一种胶状分散体体系下共价有机框架的合成方法

刘宗航

济南大学化学化工学院, 济南 250022

E-mail: 201830221241@mail.ujn.edu.cn

Synthesis method of covalent organic frameworks under colloidal dispersion system

Zonghang Liu

School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China

E-mail: 201830221241@mail.ujn.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2019-0820

自2005年Yaghi首次合成具有硼酸酯基的共价有机框架(COF-1和COF-5)以来^[1], 合成具有可调控性和单晶结构的共价有机框架材料一直是高分子材料中极具挑战的课题. 传统的合成方案主要有两步生长法^[2]和胶体晶核生长法^[3]. 两步生长法对于溶剂和反应物添加速度有着严格的要求, 而且其反应时间较长, 操作较为繁琐, 难以合成三聚(自聚)的单晶材料. 胶体晶核生长法可以合成具有胶体结构前驱液的单晶材料, 但是对溶剂的要求较为严格; 虽然对于二聚(苯二酚结构与苯硼酸结构)有着较好的作用^[3], 但是一直没有实现三聚反应.

最近, 美国Northwestern University的William R. Dichtel团队^[4]巧妙地用胶体晶核生长法实现了简单苯二硼酸结构共价有机框架材料(Ph-COF, BPh-COF, Py-COF, DBD-COF)的合成, 创建了一种硼酸酯基单晶材料的合成新策略——“三聚胶体悬浮液法(tripoly-colloidal suspensions)”(图1). 作者不仅介绍了能够合成稳定的二维(2D)、三维(3D)三硼酸酯共价有机框架的胶体悬浮液法, 还提供了一种混合溶剂方案. 合成Ph-COF(COF-1)时, 在给电子溶剂体系下(主要采用乙腈、1,4-二氧六环和均三甲苯, 其中, 1,4-二氧六环:均三甲苯=4:1), 他们明确了特定溶剂乙腈所占比例: 乙腈占混合溶剂体积分数在30%以下时, 合成过程中会出现沉淀; 30%~80%时, 处于胶体悬浮液状态; 80%以上时, 溶液呈透明状态.

该研究利用同步辐射X射线衍射仪(SXRD)和高分辨

透射电子显微镜(HR-TEM)进行了分析, 深入了解了这些材料的层间排列, 并证实了它们的单晶性质. 此外, 作为胶体悬浮液, 稳定COF能够利用荧光激发-发射矩阵光谱(EEMS)探测这些材料的固有光学性质. 溶液荧光光谱结果表明, 与它们各自的单体溶液相比, 共价有机框架晶体具有高发射率. 而激发发射矩阵荧光光谱结果表明, 这种增强发射的起源可归因于片状结构之间的发色团的空间连通. 该方法融合了两步生长法和胶体晶核生长法, 首次用胶体晶核生长法合成了三聚硼酸酯结构; 相较于该团队前期的二聚方案^[3], 有效地推动了三聚硼酸酯单晶的使用. 这些材料的高质量光谱结果显示, 我们能够将光学特征的起源归结到 π 激基复合物的形成, 这表明在COF结构中紧密靠近的生色团可以通过空间电子的相互作用, 实现极高的使用价值.

值得指出的是, 在二维、三维共价有机框架材料合成主要以碎晶和粉晶形式进行的情况下, 胶体晶核生长法对于完整晶体结构共价有机框架材料的合成有着重要意义; 同时, 这种方法也是一种简捷、便宜、高效的硼酸酯基共价有机框架合成方法. 这些结果表明, 给电子溶剂的存在对环硼氧烷连接骨架胶体起到了稳定作用. 当然, 该方案也存在一定的不足: 一方面, 对于溶剂条件的筛选较少, 无法精确调控乙腈的最佳添加比例; 另一方面, 该方案虽然操作比较简便, 但反应时间较长, 三聚需要的反应时间长达3 d, 而二聚的合成时间只需要18 h. 因此, 如何优化筛选反应条件是该方法能否推广的重要因素.

图 1 (网络版彩色)传统合成方法和本方法的示意图. (a) 传统合成方法在胶体悬浮法下合成二硼酸酯聚合物结构, 并验证了二维硼酸酯共价有机框架的稳定性; (b) 本方法采用硼酸自缩合形成的三氧三硼烷结构, 证明了在给电子溶剂下可以实现 2D 和 3D 共价有机框架单晶的稳定存在^[4]

Figure 1 (Color online) Schematic diagrams of previous work and this work. (a) Previous work: Synthesize the diborate polymer structure under colloidal suspension method and complete the stability verification of 2D borate COFs. (b) This work: The trioxatriborinane structure was formed by the self-condensation of boric acid, and it was proved that the stability of 2D and 3D COFs single crystals can be completed under an electron-donating solvent^[4]

推荐阅读文献

- 1 Cote A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science*, 2005, 310: 1166–1170
- 2 Zhang Y B, Su J, Hiroyasu F, et al. Single-crystal structure of a covalent organic framework. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16336–16339
- 3 Austin M E, Lucas R P, Nathan C F, et al. Seeded growth of single-crystal two-dimensional covalent organic frameworks. *Science*, 2018, 361: 52–57
- 4 Austin M E, Ioannina C, Alexandra B, et al. Emissive single-crystalline boroxine-linked colloidal covalent organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 19728–19735