

碳碳键链接的二维共价有机框架研究进展

魏颖 王家成 李玥 汪涛 马述威 解令海*

(分子系统与有机器件研究中心(CMSOD) 信息材料与纳米技术研究院 有机电子与信息显示国家重点实验室(IAM)
南京邮电大学 南京 210023)

摘要 二维共价有机框架(Two-dimensional Covalent-Organic Frameworks, 2D COFs)是指一类由 π -共轭构筑单元通过共价键连接形成的具有二维拓扑结构的晶态多孔材料. 由于其独特的周期性多孔结构、高比表面积、优异的稳定性的特点在离子传输、光电材料、催化等领域展现出了巨大的应用潜力. 其中, 碳碳键链接的共价有机框架因兼具优异的稳定性和良好的结晶性, 被认为是最具有前景的二维聚合物材料之一. 近年来, 基于不同的设计原则和合成策略涌现出了许多具有不同结构和优异性能的碳碳键链接共价有机框架. 在这篇综述中, 按照构筑单元的拓扑结构对碳碳键链接共价有机框架进行分类, 并归纳总结了迄今为止 C=C 和 C—C 键链接的二维共价有机框架在合成方法、结构创新、性能提升以及实际应用领域的研究进展. 该综述旨在为相关领域的研究人员更好地设计和合成具有多种功能的多孔结晶材料提供参考, 从而促进碳碳键链接共价有机框架材料在光电领域的进一步发展和应用.

关键词 二维聚合物; 二维共价聚合物; 共价有机框架; 碳碳键链接; 多孔结晶材料

Research Progress of Carbon-carbon Bond Linked Two-dimensional Covalent-Organic Frameworks

Wei, Ying Wang, Jiacheng Li, Yue Wang, Tao Ma, Shuwei Xie, Linghai*

(Centre for Molecular Systems and Organic Devices (CMSOD), State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays & Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)

Abstract Two-dimensional polymers (2DPs) are a type of planar polymer materials that possess regular porous structures. They fulfill the demand for thin, high-performing, and stable materials in flexible devices, making them highly potential candidates for applications in the field of flexible electronics. As a special class of covalent two-dimensional polymer materials, two-dimensional covalent organic frameworks (COFs) refer to crystalline porous materials with a two-dimensional topology formed by connecting π -conjugated building units through covalent bonds. The unique electronic structure of COFs gives them better electrical properties compared to other two-dimensional polymers. Furthermore, their unique periodic porous structure, high specific surface area, and excellent stability make them highly suitable for various applications such as ion transport, optoelectronic materials, and catalysis. Among these, carbon-carbon bond-linked COFs are regarded as one of the most promising types of two-dimensional polymers due to their excellent stability and good crystallinity. In recent years, many carbon-carbon bonded COFs with different structures and excellent properties have emerged based on different design principles and synthesis strategies. In this review, we summarize and introduce four common synthesis methods for preparing C=C bonded COFs, namely solvent-thermal method, melt-polymerization method, interface polymerization method, and copper template method. Furthermore, we categorize C=C bonded COFs into four classes: $[C_2 + C_3]$, $[C_2 + C_2]$, $[C_3 + C_3]$, and $[C_4 + C_2]$, according to the topological structure of the building units. We focus on analyzing the relationship between the composite structure of these COFs and their stability, electrical properties, catalytic performance, and other properties. Additionally, we compile and summarize the research progress of C=C bonded COFs in terms of synthesis methods, structural innovation, performance improvement, and practical applications. This compilation will be beneficial for researchers in the subsequent studies of C=C bonded COFs to select building units based on target structure and performance application and conduct pre-design. Furthermore, this review also includes previously overlooked C—C bonded COFs, providing a more comprehensive reference. In summary, this review aims to provide guidance for researchers in related fields to better design and synthesize multifunctional crystalline porous materials, thereby promoting the further development and application of carbon-carbon bond-linked COFs in various fields.

Keywords two-dimensional polymers; two-dimensional covalent polymers; covalent-organic frameworks; carbon-carbon bond linkage; porous crystalline materials

* E-mail: iamlhxie@njupt.edu.cn

Received November 21, 2023; published December 19, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22071112 and 22275098), the Project of State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays, Nanjing University of Posts and Telecommunications (No. GDX2022010005).

国家自然科学基金(Nos. 22071112 和 22275098)和有机电子与信息显示国家重点实验室资助项目(No. GDX2022010005).

1 引言

柔性电子作为当下的研究热点,是多学科高度交叉与融合的新兴学科^[1].与传统的刚性电子相比,柔性电子器件凭借可折叠、可卷曲、可拉伸的特殊物理属性和轻质、便携、低能耗等特点,被认为是极具潜力引领未来信息时代变革的研究方向之一.目前,国内外科学家已经成功研制了包括柔性传感器、柔性晶体管、柔性电容器、柔性存储器以及柔性能源器件等一系列柔性电子器件^[2-3].随着对柔性电子器件的不断研究,传统材料由于达不到理想的超薄厚度而逐渐成为该领域的研发瓶颈.二维材料作为一类仅有原子厚度的材料,其独特的结构使它具有优异的电学性能、光学特性和力学性能.此外,二维材料本身具有高比表面积,为催化、吸附和储能等应用提供了良好的条件.该类材料可满足柔性器件对材料厚度薄、性能好、稳定性高的需求,因此被认为是柔性电子领域极具应用潜力的候选材料^[4-5].

1.1 二维材料

自2004年成功剥离出单层石墨烯以来,新型二维材料由于其特殊的层状结构和卓越的光电性能引起了人们广泛的研究兴趣,并成为当今材料科学的热点领域^[6-8].众多新型二维材料应运而生,包括无机二维材料(以二硫族化物、层状钙钛矿、碳化氮、单原子层单质二维材料为主)和有机二维材料(以二维氢键有机框架、二维分子晶体和二维聚合物为主).在这些二维材料中,二维聚合物材料因其独特的稳定性和功能性优势而备受关注.

二维聚合物(Two-dimensional polymers, 2DP)是一种具有规整多孔结构的平面聚合物材料.在 Staudinger 于1920年提出的聚合物定义^[9]的基础上, Schlüter 等^[10]在2017年进一步提出了更为明确的理想二维聚合物的五个定义标准: (1)二维聚合物是由平面结构的单体重复单元组成的分子片.这些单体结构通常具有三个、四个或六个结合位点,通过互相链接形成完整的平面结构. (2)二维聚合物必须具有周期性的有序结构. (3)二维聚合物的厚度应与组成它的重复单元的厚度一致. (4)二维聚合物的重复单元之间应通过稳固的化学键连接. (5)重复单元间稳固的化学键应该能够保证二维聚合物片层可以支撑自身的重量,因此二维聚合物应该能够被分离成单分子层结构.综上所述理想的二维聚合物片层是单分子厚度的自支撑单层结构,其中具有明确的重复单元,重复单元之间通过稳固的化学键相连接.广义上来说,二维聚合物即具有超高纵横比的层状聚合物.

随着对2DP的研究不断完善与明确,早期多维聚合物中的二维结构也被纳入到2DP的定义中,这大大扩展了2DP的研究范围.目前根据前驱体自组装的方式,可以将二维聚合物分为三类: (1)通过聚合物自组装形成的二维有机超分子材料,通常是由聚合物链在面内平行排

列或折叠形成; (2)通过非共价相互作用交联形成,以二维有机超分子聚合物(2DSP)和二维金属有机框架(2D MOFs)为代表; (3)通过共价键链接的共价二维聚合物,以二维共价有机框架(2D COFs)为代表^[11].

共价二维聚合物和其他二维聚合物最大区别在于在整个二维平面内是否存在长程有序的 π 电子共轭结构来保证电子的自由移动.这种特殊的电子结构赋予了共价二维聚合物优于其他二维聚合物的电学性能^[12],同时共价键连接使得共价二维聚合物具有优良的机械性能和化学稳定性,能够在各种极端环境下保持其结构完整性.

近年来,共价二维聚合物的研究发展非常迅速,为了进一步研究其物理化学特性,开发共价二维聚合物的潜在应用,发展高效、可控制备具有特殊结构的共价二维聚合物的方法十分关键^[13].共价二维聚合物最早可以追溯到1993年, Stupp 课题组^[14]利用有两个反应位点的低聚物,使聚合反应发生在同一分子层内的两个独立的平面上.通过这种拓扑法获得的聚合物,即使暴露在有机溶剂中,也能够一定程度上保持它们的结构完整性.目前,自上而下剥离法是制备二维聚合物最常用的方法.2D COFs 作为共价二维聚合物的代表,通常通过溶剂热法制得粉末或块状材料,同样需要使用剥离法来获得寡层2D COFs 材料.在2011年, Mas-Ballesté 和 Zamora 课题组^[15]制备了块状 COF-8,随后通过超声处理减弱了其层间的 π - π 相互作用,成功获得了寡层2D COF 薄膜.随后在2012年, Schlüter 和 Sakamoto 等^[16]通过光化学聚合成功制备了共价二维聚合物,并利用超声处理法剥离出单分子层的二维聚合物薄层.这种自上而下剥离法可以获得结构规整的二维聚合物薄片,有助于结构的表征,然而剥离过程复杂且容易损坏材料本身,同时所得薄层面积较小,这极大地限制了共价二维聚合物的发展.

为了克服这些缺点,利用自下而上界面辅助法制备共价二维聚合物材料的方式应运而生.早在2007年, Hecht 和 Grill 课题组^[17]报道了在 Au(111)表面通过 Ullmann 偶联反应制备二维共价纳米片的方法.随后该方法被扩展到固/液表面、固/气表面、液/液表面或液/气表面.2016年, Dichtel 课题组^[18]在 Cu 片、SiC 片以及 SiO₂ 基底上分别沉积了单层石墨烯,利用其作为模板,在溶剂热条件下成功制备了高度有序、厚度为25~400 nm 的 COF-5 薄膜.与传统的剥离法相比,这种方法能够得到尺寸较大的薄膜结构.由于所获得聚合物结构的高度规整,这些薄膜显示出优异的光学和电学性能.当然界面法目前仍然面临着从聚合界面将产物剥离过程繁琐且易导致结构被破坏的问题,这严重限制了共价二维聚合物的制备.

2013年赵新课题组^[19]通过巧妙的分子结构设计,选择苯环垂直于二维平面的三蝶烯三邻苯二酚单体,这

有利于减弱分子层间的 π - π 堆积, 成功地在溶液中直接合成了单层 2D COF 材料, 为共价二维聚合物的制备打开了新的局面. 这种液相直接合成法相对于传统的剥离法、界面法而言更加简便、灵活, 并且在反应过程中可以对 COFs 的结构进行调控.

随着研究的持续深入和制备工艺的不断改进, 共价二维聚合物的质量和尺寸控制取得了显著提升, 同时其表征方法也日益成熟. 首先, 红外光谱常用于对化学结构进行分析, 以确定聚合反应的发生. 该方法具有广泛适用性和快速获取的优势, 通过与合成单体的红外峰进行对比, 可以简单直观地判断是否生成预期的共价键, 从而确认聚合反应的发生, 并判断是否存在未反应官能团. 当对特定结构信息进行分析时, 常结合拉曼光谱, 以补充单独使用红外分析的限制. X 射线光电子能谱(XPS)也是常见的化学表征手段, 与红外光谱和拉曼光谱不同的是, XPS 主要用来定性和定量地表征元素组成及化合价. 作为对其他光谱技术的化学分析的补充, 固体核磁共振(NMR)通常用于确认聚合物是否完全由单元结构组成. 尽管二维聚合物的定义并不要求具有结晶性, 但晶体结构对于获得更优异性能的共价二维聚合物至关重要, 因此对其晶体结构进行表征必不可少. 通过粉末 X 射线衍射和单晶 X 射线衍射技术, 分别可以获得产物的结晶度和单晶形貌, 并且通过衍射图可以判断共价二维聚合物的可能堆叠方式. 孔径和比表面积也是二维聚合物的重要参数, 孔的形貌决定了二维聚合物的几何形状. 通过氮气吸附测试, 可以获得共价二维聚合物的孔径分布和比表面积, 而具有接近理论值的孔径和较高的比表面积则被视为优质二维聚合物的标志. 除了常见的化学和结构表征方法之外, 透射电子显微镜(TEM)、扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)等直接成像技术可更加直观地观察到二维共价聚合物的微观形貌, 从而深入研究其结构和性质(图 1).

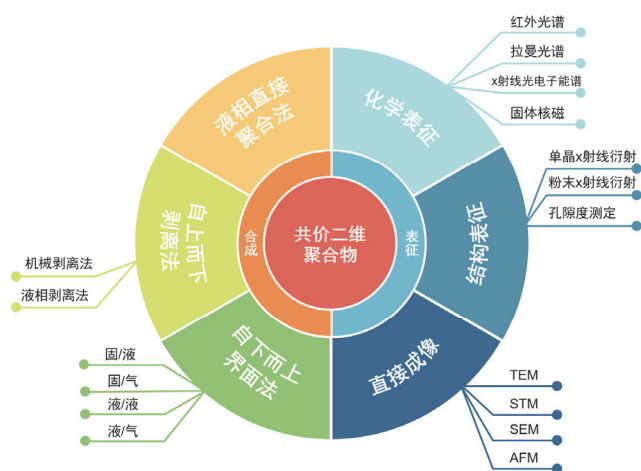


图 1 共价二维聚合物的制备与表征

Figure 1 Preparation and characterization of two-dimensional covalent polymers

1.2 二维共价有机框架

目前共价二维聚合物类别丰富多样, 其中包括石墨烯、石墨炔、共价有机网络、共价有机框架(COFs)、共价三嗹框架(CTFs)、共价有机纳米片(CONs)和共价有机单层膜(COMs)等(图 2)^[20]. 其中, 共价有机框架是一类多孔共价聚合物, 是以轻元素 C、O、N、B 等以共价键连接而构建, 经热力学与动力学竞争控制的可逆聚合形成的结晶多孔材料^[21-22]. 其有机砌块被精确地集成到具有周期性骨架和有序孔的扩展结构中, 这使 2D COFs 与其他类型的二维聚合物材料相比, 具有密度低、稳定性高、结构规整、易修饰和比表面积大等优点, 在催化、气体吸附、能量储存等领域得到广泛应用^[23]. 作为共价二维聚合物的代表, 2D COFs 结构的多样和制备方法的成熟也推动了共价二维聚合物的迅猛发展.



图 2 共价二维聚合物

Figure 2 Two-dimensional covalent polymers

2005 年 Yaghi 课题组^[24]报道了第一例 2D COFs 材料至今, 大部分的 COFs 都是以硼酯键、亚胺键以及腙键等杂原子链接的可逆共价键构筑而成, 该动态过程可使材料具有更高的结晶性. 但这些键连方式导致 COFs 在稳定性上存在着较大的缺陷. 因此, 如何在保证 COFs 材料具有较高的结晶度同时具有较好的化学稳定性, 是近年来化学家和材料学家普遍关注的焦点. 目前来看, 采用相对不可逆的共价键链接制备化学稳定性良好且结晶度高的 COFs 被认为是解决上述难题的重要方法. 最常见的策略是在 COF 材料的骨架中引入 C=C、C—C 键来替代杂原子键, 从而显著提高 COFs 的稳定性. 与过去已有大量报道的杂原子链接的 COFs 相比, 碳碳键链接的 COFs 作为一种新兴的 COFs 类型, 具有以下结构特征的优势^[25]:

(1) 首先化学稳定性较高. 与诸如大多数硼基键和氮基键等易受腐蚀性化学物质攻击的动态键不同, 可逆性有限的 C=C、C—C 键在各种介质, 包括空气、光、酸、碱和氧化还原环境下, 表现出卓越的化学稳定性. 这种特殊的化学稳定性不仅允许在极端条件下对 COFs 进行合成后修饰(PSM), 而且在严格条件下的应用中, 其性能优于普通 COFs.

(2)其次在保证稳定性的同时具有高结晶度. 区别于 COF 化学中常见的结晶度-稳定性二分法, 碳碳键链接 COFs 具有显著的结晶度. 尽管当前的 C—C 链接 COFs 在结晶性方面相对较弱, 但通过链接转化方法已成功制备出既具备高稳定性又高结晶度的 C—C 链接 COFs, 如 CCOF 17-R 和 CCOF 18-R^[26]. 相比之下, 杂原子链接的 COFs 虽然在化学稳定性上表现出色, 但其结晶度明显有限.

(3)庞大的构筑单元库与网状合成方式使其具有复杂的结构特征, 自 2016 年以来碳碳键链接 COFs 数量迅速增加. 相比之下, 杂原子链接 COFs 报道的结构明显较少.

(4)碳碳键链接 COFs 有着更大的电子离域, 全共轭骨架在二维晶格上呈现不间断的 π -电子离域, 有利于光子、空穴、自旋和电子的迁移、转移和传输, 使其在光催化和能量存储方面具有巨大的发展潜力. 相比之下, 杂原子链接 COFs 的层内 π -电子离域会被非共轭极性键(如硼基键或亚胺等)打断, 从而影响其在光电应用中的性能.

(5)最后 C=C 链接 COFs 具有很好光致发光特性. COFs 一直是传感应用领域的中心课题^[27]. 然而大多数亚胺键链接 COFs 没有发光特性或只有微弱发光, 这主要是由于 π - π 叠加相互作用和旋转不稳定亚胺键导致的荧光猝灭. 相比之下, C=C 键易兼具光致发光特性和稳定性, 从而能够制备各种稳定的发光 COFs. 近期一个氰基取代的 C=C 链接 COF (2D CCP-2) 表现出远超此前共价二维聚合物中的荧光量子产率 (PLQY 高达 32.3%)^[28]. 基于超高的 PLQY 和持久的光物理特性, 这类发射型 sp^2c -COFs 在照明、生物成像和化学传感等领域具有巨大的应用潜力.

从 2016 年张帆课题组^[29]合成出首例 C=C 链接 COF 以来, 碳碳键链接 COFs 在结构拓展、合成方法、实际应用方面都得到了飞速的发展(图 3). 然而目前的综述大多还是以介绍总结杂原子链接 COFs 为主, 对其结构设计、合成策略以及应用前景都进行了系统的总结. 少数的碳碳键链接 COFs 类综述也仅局限于合成方法 (Knoevenagel、Aldol 以及 Horner-Wadsworth-Emmons

反应)与应用方面的介绍上, 对其构筑单元进行系统分类与设计的综述仍有所欠缺, 而且常常忽略 C—C 链接 COFs. 因此该综述着重于对 C=C、C—C 链接 COFs 的构筑单元按照拓扑结构进行总结分类, 这有利于预先设计 COFs 的结构, 而在构筑单元的拓扑结构中预先引入具有特殊性质的官能团, 为 COFs 的潜在应用提供了新的基础.

2 C=C 链接共价有机框架

C=C 链接的 COFs 是指在反应过程中只生成 C=C 键作为骨架连接的 COF 材料. 这些材料中的 C 原子通过 sp^2 - sp^2 键形成连接, 因此也被称为 sp^2c -COFs. sp^2c -COFs 的晶格对称性、官能度和孔径可以根据拓扑结构原理进行预先设计, 以指导共价键的键合方向, 从而确保聚合物的生长. 刚性构筑单元的反应位点具有特定的几何结构定向, 并且调节下一个反应基团的空间定向和位置, 运用不同的反应和合成方法进行组合, 从而形成独特的多边形骨架结构.

2.1 合成方法

自 2005 年首例 COF 的发现以来, 溶剂热法一直是制备 COF 材料的主要方法. 然而直到 2016 年, 张帆课题组^[29]才成功地通过溶剂热法合成了第一个具有高结晶性的 C=C 链接 COF (2DPPV), 实现了在碱性条件下通过 Knoevenagel 缩合反应生成 C=C 的热力学控制. 这是首次报道通过溶剂热法制备全 sp^2 C=C 骨架的 COF 材料, 为进一步研究 C=C 链接 COFs 的结构和应用提供了崭新的可能性, 打开了研究领域的新视野. 随后数十年的研究里, 逐渐形成了以 Knoevenagel^[30-32]、Aldol^[33]以及 Horner-Wadsworth-Emmons^[34]反应为主的反应体系(图 4a). 之后在 2020 年, 江东林课题组^[35]在溶剂热法的基础上首次提出了基于拓扑模板将有有机结构单元聚合成 COFs 的策略. 这一策略创新性地将 C=C 链接 COFs 的构筑单元按照拓扑结构进行分类, 并通过选择具有不同拓扑结构和孔径的模板, 有目的地合成此类 COFs. 拓扑模板法不仅为 COFs 的合成提供了一种通用而简便的途径, 同时为进一步研究 C=C 链接 COFs

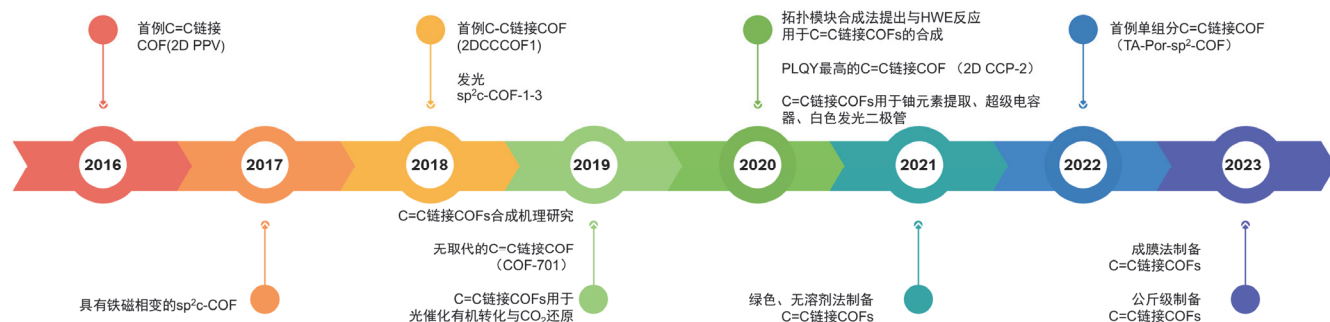


图3 碳碳键链接 COFs 近年来的重要进展

Figure 3 Important advances in carbon-carbon bond-linked COFs in recent years

的结构与性质之间的关系奠定了基础. 然而苛刻的制备条件严重限制了其实际应用, 在此基础上, 多个课题组针对 C=C 链接 COFs 进行了制备方法的改进探索(图 4b).

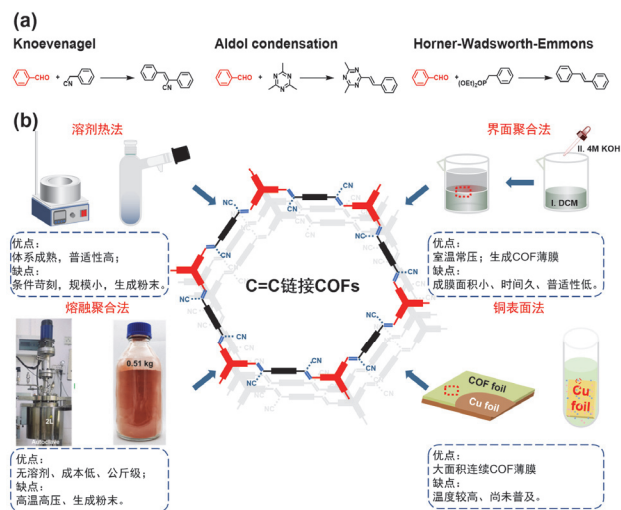


图 4 C=C 链接 COFs 的合成反应(a)与制备方法(b)
Figure 4 Synthesis reaction (a) and methods (b) of C=C linked COFs. (b) reprinted from ref. 37 with permission from ACS, copyright 2023

熔融聚合法: 传统的溶剂热反应通常是在密封且高温高压下进行的, 不利于 COF 材料大规模生产. 为了克服该缺陷, 张振杰、陈瑶、程鹏课题组^[36]在 2021 年报道了成功在无溶剂条件下合成 C=C 链接的 NKCOF-10. 这项工作提出了一种绿色的、无溶剂制备 COFs 的新合成策略, 克服了传统溶剂热高成本、规模小的缺陷, 为大规模制备 C=C 链接 COFs 打开了新的可能性. 随后在此基础上进一步优化, 通过选择已商业化、低成本的四甲基吡嗪(TMPZ)作为构建单体, 充分利用其低成本的优势, 首次在反应釜中实现了 C=C 链接 COFs (NKCOF-62)的公斤级制备^[37]. 这一研究不仅推动了 COFs 合成方法的发展, 更为 C=C 链接 COFs 的规模化生产提供了可行的解决方案, 为其在各个领域的实际应用奠定了坚实的基础.

界面聚合策略: 溶剂热法和熔融聚合法制备 COFs 材料往往需要长时间的高温高压, 耗能巨大. 在随后的研究中, 陈或课题组与张帆课题组^[38]于 2023 年联合开展研究, 采用液-液界面聚合策略, 首次在室温下成功合成了 2DPPV 薄膜. 该方法所获得的薄膜可以很容易地转移到预先放置在容器底部的氧化铟锡(ITO)衬底(或 Si 衬底)上, 从而有利于进一步对器件的制备与性能进行研究. 该工作弥补了此前通过溶剂热法和熔融聚合法在高温高压下合成 sp^2c -COFs, 只能得到不可溶、不可加工的粉末状产物的缺陷.

铜表面法: 然而由于形成 C=C 键所需的苛刻反应条件, 传统界面法无法合成大面积连续膜形式的 C=C 链接 COF, 这限制了 sp^2c -COFs 在各种应用中的性能.

在 2023 年, 张涛课题组^[39]展示了一种铜表面介导的缩聚方法(Cu-SMKP 法), 用于在任何 Cu 基板上制备 C=C 链接 COF 薄膜. 该方法在 150 °C 条件下可以于铜表面处不断生成 C=C 链接 COF 晶格, 并堆叠在铜表面上, 形成连续的薄膜. 制备的 COFs 薄膜可以直接用作功能电极, 并且能够轻松地转移至其他基材上. 这项工作大大降低了制备大面积连续膜形式的 C=C 链接 COFs 的难度, 提升了其在各个领域的应用范围和潜力.

2.2 构筑单元

组成 COFs 的构筑单元需要具备刚性结构和能进行可逆反应两个条件, 使其可以有方向性的链接和清晰定义的多边形生长, 如图 5(a)所示, 是用于合成 C=C 链接 COFs 的具有不同反应位点和功能的经典构筑单元. 根据其拓扑结构, 这些构筑单元可以被分为三种主要类别: C_2 、 C_3 和 C_4 ^[25,40]. 常用 C_2 构筑单元包含具有两个反应位点的二腈、芳香二醛和具有四个反应位点的芳香四醛(如四(4-甲醛苯基)苌). C_3 构筑单元大多是以苯或含氮芳香杂环为中心体的三腈和三醛, 以及具有六个反应位点的三苯撑类构筑单元. C_4 构筑单元目前在 C=C 链接 COFs 的运用中还非常少, 只有以卟啉基团为中心体的四醛. 选择不同尺寸的构筑单元可以调节 COF 的孔径, 而不同结构的构筑单元两两组合可以得到特定结构的 C=C 链接 COFs.

2.3 组合结构与性能调控

精心选择构筑单元, 不仅能够调控 COFs 的形状, 而且能够调整其孔道结构, 这对于实现特定应用中所需的性能和功能至关重要. 通过组合 [$C_2 + C_3$] 和 [$C_3 + C_3$] 这两种单体, 可以构建出六边形的 COFs; 通过组合 [$C_4 + C_2$] 这两种单体, 可以形成四方形的 COFs; 最为特殊的是 [$C_2 + C_2$] 单体的组合, 通过对具有两个反应位点和四个反应位点的 C_2 构筑单元进行选择会产生两种 COF 结构: 具有单一孔道的菱形结构 COFs 和双孔道结构的 kagome 形 COFs^[41]. 这种结构分类对于深入理解 COFs 的拓扑多样性以及在材料设计中的潜在应用具有关键意义(图 5b). 通过选择含有不同功能基团的构筑单元, 能够有针对性地预设计 COFs 的性能和应用. 例如, 当以含有吡啶和吡嗪基团的构筑单元作为骨架时, 通常表现出光催化性能, 氮原子还可以作为离子的结合位点, 为 COFs 的后续修饰提供了基础, 使 COFs 适用于离子的识别与捕获; 引入了具有平面共轭性质的基团, 如萘基和炔基, 可以进一步增强 COFs 的电子离域, 有利于优化 COFs 的电子传输和响应特性, 使其更适合用于光电器件等领域; 选择含有苯乙烯基团的聚集诱导发光(AIE)构筑单元作为 COFs 的骨架, 可以有效提高 C=C 链接 COFs 的荧光量子效率, 通过增强 COFs 的荧光性能, 使其在荧光传感和标记等应用中表现出更高的效率. 总之, COFs 的结构多样性和功能可调性为各种应用领域提供了丰富的选择. 研究者可以充分利用不同构筑

单元的优势,通过改变构筑单元之间的组合结构来对 C=C 链接 COFs 的性能进行调控,精心设计 COFs 以满足特定应用需求.这种定制化设计为 C=C 链接 COFs 的应用和性能提供了更广阔的前景.本综述按照不同拓扑结构构筑单元的组合方式分类,对 C=C 链接 COFs 的组合结构与其稳定性、电学性能、催化性能等性能之间的关系进行分析研究.

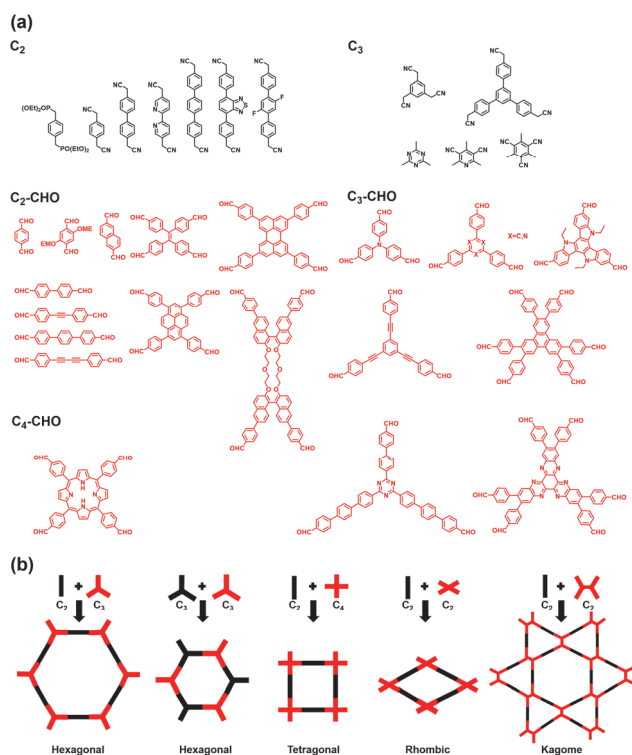


图5 C=C 链接 COFs 设计的典型拓扑结构图

Figure 5 Typical topology diagram for the design of C=C linked COFs

2.3.1 [C₂+C₃]结构

通过组合[C₂+C₃]这两种单体,构建出六边形的 COFs.本节末归纳了[C₂+C₃]结构 C=C 链接 COFs 的孔隙结构(表1).2016年,张帆课题组^[29]利用 C₂ 结构 1,4-苯二乙腈(PDAN)和 C₃ 结构三臂芳香醛(TFPB)进行 Knoevenagel 缩合反应,通过溶剂热法合成了第一个具有高结晶性的 C=C 链接 COF (2DPPV)(图6).其晶状层状结构和良好的高温碳产率使 2DPPV 经热处理有效转化为大尺寸的多孔碳纳米片,具有较高的表面积(880 m²·g⁻¹).在应用方面发现该 COF 具有优秀的电化学性能,可作为超级电容器的电极和电催化剂.这是首次报道通过溶剂热法制备全 sp² C=C 骨架的 COF 材料,这项工作也为 sp²c-COFs 后续在催化、传感、能量储存等领域的应用奠定了基础.在此基础上通过选取不同结构和功能的构筑基团作为骨架,可以对 C=C 链接 COFs 的稳定性、电学性能、发光性能以及催化性能进行优化调控.

C=C 键将两个前体连接到完全 sp²-碳共轭的二维

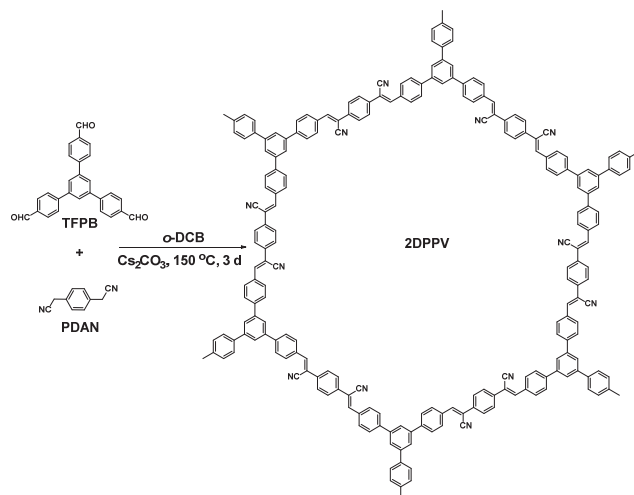


图6 2DPPV 的合成

Figure 6 Synthesis of 2DPPV

晶格上,并形成重叠层框架,使 C=C 链接 COFs 具有非常优异的稳定性,而通过构筑单元选取的优化可以进一步提升 C=C 链接 COFs 的稳定性.何池洋课题组^[42]在 2023 年最新的工作中将 2DPPV 中的 TFPB 构筑单元替换成(4-甲酰基苯基)胺(TFPA),得到了 sp²c-TFPA-pXD (图7).得益于 TFPA 骨架,该 COF 在 323 °C 的氮气环境下仍保持稳定,在沸水、酸、碱和普通有机溶剂中浸泡 24 h 后,能保持原有的化学结构和结晶度.出色的稳定性使 sp²c-TFPA-pXD 成为在放射性碘泄漏的恶劣环境中捕获空气和溶液中有毒放射性物质的优秀候选材料.

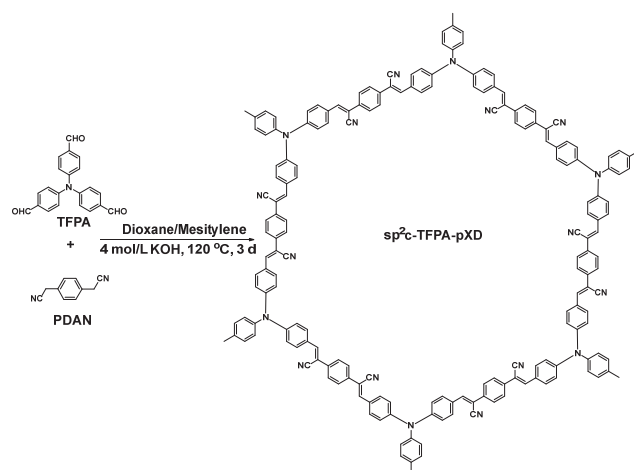


图7 sp²-TFPA-pXD 的合成

Figure 7 Synthesis of sp²-TFPA-pXD

基于芳基乙腈与芳香醛之间的 Knoevenagel 缩合反应形成的取代丙烯腈[-CH=C(CN)-]骨架虽然在稳定性上优于杂原子连接,但 C=C 上的腈基具有强烈的吸电子取代作用,使得该键具有可逆性.这种可逆性可能导致水解、Michael 加成、腈基对芳香环的亲电攻击以及分子内环化等反应的发生,从而影响 COFs 的稳定性.此外,腈基与邻近的芳香环之间的空间碰撞也可能导致

COFs 发生面外畸变^[43-44]. 为了解决该问题, Yaghi 课题组^[45]在 2019 年利用 2,4,6-三甲基 1,3,5-三嗪(TMT)上的活泼甲基和 4,4'-联苯二醛(BPDA)通过 Aldol 羟醛缩合连接, 得到了第一个未取代烯烃连接的共价有机框架: COF-701(图 8). 该材料作为路易斯酸催化剂, 在 Diels-Alder 反应中有着较高的催化活性, 也说明 C=C 链接的二维 COF 材料是一类潜在的非均相催化剂.

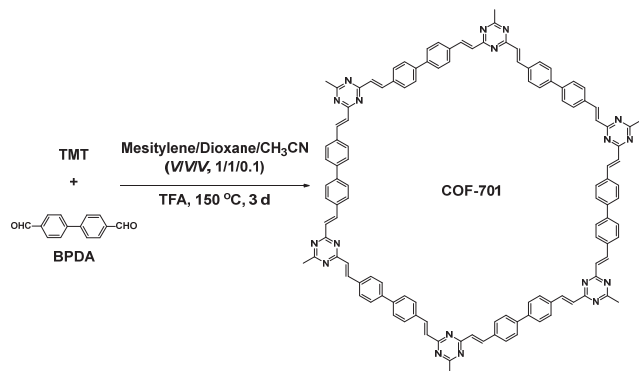


图 8 COF-701 的合成
Figure 8 Synthesis of COF-701

通过 Aldol 缩聚合成的未取代乙烯连接的 sp^2c -COFs 仅限于缺乏电子的三甲基构建块, 如 TMT 和 3,5-二氰-2,4,6-三甲基吡啶(DCTMP)^[46-47]. 因此, 选择稳定的构筑单元组合合成 sp^2c -COFs, 亟待开发新的合成方案. Horner-Wadsworth-Emmons (HWE)反应是膦酸盐和醛之间的化学反应, 主要生成反式乙烯, 提供了稳定的叶立德碳离子, 具备 C=C 形成的可逆性条件. 活化能较低, HWE 反应同时受热力学和受动力学控制, 有利于反式乙烯基的生成^[48-49]. 2020 年冯新亮课题组^[34]首次通过 HWE 反应合成了含喹啉的 C=C 链接 COFs: 2D-PPQV1 和 2D-PPQV2(图 9). 将 2D-PPQV1 ($E_g=2.2$ eV)和 2D-PPQV2 ($E_g=2.2$ eV)的光电性质与氰-乙烯基连接的 2D-CN-PPQV1 ($E_g=2.4$ eV)进行比较, 可以清楚地看出通过 HWE 反应聚合合成的 C=C 链接 COFs 的能隙更窄, 共轭性能更好. 该工作证明了 HWE 聚合为 C=C 链接 COFs 的合成与发展开拓了一条新的道路.

有趣的是通常认为 COFs 材料的反应条件十分苛刻, 操作中要严格按照物质的量比进行投料, 制备过程中构筑单元的官能团都完全按照化学计量进行反应, 合成的 COFs 中不存在剩余的官能团. 蔡亚岐课题组^[50]在 2021 年按亚化学计量策略成功得到了 PTO-COF(图 10). 利用 PTO-COF 结构中剩余的醛基, 通过机械力化学方法精确构建 2D 共价有机纳米片异质结. 这种亚化学计量策略导致构筑单元未反应官能团可以保留在 COFs 中, 为 COFs 的合成后修饰开辟了一条新途径, 打破了此前 COFs 材料制备须严格按照物质的量比操作的僵化思维.

改变构筑单元除了可以对合成反应、COFs 结构进行调控, 提升其稳定性外, 还可以提高 C=C 链接 COF

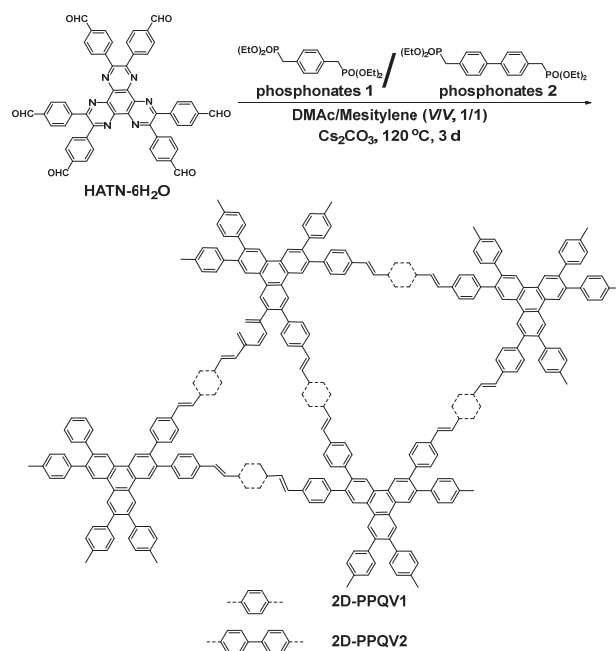


图 9 2D-PPQV1 和 2D-PPQV2 的合成
Figure 9 Synthesis of 2D-PPQV1 and 2D-PPQV2

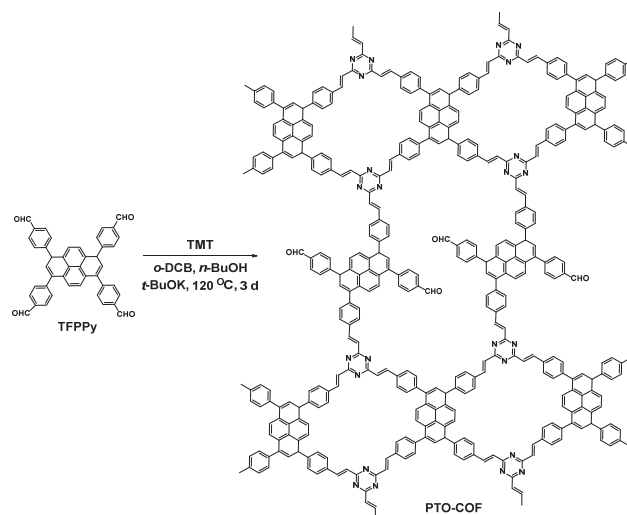


图 10 PTO-COF 的合成
Figure 10 Synthesis of PTO-COF

材料的性能, 扩展其应用范围. 如选择含三嗪、吡啶基团的构筑单元作为骨架的 C=C 链接 COFs 通常表现出光催化性能. 借鉴 2DPPV 的结构优势, 赵英杰课题组^[51]在 2019 年通过缩合反应合成了三嗪基全共轭二维 sp^2c -COF (TP-COF)(图 11). 一方面, C=C 为 TP-COF 带来了很大的稳定性和增强了电子离域特性, 为其在光子吸收和光催化方面带来了巨大的可能性. 另一方面, 三嗪单元的引入对 TP-COF 的电子结构和半导体性能有积极的调控作用, 使其成为人工光合作用良好候选材料^[52-54]. 基于此这种新型 sp^2c -COF 偶联的 TP-COF 展现了前所未有的辅酶再生能力, 拥有此前人工光合作用所报道的最高转化率, 表明了 C=C 链接的二维 COFs 在光

催化方面的巨大潜力. 该工作为探索 and 开发 COFs 的光催化性能提供参考, 也为后续通过在骨架中引入三嗪基团来调控 C=C 链接 COFs 的性能提供了思路.

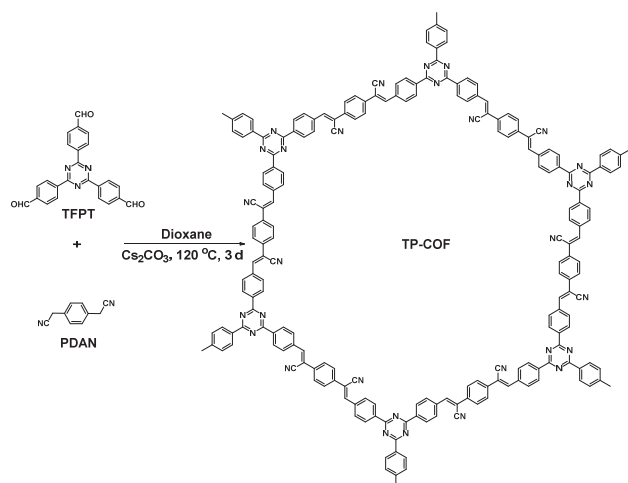


图 11 TP-COF 的合成
Figure 11 Synthesis of TP-COF

同年 Perepichka 课题组与 Yaghi 不谋而合, 期望利用一个缺电子杂环激活的甲基来合成 C=C 链接的 COFs 作为空间无阻碍的平面薄片, 以达到 π -电子最大重叠. 该课题组^[55]通过将 TMT 与对苯二甲醛、2,6-萘二醛、2,5-二甲氧基对苯二甲醛链接得到了 COF1、COF2、COF3(图 12). 其中 TMT 与对苯二甲醛链接的 COF1 最为特殊, 具有较高的亲水性, 在与水接触时体积会成倍的膨胀, 与以往大多数 COF 的疏水性形成鲜明对比. 该工作为以后设计和合成高荧光性、多孔性和高灵敏度的 COFs 提供了新的思路, 在半导体和传感器领域具有重要的应用价值.

同样在 2019 年 Thomas 课题组、张帆课题组先后采用不同的反应条件合成了与 COF1 具有相同结构的 V-COF-1^[56]和 g-C₁₈N₃-COF^[57]. 这些研究证明了基于三嗪的二维片层蜂窝状结构, 赋予了该 COFs 结构良好的延展性、离域化、可调谐的能级等优点. 与亚胺连接的 COFs 光电电极相比, 这种类型的 sp²c-COFs 光电电极在 0.2 V 的条件下, 光电流可达 45 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 具有快速的电荷转移速率, 是优秀的半导体材料. 此外, 张帆课题组的工作也证明了 g-C₁₈N₃-COF 具有优秀的光催化性质.

随后在 2022 年谢毅、张晓东课题组^[58]在 g-C₁₈N₃-COF 工作基础上提出简单的质子化处理可以进一步提高 C=C 链接 COF 材料的光稳定性. 质子化后的 g-C₁₈N₃-HCOF 与相应未质子化的 g-C₁₈N₃-COF 相比, 在亚苯乙烯中呈现出局部电荷密度下降和空间分布分散的特征, 这两个特性都会阻碍 C=C 链接中电子的流动和化学键合, 从而使其具有更高的光稳定性. 该工作为提高 C=C 链接 COFs 及其衍生物的光稳定性和催化活性提供了一种思路.

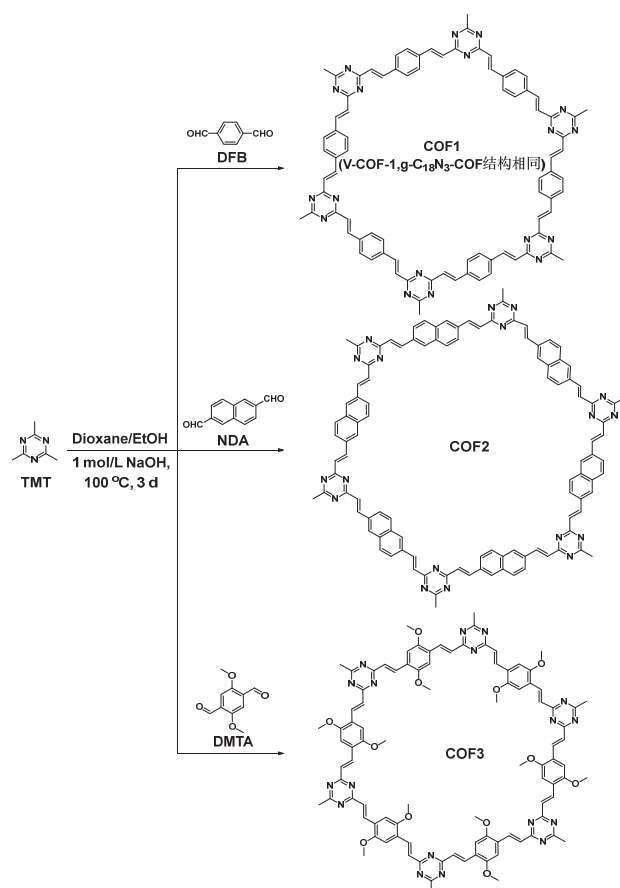


图 12 COF1, COF2 和 COF3 的合成
Figure 12 Synthesis of COF1, COF2 and COF3

作为新兴的光催化剂, COFs 的光催化活性的提高主要受到其相对较低的稳定性和较差的 π 电子离域的阻碍. 而吡啶类化合物作为含氮芳香族单元具有路易斯碱性和多种光电性质. 特别是与苯基环间位的中断共轭效应完全不同, 吡啶在 2,6 位、2,5 位或 2,4 位上的简单修饰可以获得良好扩展的 π 共轭体系, 被广泛用作构建具有优异光催化行为的有机或有机金属半导体的构建块或配体^[59-60]. 因此 2019 年张帆课题组^[46]借鉴 TMT 活泼甲基构建 C=C 链接 COFs 的思路, 利用同样具有活泼甲基的 3,5-二氰基-2,4,6-三甲基吡啶(DCTMP)作为关键的构建块, 合成了三个 C=C 链接的二维 COFs: g-C₄₀N₃-COF、g-C₃₁N₃-COF(图 13)和 g-C₃₇N₃-COF (见[C₃+C₃]). 其中 g-C₄₀N₃-COF 具有合适的能级带可作为光催化剂, 性能上可与碳化氮(g-C₃N₄)衍生物相媲美.

鉴于前期质子化有利于提升 COFs 光稳定性和光催化性能的研究, 吡啶基团的引入同样也为 COF 的质子化后修饰提供了基础^[58]. 王博和李鹏飞等^[61]在 C=C 链接 COFs 骨架中引入联吡啶基团, 报道了一种新的 2D 全共轭 C=C 链接 COF (BTT-BPy-COF)(图 14). 引入 2,2'-联吡啶基团作为必需的后修饰位点, 实现通过对吡啶中 N 的后质子化策略来微调活性位点, 大大提高电荷分离效率, 并协同增加孔通道中的亲水性. 借鉴对亚胺

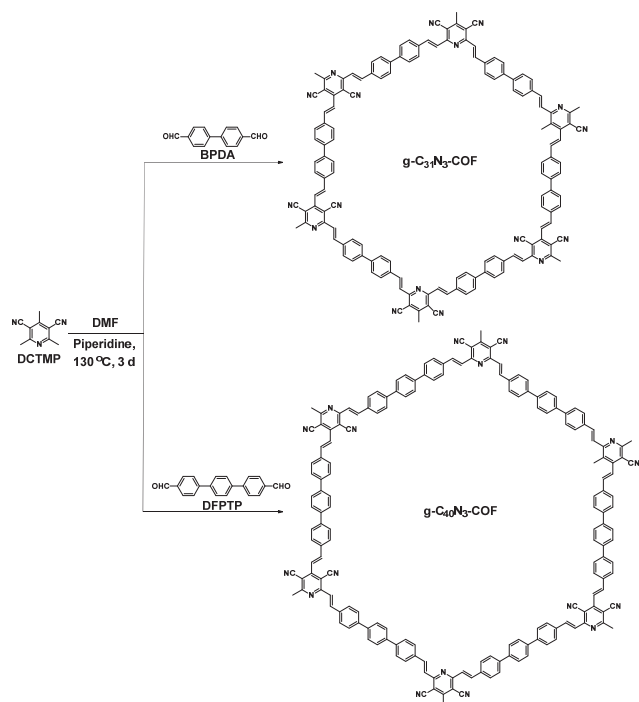


图 13 $g\text{-C}_{31}\text{N}_3\text{-COF}$ 和 $g\text{-C}_{40}\text{N}_3\text{-COF}$ 的合成
Figure 13 Synthesis of $g\text{-C}_{31}\text{N}_3\text{-COF}$ and $g\text{-C}_{40}\text{N}_3\text{-COF}$

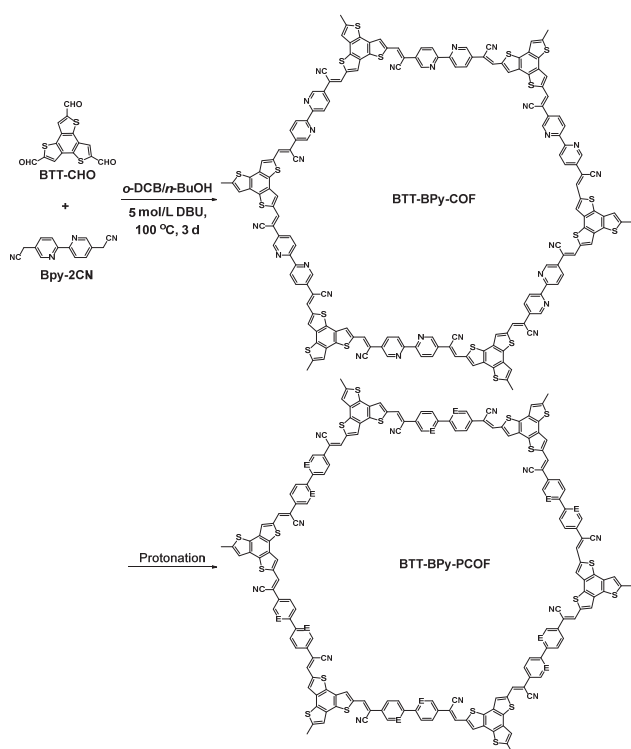


图 14 BTT-BPy-COF 的合成与质子化
Figure 14 Synthesis and protonation of BTT-BPy-COF

键链接 COFs 进行质子化后修饰有利提升其光催化析氢 (HER) 能力的研究, 通过调节质子化水平, 最佳的 BTT-BPy-PCOF (AC) 具有 $15.8 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的光催化析氢性能, 比相对联苯基 COFs 提高了 6 倍, 扩展了 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 在光催化领域的应用前景. 同时, 该工

作也揭示了苯并三嗪吩基可用于构筑具有优异的光催化析氢活性的 sp^2 碳偶联 COFs, 拓宽了 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 构筑单元的结构.

苯并三嗪吩作为功能结构块引入 COF 骨架可以形成给-受体结构, 成功地调节其物理性质, 以应用于光催化领域. 赵英杰和李志波课题组^[62]在 2022 年, 以富电子的苯并三嗪吩作为给体结构、缺电子的苯并二噻唑单元和氰基-乙烯基键作为受体结构合成了 BTH-3 (图 15). BTH-3 在可见光照射下的光催化活性为 $15.1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 远高于含三嗪的 BTH-1 ($10.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) 和含苯的 BTH-2 ($1.2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). 该工作证明了给-受体结构体系的全 π 共轭 COF 材料表现出优异的光催化析氢性能, 必将推动 COFs 在光催化领域的发展. 另一方面赵英杰在该工作中提出了新的 Knoevenagel 缩聚反应条件: 中性的 AcONH_4 可被用来催化缩聚反应, 从而提高反应的可逆性, 这大大简化了传统制备 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 的困难.

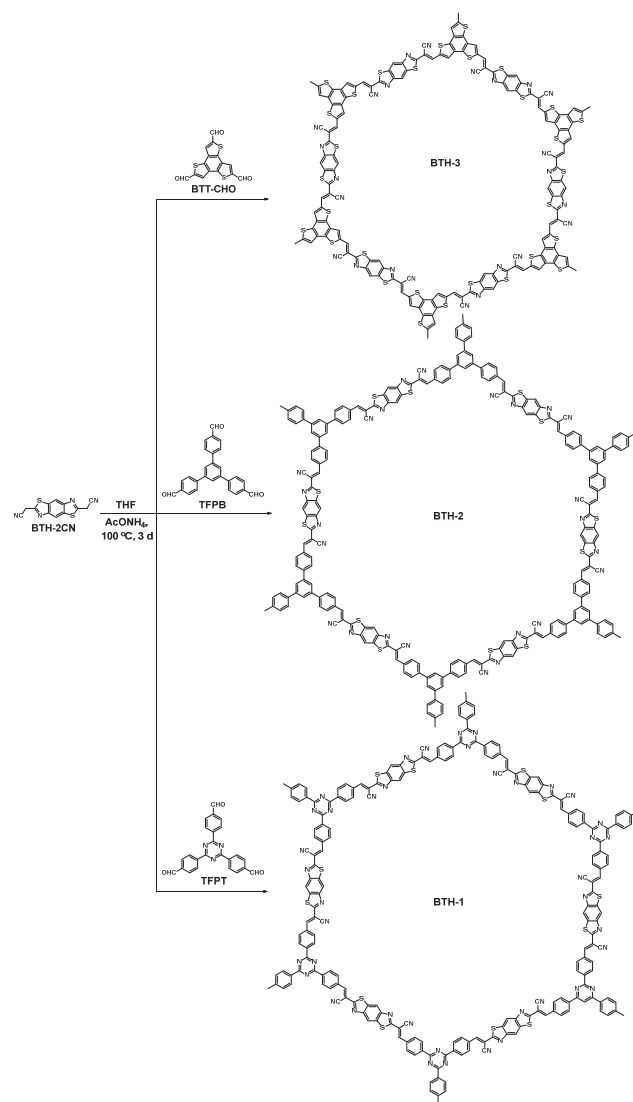


图 15 BTH-1, BTH-2 和 BTH-3 的合成
Figure 15 Synthesis of BTH-1, BTH-2 and BTH-3

除了在光催化领域表现出优异的性能外,含氮杂环构筑单元作为 COFs 骨架时, N 原子可作为后修饰的位点,使 C=C 链接 COFs 在离子识别、捕获等领域表现出优异的性能. 如吡啶基团中的 N 原子可以作为用于捕获 I_2 的结合单元,为拓宽 C=C 链接 COF 材料的应用提供了新的可能性^[63]; 苯并二噻唑单元除了可作为受体结构引入 COFs 骨架外,其结构中的 N 原子也为 C=C 链接 COFs 的后修饰提供了基础,可将孤立的活性金属中心固定在 COFs 骨架^[64-65].

张振杰、陈瑶、程鹏课题组^[36]在 2021 年报道了在无溶剂条件下,通过苯酐催化活化甲基的醛醇反应,成功合成了 C=C 链接的 NKCOF-10(图 16). 该 COF 选择富氮的吡嗪作为构筑单元,表现出出色的质子电导性能. NKCOF-10 中的 N 位点在与磷酸分子结合后,质子电导率高达 $6.97 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,可作为理想的燃料电池质子交换膜材料,最大功率为 $135 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,电流密度为 $676 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,创下了已报道 COF 材料中的最高纪录. 这项研究对于开发高性能 COF 材料,尤其是在能源领域的应用,具有重要的学术和实际意义.

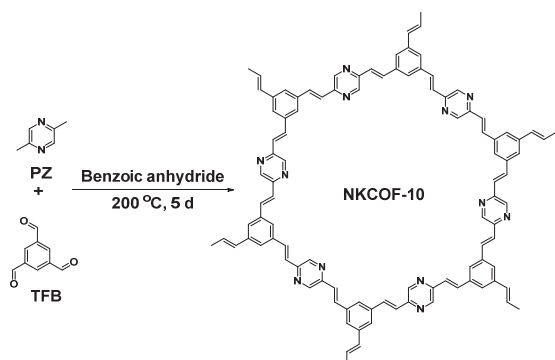


图 16 NKCOF-10 的合成
Figure 16 Synthesis of NKCOF-10

相比之前的固相吸附材料, C=C 链接 COFs 具有更好的稳定性和捕获性能,即使在恶劣条件下使用,也能够克服局限性. 除了稳定性和捕获能力, C=C 链接 COFs 的有序孔结构,可以有效容纳 I_2 . 这种有序的孔结构不仅有助于提高 I_2 的吸收效率,还可以实现更精确的控制和调节. 李琳琳、陈旭伟课题组^[66]在 2022 年为了得到优异 I_2 吸附性能的 COF 材料,尝试将联吡啶基团引入 C=C 链接 COFs 的骨架结构,得到了 COF-*p*-NEU1 和 COF-*p*-NEU2(图 17). 这两种 C=C 链接 COF 对碘蒸气($4.58 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $5.87 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)和环己烷中的碘($1.31 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1.51 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$)表现出良好的稳定性和捕集能力. 该工作首次报道了在 sp^2 c-COFs 中通过强的主-客体相互作用提高 I_2 吸附性能,提高了其实际应用能力.

沈健课题组在 2023 年利用 BTH-1 的结构^[62],将过渡金属位点 Ir、Ru 锚定在 C=C 链接 COF 骨架 N 与 CN-上,得到了具有金属-氮-碳桥接结构的 sp^2 c-COF-Ir-ppy₂ 和 sp^2 c-COF-Ru-bpy₂(图 18)^[67]. 过渡金

属 Ir、Ru 与 sp^2 c-COF 构成了单原子催化剂(SACs),在被光照射或过氧化氢激活后可显著加速细胞内活性氧的爆发,在作为针对耐药病原菌的非抗生素药物中有着巨大的应用潜力,为未来的抗感染治疗提供了一个有希望的方向.

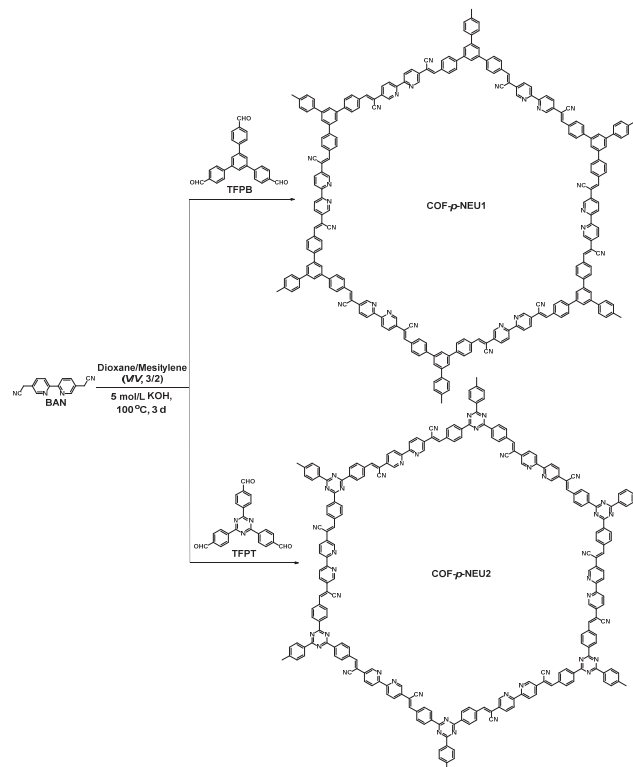


图 17 COF-*p*-NEU1 和 COF-*p*-NEU2 的合成
Figure 17 Synthesis of COF-*p*-NEU1 and COF-*p*-NEU2

传统 2D COFs 在作为光电材料应用时,另一个关键挑战是其低的平面内电子离域性, C=C 链接 COFs 通过引入共轭构筑单元作为骨架可以很好地克服这一缺陷. 在此基础上增强共轭构筑单元的平面性,如引入蔡、炔等基团构筑单元可以进一步提高 C=C 链接 COFs 的电子迁移能力.

蔡因为具有完全平面扩展的 π 共轭体系,成为构建具有优异光催化性能 COFs 的构建块. 同时与其他杂原子链接 COFs 相比, C=C 键的 COFs 表现出更高的稳定性,在强酸、强碱和强辐射等极端条件下依然能保持出色的化学稳定性. 这些特性使得具有蔡基骨架的 C=C 链接 COFs 在海水中提取铀方面展现出巨大的潜力. 2020 年,邱建丁课题组^[68]合成了一种具有优异光催化和光电性能的高平面共轭蔡基 C=C 链接 COF (NDA-TN-AO)(图 19),探索出一种从海水中通过光照增强吸附铀能力的新策略. 与中断偶联的联苯骨架的 BDA-TN-AO 进行对比,该 COF 材料在光照条件下,可以将吸附的六价铀进一步还原为不溶的四价铀化合物,因此 NDA-TN-AO 具备更强的吸附能力,是一种很有前途的海水中铀的提取隔离材料.

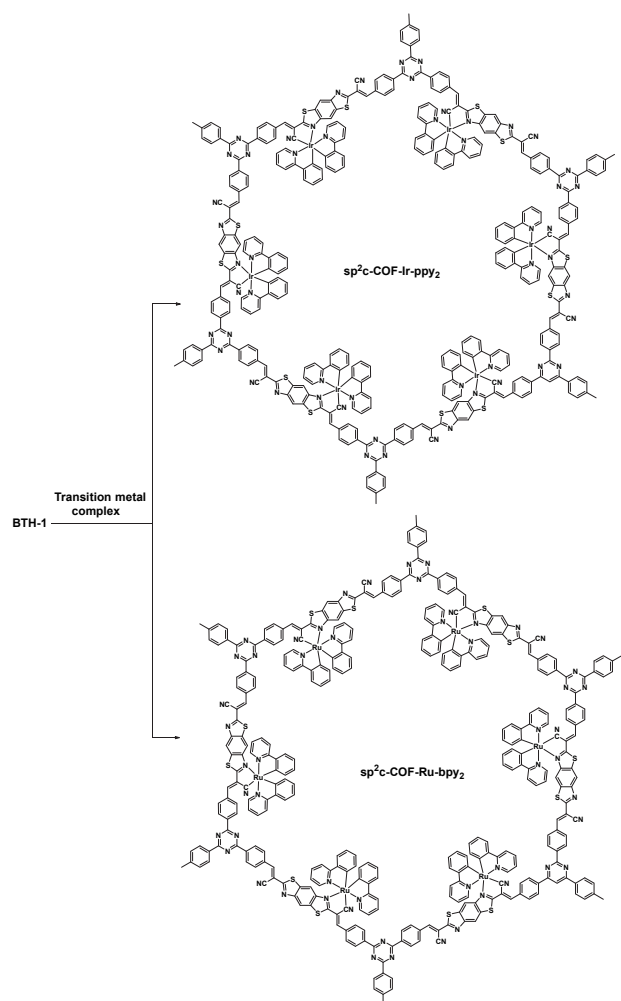


图 18 $\text{sp}^2\text{c-COF-Ir-ppy}_2$ 和 $\text{sp}^2\text{c-COF-Ru-bpy}_2$ 的合成
Figure 18 Synthesis of $\text{sp}^2\text{c-COF-Ir-ppy}_2$ and $\text{sp}^2\text{c-COF-Ru-bpy}_2$

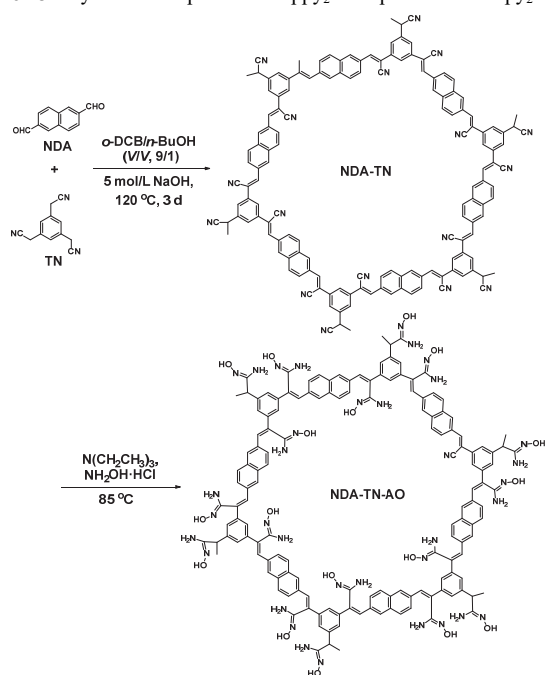


图 19 NDA-TN-AO 的合成
Figure 19 Synthesis of NDA-TN-AO

结合 NDA-TN-AO 工作的研究, 在骨架中引入平面共轭基团有利于提高 COF 材料的电子迁移率, 并为光生电子提供丰富的活性位点^[68]. 因此邱建丁课题组^[69]在 2021 年将具有高度共轭结构的炔基引入 COF 骨架, 合成出两例偕胺肟功能化 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs: ED-TN 和 BD-TN(图 20). 基于双乙炔单元的高度共轭特性和 $\text{C}=\text{C}$ 键的 π 电子离域特性, BD-TN 表现出优异的光电和光催化性能. 因此, 它能产生生物毒性的活性氧(ROS)和光生电子, 从而产生极高的抗生物结垢活性, 有效地将可溶性六价铀还原为不溶性四价铀. 同时, 光电效应产生的表面正电场对海水中的 $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ 表现出强烈的静电吸引力. 光活化的 BD-TN 在含细菌的海水中表现出了 $5.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的提铀能力, 是在黑暗条件下的 1.48 倍. 此外, 经过 6 次循环后, BD-TN-AO 仍保持了原有铀吸附能力的 87%. 该工作为构建基于乙炔结构单元, 具有化学稳定性和良好光电性能的二维 COF 材料提供了一种新的思路.

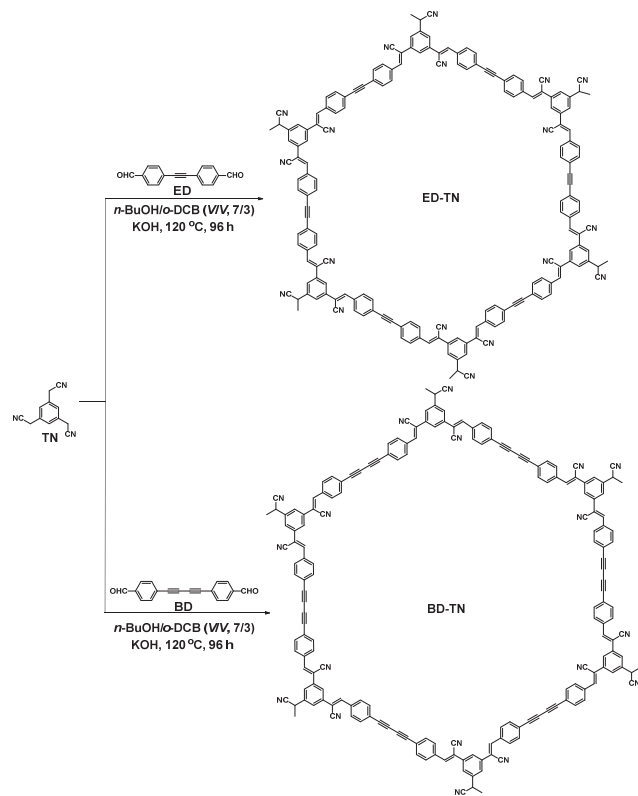


图 20 ED-TN 和 BD-TN 的合成
Figure 20 Synthesis of ED-TN and BD-TN

炔基的引入不仅增强了 π -电子离域特性, 还优化了电子能带结构, 有利于电子的高效离域和输运^[55]. 庞思平课题组^[70]在 2023 年合成了 COF-TMT-A(图 21). 该 COF 骨架引入乙炔单元的延长耦合抑制了反向电荷重组, 从而促进了载流子的分离和转移. 此外, 炔基提高了载流子从供体到受体的迁移寿命, 从而提高了光催化活性. 在光催化 CO_2 还原实验中, 产物 HCOO^- 的选择性高达 99%, 10 h 后 HCOO^- 的产率约为 $43 \text{ }\mu\text{mol}$, 相比之

下不含炔基的 COF-701^[45]材料几乎没有产物生成. 另一方面该工作借鉴了 COF-701 的三嗪骨架结构, 从侧面证明了 C=C 链接 COFs 骨架中三嗪单元的平面、完全共轭结构有利于促进 π -电子流动, 不会在苯环上产生阻碍共轭效应的位阻.

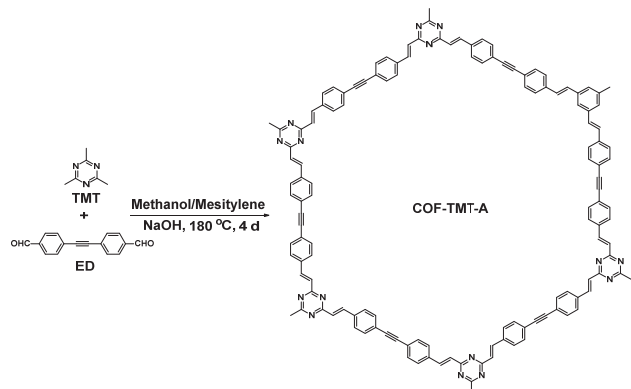


图 21 COF-TMT-A 的合成
Figure 21 Synthesis of COF-TMT-A

不仅引入特定功能基团的构筑单元作为骨架可以赋予 COFs 优异的光电性能, COF 材料的框架结构也具有放大构筑单元本身光电性能的作用, 多项工作已经证明 C=C 链接 COFs 形成的框架结构使得材料与对应构筑单体相比拥有更优异的性能. 张春阳在 2022 年将本身具有电化学发光性能(ECL)的 2,5-二甲氧基对苯二甲醛(DMTA)^[71]和 1,3,5-三(4-氰基甲基苯基)苯(TCPB)进行 Knoevenagel 缩合得到了 TCPB-DMTA-COF(图 22)^[72]. 与单体 TCPB 和 DMTA 相比, 完全 π -共轭 TCPB-DMTA-COF 由于形成框架结构而显著提高了 ECL 发射, 分别是 TCPB 单体和 DMTA 单体的 125 倍和 41.7 倍. 所得到的 TCPB-DMTA-COF 同时具备了优异的稳定性和 ECL 性质, 可通过检测有机物的酶解产物来监测碱性磷酸酶(ALP)^[73], 由电化学氧化还原过程触发, 具有本底响应接近零、灵敏度高、仪器简单、发光时空可控等固有优势.

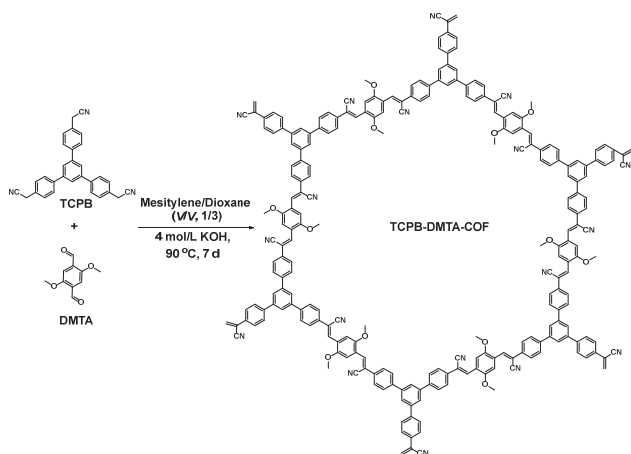


图 22 TCPB-DMTA-COF 的合成
Figure 22 Synthesis of TCPB-DMTA-COF

除了常见的 C₃ 构筑单元外, 具有六个反应位点的三苯撑类 C₃ 构筑单元在 COFs 的构建中常被忽略. 按照拓扑合成策略, 三苯撑类 C₃ 构筑单元可与 C₂ 构筑单元构建具有双孔菱形结构的 C=C 链接 COFs, 相较于单孔, 双孔的 C=C 链接 COFs 有着较小的孔径、更高的单位密度和更好的扩散性, 从而提高了其在吸附、储能、传输等方面的性能.

受到 2018 年报道的 CN-取代的亚乙烯基化合物能够实现 AIE 效应, 克服发射猝灭问题的启发^[74], 冯新亮课题组^[28]在 2020 年将双乙腈结构和三苯撑结构的六醛(HFPTP)组合成 COF 期望得到优异的发光特性. 最终成功合成的 2D CCP-1 和 2D CCP-2(图 23)的 PLQY 高达 24.9%和 32.3%, 是此前 COFs 材料中的最高值, 比相应的亚胺链接 COF 高 60 倍. 相邻苯环上的氰基和氢之间的空间位阻阻止了非辐射分子旋转, 以及由于相邻层之间的 π - π 堆积相互作用而导致聚集猝灭效应(ACQ)降低, 使该 COF 具有如此优异的发光性能. 同时双孔菱形结构 COF 具有高表面积、可调孔径、高稳定性、多功能性和可控合成等优势, 使其在催化、气体吸附、能源储存等领域具有广泛的应用前景, 拓宽了 C=C 链接 COFs 的拓扑结构.

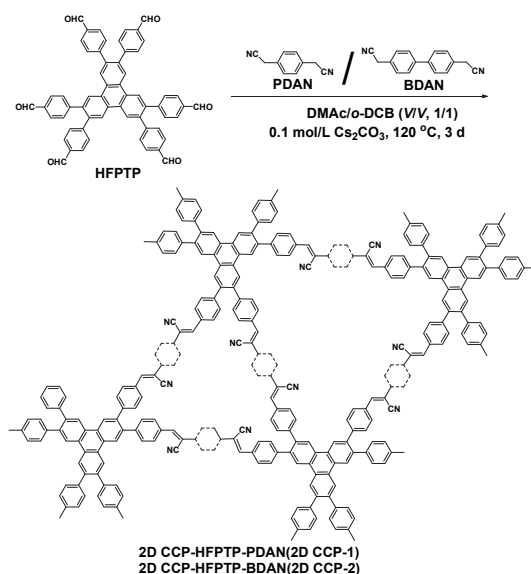


图 23 2D CCP-1 和 2D CCP-2 的合成
Figure 23 Synthesis of 2D CCP-1 and 2D CCP-2

目前, 在有机电子、储能和转换等领域的应用中, COF 材料除了常见的亚胺或硼酯键的稳定性不够外, 另一个主要的挑战是键合适的氧化还原活性单体到稳定的二维共价有机框架材料中^[75]. 为了解决这一问题, 冯新亮课题组^[32]报道了一例新颖的氮掺杂的二维 C=C 链接 COF 材料(2D CCP-HATN)(图 24)的合成. 该材料以 PDAN 和具有电化学氧化还原活性的六氮杂萘(HATN)衍生物为结构单位键合而成, 并展现出极好的化学和电化学稳定性. 该 COF 材料具有氧化还原活性

位点的利用率高、循环稳定性好和倍率容量高的优势,可作为锂离子电池的有机阴极材料。

2D CCP-HATN 作为一种晶体、层状堆叠的有机阴极材料,在光催化和光电化学(PEC)水还原领域具有广阔的应用前景^[32]。考虑到引入 D-A 共轭结构有利于聚合物的应用,是调节二维共轭聚合物光电子性能的一种有效方法,因此冯新亮课题组^[76]在 2020 年将噻吩基团引入 CCP-HATN 骨架,合成了可用作极好的光电化学水还原的光阴极的 C=C 链接 COFs (2D CCP-Th) (图 24)。与相应的联苯桥接的 COF (2D CCP-BD)相比,基于双噻吩的 2D CCP-Th 具有 674 nm 较宽的捕光范围、2.04 eV 的光学能隙,以及促进电荷转移的最高能量占据分子轨道分布和最低未占据分子轨道分布。与可逆氢电极相比,2D CCP-Th 在 0 V 下呈现出良好的 H₂ 演化光电流密度,可达约 7.9 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,优于已有报道的 2D COF 材料和大多数碳氮材料(0.09~6.0 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)。此前大多数报道的 C=C 链接 COFs,因为其光采集效率低,在 2.2~2.4 eV 范围内存在较大的光能缺口,都不适合用于 PEC 应用。

2.3.2 [C₂+C₂]结构

拥有庞大单体库的 C₂ 对称构筑单元相互组合通常会得到菱形结构的 COF 材料,与其他产生蜂窝状多边形结构(如六边形、kagome 形)的 COFs 相比,菱形结构存在高度稳定的相互作用。同时一定程度上的扭曲结构可导致连接组分的对接效应,可以弥补蜂窝状多边形中弱的层间接触^[40]。得益于此,[C₂+C₂]结构的 COFs 在晶体生长过程中可以锁定位置,从而引导连续构建块的

附着,减少堆叠错位的发生,有利于提高其结晶性,增加其在离子传输、检测以及传感领域的应用潜力。正因为这项优势,引入不同构筑单元的[C₂+C₂]结构 C=C 链接 COFs 发展迅速。本节末归纳了[C₂+C₂]结构 C=C 链接 COFs 的孔隙结构(表 2)。

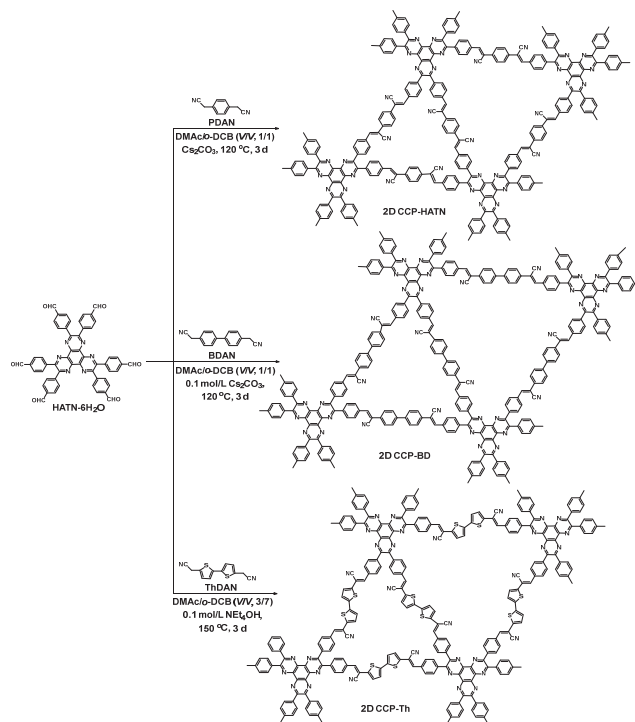


图 24 CCP-HATN, 2D CCP-BD 和 2D CCP-Th 的合成

Figure 24 Synthesis of CCP-HATN, 2D CCP-BD and 2D CCP-Th

表 1 [C₂+C₃]结构 C=C 链接 COFs 的孔隙结构

Table 1 The pore structure of C=C linked COFs with [C₂+C₃] structure

COF	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔径/nm	孔隙体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔隙形状
2DPPV	472	1.6	0.37	六边形
sp ² c-TFPA-pXD	267	2.7	0.26	六边形
TCPB-DMTA-COF	1069			六边形
TP-COF	232	2	0.19	六边形
COF-701	1366	1.14		六边形
COF1	1008	≈1.1		六边形
g-C ₄₀ N ₃ -COF	1235	3.2		六边形
g-C ₃₁ N ₃ -COF	864	2.43		六边形
COF-p-NEU1	186	4.93		六边形
COF-p-NEU2	263	4.82		六边形
BTT-Bpy-COF	368	2.85	0.46	六边形
BTH1	644		≈0.6	六边形
BTH2	686		≈0.5	六边形
BTH3	1140		≈0.49	六边形
NDA-TN	1124.3	2.09		六边形
BDA-TN	1070.4	2.51		六边形
ED-TN	863	3.07	0.39	六边形
BD-TN	940	3.58	0.41	六边形
COF-TMT-A	221	1.4		六边形
NKCOF-10	811	1.9		六边形
2D CCP-1	336	0.6/1.3		双孔菱形
2D CCP-2	102	1.2/1.9		双孔菱形
2D CCP-HATN	317	≈0.68/≈1.28		双孔菱形
2D CCP-Th	280	1.0~1.3/1.8~2.0		双孔菱形
2D CCP-BD	410	1.0~1.3/1.8~2.0		双孔菱形
2D-PPQV1	440	0.77/1.38		双孔菱形
2D-PPQV2	100	0.88/1.45		双孔菱形
PTO-COF	957.7	0.67	0.545	双孔菱形

前文提到联吡啶位点为 $\text{sp}^2\text{c-COFs}$ 的后修饰提供了基础^[61]. 2020 年, Cooper 课题组^[77]合成了含联吡啶基团的 $\text{sp}^2\text{c-COF}$ ($\text{Bpy-sp}^2\text{c-COF}$)(图 25), 并将其与 $\text{Re}(\text{bpy})-(\text{CO})_5\text{Cl}$ 螯合, 形成了一种具有强可见光吸收、高 CO_2 亲合力的非均相光催化剂, 其催化性能远优于均相的 Re 配合物. 该催化剂包含了双吡啶位点, 使 Re 的复合物能够有效地配位到具有高的化学活性并且具有光吸收能力的 π 共轭骨架材料中, 对还原 CO_2 生成 CO 有着极高的选择性和生产速率, 当加入光敏剂时该催化剂的性能得到了进一步提升. 高的转化效率和选择性为 $\text{Bpy-sp}^2\text{c-COF}$ 在清洁能源研究领域实际应用提供了潜在的可能. 同时该工作指出非晶态的 COFs 显示出较低的 CO 产率, 表明 COFs 的结晶性有利于 CO_2 的光催化还原.

借鉴 Cooper 课题组^[77]利用 $\text{sp}^2\text{c-COF}$ 联吡啶位点与 Re 链接的工作, 林文斌课题组^[78]在 2023 年利用其异构体 CN 的吡啶位点与 Ni^{II} 中心配位得到了 NiCN . 在光照下, 该 COF 中增强的能量转移促进了 Ni 中心的激发, 从而催化卤化芳基化合物的硼化反应和三氟甲基化反应, 其催化效率比均相控制提高了两个数量级. 这项工作突出了 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 利用非稀有金属进行可持续的金属光氧化还原催化方面的潜力.

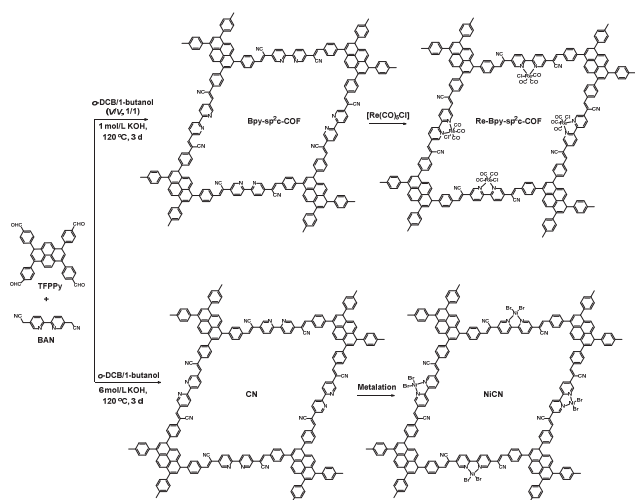


图 25 $\text{Bpy-sp}^2\text{c-COF}$ 和 NiCN 的合成
Figure 25 Synthesis of $\text{Bpy-sp}^2\text{c-COF}$ and NiCN

为了进一步提高其光催化性能, 提高 $\text{Bpy-sp}^2\text{c-COF}$ 、 NiCN 等 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 中的快速电荷分离速率是非常重要的. 在多孔有机体系中引入给-受体基团已被证明是促进电荷分离的有效途径, 而四(4-甲醛苯基)苊(TFPPy)本身就是富电子的给体基团, 因此在苊基骨架 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 中引入缺电子的受体基团是一种可行方案^[79-80]. 2020 年王博课题组^[81]利用缺电子的苯并噻唑单元构建了一个给-受体结构的 $\text{sp}^2\text{c-COF}$ (Py-BSZ-COF)(图 26), 其稳定性高、电荷分离能力强. 该 COFs 能在空气和可见光下有效地产生超氧自由基阴

离子, 以中高收率和高可回收率的条件下介导光催化氧化胺与 1,2,4-噻二唑的偶联和环化. 这一研究证明了具有 D-A 结构的 $\text{sp}^2\text{c-COF}$ 在光催化有机合成中的巨大潜力.

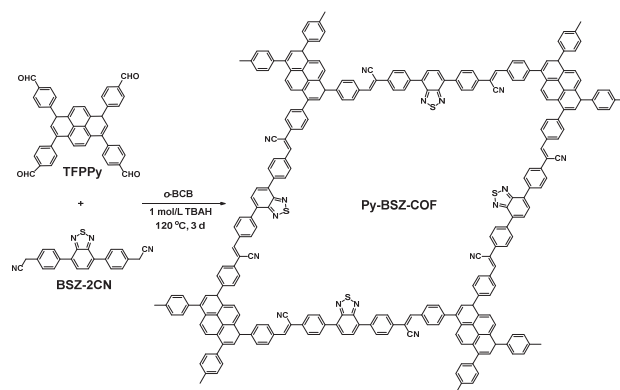


图 26 Py-BSZ-COF 的合成
Figure 26 Synthesis of Py-BSZ-COF

在过去的十几年里 $\text{sp}^2\text{c-COFs}$ 材料受益于扩展的二维 π 共轭骨架, 表现出显著的析氢、析氧速率, 并且可以通过将卤素原子引入 COF 骨架中来改善性能^[62,82]. 但光催化析氢仍缺乏进一步的利用, 使得这一研究在一定程度上成为纸上谈兵. 董育斌课题组^[83]设想采用含有 F 原子的三联苯二乙腈(FTPAN)作为骨架来提升 COFs 光催化析氢性能, 将基于 COF 的光催化析氢和利用原位生成的氢进行化学反应结合, 扩大 COFs 材料光催化析氢的实际应用能力. 所合成的 Py-FTP-COF (图 27) 具有优越的半导体性能和化学稳定性, 得益于骨架中的 F 原子有着较高的析氢速率($5.22 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). 更重要的是, 该 COF 将光催化制氢和硝基芳烃加氢串联起来, 成功实现了这种光生氢的原位利用. 与此前用于硝基芳烃的光催化还原材料相比, Py-FTP-COF 首次在 COF 基材料上成功地实现了不需要任何额外氢源的硝基芳烃制备苯胺衍生物, 为 $\text{sp}^2\text{c-COF}$ 的发展及其多种光催化应用开辟了一条新的途径.

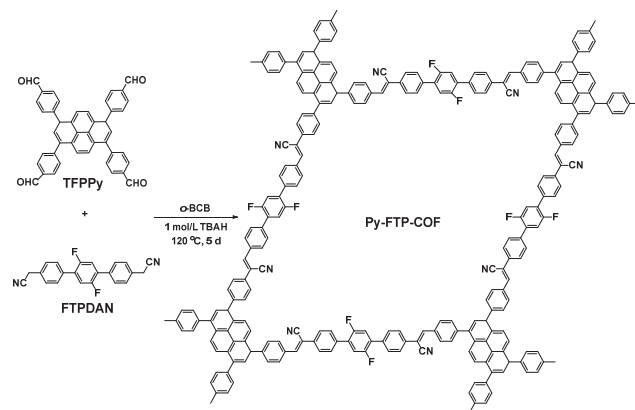


图 27 Py-FTP-COF 的合成
Figure 27 Synthesis of Py-FTP-COF

因为 COF 材料具有可将有机发色团的拓扑结构键联入整个 π 晶格的特点, 所以可被用于制备具有设计性发光聚合物. 然而, 由于传统 COF 材料的硼酯键、亚胺键键合特性导致材料不仅稳定性低且发光性能差. 因而发展具有稳定发光性能的 COF 材料也是目前亟待解决的挑战^[84-86]. 为了解决这个问题, 江东林课题组在 2018 年结合稳定性和发光活性设计合成了一系列 $\text{sp}^2\text{c-COF-1} \sim \text{sp}^2\text{c-COF-3}$ (图 28)^[30,87]. 该系列 COF 材料由四(4-醛苯基)苣(TFPPy)和芳基乙腈通过 $\text{C}=\text{C}$ 连接而成, 构成了二维全 sp^2 碳单元结构, 通过连结在规则间隔处的苣节点在 x 和 y 方向上设计成 π 共轭结构, 并形成层状结构, 生成异常稳定的框架结构. 结果显示, 所得到的 $\text{sp}^2\text{c-COFs}$ 能够通过连接剂调节带隙和发射, 能够在各种条件下高度发光, 并可剥离成亮丽的纳米片.

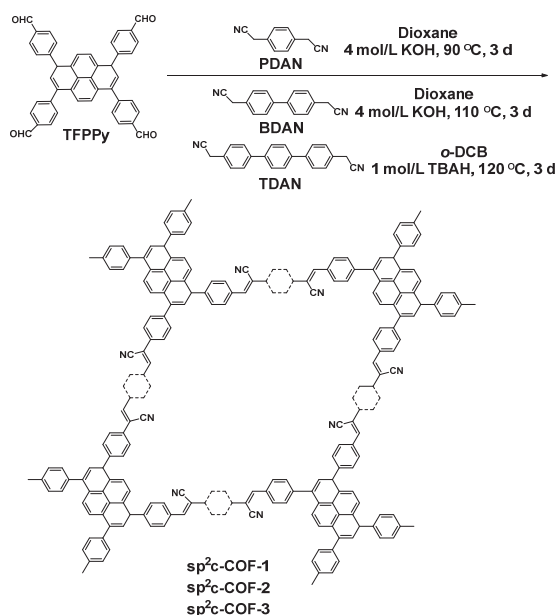


图 28 $\text{sp}^2\text{c-COF-1} \sim \text{sp}^2\text{c-COF-3}$ 的合成
Figure 28 Synthesis of $\text{sp}^2\text{c-COF-1} \sim \text{sp}^2\text{c-COF-3}$

$\text{sp}^2\text{c-COF}$ 由于优异的稳定性和荧光性质在监测、吸收领域被广泛应用, 然而在酸性和碱性条件下, 捕获和回收有毒金属和氧阴离子方面的研究仍有所欠缺^[88]. 胍基受体作为金属和氧阴离子的识别基团被广泛应用. y 形平面取向和较高的 pK_a 值使得胍可以在较宽的 pH 范围内形成氢键和质子化. 胍也可以将正电荷分布到其他 N 原子上, 形成强碱性、高亲核基团, 与金属离子配位能力增强, 是一种合适的 N 给体配体, 引入到 COFs 结构中可使其用于传感和离子捕获^[89-90]. Manna 课题组^[91] 在 2023 年运用氨基胍对 $\text{sp}^2\text{c-COF-1}$ 的氰基进行修饰, 制备了 $\text{sp}^2\text{c-gCOF}$ (图 29), 期望来检测、去除和回收重金属和氧阴离子. 得益于胍基部分可形成高度易接近的结合位点, 对 Pd(II) 和 Cr(VI) 表现出较强的检测和捕获能力.

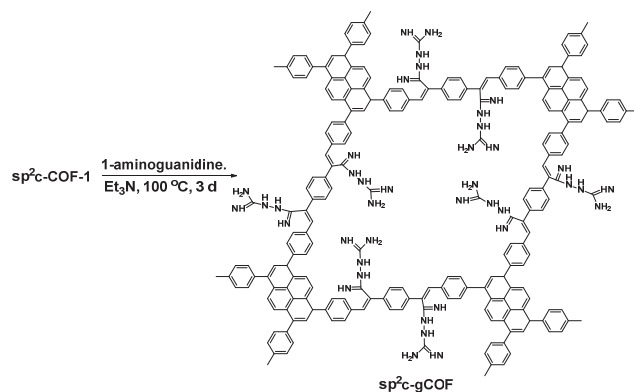


图 29 $\text{sp}^2\text{c-gCOF}$ 的合成
Figure 29 Synthesis of $\text{sp}^2\text{c-gCOF}$

与常用的无机物电极相比, 含羰基单元的有机电极材料具有结构柔性高、多电子反应、易于制备、成本低等优点, 但容量、倍率性能和循环稳定性方面仍有不足, 而 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 的有序孔结构和稳定性可以克服这些缺点^[92]. 范修林、陈红征课题组^[93] 为了得到稳定且高性能的电极材料, 将羰基引入了 $\text{sp}^2\text{c-COFs}$ 骨架, 得到两例新型的 Janus 二酮基 COF (TFPPy-ICTO-COF 和 TFPPer-ICTO-COF) (图 30). 完全 sp^2 共轭骨架为电子传导提供了高速通道, 无需额外添加导电介质; 高密度的电化学活性羰基使这两例 COF 具有高容量和优异的速率性能. 其中 TFPPy-ICTO-COF 在 0.1 C 放电速率下的容量高达 $338 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 是此前基于 COF 的锂离子电池容量的新纪录. 即使在 1000 次循环后, 其容量保持率仍高达 100%, 证明这些 Janus 二酮基 COF 材料稳定性优异.

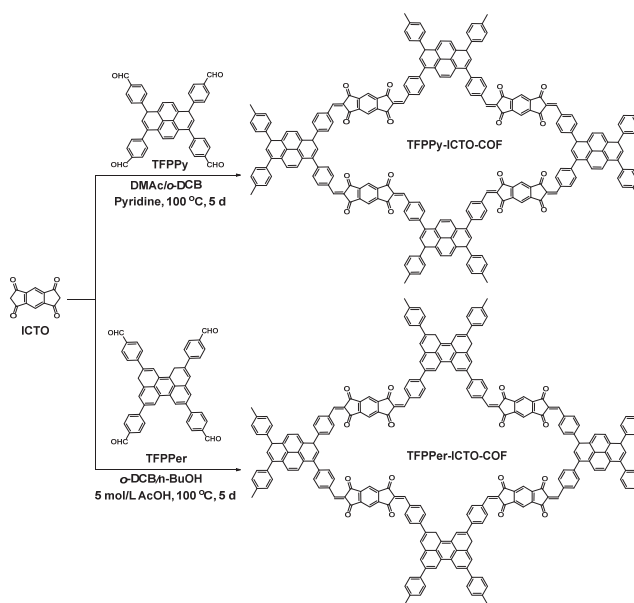


图 30 TFPPy-ICTO-COF 和 TFPPer-ICTO-COF 的合成
Figure 30 Synthesis of TFPPy-ICTO-COF and TFPPer-ICTO-COF

除了光催化和电极领域, $\text{sp}^2\text{c-COFs}$ 由于优异的稳定性和可后修饰性也常常被用于监测领域, 如水中农药残余的监测. 孙宝国课题组^[94]在 2023 年合成了一种具有高精度发光的高平面共轭 $\text{sp}^2\text{c-COFs}$ ($\text{F-C}_{\text{sp}^2}\text{-TT}$) (图 31). 用炔烃插入茚基单体作为大型平面构块保证了该 COF 具有优异的稳定性与荧光性, 使其可以用于农药监测. 骨架上密集的羟基和氨基官能团的附着使 $\text{F-C}_{\text{sp}^2}\text{-TT}$ 与农药杀螟丹通过氢键有效相互作用, 促进了 $\text{F-C}_{\text{sp}^2}\text{-TT}$ 与目标之间的电子转移, 从而使该 COF 具有优异的农药检测性和高精度, 检出限低至 $0.51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

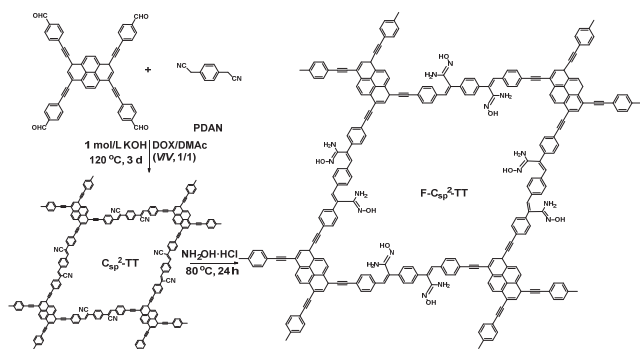


图 31 $\text{F-C}_{\text{sp}^2}\text{-TT}$ 的合成
Figure 31 Synthesis of $\text{F-C}_{\text{sp}^2}\text{-TT}$

近年来, 发光 COFs 在生物成像、生物传感、药物传递等领域也被广泛应用. 然而, 由于晶体结构中 $\pi\text{-}\pi$ 的堆积导致 ACQ, 许多发光晶体的发射率较低. 虽然氰基的引入可降低 ACQ 效应使 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 发光优于杂原子链接 COFs, 但效果仍然不佳, 极大地限制了 COFs 在生物成像和生物传感领域的应用.

2001 年发现的 AIE 现象为解决 ACQ 问题提供了一种有效的策略^[95], 且已经被运用于亚胺、硼酸酯等杂原子链接的 COFs^[96-97], 但在 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COF 的制备中仍未涉及. 张翠玲课题组^[98]在 2022 年将 AIE 活性单元四-(4-醛基-(1,1-联苯))乙烯 (TFBE) 引入骨架合成了 $\text{COF}_{\text{TFBE-PDAN}}$ (图 32). 得益于 $\text{C}=\text{C}$ 键和 AIE 基团, 其量子产率高达 27.8%, 与亚胺链接 COF 相比提高了 146

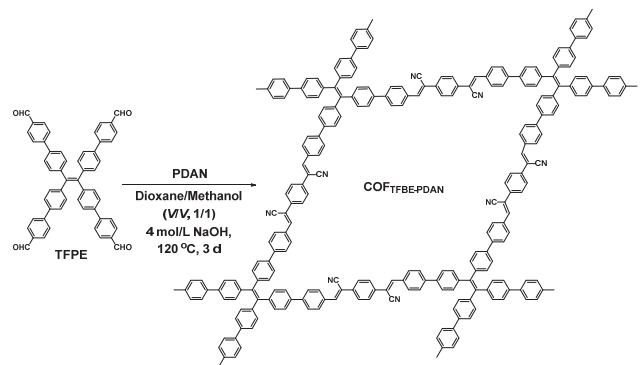


图 32 $\text{COF}_{\text{TFBE-PDAN}}$ 的合成
Figure 32 Synthesis of $\text{COF}_{\text{TFBE-PDAN}}$

倍^[99]. 通过后修饰可实现该 COF 发光的开启与关闭, 可作为生物成像探针, 极大地拓宽了 $\text{sp}^2\text{c-COFs}$ 在生物领域中的潜在应用.

由于缺乏一种合适的结合荧光和稳定性的连接方式, 大多数荧光 COFs 化学性质脆弱, 而稳定的 COFs 发光性能较差^[30,96,100]. 咪唑及其衍生物由于其富电子的性质和高的化学稳定性是一类重要的生色团. 为了获得优异的荧光材料, 方千荣课题组^[101]引入了基于咪唑的衍生物: 联咪唑四苯甲醛 (BCTB-4CHO), 合成了 JUC-557 (图 33). 因为骨架中苯乙烯作为 AIE 基团和咪唑作为 ACQ 发色团在同一框架中的互补特性, JUC 557 在固态和溶液中具有高达 23.0% 的绝对量子产率. 另外富电子咪唑和缺电子氰基均匀分布并暴露在通道壁上, 可与分析物有效结合检测, 使该 COF 材料可制备优于此前的荧光检测材料的灵敏荧光传感器.

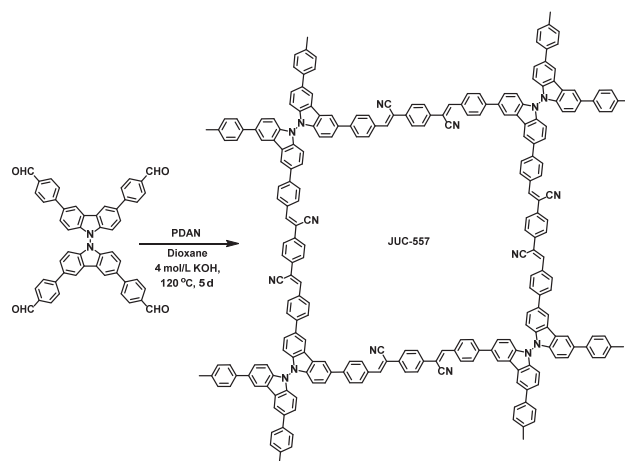


图 33 JUC-557 的合成
Figure 33 Synthesis of JUC-557

涉及到在传感领域的应用, 手性 COFs 在对映选择性催化、分离和传感中有巨大的应用潜力, 在学术界和工业界都非常重要^[102], 虽然已经有表现出不错传感性能的 $[\text{C}_2+\text{C}_2]$ 结构 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COF, 但通过 $\text{C}=\text{C}$ 链接的手性 COFs 还尚未被报道, 因此在 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 引入可以提升立体选择性的手性冠醚就很有研究意义.

2020 年, 崔勇课题组^[26]用冠醚衍生物 ($\text{BINOL}^2\text{-C}$) 分别与 PDAN 和 BPDAN 链接合成了首例含手性冠醚的 $\text{sp}^2\text{c-COFs}$ (CCOF 17 和 CCOF 18) (图 34). 由于其发射特性、强大的框架和内置的手性冠醚基团作为识别位点, CCOF 17 和 CCOF 18 被用作对映选择性传感器, 并对三种具有高对映选择性的手性氨基醇表现出显著的荧光识别, 优于大多数先前报道的手性传感器. 在该工作中还通过直接还原 $\text{C}=\text{C}$ 键实现了晶体到晶体的转变, 生成了 $\text{C}-\text{C}$ 链接的 CCOF 17-R 和 CCOF 18-R, 是此前首次通过链接键转化合成 $\text{C}-\text{C}$ 链接 COFs 的报道.

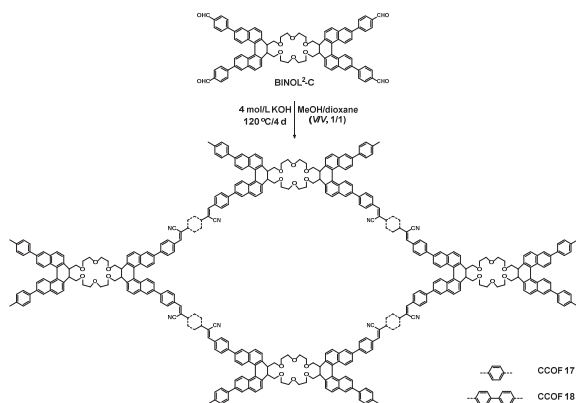
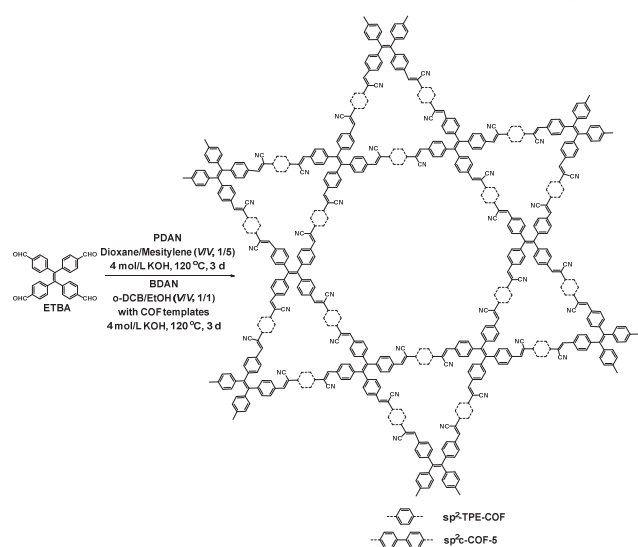


图 34 CCOF 17 和 CCOF 18 的合成

Figure 34 Synthesis of CCOF 17 and CCOF 18

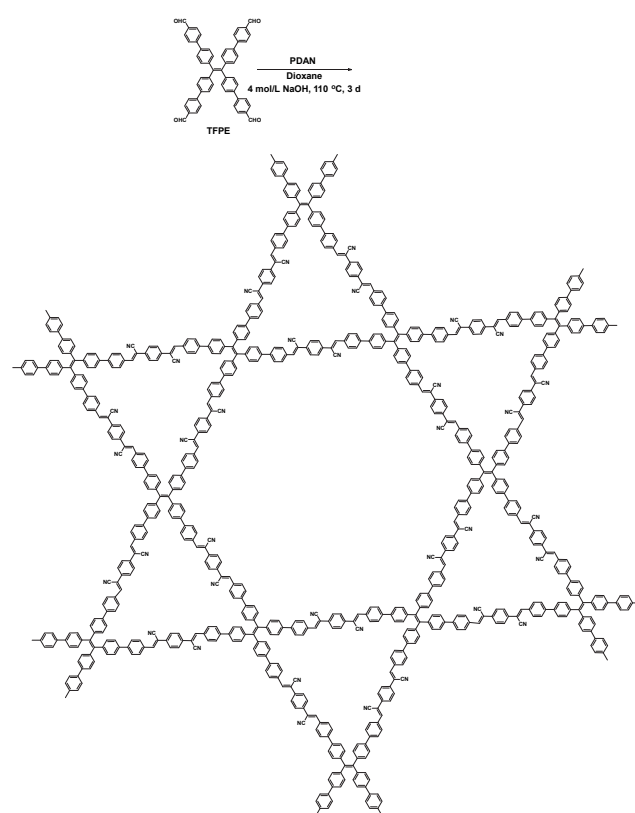
$[C_2 + C_2]$ 单体的组合与其他拓扑结构单体的组合相比最为特殊,除了可生成单孔菱形 COFs 外,还可以生成具有双孔网状结构的 kagome 形 COFs. 2020 年江东林课题组^[35]首次利用拓扑模板法合成了 sp^2c -COF-5(图 35),这也是首例 kagome 形 COF 的合成. 该 COF 的合成证明拓扑模板法可用于四方、六方、kagome 形等多种复杂结构的 COFs 材料,具有通用性. 该研究为新型碳纤维的设计和合成提供了一个通用的策略,并为探索二维 sp^2 碳材料的应用奠定了基础,此外 kagome 型的 COFs 也大大拓展了 sp^2c -COFs 的结构范围.

sp^2c -COF-5 骨架中的四苯基乙烯(TPE)作为最具代表性的 AIE 发色团,可被修饰成具有优异的荧光量子产率、快速的传感响应和高灵敏度的 AIE COFs,但此前并没有完全共轭的 AIE COFs 的报道. 在 2022 年姚有为课题组^[103]利用 TPE 合成了一种全共轭的 AIE COF (sp^2 -TPE-COF). 得益于 AIE 基团和完全共轭骨架,在表面活性剂策略辅助下该 COF 可作为铜离子检测器. 该工作一方面为开发更完全共轭的 COFs 铺平道路,另一

图 35 sp^2 -TPE-COF 和 sp^2c -COF-5 的合成Figure 35 Synthesis of sp^2 -TPE-COF and sp^2c -COF-5

方面表面活性剂策略提升了 sp^2c -COF 在水溶液中的分散性,克服了 sp^2c -COF 疏水性强的缺点,为扩大其在水溶液中的应用奠定了基础.

在 2022 年汪正良课题组^[104]为了得到可用于具有优异发光性能白光发光二极管(LED)材料的 COF,同样采用了 AIE 活性单元 TFBE 和 PDAN 缩合反应得到了 kagome 形的 sp^2c -COF(图 36). 与菱形的 $COF_{TFBE-PDAN}$ 的反应条件不同(甲醇/1,4-二氧六环、NaOH、120 °C),在 1,4-二氧六环溶剂中,以 KOH 催化 110 °C 条件下反应 72 h 可生成 kagome 形 sp^2c -COFs. 但是在 $[C_2 + C_2]$ 模式下生成菱形还是 kagome 形的反应条件仍待进一步确认,目前一般认为垂直构造的结构决定了最终的多边形结构.

图 36 kagome 形 sp^2c -COF 的合成Figure 36 Synthesis of kagome-type sp^2c -COFs

2.3.3 $[C_3 + C_3]$ 结构

随着二维 COF 的发展,2019 年,冯新亮课题组^[105]通过控制两个 C_3 结构的 TCPB 与 TFPB 的 Knoevenagel 缩聚反应,高效合成了新型的二维氰基取代 COF: 2D-CN-PPV-1(图 37),并研究了无机碱碳酸铯对其催化生成的重要性. 该系列 sp^2c -COFs 具有低带隙,可应用于有机电子领域. 该工作拓宽了 sp^2c -COFs 构筑单元的拓扑结构组合方式,有利于 sp^2c -COFs 的预设计.

表2 $[C_2+C_3]$ 结构 C=C 链接 COFs 的孔隙结构Table 2 The pore structure of C=C linked COFs with $[C_2+C_3]$ structure

COF	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔径/nm	孔隙体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔隙形状
sp ² c-COFs-1	613	1.9	0.30	菱形
sp ² c-COFs-2	322	2.4	0.14	菱形
sp ² c-COFs-3	737	2.7	0.32	菱形
Bpy-sp ² c-COF	432	2.4		菱形
CN	364	2.3		菱形
NiCN	258			菱形
Py-BSZ-COF	600	2.4	0.33	菱形
Py-FTP-COF	1780	2.54	0.89	菱形
TFPPy-ICTO-COF	1039	1.8		菱形
TFPPer-ICTO-COF	829	2.1		菱形
F-C _{sp} ² -TT	178	3.9	0.15	菱形
COF _{TFBE-PDAN}	936	2.63		菱形
JUC-557	1115	≈1.8	0.637	菱形
CCOF 17		2.4~3.2		菱形
CCOF 18		2.4~3.2		菱形
NKCOF-62	714	0.7	0.59	菱形
sp ² c-COF-5	348	1.1/3.7		Kagome
sp ² -TPE-COF	25	1.3/2.7	0.22	Kagome
sp ² c-COF (kagome)	74.02	1.69/4.34	0.20	Kagome

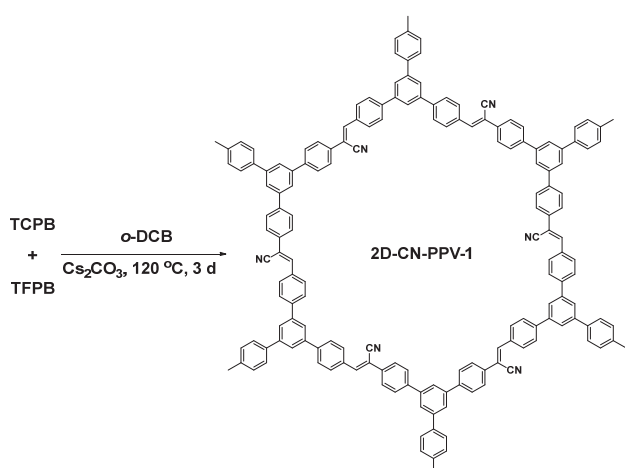


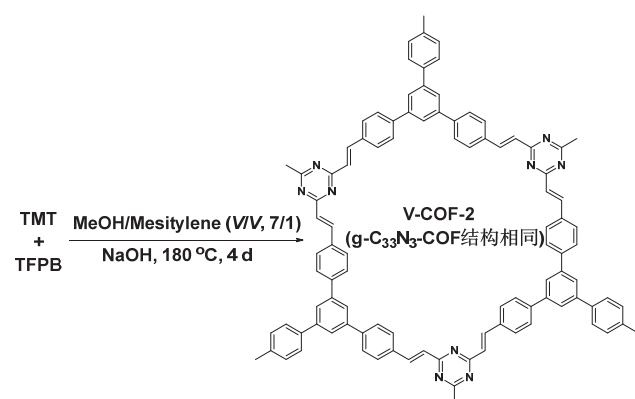
图 37 2D-CN-PPV-1 的合成

Figure 37 Synthesis of 2D-CN-PPV-1

作为典型的 C_3 形构筑单元, 三嗪基及其衍生物有着活性高、稳定性高、可协调性以及优异的光电性能等优势. 受 $g-C_3N_4$ 广泛应用的启发, 三嗪基材料由于其高度共轭的结构和弱的空间位阻效应, 在光电子学和光催化领域得到了广泛的应用. 此外, 将三嗪单元引入到 COFs 中作为骨架还可以增强层间相互作用, 提高其化学稳定性, 引入缺电子三嗪单元可以诱导定向电子转移, 限制电荷复合, 大大提高光诱导反应发生的概率, 因此, 三嗪被引入到 C=C 链接 COFs 中, 期望建立了高效的太阳能转化光催化体系, 目前以三嗪基构筑单元为骨架的 $[C_3+C_3]$ 结构 C=C 链接 COFs 都表现出一定的光催化性能. 本节末归纳了 $[C_3+C_3]$ 结构 C=C 链接 COFs 的孔隙结构(表 3).

2019 年至今 Thomas、张帆、Cooper、邱建丁等多个课题组合成了大量以三嗪基团为主要骨架的 sp²c-COFs (V-COF-2^[56]、TFPT-BTAN-AO^[88]、PT-BN-AO^[106]、BTE-TBD-COF^[107]、 $g-C_{33}N_3$ -COF^[57]等).

如张帆课题组^[57]在 2019 年合成的含三嗪基团的 $g-C_{33}N_3$ -COF(图 38)有着较高的平均析氢速率为 $3.7 \mu mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, 可用于可见光条件下的光解水制氢. 得益于三嗪骨架, 它们中大部分与对应的苯基骨架 sp²c-COFs 相比具有更优异的性能.

图 38 V-COF-2 和 $g-C_{33}N_3$ -COF 的合成Figure 38 Synthesis of V-COF-2 and $g-C_{33}N_3$ -COF

除了三甲基三嗪基团的缺电子结构有利于缩合反应外, 三嗪基团还可以作为三醛结构的中心形成另一种 C_3 形构筑单元. 在 2023 年最新的研究中, 郎贤军课题组^[108]通过调节碱量和温度, 成功构建了一种新型的三嗪基 sp² 碳共轭 COF (TA-sp²c-COF)(图 39). 得益于将平面三嗪单元整合到骨架中, TA-sp²c-COF 拥有一个庞大的 π -共轭体系, 层间 π - π 堆积紧密, 具有较高的化学稳定性和较大的比表面积. 该 COF 在蓝光条件下可光催化胺与氧的氧化偶联反应, 表现出优异的催化性能. 同时该工作通过控制反应温度合成了不同结晶度的 COFs, 证明较高的结晶度提高了 TA-sp²c-COF 的热稳定性, 促进了光载流子的分离和迁移, 降低了电荷复合.

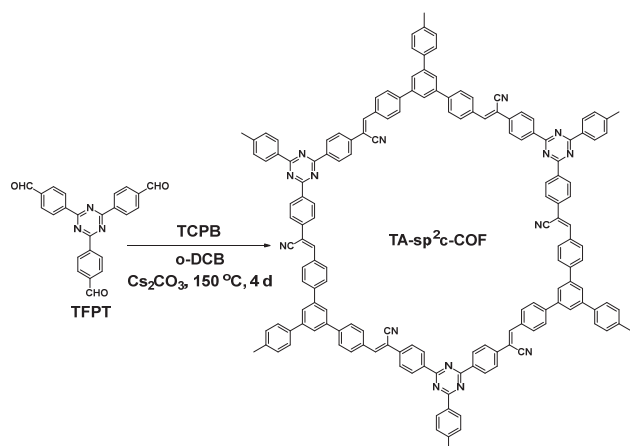


图 39 TA-sp²c-COF 的合成
Figure 39 Synthesis of TA-sp²c-COF

将 TMT 与 2,4,6-三(4-醛基苯基)-1,3,5-三嗪(TFPT) 两类 C₃ 形三嗪构筑单元链接, 其富氮结构可扩展 C=C 链接 COFs 的应用. 通过 TFPT 和 TMT 的 Aldol 缩合, 蔡亚岐课题组^[109]在 2020 年设计合成了一种新型的双三嗪基骨架全共轭 COF. 两个三嗪基前驱体通过 C=C 键连接形成高度平面化和共轭的二维 COF 平面, 使这种三嗪功能化的 TTO-COF 即使在恶劣条件下也具有极高的化学稳定性. TTO-COF 表现出优良的光响应半导体性能, 与传统的亚胺型 COFs 和 g-C₃N₄ 光催化剂相比具有较高的光生载流子传导效率, 在降解有机污染物和 C—H 功能化芳烃及杂环芳烃方面均表现出优异的持久性光催化性能, 具有良好的可重复使用性. TTO-COF 不仅可以激发氧气产生 ROS, 而且在光激发下直接参与底物的引发, 这将大大拓宽 COFs 在光催化方面的应用.

米立伟课题组^[110]在同年合成了一个富氮且具有优异化学稳定性的二维共轭 COF (TM-TPT-COF)(图 40), 其结构与 TTO-COF 相同. 并进一步在此 COF 的基础上利用分子间相互作用制备得到 Pt@COF 复合材料用于氧还原反应. 精心设计的三三嗪骨架为 Pt 纳米颗粒的

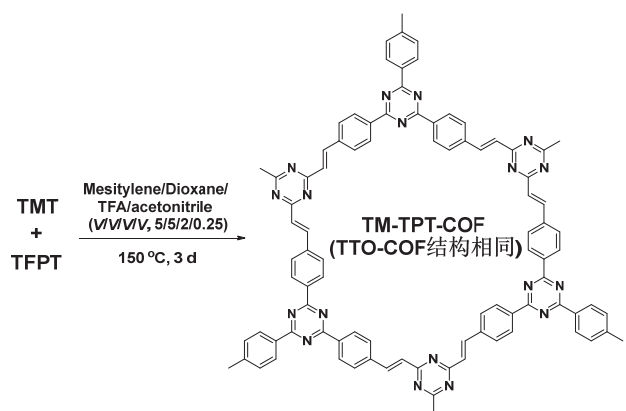


图 40 TM-TPT-COF 和 TTO-COF 的合成
Figure 40 Synthesis of TM-TPT-COF and TTO-COF

可控生长提供了丰富的位点. Pt 纳米颗粒均匀生长在 COF 材料的表面以及孔道结构中, 尤其是分布于 COF 表面. Pt@COF 复合材料具有的多孔性能和规则的孔道结构, 提供了大量的可接触的 Pt 活性位点. 值得注意的是, Pt@COF 在酸性电解质中的 ORR 性能(氧化还原性能), 甚至超过了传统商业 Pt/C 体系和其它报道的电催化剂. 特定的电子分布、高度有序的多孔结构和丰富的可利用的 Pt 活性位点协同贡献了出色的 ORR 性能. 该工作证明了 C=C 链接 COFs 可以作为一个开发高活性电催化剂的强大平台.

自 Cooper 课题组^[77]首次成功使用 C=C 链接 COF 光催化 CO₂ 还原生成 CO 以来, C=C 链接 COFs 尤其是含三嗪基团的 C=C 链接 COFs 在光催化 CO₂ 领域发展迅速. 这种方式的关键缺点是使用了牺牲剂和预装的贵金属共催化剂, 限制了其规模化制备和应用. 到目前为止, 在没有牺牲剂和助催化剂的情况下, 聚合物材料在太阳能驱动的 CO₂ 转化方面还存在欠缺. 为了解决该问题, 朱祥课题组^[107]在 2023 年尝试利用与三嗪环共轭的乙炔桥键来调节 C₃ 型醛构块的平面度, 从而提高合成的 C=C 链接 COF 的本征 π 共轭度. 所得到的 BTE-TBD-COF(图 41)因乙炔基单元沿着共轭骨架的存在可以显著促进光生电荷的分离和转移, 从而在只有水蒸气和 CO₂ 的固-气模式下增强 CO₂ 光还原. 该 COF 合成的 CO 产率高达 382.0 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 显著优于无乙炔骨架的 V-COF-2 (109.8 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), 在当时所有无添加剂 CO₂ 光还原催化剂中居首位.

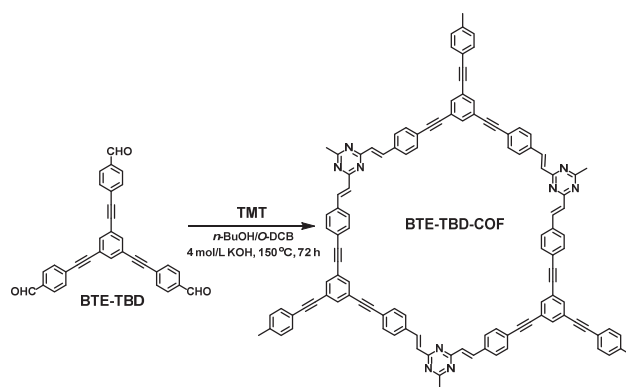


图 41 BTE-TBD-COF 的合成
Figure 41 Synthesis of BTE-TBD-COF

在 2019 年以吡啶为关键构建块合成二维 COFs 的工作中, 张帆课题组^[46]还成功合成[C₃+C₃]结构的 g-C₃₇N₃-COF(图 42), 其比表面积高达 1012 m²·g⁻¹, 远高于此前 C=C 链接的 COF 材料, 得益于吡啶基团 g-C₃₇N₃-COF 同样具备较优异的光催化性能. 基于将吡啶与三嗪基团分别引入 COF 的工作, 张帆课题组^[47]结合两个基团的优势, 采用 DCTMP 和 TFPT 设计合成了

一个新的C=C链接的全共轭COF (g-C₃₄N₆-COF). 三嗪结构单元整合到分子框架中可以增强电子流动和电化学活性, 吡啶结构单元的简单修饰可以获得良好扩展的 π 共轭体系. 该COFs显示出均匀的纳米纤维形态, 具有高结晶蜂窝状结构, 比表面积高达1003 m²·g⁻¹. 通过将其与碳纳米管组装, 获得用于超级电容器(MSC)的柔性薄膜电极. 此外, 该装置还具有有良好的灵活性和集成能力, 在开发高性能便携式、可穿戴电子设备方面具有广阔的前景.

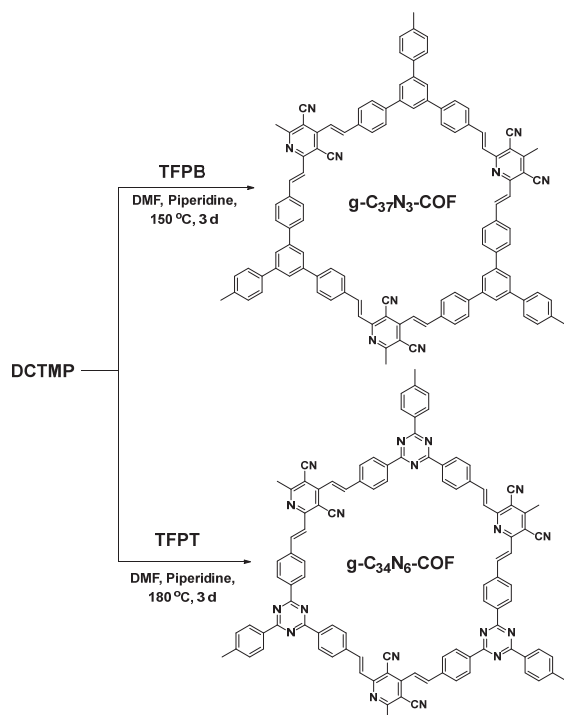


图42 g-C₃₇N₃-COF和g-C₃₄N₆-COF的合成
Figure 42 Synthesis of g-C₃₇N₃-COF and g-C₃₄N₆-COF

但是另一方面吡啶基团的极性也在一定程度上限制了C=C链接COFs在半导体领域方面的应用. 半导体分子的极性主要影响其固有的光物理性质, 这些性质可以通过改变分子的几何结构来调节. 2023年张帆课题组^[111]首先合成了一种D_{3h}-对称三氰均三甲苯作为一种新型单体, 通过与另一种D_{3h}-对称单体2,4,6-三(4'-甲酰基联苯-4-基)-1,3,5-三嗪的Knoevenagel缩合, 可将其网络化为C=C连接的共价有机框架(g-C₅₄N₆-COF)(图43). 同时, 用C_{2v}-对称3,5-二氰基-2,4,6-三甲基吡啶替代三氰均三甲苯, 则生成一个不太对称的g-C₅₂N₆-COF. g-C₅₄N₆-COF的八极共轭特性使COF具有良好的半导体性能和出色的可见光光催化水分解活性, 比不对称g-C₅₂N₆-COF的结果要出色很多, 是当时COF光催化剂中具有最高氧释放速率的材料. 这项工作不仅扩展了C=C链接COF的范围, 同时揭示了改变共轭骨

架内结构单元的几何对称性可能会显著影响其半导体行为, 对于合理设计聚合物光催化剂具有重要意义.

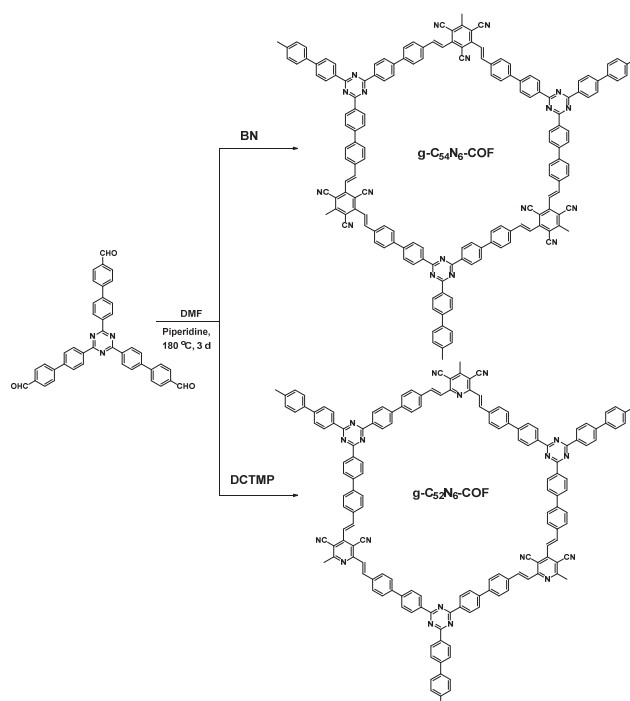


图43 g-C₅₄N₆-COF和g-C₅₂N₆-COF的合成
Figure 43 Synthesis of g-C₅₄N₆-COF and g-C₅₂N₆-COF

基于三嗪单元的全平面共轭特性和光电效应, 与不同的功能骨架链接可获得兼备优异光电性能与其他应用潜力的C=C链接COFs. 邱建丁课题组^[106]在2020年成功地制备了一种以三嗪为中心平面单元, 以C=C链接的高稳定性二维COF (PT-BN-AO)(图44). 与苯基骨架的PB-BN-AO相比, 共轭三嗪基骨架的PT-BN-AO有着更优异的光催化性能, 可产生生物毒性活性氧物种, 有效杀菌. 而构成骨架的另一个构筑单元上的氰基可经过简单的后修饰转化为偕胺肟基. 由于偕胺肟基对铀的高亲和性和选择性, 偕胺肟功能化多孔材料可以高效地萃取铀. 与所有多孔材料相比, 偕胺肟基COFs具有选择性好、吸附容量大、动力学快等优点, 是目前最有潜力的铀隔离材料.

同一年该课题组^[88]报道了另一种结合了三嗪基团和偕胺肟基团的sp²c-COF材料(TFPT-BTAN-AO), 该材料具有更大的比表面、良好的化学、热和辐照稳定性. 由于在开放的孔道壁上有大量选择性结合铀的偕胺肟基团与三嗪基团连接, TFPT-BTAN-AO对UO₂²⁺的吸附能力为427 mg·g⁻¹. 此外, 它具有超快的响应时间(2 s)和超低检出限(6.7 nmol·L⁻¹ UO₂²⁺), 为UO₂²⁺的实时监测提供了可能. 该工作显示出sp²c-COFs在检测和提取放射性核素方面的巨大潜力.

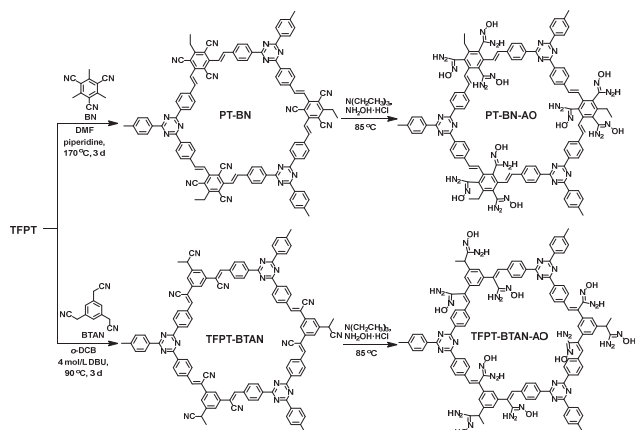


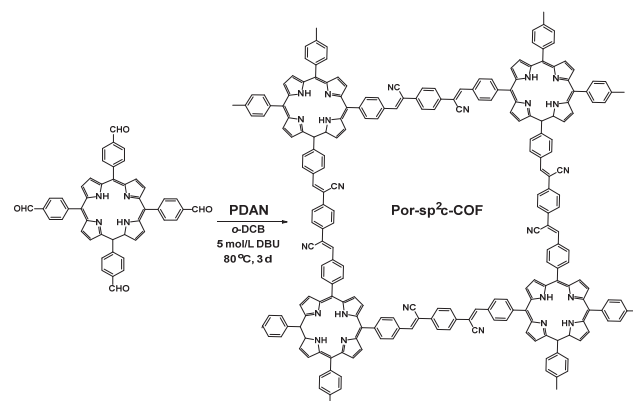
图 44 PT-BN-AO 和 TFPT-BTAN-AO 的合成

Figure 44 Synthesis of PT-BN-AO and TFPT-BTAN-AO

2.3.4 $[C_2+C_4]$ 结构

$[C_2+C_4]$ 的组合要求选取 C_4 对称的构筑单元, 目前在 COFs 的制备中应用最为广泛的的就是卟啉基团。卟啉及其衍生物是一类具有大环共轭结构的多吡咯分子衍生物, 由于其大环分子间具有 $\pi-\pi$ 相互作用, 分子容易化学修饰, 高的化学稳定性和热稳定性致使该类分子表现出独特的光、电、磁性质, 从而可以广泛应用于光伏、催化剂和光驱动的药物等^[112]。2019 年, 汪成、郎贤军课题组^[113]构建了一类包含卟啉结构单元的 sp^2c -COF 材料 (Por- sp^2c -COF)(图 45)。该 COFs 采用 AA 堆积方式进行堆叠, 比表面积为 $689\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。经测试, 该 COF 由于 $C=C$ 键的存在, 在强酸和强碱等恶劣条件下, 仍表现出优异的化学稳定性。而卟啉结构的引入, 使该 COF 可作为一种无金属参与的, 用于在可见光诱导条件下的将胺氧化成亚胺的非均相光催化剂。同时, 与亚胺键键联的 COFs 相比, $C=C$ 键的链接方式使其作为光催化剂具有可重复使用和光催化性能高的优势。本节末列出了该

$[C_2+C_4]$ 结构 $C=C$ 链接 COFs 的孔隙结构(表 4)。

图 45 Por- sp^2c -COF 的合成Figure 45 Synthesis of Por- sp^2c -COF

2.3.5 单组分与多组分结构

常见的双组分 COFs 在构建过程中对两个构筑单元的物质比要求严格, 不可避免地实验过程中增加了操作难度。考虑到三嗪骨架类 sp^2c -COF 中有着广泛的应用和优异的性质, 并且可以由氰基通过简单的自聚生成。在 2022 年余宇课题组^[114]并未采用 COFs 材料构建中常见的四苯基取代卟啉单体, 而是合成了新的含氰基官能团卟啉单体(Trans-Por-(CN)₂), 通过尾端氰基自聚合成同时具有卟啉和三嗪两种结构单元的 sp^2c -COF (TA-Por- sp^2c -COF)(图 46)。该策略成功克服了双组分 COF 在构建过程中受到卟啉+三嗪冗余交联取向的影响, 更易于构建周期性的拓扑结构。卟啉基团有较强给电子能力, 三嗪基团为吸电子基团, 两种嵌段的相互连接和协同作用大大促进光催化过程中载流子的分离与迁移, 使该 COF 可作为一种优秀的光催化剂。该工作同时也为 sp^2c -COF 的拓扑结构的扩展提供了新的思路。

表 3 $[C_3+C_3]$ 结构 $C=C$ 链接 COFs 的孔隙结构Table 3 The pore structure of $C=C$ linked COFs with $[C_3+C_3]$ structure

COF	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径/nm	孔隙体积/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	孔隙形状
2D-CN-PPV-1	301	1.45		六边形
V-COF-2	627	0.82		六边形
TA- sp^2c -COF	496	1.4	0.26	六边形
TM-TPT-COF	810	4.15	0.58	六边形
TTO-COF	390	1.18	0.326	六边形
PT-BN	1149.7	1.45		六边形
PB-AN	967.8	1.44		六边形
TFPT-BTAN	1062	1.44		六边形
TFPT-BTAN-AO	803			六边形
BTE-TBD-COF	490		0.39	六边形
g- $C_{37}N_3$ -COF	1012	1.57		六边形
g- $C_{34}N_6$ -COF	1003	1.45		六边形
g- $C_{54}N_6$ -COF	855	2.38		六边形
g- $C_{52}N_6$ -COF	1000	2.7		六边形

表 4 $[C_2+C_4]$ 结构 $C=C$ 链接 COFs 的孔隙结构Table 4 The pore structure of $C=C$ linked COFs with $[C_2+C_4]$ structure

COF	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径/nm	孔隙体积/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	孔隙形状
Por- sp^2c -COF	689	1.85		方形

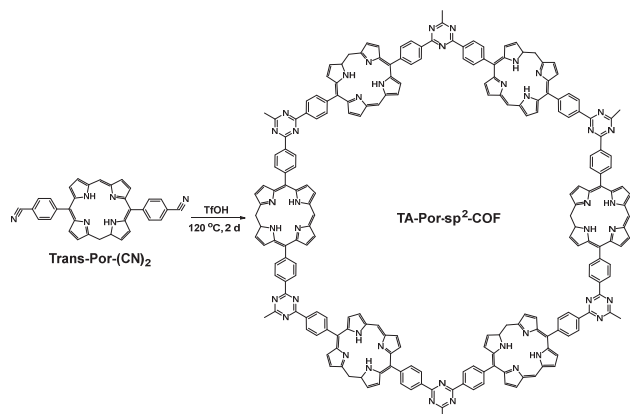


图 46 TA-Por-sp²-COF 的合成
Figure 46 Synthesis of TA-Por-sp²-COF

除了单组分与双组分结构, 2016 年, 江东林课题组^[115]提出了一种构建多组分 COFs 以实现结构多样化的有趣策略, 该策略允许使用 1~3 个连接单元, 由于多组分功能的协同效应, 多组分光电 COFs 的构建使其可以获得更优异的本征半导体性质. 早期研究证明将给受体结构引入 COF 结构可提升其光催化性能, 因此刘晓明、夏虹课题组^[116]尝试将缺电子的三嗪和富电子的苯并三嗪基团引入骨架结构中, 构建了光活性的三组分供体- π -受体(TCDA)材料 COF-JLU35(图 47). 该 COF 骨架中供体- π -受体结构更便于调节其半导体能带结构和光电性质, 促进激子解离, 从而促进电荷载流子的转移和分离, 从而提高光催化析氢活性. COF-JLU 35 在可见光照射下的光催化析氢速率高达 $70.8 \pm 1.9 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 同时具有良好的可重复使用性. 这项工作不仅拓宽了骨架结构的复杂性, 也为太阳能转换和利用的光功能框架的精确预设计提供了新的途径. 本节末列出了这两种特殊结构 C=C 链接 COFs 的孔隙结构(表 5).

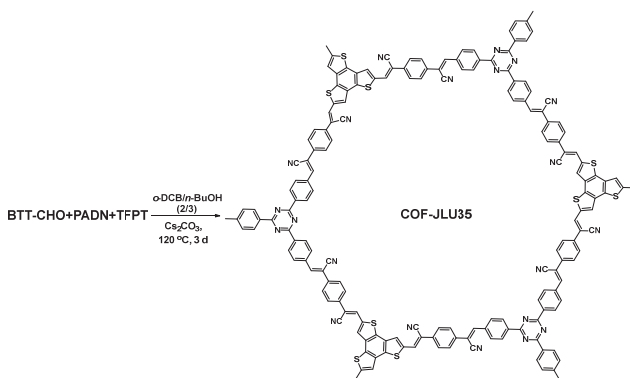


图 47 COF-JLU35 的合成
Figure 47 Synthesis of COF-JLU35

表 5 特殊结构 C=C 链接 COFs 的孔隙结构

Table 5 The pore structure of C=C linked COFs with special structure

COF	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔径/nm	孔隙体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔隙形状
TA-Por-sp ² -COF	340.1	1.5		六边形
COF-JLU35	869	2.9	0.48	六边形

2.4 应用

由于具备一系列的结构特征, 如有序排列的孔结构、较大的比表面积、扩展的 π -共轭骨架、优异的结晶度以及卓越的化学稳定性, C=C 链接 COFs 已经在多个领域得到广泛应用, 包括光催化、放射性元素的提取与隔离、电池阴极、超级电容器、传感器等(图 48).

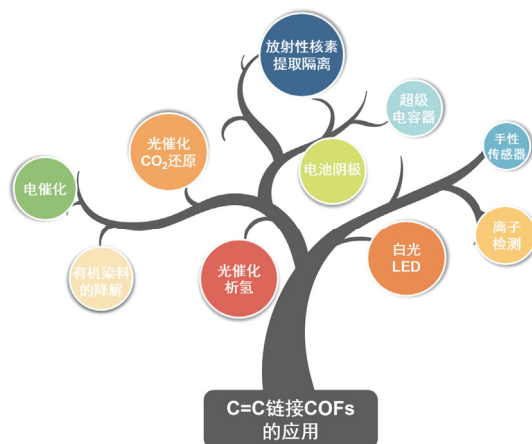


图 48 C=C 链接 COFs 的应用
Figure 48 The applications of C=C linked COFs

2.4.1 光催化

在众多的非均相光催化剂中, 如无机半导体、MOFs 和 π -共轭聚合物, COFs 凭借其周期性结构、永久性孔隙、环境友好性、可调控的光吸收性能、开放的 1D 通道以及出色的光稳定性在光催化领域脱颖而出^[117]. 相较于具有有限激子迁移能力的杂原子链接 COFs, C=C 链接 COFs 在二维晶格上增强了载流子迁移性能, 这对于实现高效的光催化过程至关重要. 这些优势使得 C=C 链接 COFs 成为卓越的多相光催化剂, 可应用于光催化水分解、CO₂ 还原、有机污染物降解、芳基胺氧化、芳基硼酸羟基化等多个领域. 本文选取了具有代表性的光催化 C=C 链接 COFs 进行了整理(见表 6), 以便全面理解和评估其不同应用领域中的催化性能.

光催化析氢反应(HER)在光照条件下将水转化为氢气, 被认为是一种可持续的绿色能源, 自 2014 年发现第一种用于 HER 的 COF 光催化剂以来, 科学家们一直致力于将 COF 材料用于高效的水制氢. 2018 年, 江东林课题组合成了首例可用于光催化的 C=C 链接 COF: sp²c-COF^[30,87]. 结合 π -共轭体系、高结晶度、优异的孔隙率和光稳定性使 sp²c-COF 能够捕获波长范围广泛的

光, 并有高达 $1360 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的稳定析氢速率. 通过与缺电子基团组成给-受体异质结 $\text{sp}^2\text{c-COF}_{\text{ERDN}}$, 可以进一步增强吸光度并缩小带隙, 在 420 nm 光照下析氢速率提升到了 $2120 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 值得注意的是, 亚胺连接的杂原子 COF 对应物在相同条件下完全失活, 更凸显了 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 在光催化析氢中的优势. 随后在 2019 年, 张帆课题组^[46]制备的三个未取代的 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs ($\text{g-C}_{40}\text{N}_3\text{-COF}$ 、 $\text{g-C}_{31}\text{N}_3\text{-COF}$ 和 $\text{g-C}_{37}\text{N}_3\text{-COF}$) 也表现出明显的光催化活性. 其中 $\text{g-C}_{40}\text{N}_3\text{-COF}$ 凭借较高的比表面积(高达 $1235 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、有序的结构和排列良好的能带能级, 表现出优异的光催化性能, 在铂(Pt)催化剂共同作用下, $\text{g-C}_{40}\text{N}_3\text{-COF}$ 光催化剂在 420 nm 光照下析氢速率和析氧速率分别为 $4120 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $2.5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 表观量子效率(AQY)为 4.84%, 超过杂原子链接的 $\text{N}_3\text{-COF}$ 和 FS-COF . 根据密度泛函理论计算的结果表明, $\text{g-C}_{40}\text{N}_3\text{-COF}$ 中吡啶骨架上的 N 原子被确认为光催化的主要活性位点, 基于这一发现, 引入具有相似 N 位点的三嗪构筑单元所制备的 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs (如 $\text{g-C}_{18}\text{N}_3\text{-COF}$ 、 $\text{g-C}_{33}\text{N}_3\text{-COF}$ ^[57]) 同样表现出光催化析氢性能. 随后的研究证明极性对 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 的光催化性能也有很大影响, 如张帆课题组^[111]在 2023 年分别选择三嗪和吡啶构筑单元合成 $\text{g-C}_{54}\text{N}_6\text{-COF}$ 和 $\text{g-C}_{52}\text{N}_6\text{-COF}$. 与不对称的 $\text{g-C}_{52}\text{N}_6\text{-COF}$ 相比, 八极共轭的 $\text{g-C}_{54}\text{N}_6\text{-COF}$ 表现出更为优异的光催化性能, 析氢速率 $2518.9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 析氧速率 $51.0 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 是当下最优异的光催化析氧材料.

除了在光照条件下水解析氧析氢外, 将 CO_2 转化为碳氢化合物也一直是清洁能源研究的热点. Cooper 课题组在 2020 年合成了 $\text{Bpy-sp}^2\text{-COF}$, 并利用吡啶骨架上的 N 与 Re 配合物结合, 所得到的 $\text{Re-Bpy-sp}^2\text{-COF}$ 以 1040

$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的生成速率生成 CO , 且选择性高达 81%, 远超均相的 Re 配合物. 当加入光敏剂时, CO 的生成速率可以进一步提高到 $1400 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 选择性提高至 86%.

由于优异的稳定性, $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 还可以在腐蚀性环境下进行光催化反应. 由于化学侵蚀性芳胺的存在, 将芳香胺氧化为亚胺对于杂原子链接 COFs 来说仍然是一个巨大的挑战. 汪成、郎贤军课题组^[113]在 2019 年合成的 $\text{Por-sp}^2\text{-COF}$ 凭借 $\text{C}=\text{C}$ 和 π -共轭对高浓度胺具有优异的化学稳定性, 被视作优异的芳香胺光催化剂, 其转化率可达 90% 以上.

此外, 部分 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 还呈现出特定的光催化特性. 例如, TP-COF 在光照射下能够将 α -酮戊二酸有效转化为 L -谷氨酸, 实现了辅酶的再生, 转化率高达 97%^[51]; TTO-COF 表现出催化水介质中有机染料的光催化降解^[109]. 虽然 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 在光催化领域已经取得了显著进展, 但研究仍处于起步阶段, 值得进一步的深入研究.

2.4.2 放射性核素提取隔离

由于不断增加的核能使用以及向海洋排放核污染废水, 放射性核素水污染已经演变成了一场全球性危机, 这使得对提取隔离放射性核素的研究迫在眉睫. 目前吸附去除方法被认为是一种环境友好、易于操作、能源高效且经济的选择. COFs 由于其周期性结构、高表面积、模块化功能以及容易获得的螯合位点, 对水中放射性核素隔离具有巨大潜力. 然而, 由于杂原子链接 COFs 化学稳定性较差, 严重限制了其在实际放射性核素隔离中的广泛应用. 因此 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 被视为理想的放射性元素吸附隔离材料.

表 6 $\text{C}=\text{C}$ 链接 COFs 在不同光催化应用中的催化性能

Table 6 Catalytic performance of $\text{C}=\text{C}$ linked COFs in different photocatalytic applications

COF	照射光/nm	催化类型	溶剂	活性/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$
$\text{sp}^2\text{-COF}$	>420	光催化析氢	水	1360
$\text{g-C}_{40}\text{N}_3\text{-COF}$	>420	光催化析氢	水	4120
	>420	光催化析氧	水	2.5
$\text{g-C}_{31}\text{N}_3\text{-COF}$	>420	光催化析氢	水	542
$\text{g-C}_{37}\text{N}_3\text{-COF}$	>420	光催化析氢	水	369
$\text{g-C}_{18}\text{N}_3\text{-COF}$	>420	光催化析氢	水	292
$\text{g-C}_{33}\text{N}_3\text{-COF}$	>420	光催化析氢	水	74
$\text{g-C}_{54}\text{N}_6\text{-COF}$	>420	光催化析氢	水	2519
	>420	光催化析氧	水	51
$\text{g-C}_{52}\text{N}_6\text{-COF}$	>420	光催化析氢	水	1712
	>420	光催化析氧	水	12.5
2DPPV	>420	光催化析氢	水	2330
CCP-Th	>420	光电化学水还原	0.1 mol/L NaSO_4	7.9 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 0 V
CCP-BD	>420	光电化学水还原	0.1 mol/L NaSO_4	
$\text{Bpy-sp}^2\text{-COF}$	>420	光催化二氧化碳还原	0.1 mol/L NaSO_4	1040 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 选择性 81%
BTE-TBD-COF	320~780	光催化二氧化碳还原		382 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
$\text{Por-sp}^2\text{-COF}$	>420	仲胺的光催化氧化	CH_3CN	99%, 0.5 h, r.t.
	623 $\pm$ 8	芳基胺的光催化氧化	CH_3CN	90%~98%, 15~30 min, r.t.
Py-BSZ-COF	520	光催化氧化胺偶联	CH_3CN	99%, 12~24 h, r.t.
	520	硫酰胺环化	CH_3CN	56%~91%, 2~48 h, r.t.
TP-COF	420	光催化辅酶再生	磷酸盐缓冲液	90.4%, 10 min, r.t.
TTO-COF	≥ 420	染料的光催化降解	水	49.9%, 20 min, r.t.
	≥ 420	芳烃三氟甲基化反应	DMSO	98%, 16 h, r.t.

邱建丁课题组在 2020 年报道了两例可用于检测、吸附海水中铀的偕胺肟基 C=C 链接 COFs: TFPT-BTAN-AO^[88]和 PT-BN-AO^[106]. 通过荧光淬灭机制, TFPT-BTAN-AO 对 UO_2^{2+} 具有超快的响应时间(2 s)和超低检出限(6.7 nmol/L), 为六价铀(UO_2^{2+})的实时监测提供了可能, 对六价铀的吸附能力为 $427 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 而 PT-BN-AO 在光照条件下对海水中六价铀的提取容量提高到 $5.78 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 是黑暗条件下的 1.42 倍, 证明偕胺肟基 C=C 链接 COFs 是一种高效、易再生的海水铀提取隔离材料.

为了增强铀的隔离能力, 由邱建丁课题组^[68]合成了高平面共轭萘基 COF: NDA-TN-AO, 具有卓越的光催化和光电性能. 在光催化条件下, NDA-TN-AO 可将吸附的六价铀还原为不溶的四价铀化合物, 光照条件下对海水中铀元素的吸附能力是在黑暗条件下的 1.33 倍, 达到 $6.07 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 此外, 研究团队还制备了具有炔基骨架的偕胺肟基 COFs: ED-TN-AO 和 BD-TN-AO, 它们表现出卓越的抗生物污染活性和光电效应, 显著提高了海水中铀的提取能力.

2.4.3 电池阴极

锂离子电池(LIBs)是当今商业电子产品和电动汽车的主要能源存储技术. COFs 因其独特的结构特性而成为极有前途的锂离子电池阴极材料. 然而, COF 阴极的开发主要集中在亚胺链接 COFs 上, 其电化学稳定性的不足严重限制了其在可充电电池中的实际应用. 冯新亮课题组^[32]在 2018 年首次合成了作为高性能锂离子电池阴极的 CCP-HATN. CCP-HATN 在盐酸和氢氧化钠水溶液中都能保持结晶性, 而对应亚胺连接的 COF 则被破坏. 用作 LIB 的阴极时, CCP-HATN@CNT 复合材料即使在 $1.0 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时也表现出 $94 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高容量, 优于大多数报道的含 HATN 基团非 COF 材料, 同时表现出长期循环稳定性, 1000 次循环后容量保持率为 91%.

鉴于迄今为止仅进行了一次尝试, 相对于亚胺链接的 COFs, C=C 链接 COFs 作为电极材料的应用在很大程度上尚未被深入研究. 预计充分利用 C=C 链接 COFs 的结构特点将为开发用于多种碱离子电池的先进有机电极提供有前途的途径.

2.4.4 光学应用

C=C 链接 COFs 由于其高发射特性, 在光电器件和化学传感器等光学应用中具有巨大潜力. 而拓扑模块化特性使其成为精确调控光电特性并建立清晰的结构-性质相关性的理想平台, 为定制化发射 COFs 的合理设计提供了基本原则.

在余丁山课题组^[118]2020 年的研究工作中发现, 由于扩展的 sp^2 碳共轭主链和分子内相互作用, 2DPPV 显示出强的双光子吸收和荧光性能, 相对应的硼酸酯和亚胺链接 COFs 在固体状态下没有或仅有微弱的发光. 在此基础上该课题组探索了 2DPPV 在 LED 器件中的应用.

将商业绿色荧光粉与 2DPPV 混合, 使用浸涂方法, 将 COF/绿色荧光粉薄膜均匀地涂覆到蓝色 LED 芯片上, 通过改变绿色荧光粉与 2DPPV 的比例, 可以很好地调节 COF 基 LED 器件发光颜色, 获得的 CIE 坐标非常接近纯白光的坐标, 该器件有望成为传统光源的替代品. 受到其作为高效无金属荧光粉在白光 LED 设计中的巨大前景的启发, Huang 课题组^[119]在 2021 年合成了 TAB-COF(结构同 $\text{g-C}_{33}\text{N}_3\text{-COF}$), 具有独特的单体平面性, 可用于制作白光 LED 器件.

除了在设计白光 LED 方面的应用之外, C=C 链接 COFs 还显示出作为高效传感器的巨大前景. 江东林课题组合成的 $\text{sp}^2\text{c-COF}$ 对 Cu^{2+} 离子表现出极高的灵敏度和选择性, 检测限为微克级, 荧光猝灭速率常数极高, 为 $4.1 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 通过用氨基胍对 $\text{sp}^2\text{c-COF-1}$ 进行修饰, Manna 课题组^[91]制备了对 Pd(II) ($1900 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)和 Cr(VI) ($1075 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)具有较强的检测和捕获能力的 $\text{sp}^2\text{c-gCOF}$. 除了金属离子检测外, 手性衬底检测在学术界和工业界都具有重要的意义. 2020 年, 崔勇课题组^[26]合成了首例含手性冠醚的 CCOF 17 和 CCOF 18, 利用其发射特性、坚固的框架结构和内置的手性冠醚基团作为识别位点, 可被用作对映选择性传感器, 并对三种手性氨基醇具有高对映选择性的荧光识别, 其性能优于大多数先前报道的手性传感器.

2.4.5 其他应用

高孔隙度、可调节的孔径和高化学稳定性, COFs 在气体储存和分离方面有着巨大应用潜力. 张振杰、陈瑶、程鹏等^[37]的团队公斤级制备的 NKCOF-62, 拥有 0.7 nm 的孔径和独特的孔隙环境, 对 C_2H_2 和 C_2H_6 的选择性吸附优于 C_2H_4 , 首次实现了通过单一 COF 材料从三元 C_2 烃气混合物中直接一步提纯 C_2H_4 的目标. NKCOF-62 低成本、大规模制备的特性以及出色的吸附性能, 使 C=C 链接 COFs 能够在工业应用中成为一种切实可行的材料选择.

因为具有较大的表面积、周期骨架、以及在规则通道中密集分布的氧化还原活性基, C=C 链接 COFs 可作为超级电容器的合适候选材料. 张帆课题组^[47]合成的 $\text{g-C}_{34}\text{N}_6\text{-COF}$, 通过将其与碳纳米管组装, 获得用于超级电容器的柔性薄膜电极. 由此产生超级电容器具有高达 $15.2 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电容量, 以及高达 $7.3 \text{ mWh}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的能量密度和显著的传输能力. 这也是此前被报道的 MSCs 最高值. 除了上述应用外, C=C 链接 COFs 在荧光油墨($\text{cyano-sp}^2\text{c-COF}$ ^[118])、电催化(TTO-COF^[109])、酸催化(COF-701^[45])等领域也有着优异的应用. 虽然对这些应用的研究还处于起步阶段, 针对性的 COFs 结构还较少, 但相信对 C=C 链接 COFs 结构特点和构筑单元结构拓展的不断研究, 将来会涌现出大量具有卓越应用性能的 C=C 链接 COFs.

3 C—C 链接共价有机框架

与 C=C 链接的 COFs 相比, C—C 链接具有更卓越的稳定性, 使得 COFs 能够在更为恶劣和多变的环境中表现优异的应用性能. 然而, 由于 C—C 键的不可逆性也导致了在合成过程中难以形成有序结构. 目前, COFs 的合成方法主要分为两类: 一是选取具有一定可逆性的反应直接合成, 二是将事先制备的 C=C 链接 COFs 转化为 C—C 链接 COFs. 由于这两种方法在普适性方面都存在一定局限, 迄今为止 C—C 链接的 COFs 材料仍然非常有限, 无法按构筑单元的拓扑结构进行详细总结. 因此, 本综述根据它们的合成方法将 C—C 链接的 COFs 分为两类, 即直接合成和通过链接键转化. 本节末归纳了 C—C 链接 COFs 的孔隙结构(表 7).

3.1 直接合成

因为反应条件温和, 且与不同单体都有很好的相容性, Suzuki 反应对 sp^2-sp^2 碳键的构建非常有效. 设计在 Suzuki 反应的基础上合成碳碳键链接 COFs 时, 由于需要 Pd 催化剂和碱, 并且需要裂解硼基团, 可运用合成 2D-COF 薄膜常见的界面模板法. 最重要的是 Suzuki 反应过程中的氢氧化物/卤素交换或硼基羟基化为可逆步骤, 在较低的反应温度条件下, 整个聚合可以处于平衡状态, 有利于 COF 内部有序性^[120].

综上所述, 2018 年黎明课题组^[121]尝试通过界面 Suzuki 反应合成 C—C 链接 COFs, 最终得到了 $[C_3+C_3]$ 模式的 2DCCOF1 和 $[C_2+C_4]$ 模式的 2DCCOF2 薄膜(图 49). 其中以 2DCCOF1 为通道材料制备的场效应晶体管(FET), 载流子迁移率为 $3.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$. 比此前报道的 C=N 链接的二维共轭 COF 膜大三个数量级. 该工作为通过 Suzuki 反应在非常温和的条件下液/液界面聚合合成 C—C 链接 COF 打开了大门, 为合成 C—C 链接 COFs 提供了思路.

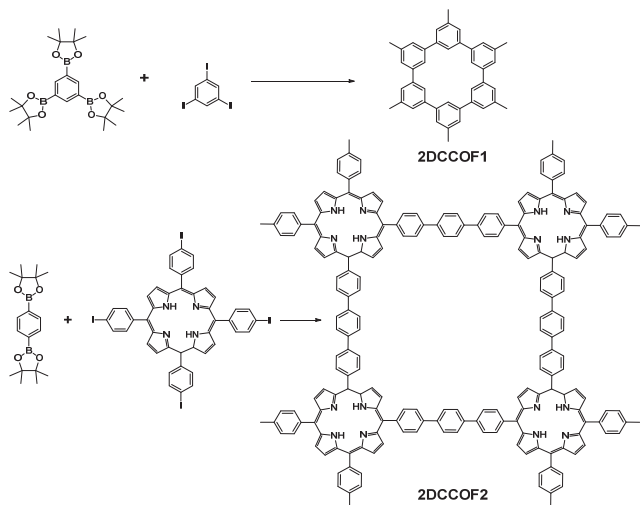


图 49 2DCCOF1 和 2DCCOF2 的合成
Figure 49 Synthesis of 2DCCOF1 and 2DCCOF2

黎明课题组的策略需要较长的加工时间、普适性低, 且所得到的含吡啶的 2DCCOF2 没有半导体性质. 因此有必要探索新的合成工艺, 构建性能更优异、电子离域更大的 C—C 链接 COFs. 刘云圻课题组^[122]在 2021 年提出采用仅通过一种构筑单元的简单自缩合 Brønsted acid-catalyzed aldol cyclotrimerization (BAAC) 反应制备 C—C 链接 COF 的策略. 该课题组在对甲苯磺酸一水合物(PTSA)催化条件下成功制备了首个基于三聚茚的 C—C 链接 COF: Tru-COF(图 50). 与单体三聚茚相比, 得到的 Tru-COFs 对各种硫化物衍生物表现出良好的氧化性能, 具有较高的转化率和选择性. 该工作为制备 C—C 链接 COFs 提供了一种新的合成方法, 同时也拓宽了碳碳键链接 COFs 在催化领域的应用.

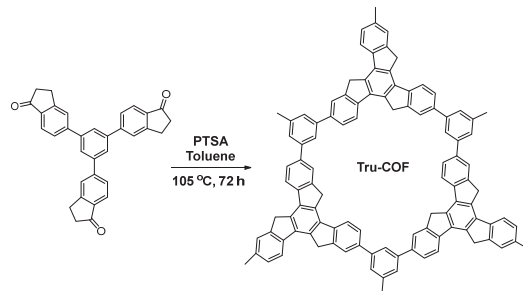


图 50 Tru-COF 的合成
Figure 50 Synthesis of Tru-COF

3.2 链接转化

虽然黎明课题组和刘云圻课题组的工作证明了通过 Suzuki 界面聚合法和 BAAC 反应直接生成 C—C 链接 COFs 是可行的策略, 但是 C—C 过于不可逆的性质使生成的 COFs 材料结晶性不高, 这大大限制了其实际应用的发展. 同时由于对反应条件和构筑单元选择的要求, 使得该方法的普适性还有待提高, 因此新的 C—C 链接 COFs 的合成方法亟待提出.

崔勇课题组^[26]在 2020 年提出了将 C=C 通过晶-晶转化的方式得到 C—C 链接 COFs 的策略. 通过对 CCOF 17 和 CCOF 18 进行简单的还原反应得到 CCOF 17-R 和 CCOF 18-R(图 51), 与原始结构相比, CCOF 17-R 和 CCOF 18-R 保持着原本的高结晶度、孔隙率以及化学稳定性, 还原后的 COFs 由于 C—C 的生成导致显示出蓝光发射, 从而提高了量子产率和荧光寿命. 该工作为制备具有高结晶性的、由不可逆键链接的 COFs 提供了新的思路, 甚至为后期将 COFs 中的亚胺键转化为酰胺和胺的工作提供了参考.

4 总结与展望

综上所述, 碳碳键链接的 COFs 作为新兴的二维聚合物材料, 因具有高比表面积、结晶性和化学稳定性等优点在催化、吸附分离、传感以及能量存储和转换等领域展现了广泛的应用前景. 碳碳键链接 COFs 自从

表7 C—C 链接 COFs 孔隙结构

Table 7 The pore structure of C—C linked COFs

COF	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔径/nm	孔隙体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔隙形状
2DCCOF1	645	0.3		六边形
2DCCOF2		1.8		方形
Tru-COF		1.4		六边形
CCOF 17-R		2.4~3.2		菱形
CCOF 18-R		2.4~3.2		菱形

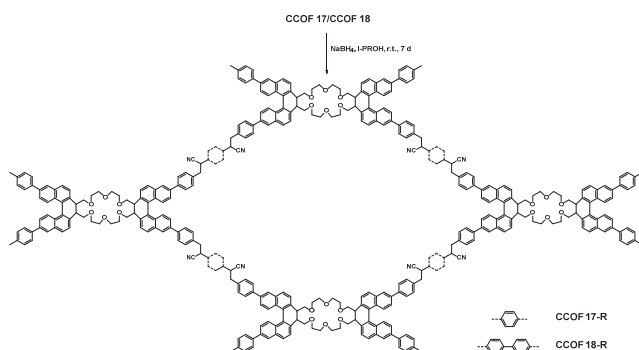


图51 CCOF 17-R 和 CCOF 18-R 的合成

Figure 51 Synthesis of CCOF 17-R and CCOF 18-R

2016 年首次被合成以来, 相关研究取得了显著的进展, 涌现出了大量结构复杂、性能优异的新分子. 本文按拓扑结构进行分类, 归纳总结了迄今为止碳碳键链接 COFs 在合成方法、结构创新、性能提升以及实际应用领域的发展. 并对构建这些 COFs 材料的构筑单元按对称性进行了拓扑结构分类, 突出介绍了这些构筑单元在骨架中的引入对碳碳键链接 COFs 结构、性能方面的影响. 有利于后续研究中制备碳碳键链接 COFs 时, 根据目标结构与性能应用提前进行预设计.

虽然碳碳键链接 COFs 已经有了不错的发展, 但仍存在着溶解性、成膜性较差等缺陷, 作为二维材料不利于电子印刷、柔性加工等实际应用, 因此加速新的结构设计、提高其性能是碳碳键链接 COF 材料未来面临的机遇和挑战. 本课题组基于前期工作提出了以纳米格芳烃作为基本构筑单元构建二维碳碳键链接 COFs 的思路. 纳米格芳烃是一类具有明确边长和顶点的闭环结构, 兼具高张力和低重组能特性, 以及受傅克格子化反应动力学与热力学条件的双重影响特性, 有利于 COFs 制备过程中的结构自我优化重组, 将大大优化此前制备 COFs 的反应条件. 同时其结构具有可拓展、可延伸、功能化以及易于修饰改性等优势, 可以延展形成二维纳米结构, 能够灵活调控骨架结构, 为开展跨多尺度的分子设计提供了分子平台, 特别是其中风车型格芳烃呈四臂辐射结构, 有望在常温常压空气环境条件下构筑新型二维碳碳键链接 COFs, 为制备新型二维材料提供了与众不同的思路. 期望这篇综述为后续的研究提供一定参考, 让基于碳碳键链接 COF 材料的合成以及实际应用在未来能获得更快的发展.

作者简介



魏颖, 南京邮电大学材料科学与工程学院副研究员、硕士生导师. 2005 至 2009 年就读于吉林化工学院, 获得学士学位. 2009 至 2014 年就读于东北师范大学化学学院, 获得博士学位. 主要研究方向为有机方法学以及有机/聚合物光电材料的合成及其性能.



解令海, 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院/材料科学与工程学院、博士生导师, 国家百千万人才工程人选, 享受国务院政府特殊津贴. 2000 年和 2003 年分别获得东北师范大学学士学位和汕头大学硕士学位. 2003 至 2006 年就读于复旦大学先进材料研究院, 获得博士学位. 长期从事第四代与智能半导体研发, 柔性电子, 化学智能与智能化学, 人工智能化学家等未来领域的基础研究.

References

- [1] Wang, P.; Hu, M.; Wang, H.; Chen, Z.; Feng, Y.; Wang, J.; Ling, W.; Huang, Y. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 2001116.
- [2] Nathan, A.; Ahnood, A.; Cole, M. T.; Lee, S.; Suzuki, Y.; Hiralal, P.; Bonaccorso, F.; Hasan, T.; Garcia-Gancedo, L.; Dyadyusha, A. *Proc. IEEE* **2012**, *100*, 1486.
- [3] Stoppa, M.; Chiolerio, A. *Sensors* **2014**, *14*, 11957.
- [4] Aftab, S.; Hegazy, H. H.; Kabir, F. *Adv. Mater. Technol.* **2023**, 2201897.
- [5] Hoang, A. T.; Hu, L.; Katiyar, A. K.; Ahn, J.-H. *Matter* **2022**, *5*, 4116.
- [6] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- [7] Butler, S. Z.; Hollen, S. M.; Cao, L.; Cui, Y.; Gupta, J. A.; Gutiérrez, H. R.; Heinz, T. F.; Hong, S. S.; Huang, J.; Ismach, A. F. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2898.

- [8] Chang, C.; Chen, W.; Chen, Y.; Chen, Y.-H.; Chen, Y.; Ding, F.; Fan, C.-H.; Fan, H.-J.; Fan, Z.-X.; Gong, C.; Gong, Y.-J.; He, Q.-Y.; Hong, X.; Hu, S.; Hu, W.-D.; Huang, W.; Huang, Y.; Ji, W.; Li, D.-H.; Li, L.-J.; Li, Q.; Lin, L.; Ling, C.-Y.; Liu, M.-H.; Liu, N.; Liu, Z.; Kian P. L.; Ma, J.-M.; Miao, F.; Peng, H.-L.; Shao, M.-F.; Song, L.; Su, S.; Sun, S.; Tan, C.-L.; Tang, Z.-Y.; Wang, D.-S.; Wang, H.; Wang, J.-L.; Wang, X.; Wang, X.-R.; Wee, A. T. S.; Wei, Z.-M.; Wu, Y.-E.; Wu, Z.-S.; Xiong, J.; Xiong, Q.-H.; Xu, W.-G.; Yin, P.; Zeng, H.-B.; Zeng, Z.-Y.; Zhai, T.-Y.; Zhang, H.; Zhang, H.; Zhang, Q.-C.; Zhang, T.-R.; Zhang, X.; Zhao, L.-D.; Zhao, M.-T.; Zhao, W.-J.; Zhao, Y.-X.; Zhou, K.-G.; Zhou, X.; Zhou, Y.; Zhu, H.-W.; Zhang, H.; Liu, Z.-F. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2108017.
- [9] Sakamoto, Y.; van Heijst, J.; Lukin, O.; Schlüter, A. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1030.
- [10] Servalli, M.; Schlüter, A. D. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2017**, *47*, 361.
- [11] Li, S.-Z.; Huang, X.; Zhang, H. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 913.
- [12] Thomas, S.; Li, H.; Zhong, C.; Matsumoto, M.; Dichtel, W. R.; Bredas, J.-L. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 3051.
- [13] Chen, J.-C.; Zhang, M.-X.; Wang, S.-A. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 146 (in Chinese). (陈俊畅, 张明星, 王旻凹, 化学学报, **2023**, *81*, 146.)
- [14] Stupp, S.; Son, S.; Lin, H.-C.; Li, L. *Science* **1993**, *259*, 59.
- [15] Berlanga, I.; Ruiz-González, M. L.; González-Calbet, J. M.; Fierro, J. L. G.; Mas-Ballester, R.; Zamora, F. *Small* **2011**, *7*, 1207.
- [16] Kissel, P.; Ermi, R.; Schweizer, W. B.; Rossell, M. D.; King, B. T.; Bauer, T.; Götzinger, S.; Schlüter, A. D.; Sakamoto, J. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 287.
- [17] Grill, L.; Dyer, M.; Lafferentz, L.; Persson, M.; Peters, M. V.; Hecht, S. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 687.
- [18] 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.
- [19] Zhou, T.-Y.; Lin, F.; Li, Z.-T.; Zhao, X. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7745.
- [20] Evans, A. M.; Strauss, M. J.; Corcos, A. R.; Hirani, Z.; Ji, W.; Hamachi, L. S.; Aguilar-Enriquez, X.; Chavez, A. D.; Smith, B. J.; Dichtel, W. R. *Chem. Rev.* **2021**, *122*, 1166.
- [21] Feng, X.; Ding, X.; Jiang, D. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010.
- [22] Li, L.-L.; Liu, S.; Zhang, Q.; Hu, N.-T.; Wei, L.-M.; Yang, Z.; Wei, H. *Acta Physico-Chim. Sinica* **2017**, *33*, 1960 (in Chinese). (李路路, 刘帅, 章琴, 胡南滔, 魏良明, 杨志, 魏浩, 物理化学学报, **2017**, *33*, 1960.)
- [23] Ding, S.-Y.; Wang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 548.
- [24] Cote, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *310*, 1166.
- [25] Huang, N.; Wang, P.; Jiang, D. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16068.
- [26] Yuan, C.; Fu, S.; Yang, K.; Hou, B.; Liu, Y.; Jiang, J.; Cui, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *143*, 369.
- [27] Yu, G.; Wang, C. *Chinese J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1437 (in Chinese). (于歌, 汪成, 有机化学, **2020**, *40*, 1437).
- [28] Xu, S.; Li, Y.; Biswal, B. P.; Addicoat, M. A.; Paasch, S.; Imbrasas, P.; Park, S.; Shi, H.; Brunner, E.; Richter, M.; Lenk, S.; Reineke, S.; Feng, X.-L. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 7985.
- [29] Zhuang, X.; Zhao, W.; Zhang, F.; Cao, Y.; Liu, F.; Bi, S.; Feng, X. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4176.
- [30] Jin, E.; Li, J.; Geng, K.; Jiang, Q.; Xu, H.; Xu, Q.; Jiang, D. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4143.
- [31] Zhao, Y.; Liu, H.; Wu, C.; Zhang, Z.; Pan, Q.; Hu, F.; Wang, R.; Li, P.; Huang, X.; Li, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5376.
- [32] Xu, S.; Wang, G.; Biswal, B. P.; Addicoat, M.; Paasch, S.; Sheng, W.; Zhuang, X.; Brunner, E.; Heine, T.; Berger, R.; Feng, X.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 849.
- [33] Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5868.
- [34] Pastoetter, D. L.; Xu, S.; Borrelli, M.; Addicoat, M.; Biswal, B. P.; Paasch, S.; Dianat, A.; Thomas, H.; Berger, R.; Reineke, S.; Brunner, E.; Cuniberti, G.; Richter, M.; Feng, X.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23620.
- [35] Jin, E.; Geng, K.; Lee, K. H.; Jiang, W.; Li, J.; Jiang, Q.; Irle, S.; Jiang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12162.
- [36] Wang, Z.; Yang, Y.; Zhao, Z.; Zhang, P.; Zhang, Y.; Liu, J.; Ma, S.; Cheng, P.; Chen, Y.; Zhang, Z. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1982.
- [37] Wang, Z.; Zhang, Y.; Lin, E.; Geng, S.; Wang, M.; Liu, J.; Chen, Y.; Cheng, P.; Zhang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 21483.
- [38] Wu, D.; Che, Q.; He, H.; El-Khouly, M. E.; Huang, S.; Zhuang, X.; Zhang, B.; Chen, Y. *ACS Mater. Lett.* **2023**, *5*, 874.
- [39] Yan, H.; Kou, Z.; Li, S.; Zhang, T. *Small* **2023**, 2207972.
- [40] Shanavaz, H.; Kannanugu, N.; Kasai, D.; Kumar, K. Y.; Raghu, M.; Prashanth, M.; Khan, M. A.; Jeon, B.-H.; Linul, E. *J. Energy Storage* **2023**, *71*, 108006.
- [41] He, T.; Geng, K.; Jiang, D. *Trends Chem.* **2021**, *3*, 431.
- [42] Yu, G.; Liu, Y.; Yang, X.; Li, Y.; Li, Y.; Zhang, Y.; He, C. *Sep. Purif. Technol.* **2023**, *312*, 123401.
- [43] Cui, Y.; Fang, Q.; Lei, H.; Xue, G.; Yu, W. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 507.
- [44] Lenz, R. W.; Handlovits, C. E. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 813.
- [45] Lyu, H.; Diercks, C. S.; Zhu, C.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6848.
- [46] Bi, S.; Yang, C.; Zhang, W.; Xu, J.; Liu, L.; Wu, D.; Wang, X.; Han, Y.; Liang, Q.; Zhang, F. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2467.
- [47] Xu, J.; He, Y.; Bi, S.; Wang, M.; Yang, P.; Wu, D.; Wang, J.; Zhang, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13753.
- [48] Ando, K. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6815.
- [49] Kurti, L.; Czako, B., *Strategic applications of named reactions in organic synthesis*, Elsevier, Burlington, **2005**, pp. 502-508.
- [50] Yang, Y.; Zhao, W.; Niu, H.; Cai, Y. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2021**, *13*, 42035.
- [51] Zhao, Y.; Liu, H.; Wu, C.; Zhang, Z.; Pan, Q.; Hu, F.; Wang, R.; Li, P.; Huang, X.; Li, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5376.
- [52] Duan, J.; Chen, S.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *ACS Nano* **2015**, *9*, 931.
- [53] Liu, J.; Wang, H.; Antonietti, M. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2308.
- [54] Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanebe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76.
- [55] Jadhav, T.; Fang, Y.; Patterson, W.; Liu, C. H.; Hamzehpoor, E.; Perepichka, D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13753.
- [56] Acharjya, A.; Pachfule, P.; Roeser, J.; Schmitt, F. J.; Thomas, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14865.
- [57] Wei, S.; Zhang, F.; Zhang, W.; Qiang, P.; Yu, K.; Fu, X.; Wu, D.; Bi, S.; Zhang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14272.
- [58] Shi, T.; Wang, H.; Li, L.; Zhao, Z.; Wang, C.; Zhang, X.; Xie, Y. *Matter* **2022**, *5*, 1004.
- [59] Friend, R. H.; Gymer, R.; Holmes, A.; Burroughes, J.; Marks, R.; Taliani, C.; Bradley, D.; Santos, D. D.; Bredas, J.-L.; Lögdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121.
- [60] Ng, S. C.; Lu, H. F.; Chan, H. S.; Fujii, A.; Laga, T.; Yoshino, K. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1122.
- [61] Dai, L.; Dong, A.; Meng, X.; Liu, H.; Li, Y.; Li, P.; Wang, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300224.
- [62] Wang, Y.; Hao, W.; Liu, H.; Chen, R.; Pan, Q.; Li, Z.; Zhao, Y. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 100.
- [63] Sen, S.; Al-Sayah, M. H.; Mohammed, M. S.; Abu-Abdoun, I. I.; El-Kadri, O. M. *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 10896.
- [64] Sun, S. N.; Dong, L. Z.; Li, J. R.; Shi, J. W.; Liu, J.; Wang, Y. R.; Huang, Q.; Lan, Y. Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207282.
- [65] Yang, S.; Sa, R.; Zhong, H.; Lv, H.; Yuan, D.; Wang, R. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2110694.
- [66] Xu, Y.; Wu, C.; Chu, N.; Xing, Y.; Yang, J.; Yin, L.; Chen, X. *Sep. Purif. Technol.* **2023**, *307*, 1383.
- [67] Sun, B.; Wang, X.; Ye, Z.; Zhang, J.; Chen, X.; Zhou, N.; Zhang, M.; Yao, C.; Wu, F.; Shen, J. *Adv. Sci.* **2023**, *10*, e2207507.
- [68] Cui, W. R.; Li, F. F.; Xu, R. H.; Zhang, C. R.; Chen, X. R.; Yan, R. H.; Liang, R. P.; Qiu, J. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17684.
- [69] Zhang, C.-R.; Cui, W.-R.; Xu, R.-H.; Chen, X.-R.; Jiang, W.; Wu, Y.-D.; Yan, R.-H.; Liang, R.-P.; Qiu, J.-D. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 168.
- [70] Lei, T.; Mi, Y.; Wei, Z.; Li, S.; Pang, S. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 1761.
- [71] Wang, H.; Wang, F.; Wu, T.; Liu, Y. *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 15794.
- [72] Cui, L.; Zhu, C.-Y.; Hu, J.; Meng, X.-M.; Jiang, M.; Gao, W.; Wang, X.; Zhang, C.-Y. *Sens. Actuators B Chem.* **2023**, *374*, 132779.
- [73] Zhang, X.; Ren, C.; Hu, F.; Gao, Y.; Wang, Z.; Li, H.; Liu, J.; Liu, B.; Yang, C. *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 5185.
- [74] Caruso, U.; Panunzi, B.; Diana, R.; Concilio, S.; Sessa, L.; Shikler, R.; Nabha, S.; Tuzi, A.; Piotta, S. *Molecules* **2018**, *23*, 1947.
- [75] Xu, F.; Jin, S.; Zhong, H.; Wu, D.; Yang, X.; Chen, X.; Wei, H.; Fu, R.; Jiang, D. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8225.
- [76] Xu, S.; Sun, H.; Addicoat, M.; Biswal, B. P.; He, F.; Park, S.; Paasch, S.; Zhang, T.; Sheng, W.; Brunner, E.; Hou, Y.; Richter, M.; Feng, X.-L. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2006274.
- [77] Fu, Z.; Wang, X.; Gardner, A. M.; Wang, X.; Chong, S. Y.; Neri, G.; Cowan, A. J.; Liu, L.; Li, X.; Vogel, A.; Clowes, R.; Bilton, M.; Chen, L.; Sprick, R. S.; Cooper, A. I. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 543.
- [78] Fan, Y.; Kang, D. W.; Labalme, S.; Li, J.; Lin, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218908.

- [79] Luo, J.; Lu, J.; Zhang, J. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 15154.
- [80] Ou, W.; Zhang, G.; Wu, J.; Su, C. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 5178.
- [81] Li, S.; Li, L.; Li, Y.; Dai, L.; Liu, C.; Liu, Y.; Li, J.; Lv, J.; Li, P.; Wang, B. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8717.
- [82] Chen, W.; Wang, L.; Mo, D.; He, F.; Wen, Z.; Wu, X.; Xu, H.; Chen, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16902.
- [83] Wang, G.-B.; Xie, K.-H.; Kan, J.-L.; Xu, H.-P.; Zhao, F.; Wang, Y.-J.; Geng, Y.; Dong, Y.-B. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 1493.
- [84] Ma, T.; Li, J.; Niu, J.; Zhang, L.; Etman, A. S.; Lin, C.; Shi, D.; Chen, P.; Li, L.-H.; Du, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6763.
- [85] Wan, S.; Guo, J.; Kim, J.; Ihee, H.; Jiang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8862.
- [86] Wan, S.; Guo, J.; Kim, J.; Ihee, H.; Jiang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5439.
- [87] Jin, E.; Asada, M.; Xu, Q.; Dalapati, S.; Addicoat, M. A.; Brady, M. A.; Xu, H.; Nakamura, T.; Heine, T.; Chen, Q. *Science* **2017**, *357*, 673.
- [88] Cui, W.-R.; Zhang, C.-R.; Jiang, W.; Li, F.-F.; Liang, R.-P.; Liu, J.; Qiu, J.-D. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 436.
- [89] Blondeau, P.; Segura, M.; Pérez-Fernández, R.; de Mendoza, J. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 198.
- [90] Bai, C.; Qiang, L.; Zhang, B.; Gao, K.; Zhang, J. *Friction* **2022**, *10*, 866.
- [91] Das, S.; Hazarika, G.; Manna, D. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202203595.
- [92] Wang, H.-G.; Yuan, S.; Si, Z.; Zhang, X.-B. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3160.
- [93] Xu, X.; Zhang, S.; Xu, K.; Chen, H.; Fan, X.; Huang, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 1022.
- [94] Zhang, Y.; Liu, H.; Sun, B. *J. Hazard. Mater.* **2023**, *448*, 130866.
- [95] Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W.; Cheng, L.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Commun.* **2001**, 1740.
- [96] Dalapati, S.; Jin, E.; Addicoat, M.; Heine, T.; Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5797.
- [97] Ding, H.; Li, J.; Xie, G.; Lin, G.; Chen, R.; Peng, Z.; Yang, C.; Wang, B.; Sun, J.; Wang, C. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 5234.
- [98] You, J.; Yuan, F.; Cheng, S.; Kong, Q.; Jiang, Y.; Luo, X.; Xian, Y.; Zhang, C. *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 7078.
- [99] Dong, J.; Li, X.; Peh, S. B.; Yuan, Y. D.; Wang, Y.; Ji, D.; Peng, S.; Liu, G.; Ying, S.; Yuan, D. *Chem. Mater.* **2018**, *31*, 146.
- [100] Guan, X.; Li, H.; Ma, Y.; Xue, M.; Fang, Q.; Yan, Y.; Valtchev, V.; Qiu, S. *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 587.
- [101] Liu, Y.-Z.; Ren, J.-X.; Wang, Y.-J.; Zhu, X.; Guan, X.-Y.; Wang, Z.-S.; Zhou, Y.-D.; Zhu, L.-K.; Qiu, S.-L.; Xiao, S.-X.; Fang, Q.-R. *CCS Chem.* **2022**, *5*, 2033.
- [102] Valente, C.; Choi, E.; Belowich, M. E.; Doonan, C. J.; Li, Q.; Gasa, T. B.; Botros, Y. Y.; Yaghi, O. M.; Stoddart, J. F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4911.
- [103] Yan, Z.; Fang, L.; He, Z.; Xie, H.; Liu, B.; Guo, B.; Yao, Y. *Small* **2022**, *18*, 2200388.
- [104] Li, X.; Tang, H.; Gao, L.; Chen, Z.; Li, H.; Wang, Y.; Yang, K.; Lu, S.; Wang, K.; Zhou, Q.; Wang, Z. *Polymer* **2022**, *241*, 124474.
- [105] Becker, D.; Biswal, B. P.; Kalenczuk, P.; Chandrasekhar, N.; Giebeler, L.; Addicoat, M.; Paasch, S.; Brunner, E.; Leo, K.; Dianat, A.; Cuniberti, G.; Berger, R.; Feng, X.-L. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6562.
- [106] Cui, W.-R.; Zhang, C.-R.; Xu, R.-H.; Chen, X.-R.; Yan, R.-H.; Jiang, W.; Liang, R.-P.; Qiu, J.-D. *ACS ES&T Water* **2020**, *1*, 440.
- [107] Yang, L.; Yan, W.; Yang, N.; Wang, G.; Bi, Y.; Tian, C.; Liu, H.; Zhu, X. *Small* **2023**, 2208118.
- [108] Zhang, F.; Dong, X.; Wang, Y.; Lang, X. *Small* **2023**, 2302456.
- [109] Yang, Y.; Niu, H.; Xu, L.; Zhang, H.; Cai, Y. *Appl. Catal., B* **2020**, *269*, 118799.
- [110] Zhai, L.; Yang, S.; Yang, X.; Ye, W.; Wang, J.; Chen, W.; Guo, Y.; Mi, L.; Wu, Z.; Soutis, C. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 9747.
- [111] Xu, J.; Yang, C.; Bi, S.; Wang, W.; He, Y.; Wu, D.; Liang, Q.; Wang, X.; Zhang, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23845.
- [112] He, M.-H.; Ye, Z.-Q.; Lin, G.-Q.; Yin, S.; Huang, X.-Y.; Zhou, X.; Yin, Y.; Gui, B.; Wang, C. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 784 (in Chinese). (何明慧, 叶子秋, 林桂庆, 尹晟, 黄心翊, 周旭, 尹颖, 桂波, 汪成, 化学学报, **2023**, *81*, 784.)
- [113] Chen, R.; Shi, J. L.; Ma, Y.; Lin, G.; Lang, X.; Wang, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6430.
- [114] Liu, X.; Qi, R.; Li, S.; Liu, W.; Yu, Y.; Wang, J.; Wu, S.; Ding, K.; Yu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 23396.
- [115] Huang, N.; Zhai, L.; Couprie, D. E.; Addicoat, M. A.; Okushita, K.; Nishimura, K.; Heine, T.; Jiang, D. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12325.
- [116] Li, Z.; Deng, T.; Ma, S.; Zhang, Z.; Wu, G.; Wang, J.; Li, Q.; Xia, H.; Yang, S. W.; Liu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 8364.
- [117] Yu, X.-H.; Huang, W.; Li, Y.-G. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 1494 (in Chinese). (于潇涵, 黄伟, 李彦光, 化学学报, **2022**, *80*, 1494.)
- [118] Yang, M.; Mo, C.; Fang, L.; Li, J.; Yuan, Z.; Chen, Z.; Jiang, Q.; Chen, X.; Yu, D. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2000516.
- [119] Yang, S.; Streater, D.; Fiankor, C.; Zhang, J.; Huang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1061.
- [120] Carrow, B. P.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2116.
- [121] Zhou, D.; Tan, X.; Wu, H.; Tian, L.; Li, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1376.
- [122] Zhang, Q.; Sun, Y.; Li, H.; Tang, K.; Zhong, Y.-W.; Wang, D.; Guo, Y.; Liu, Y. *Research* **2021**, *2021*, 9790705.

(Cheng, B.)