
上海有机所在发展共价有机框架新键连化学研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/18180.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！

共价有机框架（COFs）是一类通过共价键连接组成基元拓展形成的晶态有机多孔聚合物，近年来在吸附、分离、催化、传感、光电、纳米诊疗、能源储存与转化等领域展示出较大应用潜力。组成基元和连接键是COFs的两个结构要素，决定了其性质与功能，因此发展新的连接键化学是COFs领域发展的核心推动力之一。中国科学院上海有机化学研究所研究员赵新课题组长期致力于晶态有机多孔聚合物的设计与合成，在发展COFs新的键连化学方面开展了持续研究，继2019年该课题组报道新的COFs构筑键连方式——缩醛胺键连构筑COFs后（*J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 14981），最近在COFs键连化学方面又取得新进展，实现了偶氮键连COFs的合成，发展出-N=N-这一新的COFs连接键化学，相关研究成果以Toward azo-linked covalent organic frameworks by developing linkage chemistry via linker exchange为题，发表在《[自然-通讯](#)》（*Nature Communications*, DOI: 10.1038/s41467-022-29814-3）上。偶氮键具有光致异构等特性和优异的光电功能，在材料科学、超分子化学、染料等领域得到广泛应用。然而，偶氮键的构筑反应可逆性较低，不利于缺陷结构自修复，因此较难通过常规单体缩聚的方法获得结晶性的聚合结构。为此，该课题组提出利用他们先前建立的基于连接体交换的“COF-to-COF”转化策略（*J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 6736），通过前体COF的模板作用引导产物COF结构的形成，以克服结晶问题。基于该思路，研究人员以亚胺键连的COFs为前体，将其与对二亚硝基苯发生反应，将亚胺COFs结构中来自于对苯二甲醛的单元原位替换，从而实现了COFs中-C=N-连接键向-N=N-连接键的转化，得到对应框架结构的偶氮COFs。通过FT-IR光谱、¹³C固体核磁共振波谱、Raman光谱、X射线粉末衍射、X射线光电子能谱、氮气吸脱附测试以及水解实验等系列实验表征，研究人员确证了亚胺COFs到偶氮COFs的转化。基于此，研究人员对比了亚胺COFs和偶氮COFs的光物理性质和光催化能力差异，发现偶氮COFs具有更窄的光学带隙以及不同于亚胺COF的光催化降解有机染料性能，表明将亚胺连接键转化为偶氮连接键后对COF的性质带来较大改变。该工作建立了偶氮COFs的合成方法，首次实现了偶氮键连COFs的合成，丰富了COFs的连接键化学，实现了新类型晶态多孔共轭高分子的创制，并为发展新的COFs连接键化学提供了有效途径，可用于发展难以通过单体聚合来构筑的COFs键连方式。研究工作得到国家自然科学基金委、上海市科委和上海有机所的支持。

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](http://www.iikx.com)转发