

doi:10.3969/j.issn.1007-7162.2016.01.001

共价有机框架材料制备与应用的研究进展

郭建维,姜文钊,傅淑琴,李雄
(广东工业大学 轻工化工学院,广东 广州 510006)

摘要: 共价有机框架(COFs)材料是由各种有机构筑基元通过可逆共价键连接而成的高比表面积晶形有机多孔材料. COFs材料以其结构规整、孔道均一、密度低、热稳定性和化学稳定性好等优点,而引起人们的关注. 本文介绍了COFs材料的基本概念并综述了其构筑基元、构建方式和制备方法,以及COFs材料在气体储存、催化、光电等方面的应用,展望了COFs材料在这些领域的研究发展趋势.

关键词: 共价有机框架材料; 构筑基元; 构建方式; 合成; 应用

中图分类号: TQ311 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-7162(2016)01-0001-11

Progress of Synthesis and Application of Covalent Organic Frameworks
Guo Jian-wei, Jiang Wen-zhao, Fu Shu-qin, Li Xiong
(School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Covalent organic frameworks (COFs) are a class of crystalline porous polymers that allow the atomically precise integration of organic units to create predesigned skeletons and nano-pores. Since the seminal work of Yaghi on covalent organic frameworks, this subject has attracted extensive interest not only from chemists' science and organic synthesis, but also from various researchers in the fields of gas storage, heterogeneous catalysis, semi-conduction and photoconduction. This review describes the building blocks of COFs and synthetic methods. The applications are also studied and evaluated. Concerning COFs for future research, some suggestions are proposed and conclusions are given.

Key words: covalent organic frameworks; building blocks; building mode; synthesis; application

有机多孔材料是一种由相互贯通或者封闭的纳米孔洞构成网络结构的聚合物,因其具有大的比表面积和相对较低的密度,而被广泛用于气体存储及分离、非均相催化、光电等领域^[1]. 按照有机多孔材料结构的规整性,可以将其分为无定形多孔材料和晶形多孔材料. 无定形有机多孔材料主要包括固有微孔聚合物(PIMs)和共轭有机微孔聚合物(CMPs);晶形多孔材料主要有金属有机框架(MOFs)材料和共价有机框架(COFs)材料^[2]. 晶形多孔材料较无定形多孔材料有如下优势:材料密度低、比表面积大、结构规整、孔道均一和结构相对稳定等特点. MOFs材料是金属与有机配体通过配位键结合而形成的晶形多孔材料,COFs材料是有机构筑基元通过共价键结合形成的晶形多孔材料^[3],两者相比,COFs材料的热稳定性和化学稳定性更突出,应用前景更加广阔.

Yaghi等^[3]运用框架化学(Reticuler Chemistry)^[4-5]设计思想,利用1,4-对二苯硼酸通过自身脱水缩合形成B₃O₃,首次成功合成共价有机框架聚合物COF-1(见图1),从而使COFs材料得到发展. Yaghi等^[6]又采用具有正四面结构的四苯甲烷硼酸衍生物和六羟基三苯制备了一系列新型的具有3D构型的COFs材料,将二维结构成功拓展到三维,其中COF-103(见图2)的比表面积为4 210 m²/g,是当时报道的比表面积最大的多孔有机晶体材料,而COF-108由于结晶属于较为空旷的bor型拓扑结构,其密度仅为0.179 g/cm³,是目前所发现的晶体材料中最轻的物质.

COFs材料具有确定的构建方式,材料的结构可以根据单体的类型和构建方式来预测,控制孔径的大小可以通过改变构筑基元的大小或者调节其侧链长

度. COFs 材料的这种丰富的空间拓扑结构、可设计性、结构可控性、高比表面积和低密度等特点,使其在气体储存、多相催化、光电器材等领域展现出潜在的

应用前景. 目前对 COFs 的研究重点集中在单体设计、合成方法和构建方式上,通过设计具有特殊性能的构筑基元从而合成不同结构和应用性能的 COFs 材料.

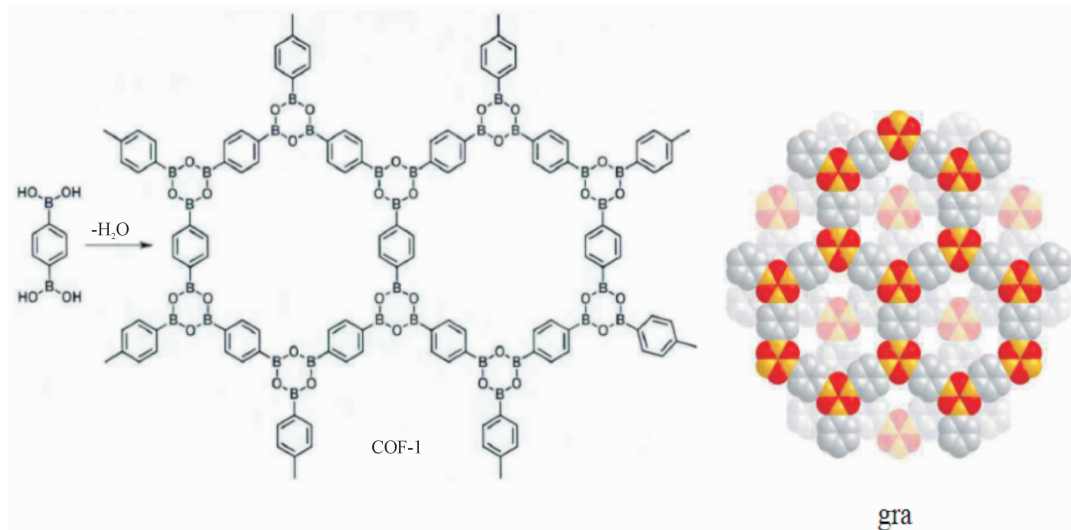


图1 1,4-对二苯硼酸脱水自身缩合形成 COF-1^[3]

Fig. 1 Dehydration condensation of 1,4-diphenyl boric acid to synthesize COF-1^[3]

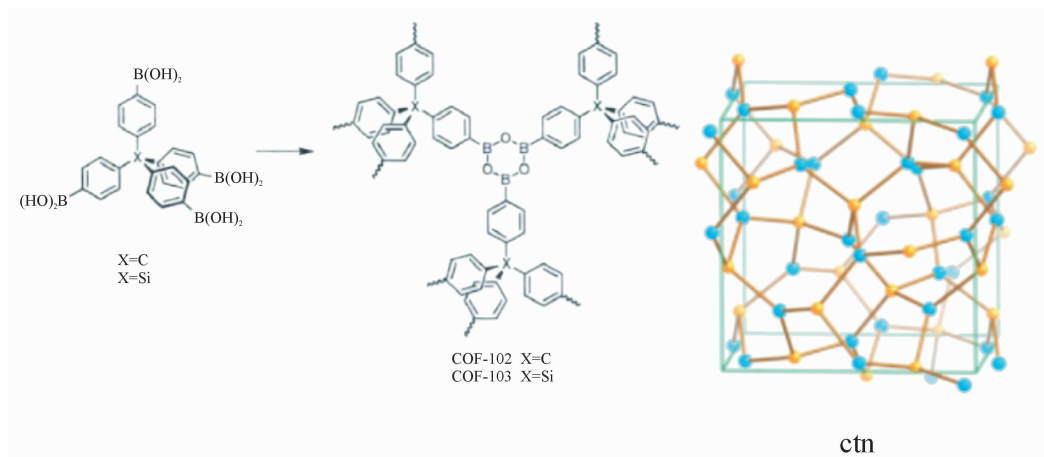


图2 四面体硼酸自身脱水缩合形成 COF-102 和 COF-103^[6]

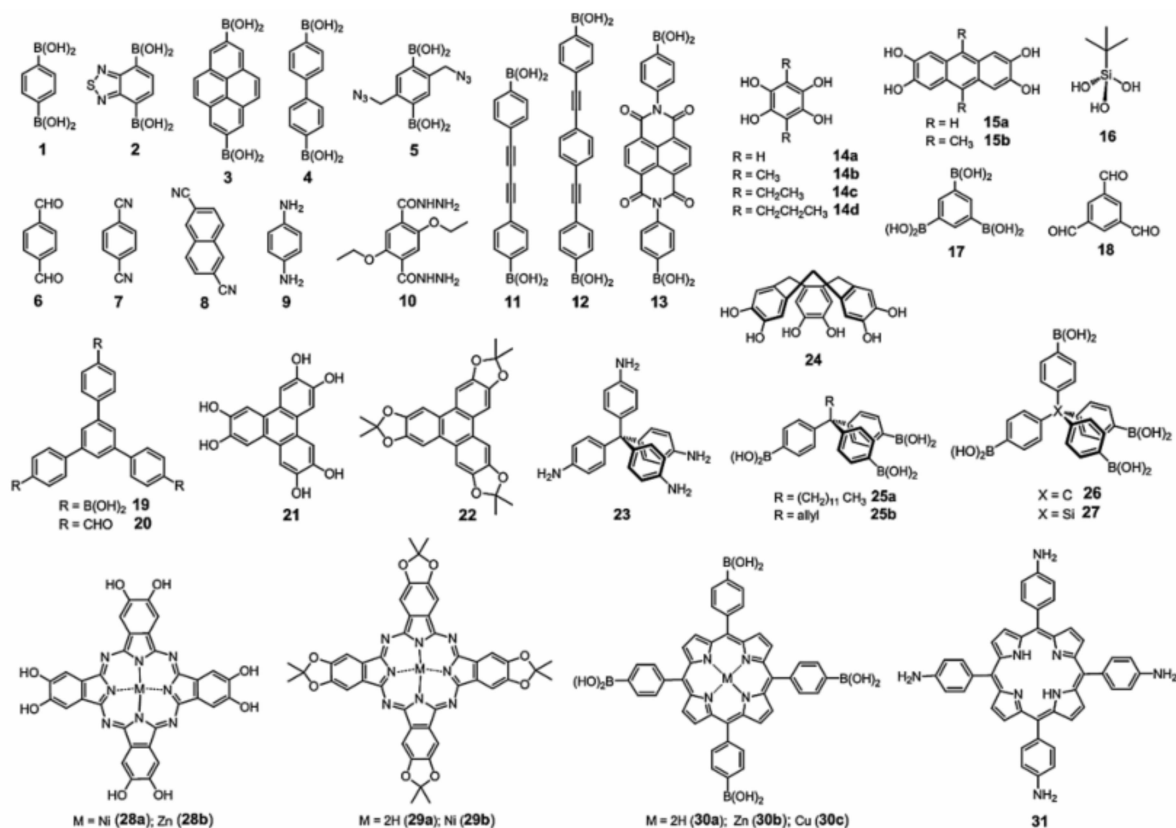
Fig. 2 Self-condensation of tetrahedron boronic acid to synthesize COF-102 and COF-103^[6]

本文简要综述了 COFs 材料的构筑基元、构建方式和制备方法,以及 COFs 材料在气体储存分离、催化、光电等方面的应用,最后展望了 COFs 材料在这些领域的研究发展趋势.

1 构筑基元和构建方式

合成 COFs 材料的构筑基元必须满足两个基本条件:(1) 反应必须是可逆反应,构筑基元必须含有能引发可逆反应的反应基团;(2) 构筑基元在 COFs 材料中保持结构不变^[7],构筑基元可以支撑整个骨架,限制聚合物链的自由旋转,避免骨架结构的变形

或塌陷,提供较多自由空隙^[8]. 人们可以根据用于合成 COFs 材料的构筑基元的特点及种类寻找新的构筑基元,通过对合成 COFs 材料构筑基元的筛选及修饰,不但实现了对 COFs 材料拓扑结构的可控性,而且还实现了对 COFs 材料孔径的可调性^[5]. 如图 3 所示,这些构筑基元已经成功应用于 COFs 材料的合成,它们的共同特点是:结构简单,容易合成;含有大的共轭体系,具有刚性结构. 大体上可以将这些构筑基元分为以下几类:硼酸类、酚类、醛类和胺类. 其中以硼酸类为构筑基元的 COFs 材料合成方法相对容易,操作简单.

图 3 成功用于合成 COFs 材料的构筑基元^[9]Fig. 3 Building units successfully utilized for the synthesis of COFs^[9]

Yaghi 等在报道 COF-1 的同时,利用 1,4-对二苯硼酸与 2,3,6,7,10,11-六羟基三苯脱水共缩合形成硼酸酯的方法合成了一种层与层平行排列的 bnn 结构的二维 COFs 材料(COF-5). COF-5 的比表面积高达 $1\,590\text{ m}^2/\text{g}$,孔径分布为 2.7 nm (见图 4). 对于 COF-1 和 COF-5 结构不同的现象,Yaghi 等人认为不同反应温度下自缩合反应与共缩合反应是一对竞争反应的结论,同时暗示了 COFs 材料的形成是一个热力学控制的过程. Kaderi^[10] 小组成功报道了首例通过胺硼烷热解形成硼唑环,得到了一种层与层平行排列的 bnn 结构的二维晶形材料 BLP-2(H)(见图 5),该材料比表面积为 $1\,178\text{ m}^2/\text{g}$. 然而硼酸类 COFs 材料中易水解的非 C—C 共价键,遇水不稳定,是该类材料的缺点,阻碍其应用. Lavigne 等人^[11] 研究不同烷基修饰的 COFs 材料对水的稳定性. 实验证明,通过烷基修饰的 COFs 材料遇水部分解离,但比表面积变化不大;而没有被烷基修饰的 COFs 材料遇水完全解离,结构几乎完全塌陷. 这是因为在被烷基修饰的 COFs 材料中,烷基伸展在 COFs 材料的孔中有效地掩盖了硼的酸性位,阻碍了水的进攻,从而减慢了 COFs 材料的水解,提高了稳定性(见图 6). Hong Xu 等人^[12] 通过亚胺键得到

六方二维分层架构的稳定的 COFs 材料. 他们将电子供体集团合并到亚胺连接的苯环,极化亚胺键发生软化,这种电子效应降低了层间的排斥力并加强了层间的相互作用,增加了 COFs 材料的稳定性.

图 7 列举了已报道的 COFs 材料的构建方式. 从图中可以看出目前合成 COFs 材料的反应都是基于可逆反应. 这些反应包括硼酸自缩合反应、硼酸与双羟基的共缩合反应、硼酸与硅醇形成硼酸硅脂反应、硼酸热解成硼唑环的反应、醛基与氨基缩合形成亚胺键和酰肼键反应、氨基三聚反应. 适用氨基自聚的构建基元较少;B—O 键对水和空气稳定性差,结构容易变形;亚胺键构建方式操作简单,反应高效,结构稳定,从而受到研究者的青睐.

Yaghi 小组^[13] 首次将胺基和醛基缩合形成亚胺键的反应合成 COFs 材料. 该小组利用线性的 1,4-对二苯甲醛与具有四面体结构的四氨基四苯甲烷反应得到一种五重互穿的金刚石拓扑结构的高度结晶 COF-300(见图 8). Zhang 等人^[14] 利用亚胺键合成三维 COF-320,实验结果表明 COF-320 拥有稳定的多孔结构,其 BET 比表面积为 $2\,400\text{ m}^2/\text{g}$,甲烷的贮存量为 15.0% (质量分数). 这表明通过亚胺键构建的 COFs 材料结构稳定,孔道结构不容易塌陷. Kandam-

beth 等人^[15]合成二维 TpPa-1 和 TpPa-2, 他们发现亚胺键本身的碱性, TpPa-1 和 TpPa-2 对碱和热水有很高的稳定性.

Thomas 等人^[16]首次报道了通过氰基自聚反应, 利用离子热法形成三嗪环的方法合成一种层与

层平行排列的二维 COFs 材料(CTF-1)(见图 9), 比表面积为 $791 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径分布为 1.2 nm . 与此同时通过 2,6-naphthalenedicarbonitrile 自聚形成 CTF-2, 进一步证实了通过氰基自聚的方法可以合成结构规整的 COFs 材料^[17].

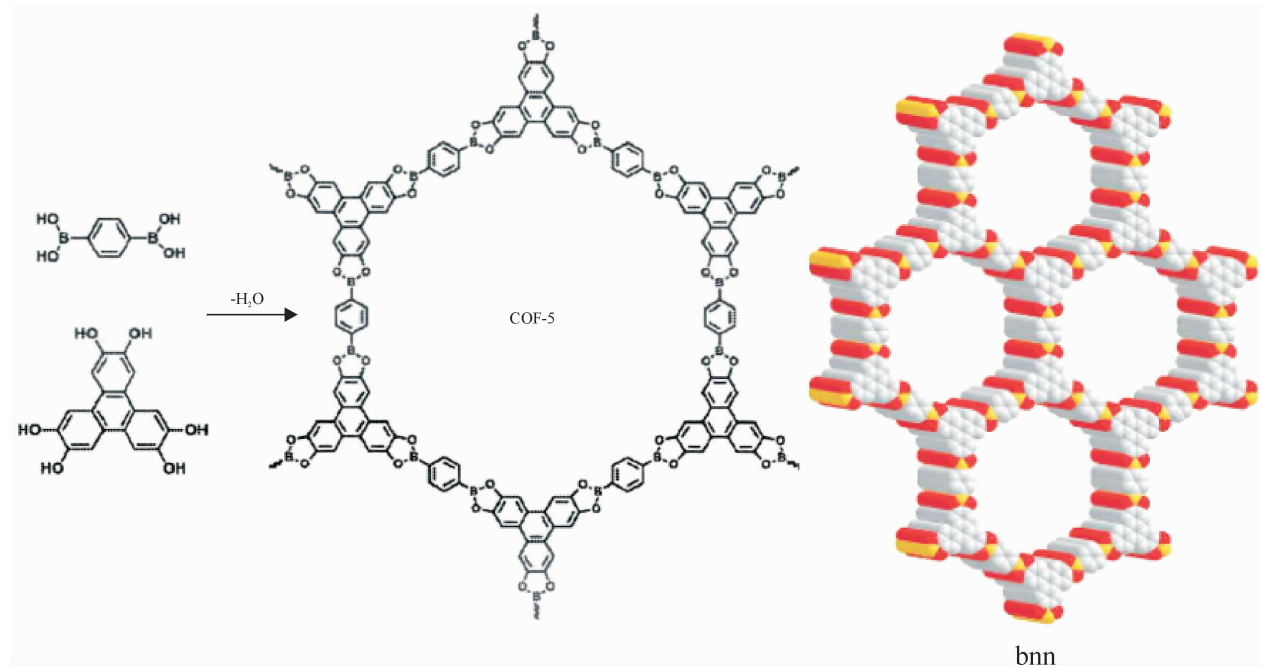


图4 硼酸脱水共缩合形成 COF-5^[3]

Fig. 4 Dehydration condensation of boric acid to synthesize COF-5^[3]

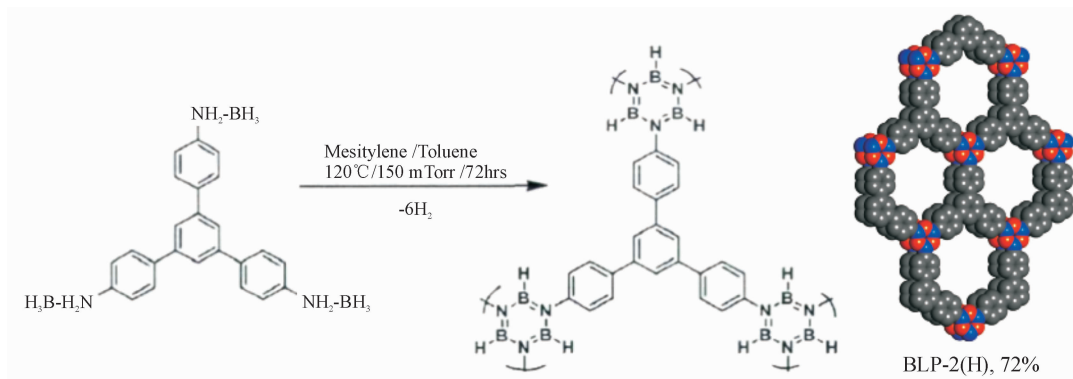


图5 胺硼烷热解形成 BLP-2(H) 结构示意图^[10]

Fig. 5 Amine borane pyrolysis to synthesize BLP-2(H)^[10]

2 制备方法

COFs 材料构筑基元和构建方式的多样性使得 COFs 材料拥有多种结构、功能和应用, 因此如何实现这些结构和功能也是研究者的研究重点. 目前报道的 COFs 材料的制备方法主要有溶剂热法^[3]、离子热法^[12]和微波法^[18].

2.1 溶剂热法

大多数 COFs 材料都是通过溶剂热法合成的:

将反应体系密封在具有一定压力的反应管中, 然后在 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 条件下加热反应 $2 \sim 9 \text{ d}$. COFs 材料的生成受反应管中的压力、溶剂的种类和配比酸度、强度、反应温度和时间等条件的影响. Yaghi 等人发现一般封管前的压力在 $0 \sim 19.95 \text{ Pa}$ 为适宜, 而最佳反应温度在 $80 \sim 120^\circ\text{C}$ ^[3]. Jiang 等人^[19]揭示了溶剂的配比(1,3,5-三甲基苯与 1,4-二氧六环)对 COFs 材料晶形有序性产生的影响(见图 10). 另外, 单体的活性、溶解性、浓度、反应温度、反应时间和催

化剂的选择都对最终产物产生影响. 如果反应过快, 晶体生长不完全;若反应速度过慢,则产率较低. 热力学控制生成的材料可以进行自修复,所以适当的延长反应时间有利于结构更加规整,孔径分布越窄细.

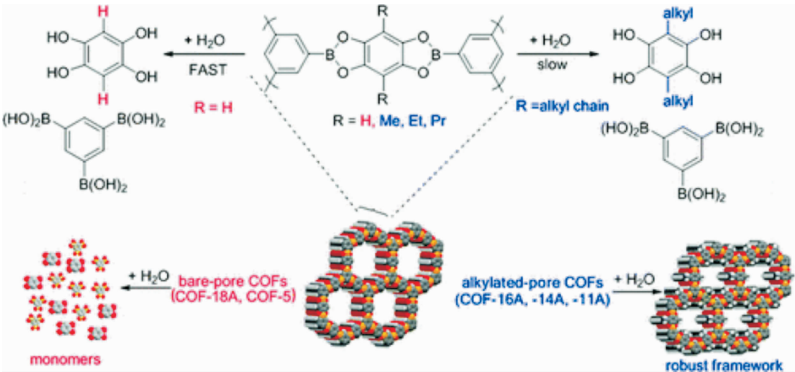


图 6 COFs 材料与水的作用示意图^[11]
Fig. 6 Interaction between COFs and water^[11]

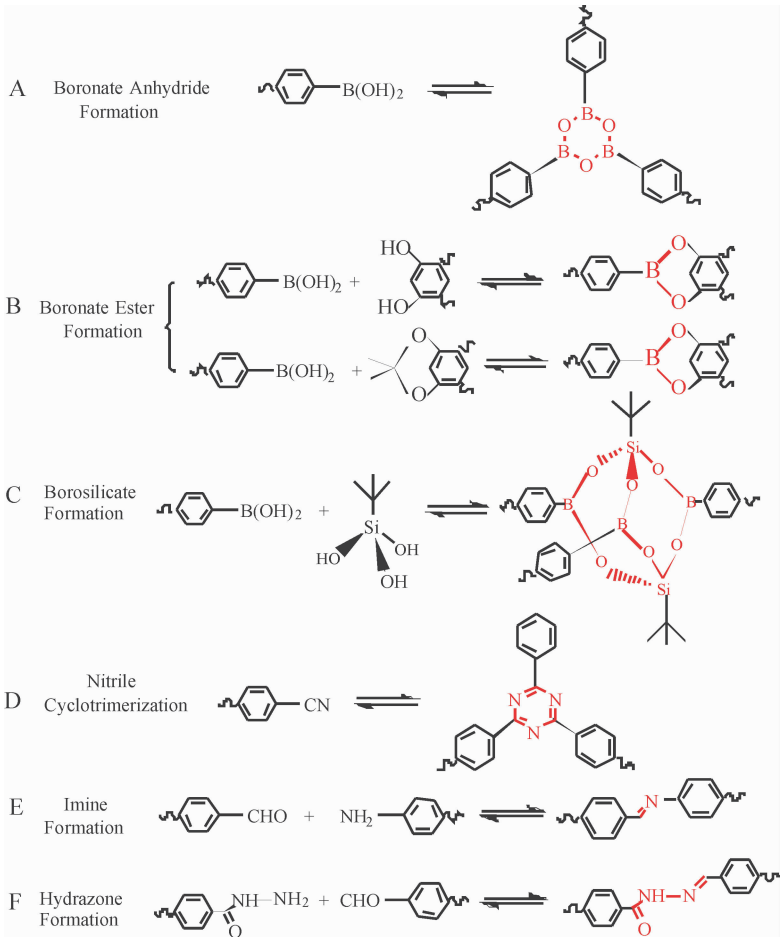
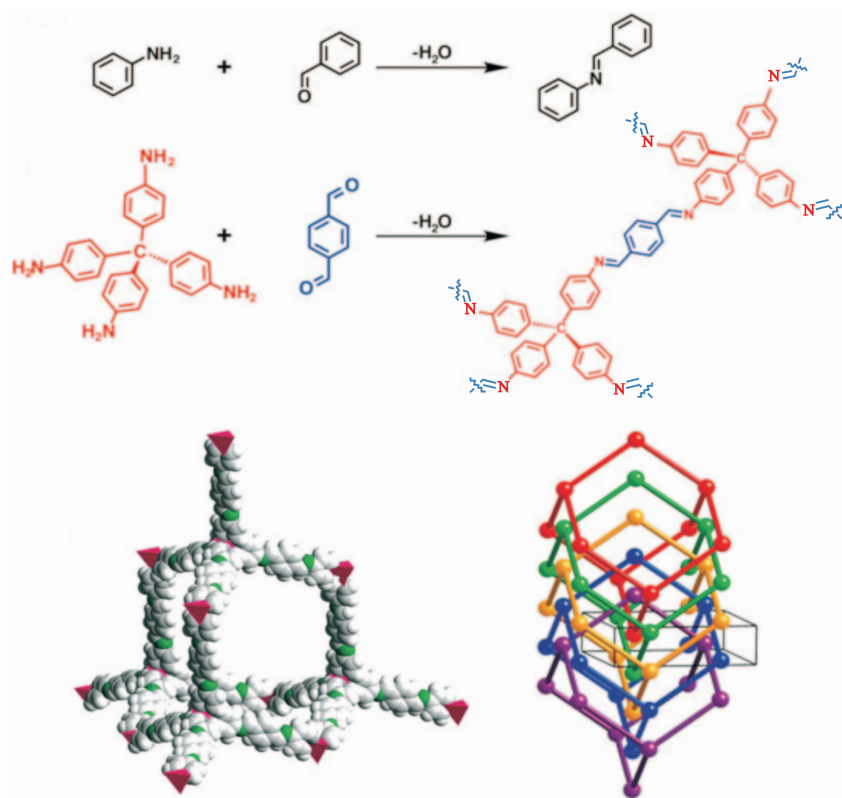
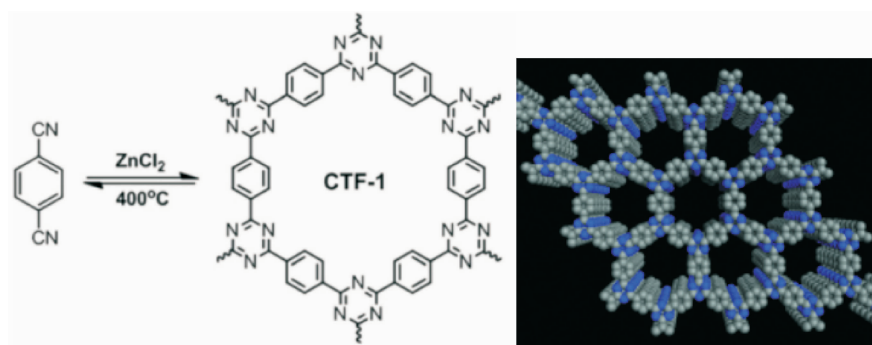


图 7 COFs 材料的连接方式^[9]

Fig. 7 Schematic representation of the dynamic chemical reactions for the preparation of COFs. The covalent bonds formed through these synthetic routes are highlighted in red^[9]

图8 胺醛缩合形成 COF-300 结构示意图^[13]Fig. 8 Schema of aldehyde amine condensed to synthesize COF-300^[13]图9 氰基自聚合成 CTF-1^[16]Fig. 9 Synthesis of CTF-1 by cyano self-polymerization^[16]

2.2 离子热法

离子热法是以离子液体或低共熔混合物为介质的一种合成方法. Thomas 等人将 1,4-二氰基苯加入到熔融的氯化锌中得到一种晶型的多孔材料 CTF-1^[16]. 他们发现熔融的氯化锌在反应中起到重要的作用,既充当反应的溶剂还充当反应的催化剂. 实验中还发现,材料的结构和性质与氯化锌的加入量有关,增加氯化锌的比例可以增大材料的比表面积但是降低了材料的有序性;只有氯化锌和反应单体比例合适才能得到晶形材料. 相对于溶剂热法,离

子热法反应条件苛刻,因为在高温熔盐中进行,反应难以控制,对构筑基元的热稳定性要求很高,目前通过离子热法只合成了两种晶形材料,即 CTF-1 和 CTF-2^[17] (见图 11).

2.3 微波法

微波法因其操作简便,热量集中效率高等特点可以加快反应速率^[20-21],因此 COFs 材料也可以通过微波法制备^[22-23]. Cooper 等人^[18]利用微波加热法制备了 2D 的 COF-5 和 3D 的 COF-102. 该反应仅需 20 min,反应速率是之前报道溶剂法的 200 倍.

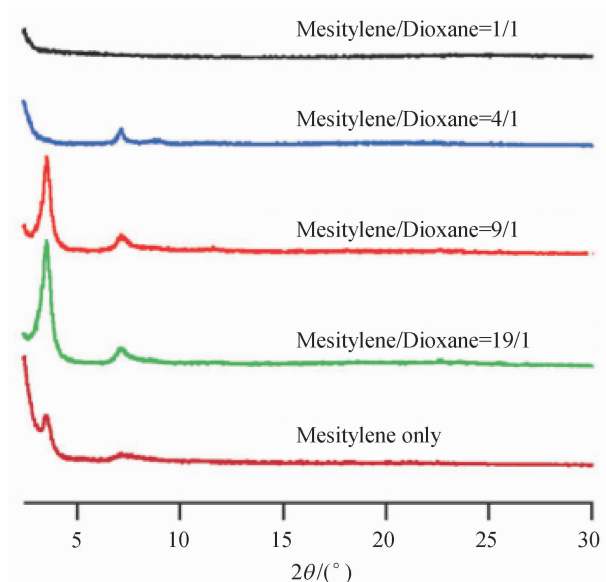


图 10 合成 COFs 材料时使用不同的溶剂得到不同结晶度的材料的粉末衍射图^[19]

Fig. 10 PXRD patterns for the COFs materials synthesized in mixed solvents of mesitylene and dioxane^[19]

COF-5 的比表面积为 $2\,019\text{ m}^2/\text{g}$, 远高于之前通过溶剂热法得到的 COF-5 的比表面积 ($1\,590\text{ m}^2/\text{g}$). 但是微波法并不适用于所有的 COFs 材料的制备, 在普遍适用上还需要长期的探索.

3 COFs 材料的应用

3.1 气体存储及分离

COFs 材料因其有高比表面积而在气体或小分子存储上具有潜在应用价值^[24], 很多研究将 COFs 材料应用到氢气、甲烷、二氧化碳的储存中. 构筑基元的结构和连接方式影响了 COFs 材料的孔径、孔体积和比表面积, 从而决定了 COFs 材料对气体的储存能力. 表 1 总结了 COFs 材料在储氢、储二氧化碳及分离甲烷的应用. 从表中得知, 比表面积越大, 气体储存能力越强; 三维 COFs 材料因具有较高的比表面积和较低的密度以及疏松的堆积结构而具有更好的气体储存能力. 三维 COF-102^[1] 材料 (BET 比表面积为 $3620\text{ m}^2/\text{g}$, 孔径 1.2 nm) 呈现出 7.24%

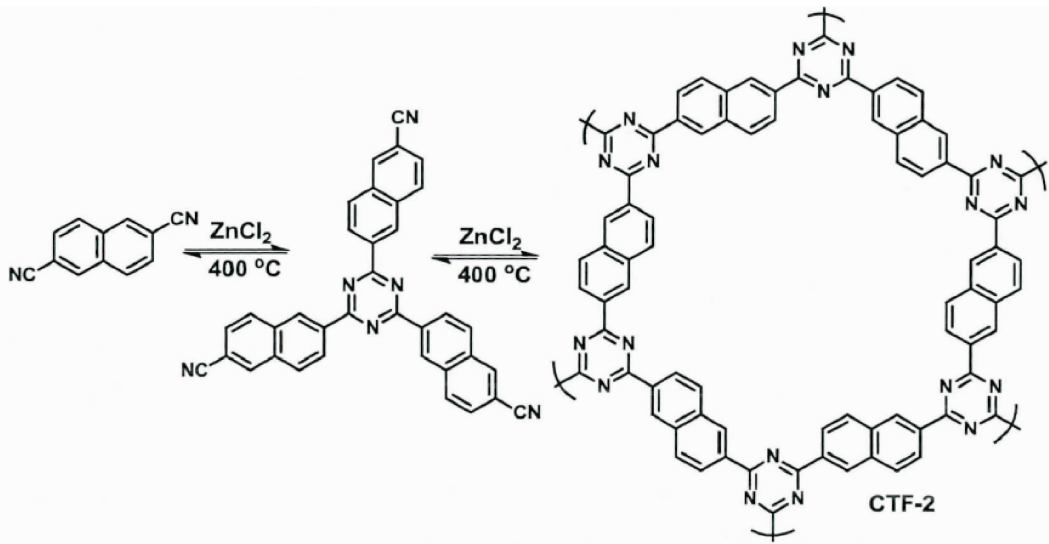


图 11 离子热法合成 CTF-2^[17]

Fig. 11 Ionothermal synthesis of CTF-2^[17]

(质量分数) 的储氢能力 (35 bar , 77 K), 而具有最大比表面积的二维 PAF-1^[25] 材料 (BET 比表面积为 $5\,600\text{ m}^2/\text{g}$) 的储氢量为 7.0% (质量分数). 同样的, 对于 COFs 材料用于甲烷气体的储存上^[26], 三维 COFs 材料储存甲烷气体的能力高于二维 COFs 材料. 在 298 K , 35 bar 条件下, COF-102 甲烷储存量为 187 mg/g , COF-103 甲烷储存量为 175 mg/g . 三维 COFs 材料的储存二氧化碳能力较强, COF-102^[6] 和 COF-103^[6] 的二氧化碳储存量在 298 K , 55 bar 条件下分别为 $1\,200\text{ mg/g}$, $1\,190\text{ mg/g}$ ^[27].

3.2 催化应用

功能化多孔材料在催化上的应用非常广泛, 利用高表面积的 COFs 材料将催化活性位点引入, 从而实现非均相催化. COFs 材料在催化领域上有很大的优势, 有序的孔道结构有利于物质的传输, 不同的功能基团也可以实现不同种类的催化反应^[27]. 值得注意的是, 催化位点应易于引入, 同时孔道的有效质量传导和材料结构的稳定性对催化效果有很大的影响.

王为等人^[28] 通过制备出 Pd/COF-LZU1 材料来

催化 Suzuki-Miyaura 反应(见图 12),实验表明 Pd/COF-LZU1 材料循环利用四次后催化效率基本没有变化,催化反应产率仍然能够达到 96%,且结构基本保持. Jiang 等人^[29]报道了首例手性催化 COFs 材料. 他们首先设计了含炔基的构筑基元,通过亚胺键连接方式构建出具有后修饰功能的 COFs 材料,利用 Click 反应,将手性的小分子催化剂载入到 COFs 材料的骨架中,进而实现了 COFs 材料在不对称催化上的应用. Hong Xu 等人^[13]通过手征性催化位置与 COFs 的孔壁合并起来,开发了一系列手性 COFs 材料,其中孔壁上的有机催化位置可被精确地调整来作为不对称迈克尔反应的异构催化剂. Hong Xu 等人发现这些催化剂除了表现出高度加强的催化活性和高度对映选择性外,最重要的是它们可以在温水环境条件下催化反应,并可循环使用多次.

表 1 COFs 材料应用于气体存储^[27]
Tab. 1 COFs for gas storage^[27]

材料	BET 比表面积 $/(m^2 \cdot g^{-1})$	孔体积 V_p $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	H ₂ 吸附量 ¹⁾ (质量分数) /%	CH ₄ 吸附量 ³⁾ $/(mg \cdot g^{-1})$	CO ₂ 吸附量 ⁴⁾ $/(mg \cdot g^{-1})$
COF-1	750	0.30	1.48 ²⁾	40	230
COF-5	1 670	1.07	3.58 ²⁾	89	870
COF-6	750	0.32	2.26 ²⁾	65	310
COF-8	1 350	0.69	3.50 ²⁾	87	630
COF-10	1 760	1.44	3.92 ²⁾	80	1 010
COF-102	3 620	1.55	7.24 ²⁾	187	1 200
COF-103	3 530	1.54	7.05 ²⁾	175	1 190
COF-1	628	0.36	1.28(1 bar)	—	—
COF-11 Å	105	0.05	1.22(1 bar)	—	—
COF-14 Å	805	0.41	1.23(1 bar)	—	—
COF-16 Å	753	0.39	1.40(1 bar)	—	—
COF-18 Å	1 263	0.69	1.55(1 bar)	—	—
CTC-COF	1 710	1.03	1.12(1.05 bar)	—	—

1) 77 K 下 H₂ 吸附量;2) 饱和压力下 H₂ 吸附量;3) 在 35 bar 和 298 K 下 CH₄ 吸附量;4) 在 35 bar 和 298 K 下 CO₂ 吸附量

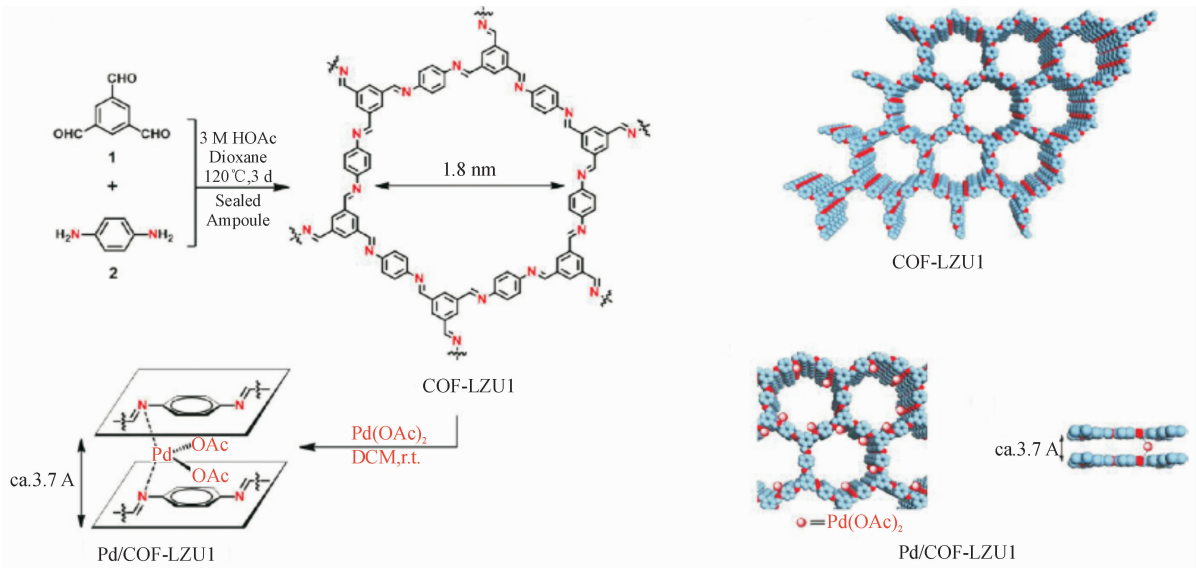


图 12 Pd/COF-LZU1 的设计合成^[28]

Fig. 12 Design and synthesis of Pd/COF-LZU1^[28]

3.3 光电材料

光电材料需要满足两个基本条件:第一,材料中的电子受光照容易激发;第二,电子在材料中容易传播. COFs 材料拥有共轭体系,而且层与层平行堆积的二维 COFs 材料具有开放孔道,容易满足上面两个条件^[11].

Jiang 小组^[30]首次报道了 TP-COF 材料应用在光电领域的例子(见图 13),该材料层层堆积结构和高度有序化的共轭大 π 体系有利于光子吸收和光电的传输,在可见光条件下能够导电,在 340 nm 或 376 nm 波长光的激发下能发射出很强的蓝色荧光,是一种性能优良的光致传输材料. 另外酞菁类分子

具有很强的吸光能力和大的平面结构从而在 COFs 发光材料中得到重视. Dichtel 等人^[31]报道了由酞菁骨架组成的 COFs 材料(见图 14),随后也有其他小组的相关报道^[32-33]. 具有荧光特性的 COFs 材料都是基于卟发色团,而二维 COFs 材料中紧密堆积的结构会导致卟的荧光在一定程度上的减弱,因此,具有相对松散的堆积结构的三维 COFs 材料有望在光电领域中得到重视.

4 展望与总结

COFs 材料作为一种新型的共价有机晶形多孔材料,近年来得到社会的广泛关注. 随着 COFs 材料

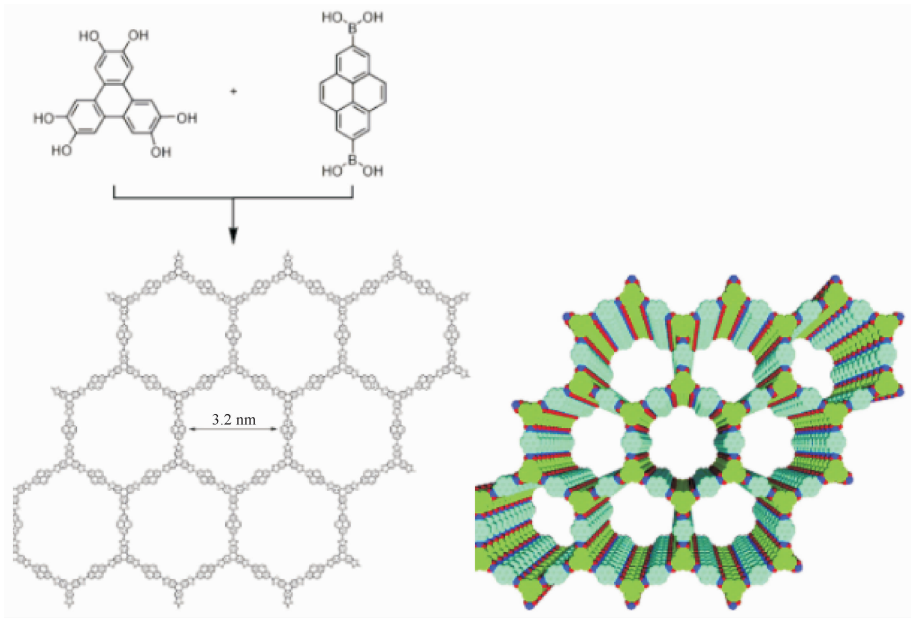


图 13 TP-COF 材料结构示意图^[30]
Fig. 13 The structure of TP-COF^[30]

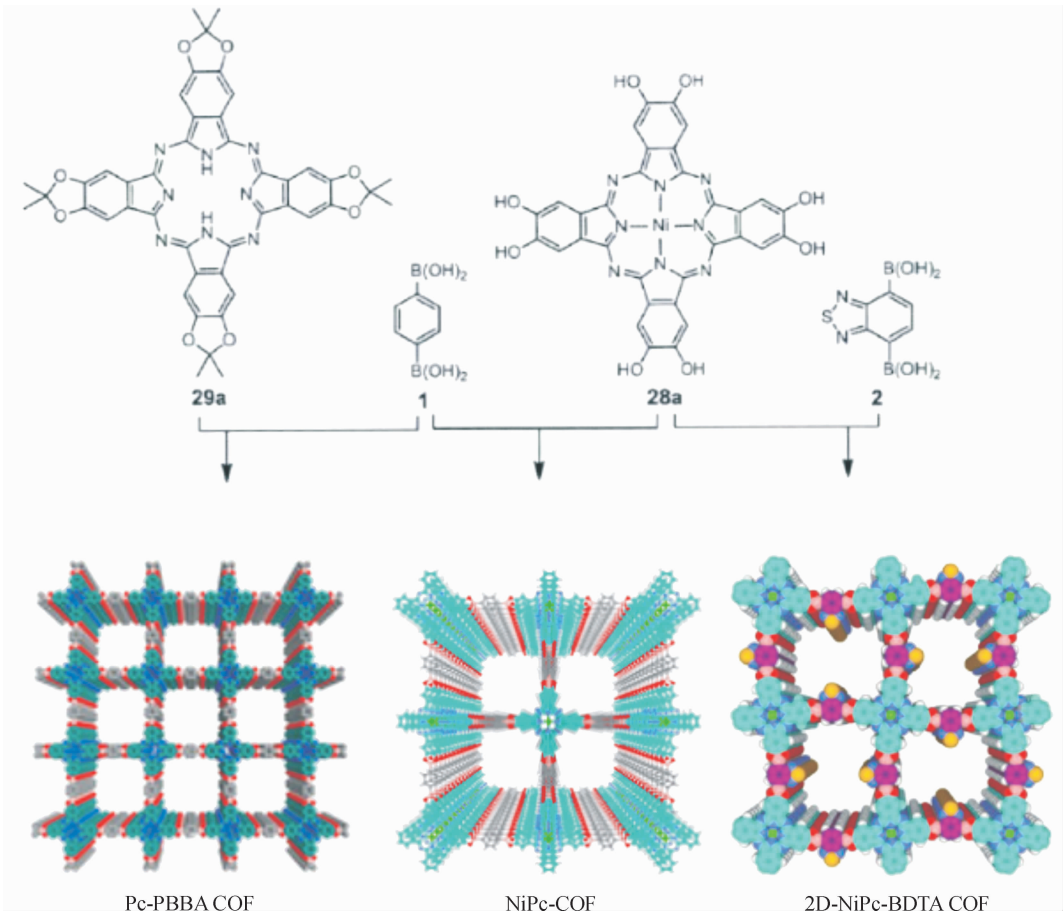


图 14 基于酞菁分子的 COFs 材料的设计合成^[31-33]
Fig. 14 Design and synthesis of phthalocyanine-based COFs^[31-33]

的不断发展,其构筑基元种类繁多,构建方式灵活,给 COFs 材料的合成带来极大的方便. 基于对 COFs 材料构筑基元的筛选和修饰,不仅能实现对 COFs 材料拓扑结构的可控性,还能对其材料孔径进行调

控.但是 COFs 材料也存在不足之处,目前需要解决如下关键科学与技术问题:(1) 现有的三维 COFs 材料构筑基元结构单一(主要集中在四面体型),需设计合成新的刚性骨架,开辟新的构建方式,设计合成新型 COFs 材料,满足不同领域的应用需求;(2) 当前 COFs 材料主要采用溶剂热方法合成,其对操作方法及反应条件要求较高,限制了 COFs 材料的工业化应用;(3) 现阶段对 COFs 材料在催化应用方面的研究不够深入,可以考虑将催化剂引入到 COFs 材料中,制成具有合适形状、尺寸和机械强度的催化载体,以适应工业反应器的操作要求,同时提高催化效率;(4) 目前 COFs 材料的报道侧重于对其比表面积和孔分布的研究,缺少对作为工程材料用的 COFs 材料的结构设计和材料力学性能及其调控机制的研究;(5) 在 COFs 材料制备过程中,对于反应所涉及到的催化剂效应、溶剂化效应、产物分离与提纯技术以及聚合反应过程的热力学、动力学等基础问题缺少系统研究。

综上所述,COFs 材料在合成及其应用方面的研究已经取得突破性的进展,与此同时,寻找新的构筑基元和构建方式,并对其反应本质进行系统研究,发展新的简便操作及合成方法,实现 COFs 材料在各个领域的广泛应用,仍是一个具有挑战性的课题。

参考文献:

- [1] COTE A P, EL-KADERI H M, FURUKAWA H, et al. Reticular synthesis of microporous and mesoporous 2D covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical*, 2007, 129(43): 12914-12915.
- [2] ROWAN S J, CANTRILL S J, COUSINS G R L, et al. Dynamic covalent chemistry[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 898-952.
- [3] COTE A P, BENIN A I, OCKWIG N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [4] YAGHI O M, O'KEEFFE M, OCKWIG N W, et al. Reticular synthesis and the design of new materials[J]. *Nature*, 2003, 423: 705-714.
- [5] OCKWIG N W, DELGADO-FRIEDRICHS O, O'KEEFFE M, et al. Reticular chemistry: occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2005, 38(3): 176-182.
- [6] EL-KADERI H M, HUNT J R, MENDOZA-CORTES J L, et al. Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2007, 316(5822): 268-272.
- [7] FENG X, DING X S, JIANG D L. Covalent organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41: 6010-6022.
- [8] THOMAS A. Functional materials: from hard to soft porous frameworks[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(45): 8328-8344.
- [9] DING S Y, WANG W. Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 42(2): 548-568.
- [10] JACKSON K T, REICH T E, EL-KADERI H M. Targeted synthesis of a porous borazine-linked covalent organic framework[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(70): 8823-8825.
- [11] 王蕾. 新结构共价有机框架材料的构建与性能研究[D]. 兰州: 兰州大学化学化工学院, 2014.
- [12] HONG X, JIA G, JIANG D L. Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts[J]. *Nature Chemistry*, 2015(7): 905-912.
- [13] URIBE-ROMO F J, HUNT J R, FURUKAWA H, et al. A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(13): 4570-4571.
- [14] ZHANG Y B, SU J, FURUKAWA H, et al. Single-crystal structure of a covalent organic framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135(44): 16336-16339.
- [15] 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]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 19524-19527.
- [16] KUHN P, ANTONIETTI M, THOMAS A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, 47(18): 3450-3453.
- [17] BOJDYS M J, JEROMENOK J, THOMAS A, et al. Rational extension of the family of layered, covalent, triazine-based frameworks with regular porosity[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(19): 2202-2205.
- [18] CAMPBELL N L, CLOWES R, RITCHIE L K, et al. Rapid microwave synthesis and purification of porous covalent organic frameworks[J]. *Chem Mater*, 2009, 21: 204-206.
- [19] FENG X, CHEN L, DONG Y, et al. Porphyrin-based two-dimensional covalent organic frameworks: synchronized synthetic control of macroscopic structures and pore parameters[J]. *Chem Comm*, 2011, 47(7): 1979-1981.
- [20] KAPPE C O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2004, 43(46): 6250-6284.
- [21] KAPPE C O, DALLINGER D. Controlled microwave heating in modern organic synthesis: highlights from the 2004-2008 literature[J]. *Mol Divers*, 2009, 13(2): 71-193.

- [22] NI Z, MASEL R I. Rapid production of metal-organic frameworks via microwave-assisted solvothermal synthesis [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(38): 12394-12395.
- [23] JHUNG S H, LEE J H, YOON J W, et al. Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability [J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 121-124.
- [24] SCHLAPBACH L, ZUTTEL A. Hydrogen-storage materials for mobile applications [J]. *Nature*, 2001, 414(3): 353-358.
- [25] BEN T, REN H, MA S Q, et al. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 121(50): 9621-9624.
- [26] FURUKAWA H, YAGHI O M. Storage of hydrogen, methane and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(25): 8875-8883.
- [27] 丁三元. 功能化共价有机框架材料: 设计合成、表征及应用 [D]. 兰州: 兰州大学化学化工学院, 2014.
- [28] DING S Y, GAO J, WANG Q, et al. Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction [J]. *Journal of the American Chemical*, 2011, 133(49): 19816-19822.
- [29] XU H, CHEN X, GAO J, et al. Catalytic covalent organic frameworks via pore surface engineering [J]. *Chem Comm*, 2014, 50(11): 1292-1294.
- [30] WAN S, GUO J, KIM J, et al. A belt-shaped, blue luminescent, and semiconducting covalent organic framework [J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2008, 47(46): 8826-8830.
- [31] SPITLER E L, DICHTER W R. Lewis acid-catalysed formation of two-dimensional phthalocyanine covalent organic frameworks [J]. *Nature Chemistry*, 2010(2): 672-677.
- [32] DING X, GUO J, FENG X, et al. Synthesis of metallophthalocyanine covalent organic frameworks that exhibit high carrier mobility and photoconductivity [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(6): 1289-1293.
- [33] DING X, CHEN L, HONSHO Y, et al. An n-channel two-dimensional covalent organic framework [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(37): 14510-14513.