

单晶态有机聚合物多孔材料的研究进展

朱嘉君, 轩娅慧, 蒋选丰

(湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉, 430062)

摘 要: 单晶态有机聚合物多孔材料(single crystalline porous organic polymers)是一类非共价键与共价键协同驱动的具有高结晶性和稳定性的有机聚合物多孔材料。这类材料因具有比表面积大、密度低、结构明确、孔径可调等优点, 以及共价合成策略多样和多领域应用等优势而越来越受到人们的关注。总结了常见单晶态有机聚合物材料的几种合成策略和原理, 并按照合成方法的差异分 3 部分系统介绍了单晶态有机聚合物多孔材料的研究现状, 其中包括模块化设计组装方法和原理、多孔材料的结构调控和晶体生长, 以及这类材料在环境污染物的检测和吸附、气体的分离和存储、光电器件、环境污染传感器等方面的潜在应用。基于此, 对单晶态有机聚合物材料的精确合成和性能开发进行了展望。

关键词: 共价聚合物; 单晶态; 多孔材料; 模块化组装

中图分类号: O631.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)09-0712-10

Research Progress of Single Crystalline Organic Polymer Porous Materials

ZHU Jiajun, XUAN Yahui, JIANG Xuanfeng

(School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: Single crystalline porous organic polymers are a kind of organic porous materials with high crystallinity and stability driven by non-covalent bonds and covalent bonds. Such well-defined material has the advantages of large specific surface area, low density, tunable structure, adjustable pores and modifiable reaction sites, etc. It has attracted much attention due to its diverse synthesis strategies and wide range of applications. In this review, the synthesis strategies and principles of common single crystalline porous organic polymer materials are summarized, and the recent progress of single crystalline porous organic polymer materials is also introduced briefly in three parts, including modular design concepts, structural control and crystal growth of porous organic polymer materials, and their potential applications in the detection and adsorption of environmental pollutants, gas separation and storage, photoelectronic and chemical sensing, etc. After that, the authors look forward to the precise synthesis and performance development of single crystalline organic polymer materials.

Key words: organic polymer; single crystalline; porous material; modular assembly

1 前 言

100 多年前, Gilbert N Lewis 在他的重要著作“原子和分子”中提出了共价键这一概念^[1]。此后, 共价键合成技术已经发展成为化学、化学生物学、材料科学等领域中重要的合成手段。近年来, 共价有机聚合物合成策

略和方法学的不断发展, 使多维有机共价多孔材料的精确合成成为研究热点^[2-4]。

在微观尺度上, 如果组成材料的原子不是密集地堆积在一起, 而是形成空隙, 这种材料被称为多孔材料^[5]。近年来, 多孔材料因其在吸附^[6]、催化^[7, 8]、离子交换^[9]、纳米技术和医药^[10]等领域的重要应用而受到广泛关注。在近半个世纪里, 人们设计和合成了大量的多孔材料, 通常分为以下几类: 无机材料(天然合成沸石(分子筛)、微孔磷酸盐铝、二氧化硅介孔材料等)、碳基材料、无机-有机杂化材料(金属-有机骨架(MOFs))^[11]和 multidimensional organic polymer porous materials (PIMs、COFs 和 H_cOFs 等等)^[12-15]。在这些多孔材料中, 含有周期性排列的有机骨架和特定共价成键位点的共价交联多孔材料称为有机

收稿日期: 2021-04-22 修回日期: 2021-07-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21971058); 湖北省杰出青年科学基金项目(2020CFA085)

第一作者: 朱嘉君, 男, 1997 年生, 硕士研究生

通讯作者: 蒋选丰, 男, 1982 年生, 教授, 博士生导师,

Email: xuanfengjiang@hubu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202104031

多孔聚合物(POPs)^[16]。常见的有机聚合物多孔材料可以分为非晶态和晶态两大类,晶态有机聚合物多孔材料的理化性能和化学稳定性较好,具有永久孔隙度,并且对外界刺激能呈现出动态响应。不仅如此,由于其具有较高的比表面积、孔隙度和吸附性,晶态有机聚合物多孔材料在气体存储/分离^[17, 18]、催化剂的固体载体^[19]、化学传感和光电子器件^[20]等方面有着潜在的应用价值。

根据目前文献报道,研究者们运用模块化方法和合理的组装策略合成了以下3种不同的晶态有机聚合物多孔材料:①可逆反应驱动的晶态共价有机框架材料(COFs);②外界刺激的原位晶态有机多孔聚合物材料;③光诱导分步交联的有机多孔聚合物材料。通过合理地设计和合成功能有机模块分子,并采用不同的共价聚合物反应(C—C和C—N键偶联、光诱导的[2+2]环化加成、硫-烯和硫-炔点击反应、席夫碱缩合反应、硼酸酯缩合等反应)在不同的反应条件下共价交联成结构各异的晶态有机聚合物材料。

本文将简要介绍3种单晶态有机多孔聚合物材料的合成策略和原理、代表性的合成实例以及这些材料的潜在应用领域。

2 单晶态共价有机聚合物多孔材料的设计思路和原理

2.1 单晶态共价有机框架材料(COFs)的合成与晶体生长

单晶生长的关键因素包括:①晶核的形成;②堆积驱动力(重复单元的周期性排列);③结晶速率;④结晶的外部条件(如温度,溶剂等)。为了解决有机聚合物多孔材料精确合成、结构有序性调控和晶体生长过程中的问题,研究人员通常采用动态可逆共价键合成技术精确组装合成晶态COFs,其模块化设计原理和共价合成策略如图1a所示。构建二维或三维晶态有机骨架涉及到单体在空间的有序排列,因此,COFs的成功结晶需要合成过程中共价键形成具有可逆性^[14, 21-23],这是准确构建COFs有序结构所必须的。在此合成策略中,强共价键动态形成和裂解使有机单体分子的反应和堆积排列达到热力学平衡,使其空间排列有一定取向并能形成长程有序的交联框架。这种结构形成过程的纠错机制使晶体有序地生长,从而有利于形成具有高化学稳定性和一定尺寸的晶态有机聚合物多孔材料。动态可逆共价交联技术的运用使晶态COFs的精确自组装和单晶生长成为可能^[24, 25]。为了实现可逆共价交联聚合,研究者们已经将多个可逆共价反应应用于模块化交联策略中,其中包括:硼酸聚合^[26]、酰亚胺聚合^[27]、三嗪基聚合^[28]和席夫碱

反应^[29]。基于构筑单元间强共价键(B—O, C—N和B—N)的共价聚合,研究者们通常在单体模块上修饰特殊的反应位点(基团)以满足不同的结构调控和特定性能优化需求,实现该类材料的可控组装和性能调控。

2.2 原位晶态有机聚合物材料的模块化合成

从目前的文献报道来看,COFs合成过程中,共价交联反应的可逆性限制了其化学稳定性,很难获得尺寸较大的单晶。原位晶态有机骨架的合成策略是对可逆聚合-结晶合成方式的精确优化和控制,为合成大尺寸单晶态有机聚合物多孔材料提供了一种新的思路。

原位晶态有机多孔聚合物材料的合成策略如图1b所示,该策略可以分为2个步骤进行:第一步,设计特定的有机聚合单体作为模块分子,在范德华力、氢键、亲疏水作用力、 π - π 键堆积等作用力的驱动下实现单体的单晶生长;第二步,通过溶液扩散和气相挥发等简单的单晶生长方法成功得到具有较大尺寸(μm ~ mm)的晶体。在这些有机分子的单晶结构中,具有共价交联反应活性的基团彼此靠近并周期性有序排列,使晶体内部交联位点间的距离与共价成键有效距离(C—C、C—O)基本接近。接着,利用外部刺激(例如光辐射、加热等手段)使相邻的有机单体发生共价交联聚合,最终得到大尺寸、高稳定性的单晶态有机聚合物材料。原位共价交联的单晶到单晶的聚合物转化,使这类晶态材料结构的稳定性和有序性得到提高。原位交联策略的优势在于不需要加入额外的反应物和扩散交联剂,聚合方式简单,晶体尺寸可控。但同时,原位交联晶体的孔道形貌和尺寸很难精确调控,而且第一步得到的晶体的稳定性较低,为了保持晶体的特征与形貌,通常在第二步共价交联时采用的外加条件必须温和,这样又会导致部分交联位点未能充分反应。

2.3 光诱导共价交联单晶到单晶转化晶态有机聚合物多孔材料的设计原理和结构控制

实现精确的单晶态原位交联的关键技术在于通过分子间的弱作用(如: $\pi\cdots\pi$ 堆积等)将有机单体自组装成多维有序结构并获得高质量单晶。由于结晶过程本身具有一定的随机性和偶然性,因此能够用于这一原位聚合的功能单体种类非常少,能够采用的反应类型也相对较少。如何引入非共价键(配位键和氢键)作为自组装驱动力并精确控制具有共价交联能力的有机单体结晶行为和自组装聚集体行为,已经成为单晶态有机聚合物材料研究领域的难点。

氢键是氢原子与一个强电负性元素(如氟、氧或氮)结合形成的分子间相互作用,其键能大约为4~120 kJ/mol。在超分子体系里,多组分组装模块在氢键作用下能够自

组装成高度有序的聚集体。自 2010 年以来, 氢键有机框架(HOFs)作为一类晶态有机多孔材料得到了较大的发展。氢键自身具有作用力弱、作用位点柔性以及方向性较差等特点, 因此, 在不同的合成条件和晶体生长溶剂中, HOFs 的结构也会发生变化, 使其结构的多样性得到极大的提升^[30]。然而, 由于这类材料孔道内客体分子对氢键和骨架起到支撑作用, 在除去客体分子后, 大多数 HOFs 的永久孔道容易坍塌。如何构筑高稳定性的有机多孔框架材料已成为该领域重要的挑战。

光诱导和单晶到单晶转化技术协同组装与交联合成策略为解决这个难题提供了新的思路。如图 1c 所示, 该合成策略的关键在于如何设计并合成含有氢键和共价交联活性基团的有机单体模块。接着, 在溶液中, 这些功能单体通过分子间或者分子内的多重氢键作用自组装成

高度有序的单晶态 HOFs。然后, 将交联剂扩散到上述单晶态 HOFs 的孔道内, 在光辐射和加热等外界条件的刺激下, 这些高反应活性的交联剂与孔道内的单体骨架上的活性基团发生共价反应, 从而实现有机单体之间的共价交联聚合, 最终得到单晶态氢键驱动的有机共价交联框架材料(H_c OFs)。由于聚合条件温和可控, 光诱导交联前后晶态保持得相对较好, 其结构可以通过单晶衍射分析测定并解析。这一策略的缺陷在于交联剂的选择单一、共价聚合反应周期过长, 这些因素增加了合成的难度。虽然在可控合成等方面有很大的困难, 但有机单体模块的可设计性、晶体的高稳定性、特别是孔洞的柔韧弹性行为, 让 H_c OFs 材料的设计合成技术为单晶态有机多孔材料的发展提供了新的技术支持。

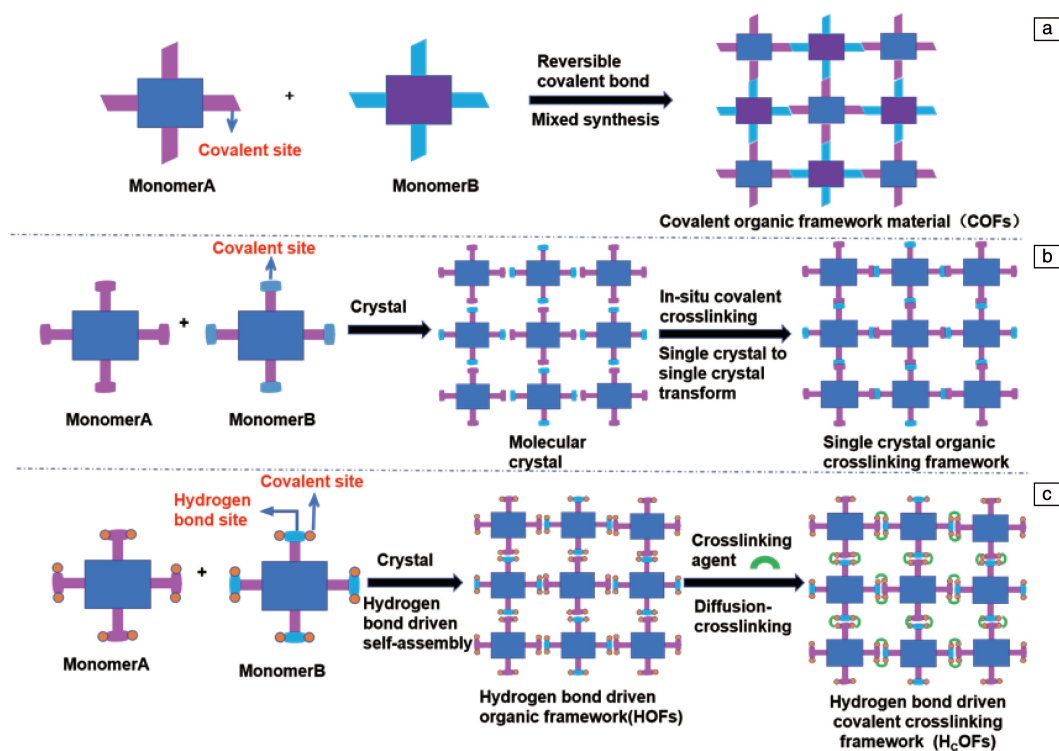


图 1 单晶态有机聚合物多孔材料的合成策略与原理: (a) 晶态共价有机框架材料(COFs), (b) 原位合成晶态有机多孔聚合物材料, (c) 光诱导氢键驱动共价交联框架多孔材料的分级组装与合成

Fig. 1 The synthesis strategy and principle of single crystalline porous organic polymer materials: (a) crystalline covalent organic framework materials (COFs), (b) *in-situ* synthesis method of crystalline organic porous polymer materials, (c) hierarchical assembly and synthesis of light-induced covalent cross-linking framework materials driven by hydrogen bonds

3 单晶态有机聚合物多孔材料的发展概述

3.1 单晶态共价有机框架材料(COFs)的研究进展

2005 年, Yaghi 等报道了共价有机框架材料 COF-1 和 COF-5 的设计思路、合成方法与结构表征^[31]。此后, COFs 材料的合成、结构表征和性能研究开始受到广泛关

注, 具有组分、结构和功能可调性的共价有机骨架材料的开发与应用取得了很大的发展。

目前, 采用席夫碱缩合(C=N 键)和硼酸酯化(O—B—O 键)等经典可逆化学键构造反应可控制备晶态 COFs 材料一直是研究者关注的热点和难点。2008 年, 崔勇课题组用手性模块通过席夫碱缩合得到手性二维 COFs^[32]。

2016年,该团队又合成了具有双重互穿网络孔径分别为9 Å和7~11 Å的手性CCOFs-1和CCOFs-2^[33]。此外,2016年,王为课题组使用含手性功能团的二胺衍生物模块和均苯三甲醛直接构建了孔洞为2.8 nm的手性COFs LZU-72和LZU-76^[34]。这些晶态手性有机多孔材料在液相色谱分析和分离方面都有着很好的应用前景,例如:外消旋醇、亚砷、羧酸和酯的手性分离^[35, 36];芳烃混合物的分离^[35]和敏感性不对称二醇化合物的手性传感^[37]等。

2016年,赵新课题组运用四苯胺和两种不同长度的刚性二醛共聚合得到了含有3种不同孔隙大小的有序共价有机框架^[38]。2017年,该课题组先用[1,1',3',1''-三联苯]-3,3'',5,5''-四甲醛与苯二胺得到了COF材料,之后与加入的对二氨基联苯交换反应实现了COF到COF的转换^[39],与通过氧化亚胺键形成酰胺键完成保留结晶度和永久孔隙度的COF化学转化^[40]。与之前的报道不同的是,赵新的策略调节了网络的孔隙大小和形态。

传统的COFs合成大多在成键聚合过程中引入B, O, N等元素,很难实现完全由sp²碳连接的全共轭二维有机框架结构的可控合成。为了解决这一问题,2017年江东南林课题组用1,3,6,8-四(4-甲基苯基)茚和1,4-苯乙二脲为组装模块在溶剂热条件下由sp²杂化碳共轭连接得到了高结晶性的二维全共轭共价有机半导体材料(sp²C-COF)^[41]。这一研究结果为今后设计具有高密度数据存储能力的晶态有机聚合物多孔材料提供了新的思路 and 平台。

2018年,Yaghi课题组报道了以1,3,5-三甲酰基间苯三酚和1,4-亚苯基二脲为有机单体聚合得到一类含有尿素键的柔性二维共价有机骨架材料^[42],证明了拥有尿素键和羟基反应位点的有机模块可以聚合得到晶态COF材料。一些实例说明,通过引入合适的有机聚合反应可以实现不同结构的晶态COF材料的可控自组装和合成。

新型COF材料晶体结构表征通常依赖于粉末X射线衍射和电子衍射数据。在此基础上,研究人员通过理论模拟对COFs内部结构进行模拟预测和建模^[43]。然而,更精确的原子排列和立体构型难以明确,诸如:客体分子的排列、不寻常的拓扑结构等特征难以证实。因此,大尺寸稳定的COF单晶可控生长就成为解决新型COF材料结构问题的关键。同时开发更先进的表征手段来确定这些结构也成为一种确定单晶态COF微观结构的必要途径。

以四(4-氨基苯基)甲烷(TAM)和对苯二甲醛(BDA)为单体聚合得到的COF-300和COF-303(COF-300单体中的醛基和氨基互换)有着类似的宏观形貌和微观结构,以致于无法通过有效的表征手段区分(图2a和2b),Yaghi

和王为团队提出的缓慢单体交换技术有效解决了这一难题。如图2c所示,COF-300和COF-303的晶体结构清楚地显示出亚胺键中C—C=N—C扭曲角的微小差别和化学键转化的可能性。2018年,Yaghi和王为团队使用苯胺(即过量苯胺交换亚胺)作为具有反应交换能力的单体模块,使COF-300、COF-303、LZU-79等多晶晶体经过72 h的化学键重构并且缓慢结晶(图2d),成功长出了高质量的大尺寸三维COF单晶。其中COF-300由原来的粉末多晶生长为尺寸达到60 μm的单晶。为了证明该技术的普适性,他们合成了一种新的手性COF材料(LZU-111),通过加入过量的苯胺,LZU-111最终生长成约为60 μm的六边形棱柱单晶^[25]。这种方法首次实现了共价有机框架材料大尺寸单晶的生长和结构解析,将“共价组装有序结构”的研究提升到新的高度。

2018年,Dichtel团队成功实现了COF合成和单晶生长过程中成核和结晶两阶段的分级控制(图3)。该策略的关键技术在于,在单晶生长期,先采用缓慢添加单体的方式抑制了成核,再通过硼酸酯化缩合得到了尺寸为500 nm~1.5 mm的大尺寸单晶COF^[44]。在此基础上,还更换了其他有机单体分别得到单晶态COF-10和TP-COF,结果证明,这种“成核”和“结晶”分离的两步法策略具有普适性。不仅如此,研究还发现COFs材料的尺寸增大有效阻止了激子-激子湮灭行为,极大地提高了这类晶态有机聚合物多孔材料的光学性能。

随着模块化可控合成COFs材料技术的发展,很多结构多样、性能优异的晶态COFs材料被报道出来。结晶性和单晶尺寸的优化改进使得通过晶体学等表征手段精确分析COFs材料分子结构的难度大大降低。模块化合成策略已经发展成为高晶态COFs材料的重要制备技术。

3.2 原位晶态有机聚合物材料的发展

原位晶态材料以其新颖的模板和合成策略受到关注。如何设计合成具有光反应活性的有机单体,并通过自组装、晶体生长和外界刺激原位共价交联等步骤可控制备晶态有机聚合物材料具有很大挑战性。

2013年,Wuest团队合成并利用四(4-硝基)甲烷和四(4-硝基)硅烷作为有机模块分子,通过溶液单晶生长得到质量较好的块状单晶。然后利用光照诱导单晶体内有机单体之间发生共价交联(晶体尺寸约为0.5 mm)。从晶体结构特征可以推测,在溶剂中有机单体可以通过反式偶氮二氧键的可逆构型翻转自组装成高度有序的三维结构(图4)^[45]。实验结果表明,在原位晶态聚合策略中,具有高反应活性有机模块分子的设计、合成与自组装在可控构筑可预测的非共价网络和有序共价框架材料过程中发挥了非常重要的作用。

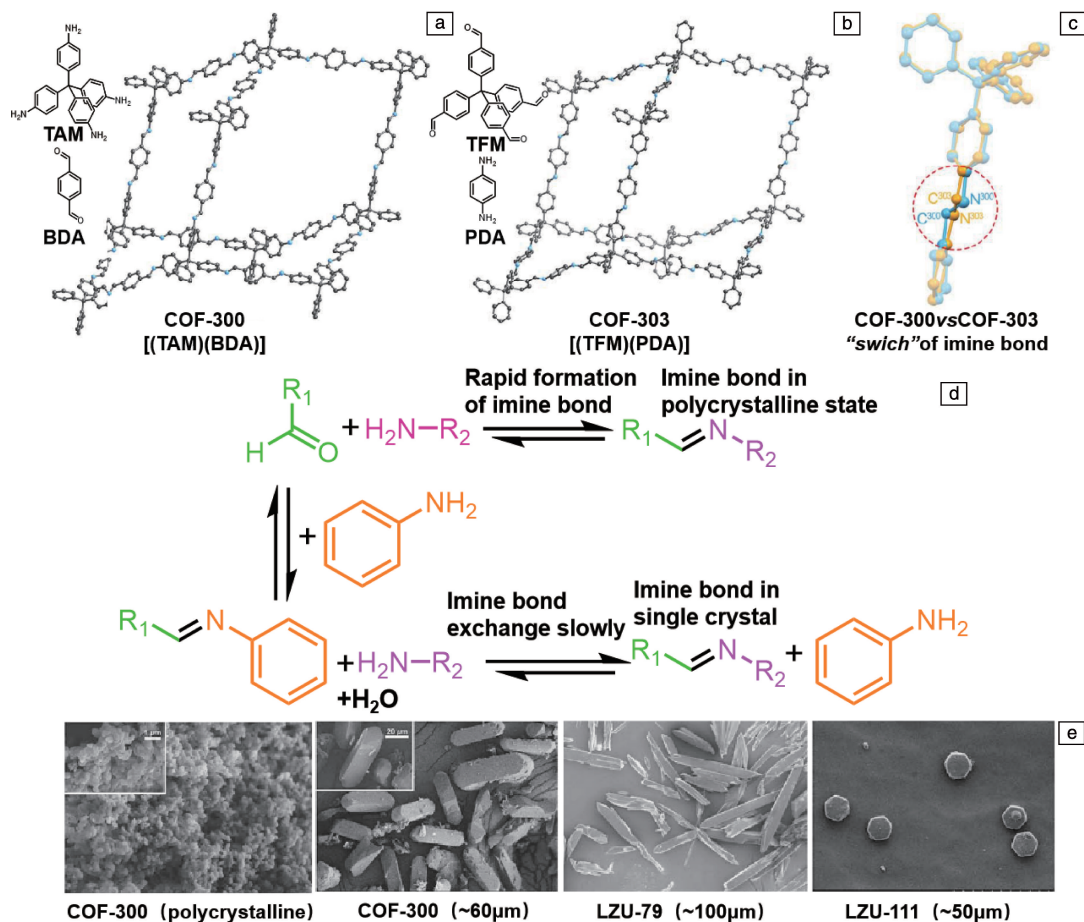


图 2 运用单体缓慢交换法实现 COFs 单晶生长与形貌控制的制备路径^[25]: (a) COF-300 的微观结构, (b) COF-303 的微观结构, (c) COF-300 和 COF-303 的单晶结构, (d) 亚胺交换促进单晶 COF 的生长, (e) 采用苯胺单体交换获得的大尺寸单晶 COF-300 的 SEM 照片和未通过苯胺交换的多晶 COF-300 的 SEM 照片

Fig. 2 The single crystal growth pathway of COFs and their crystalline morphology control using the slow monomer exchange method^[25]: (a) COF-300 microstructure, (b) COF-303 microstructure, (c) the crystal structure of COF-300 and COF-303, (d) imine bond exchange promotes the crystal growth of COFs, (e) SEM images of large-size single crystalline COF-300 obtained *via* aniline exchange and polycrystalline COF-300 without aniline exchange

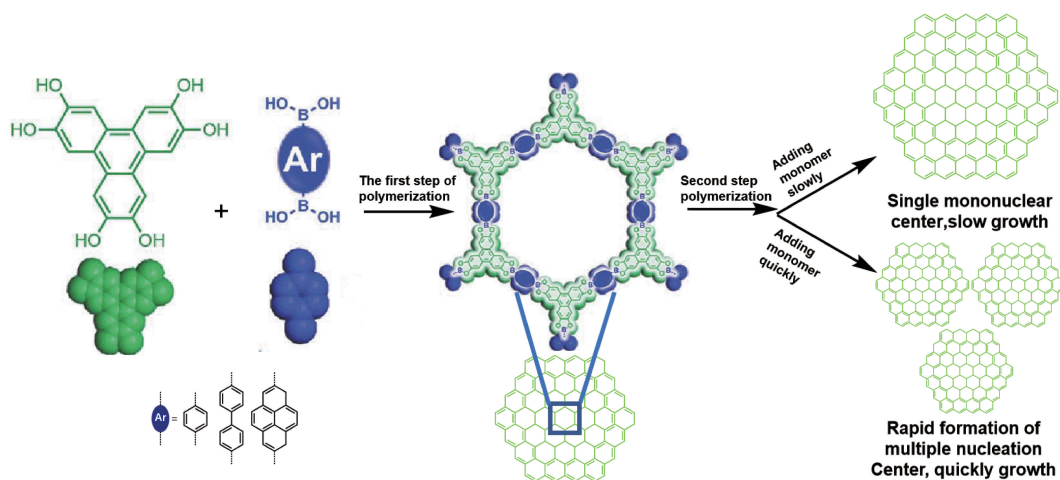


图 3 二维单晶态有机共价框架材料的硼酯聚合、控制成核和单晶生长示意图^[44]

Fig. 3 Schematic diagram of boronic ester polymerization, controlled nucleation and single crystal growth of two-dimensional single crystalline organic covalent framework materials^[44]

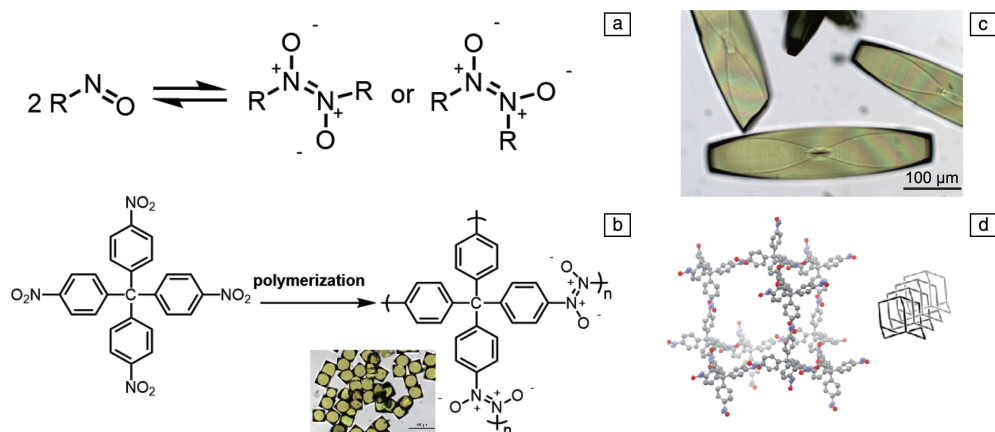


图4 原位交联制备三维共价交联框架多孔材料的示意图^[45]: (a) $R-N=O$ 可逆化形成二聚体的反应路径, (b) 四苯甲烷单体可逆聚合路径, (c) 光学显微镜拍摄的单晶外观形貌照片 (0.5 mm), (d) 单晶衍射测定的三维互穿共价网络结构

Fig. 4 *In-situ* cross-linking strategy for preparation of a three-dimensional covalent cross-linked framework material^[45]: (a) the reversible dimerization pathway of diazo bonds using $R-N=O$ monomer, (b) reversible polymerization pathway of tetraphenylmethane monomer, (c) optical microscope photograph of single crystal (0.5 mm), (d) three-dimensional interpenetrating network structure measured by single crystal diffraction

此外, 光辐射聚合具有反应高效、条件温和、原位合成等优点而被广泛用于单晶态有机聚合物框架材料的前体聚合。2012年, Schlüter 团队报道了一种光诱导共价聚合策略, 其关键技术在于利用含有3个光模块单元1,8-二乙基蒽(DEAs)的桥联三苯(TPBs)有机单体在有机溶剂中结晶, 单体自身的结构刚性(多位点连接)有效抑制了无序的分子运动, 然后光照使晶体中蒽的C9、C10位 sp^2 碳与邻近的炔基共价交联聚合得到了六边形的晶体(图5a~5c)^[46]。由于该类聚合物的单晶尺寸比较小

且稳定性低, 2014年 Schlüter 团队优化了策略, 合成了一种以蒽位分子臂的三嗪基刚性共价笼作为交联有机单体(CPY, 图5d), 这种刚性单体生长得到的晶体非常稳定, 而且很容易通过改变单晶生长条件得到较大尺寸单晶(>1 mm)^[47]。在单体晶体结构中, 单体通过分子间的强 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用有序排列成多维层状结构, 相邻蒽基团中的活性碳中心 C9、C10 交联形成了一个 edge-to-face (ETF) 结构(图5e)。热处理可以产生大量稳定并可以通过X射线晶体学测定结构的层状晶体, 采用简单的机械

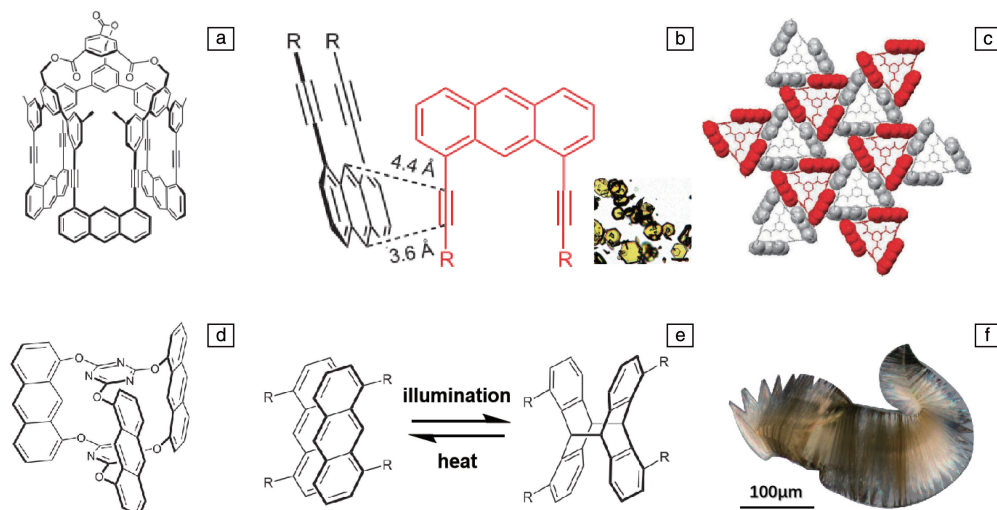


图5 单晶态有机聚合物材料的前体交联: (a) TPBs 单体结构, (b) 光照诱导蒽的 C9、C10 位与炔基的环加成反应, (c) 晶体中二维层状结构^[46]; (d) CPY 单体结构, (e) CPY 分子光化学驱动的二聚及其解聚, (f) 晶体中薄层结构光学显微镜照片^[47]

Fig. 5 *In-situ* cross-linking of single-crystalline organic polymer materials: (a) TPBs monomer structure, (b) light induced cycloaddition reaction between the C9/C10 carbon atoms and alkyne groups, (c) 2D layer-like structure in the crystal^[46]; (d) molecular structure of CPY monomer, (e) photochemical dimerization reaction between CPY molecules and reversible depolymerization, (f) optical microscope morphology of thin layer structure in a single crystal^[47]

剥离可以得到薄的层状晶态材料。这项成果表明: ① 由于堆积过程存在局部的无序和错位, 导致光交联后存在较少部分的活性位点共价反应不充分, 存在局部缺陷; ② 通过改变光的波长和能量可以实现原位共价聚合的可逆解离, 从而精确控制聚合物在交联聚合和解离两种不同状态下转化。

2014 年, Kissel 等制备了高密度(约 $3.3 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的(厚度 0.8 nm)纳米多孔膜(图 6)^[48]。聚合和剥离分为 3 步: ① 带有 3 个光交联位点的刚性单体(fantrip)在中心点通过[2.2.2]双环桥头连接形成层状晶体, ② 使用蓝光光照使叶片相邻的蒽的 C9、C10 位[4+4]环加成形成二维聚合物, ③ 室温下在 NMP 溶液中或置于 50 °C 的环境中使二维聚合物分离为薄片, 用高分辨率单晶 X 射线衍射对其剥离的薄层膜进行表征表明, 分离的薄层膜保持着完善的晶型。

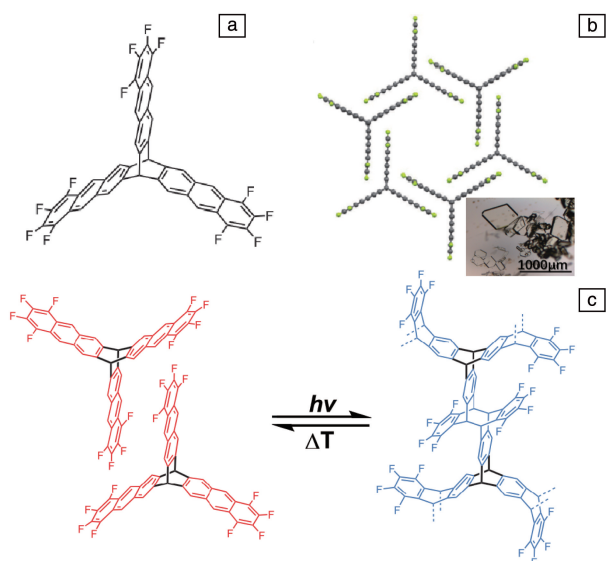


图 6 采用光诱导环加成技术原位合成蒽基单晶态有机聚合物材料^[48]: (a) 单体 fantrip 的化学结构, (b) 蒽环叶片面对面堆叠的晶体结构, (c) 蓝光光照聚合及其 50 °C 解聚

Fig. 6 *In-situ* synthesis of anthracene-based single-crystal organic polymer materials using light-induced cycloaddition technology^[48]: (a) the chemical structure of the monomer fantrip, (b) the crystalline structure of the anthracene ring leaves stacked in face-to-face mode, (c) blue light induced polymerization and its depolymerization at 50 °C

2013 年, Frauenrath 团队扩展了原位晶态材料合成策略的范围, 运用溴乙炔类有机单体通过两步共价交联。首先, 溶解在 DCM/heptane 溶液中的有机单体在 4 °C 的环境下缓慢挥发得到了浅棕色单晶; 接着, 在光照条件下, 单晶中有机单体中的炔基之间通过共价聚合形成高度有序的单晶态有机聚合物材料, 这是第一个无反应物

生成的卤代乙炔二聚反应得到晶态材料的例子^[49]。该合成方法突显了含不饱和碳的功能性衍生物作为原位合成晶态有机聚合物原料的潜力和可能性。

为了发展快捷、高产率的单晶态共价聚合技术, 研究人员尝试采用一些能够在温和条件下发生的共价交联反应, 在特定的活性基团上实现共价聚合。2017 年, Schlüter 课题组设计并合成了克级(35 g)的以苯乙烯基鎓盐为臂的单体 3(图 7a), 并成功在乙酸和甲酸的混合溶剂中结晶。他们利用分子之间的 π - π 相互作用作为自组装驱动力, 在溶液中生长出 5 g 浅棕色的具有层状结构的高质量晶体(尺寸约为 0.5 mm)(图 7b)。在晶体结构中, 每个单元由 3 个单体上下排列形成分子堆积层。在 4 °C 的温度下, 分子间的碳碳双键通过[2+2]环加成聚合为黄色的二维有机聚合物单晶(图 7c)。这项工作运用[2+2]拓扑环加成和单晶到单晶转化技术, 成功实现了单晶态二维聚合物的拓扑组装。作为少有报道的[2+2]拓扑环化单晶态有机聚合物材料, 这一事例证明了合成单晶二维有机聚合物的可行性^[50]。

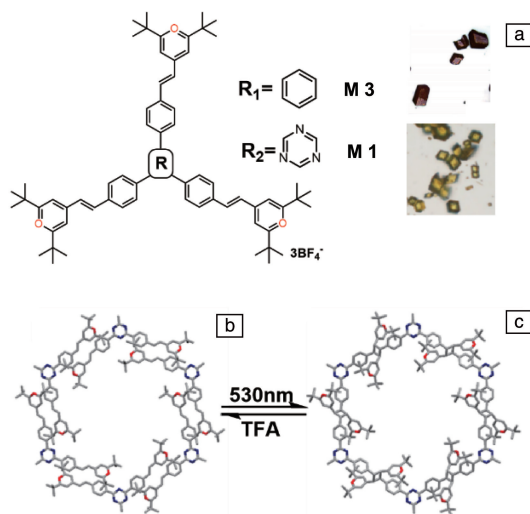


图 7 [2+2]环加成聚合方法中采用的烯基单体与光诱导原位聚合物路径示意图^[50, 51]: (a) 有机单体结构, (b) 单体 1 自组装排列堆积形成的晶体结构, (c) 在光照条件下实现单体分子间可逆的[2+2]环加成聚合形成单晶态有机多孔聚合物材料

Fig. 7 The schematic diagram of [2+2]-cycloaddition polymerization using alkenyl-based monomer as building blocks^[50, 51]: (a) the molecular structures of monomers 1 and 3, (b) crystal structure of monomer 1, (c) the structure of crystalline porous polymer cross-linked *via* reversible [2+2] cycloaddition under light irradiation

单层 2DP 作为膜材料在气体分离和离子分离的应用方面有着潜在价值。虽然研究者们已经合成了许多近乎

完美的大尺寸 2DPs 单晶, 但控制剥离过程以获得良好的 2DPs 分散性仍然是一个挑战。2021 年, 青岛科技大学李志波教授、赵英杰教授课题组设计了一个含有苯乙烯基团的有机单体 **M1** (图 7a)。**M1** 的中心是三嗪芳香单元 (富氮基团), 其氮原子的质子化将使酸诱导的剥离过程变得更简单。通过单晶到单晶转化方法 (SCSC) 得到的聚合物单晶在温和条件下简单地使用三氟乙酸 (TFA) 即可实现剥离, 并产生含量超过 60% 的单层 2DP“溶液”, 溶液中分离的单层 2DP 的表面积达到数百平方微米 ($>200 \mu\text{m}^2$)。在这项工作中, 研究人员成功制备的大尺寸单层 2DP 单层厚度为 0.7~0.8 nm, 孔径尺寸为 2.7 nm, 为 2DPs 的性能开发和应用开辟了新的途径^[51]。

3.3 光诱导单晶到单晶的材料的发展

光诱导作用下, 采用单晶到单晶转化技术实现多功能有机模块分子的单晶生长、交联剂的孔道内扩散以及光辐射共价交联, 从而得到单晶态有机聚合物多孔框架材料。由于要经过多步分级组装合成, 如何保持晶态并实现晶体内的光交联是一项富有挑战的工作。

2003 年, Wuest 教授团队设计合成一系列含有柔性烷基胺基团 (R-NH_2) 基团的三嗪基有机模块 (图 8a), 通过在分子间多重氢键作用得到高度有序的氢键驱动有机框架材料 (HOFs) 的晶体 (图 8c), 晶体结构表明, 模板分子之间可以通过多重的 $\text{N-H}\cdots\text{H}$ 氢键作用自组装成有序的多孔结构, 孔道中可以包结溶剂等客体分子。由多

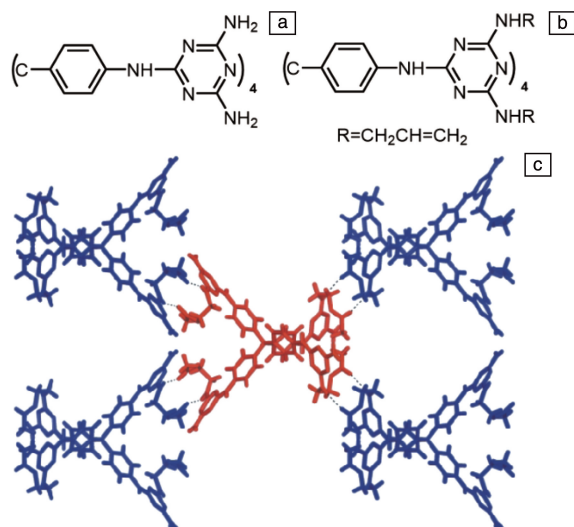


图 8 有机单体及氢键驱动的 HOFs 结构特征^[52, 53]: (a) 未取代的 —NH_2 三嗪模块, (b) 烯丙基三嗪模块, (c) 晶体结构示意图, 虚线为氢键

Fig. 8 The molecular structures of organic monomers and HOFs driven by hydrogen bonds^[52, 53]: (a) unsubstituted —NH_2 triazine template, (b) allyl triazine units, (c) the crystal structure of HOF, the dashed line represents the hydrogen bond

个氢键连接构筑的三维网络结构比较稳定, 在框架中部分参与氢键的基团发生交换甚至部分去除而不失去结晶度。在此基础上, Wuest 团队利用烯丙基 ($\text{—NH—CH}_2\text{—CH=CH}_2$) 基团取代原来三嗪骨架上的 —NH_2 (图 8b), 让合适的交联剂 (硫醇) 自由扩散到晶体孔道内, 在不改变网络结构的情况下与暴露的孔道内的烯丙基发生光交联反应, 产生了一种高稳定性和高晶态的氢键驱动的有机共价交联框架结构^[52, 53]。

在这一合成策略中, 需要解决的关键问题在于: ① 如何设计合成含有多齿氢键组装位点的功能有机单体模块; ② 如何优化光聚合反应条件控制交联剂的有序性; ③ 如何调控交联剂的刚柔性实现弹性框架结构控制。基于此, 2017 年, 柯晨峰和蒋选丰课题组设计合成含有丙炔/丙烯共价交联基团的四苯乙烯有机单体, 采用 SCSC 并结合光诱导硫-炔 (thiol-yne) 共价交联反应成功合成了一类具有高化学稳定性和分子层面弹性的氢键驱动有机框架材料 $\text{H}_c\text{OF-1-4}$ (图 9)^[54]。首先, 有机模块分子前驱体通过分子间的多重氢键相互作用进行自组装并结晶, 形成具有微孔结构的有机晶体 HOFs。单晶结构表明, 所有交联活性基团的炔基都暴露在孔道内, 这非常有利于下一步的光交联。因此, 在不降低晶体稳定性的情况下, 将链状硫醇交联剂扩散到孔道内, 并与炔基靠近。在紫外光和日光的照射下, 炔基与巯基发生交联反应得到一类单晶态氢键驱动的有机共价交联框架材料的单晶 (H_cOFs)。最为重要的是, 作者利用同步辐射等技术成功解析了交联剂参与聚合的 H_cOFs 的单晶结构, 结果表明, 引入不同链长和结构的二硫醇可以改变 H_cOFs 的三维拓扑结构。例如: 乙二硫醇与单体交联产生 $(6.10.12)_2(6.12^2)_2(6^2.10.12^3)$ 的拓扑结构, 但是丙二硫醇交联可以形成 $(3-c)_2(4-c)_2$ 2-nodal $(7.8^2)_2(7^3.8^3)$

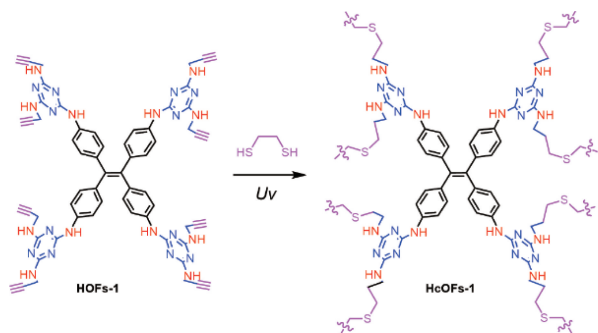


图 9 含炔丙胺基的四苯乙烯单体与硫醇光交联合成 H_cOFs 的路径^[54]

Fig. 9 The synthesis procedure of H_cOFs using tetraphenylethylene-based monomer to cross-link with different thiol linkers under UV irradiation^[54]

的拓扑连接。有意思的是,不同链长的交联剂可以改变整个 H_cOFs 材料的宏观弹性,吸附客体分子(二甲亚砜和碘)可以破坏氢键连接模式,从而实现孔道扩张和晶体弹性。这类材料具有以下特点:① 共价交联方式形成网络结构并提高了晶体稳定性;② 晶体中链状柔性共价交联连接子的引入在一定程度上降低了框架材料的孔隙率,但是其自身的柔性结构和可调构型导致 H_cOFs 在共价交联过程中产生新奇的拓扑结构和分子层面弹性。

4 单晶态有机聚合多孔材料的应用

单晶态有机聚合物多孔材料具有独特的有机框架、功能可调性和规则的孔结构,在环境化学、化学传感器、气体分离与纯化、能源储存、光电器件等方面具有潜在应用价值。

人类活动将许多环境有害物质排向大自然,晶态有机聚合物多孔材料为环境有害物质的高效检测和吸附提供了理想的材料平台。王为课题组设计的有机共价框架材料 COF-LZU8^[55] 可用于选择性传感并有效去除毒性 Hg^{2+} 。加入 Hg^{2+} 后,材料的荧光在紫外灯下的猝灭和颜色变化能被清晰地观察到,而且其在稀溶液中也能有效去除 98% 以上的 Hg^{2+} 。例如:将 5 mg 的 COF-LZU8 加入到 $Hg(ClO_4)_2$ (10 ppm/5.0 mL) 的稀水溶液中搅拌 3 h 后,水中残留的 Hg^{2+} 浓度小于 0.2 ppm。除此之外,有机聚合物多孔材料在碘的高效吸附和富集等方面也有潜在应用。2019 年,柯晨峰和蒋选丰团队报道的一系列单晶态弹性氢键驱动有机共价交联框架 (H_cOFs) 材料可以有效吸附水溶液中的碘单质^[56], H_cOF-2 在水环境中表现出优异的碘吸附能力(最高可达 3.5 g/g)和显著的可见晶体尺寸膨胀(>200%),该材料可以循环使用。

化工排放的污染物的高效分离是非常重要的研究领域。晶态有机聚合物多孔材料在液体分离过滤方面有着优异的表现。2018 年,Dichtel 团队合成了一种亚胺连接的具有高比表面积($\geq 1000 \text{ m}^2/\text{g}$)并且内部嵌入了不同密度的胺官能团的 COFs 材料^[57],这类材料能快速吸附和除去全氟烷基物质,胺含量为 28% 的 COF 对 13 种全氟辛酸磺酸中的 12 种有着 90% 以上去除率。2016 年,Mendoza-Cortes 报道了螯合过渡金属 Tm 的 COFs 材料,这类 COFs 材料在 70 MPa 和 25 °C 时,对 H_2 的吸附体积可达到 40 g/L^[27]。除此之外,有机聚合物多孔材料在催化领域也有着较多的应用,2018 年,Schmidt 团队合成了二乙炔官能化的 β -酮烯胺 COFs,该 COFs 材料在骨架上引入炔基,首次实现了光催化制氢^[58]。

多孔晶态材料在电荷存储、电导和传感方面也具有极为广泛的应用。2016 年,Dichtel 团队通过电聚聚 3,4-

二氧二甲苯(EDOT),合成了具有导电性的电导薄膜^[20],得到的聚(3,4-二氧二甲苯)(PEDOT)的 COF 薄膜可以适应高充电率(10C~1600C)而不影响性能,并且在 10 000 次循环中表现出稳定的电流响应和电容。

5 结 语

基于模块化可控制备策略,单晶态有机聚合物多孔材料在单体设计和合成、共价框架结构调控、晶体生长与结构解析、功能应用开发等方面已经得到了很大的发展,并渗透到能源科学、信息科学和生物科学等领域,产生了很多重要的功能材料。研究人员可以通过不同的模块化共价交联策略和组装方法实现晶态有机聚合物多孔材料特定结构和性能的调控。尽管模块化合成策略自 2005 年发展至今已经趋于成熟,但是原位晶态有机聚合物材料和光诱导共价交联单晶到单晶转化晶态有机聚合物多孔材料的合成方法还有待发展,而且此类材料在应用方面面临许多挑战:① 拓展温和条件下的共价聚合反应类型,探索新的聚合反应实现原位晶态有机聚合物多孔材料的结构和性能的多样化;② 发展新的晶体生长方法和技术,实现这类材料单晶的高效生长;③ 深入研究并总结单晶态多孔聚合物材料结构形成过程中的规律以及构效关系,突破该类材料的结构限制以拓宽材料的应用领域。

参考文献 References

- [1] LEWIS G N. Journal of the American Chemical Society[J], 1916, 38 (4): 762-785.
- [2] WUEST J D, SIMARD M, SU D. Journal of the American Chemical Society[J], 1991, 113(12): 4696-4698.
- [3] BRUNET P, SIMARD M, WUEST J D. Journal of the American Chemical Society[J], 1997, 119(11): 2737-2738.
- [4] BISBEY R P, DICHTEL W R. ACS Central Science[J], 2017, 3(6): 533-543.
- [5] LI Z T, WU L Z. Hydrogen Bonded Supramolecular Materials[M], Germany: Springer-Verlag, 2015.
- [6] PEI C, XU S, QIU S, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(1): 7179-7187.
- [7] PALKOVITS R, ANTONIETTI M, SCKÜTH F, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2009, 48(37): 6909-6912.
- [8] CHAN-THAW C E, THOMAS A, PRATI L, *et al.* Nano Letters[J], 2010, 10(2): 537-541.
- [9] MA H, LIU B, ZHU G S, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2016, 138(18): 5897-5903.
- [10] FANG Q, QIU S L, YAN Y S, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2015, 137(26): 8352-8355.
- [11] YUAN S, FENG L, ZHOU H C. Advanced materials[J], 2018, 30 (37): 1704303.

- [12] HUANG N, WANG P, JIANG D L, *et al.* *Nature Reviews Materials* [J], 2016, 1: 16068.
- [13] HISAKI I, XIN C, NAKAMURA T, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2019, 58(33): 11160–11170.
- [14] WALLER P J, GANDARA F, YAGHI O M. *Accounts of Chemical Research* [J], 2015, 48(12): 3053–3063.
- [15] LI P H, RYDER M R, STODDART J F. *Accounts of Materials Research* [J], 2020, 1(1): 77–87.
- [16] ZHU G S, HAO R. *Porous Organic Frameworks Design and Their Applications* [M]. Germany: Springer-Verlag, 2013.
- [17] LUO X Z, JIA X J, ZHONG D C, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2013, 135 (32): 11684–11687.
- [18] FURUKAWA H, YAGHI O M. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2009, 131(25): 8875–8883.
- [19] LIN S, YAGHI O M, CHANG C J, *et al.* *Science* [J], 2015, 349 (6235): 1208–1213.
- [20] MULZER C R, SHEN L X, DICHTEL W R, *et al.* *ACS Central Science* [J], 2016, 2(9): 667–673.
- [21] KANDAMBETH S, MALLICK A, BANERJEE R, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2012, 134 (48): 19524–19527.
- [22] NAVARRO J A R. *Science* [J], 2018, 361(6379): 35.
- [23] MA Y X, LI Z J, WANG W, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2017, 139(14): 4995–4998.
- [24] ZHANG Y B, FURUKAWA H, YAGHI O M, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2013, 135(44): 16336–16339.
- [25] MA T Q, KAPUSTIN E A, YAGHI O M, *et al.* *Science* [J], 2018, 361(6379): 48–52.
- [26] SMITH B J, PARENT L R, DICHTEL W R, *et al.* *ACS Central Science* [J], 2017, 3(1): 58–65.
- [27] PRAMUDYA Y, MENDOZA-CORTES J L. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2016, 138(46): 15204–15213.
- [28] BOJDYS M J, JEROMENOK J, ANTONIETTI M, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2010, 22(19): 2202–2205.
- [29] WANG W, SCHLÜTER. *Macromolecular Rapid Communications* [J], 2019, 40(1): 1800719.
- [30] WANG B, LIN R B, CHEN B L, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2020, 142 (34): 14399–14416.
- [31] CÔTÉ A P, BENIN A L, YAGHI O M, *et al.* *Science* [J], 2005, 310 (5751): 1166–1170.
- [32] LI G, YU W B, CUI Y. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2008, 130(14): 4582–4583.
- [33] WANG X R, HAN X, CUI Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2016, 138(38): 12332–12335.
- [34] XU H S, DING S Y, WANG W, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2016, 138(36): 11489–11492.
- [35] HUANG J J, HAN X, CUI Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2019, 141(22): 8996–9003.
- [36] HAN X, HUANG J J, CUI Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2018, 140(3): 892–895.
- [37] WU X W, HAN X, CUI Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2019, 141(17): 7081–7089.
- [38] PANG Z F, XU S Q, ZHAO X, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2016, 138(14): 4710–4713.
- [39] QIAN C, QI Q Y, ZHAO X, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2017, 139(19): 6736–6743.
- [40] WALLER P J, LYLE S J, YAGHI O M, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2016, 138(48): 15519–15522.
- [41] JIN E Q, ASADA M, JIANG D L, *et al.* *Science* [J], 2017, 357 (6352): 673–676.
- [42] ZHAO C Z, DIERCKS C S, YAGHI O M, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2018, 140(48): 16438–16441.
- [43] O'KEEFFE M, PESKOV M A, YAGHI O M, *et al.* *Accounts of Chemical Research* [J], 2008, 41(12): 1782–1789.
- [44] EVANS A M, PARENT L R, DICHTEL W R, *et al.* *Science* [J], 2018, 361(6397): 52–57.
- [45] BEAUDOIN D, MARIS T, WUEST J D. *Nature Chemistry* [J], 2013, 5(10): 830–834.
- [46] KISSEL P, SCHLÜTER A D, SAKAMOTO J, *et al.* *Nature Chemistry* [J], 2012, 4(4): 287–291.
- [47] KORY M J, WÖRLE M, WEBER T, *et al.* *Nature Chemistry* [J], 2014, 6(9): 779–784.
- [48] KISSEL P, MURRAY D J, WULFTANGE W J, *et al.* *Nature Chemistry* [J], 2014, 6(9): 774–778.
- [49] HOHEISE T N, SCHWEIZER W B, FRAUENRATH H, *et al.* *Nature Chemistry* [J], 2013, 5: 327–334.
- [50] LANGE R Z, SCHLÜTER A D, WEBER T, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2017, 139(5): 2053–2059.
- [51] FAN H, ZHAO Y J, QI H Y, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2021, 143(15): 5636–5642.
- [52] BRUNET P, DEMERS E, WUEST J D, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2003, 42(43): 5303–5306.
- [53] FUR E L, DEMERS E, WUEST J D, *et al.* *Chemical Communications* [J], 2003, 24: 2966–2967.
- [54] LIN Y X, JIANG X F, KE C F, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2017, 139(21): 7172–7175.
- [55] DING S Y, DONG M, WANG W, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2016, 138(9): 3031–3037.
- [56] JIANG X F, CUI X Z, KE C F, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2019, 141(27): 10915–10923.
- [57] JI W, XIAO L L, DICHTEL W R, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2018, 140(40): 12677–12681.
- [58] PACHFULE P, THOMAS A, SCHMIDT J, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2018, 140(4): 1423–1427.