上海有机所在异孔共价有机框架研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/9014.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！

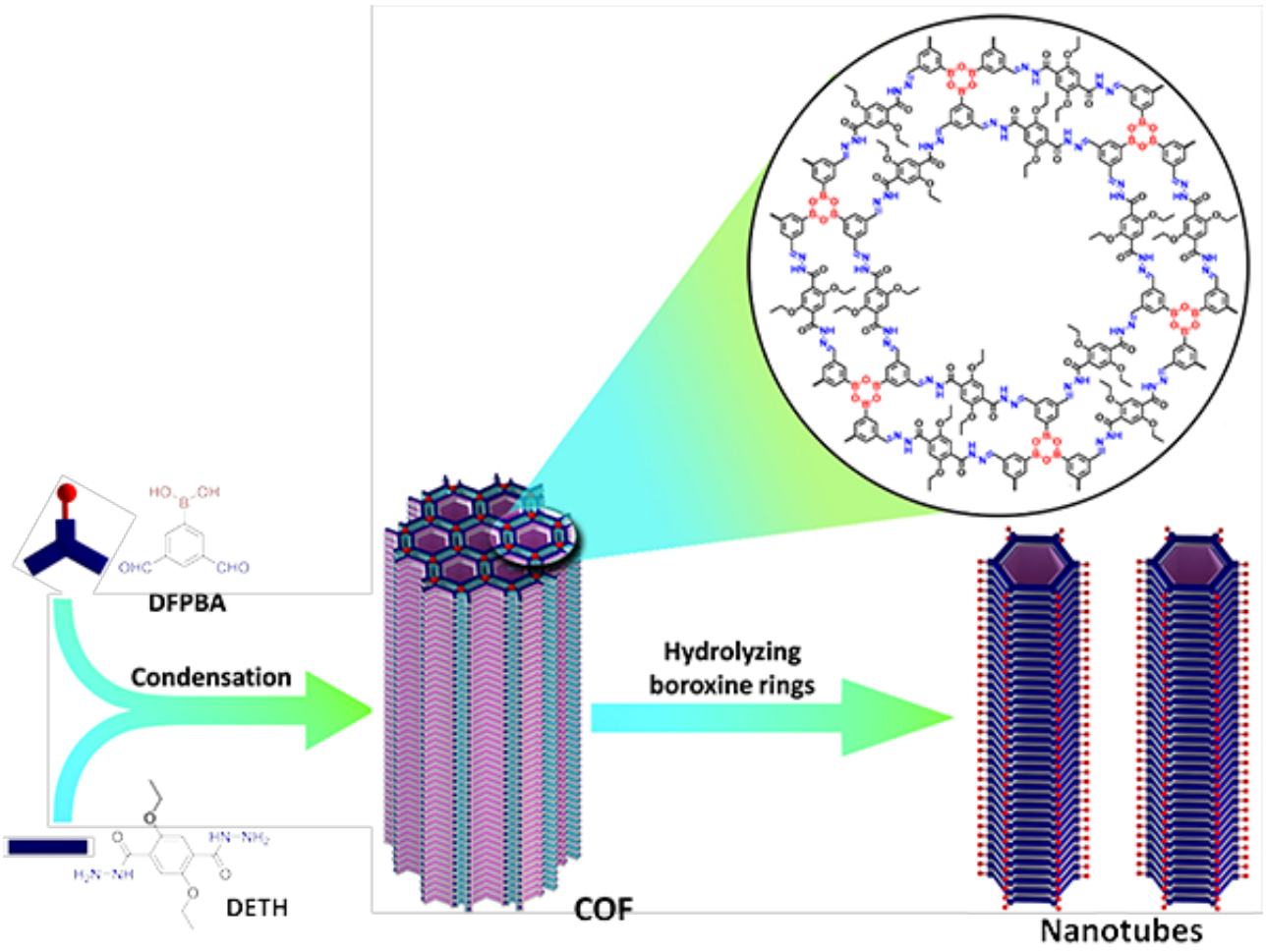
共价有机框架（Covalent Organic Frameworks, COFs）是一类结构规整的结晶性有机多孔聚合物，由构筑基元通过共价键连接形成拓展的二维或三维网格结构。其结构特点是内部周期性分布高度规整、纳米尺度的孔道，这些孔道的大小和形状可通过改变构筑基元的尺寸及对称性来进行精确调节。基于其多孔性和骨架的共轭性，COFs在物质储存与分离、催化、传感、载体以及光电材料等领域均有广泛应用，其新应用的探索与开发一直是该领域备受关注的前沿。中国科学院上海有机化学研究所有机功能分子合成与组装化学重点实验室赵新课题组一直致力于有机多孔材料研究，最近他们发展出了COFs一种全新的应用：选择性水解二维共价有机框架制备有机纳米管（*J. Am. Chem. Soc.*2020, 142, 70.）。

基于二维COFs中多孔二维片层通过堆积形成相互平行排列、独立的一维孔道这一结构特点，他们从一个新的视角去理解二维COFs，将其视为有序排列的“纳米管阵列”，因此选择性地“拆卸”二维COFs就可能成为获得纳米管的一条途径。与目前纳米管基本是从原子/分子出发经由合成或组装来获得的“自下而上”策略不同，这一以二维COFs为前体制备有机纳米管是一种“自上而下”的制备方法。此外，由于这些纳米管来自于二维COFs的孔道，而COFs的结构具有高度的可设计性、精确性及有序性，通过这种方法构筑的纳米管将具有精确可控/可调的管径和形状。

上述思路的成功实现得益于该课题组所发展的新类型COFs结构：异孔共价有机框架（Heteropore COFs）（*J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 15885; 2016, 138, 4710; 2017, 139, 6736; 2019, 141, 14981. *Nat. Commun.* 2019, 10, 4609.）。这类COFs在同一聚合结构中周期性分布不同类型的纳米孔，具有精确可控的等级孔结构，不同的孔道可具有不同的物理、化学性质，是实现选择性“拆卸”的理想前体。基于这一设计，他们首先利用正交反应策略构筑了同时含有腙键和硼氧键两种动态共价键的双孔COF，它具有不同种类及性质的等级孔结构，其中一种孔道完全由腙键连接单体而形成，另外一种孔道则是由硼氧键（形成硼氧六环）连接前者而成。利用这两种动态共价键水解稳定性的差异，选择性水解硼氧键而保留腙键，成功实现了有机纳米管的制备（如图）。利用交联后的COF作为前体，还进一步实现了高稳定性纳米管的制备。

该研究不但发展出了COFs一种新的应用，也首次展示了异孔COFs由于具有等级孔结构而表现出的不同于均一孔COFs的独特性质与应用（均一孔COFs由于全同的孔道结构而无法实现选择性水解）。这一策略提供了一种“自上而下”制备有机纳米管的方法，得益于二维COFs的结构可设计性、精确性和高度有序性，这些来源于二维COFs孔道的纳米管的直径及形状可被精确调控。

该论文第一作者为赵新课题组博士生梁荣冉。上述研究工作得到中科院战略性先导科技专项（B类）、国家杰出青年科学基金和上海市科委的资助。



选择性水解二维异孔COF制备有机纳米管示意图

研究团队单位：上海有机化学研究所

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转发