

· 专论 ·

基于超临界溶剂热法的共价有机框架单晶超快制备

孙江 彭兰 魏大程*

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程国家重点实验室 上海 200433)

摘要 结晶聚合物材料的性质和应用在很大程度上取决于它们的结晶度. 快速制备高结晶度或单晶聚合物材料不仅有利于研究其结构-性能关系, 同时可以拓展其实际应用领域. 然而, 通过聚合将有机小分子高效精确地组装成单晶聚合物是一项具有挑战性的任务. 为了解决这个问题, 我们课题组开发了一种超临界溶剂热法来实现聚合物单晶的超快制备. 该方法使用超临界二氧化碳作为反应介质, 由于其具有高扩散率和低黏度, 所以该方法极大地提高了聚合物晶体的生长速率. 本专论回顾了共价有机框架材料的发展及常用合成方法, 以及在单晶制备方面面临的挑战. 从超临界流体的基本性质和应用、超临界溶剂热法的机理和优势、制得的共价有机框架单晶的结构表征和性质测试等方面系统介绍了基于超临界溶剂热法的聚合物单晶超快制备. 最后, 对超临界溶剂热法合成聚合物单晶面临的挑战和发展方向进行了展望.

关键词 超临界溶剂热, 聚合物, 单晶, 共价有机框架, 快速制备

引用: 孙江, 彭兰, 魏大程. 基于超临界溶剂热法的共价有机框架单晶超快制备. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24032

Citation: Sun, J.; Peng, L.; Wei, D. C. Ultra-fast supercritically-solvothermal polymerization for large-sized covalent organic framework single crystals. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24032

一般来说, 小分子通过聚合反应制备高分子材料倾向于产生无定形或结晶性较差的聚合物. 另外, 单晶的生长比无定形或多晶材料要耗时得多, 并且得到的单晶尺寸往往较小. 与其他晶体相比, 通过共价键构建的晶体材料在高效和精确制备方面面临更大的挑战, 这是因为共价键键能较高, 其形成和断裂比其他连接(例如氢键)具有更低的可逆性, 因此不利于生长过程中对缺陷的修复^[1-3]. 正因如此, 单晶生长通常需要更加苛刻的条件, 如高温或高压, 和更长的合成时间. 为了获得高质量的单晶, 通常做法为降低聚合速率并延长生长时间^[4,5]. 因此, 尽管共价键赋予了聚合物晶体材料更高的稳定性, 但同时它给单晶聚

合带来了巨大的挑战, 研究人员通常要在合成时间和晶体尺寸及质量方面做出取舍^[6].

在聚合物制备过程中, 单体分子之间通过聚合反应形成共价键连接的聚合物, 在这一过程中通过共价键的断裂和重连进行聚合物缺陷的修复较为困难^[7]. 另外, 高分子聚合物通常具有长链或支链结构, 并且由于较强的相互作用分子链之间很容易发生缠结, 因而得到的聚合物通常为无定形或者多晶结构, 很难得到单晶结构. 特别是对于具有高度复杂结构的共价有机框架(COFs)材料, 由于层内的共价键与层间的 π - π 相互作用共存, 并且二者强度不同, 因此合成COFs单晶更为困难. 目前较为常用的COFs材料

庆祝复旦大学高分子科学系成立30周年专辑; 2024-02-08收稿, 2024-03-11录用, 网络出版; 国家重点研发计划项目(项目号2018YFA0703200)、国家自然科学基金(基金号61890940)、上海市优秀学术带头人项目(项目号23XD1420200)和重庆市巴渝学者项目(项目号DP2020036)资助.

* 通信联系人, E-mail: weidc@fudan.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24032

合成方法为溶剂热法,该方法通常需要在高温条件下反应数天,得到的COFs晶粒尺寸通常只有几十到几百纳米,要得到微米级COFs单晶需要15天到几十天的时间.这些都限制了COFs材料在电子学领域的应用以及大规模工业化生产.

1 现有的COFs材料制备方法

COFs材料是一种新型的多孔有机聚合物晶体材料^[8-12],通常由小分子单体通过可逆反应聚合而成,具有密度低、孔隙率高、结构可控、功能可调等优点,因此被广泛应用于气体吸附与分离、催化、膜过滤以及光电器件等领域^[13-16].COFs材料结构的有序性对其性质有较大影响,目前制备COFs材料的常用方法为溶剂热法,该方法通常需要高温,并且反应时间长,得到的COFs材料通常为多晶或纳晶,很难得到大尺寸高质量的单晶COFs材料,这极大地限制了COFs材料的应用,特别是在光电器件领域的应用.经过近二十年左右的发展,研究人员提出了各种制备COF材料的方法,简要介绍如下.

1.1 溶剂热法

这是制备COFs最常用的方法^[17-19].首先将一种或多种预先设计的单体溶解或分散在有机溶剂或混合溶剂中,然后在高温下的封闭系统中发生聚合反应.为了获得高度结晶的产品,该方法生长时间通常为几天.尽管溶剂热法是COFs生长的通用方法,但通过该方法得到的产物通常是晶粒尺寸为数十或数百纳米的多晶粉末,若要通过该方法制备COF单晶,生长时间需要延长到数十天.一般来讲,通过溶剂热法得到的COFs终产物为热力学稳定产物.但在这一过程中,还会产生很多低聚物和无定形聚合物,并且得到的COFs中会含有缺陷,这就需要通过可逆反应,即连接键的断开和重连,对缺陷进行修复,从而得到结晶性高的COFs.有机溶剂通常具有较大的黏度,这会阻碍反应过程中的传质过程及缺陷修复,因此需要较长的反应时间.

1.2 离子热法

离子热法使用熔融盐或离子液体作为反应媒介来制备结晶聚合物^[20-23].该方法通常以氰基化合物为反应单体,以熔融盐,例如 $ZnCl_2$,为反应介质.氰基化合物可以很好地溶解在熔融 $ZnCl_2$ 中,并且有较高的热稳定性,因此该方法

有利于制备基于三嗪的COFs.基于此方法,研究人员成功制备了一系列COF材料.离子热法可以在24~40 h内制备多晶COFs.与溶剂热法相比,相对苛刻的反应条件限制了可用单体的范围,从而限制了离子热法的实际应用.

1.3 微波合成法

该方法以微波加热为基础,具有反应速度快、产率高、能耗低等优点^[24,25].微波的高频电场可以促进反应物中极性分子或离子的转动,从而实现高效的内部加热,这一过程与溶剂热和离子热等加热方式是不同的.因此,它可以用于快速合成结晶聚合物.该方法将COF生长时间缩短到20 min,得到的产物的晶粒尺寸可达数百纳米.与溶剂热法相比,通过该方法制备的样品具有更高的表面积,表明微波合成法所制备的COF材料具有较高的质量.

1.4 机械化学法

与传统的溶剂热法相比,机械化学法已成为制备聚合物晶体的绿色合成方法^[26,27].其具有成本低、操作简单和环境友好等优点.在无溶剂工艺中,只需将单体加入研钵中,并在室温下用研杵研磨一段时间,即可制备得到COFs材料.虽然有研究提出研磨过程中形成的低共熔混合物中间相会促进共价键的形成,但是机械化学法的作用机制还有待进一步研究.

除了以上几种比较常见的COFs制备方法,研究人员还开发了其他方法来制备结晶聚合物材料,例如声化学聚合^[28,29]、电子束辐照^[30]、界面聚合^[31-33]和光化学聚合^[34-36].通过这些方法制得的COFs通常为多晶聚合物,即它们是由大小和取向不同的微晶随机堆叠在一起形成的多晶粉末^[37-40].

近年来,研究人员实现了聚合物单晶的溶剂热合成,并对其结构进行了研究.2018年, Ma等合成了亚胺连接的3D-COF单晶,并通过单晶X射线衍射表征了其结构^[4].合成3D-COF单晶的关键因素是添加反应调节剂,例如苯胺,它减缓了反应并促进了席夫碱缩合的可逆性.基于此方法,3D-COF单晶的生长时间为30~40天,得到的COF单晶尺寸大小为100 μm 左右.同年, Dichtel及其合作者开发了一种改进的溶剂热法,并通过两步种子生长法制备了2D-COF单晶^[5].在该方法中,研究人员将单体缓慢添加到预制备的COF

胶体悬浮液中，制备得到了微米大小的COF单晶。与多晶COF相比，该方法得到的单晶产品表现出了更高的瞬态吸收光谱信号质量。到目前为止，只有少数研究报道了COF单晶的生长^[41~43]。通过这些方法制备COF单晶通常需要几天或几周的生长时间，因此不利于大规模生产，从而阻碍了这些结晶聚合物材料的实际应用。COF单晶较难制备，主要因为COFs通常为热力学产物，但在聚合和结晶过程中常伴有动力学产物的生成，从而降低COFs的结晶性，为了减少副产物，常需要延长反应时间或降低反应速率。对于COF单晶，这一过程更加复杂。为了解决这一问题，我们课题组开发了一种超临界溶剂热法，实现了聚合物单晶的超快制备。

2 超临界溶剂热法

2.1 超临界流体

当温度和压力超过临界点时，一种物质将变成超临界流体(SCFs)。在超临界状态下，液体和气体之间的界面消失，物质同时具有类液体性质和类气体性质^[44,45]，这将对反应动力学产生很大影响(图1)。此外，SCFs的物理化学性质，如扩散系数、介电常数和密度，对温度和压力高度敏

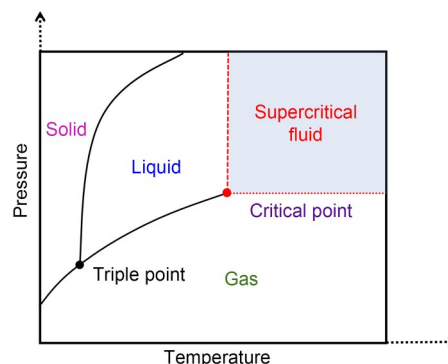


Fig. 1 Phase diagram of supercritical fluid.

感，尤其是在临界点附近。因此，在SCFs中的反应通常会产生结构和性质不同于有机溶剂中合成的产物。迄今为止，SCFs已被用于工业生产和实验室研究，如纳米材料的制备、药物的生产以及聚合物的合成与加工等^[46,47]。

2.2 超临界溶剂热法制备COF单晶

基于SCFs的以上特点，我们课题组以超临界二氧化碳(sc-CO₂)为反应媒介，发展了超临界溶剂热法，实现了大尺寸聚合物单晶(例如COF单晶)的超快制备(图2)。得到的COF单晶包括二维COF和三维COF；既有B-O连接COF，也包括C=N连接COF，证明了该方法的普适性^[48,49]。本文中，通过超临界溶剂热法得到的COF，我

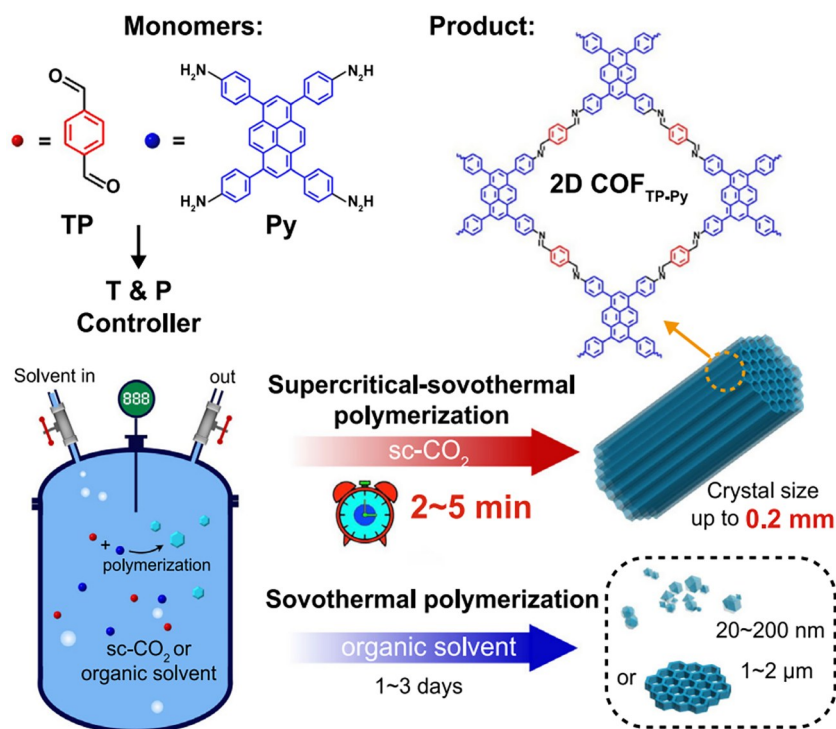


Fig. 2 Schematic of the synthesis of COF single crystals by supercritically-solvothermal method (Reprinted with permission from Ref.[48]; Copyright (2021) Nature Publishing Group).

们称为 sc-COF; 通过溶剂热法得到的 COF, 称为 os-COF. 其中, 2D-COF 单晶的生长速度达到了 $40 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$; 3D-COF 单晶的生长速度达到了 $35 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. 鉴于超临界参数的可调性, 该方法可以通过调节反应温度和压力, 以实现在短时间内合成各种晶体材料, 满足实验室研究和工业生产的要求, 拓展高结晶性聚合物材料在分离、储存及传感等方面的应用^[50-52].

为了制备具有特定拓扑结构的 COF 单晶, 我们基于网状化学原理选择单体, 并通过席夫碱缩合和硼酸酯化等可逆反应进行单体聚合. 该方法以正丁醇作为助溶剂以充分分散单体并促进单晶的生长, 使用浓度为 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸(HAc)水溶液作为催化剂. 对于具有不同连接和结构的 COFs, 可以通过调节反应时间、温度和压力来制得高结晶性的产物.

通过该方法, 我们成功制得 6 种具有不同拓扑结构和连接的 COFs, 包括 2D C=N 连接的 $\text{COF}_{\text{TP-Py}}$ 和 $\text{COF}_{\text{TB-BA}}$, 2D B-O 连接的 COF_5 , 以及 3D C=N 链接的 COF_{300} 、 COF_{320} 和 COF_{TPE} . 通过 OM、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)图像可以看出, 所有合成的 sc-COF 都具有棒状形貌, 同时具有较高的产量和微米尺寸的长度, 与多晶 os-COF 无序聚集的形貌不同. 例如, 尺寸高达 $200 \mu\text{m}$ 的 $\text{sc-COF}_{\text{TP-Py}}$ 和尺寸为 $110 \mu\text{m}$ 的 $\text{sc-COF}_{\text{TPE}}$ 可以在 5 min 内合成. 相反, 即使在溶剂热法生长 3 天后, $\text{os-COF}_{\text{TP-Py}}$ 和 os-COF_{300} 的晶粒尺寸也为数十或数百纳米. 傅里叶

红外变换光谱(FTIR)证实了 $\text{sc-COF}_{\text{TP-Py}}$ 和 sc-COF_{300} 的聚合反应. 1620 cm^{-1} 处的谱带验证了 C=N 键的形成, 与 os-COF 的结果一致. 通过测量 77 K 下的 N_2 气体吸附来评估 $\text{sc-COF}_{\text{TP-Py}}$ 的孔隙率, 得到了 IV 型等温线, 表明 $\text{sc-COF}_{\text{TP-Py}}$ (生长 5 min) 具有介孔结构, 表面积约为 $1710 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 与 $\text{os-COF}_{\text{TP-Py}}$ ($1947 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 生长 3 天) 的表面积相当. sc-COF_{300} 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱显示出与 os-COF_{300} 一致的峰, 表明这 2 种材料的化学结构相同. 以上结果表明, 通过超临界溶剂热法, COF 单晶可以在分钟级时间内制备得到.

通过粉末 X-射线衍射(PXRD)对 COF 单晶的晶体结构进行了表征. 对于 2D COFs ($\text{sc-COF}_{\text{TP-Py}}$ 、 $\text{sc-COF}_{\text{TB-BA}}$ 和 sc-COF_5), 其特征峰与 AA 堆叠模式的模拟结果非常一致(图 3). 生长时间为 2~5 min 时, sc-COFs 即显示出高强度衍射峰, 并且与生长时间为 8~12 h 得到的 sc-COF, 以及生长时间为 3 天时得到的 os-COF 的 PXRD 图谱相似. PXRD 结果证明, 以 sc-CO_2 为反应介质, 高结晶度的 COF 单晶可以在分钟级时间内获得.

为了进一步评估 COF 单晶的晶体质量, 我们测量了 PXRD 峰的半峰宽(FWHM) (图 4). 对于 $\text{sc-COF}_{\text{TP-Py}}$, 当反应时间分别为 5 min、2 h 和 8 h 时, 其(110)峰的 FWHM 分别达到 0.39° 、 0.35° 和 0.34° (图 4). FWHM 在不同反应时间的小偏差证明了高质量的 COF 单晶可以在几分钟内获得. 对于生长时间为 4 h 的 $\text{os-COF}_{\text{TP-Py}}$, 其(110)峰的 FWHM 为 0.62° . 要获得 FWHM 约为 0.35° 的高质

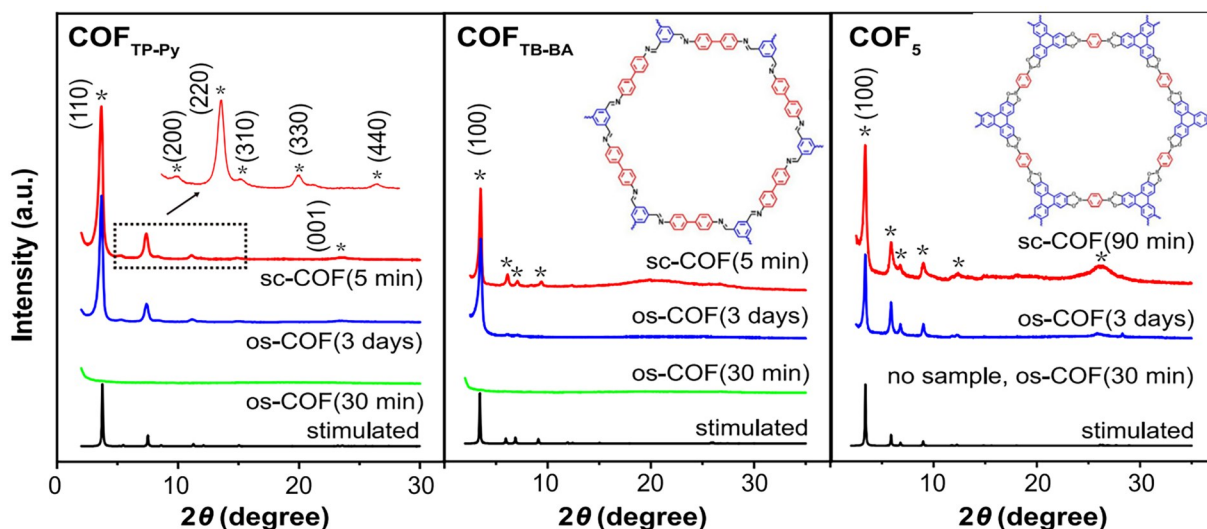


Fig. 3 PXRD patterns of sc-COFs (5 or 90 min), os-COFs (3 days), os-COFs (30 or 90 min) and the simulated patterns (Reprinted with permission from Ref.[48]; Copyright (2021) Nature Publishing Group).

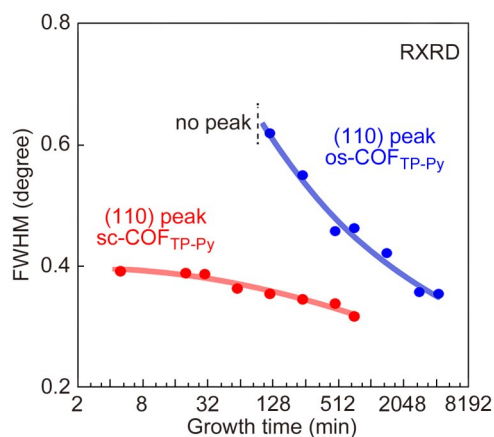


Fig. 4 FWHM of sc-COF_{TP-Py} (110) and os-COF_{TP-Py} (110) peaks as a function of growth time (Reprinted with permission from Ref.[48]; Copyright (2021) Nature Publishing Group).

量 os-COFs, 反应时间需要延长至 1~3 天. 以上结果表明, 在 sc-CO₂ 中生长数分钟得到的 COF 具有与用溶剂热法生长数小时至数天得到的 COF 相当或更高的晶体质量, 表明了超临界溶

剂热法在 COF 材料快速制备中的巨大优势.

3 COF 单晶的表征及性质研究

为了进一步对 COF 单晶结构进行表征, 进行了高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)和选区电子衍射(SAED)测试. HR-TEM 图像和 SAED 条纹均说明了 sc-COF 晶体的高结晶度. 对于 2D COFs, 沿长轴方向可以清晰地观察到晶格条纹, 其间隔为 2.0 nm (sc-COF_{TB-BA})、2.4 nm (sc-COF₅)、1.8 或 2.3 nm (sc-COF_{TP-Py}), 分别对应于 COF_{TB-BA} (100)、COF₅ (100) 和 COF_{TP-Py} (020) 或 (110) 晶面(图 5).

HR-TEM 图像同时显示了沿[001]方向的层间堆叠和微孔取向. 截面 HR-TEM 成像显示了清晰的 sc-COF_{TB-BA} 的晶格条纹, 其快速傅里叶变换(FFT)具有特征的六重对称图案. 此外, 对同一样品的不同位置进行 SAED 测试可以得到相同的 SAED 图案, 证明了通过超临界溶剂热法得到的

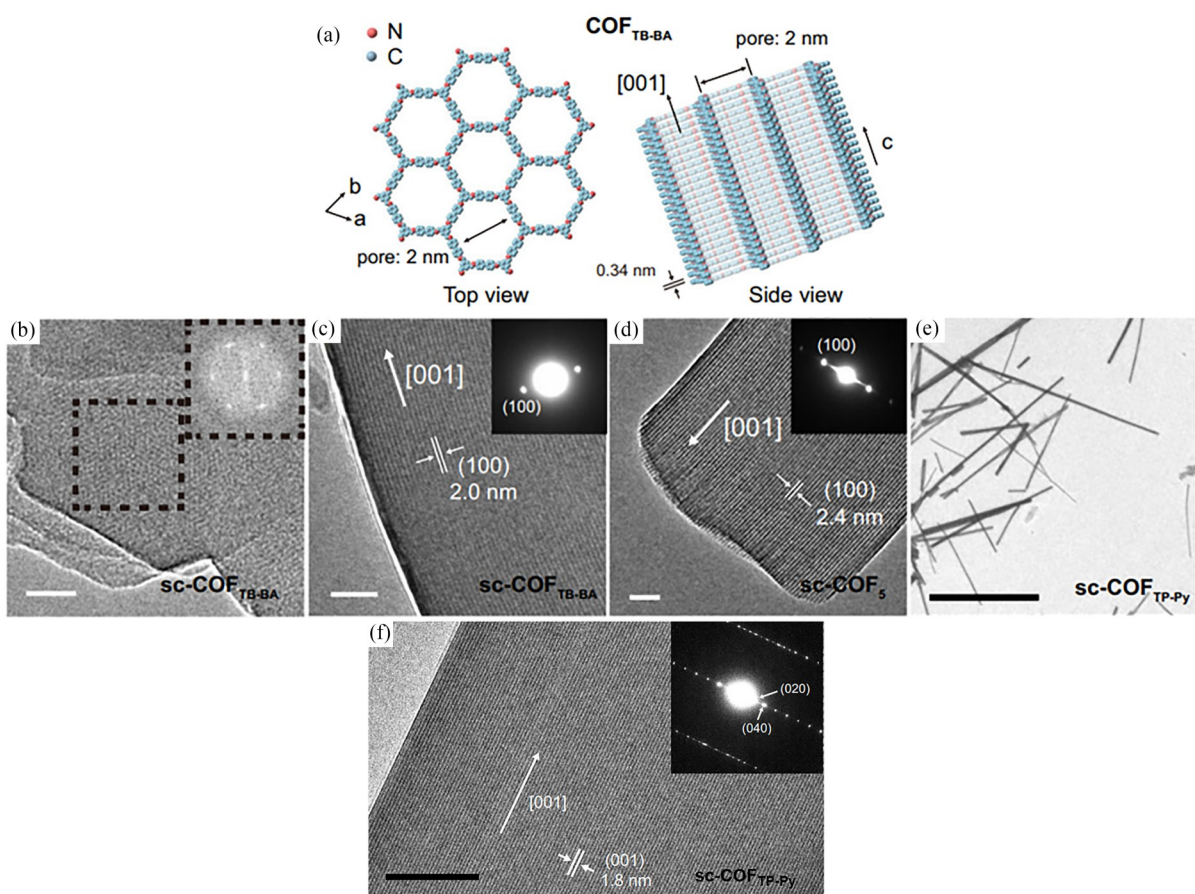


Fig. 5 TEM characterization of the crystalline structure. (a) Top and side view of COF_{TB-BA}. (b) Cross-section TEM image of sc-COF_{TB-BA}. The inset is the FFT pattern obtained from the dashed square. TEM images of sc-COF_{TB-BA} (c), sc-COF₅ (d) and sc-COF_{TP-Py} (e, f). The scale bars are 20 nm in (b-d), 10 μ m in (e), 50 nm in (f) (Reprinted with permission from Ref.[48]; Copyright (2021) Nature Publishing Group).

COFs的单晶性(图6).

sc-COFs的单晶性还可以通过偏振OM、偏振荧光(PL)和偏振二次谐波(SHG)进行表征. 通过偏振OM可以发现, 当sc-COF样品旋转 45° 后, 表现出均匀的偏振光消光现象(图7), 证实了其单晶性.

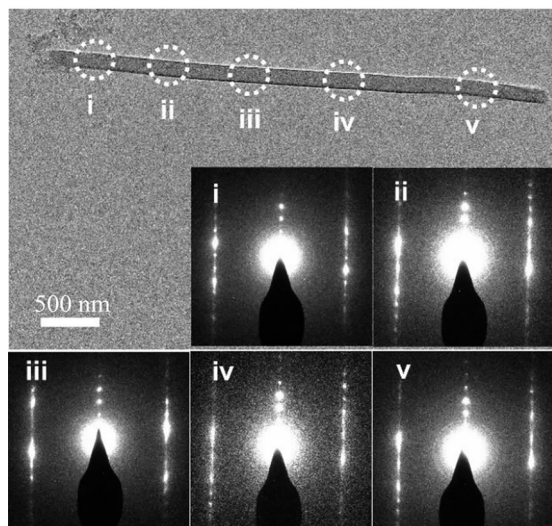


Fig. 6 TEM image and SAED patterns from different locations of the same crystal (Reprinted with permission from Ref.[48]; Copyright (2021) Nature Publishing Group).

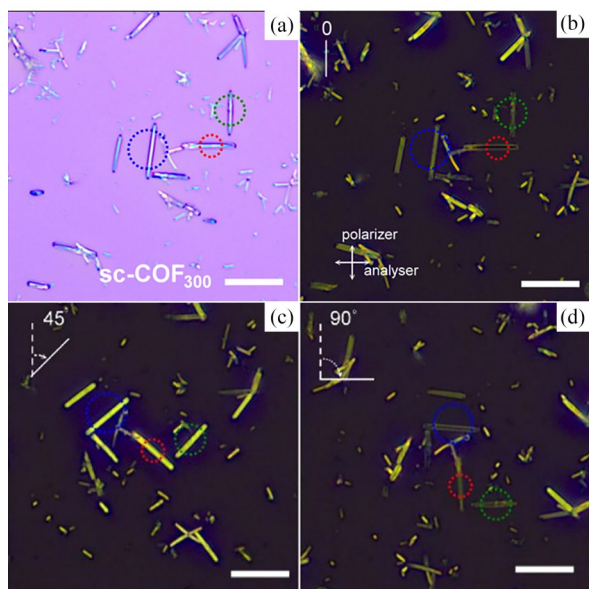


Fig. 7 OM images and cross-polarized OM images of sc-COFs. (a) OM image of sc-COF₃₀₀. (b) Polarized OM image of sc-COF₃₀₀ when the rotation angle is 0° . (c) Polarized OM image of sc-COF₃₀₀ when the rotation angle is 45° . (d) Polarized OM image of sc-COF₃₀₀ when the rotation angle is 90° . The scale bars are $10\ \mu\text{m}$ (Reprinted with permission from Ref.[49]; Copyright (2022) American Chemical Society).

同时, 角度相关的PL发射现象仅可以在sc-COF样品上观察到(图8). 当偏振角(θ)从 0° 变化到 180° (长轴方向设置为 0°)时, sc-COF_{TP-Py}的PL发射强度在 0° 到 90° 的范围内逐渐增加, 而在 90° 到 180° 的范围内下降. DR和 ρ 分别达到43.5和0.96, 表明了sc-COF_{TP-Py}的高单晶性. 对于os-COF_{TP-Py} (3天), DR和 ρ 分别仅为1.3和~0.

此外, 我们使用非线性光学显微镜获得了sc-COF_{TPE}单晶的SHG图像(图9). 由于其固有的SHG特性, 整个sc-COF_{TPE}样品在400 nm处具有强发射. 当 θ_{SHG} 从 0° 增加到 90° 和从 180° 增加到 270° 时, SHG信号逐渐减弱, 而当 θ_{SHG} 从 90° 增加到 180° 和从 270° 增加到 360° 时, SHG信号增强. 偏振角(θ_{SHG})定义为晶体的长轴方向和入射光的偏振方向之间的角度. 偏振SHG特性表明了sc-COF_{TPE}样品的高质量和高单晶性.

4 超临界溶剂热法快速制备机理

超临界溶剂热法可以快速制备COF单晶得益于sc-CO₂的独特性质. 与有机溶剂不同, sc-CO₂具有类似气体的黏度和表面张力, 以及类似液体的密度和溶剂化性质. 它的低黏度(在 80°C , 8 MPa下约0.02 cP)和接近0的表面张力允许单体和低聚物在介质中具有更高的渗透能力和更快的扩散. 此外, 溶质分子周围溶剂的局部密度增加促进了前驱体的平移扩散. sc-CO₂的上述特征有利于单体聚合和超快结晶(图10). 首先, 快速扩散确保了前驱体向反应位点的充分供应, 并从反应位点迅速去除副产物, 从而提高聚合速率. 其次, 共价键的形成和断裂速率得到提高, 从而有利于修复聚合过程中产生的缺陷. 第三, sc-CO₂介于气体和液体之间的溶解度有利于单体或低聚物在COF层上成核和有效堆叠, 导致在三维方向快速生长. 因此, sc-CO₂极大地影响了反应动力学, 加速了共价骨架的聚合、超快成核和生长, 促进形成了热力学稳定的单晶产物.

5 超临界溶剂热法应用

与现有的聚合物晶体生长方法相比, 超临界溶剂热法解决了生长时间和晶体质量之间长期存在的矛盾, 具有晶体尺寸大、生长速度快、产率高、适用于不同COF、工业兼容性和环境友好等优点.

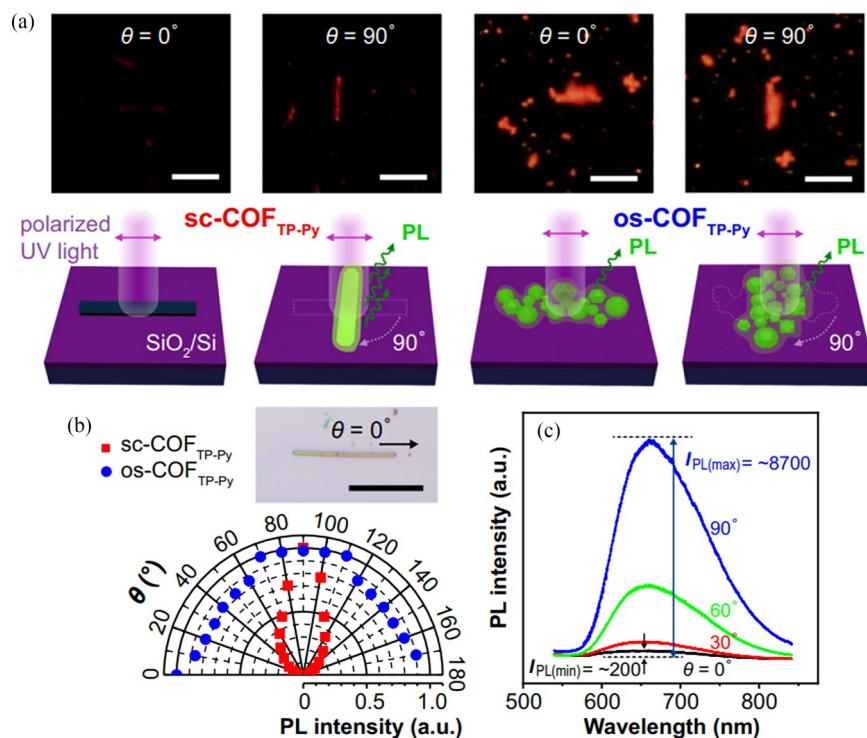


Fig. 8 Polarized photoluminescence. (a) Polarized fluorescence microscopy images and schematic illustration of sc-COF_{TP-Py} and os-COF_{TP-Py} at $\theta = 0^\circ$ and 90° . (b) Angle-dependent PL intensity at different θ . The inset is an optical microscopy image of a sc-COF_{TP-Py} crystal. The scale bars are 10 μm in (a) and 20 μm in (b). (c) PL spectra of the crystal when θ is $0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$. The DR (defined as $I_{PL(max)}/I_{PL(min)}$) is calculated to be 43.5. (Reprinted with permission from Ref.[48]; Copyright (2021) Nature Publishing Group).

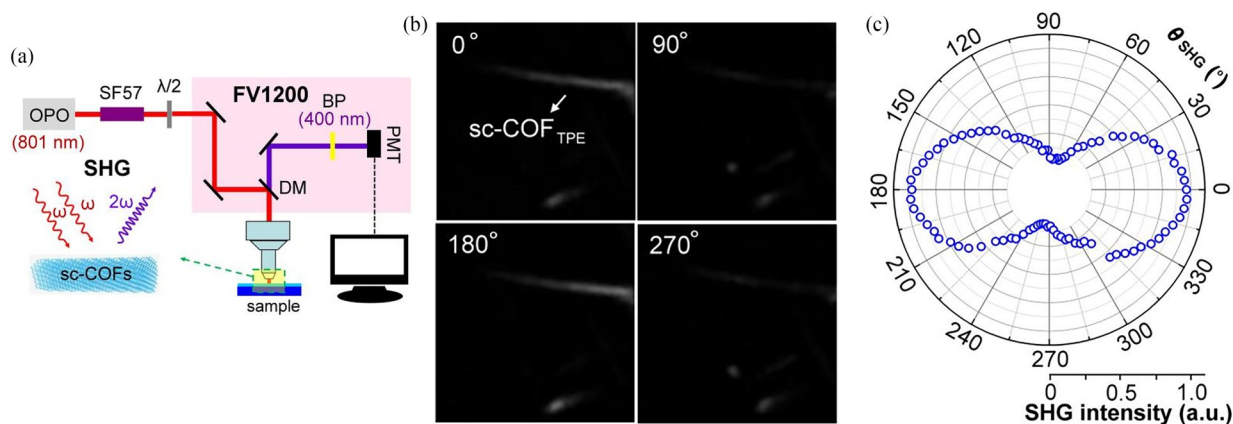


Fig. 9 Polarized SHG results of sc-COF_{TPE}. (a) Schematic illustration of the nonlinear optical microscopy system for the SHG measurement. (b) SHG images showing the angle-dependent SHG effect of a sc-COF_{TPE} single crystal. (c) SHG polarization polar map of a sc-COF_{TPE} single crystal. The polarized optical properties of the sc-COF_{TPE} single crystal verify its high crystallinity (Reprinted with permission from Ref.[49]; Copyright (2022) American Chemical Society).

由于有机溶剂的大表面张力和黏度，以及可逆共价键形成和断裂的耗时特性，很难用现有方法快速合成高结晶度或单晶聚合物。超临界溶剂热法将生长大尺寸COF单晶所需的时间从几个月缩短到几分钟。生长速率达到 $40 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ ，比其他聚合方法高出六千多倍。高的生长速率意味着缩短了反应时间，降低了生产成本和能源消

耗，提高了工业生产率。此外，它还打破了合成高结晶度或单晶产品需要缓慢聚合速率的刻板印象，证明了聚合物单晶的生长可以以快速的方式发生。它不仅解决了聚合物单晶制备中的一个基本挑战，而且为大规模生产铺平了道路。

超临界溶剂热法在COF单晶生长中具有普适性。在sc-CO₂中可以进行包括硼酸酯化和席夫

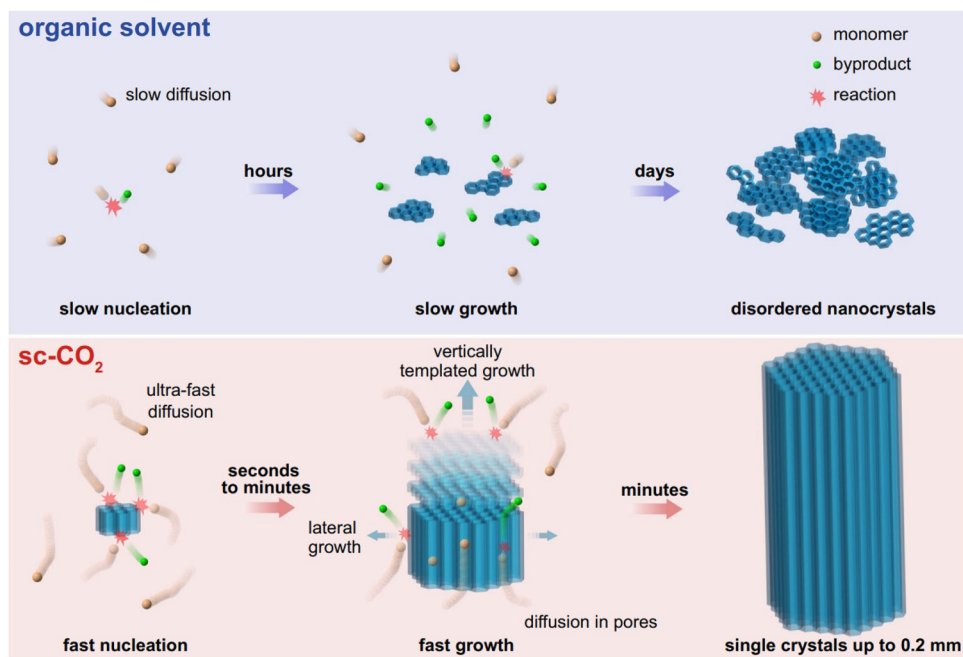


Fig. 10 Single-crystal polymerization mechanism of the supercritically-solvothermal method (Reprinted with permission from Ref.[48]; Copyright (2021) Nature Publishing Group).

碱缩合在内的聚合反应，分别得到具有B—O键和C=N键的COF单晶。此外，通过选择具有不同对称性和几何形状的单体，可以合成具有不同拓扑结构的2D和3D-COF单晶，如菱形、六边形和嵌套结构。此外，通过调节超临界参数，即温度和压力，可以调节sc-CO₂的表面张力和黏度，为制备其他共价晶体材料提供了可能性。

由于sc-CO₂的无毒性、不燃性和化学惰性等优点，其已作为一种绿色溶剂被广泛应用于实验研究和工业生产中。此外，通过简单地对反应器减压，可以很容易地从产物中去除sc-CO₂，避免了溶剂热法去除有机溶剂的耗时和耗能过程。因此，超临界溶剂热法具有成本低、效率高、能耗低和与工业生产相兼容等优点，有利于工业生产。此外，该方法采用sc-CO₂作为反应介质，产物可以在sc-CO₂中进一步纯化和活化，与溶剂热法等其他方法相比，避免了大量使用有机溶剂带来的环境污染等问题。因此，超临界溶剂热法是环保的，符合绿色化学和可持续发展的原则，特别是在大规模工业生产的情况下。

6 总结与展望

COF材料的合成是一个复杂的过程，需要

考虑单体结构和活性，以及反应参数，如溶剂、催化剂、温度和时间等。COF单晶的快速制备更是一项具有挑战性的工作。本文基于本课题组实验工作，系统介绍了超临界溶剂热法在COF单晶快速制备方面的应用及研究进展。超临界溶剂热法是为了在分钟级时间内制备具有不同拓扑结构和连接的大尺寸聚合物单晶而开发的。基于这种方法，可以通过聚合快速合成具有复杂结构的共价晶体材料，例如COFs。我们得到的聚合物单晶包括B—O和C=N连接的具有棒状形貌的2D和3D COFs。这些棒状单晶具有偏振PL和SHG等特性，表明了其高单晶性，并在非线性光学中具有潜在的应用前景。这些性能和应用潜力得益于单晶COF的结构优点，如长程有序孔道、高孔隙率和表面积，以及极少的缺陷和晶界。长程有序孔道有利于快速传质和载流子传输；高孔隙率和高表面积意味着丰富的吸附位点；极少的缺陷和晶界有利于提高电荷迁移率和电导率。这些特征赋予了COF单晶在光电催化、气体储存和分离、光电检测、传感等方面的潜在应用。随着这种方法的发展，其有望实现高效合成其它聚合物单晶，为聚合物单晶的实际应用提供了新的机遇。



作者简介：魏大程，男，1981年生。2003年大学本科毕业于浙江大学，2009年于中国科学院化学研究所获博士学位，此后在新加坡国立大学和斯坦福大学开展研究，2014年加入复旦大学。现任复旦大学高分子科学系和聚合物分子工程国家重点实验室研究员，研究方向：光电高分子材料可控制备、晶体管器件及生物化学传感应用。迄今，发表论文130余篇，授权发明专利20项，合编专著4部。通讯作者论文发表在*Nat. Biomed. Eng.*, *Nat. Protoc.*, *Sci. Adv.*, *Nat. Commun.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Adv. Mater.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*等期刊上；获国家自然科学基金二等奖(4/5)、北京市科学技术奖一等奖(4/7)、中国化工学会科学技术奖一等奖(1/7)、上海职工优秀创新成果奖(1/3)、全国医工结合科技创新十大进展(1/1)；担任*Microelectronic Engineering*副主编。

REFERENCES

- 1 Smith, B. J.; Dichtel, W. R. Mechanistic studies of two-dimensional covalent organic frameworks rapidly polymerized from initially homogenous conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(24), 8783–8789.
- 2 Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. Dynamic covalent chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41(6), 898–952.
- 3 Waller, P. J.; Gándara, F.; Yaghi, O. M. Chemistry of covalent organic frameworks. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48(12), 3053–3063.
- 4 Ma, T. Q.; Kapustin, E. A.; Yin, S. X.; Liang, L.; Zhou, Z. Y.; Niu, J.; Li, L. H.; Wang, Y. Y.; Su, J.; Li, J.; Wang, X. G.; Wang, W. D.; Wang, W.; Sun, J. L.; Yaghi, O. M. Single-crystal X-ray diffraction structures of covalent organic frameworks. *Science*, **2018**, 361(6397), 48–52.
- 5 Evans, A. M.; Parent, L. R.; Flanders, N. C.; Bisbey, R. P.; Vitaku, E.; Kirschner, M. S.; Schaller, R. D.; Chen, L. X.; Gianneschi, N. C.; Dichtel, W. R. Seeded growth of single-crystal two-dimensional covalent organic frameworks. *Science*, **2018**, 361(6397), 52–57.
- 6 Segura, J. L.; Mancheño, M. J.; Zamora, F. Covalent organic frameworks based on Schiff-base chemistry: synthesis, properties and potential applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45(20), 5635–5671.
- 7 Hu, W. B. Polymer features in crystallization. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(6), 545–555.
- 8 Lin, H. X.; Liu, Y.; Wang, Z. R.; Ling, L. Y.; Huang, H.; Li, Q. H.; Cheng, L. X.; Li, Y. B.; Zhou, J. L.; Wu, K. F.; Zhang, J.; Zhou, T. H. Enhanced CO₂ photoreduction through spontaneous charge separation in end-capping assembly of heterostructured covalent-organic frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(50), e202214142.
- 9 Zhang, Q.; Gao, S. Q.; Guo, Y. Y.; Wang, H. Y.; Wei, J. S.; Su, X. F.; Zhang, H. C.; Liu, Z. M.; Wang, J. J. Designing covalent organic frameworks with Co-O₄ atomic sites for efficient CO₂ photoreduction. *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 1147.
- 10 Guo, Z. Y.; Wu, H.; Chen, Y.; Zhu, S. Y.; Jiang, H. F.; Song, S. Q.; Ren, Y. X.; Wang, Y. H.; Liang, X.; He, G. W.; Li, Y. H.; Jiang, Z. Y. Missing-linker defects in covalent organic framework membranes for efficient CO₂ separation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(41), e202210466.
- 11 Shi, X. S.; Zhang, Z. P.; Yin, C. C.; Zhang, X.; Long, J. H.; Zhang, Z.; Wang, Y. Design of three-dimensional covalent organic framework membranes for fast and robust organic solvent nanofiltration. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(36), e202207559.
- 12 Wang, H. J.; Zhai, Y. M.; Li, Y.; Cao, Y.; Shi, B. B.; Li, R. L.; Zhu, Z.; Jiang, H. F.; Guo, Z. Y.; Wang, M. D.; Chen, L.; Liu, Y. W.; Zhou, K. G.; Pan, F. S.; Jiang, Z. Y. Covalent organic framework membranes for efficient separation of monovalent cations. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 7123.
- 13 Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O’Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science*, **2005**, 310(5751), 1166–1170.
- 14 Albacete, P.; Martínez, J. I.; Li, X.; López-Moreno, A.; Mena-Hernando, S. A.; Platero-Prats, A. E.; Montoro, C.; Loh, K. P.; Pérez, E. M.; Zamora, F. Layer-stacking-driven fluorescence in a two-dimensional imine-linked covalent organic framework. *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140(40), 12922–12929.
- 15 Yang, J.; Ghosh, S.; Roeser, J.; Acharjya, A.; Penschke, C.; Tsutsui, Y.; Rabeah, J.; Wang, T. Y.; Djoko Tameu, S. Y.; Ye, M. Y.; Grüneberg, J.; Li, S.; Li, C. X.; Schomäcker, R.; van de Krol, R.; Seki, S.; Saalfrank, P.; Thomas, A. Constitutional isomerism of the linkages in donor-acceptor covalent organic frameworks and its impact on photocatalysis. *Nat. Commun.*, **2022**, 13(1), 6317.
- 16 Hamzehpoor, E.; Ruchlin, C.; Tao, Y. Z.; Liu, C. H.; Titi, H. M.; Peregichka, D. F. Efficient room-temperature phosphorescence of covalent organic frameworks through covalent halogen doping. *Nat. Chem.*, **2023**, 15(1), 83–90.

- 17 Auras, F.; Ascherl, L.; Hakimioun, A. H.; Margraf, J. T.; Hanusch, F. C.; Reuter, S.; Bessinger, D.; Döblinger, M.; Hettstedt, C.; Karaghiosoff, K.; Herbert, S.; Knochel, P.; Clark, T.; Bein, T. Synchronized offset stacking: a concept for growing large-domain and highly crystalline 2D covalent organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(51), 16703–16710.
- 18 Liu, Y. N.; Fu, S.; Pastoetter, D. L.; Khan, A. H.; Zhang, Y. Y.; Dianat, A.; Xu, S. Q.; Liao, Z. Q.; Richter, M.; Yu, M. H.; Položij, M.; Brunner, E.; Cuniberti, G.; Heine, T.; Bonn, M.; Wang, H. I.; Feng, X. L. Vinylene-linked 2D conjugated covalent organic frameworks by Wittig reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(49), e202209762.
- 19 Liu, C. L.; Wang, Z. Z.; Zhang, L.; Dong, Z. Y. Soft 2D covalent organic framework with compacted honeycomb topology. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(41), 18784–18789.
- 20 Bojdys, M. J.; Jeromenok, J.; Thomas, A.; Antonietti, M. Rational extension of the family of layered, covalent, triazine-based frameworks with regular porosity. *Adv. Mater.*, **2010**, 22(19), 2202–2205.
- 21 Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(18), 3450–3453.
- 22 Maschita, J.; Banerjee, T.; Savasci, G.; Haase, F.; Ochsenfeld, C.; Lotsch, B. V. Ionothermal synthesis of imide-linked covalent organic frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(36), 15750–15758.
- 23 Lan, Z. A.; Wu, M.; Fang, Z. P.; Zhang, Y. F.; Chen, X.; Zhang, G. G.; Wang, X. C. Ionothermal synthesis of covalent triazine frameworks in a NaCl-KCl-ZnCl₂ eutectic salt for the hydrogen evolution reaction. *Angew. Chem.*, **2022**, 134(18), e202201482.
- 24 Ritchie, L. K.; Trewin, A.; Reguera-Galan, A.; Hasell, T.; Cooper, A. I. Synthesis of COF-5 using microwave irradiation and conventional solvothermal routes. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2010**, 132(1-2), 132–136.
- 25 Campbell, N. L.; Clowes, R.; Ritchie, L. K.; Cooper, A. I. Rapid microwave synthesis and purification of porous covalent organic frameworks. *Chem. Mater.*, **2009**, 21(2), 204–206.
- 26 Biswal, B. P.; Chandra, S.; Kandambeth, S.; Lukose, B.; Heine, T.; Banerjee, R. Mechanochemical synthesis of chemically stable isorecticular covalent organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(14), 5328–5331.
- 27 Chandra, S.; Kandambeth, S.; Biswal, B. P.; Lukose, B.; Kunjir, S. M.; Chaudhary, M.; Babarao, R.; Heine, T.; Banerjee, R. Chemically stable multilayered covalent organic nanosheets from covalent organic frameworks via mechanical delamination. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(47), 17853–17861.
- 28 Yang, S. T.; Kim, J.; Cho, H. Y.; Kim, S.; Ahn, W. S. Facile synthesis of covalent organic frameworks COF-1 and COF-5 by sonochemical method. *RSC Adv.*, **2012**, 2(27), 10179–10181.
- 29 Zhao, W.; Yan, P. Y.; Li, B. Y.; Bahri, M.; Liu, L. J.; Zhou, X.; Clowes, R.; Browning, N. D.; Wu, Y.; Ward, J. W.; Cooper, A. I. Accelerated synthesis and discovery of covalent organic framework photocatalysts for hydrogen peroxide production. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(22), 9902–9909.
- 30 Zhang, M. X.; Chen, J. C.; Zhang, S. T.; Zhou, X. Q.; He, L. W.; Sheridan, M. V.; Yuan, M. J.; Zhang, M. J.; Chen, L.; Dai, X.; Ma, F. Y.; Wang, J. D.; Hu, J. T.; Wu, G. Z.; Kong, X. Q.; Zhou, R. H.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Chai, Z. F.; Wang, S. A. Electron beam irradiation as a general approach for the rapid synthesis of covalent organic frameworks under ambient conditions. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(20), 9169–9174.
- 31 Giri, A.; Shreeraj, G.; Dutta, T. K.; Patra, A. Transformation of an imine cage to a covalent organic framework film at the liquid-liquid interface. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(23), e202219083.
- 32 Wang, M. D.; Wang, Y. T.; Zhao, J. Y.; Zou, J. Y.; Liang, X.; Zhu, Z. T.; Zhu, J. S.; Wang, H. J.; Wang, Y. H.; Pan, F. S.; Jiang, Z. Y. Electrochemical interfacial polymerization toward ultrathin COF membranes for brine desalination. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(13), e202219084.
- 33 Tang, J. Q.; Liang, Z. Z.; Qin, H. N.; Liu, X. Q.; Zhai, B. B.; Su, Z.; Liu, Q. Q.; Lei, H. T.; Liu, K. Q.; Zhao, C.; Cao, R.; Fang, Y. Large-area free-standing metalloporphyrin-based covalent organic framework films by liquid-air interfacial polymerization for oxygen electrocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(1), e202214449.
- 34 Wang, G. B.; Wang, Y. J.; Kan, J. L.; Xie, K. H.; Xu, H. P.; Zhao, F.; Wang, M. C.; Geng, Y.; Dong, Y. B. Construction of covalent organic frameworks via a visible-light-activated photocatalytic multicomponent reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(9), 4951–4956.
- 35 Kim, S.; Choi, H. C. Light-promoted synthesis of highly-conjugated crystalline covalent organic framework. *Commun. Chem.*, **2019**, 2, 60.

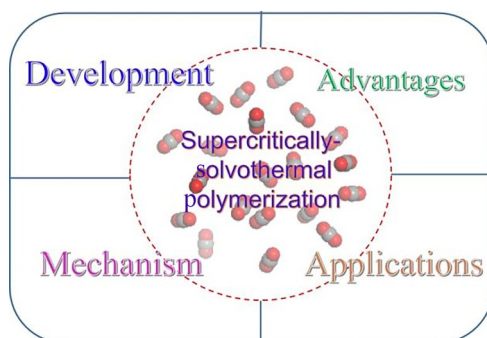
- 36 Kim, S.; Park, C.; Lee, M.; Song, I.; Kim, J.; Lee, M. H.; Jung, J.; Kim, Y.; Lim, H.; Choi, H. C. Rapid photochemical synthesis of sea-urchin-shaped hierarchical porous COF-5 and its lithography-free patterned growth. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27(32), 1700925.
- 37 Li, Z. P.; Deng, T. Q.; Ma, S.; Zhang, Z. W.; Wu, G.; Wang, J. A.; Li, Q. Z.; Xia, H.; Yang, S. W.; Liu, X. M. Three-component donor- π -acceptor covalent-organic frameworks for boosting photocatalytic hydrogen evolution. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(15), 8364–8374.
- 38 Ma, S.; Deng, T. Q.; Li, Z. P.; Zhang, Z. W.; Jia, J.; Li, Q. Z.; Wu, G.; Xia, H.; Yang, S. W.; Liu, X. M. Photocatalytic hydrogen production on a sp²-carbon-linked covalent organic framework. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(42), 2208919.
- 39 Wu, X.; Zhang, M. C.; Xia, Y. S.; Ru, C. L.; Chen, P. Y.; Zhao, H.; Zhou, L.; Gong, C. L.; Wu, J. C.; Pan, X. B. Arylboron functional covalent organic frameworks for synergistic photocatalytic hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(34), 17691–17698.
- 40 Zhi, Q. J.; Liu, W. P.; Jiang, R.; Zhan, X. N.; Jin, Y. C.; Chen, X.; Yang, X. Y.; Wang, K.; Cao, W.; Qi, D. D.; Jiang, J. Z. Piperazine-linked metalphthalocyanine frameworks for highly efficient visible-light-driven H₂O₂ photosynthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(46), 21328–21336.
- 41 Wang, X. H.; Enomoto, R.; Murakami, Y. Ionic additive strategy to control nucleation and generate larger single crystals of 3D covalent organic frameworks. *Chem. Commun.*, **2021**, 57(54), 6656–6659.
- 42 Natraj, A.; Ji, W.; Xin, J. J.; Castano, I.; Burke, D. W.; Evans, A. M.; Strauss, M. J.; Ateia, M.; Hamachi, L. S.; Gianneschi, N. C.; Alothman, Z. A.; Sun, J. L.; Yusuf, K.; Dichtel, W. R. Single-crystalline imine-linked two-dimensional covalent organic frameworks separate benzene and cyclohexane efficiently. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(43), 19813–19824.
- 43 Zheng, Q.; Huang, J. J.; He, Y. T.; Huang, H.; Ji, Y.; Zhang, Y. F.; Lin, Z. A. Single-crystalline covalent organic frameworks as high-performance liquid chromatographic stationary phases for positional isomer separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(7), 9754–9762.
- 44 Knez, Markočič, E.; Leitgeb, M.; Primožič, M.; Knez Hrncič, M.; Škerget, M. Industrial applications of supercritical fluids: a review. *Energy*, **2014**, 77, 235–243.
- 45 Cooper, A. I. Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10(2), 207–234.
- 46 Fu, C. P.; Wei, R. L.; Xu, P. Y.; Luo, S. W.; Zhang, C. Y.; Kankala, R. K.; Wang, S. B.; Jiang, X. Q.; Wei, X. H.; Zhang, L. M.; Chen, A. Z.; Yang, R. M. Supercritical fluid-assisted fabrication of diselenide-bridged polymeric composites for improved indocyanine green-guided photodynamic therapy. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 407, 127108.
- 47 Field, C. N.; Hamley, P. A.; Webster, J. M.; Gregory, D. H.; Titman, J. J.; Poliakov, M. Precipitation of solvent-free C₆₀(CO₂)_{0.95} from conventional solvents: a new antisolvent approach to controlled crystal growth using supercritical carbon dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122(11), 2480–2488.
- 48 Peng, L.; Guo, Q. Y.; Song, C. Y.; Ghosh, S.; Xu, H. S.; Wang, L. Q.; Hu, D. D.; Shi, L.; Zhao, L.; Li, Q. W.; Sakurai, T.; Yan, H. G.; Seki, S.; Liu, Y. Q.; Wei, D. C. Ultra-fast single-crystal polymerization of large-sized covalent organic frameworks. *Nat. Commun.*, **2021**, 12(1), 5077.
- 49 Peng, L.; Sun, J.; Huang, J.; Song, C. Y.; Wang, Q. K.; Wang, L. Q.; Yan, H. G.; Ji, M. B.; Wei, D. P.; Liu, Y. Q.; Wei, D. C. Ultra-fast synthesis of single-crystalline three-dimensional covalent organic frameworks and their applications in polarized optics. *Chem. Mater.*, **2022**, 34(7), 2886–2895.
- 50 Lu, Y.; Zhou, Z. B.; Qi, Q. Y.; Yao, J.; Zhao, X. Polyamide covalent organic framework membranes for molecular sieving. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(32), 37019–37027.
- 51 Xu, X. Y.; Zhang, S. Q.; Xu, K.; Chen, H. Z.; Fan, X. L.; Huang, N. Janus dione-based conjugated covalent organic frameworks with high conductivity as superior cathode materials. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(2), 1022–1030.
- 52 Tang, Y. Z.; Zheng, M. Z.; Xue, W. J.; Huang, H. L.; Zhang, G. L. Combined skeleton and spatial rigidification of AIEgens in 2D covalent organic frameworks for boosted fluorescence emission and sensing of antibiotics. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(33), 37853–37864.

Ultra-fast Supercritically-solvothermal Polymerization for Large-sized Covalent Organic Framework Single Crystals

Jiang Sun, Lan Peng, Da-cheng Wei*

(State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The properties and applications of crystalline polymer materials largely depend on their crystallinity. Rapid preparation of highly crystalline or single crystal polymer materials is not only beneficial for studying their structure-property relationship, but can also expand their practical applications. However, efficiently and accurately assembling organic molecules into polymer single crystals through polymerization is a challenging task. To address this issue, our group has developed a supercritically-solvothermal method for achieving ultra-fast preparation of polymer single crystals. This method uses supercritical carbon dioxide as the reaction medium, which greatly improves the growth rate of polymer crystals due to its high diffusion rate and low viscosity. This feature article reviews the commonly used synthesis methods for covalent organic frameworks (COFs), as well as the challenges faced in single crystal preparation. Then, the basic properties and applications of supercritical fluids, the advantages of supercritically-solvothermal method, and the structural characterization of the prepared COF single crystals are systematically discussed. Finally, the challenges and development directions faced in the synthesis of polymer single crystals by supercritically-solvothermal method are prospected.



Keywords Supercritically-solvothermal method, Polymer, Single crystal, Covalent organic frameworks, Fast synthesis

* Corresponding author: Da-cheng Wei, E-mail: weidc@fudan.edu.cn