共价有机框架材料的设计与制备

王珊, 冯霄*, 王博

北京理工大学化学与化工学院, 原子分子簇科学教育部重点实验室, 光电转换材料北京市重点实验室, 北京 100081

* 联系人, E-mail: fengxiao86@bit.edu.cn

2018-04-25 收稿, 2018-05-10 修回, 2018-05-15 接受, 2018-06-15 网络版发表

国家自然科学基金(21490570, 21625102, 21471018, 21404010 和 21674012)资助

摘要 共价有机框架材料(covalent organic frameworks, COFs)是有机构筑基元通过共价键连接而成的晶态多孔高分子材料, 因其高比表面积、低密度、高度有序的周期性结构和易于功能化等特点, 在气体吸附和存储、光电器件、催化、储能和传感等领域都展现出了广阔的应用前景. COFs的出现和发展使得人们在一定程度上实现了对二维聚合物和三维聚合物的二级结构和三级结构的精准调控. 本文从结构设计和功能设计两方面出发介绍COFs的基本设计理念, 总结了COFs粉体、单分子层COFs和COFs膜3种形态COFs材料制备合成方法, 最后对COFs材料未来发展方向进行了展望.

关键词 共价有机框架材料, 结晶多孔聚合物, 设计, 制备

共价有机框架材料(covalent organic frameworks, COFs)是一类通过共价键连接的有机多孔结晶聚合物^[1-8]. 20世纪, 随着共价键理论的提出, 有机化学得到了快速发展, 如今人们已经可以通过分子设计将原子通过共价键连接起来制备各种具有特定分子结构和功能的有机小分子化合物. 伴随着有机化学的发展, 化学家成功将小分子结构单元通过共价键连接而成了具有线性或交联等结构的高分子, 并在一定程度上实现了一维线性聚合物分子量、立构规整性等一级结构的精确调控. 然而在很长一段时间内, 人们很难实现对二维(2D)聚合物和三维(3D)聚合物的二级结构和三级结构(聚集态结构)的精准调控. 直到COFs的出现, 才使得化学家可以根据“网状化学(Reticular Chemistry)”^[9-11]的拓扑学设计理念, 成功合成出通过共价键连接的、具有高度有序排列的结晶二维高分子或三维高分子材料.

自从Yaghi课题组^[6] 2005年首次在*Science*上报道了通过对苯二硼酸自聚而成的COF-1和通过对苯二

硼酸与1,2,4,5-四羟基苯共聚而成的COF-5之后(图1), 这类材料经过十几年的发展, 已经开发了丰富多样的反应类型和结构类型. 根据构筑单元在空间上的延展方式, COFs材料分为2D COFs和3D COFs. 在2D COFs中, 构筑单元通过共价键连接在二维平面层内周期性排列, 之后通过 π - π 相互作用在三维方向上形成正对或者错层堆积结构, 层内共价键互锁和层间非共价作用共同调控着2D COFs的形成; 而在3D COFs中, 构筑单元的几何构型为非平面性的, 通过共价键连接并在三维方向上扩展, 并且通常会出现结构穿插现象.

COFs作为高度有序排列的晶态多孔有机高分子, 相比于其他多孔材料, 如分子筛^[12]、介孔硅^[13,14]、金属有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)^[15,16]、共轭微孔聚合物(conjugated microporous polymers, CMPs)^[17]和有机分子笼(organic cages)^[18]等具有以下独特的特点: (1) 有序的孔道结构. 利用自组装形成具有周期性高度有序的孔结构, 易于调控比表面积、

引用格式: 王珊, 冯霄, 王博. 共价有机框架材料的设计与制备. 科学通报, 2018, 63: 2229-2245

Wang S, Feng X, Wang B. Design and synthesis of covalent organic frameworks (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 2229-2245, doi: 10.1360/N972018-00407

图1 COF-1和COF-5的结构示意图^[6]Figure 1 The chemical structures of COF-1 and COF-5^[6]

孔径大小、孔道形状以及孔道环境。(2) 结构具有可预测性. 通过拓扑学结构单元设计和热力学可逆的聚合反应, 形成一种长程结晶有序材料, 能够明确每个原子在结构中的位置。(3) 结构多样性. 制备COFs所采用的有机构筑单元和合成反应具有多样性, 使得易于设计、合成具有特定结构和特定功能的材料。(4) 易于功能化. 通过设计功能化的构筑单元或通过后修饰引入官能团达到功能化目的。(5) 稳定性. 强共价键连接形成的骨架结构, 使得COFs兼具有化学稳定性和热稳定性, COFs不溶于常见的任何有机溶剂, 通常COFs的热分解温度在300℃以上。(6) 低密度. 作为纯有机聚合物, 通常由C, H, N, O, B, Si, S等轻元素组成, 目前密度最低的三维COF材料为COF-108^[19], 其密度低至0.17 g/cm³. 这些优点使得COFs在气体贮存和分离^[20]、催化^[21]、传感^[22]、储能^[23]、光电转换^[24~26]等多个领域表现出极具潜力的应用前景. 本文将从COFs的设计和制备方法两方面对该领域进行介绍.

1 COFs材料的设计

COFs材料的可设计性主要围绕在两个方面: 一

是基于结构设计, 二是基于功能设计, 而在COFs的发展过程中, 两者相辅相成.

1.1 基于结构的设计

COFs的结构设计, 通常利用网状化学的拓扑学设计理念, 改变构筑单元的几何构型、参与聚合的反应基团对称性等, 结合新的合成方法学, 制备具有不同拓扑学构型、构筑单元排列方式和孔道形状及大小的结晶性多孔骨架材料^[27]. 经过十多年的发展, COFs的反应类型变得更加丰富多样, 图2总结了目前文献报道的COFs成键方式, 包括硼酸酯键^[6,28]、硼氧六环^[6]、硼氧螺环^[29,30]、亚胺键^[31,32]、胺键^[33,34]、吡啶^[35]、烯酮键^[36]、酰亚胺^[37]、三嗪键^[38~41]、硅氧键^[42,43]、紫罗碱^[36]以及碳碳双键^[44]等. 这些反应类型在一定程度上均具有一定可逆性, 且大部分没有副反应发生或副反应较少, 这就在最大程度上保证了在反应过程中可以利用动态化学, 将缺陷进行错误检验和自我修复形成构筑单元周期性排列的骨架结构. 从本质上讲, COFs骨架能否成功构建直接取决于反应类型. 大部分有机反应是动力学控制过程, 生

图2 (网络版彩色)COFs的反应成键类型

Figure 2 (Color online) Diversity linkages for the formation of COFs

成的化学键稳定, 键能较高, 可逆程度较低, 不易发生断裂重组, 因此该过程不适用于COFs骨架结构的构筑. 而通过热力学控制的反应过程, 能够发生键的形成、断裂、重组这个可逆动态过程, 最终形成热力学稳定产物. 因此, 选择、开发制备COFs的反应类型需为热力学控制的可逆反应过程, 这样有望得到热力学稳定的高结晶性产物.

除了反应成键类型更加多样之外, COFs的结构类型也更为丰富, 目前已经可以通过选择不同几何构型的结构单元实现COFs结构的精准设计, 包括孔道形状和孔径尺寸, 图3列举了文献已报道的2D COF结构构型. 如图3所示, 可以选择 C_3+C_2 , C_3+C_3

和 C_2+C_2 反应官能团对称性的构筑单元聚合3种方法得到六边形孔道COFs; C_4+C_2 聚合得到矩形孔道COFs; 具有 C_6+C_2 反应官能团对称性的构筑单元聚合可得到三角形孔道COFs. 同时, 我们可以通过调控单体的长度, 精准调控孔径尺寸(图4), 如1,3,5-三(氨基苯基)苯与对苯二醛缩聚得到的TAPB-PDA COF^[45], 孔径尺寸为3.4 nm; 将醛基变为联苯二醛得到的sCOFs-IC2^[46], 孔径尺寸随之增加至4.6 nm; 当醛基变为4个芳环长度的1,1'-双(4-醛基苯基)-4,4'-联吡啶二氯, 得到的PC-COF^[47]孔径尺寸变为5.8 nm.

通常来讲, COFs都是[1+1], 即1个结点和1个连接基元反应制备得到的, 2016年, 赵新课题组^[48]提出

图3 (网络版彩色)设计 2D COFs的部分拓扑学结构类型

Figure 3 (Color online) Topology diagrams for designing 2D COFs

利用混合配体的策略,以具有 D_{2h} 反应官能团对称性的四(4-氨基苯基)甲烷为结点,和2个具有 C_2 对称性碳链长度不同的二醛缩聚得到了三孔COF. 该研究首次证明了多配体混合策略制备COFs材料是可行的,并且为创造新型的拓扑学结构和提高COF结构的复杂度开阔了思路. 之后,江东林课题组^[49]报道了制备多组分COFs材料(MC-COFs)的普遍策略,这种多组分COFs的方法极大地增加了COFs材料结构类型

的多样性,如选择1个具有 C_3 反应官能团对称性的单体为结点,10个 C_2 反应官能团对称性的单体为连接基元,通过传统的[1+1]双组分单体反应可以得到10种COF材料,但是通过[1+2]或者[1+3]多组分反应可以得到90种或者210种MC-COF材料. 他们随机选择单体制备了53种不规则六边形或四边形孔道的MC-COFs材料,说明MC-COFs方法的可行性. 混合配体多组分COF策略为设计、扩展多孔有机材料的复

图4 (网络版彩色)通过改变单体长度调控COFs孔径尺寸

Figure 4 (color online) Tuning the pore size of COFs via changing the length of building block

杂结构和多种功能迈出了重要一步并且提供了一个新的平台。

对于2D COFs, 不同的拓扑学结构决定了不同的孔道结构. 除了我们常见的单一孔道外, 近年来, 多种异孔COFs被报道^[50,51], 异孔COFs的设计主要基于以下4种思路: (1) 通过降低单体的几何对称性, 如Zhu等人^[52]采用 C_{2v} 低对称性的三醛单体和线性水合肼缩聚得到了2种六边形孔道的双孔HP-COF-1; (2) 选取具有特定角度的结构单元作为结点, 2014年, Zhou等人^[53]以四-(4-氨基苯基)乙烯为结点, 其中相邻2个苯环的角度分别是 60° 和 120° , 与对苯二醛缩聚得到了一种兼具有六边形和三角形孔道的双孔SIOC-COF, 之后也有多篇工作报道了以四苯基乙烯为结点制备多种类型的异孔COF; (3) 混合配体的方法, 如Crowe等人^[54]选取2个不同大小的环状单体作为结点, 与线性单体反应得到了三孔Py-MV-DBA-COF. 2017年, 赵新课题组^[55]利用2个 D_{2h} 对称性的单体为结点得到同时兼具2种形状(六边形和四边形)和2种尺寸的双孔SIOC-COF-7; (4) 以大环单体为反应基元, 如2013年, Feng等人^[56]以三角形大环单体与线性单体反应制备了一系列异孔star-COF-1, star-COF-2和star-COF-3; 这种利用大环基元制备COFs的方法可有效利用自聚空腔的多边形构筑单元构筑同时具有多种孔道结构的COFs, 可避免利用不对称构筑基元通过两级组装构筑此类COFs时较难控制多种孔道形成的问题. 设计、制备同时具有不同孔道形状和尺寸的异孔COFs材料, 为丰富COFs的结构多样性和拓

扑学提供了新思路.

3D COFs的结构类型相比2D COFs较少, 这主要是由于具有高对称性的三维构筑单元相对有限, 且在形成3D COFs时由于形成穿插结构难以获得高度排列有序的结晶产物所导致的. 已报道的3D COFs通常以具有 T_d 几何构型的甲烷类^[57,58]、金刚烷类^[59,60]以及配合物^[61]等刚性构筑单元作为支架, 通过不同几何形状的单体反应得到不同拓扑学构型的3D COFs. 2008年, Yaghi课题组^[62]首次报道了以B-O键、Si-O键连接的3D COF, 通过四-(4-硼酸基苯基)甲烷和四-(4-硼酸基苯基)硅烷自聚分别得到了COF-102和COF-103; 四-(4-硼酸基苯基)甲烷和四-(4-硼酸基苯基)硅烷分别与三角形单体2,3,6,7,10,11-六羟基苯并菲(HHTP)缩聚得到了COF-105和COF-108; 之后以四-(4-硼酸基苯基)甲烷和三角形单体叔丁基硅烷三醇为构筑单元缩聚得到了COF-202. 其中COF-102, COF-103, COF-105和COF-202的拓扑学构型均为**ctn**型, 而COF-108的拓扑学构型与它们不同, 为**bor**型. McGrier课题组^[58]在2016年以四-(4-硼酸基苯基)甲烷为刚性支架, 与三角形单体DBA缩聚得到的DBA-3D-COF也是**bor**型拓扑学结构.

B-O键连接的COFs材料湿度稳定性较差, Yaghi课题组^[63]于2009年开发了亚胺键连接的3D COF, 以四(4-氨基苯基)甲烷为三维支柱, 分别与线性单体对苯二醛和联苯二醛反应得到了COF-300^[63]和COF-320^[64], 这两种COFs的拓扑学构型均为**dia-cN**, 且存在高度互相穿插结构, 所以孔径尺寸减小, COF-300

的孔径尺寸仅为0.72 nm. 该类亚胺键连接的COFs材料在水中表现出良好的稳定性. 2015年, 裘式纶课题组^[59]以1,3,5,7-四氨基金刚烷为 T_d 构筑单元, 与线性单体均苯四甲酸二酐(PMDA)缩聚得到PI-COF-4, 其拓扑构型为 dia 型且没有发生穿插, 孔径可达1.3 nm, 这是因为金刚烷的链较短不易发生结构贯穿现象.

2016和2017年, 汪成课题组分别以四爪的1,3,6,8-四-(4-甲酰基苯基)卟啉(Py)和5,10,15,20-四-(4-苯甲醛基)卟啉(p-Por-CHO)为连接单元, 与四(4-氨基苯基)甲烷发生[4+4]缩聚反应得到了3D-Py-COF^[65]和3D-Por-COF^[66], 通过理论计算模拟分析其拓扑学结构均为两重穿插的 pts 型.

2016年, Yaghi课题组^[61]以 $\text{Cu(PDB)}_2(\text{BF}_4^-)$ 为模板, 将其醛基衍生物和联苯二胺通过编织的方法得到 dia 型3D COF, 即COF-505(图5), 这种新颖的思路为进一步丰富3D COFs的结构提供了新方向.

2017年, 本课题组^[30]首次以柔性结构环糊精(γ -CD)为构筑单元, 与 B(OMe)_3 进行反应制备得到螺

环硼酸盐连接的3D CD-COF. 通过改变反应体系中的质子接受体(氢氧化锂、二甲胺、哌嗪), 可以得到携带相应抗衡离子的3种阴离子型CD-COFs. 其结构为 rra 型拓扑学结构, 每个硼原子和4个 γ -CD连接, 每个 γ -CD结构单元和8个硼原子相连. 环糊精的引入为后续进一步拓展多层次主客体化学提供了可能.

最近, Thomas课题组^[43]开发了具有两重穿插 srs-c 拓扑学构型的3D SiCOF-5. 他们以六配位的 $[\text{SiO}_6]^{2-}$ 作为三维连接基元, 与三角形苯并菲结点通过可逆的Si-O键形成阴离子型3D COF.

对于3D COFs的拓扑学构型从理论上讲应该更为丰富, 但是目前为止, 仅报道了上述6种(图6), 即 ctn , bor , dia , pts , raa 和 scs , 因此新型3D COF拓扑学结构的构筑仍然具有非常广阔的发展空间.

1.2 基于功能的设计

COFs的功能设计, 主要有以下3种策略(图7): 一是直接使用具有功能性的构筑单元; 二是通过合成

图5 (网络版彩色)编织法制备3D COF-505^[61]

Figure 5 (Color online) Synthesis of weaving 3D COF-505 structures^[61]

图6 (网络版彩色)3D COFs的拓扑学构型

Figure 6 (Color online) Topological diagrams of 3D COFs

后修饰引入功能化的官能团；三是在孔道内部装载具有特定功能的分子。而具体通过哪种方法功能化COFs是依据单体反应活性、空间位阻或者官能团引入对孔道的影响等多种因素决定的。

通过合理的构筑单元设计和选择可以得到具有独特物理化学性质的功能性COFs材料。如Yaghi课题组^[67]制备的Co卟啉COF-366,表现出优异的电催化还原CO₂性能。其中,Co卟啉作为催化活性位点,均匀离散地分布在骨架结构中,确保活性位点的高催化效率。Dichtel课题组^[68]以具有氧化还原活性的蒽醌为结构单元,即通过直接合成法将官能团引入到COFs骨架中,制备得到的DAAQ-TFP-COF同样表现出氧化还原活性,随后他们探索了其在超级电容器等方面的应用。江东林课题组以具有聚集诱导发光(AIE)性质的四-(4-硼酸苯基)乙烯为基本构筑单元制备得到了荧光COFs材料(TPE-Ph COF)。但是基于结构设计实现功能化存在的局限性在于要充分考虑构筑单元的平面构型、刚性、对称性以及功能性,导致可供选择的范围相对有限。在此基础上,对已合成的骨架材料进行后修饰,也成为COFs功能化的重要策略,该方法可以进一步提高这类材料的性能甚至带来新的应用前景^[69~72]。COFs开放的骨架和可接触的

孔结构均允许通过精准的后修饰法调控孔道和骨架的功能性。如江东林课题组^[73]通过“click”反应对骨架进行修饰,成功将乙酰基、丁基、苄基和酯基等功能基团“锚定”在COFs材料的骨架上。崔勇课题组^[74]利用合成后修饰法将Ti(OPr)₄与COFs中的双羟基反应,修饰后的材料可以作为优异的路易斯酸不对称催化剂,催化芳香醛转化为手性二醇的转化率达98%和95% ee,并且该催化剂可以循环重复使用,不影响催化效率和对映选择性。本课题组^[75]通过直接合成后氧化的方法将DABH-TFP-COF中的羟基全部氧化为羰基得到DABQ-TFP-COF,将其球磨剥离之后锂电池容量高达210 mAh/g;此外,通过合成后修饰的方法将具有氧化还原活性的TEMPO自由基引入骨架结构得到TEMPO-COF,其电压平台可以高达3.65 V,与商品化的锂电池正极材料相当。除了直接在骨架上修饰官能团外,很多研究者通过在孔道中直接引入客体分子,改变COFs的功能性。如江东林课题组^[76]在TPB-DMTP-COF孔道内部引入N-杂环(咪唑或者三氮唑)后,im@TPB-DMTP-COF的质子传导性大大提高,这是因为N-杂环作为质子载体在孔道内部有利于质子的跳跃传输;Dichtel课题组^[77]在DAAQ-TFP-COF的孔道中装载3,4-乙烯二氧噻吩

图7 (网络版彩色)COFs功能化的3种常见策略.(a) 直接合成法;(b) 骨架结构后功能化;(c) 孔道内部后功能化

Figure 7 (Color online) Three general strategies for the synthesis of functional COFs materials. (a) Direct synthesis of functional COFs. (b) Post-synthetic modification. (c) Post-encapsulation of functional molecules into the pores

(EDOT), 并直接在孔道内部引发聚合形成PEDOT, 极大程度地改善了该材料的导电性.

三种功能化方法各有利弊. 直接合成法的优点在于合成方法简单, 功能基团分布均匀、位置明确, 但是缺点在于有时功能化单体较难合成, 或者采用功能化单体构筑COFs时难以获得高结晶性材料. 通

过合成后修饰法引入功能基团的优点在于功能基团的种类易于调节, 可以在不改变骨架整体拓扑学结构和结晶性的情况下, 通过高活性的反应引入不同含量、不同功能的基团, 但是缺点在于官能团反应可能会不完全, 并且无法保证均匀地分布在骨架结构中. 通过孔道内部引入客体分子的方法对COFs材料

进行功能化的优点在于对客体分子的种类要求相对较低并可大量引入,通常只需要与COFs孔道内部环境具有一定的亲和作用且尺寸合适即可,但是缺点在于客体分子在一定条件下容易从孔道中脱除,进而可能会改变COFs复合材料的整体性能,且客体分子在孔道内的排列会相对无序.现阶段,基于功能导向的设计已成为该领域发展的主要驱动力之一.

2 COFs材料的制备

最常见的COFs制备方法是溶剂热法,利用该方法可制备出具有较高结晶性和比面积的COFs材料.然而这种方法通常需要在较高温度下反应较长时间(通常1天到1周不等),并且使用大量溶剂,该方法会导致极大的能耗和生产成本,难以扩大化生产.近年来,已经陆续有研磨法、微波法、超声法、光催化法、离子热合成法、连续流法、双螺杆挤出制备法、微流控法等快速制备方法被开发出来.上述方法制备的COFs材料通常是固体粉末,由于其不溶不熔的特性,除了直接压片造粒外,难以加工成型.为了制备COF单分子膜或COFs薄膜及其他形状的材料用于器件化研究和应用,研究者陆续开发出表面合成单分子层COF、界面法、蒸汽辅助制备法和烘烤法等制备方法.本节将对COFs的各种制备方法进行简单介绍.

2.1 溶剂热法

溶剂热法通常是将反应单体、溶剂及催化剂加入体系中,通过冻抽循环操作除氧后,将体系密封,高温反应一定时间后得到高结晶性的COFs粉末.在密闭反应体系中,通过控制溶剂种类、溶剂比例或反应压力,调控反应平衡,使得在相对缓慢的过程中生成热力学稳定产物.因此,在该方法中,反应单体的溶解性、浓度、反应时间以及催化剂种类都对最终产物的形成有影响^[78].例如,Dichtel课题组^[79]提出改变催化剂,使用路易斯酸催化剂 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 代替传统的 CH_3COOH ,能够显著地增加亚胺键的反应速率,可以在20℃下10 min内实现高效快速制备亚胺类COFs,并且通过调控 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 的比例,得到了高比表面积和单一孔径分布的COFs.总体而言,溶剂热方法的优点在于相对易于制备高结晶性的COFs材料,缺点在于反应条件严苛,且通常而言需要繁琐的实验步骤、长的反应时间以及大量的溶剂等,不利于大规模生产.

2.2 研磨/球磨法

Banerjee课题组^[80]报道在无溶剂条件下直接将2个单体室温混合研磨45 min,即得到 β -酮胺、亚胺、胺以及含有氢键的亚胺键连接的COFs.在此基础上,他们优化实验条件,加入少量溶剂和催化剂以增快反应速度,利用溶剂辅助研磨法(LAG)制备了亚胺键、胺键连接的多种类型COFs^[81].研磨法的优点在于可以快速制备相对大量的COFs材料,缺点在于COFs的结晶性相对较差,比面积较低,并且其对于单体的普遍适用性仍有待探索.

此外,Banerjee课题组^[82]发现在研磨法制备COFs的过程中有少量COFs薄层生成,在此基础上,他们将溶剂热法合成后的 β -酮胺COFs材料进行研磨剥离,得到相应的少层COFs材料.2017年,本课题组^[75]利用无溶剂直接球磨法将多层2D COFs材料剥离得到少层COFs材料.球磨剥离前后COFs材料的厚度从~200层变为~10层,并利用多晶X射线衍射仪(PXRD)、傅立叶红外(FT-IR)光谱仪和固体核磁等表征剥离前后的COFs材料,证明球磨剥离主要是将层层之间的弱相互作用打破,而每一层分子的结构和成键方式基本保持不变.

2.3 微波法

微波可以实现分子水平上的均匀搅拌,加速反应进度,提高反应效率.Cooper课题组^[83]首次利用微波法制备了2D COF-5和3D COF-102,反应速度是溶剂热的200倍;Bein课题组^[84]以硼酸酯代替硼酸为原料改善材料的溶解度,利用微波辅助两步法制备了介孔BTD-COF.Yaghi课题组^[85]开发Boc保护氨基的策略以均相溶液起始制备亚胺类COFs,利用微波辅助的方法,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为封端剂,控制成核速率和晶体生长速度得到了尺寸均一的LZU-1纳米颗粒,随后将LZU-1的纳米颗粒和聚偏氟乙烯(PVDF)混合浇铸涂覆得到定向排列的COF薄膜.本课题组^[30]也通过微波辅助在120℃下搅拌4 h,实现了硼氧螺环键连接的3D CD-COF快速、批量制备.微波辅助法不仅增快了COFs成核速率,也为大规模制备COFs提供了一种可能.

2.4 离子热法

离子热法是一种合成分子筛和配位聚合物的常用方法,它利用离子液体和低共溶混合物做溶剂和

模板剂. 2008年, Thomas课题组^[38]首次采用离子热法制备三嗪类材料, 在400℃熔融的ZnCl₂离子液体中加入对苯二氰, 进行环三聚反应, 得到CTF-1. 在该体系中, 熔融的ZnCl₂即是溶剂又是环三聚反应的催化剂. 随后, Thomas课题组^[86]也通过离子热法将无定型聚合物转变为CTFs, 但是该方法不但条件严苛, 且只适用于氰基官能团的聚合, 因此该方法存在一定局限性.

2018年, 裘式纶课题组^[87]提出在开放体系下, 采用室温常压离子热法可制备3D亚胺类COFs材料. 他们选取离子液体1-丁基-3-甲基咪唑双((三氟甲基)磺酰)亚胺([BMIm][NTf₂])作为催化剂兼溶剂, 以四(4-醛基苯基)甲烷和线性二胺类单体作为构筑单元, 在常温常压条件下即可得到高结晶性、高比表面积三维亚胺类COFs, 反应结束后通过简单的抽滤即可移除离子液体. 这种常温常压离子液体快速制备COFs的新方法为大规模绿色生产COFs提供了可能.

2.5 连续流法

实现COFs大规模生产, 对于COFs材料的广泛应用具有重要意义. 连续流法相对常规的间歇式反应, 反应动力学更快, 并且快速发生热质转换提高反应产率. 2016年, Zhao课题组^[88]利用连续流法合成了COF-LZU-1, 单一反应器1 h能够持续不断地产生COF 41 mg, 由此计算得到的空时率为每天703 kg/m³; Dichtel课题组^[89]利用连续流法得到了2D COF膜, 相对于普通制备COFs的方法, 连续流法可以准确调控沉积速度、薄膜厚度和结晶性等.

Zamora课题组^[65]首次提出了利用连续微流控法制备COFs. 他们将反应单体和催化剂注入微流控芯片中, 通过精准调控注入速度找到最佳反应条件, 最终得到高结晶性的RT-COF1. 形貌表征发现为均匀的纤维微观结构, 证明该方法允许精细控制COFs的微/纳米结构.

2.6 双螺杆挤出制备法

双螺杆挤出制备法是生成工业原料的常用技术, 其优点是产量高、效率高. Banerjee课题组^[90]开发了以对甲基苯磺酸(PTSA·H₂O)Brønsted质子酸作为催化剂, 通过双螺杆挤出技术实现连续大规模(~10 g/h)生产COFs的方法. 其方法简单, 将PTSA·H₂O和氨基单体混合形成盐作为模板剂用于驱动有序结晶骨

架的形成, 随后加入1,3,5-(三甲酰基)间苯三酚, 将得到的混合物170℃反应1 min, 即得到COFs. 通过此方法共合成了14种COFs, 且均具有好的结晶性和高的比表面积.

2.7 其他制备COFs粉末的方法

Ahn课题组^[91]报道了利用超声法在1~2 h内制备了COF-1和COF-5, 相对溶剂热法, 反应速率加快是因为超声能够产生超高的温度和压力. 该方法制得的COFs材料尺寸较小, 仅50~250 nm, 比溶剂热法小100~400倍. Choi课题组^[92]开发了一种光催化快速制备硼酸酯类COFs的合成方法. 他们采用Hg或Xe灯光照法合成COF-5, 其反应速度约为溶剂热法的48倍, 且形貌规整, 比表面积可高达2026.9 m²/g. 理论计算表明, 光激发过程中层间轨道耦合的变化导致COF-5沿(001)晶面快速增长. 这两种快速制备B-O键连接COFs粉末的方法反应条件简单, 为工业化制备COFs材料提供了新思路, 但是对于亚胺键等其他成键类型的COFs材料的普遍适用性仍然有待探索.

2.8 表面合成单分子层COFs

单分子层厚度的COFs材料(SCOFs)作为石墨烯的类似物, 同时因其结构的多样性和周期性的孔道结构, 在光电微型分子器件等方面具有潜在应用价值^[93]. 目前多通过“自下而上”策略在基底表面聚合得到单层COFs材料^[94~96]. Zwaneveld等人^[97]报道了在超高真空Ag(111)晶面制备SCOFs, 他们利用扫描隧道显微镜(STM)直接观察SCOFs形成过程. 2012年, 王栋课题组^[98]通过热力学平衡控制在高定向热解石墨(HOPG)表面得到SCOFs. 除了单层COFs粉末, 2011年Dichtel课题组^[99]在*Science*上首次报道了在单层石墨烯/二氧化硅(SLG/SiO₂)表面定向生长COFs超薄膜, 利用掠入射X射线散射(GIXRD)的方法表征了COFs薄膜的取向性. 这些基底表面生长单层COFs的方法利用表面科学研究了COFs在基底表面生长的机制及影响因素.

2.9 界面法

对于任何材料, 将其加工成型是使其商业化的必要条件. COFs现有的合成方法得到的均为不溶性和无法处理的微晶粉体材料, 严重制约了它在各个领域的使用价值, 比如在催化、分离等工业过程中,

这些粉体材料容易堵塞管道导致无法实际应用。因此,开发COFs材料易于加工成型的方法是一个亟需解决的问题。而COFs作为一种有机高分子聚合物,本身具备加工性。近年来,许多研究团队开发了气-液和液-液界面制备COFs膜的方法。

张伟课题组^[100]首次提出采用Langmuir-Blodgett (LB)膜技术在空气-水界面制备亚胺类单层COFs膜。LB膜技术是一种构建有机有序超分子膜的技术。他们采用合理的结构单元设计,以1,3,5-三己基-2,4,6-(三氨基苯基)苯为反应基元,其中3个正己基为疏水官能团,氨基作为亲水官能团,这种两亲分子确保了其在空气-水的界面上铺展开来形成COFs薄膜。光学显微镜、原子力显微镜和针尖增强拉曼光谱等检测结果表明,成功得到了LB COFs单层薄膜。但是该方法需要专业的设备,限制了膜的制备及其广泛应用。

因此,开发一种简单、大规模制备无缺陷的COFs薄膜技术是推动COFs材料在膜分离等领域真正使用的前提条件。Banerjee课题组^[101]通过“自下而上”的液-液界面结晶策略实现室温条件下制备大面积均匀的COFs薄膜。他们将1,3,5-(三甲酰基)间苯三酚单体溶解于二氯甲烷中,氨基单体和催化剂($\text{PTSA} \cdot \text{H}_2\text{O}$)溶于水,然后通过两相扩散在二氯甲烷/水界面处形成自支撑COFs膜。通过改变对 $\text{PTSA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度调控扩散速度,确保得到的膜材料中结构单元规整排列。利用该方法共制备了4种COFs膜,厚度在100 nm左右,且具有发达的孔结构。为了研究界面成膜过程,他们测试了不同反应时间下的扫描电子显微镜(SEM)图像,发现初始1 h后形成纤维棒,随着时间延长,这些纤维棒逐渐连接在一起并形成具有明显棒状凸起的薄层,24 h后纤维棒缓慢消失,得到光滑均一的层状薄膜。

Dichtel课题组^[102]同样利用液-液界面法制备了COFs膜,不同的是,他们将2个有机构筑单元(醛基和氨基)溶解于有机溶剂中,催化剂 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 溶于水中,不相溶的两相溶液将催化剂与单体分开,将聚合限制在溶液界面上得到COFs薄膜(图8)。通过调控单体浓度可以调控COFs膜的厚度从2.5 nm到100 μm 。较厚的COFs膜具有结晶性,而仅仅几纳米的COFs膜PXRD测试结果显示其无结晶性,这是因为膜足够薄之后仅为几层厚,它们在单层上结构单元是有序排列的,但是层与层之间错乱无序排列。COFs膜因其规整的一维孔道、可调控的孔尺寸等特点,在膜分离

图8 (网络版彩色)界面法制备COFs薄膜^[102]

Figure 8 (Color online) Schematic explanation of the interfacial polymerization of COFs^[102]

方面利用尺寸筛分以达到优异的分离效果。因此,他们将制备的COFs膜转移到基底上,并用于水净化,结果发现该COFs膜能够有效地移除水中污染物。

此外,徐宇曦课题组^[103]报道了1,4-对苯二脒在 CH_2Cl_2 和 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 的两相界面上发生环三聚反应生成CTFs自支撑膜。该体系的反应过程中进行了剧烈搅拌和升温,因而两相界面是动态的,最终得到几百微米大小的CTF薄膜。

总之,界面法实现了COFs这类高分子材料从粉末到膜的转变。液-液界面制备得到的COFs膜存在大规模生产的可能性,将为COFs材料的使用提供新的应用机遇。

2.10 蒸汽辅助制备法

Bein课题组^[104]报道了室温蒸汽辅助转换法制备了不同的COFs膜材料。该方法将COF前驱体的溶液滴涂到不同基底上,然后暴露于特定溶剂蒸汽中使得前驱体转变成结晶COFs膜。此外,他们还通过控制前驱体浓度,调控COFs膜的厚度从300 nm到7.5 μm 。这种成膜方法维持了COFs的孔道结构,同时SEM俯视和截面图表明COFs膜是COFs颗粒堆积形成的。但是,该方法得到的COFs膜无法直接从基底上揭下得到自支撑的膜,并且颗粒间堆积的孔道结构在实际应用中有可能影响筛分效果。

2.11 烘烤法

2017年, Banerjee课题组^[105]报道了烘烤法制备自支撑的柔性COFs薄膜。具体方法是将芳香胺、 $\text{PTSA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和水混合得到有机盐,然后加入1,3,5-(三甲酰基)间苯三酚涡旋剧烈震荡,将得到的混合物涂覆在玻

图9 (网络版彩色)烘烤法制备自支撑COF薄膜^[105]

Figure 9 (Color online) Schematic representation of baking method to fabrication self-standing COF film^[105]

玻璃板上, 60~120℃烘烤12~72 h后, 可以直接将COFs膜从玻璃表面上揭下来(图9), 该方法简单、快速、连续, 且得到的COFs膜致密, 缺陷较少, 机械性能优异, 具有规整的孔结构和高通量. 利用孔径尺寸差异进行分子尺寸筛分实验, 该方法对于进一步拓宽COFs材料的实际应用具有重要意义. 但是这种方法得到的膜厚度较界面法厚, 为100~300 μm, 通过颗粒间的直接堆积形成, 在工业应用中依然存在问题.

综上所述, 目前COFs材料制备方法主要围绕以下3个方面快速发展: (1) 快速高效; (2) 能够大规模工业生产; (3) 加工成型; 这些制备方法极大地推动了COFs领域的发展. 尽管科研人员开发了多种COFs制备策略, 但是在COFs材料的制备过程中准确控制聚合速度、结晶程度以及微晶颗粒或膜材料的形貌仍然是一个挑战. 近年来, 许多研究人员致力于COFs生长机理的研究以解决这个问题, 他们提出了几种不同理论. 如Dichtel课题组^[106]细致地研究了COF-5的结晶过程, 认为是先形成小晶核再聚集的过程. 他们以均相溶液起始, 利用浊度测量方法判断首先得到的是小片段的寡聚物, 然后通过键的延展和堆积得到COFs晶核, 这些晶核聚集并析出得到本体COFs; 在随后的研究中, 他们发现在2D硼酸酯COFs形成过程中其决速步骤为寡聚物堆积成核扩展过程^[107]. 但是在COFs的形成过程中, 寡聚物是先平面上成键扩展还是进行层状堆叠, 仍然是一个未知的问题. 2017年, Dichtel课题组和Bredas课题组^[108]合作利用动力学蒙特卡罗(KMC)模型模拟研究了COF-5的成核和生长过程, 他们认为平面生长和层状堆积是2个同时发生的过程. 对于亚胺类COFs的形成机理, Dichtel课题组^[44]提出了从无序到有序转变机理. 他们对TAPB-PDA COF的生长过程进行研究, 发现COF初始快速形成无定型聚合物, 之后利用动态共价化学自我修复缓慢形成长程结晶有序的结构. 2017年, Yaghi课题组^[85]

通过用Boc官能团对NH₂进行保护, 使亚胺COFs在均相体系反应中直接原位成核, 避免了首先生成无定型聚合物. 通过该方法最终得到尺寸均一、形貌规整的COFs微晶. 但是COFs的形成与生长是一种相对复杂的过程, 其机理有待进一步深入研究.

3 总结与展望

作为一种通过共价键连接且具有结构可预测和孔隙功能可调控性的结晶多孔材料, COFs已受到越来越多研究者的关注. 对COFs材料而言, 目前研究者多着重于开发新结构和拓扑学类型, 调控和开发COFs材料的新功能, 研究COFs合成的新方法以及如何将COFs材料加工成器件等方面. 通过不懈努力和探索, 已经可以成功通过拓扑学结构设计、单体和反应成键类型选择以及取代修饰、合成后修饰等实现COFs材料结构和功能上的调控, 之后利用多样的制备方法得到COFs粉末、表面单分子层COFs或者COFs薄膜.

尽管COFs在近一、二十年取得了长足的进步与发展, 但相对于成熟的无机分子筛类多孔材料而言, 仍然处于科学研究阶段, 未来COFs的发展面临很多挑战: (1) 探索更为多样的拓扑学构型、成键类型; (2) 深入研究构效关系, 针对特定应用, 设计、制备具有特定结构和特定功能的COFs; (3) 目前仍难以得到高质量COFs单晶材料, 进一步利用先进表征技术和理论计算方法, 深入探究COFs材料结晶过程中的内在物理、化学规律, 优化COFs结晶条件是未来需解决的问题; (4) 在COFs的加工成型过程中, 虽然通过多种方法制备得到了COFs膜材料, 但是得到大面积、高度取向、无缺陷、厚度均一且自支撑的COFs膜仍然存在难度; (5) 探索快速、高效、低成本的COFs加工成型以及器件化的新方法, 早日实现COFs的实际应用及工业化生产, 使其成为在能源、健康、环境等领域发挥不可替代的作用的、商业化新兴材料.

参考文献

- 1 Feng X, Ding X, Jiang D. Covalent organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6010–6022
- 2 Ding S Y, Wang W. Covalent organic frameworks (COFs): From design to applications. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 548–568
- 3 Huang N, Wang P, Jiang D. Covalent organic frameworks: A materials platform for structural and functional designs. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16068
- 4 Diercks C S, Yaghi O M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework. *Science*, 2017, 355: eaal1585
- 5 Diercks C S, Kalmutzki M J, Yaghi O M. Covalent organic frameworks-organic chemistry beyond the molecule. *Molecules*, 2017, 22: 1575
- 6 Cote A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science*, 2005, 310: 1166–1170
- 7 Waller P J, Gandara F, Yaghi O M. Chemistry of covalent organic frameworks. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 3053–3063
- 8 Bisbey R P, Dichtel W R. Covalent organic frameworks as a platform for multidimensional polymerization. *ACS Cent Sci*, 2017, 3: 533–543
- 9 O’Keeffe M, Peskov M A, Ramsden S J, et al. The reticular chemistry structure resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1782–1789
- 10 Yaghi O M. Reticular chemistry-construction, properties, and precision reactions of frameworks. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 15507–15509
- 11 Ockwig N W, Delgado-Friedrichs O, O’Keeffe M, et al. Reticular chemistry: Occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks. *Acc Chem Res*, 2005, 38: 176–182
- 12 Tin P S, Chung T S, Jiang L Y, et al. Carbon-zeolite composite membranes for gas separation. *Carbon*, 2005, 43: 2025–2027
- 13 Asefa T, MacLachlan M J, Coombs N, et al. Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls. *Nature*, 1999, 402: 867–871
- 14 Lai C Y, Trewyn B G, Jeftinija D M, et al. A mesoporous silica nanosphere-based carrier system with chemically removable cds nanoparticle caps for stimuli-responsive controlled release of neurotransmitters and drug molecules. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 4451–4459
- 15 Li H, Eddaoudi M, O’Keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 1999, 402: 276–279
- 16 Kitaura R, Kitagawa S, Kubota Y, et al. Formation of a one-dimensional array of oxygen in a microporous metal-organic solid. *Science*, 2002, 298: 2358–2361
- 17 Cooper A I. Conjugated microporous polymers. *Adv Mater*, 2009, 21: 1291–1295
- 18 Hasell T, Cooper A I. Porous organic cages: Soluble, modular and molecular pores. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16053
- 19 El-Kaderi H M, Hunt J R, Mendoza-Cortés J L, et al. Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks. *Science*, 2009, 316: 268–272
- 20 Han S S, Furukawa H, Yaghi O M, et al. Covalent organic frameworks as exceptional hydrogen storage materials. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 11580–11581
- 21 Rogge S M J, Bavykina A, Hajek J, et al. Metal-organic and covalent organic frameworks as single-site catalysts. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3134–3184
- 22 Gao Q, Li X, Ning G H, et al. Highly photoluminescent two-dimensional imine-based covalent organic frameworks for chemical sensing. *Chem Commun*, 2018, 54: 2349–2352
- 23 Lei Z, Yang Q, Xu Y, et al. Boosting lithium storage in covalent organic framework via activation of 14-electron redox chemistry. *Nat Commun*, 2018, 9: 576
- 24 Sick T, Hufnagel A G, Kampmann J, et al. Oriented films of conjugated 2D covalent organic frameworks as photocathodes for water splitting. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 2085–2092
- 25 Wan S, Guo J, Kim J, et al. A belt-shaped, blue luminescent, and semiconducting covalent organic framework. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8826–8830
- 26 Ma L, Wang S, Feng X, et al. Recent advances of covalent organic frameworks in electronic and optical applications. *Chin Chem Lett*, 2016, 27: 1383–1394
- 27 DeBlase C R, Dichtel W R. Moving beyond boron: The emergence of new linkage chemistries in covalent organic frameworks. *Macromolecules*, 2016, 49: 5297–5305

- 28 Tilford R W, Mugavero S J, Pellechia P J, et al. Tailoring microporosity in covalent organic frameworks. *Adv Mater*, 2008, 20: 2741–2746
- 29 Du Y, Yang H, Whiteley J M, et al. Ionic covalent organic frameworks with spiroborate linkage. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 1737–1741
- 30 Zhang Y, Duan J, Ma D, et al. Three-dimensional anionic cyclodextrin-based covalent organic frameworks. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 16313–16317
- 31 Ascherl L, Sick T, Margraf J T, et al. Molecular docking sites designed for the generation of highly crystalline covalent organic frameworks. *Nat Chem*, 2016, 8: 310–316
- 32 Vitaku E, Dichtel W R. Synthesis of 2D imine-linked covalent organic frameworks through formal transimination reactions. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 12911–12914
- 33 Uribe-Romo F J, Doonan C J, Furukawa H, et al. Crystalline covalent organic frameworks with hydrazone linkages. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11478–11481
- 34 Stegbauer L, Schwinghammer K, Lotsch B V. A hydrazone-based covalent organic framework for photocatalytic hydrogen production. *Chem Sci*, 2014, 5: 2789–2793
- 35 Vyas V S, Haase F, Stegbauer L, et al. A tunable azine covalent organic framework platform for visible light-induced hydrogen generation. *Nat Commun*, 2015, 6: 8508
- 36 Das G, Skorjanc T, Sharma S K, et al. Viologen-based conjugated covalent organic networks via zincke reaction. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 9558–9565
- 37 Fang Q, Zhuang Z, Gu S, et al. Designed synthesis of large-pore crystalline polyimide covalent organic frameworks. *Nat Commun*, 2014, 5: 4503
- 38 Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3450–3453
- 39 Bojdys M J, Jeromenok J, Thomas A, et al. Rational extension of the family of layered, covalent, triazine-based frameworks with regular porosity. *Adv Mater*, 2010, 22: 2202–2205
- 40 Ren S, Bojdys M J, Dawson R, et al. Porous, fluorescent, covalent triazine-based frameworks via room-temperature and microwave-assisted synthesis. *Adv Mater*, 2012, 24: 2357–2361
- 41 Katekomol P, Roeser J, Bojdys M, et al. Covalent triazine frameworks prepared from 1,3,5-tricyanobenzene. *Chem Mater*, 2013, 25: 1542–1548
- 42 Roeser J, Prill D, Bojdys M J, et al. Anionic silicate organic frameworks constructed from hexacoordinate silicon centres. *Nat Chem*, 2017, 9: 977–982
- 43 Yahiaoui O, Fitch A N, Hoffmann F, et al. 3D anionic silicate covalent organic framework with srs topology. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 5330–5333
- 44 Jin E, Asada M, Xu Q, et al. Two-dimensional sp^2 carbon-conjugated covalent organic frameworks. *Science*, 2017, 357: 673–676
- 45 Smith B J, Overholts A C, Hwang N, et al. Insight into the crystallization of amorphous imine-linked polymer networks to 2D covalent organic frameworks. *Chem Commun*, 2016, 52: 3690–3693
- 46 Liu X H, Mo Y P, Yue J Y, et al. Isomeric routes to schiff-base single-layered covalent organic frameworks. *Small*, 2014, 10: 4934–4939
- 47 Yu S B, Lyu H, Tian J, et al. A polycationic covalent organic framework: A robust adsorbent for anionic dye pollutants. *Polym Chem*, 2016, 7: 3392–3397
- 48 Pang Z F, Xu S Q, Zhou T Y, et al. Construction of covalent organic frameworks bearing three different kinds of pores through the heterostructural mixed linker strategy. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 4710–4713
- 49 Huang N, Zhai L, Coupry D E, et al. Multiple-component covalent organic frameworks. *Nat Commun*, 2016, 7: 12325
- 50 Jin Y, Hu Y, Zhang W. Tessellated multiporous two-dimensional covalent organic frameworks. *Nat Rev Mater*, 2017, 1: 0056
- 51 Zhu M W, Xu S Q, Wang X Z, et al. The construction of fluorescent heteropore covalent organic frameworks and their applications in spectroscopic and visual detection of trinitrophenol with high selectivity and sensitivity. *Chem Commun*, 2018, 54: 2308–2311
- 52 Zhu Y, Wan S, Jin Y, et al. Desymmetrized vertex design for the synthesis of covalent organic frameworks with periodically heterogeneous pore structures. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 13772–13775
- 53 Zhou T Y, Xu S Q, Wen Q, et al. One-step construction of two different kinds of pores in a 2D covalent organic framework. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 15885–15888
- 54 Crowe J W, Baldwin L A, McGrier P L. Luminescent covalent organic frameworks containing a homogeneous and heterogeneous distribution of dehydrobenzoannulene vertex units. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 10120–10123
- 55 Yin Z J, Xu S Q, Zhan T G, et al. Ultrahigh volatile iodine uptake by hollow microspheres formed from a heteropore covalent organic

- framework. *Chem Commun*, 2017, 53: 7266–7269
- 56 Feng X, Dong Y, Jiang D. Star-shaped two-dimensional covalent organic frameworks. *CrystEngComm*, 2013, 15: 1508–1511
- 57 Ma Y X, Li Z J, Wei L, et al. A dynamic three-dimensional covalent organic framework. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4995–4998
- 58 Baldwin L A, Crowe J W, Pyles D A, et al. Metalation of a mesoporous three-dimensional covalent organic framework. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 15134–15137
- 59 Fang Q, Wang J, Gu S, et al. 3D porous crystalline polyimide covalent organic frameworks for drug delivery. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 8352–8355
- 60 Wang C, Wang Y, Ge R L, et al. A 3D covalent organic framework with exceptionally high iodine capture capability. *Chem Eur J*, 2018, 24: 585–589
- 61 Liu Y, Ma Y, Zhao Y, et al. Weaving of organic threads into a crystalline covalent organic framework. *Science*, 2016, 351: 365–369
- 62 Hunt J R, Doonan C J, LeVangie J D, et al. Reticular synthesis of covalent organic borosilicate frameworks. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 11872–11873
- 63 Uribe-Romo F J, Hunt J R, Furukawa H, et al. A crystalline imine-linked 3D porous covalent organic framework. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4570–4571
- 64 Zhang Y B, Su J, Furukawa H, et al. Single-crystal structure of a covalent organic framework. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16336–16339
- 65 Rodriguez-San-Miguel D, Abrishamkar A, Navarro J A, et al. Crystalline fibres of a covalent organic framework through bottom-up microfluidic synthesis. *Chem Commun*, 2016, 52: 9212–9215
- 66 Lin G, Ding H, Chen R, et al. 3D porphyrin-based covalent organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 8705–8709
- 67 Lin S, Diercks C S, Zhang Y B, et al. Covalent organic frameworks comprising cobalt porphyrins for catalytic CO₂ reduction in water. *Science*, 2015, 349: 1208–1213
- 68 DeBlase C R, Silberstein K E, Thanh-Tam T, et al. Beta-ketoenamine-linked covalent organic frameworks capable of pseudocapacitive energy storage. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16821–16824
- 69 Ding S Y, Gao J, Wang Q, et al. Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19816–19822
- 70 Fang Q, Lu Q, Ma Y, et al. Postsynthetic functionalization of three-dimensional covalent organic framework for selective extraction of lanthanide ions. *Angew Chem Int Ed*, 2018, doi: 10.1002/anie.201712246
- 71 Sun Q, Fu C W, Aguila B, et al. Pore environment control and enhanced performance of enzymes infiltrated in covalent organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 984–992
- 72 Sun Q, Aguila B, Perman J, et al. Postsynthetically modified covalent organic frameworks for efficient and effective mercury removal. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2786–2793
- 73 Nagai A, Guo Z, Feng X, et al. Pore surface engineering in covalent organic frameworks. *Nat Commun*, 2011, 2: 536
- 74 Wang X, Han X, Zhang J, et al. Homochiral 2D porous covalent organic frameworks for heterogeneous asymmetric catalysis. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 12332–12335
- 75 Wang S, Wang Q, Shao P, et al. Exfoliation of covalent organic frameworks into few-layer redox-active nanosheets as cathode materials for lithium-ion batteries. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4258–4261
- 76 Xu H, Tao S, Jiang D. Proton conduction in crystalline and porous covalent organic frameworks. *Nat Mater*, 2016, 15: 722–726
- 77 Mulzer C R, Shen L, Bisbey R P, et al. Superior charge storage and power density of a conducting polymer-modified covalent organic framework. *ACS Cent Sci*, 2016, 2: 667–673
- 78 Feng X, Chen L, Dong Y, et al. Porphyrin-based two-dimensional covalent organic frameworks: Synchronized synthetic control of macroscopic structures and pore parameters. *Chem Commun*, 2011, 47: 1979–1981
- 79 Matsumoto M, Dasari R R, Ji W, et al. Rapid, low temperature formation of imine-linked covalent organic frameworks catalyzed by metal triflates. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4999–5002
- 80 Biswal B P, Chandra S, Kandambeth S, et al. Mechanochemical synthesis of chemically stable isorecticular covalent organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2013, 35: 5328–5331
- 81 Das G, Balaji Shinde D, Kandambeth S, et al. Mechanosynthesis of imine, beta-ketoenamine, and hydrogen-bonded imine-linked covalent organic frameworks using liquid-assisted grinding. *Chem Commun*, 2014, 50: 12615–12618
- 82 Chandra S, Kandambeth S, Biswal B P, et al. Chemically stable multilayered covalent organic nanosheets from covalent organic frameworks via mechanical delamination. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17853–17861
- 83 Campbell N L, Clowes R, Ritchie L K, et al. Rapid microwave synthesis and purification of porous covalent organic frameworks. *Chem Mater*, 2009, 21: 204–206
- 84 Dogru M, Sonnauer A, Zimdars S, et al. Facile synthesis of a mesoporous benzothiadiazole-COF based on a transesterification process.

- CrystEngComm, 2013, 15: 1500–1502
- 85 Zhao Y, Guo L, Gandara F, et al. A synthetic route for crystals of woven structures, uniform nanocrystals, and thin films of imine covalent organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 13166–13172
- 86 Kuecken S, Schmidt J, Zhi L, et al. Conversion of amorphous polymer networks to covalent organic frameworks under ionothermal conditions: A facile synthesis route for covalent triazine frameworks. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 24422–24427
- 87 Guan X, Ma Y, Li H, et al. Fast, ambient temperature and pressure ionothermal synthesis of three-dimensional covalent organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2018, doi: 10.1021/jacs.8b01320
- 88 Peng Y, Wong W K, Hu Z, et al. Room temperature batch and continuous flow synthesis of water-stable covalent organic frameworks (COFs). *Chem Mater*, 2016, 28: 5095–5101
- 89 Bisbey R P, DeBlase C R, Smith B J, et al. Two-dimensional covalent organic framework thin films grown in flow. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 11433–11436
- 90 Karak S, Kandambeth S, Biswal B P, et al. Constructing ultraporous covalent organic frameworks in seconds via an organic terracotta process. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1856–1862
- 91 Yang S T, Kim J, Cho H Y, et al. Facile synthesis of covalent organic frameworks COF-1 and COF-5 by sonochemical method. *RSC Adv*, 2012, 2: 10179–10181
- 92 Kim S, Park C, Lee M, et al. Rapid photochemical synthesis of sea-urchin-shaped hierarchical porous COF-5 and its lithography-free patterned growth. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1700925
- 93 Liu X H, Guan C Z, Wang D, et al. Graphene-like single-layered covalent organic frameworks: Synthesis strategies and application prospects. *Adv Mater*, 2014, 26: 6912–6920
- 94 Xu L, Zhou X, Tian W Q, et al. Surface-confined single-layer covalent organic framework on single-layer graphene grown on copper foil. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9564–9568
- 95 Yu L, Li Z B, Wang D. Construction of boronate ester based single-layered covalent organic frameworks. *Chem Commun*, 2016, 52: 13771–13774
- 96 Liu X H, Guan C Z, Ding S Y, et al. On-surface synthesis of single-layered two-dimensional covalent organic frameworks via solid-vapor interface reactions. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10470–10474
- 97 Zwaneveld N A A, Pawlak R, Abel M, et al. Organized formation of 2D extended covalent organic frameworks at surfaces. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 6678–6679
- 98 Guan C Z, Wang D, Wan L J. Construction and repair of highly ordered 2D covalent networks by chemical equilibrium regulation. *Chem Commun*, 2012, 48: 2943–2945
- 99 Colson J W, Woll A R, Mukherjee A, et al. Oriented 2D covalent organic framework thin films on single-layer graphene. *Science*, 2011, 332: 228–231
- 100 Dai W, Shao F, Szczerbinski J, et al. Synthesis of a two-dimensional covalent organic monolayer through dynamic imine chemistry at the air/water interface. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 213–217
- 101 Dey K, Pal M, Rout K C, et al. Selective molecular separation by interfacially crystallized covalent organic framework thin films. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 13083–13091
- 102 Matsumoto M, Valentino L, Stiehl G M, et al. Lewis-acid-catalyzed interfacial polymerization of covalent organic framework films. *Chem*, 2018, 4: 308–317
- 103 Liu J, Zan W, Li K, et al. Solution synthesis of semiconducting two-dimensional polymer via trimerization of carbonitrile. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 11666–11669
- 104 Medina D D, Rotter J M, Hu Y, et al. Room temperature synthesis of covalent-organic framework films through vapor-assisted conversion. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 1016–1019
- 105 Kandambeth S, Biswal B P, Chaudhari H D, et al. Selective molecular sieving in self-standing porous covalent-organic-framework membranes. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603945
- 106 Smith B J, Dichtel W R. Mechanistic studies of two-dimensional covalent organic frameworks rapidly polymerized from initially homogenous conditions. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8783–8789
- 107 Smith B J, Hwang N, Chavez A D, et al. Growth rates and water stability of 2D boronate ester covalent organic frameworks. *Chem Commun*, 2015, 51: 7532–7535
- 108 Li H, Chavez A D, Li H, et al. Nucleation and growth of covalent organic frameworks from solution: The example of COF-5. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 16310–16318

Summary for “共价有机框架材料的设计与制备”

Design and synthesis of covalent organic frameworks

Shan Wang, Xiao Feng* & Bo Wang

Beijing Key Laboratory of Photoelectric/Electrophotonic Conversion Materials, Key Laboratory of Cluster Science, Ministry of Education, School of Chemistry, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

* Corresponding author, E-mail: fengxiao86@bit.edu.cn

Covalent organic frameworks (COFs) materials are crystalline polymer networks constructed by organic building blocks. Their tunable structure, low density, well-defined pores, high surface areas and high thermal stability render them have promising applications in gas storage and separations, energy storage, catalysis, sensing and optoelectronic. This review focuses on the design principle of COF based on the structure and functionality, and summarizes the recent synthesize method of COF bulk powder, single layer COFs and COF films.

The design principle of COFs is classified into the structural-oriented and functional-oriented protocols. For structural design, the basic principle is reticular chemistry. The geometry of the building units and the symmetry of the reaction group determine the dimension, topology, structure, and the pore size and shape of COFs. The reaction types of COF are usually based on thermodynamic controlled reversible reaction. Moreover, the functionality of COFs can be easily modulated via three strategies, including directly using functionalized building blocks to construct COFs, post-synthetic modification of the pre-prepared framework, and encapsulation of functional molecules into the channel of COFs. Along with the structural and functional design, various COF materials have been reported and greatly boosted the developments of this field.

Then we summarized the synthetic methodologies of COFs. In general, the developed synthetic methodologies follow three aspects: (1) fast and efficient; (2) for large-scale industrial production; (3) for processing shaped-body of COF. Recently, there are several available methods to fabricate COF into free-standing films including the liquid-liquid interfacial polymerization, vapor-assisted conversion and baking the molecular precursors. These approaches indicate a way forward for accessing COF into films and enable applying to real industrial applications.

Although there has been a significant expansion of COF chemistries over the past 15 years, yet this field is far from mature, the article ends with a perspective on the future developments in this growing field and discusses the challenges remain for these materials. To date, it is still hard to obtain single crystals, thus advanced characterization techniques and theoretical calculation methods are highly demanded to be developed. The mechanisms for the nucleus formation and growth are still needed to be deeply investigated. In addition, exploring novel topologies and linkages of COF are necessary from the chemistry perspective. Moreover, in order to precisely construct and tune the functions of COF materials, further studies on the structure-property correlation via the directly design functional building blocks and encapsulation of functional molecules into the pores are still required.

In terms of the processing COF from the particle to shaped bodies and to devices would be critically important in many practical applications, like gas separation, catalysis and organic light-emitting diodes, thus further development towards the efficient synthesis of COF films or membranes with large area, high orientation, no defect, and uniform thickness would be of great interest. For COF materials, advances in the fast, efficient and economic fabrication methods and the exploration of new functionalization would make them become the commercialized material for industrial application in the fields of energy, health, environment and so on.

covalent organic frameworks, crystalline porous polymer, design, synthesis

doi: 10.1360/N972018-00407