

共价有机框架材料

设计、合成与表征

魏 浩 吴 洋 编著

COFs



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

共价有机框架材料

——设计合成与表征

魏 浩 吴 洋 编著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

内容提要

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。本书主要介绍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。

图书在版编目(CIP)数据

共价有机框架材料:设计合成与表征/魏浩,吴洋
编著. —上海:上海交通大学出版社,2017
ISBN 978-7-313-17852-7

I. ①共… II. ①魏… ②吴… III. ①有机材料
IV. ①TB322

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第186344号

共价有机框架材料

——设计合成与表征

编 著:魏 浩 吴 洋

出版发行:上海交通大学出版社

邮政编码:200030

出 版 人:谈 毅

印 制:当纳利(上海)信息技术有限公司

开 本:710 mm×1 000 mm 1/16

字 数:106千字

版 次:2017年10月第1版

书 号:ISBN 978-7-313-17852-7/TB

定 价:58.00元

地 址:上海市番禺路951号

电 话:021-64071208

经 销:全国新华书店

印 张:8.75

印 次:2017年10月第1次印刷

版权所有 侵权必究

告读者:如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系

联系电话:021-31011198

前 言

共价有机框架材料(covalent organic frameworks, COFs)是一类具有结晶性的多孔共价有机聚合物。经过充分设计的有机构建单元通过共价键实现原子级别精确连接形成具有周期性多孔框架结构的结晶性共价有机框架材料。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和三维共价有机框架材料。由于共价有机框架材料由轻元素通过强共价键连接,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得到科研工作者的广泛重视。自 2005 年第一个共价有机框架材料被报道到至今已十年有余,美国的 Yaghi 教授、Dichtel 教授,日本的江东林教授,以及国内兰州大学的王为教授、吉林大学的裘式纶教授、上海有机化学研究所的赵新教授、武汉大学的汪成教授等在这方面均做出了非常出色的研究工作,但是国内还没有一本系统论述该类材料的设计原则、合成过程以及表征手段的著作。

近年来我们也开始了共价有机框架材料方面的研究,在教学和研究过程中,我们感到出版一本比较系统地介绍该类材料书籍的必要性,决定从共价有机框架材料的设计、合成和表征入手,通过对近期共价有机框架材料研究领域代表性的研究工作进行系统总结,为从事有机多孔材料的研究的人员,尤其是刚刚进入该领域的学生提供一本有参考价值的综述性质工具书,以促进共价有机框架材料的

发展并全面反映国内外科学工作者在这方面的研究进展。

本书分 5 章：第 1 章对共价有机框架材料进行简单介绍；第 2 章通过归纳总结至今报道过的用于合成共价有机框架材料的反应，介绍在设计构建单元中可以选择的连接官能团的种类以及各类不同连接方式的共价有机框架材料的性质特征；第 3 章通过整理常见的共价有机框架材料的拓扑结构和构建单元的几何形状的对应关系，介绍如何通过设计构建单元得到特定拓扑结构的共价有机框架材料；第 4 章归纳了常见的合成共价有机框架材料的实验方法，介绍了各种方法的操作及优缺点；第 5 章介绍了表征共价有机框架材料的常见手段，介绍各种表征手段的原理及其在共价有机框架材料领域的应用。本书所有内容均通过具体实例的图片直观地加以描述，力求描述结构清楚、合成方法具体、规律总结可信、性质选取有代表性，整体内容系统、新颖、实用。

由于作者水平有限，书中存在的疏漏和不足之处，敬请读者批评指正。

目 录

第 1 章 共价有机框架材料简介	1
参考文献	3
第 2 章 共价有机框架材料的合成反应	5
2.1 常见共价有机框架材料的合成反应	5
2.1.1 硼酸酐及硼酸酯系列	7
2.1.2 席夫碱系列	18
2.1.3 聚酰亚胺系列	29
2.1.4 三嗪系列	32
2.1.5 双连接基团系列	34
2.1.6 其他系列	36
2.2 本章共价有机框架材料的合成步骤	38
参考文献	59
第 3 章 共价有机框架材料的设计	63
3.1 二维共价有机框架材料	63
3.1.1 六边形结构	63
3.1.2 正方形结构	67
3.1.3 菱形结构	69

3.1.4	三角形结构	71
3.1.5	同时具有多种形状	71
3.2	三维共价有机框架材料	75
3.3	本章共价有机框架材料的合成步骤	76
	参考文献	81
第4章	常见共价有机框架材料的合成和纯化方法	85
4.1	常见共价有机框架材料的合成方法	85
4.1.1	溶剂热法合成	85
4.1.2	离子热法合成	90
4.1.3	微波辅助溶剂热法合成	91
4.1.4	机械研磨法合成	92
4.1.5	加热回流法合成	94
4.1.6	室温溶液法合成	96
4.2	常见共价有机框架材料的纯化方法	98
4.2.1	过滤纯化法	98
4.2.2	离心纯化法	99
4.2.3	微波纯化法	100
4.2.4	索氏提取纯化法	101
	参考文献	101
第5章	共价有机框架材料的表征方法	104
5.1	共价有机框架材料的连接方式以及元素组成的表征方法	104
5.1.1	红外光谱	104
5.1.2	固体核磁共振	110
5.1.3	元素分析	113

5.2 共价有机框架材料结晶性的表征方法	113
5.2.1 粉末 X 射线衍射以及结构计算模拟	113
5.3 共价有机框架材料的气体吸附表征方法	118
5.3.1 氮气的吸附	120
5.3.2 氩气的吸附	122
5.4 共价有机框架材料的形貌的表征	123
5.4.1 扫描电子显微镜	123
5.4.2 透射电子显微镜	126
参考文献	130

第 1 章

共价有机框架材料简介

多孔材料由于其气体吸收、气体分离、能量存储、催化反应、离子交换以及纳米技术等领域的广泛应用而成为科学技术研究的热点。多孔材料广泛存在于自然界和日常生活中,如蜂窝、天然沸石、蛋糕、海绵以及防毒面具的过滤器等都是典型的多孔材料。什么是多孔材料?在微观尺度,如果构成这种材料的原子非紧密堆积形成具有大量空隙的结构材料则定义为多孔材料。依据国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)的命名方法,按照聚孔径的大小不同,多孔材料可以分为微孔(micropores,孔直径小于 2 nm)、介孔(mesopores,孔直径为 2~50 nm)和大孔(macropores,孔直径大于 50 nm)。

多孔材料特殊的结构赋予了它比表面积大、孔道尺寸可调控以及结构多样等特点,因此在吸附、催化、离子交换、能源、环境、光电材料和生物医药等领域有着广阔的应用前景。随着现代社会对多孔材料性能及应用的强烈需求,多孔材料得到了迅猛发展。在过去的半个世纪里,科学家设计合成了大量的新型多孔材料。其中有一类材料称为多孔有机聚合物(porous organic polymers, POPs)^[1],这一类材料由纯有机结构单元构件组成。由于其高比表面积、高化学稳定性和低密度等性能得到了学术界和工业界广泛的关注和研究,并在

气体存储、气体分离和非均相催化等方面有潜在的应用前景。大多数多孔有机聚合物可以分为以下几类：高度交联聚合物(hyper-cross-linked polymers, HCPs)^[2], 有机微孔聚合物(polymers of intrinsic microporosity, PIMs)^[3], 共轭微孔聚合物(conjugated microporous polymers, CMPs)^[4], 多孔芳香骨架聚合物(Porous Aromatic Frameworks, PAFs)^[5] 和共价有机框架材料(covalent organic frameworks, COFs)^[6-8]等。

共价有机框架材料是一类具有结晶性和周期性结构的多孔有机聚合物。经过充分设计的有机构建单元通过共价键原子精确连接形成具有周期性多孔框架结构的结晶性共价有机框架材料。2005年, Yaghi等^[9]将拓扑设计应用于由可逆的化学键连接的多孔有机聚合物的合成, 由此合成出了第一组共价有机框架材料(COF-1和COF-5)。在此之后, 由于共价有机框架结构材料统一的结构特征和在功能开发上的巨大潜力, 共价有机框架结构材料引起了学者强烈的研究兴趣。在这个里程碑式的发现之后, 共价有机框架材料的化学合成得到了显著的发展, 并且在功能开发上显示出了巨大的潜力。

由于共价有机框架材料由轻元素通过强共价键连接, 所以其拥有较低的密度、高的热稳定性以及固有的多孔性。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和三维共价有机框架材料。

在二维共价有机框架材料中, 定点和棱通过共价键相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, 从而催生了两种结构特征: ① 周期性的 π 阵列。这种 π 系柱结构可以促进堆叠方向的载流子传输, 这意味着二维共价有机框架材料具有开发作为用于光电子和光伏材料的潜力。② 有序的一维孔道。这种统一的开放的一维孔道可用于气体存储、客体分子吸附、物质传输以及纳米反应器等^[10-17]。

三维共价有机框架材料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 $4\,000\text{ m}^2/\text{g}$)和较低的密度(可以低至 $0.17\text{ g}/\text{cm}^3$),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。

参考文献

- [1] WU D, XU F, SUN B, et al. Design and Preparation of Porous Polymers[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(7): 3959 - 4015.
- [2] XU S, LUO Y, TAN B. Recent development of hypercrosslinked microporous organic polymers[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2013, 34(6): 471 - 484.
- [3] MCKEOWN N B, BUDD P M. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage [J]. Chemical Society reviews, The Royal Society of Chemistry, 2006, 35(8): 675 - 683.
- [4] XU Y, JIN S, XU H, et al. Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application[J]. Chemical Society reviews, 2013, 42(20): 8012 - 8031.
- [5] BEN T, REN H, MA S, et al. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2009, 48(50): 9457 - 9460.
- [6] FENG X, DING X, JIANG D. Covalent organic frameworks[J]. Chemical Reviews, 2012, 41(18): 6010.
- [7] DING S-Y, WANG W. Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications[J]. Chemical Society reviews, 2013, 42(2): 548 - 568.
- [8] HUANG N, WANG P, JIANG D. Covalent organic frameworks: a materials platform for structural and functional designs[J]. Nature Reviews Materials, 2016.

- [9] CÔTÉ A P, BENIN A I, OCKWIG N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. Science, 2005, 310(5751): 1166 - 1170.
- [10] ZENG Y, ZOU R, ZHAO Y. Carbon Dioxide Capture: Covalent Organic Frameworks for CO₂ Capture (Adv. Mater. 15/2016)[J]. Advanced materials, 2016, 28(15): 3032 - 3032.
- [11] WEI H, CHAI S, HU N, et al. The microwave-assisted solvothermal synthesis of a crystalline two-dimensional covalent organic framework with high CO₂ capacity[J]. Chemical communications (Cambridge, England), The Royal Society of Chemistry, 2015, 51(61): 12178 - 12181.
- [12] WU Y, XU H, CHEN X, et al. A π - electronic covalent organic framework catalyst: π - walls as catalytic beds for Diels-Alder reactions under ambient conditions[J]. Chemical Communications, 2015, 51(50): 10096 - 10098.
- [13] XU H, CHEN X, GAO J, et al. Catalytic covalent organic frameworks via pore surface engineering[J]. Chemical Communications, 2014, 50(11): 1292 - 1294.
- [14] WAN S, GUO J, KIM J, et al. A Belt-Shaped, Blue Luminescent, and Semiconducting Covalent Organic Framework [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2008, 47(46): 8826 - 8830.
- [15] WAN S, GUO J, KIM J, et al. A Photoconductive Covalent Organic Framework: Self-Condensed Arene Cubes Composed of Eclipsed 2D Polypyrene Sheets for Photocurrent Generation [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2009, 48(30): 5439 - 5442.
- [16] FURUKAWA H, YAGHI O M. Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(25): 8875 - 8883.
- [17] PACHFULE P, KANDAMBETH S, DÍAZ DÍAZ D, et al. Highly stable covalent organic framework-Au nanoparticles hybrids for enhanced activity for nitrophenol reduction[J]. Chemical Communications, 2014, 50(24): 3169 - 3172.

第 2 章

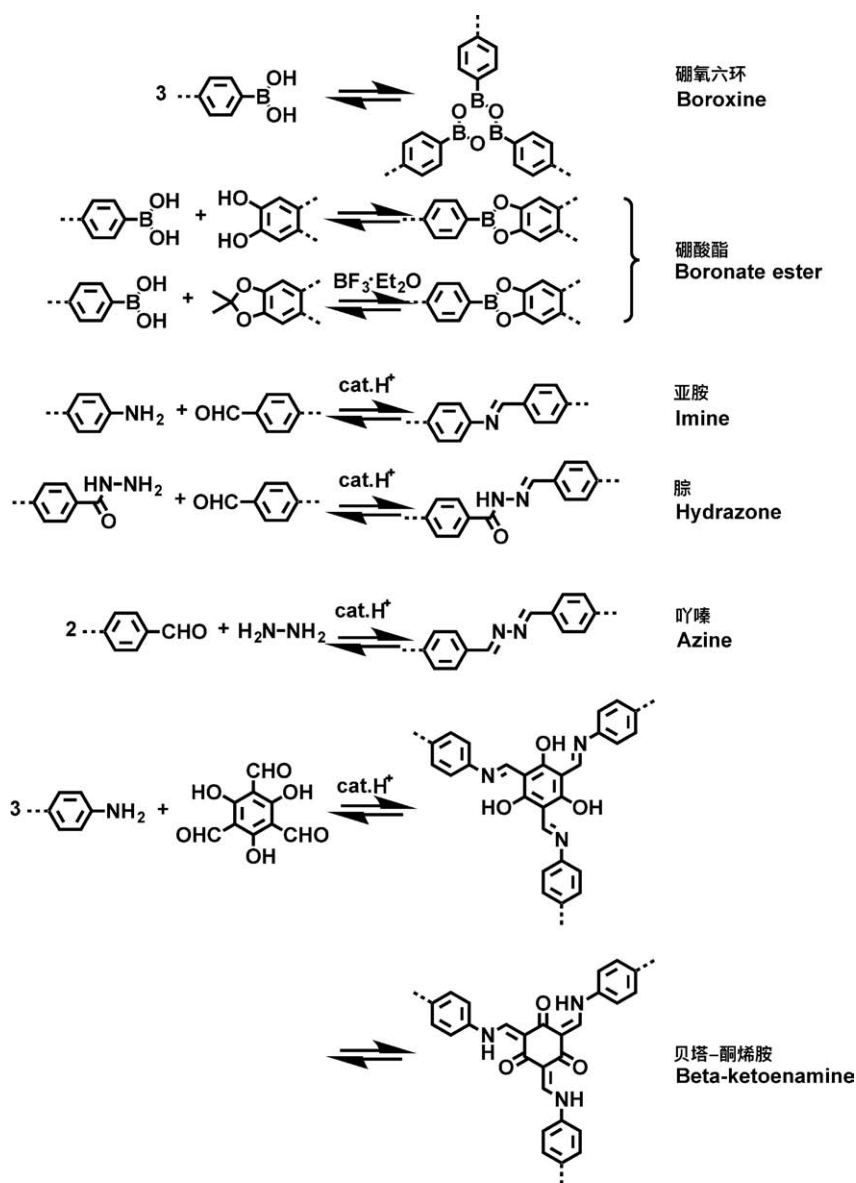
共价有机框架材料的合成反应

2.1 常见共价有机框架材料的合成反应

共价有机框架材料是一种有机构筑基元通过共价键连接构成的具有结晶性的有机多孔材料。用共价键连接构件骨架材料需要面临的一个挑战就是结晶性问题。使用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。

原则上,连接构筑基元从而得到非结晶性的固体是热力学有利的过程。如大多数无序交联聚合物都可以轻易地通过用强共价键连接有机构筑基元得到。但是这样得到的交联聚合物都缺乏结晶性材料所拥有的短程或长程有序性结构特征。为了得到延伸的结晶性材料不仅需要连接构筑基元的键是可逆的,而且需要反应速率在一定的范围内,这样就可以使得构筑基元在聚合形成骨架材料的构成中能够对缺陷进行自我修复。在温和条件下,共价键往往趋向于形成不可逆的连接,所以使用共价键作为连接键合成具有结晶性的材料是一项挑战。关键是在避免使用极端温度和极端压力的前提下,找到能够有可能形成可逆的共价键的条件。因此动态共价化学(dynamic covalent chemistry, DCC)广泛应用于研究合成结晶性的共价有机框架材料。自 2005 年 Yaghi^[1]合成出第一个共价有机框架

材料至今,科学家开发了大量的能够用于合成共价有机框架材料的有机化学反应并且合成出大量的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(见图 2-1)。



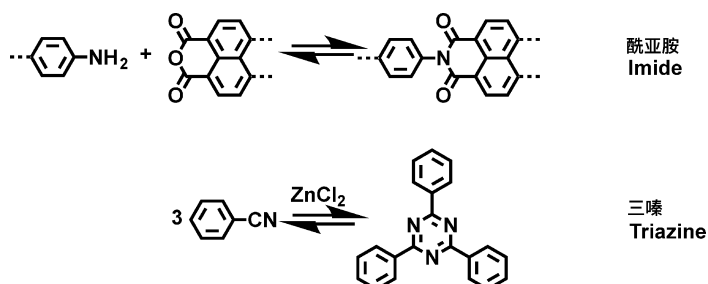
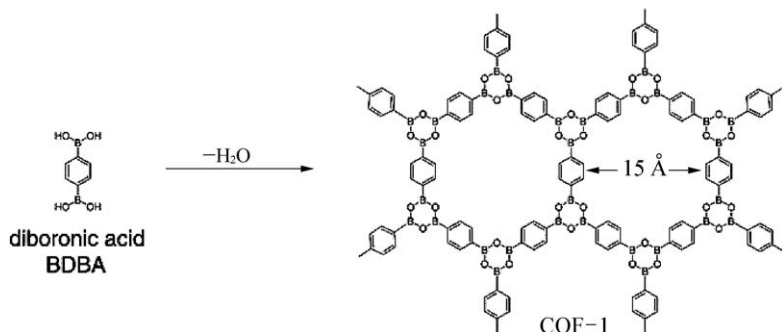


图 2-1 常用的构建共价有机框架材料的有机反应及连接单元的类型

2.1.1 硼酸酐及硼酸酯系列

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是最早出现的成功合成共价有机框架材料的反应。2005年, Yaghi 小组^[1]以对苯二硼酸脱水自缩聚合成了以硼酸酐为连接基团的共价有机框架材料, 并命名为 COF-1(见图 2-2); 同时用对苯二硼酸与 2,3,6,7,10,11-六羟基三苯经脱水缩合成了硼酸酯类共价有机框架材料, 并命名为 COF-5(见图 2-3)。COF-1 和 COF-5 的比表面积分别为 $711 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1590 \text{ m}^2/\text{g}$ 。根据粉末射线衍射(PXRD)模拟, COF-1 和 COF-5 均为层与层平行堆积的晶形结构(见图 2-4)。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称为二维共价有机框架材料(2D COFs)。

图 2-2 COF-1 的合成^[1]

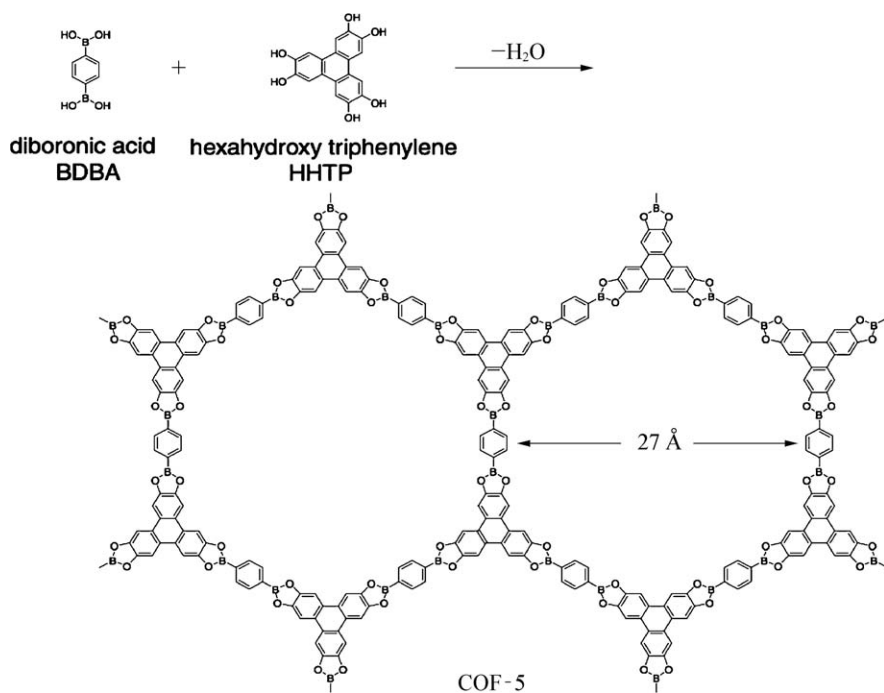


图 2-3 COF-5 的合成^[1]

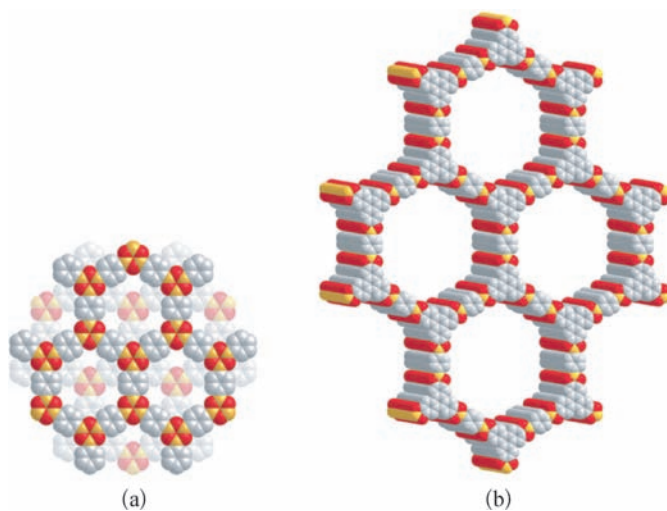


图 2-4 基于粉末 X 射线衍射和建模得到的 (a) COF-1 和 (b) COF-5 的结构^[1]

为了简洁清晰,省略了氢原子,碳、硼和氧分别以浅灰、中灰和深灰色表示

2007年, Yaghi^[2]小组使用四面体型结构的构筑基元 tetra(4-dihydroxyborylphenyl)silane, 通过各自的自缩聚反应成功合成出两种共价有机框架材料 COF-102 和 COF-103, 通过粉末 X 射线衍射表征证明这两种有机骨架材料具有三维立体多孔晶体结构, 这一类共价有机框架材料称为三维共价有机框架材料(3D COFs)。COF-102 和 COF-103 拥有较高的 BET 比表面积, 分别高达 $3\,472\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $4\,210\text{ m}^2/\text{g}$, 是目前已报道的比表面积较高的一类共价有机框架材料, 在气体存储和分离等领域具有潜在的应用。由于共价有机框架材料主要由碳、氢、氧、硼等较轻的元素构成, 所以其密度较低, COF-102 和 COF-103 的密度分别低至 $0.41\text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $0.38\text{ g}/\text{cm}^3$ 。Yaghi 小组使用四面体型结构的构筑基元 tetra(4-dihydroxyborylphenyl)methane 和 tetra(4-dihydroxyborylphenyl)silane 分别与具有三角形结构的 2,3,6,7,10,11-六羟基三苯经脱水缩合成功合成出另外两种共价有机框架材料 COF-105 和 COF-108, 研究发现 COF-105 和 COF-108 拥有不同的网状拓扑结构 ctn 型和 bor 型(见图 2-5、图 2-6)。其中 bor 型结构比 ctn 型结构拥有更低的密度和更大的孔径, COF-108 的密度低至 $0.17\text{ g}/\text{cm}^3$ 。

