烷基化反应在HCPs合成中的应用

傅克烷基化反应在有机高分子材料领域中最成功的应用是HCPs的合成<sup>[6,7]</sup>。作为一种有机多孔材料，HCPs的基本特点包括：前驱体种类多，易于合成；具有大的比表面积、孔性能良好；是一种纯有机骨架，多由C、O、H及S、N、P等原子组成，比重小；热稳定性和化学稳定性普遍良好；具有溶胀作用以及亲疏水性能；呈现出复杂无序的内部结构(图8)。物质的结构决定其性质，性质决定着其实际应用。正是由于上述结构特点，HCPs在气体吸附/储存/分离、污水处理、多相催化等领域表现出了极大的应用潜力<sup>[2]</sup>。相关实例非常之多，如下将选择部分代表性成果给予简单说明。

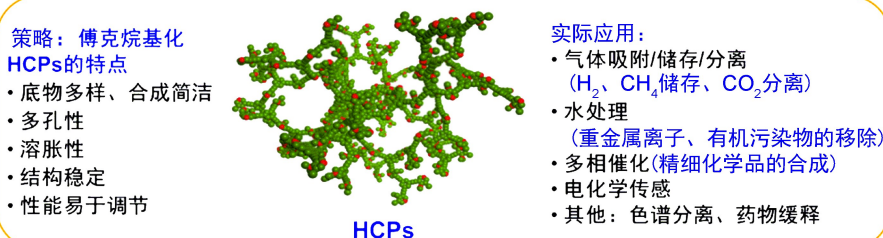


图8 HCPs的结构特点及其应用范围

### 2.1 在气体的吸附、分离、储存中的应用

目前，环境和能源问题是人类所面临并亟需解决的重要问题，如何发展清洁能源，有效避免或减少环境污染也已成为当今社会的热点<sup>[9]</sup>。以常用的交通工具为例，人们已经在逐渐用天然气、甲醇等来代替传统的汽油作为能源，甚至已开发出以氢气为燃料的新型能源汽车。这样就使得原有的汽车尾气——氮、硫氧化物等变成以水和二氧化碳等为主的安全物质，从而实现了节约能源、减少污染性气体排放的目的。但其中隐含的科学问题是：如何储存并安全地携带氢气或天然气？作为多孔材料，HCPs具有良好的气体储存能力，它为该问题的解决提供了一条很好的途径。

2008年，Cooper课题组<sup>[10]</sup>以二苄氯及其类似物(DCX和BCMBP)为碳正离子的来源，以无水二氯乙烷(DCE)和 $FeCl_3$ 分别为溶剂和催化剂，氮气为保护气，80 °C下反应18 h即可获得相应的HCP材料(图9)。材料的比表面积随底物比例的不同而变化，而比表面积的变化又会影响材料对 $CH_4$ 的吸附性能(表1)：2.0 MPa、298 K时其最大吸附量可达 $5.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  (约 $116 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )。

除苄氯衍生物外，苄醇及其衍生物也可以作为合成HCP材料的前体。2013年，谭必恩课题组<sup>[11,12]</sup>分别以对二苄醇(BDM)和苄醇(BA)为底物，DCE为溶剂， $FeCl_3$ 为催化剂，80 °C下通过自交联过程合成了HCP-BDM和HCP-BA两种材料(图10)。经测试可知，HCP-BA的比表面积为 $742 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，该材

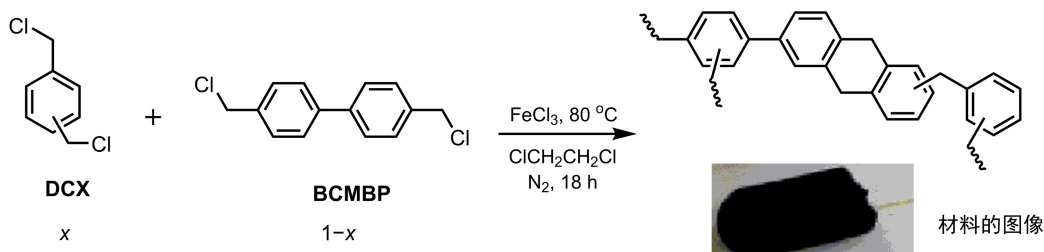


图9 以苯氯衍生物为前体的HCP材料的合成及其表现性状

表1 基于DCX和BCMBP的HCP材料的孔性质以及对甲烷的吸附情况

| $n(\text{DCX}) : n(\text{BCMBP})$ | 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | CH <sub>4</sub> 的负载量/ $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$ |                |                |
|-----------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------|----------------|
|                                   |                                          | 1.5 MPa, 298 K                                            | 2.0 MPa, 298 K | 3.6 MPa, 298 K |
| 25 : 75                           | 1904                                     | 4.4                                                       | 5.2            | —              |
| 100 : 0                           | 1307                                     | 3.9                                                       | 4.5            | —              |
| 0 : 100                           | 1366                                     | 4.3                                                       | 4.6            | 5.5            |

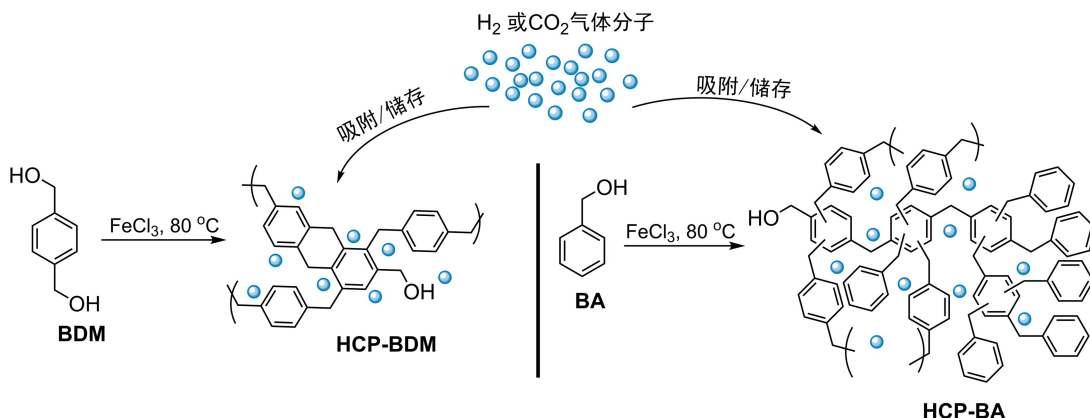


图10 以苯醇衍生物为前体的HCP材料的合成以及它们在气体吸附/分离中的应用

料在 77 K、约 0.1 MPa 下对 H<sub>2</sub> 的负载量为 0.97% (质量分数)。相比于 **HCP-BA**，**HCP-BDM** 具有更大的表面积( $847 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )，对 H<sub>2</sub> 也表现出了更为优异的储存效果(质量分数为 1.11%)。

除了可以储存 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 外，HCPs 对 CO<sub>2</sub> 也体现出了很好的捕获能力，这是富集并利用 CO<sub>2</sub> 的一个重要方法。**HCP-BA** 和 **HCP-BDM** ( $847 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 在 273 K、约 0.1 MPa 下对 CO<sub>2</sub> 的负载量分别为 8.46% 和 12.6% (质量分数)。此外，谭必恩等<sup>[13]</sup> 还以呋喃、噻吩、吡咯等富电芳香杂环为底物，以二甲氧基甲烷为碳正离子来源、FeCl<sub>3</sub> 为催化剂，在 80 °C 下制备了一系列微孔型 HCP 材料(图 11)。这些材料对 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 表现出了非常好的吸附效果，例如，含吡咯的 **Py-1** 材料对 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的吸附比高达 117 (273 K)。因此，HCPs 也许可以作为一种有效工具来分离混合气体。

除上述研究工作之外，Dawson 等<sup>[14]</sup> 也利用类似的反应步骤实现了苯和苯胺的共聚，得到了比表面积高达  $1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  的含 -NH<sub>2</sub> 的极性 HCP 材料(图 12)。在对 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的混合气进行吸附时，该材料比以苯为底物制备的 HCP 表现出更高的选择性：前者的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 吸附比为 49.2 : 1，而后者仅为 15.9 : 1。由此可见，材料的比表面积和极性与其负载能力密切相关，这是多孔材料的共性。

## 2.2 在有机污染物处理中的应用

水是人类及其他生物赖以生存的必备物质之一，但目前水污染的现象时有发生，这将导致水资源短缺问题进一步加剧。在众多污染因素中，化学品导致的水污染是最不可忽略的。水中常见的化学污

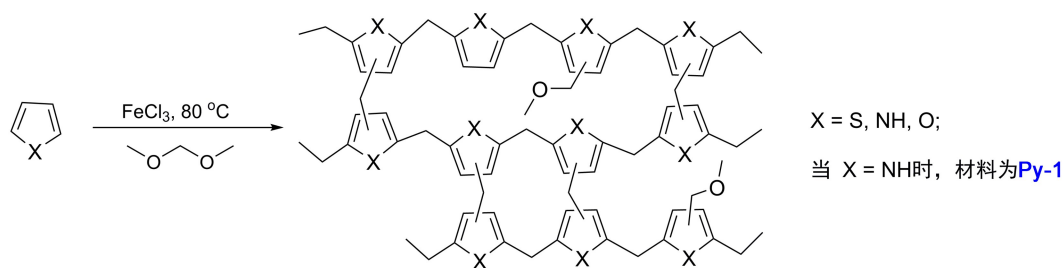
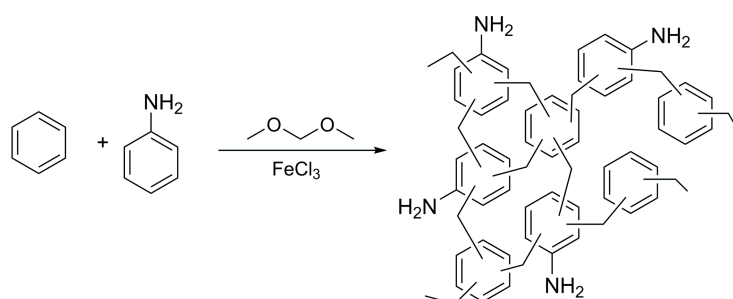
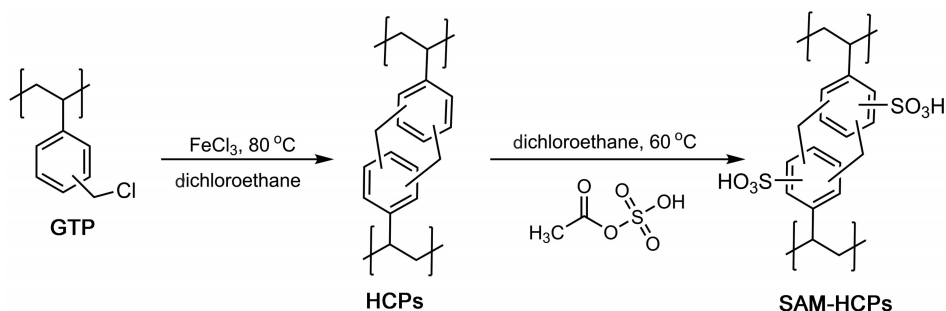


图11 芳杂环类HCPs的合成

图12 含有一NH<sub>2</sub>的HCP材料的合成

染料有无机重金属离子(如 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 等)和毒性有机化合物(如苯、苯酚、苯胺、农药、石油等),它们的存在将直接或间接地影响动植物的生长,最终危及人类的生命健康。一般情况下,人们可以通过化学反应使这些物质进行沉淀或转化、光解,或利用微生物使之分解,也可以使用活性炭、分子筛等多孔材料对之吸附。作为结构新颖、比表面积大、孔性能良好、极性可调的有机多孔材料,HCPs在水处理过程中同样也面临着极佳的发展机遇。

2011年,谭必恩等<sup>[15]</sup>首先通过自由基聚合的方法得到了含有氯甲基( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ )的凝胶型树脂(GTP),然后在无水 $\text{FeCl}_3$ 的催化下使GTP中的氯甲基与邻近的苯环反应形成HCPs(图13)。在此基础上,再以醋酸硫酸酐为磺化试剂,将 $-\text{SO}_3\text{H}$ 引入到材料的骨架内,最终得到SAM-HCPs。测试表明,这种材料的比表面积、孔容量、平均孔径分别为 $1025 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.98 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1.1 \text{ nm}$ ;磺酸根的含量大约为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 中的 $\text{H}^+$ 能够与金属离子发生离子交换,因此该材料能够对水中的 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 进行吸附。例如,在30 min内以及不同的温度条件下,该材料对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附量分别为51.45 (30 °C)、54.82 (40 °C)、57.68 (50 °C)  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。作为固体吸附剂,吸附金属离子后的SAM-HCPs经HCl溶液处理、洗涤、干燥后,仍可用于下一次吸附实验。实验表明,该材料至少可以重复利用5次,这就大大提高了处理效率,并降低了相关成本。

图13 含-SO<sub>3</sub>H的SAM-HCPs的合成过程

如上文所述,除了能够富集有毒的重金属离子之外,HCPs在移除水中的有机物时也表现出了优异的效果。金秋及其合作者<sup>[16-18]</sup>以甲苯、苯乙醚、苄醇、乙酰基苯胺等为原料,以氯甲基甲醚为初级烷基化试剂、无水  $\text{ZnCl}_2$  为催化剂,40 °C 下来制备氯甲基化的中间体,再利用  $\text{FeCl}_3$  在 70 °C 下进一步促进中间体的交联,从而合成了一系列含有 N 或 O 的超高交联聚合物(图 14)。作者利用这些材料的多孔性及其可调节的极性,实现了它们对水中苯胺、苯酚以及水杨酸等物质的高效吸附。例如,**OCHR-2**<sup>[16]</sup>的比表面积和孔径分别为  $352 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、1.67 nm,含氧量为 11.91%。微孔结构、极性因素以及氢键作用力的存在使得 **OCHR-2** 对苯胺和苯酚的吸附量分别是市售 **XAD-4** (非极性 HCP 材料)的 3 倍和 2.25 倍,并且至少可以重复使用 5 次(表 2)。

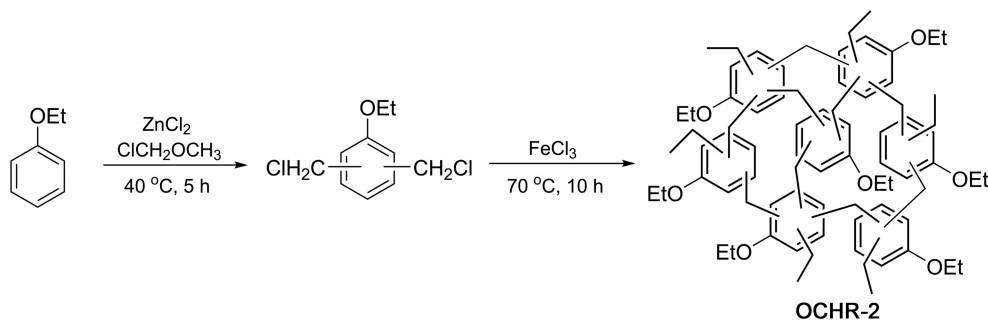


图 14 含醚键的 HCP 材料(OCHR-2)的合成过程

表 2 OCHR-2 与 XAD-4 的区别\*

| 名称            | 性质  | 比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 平均孔径/nm | w(O)/% |
|---------------|-----|------------------------------------------|---------|--------|
| <b>OCHR-2</b> | 极性  | 352                                      | 1.67    | 11.91  |
| <b>XAD-4</b>  | 非极性 | 888                                      | 5.80    | —      |

\*① 孔的分类: 大孔(> 50 nm)、介孔(2–50 nm)和微孔(< 2 nm); 其中微孔结构更有利于对吸附质的吸附。

② 氧的存在增加了材料的整体极性,其含量越高,材料的极性越大(“氮”也是如此)。

### 2.3 在多相催化中的应用

催化剂是能够降低反应的活化能、加速反应进行,而本身不发生变化的一类物质<sup>[19]</sup>。大至工业生产,小至细胞内微观分子的转化,都有催化剂(或酶)的参与。但如果使用的是均相催化剂(催化剂和底物在同一相),便会面临着产物与催化剂分离程序繁冗、催化剂难以回收利用等问题,这将不同程度地影响工业生产的效率、增加生产投入和能源耗费<sup>[20]</sup>。而将均相催化剂做成固体状的多相催化剂则是解决上述问题的一个有效方案,例如,分子筛能够促进油气裂解,因而已被广泛用于石油化工业<sup>[20-23]</sup>。类似的,催化功能化的 HCP 材料也可以用于促进具有高附加值的精细化学产品的合成<sup>[24]</sup>。

作为一种最常用的有机配体,三苯基膦( $\text{PPh}_3$ )经常与钯联合形成高效的金属催化剂。如图 15a 所示,谭必恩及其合作者<sup>[25]</sup>利用傅克烷基化反应将苯和  $\text{PPh}_3$  共聚,得到了一种 HCP 材料——**KAPs(Ph-PPh<sub>3</sub>)**。随后,作者将  $\text{PdCl}_2$  与材料骨架中的  $\text{PPh}_3$  基团进行配位,从而获得了金属离子分散性好、结构稳定的多相催化剂——**KAPs(Ph-PPh<sub>3</sub>)-Pd**。测试表明,该催化剂在催化 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应时表现出非常优异的活性和选择性,并且至少可以循环使用 5 次。

之后,作者还尝试以苯并咪唑盐<sup>[26]</sup>为单体,通过傅克烷基化反应构筑了含有氮杂卡宾(NHC)的 HCP 材料(**Poly-NHC**),将之与醋酸钯配位即可制得 **Poly-NHC-Pd<sup>2+</sup>** 催化剂(图 15b)。经测试表明,在与  $\text{Pd}^{2+}$  配位之后,材料的比表面积有一定程度的下降,但在催化 Suzuki-Miyaura 反应时仍能表现出非常高的活性(5–180 min,产率为 56%–100%),5 次循环使用之后,此类材料仍能提供 92% 的产率。

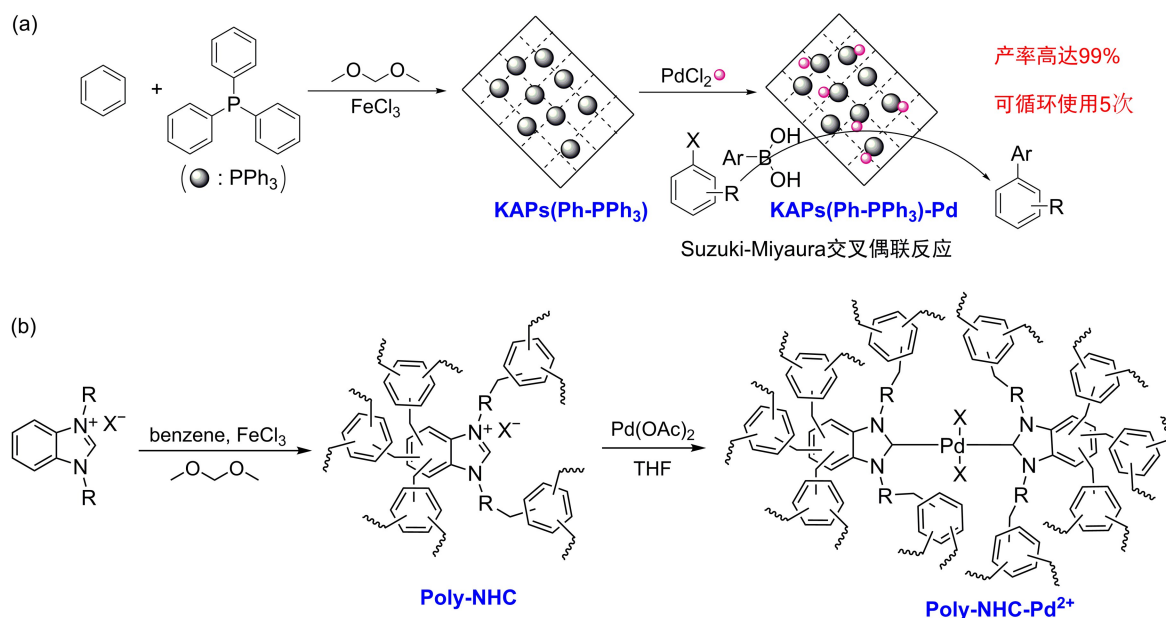


图15 含具有三苯基膦单元(a)或氮杂卡宾单元(b)的HCP材料的合成

三苯基膦及其衍生物除了可以与钯配位之外，还可以与铜和钌配位。因此，含有磷的HCPs可以通过负载不同的金属(离子)来制备性能不同的多相催化剂。Ding等<sup>[27]</sup>以手性的BINAP为前驱体，采用简洁的路线合成了一种具有超级手性配体的**KAP**材料(图16)。**KAP**系列材料与含有Ru的物种预先配位后，可以快速地推动 $\beta$ -酮酯的氢化反应，最好可以取得>99.5%的产率以及98.7%的 $ee$  (enantiomeric excess)值，并且在循环使用4次后仍能保持非常高的催化活性。这为工业上手性催化剂的回收使用提供了一条可行的方法。

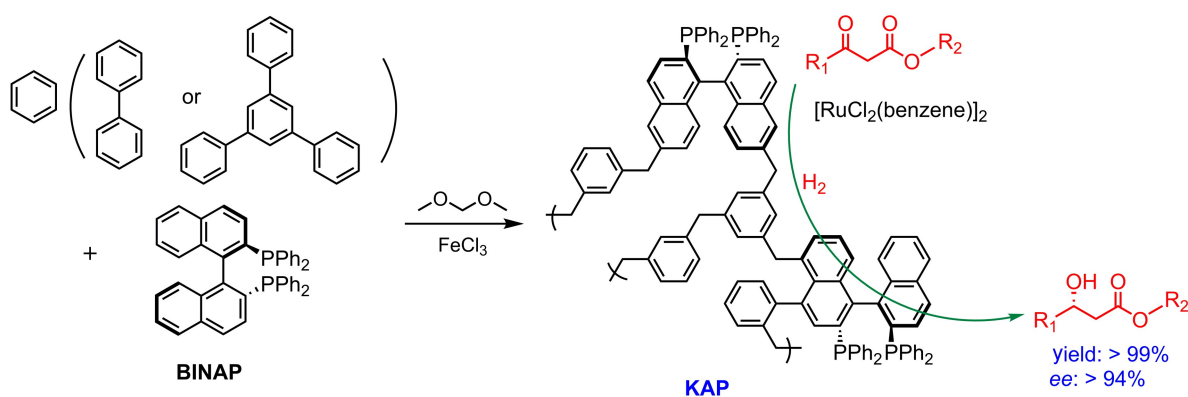
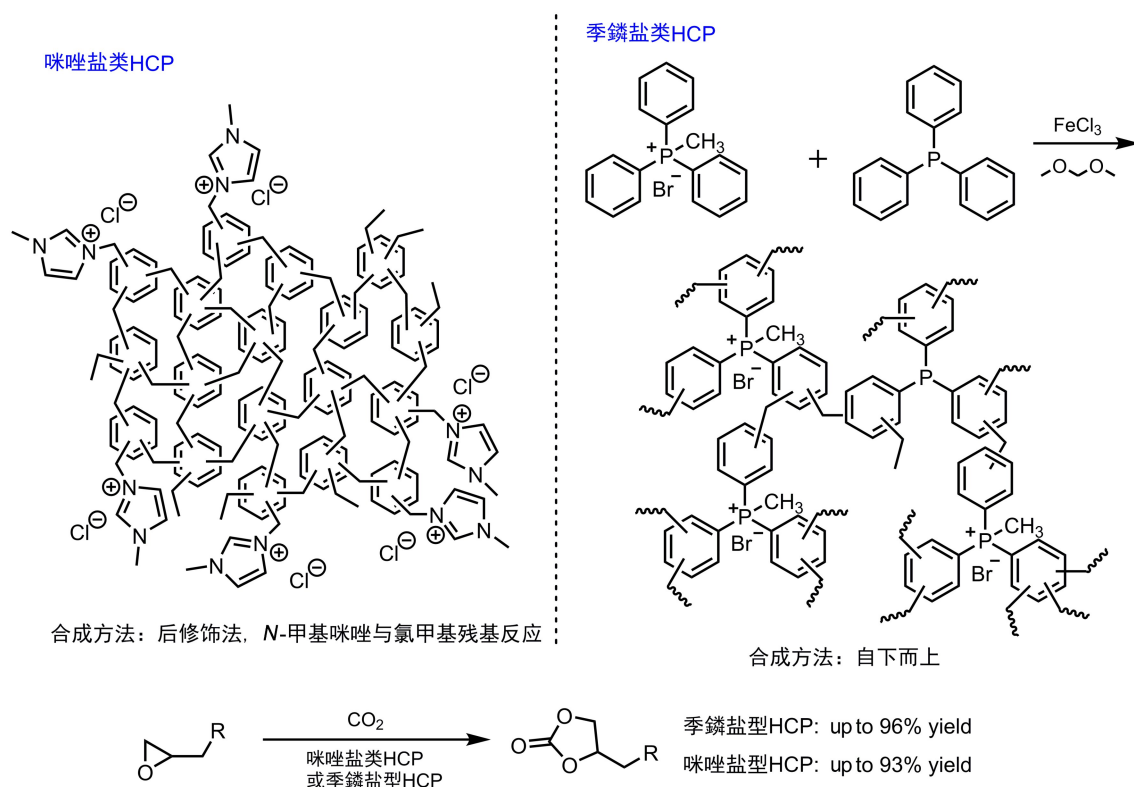


图16 手性HCP材料的合成及其在不对称加氢反应中的应用

咪唑和三苯基膦衍生物不但可以作为金属配体，其盐型单体本身也是一种催化剂。Zhang等<sup>[28,29]</sup>分别采用后修饰法和“自下而上”的方法制备了咪唑盐类和季膦盐类HCP(图17)。273 K下的 $\text{CO}_2$ 气体吸附测试表明，这两种材料的最大吸附量分别达到16.4%、12.9% (质量分数)。除此之外，它们可以在富集 $\text{CO}_2$ 气体的同时实现它与环氧乙烷衍生物的共转化，能以非常高的产率获得各种各样的环状有机碳酸酯。因此，这两类催化剂实现了热力学上异常稳定的 $\text{CO}_2$ 的吸收和重新利用，这对环境和能源无疑是非常有意义的。

图17 含有季磷盐或咪唑盐HCP材料及其在CO<sub>2</sub>转化中应用

目前，光催化以其温和高效的反应速率以及反应的绿色化而受到越来越多的人关注。2016年，Zhang等<sup>[30]</sup>以苯并噻唑为功能性单体，利用傅克烷基化反应合成了一种纯有机的、具有高活性的多孔型光催化材料(图18)。研究表明，该材料在光照下催化富电芳烃的溴化反应时取得了异常优异的结果(转化率和产率分别达到96%和89%，选择性为99%)。根据这种方法，作者合成了多种在一般条件下难以制备的溴带芳香环(如多醚类苯、含溴类噻吩等)。

HCP在多相催化中的实例非常多，通过这些例子可以看出，催化剂的多相化不但简化了分离过程，而且可以使贵金属催化剂得以多次使用，减少了浪费，降低了生产成本。这些有利因素在工业化生产中是需要考虑的。

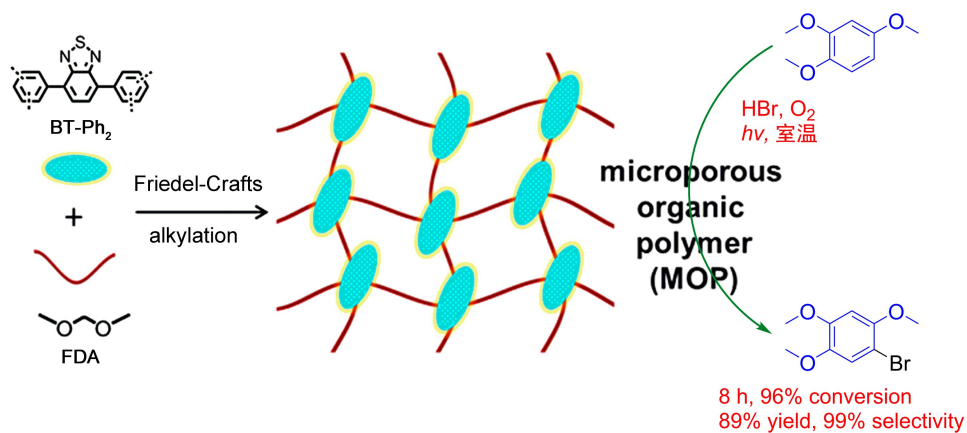


图18 HCP材料在光催化中的应用

## 2.4 在传感中的应用

环境的湿度对于食品保存、植物培养以及制药工业等具有非常重要的影响。因此发展灵敏的电化学湿度传感器是非常有意义的。2014年, Zhang等<sup>[31]</sup>以3-羟基苯甲酸为前体, 通过傅克烷基化反应制得了 **P3HBA** (图19)。虽然 **P3HBA** 中富含—OH和—COOH, 但该材料在低于54%的湿度下并未表现出较为明显的阻抗性能。为了提高其灵敏性, 作者用LiOH对材料进行处理, 得到了离子化的 **Li@P3HBA**。鉴于锂离子本身的特性, **Li@P3HBA** 能快速地吸附水分子, 并且在11%–95%的湿度范围内均能表现出显著的阻抗性能。此外, 该团队还将LiCl负载到材料内, 同样也可以获得高灵敏度的聚合物型湿度传感器<sup>[32]</sup>。

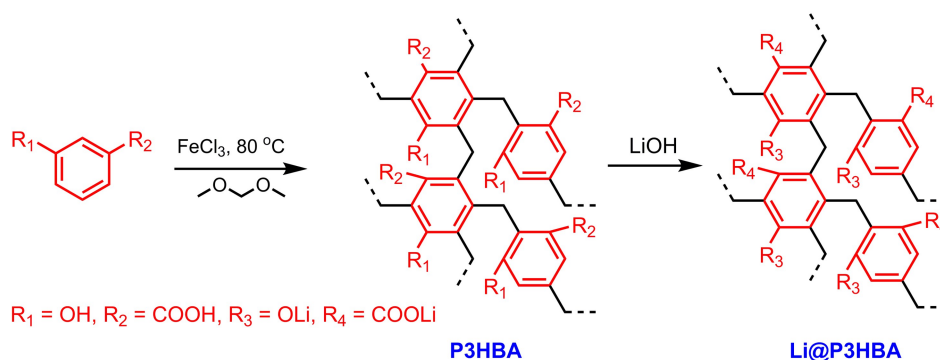


图19 HCP型湿度传感器的制备

## 2.5 在其他领域中的应用

除了上述应用之外, HCPs还可以用于色谱分离和药物缓释。

将具有一定极性的HCPs作为毛细管柱的固定相, 在液相条件下可以高效地实现丙酮、苯、甲苯、乙苯、丙基苯、丁基苯以及正戊基苯之间的分离<sup>[33]</sup>。Lu等<sup>[34]</sup>利用基于苯的HCP作为固定相, 并在气相条件下实现了乙苯与二甲苯之间的分离, 这比市场上的聚苯基硅烷类固定相的效率要高得多。

此外, 谭必恩等<sup>[35]</sup>还通过傅克烷基化反应制备了含有特殊结构的超高交联聚合物(**HMOCS**), 然后充分利用孔的吸附特性将正己烷中的布洛芬(**IBU**)负载到材料内, 其吸附范围为1.68–2.04 (**IBU**/**HMOCS**)。事实证明, 微孔型**HMOCS**在进行**IBU**缓释时能够保持平稳的释放速率, 从而有助于维持血液中的药物浓度, 这在临床治疗上是非常有意义的。

## 3 总结与展望

材料科学是化学、物理学、生物学等多学科交叉的产物。进入新世纪以来, 材料也已成为国防工业、人类生活等必不可少的一大类物质, 如何开发、构筑多功能化的材料已显得尤为重要。事实证明, 很多材料的合成都离不开最基础的有机化学反应, 例如羟醛缩合、安息香缩合、酰胺化反应、亚胺和腙键的形成反应以及各种交叉偶联反应等等。因此, 人们可以设计各种功能化的单体, 然后根据这些最基础的反应来合成具有吸附性能, 或催化功能, 或光电功能的材料。

本文重申了傅克烷基化反应的一般规律, 并介绍了该反应在HCPs合成中的应用。作为一种结构稳定、多孔、无毒、便于回收的有机材料, HCPs材料主要被用于 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 的吸附、储存,  $\text{CO}_2$ 和 $\text{N}_2$ 的分离, 水中污染物的处理, 电化学传感, 色谱分离, 药物缓释以及多相催化等领域, 并且都取得了较好的效果。值得注意的是, HCPs作为多相催化剂(或载体), 能够快速实现其与产物的分离, 并可以被重复使用; 另外其骨架内的孔不但可以富集底物, 增大底物的浓度及其与催化位点接触的几率,

也为底物和产物的输出提供了便利的通道,从而有助于提高催化效率。众所周知,分子筛已经实现了催化油气裂解等大化工过程,类似的,以HCPs为代表的有机多孔催化剂<sup>[36]</sup>则有可能实现催化高附加值的精细化学品的生产。鉴于此,傅克烷基化反应为HCPs的合成提供了基本策略,而HCPs将有望进一步推动高附加值的精细化学品的工业催化进程。

### 参 考 文 献

- [1] 张国锋,肖 娜. 河南化工, **2013**, 30 (5), 21.
- [2] 谷新春, 颜焕敏, 王宇光, 王爱芳, 胡晓铮. 现代化工, **2013**, 33 (11), 5.
- [3] 马榴强, 周秀民, 李晓林. 塑料, **2004**, 33 (5), 39.
- [4] 严顺英, 顾丽莉. 化工科技, **2005**, 13 (4), 50.
- [5] Friedel, C.; Crafts, J. M. *J. Chem. Soc.* **1877**, 32, 725.
- [6] Davankov, V. A.; Rogozhin, S. V.; Tsyurupa, M. P. Method for Separating Electrolytes. US 3729457[P], 1973-04-24.
- [7] Xu, S.; Luo, Y.; Tan, B. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34, 471.
- [8] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴 坚. 基础有机化学(上册). 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 478-481.
- [9] 徐云涛. 能源环境保护, **2007**, 21 (4), 9.
- [10] Wood, C. D.; Tan, B.; Trewin, A.; Su, F.; Rosseinsky, M. J.; Bradshaw, D.; Sun, Y.; Zhou, L.; Cooper, A. I. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1916.
- [11] Tan, L.; Tan, B. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 3481.
- [12] Luo, Y.; Zhang, S.; Ma, Y.; Wang, W.; Tan, B. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 1126.
- [13] Luo, Y.; Li, B.; Wang, W.; Wu, K.; Tan, B. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 5703.
- [14] Dawson, R.; Ratvijitvech, T.; Corker, M.; Laybourn, A.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. *Polym. Chem.* **2012**, 3, 2034.
- [15] Li, B. Y.; Su, F. B.; Luo, H. K.; Liang, L. Y.; Tan, B. E. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, 138, 207.
- [16] 金 秋, 赵林秀, 原思国, 谢普会, 庞 伟. 高分子材料科学与工程, **2013**, 29 (4), 74.
- [17] 金 秋, 樊素芳, 谢普会. 高分子材料科学与工程, **2014**, 30 (10), 15.
- [18] 金 秋, 杨国玉, 谢普会, 苏同福. 化工进展, **2015**, 34 (6), 1720.
- [19] Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2008.
- [20] Heitbaum, M.; Glorius, F.; Escher, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4732.
- [21] Wang, Z.; Chen, G.; Ding, K. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 322.
- [22] Tao, Y.; Kanoh, H.; Abrams, L.; Kaneko, K. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 896.
- [23] Weitkamp, J. *Solid State Ionics* **2000**, 131, 175.
- [24] Sidorov, S. N.; Volkov, I. V.; Davankov, V. A.; Tsyurupa, M. P.; Valetsky, P. M.; Bronstein, L. M.; Karlinsey, R.; Zwanziger, J. W.; Matveeva, V. G.; Sulman, E. M.; Lakina, N. V.; Wilder, E. A.; Spontak, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10502.
- [25] Li, B.; Guan, Z.; Wang, W.; Yang, X.; Hu, J.; Tan, B.; Li, T. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 3390.
- [26] Xu, S.; Song, K.; Li, T.; Tan, B. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 1272.
- [27] Wang, T.; Lyu, Y.; Chen, X.; Li, C.; Jiang, M.; Song, X.; Ding, Y. *RSC Adv.* **2016**, 6, 28447.
- [28] Wang, J.; Sng, W.; Yi, G.; Zhang, Y. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 12076.
- [29] Wang, J.; Yang, J. G. W.; Yi, G.; Zhang, Y. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 15708.
- [30] Li, R.; Wang, Z. J.; Wang, L.; Ma, B. C.; Ghasimi, S.; Lu, H.; Landfester, K.; Zhang, K. A. I. *ACS Catal.* **2016**, 6, 1113.
- [31] Jiang, K.; Fei, T.; Zhang, T. *Sens. Actuators B* **2014**, 199, 1.
- [32] Jiang, K.; Kuang, D.; Fei, T.; Zhang, T. *Sens. Actuators B* **2014**, 203, 752.
- [33] Maya, F.; Svec, F. *Polymer* **2014**, 55, 340.
- [34] Lu, C.; Liu, S.; Xu, J.; Ding, Y.; Ouyang, G. *Anal. Chim. Acta* **2016**, 902, 205.
- [35] Li, B.; Yang, X.; Xia, L.; Majeed, M. I.; Tan, B. *Sci. Rep.* **2013**, 3, 2128.
- [36] An, W. K.; Han, M. Y.; Wang, C. A.; Yu, S. M.; Zhang, Y.; Bai, S.; Wang, W. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 11019.