

三(4-乙炔苯基)胺类共轭微孔聚合物及其光催化水分解性能研究

杜俊平* 封珊珊 张 婕 张永辉 王诗文
韩莉峰 陈俊利*

(郑州轻工业大学材料与化学工程学院 河南省环己醇催化分离工程研究中心 郑州 450002)

摘要 共轭微孔聚合物(CMPs)由于良好的稳定性和性能可调性已在光催化水分解制氢领域显示出诱人的应用前景. 为了开发新型的 CMPs 类光催化剂多官能团构筑砌块, 探索有效的材料性能调节手段, 通过 Sonogashira-Hagihara 偶联反应合成了 4 种基于三(4-乙炔苯基)胺(TEA)单元和具有不同连接位置的苯并噻二唑(BT)单元的 CMPs: **FS1**、**FS2**、**FS3** 和 **FS4**, 其中, BT 单元的连接位置分别为: 5,6、4,5、4,6、4,7. 研究发现: 可见光驱动下, 四种聚合物均具有稳定的光催化析氢性能, 其中 4,7-位连接的聚合物 **FS4** 性能最好, 析氢效率高达 $115.74 \times 10^{-3} \mu\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 为 **FS1** 的近 3 倍. 说明 TEA 为一种性能优异的 CMPs 类光催化剂多官能团构筑砌块, BT 单元的连接位置调控是一种有效的 TEA 类 CMPs 的性能调节手段.

关键词 三(4-乙炔苯基)胺; 苯并噻二唑; 连接位置; 共轭微孔聚合物; 光催化

Tris(4-ethynylphenyl)amine-Based Conjugated Microporous Polymers and Its Photocatalytic Water Splitting Hydrogen Evolution

Du, Junping* Feng, Shanshan Zhang, Jie Zhang, Yonghui
Wang, Shiwen Han, Lifeng Chen, Junli*

(Henan Cyclohexanol Catalytic Separation Engineering Research Center, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou, 450002)

Abstract Conjugated microporous polymers (CMPs) have shown attractive application prospects in the field of photocatalytic water splitting hydrogen evolution because of their excellent stability and adjustable properties. To develop novel multi-functional building blocks for CMPs photocatalysts and explore effective methods to tune their properties, based on tris(4-ethynylphenyl) amine (TEA) unit and benzothiadiazole (BT) unit with different linking positions, four CMPs **FS1**, **FS2**, **FS3** and **FS4** have been synthesized with Sonogashira-Hagihara coupling reaction. The linking positions of BT units in them are 5,6, 4,5, 4,6 and 4,7, respectively. It suggests that the four polymers all have stable photocatalytic hydrogen evolution performance under visible light driving. **FS4** with 4,7-linked polymer has the best performance, and its hydrogen evolution efficiency is as high as $115.74 \times 10^{-3} \mu\text{mol} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, nearly three times than that of **FS1**. It shows that TEA is an excellent multi-functional building block of CMPs photocatalyst, and the linking position regulation of BT unit is an effective means to tune the performance of TEA based CMPs.

Keywords tris(4-ethynylphenyl)amine; benzothiadiazole; linking position; conjugated microporous polymers; photocatalysis

运用太阳能将水转换为清洁燃料氢气, 是解决当前能源危机与环境污染的理想途径之一^[1-2]. 这是由于太阳能具有清洁环保、取之不尽和用之不竭的特点, 同时, 氢气热值高, 燃烧后生成无环境污染的水可以循环作为

制备氢气的原料, 但该过程的实用化有赖于高性能催化剂的开发^[3-6]. 作为催化剂的一种, 共轭微孔聚合物(CMPs)由于光吸收率高、稳定性好、结构和能级水平易于调控等优势引起了广泛关注^[5,7-9]. 具有多(≥ 3)个反应

* Corresponding authors. E-mail: dujunping@zzuli.edu.cn; chenjunli@zzuli.edu.cn

Received March 29, 2022; revised May 10, 2022; published online June 16, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21805248, U2004196), the Natural Science Foundation of Henan Province (No.162300410318), the Open Project of Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences (No. K2016-8) and the Doctor Research Project of Zhengzhou University of Light Industry (No. 2013BSJJ017).

国家自然科学基金(Nos. 21805248, U2004196)、河南省自然科学基金(No. 162300410318)、中国科学院上海有机化学研究所开放(No. K2016-8)和郑州轻工业学院博士基金(No. 2013BSJJ017)资助项目.

位点的单体即多官能团单体作为交联剂,是构筑 CMPs 的基础. 三嗪环^[10-11]、苯环^[12-13]等类^[14-17]多官能团单体已被应用于 CMPs 的构筑中,极大地提高了 CMPs 类光催化性能,但是,多官能团单体的相对有限性,已严重影响了 CMPs 类光催化剂的研究进展^[18-22]. 三苯胺单元(TPA)由于优异的供电子性能,已在光催化水分解制氢领域显示出潜在的应用价值^[13,23-25]. Huang 等^[26]运用三苯胺单元修饰 Ir(III)增强 Ir(III)复合物的光吸收性能,从而极大地提高了材料的光催化性能;基于 TPA 类染料高效的电荷迁移性质,Cheng 等^[27]运用 TPA 类染料对 Au@Pt 进行官能化,有效增强了材料的光催化性能;Li 等^[28]采用具有供体- π -受体-供体结构的 TPA 类有机小分子对氮化碳类聚合物(PCN)进行修饰,所得材料的析氢效率高达 $4.63 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$,打破 PCN 类光催化剂的最高析氢效率记录. 与 TPA 单元相比,三(4-乙炔苯基)胺(TEA)单元具有相同的母体结构^[29-30],但含有乙炔基团,一方面可直接作为反应位点构筑 CMPs,另一方面,乙炔基团的引入有利于进一步改善 CMPs 的光催化性能^[14,31-32],然而,截止目前,基于 TEA 类 CMPs 的光催化水分解性能研究还未见报道^[32-33].

结构调控是改善聚合物性能的重要手段之一. 为了实现光催化水分解,需要光催化剂的带宽高于 1.8 eV,但提高太阳能转换效率,光催化剂的带宽需要调节到 2.2 eV 以下,因此,合适的光催化剂的带宽需要调节到 1.8 和 2.2 eV 范围内^[34-37];另外, CMPs 的结构也是影响材料稳定性与光物理性能的重要因素,材料结构与性能之间的关系规律,可以为新型高性能材料的设计提供理论依据. 苯并噻二唑(BT)单元由于具有良好的受电子性能和电化学稳定性与可逆性,同时含有 N 和 S 原子,是一类性能优异的 CMPs 类光催化剂的构筑单元^[38-39]. BT 单元的苯环上具有四个可官能化位点,为探索 CMPs 类光催化剂的构效关系规律奠定了基础^[40]. Xiang 等^[41]运用理论与实验相结合的方法探索了取代基对 BT 类共轭聚合物性能的影响规律,取得了较高的一致性结果,为线性共轭聚合物的设计提供了一定的理论指导,然而,具有不同连接位点的 BT 单元对 CMPs 光催化性能之间的关系规律仍待探索.

本研究以 TEA 作为多官能团单体,具有不同连接位点的 BT 单元作为双官能团单体,通过 Sonogashira-Hagihara 偶联反应制备了 4 种 TEA 类 CMPs: **FS1**、**FS2**、**FS3** 和 **FS4**,其中,BT 单元的连接位置分别为 5,6、4,5、4,6、4,7. 详细研究了聚合物的形貌、热稳定性、光物理性能、电化学性能、孔性能和可见光驱动光催化制氢性能,探索了连接位置对 TEA 类 CMPs 性能的影响,同时探索了 TEA 单元作为高性能 CMPs 类光催化剂多官

能团构筑砌块的可能性,为新型 CMPs 类光催化剂的设计提供一定的理论指导.

1 结果与讨论

1.1 聚合物的合成与结构表征

单体和聚合物的结构及聚合物的合成路线如 Scheme 1 所示. 采用钯催化的 Sonogashira-Hagihara 偶联反应,以 TEA 为三官能团单体,制备了 4 种 TEA 类共轭微孔聚合物 **FS1**、**FS2**、**FS3** 和 **FS4**,其中,BT 单元的连接方式分别为 5,6、4,5、4,6 和 4,7. 聚合物均为不熔的固体,溶剂测试均不溶于一般溶剂如水、氯仿、甲醇等,在一般的酸或碱的水溶液中也不发生变化,说明聚合物具有良好的溶剂稳定性和化学稳定性,这可能是由聚合物的刚性的共轭结构和交联的网络结构引起的,也反映了聚合反应的发生.

M0 的 FT-IR(图 2)可以清晰地看到 3290 cm^{-1} 处端基叁键上 C(sp)—H 键的伸缩振动峰, 2200 cm^{-1} 附近 C(sp)—C(sp²)的弱信号峰,但聚合物的谱图中, 3290 cm^{-1} 处的特征峰消失, 2200 cm^{-1} 附近峰的信号明显增强,说明叁键上 C—H 键发生反应,形成了 C(sp)—C(sp²). 聚合物的 XPS 测试显示,溴元素的信号几乎为零,进一步说明了聚合反应的发生,微弱溴信号的存在可能是由于端基溴的存在引起的.

1.2 聚合物的热稳定性

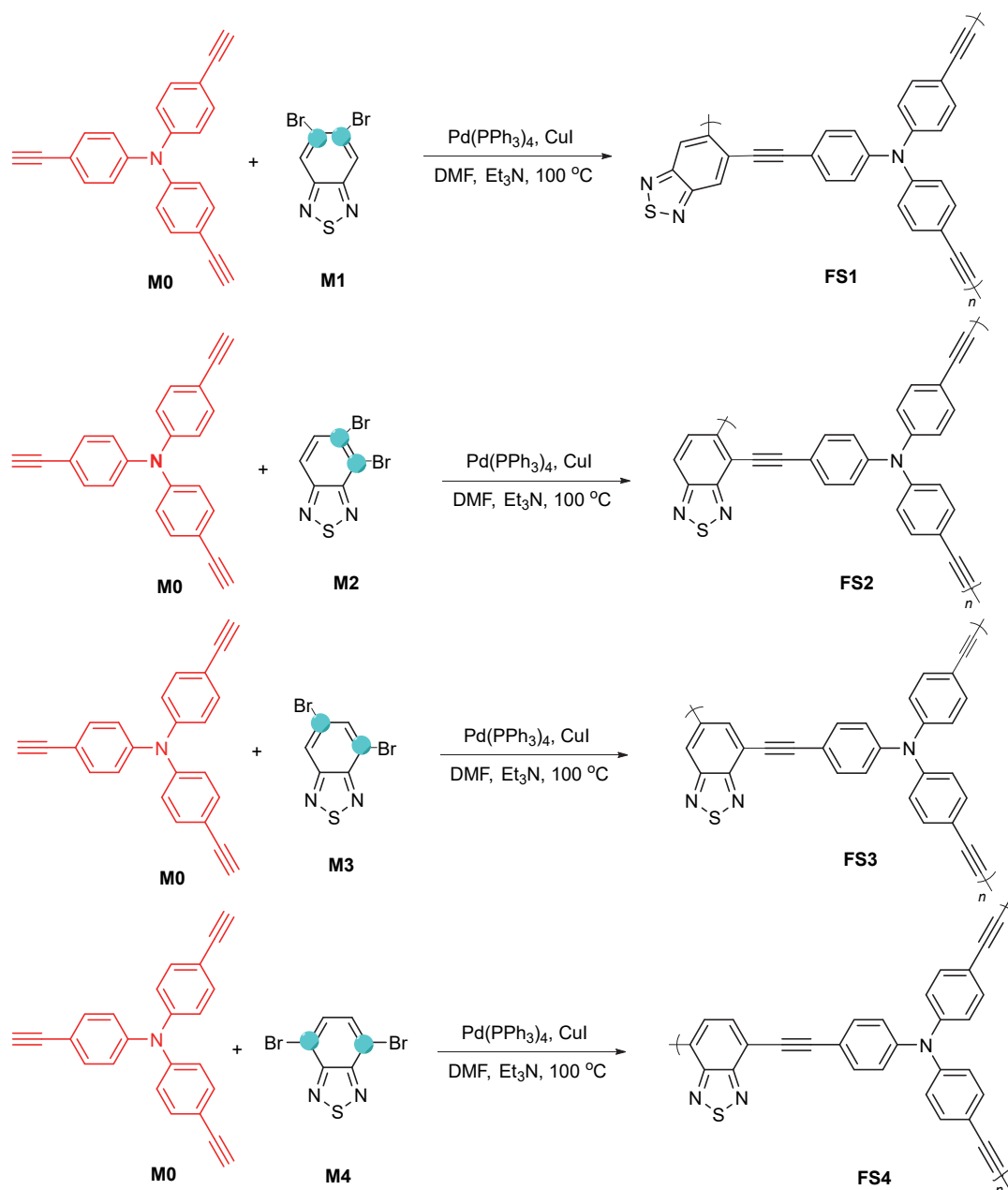
FS1、**FS2**、**FS3** 和 **FS4** 的 10%热失重(图 2)分解温度分别为 450, 470, 517, 517 °C,温度逐渐升高,说明随着 BT 单元连接位置由 5,6 $\rightarrow$ 4,7 位的变化,聚合物的热稳定性逐渐提高,所有的聚合物在 600 °C 时仍然保持 50%的残余量,表明聚合物均具有良好的热稳定性. 聚合物热稳定性的不同,很明显是由聚合物中 BT 单元连接位置的不同引起的,随着 BT 单元连接位置由 5,6 $\rightarrow$ 4,7 位变化,聚合物链平面性提高,链中 TEA 单元与 BT 单元间的空间位阻降低,因而热稳定性逐渐升高.

1.3 聚合物的形貌

聚合物的粉末 X 射线衍射谱图(图 3)显示, 2θ 值除了在 $15^{\circ}\sim 20^{\circ}$ 范围内出现一个大包峰外,无明显的尖峰存在,说明聚合物均为无定型结构. 扫描电镜(图 4)结果显示,四种共轭微孔聚合物均呈现球状颗粒聚集形态,形貌相近. 说明 BT 单元的连接位置对聚合物的形貌没有影响或影响较小.

1.4 孔性能

氮气吸附-脱附曲线(图 5)表明:聚合物均表现为 I 型吸附曲线特征,吸附量 **FS4**>**FS3**>**FS2**>**FS1**,并且差异明显;在相对低压区($p/p_0 < 0.01$),聚合物对氮气的



图式 1 聚合物的合成路线
Scheme 1 Synthesis route of the polymers

吸附量均有陡升趋势,但明显程度为 **FS4** > **FS3** > **FS2** > **FS1**,说明聚合物均具有微孔,但微孔体积 **FS4** > **FS3** > **FS2** > **FS1**;在相对高压区($p/p_0 > 0.2$),聚合物对氮气的吸附量均上升缓慢,表明聚合物中均存在介孔和大孔。**FS1**、**FS2**、**FS3**和**FS4**的比表面积分别为 5.2, 11.86, 89.95 和 367.57 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,说明随着 BT 单元连接位置的变化,聚合物的比表面积逐渐增大,大的比表面积通常意味着良好的催化性能。与文献[42]相比,**FS4**的比表面积较大,这可能是由于聚合物的聚合度不同引起的。聚合物的孔尺寸以及分布曲线采用非定域密度泛函理论(NLDFT)模型分析获得(辅助材料图 S2,表 1),**FS4**

的孔径分布相对较宽,微孔分布较多,同时也存在一定量的介孔和大孔结构。聚合物均由相同的结构单元构成,因而孔性能的变化只能由 BT 单元连接位置的变化引起的,说明聚合单元的连接位置也是影响聚合物孔性能的重要因素。

1.5 聚合物的光物理性质

聚合物的紫外-可见吸收光谱(图 6)均拓展到近 700 nm,几乎涵盖了整个可见光区域,表明聚合物能够充分吸收太阳光,对提高太阳能的利用效率有利。但吸收边不同,**FS4**的吸收边明显红移,这主要是由于**FS4**中 BT 单元 4,7-位连接提高了骨架的共平面性,增大了聚合物

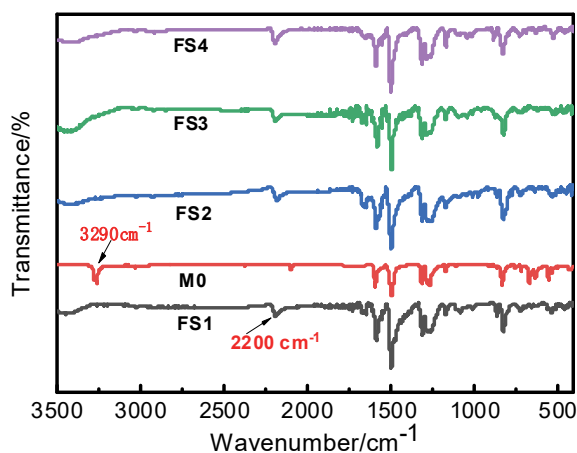


图1 单体 M0 及聚合物的红外光谱图
Figure 1 FT-IR spectra of M0 and the polymers

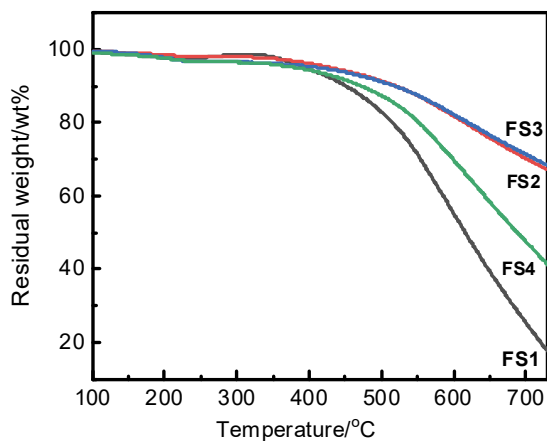


图2 聚合物的热失重曲线
Figure 2 Thermogravimetric analysis of the polymers

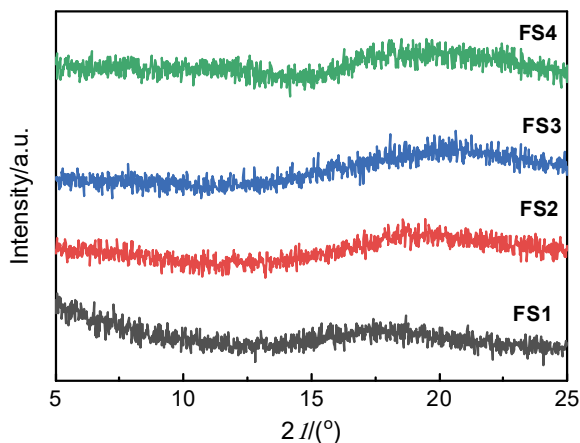


图3 聚合物的粉末 X 衍射图
Figure 3 PXRD profile for the polymers

的共轭程度; **FS4** 吸光能力最强, 暗示 **FS4** 可能具有最高的光催化活性。根据吸收边计算^[43]出 **FS1**、**FS2**、**FS3** 和 **FS4** 的光学带隙分别为 1.83, 1.79, 2.06, 1.74 eV, 均具有较窄的带隙。随着单元连接位置由 5,6→4,7 位的变化,

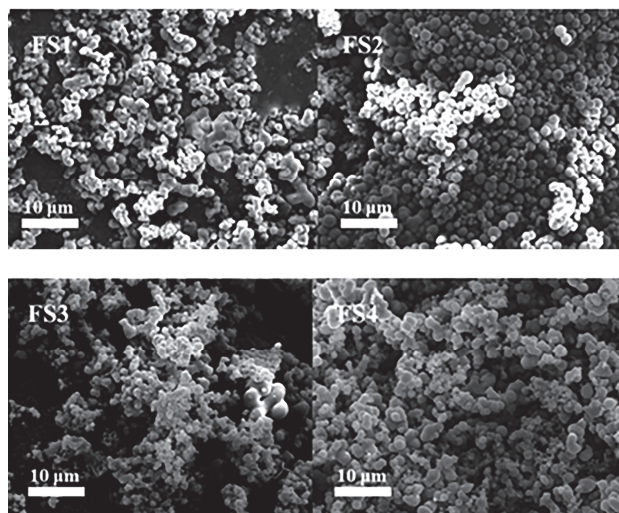


图4 聚合物的扫描电镜照片
Figure 4 SEM images of the polymers

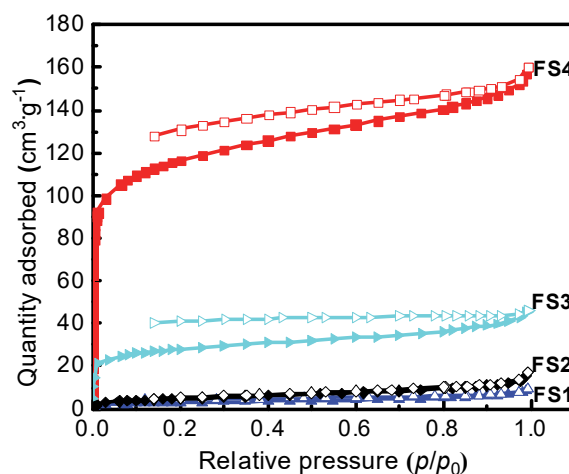


图5 聚合物的氮气吸附-脱附等温曲线
Figure 5 N₂ adsorption (filled symbols) and desorption (empty symbols) curves of the polymers

聚合物的发光强度逐渐减弱, 相同条件下, **FS4** 的发光强度最低, 这可能是聚合物的共轭度增加对荧光的猝灭作用引起的, 说明其可能具有最佳的光生电子-空穴分离能力, 较多的载流子参与催化剂表面的氧化还原反应, 有利于提高析氢性能。

1.6 聚合物的电化学性能

由循环伏安曲线(图 7), 根据文献报道的方法^[43], 可以计算出聚合物的 HOMO 和 LUMO 值以及电化学带宽(表 2)。由电化学测试结果可以看出, BT 单元的连接位置对聚合物电化学性质的影响并无明显规律, 相比于光学带宽, 电化学带宽的估算值普遍较低, 这是由于测试方法的不同造成的。但四种聚合物 **FS1**、**FS2**、**FS3** 和 **FS4** 的 LUMO 能级均高于 H₂O/H₂ 的还原电势(−4.5 eV)(辅助材料, 图 S3), 表明聚合物均能提供足够的热

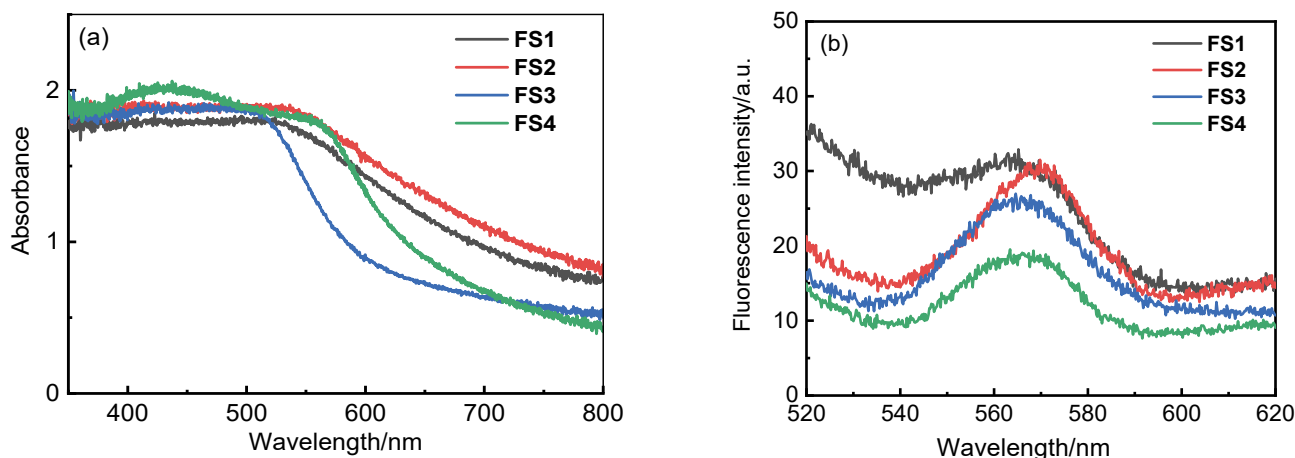


图6 (a)聚合物的紫外-可见吸收光谱和(b)聚合物的光致发光光谱

Figure 6 (a) UV-Vis light absorption of the polymers and (b) photoluminescence spectra of the polymers

表1 聚合物的比表面积和多孔性质

Table 1 BET surface areas and porosity properties of the polymers

Polymer	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/V_{\text{total}}$
FS1	5.20	0.0002	0.001	2.00
FS2	11.86	0.002	0.015	0.13
FS3	89.95	0.022	0.071	0.31
FS4	367.57	0.110	0.247	0.44

表2 聚合物的光物理和光催化性能

Table 2 Photophysical and photocatalytic properties of the polymers

Polymer	$E_{\text{Ox}}^{\text{onset}}/\text{eV}$	$E_{\text{Red}}^{\text{onset}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{g}}^{\text{elec a}}/\text{eV}$	$E_{\text{g}}^{\text{opt b}}/\text{eV}$	HER ^c
FS1	0.76	-0.62	-3.78	-5.16	1.38	1.83	34.93
FS2	0.70	-0.59	-3.81	-5.1	1.29	1.79	45.58
FS3	0.72	-0.64	-3.76	-5.12	1.36	2.06	90.43
FS4	0.69	-0.57	-3.83	-5.09	1.26	1.74	115.74

^a The electric bandgap. ^b The optical bandgap; ^c $10^3 \mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($>420 \text{ nm}$).

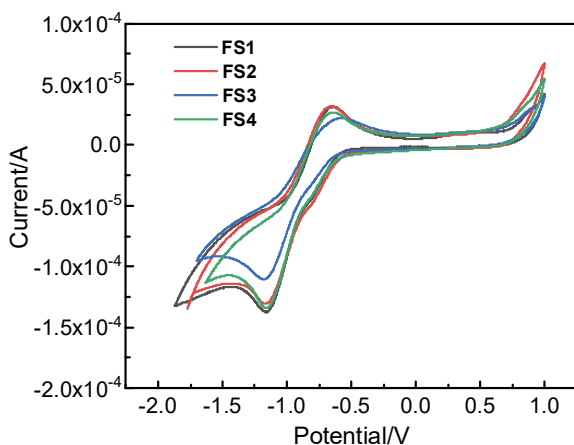


图7 聚合物的循环伏安曲线

Figure 7 Cyclic voltammetry curves of the polymers

力学驱动力分解水制氢。

1.6 可见光光催化水分解性能

聚合物光催化水分解析氢量与时间的关系如图

8(a)。聚合物均表现出稳定的析氢效果。相同条件下, **FS1**、**FS2**、**FS3** 和 **FS4** 的析氢效率分别为 34.93×10^{-3} 、 45.58×10^{-3} 、 90.43×10^{-3} 和 $115.74 \times 10^{-3} \mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 说明 TEA 类 CMPs 具有良好的光催化水分解性能, TEA 可能是一种性能优异的 CMPs 类光催化剂的多官能团构筑单元; 同时, 随着 BT 单元的连接位置由 5,6→4,7 位的变化, 聚合物的析氢效率逐渐增大, **FS4** 具有最高的析氢效率, 高达 $115.74 \mu\text{mol}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 为 **FS1** 的三倍, 说明改变 BT 单元的连接位置, 可以有效地调控材料的析氢性能。光催化前后 **FS4** 的红外光谱(辅助材料, 图 S4)几乎没有发生改变, 说明 **FS4** 具有良好的结构稳定性。同时, 连续 18 h 光照下循环三次, 聚合物的析氢效率没有明显的变化[图 8(b)], 表明 **FS4** 具有优异的循环稳定性。

瞬态光电流响应测试(图 9)表明: **FS4** 的光电流最高, 电流密度最大, 即具有良好的光致电子-空穴对分离能力。聚合物 EIS 测试结果显示 **FS4** 电弧半径最小,

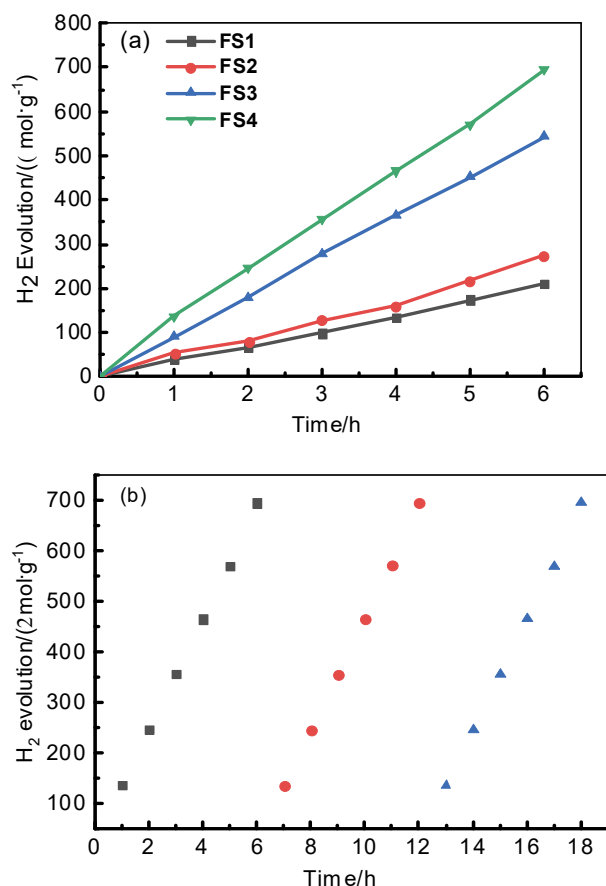


图 8 (a)聚合物的光催化水分解产氢量与时间的关系图($\lambda > 420$ nm)和(b) FS4 的循环稳定性

Figure 8 (a) Time course of hydrogen evolution of the polymers ($\lambda > 420$ nm), and (b) cyclic stability of polymer FS4

说明 FS4 的电化学电阻最小, 即 FS4 的电子导电性和电荷转移相对较强, 进一步验证了 FS4 具有较强的电子-空穴分离能力, 这与光电流响应结果相一致, 也与聚合物的析氢速率一致。

2 结论

采用 Sonogashira-Hagihara 交叉偶联化学合成的方法制备了四种基于 TEA 单元和具有不同连接位置的 BT 单元的共轭微孔聚合物 FS1、FS2、FS3 和 FS4, 并对 TEA 类聚合物的光催化水分解性能进行了研究, 探索了 BT 单元的连接位置对聚合物性能的影响。研究发现 BT 单元的连接位置对聚合物的形貌影响较小, 但随着 BT 单元连接位置由 5,6→4,7 位的变化, 聚合物的热稳定性性能逐渐增强, 比表面积逐渐增大, 吸收边逐渐红移, 析氢性能逐渐提高并且改变明显(近两倍), 但聚合物仍保有该类聚合物良好的结构稳定性和循环稳定性。该研究说明, TEA 是一种潜在的性能优异的 CMPs 类光催化剂的多官能团构筑砌块, 聚合物中 BT 单元的连接位置可以有效调控材料的光催化性能。

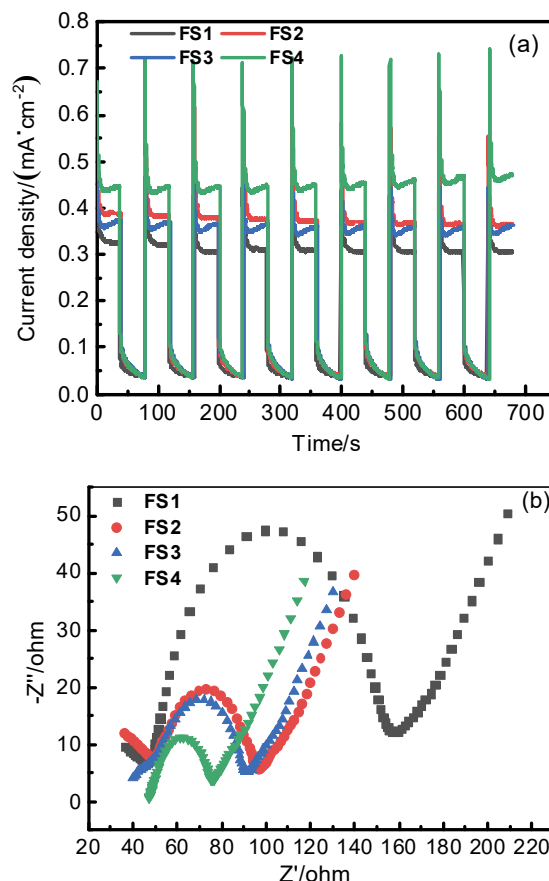


图 9 (a)聚合物的光电流随时间变化曲线图和(b)电化学交流阻抗图(EIS)

Figure 9 (a) Time-dependent photocurrent of the polymer and (b) electrochemical AC impedance (EIS)

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

M0 购自郑州阿尔法化工有限公司, 纯度 $\geq 97\%$; M1、M2、M3 和 M4 根据文献的方法合成^[44-46]; 四(三苯基膦)钼购自 Stream 有限公司, 纯度 $\geq 99\%$; 碘化亚铜购自北京伊诺凯科技有限公司, 纯度 $\geq 99\%$; N,N-二甲基甲酰胺购自天津市富裕精细化工有限公司, 纯度 $\geq 99.5\%$; 三乙胺购自天津市科密欧化学试剂有限公司, 纯度 $\geq 99\%$, 使用前, N,N-二甲基甲酰胺和三乙胺均采用标准的方法蒸馏提纯。其他溶剂和试剂购自国内商业来源, 除特别说明, 均直接使用。

红外光谱由 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪测定, 采用 KBr 压片法($m(\text{KBr}) : m(\text{样品}) = 150 : 1$)放入玛瑙研钵中研磨均匀, 置于压模机中, 压成透明的薄片样品, 扫描范围从 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$; 元素分析由 Elementar Varioel ELIII 元素分析仪测定; X 射线光电子能谱(XPS)采用 ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪测定; 热失重分析由 Netzsch STA449 F3 在氮气氛围下

测定, 升温速率 10 °C/min, 温度变化区间 25~750 °C; 扫描电镜采用 JSM-7001F 场发射扫描电子显微镜测定; 粉末 X 射线衍射采用德国 Bruker D8X 衍射仪测定; 紫外吸收光谱由 Hitachi U-3900 紫外可见光谱仪测定, 以硫酸钡固体圆片做背景, 测试时样品铺满样品槽表面, 扫描速率: 120 nm/min, 扫描范围: 800~200 nm; 聚合物固体粉末荧光光谱(PL)由 Hitachi F7000 荧光光谱仪测得, 激发波长 360 nm; 聚合物的孔性能采用 ASAP 2460 型气体吸附仪于 77 K 下测定, 样品称重范围 80~120 mg, 测试前在 120 °C 下真空脱气 12 h; 聚合物的孔性能分析采用 Brunauer-Emmet-Teller (BET)算法. 聚合物的孔尺寸及其分布曲线采用非定域密度泛函理论(NLDFT)模型分析. 电化学性能、光电流和电化学阻抗均由 CHI660D 电化学工作站测定, 样品制备: 取样品分散度为 1 mg/mL 的分散液进一步用乙醇稀释超声分散, 移液枪吸取 12 μ L 的分散液滴加到玻碳电极上, 晾干测试, 采用三电极体系, Ag/AgCl 电极为参比电极, Pt 片为对电极, 电化学性能测定以玻碳电极为工作电极, 电解液为 0.1 mol/L [Bu₄N]ClO₄ 的乙腈溶液, 扫描速度 100 mV/s, 聚合物的最高占有轨道(HOMO)按公式 $E_{\text{HOMO}} = -[E_{\text{Ox}}^{\text{onset}} - E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)} + 4.8]$ eV 计算, 最低未占有轨道(LUMO)按公式计算 $E_{\text{LUMO}} = -[E_{\text{Red}}^{\text{onset}} - E_{(\text{Fc}/\text{Fc}^+)} + 4.8]$ eV, 其中 $E_{\text{Ox}}^{\text{onset}}$ 为氧化起始电位, $E_{\text{Red}}^{\text{onset}}$ 为还原起始电位; 光电流测定以 0.1 mol 的 Na₂SO₄ 为电解质, 工作电极采用 ITO 导电玻璃, 40 s 的光照周期; 将 1.8638 g mol KCl (0.1 mmol), 0.5280 g K₄Fe(CN)₆•3H₂O (5 mmol) 和 0.4115 g K₃Fe(CN)₆ (5 mmol) 配制成 250 mL 的水溶液作为电化学阻抗谱(EIS)测定时的电解液.

3.2 共轭微孔聚合物的合成

无水无氧条件下, **M0** (158.9 mg, 0.5 mmol)、**M1** (147.3 mg, 0.5 mmol)、四(三苯基膦)钯(40.8 mg, 0.03mmol)、碘化亚铜(20.5 mg, 0.10 mmol)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF) (5 mL)和三乙胺(5 mL), 100 °C 下搅拌反应 72 h. 自然冷却至室温, 过滤, 所得固体依次用氯仿、水、甲醇、丙酮洗涤, 再依次以氯仿、甲醇为溶剂, 索氏提取器提取, 真空干燥, 得 220.0 mg 浅黑红色固体粉末 **FS1**, 产率 98%. FT-IR (KBr) ν : 2194, 1588, 1496, 1310, 1116, 828 cm⁻¹. Anal. calcd for C₃₀H₁₄N₃S: C 80.34, H 3.15, N 9.37; found C 75.32, H 3.77, N 7.91. 理论值和测定值的偏离可能是由于聚合物端基残留引起的, 该现象在聚合物元素分析测试中常见^[47]. **FS2**、**FS3** 和 **FS4** 均采用与 **FS1** 相同的合成方法. **FS2** 产率 94%. FT-IR (KBr) ν : 2189, 1595, 1496, 1314, 1182, 833 cm⁻¹. Anal. calcd for C₃₀H₁₄N₃S: C 80.34, H 3.15, N 9.37; found C 72.96, H 3.96, N 8.55. **FS3** 产率 94%. FT-IR (KBr) ν :

3026, 2199, 1582, 1500, 1315, 1093, 825 cm⁻¹. Anal. calcd for C₃₀H₁₄N₃S: C 80.34, H 3.15, N 9.37; found C 71.48, H 3.92, N 7.80. **FS4** 产率 95%. FT-IR (KBr) ν : 3034, 2202, 1598, 1499, 1315, 1169, 830 cm⁻¹. Anal. calcd for C₃₀H₁₄N₃S: C 80.34, H 3.15, N 9.37; found C 66.70, H 3.80, N 7.76.

3.3 光催化制氢

80 mL 特制的石英管中, 20 mL 水与三乙醇胺(*V*:*V*=4:1)的混合溶剂, 20 mg 的光催化剂分散其中, 密封, 超声分散 0.5 h, 高纯氩气鼓泡 0.5 h. 放到密闭反应器中, 300 W 氙灯光照, 25 °C 下搅拌反应, 每小时取 0.4 mL 气体通过装有 TCD 的安捷伦 7890A 气相色谱仪在线监测析氢速率.

辅助材料(Supporting Information) 聚合物的孔径分布曲线, HOMO 和 LUMO 的能带位置图和 **FS4** 光催化前后的红外光谱图, 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Mao, N.; Xu, Y. F.; Jiang, J. X. *Chin. Polym. Bull.* **2018**, *16*, 215 (in Chinese).
(毛娜, 许云峰, 蒋加兴, 高分子通报, **2018**, *16*, 215.)
- [2] Wang, W.; Tadé, M. O.; Shao, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5371.
- [3] Ren, K.; Yue, S.; Li, C.; Fang, Z.; Gasem, K. A.; Leszczynski, J.; Qu, S.; Wang, Z.; Fan, M. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 407.
- [4] Romero, N. A.; Nicewicz, D. A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075.
- [5] Zhao, C.; Chen, Z.; Shi, R.; Yang, X.; Zhang, T. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907296.
- [6] Huang, Y. B.; Zhang, T.; Cao, R. *Advanced Structural Chemistry: Tailoring Properties of Inorganic Materials and their Applications*, Ed.: Cao, R., Wiley-VCH, Weinheim, **2021**, pp. 953~954.
- [7] Taylor, D.; Dalgarno, S. J.; Xu, Z.; Vilela, F. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3981.
- [8] Lee, J.-S. M.; Cooper, A. I. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2171.
- [9] Zhang, H.; Wang, L.; Xu, H. X. *J. Funct. Polym.* **2019**, *32*, 140 (in Chinese).
(张杭, 王磊, 徐航勋, 功能高分子学报, **2019**, *32*, 140.)
- [10] Ameer, B.; Em, C.; Mhe, A.; Mgm, C.; Swkc, D.; Hhc, A. *Chem. Eng. J.* **2021**, *421*, 129825.
- [11] Geng, T.; Zhang, W.; Zhu, Z.; Kai X. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *273*, 163.
- [12] Liao, Y.; Weber, J.; Mills, B. M.; Ren, Z.; Faul, C. F. J. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6322.
- [13] Ren, S.; Dawson, R.; Laybourn, A.; Jiang, J.-X.; Khimyak, Y.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 928.
- [14] Xu, L.; Wang, F.; Chen, F.; Zhu, S. Q.; Chu, L. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 1 (in Chinese).
(徐磊, 王方, 陈凡, 朱圣卿, 储玲玲, 有机化学, **2022**, *42*, 1.)
- [15] Shu, C.; Han, C.; Yang, X.; Zhang, C.; Chen, Y.; Ren, S.; Wang, F.; Huang, F.; Jiang, J. X. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, e2008498.
- [16] Xiao, J.; Liu, X.; Gao, X.; Hu, J.; Pan, L.; Shi, C.; Zhang, X.; Zou, J.-J. *J. Catal.* **2022**, *414*, 155.
- [17] Liu, X.; Sun, G.; Gong, Y.; Liu, C.-F.; Wang, S.; Xu, S.; Yang, X.; Yang, L.; Lai, W.-Y. *Sci. China. Chem.* **2022**, *65*, 1767.
- [18] Han, X.; Zhang, Y.; Dong, Y.; Zhao, J.; Ming, S.; Zhang, J. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 708.
- [19] Hao, W.; Chen, R.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Zhao, Y. *ACS Omega*

- 2021, 6, 23782.
- [20] Yu, J.; Sun, X.; Xu, X.; Zhang, C.; He, X. *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, 257, 117935.
- [21] Meier, C. B.; Sprick, R. S.; Monti, A.; Guiglion, P.; Lee, J.-S. M.; Zwijnenburg, M. A.; Cooper, A. I. *Polymer* **2017**, 126, 283.
- [22] Palkovits, R.; Antonietti, M.; Kuhn, P.; Thomas, A.; Schüth, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 6909.
- [23] Xie, Z.; Wei, Y.; Zhao, X.; Li, Y.; Ding, S.; Chen, L. *Mater. Chem. Front.* **2017**, 1, 867.
- [24] Mangione, M. I.; Spanevello, R. A.; Anzardi, M. B. *RSC Adv.* **2017**, 7, 47681.
- [25] Zhu, Y.; Yang, H.; Jin, Y.; Zhang, W. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 3718.
- [26] Yiu, S.-C.; Ho, P.-Y.; Kwok, Y.-Y.; He, X.; Wang, Y.; Yu, W.-H.; Ho, C.-L.; Huang, S. *Chem.-Eur. J.* **2022**, 28, e202104575.
- [27] Cheng, M.; Zhu, M.; Du, Y.; Yang, P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, 38, 8631.
- [28] Li, K.; Wang, L.; Chen, Z.; Yang, X.; Yu, Y. X.; Zhang, W. D.; Wang, Y.; Shi, Y.; Loh, K. P.; Xu, Q. H. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 2005106.
- [29] Mohamed, M. G.; Elsayed, M. H.; Elewa, A. M.; EL-Mahdy, A. F.; Yang, C.-H.; Mohammed, A. A.; Chou, H.-H.; Kuo, S.-W. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, 11, 2229.
- [30] Zhang, C.; Liu, J.; Liu, X.; Xu, S. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 1609.
- [31] Ma, W. P.; He, Y. Y.; Liu, H. L. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 914 (in Chinese). (麻旺坪, 贺彦彦, 刘洪来, 化学学报, **2021**, 79, 914.)
- [32] Gao, X.; Shu, C.; Zhang, C.; Ma, W.; Ren, S.-B.; Wang, F.; Chen, Y.; Zeng, J. H.; Jiang, J.-X. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 2404.
- [33] Chen, B.; Yang, N.; Wang, P.; Xiang, Y.; Chen, H. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 499, 143865.
- [34] Zhao, C.; Chen, Z.; Shi, R.; Yang, X.; Zhang, T. *Adv. Mater.* **2020**, 32, e1907296.
- [35] Luo, S.; Zeng, Z.; Zeng, G.; Liu, Z.; Xiao, R.; Xu, P.; Wang, H.; Huang, D.; Liu, Y.; Shao, B.; Liang, Q.; Wang, D.; He, Q.; Qin, L.; Fu, Y. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 6434.
- [36] Qian, Z.; Zhang, K. A. I. *Sol. RRL* **2020**, 5, 2000489.
- [37] Zhang, X.-H.; Wang, X.-P.; Xiao, J.; Wang, S.-Y.; Huang, D.-K.; Ding, X.; Xiang, Y.-G.; Chen, H. *J. Catal.* **2017**, 350, 64.
- [38] Damas, G. B.; Marchiori, C. F.; Araujo, C. M. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 25531.
- [39] Elewa, A. M.; Elsayed, M. H.; El-Mahdy, A. F.; Chang, C.-L.; Ting, L.-Y.; Lin, W.-C.; Lu, C.-Y.; Chou, H.-H. *Appl. Catal. B: Environ.* **2021**, 285, 119802.
- [40] Hancharova, M.; Mazur, K.; Halicka, K.; Zajac, D. *J. Polym. Res.* **2022**, 29, 417.
- [41] Xiang, Y.; Wang, X.; Rao, L.; Wang, P.; Huang, D.; Ding, X.; Zhang, X.; Wang, S.; Chen, H.; Zhu, Y. *ACS Energy Lett.* **2018**, 3, 2544.
- [42] Ren, S.; Dawson, R.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 5585.
- [43] Cui, L.; Yu, S.; Gao, W.; Zhang, X.; Deng, S.; Zhang, C. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 7966.
- [44] Cheeseman, G. W. H. *J. Chem. Soc. (Resumed.)* **1962**, 1170.
- [45] Pilgram, K.; Zupan, M.; Skiles, R. *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, 7, 629.
- [46] Manley, P. W.; Acemoglu, M.; Marterer, W.; Pachinger, W. *Org. Process Res. Dev.* **2003**, 7, 436.
- [47] Ren, S.; Dawson, R.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 5585.

(Lu, Y.)