“化茧成蝶”：动态共价重构蜕变更强有机功能材料

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/17886.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

“化茧成蝶”：动态共价重构蜕变更强有机功能材料。北京时间2022年4月6日晚23时，国际顶尖学术期刊《自然》在线发表了华东理工大学朱为宏教授、田禾院士研究团队与英国利物浦大学Andrew Cooper教授的合作研究成果，题为Reconstructed covalent organic frameworks，研究组提出了重构共价有机框架（Reconstructed COFs, RC-COFs）的全新概念，实现了共价有机框架材料结晶性和稳定性的完美兼顾。博士后张维伟为论文第一作者，华东理工大学为第一完成单位。

结晶困局——框架共价组装的核心挑战

共价有机框架（COFs）是新兴的晶态多孔材料，全部由轻质的有机分子基元完全通过共价键连接而形成二维或三维的网络结构，因而具有优异结构可裁剪性和功能可调性，以及低骨架密度、高孔隙率、开放的孔道结构等优点，在气体储存、吸附分离、光电转化、多相催化等功能应用中前景广阔。动态共价化学是COF材料定向设计的科学基础，赋予了共价组装过程的纠错能力，是同时取得结晶性和稳定性的关键。然而，结晶性与稳定性在COF材料的合成制备中往往顾此失彼：一方面，高结晶性COF框架合成所采用的可逆共价键容易在极端条件下分解，大大限制了其可应用的场景；另一方面，采用不可逆共价键虽可制备高稳定性的COF材料，但通常结晶性较差而难以挥发其应有的高性能。此外，COF材料合成所需的严格除氧操作也限制了其宏量制备和大规模推广应用。因此，高稳定、结晶性COF材料的合成策略和高效制备是该领域走向实用化的科学任务。

框架重构——更精准、更强的共价连接

借鉴了超分子化学纳米限域反应和动态共价化学的理念，研究团队巧妙地将框架结晶和不可逆聚合步骤分离，提出了重构共价有机框架的合成策略：利用可逆共价键将有机基元预组装成晶态框架，再进行合成后的限域重构，实现了高稳定性结晶COF在常规合成条件下的高效制备和可规模化生产。

在实际操作中，研究人员采用方向性强且可逆性高的尿素键作为共价绳索将分子基元预组装成高结晶性COF框架后，再利用水分子作为剪刀在更高的反应温度下剪断共价绳索，释放出氨气和二氧化碳后被保留下来的芳胺和醛的官能基元在纳米限域的框架中原位聚合和不可逆异构化，完成了高稳定性框架的预设性重构结晶。研究人员还通过准原位X射线粉末衍射监控样品结晶性并观测整个框架重构的过程；控制实验表明温度和水含量是诱导框架重构反应的两个关键要素。研究

人员还制备出一系列高结晶性的RC-COFs材料，验证了该策略的有效性和普适性。

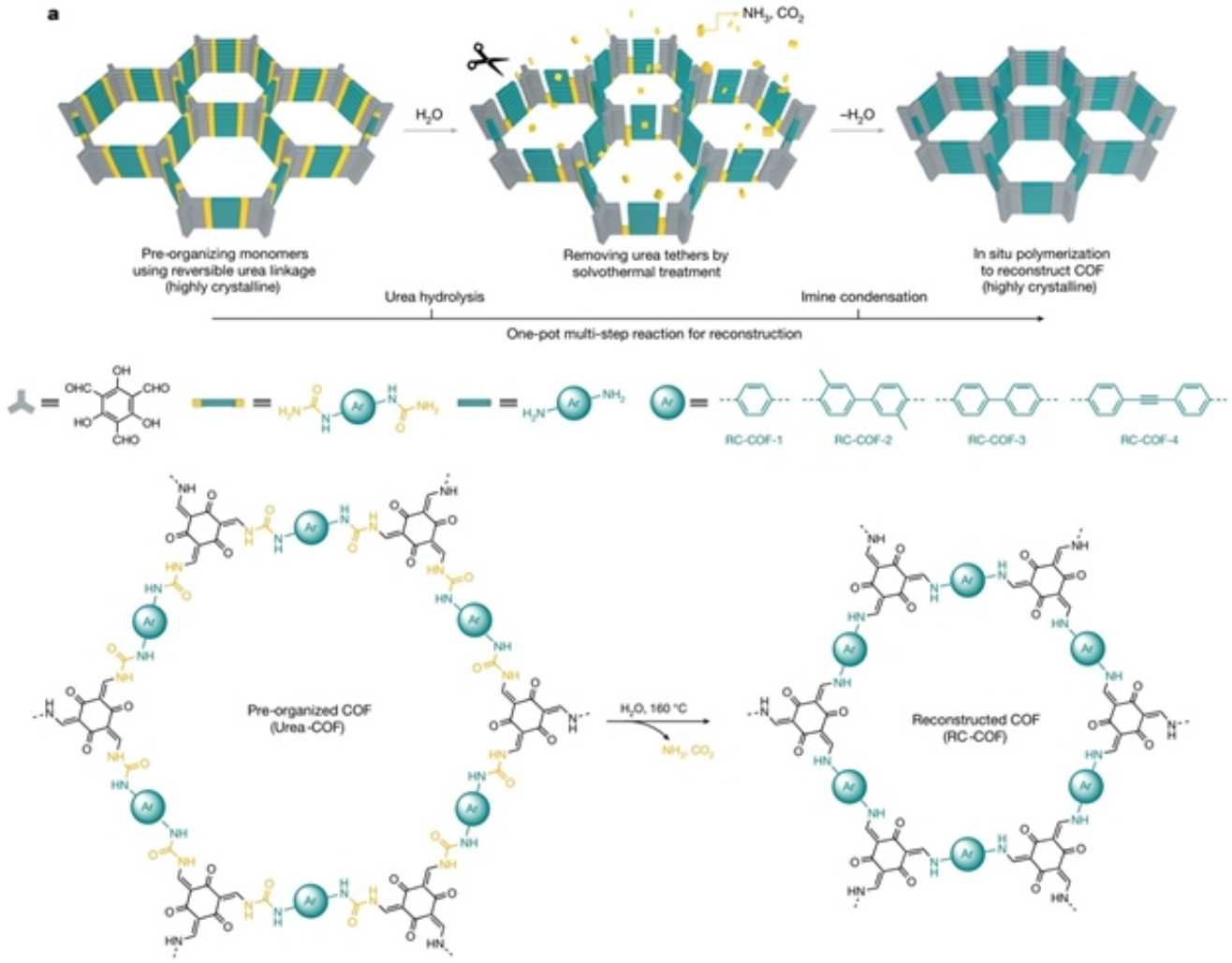


图1：框架重构：基于纳米限域反应和动态共价键，构筑兼具高结晶性和高稳定性的COF材料新策略

性能提升——更好的材料、更优的性能

按照重构方法制备的RC-COF材料与传统直接聚合方法制备的COF材料相比结晶性和多孔性得到了显著提升：比表面积提升最高可达4.5倍，孔容增大最多可达4倍。其中，RC-COF-1在273 K和1 bar条件下对二氧化碳的吸附容量达到了147 cm3 g-1（28.9 wt%），打破了其他所有COF的纪录。高结晶性不仅带来了更高比表面积和孔隙率，更赋予材料更加优越的光生载流子形成和传输能力。其中，RC-COF-1表现出27.98 mmol h-1 g-1的光催化产氢速率，是传统方法合成同构材料活性的4倍，成为目前光催化产氢活性最高的COF材料之一。该合成策略的巧妙之处还在于尿素基团引入提高了原料的抗氧化性，整个合成过程无需真空除氧操作，大大地简化了工艺流程和提高了生产效率。

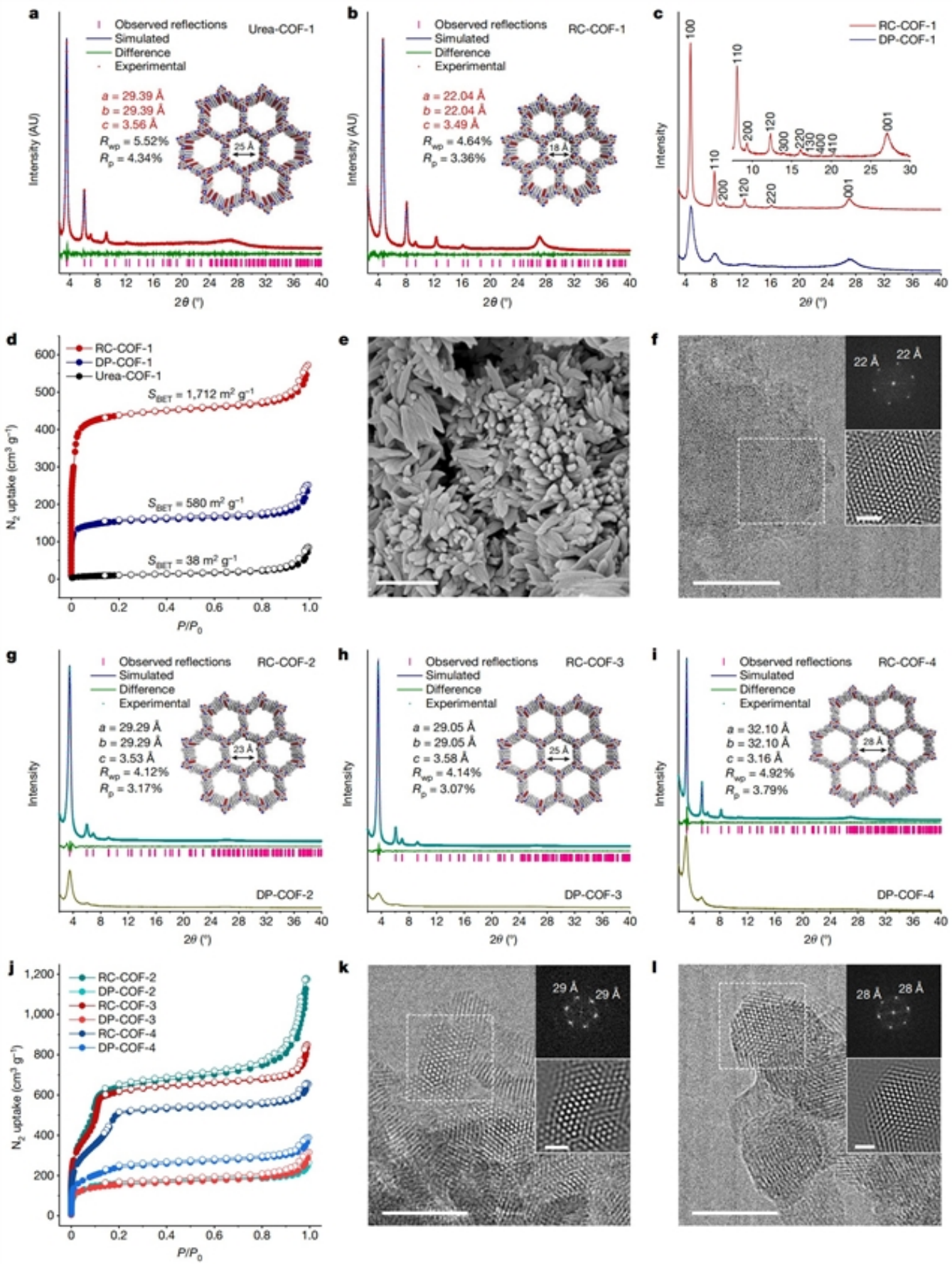

a
Observed reflections
Simulated
Difference
Experimental
Urea-COF-1
a = 29.39 Å
b = 29.39 Å
c = 3.56 Å
Rwp = 5.52%
Rp = 4.34%
25 Å
Intensity (AU)
2θ (°)
b
Observed reflections
Simulated
Difference
Experimental
RC-COF-1
a = 22.04 Å
b = 22.04 Å
c = 3.49 Å
Rwp = 4.64%
Rp = 3.36%
18 Å
Intensity (AU)
2θ (°)
c
RC-COF-1
DP-COF-1
100
110
200
120
300
220
130
400
410
001
Intensity
2θ (°)
d
RC-COF-1
DP-COF-1
Urea-COF-1
SBET = 1,712 m2 g−1
SBET = 580 m2 g−1
SBET = 38 m2 g−1
N2 uptake (cm3 g−1)
P/P0
e
f
22 Å
22 Å
g
Observed reflections
Simulated
Difference
Experimental
RC-COF-2
a = 29.29 Å
b = 29.29 Å
c = 3.53 Å
Rwp = 4.12%
Rp = 3.17%
23 Å
DP-COF-2
Intensity
2θ (°)
h
Observed reflections
Simulated
Difference
Experimental
RC-COF-3
a = 29.05 Å
b = 29.05 Å
c = 3.58 Å
Rwp = 4.14%
Rp = 3.07%
25 Å
DP-COF-3
Intensity
2θ (°)
i
Observed reflections
Simulated
Difference
Experimental
RC-COF-4
a = 32.10 Å
b = 32.10 Å
c = 3.16 Å
Rwp = 4.92%
Rp = 3.79%
28 Å
DP-COF-4
Intensity
2θ (°)
j
RC-COF-2
DP-COF-2
RC-COF-3
DP-COF-3
RC-COF-4
DP-COF-4
N2 uptake (cm3 g−1)
P/P0
k
29 Å
29 Å
l
28 Å
28 Å

图2：具有高结晶性的重构共价有机框架材料表征

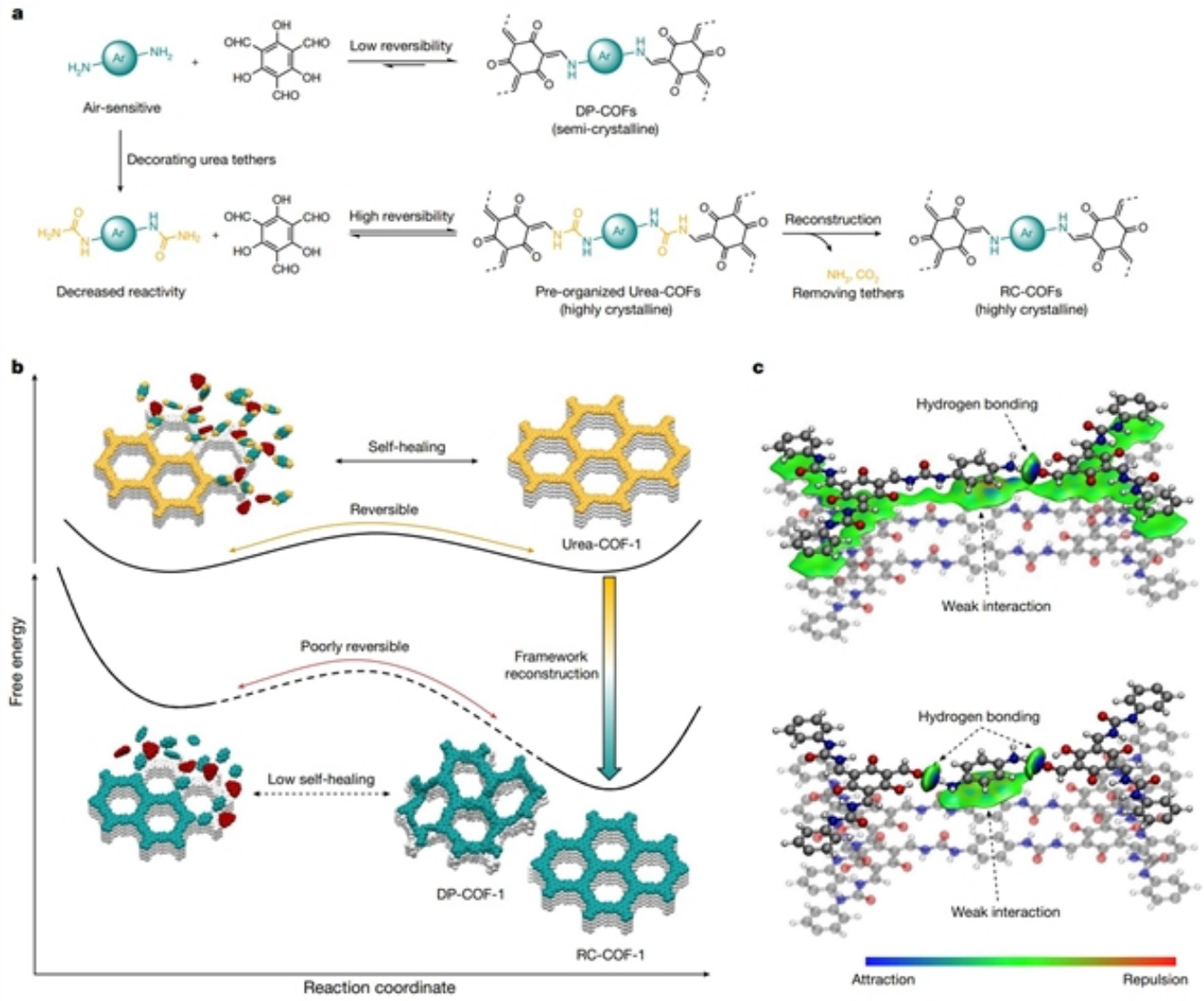


图3：理论计算辅助阐释重构合成方法

该研究工作的创新理念根源于化茧成蝶的中国优秀传统文化。通过弱的可逆共价键预组装成晶态的亚稳定共价框架再通过纳米限域反应形成更稳定的全新框架，类似于蝴蝶从幼虫结茧最后蜕变化成蝴蝶的过程。该研究提出的尿素基团作为一次性的、可逆、可移除的共价绳索（Disposable covalent tether）开辟了构筑兼具高结晶性和高稳定性COF材料的动态化学新范式。

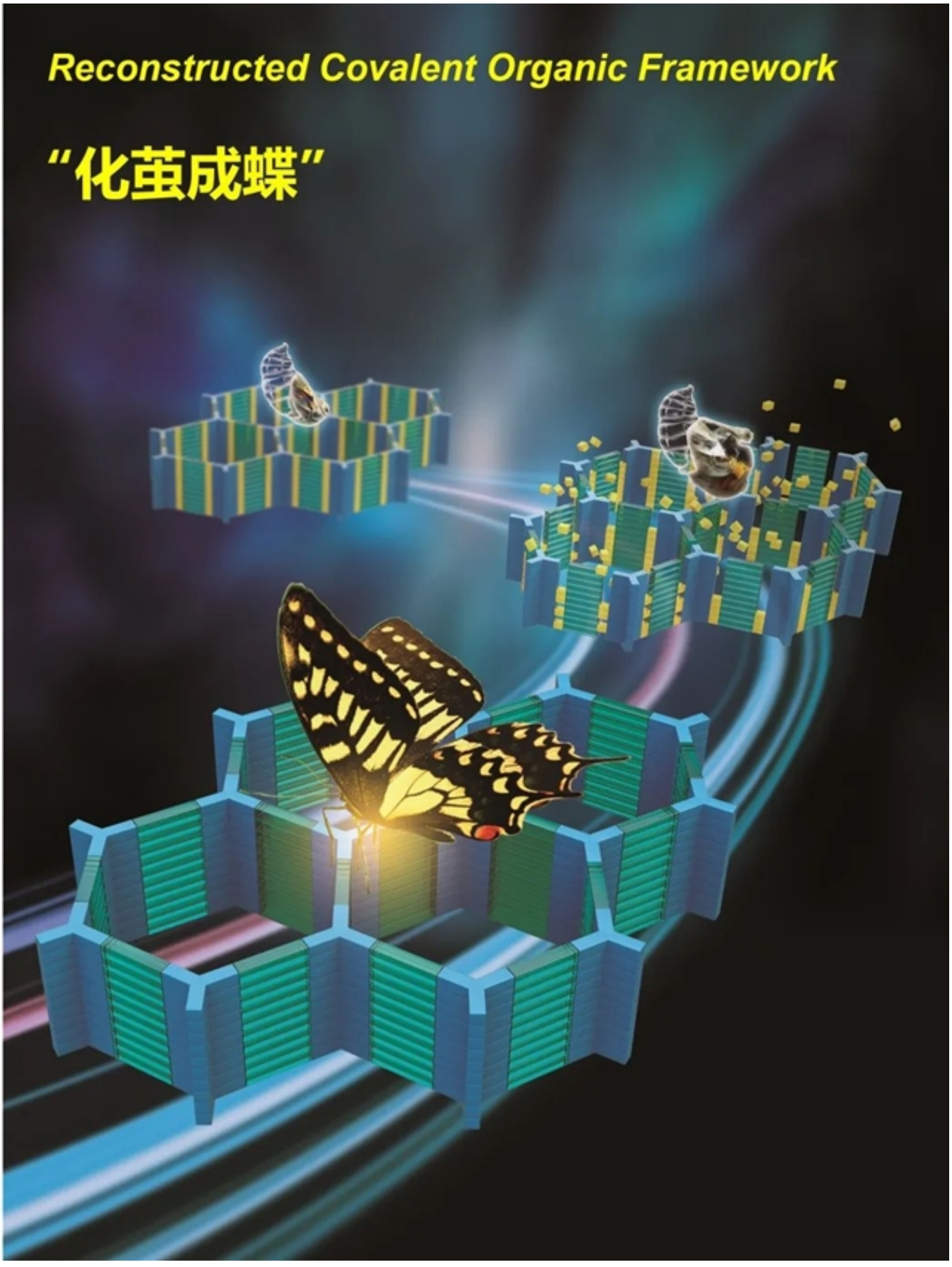

Reconstructed Covalent Organic Framework
“化茧成蝶”

图4：化茧成蝶——重构共价有机框架

毅然剪断牵挂，力求重塑自我。

一朝化茧成蝶，定当惊艳四座。

该论文是华东理工大学首次以第一通讯单位在Nature期刊上发表研究性论文，张维伟博士为论文第一作者，朱为宏教授和Andrew Cooper教授为论文通讯作者。研究工作得到了田禾院士的悉心指导，测试表征方面得到了上海科技大学章跃标教授和英国利物浦大学材料创新工场（Materials Innovation Factory）的大力支持。该研究工作还得到了国家自然科学基金基础科学中心项目、材料生物学与动态化学教育部前沿科学中心、上海市科技重大专项、费林加诺贝尔奖科学家联合研究中心等项目资助。（来源：科学网）

相关论文信息：https://doi.org/10.1038/s41586-022-04443-4

作者：朱为宏等 来源：《自然》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发