

· 学科进展 ·

## 共价有机骨架材料与二维高分子前沿研究进展\*

刘晓明<sup>1</sup> 郭佳<sup>2</sup> 冯霄<sup>3</sup> 董建华<sup>4\*\*</sup>

(1 吉林大学化学学院, 长春 130012; 2 复旦大学高分子系, 上海 200433;

3 北京理工大学化学学院, 北京 100081; 4 国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京 100085)

**[摘要]** 共价有机骨架材料是由有机结构单元通过共价键形成永久微孔/介孔结构的一类新型高分子, 是分子多孔材料家族中的新成员。二维高分子是通过单元的几何构型控制使分子在二维平面内增长, 具有理想的拓扑学分子可设计性。本文是国家自然科学基金委员会第 112 期“双清论坛”学术综述, 文中着重分析了共价有机骨架材料与二维高分子研究领域的国际研究现状、前沿热点问题与发展趋势; 探讨了该领域亟待关注和解决的关键科学问题; 提出了今后 3—5 年的基金委拟重点资助的研究方向。

**[关键词]** 双清论坛, 共价有机骨架材料, 二维高分子

在众多新兴分子材料中, 多孔骨架材料是一类由开放的孔洞所构成的骨架结构材料, 由于在气体贮存、分离、催化、传感、光电以及生物医药等众多领域的优异性能引起了人们广泛的关注<sup>[1]</sup>。经过几十年的工业应用, 由晶态的硅酸盐或硅铝酸盐构成的无机分子筛材料已成为多孔材料的典型代表, 年产量已达到数百万吨的市场规模。在石油化工、精细化工以及日用化工领域中发挥着不可替代的巨大作用。然而这些无机分子筛材料有着其自身的不足之处, 譬如结构可控性差、难以进行特殊的功能化等缺点极大地限制了这类无机材料在石油加工工业、水质软化纯化、催化材料、离子交换载体等方面的应用<sup>[2]</sup>。近二十年来, 以无机有机杂化物质为主体的有序多孔金属有机骨架材料逐渐兴起。其特点是具有大的比表面积、可调的物理化学性质、容易进行功能化, 在非线性光学、磁性材料、超导材料和储氢材料等新领域具有潜在的应用前景<sup>[3-5]</sup>。但是, 这类材料通常由配位键连接而成, 结构相对脆弱, 对酸、碱、空气、水等媒介极为敏感; 在脱除孔道中的客体分子的过程中易发生骨架的坍塌, 导致有序结构的丧失。这一缺点促使人们开始寻找结构稳定的新型多孔材料。在这样的背景下, 完全由有机物质通过

共价键连接而成的共价有机骨架材料应运而生, 并以其大的比表面积、低的骨架密度、可控的物理化学性质、易功能化以及合成策略多样化等优点, 在短短的十年中得到了蓬勃的发展<sup>[6]</sup>。这类材料最重要的特点是结合了分子(高分子)和超分子的优势, 有望实现材料功能与分子本身结构和三维空间上排列的高度相关和可调控, 从而为材料科学带来革命性变化。

共价有机骨架材料(Covalent Organic Frameworks; COFs)和二维高分子是一个具有重大应用前景的前沿基础研究领域。然而, 目前国内在该领域的研究仍缺乏统一的顶层设计思路, 这对我国在该领域的健康快速的发展带来了极大的局限性, 并减缓了这一领域向化学工业、能源、环境、节能减排等重大社会需求转化的前进步伐。

国家自然科学基金委员会于 2014 年 4 月 22 日—24 日在苏州召开了第 112 期双清论坛, 主题为“共价有机骨架材料与二维高分子前沿研究”。本次论坛由基金委化学科学部、工程与材料科学部与政策局联合主办, 苏州大学承办, 来自国内外 28 个单位的 50 多名专家学者参加了论坛, 会议主席是清华大学张希院士、中国科学院化学研究所/苏州大学李

\* 本文内容根据第 112 期“双清论坛”讨论内容整理。

\*\* Email: dongjh@nsfc.gov.cn

本文于 2014 年 8 月 8 日收到。

永舫院士和日本分子科学研究所江东林教授。本次论坛汇集了高分子化学、理论计算、有机合成、催化和吸附等相关领域的多学科专家,探讨了共价有机骨架材料和二维高分子的基础理论与应用前景,在新型骨架材料的设计与合成、结构控制与基本物理化学性质研究、以及在能源、环境等应用等重要研究方向上,围绕“共价有机骨架材料与二维高分子前沿研究”,对该领域的研究进展和前景展开了广泛深入的研讨。分析了共价有机骨架材料与二维高分子研究领域的国际研究现状、前沿热点问题与发展趋势,并结合我国在该领域的研究基础和优势方向,分析并凝练出该领域亟待关注和解决的关键科学问题,研讨并提出今后3—5年的拟重点资助方向及如何开展该领域的前沿和交叉研究的策略。

会议分为“二维高分子的合成及应用”、“共价有机骨架材料研究进展”、“微孔高分子材料制备及应用”等议题。以下分别就这3个领域进行概述和分析。

## 1 新型共价有机骨架和二维高分子材料的设计与合成

共价有机骨架材料的设计思路来源于框架化学概念的提出。框架化学是基于二级构筑单元的几何构型和空间拓扑学基本理论的系统性骨架材料设计理论。在这一理论的指导下,已有成千上万种金属有机骨架材料被设计合成出来。近年来,这一理论又成功拓展到纯有机高分子的范畴,并极大促进了共价有机骨架材料和二维高分子的发展。

与传统的无机多孔材料相比,共价有机骨架和二维高分子材料的显著优势在于它们具有良好的结构可裁剪性和功能可调控性。这类材料的构筑策略主要包括以基本结构研究和功能性探索为导向,两者是相辅相成的,特殊的结构会产生与之相对应的特定功能,反之亦然。前者从这类材料的结构特点出发,通过改变构筑单元的几何构型以及反应官能团的对称性框架及多孔结构进行调控的目的;而后者以实现特定功能为目标,统合框架及多孔在功能设计中的互补和相辅相成的关系,并结合合成方法的调控,以实现高度的功能化。除此之外,随着理论模拟技术的快速发展和计算机性能的大幅度提高,利用多尺度模拟等理论方法计算和预测结构与功能,已在共价有机骨架材料和二维高分子领域显示了其有用性,并发展成为一个新的研究方向。

从结构层次上,共价有机骨架材料和二维高分

子材料可以分为无定型有机骨架材料、结晶性有机骨架材料以及少层或单层二维高分子材料。这三类材料所采用的有机合成反应类型以及制备方法各不相同。

无定型有机骨架材料可以通过金属催化的 Suzuki 偶联反应、Sonogashira 偶联反应和 Heck 偶联反应等偶联反应来合成<sup>[7-8]</sup>。这类反应普遍利用贵金属作为催化剂、由动力学控制,表现出反应速度快、反应过程不可逆等特征。这些特征决定了此类材料具有较低的长程有序性,但高效的转化反应有利于制备出兼具微孔、介孔乃至大孔的多孔材料。由偶联反应的 C—C 强键联接而成的这一类共价骨架材料具有高的热稳定性以及化学稳定性,能耐湿气、耐酸碱腐蚀,为材料的后修饰奠定了结构基础,同时为工业化应用提供了结构保障。长程有序的结晶性共价有机骨架材料可以通过由热力学控制的可逆反应来合成,在反应中通过自我修复减少结构缺陷从而得到热力学最稳定的排列结构。目前已经报道的典型反应类型有硼酸与邻二羟基生成硼酸酯反应、席夫碱生成反应,氰基三聚反应,亚胺生成反应等<sup>[9,10]</sup>。由这些反应所制备的共价有机骨架材料通常具有较好的结晶性、规整的孔道结构和高度有序的分子堆积排列,这些结构特征对于选择性气体吸附与分离、择形催化以及光电功能等都具有十分重要的意义。少层或单层二维高分子材料的合成,指的是通过表面在位化学反应,在金属单晶、石墨、石墨烯甚至是氧化物表面上构筑共价键相连的二维网络分子结构。虽然反应的途径和产物与传统的液相反应不同,但是传统化学合成中的典型基元反应,如 Ullmann 反应、Glaser 反应、缩合反应等都可以利用<sup>[11,12]</sup>。这类材料由于生长在表面上,分子结构被限制在二维空间内,为构筑分子尺度电子学器件奠定了基础。

由动力学控制的聚合反应所制备的共价有机骨架化学稳定性好,但是结构上的不规整性仍然会带来一些弊端,如吸附、催化选择性相对受限,光电性能下降等;而目前由热力学控制的聚合反应所合成的结晶性有机骨架材料虽然在性能上得到很大改善,但是其对空气、水、酸碱等的稳定性仍是制约其发展的最重要因素之一。聚合反应最大的问题是结构规整的重复性,所得材料的性质常常受反应的影响非常大,导致该类材料在大规模应用方面存在问题。开发新型动态共价反应与多组分聚合反应的研究,在反应过程中通过“错误校验”与“自我修复”的

反馈行为,可制备结构稳定且功能优越的骨架材料是当前这一领域的重要研究方向之一<sup>[9,10]</sup>。

随着研究的不断深入,人们对共价有机骨架材料和二维高分子的认识逐渐提高,构筑策略也随之不断发展。无定型共价有机骨架材料所采用的合成、制备策略沿袭了传统线形高分子的聚合方法,在溶剂中通过金属催化剂的催化作用,来实现结构基元反应位点间的相互连接。而广泛应用于经典无机分子筛合成的溶剂热法,则是构筑结晶性共价有机骨架材料的最常用的合成策略。溶剂热法在较为极端的条件下进行,从而使得溶剂对于固体组分的萃取和晶体生长变为可能。虽然采用该方法得到的晶体质量较高,但反应周期通常较长,且难适用于大规模的合成制备。近几年,研究者努力探索低成本且规模较大的制备合成途径,成功开发了微波合成、超声合成、机械化学合成等方法<sup>[13,14,15]</sup>。这些方法提高了制备共价有机骨架材料的能力,使其规模化生产成为可能。而少层或单层二维高分子的制备手段相对来说较为单一,且合成条件相对苛刻,虽然目前已经从在超真空条件下才能进行的制备已扩展至低真空或大气条件,但是制备面积大、缺陷少、排列规整的表面二维高分子材料仍然是一个巨大的挑战。

聚合反应条件对共价有机骨架材料和二维高分子材料的结构与功能起决定作用。通过改变反应溶剂类型、溶剂比例、反应温度、反应时间、构筑单元浓度、催化剂种类等,可以有效的调节材料的结晶程度、比表面积大小等参数,从而对其气体吸附/分离效果、能带宽度、载流子传输能力、催化效率与选择性等都会产生极为巨大的影响。然而,目前由于受限于探测和表征的新技术手段以及基础理论的指导,对聚合反应过程的实时跟踪和控制研究较为薄弱,对聚合反应条件的筛选仍然往往带有随机性和不确定性,还需要进一步深入地研究其规律。

## 2 共价有机骨架材料研究进展

### 2.1 结构控制

从2005年Yaghi等人报道共价连接的二维有机骨架材料至今,利用拓扑设计原则已经合成出了种类繁多的共价有机骨架材料<sup>[16]</sup>。类似于经典的金属有机骨架材料,共价有机骨架材料的设计、合成可以遵循框架化学的基本原则。按照拓扑学理论,共价有机骨架的结构可以看成由节点(node)和间隔基团(spaces)构成。从目前积累的经验来看,刚性的结构基元被认为有利于合成高度有序、高比表面

积的骨架材料。其孔结构的调控首先被设计者所考虑,六方型、四方形是两种最常见的二维共价有机骨架的孔形状。利用具有三个反应位点C3对称性的节点反应基元与含有两个反应位点的直线型间隔基元缩合能够构筑出六方型的孔道;选择具有四个反应位点的C4对称性的节点分子与含有两个反应位点的直线型间隔基元反应,构筑出来的孔道是四方形的;而利用具有两个反应位点非直线型的间隔基元分子与三个反应位点的C3反应则可构筑出不规则的孔<sup>[9,10]</sup>。研究结果可以推测出通过选择具有特定反应位点和非对称性的节点和间隔基元分子,一些像三角形、菱形等特定几何构型的孔道仍然能够被构筑出来。特定几何形状的孔道会对客体分子表现出形状选择性,有望在分子识别、主客体相互作用、选择分离和分子择型催化等领域表现出潜在的应用。此外,构筑出具有两种或两种以上孔尺寸和形状的多级孔共价有机骨架材料,则可能展现出该类材料独特的性能。选用具有大环结构的节点基元与适当的间隔基元反应可能是实现多级孔共价有机骨架材料构筑的有效方法之一。在二维有机骨架材料中,会形成一个一维固有的孔道,而大环基元与具有不同长度、活性位点的间隔基元反应则可以构筑出形状各异、孔径大小可调的共价有机骨架的构筑。

共价有机骨架材料的设计合成遵循框架化学的基本原则,对于实现材料高度有序性,目前普遍认为需要通过共价键的可逆生成,即动态共价键的调控来加以实现。材料的构筑过程被认为首先经历构筑基元间的可逆反应,形成类似石墨烯结构的单原子层片状大分子,层状大分子层间容易产生强的 $\pi-\pi$ 相互作用,进而驱动二维片状结构相互堆积自组装形成三维骨架。具有完全平面性的结构基元相互连接,构筑出的三维共价有机骨架材料层与层间具有较强的作用力,表现为层间距较小。1,4-苯硼酸与六羟基苯并菲反应构筑的COF-5,其单层可以看作完全平面,层间距只有 $3.4\text{\AA}$ ;[16]而由联苯二硼酸与六羟基苯并菲构筑的COF-10,由于联苯结构基元中的两个苯环间具有一定的二面角,导致层层间作用力减弱,实际计算的结果所得的COF-10中层层间距增大到 $3.6\text{\AA}$ [17]。由此可以预见如进一步增大层层间距可以导致片状大分子层与层间 $\pi-\pi$ 相互作用力消失,进而则可获得单层的共价有机骨架。在这一思想的指导下,利用直立型结构基元三碟烯作为聚合单体的基本骨架,并在其轴上引入甲基进一步增加层与层之间的距离,减少层层间作用力,在

溶液相中成功获得了单层二维 COF。这是目前首例报道的溶液相制备的单层二维共价有机骨架材料,为制备单层的二维高分子材料提供了新的研究思路<sup>[21]</sup>。

## 2.2 单一原子层或多孔高分子骨架结构的基本物理化学性质

对于共价有机骨架材料的基本物理化学性质,有待进一步认识和加深理解。虽然目前普遍认为利用动态共价连接反应可以合成高度有序共价有机骨架材料,其特点是热力学所控制的可逆反应可以使聚合过程中所产生的缺陷部位可以得到及时的修复,保证了骨架结构的整体规整性。但是可逆的动态共价连接反应类型较少,而且可逆的反应特点也可能造成骨架对水、酸等缺乏足够的稳定性。探索新的反应类型、新的反应条件以获得具有高稳定性、广泛应用前景的共价有机骨架材料显得尤为迫切。柏林自由大学 Thomas 研究小组利用熔融氯化锌作为反应溶剂和催化剂诱导对苯二氰发生聚合反应,获得的三嗪基的骨架结构具有较高的有序性<sup>[19]</sup>。我国科研人员在该领域也做出了非常有意义的探索。吉林大学裘式纶、朱广山利用四苯基甲烷作为构筑基元,通过 Yamamoto 反应合成出首例具有金刚石拓扑结构的共价骨架材料 PAF-1,其比表面积高达  $5640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,这在当时是世界上最高的。PAF-1 具有优异的物理化学稳定性,应用前景十分广阔<sup>[20]</sup>。

在共价有机骨架结构形成的本质和规律研究中,我国学者取得了很有特点的进展。目前认为二维有序共价有机骨架是由首先生成的类石墨烯的单层二维高分子经过堆积形成的三维有序的材料。对于其堆积方式,先前认为分为芳香结构基元交错排列和正对排列两种,但是大部分报道的共价有机骨架材料却被认为采用正对排列方式。根据能量最优原理,显然正对排列方式并不是最佳的堆积方式。最近报道的实验结果和理论模拟更多的指出,在有序共价有机骨架中层层间的芳香基元并非完全正对,节点基元之间会有约 1 个埃左右的错位,可能这种稍带偏差的正对排列是合理的堆积方式<sup>[21,22]</sup>。显然对于共价有机骨架层层间堆积方式有待于更多的实例、更完善的理论模拟来进一步明确。目前对于共价有机骨架材料的结晶生长过程和机理等基本问题的研究报道极少。我国科研工作者发现:共价有机骨架材料的结晶与传统的聚合物结晶机理有较大的不同,在新型共价有机骨架构建中,首先单体反应

形成低聚物,当低聚物分子量达到一定的程度时从溶液体系中结晶析出,进一步成核生长获得最终的形貌。利用这种反应诱导结晶原理,可以获得了具有规整的八面体结构的骨架材料<sup>[23]</sup>。

二维高分子作为新兴的二维材料,合成方法主要包括三种形式:配位、自组装和共价键作用。通过引入表面,分子的共价连接被自然地限制在二维或一维的空间,因此表面配位反应有着天然的优势。像 Ullmann 反应、Glaser 反应、缩合反应等都可以在金属单晶表面实现化学合成。金属表面可能起到类似的催化作用,但反应机制如何尚不清楚。不同金属单晶表面、不同表面结构导致不同的选择性和产物,对其反应本质认识不深<sup>[24-27]</sup>。虽然研究人员努力调解反应条件如反应温度、加热速率、pH 值以及反应基底等合成了一些单层二维大分子,但其有序畴区范围小,难以满足性能表征和应用需求。作为一个处于化学、物理交叉的新兴前沿学科,表面配位化学合成二维高分子反应还比较少,大多数研究还集中在新型反应的探索中,其中的基本物理化学性质还有待于进一步研究。对于单层二维高分子构筑也可以像制备石墨烯一样,采取自上而下的方法,通过剥离本体骨架材料来获得。但是由于制备方面的挑战,本体共价骨架材料的晶畴通常在几十个纳米的尺度,而且由于材料层间较强的作用力,很难通过剥离法获得高质量单层共价连接的大分子。从单体出发直接获得结构规整的单层二维大分子被称为自下而上的方法。除了上面讨论过的利用原子级平整的单晶表面为载体,通过表面化学反应来实现其合成外,也可以利用表界面法制备。我国科研人员在封闭的反应体系中引入  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,通过控制反应平衡,制备了高质量、大尺寸、结构明确的共价有机骨架材料;同时在深入研究其生长动力学的基础上,通过气固界面限制的反应方法,进一步发展了二维高分子的组装方法学。为合成高质量、大尺寸、结构有序的共价有机骨架材料开辟了一种简单有效的途径<sup>[28]</sup>。

在二维合成高分子领域,我国学者有一系列重要进展。例如,碳材料家族中的  $\text{sp}^2$ - $\text{sp}$  型二维高分子:碳的新的同素异形体-石墨炔<sup>[29-30]</sup>。利用六炔基苯在铜片的催化作用下发生偶联反应,合成了大面积石墨炔(graphdiyne)薄膜,具有较高的有序度和较低的缺陷。石墨炔是由 1,3-二炔键将苯环共轭连接形成二维平面网络结构的全碳分子,具有大共轭体系、宽面间距、优良的化学稳定性和半导体性

能(薄膜电导率为:  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  S  $m^{-1}$ )。

以 4,4'-二炔基-1,1'-联苯通过炔基环三聚反应可得到二维高分子。通过 STM 观察和 DFT 理论计算,第一次提出该环化聚合反应是[2+2+2]两步环化过程<sup>[31]</sup>。

### 3 共价有机骨架材料与二维高分子在能源、环境等领域应用性能研究

共价有机骨架材料与二维高分子的性能及应用研究一直围绕新材料发展中的前沿及热点领域展开,例如用于氢存储、气体的检测分离、光能的高效捕获、光伏电池的开发、光分解水制氢、化工反应的高效催化等。这些应用围绕能源环境问题,切实关系到人类社会的发展,突出了此类新型高分子材料的研究价值和重要的应用前景。与传统高分子材料相比,共价有机骨架与二维高分子材料更加突出了结构与性能之间的密切关系,体现在以下两个方面:一是基于多样化的组成以及可控的高比表面积多孔结构,常常使得多功能间可以相互协同、互补,从而具有优异的性能;二是在分子以及介观尺度上的二维拓扑结构,使得此类高分子产生出不同于传统聚合物材料的吸附、分离、催化、光学、电学等一系列物理化学性质,极大提高了使用价值,拓展了应用领域。因此,与典型的二维高分子-石墨烯材料相比,不仅某些性质相近,而且基于多姿多彩的化学合成设计,使得共价有机骨架与二维高分子应用更加的丰富多彩。根据共价有机骨架的规整度和空间尺度,可以分为晶型、无定型和二维单分子层三种,分别显示了相应的特异性质和应用价值。

气体吸附能力是多孔材料评价体系中一个重要衡量指标。共价有机骨架具有极低的骨架密度、高比表面积、可控的孔径分布、稳定的刚性拓扑结构以及可修饰的骨架性质,因此作为吸附材料在气体的存储或分离方面展现出了优异的性质。例如,氢气作为清洁高效的新能源之一,它的存储是目前材料研究领域中广泛关注 and 亟待解决的问题。美国能源部提出了氢气存储目标是在 2015 年之前达到在 253—323 K 温度和 100 atm(即 100 个标准大气压)压力下,实现 9 wt%(或每立方米 81 千克)的负载量。无定型的共价有机骨架材料在氢气存储方面具有较突出的性能,我国的研究机构在此方面的研究达到了国际最好结果之一,设计合成的聚苯撑共价有机骨架 PAF-1 可达到  $5600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  以上的比表面积,并具有适合氢气存储的最优孔径范围 0.7—

1.2 nm。通过理论模拟计算,在 77 K 和 48 bar 的条件下,PAF-1 最大可实现 7.0 wt% 的氢气存储量,在低温物理吸附氢气方面,其性质显著优于其他的有机多孔材料,并可以与最大吸附容量的 MOF 相当,是目前公开报道中最好的气体吸附材料之一<sup>[20]</sup>。共价有机骨架材料非常适合多种功能基团的修饰,羧基、氨基、羟基、烷烃等基团可以通过多样的化学反应接枝到骨架上,因此通过气体分子与特异化学性质的界面作用达到优化的气体吸附。二氧化碳气体是主要的温室气体之一,相应开展了许多关于吸附以及分离方面的研究。化学改性的共价有机骨架使得高分子的电子性质更适合与二氧化碳分子作用,在 273 K 和 1 bar 条件下,最大可实现每克材料 2.38 mmol 二氧化碳的存储量<sup>[32]</sup>;调节比表面积和孔径、掺杂金属等办法可使吸附量进一步优化,特别是金属锂掺杂在结晶性的共价有机骨架中,最大可以得到每克材料 409 mg 二氧化碳的吸附<sup>[33]</sup>。在同样的二氧化碳存储条件下,共价有机骨架材料在 35 bar 和 298 K 的条件下,可以实现每克材料 27 mmol 的存储,要优于 MOF(22 mmol)和沸石多孔材料(5—8 mmol)<sup>[34]</sup>。我国的科研人员在此方向也获得了突出的研究成果,特别是在二氧化碳与氮气混合气体的选择吸附研究中,显示了类似分子筛的高选择性<sup>[35]</sup>。此外,共价有机骨架材料对于甲烷和氨气也有非常高的特异吸附能力,其中每克 COF-102 可以吸附甲烷 187 mg<sup>[36]</sup>,每克 COF-10 可以吸附 15 mmol 氨气<sup>[17]</sup>。这些性能都可以与优异的 MOF 材料相媲美,但是比 MOF 材料具有更低材料密度、更稳定的化学结构以及更牢固的化学连接。

非均相催化在化工生产中具有重要的研究价值。基于多样的化学合成,共价有机骨架材料可以同时将多孔性与催化活性相结合,将催化活性单元共价连接成有机骨架,或是后修饰到骨架上,从而极大提高其与反应物分子的作用。目前,利用共价有机骨架作为催化剂报道的反应有氧化反应、Suzuki 碳碳偶联反应、酰化反应、光催化反应、非对称加成反应等。具有配位能力的共价有机骨架可以高效的络合金属,结合较大的比表面积,从而展示了优异的催化活性。例如,铁卟啉功能单元构筑的无定型共价有机骨架,其比表面积高达  $1270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 。含有高密度铁卟啉催化活性中心和大比表面积的骨架<sup>[37]</sup>导致催化氧化硫化物的反应转化数可达到  $10^5$ ,催化氧化烯烃的转化数更可以达到  $10^7$  以上,并且显示出了对多种底物的高效催化能力<sup>[38]</sup>。在进一步的

研究中,发现共价有机骨架的功能结构还可以络合钡、铂、铀等过渡金属,展示了多样的催化应用<sup>[39-41]</sup>。太阳光催化分解水制氢是未来最重要和最便捷的制氢技术之一,我国的研究人员用二维氮化碳骨架作为光催化剂成功实现高效的可见光分解水制氢,量子效率已提高至 9.6%,光吸收边带可红移到 750 nm<sup>[42]</sup>。

共价有机骨架将  $\pi$  共轭体系延展到整个三维结构,一方面扩大了  $\pi$  电子的离域区间,另一方面抑制了共轭单元间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用,因此共价有机骨架具有独特优异的发光性质。并且可以结合主客体间的相互作用来实现高效的光能捕获以及灵敏的光学传感。共价有机骨架通过引入不同的发光基团,如茈及其衍生物、螺二茈及其衍生物等,可以实现荧光发射从绿色到红色的全光谱范围的调节<sup>[43]</sup>;也可以通过引入具有聚集增强荧光的四苯基乙烯及其衍生物,基于共价骨架连接使得苯环的旋转受限,削弱了分子运动导致的非辐射能量损耗,因此显示了在固体以及溶液状态中的高效荧光发射效率,量子效率可达到 40% 以上<sup>[44]</sup>;在四苯基乙烯连接的共价有机骨架表面可以进一步聚合聚苯撑骨架,通过厚度的调节,有利于激子在整个  $\pi$  共轭网络内传输,发光显著红移,可以从蓝色调节到黄色,这种效应相比于同样组成的线性聚合物来看要增强 6—8 倍<sup>[45]</sup>。我国研究人员基于共价有机骨架的发光特点,用电化学方法将其制备成薄膜材料,首次应用于聚合物发光二极管和太阳能电池的应用。制备的薄膜厚度为 150 nm,面积为 1.5 cm<sup>2</sup>,具有大约 1 nm 的孔径,能够存储和释放离子。在用作发光二极管阳极中间层的研究中,发光效率可以达到 20.7 cd A<sup>-1</sup>;在聚合物太阳能电池中,能量转换效率可以达到 7.56%,证明了共价有机骨架薄膜作为有机电子器件的电极中间层材料的巨大潜力<sup>[46]</sup>。利用共价有机骨架的多孔结构和优异的发光性质,可以实现不同化学物质的检测。日本分子科学研究所的江东林小组开发了光学传感器,已经实现了不同芳香性气体的检测,并且基于芳烃的富电子或缺电子性质,可以实现荧光的开关效果,相比于线性聚合物,具有更大的检测灵敏度和更强的光学信号<sup>[47]</sup>。进一步,我国研究人员证明了特定组成的共价有机骨架也能实现对爆炸性气体的传感检测,如三硝基酚和三硝基苯<sup>[48]</sup>,其检测限度可低于 1 ppm,同时证明了对环境污染的气体检测,如二氧化硫,通过骨架结构中的锌卟啉单元对二氧化硫的响应,可以通过更简便的显色变化

来观察痕量的二氧化硫<sup>[49]</sup>,在液相中的检测限度可以达到 10<sup>-6</sup> M。基于共价有机骨架的高比表面积和发光特点也可以用作光捕获天线,实现能量在主体框架到孔内的客体分子间的能量转移。日本分子科学研究所的江东林小组利用聚苯撑共价有机骨架的高比表面积(1083 m<sup>2</sup>/g)和适合孔径(1.56 nm),可以在微孔内可控负载染料分子香豆素 6,在聚苯撑的特定激发波长下,激发能量可以沿着三维骨架转移给微孔内的香豆素-6 分子,载流子迁移速率是 0.04 cm<sup>2</sup>/Vs,可以实现平均 176 个苯环的能量汇集到一个香豆素分子上,从而导致染料分子的荧光发射,其强度是单独激发香豆素分子的 21 倍<sup>[50]</sup>。

共价有机骨架在超级电容器中显示了优异的性能,可实现高效的能量存储。江东林小组通过离子热反应所合成的氮杂环共价有机骨架不仅具有良好的传输性质和高的界面效应,而且通过孔性质的调节来实现电荷的存储和电荷分离层的形成。通过比表面积和孔径的优化调节,在 0.1 A g<sup>-1</sup> 电流密度是条件下,最大可获得高达 946 F g<sup>-1</sup> 的电容量,同时具备极低的界面阻抗和充放电的循环稳定性。10000 次循环后没有任何的电容性质损失,突出体现了优于传统高分子电容材料的电化学稳定性<sup>[51]</sup>。相比于多孔碳材料(120—350 F g<sup>-1</sup>)、石墨烯(120 F g<sup>-1</sup>)、碳纳米管(50—120 F g<sup>-1</sup>)和碳纤维(120—370 F g<sup>-1</sup>),甚至是氧化钨金属材料(720 F g<sup>-1</sup>),共价有机骨架具有更大电容存储,并且最大能量密度(53 Wh kg<sup>-1</sup>)和功率密度(2.25 kW kg<sup>-1</sup>),要显著高于碳材料,并且能量密度已经达到锂离子电池、铅酸电池和镍镉电池的水平(10—150 Wh kg<sup>-1</sup>),功率密度甚至要高于这些电池(<0.3 kW kg<sup>-1</sup>)一个数量级,展示了共价有机骨架在能量存储中的巨大潜力和应用价值。

江东林小组利用共价有机骨架独特的二维结构特点和分子设计的多样性,开发了极其优异的半导体性质、光电转换以及质子传输性质。在结晶性的共价有机骨架材料中,二维平面大分子的完全重叠堆积可以通过  $\pi$  轨道的重叠形成电子云的离域结构,从而有利于载流子和激子的高速传输。并且传输通道具有长程有序的周期性排列,可以通过分子设计和拓扑结构对半导体性质进行预设计。基于茈和三亚苯共聚的结晶共价有机骨架,显示了规整的带状结构,宽度 300 nm,厚度 100 nm,长度达到微米尺度,激发三亚苯可以将能量转移到茈单元,从而发射较强的蓝光荧光,并且具有空穴传输性质,可实现

光电开关<sup>[52]</sup>。将典型半导体分子的金属酞菁构筑到共价有机骨架中会具有显著提高的光电性质。镍酞菁单元被共价键固定在周期性的四方网格节点处,并且在垂直平面大分子方向,镍酞菁单元被高度有序的 $\pi-\pi$ 堆叠,该结构具有显著的p型半导体性质<sup>[53]</sup>,空穴迁移率达到 $1.3\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ;当在镍酞菁骨架中引入缺电子的苯并噻二唑单元,可以得到n型半导体性质<sup>[54]</sup>,电子迁移率达到 $0.6\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ 。当卟啉分子被构筑到共价有机骨架中,也显现了多样可调节的半导体性质。没有金属络合的卟啉共价有机骨架具有空穴传输的性质;而骨架上是铜卟啉时,体现了电子传输的性质;利用锌取代铜时,体现了两种载流子同时传输的性质,即电子和空穴沿着两种通道反向传输<sup>[55]</sup>。金属卟啉共价有机骨架也获得了此类材料的最大载流子传输率<sup>[56]</sup>,达到 $8.1\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ,与相同组成的线性共轭高分子相比,甚至要高出数个数量级。在研究半导体性质的同时,基于共价有机骨架的优异发光以及光能捕获特点,光电导性质也被深入的研究。共价有机骨架可实现光生载流子分离及其快速转移。其中,卟单元构筑的共价有机骨架可以响应可见光照射<sup>[57]</sup>,产生光电流,其光电开关比可高达80000。镍酞菁构筑的共价有机骨架的光电流开关比(100)相对较小,然而具有更好的电流传输性质,光电流可以达到3微安,而暗电流只有20 nA。由于具有从紫外区到可见光区的宽谱吸收,该结构可以体现在不同波段光激发下的半导体性质,特别是在长波长的可见光区以及近红外波段具有明显的光电开关效果<sup>[58]</sup>。金属卟啉的共价有机骨架的光电导性质可以随着金属中心离子的改变而改变<sup>[55]</sup>,其中锌卟啉共价有机骨架的光电流开关比也可以达到50000。共价有机骨架也适合于将电子给体和受体分别构筑到结晶结构中,形成给体单元间和受体单元间分别垂直重叠排列,从而得到具有两种传输性质的周期性柱状传输通道,可以分别传递空穴和电子,展现了较强的光电响应性。该结构为制备有序的给体、受体单元分别排列并具有极大异质界面的材料设计提供了一种新的解决方案,对光电器件的发展具有重要意义<sup>[58]</sup>。

#### 4 挑战与机遇

共价有机骨架材料和二维高分子可以通过分子设计合成出种类繁多的多孔材料,并在诸多领域展示了潜在的应用。然而如何进一步提高其综合性能

并开发其应用仍然面临诸多困难。首先,虽然各种有机合成方法可以用于构筑共价有机骨架材料,但是有些反应需要昂贵的金属络合物作为催化剂。这不但增加了合成成本,而且如何将催化剂从材料中有效除去仍然是一个值得深入研究的课题。目前的研究结果表明,催化剂从材料中并不能容易除尽,残留的催化剂可能会对材料性能及其应用造成负面影响。探索不需要金属催化的合成方法将为解决这一问题提供有效的途径。有序的共价有机骨架材料具有周期性的结构排列、均一的孔径分布,这些特点有利于研究结构与性能之间的关系。然而目前有序共价有机骨架材料的构筑主要局限于生成五元硼酸酯和亚胺双键等动态共价键反应。可逆的反应在修复结构缺陷并获得高度有序骨架材料的同时,也为该类材料留下了化学稳定性不佳的弱点。目前已报道的提高共价有机骨架材料化学稳定性的方法还非常有限,主要有烯胺-酮、胺基连接的方式和氢键辅助的亚胺结构。利用1,3,5-三醛基间苯三酚作为节点基元与不同的长度的芳香二胺反应,生成的亚胺-烯醇经过质子迁移不可逆转变成烯胺-酮的形式,烯胺-酮连接的共价有机骨架不但对沸水表现出好的稳定性,而且对于酸、碱同样表现出良好的稳定性<sup>[59]</sup>。由胺基连接共价有机骨架也被证明了具有很好的化学稳定性,此外利用氢键辅助增强亚胺双键也被证明是一种提高共价有机骨架稳定性有效策略<sup>[60]</sup>。如何合成同时具有高度化学稳定性、热稳定性和高度有序性的共价有机骨架材料仍然是目前面临的一个巨大挑战。探索新的合成策略、新的连接方式可能从根本上解决共价有机骨架材料的稳定性。设计合成具有完美周期排列的共价有机骨架单晶材料以及对材料形貌精确调控仍将是非常有意义的工作。深入研究和剖析聚合反应热力学或动力学过程,探索成核机制以及晶体生长机理将是一个重要的方向。另外,虽然计算机辅助设计指导与物理模型的建立目前仍处于初始研究阶段,实现多层次多尺度计算、模拟和预测材料的结构与性能将对分子设计和材料合成产生积极的影响,具有广阔的应用前景。从工业应用层面而言,有待开发工业化量产的方法和技术,这将涉及到如何衔接基础研究和应用开发等众多相关课题。尽管机械球磨法等制备方法存在着工业化可能,但是现有研究仍停留在实验室制备水平,无论是成本还是技术方面都存在巨大的改良空间。

总之,目前该领域主要挑战如下:(1)有序共价

有机结构的高效多样合成方法:特别是在不破坏构筑基元的前体下,如何找到不可逆形成共价键转变成可逆形成共价键的条件;(2) COF 材料的表征方法及其标准化:特别是有序结构的有序性的度量表征以及应用要求标准,其与宏观性质是紧密相关的;(3) 共价有机骨架形成的规律:除成核机理外,空间生长的规律和极限都非常关键;(4) COF 材料的加工问题:大部分的 COF 材料都极难加工,这对于该类材料在光电功能等领域应用带来难度。

## 5 未来发展方向和关键科学问题

为了促进我国在共价有机骨架材料和二维高分子材料领域的高速发展,未来应着重围绕以下 3 个科学问题,开展相关研究:

(1) 共价有机骨架材料和二维高分子的可控合成

发展可控组装基础理论,建立计算机模拟理论模型,开发新的合成方法学等是极为重要的研究方向。通过框架化学概念指导晶体生长,以结构或功能为导向,在先进表征手段的支持下,实现目标材料的结构预测、可控合成和定向组装是今后合成工作的重要目标。

(2) 基于共价有机骨架材料和二维高分子的构效关系调控以及功能化

如何利用共价有机骨架材料和二维高分子可设计、可调控、可修饰的结构特点,并发挥骨架结构以及孔道结构的双重优势是进行功能设计的关键所在。通过对骨架结构设计、有机构筑单元功能化、客体分子引入等多种手段,深入研究构效关系并对分子设计进行合理的反馈,探索功能调控中所涉及的各种关键结构因素,实现材料的高度功能化。

(3) 基于共价有机骨架材料和二维高分子应用  
在实现可控合成、构效关系调控和功能开发的基础上,解决实用所面临的各种物理和化学基础问题,突破材料稳定性、成本、大量合成、制备过程放大等制约因素,为商业化和工业化生产提供技术支持。

无论是从解决基础科学问题还是满足迫切的应用需求的角度来看,共价有机骨架材料和二维高分子在多孔材料领域都是一个里程碑。对于解决基础科学问题而言,深入研究这一类有机多孔材料,不但可以发现诸多新规律和新现象而且可以探索合成-结构-功能关系,为结构和功能设计提供具体而又系统的指南。对于满足应用需求而言,随着世界经济的飞速发展,能源紧缺、温室效应、环境污染等问题

日益凸显。利用共价有机骨架材料和二维高分子具有高比表面积、低密度、不含有毒金属离子、热稳定性好、易于功能化等突出优点,开发这一类先进材料不但可以引领创新型高新技术的发展而且更重要的是可以为解决人类所面临的共同难题提供崭新的途径。

**致谢** 在本文修改过程中,江东林先生提出了许多建设性意见,特此致谢!

## 参 考 文 献

- [1] Maspoeh D, Ruiz-Molina D, Veciana J. Old materials with new tricks: multifunctional open-framework materials. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 770—818.
- [2] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004. 1—20.
- [3] Long J R, Yaghi O M. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1213—1214.
- [4] Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem Rev*, 2012, 112: 933—969.
- [5] Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks. *Chem Rev*, 2012, 112: 673—674.
- [6] Dawson R, Cooper A I, Adams D J. Nanoporous organic polymer networks. *Prog Polym Sci*, 2012, 37: 530—563.
- [7] Cooper A I. Conjugated microporous polymers. *Adv Mater*, 2009, 21: 1291—1295.
- [8] Xu Y, Jin S, Xu H, et al. Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 8012—8031.
- [9] Feng X, Ding X, Jiang D. Covalent organic frameworks. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6010—6022.
- [10] Ding S Y, Wang W. Oligomeric group 13 hydroxide compounds—a rare but varied class of molecules. *Chem Soc Rev*, 2012, 42: 548—568.
- [11] Colson J W, Dichtel W R. Rationally synthesized two-dimensional polymers. *Nat Chem*, 2013, 5: 453—465.
- [12] Liu X H, Guan C Z, Wang D, et al. Graphene-like single-layered covalent organic frameworks: synthesis strategies and application prospects. *Adv Mater*, 2014, DOI: 10.1002/adma.201305317
- [13] Campbell N L, Clowes R, Ritchie L K, et al. Rapid microwave synthesis and purification of porous covalent organic frameworks. *Chem Mater*, 2009, 21: 204—206.
- [14] Ritchie L K, Trewin A, Reguera-Galan A, et al. Synthesis of COF-5 using microwave irradiation and conventional solvothermal routes. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, 132: 132—136.
- [15] Chandra S, Kandambeth S, Biswal B P, et al. Chemically stable multilayered covalent organic nanosheets from covalent organic frameworks via mechanical delamination. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17853—17861.
- [16] Coote A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science*, 2005, 310: 1166—1170.



- [17] Doonan C J, Tranchemontagne D J, Glover G T, et al. Exceptional ammonia uptake by a covalent organic framework. *Nature Chem*, 2010, 2: 235–238.
- [18] Zhou T Y, Lin F, Li Z T, et al. Single-step solution-phase synthesis of free-standing two-dimensional polymers and their evolution into hollow spheres. *Macromolecules*, 2013, 46: 7745–7752.
- [19] Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3450–3453.
- [20] Ben T, Ren H, Ma S, et al. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 9457–9460.
- [21] Lukose B, Kuc A, Heine T. The structure of layered covalent-organic frameworks. *Chem-Eur J*, 2011, 17: 2388–2392.
- [22] Spitler E L, Koo B T, Novotny J L, et al. A 2D covalent organic framework with 4.7-nm pores and insight into its interlayer stacking. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19416–19421.
- [23] Huang W, Jiang Y, Li X, et al. Solvothermal synthesis of microporous, crystalline covalent organic framework nanofibers and their colorimetric nanohybrid structures. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 8845–8849.
- [24] Grill L, Dyer M, Lafferentz L, et al. Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks. *Nat Nanotechnol*, 2007, 2: 687–691.
- [25] Lafferentz L, Eberhardt V, Dri C, et al. Controlling on-surface polymerization by hierarchical and substrate-directed growth. *Nat Chem*, 2012, 4: 215–220.
- [26] Weigelt S, Busse C, Bombis C, et al. Surface synthesis of 2D branched polymer nanostructures. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4406–4410.
- [27] Cai J M, Ruffieux P, Jaafar R, et al. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 2010, 466: 470–473.
- [28] Liu X H, Guan C Z, Ding S Y, et al. On-surface synthesis of single-layered two-dimensional covalent organic frameworks via solid-vapor interface reactions. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10470–10474.
- [29] Li G X, Li, Y L, Liu H B, et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chem Commun*, 2010, 46: 3256–3258.
- [30] Li Y J, Xu L, Liu H B, et al. Graphdiyne and graphyne: from theoretical predictions to practical construction. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 2572–2586.
- [31] Zhou H T, Liu J Z, Du S X, et al. Direct Visualization of Surface-Assisted Two-Dimensional Diyne Polycyclotrimerization. *J Am Chem Soc*, 2013, 136: 5567–5570.
- [32] Ren S J, Dawson R, Laybourn A, et al. Functional conjugated microporous polymers: from 1,3,5-benzene to 1,3,5-triazine. *Polym Chem*, 2012, 3: 928–934.
- [33] Lan J, Cao D, Wang W, et al. Doping of Alkali, Alkaline-earth, and transition metals in covalent-organic frameworks for enhancing CO<sub>2</sub> capture by first-principles calculations and molecular simulations. *ACS Nano*, 2010, 4: 4225–4237.
- [34] Furukawa H, Yaghi O M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 8875–8883.
- [35] Lan J, Cao D, Wang W, et al. High-Capacity Hydrogen Storage In Porous Aromatic Frameworks With Diamond-Like Structure. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 978–981.
- [36] Furukawa H, Ko N, Go Y B, et al. Ultra-high porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 2010, 329: 424–428.
- [37] Chen L, Yang Y, Jiang D. CMPs as scaffolds for constructing porous catalytic frameworks: a built-in heterogeneous catalyst with high activity and selectivity based on nanoporous metalloporphyrin polymers. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 9138–9143.
- [38] Chen L, Yang Y, Guo Z, et al. Highly efficient activation of molecular oxygen with nanoporous metalloporphyrin frameworks in heterogeneous systems. *Adv Mater*, 2011, 23: 3149–3154.
- [39] Jiang J X, Wang C, Laybourn A, et al. Metal-organic conjugated microporous polymers. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1072–1075.
- [40] Palkovits R, Antonietti M, Kuhn P, et al. Solid catalysts for the selective low-temperature oxidation of methane to methanol. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 6909–6912.
- [41] Zhang P, Weng Z H, Guo J, et al. Solution-dispersible, colloidal, conjugated porous polymer networks with entrapped palladium nanocrystals for heterogeneous catalysis of the suzuki-miyaura coupling reaction. *Chem Mater*, 2011, 23: 5243–5249.
- [42] Zhang J, Zhang G, Chen X, et al. Co-monomer control of carbon nitride semiconductors to optimize hydrogen evolution with visible light. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 3183–3187.
- [43] Jiang J X, Trewin A, Adams D J, et al. Band gap engineering in fluorescent conjugated microporous polymers. *Chem Sci*, 2011, 2: 1777–1781.
- [44] Xu Y H, Chen L, Guo Z Q, et al. Light-emitting conjugated polymers with microporous network architecture: interweaving scaffold promotes electronic conjugation. Facilitates Exciton Migration, and Improves Luminescence. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17622–17625.
- [45] Xu Y, Nagai A, Jiang D. Core-shell conjugated microporous polymers: a new strategy for exploring color-tunable and-controllable light emissions. *Chem Commun*, 2013, 49: 1591–1593.
- [46] Gu C, Chen Y C, Zhang Z B, et al. Electrochemical route to fabricate film-like conjugated microporous polymers and application for organic electronics. *Adv Mater*, 2013, 25: 3443–3448.
- [47] Liu X, Xu Y, Jiang D. Conjugated microporous polymers as molecular sensing devices: microporous architecture enables rapid response and enhances sensitivity in fluorescence-on and fluorescence-off sensing. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 8738–8741.
- [48] Xiang Z H and Cao D P. Synthesis of luminescent Covalent-Organic polymers for detecting nitroaromatic explosives and small organic molecules. *Macromol Rapid Commun*, 2012, 33: 1184–1190.
- [49] Wu K, Guo J, Wang C. Dispersible and discrete metalloporphyrin-based CMP nanoparticles enabling colorimetric detection and quantitation of gaseous SO<sub>2</sub>. *Chem Commun*, 2014, 50: 695–697.

- [50] Chen L, Honsho Y, Seki Y, et al. Light-harvesting conjugated microporous polymers: rapid and highly efficient flow of light energy with a porous polyphenylene framework as antenna. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 6742—6748.
- [51] Kou Y, Xu Y, Guo Z, et al. Supercapacitive energy storage and electric power supply using an aza-fused pi-conjugated microporous framework. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 8753—8757.
- [52] Wan S, Guo J, Kim J, et al. A belt-shaped, blue luminescent, and semiconducting covalent organic framework. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8826—8830.
- [53] Ding X S, Guo J, Feng X, et al. Synthesis of metallophthalocyanine covalent organic frameworks that exhibit high carrier mobility and photoconductivity. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1289—1293.
- [54] Ding X, Chen L, Honsho Y, et al. An n-channel two-dimensional covalent organic framework. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14510—14513.
- [55] Feng X, Liu L, Honsho Y, et al. High-rate charge-carrier transport in porphyrin covalent organic frameworks: switching from hole to electron to ambipolar conduction. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 2618—2622.
- [56] Wan S, Gandara F, Asano A, et al. Covalent organic frameworks with high charge carrier mobility. *Chem Mater*, 2011, 23: 4094—4097.
- [57] Wan S, Guo J, Kim J, et al. A photoconductive covalent organic framework: self-condensed arene cubes composed of eclipsed 2d polypyrene sheets for photocurrent generation. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48, 5439—5442.
- [58] Feng X, Chen L, Honsho Y, et al. An ambipolar conducting covalent organic framework with self-sorted and periodic electron donor-acceptor ordering. *Adv Mater*, 2012, 24: 3026—3031.
- [59] Kandambeth S, Mallick A, Lukose B, et al. Construction of crystalline 2d covalent organic frameworks with remarkable chemical (acid/base) stability via a combined reversible and irreversible route. *J Am Chem Soc*, 2012, 134, 19524—19527.
- [60] Uribe-Romo F J, Doonan C J, Furukawa H, et al. Crystalline covalent organic frameworks with hydrazone linkages. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 11478—11481.

## Covalent Organic Frameworks Materials and Two-dimensional Macromolecules

Liu Xiaoming<sup>1</sup> Guo Jia<sup>2</sup> Feng Xiao<sup>3</sup> Dong Jianhua<sup>4</sup>

(1 College of Chemistry, Jilin University, 2 Department of Macromolecular Science, Fudan University, 3 College of Chemistry, Beijing Institute of Technology, 4 Department of Chemical Science, National Natural Science of China, Beijing 100085)

**Abstract** Covalent organic frameworks are a new class of porous materials that are built from organic units in the fashion of three dimensional networks. Two-dimensional macromolecules are a new class of sheet-like porous polymers with atomic thickness. These two kinds of new porous macromolecules can be elaborately designed by using topological strategy. This review is the summary of 112<sup>th</sup> ShuangQing Forum of National Natural Science Foundation of China, themed on covalent organic frameworks and two-dimensional macromolecules. Research trends, frontiers, and perspectives have been analyzed. Future directions for the researches on fundamental scientific issues and practical application potentials have been discussed. The priority for NSFC funding in recent 3—5years has been proposed.

**Key words** ShuangQing Forum; Covalent organic framework; Two-dimensional macromolecules