

文章编号: 1008-9357(2026)04-0291-10

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260517002

共价三嗪聚合物中可控引入羟基比例对光催化性能的影响

赵 亮, 王早铭, 顾 成, 冯文骞

(四川大学高分子科学与工程学院, 先进高分子材料全国重点实验室, 成都 610065)

摘 要: 针对共价三嗪聚合物(CTP)中官能团引入量对光催化性能影响研究不足的问题,以 2,5-二(4-氰基苯基)噻唑并[5,4-d]噻唑(TT-BN)为光活性单体合成了羟基化共价三嗪聚合物(CTP-OH)。通过调节光活性单体与含羟基单体的氰基物质的量之比(即投料比)分别为 3:1、8:1、18:1,合成了 3 种不同羟基含量的羟基化共价三嗪聚合物,分别标记为 CTP-OH-3:1、CTP-OH-8:1、CTP-OH-18:1。结果表明,羟基含量最高的 CTP-OH-3:1 具有最强的光电流响应和最低的界面电荷转移电阻,在蓝光驱动下催化有机脱溴的分离产率为 67%,优于对比样品 CTP-OH-8:1(分离产率为 53%)和 CTP-OH-18:1(分离产率为 50%)。随着羟基含量的增加,CTP-OH 在光吸收、激子解离与电荷传输方面的能力也随之增强,从而有效促进了光催化效率的提高。本工作实现了羟基定量调控,揭示了构效关系,为共轭聚合物光催化剂设计提供了新思路。

关键词: 共价三嗪聚合物; 官能团引入; 分子设计; 光催化; 脱卤反应

中图分类号: O63

文献标志码: A

Effect of Controllable Introduction of Hydroxyl Proportion in Covalent Triazine Polymers on Photocatalytic Performance

ZHAO Liang, WANG Zaoming, GU Cheng, FENG Wenqian

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: To address the limited understanding of how functional group loading affects the photocatalytic performance of covalent triazine polymers (CTPs), hydroxylated covalent triazine polymers (CTP-OH) were synthesized using 2,5-bis(4-cyanophenyl)thiazolo[5,4-d]thiazole (TT-BN) as the photoactive monomer. Three CTP-OH samples with different hydroxyl contents were prepared by adjusting the cyano molar ratio of the photoactive monomer to the hydroxyl-bearing monomer 4-(hydroxymethyl)benzonitrile (3:1, 8:1, and 18:1), which were labeled as CTP-OH-3:1, CTP-OH-8:1, and CTP-OH-18:1, respectively. The results demonstrated that CTP-OH-3:1 with the highest hydroxyl content exhibited the strongest photocurrent response and the lowest interfacial charge-transfer resistance. Under blue-light irradiation, photocatalytic organic debromination over CTP-OH-3:1 achieved a 67% isolated yield, outperforming the control samples CTP-OH-8:1 (isolated

收稿日期: 2026-05-17

基金项目: 国家自然科学基金(22575162, 22505168); 四川省自然科学基金(2026NSFSC0060)

作者简介: 赵 亮(2001—), 男, 广东东莞人, 硕士生, 主要研究方向为共价有机聚合物的功能化。E-mail: 2783289844@qq.com

通信联系人: 顾 成, E-mail: gucheng@scu.edu.cn

引用格式: 赵 亮, 王早铭, 顾 成, 冯文骞. 共价三嗪聚合物中可控引入羟基比例对光催化性能的影响 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(4): 291-300.

Citation: ZHAO Liang, WANG Zaoming, GU Cheng, FENG Wenqian. Effect of Controllable Introduction of Hydroxyl Proportion in Covalent Triazine Polymers on Photocatalytic Performance [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(4): 291-300.

yield of 53%) and CTP-OH-18:1 (isolated yield of 50%). As the hydroxyl content increased, the capabilities of light absorption, exciton dissociation, and charge transport of CTP-OH were simultaneously enhanced, thereby effectively promoting the photocatalytic performance. This work achieves quantitative regulation of hydroxyl groups, elucidates the structure-activity relationship, and provides new insights for the design of conjugated polymer photocatalysts.

Key words: covalent triazine polymer; functional group incorporation; molecular design; photocatalysis; dehalogenation reaction

光催化技术凭借温和的反应条件、优异的原子经济性及良好的环境相容性,已成为绿色合成化学领域的研究热点^[1-9]。在众多光催化材料中,以含氮的三嗪环为结构核心的共价三嗪聚合物(CTP)因其能带结构可调、光吸收能力强以及分子层面可设计的独特优势,在光催化领域展现出巨大的应用潜力^[10-19]。为进一步提高 CTP 材料的光催化性能,近年来研究者发展了多种功能化改性策略,包括共轭结构扩展、供体-受体(D-A)结构的引入、非对称结构设计,以及金属掺杂、杂原子掺杂和质子化等^[20-27]。通过分子工程策略向 CTP 骨架引入功能性官能团也已被证明可有效调控其光电性能^[28],并且通过对羟基(—OH)、氨基(—NH₂)、氰基(—CN)和羧基(—COOH)的对比表明,羟基功能化赋予 CTP 材料最优的光催化性能,同时显著促进了其骨架内光生电荷的分离与迁移^[29]。然而,该领域的前期研究大多停留于官能团“有”与“无”的定性对比^[30],关于官能团引入比例与材料光催化性能之间定量构效关系的系统研究仍较少,不同引入比例下官能团对 CTP 光吸收、能带位置、激子解离及电荷传输行为的影响规律尚不明确,导致无法合理设计最优官能团含量的 CTP 光催化材料,这限制了 CTP 基光催化剂性能的进一步提升及其在有机合成中的实际应用。

针对上述问题,本文以(2,5-二(4-氰基苯基)噻唑并[5,4-d]噻唑)(TT-BN)为光活性单体,在合成 CTP 过程中直接引入羟基官能团,通过可控的分子设计方法,成功制备了3种不同羟基含量的羟基化共价三嗪聚合物(CTP-OH)系列材料(当光活性单体与带羟基单体的氰基物质的量之比(即投料比)分别为3:1、8:1、18:1时,相应的 CTP-OH 分别标记为 CTP-OH-3:1、CTP-OH-8:1、CTP-OH-18:1),利用 X 射线光电子能谱(XPS)对引入的羟基含量进行定量分析,并综合运用紫外-可见光谱(UV-Vis)、瞬态光电流响应及电化学阻抗谱等多种表征手段,系统阐明了羟基含量与材料光吸收特性、能带结构、激子解离行为及界面电荷传输性能之间的内在关联,揭示了羟基比例对 CTP 光电性质的调控规律。本文通过精确调控合成过程中羟基单体的投料比例,协同性能表征的策略,较之以往单一的“有无对比”实验设计,提升了构效关系研究的深度。

研究表明,高羟基含量的 CTP-OH-3:1 展现出最优的光电流响应与最低的电荷转移电阻。在蓝光(420~430 nm)驱动的经典有机脱溴反应中,该材料催化分离产率达 67%,明显优于羟基含量较低的 CTP-OH-8:1(分离产率为 53%)和 CTP-OH-18:1(分离产率为 50%)。光催化活性顺序与光电表征结果高度一致,证实本文选择的比例区间中,羟基含量的增加可有效增强 CTP 的光吸收、激子解离与界面电荷传输能力,进而提升其光催化性能。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

二硫代草酰胺、对氰基苯甲醛、4-(羟甲基)苯甲腈、三氟甲磺酸(TfOH)、2,4'-二溴苯乙酮、2-溴-4-苯基乙酰苯、2-溴-4-氯苯乙酮、4-甲氧基苯甲酰溴、 α -溴代苯乙酮、汉斯酯、*N,N*-二异丙基乙胺(DIPEA):试剂纯,上海阿达玛斯试剂有限公司;碳酸氢钠:试剂纯,成都市科隆化学品公司;四氢呋喃(THF)、乙腈(MeCN)、乙酸乙酯(EA)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO):分析纯,上海阿达玛斯试剂有限公司。

1.2 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR):采用美国 Nicolet NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪分析聚合物结构。

核磁共振氢谱(¹H-NMR):采用德国 400 MHz Bruker Ultrashield 500 Plus 型核磁共振波谱仪分析小分子结构。

核磁共振碳谱(¹³C-NMR):采用德国 Bruker AVANCE III 500 MHz 型核磁共振波谱仪进行分析。

紫外光电子能谱(UPS):采用美国 Thermo Scientific ESCALAB X 型表面分析系统进行表征。

XPS: 采用英国 Kratos 公司 AXIS Supra 型 X 射线光电子能谱仪测试, X 射线源为 Al K α (1486.6 eV), 高分辨谱扫描电压为 15 kV、电流为 10 mA, 通能为 20 eV。

X 射线衍射(XRD): 使用日本 Rigaku 公司 MiniFlex 600 X 型 X 射线衍射仪表征粉末晶体结构, 辐射源为 Cu/K α ($\lambda=1.5406 \times 10^{-10}$ m), 扫描角度为 $5^\circ \sim 30^\circ$, 步长为 0.01° 。

热重分析(TGA): 采用德国 NETZSCH TG209 型热重分析仪评估材料的热稳定性, 在氮气气氛中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 30°C 升至 800°C , 记录材料质量变化。

光致发光(PL)光谱: 由法国 Jobin-Yvon Spex Fluorolog-3 荧光光谱仪采集。

UV-Vis 光谱: 室温下, 使用日本 UV-3600 型紫外-可见-近红外分光光度计测试, 波长范围 $300 \sim 500$ nm, 分辨率为 0.1 nm。

电化学测试: 借助中国 CHI 760 E 电化学工作站, 在常规三电极体系中进行。工作电极为沉积面积 1 cm^2 的氧化铟锡(ITO)玻璃, 参比电极为饱和 KCl 的 Ag/AgCl 电极, 对电极为铂板。在 300 W 氙灯照射下, 施加 0.6 V 电压测量瞬态光电流响应, 通过周期性开关光源记录光电流密度(J)。电化学阻抗谱(EIS)在开路电位下测试, 交流频率 $0.01 \sim 10^5$ Hz。以上均在室温、 $0.2\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中完成。

光催化转化率: 收集反应后所有溶液相, 以正十二烷为内标, 使用配备火焰离子化检测器(FID)的气相色谱(GC)进行定量分析。通过与标准品保留时间对比确认产物结构, 并经 GC-MS 进一步验证。GC 分析采用美国 Agilent 7890B 系统, 配 HP-5 柱($30\text{ m} \times 320\text{ }\mu\text{m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)、FID 检测器和氢气载气; GC-MS 采用 HP-5 柱、氮气载气和四极杆质谱仪。

分离产率: 通过制备薄层色谱(PTLC)分离产物条带, 刮取含目标化合物的硅胶, 用乙酸乙酯溶解, 过滤除去硅胶后旋蒸浓缩得固体产物, 称重计算分离产率。

1.3 实验步骤

1.3.1 化合物 2,5-二(4-氰基苯基)噻唑并[5,4-d]噻唑(TT-BN)的制备 如图 1 所示, 在手套箱内氮气氛围下, 将二硫代草酰胺(720 mg, 6.0 mmol)和对氰基苯甲醛(1 810 mg, 13.8 mmol)溶于装有 20 mL DMF 的 100 mL Schlenk 管中, 用橡胶塞封口, 于 150°C 加热 12 h。自然冷却至室温后, 先过滤收集固体, 再用乙醇索氏抽提洗涤 12 h, 最后真空干燥 24 h, 得淡黄色粉末单体 TT-BN(1 081 mg), 分离产率 53%。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CF_3COOD) δ : 8.37 (4 H, d, $J=8.2$ Hz, Ph-H-2,6), 8.15 (4 H, d, $J=8.2$ Hz, Ph-H-3,5)。

1.3.2 CTP-OH 的制备 如图 1 所示, 在氮气保护下, 将 TfOH(5 mL)缓慢滴入装有 TT-BN(200.0 mg, 580.7 μmol)和 4-(羟甲基)苯甲腈(25.8 mg, 193.6 μmol)的 100 mL Schlenk 管中, 于 -25°C 搅拌 1.5 h, 随后升温至 60°C 继续搅拌 12 h。冷却至室温后, 加入 2 mol/L NaOH 溶液终止反应。混合物经 40 mL 甲醇离心洗涤 3 次, 过滤沉淀, 再用 2 mol/L NaOH 溶液和去离子水洗涤。收集的固体用乙醇索氏提取 24 h, 50°C 真空干燥, 得黄色粉末 CTP-OH-3:1(192 mg, 收率 82%)。

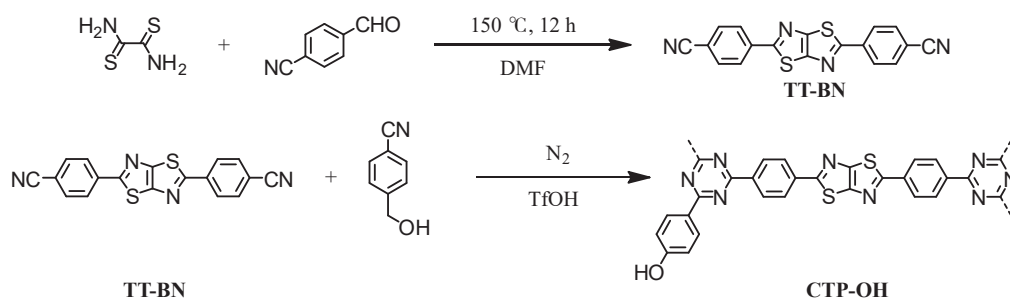


图 1 CTP-OH 的合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis of CTP-OH

参照 CTP-OH-3:1 的制备步骤, 改变 TT-BN 与 4-(羟甲基)苯甲腈的投料比分别为 8:1 与 18:1, 即得到黄色粉末 CTP-OH-8:1(收率 85%)与 CTP-OH-18:1(收率 87%)。

1.3.3 TT-CTP 的制备 投料中只投入 TT-BN(200.0 mg, 580.7 μmol), 其余步骤与 CTP-OH-3:1 的制备步骤一致, 得到黄色粉末状 TT-CTP(178 mg, 收率 89%)。

1.3.4 光催化反应操作 向装有 α -溴代苯乙酮(20 mg, 0.1 mmol)和汉斯酯(25.4 mg, 0.1 mmol)的 Schlenk 管中加入 CTP-OH(5 mg), 用橡胶塞密封, 抽真空后充氮气。注入 THF(1 mL)和 DIPEA(70 μL), 在室温、 45 W 的

420~430 nm 光照下以 100 r/min 搅拌反应 4 h, 并用风扇维持 25 ℃。反应结束后离心回收 CTP-OH 催化剂, 固体用甲醇多次洗涤。通过柱层析进一步分离固体, 将所有上清液和洗涤液合并为溶液相。

2 结果与讨论

2.1 CTP-OH 的结构表征

单体和 CTP-OH 的 FT-IR 谱图如图 2(a, b)所示, CTP-OH-8:1 在 3300 cm^{-1} 处呈现羟基吸收峰, 三嗪环的 3 个特征谱带分别位于 1477 、 1288 和 780 cm^{-1} , 证实 CTP-OH 的成功合成。同时, 单体中约 2231 cm^{-1} 处的氰基峰在 CTP-OH 中消失, 表明氰基完全反应。进一步通过固体 ^{13}C -NMR 确认结构(图 2(c)): 化学位移 88 处出现与羟基相连的碳信号, 芳香区峰与预期结构吻合, 证实不同羟基含量的 CTP-OH 均成功制备, 其中化学位移 50 和 210 处为卫星峰。

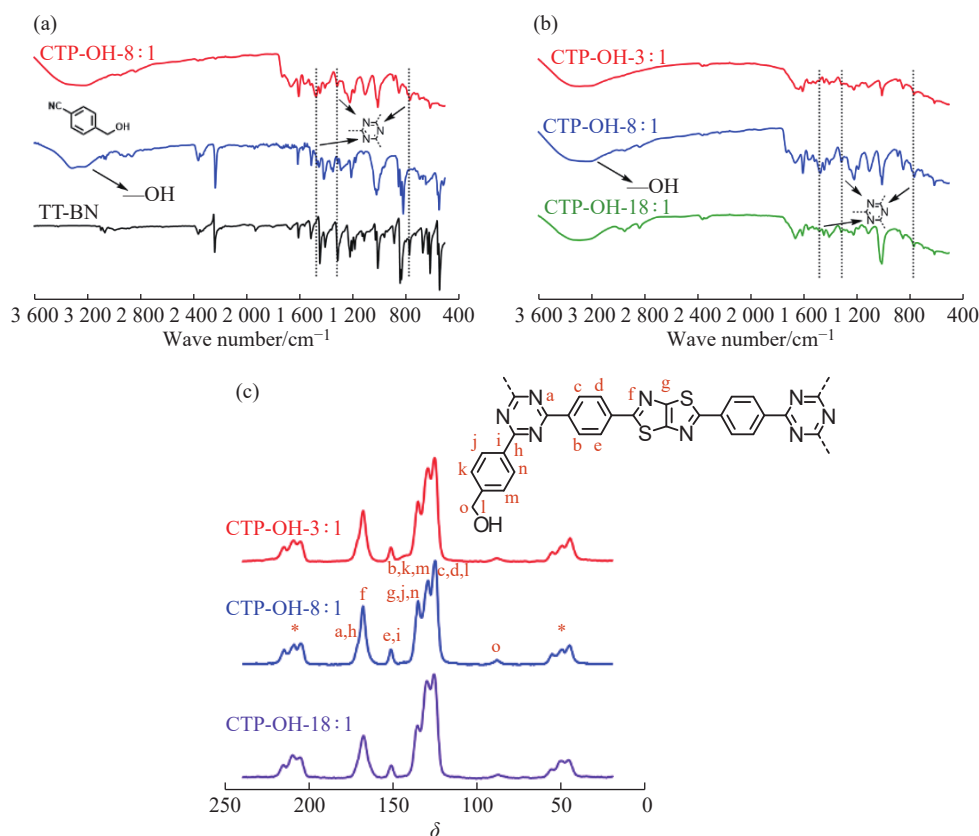


图 2 (a)CTP-OH-8:1 与反应单体的 FT-IR 光谱; CTP-OH 的(b)FT-IR 光谱与(c) ^{13}C -NMR 波谱
Fig. 2 (a) FT-IR spectra of CTP-OH-8:1 and the reaction monomers; (b) FT-IR spectra and (c) ^{13}C -NMR spectra of CTP-OH

图 3(a)的 XRD 结果显示, 3 种不同投料比的 CTP-OH 均无明显衍射峰, 表明聚合物为无定形结构。对比 CTP-OH-3:1 与反应单体的 XRD 谱图(图 3(b)), 单体出峰位置在聚合物中未见对应峰, 证明反应较完全。在氮气氛围下, CTP-OH-3:1、CTP-OH-8:1 和 CTP-OH-18:1 的 TGA 测试结果如图 3(c)所示, 3 种聚合物均表现出良好热稳定性, 在 200 ℃ 时其质量保留率大于 95%, 380 ℃ 时仍大于 50%。

2.2 CTP-OH 的羟基引入比例的定量表征

为测定羟基单体在 CTP 骨架中的实际引入量, 对 CTP-OH 进行 XPS 分析(图 4)。三嗪环和噻唑环中氮的化学环境不同, N 1s 谱中噻唑氮位于 399 eV(Fitting curve 1)、三嗪氮位于 400 eV(Fitting curve 2)。原始 CTP(无羟基单体)中三嗪与噻唑单元数量相等, 三嗪特征峰面积与噻唑特征峰面积比为 1。合成中通过控制投料比保持各样品三嗪总量一致。部分噻唑单元被含羟基单体取代后, 噻唑氮峰面积相对三嗪氮减少, 其减少量即羟基单体的引入量。为避免吸水干扰, 未用 O 1s 定量, 而是对 N 1s 谱中不同氮峰面积积分, 以 1 为基准计算取代比例: 先将各样品三嗪氮峰面积归一化, 计算噻唑氮与三嗪氮峰面积比, 其与 1 的差值即为被取

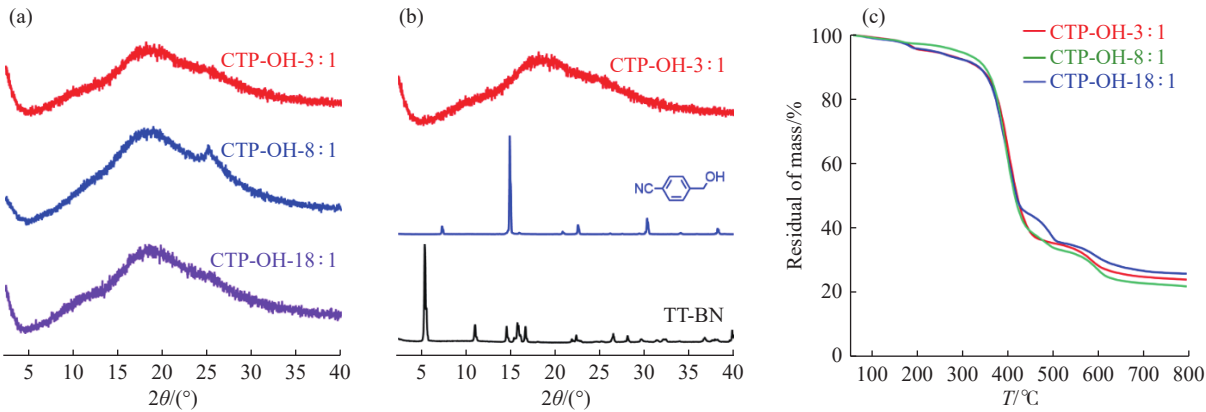


图3 (a)CTP-OH 的 XRD 谱图; (b)CTP-OH-3:1 和反应单体的 XRD 谱图; (c)CTP-OH 的 TGA 曲线

Fig. 3 (a) XRD patterns of CTP-OH; (b) XRD patterns of CTP-OH-3:1 and the reaction monomers; (c) TGA curves of CTP-OH

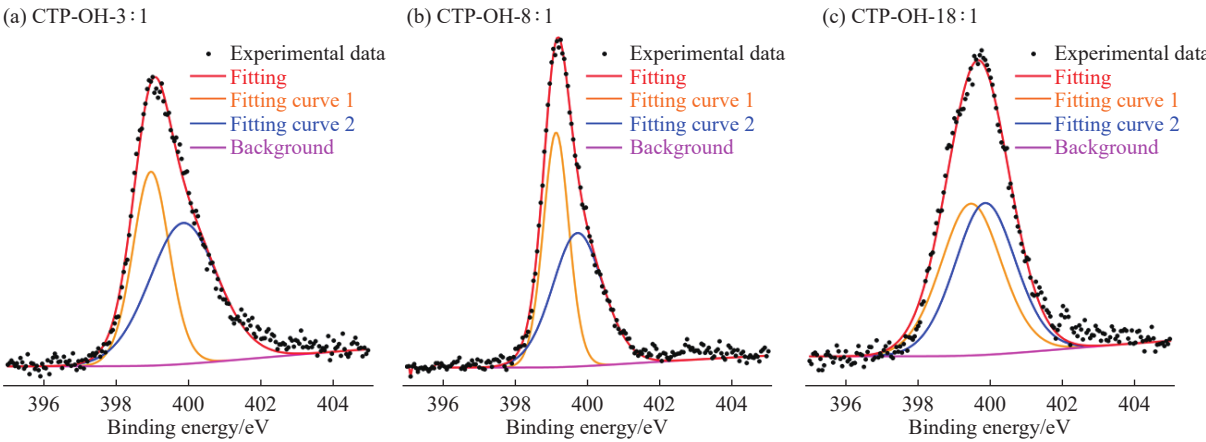


图4 CTP-OH 的 N 1s XPS 能谱

Fig. 4 N 1s XPS spectra of CTP-OH

代的噻唑单元比例,也即-OH 引入比例。随着羟基引入比例的增加,可以明显观察到噻唑氮对应的 XPS 曲线拟合峰的比例减少,从 49.2%降低到 42.3%(表 1)。通过进一步计算可知,CTP-OH-3:1 的噻唑与三嗪峰面积比为 0.73,比 1 减少了 0.27,即羟基替代比例 27%;CTP-OH-8:1 的噻唑与三嗪峰面积比为 0.89,羟基替代比例 11%;CTP-OH-18:1 的噻唑与三嗪峰面积比为 0.98,羟基替代比例约 2%。通过 XPS 精细分析,实现了羟基引入比例的定量表征,为构效关系研究提供了关键实验依据,3 种样品羟基引入比例与投料比呈良好递变趋势,符合预期,表明可通过投料控制羟基引入程度。

表 1 CTP-OH 的 XPS N 谱分峰面积占比与残差标准偏差

Table 1 Peak area percentage and residual standard deviation of N peaks for CTP-OH from XPS spectra			
Sample	N peak	Peak area percentage/%	Residual standard deviation
CTP-OH-3:1	Fitting curve 1	42.3	1.043 16
	Fitting curve 2	57.7	
CTP-OH-8:1	Fitting curve 1	47.1	1.003 57
	Fitting curve 2	52.9	
CTP-OH-18:1	Fitting curve 1	49.2	1.162 72
	Fitting curve 2	50.8	

2.3 CTP-OH 的光学性质和电化学性质

图 5(a)的紫外-可见吸收光谱表明,3 种 CTP 材料均在 430 nm 处有可见蓝光吸收峰,吸收边缘约 550 nm。

图 5(b) 的 Tauc 图显示, CTP-OH-3:1、CTP-OH-8:1、CTP-OH-18:1 的带隙几乎一致, 分别为 2.46、2.45、2.45 eV, 说明其在可见光区具备光催化潜力, 为光电流测试提供了光捕获基础。相近的吸收边和几乎不变的带隙表明羟基引入未影响骨架的 π 共轭长度或主链平面构型。由图 5(c) 的紫外光电子能谱测得 3 种材料的最高占据分子轨道(HOMO)能级分别为 -8.82、-8.89、-8.74 eV, 结合前面的带隙结果可进而计算得到其对应的最低未占据分子轨道(LUMO)能级为 -6.36、-6.44、-6.29 eV(图 5(d))。

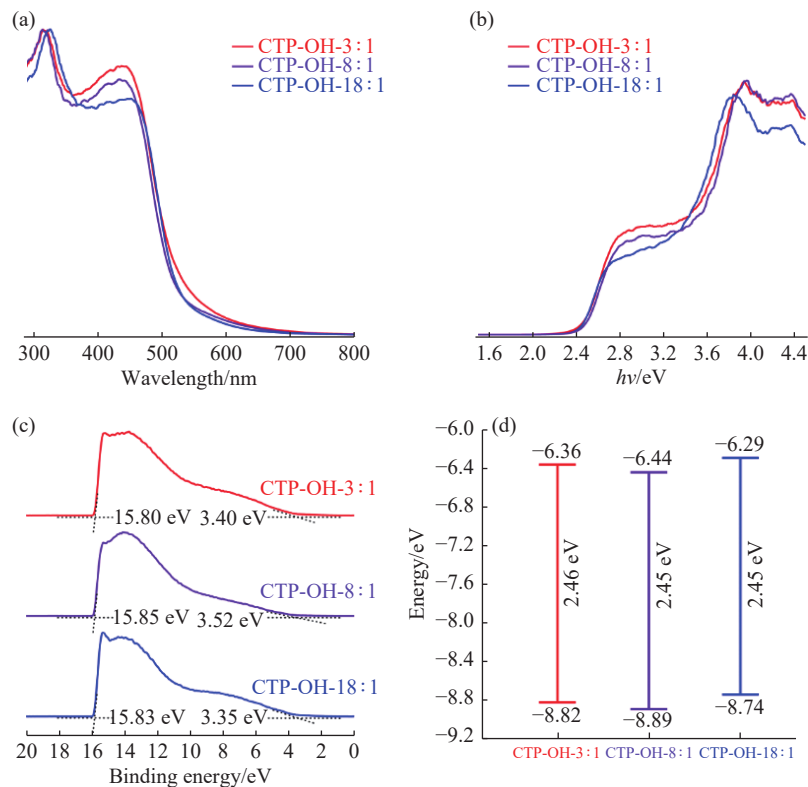


图 5 CTP-OH 的(a)UV-Vis 光谱、(b)Tauc 图、(c)紫外光电子能谱和(d)能级示意图
Fig. 5 (a) UV-Vis spectra, (b) Tauc plot, (c) UPS spectra and (d) energy level diagram of CTP-OH

图 6(a) 的 PL 光谱显示, CTP-OH-3:1、CTP-OH-8:1 和 CTP-OH-18:1 的荧光发射峰分别位于 610、610 和 635 nm。如图 6(b) 所示, 三者的光致发光量子产率(PLQY)依次为 0.7%、1.5% 和 1.8%, 呈现随羟基含量降低而升高的趋势。高羟基含量的 CTP-OH-3:1 具有最低的 PLQY, 表明其光生激子的辐射复合受到有效抑制, 激子解离及电荷分离过程占主导, 这是光催化体系的理想特征。图 6(c) 的瞬态光电流测试表明, 随着羟基含量增加, 光电流响应逐渐增强, 说明羟基引入促进了光生载流子的产生。结合 PLQY 的变化趋势可推断: 高羟基含量的 CTP-OH-3:1 在产生更多光生载流子的同时, 其辐射复合被有效抑制, 载流子分离效率显著提升。图 6(d) 的电化学阻抗谱(Z' 为阻抗实部, Z'' 为阻抗虚部)显示, CTP-OH-3:1 的电荷转移电阻低于 CTP-OH-8:1 与 CTP-OH-18:1, 表明高羟基含量不仅促进光生电荷分离, 还降低了界面电荷传输势垒。已有报道^[29] 通过密度泛函理论(DFT)计算表明, 羟基的引入可在 CTP 骨架中诱导形成极化内建微电场, 促进从羟基单元向三嗪单元的定向电荷转移, 从而实现高效电子分离与利用。该机制与本工作中观察到的光电流响应增强及界面电荷转移电阻降低(羟基含量最高的 CTP-OH-3:1 表现出最优的光电性能)高度吻合。因此, 我们推测本体系中羟基的引入同样有利于在 CTP 骨架中形成局域偶极, 从而促进光生载流子的分离与迁移。综上, 在共价三嗪聚合物框架中适量引入羟基单元, 可在不显著拓宽带隙的前提下, 通过增强分子内电荷转移、抑制辐射复合和降低界面传输阻抗, 协同提升光电流响应, 有利于提高光催化反应的整体效率。

2.4 CTP-OH 的光催化脱溴反应

基于上述 3 种 CTP 材料在可见光吸收、电荷分离及载流子传输方面的性能, 我们进一步评估其实际光催化活性。以 α -溴代苯乙酮的脱溴反应为模型, 在优化条件下分别使用 CTP-OH-3:1、CTP-OH-8:1 和 CTP-OH-18:1 为光催化剂, 考查羟基含量与催化性能的关系。如图 7(a) 所示, 在 420~430 nm 蓝光照射下, 催化活性随羟基含量增加而提高: CTP-OH-18:1、CTP-OH-8:1、CTP-OH-3:1 的转化率均达到 99%, 分离产率分别为

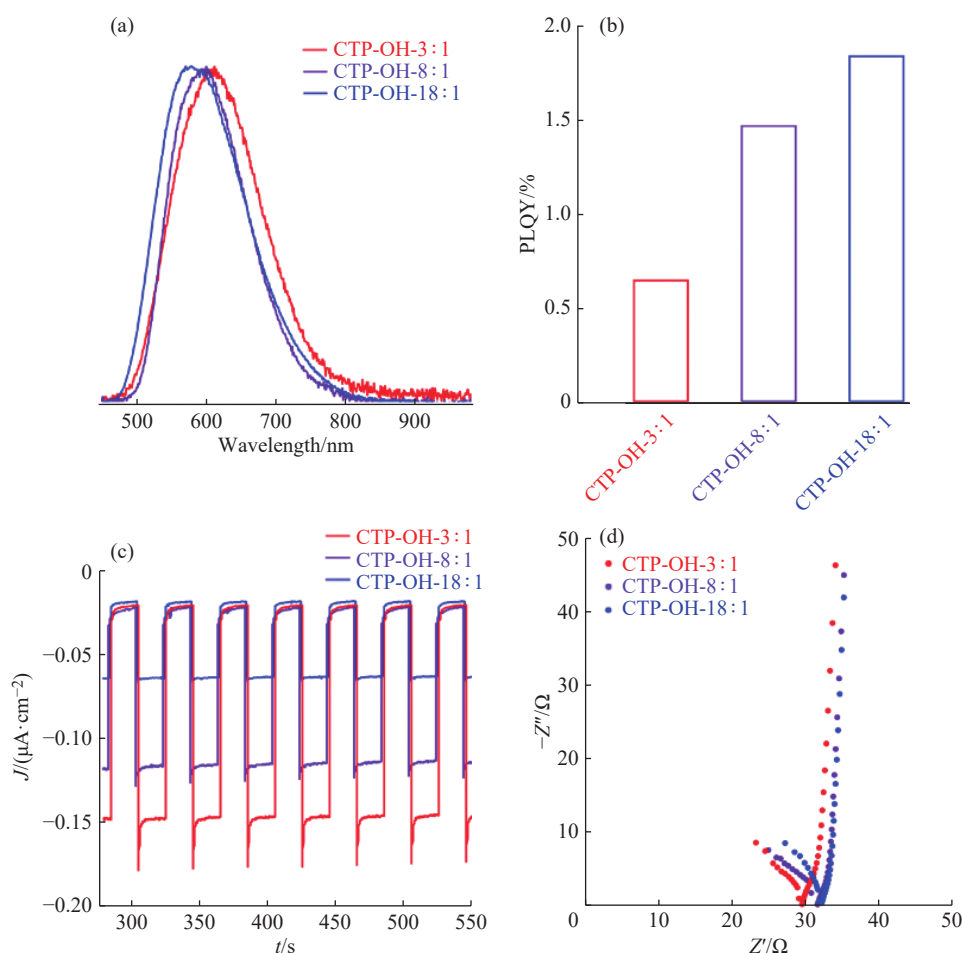


图6 CTP-OH的(a)PL光谱、(b)光致发量子产率、(c)瞬态光电流响应谱图和(d)电化学阻抗谱图

Fig. 6 (a) PL spectra, (b) photoluminescence quantum yield, (c) transient photocurrent response spectra and (d) electrochemical impedance spectra of CTP-OH

50%、53%和64%。该顺序与光电流响应强度和阻抗大小顺序一致,与PLQY顺序相反,表明羟基通过促进光生载流子产生、电荷分离及降低电荷转移电阻,有效提升了光催化性能。我们进一步合成了不带羟基的TT-CTP,并在相同条件下进行催化反应,其转化率为99%、分离产率为38%,与含羟基的CTP-OH-3:1、CTP-OH-8:1、CTP-OH-18:1(分离产率分别为67%、53%、50%)相比,TT-CTP的分离产率显著较低,这表明羟基的引入确实有利于该CTP体系光催化性能的提升。为初步探究反应机理,我们在CTP-OH-3:1反应体系中加入了自由基捕获剂TEMPO,观察到脱溴反应几乎被完全抑制,表明该反应经由自由基途径进行。基于这一实验结果及文献报道^[31],我们提出如下合理的光还原脱卤机理:在蓝光照射下,光催化剂CTP-OH-3:1产生光生电子和空穴,空穴被牺牲剂DIPEA消耗,光生电子转移至底物苯乙酰溴,引发C-Br键断裂生成 α -碳基自由基和溴负离子,随后 α -碳基自由基从Hantzsch酯中夺取一个质子和一个电子,最终生成苯乙酮。白光下三者的催化活性较低且差距缩小,原因在于材料与白光光谱重叠不佳,难以产生足够高浓度的光生载流子,导致反应选择性降低(图7(b))。结合光学表征,高羟基含量的CTP-OH-3:1具有更强的光电流响应、更低的PLQY(0.7%)和更小的电荷转移电阻,这些特性共同促成其在窄带光源下的高分离产率。其原因可能是羟基作为强给电子基团,增强了分子内电荷转移,提高了光生载流子产生效率。此外,催化剂的可重复利用测试实验显示(图7(c)),CTP-OH-3:1在5次循环后转化率仍大于95%,分离产率无明显下降,表现出优异的催化稳定性和循环可用性。所有光催化脱溴反应独立进行了3次及以上的重重复实验,且相对标准偏差均小于5%。底物适用范围拓展实验如图7(d)及图8所示,CTP-OH-3:1可高效催化多种溴代小分子的脱溴反应,以59%~67%的分离产率得到苯乙酮、对氯苯乙酮、联苯单乙酮、对乙基苯乙酮、对溴苯乙酮等产物,表明其具有良好底物普适性。综上,高羟基含量的共价三嗪聚合物CTP-OH-3:1可作为高效、可循环、具有一定脱溴反应普适性的非均相催化剂。

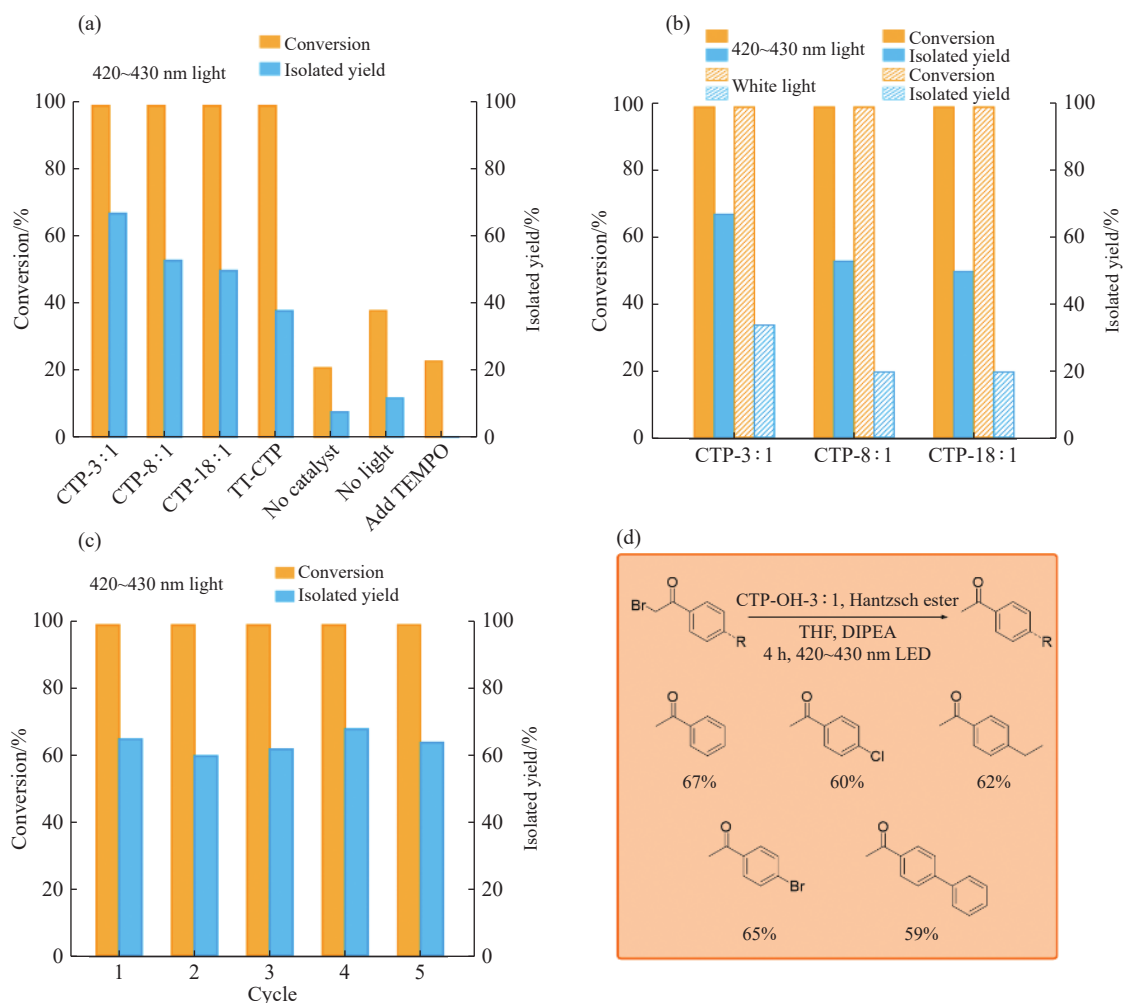


图 7 (a)CTP-OH 在不同条件下的光催化脱溴转化率和分离产率; (b)CTP-OH 在不同光源下的光催化脱溴转化率和分离产率; (c)CTP-OH-3:1 光催化循环实验中每次的转化率和分离产率; (d)利用 CTP-OH-3:1 催化不同杂环化合物脱溴反应的转化率及分离产率

Fig. 7 (a) Photocatalytic debromination conversion and isolated yield of CTP-OH under different conditions; (b) Photocatalytic debromination conversion and isolated yield of CTP-OH under different light sources; (c) Conversion and isolated yield for each cycle in the photocatalytic cycling experiment of CTP-OH-3:1; (d) Conversion and isolated yield for the debromination of different heterocyclic compounds catalyzed by CTP-OH-3:1

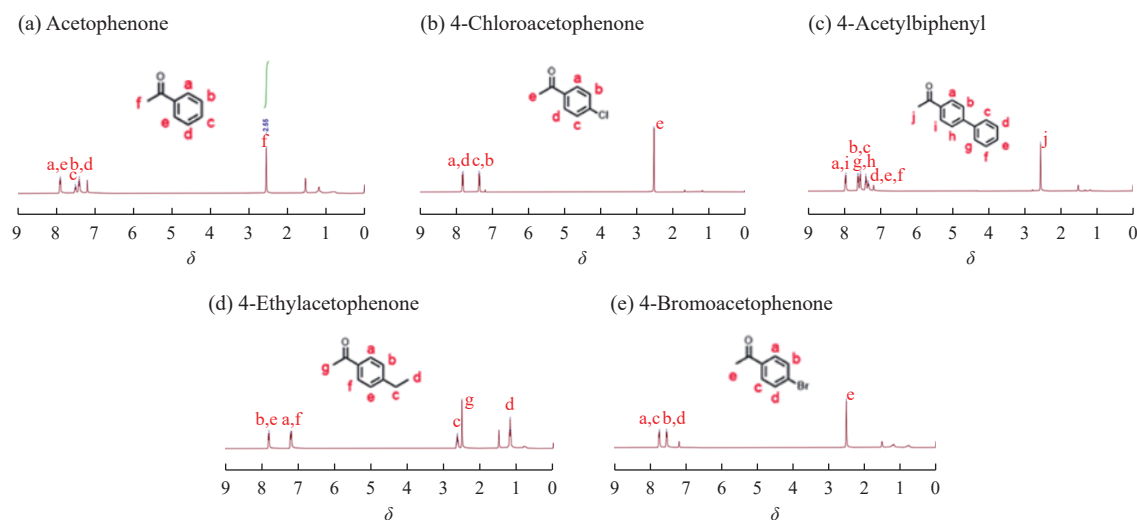


图 8 反应后分离出的产物的 $^1\text{H-NMR}$ 波谱

Fig. 8 $^1\text{H-NMR}$ spectra of isolated products after the reaction

3 结 论

(1)通过分子设计策略在CTP中实现了阶梯式地引入羟基,并且可进一步通过XPS对引入羟基的比例进行定量。

(2)羟基官能团的引入比例对CTP-OH光物理性质及光催化性能具有调控作用。随着引入的羟基含量增加,光致发光量子产率从1.8%降至0.7%,同时光电流响应增大,电荷转移电阻减小,光电性能得到提升。

(3)在实际光催化脱溴反应中,光催化性能随着羟基含量的增加而提升,证明在适当范围内羟基含量的增加有利于提升CTP的光催化效率。

(4)循环实验证实催化剂具有优异的稳定性与可回收性,底物拓展实验证明了CTP-OH-3:1催化脱溴能力的普适性。

参考文献:

- [1] 郑晨喧, 张治林, 王坤, 刘华蓉. 高内相乳液法制备高催化产 H_2O_2 的多孔酚醛树脂 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(4): 326-337.
ZHENG C X, ZHANG Z L, WANG K, LIU H R. Fabrication of porous phenolic resins with high photocatalytic H_2O_2 generation via high internal phase emulsion method [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2025, 38(4): 326-337.
- [2] 田昌昊, 刘雪岩, 虞苗杰, 吴永真, 车瑜, 张维伟, 朱为宏. 主链-侧链协同工程增强聚合物光催化产氢 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(3): 216-227.
TIAN C H, LIU X Y, YU M J, WU Y Z, CHE Y, ZHANG W W, ZHU W H. Integrating main-chain and side-chain engineering in polymers for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2025, 38(3): 216-227.
- [3] PACHFULE P, ACHARJYA A, ROESER J, LANGENHAHN T, SCHWARZE M, SCHOMACKER R, THOMAS A, SCHMIDT J. Diacetylene functionalized covalent organic framework (COF) for photocatalytic hydrogen generation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(4): 1423-1427.
- [4] WEI P F, QI M Z, WANG Z P, DING Y S, YU W, LIU Q, WANG L K, WANG Z H, AN W K, WANG W. Benzoxazole-linked ultrastable covalent organic frameworks for photocatalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(13): 4623-4631.
- [5] KISHAN R, RANI P, SINGH G, NAGARAJA C M. Functionalized covalent triazine framework (CTF) for catalytic CO_2 fixation and synthesis of value-added chemicals [J]. *Crystal Growth & Design*, 2024, 24(19): 7878-7887.
- [6] YONG Z J, MA T Y. Solar-to- H_2O_2 catalyzed by covalent organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(49): 16.
- [7] KOSCO J, GONZALEZ-CARRERO S, HOWELLS C T, FEI T, DONG Y F, SOUGRAT R, HARRISON G T, FIRDAUS Y, SHEELAMANTHULA R, PIRISHOTHAMAN B, MORUZZI F, XU W D, ZHAO L Y, BASU A, WOLF S D, ANTHOPOULOS T D, DURRANT J R, MCCULLOCH I. Generation of long-lived charges in organic semiconductor heterojunction nanoparticles for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Nature Energy*, 2022, 7(4): 340-351.
- [8] SHIRAISHI Y, KANAZAWA S, SUGANO Y, TSUKAMOTO D, SAKAMOTO H, ICHIKAWA S, HIRAI T. Highly selective production of hydrogen peroxide on graphitic carbon nitride (gC_3N_4) photocatalyst activated by visible light [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(3): 774-780.
- [9] ZHOU Z M, SUN M H, ZHU Y B, LI P, ZHANG Y R, WANG M K, SHEN Y. A thioether-decorated triazine-based covalent organic framework towards overall H_2O_2 photosynthesis without sacrificial agents [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 334: 122862.
- [10] MA L S, HU W B, MEI B B, LIU B, YUAN B, ZANG J, CHEN T, ZOU L L, ZOU Z Q, YANG B, YU Y, MA J Y, JIANG Z, WEN K, YANG H. Covalent triazine framework confined copper catalysts for selective electrochemical CO_2 reduction: Operando diagnosis of active sites [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(8): 4534-4542.
- [11] WANG C X, LYU P, CHEN Z, XU Y X. Green and scalable synthesis of atomic-thin crystalline two-dimensional triazine polymers with ultrahigh photocatalytic properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(23): 12745-12754.
- [12] JIANG X, WANG P, ZHAO J J. 2D Covalent triazine framework: A new class of organic photocatalyst for water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15): 7750-7758.
- [13] KUHN P, ANTONIETTI M, THOMAS A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis [J].

- Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(18): 3450-3453.
- [14] ZHANG H, WEI W X, CHI K, ZHENG Y, KONG X Y, YE L Q, ZHAO Y, ZHANG K A I. Enhanced photocatalytic production of hydrogen peroxide by covalent triazine frameworks with stepwise electron transfer [J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(23): 17654-17663.
- [15] ZHANG L, WANG C X, JIANG Q K, LYU P B, XU Y X. Structurally locked high-crystalline covalent triazine frameworks enable remarkable overall photosynthesis of hydrogen peroxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(43): 29943-29954.
- [16] HUANG G C, ZHAO J S, ZHANG J P, ZHAO T S, BI J H, PAN M, WONG P K, CHOW A T S. Boosting photocatalytic CO₂ reduction over S-scheme CTF-Bi-BiOBr using pre-oxidized dissolved effluent organic matter as an electron donor [J]. *Environmental Science: Nano*, 2023, 10(12): 3486-3499.
- [17] CHEN Q S, CHEN Y L, YU M F, XU B, WU H Y, LI L Y, BI J H. Modulating interfacial charges in CTF-based metal-insulator-semiconductor promotes selective CO₂ reduction to CH₄ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 149027.
- [18] LIU S S, ZHU C, XU C, ZHANG H Z, WANG J, FANG Q L, SONG S, CHEN B L, SHEN Y. Selective preference of Pt atoms on covalent triazine frameworks in CO₂ photoreduction: Insight into energy transfer mechanisms [J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15(7): 5694-5705.
- [19] ZHANG W J, DENG Z Z, DENG J Y, AU C T, LIAO Y F, YANG H, LIU Q Q. Regulating the exciton binding energy of covalent triazine frameworks for enhancing photocatalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(42): 22419-22427.
- [20] GUO L P, NIU Y L, XU H T, LI Q W, RAZZAQUE S, HUANG Q, JIN S B, TAN B E. Engineering heteroatoms with atomic precision in donor-acceptor covalent triazine frameworks to boost photocatalytic hydrogen production [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(40): 19775-19781.
- [21] HE W, ZHOU J, XU W H, LI C B, LI J, WANG N. Regulating the content of donor unit in donor-acceptor covalent triazine frameworks for promoting photocatalytic H₂ production [J]. *ChemSusChem*, 2024, 17(1): e202301175.
- [22] HUANG W, BYUN J, RÖRICH I, RAMANAN C, BLOM P W M, LU H, WANG D, SILVA L C D, LI R, WANG L, LANDFESTER K, ZHANG K A I. Asymmetric covalent triazine framework for enhanced visible-light photoredox catalysis via energy transfer cascade [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(27): 8316-8320.
- [23] KONG D, HAN X Y, XIE J J, RUAN Q S, WINDLE C D, GADIPELLI S, SHEN K, BAI Z M, GUO Z X, TANG J W. Tunable covalent triazine-based frameworks (CTF-0) for visible-light-driven hydrogen and oxygen generation from water splitting [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(9): 7697-7707.
- [24] LI L Y, FANG W, ZHANG P, BI J H, HE Y H, WANG J Y, SU W Y. Sulfur-doped covalent triazine-based frameworks for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(32): 12402-12406.
- [25] LI S, WU M F, GUO T, ZHENG L L, WANG D K, MU Y, XING Q J, ZOU J P. Chlorine-mediated photocatalytic hydrogen production based on triazine covalent organic framework [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 118989.
- [26] WANG S D, XIE Z P, ZHU D, FU S, WU Y S, YU H L, LU C Y, ZHOU P K, BONN M, WANG H I, LIAO Q, XU H, CHEN X, GU C. Efficient photocatalytic production of hydrogen peroxide using dispersible and photoactive porous polymers [J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 6891.
- [27] YE H, GONG N, CAO Y Q, FAN X B, SONG X C, LI H, WANG C, MEI Y, ZHU Y Z. Insights into the role of protonation in covalent triazine framework-based photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Chemistry of Materials*, 2022, 34(4): 1481-1490.
- [28] WANG X P, ZHANG S Q, LI X, ZHAN Z, TAN B E, LANG X J, JIN S B. Two-dimensional crystalline covalent triazine frameworks via dual modulator control for efficient photocatalytic oxidation of sulfides [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(30): 16405-16410.
- [29] ZHAO C X, LI Z L, WU X Z, SU F Q, RAN X, YANG L Q, FANG W W, YANG X F. Theory-guided experimental design of covalent triazine frameworks for efficient photocatalytic hydrogen production [J]. *Small*, 2024, 20(34): 2400541.
- [30] WANG C X, ZHANG H L, LUO W J, SUN T, XU Y X. Ultrathin crystalline covalent-triazine-framework nanosheets with electron donor groups for synergistically enhanced photocatalytic water splitting [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(48): 25381-25390.
- [31] WANG Z J, GHASIMI S, LANDFESTER K, ZHANG K A I. A conjugated porous poly-benzobisthiadiazole network for a visible light-driven photoredox reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(44): 18720-18724.

(责任编辑: 王吉晶)