

宁波材料所在碳碳双键连接的二维共价有机框架研究中获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/19436.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！

碳碳双键连接的二维共价有机框架 (v-2D-COFs) 具有分子结构的可设计性、高比表面积、规整的孔道结构等诸多优点。相比于已大量研究的亚胺键和硼酸酯键连接的COFs, v-2D-COFs具有出色的面内共轭和高化学稳定性等优势, 是一类先进的多孔有机半导体材料, 在光电催化、化学传感、吸附分离、海水淡化、贵金属提取等领域具有重要应用前景。迄今为止, v-2D-COFs已通过氰基诱导的Knoevenagel缩聚、吡啶衍生物诱导的羟醛缩聚和Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) 等聚合反应成功合成。然而目前用于v-2D-COFs化学反应和单体种类十分有限 (Acc. Mater. Res. 2021, 2, 4, 252), 已成功合成出的v-2D-COFs种类稀少, 使得v-2D-COFs的物理化学性质和应用基础性能研究面临严重阻碍。

针对这一现状, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所研究员张涛团队对碳碳双键连接的二维共价有机框架材料的设计合成及物理化学性质进行了深入研究。近期, 该团队提出了一种苯并二恶唑诱导的羟醛缩聚反应, 用于构建具有反式和顺式构型的两种新型同分异构苯并二恶唑桥连的v-2D-COFs (命名为v-2D-COF-NO1和v-2D-COF-NO2) (图1)。得益于新型单体 (t-MBO/c-MBO) 的合理设计, 通过羟醛缩聚反应合成的v-2D-COFs展现了高度有序的晶体结构和宽范围光吸收, 并拥有超高的比表面积和均一的孔径分布等结构特征 (图2)。

在进一步实验中发现, 顺反异构的苯并二恶唑赋予了两种v-2D-COFs迥异的光电性能和光催化水解制氢性能 (从光吸收和发射到电荷转移等特性)。当用作光电极时, v-2D-COF-NO1在0.3V vs. RHE和AM 1.5G光强照射下表现出达 $\sim 18 \mu\text{A cm}^{-2}$ 的稳定光电流, 是v-2D-COF-NO2的两倍 ($\sim 9.1 \mu\text{A cm}^{-2}$)。当使用Pt作为助催化剂时, 在相同条件下v-2D-COF-NO1的光催化析氢速率约为 $1.97 \text{ mmol h}^{-1}\text{g}^{-1}$, 高于v-2D-COF-NO2 ($\sim 0.86 \text{ mmol h}^{-1}\text{g}^{-1}$) (图3)。

该研究通过顺反异构苯并二恶唑诱导的羟醛缩聚丰富了碳碳双键连接的二维共价有机框架体系, 并提出分子异构化调控v-2D-COFs半导体材料光电特性的新见解。相关成果以 Direct Construction of Isomeric Benzobisoxazole-Vinylene-Linked Covalent Organic Frameworks with Distinct Photocatalytic Properties 为题发表在 Journal of the American Chemical Society 上。

该研究得到国家自然科学基金、浙江省杰出青年基金、浙江省领军型创新创业团队等项目支持。

[论文链接](#)

图1 设计合成碳碳双键连接的顺反异构苯并二恶唑共价有机框架

图2 v-2D-COFs晶体结构表征

图3 v-2D-COFs光电性能及光催化制氢实验

研究团队单位：宁波材料技术与工程研究所

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