

基于多羟基柱[5]芳烃的酚醛多孔聚合物合成及 CO₂ 催化转化刘 露^a 张曙光^a 胡仁威^a 赵晓晓^a 崔京南^a 贡卫涛^{*,a,b}^(a)大连理工大学化工学院 精细化工国家重点实验室 辽宁大连 116024)^(b)大连理工大学 辽宁省硼镁特种功能材料制备及应用技术工程实验室 辽宁大连 116024)

摘要 分别以双羟基、全羟基官能化的柱[5]芳烃大环为聚合单体, 1,4-二(4-醛基苯基)苯为交联剂, 通过酚醛缩合反应一步聚合得到了两种新型的酚醛多孔有机聚合物(**PRP-1**、**PRP-2**)。通过固体核磁共振(¹³C CP/MAS NMR)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线粉末衍射(PXRD)、扫描电子显微镜(SEM)、氮气和二氧化碳吸附脱附和热重分析(TG)对聚合物材料进行了表征。结果表明柱[5]芳烃大环上的羟基数量对聚合物结构具有显著影响, 具有更多羟基数量的 **PRP-2** 的比表面积是 **PRP-1** 的 10 倍以上。两个聚合物均可用于非均相催化二氧化碳(CO₂)和环氧化物的环加成反应, 而且 **PRP-2** 展现出更高的转化率。

关键词 有机多孔聚合物; 柱[5]芳烃; 酚醛聚合物; 二氧化碳转化

Synthesis and Properties of Phenolic Resin Polymers Based on Pillar[5]arene

Liu, Lu^a Zhang, Shuguang^a Hu, Renwei^a Zhao, Xiaoxiao^aCui, Jingnan^a Gong, Weitao^{*,a,b}^(a) State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024)^(b) Engineering Laboratory of Boric and Magnesia Functional Material Preparative and Applied Technology of Liaoning Province, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024)

Abstract Two new phenolic resin porous organic polymers **PRP-1**, **PRP-2** were obtained by one-step polymerization of phenolic resin reaction using functionalized pillar[5]arene and 1,4-bis(4-formylphenyl)benzene as polymerization monomers. The pore characters of **PRP-1** and **PRP-2** were evaluated by solid-state nuclear magnetic carbon spectroscopy (¹³C CP/MAS NMR), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray powder diffraction (PXRD), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen and carbon dioxide adsorption and desorption, and thermogravimetric analysis (TG). The results showed that mutilid-hydroxyl groups on the aromatic macrocycles of pillar[5]arene significantly affect the polymer structure, and the specific surface area of **PRP-2** with a higher number of hydroxyl groups is more than 10 times higher than that of **PRP-1**. Polymers **PRP-1** and **PRP-2** can be used for non-homogeneous catalytic carbon dioxide (CO₂) conversion, and **PRP-2** exhibits higher conversion. This work shows that the functionalized pillar[5]arene has a potential application in organic porous polymers.

Keywords organic porous polymer; pillar[5]arene; phenolic resin-type polymer; CO₂ conversion

随着世界范围内工业化的快速发展, 大量化石资源被消耗, 环境中二氧化碳(CO₂)的浓度持续升高, 由此引发的环境恶化已成为威胁全人类生存的重大问题, 减少大气中 CO₂ 的累积迫在眉睫^[1-4]。另一方面, 从化学化工的角度而言, CO₂ 又是一种廉价、清洁和安全的可再生 C1 资源, 开发高效的新型化工材料或化学化工过程,

将 CO₂ 转化成高附加值产品, 为实现 CO₂ 合理资源化利用、变废为宝提供了重要的研究思路, 同时也是解决温室效应和缓解能源危机的有效途径之一。近年来, 经过国内外科学家的不懈努力, 以 CO₂ 为原料构筑种类丰富的高附加值精细化学品以及化学燃料得到了飞速发展, 其中在催化剂作用下, CO₂ 与环氧化物通过环加成反应

* Corresponding author. E-mail: wtgong@dlut.edu.cn

Received December 28, 2022; revised February 2, 2023; published online April 26, 2023.

Project supported by the Natural Science Foundation of Liaoning Province (No. 2019-MS-046).

辽宁省自然科学基金(No. 2019-MS-046)资助项目。

制备环状碳酸酯是最具研究价值和发展空间的反应之一。该反应具有 100% 的原子经济性, 且所生成的环状碳酸酯在有机合成中间体、锂离子电池电解质等领域都具有广阔的应用前景。因此, 开发新型催化体系, 实现 CO_2 和环氧化物高效转化合成环状碳酸酯一直是该领域重要的研究方向。

为了提高反应的效率, 种类丰富的均相催化剂, 如金属盐、金属配合物、离子液体和有机碱等被开发出来, 并展现出优异的催化活性, 但其后处理复杂、产品和催化剂无法分离、催化剂不能循环利用等问题制约了其实际应用价值。近年来, 基于多孔材料的非均相催化剂逐渐成为研究热点, 如分子筛、金属有机框架(MOFs)以及多孔有机聚合物(POPs)等^[5-9]。其中, 作为一个新兴的多孔材料平台, POPs 由于其优异的物理化学性质, 如大的表面积、低的骨架密度、良好的稳定性以及优异的结构可调控性, 被广泛应用于气体吸附^[10-11]、分离^[12-13]、环境修复^[14-15]、储能和催化^[16-17]等领域, 尤其是作为多相催化剂或载体已经在 CO_2 催化转化领域显示出突出的优势。通过合理的设计策略引入功能基团, 可以对 POPs 的孔道和表面进行改性, 实现对 CO_2 催化转化的强化。例如, 将具有富氮和富羟基的功能基团引入到 POPs 的结构中, 可以显示出“亲 CO_2 ”的特性和优越的 CO_2 催化转化的能力^[18-21]。

柱芳烃作为新一代芳烃大环的典型代表^[22-25], 因其独特的结构和易于修饰的特点, 近期被作为新型聚合单体用以构筑功能性大环多孔有机聚合物材料, 例如我们课题组在前期工作中设计合成了多种柱芳烃基 POPs, 并研究了其吸附和分离性能^[26-30]。虽然大环基 POPs 已成为当前的研究热点领域, 并在药物输送、吸附、光催化等领域展现出不错的应用前景^[31-37], 但是在 CO_2 的催化转化领域仍未见相关报道。考虑到柱芳烃大环对 CO_2 良好的吸附能力以及大环边缘容易引入多羟基的特性, 在本文中, 我们分别以双羟基、全羟基官能化的柱[5]芳烃大环为聚合单体, 1,4-二(4-醛基苯基)苯为交联剂, 通过酚醛缩合反应一步聚合得到了两种新型的酚醛多孔有机聚合物(PRP-1、PRP-2), 并研究了不同羟基数量对聚合物结构以及催化 CO_2 合成环状碳酸酯反应的影响, 为设计新型大环 POPs 用于 CO_2 催化转化提供了新的思路。

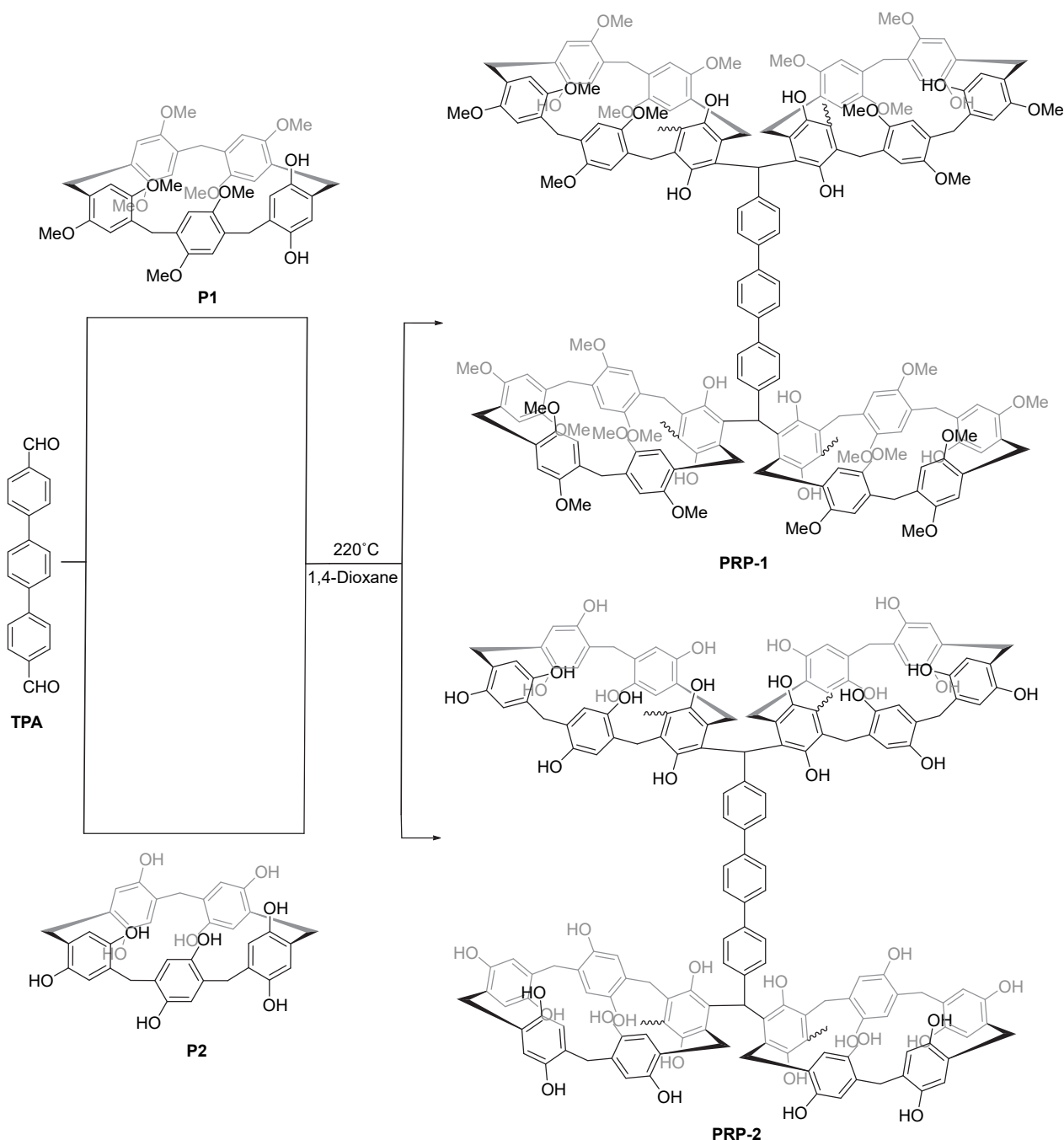
1 结果与讨论

两种酚醛树脂基多孔聚合物 PRP-1 和 PRP-2 的合成如 Scheme 1 所示。双羟基和全羟基柱[5]芳烃根据已有文献合成^[38], 然后分别与 1,4-二(4-醛基苯基)苯通过酚醛缩合反应一步聚合得到相应聚合物材料。首先通过

傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对 PRP-1 和 PRP-2 两个聚合物的官能团变化进行了表征。如图 1a, 1b 所示, 交联剂 1,4-二(4-醛基苯基)苯的醛基峰出现在 1673 cm^{-1} 左右, 双羟基和全羟基柱芳烃的羟基特征峰出现在 3400 cm^{-1} 附近, 而在聚合物的 FT-IR 谱图中没有发现明显的醛基特征峰, 在 3400 cm^{-1} 处的峰则对应于引入的羟基峰, 该结果证明了 1,4-二(4-醛基苯基)苯与两种羟基柱芳烃均发生了比较完全的酚醛缩聚反应。进一步通过固体核磁共振碳谱(^{13}C CP/MAS NMR)对两种聚合物的骨架结构进行表征, 并对其不同位置的碳原子进行标注。如图 1c, 1d 所示, 化学位移在 $\delta\ 120\sim 150$ 的峰归属聚合物中芳香环上的碳, 而化学位移在 $\delta\ 55$ 和 30 左右的峰分别归属于柱[5]芳烃中的甲氧基碳和苄基碳。以上结果进一步证明了酚醛树脂基柱芳烃大环有机多孔聚合物的成功制备。

两种聚合物的粉末 X 射线衍射(PXRD)测试中没有发现明显的衍射峰, 表明两种聚合物为无定型结构, 而在 $2\theta=20^\circ$ 处的宽峰可归属于芳香结构的 $\pi\text{-}\pi$ 堆积峰。为了探究两种聚合物的热稳定性, 在氮气气氛下测试了材料的热失重数据, 分析结果表明: 两种聚合物在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右均保持了较好的热稳定性。与 PRT2 相比, PRT1 具有更好的热稳定性, 可能是由于该聚合物的多羟基之间的氢键相互作用导致, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的失重则可能是聚合物骨架分解导致。通过扫描电子显微镜(SEM)观察了 PRT-1 和 PRT-2 粉末的微观形貌。如图 2 所示, PRT-1 显示出较大尺寸的块状结构, 而 PRT-2 则显示出尺寸更小的棒状结构, 表明富羟基结构有利于其形成较为疏松的微观结构。

为了探究 PRT-1 和 PRT-2 的孔结构, 对其进行了低温(77 K)氮气吸附-脱附等温曲线测试。如图 3a, 3b 所示, PRT-1 在中等相对压力时($0.05 < p/p_0 < 0.8$)对 N_2 的吸附较快, 表现为 I 型吸附特征。而 PRT-2 在相对低压区($0.05 < p/p_0 < 0.15$)对 N_2 表现出快速吸附, 表明其结构中含有一定的微孔结构, 而在中压区($0.2 < p/p_0 < 0.8$)对氮气吸附较快, 表明结构中存在介孔, 表现为 II 型吸附特征。通过模拟计算, PRT-1 和 PRT-2 的 Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积分别为 11.3 和 $145.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 相差达到 13 倍左右, 通过密度函数理论(DFT)的方法计算出其主要孔径分别 2.39 、 2.50 nm (图 3b)。以上结果说明通过改变柱芳烃边缘的羟基数量, 可以实现对聚合物比表面积的调节。另外, 更多羟基的引入也使聚合物由介孔变为微孔-介孔多级孔结构, 实现了 PRT-2 的分级孔结构调整, 其中的微孔将有效提高二氧化碳的捕获量, 而介孔则有利于催化反应物和产物的运输, 即有利于二氧化碳的捕获和转化^[39]。



图式 1 PRP-1、PRP-2 的合成示意图

Scheme 1 Schematic of the preparation of PRP-1 and PRP-2

为了验证上述推测, 分别在 273 和 298 K 条件下测试了 **PRT-1** 和 **PRT-2** 的 CO₂ 吸附性能, 如图 3c, 3d 所示, 其吸附能力在 273 K 下达到 16.46、19.23 cm³·g⁻¹, 而在 298 K 下分别达到了 12.72、17.55 cm³·g⁻¹. 这表明具有全羟基取代柱芳烃的 **PRT-2** 的更有利于 CO₂ 的吸附. 另一方面, 吸附热作为衡量气体分子与材料相互作用的一个重要指标显得尤为关键, 吸附热值越大, 说明气体与材料相互作用也越强. 相比于 **PRT-1**, 聚合物 **PRT-2** 对 CO₂ 的吸附热达到了 26 kJ·mol⁻¹, 该结果表明在 **PRT-2** 结构

中更多的羟基强化了与 CO₂ 的相互作用, 这应该更有利于 CO₂ 的活化和进一步催化转化.

为了证实上述结果以及进一步探究两种聚合物材料的构效关系, 以催化环氧丙烷与 CO₂ 生成环状碳酸酯的反应作为模型反应来测试两种酚醛树脂基多孔聚合物的催化性能. 在初始研究中, 以环氧丙烷为模型底物, 四丁基溴化铵(TBAB)为助催化剂, 在无其他溶剂的情况下进行催化条件的系统筛选(表 1). 首先, 研究发现在只有助催化剂 TBAB 存在的条件下, 环碳酸酯的产率

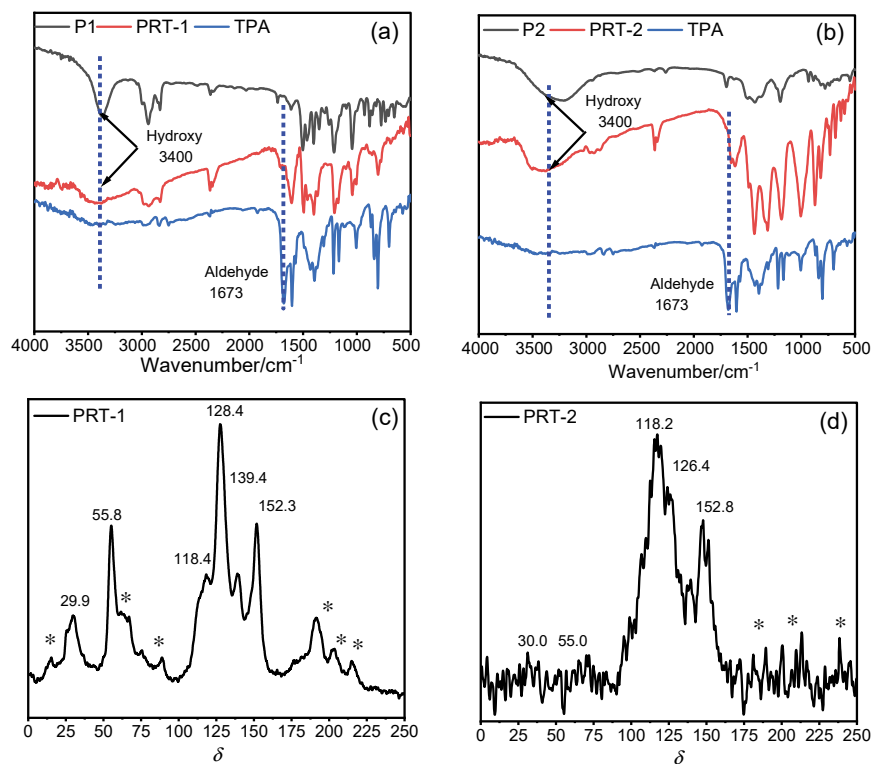


图 1 (a) PRT-1 和(b) PRT-2 的 FT-IR 谱; (c) PRT-1 和(d) PRT-2 的固体核磁谱图

Figure 1 FT-IR spectra of PRT-1 (a) and PRT-2 (b), and ¹³C CP/MAS NMR spectra of PRT-1 (c) and PRT-2 (d)

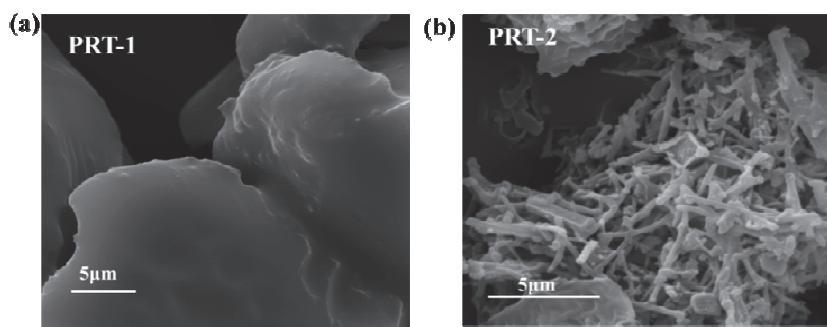


图 2 PRT-1 (a)和 PRT-2 (b)的扫描电镜照片

Figure 2 SEM micrographs of PRT-1 (a) and PRT-2 (b)

仅有 1.31%, 排除了助催化剂影响. 催化剂的加入使反应产率明显提升, 并随着温度和反应时间的增加进一步增加. 在温度 80 °C, CO₂ 压力 1 MPa, TBAB 辅助催化 36 h 后, PRT-1 和 PRT-2 两种聚合物的催化产率分别达到 78.5% 和 89.4%, 该结果与材料的孔道表征及 CO₂ 吸附数据相吻合, 表明更多羟基位点可以提供更高的催化活性, PRT-2 具有大量的酚类 OH 基团, 可以与环氧化物形成氢键, 这可能会促进环氧化物与二氧化碳的环化.

为了探索该催化体系的适用范围, 在温度 80 °C, CO₂ 压力 1 MPa, TBAB 辅助催化 36 h 的最佳反应条件下, 系统研究了 PRT-2 对具有不同取代基的环氧化物与

CO₂ 的催化转化性能(表 2). 结果表明, 该催化体系对于各种环氧化物来说均具有较高的催化活性, 大部分底物均能以较好收率生成相应的目标产物(Entries 1~4). 含有吸电子取代基的环氧化物(Entry 2)展现出相对更高的反应产率. 另一方面, PRT-2 对烷烃环氧化物的取代基分子尺寸也表现出一定的依赖性. 对线性的小尺寸取代基均具有良好的催化产率, 且产率均在 90% 左右, 而对于环氧环己烷的产率则相对很低(Entry 5), 这很可能是由于环状环己烷的位阻效应所致. 综上实验结果和文献报道^[40], 我们初步推测了该催化反应的可能机理. 首先, 环氧化物的 C—O 键被环氧化物和 PRP-2 的酚羟基之间的氢键极化. 进而, TBAB 对环氧

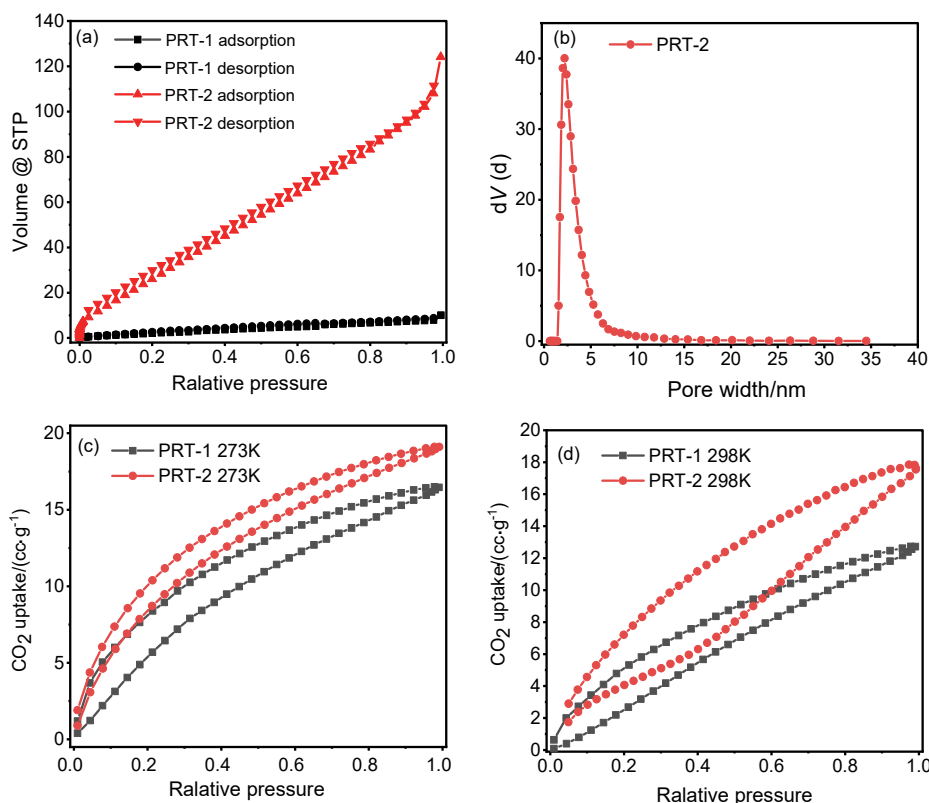


图3 77 K 下 PRT-1、PRT-2 的氮吸附与脱附等温线(a)以及孔径分布图(b); (c) PRT-1 和 PRT-2 在 273 K 的 CO₂ 吸附与脱附等温线; (d) PRT-1 和 PRT-2 在 298 K 的 CO₂ 吸附与脱附等温线

Figure 3 Nitrogen sorption isotherms of PRT-1 and PRT-2 at 77 K; (b) pore size distribution of PRT-1 and PRT-2; (c) CO₂ adsorption and desorption isotherms of PRT-1 and PRT-2 at 273 K; (d) CO₂ adsorption and desorption isotherms of PRT-1 and PRT-2 at 298 K

表1 PRT-1 和 PRT-2 催化 CO₂ 与环氧丙烷的环加成反应^a

Table 1 Cyclo-addition of CO₂ with propylene oxide catalyzed by PRT-1 and PRT-2

Entry	Cat.	T/°C	p/MPa	t/h	Yield/%
1	—	25	1	24	1.31
2	PRT-2	60	1	24	55.4
3	PRT-2	80	1	36	89.4
4	PRT-1	80	1	36	78.5

^a Epoxide (20 mmol), catalyst (15 mg), TBAB (1.44 mmol); determined by ¹H NMR (internal standard by TBAB).

化物中立体阻碍较小的碳原子的亲核攻击导致开环。然后,带负电的氧和被柱芳烃固定的二氧化碳的碳原子之间的静电相互作用可以进一步激活二氧化碳分子。随后,中间物发生亲核进攻导致了烷基碳酸盐的产生。最后,通过分子内闭环得到环状碳酸酯,同时释放出溴化物阴离子并再生出 PRT-2。

2 结论

以 1,4-二(4-醛基苯基)苯为交联剂,分别与双羟基

和全羟基柱[5]芳烃通过一步酚醛缩合反应制备了两种新型酚醛多孔聚合物(PRT-1 和 PRT-2)。通过一系列表征手段研究了两种聚合物的结构、孔道性质以及 CO₂ 的吸附性能。结果表明通过改变柱[5]芳烃大环边缘的羟基数量可以实现对多孔聚合物的比表、形貌和孔道性质的调控。具有更多羟基的聚合物 PRT-2 展现出更大的比表面积、更松散的微观结构以及更高的 CO₂ 的吸附量和吸附热。在此基础上, PRT-2 可作为高效非均相催化剂催化 CO₂ 与环氧化物环加成反应制备环状碳酸酯,相比于 PRT-1 展现出更高的反应转化率。本工作的结果为开发新型大环基 POPs 并应用于非均相 CO₂ 催化转化提供一个新的研究思路。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

以氘代二甲基亚砜或氘代氯仿为溶剂,用 Bruker Advance II 400 型核磁共振仪记录 ¹H NMR 谱。傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析在 JASCO IR-4100 光谱仪上采用传统的 KBr 压片法进行分析,测试范围为 400~4000 cm⁻¹。Agilent DD2-500 MHz 核磁共振仪上进行了固态 ¹³C CP/MAS 谱的研究。Rigaku D/max-2400 型衍射仪(40

表 2 PRT-2 催化 CO₂ 与的环加成反应底物拓展^aTable 2 Substrate scope of the cyclo-addition of CO₂ catalyzed by PRT-2

Entry	Epoxide	Cyclic carbamate	Yield/%
1			89.4
2			99.0
3			87.4
4			99.8
5			59.8

^a Epoxide derivatives (20 mmol), catalyst (15 mg), TBAB (1.44 mmol); determined by ¹H NMR (internal standard by TBAB).

国内的 X 射线衍射(XRD). 场发射扫描电子显微镜(SEM)研究使用的是 FEI Nova Nano SEM 450 扫描电子显微镜, 工作电压为 20 kV. 在 Quantachrome Autosorb IQ 分析仪上收集气体的吸附-脱附数据. 采用 Mettler Toledo TGA/DSC 3+ 热分析仪, 在流动氮气气氛下进行热重分析(TGA). 样品以 10 °C/min 的升温速率从室温加热到 800 °C.

所有化学品均从供应商处购买, 无需进一步净化即可使用.

3.2 实验方法

3.2.1 全甲氧基柱[5]芳烃(P5)的合成

根据文献[41]合成单体全甲氧基柱[5]芳烃(P5). 在 1000 mL 的三口瓶中加入对苯二甲醚(13.8 g, 0.10 mol)、多聚甲醛(27.3 g, 0.90 mol)和 1-二氯乙烷(750 mL). 在氩气保护下将三口瓶在 29 °C 的水浴中搅拌 20 min, 用注射器加入三氟化硼乙醚(12.5 mL, 10.1 mol), 充分搅拌反应. 待反应溶液颜色变为蓝黑色, 立即加入乙醇(100 mL)淬灭反应, 然后继续搅拌 5 min, 得到大量白色固体沉淀, 过滤, 滤饼用乙醇(50 mL×3)、乙酸乙酯(50 mL×3)洗涤. 然后将滤饼溶解在过量的二氯甲烷中, 在室温下用磁力搅拌器充分搅拌 20 min 后过滤. 滤液用 10% NaOH 溶液(10 mL×3)洗涤, 再用饱和碳酸氢钠洗

涤至中性, 收集有机相, 旋转干燥得到白色固体 20.6 g, 收率 45.8%. m.p. 248.5~249.0 °C, 与文献[41]报道一致. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K) δ: 6.76 (s), 3.78 (s), 3.65 (s). Anal. calcd for C₄₅H₅₀O₁₀: C 66.43, H 6.40; found C, 66.39, H 6.34.

3.2.2 酰基柱[5]芳烃(P5-O)的合成

向 1000 mL 烧杯中分别加入 P5 (15 g, 20 mmol)和二氯甲烷(DCM) (350 mL), 室温溶解后分别加入蒸馏水(50 mL)和硝酸铈铵(22 g, 40 mmol). 薄层色谱(TLC)跟踪监测反应, 反应结束后, 分别用蒸馏水(100 mL×2)和饱和食盐水(100 mL)洗涤. 收集有机相并用无水 MgSO₄ 干燥, 旋蒸除去溶剂, 所得粗产物用 PE/DCM (石油醚/二氯甲烷, V:V=1:2)的柱层析分离, 得到红色固体 P5-O 13.9 g, 产率 70.2%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K) δ: 6.84 (s, 2H), 6.81 (s, 2H), 6.79 (s, 2H), 6.67 (s, 2H), 6.66 (s, 2H), 3.80 (s, 6H), 3.75 (s, 6H), 3.71 (s, 12H), 3.63 (s, 6H), 3.59 (s, 4H).

3.2.3 羟基柱[5]芳烃(P5-OH)的合成

在 250 mL 单口瓶中于室温下将化合物 P5-O (2.0 g, 2.78 mmol)溶解在 DCM (100 mL)中, 氩气保护下, 将 Na₂S₂O₄ (9.6 g, 55.6 mmol)加入到反应体系中, 室温搅拌过夜. 随后, 反应液用 DCM (100 mL×3)萃取, 合并有机相, 依次用蒸馏水(100 mL×2)和饱和食盐水(100 mL)洗涤, 收集有机相并用无水 MgSO₄ 干燥, 旋蒸得到白色固体 P5-OH, 直接下一步反应.

3.2.4 全羟基柱[5]芳烃(P2)的合成

在氩气保护下, 将化合物 P5 (2.0 g, 2.78 mmol)溶解在 DCM (60 mL)中, 在冰浴下将三溴化硼(6.0 g, 41.2 mmol)缓慢加入到反应体系中, 室温搅拌 24 h. 随后, 在冰浴下缓慢加冰水淬灭反应, 有大量白色固体析出. 离心, 1 mol/L HCl (100 mL)洗涤、抽滤, 滤饼用甲醇超声溶解, 然后过滤收集滤液, 柱层析纯化(洗脱剂, 二氯甲烷/丙酮, V:V=1:1), 旋蒸除去溶剂, 得到白色固体 P2, 直接下一步反应.

3.2.5 聚合物 PRT-1 和 PRT-2 的合成

在氩气氛围下, 将化合物 P1 (0.290 g, 0.40 mmol)或 P2 (0.244 g, 0.40 mmol)、4,4'-三联苯二甲醛(0.230 g, 0.8 mmol)、1,4-二氧六环(2 mL)加入到 25 mL 的舒伦克瓶中, 置于 220 °C 的烘箱反应 72 h, 待其反应结束, 抽滤, 用四氢呋喃(THF)索氏提取 24 h, 然后真空干燥 24 h, 得到黑色或褐色的固体 PRT-1 和 PRT-2. PRT-1 元素分析: 理论值 C 73.78, H 6.47, O 19.75; 实验值 C 71.47, H 9.07, O 20.37. PRT-2 元素分析: 理论值 C 71.29, H 4.82, O 23.89; 实验值 C 71.85, H 3.37, O 25.79.

辅助材料(Supporting Information) 单体的合成路线、核磁共振以及两种聚合物的红外、热重、孔径分布、二氧化碳吸附, 催化产物的核磁。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Vinodh, R.; Babu, C. M.; Abidov, A.; Peng, M. M.; Palanichamy, M.; Cha, W. S.; Jang, H. T. *Adv. Polym. Technol.* **2018**, *37*, 714.
- [2] Zeng, Y.; Zou, R.; Zhao, Y. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2855.
- [3] Delmas, C. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703137.
- [4] Ulmer, U.; Dingle, T.; Duchesne, P. N.; Morris, R. H.; Tavasoli, A.; Wood, T.; Ozin, G. A. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3169.
- [5] Lee, J. M.; Cooper, A. I. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2171.
- [6] Geng, K.; He, T.; Liu, R.; Dalapati, S.; Tan, K. T.; Li, Z.; Tao, S.; Gong, Y.; Jiang, Q.; Jiang, D. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814.
- [7] Zhang, Z.; Jia, J.; Zhi, Y.; Ma, S.; Liu, X. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 2444.
- [8] Taylor, D.; Dalgarno, S. J.; Xu, Z.; Vilela, F. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3981.
- [9] Chen, W.; Chen, P.; Zhang, G.; Xing, G.; Feng, Y.; Yang, Y. W.; Chen, L. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 11684.
- [10] Weng, W.; Guo, J. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 5768.
- [11] Martin-Illan, J. A.; Suarez, J. A.; Gomez-Herrero, J.; Ares, P.; Gallego-Fuente, D.; Cheng, Y.; Zhao, D.; MasPOCH, D.; Zamora, F. *Adv. Sci.* **2022**, *9*, e2104643.
- [12] Sun, R.; Wang, X.; Wang, X.; Tan, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, 202117668.
- [13] Mu, Z.; Zhu, Y.; Li, B.; Dong, A.; Wang, B.; Feng, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 5145.
- [14] Yu, F.; Zhu, Z.; Wang, S.; Wang, J.; Xu, Z.; Song, F.; Dong, Z.; Zhang, Z. *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, *301*, 120819.
- [15] Yang, H.; Lu, Z.; Fu, X.; Li, Q.; Xiao, L.; Zhao, Y.; Hou, L. *Eur. Polym. J.* **2022**, *173*, 111306.
- [16] Yang, Y. L.; Wang, Y. R.; Dong, L. Z.; Li, Q.; Zhang, L.; Zhou, J.; Sun, S. N.; Ding, H. M.; Chen, Y.; Li, S. L.; Lan, Y. Q. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2206706.
- [17] Yang, X.; Jin, Y.; Yu, B.; Gong, L.; Liu, W.; Liu, X.; Chen, X.; Wang, K.; Jiang, J. *Sci. China: Chem.* **2022**, *65*, 1291.
- [18] Freudenberg, J.; Jansch, D.; Hinkel, F.; Bunz, U. H. F. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5598.
- [19] Ji, G.; Zhao, Y.; Liu, Z. *Green Chem. Eng.* **2022**, *3*, 96.
- [20] Gao, R.; Zhang, G.; Lu, F.; Chen, L.; Li, Y. *Front. Chem.* **2021**, *9*, 687183.
- [21] El-Mahdy, A. F. M.; Luder, J.; Kotp, M. G.; Kuo, S. W. *Polymers* **2021**, *13*, 1385.
- [22] Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Nakamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022.
- [23] Ogoshi, T.; Yamagishi, T. A.; Nakamoto, Y. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7937.
- [24] Ali, W.; Gong, W.; Hassan, M.; Qu, W.; Liu, L.; Ning, G. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 371.
- [25] Zhang, G.; Lou, X.-Y.; Li, M.-H.; Yang, Y.-W. *Dyes Pigm.* **2022**, *206*.
- [26] Liu, L.; Hu, Y.; Huang, S.; Jin, Y.; Cui, J.; Gong, W.; Zhang, W. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 13316.
- [27] Zhang, S.; Li, X.; Gong, W.; Sun, T.; Wang, Z.; Ning, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 3269.
- [28] Zhai, M.-M.; Wu, C.-Y.; Liu, Y. A.; Hu, W.-B.; Yang, H.; Wen, K. *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *13*, 16507.
- [29] Liu, S.; Yan, T.; Wu, Q.; Xu, Z.; Han, J. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 239.
- [30] Qiang, H.; Chen, T.; Wang, Z.; Li, W.; Guo, Y.; Yang, J.; Jia, X.; Yang, H.; Hu, W.; Wen, K. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 3225.
- [31] Lan, S.; Ling, L.; Wang, S.; Ma, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 4197.
- [32] Lou, X. Y.; Song, N.; Yang, Y. W. *Natl. Sci. Rev.* **2021**, *8*, 281.
- [33] Liu, D.; Du, J.; Qi, S.; Li, M.; Wang, J.; Liu, M.; Du, X.; Wang, X.; Ren, B.; Wu, D.; Shen, J. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 1418.
- [34] Li, Z.; Li, L.; Wang, Y.; Yang, Y. W. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6546.
- [35] Li, F.; Zang, M.; Liu, S.; Li, X.; Jiang, X.; Tian, R.; Luo, Q.; Hou, C.; Xu, J.; Liu, J. *J. Mater. Chem. B* **2021**, *9*, 2066.
- [36] Guo, Y. Z.; Gao, F.; Wang, Z.; Liu, Y. A.; Hu, W. B.; Yang, H.; Wen, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 16507.
- [37] Li, Z.; Yang, Z.; Zhang, Y.; Yang, B.; Yang, Y. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202206144.
- [38] Si, W.; Hu, X.-B.; Liu, X.-H.; Fan, R.; Chen, Z.; Weng, L.; Hou, J.-L. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2484.
- [39] Ding, M.; Jiang, H. L. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12294.
- [40] Yu, X.; Sun, J.; Yuan, J.; Zhang, W.; Pan, C.; Liu, Y.; Yu, G. *Chem. Eng. J.* **2018**, *350*, 867.
- [41] Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Y.; Nakamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022.

(Lu, Y.)