

TEMPO 功能化共轭微孔聚合物作为 高效醇催化氧化剂

毛会玲, 王 晨, 晏 秘, 薛 云, 申妍铭, 庄金亮*

(贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵州省功能材料化学重点实验室, 贵州 贵阳 550001)

摘要: 2,5-二溴对苯二甲酸通过酰化反应得到了 2,5-二溴对苯二甲酰氯 (II)。接着, 中间体 II 与 4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基 (4-NH₂-TEMPO) 反应获得了侧链嫁接双 2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基 (TEMPO) 的有机单体。然后, 该有机单体与四 (4-乙炔基苯) 甲烷通过 Sonogashira 偶联反应, 合成了高密度 TEMPO 自由基功能化的 CMP-4-(TEMPO)₂ 共轭微孔聚合物。利用核磁共振谱 (NMR)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、红外吸收光谱 (FTIR) 和电子顺磁共振谱 (EPR) 对所合成单体及 CMP-4-(TEMPO)₂ 进行了表征。结果表明, CMP-4-(TEMPO)₂ 由微球和中空纳米管组成, 具有较高的比表面积 (486 m²/g), 含有微孔、介孔以及大孔复合孔, 孔道含有丰富的 TEMPO 自由基官能团, 可将各种芳香醇和杂原子醇高效、高选择性地氧化成相应的醛和酮。

关键词: 共轭微孔聚合物; 多孔材料; 异相催化; 醇氧化; 4-氨基-TEMPO; 催化技术

中图分类号: TQ244 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2020)05-0976-06

TEMPO radical functionalized conjugated microporous polymer as an efficient catalyst for alcohol oxidation

MAO Huiling, WANG Chen, YAN Mi, XUE Yun, SHEN Yanming, ZHUANG Jinliang*

(Key Laboratory of Functional Materials and Chemistry of Guizhou Province, School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, Guizhou, China)

Abstract: 2,5-Dibromoterephthaloyl dichloride (II) was prepared from 2,5-dibromoterephthalic acid by acylation reaction. Then, the intermediate II reacted with 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (4-NH₂-TEMPO) to obtain an organic monomer with side chain grafted double TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, TEMPO) radicals. The Sonogashira coupling reaction between the organic monomer and tetrakis (4-ethynylphenyl)methane led to a high density TEMPO radical functionalized conjugated microporous polymer, named CMP-4-(TEMPO)₂. The organic monomer and functionalized conjugated microporous polymer were characterized by NMR, SEM, XRD, FTIR, and EPR techniques. The results showed that CMP-4-(TEMPO)₂ was composed of microspheres and nanotubes, had high BET surface area of 486 m²/g, containing micropores, mesopores and macroporous composite pores. The channels of CMP-4-(TEMPO)₂ were rich in TEMPO radicals, which could effectively oxidize a broad range of alcohols, such as aromatic alcohols and heteroatomic alcohols, into their aldehydes and ketones with excellent selectivity.

Key words: conjugated microporous polymers; porous material; heterogeneous catalysis; alcohol oxidation; 4-amino-TEMPO; catalysis technology

收稿日期: 2019-10-27; 定用日期: 2020-01-16; DOI: 10.13550/j.jxhg.20191016

基金项目: 国家自然科学基金 (21861013); 贵州省科技厅重点基金项目 (黔科合基础[2016]1413); 贵州省科技计划项目 (黔科合平台人才[2018]5769号)

作者简介: 毛会玲 (1993—), 女, 硕士生, E-mail: maomao917@foxmail.com。联系人: 庄金亮 (1983—), 男, 副教授, E-mail: jizhuang@xmu.edu.cn。

醇氧化反应是重要的官能团转化反应之一^[1]。传统醇氧化催化剂多含有锰、铬等重金属, 环境污染大, 反应难以控制^[2]。共轭微孔聚合物(Conjugated microporous polymers, CMPs)具有高比表面积, 高孔隙度等优点, 被广泛应用于气体储存^[3]、催化^[4-5]、污染物捕获^[6-7]、传感器^[8-9]等领域。特别是孔道功能化的 CMPs 在异相催化领域具有独特的优势^[10]。

有机自由基分子具有未配对电子, 具有独特的电学、磁学、光学和化学性质。2,2,6,6-四甲基哌啶氧自由基(2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl, TEMPO)是目前研究最深入的氮氧自由基有机小分子之一^[11-12]。在催化领域, TEMPO 自由基在较温和的反应条件下可将各种醇高效、高选择性地氧化成相应的醛和酮, 是优异的醇选择性氧化催化剂^[13]。HUANGFU 等^[14]通过后修饰法将 TEMPO 自由基固定到多孔聚合物。然而, 该方法合成过程繁琐, 且自由基是通过后合成法引入聚合物骨架, 存在自由基负载率低, 位点不可控等问题。因此, 开发具有高密度 TEMPO 自由基功能化的新型多孔催化剂仍面临较大挑战。

本文在有机单体骨架中嵌入 TEMPO 自由基基团, 合成出侧链嫁接双 TEMPO 自由基的有机单体。将该 TEMPO 自由基功能化有机单体与四(4-乙炔基苯)甲烷通过 Sonogashira 偶联反应, 合成高密度 TEMPO 自由基功能化的 CMP-4-(TEMPO)₂ 聚合物。利用 XRD、FTIR、EPR、SEM 和 TEM 等表征手段探究了 CMP-4-(TEMPO)₂ 的结构和形貌特征。测试了其对于 5-羟甲基糠醛及一系列芳香醇、杂原子醇的催化氧化效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,5-二溴对苯二甲酸、无水甲醇、三氟甲苯, 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 二氯亚砷、三乙胺、碘化亚铜, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氯仿、丙酮、硝基苯、5-羟甲基糠醛(5-HMF)、四(三苯基膦)钯, 分析纯, 上海安耐吉化学有限公司; 对甲基苄醇、对硝基苄醇、对甲氧基苄醇、对氟苄基、对三氟甲基苄醇、2,3,4,5,6-五氟苄醇、噻吩甲醇、3-吡啶甲醇、亚硝酸叔丁酯(TBN), 分析纯, 北京百灵威科技有限公司; 二氯甲烷、乙酸乙酯, 分析纯, 成都科隆化学有限公司。

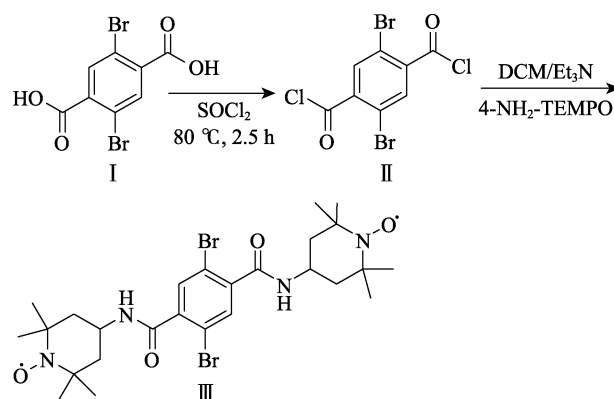
HITACHI S-4800 扫描电镜, 日立高新科技有限公司; Nicolet iS5 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Scientific 公司; Ultima-IV X 射线粉末衍射

仪, 日本理学公司; AVANCE III HD 500 MHz 核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 北京科技有限公司; ELEXSYS II EPR 电子顺磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; GCMS-QP2010 Plus 气相色谱-质谱联用仪, 日本 Shimadzu 公司; JEM2100 型透射电子显微镜, 日本电子株式会社; ASAP2020 HD88 型全自动物理吸附仪, 美国 Micrometrics 仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 有机单体 2,5-二溴-*N,N'*-双(2,2,6,6-四甲基哌啶)对苯二甲酰胺 [Br₂-Ph-(TEMPO)₂, III] 的合成

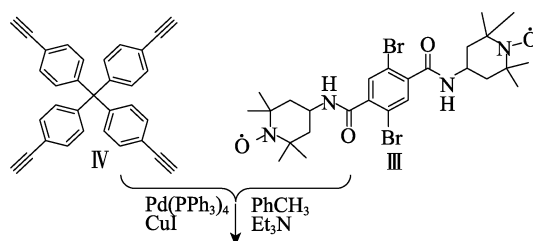
合成路线如下所示:

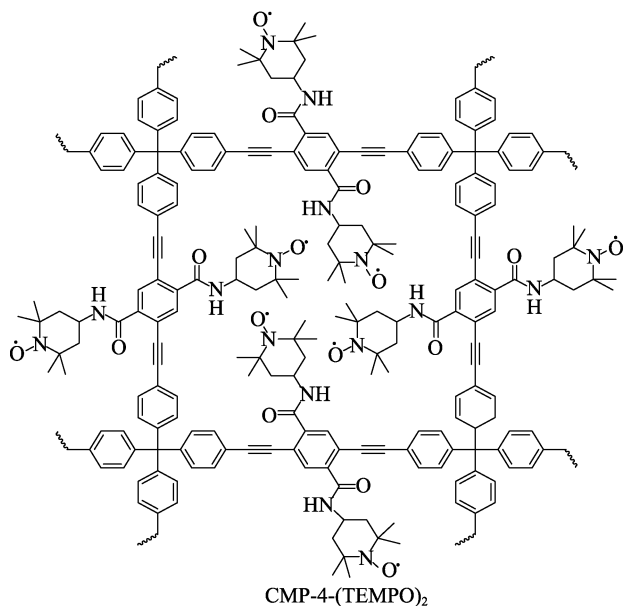


向 50 mL 圆底烧瓶中加入 2,5-二溴对苯二甲酸 (I) 0.87 g (2.69 mmol) 和二氯亚砷 6.5 mL, 80 °C 下冷凝回流, 搅拌 2.5 h 后, 固体逐渐溶解, 混合液变得澄清透明。反应完全后, 旋干反应液, 得到淡黄色中间产物 2,5-二溴对苯二甲酰氯 (II)。在氮气条件下, 向中间产物中加入干燥过的二氯甲烷 10 mL、三乙胺 1.12 mL, 置于冰水浴中, 边搅拌边均匀缓慢滴加含有 0.92 g (5.37 mmol) 4-NH₂-TEMPO 的二氯甲烷 15 mL 混合溶液, 室温搅拌反应 24 h。反应完成后, 产物经层析柱色谱进行分离提纯 [洗脱剂: V(乙酸乙酯): V(二氯甲烷)=1:20], 旋蒸, 得到 0.91 g 淡粉色固体产物 (III), 产率为 54%。¹HNMR (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 8.38 (s, 2H), 7.18 (s, 2H), 1.80 (d, 4H), 1.43 (d, 4H), 1.11 (s, 24H); ¹³CNMR (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 165.00, 131.99, 129.26, 118.49, 58.37, 45.02, 33.15, 20.14; MALDI-TOF-MS: *m/z*: 632.14 [M+4H]⁺, cal. 628.13。

1.2.2 CMP-4-(TEMPO)₂ 的合成

合成路线如下所示:





向 50 mL 圆底反应瓶中依次加入 Br₂-Ph-(TEMPO)₂ (Ⅲ) 200 mg (0.32 mmol)、四(4-乙炔基苯)甲烷(Ⅳ) 99.8 mg (0.24 mmol)(参考文献[15]合成)、四(三苯基膦)钯 21.12 mg (0.018 mmol)、碘化亚铜 7.68 mg (0.04 mmol), 在氮气保护下注入 1.28 mL 三乙胺和 1.92 mL 甲苯, 在 80 °C 下搅拌反应 24 h。反应瓶中析出棕黄色固体, 冷却过滤, 依次用 5 mL 氯仿、甲醇、丙酮和乙酸乙酯洗涤所得固体, 洗至洗液为无色为止, 在氯仿中回流 2 h, 过滤干燥, 在无水甲醇中索氏提取一晚, 60 °C 真空干燥得到 130.8 mg 棕黄色固体 CMP-4-(TEMPO)₂。

1.2.3 CMP-4-(TEMPO)₂ 催化氧化醇的性能测试

以 CMP-4-(TEMPO)₂ (5 mg) 为催化剂, TBN (3 μL) 为助催化剂, 5-HMF 10 μL (0.1 mmol) 为反应物, 三氟甲苯 (0.5 mL) 为溶剂, 装入反应釜中, 在 80 °C 下反应, 4 h 后, 取出待其冷却至室温, 加入 0.1 mmol (10 μL) 硝基苯内标物, 离心分离, 取上清液, 利用气-质联用色谱仪 (GC-MS) 检测反应液情况, 计算得到 5-HMF 转化为 2,5-二甲酰基呋喃 (2,5-DFF) 的转化率和选择性。此外, 在最优反应条件下 (反应溶剂 PhCF₃、反应温度 80 °C、反应时间 4 h、催化剂 5 mg), 改变反应物的种类, 对各种芳香醇、杂原子醇进行催化氧化, 探究 CMP-4-(TEMPO)₂ 对各类醇催化氧化的适用性。

1.3 表征方法

采用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪测试材料晶体结构, Cu 靶 ($\lambda=0.15418$ nm), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 2θ 以 0.025 (°)/步从 5° 扫描到 40°; 采用 S-4800 型扫描电子显微镜观察材料的形貌特征; 采用 JEM-2100 型透射电子显微镜观察材料内部结构特征, 电压 200 kV; 采用 iS5 型傅里叶变换红外光谱仪分析材料结构组成, 扫描波数范围为

400~4000 cm⁻¹, KBr 压片; 采用 EMX-10/12 型电子顺磁共振波谱仪在室温下测试核磁谱图, 磁场控制器工作范围 0.1~18 kG; 采用 ASAP2020 HD88 型全自动物理吸附仪在 77 K (液氮恒温) 下进行 N₂ 吸/脱附等温线的测定, 测试前样品在 120 °C 真空脱气 6 h, 用 BET 方程计算材料的比表面积, 采用 DFT 模型计算孔径分布; 用 GCMS-QP2010 plus 型气相色谱-质谱仪进行 GC-MS 测试, DB-5MS 毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 氢火焰离子化检测器 (FID)。色谱分析条件为: 进样器 250 °C, 检测器 280 °C, 升温程序: 80 °C 保持 5 min, 10 °C/min 升温到 180 °C 保持 3 min, 20 °C/min 升温到 230 °C, 高纯氮气作载气。

2 结果与讨论

2.1 CMP-4-(TEMPO)₂ 的表征

利用 Sonogashira 偶联反应获得的 CMP-4-(TEMPO)₂ 为棕黄色固体, CMP-4-(TEMPO)₂ 的 SEM 和 TEM 图如图 1 所示。SEM 图显示, CMP-4-(TEMPO)₂ 是由 1~2 μm 的微球和聚集成束状的纳米棒组成 (图 1a)。TEM 图表明该微球为实心球 (图 1b)。图 1d、e 显示该纳米棒具有中空结构, 即为纳米管。纳米管内径约为 20 nm, 管壁厚度在 25~100 nm 之间。高倍 TEM 图 (图 1c 和 f) 显示, CMP-4-(TEMPO)₂ 的微球和纳米管均具有微孔结构。尽管很多文献报道了具有纳米管形态的 CMPs, 但其成因仍待进一步研究^[16-17]。

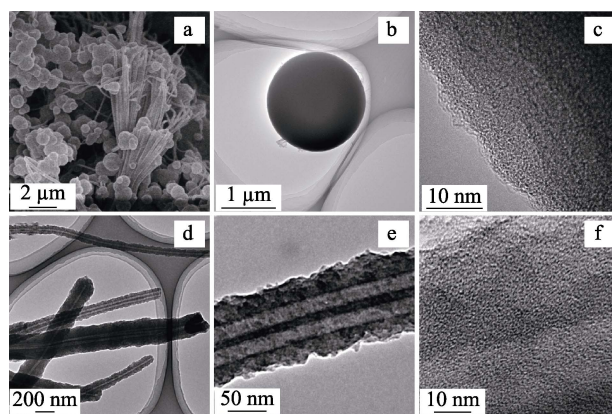


图 1 CMP-4-(TEMPO)₂ 共轭微孔聚合物的 SEM 图(a)及 TEM 图(b~f), 其中, c 和 f 分别为图 b 微球和 e 纳米管的边缘高分辨率 TEM 图

Fig. 1 SEM image (a) and TEM images (b~f) of CMP-4-(TEMPO)₂, the images (c) and (f) show the high resolution TEM images of the microsphere in (b), and nanotubes in (e), respectively.

利用 XRD、傅里叶变换红外光谱和固态顺磁共振谱进一步研究了 CMP-4-(TEMPO)₂ 的组成和结构特征, 结果见图 2。

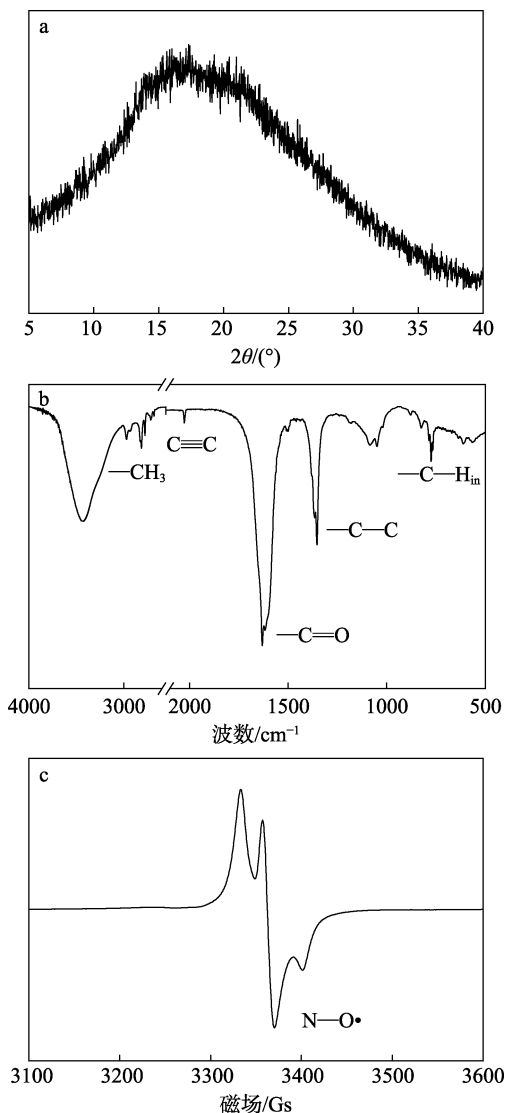


图 2 CMP-4-(TEMPO)₂ 共轭微孔聚合物 XRD 谱图(a)、FTIR 谱图(b)和固态 EPR 图谱(c)
Fig. 2 PXRD pattern (a), FTIR spectrum (b) and solid state EPR spectrum (c) of CMP-4-(TEMPO)₂

从 XRD 图谱中(图 2a)可以看出, CMP-4-(TEMPO)₂ 无特征衍射峰, 谱图无精细谱峰, 表明所合成的 CMP-4-(TEMPO)₂ 为无定型聚合物。该结论与绝大多数常见 CMPs 不具特征衍射峰相符。这主要是由于 Sonogashira 偶联反应速率不可控, 聚合过程难以保持长程有序生长, 因此在宏观上表现出无定型特性^[18]。从 CMP-4-(TEMPO)₂ 的傅里叶变换红外光谱图中(图 2b)可观察到位于 2000 cm⁻¹ 的炔基振动吸收峰, 该峰属于有机单体四(4-乙炔基苯)甲烷(IV)的特征峰; 800 和 1350 cm⁻¹ 处的强吸收峰可归属于苯环的 C—H 面内弯曲振动峰和 C—C 骨架振动峰; 1630 cm⁻¹ 处强吸收峰来源于 Br₂-Ph-(TEMPO)₂(III) 羰基(C=O)伸缩振动峰; 2800 cm⁻¹ 的吸收峰是—CH₃的振动峰, 来源于 Br₂-Ph-(TEMPO)₂ 有机单体。固态顺磁电子共振谱图(图 2c)显示,

在磁场强度 3320~3420 Gs 处具有明显的吸收峰, 该峰是氮氧自由基的特征峰^[19], 表明 CMP-4-(TEMPO)₂ 含有功能化的氮氧自由基。

为了研究 CMP-4-(TEMPO)₂ 孔结构特性, 在 77 K 下测试了 CMP-4-(TEMPO)₂ 氮气吸/脱附等温曲线, 如图 3 所示。CMP-4-(TEMPO)₂ 氮气吸/脱附曲线为 I 类和 IV 类吸附曲线的复合曲线, 表明 CMP-4-(TEMPO)₂ 同时含有微孔和介孔复合孔结构, BET 比表面积为 486 m²/g, 具有较高比表面积。孔尺寸分布曲线(图 3b)表明, CMP-4-(TEMPO)₂ 介孔尺寸主要分布在 6.8 和 12.8 nm。此外, 从尺寸分布图中还可以看出, CMP-4-(TEMPO)₂ 含有大孔成分(376 nm 附近), 主要来源于纳米管的管状结构。

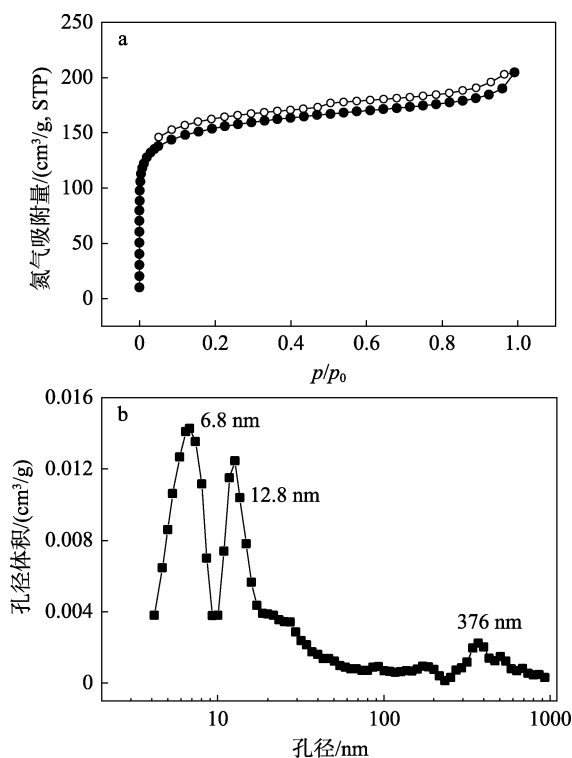


图 3 CMP-4-(TEMPO)₂ 共轭微孔聚合物的 N₂ 吸/脱附等温曲线(a)和孔径尺寸分布图(b)
Fig. 3 N₂ adsorption/desorption isotherm (a), and pore size distribution (b) of CMP-4-(TEMPO)₂

2.2 CMP-4-(TEMPO)₂ 催化性能测试

2.2.1 CMP-4-(TEMPO)₂ 对 5-HMF 的催化性能测试

5-HMF 是生物质资源综合利用体系中最具价值的化学中间体。5-HMF 选择性氧化成 2,5-呋喃二甲醛(2,5-DFF)在药物合成、精细化学品、杀虫剂以及液体燃料等领域具有广泛的应用前景^[20]。CMP-4-(TEMPO)₂ 孔道含有丰富的氮氧自由基, 其微孔和介孔复合孔道结构和高比表面积有利于底物扩散, 有望成为性能优异的催化剂。为此, 测试了 CMP-4-(TEMPO)₂ 催化氧化 5-HMF 为 2,5-DFF 的催化性能,

反应式如下所示。CMP-4-(TEMPO)₂ 催化 5-HMF 转化率与时间的关系见图 4。

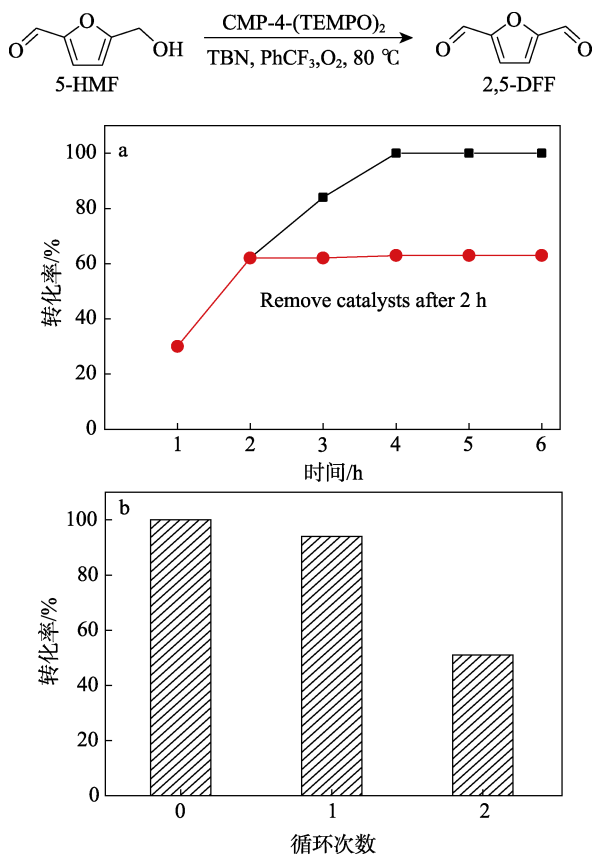


图 4 CMP-4-(TEMPO)₂ 催化 5-HMF 转化率与反应时间的关系(a)及 CMP-4-(TEMPO)₂ 循环催化性能(b)

Fig. 4 Relationship between conversion rate of 5-HMF and reaction time on CMP-4-(TEMPO)₂ (a) and cyclic catalytic performance of CMP-4-(TEMPO)₂ (b)

以三氟甲苯为溶剂, 5 mg CMP-4-(TEMPO)₂ 为催化剂, TBN (3 μL) 为助催化剂, 在氧气氛围下 (氧气球), 80 °C 反应 4 h, 可将 5-HMF (0.1 mmol) 完全转化成 2,5-DFF (图 4a), 且反应具有高度选择性, 未发现 2,5-呋喃二甲酸等过氧化产物。为了证明 CMP-4-(TEMPO)₂ 为异相催化剂, 反应进行至 2 h 后将 CMP-4-(TEMPO)₂ 催化剂滤出, 此时 5-HMF 的转化率为 60% (图 4a)。将滤液在相同条件下继续反应 4 h, 检测结果表明移除 CMP-4-(TEMPO)₂ 催化剂后, 5-HMF 的转化率与移除前相比保持不变 (图 4a)。上述结果不仅证明 CMP-4-(TEMPO)₂ 为固相催化剂, 且在上述反应时间内, 未发生 TEMPO 自由基泄漏, 证明 CMP-4-(TEMPO)₂ 具有优异的稳定性和循环催化性能。为了考察 CMP-4-(TEMPO)₂ 循环催化性能, 将反应一次后的催化剂通过离心分离, 无水乙醇洗涤烘干后, 在相同催化条件下进行第二轮催化反应, 结果见图 4b。循环性能测试结果表明第二次催化反应 5-HMF 转化率可达 95%, 但是经 2 次循环时,

5-HMF 转化率仅为 50%左右 (图 4b)。CMP-4-(TEMPO)₂ 在第三次使用后催化性能急剧降低的原因可能有两点: (1) 孔道被产物堵塞, 导致底物的扩散变慢; (2) TEMPO 自由基失活, 例如氮氧自由基形成 N—OH。后续将关注如何降低 TEMPO 自由基失活率以及形成 N—OH 后如何恢复至自由基状态 (例如通过间氯过氧苯甲酸处理失活催化剂以恢复 TEMPO 自由基)。

2.2.2 CMP-4-(TEMPO)₂ 对各种醇的催化性能

为了考察 CMP-4-(TEMPO)₂ 催化剂对反应底物的普适性, 测试了 CMP-4-(TEMPO)₂ 对多种芳香醇和杂原子醇的催化氧化效果, 结果如表 1 所示。对于苯醇以及各种对位取代的苯醇 (序号 1~6), 在 80 °C 反应 6 h, 除了 F 取代的苯醇 (序号 5~6) 转化率在 90%左右, 其他取代基苯醇 (序号 1~4) 完全转化成相应的醛, 且未检测出过氧化产物 (如对应的有机酸等)。对含有 O、N、S 杂原子的醇, 延长 CMP-4-(TEMPO)₂ 的催化反应时间至 24 h, 呋喃甲醇 (序号 8) 和 3-吡啶甲醇 (序号 9) 也可完全转化成相应的醛。表明 CMP-4-(TEMPO)₂ 对各类醇具有普适性。

表 1 CMP-4-(TEMPO)₂ 对各种醇的催化性能

Table 1 Catalytic oxidation properties of CMP-4-(TEMPO)₂ on different alcohols

序号	产物	时间/h	转化率/%	选择性/%
1		6	100	>99
2		6	100	>99
3		6	100	>99
4		6	100	>99
5		6	94	>99
6		6	91	>99
7		6	100	>99
8		6/24	57/100	>99
9		6/24	53/100	>99

注: 相应醇 (0.1 mmol), CMP-4-(TEMPO)₂ (5.0 mg), TBN(3.0 μL), 硝基苯为内标物。

CMP-4-(TEMPO)₂ 催化氧化醇的反应机理见图 5。CMP-4-(TEMPO)₂ 的催化醇氧化机理与均相 TEMPO 催化氧化醇机理相似^[21-22], 即在加热条件下, 助催化剂 TBN 释放出 NO₂, NO₂ 将 TEMPO 自由基上的氮氧自由基氧化成鎓氧正离子, 该鎓氧正

离子具强氧化性, 快速将芳香醇氧化成对应的醛或酮。NO₂ 可以通过终端氧化剂氧气将 NO 氧化实现再生。

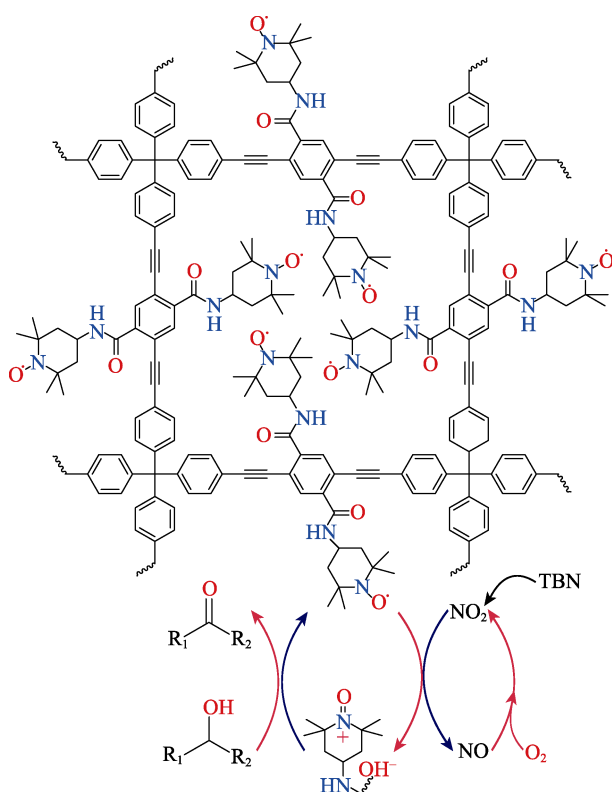


图 5 CMP-4-(TEMPO)₂ 催化氧化醇反应机理

Fig. 5 Reaction mechanism of catalytic oxidation of alcohol by CMP-4-(TEMPO)₂

3 结论

(1) 采用有机骨架中嵌入催化活性位点策略, 合成双 TEMPO 功能化有机单体 Br₂-Ph-(TEMPO)₂。将该有机单体与四面体构型的四(4-乙炔基苯)甲烷通过 Sonogashira 偶联反应合成出高密度 TEMPO 自由基功能化共轭微孔聚合物 CMP-4-(TEMPO)₂。

(2) CMP-4-(TEMPO)₂ 由 1~2 μm 的微球和中空纳米管组成, 具有较高的比表面积 (486 m²/g), 含有微孔、介孔以及大孔复合孔, 孔道含有丰富的 TEMPO 自由基官能团。

(3) CMP-4-(TEMPO)₂ 具有高密度 TEMPO 自由基催化活性位点, 可以将 5-HMF 以及各种苄醇和含 O、N、S 杂原子醇高效、高选择性地氧化成相应的醛。但是, CMP-4-(TEMPO)₂ 循环性能较差, 催化剂经 2 次循环利用后, 对 5-HMF 的转化率降至 50% 左右。

参考文献:

[1] DHAKSHINAMOORTHY A, ALVARO M, GARCIA H. Aerobic oxidation of benzylic alcohols catalyzed by metal organic frameworks assisted by TEMPO[J]. ACS Catalysis, 2011, 1(1): 48-53.

[2] GUO Z, LIU B, ZHANG Q H, *et al.* Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry[J]. Chemical Society Reviews 2014, 43(10): 3480-3524.

[3] DEBLASE C, DICHTEL W. Moving beyond boron: The emergence of new linkage chemistries in covalent organic frameworks[J]. Macromolecules, 2016, 49(15): 5297-5305.

[4] LIN G Q, DING H M, YUNA D Q, *et al.* A pyrene-based, fluorescent three-dimensional covalent organic framework[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(10): 3302-3305.

[5] CHEN L, YANG Y, GUO Z Q, *et al.* Highly efficient activation of molecular oxygen with nanoporous metalloporphyrin frameworks in heterogeneous systems[J]. Advanced Materials, 2011, 23(28): 3149-3154.

[6] KUHN P, ANTONIETTI M, THOMAS A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by lonothermal synthesis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(18): 3450-3453.

[7] ALSBAIEE A, SMITH B, XIAO L, *et al.* Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β-cyclodextrin polymer[J]. Nature, 2015, 529(7585): 190-194.

[8] DAS G, BISWAL B, KANDAMBETH S, *et al.* Chemical sensing in two dimensional porous covalent organic nanosheets[J]. Chemical Science, 2015, 6(7): 3931-3939.

[9] CHEN L, HONSHO Y, SEKI S, *et al.* Light-harvesting conjugated microporous polymers: Rapid and highly efficient flow of light energy with a porous polyphenylene framework as antenna[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(19): 6742-6748.

[10] JIANG J, SU F, TREWIN A, *et al.* Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 119(45): 8728-8732.

[11] CHANG Sheng (常盛), YANG Shuzhen (杨述祯), YUE Huijuan (岳慧娟), *et al.* Progress of application of nitrogen-oxygen radical TEMPO in synthetic chemistry[J]. Chemical Reagents (化学试剂), 2019, 41(1): 28-34.

[12] LIU M X, ZHOU B L, ZHOU L, *et al.* Nitroxyl radical based conjugated microporous polymers as heterogeneous catalysts for selective aerobic alcohol oxidation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(21): 9860-9865.

[13] YANG Guanyu (杨贯羽), GUO Yanchun (郭彦春), WU Guanghui (武光辉), *et al.* Nitrogen-oxygen free radical TEMPO: A highly efficient organic small molecule catalyst for the selective oxidation of alcohols[J]. Progress in Chemical (化学进展), 2007, 19(11): 1727-1735.

[14] HUANGFU Y, SUN Q, PAN S X, *et al.* Porous polymerized organocatalysts rationally synthesized from the corresponding vinyl-functionalized monomers as efficient heterogeneous catalysts[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(3): 1556-1559.

[15] MAO Huiling (毛会玲), WANG Chen (王晨), XUE Yun (薛云), *et al.* Radical modified conjugated microporous polymers were applied to selective oxidation of 5-HMF[J]. Journal of Molecular Catalysis (分子催化), 2019, 33(3): 245-252.

[16] KANG N, PARK J H, CHOI J, *et al.* Nanoparticulate iron oxide tubes from microporous organic nanotubes as stable anode materials for lithium ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(27): 6626-6630.

[17] MU P, BAI W, ZHANG Z, *et al.* Robust aerogels based on conjugated microporous polymer nanotubes with exceptional mechanical strength for efficient solar steam generation[J]. Journal of Materials Chemistry, 2018, 6(37): 18183-18190.

[18] VEERAKUMAR P, THANASEKARAN P, LU K, *et al.* Computational studies of versatile heterogeneous palladium-catalyzed suzuki, heck and sonogashira coupling reactions computational studies of versatile heterogeneous palladium-catalyzed suzuki, heck and sonogashira coupling reactions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(10): 8475-8490.

[19] TEBBEN I, STUDER A. Nitroxides: Applications in synthesis and in polymer chemistry[J]. Angewandte Chemie International Edition 2011, 50(22): 5034-5068.

[20] CHUNTANAPUM A, MATSUMURA Y. Formation of tarry material from 5-HMF in subcritical and supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(22): 9837-9846.

[21] HE X J, SHEN Z L, MO W M, *et al.* TEMPO-tert-butyl nitrite: An efficient catalytic system for aerobic oxidation of alcohols[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2009, 351(1/2), 89-92.

[22] ZHUANG J L, LIU X Y, ZHANG Y, *et al.* Zr-metal-organic frameworks featuring TEMPO radicals: Synergistic effect between TEMPO and hydrophilic Zr-node defects boosting aerobic oxidation of alcohols[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(3): 3034-3043.