物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*)
1960 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2017,** *33* (10), 1960−1977 October

[Review] doi: 10.3866/PKU.WHXB201705191 www.whxb.pku.edu.cn

共价有机框架材料研究进展

李路路 刘 帅 章 琴 胡南滔 魏良明 杨 志 魏 浩*

(上海交通大学电子信息与电气工程学院，薄膜与微细技术教育部重点实验室，上海 200240)

摘要：共价有机框架材料是一类具有周期性和结晶性的有机多孔聚合物。共价有机框架材料由轻质元素通过共价键连接，拥有较低的密度、高的热稳定性以及固有的多孔性，在气体吸附、非均相催化、能量存储等研究领域有着广泛的应用潜力，引起了科学界强烈的研究兴趣。本文主要综述了近年来共价有机框架材料的最新研究进展，包括其结构设计、合成、纯化、表征以及在气体吸附，催化及光电等方面的应用，并对共价有机框架材料未来的发展趋势进行了展望。

关键词：共价有机框架；多孔材料；结构设计；合成；应用

中图分类号：O649

Advances in Covalent Organic Frameworks

LI Lu-Lu LIU Shuai ZHANG Qin HU Nan-Tao WEI Liang-Ming YANG Zhi WEI Hao*

(*Key Laboratory for Thin Film and Microfabrication Technology of Ministry of Education, School of Electronic Information and Electrical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China*)

Abstract: Covalent organic frameworks (COFs) are a class of crystalline porous organic polymers, constructed with lightweight elements by covalent bonds. Owing to their low density, high thermal stability, and inherent porosity, COFs have many potential applications in gas adsorption, heterogeneous catalysis, energy storage, etc. This article reviews the latest progress in COFs, including their structural design, synthesis, purification, characterization methods, and applications in gas adsorption, catalysis, and photoelectricity. Finally, the prospects of COFs are also discussed.

Key Words: Covalent organic frameworks; Porous material; Structural design; Synthesis; Application

1 引 言

21 世纪以来，随着人们对能源需求和环境保护的意识日益提高，多孔材料以其在气体吸附、能量存储、催化反应、光电材料以及生物医药等领域的广泛应用而成为近代科学界研究的热点。近几十年来，科学家们已经设计合成了许多新型多孔材料，其中应用最广的多孔材料是有机多孔聚合物(POPs)[1]。有机多孔聚合物按类型大致可以分为：高度交联聚合物(HCPs)[2]、有机微孔聚合物(PIMs)[3]、共轭微孔聚合物(CMPs)[4]、多孔芳香骨架聚合物(PAFs)[5] 和共价有机框架(COFs)等 [6–8]。其中，共价有机框架材料是一类具有周期性和结晶性的有机

Received: March 29, 2017; Revised: May 10, 2017; Published online: May 19, 2017.

*Corresponding author. Email: haowei@sjtu.edu.cn; Tel: +86-21-34204322.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (61376003), Shanghai Pujiang Program, China (16PJD027), and Medical-Engineering Crossover Fund of Shanghai Jiao Tong University, China (YG2015MS23, YG2016MS71).

国家自然科学基金(61376003)，上海市浦江人才计划(16PJD027)，上海交通大学医工交叉研究基金(YG2015MS23, YG2016MS71)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

多孔聚合物，其有机构建单元通过共价键连接，形成具有周期性的多孔结晶共价有机框架材料[9]。2005 年，Yaghi 小组将拓扑设计原理应用于可逆化学键连接的多孔有机聚合物的合成中，由此成功合成了第一个共价有机框架材料(COF-1 和 COF-5)。之后，由于共价有机框架材料在结构特征和性能开发上的巨大潜力，引起了科学界强烈的研究兴趣。

由于共价有机框架材料由轻元素(H、B、C、N 和 O 等)通过强共价键连接，因此具有许多独特的性质，例如刚性结构(二维或三维)，较低的密度，高的热稳定性以及具有较大比表面积的永久性孔隙，这使其在气体吸附、非均相催化、光电导和能量存储等研究领域应用广泛[10]。而根据构建单元的维度不同，共价有机框架材料可以分为二维共价有机框架材料和三维共价有机框架材料。在二维共价有机框架材料中，顶点和棱通过共价键连接形成延伸的二维多边形片层，这些片层通过层层堆叠构成多层的骨架。因此二维共价有机框架材料具备两种结构特征：(1)周期性的 π 阵列。这种结构能促进堆叠方向载流子的传输，因此二维共价有机框架材料具有用于光电子和光伏材料的潜力；(2)有序的一维孔道。这种开放孔道可用于客体分子吸附、物质传输、气体存储以及纳米反应器等[11–17]。相比之下，三维共价有机框架材料通常拥有大量开放的孔道、较高的比表面积(有些材料可以高达 4000 $m^2 \cdot g^{-1}$)和较低的密度(可以低至 0.17 $g \cdot cm^{-3}$)，这些特征使得三维共价有机框架材料成为很有潜力的气体存储材料[18–22]。本文从结构设计入手，综述共价有机框架材料的合成，表征及应用，并对今后的发展进行展望。

2 共价有机框架材料的结构设计

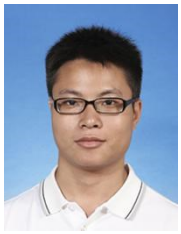
共价有机框架是二维或三维多孔结晶聚合物[23]，其有机结构单元拓扑连接到具有周期性骨架和有序孔的延伸晶格结构中。与其他多孔结晶材料相比，共价有机框架的独特特征是它们允许对骨架和孔隙进行精确设计和控制[24–26]。

2.1 二维共价有机框架结构

二维共价有机框架材料是一类具有规整多孔



李路路，1991 年生。2015 年本科毕业于中北大学材料科学与工程专业。2016 年至今为上海交通大学电子信息与电气工程学院全日制研究生。主要研究方向为能量转化和存储。



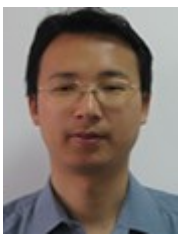
刘帅，1995 年生。2016 年本科毕业于南京理工大学材料成型及控制工程专业。2016 年至今为上海交通大学电子信息与电气工程学院全日制研究生。主要研究方向为能量转化和存储。



章琴，1994 年生。2016 年本科毕业于中南大学材料科学与工程专业。2016 年至今为上海交通大学电子信息与电气工程学院全日制研究生。主要研究方向为能量转化和存储。



胡南滔，2009 年吉林大学化学学院高分子化学与物理专业博士毕业，新加坡南洋理工大学访问学者，现任职上海交通大学助理研究员。主要研究方向为碳纳米材料的功能化及储能、传感器件。



魏良明，1974 年生。2004 年在中科院长春应用化学研究所获得高分子化学与物理专业博士学位，现为上海交通大学电子信息与电气工程学院教授。主要研究方向为高性能锂电池/超级电容器以及传感器。



杨志，教授，博士生导师，“薄膜与微细技术”教育部重点实验室副主任，SCI 期刊《Nano-Micro Letters》副主编。主要研究方向为纳米气体传感器件、纳米太阳电池、纳米材料的合成、构建、自组装和应用。



魏浩，博士，上海交通大学电子信息与电气工程学院副教授。主要研究方向为能量转化和存储。

结构的平面结构，它通过层状堆积形成具有巨大比表面积的共价键有机框架结构。由于其特殊的结构特征，使二维共价有机框架材料与一维及三维结构相比，有着不同的分子设计原理和合成战略(图 1、图 2)[8]。另外，共价有机框架材料是一类具有周期性阵列结构的结晶框架材料，其结构可以根据拓扑学进行预先设计[27]，然后通过对不同形状、尺寸以及连接基团的构建单元进行设计可以得到具有不同形状和尺寸的一维孔道。根据孔道形状不同可以分为六边形、正方形、菱形、三角形以及同时具有多种形状孔道等。

2.1.1 六边形结构

二维共价有机框架材料中最常见的一种孔道就是六边形孔道，最先报道的两个共价有机框架材料 COF-1 和 COF-5 的孔道就是六边形的[28]。六边形孔道可以通过很多方式获得：(1)通过具有 C_2 对称性的直线形构建单元的自缩聚得到(C_2+C_2+C_2) (图 1(a))，如：COF-1 可由对苯二硼酸(C_2 对称性)的自缩聚反应合成得到，CTF-1 由 1,4-二氰基苯(C_2 对称性)的自缩聚反应合成得到[29]；(2)通过具有 C_3 对称性的三角形构建单元的自缩聚得到 (C_3+C_3+C_3)，如：BLP-2(H) 由 1,3,5-(*p*-aminophenyl)-benzene-borane (C_3 对称性)的自缩聚反应合成得到[30]；(3)通过具有 C_2 对称性的直线形构建单元与具有 C_3 对称性的三角形构建单元反应得到(C_2+C_3) (图 1(c))，如：COF-5 由对苯二硼酸(C_2 对称性)与 HHTP(C_3 对称性)的聚合反应制得，

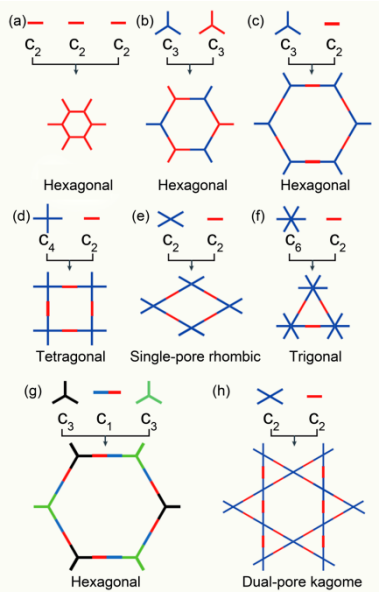


图 1 2D COFs (Covalent organic frameworks)的拓扑结构图[8]

Fig.1 Topology diagrams for designing 2D COFs[8].

此外 TP-COF[112]、COF-10[31]、HHTP-DPB COF[32]、TpPa-1[33] 和 TpPa-2[33] 等也是通过这种组合构建而成；(4)通过两种具有 C_3 对称性的三角形构建单元反应得到(C_3+C_3) (图 1(b))，如：COF-8 由 BTPA(C_3 对称性)与 HHTP(C_3 对称性)聚合而成[31]，COF-6 由 BTBA(C_3 对称性)与 HHTP(C_3 对称性)聚合而成[31]；(5)通过具有 C_3 对称性的三角形构建单元与具有 C_1 对称性的直线形构建单元反应得到(C_3+C_1)，如：NTU-COF-1 由 TAPB(C_3 对称性)与 FPBA(C_1 对称性)反应制得[34]，此外 TATTA-FFPBA COF[35] 和 TATTA-DFFPBA COF[35] 等也是通过这种组合构建而成；(6)六边形还可以由两种具有 C_3 对称性的三角形构建单元与一种具有 C_1 对称性的直线形构建单元反应得到(C_3+C_1+C_3)(图 1(g))，如：NTU-COF-2 由 TAPB(C_3 对称性)、FPBA(C_1 对称性)、HHTP(C_3 对称性)反应制得[34]。此外 HHTP-FPBA-TATTA COF、HHTP-FFPBA-TATTA COF 和 HHTP-DFFPBA-TATTA COF 等也是通过这种组合构建而成[35]。

2.1.2 正方形结构

正方形孔道的形成主要是通过两种途径：一种比较常见的途径是由具有 C_4 对称性的正方形构建单元与具有 C_2 对称性的直线形构建单元进行反应得到(C_4+C_2)(图 1(d))，如：NiPc COF 由 $(OH)_8$PcNi(C_4 对称性)与 BDBA(C_2 对称性)反应制得[36]，此外 CuPc-COF[37]、ZnPc-COF[37]、CoPc-COF[37]、H_2P-COF[38]、ZnP-COF[38] 和 CuP-COF[38] 等也是通过这种组合构建而成；另一种途径是由两种具有 C_4 对称性的正方形的构建单元反应得到(C_4+C_4)，如：H_2TPP-NiPc-COF 由 5,10,15,20-tetrakis[4-(dihydroxyboryl)phenyl] porphine (H_2TPP，C_4 对称性)与 $(OH)_8$PcNi (C_4 对称性)反应制得[39]。

2.1.3 菱形结构

菱形孔道主要也是通过两种途径构建：一种常见的是由具有 C_2 对称性的长方形构建单元与具有 C_2 对称性的直线形构建单元反应得到(C_2+C_2) (图 1(e))，如：Py-Azine COF 是 TFPPy (C_2 对称性)与肼(C_2 对称性)反应制得[40]，此外 TTF-Ph-COF[41] 等也是通过这种组合构建而成；另一种途径是由两种具有 C_2 对称性的长方形的构建单元反应得到(C_2+C_2)，例如 TTF-Py-COF 由 2,3,6,7-tetra(4-formylphenyl)tetrathiafulvalene (C_2 对称性)与 1,3,6,8-tetra(4-aminophenyl)pyrene (C_2 对称性)反应制得[41]。

2.1.4 三角形结构

三角形孔道的形成比较少见，主要是由具有

C_6对称性的六边形构建单元与具有C_2对称性的直线形构建单元反应得到(C_6+C_2)(图 1(f))，如：HEX-COF-1 由 HEX(C_6对称性)与肼(C_2对称性)反应得到[42]，此外 HPB-COF[43] 和 HBC-COF[43] 也是通过这种组合构建而成。

2.1.5 同时具有多种形状

近年来，研究者通过对构建单元的不断尝试，成功合成了同时具有多种孔道形状的共价有机框架材料。在 2014 年，Zhao 小组[44]使用具有 C_2 对称性的长方形单体 4,4′,4″,4‴-(ethene-1,1,2,2-tetrayl)tetraaniline (ETTA)与具有 C_2 对称性的直线性单体(对苯二甲醛)反应得到一个同时具有六边形孔道和三角形孔道的共价有机框架材料 Dual-Pore COF (图 1(h))。Dual-Pore COF 的比表面积为 1771.38 $m^2 \cdot g^{-1}$，两种孔径的大小分别为 2.52 和 0.73 nm，与计算孔径 2.69 和 0.71 nm 非常接近。之后，Jiang 小组[45]采用同样的方式，用具有 C_2 对称性的长方形单体 Tetraphenylethylene-tetraboronic acid (TPEBA)与具有 C_2 对称性的直线性单体 1,2,4,5-tetrahydroxybenzene (THB)反应得到同时具有三角形孔道和六边形孔道的 TPE-Ph COF，相比于 Dual-Pore COF，TPE-Ph COF 的比表面积仅有 962 $m^2 \cdot g^{-1}$，两种孔径分别为 2.6 nm 和 1.3 nm。

2.2 三维共价有机框架结构

三维共价有机框架材料是由三维构建单元通过共价键连接而成。三维共价有机框架材料的设计主要由以下途径得到：(1)用具有 C_3 对称性的三角形单体与具有 T_d 对称性的四面体形单体进行组合，如 COF-105[49]、COF-108[49] 和 BF-COF-2[56] 等都属于这种组合；(2)用具有 C_2 对称性的直线形单体与具有 T_d 对称性的四面体形单体进行组合，如 COF-300[46]、PI-COF-4[47] 和 PI-COF-5[47] 等皆属于这种组合方式；(3)用具有 T_d 对称性的四面体形单体自缩合得到，如 COF-102[49] 和 COF-103[49] 等属于这种组合。

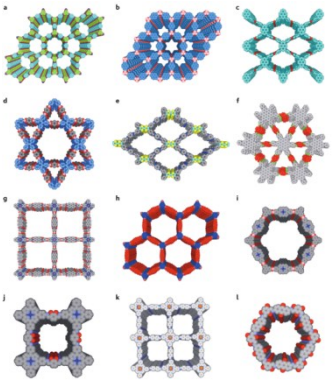


图 2 2D COFs 的晶体结构示意图[8]

Fig.2 Crystal Structure of 2D COFs[8].

截止目前，已经报告了超过 100 种的共价有机框架结构衍生物(表 1 列举了部分共价有机框架的连接性，顶点图和拓扑结构)[50]。研究表明，所有的共价有机框架材料都是基于八个通用拓扑。在二维共价有机框架中含有五个可能的拓扑(其顶点通过一种边缘连接[51−53])，而其中四个已经制备成共价有机框架材料[54]。对于三维拓扑有很多可能性，但是在共价有机框架中只报告了其中的四个(表 1)[55]。

3 共价有机框架材料的合成反应

共价有机框架材料是一种通过共价键连接有机构筑基元构成的有机多孔材料。但是强共价键连接构筑基元得到的通常是无结晶性或者低结晶性的材料。研究发现，结晶性材料不仅需要连接构筑基元的键是可逆的，而且需要一定的反应速率，这样构筑基元就可以在聚合成骨架材料的过程中对缺陷进行自我修复。然而在温和条件下，共价键往往趋向于形成不可逆的连接，所以合成结晶性的共价有机框架材料的关键是在避免使用极端温度和极端压力的前提下，找到可能形成可逆共价键的条件。因此动态共价化学(DCC)因其独特的优势而被广泛应用于合成结晶性的共价有机框架材料中。

通常，共价有机框架的反应可根据它们的形成键来分类：(1) B－O (硼酸、硼酸酯、硼硅酸盐

表 1 共价有机框架化学中的重要网络[50]

Table 1 Important nets in the chemistry of covalent organic frameworks[50].

Coordination number	Net symbol	Vertex figure	Transitivity
2D topologies			
3	hcb	Triangle	111
4	sql	Square	111
4	kgm	Square	112
6	hxl	Hexagon	111
3.6	kgd	Triangle, hexagon	211
3D topologies			
4	dia	Tetrahedron	1111
3,4	ctn	Triangle, tetrahedron	2122
3,4	bor	Triangle, tetrahedron	2122
3,4	pts	Square, tetrahedron	2122

和螺硼酸盐)[57,58]；(2) C＝N (亚胺、腙和正丁基)[59,60]；(3) C＝N (芳香族)(三嗪和吩嗪)[61]；(4) C＝C (烯烃)[62]；(5) C－N (β-酮烯胺、酰亚胺和酰胺)[63,64]；(6) B＝N (环硼氮烷)或 N＝N (偶氮二氧基)[65,66]。并且，共价有机框架主要由两个部分组成：连接基团和连接单元。迄今已经报道了包含不同连接单元连接性，连接单元尺寸和连接单元特征的共价有机框架(图 3)[50]。自从 2005 年 Yaghi 小组 [28] 合成出第一个共价有机框架材料至今，科学家们已经开发了大量用于合成共价有机框架材料的有机化学反应，并且成功合成出了一些新型共价有机框架材料。根据连接基团的不同，这些共价有机框架材料大致可分为硼酸酐及硼酸酯系列、席夫碱系列、亚胺系列、三嗪系列等等。

3.1 硼酸酐及硼酸酯系列

最早合成共价有机框架材料的反应就是通过硼酸脱水自缩聚形成硼酸酐(硼氧六环)以及硼酸与邻二酚脱水缩合形成硼酸酯的反应制得的。

2005 年，Yaghi 小组 [28] 用对苯二硼酸脱水自缩聚合成了硼酸酐类共价有机框架材料—COF-1；然后又用对苯二硼酸与 2,3,6,7,10,11-六羟基三苯脱水合成了以硼酸酯为连接基团的共价有机框架材料—COF-5。根据粉末 X 射线衍射表征证明 COF-1 和 COF-5 均为层与层平行堆积的晶形结构。这一类具有层与层平行堆积的晶形结构的共价有机框架材料被称为二维共价有机框架材料(2D COFs)，其比表面积分别为 711 和 1590 $m^2 \cdot g^{-1}$。2007 年，Yaghi 小组 [49] 又采用四面体结构的 tetra(4-dihydroxyborylphenyl)methan 和 tetra(4-dihydroxyborylphenyl)silane，自缩聚合成出两种共价有机框架材料 COF-102 和 COF-103。通过粉末 X 射线衍射表明这两种有机骨架材料具有三维多孔晶体结构，因此被称为三维共价有机框架材料(3D COFs)。相比之下，COF-102 和 COF-103 则拥有分别高达 3472 和 4210 $m^2 \cdot g^{-1}$ 的比表面积，是目前报道的比表面积较高的一类共价有机框架材料。但是 COF-102 和 COF-103 的密度却只有 0.41 和 0.38 $g \cdot cm^{-3}$，这是由于共价有机框架材料是由碳、氢、氧、硼等较轻质元素构成决定的。

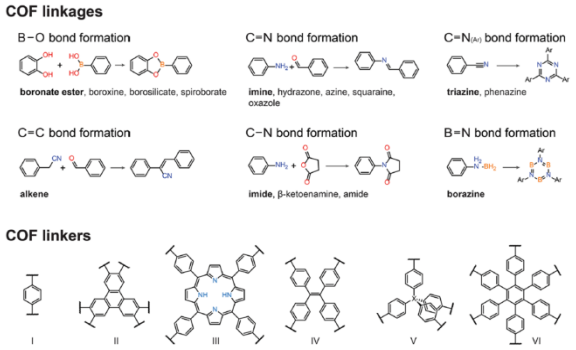


图 3 共价有机框架的连接基团和连接单元 [50]

Fig.3 Linkages and linkers of COFs [50].

此后，含硼共价有机框架材料的合成引起了研究小组的广泛兴趣，大量拥有新型结构和功能的含硼共价有机框架材料相继被合成报道出来。Jiang 小组 [15] 使用 2,7-二硼酸芘脱水自缩聚反应以及 2,7-二硼酸芘与 2,3,6,7,10,11-六羟基三苯脱水缩合反应合成出了两种具有荧光性的共价有机框架材料 PPy-COF 和 TP-COF。经测试其 BET 比表面积分别为 923 和 868 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔径大小分别为 1.88 和 3.14 nm。而 PPy-COF 能够捕获可见光并引发光电流的产生，对光辐射做出快速反应以及胜任具有大开关比的光电流开关。PPy-COF 是至今报道的第一个具有光电性能的共价有机框架材料，它独特的性能为其在光电等方面的应用迈出了重要的一步。

由于形成硼酸酐及硼酸酯系列共价有机框架材料的两种反应具有较高的可逆性，所以这两类共价有机框架材料通常具有非常高的结晶性。但是由于硼元素缺电子的性质，使得大多数合成的含硼共价有机框架在潮湿空气中或者水里是不稳定的 [67,68]，即便是在环境湿度下也能完全分解。这种不稳定的化学性质严重限制了它们的实际应用范围。因此，便诞生了一种新型共价有机框架材料—席夫碱类共价有机框架材料。

3.2 席夫碱系列

通过醛基和氨基的脱水缩合反应合成的席夫碱系列共价有机框架材料相对于硼酸酐及硼酸酯系列共价有机框架材料结晶性稍低，但是具有非常好的化学稳定性。因此席夫碱系列共价有机框架材料得到了广泛的关注和研究。

2009 年，Yaghi 小组 [46] 使用具有四面体结构的 tetra-(4-anilyl)methane 和具有直线形结构的对苯二甲醛通过席夫碱反应脱水缩合得到了第一个由亚胺键连接的席夫碱系列共价有机框架材料 COF-300(图 4)，其比表面积为 1360 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔径为 0.78 nm。通过 PXRD 测试和结构模拟显示，COF-300 具有三维类金刚石骨架结构，进一步研究表明，COF-300 的三维骨架相互贯穿，具有五重贯穿结构。同时，COF-300 拥有良好的热稳定性和化学稳定性。经研究发现 COF-300 在 490 °C 的高温下依然能够保持稳定和在水以及常见的有机溶剂(如，正己烷、甲醇、丙酮等)中都不会分解。

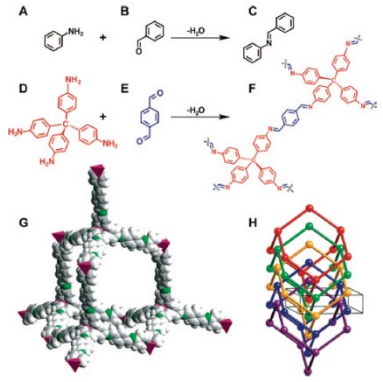


图 4 苯胺 A 和苯甲醛 B 反应形成 N-亚苄基苯胺 C；发散型分子 D 和直线型分子 E 生成连接金刚石结构的共价有机框架材料 COF-300F；G 单框架(碳为灰色和粉色，碳为绿色，氢为白色)；Hdia-c5 拓扑结构示意图 [46]

Fig.4 Condensation of aniline A with benzaldehyde B forms the molecular N-benzylidene-aniline C. Condensation of divergent D with ditopic E leads to the rod-like bis-imines F which will join together the tetrahedral building blocks to give the diamond structure of COF-300: G single framework (space filling, C gray and pink, N green, H white) and H representation of the dia-c5 topology[46].

因此席夫碱系列共价有机框架材料在催化等方面具有应用前景。

2013 年，Dichtel 小组 [69] 使用 1,3,5-triformylphloroglucinol (TFP) 分别与 *p*-phenylenediamine (DAB) 和 2,6-diaminoanthraquinone (DAAQ)反应得到两种具有 *β*-酮烯胺结构的共价有机框架材料 DAB- TFP COF 和 DAAQ-TFP COF，其 BET 比表面积分别为 365 和 1124 $m^2 \cdot g^{-1}$。研究表明，DAAQ-TFP COF 结构中具有还原活性的 DAAQ 构建单元以及具有极高化学稳定性，即便使用硫酸电解液进行大量充放电循环也能保持稳定的电容量，因此这类共价有机框架材料在能量存储方面有着巨大的应用前景。2017 年，Dichtel 小组 [70] 又采用金属三氟甲磺酸盐 $Sc(OTf)_3$ 作为制备共价有机框架的优良催化剂。与溶剂热合成法相比，$Sc(OTf)_3$ 显着地提高了亚胺的形成和交换速率，可以在较短时间内产生高结晶的共价有机框架。

2015 年，Liu 小组 [71] 使用均三苯甲醛与水合肼反应合成了二维共价有机框架材料—COF-JLU2，其 BET 比表面积为 410 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔径为 0.96 nm。由于 COF-JLU2 是由 *β*-酮烯胺结构连接的共价有机框架材料，所以具有出色的二氧化碳吸附性能，在 273 K 和 0.1 MPa 的条件下的 COF-JLU2 的 CO_2 吸附量高达 21.7% (*w*，质量分数)，吸附热达到了 31 $kJ \cdot mol^{-1}$。因此 COF-JLU2 在二氧化碳吸附以及二氧化碳分离等方面有很大的应用潜力。之后，Liu 小组 [72] 又使用单体 1,3,5-tris(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxy-5'-formylphenyl) benzene 与水合肼反应得到了一种含氢键辅助功能的 Azine 连接的二维共价有机框架材料—COF-JLU3，其 BET 比表面积为 570 $m^2 \cdot g^{-1}$。这种材料在 424 nm 的光激发下能发出 601 nm 的红色荧光波峰，其萤光量子效率可高达 9.91%。另外 COF-JLU3 在分别吸附 Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Ba^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}、Cu^{2+}、Ag^+和 Fe^{3+}等离子后荧光强度会受到影响，其中 Cu^{2+}离子对荧光强度的影响最大。

3.3 聚酰亚胺系列

2014 年，Yan 小组 [73] 使用单体 pyromellitic dianhydride (PMDA)分别与不同大小的三角形单体 tris(4-aminophenyl)amine (TAPA，0.7 nm)、1,3,5-tris(4- aminophenyl)benzene (TAPB，0.9 nm)和 1,3,5-tris[4-amino(1,1-biphenyl-4-yl)]benzene (TABPB，1.3 nm)反应，得到了三种具有六边形孔道的共价有机框架材料 PI-COF-1、PI-COF-2 和 PI-COF-3，其 BET 比表面积分别为 1027、1297 和 2346 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔径大小为 3.3、3.7 和 5.3 nm。这类共价有机框架材料具有很高的结晶性、多孔性以及热稳定性。

2015 年，Qiu 和 Yan 小组 [47] 使用单体 pyromellitic dianhydride (PMDA)分别与具有四面体结构的单体 1,3,5,7-tetraaminoadamantane (TAA)和 tetra(4-aminophenyl)methane (TAPM)反应合成出两种聚酰亚胺类三维共价有机框架材料 PI-COF-4 和 PI-COF-5(图 5)。其比表面积分别为 2403 和 1876 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔径分别为 1.5 和 1.1 nm。研究发现 PI-COF-4 具有非贯穿金刚石网状结构，PI-COF-5 则具有四重贯穿金刚石网状结构，并且 PI-COF-4 和 PI-COF-5 都具有很高的热稳定性，在药物缓释上有较高的药物负载量和释放控制。

2016 年，Yaghi 小组 [48] 通过直接氧化异构酰胺 COFs 1'和 2'，将共价有机框架 TPB-TP-COF 和 4PE-1P-COF 的亚胺键转化成了酰胺键。该酰胺材料在酸性和碱性水溶液下表现出很强的稳定性，并且能够保持其结晶度和永久性孔隙度。

3.4 三嗪系列

2008年，Thomas和Kuhn[29]首先报道了三嗪类共价有机框架材料的合成。其是将单体1,4-二氰基

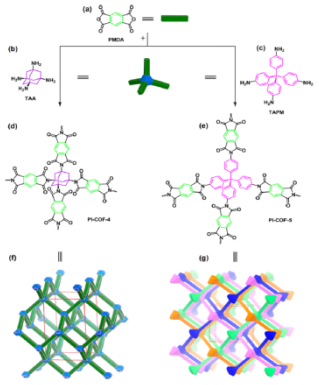


图5 单体(a) Pyromellitic dianhydride (PMDA)与四面体型单体(b) 1,3,5,7-tetraaminoadamantane (TAA)或者与单体(c) Tetra(4-aminophenyl)methane (TAPM)反应合成得到PI-COF-4 (d)或者PI-COF-5 (e)。基于非互穿(f)或互穿(g)金刚石网络的3D结构[47]

Fig.5 Condensation of pyromellitic dianhydride (PMDA) (a) and tetrahedral 1,3,5,7-tetraaminoadamantane (TAA) (b) or tetra(4-aminophenyl)methane (TAPM) (c) gives PI-COF-4 (d) or PI-COF-5 (e). 3D structures based on non-interpenetrated(f) or interpenetrated (g) diamond nets[47].

苯与氯化锌在真空下加热到400 °C反应大约40 h，使1,4-二氰基苯中的氰基在熔融的氯化锌中缩聚形成三嗪环，于是得到三嗪类共价有机框架材料—CTF-1，其中比表面积为791 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔径大小为1.2 nm。之后，Bojdys小组[79]又采用同样的反应，用2,6-dicyanonaphthalene作为构建单元自缩聚合成了第二个三嗪类共价有机框架材料CTF-2，该材料的比表面积为90 $m^2 \cdot g^{-1}$。

三嗪系列共价有机框架材料通过芳香性腈类化合物在400 °C熔融的二氯化锌中进行环化三聚反应合成，具有良好的热稳定性和化学稳定性，并且含氮量很高[74–76]。由于反应的温度较高，所以适合这类反应的单体不多，并且三嗪类共价有机框架材料具有较低的结晶度，因此使得这类共价有机框架材料的发展和应用都受到了限制。

3.5 双连接基团系列

2015年，Zhao和Zou[34]报道了含有两种连接基团的共价有机框架材料NTU-COF-1和NTU-COF-2。NTU-COF-1由直线形的构建单元4-formylphenylboronic acid(FPBA)与三角形的构建单元1,3,5-tris(4-aminophenyl)-benzene(TAPB)反应制得，其中FPBA中的醛基和TAPB中的氨基发生席夫碱反应形成亚胺连接，FPBA中的硼酸发生自缩聚反应形成硼酸酐连接；NTU-COF-2则是由直线形构建单元4-formylphenylboronic acid (FPBA)、三角形构建单元1,3,5-tris(4-aminophenyl)-benzene (TAPB)和三角形构建单元2,3,6,7,10,11-hexadydroxytriphenylene (HHTP)反应制得，其中FPBA中的醛基和TAPB中的氨基发生席夫碱反应形成亚胺连接，FPBA中的硼酸和HHTP中的邻二酚发生缩聚反应形成硼酸酯连接。研究表明在0.1 MPa和77 K的条件下NTU-COF-2的氢气吸附量高达1.55%，吸附热为7.3 $kJ \cdot mol^{-1}$；在0.1 MPa和273 K的条件下NTU-COF-2的二氧化碳吸附量高达10.2%，吸附热为27.0 $kJ \cdot mol^{-1}$。

通过含有两种及以上连接基团的合成方式可以丰富共价有机框架材料的种类和功能，以便合成出具有多种结构和功能的共价有机框架材料，因此这类材料具有很大的应用前景。

3.6 其它系列

近年来，科学家们还报道了一些具有特别连接基团的共价有机框架材料。2012年，Kaderi小组[30]使用三角形的单体1,3,5-(p-aminophenyl)-benzene-borane在三甲基苯和甲苯的混合溶剂中(体积比1∶4)于120 °C反应三天成功合成了由环硼氮烷连接的二维共价有机框架材料—BLP-2(H)，其BET比表面积为1564 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔径为0.64 nm。经分析研究，BLP-2(H)具有很好的热稳定性，并且在77 K和1.5 MPa的条件下BLP-2(H)的氢气吸附量为2.4%，吸附热为6.8 $kJ \cdot mol^{-1}$，研究认为较高的比表面积和较窄的孔径分布是其具有良好储氢性能的关键。

4 共价有机框架材料的合成及纯化方法

4.1 共价有机框架材料的合成方法

近来，共价有机框架材料作为一类新的具有许多潜在应用的结晶多孔材料而出现，而简单有效的合成方法的开发对于共价有机框架的大规模应用是非常重要的[77]。其主要的合成方法有溶剂热法[28]、离子热法[73]、微波辅助溶剂热法及机械研磨等。

4.1.1 溶剂热法合成

溶剂热法是最常用的一种合成共价有机框架材料的方法，目前为止，大多数共价有机框架材料都是通过溶剂热法合成得到的。溶剂热法是指在密闭体系内以有机物或非水溶液为溶剂，在一定的温度和压力下，混合物进行反应的一种方法。其一般合成步骤是在Pyrex管中加入单体和溶剂，使用液氮将其冷冻，接着抽真空，再解冻，重复上述操作三次以除去体系中的氧。之后用火焰喷

枪将 Pyrex 管密封后置于恒温烘箱中。反应进行若干时间后，体系中会产生大量不溶物，最后经过一系列纯化即可得到共价有机框架材料产物。

在溶剂热反应中，反应温度、反应时间和溶剂对最终得到的共价有机框架材料的性质会有较大的影响。比较常用的反应温度为 85 °C 至 120 °C。COF-102[49]、COF-103[49]、COF-105[49]、COF-108[49]、COF-6[31]、COF-8[31] 和 COF-10[31] 等都是在 85 °C 下得到的，而大多数席夫碱反应一般使用 120 °C 的温度。除此之外，有些特殊体系还会提高温度至 160 °C (PI-COF-4 和 PI-COF-5)、200 °C (PI-COF-1 和 PI-COF-2) 甚至 250 °C (PI-COF-3)[73]；反应时间从 1 天至 9 天不等，但是为了得到较好的产率和性能大多数共价有机框架材料至少需要 3 天的反应时间；对于共价有机框架材料的合成来说，体系不同所选择的溶剂也各不相同，在同一混合溶剂中不同的溶剂比例也会影响产物的性质。

溶剂热法不仅可以合成粉末材料也能合成共价有机框架的薄膜材料。2011 年，Dichtel 小组 [78] 使用溶剂热法在单层石墨烯(SLG)上制备二维共价有机框架材料薄膜(图 6)。其步骤为将覆盖有单层石墨烯的基片放入合成 COF-5 的反应体系中，在 90 °C 下反应一定时间后可在单层石墨烯的表面得到高度取向性的 COF-5 的薄膜。这种方法还能够合成其它高度取向性的二维共价有机框架材料薄膜，比如，TP-COF 和 NiPc-PBBA COF。

4.1.2 离子热法合成

离子热法合成共价有机框架材料目前为止仅被应用于三嗪类共价有机框架材料的合成。2008 年，Thomas 和 Kuhn [29] 用离子热法合成了共价有机框架材料 CTF-1。其具体合成步骤为：将单体

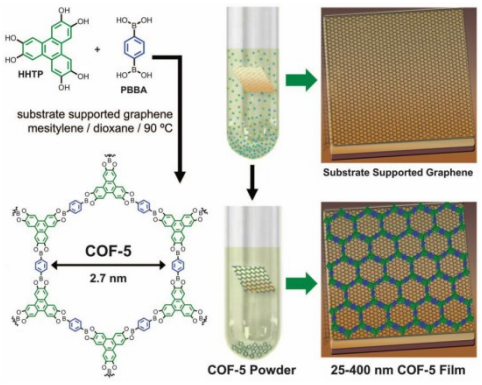


图 6 溶剂热法制备二维共价有机框架材料的薄膜 [78]

Fig.6 Preparation of two - dimensional Covalent Organic Frame materials by solvothermal method[78].

1,4-二氰基苯和金属盐氯化锌加入安瓿瓶中，然后将安瓿瓶抽真空、封口并在 400 °C 反应 40 h。待体系温度降至室温后打开安瓿瓶，对所得固体进行一系列处理后即得到 CTF-1。在反应过程中，熔融氯化锌发挥了至关重要的作用，因为它不仅充当反应的溶剂,而且也是可逆氰基三聚反应的催化剂。2010 年，该小组又使用同样的策略，用 2,6-dicyanonaphthalene 在熔融氯化锌中合成了另一种三嗪类共价有机框架材料 CTF-2[79]。然而，由于该方法反应条件比较苛刻，而且较高的反应温度对构建单元的热稳定性要求也增高，所以目前为止使用离子热法合成共价有机框架材料还相对较少。

4.1.3 微波辅助溶剂热法合成

微波辅助溶剂热法是指使用微波加热的溶剂热合成法 [80,81]。相比与传统加热方式，微波加热是使被加热物体本身成为发热物体，所以不需要热传导的过程，能够在短时间内达到均匀加热，并且微波加热法需要使用极性溶剂才能达到较好的加热效果。微波加热的主要特点包括加热速度快、节能高效、易于控制等，所以使用微波加热能够提高反应速率，缩短反应时间。因此微波加热是一种很有前途的整体加热方式。

2009 年，Cooper 小组 [82] 首次用微波辅助溶剂热法合成了二维共价有机框架材料 COF-5 和三维共价有机框架材料 COF-102，其速率是传统溶剂热合成法速率的 200 倍。并且合成的 COF-5 的 BET 比表面积高达 2019 $cm^2 \cdot g^{-1}$，远远高于传统溶剂热法合成的 COF-5 的 BET 比表面积 1590 $cm^2 \cdot g^{-1}$。2015 年，我们研究小组 [12] 成功将微波辅助溶剂热法应用于席夫碱系列共价有机框架材料 TpPa-COF 的合成中。在此过程中需要用微波反应器在微波反应管中于 100 °C 反应 60min，相比于传统溶剂热法合成的条件(120 °C 反应 2–3 天)，微波辅助溶剂热法能够在较低的温度和较短的时间内高效地合成结晶性和稳定性比较高的 TpPa-COF。总之，微波合成法简单快捷，无需高温高压，能够加快反应速率，缩短反应时间，提高反应产率，因此有望成为未来的共价有机框架材料工业化生产的最有效方法。

4.1.4 机械研磨法合成

2013 年，Banerjee 小组 [83] 首次在室温无溶剂条件下用机械研磨的方法合成出具有高稳定性的二维共价有机框架材料 TpPa-1 (MC)、TpPa-2 (MC)和 TpBD (MC) (图 7)。经测试 TpPa-1 (MC)、TpPa-2 (MC) 和 TpBD (MC)的 BET 比表面积分别

为 61、56 和 35 $m^2 \cdot g^{-1}$，而传统溶剂热法合成的共价有机框架材料 TpPa-1、TpPa-2 和 TpBD 的 BET 比表面积分别为 535、339 和 537 $m^2 \cdot g^{-1}$。

相比于传统溶剂热法，机械研磨法合成共价有机框架材料具有操作简单、快速、环境友好以及可大量生产等特点，但是由于产率不高和性能一般，所以目前为止使用这种方法合成共价有机框架材料的例子还不多。

4.1.5 加热回流法合成

2006 年，Lavige 小组 [84] 将 1,3,5-三苯硼酸和 1,2,4,5-四羟基苯加入含有甲醇(2%)和四氢呋喃的混合溶剂中，然后在氮气环境下加热回流 72 h 合成了二维共价有机框架材料 COF-18 Å 。这是首次使用加热回流法合成共价有机框架材料的案例。之后，该小组又使用同样的合成方法，以 1,3,5-三苯硼酸和多种 1,2,4,5-四羟基苯衍生物为原料分别合成了 COF-11 Å、COF-14 Å 和 COF-16 Å [85]，开启了加热回流法合成共价有机框架材料的先河。

2008 年，Jiang 小组 [112] 将 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene (HHTP) 和 pyrene-2,7-diboronic acid (PDBA)加入到含有 1,4-二氧六环和均三甲苯(体积比 1 : 1)的混合溶剂中，然后在氩气气氛下于 85 °C 加热搅拌 3 天，成功合成出一种具有蓝色荧光的二维共价有机框架材料—TP-COF。通过扫描电子显微镜显示 TP-COF 呈现出规整的带状结构，其长度在微米级别，宽度在 300 nm 左右，厚度在 100 nm 左右。

4.1.6 室温溶液法合成

2015 年，Yan 和 Yang 小组 [86] 在室温下溶液中成功合成了共价有机框架材料 TpBD。其合成步骤如下：以 1,3,5-triformylphloroglucinol (Tp)和 benzidine (BD)为原料，乙醇为溶剂，在室温下搅拌 30 min 即得共价有机框架材料 TpBD。研究显示，采用这种方法合成的 TpBD 的 BET 比表面积达到 885 $m^2 \cdot g^{-1}$，高于使用溶剂热法合成的 TpBD 的 BET 比表面积(537 $m^2 \cdot g^{-1}$)，也高于使用机械研磨法合成的 TpBD 的 BET 比表面积(35 $m^2 \cdot g^{-1}$)。

使用室温溶液法合成共价有机框架材料具有热稳定性和酸碱稳定性较高的特点，但是普适性却较差，因此目前为止使用这种方法成功合成优良性能的共价有机框架材料例子还不多。



图 7 TpPa-1(MC)，TpPa-2(MC)和 TpBD(MC)的机械研磨法合成示意图 [83]

Fig.7 Schematic representation of the MC synthesis of TpPa-1(MC), TpPa-2(MC), and TpBD (MC)[83].

4.2 共价有机框架材料的纯化方法

由于共价有机框架材料是多孔材料，所以其孔道可以吸附客体分子，而客体分子可能会使测得的粉末 X 射线衍射谱图中的峰强度降低，或者使气体吸附中所能吸附的气体的量降低等，从而影响对材料性能的判断。所以在合成出需要的共价有机框架材料后，对产物进行提纯以除去孔道中吸附的原料分子、低聚物以及溶剂分子，对于更好表征所得到的共价有机框架材料的各项性能具有非常重要的意义。目前常用的纯化方法包括过滤纯化法、离心纯化法、微波纯化法和索氏提取纯化法等。

4.2.1 过滤纯化法

过滤纯化法是在合成共价有机框架材料后，采用过滤操作，用溶剂冲洗所得固体来除去材料中含有的各种原料分子、低聚物等的一种纯化方法。最先报道的共价有机框架材料 COF-1 就是使用这种方法提纯的。方法是在反应结束后用过滤法分离出瓶底的白色固体，然后使用丙酮冲洗置换出的各种高沸点客体分子，再在真空 150 °C 下干燥活化所得的样品。

4.2.2 离心纯化法

离心纯化法是指在合成共价有机框架材料后，采用离心法从体系中分离出固体，然后加入溶剂置换出共价有机框架材料孔道中的客体分子，再使用离心分离除去液体，重复以上操作多次以达到纯化产物的目的。PyAn-COF[13]、TP-COF[112]、以及 PPy-COF[112] 等众多共价有机框架材料都是使用这种方法提纯的。如提纯 PyAn-COF：在反应结束后使用离心分离法得到橙色固体，然后使用溶解性较好的 DMF 离心清洗 3 次，再使用低沸点的 THF 离心清洗 5 次置换出沸点相对较高的 DMF，最后在真空 120 °C 下干燥活化，从而得到纯化后的 PyAn-COF。通过扫描电子显微镜显示，PyAn-COF 为尺寸均一的棒状晶体，

并且在使用 PyAn-COF 催化反应时也没有发现有杂质影响反应的现象。这些结果说明使用离心纯化法能有效除去产物中的低聚物得到尺度均一的共价有机框架材料。

4.2.3 微波纯化法

微波纯化法是指在合成共价有机框架材料的反应结束后，将固体产物加入到微波反应瓶内加入极性溶剂，使用微波加热提高温度，再加入溶剂溶解及置换出孔道中的客体分子，以达到纯化共价有机框架材料的目的。此方法的优点是提高温度可以提高原料分子、低聚物等杂质分子的溶解性，从而提高每次洗涤的效率。

2009 年，Cooper 小组 [82] 报道了使用微波纯化法提纯 COF-5 和 COF-102 的方法。其提纯 COF-5 的具体操作为：在合成反应结束后，通过过滤分离出固体产物，再将所得固体转移到微波反应瓶中，加入无水丙酮，使用微波反应器于 55 °C 加热 20 min，以上操作重复三次后，发现能有效除去紫色的杂质，从而得到灰色固体产物。而在提纯 COF-102 时采用类似操作，只是使用了无水四氢呋喃作为溶剂，用微波反应器在 65 °C 加热 20 min，以达到纯化效果。

4.2.4 索氏提取纯化法

索氏提取纯化法是指使用索氏提取器提纯共价有机框架材料的一种方法。这种方法可以在不使用过多溶剂的条件下有效的除去产物中难溶原料和低聚物等杂质。

2016 年，Jiang 小组 [39] 使用多种卟啉衍生物和酞菁衍生物合成出一系列卟啉-酞菁共聚二维共价有机框架材料 H_2TPP-NiPc-COF 和 H_2DPP-NiPc-COF 等。但是由于单体的溶解性比较低，所以使用一般方法很难将体系中的杂质去除干净。所以该小组选择采用索氏提取法，以无水丙酮作为溶剂提取固体产物三天，最后得到了纯化的共价有机框架材料。

5 共价有机框架材料的表征

共价有机框架材料的表征主要涉及连接方式、结构规律、孔隙度、稳定性、微观形貌等。常用的表征方法包括红外光谱、固体核磁共振、粉末 X 射线衍射、扫描电子显微镜和透射电子显微镜等。

5.1 共价有机框架材料连接方式及元素组成的表征方法

5.1.1 红外光谱

红外光谱是根据分子内原子间的相对振动或转动等信息来确定物质的分子结构和鉴别化合物的一种分析方法。在共价有机框架材料的表征中，常使用红外光谱判断产物中连接基团的类型以及反应的进行程度等。

2005 年，Yaghi 小组 [28] 在报道合成硼酸酐系列的 COF-1 和硼酸酯系列的 COF-5 时，还合成了两种参照小分子 triphenylboroxine 和 2-phenyl-1,3,2-benzodioxaborole。通过比对所得到的共价有机框架材料和参照小分子的红外光谱，可以清晰显示红外光谱中各特征峰的位置。如在 COF-1 的红外光谱(图 8(b))中 1378 cm^{-1} 处是 B－O 键的伸缩振动峰(硼酸酐的特征峰)，1342 cm^{-1} 处也是 B－O 键的伸缩振动峰(相比硼酸酐特征峰偏移了 −10 cm^{-1})，1026 cm^{-1} 处是 B－C 键的伸缩振动峰(相比参照小分子 triphenylboroxine 的红外谱位置偏移了−5 cm^{-1})，711 cm^{-1} 处是 B_3O_3 环的面外形变峰。同时通过对比 COF-1 与参照小分子 triphenylboroxine 的红外光谱，可以发现 COF-1 中氢键的峰大大减弱了(图 8(a))。

2011 年，Jiang 小组 [87] 报道了对共价有机框架材料使用 Click 反应的方法。其先在共价有机框架材料中修饰上叠氮官能团，然后使用 Click 反应将各种功能基团修饰到共价有机框架材料的孔道中。从含有不同比例叠氮官能团的 X%N_3-COF-5 红外谱图中可以观察到，在 2102 cm^{-1} 处的吸收峰强度随着叠氮官能团含量的增加而逐渐变强；而在进行过 Click 反应后，2102 cm^{-1} 处的叠氮特征吸收峰完全消失了，表明 Click 反应进行的很完全。

席夫碱系列共价有机框架材料中的特征峰是 C＝N 双键，其伸缩振动峰是在 1600–1650 cm^{-1} 之间。2012 年，Banerjee 小组 [33] 报道了含 β-酮烯胺(β-ketoenamine)构建单元的共价有机框架材料 TpPa-1。经红外光谱图显示 TpPa-1 中原料 Tp 中羰基 C＝O 双键的伸缩振动峰(1639 cm^{-1})和原料 Pa-1 中 N－H 伸缩振动峰(3100–3300 cm^{-1})都彻底消失了，说明反应进行得很完全。但是在 TpPa-1 的红外光谱图中却没有出现席夫碱系列的 C＝N 双键，而是出现了一个很强的 C＝C 伸缩振动峰(1578 cm^{-1})，其与参照物小分子 2,4,6-tris-[(phenylamino)methylene]cyclohexane-1,3,5-trione 的红外光谱图中出现 C＝C 伸缩振动峰的位置相同，从而证实共价有机框架材料 TpPa-1 中的羟基和参照小分子中的羟基一样在经历了烯醇式向酮式的转化之后，最后以酮式的结构存在。

总之，红外光谱提供了分析共价有机框架材

料连接方式、官能团以及反应进行程度等信息的一种手段，因此在共价有机框架材料的研究中得到了广泛地应用。

5.1.2 固体核磁共振

固体核磁共振技术(SSNMR)是广泛用于固体材料(如沸石、有机聚合物和金属有机骨架材料等)的分析技术，其常常通过比对共价有机框架材料与原料分子以及参照物分子的谱图确定对应元素的原子连接方式。共价有机框架材料中的许多原子具备核自旋，使得这些原子具有核磁共振活性。在液体中，由于分子的运动很快，导致核磁共振谱线增宽的各种相互作用可以平均掉，从而获得的液体核磁谱图的分辨率很高；对于固态，由于分子的快速运动受到各种限制，化学位移、各向异性等的存在使谱线增宽严重，因此固体核磁共振分辨率较低。

2011 年，Wang 小组 [88] 合成了一种共价有机框架材料 COF-LZU1，之后又通过配位反应将 Pd(II) 引入共价有机框架材料的孔道中制得 Pd/COF-LZU1。在实验中，该研究小组使用 ^{13}C CP/MAS NMR 对 COF-LZU1、Pd/COF-LZU1、催化一次的 Pd/COF-LZU1 以及催化四次的 Pd/COF-LZU1 进行了表征和比较(图 9)。研究发现，在引入 Pd(II)后，苯环位置的谱图没有发生什么变化，说明在引入 Pd(II)的过程中 Pd/COF-LZU1 的骨架结构没有发生变化。而在 Pd/COF-LZU1 的谱图中 179 和 23 处多了两个新的峰，这两个峰分别对应 $Pd(OAc)_2$ 中羧基和甲基。并且 Pd/COF-LZU1 中 $Pd(OAc)_2$ 的羧基峰相比于未配位的 $Pd(OAc)_2$ 向高场位移了 11，这说明在 Pd/COF-LZU1 中 $Pd(OAc)_2$ 与 COF-LZU1 骨架形成了很强的结合作用。另一方面，Pd/COF-LZU1 还可以用作非均相催化剂高效的催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应。但是从 ^{13}C CP/MAS NMR 谱图中发现，催化过 Suzuki-Miyaura 偶联反应后的 Pd/COF-LZU1 谱图并没有发生大的变化，说明其原子结构维持不变。

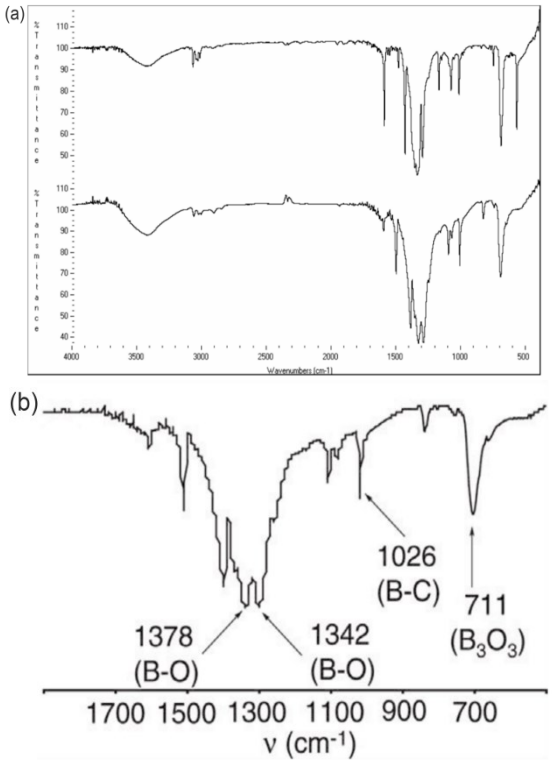


图 8 (a) triphenylboroxine (上)和 COF-1 (下)的红外光谱; (b)COF-1 的红外光谱 [28]

Fig.8 (a)FTIR spectra of triphenylboroxine(top) and COF-1 (bottom); (b)FTIR spectra of COF-1 [28].

5.1.3 元素分析

元素分析是一种或一系列确定样品元素组成的常用方法。元素分析法中最常用的是燃烧法，即充分燃烧样品使其中元素转化为与其相对应的氧化物后，定性或定量测定样品中的元素组成。通过元素分析可以得到共价有机框架材料中碳氢氮的含量百分比，但是由于含碳量较高的多孔材料的不完全燃烧，所以所得的含量和理论含量往往会有偏差 [42]。

5.2 共价有机框架材料形貌的表征

5.2.1 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜(SEM)是用于观察固体表面超微结构的形态及组成的一种微观形貌观察手

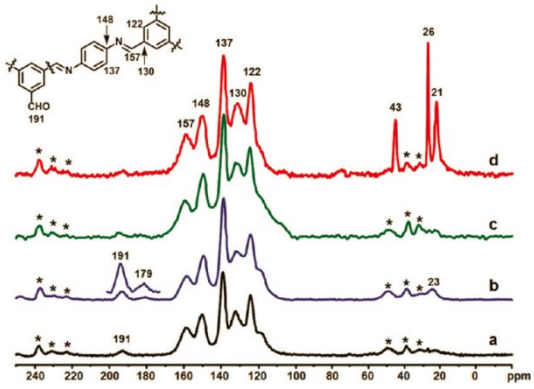


图 9 COF-LZU1 (a，黑色)，Pd / COF-LZU1 (b，蓝色)的 ^{13}C CP / MAS NMR 光谱,第一次循环使用后(c，绿色)和第四次循环使用后(d，红色）的 Pd/COF-LZU1 [88]

Fig.9 ^{13}C CP/MAS NMR spectra of COF-LZU1 (a, black), Pd/COF-LZU1 (b, blue), Pd/COF-LZU1 after the first cycle use (c, green)and after the fourth cycle use (d, red) (color online)[88].

段。当扫描电子束与样品发生交互作用后会产生多种信号，包括二次电子、吸收电子、俄歇电子、背散射电子及 X 射线等，其中最主要的是二次电子。扫描电子显微镜一般是使用电子束在样品表面扫描，然后将产生的二次电子用特制的探测器收集，形成电信号运送到显像管，最后在荧光屏上显示物体。由于显微镜的分辨率受使用波长的限制，而高能电子束的波长又远小于可见光的波长，因此电子显微镜的理论分辨率(约 0.2 nm)远高于光学显微镜的分辨率(约 200 nm)。

2008 年，在 Jiang 小组 [15] 报道的二维共价有机框架材料 PPy-COF 的研究中，使用扫描电子显微镜研究发现 PPy-COF 颗粒均为规则的立方体形貌，不存在带状、纤维状、球状或者棒杆状等形状。之后，Jiang 小组 [13] 又在二维席夫碱系列共价有机框架材料 Py-An COF 的研究中，通过扫描电子显微镜观察发现 Py-An COF 均为尺度均一的规则的棒杆状形貌(图 10(a))。2015 年，Banerjee 小组 [89] 报道了一种合成具有介孔壁的共价有机框架中空球的方法。在使用溶剂热法处理 72 小时后，通过扫描电子显微镜观察到大量相互连接的直径在 0.5–4 μm 之间的中空球状的 COF-DhaTab，并且还观察到在超声分散过程中产生球壁损坏的球内腔(图 10(b))。

5.2.2 透射电子显微镜

由于透射电子显微镜的分辨率能够达到 0.2 nm 左右，所以使用高分辨透射电子显微镜观测可以分辨出共价有机框架材料的骨架结构、孔道形状以及其层状结构等。在 Jiang 小组 [13] 报道的二维共价有机框架材料 Py-An COF 的高分辨透射电子显微图像中可以清晰看到整齐排布的网状结构图样(图 11(a))，进一步放大后可以辨认出 Py-An COF 的四边形的开孔结构。另外在 Jiang 小组 [90] 报道的二维共价有机框架材料 TPB-DMTP-COF 中，通过高分辨透射电子显微图像可以辨认出其六边形的开孔结构和整齐堆叠的层状结构(图 11(b))。

5.3 共价有机框架材料结晶性的表征方法

目前，表征共价有机框架材料晶体结构的主要方式是使用粉末 X 射线衍射(PXRD)进行测试，通过衍射峰信号的强弱来判断材料结晶度的高低。其工作原理是使用单色 X 射线照射多晶样品，然后通过无数取向不同的晶粒来获得满足布拉格方程的 θ 角，最后由计算得到的晶面信息，结合拓扑学知识和借助计算模拟就可以解析出所得的共价有机框架材料的晶体结构。

Jiang 小组 [13] 使用 TFPPy 和 DAAn 两种单体合成出了一种共价有机框架材料 Py-An COF。通过比对实验衍射数据、AA 和 AB 的模拟堆叠衍射数据得出 Py-An COF 是 AA 堆叠结构(图 12)。在 Py-An COF 结构中 An 分子相互重合堆叠，并且 An 分子边缘上的三个氢原子可以和孔道中客体分子上的 An 衍生物形成三组 C—H···π 作用，这种相互作用使得 Py-An COF 成为 Diels–Alder 反应的一种高效非均相催化剂。

6 共价有机框架材料的应用

6.1 在气体吸附中的应用

共价有机框架材料较轻的质地、较大的比表面积、可控的孔径分布、较好的可修饰性和稳定的刚性拓扑结构使其在气体吸附与存储方面有着较大的优势。而对于共价有机框架材料气体吸附

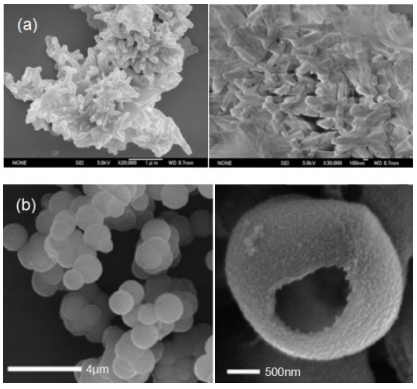


图 10 (a)Py-An COF 的扫描电子显微镜图像 [13]；(b)空心球型 COF-DhaTab 的扫描电子显微镜图像 [89]

Fig.10 (a) SEM images of Py-An COF[13]; (b) SEM images of COF-DhaTab hollow spheres[89].

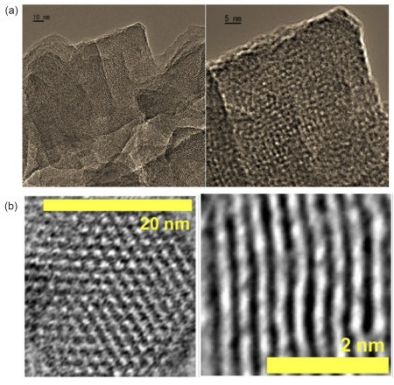


图 11 (a) Py-An COF 的透射电子显微镜图像 [13]；(b) TPB-DMTP-COF 的透射电子显微镜图像 [90]

Fig.11 (a) TEM images of Py-An COF[13]; (b) TEM images of TPB-DMTP-COF[90].

法则是测量所有表面的最佳方法，包括不规则的表面和开孔内部的表面。通过分析气体吸附等温线可以得到材料的孔体积、孔径分布、比表面积以及粒度分布等信息。另外，大量不同功能修饰的共价有机框架可通过调节孔度量 [85]、稳定框架本身 [91] 和改善与气体相互作用 [92–94] 等方式增强在能量储存和催化转化方面的应用 [95,96]。并且，用化学转化的分子概念可以证明，这些经修改的共价有机框架，不会损失其结晶度或孔隙度 [97]。

6.1.1 氮气的吸附

共价有机框架材料的孔隙率和比表面积可以通过氮气吸附来测试。如在 COF-1 和 COF-5 的表征中，研究者采用在 77 K 下氮气吸附等温线来研究材料的孔道性质(图 13)。由图 13A 可以观察到相对压力 p/p_0 在 10^{-5}–10^{-1} 范围内有一个急剧的吸附过程，这是典型的微孔材料的特性。当 p/p_0 在 0.04–0.1 范围时，计算得到其 BET 比表面积为 711 $m^2 \cdot g^{-1}$，且 p/p_0 为 0.90 时孔体积为 0.32 $cm^3 \cdot g^{-1}$。并且通过 de Boer statistical thickness (*t*-plot)分析法得出在总比表面积为 711 $m^2 \cdot g^{-1}$ 中有 587 $m^2 \cdot g^{-1}$ (83%)是微孔，而 124 $m^2 \cdot g^{-1}$(17%)则是介孔。与 COF-1 不同，COF-5 的氮气吸附等温线是典型的 IV 型吸附等温线，说明 COF-5 是一种典型的介孔材料。由图 13C 观察到当 p/p_0 在 0.11–0.15 范围内有一个急剧的吸附过程，这是由其狭窄的介孔分布引起的。另外 COF-5 的氮气脱附过程中不存在滞后现象，这是含有孔径小于 4 nm 的六边形一维介孔的材料的共同特征。经测试，COF-5 的 BET 比表面积高达 1590 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔体积高达 0.998 $cm^3 \cdot g^{-1}$。

6.1.2 氩气的吸附

氩气的吸附同样可以用于共价有机框架材料孔道的表征。2007 年，Yaghi 小组 [31] 报道了三种具有不同孔径的二维共价有机框架材料 COF-6、COF-8 和 COF-10 的合成(图 14)。研究者使用 87 K 下的氩气吸附表征了三种共价有机框架材料的孔道性质。其中 COF-6 的氩气吸附等温曲线为 I 型，说明 COF-6 是一种微孔材料，而 COF-8 和 COF-10 的氩气吸附等温曲线为 IV 型，说明 COF-8 和 COF-10 为介孔材料。应用 Langmuir 模型对低压区进行计算得到 COF-6、COF-8 和 COF-10 的比表面积分别为 980、1400 和 2080 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔体积分别为 0.32、0.69 和 1.44 $cm^3 \cdot g^{-1}$，孔径分别为 0.64、1.87 和 3.41 nm，与通过晶体结构计算得到的数据很相近。

6.1.3 氢气的吸附

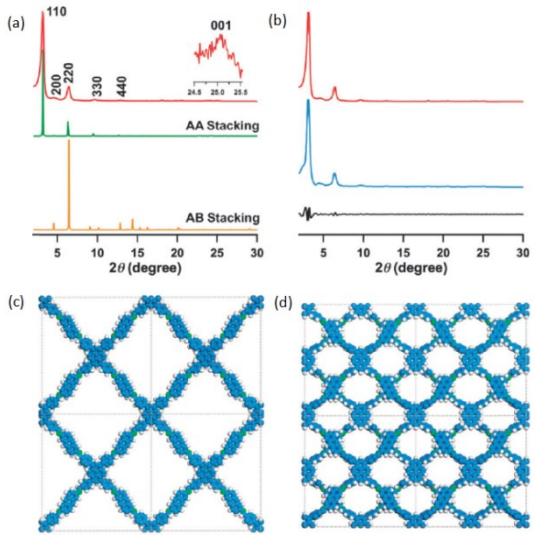


图 12 (a)通过使用 AA 堆叠(绿色)和 AB 堆叠(橙色)模拟实验观察到的 Py-An-COF XRA 谱(红色)；(b)实验观察到的 Py-An-COF(红色)，Pawley 细化(蓝色)和它们的差异(黑色)的 XRA 谱；(c) AA 堆叠模式的晶体结构；(d) AB 堆叠模式的晶体结构 [13]

Fig.12 (a) XRA profiles of Py–An-COF experimentally observed (red),simulated by using AA-stacking (green) and AB-stacking (orange) modes; (b) XRA profiles of Py-An-COF experimentally observed (red), Pawley refinement (blue), and their difference (black); Crystal structures of (c)the AA-stacking and (d) the AB-stacking modes[13].

作为 21 世纪的清洁能源，氢气具有优异的燃烧性能和高的化学能量密度，因此被视为化石燃料的理想替代品 [98,99]。而对于商业用氢，高效安全储存氢气是主要任务之一，所以大量的研究主要集中在材料的储氢性能上。由于共价有机框架材料易在孔道表面引入氢气分子负载活性位点等特点，故具有很好的储氢优势，且又可以很快地实现对氢气的吸附和分离，所以共价有机框架材料对氢气的吸附性能一直是近年来的研究热点。

2013 年，Wang 小组 [7] 报道了系列 2D COFs 和 3D COFs 在储氢方面的应用。该课题组选用具有正四面体拓扑结构的四苯甲烷硼酸衍生物通过自聚或者与六羟基苯并菲的共聚，获得系列 3D COFs：COF-102、COF-103、COF-105、COF-108。其中比表面积分别为 3472 和 4210 $mg \cdot g^{-1}$ 的 COF-102 和 COF-103 在氢气储存上展现出色的性能。经测试 COF-102 和 COF-103 的储氢能力在 3.5 MPa，77 K 下分别达到 72 和 70.11 $mg \cdot g^{-1}$，接近报道的具有最佳储氢性能的金属有机骨架聚合物 MOF-177 (75 $mg \cdot g^{-1}$)和 MOF-5 (76 $mg \cdot g^{-1}$)，也远

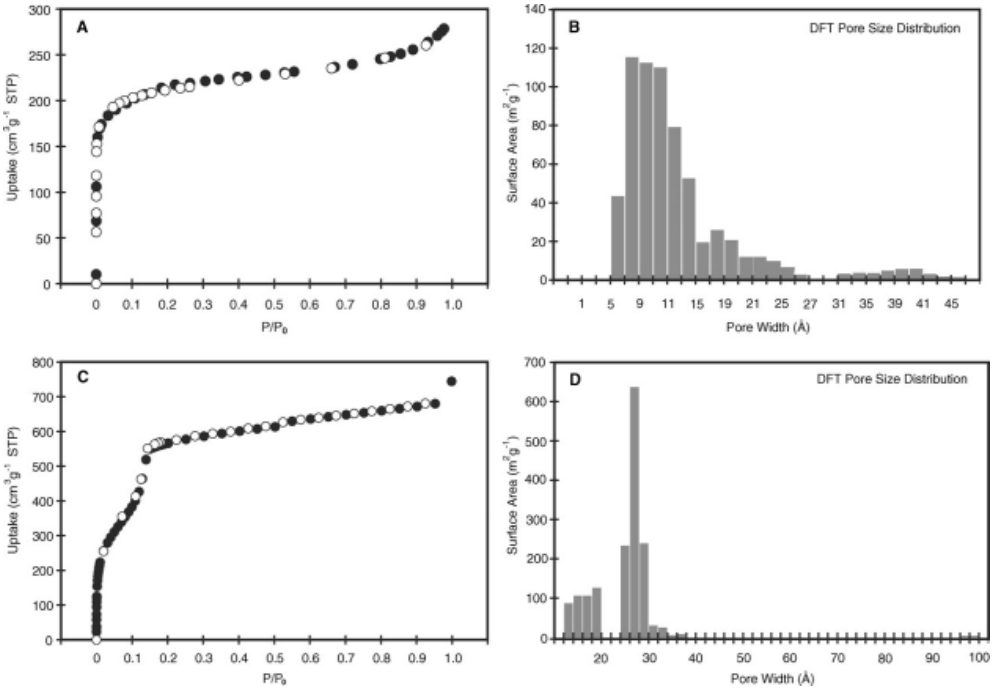


图 13　在 77 K 下测量的 COF-1 (A)和 COF-5 (C)的氮气吸附等温线和(B) COF-1 和(D) COF-5 在将 DFT 模型拟合到吸附数据后计算的孔径直方图 [28]

Fig.13　Nitrogen gas adsorption isotherms for COF-1 (A) and COF-5 (C) measured at 77 K and pore size histograms for (B) COF-1 and (D) COF-5 calculated after fitting DFT models to adsorption data[28].

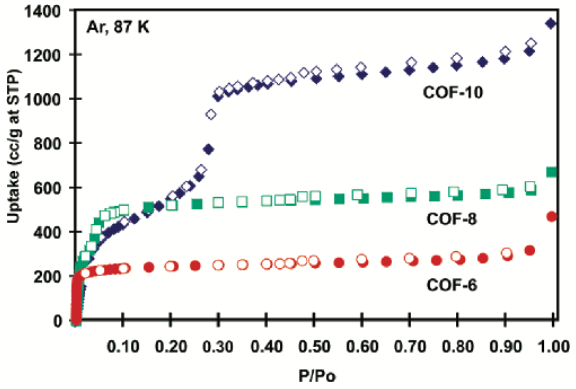


图 14　COF-6 (红色)，COF-8 (绿色)和 COF-10 (蓝色)的可逆气体吸附和解吸等温线 [31]

Fig.14　Reversible gas adsorption and desorption isotherms for COF-6 (red), -8 (green), and -10 (blue)[31].

Color online.

远高于 2D COFs 的储氢能力，如：COF-1 为 15 $mg·g^{-1}$、COF-5 为 36 $mg·g^{-1}$、COF-6 为 23 $mg·g^{-1}$、COF-8 为 35 $mg·g^{-1}$ 和 COF-10 为 39 $mg·g^{-1}$ 等。这些结果表明，相比于 2D COFs，3D COFs 由于其特殊的三维骨架结构，所以具有更高的比表面积、更低的晶体密度和更强的气体吸附能力，因而比 2D COFs 具有更大的应用范围。

6.2　在催化中的应用

目前，最先进的催化剂是铂(Pt)和贵金属氧化物，但它们的稀缺性和高成本阻碍了清洁技术的商业应用。因此，有必要找到具有类似催化活性以代替贵金属的较便宜的替代物 [100,101]。2011 年，Wang 小组 [88] 首次利用 1,4-对苯二胺与 1,3,5-三苯甲醛缩聚合成比表面积 410 $m^2·g^{-1}$，孔径 1.8 nm 的 2D COF-LZUI 材料，然后在常温条件下合成出产率 > 95%的 Pd/COF-LZUI，而该材料能够高效地催化 Suzuki-Miyaum 偶联反应。同年，Fischer 小组 [102] 研究了 3D 结构的 COF-102(孔直径为 0.89 nm，密度为 0.41 $g·cm^{-3}$)在真空条件下捕获二茂铁分子进入其纳米孔道结构，发现其负载量可高达 42%。这为共价有机框架在催化领域的研究奠定了基础。

2016 年，Cui 小组 [103] 把 4,4'-二氨基二苯基甲烷的 TADDOL 衍生四醛的亚胺缩合嵌入到具有手性官能团的二维共价有机框架构建中。在用 $Ti(O^iPr)_4$ 对 TADDOL 单元的手性二羟基进行合成改性后，发现材料是很好的非均相催化剂。同年，Wang 小组 [104] 由含有手性吡咯烷的结构单元成功构建出两个手性共价有机框架 LZU-72 和 LZU-76。实验结果表明，这些手性共价有机框架在结构上是稳定的，并且具有优良的催化性能。

2016 年，Ma 小组 [105] 将催化活性的线性离子聚合物包封在载有路易斯酸的 COF-TpBpy 的通道内，证明了协同多相催化的新策略。

另外，通过对微孔材料的研究发现，掺杂金属可提高材料的催化性能。2014 年，Banerjee 小组 [106] 将 Pd(0)和 Pd(II)吸附到微孔材料 TpPa-1 内部制备金属 Pd 掺杂的 COFs 材料：Pd(0)@TpPa-1 和 Pd(II)@TpPa-1。研究表明，Pd(0)@TpPa-1 对催化无铜参与的 Sonogashira 偶联、Heck 偶联和 Heck-Sonogashira 交叉偶联反应效果较好，Pd(II)@TpPa-1 在酸性条件下对分子内的氧化芳基合成表现出较好的催化效果。这是首例报道的将不同价态的同一金属 Pd(0)和 Pd(II)掺杂到同一底物 TpPa-1 上，使反应物与底物之间形成具有催化活性的非均相催化系统。

6.3 在光电领域中的应用

共价有机框架可以将 π 共轭体系延展到三维结构中，扩大 π 电子的离域区间以及抑制共轭单元间的 π–π 相互作用，因此共价有机框架拥有较高的电子迁移率和卓越的光电导性，在光电领域方面具有很好的应用前景。

自 2007 年首次发现共价有机框架激光荧光光谱以来，不断有科研工作者投入共价有机框架在光电领域的性能研究。其中 Jiang 小组 [107] 实现了具有酞菁结构的 NiPc-COF 和卟啉结构的 H_2P-COF，ZnP-COF 等材料在光电方面的应用。此外，Jiang 小组 [108] 又通过改变光照和热处理条件，首次得到可由外界刺激控制其气体吸附、储存、传感及半导体等性能的光敏智能复合型材料 Ph-An-COF，为今后共价有机框架设计应用于智能材料领域提供了参考。

近年来，三嗪共价有机聚合物(CTFs)也逐渐用于光电领域，因为通过氰基三聚形成的三嗪结构单元为层与层平行重叠排列的二维晶形材料，并且具有强的 π–π 共轭特性，有利于材料中电子的转移和传输。2014 年，Zwijnenburg 和 Adams 小组 [109] 对三嗪材料的结构和光学性能进行了研究，发现在没有成环的低聚物中，荧光很弱；成环后的三嗪材料 CTF-1 的吸收光谱和荧光光谱表明 CTFs 材料具有非常强的荧光，证明了三嗪环是 CTFs 材料发出荧光的原因。这些研究成果对今后共价有机框架在光电应用领域的研究有很好的推动作用。

2017 年，Banerjee 小组 [110] 将氧化还原活性氢醌部分(H_2Q)精确整合到用于电容器应用的微孔二维共价有机框架中，合成了两种氧化还原活性 COFs：TpPa-$(OH)_2$ 和 TpBD-$(OH)_2$。其中，TpPa-$(OH)_2$ 在三电极配置 0.5 $A\cdot g^{-1}$ 的电流密度下表现出最高比电容 416 $F\cdot g^{-1}$，而在两电极配置 0.2 $A\cdot g^{-1}$ 的电流密度下表现出最高比电容 214 $F\cdot g^{-1}$。此外，还显示了在三电极配置中 10000 次循环后 66%的电容保持率和在两电极配置中 10000 次循环后 88%电容保持率。

7 结论与展望

共价有机框架材料已经发展了十余年，由于其具有比表面积高、密度低、结构多样以及热稳定性高等优点，在气体存储 [7]、吸附 [111]、光电 [112]、催化 [88] 等领域具有潜在的应用前景。但是，毕竟共价有机框架材料发展的时间很短，相比于其他传统多孔材料的工业应用还差得远，在许多方面依然面临着大量挑战。例如：如何设计合成性能优异的共价有机框架材料，如何提高共价有机框架材料的综合性能，如何增强共价有机框架材料在工业的实用性等。由于在实际应用中共价有机框架材料的性能不尽完美，这也为我们指明了今后主要的研究方向：(1)寻找新的途径发展低成本、高比表面积、结构可控的共价有机框架材料；(2)加强共价有机框架材料的功能化研究，拓宽其应用领域，以期获得功能更加优异的新材料。

References

(1) Wu, D.; Xu, F.; Sun, B.; Fu, R.; He, H.; Matyjaszewski, K. *Chem. Rev*. **2012,** *112*, 3959. doi: 10.1021/cr200440z

(2) Xu, S.; Luo, Y.; Tan, B. Macromol. *Rapid Comm.* **2013,** *34*, 471. doi: 10.1002/marc.201200788

(3) McKeown, N. B.; Budd, P. M. *Chem. Soc. Rev.* **2006,** *35*, 675. doi: 10.1002/marc.201200788

(4) Xu, Y.; Jin, S.; Xu, H.; Nagai, A.; Jiang, D. *Chem. Soc. Rev.* **2013,** *42*, 8012. doi: 10.1039/C3CS60160A

(5) Ben, T.; Ren, H.; Ma, S.; Cao, D.; Lan, J.; Jing, X.; Wang, W.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M.; Qiu, S.; Zhu, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009,** *121*, 9621. doi: 10.1002/ange.200904637

(6) Feng, X.; Ding, X.; Jiang, D. *Chem. Soc. Rev.* **2012,** *41*, 6010. doi: 10.1039/C2CS35157A

(7) Ding, S.-Y.; Wang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013,** *42*, 548. doi: 10.1039/C2CS35072F

(8) Huang, N.; Wang, P.; Jiang, D. *Nat. Rev. Mater.* **2016,** *1*, 16068. doi: 10.1038/natrevmats.2016.68

(9) Yang, H.; Du, Y.; Wan, S.; Trahan, G. D.; Jin, Y.; Zhang, W. *Chem. Sci*. **2015,** *6*, 4049. doi: 10.1039/C5SC00894H

(10) Qian, H.-L.; Yang, C.-X.; Yan, X.-P. *Nat. Commun.* **2016,** *7*, 12104.

doi: 10.1038/ncomms12104

(11) Zeng, Y.; Zou, R.; Zhao, Y. *Adv. Mater.* **2016,** *28*, 3032. doi: 10.1002/adma.201670105

(12) Wei, H.; Chai, S.; Hu, N.; Yang, Z.; Wei, L.; Wang, L. *Chem. Commun.* **2015,** *51*, 12178. doi: 10.1039/C5CC04680G

(13) Wu, Y.; Xu, H.; Chen, X.; Gao, J.; Jiang, D. *Chem. Commun.* **2015,** *51*, 10096. doi: 10.1039/C5CC03457D

(14) Xu, H.; Chen, X.; Gao, J.; Lin, J.; Addicoat, M.; Irle, S.; Jiang, D. *Chem. Commun.* **2014,** *50*, 1292. doi: 10.1039/C3CC48813F

(15) Wan, S.; Guo, J.; Kim, J.; Ihee, H.; Jiang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009,** *48*, 5439. doi: 10.1002/anie.200900881

(16) Furukawa, H.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc*. **2009,** *131*, 8875. doi: 10.1021/ja9015765

(17) Pachfule, P.; Kandambeth, S.; Díaz, D. D.; Banerjee, R. *Chem. Commun.* **2014,** *50*, 3169. doi: 10.1039/C3CC49176E

(18) El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza-Cortés, J. L.; Côté, A. P.; Taylor, R. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2007,** *316*, 268. doi: 10.1126/science.1139915

(19) Zang, L.; Che, Y.; Moore, J. S. *Acc. Chem. Res.* **2008,** *41*, 1596. doi: 10.1021/ar800030w

(20) O'Keeffe, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009,** *38*, 1215. doi: 10.1039/B802802H

(21) Thomas, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010,** *49*, 8328. doi: 10.1002/anie.201000167

(22) Mastalerz, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008,** *47*, 445. doi: 10.1002/anie.200703871

(23) Tan, J.; Namuangruk, S.; Kong, W.; Kungwan, N.; Guo, J.; Wang, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016,** *128*, 14185. doi: 10.1002/ange.201606155

(24) Huang, N.; Zhai, L.; Coupry, D. E.; Addicoat, M. A.; Okushita, K.; Nishimura, K.; Heine, T.; Jiang, D. *Nat. Commun.* **2016,** *7*, 12325. doi: 10.1038/ncomms12325

(25) Medina, D. D.; Rotter, J. M.; Hu, Y.; Dogru, M.; Werner, V.; Auras, F.; Markiewicz, J. T.; Knochel, P.; Bein, T. *J. Am. Chem. Soc*. **2015,** *137*, 1016. doi: 10.1021/ja510895m

(26) Huang, N.; Ding, X.; Kim, J.; Ihee, H.; Jiang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015,** *127*, 8828. doi: 10.1002/ange.201503902

(27) Pang, Z.-F.; Zhou, T.-Y.; Liang, R.-R.; Qi, Q.-Y.; Zhao, X. *Chem. Sci.* **2017,** doi: 10.1039/C6SC05673C.

(28) Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005,** *310*, 1166. doi: 10.1126/science.1120411

(29) Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008,** *47*, 3450. doi: 10.1002/anie.200705710

(30) Jackson, K. T.; Reich, T. E.; El-Kaderi, H. M. *Chem. Commun.* **2012,** *48*, 8823. doi: 10.1039/C2CC33583B

(31) Côté, A. P.; El-Kaderi, H. M.; Furukawa, H.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc*. **2007,** *129*, 12914. doi: 10.1021/ja0751781

(32) Spitler, E. L.; Koo, B. T.; Novotney, J. L.; Colson, J. W.; Uribe-Romo, F. J.; Gutierrez, G. D.; Clancy, P.; Dichtel, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011,** *133*, 19416. doi: 10.1021/ja206242v

(33) Kandambeth, S.; Mallick, A.; Lukose, B.; Mane, M. V.; Heine, T.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc*. **2012,** *134*, 19524. doi: 10.1021/ja308278w

(34) Zeng, Y.; Zou, R.; Luo, Z.; Zhang, H.; Yao, X.; Ma, X.; Zou, R.; Zhao, Y. *J. Am. Chem. Soc*. **2015,** *137*, 1020. doi: 10.1021/ja510926w

(35) Chen, X.; Addicoat, M.; Jin, E.; Xu, H.; Hayashi, T.; Xu, F.; Huang, N.; Irle, S.; Jiang, D. *Sci. Rep*. **2015,** *5*, 14650. doi: 10.1038/srep14650

(36) Ding, X.; Guo, J.; Feng, X.; Honsho, Y.; Guo, J.; Seki, S.; Maitarad, P.; Saeki, A.; Nagase, S.; Jiang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011,** *50*, 1289. doi: 10.1002/anie.201005919

(37) Ding, X.; Feng, X.; Saeki, A.; Seki, S.; Nagai, A.; Jiang, D. *Chem. Commun.* **2012,** *48*, 8952. doi: 10.1039/C2CC33929C

(38) Feng, X.; Liu, L.; Honsho, Y.; Saeki, A.; Seki, S.; Irle, S.; Dong, Y.; Nagai A, Jiang D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012,** *51*, 2618. doi: 10.1002/ange.201106203

(39) Feng, X.; Ding, X.; Chen, L.; Wu, Y.; Liu, L.; Addicoat, M.; Irle, S.; Dong, Y.; Jiang, D. *Sci. Rep*. **2016,** *6*, 32944. doi: 10.1038/srep32944

(40) Dalapati, S.; Jin, S.; Gao, J.; Xu, Y.; Nagai, A.; Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc*. **2013,** *135*, 17310. doi: 10.1021/ja4103293

(41) Jin, S.; Sakurai, T.; Kowalczyk, T.; Dalapati, S.; Xu, F.; Wei, H.; Chen, X.; Gao, J.; Seki, S.; Irle, S.; Jiang, D. *Chem-Eur. J.* **2014,** *20*, 14608. doi: 10.1002/chem.201402844

(42) Alahakoon, S. B.; Thompson, C. M.; Nguyen, A. X.; Occhialini, G.; McCandless, G. T.; Smaldone, R. A. *Chem. Commun.* **2016,** *52*, 2843. doi: 10.1039/C5CC10408D

(43) Dalapati, S.; Addicoat, M.; Jin, S.; Sakurai, T.; Gao, J.; Xu, H.; Irle, S.; Seki, S.; Jiang, D. *Nat. Commun.* **2015,** *6*, 7786. doi: 10.1038/ncomms8786

(44) Zhou, T.-Y.; Xu, S.-Q.; Wen, Q.; Pang, Z.-F.; Zhao, X. *J. Am. Chem. Soc*. **2014,** *136*, 15885. doi: 10.1021/ja5092936

(45) Dalapati, S.; Jin, E.; Addicoat, M.; Heine, T.; Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc*. **2016,** *138*, 5797. doi: 10.1021/jacs.6b02700

(46) Uribe-Romo, F. J.; Hunt, J. R.; Furukawa, H.; Klöck, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc*. **2009,** *131*, 4570. doi: 10.1021/ja8096256

(47) Fang, Q.; Wang, J.; Gu, S.; Kaspar, R. B.; Zhuang, Z.; Zheng, J.; Guo, H.; Qiu, S.; Yan, Y. *J. Am. Chem. Soc*. **2015,** *137*, 8352. doi: 10.1021/jacs.5b04147

(48) Waller, P. J.; Lyle, S. J.; Osborn Popp, T. M.; Diercks, C. S.; Reimer, J. A.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016,** *138*, 15519.

doi: 10.1021/jacs.6b08377

(49) El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza-Cortes, J. L.; Côté, A. P.; Taylor, R. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2007,** *316*, 268. doi: 10.1126/science.1139915

(50) Diercks, C. S.; Yaghi, O. M. *Science* **2017,** *355*, 6328. doi: 10.1126/science.aal1585

(51) O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev*. **2012,** *112*, 675. doi: 10.1021/cr200205j

(52) O'Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2008,** *41*, 1782. doi: 10.1021/ar800124u

(53) Ockwig, N. W.; Delgado-Friedrichs, O.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res*. **2005,** *38*, 176. doi: 10.1021/ar020022l

(54) Dalapati, S.; Addicoat, M.; Jin, S.; Sakurai, T.; Gao, J.; Xu, H.; Irle, S.; Seki, S.; Jiang, D. *Nat. Commun.* **2015,** *6*, 7786. doi: 10.1038/ncomms8786

(55) Lin, G.; Ding, H.; Yuan, D.; Wang, B.; Wang, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2016,** *138*, 3302. doi: 10.1021/jacs.6b00652

(56) Fang, Q.; Gu, S.; Zheng, J.; Zhuang, Z.; Qiu, S.; Yan, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014,** *53*, 2878. doi: 10.1002/anie.201310500

(57) Hunt, J. R.; Doonan, C. J.; Levangie, J. D.; Côté, A. P.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008,** *130*, 11872. doi: 10.1021/ja805064f

(58) Du, Y.; Yang, H.; Whiteley, J. M.; Wan, S.; Jin, Y.; Lee, S. H.; Zhang, W. *Angew. Chem*. **2016,** *128*, 1769. doi: 10.1002/ange.201509014

(59) Uribe-Romo, F. J.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Oisaki, K.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011,** *133*, 11478. doi: 10.1021/ja204728y

(60) Nagai, A.; Chen, X.; Feng, X.; Ding, X.; Guo, Z.; Jiang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013,** *52*, 3770. doi: 10.1002/anie.201300256

(61) Guo, J.; Xu, Y.; Jin, S.; Chen, L.; Kaji, T.; Honsho, Y.; Addicoat, M. A.; Kim, J.; Saeki, A.; Ihee, H.; Seki, S.; Irle, S.; Hiramoto, M.; Gao, J.; Jiang, D. *Nat. Commun.* **2013,** *4*, 2736. doi: 10.1038/ncomms3736

(62) Zhuang, X.; Zhao, W.; Zhang, F.; Cao, Y.; Liu, F.; Bi, S.; Feng, X. *Polym. Chem*. **2016,** *7*, 4176. doi: 10.1039/C6PY00561F

(63) DeBlase, C. R.; Silberstein, K. E.; Truong, T. T.; Abruña, H. D.; Dichtel, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013,** *135*, 16821. doi: 10.1021/ja409421d

(64) Waller, P. J.; Lyle, S. J.; Osborn Popp, T. M.; Diercks, C. S.; Reimer, J. A.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016,** *138*, 15519. doi: 10.1021/jacs.6b08377

(65) Jackson, K. T.; Reich, T. E.; El-Kaderi, H. M. *Chem.Commun.* **2012,** *48*, 8823. doi: 10.1039/C2CC33583B

(66) Nath, B.; Li, W.-H.; Huang, J.-H.; Wang, G.-E.; Fu, Z.-H.; Yao, M.-S.; Xu, G. *CrystEngComm*. **2016,** *18*, 4259. doi: 10.1039/C6CE00168H

(67) Li, Y.; Yang, R. T. *AIChE J.* **2008,** *54*, 269. doi: 10.1002/aic.11362

(68) Lanni, L. M.; Tilford, R. W.; Bharathy, M.; Lavigne, J. J. *J. Am. Chem. Soc*. **2011,** *133*, 13975. doi: 10.1021/ja203807h

(69) DeBlase, C. R.; Silberstein, K. E.; Truong, T.-T.; Abruña, H. D.; Dichtel, W. R. *J. Am. Chem. Soc*. **2013,** *135*, 16821. doi: 10.1021/ja409421d

(70) Matsumoto, M.; Dasari, R. R.; Ji, W.; Feriante, C. H.; Parker, T. C.; Marder, S. R.; Dichtel, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2017,** *139,* 4999. doi: 10.1021/jacs.7b01240

(71) Li, Z.; Zhi, Y.; Feng, X.; Ding, X.; Zou, Y.; Liu, X.; Mu, Y. *Chem. Eur. J.* **2015,** *21*, 12079. doi: 10.1002/chem.20150120

(72) Li, Z.; Zhang, Y.; Xia, H.; Mu, Y.; Liu, X. *Chem. Commun.* **2016,** *52*, 6613. doi: 10.1039/C6CC01476C

(73) Fang, Q.; Zhuang, Z.; Gu, S.; Kaspar, R. B.; Zheng, J.; Wang, J.; Qiu, S.; Yan, Y. *Nat. Commun.* **2014,** *5*, 4503. doi: 10.1038/ncomms5503

(74) Palkovits, R.; Antonietti, M.; Kuhn, P.; Thomas, A.; Schüth, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009,** *48*, 6909. doi: 10.1002/anie.200902009

(75) Chan-Thaw, C. E.; Villa, A.; Katekomol, P.; Su, D.; Thomas, A.; Prati, L. *Nano Lett.* **2010,** *10*, 537. doi: 10.1021/nl904082k

(76) Chan-Thaw, C. E.; Villa, A.; Prati, L.; Thomas, A. *Chem. Eur. J.* **2011,** *17*, 1052. doi: 10.1002/chem.201000675

(77) Peng, Y.; Wong, W. K.; Hu, Z.; Cheng, Y.; Yuan, D.; Khan, S. A.; Zhao, D. *Chem. Mater.* **2016,** *28*, 5095. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01954

(78) Colson, J. W.; Woll, A. R.; Mukherjee, A.; Levendorf, M. P.; Spitler, E. L.; Shields, V. B.; Spencer, M. G.; Park, J.; Dichtel, W. R. *Science* **2011,** *332*, 228. doi: 10.1126/science.1202747

(79) Bojdys, M. J.; Jeromenok, J.; Thomas, A.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2010,** *22*, 2202. doi: 10.1002/adma.200903436

(80) Kappe, C. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004,** *43*, 6250. doi: 10.1002/anie.200400655

(81) Kappe, C. O.; Dallinger, D. *Mol. Divers.* **2009,** *13*, 71. doi: 10.1007/s11030-009-9138-8

(82) Campbell, N. L.; Clowes, R.; Ritchie, L. K.; Cooper, A. I. *Chem. Mater.* **2009,** *21*, 204. doi: 10.1021/cm802981m

(83) Biswal, B. P.; Chandra, S.; Kandambeth, S.; Lukose, B.; Heine, T.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc*. **2013,** *135*, 5328. doi: 10.1021/ja4017842

(84) Tilford, R. W.; Gemmill, W. R.; zur Loye, H. C.; Lavigne, J. J. *Chem. Mater.* **2006,** *18*, 5296. doi: 10.1021/cm061177g

(85) Tilford, R. W.; Mugavero, S. J.; Pellechia, P. J.; Lavigne, J. J. *Adv. Mater.* **2008,** *20*, 2741. doi: 10.1002/adma.200800030

(86) Yang, C.-X.; Liu, C.; Cao, Y.-M.; Yan, X.-P. *Chem. Commun.* **2015,** *51*, 12254. doi: 10.1039/C5CC03413B

(87) Nagai, A.; Guo, Z.; Feng, X.; Jin, S.; Chen, X.; Ding, X.; Jiang, D. *Nat. Commun.* **2011,** *2*, 536. doi: 10.1038/ncomms1542

(88) Ding, S.-Y.; Gao, J.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Song, W.-G.; Su, C.-Y.; Wang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011,** *133*, 19816.

doi: 10.1021/ja206846p

(89) Kandambeth, S.; Venkatesh, V.; Shinde, D. B.; Kumari, S.; Halder, A.; Verma, S.; Banerjee, R. *Nat. Commun.* **2015,** *6*, 6786. doi: 10.1038/ncomms7786

(90) Xu, H.; Gao, J.; Jiang, D. *Nature Chem.* **2015,** *7*, 905. doi: 10.1038/nchem.2352

(91) Kandambeth, S.; Shinde, D. B.; Panda, M. K.; Lukose, B.; Heine, T.; Banerjee, R. *Angew. Chem.* **2013,** *125*, 13290. doi: 10.1002/ange.201306775

(92) Zhao, S.; Dong, B.; Ge, R.; Wang, C.; Song, X.; Ma, W.; Wang, Y.; Hao, C.; Guo, X.; Gao, Y. *RSC Adv*. **2016,** *6*, 38774. doi: 10.1039/C6RA04859E

(93) Huang, N.; Krishna, R.; Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015,** *137*, 7079. doi: 10.1021/jacs.5b04300

(94) Stegbauer, L.;Hahn, M. W.; Jentys, A.; Savasci, G.; Ochsenfeld, C.; Lercher, J. A.; Lotsch, B. V. *Chem. Mater.* **2015,** *27*, 7874. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b02151

(95) Lin, S.; Diercks, C. S.; Zhang, Y.-B.; Kornienko, N.; Nichols, E. M.; Zhao, Y.; Paris, A. R.; Kim, D.; Yang, P.; Yaghi, O. M.; Chang, C. J. *Science* **2015,** *349*, 1208. doi: 10.1126/science.aac8343

(96) Stegbauer, L.; Schwinghammer, K.; Lotsch, B. V. *Chem. Sci*. **2014,** *5*, 2789. doi: 10.1039/C4SC00016A

(97) Waller, P. J.; Lyle, S. J.; Osborn Popp, T. M.; Diercks, C. S.; Reimer, J. A.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016,** *138*, 15519. doi: 10.1021/jacs.6b08377

(98) Schlapbach, L.; Züttel, A. *Nature* **2001,** *414*, 353. doi: 10.1038/35104634

(99) Graetz, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009,** *38*, 73. doi: 10.1039/B718842K

(100) Lin, C.-Y.; Zhang, L.; Zhao, Z.; Xia, Z. *Adv. Mater.* **2017,** 1606635. doi: 10.1002/adma.201606635

(101) Corma, A. *Chem. Rev.* **1997,** *97*, 2373. doi: 10.1021/cr960406n

(102) Kalidindi, S. B.; Yusenko, K.; Fischer, R. A. *Chem. Commun.* **2011,** *47*, 8506. doi: 10.1039/C1CC11450F

(103) Wang, X.; Han, X.; Zhang, J.; Wu, X.; Liu, Y.; Cui, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016,** *138*, 12332. doi: 10.1021/jacs.6b07714

(104) Xu, H.-S.; Ding, S.-Y.; An, W.-K.; Wu, H.; Wang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2016,** *138*, 11489. doi: 10.1021/jacs.6b07516

(105) Sun, Q.; Aguila, B.; Perman, J.; Nguyen, N.; Ma. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016,** *138*, 15790. doi: 10.1021/jacs.6b10629

(106) Pachfule, P.; Panda, M. K.; Kandambeth, S.; Shivaprasad, S. M.; Díaz, D. D.; Banerjee, R. *J. Mater. Chem. A.* **2014,** *2*, 7944. doi: 10.1039/C4TA00284A

(107) Ding, X.; Chen, L.; Honsho, Y.; Feng, X.; Saengsawang, O.; Guo, J.; Saeki, A.; Seki, S.; Irle, S.; Nagase, S.; Parasuk, V.; Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011,** *133*, 14510. doi: 10.1021/ja2052396

(108) Huang, N.; Ding, X.; Kim, J.; Ihee, H.; Jiang, D. *Angew. Chem.* **2015,** *127*, 8828．doi: 10.1002/ange.201503902

(109) Butchosa, C.; Mcdonald, T. O.; Cooper, A. I.; Adams, D. J.; Zwijnenburg, M. A. *J. Phys. Chem. C*. **2014,** *118*, 4314. doi: 10.1021/jp411854f

(110) Chandra, S.; Chowdhury, D. R.; Addicoat, M.; Heine, T.; Paul, A.; Banerjee, R. *Chem. Mater*. **2017,** *29*, 2074. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b04178

(111) Doonan, C. J.; Tranchemontagne, D. J.; Glover, T. G.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. *Nat. Chem*. **2010,** *2*, 235. doi: 10.1038/nchem.548

(112) Wan, S.; Guo, J.; Kim, J.; Ihee, H.; Jiang, D. *Angew. Chem.* **2008,** *120*, 8958. doi: 10.1002/ange.200803826.