

# 亚胺类共价有机框架研究进展

楚正坤, 刘洁\*

苏州科技大学化学与生命科学学院, 苏州 215009

**摘要** 亚胺类共价有机框架(imine covalent organic frameworks, Imine COFs)材料是芳香胺和芳香醛单体根据席夫碱反应原理缩合形成的一类多孔有机晶体材料。Imine COFs材料具有大的比表面积、高孔隙率、易功能化和可设计性强等优点,已成为近年研究最为广泛的一类COFs材料。从设计、合成方法和应用等方面综述了Imine COFs材料的研究进展;基于该领域现状,概述了在新型COFs材料构筑及工业化应用进展上目前存在的困难,提出了优化合成方法、探索工业化应用条件、开发多功能复合纳米Imine-COFs及阐明材料理化性能基本原理等未来研究趋势。

**关键词** 共价有机框架;亚胺类材料;晶体材料;多孔材料;有机材料

共价有机框架(Covalent Organic Frameworks, COFs)材料是一类具有永久孔隙和高度有序结构的结晶多孔有机聚合物。虽然存在如金刚石、碳化硅和氮化硼等天然扩展的有机框架结构,但没有其他人工合成的类似物<sup>[1]</sup>。直到2005年Yaghi课题组<sup>[2]</sup>利用“动态共价化学”原理,成功将小的对称有机单体合成扩展的多孔结晶共价有机框架。

尽管COFs材料在包括有机溶剂在内的多种化学环境中具有很高的热稳定性和结构刚性,但易于水解分解。这是由于在可逆反应形成COFs的过程中会产生水作为副产物,根据Le Chatelier原理,反应介质中过量的水会促进逆向反应,从而导致COFs分解<sup>[3]</sup>。尤其是环硼氧烷和硼酸酯COFs,通

常在与湿气或水直接接触时会发生结构降解。因此,在将COFs材料用于任何实际应用之前,其稳定性是需要解决的问题之一。为了构建兼具热稳定和化学稳定的多孔晶体COFs,更加通用和稳定的基于亚胺键的COFs(Imine COFs)逐渐成为焦点。Imine COFs不易水解分解,因为它们是需要少量酸催化、由pH诱导的可逆反应生成的结晶材料<sup>[4]</sup>。

Imine COFs主要通过芳香胺和芳香醛在有机酸或路易斯酸催化下缩合生成<sup>[5]</sup>。相比于硼类COFs(合成方法简单但易水解)和三嗪类COFs(热稳定性好但合成条件苛刻,合成方法局限于离子热法),Imine COFs化学和热稳定性好,合成条件相对温和,合成方法多样(溶剂热、微波、机械研磨、室温

收稿日期:2022-08-19;修回日期:2023-02-03

基金项目:国家自然科学基金项目(21702143);江苏省自然科学基金项目(BK20170377)

作者简介:楚正坤,硕士研究生,研究方向为材料化学,电子信箱:czkzyx@126.com;刘洁(通信作者),副教授,研究方向为材料化学,电子信箱:jliu@mail.usts.edu.cn

引用格式:楚正坤,刘洁.亚胺类共价有机框架研究进展[J].科技导报,2024,42(2):67-78;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2024.02.007

和界面合成法等),并能稳定存在于常用有机溶剂、水,甚至强酸、强碱溶液中<sup>[6]</sup>。Imine COFs材料因其超高的比表面积、纳米尺寸孔洞、高孔隙率和优异的物理化学稳定性,成为目前研究最为广泛的一类COFs材料。

## 1 亚胺类共价有机框架的设计与简介

### 1.1 亚胺类共价有机框架的分子拓扑设计

Imine COFs材料拓扑结构的构建大都基于构筑基元自身的刚性、长度和连接基团的形状。根据网状化学(即利用强化学键作用将分子组装成具有

重复周期性的骨架结构)原则设计Imine COFs拓扑结构时,通常选择含苯环的刚性单体。二维(2D)和三维(3D)COFs材料的构筑可以通过设计具有2D(3D)拓扑结构的构筑基元来构建<sup>[7-8]</sup>。

Imine COFs的设计概念可以通过块模型进行简化说明(图1),每种刚性单体均被简化为特定的几何形状<sup>[9]</sup>。刚性单体以共价键结合,随后生成具有特定拓扑结构的原子层和离散的纳米孔。原子层通过分子间作用力以每个单体单元重叠的方式堆叠排列,构成Imine COFs的高度有序结构。理论上,Imine COFs的平面和层间结构均可通过单体结构进行预先设计<sup>[10]</sup>。

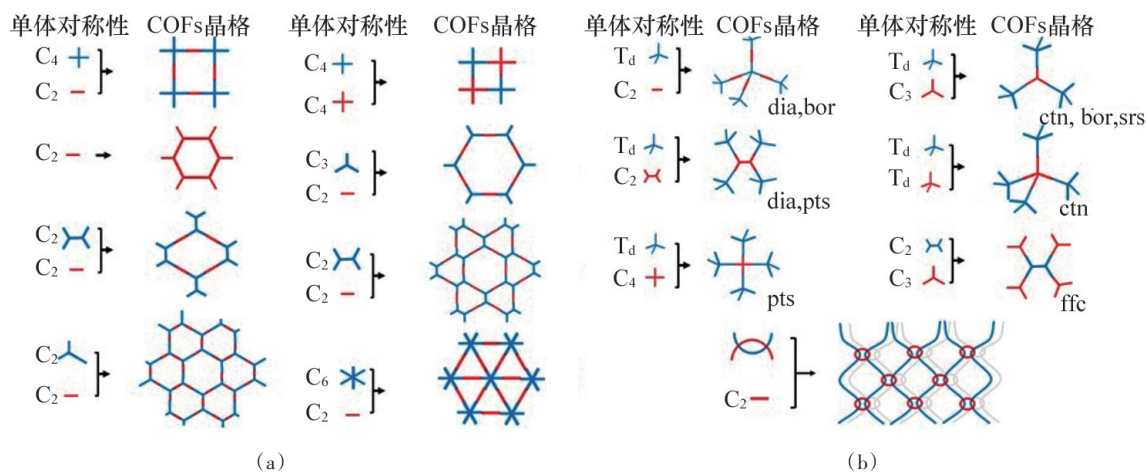


图1 2D Imine COFs(a)和3D Imine COFs(b)块模型简化合成设计概念

### 1.2 亚胺类共价有机框架简介

亚胺类共价有机骨架(Imine Covalent Organic Frameworks, Imine COFs)是有机芳香胺和芳香醛单体根据席夫碱反应原理缩合形成的一类多孔有机晶体材料,主要类型为胺与醛缩合形成的亚胺键(C=N),图2和图3简述了经典2D和3D Imine COFs的合成反应。

#### 1.2.1 二维亚胺类共价有机框架简介

2011年,王为课题组<sup>[11]</sup>以均三苯甲醛和对苯二胺为有机单体,合成了首例2D Imine COFs——COF-LZU1;通过负载醋酸钯制得材料Pd/COF-LZU1,并将其应用在Suzuki-Miyaura偶联催化反

应,是首例Imine COFs材料作为催化剂载体,应用于异相催化领域。

2011年,Yaghi课题组<sup>[12]</sup>以对苯二甲醛和5,10,15,20-四(4-氨基苯基)卟啉为单体,通过席夫碱反应制备了具有高电荷迁移率的2D Imine COFs——COF-366,这种结合了热稳定性、导电性、高电荷迁移率和孔隙率的COFs材料极大地推动了未来光电系统以及具有异质结型太阳能电池的开发设计。

2012年,Banerjee课题组<sup>[13]</sup>以对苯二胺、2,5-二甲基-1,4-对苯二胺和1,3,5-三醛基间苯三酚为单体,基于烯醇-酮互变异构,制备了2种对热和碱具有高度稳定性的2D Imine COFs——TpPa-1和Tp-

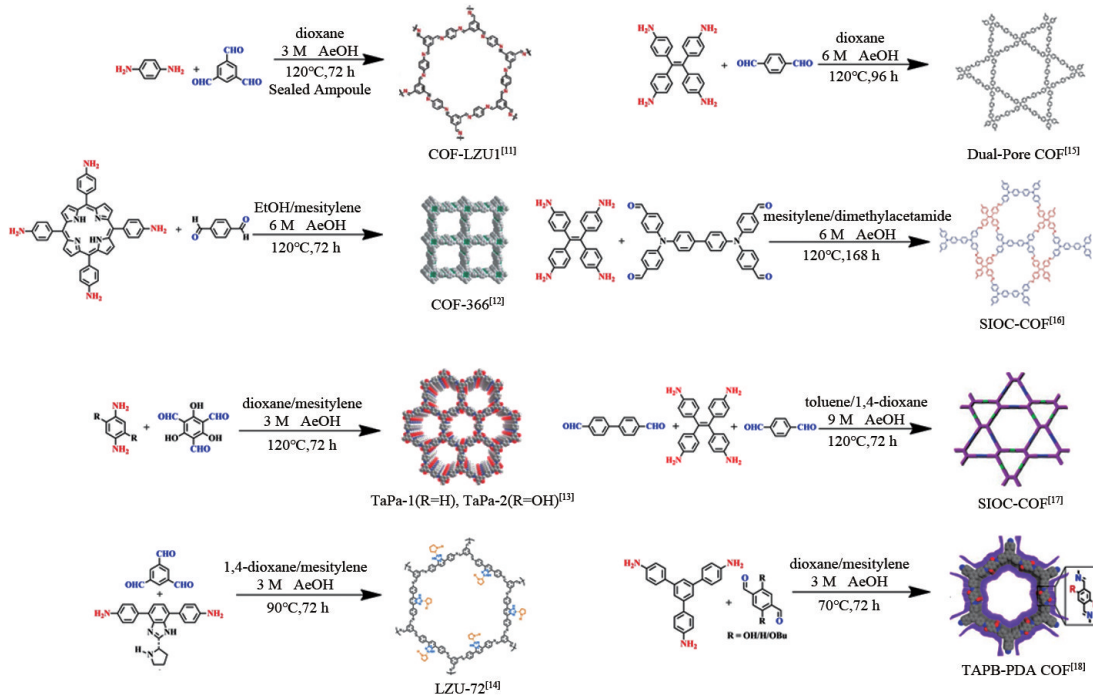


图2 经典2D Imine COFs合成反应

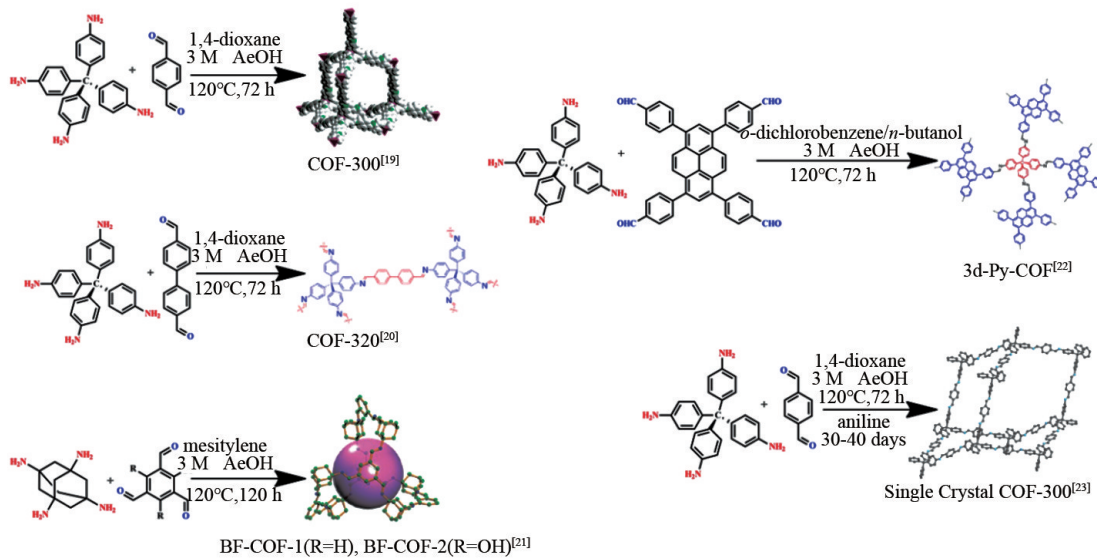


图3 经典3D Imine COFs合成反应

Pa-2,其独特的片状结构可作为纳米粒子掺杂的载体,丰富了催化领域的应用前景。

2016年,王为课题组<sup>[14]</sup>以手性单体芳香二氨基手性吡咯烷和有机单体1,3,5-三醛基苯和1,3,5-三醛基间苯三酚为构筑基元,合成了具有手性结构的

Imine COFs——LZU-72和LZU-76,其用作非均相有机催化剂表现出了结构稳定性和高活性,为构建功能性COFs材料开辟了新的途径。

2016年,赵新课题组<sup>[15-17]</sup>通过选用对称单体陆续合成了同时具有双孔结构的2D Imine COFs——

Dual-Pore COF、SIOC-COF-5 和 SIOC-COF-6、COF-BPDA 和 COF-TPDA, 以及具有三孔结构的 SIOC-COF-1 和 SIOC-COF-2, 多孔 COFs 材料的开发提供了更高的灵活性和选择性, 为适应更加复杂的反应体系提供了平台。

2020年, Dichtel 课题组<sup>[18]</sup>以 1,3,5-三(4-氨基苯)苯和对苯二醛和单体, 合成了对高极性溶剂(例如乙二醇和水)有较好响应(颜色变化)的 2D Imine COFs——TAPB-PDA-OH COF, 由于互变异构(亚胺醇-酮烯胺)引起的电子结构变化, 使其在提供快速、可逆传感的同时保持长期稳定性, 这将激发能够对复杂材料中挥发性分析物进行传感响应设备的开发。

### 1.2.2 三维亚胺类共价有机框架简介

2009年, Uribe-Romo 课题组<sup>[19]</sup>以四(4-氨基苯基)甲烷和对苯二甲醛为反应单体, 在溶剂热条件(120°C、72 h)下根据席夫碱反应合成了首例 3D 亚胺键 COFs——COF-300。这种 3D 框架材料表现出了良好的热稳定性、化学稳定性、高 BET 比表面积(1350 m<sup>2</sup>/g)和永久开放孔隙, 为 3D COFs 材料多样性奠定了基础。

2013年, 邹晓东课题组<sup>[20]</sup>以联苯二甲醛和四(4-氨基苯基)甲烷为单体, 合成了具有单晶结构的 3D Imine COFs——COF-320; COF-320 表现出稳定的多孔结构和大的 BET 比表面积(2400 m<sup>2</sup>/g)。单晶样品的成功构建将为解决新型 COFs 材料结构确定过程中的问题提供有力帮助。

2014年, 严玉山课题组<sup>[21]</sup>以 1,3,5,7-四氨基金刚烷和 1,3,5-三醛基苯和 1,3,5-三醛基间苯三酚为单体, 合成了 2 种具有尺寸选择性催化性能的 3D Imine COFs, BF-COF-1 和 BF-COF-2, 并在 Knoevenagel 缩合反应中均表现出优异的催化活性、高转化率和良好的可回收性, 这会激发具有理想结构单元、多孔功能化的新型 3D Imine COFs 材料的开发。

2015年, 汪成课题组<sup>[22]</sup>以 1,3,6,8-四(4-醛基苯基)萘和四(4-氨基苯基)甲烷为单体, 合成了用作荧光传感检测硝基爆炸物的 3D Imine COFs——3D-Py-COF, 其独特的双重互穿 pts 拓扑结构赋予

了材料优异的热稳定性和高 BET 比表面积, 并为设计和合成其他拓扑结构和功能单元的新型 3D COFs 提供理论指导。

2018年, Yaghi 课题组<sup>[23]</sup>报道了 3D Imine COFs 单晶的合成和结构解析, 高质量的单晶能够获得精确的粉末衍射数据, 这将为构建合理 COFs 结构提供助力。

得益于其良好的热稳定性、化学稳定性及高反应活性, 近年来, 基于亚胺键的各类新型 COFs 材料被陆续开发报道, 并在吸附、传感、储能、催化和生物应用等领域表现出极大的潜力和应用价值。

## 2 亚胺类共价有机框架的合成方法

在设计 Imine COFs 合成策略时, 为了获得高结晶度和高比表面积的材料, 需采用合适的反应方法调控共价键的生长方向与分子堆叠的结晶速率。目前, 用于合成 Imine COFs 的主要方法有溶剂热、微波、机械研磨、室温和界面合成法。

### 2.1 溶剂热合成法

溶剂热合成法最早由 Yaghi 课题组<sup>[2]</sup>用于合成 COF-1 和 COF-5。溶剂、单体和催化剂的选择, 反应时间和温度以及反应的可逆性是影响溶剂热合成法制备结晶型多孔 Imine COFs 的关键因素<sup>[24]</sup>。该方法一般是将构筑单体、催化剂和溶剂加入合适的器皿中, 混合物经过短时间的超声处理, 脱气后在适当的温度下反应<sup>[25]</sup>。反应结束后, 经沉淀、离心(或过滤)后收集产物, 并用合适的溶剂洗脱, 最后经真空干燥获得晶体 COFs 材料。溶剂热法是合成 Imine COFs 材料的经典方法(表 1), 制备的 Imine COFs 材料普遍具有大的 BET 比表面积, 较好的热稳定性; 但其高温高压的苛刻合成条件、较长的反应周期, 极大地限制了 Imine COFs 材料的工业应用。

### 2.2 微波合成法

微波合成法最早由魏浩课题组<sup>[26]</sup>用于快速合成 TpPa-COF, 以 1,3,5-三甲酰基间苯三酚和对苯二胺为反应单体, 经微波辐射 100°C 后加热反应 1 h, 生成 Imine COFs 的 BET 比表面积达 724 m<sup>2</sup>/g。

表1 溶剂热法制备经典Imine COFs的合成条件

Imine COFs	反应溶剂(体积比)	反应温度/°C	反应时间/h	文献
COF-LZU1	dioxane/3M AcOH (5:1)	120	72	[11]
COF-366	EtOH/mesytilene/6M AcOH (5:5:1)	120	72	[12]
TpPa-1, TpPa-2	dioxane/mesytilene/3M AcOH (3:3:1)	120	72	[13]
LZU-72	dioxane/mesytilene/3M AcOH (4:16:3)	120	90	[14]
LZU-76	N,N-dimethylacetamide/6M AcOH (20:1)	90	48	[14]
Dual-Pore COF	dioxane/6M AcOH (10:1)	120	96	[15]
SIOC-COF-5, SIOC-COF-6	mesytilene/N,N-dimethylacetamide/6M AcOH (5:5:1)	120	72,168	[16]
COF-BPDA, COF-TPDA	1,4-dioxane/6M AcOH (10:1)	120	72	[17]
SIOC-COF-1, SIOC-COF-2	toluene/dioxane/6M AcOH (8:2:1)	120	72	[17]
TAPB-PDA-COF	dioxane/mesytilene/3M AcOH (8:2:1)	70	72	[18]
COF-300, COF-320	dioxane/3M AcOH (5:1)	120	72	[19][20]
BF-COF-1, BF-COF-2	mesytilene/3M AcOH (10:1)	120	120	[21]
3D-Py-COF	o-dichlorobenzene/n-butanol/6M AcOH (7:3:1)	120	72	[22]

该方法一般是将合适的有机单体、溶剂等在氮气或真空下密封于微波管中,并在一定时间、温度(100°C左右)下搅拌加热<sup>[27-28]</sup>。反应结束后,Imine COFs一般用均三甲苯和丙酮洗涤,随后以四氢呋喃为萃取剂进行索氏提取去除杂质,最后进行真空干燥。微波合成法能够有效地抑制产物中杂质的吸附,同时提高Imine COFs反应速率和材料的比表面积。但是,过快的反应速率常常导致Imine COFs结晶结构反预期生长,致使材料结晶性差。

### 2.3 机械研磨法

机械研磨法最早由 Biswal 课题组<sup>[29]</sup>报道,以 1,3,5-三甲酰基间苯三酚和对苯二胺及其衍生物为反应单体,室温下无溶剂机械研磨,通过反应物颜色变化推断产物的形成过程,制成 TpPa-1、TpPa-2 和 TpBD。随后, Banerjee 课题组<sup>[30]</sup>开发了液体辅助研磨方法,将单体三醛基间苯三酚和对二氨基联苯放入研钵中进行研磨的同时,向混合物中加入少量对甲苯磺酸-水合物溶液作催化剂,通过促进反应物的均匀性提高反应速率和结晶度。与传统合成方法相比,机械研磨法获得的 COFs 材料保留了相同的孔道和晶体结构,但比表面积较低。其操作简单、条件温和等优点在推动材料大规模合成及应用中具有推动作用。

### 2.4 室温合成法

室温合成法是一种环保、经济、简单高效的合

成方法。该方法一般是将刚性有机单体分别溶解在合适的溶剂中,超声处理后在室温下混合,随后在手动摇晃下加入一定浓度的乙酸。静置反应一定时间后(1~3 d),用甲醇和四氢呋喃反复洗涤并在室温环境条件下干燥 2 d<sup>[31-32]</sup>。张建玲课题组<sup>[33]</sup>以 1,3,5-三甲酰基苯和对苯二胺为有机单体,4.5 Mpa、室温条件下在 CO<sub>2</sub>/水溶剂中 24 h 合成了 COF-LZU1;室温下制备的 COF-LZU1 BET 比表面积(678 m<sup>2</sup>/g)远高于溶剂热法合成的 BET 比表面积(410 m<sup>2</sup>/g)。此外,CO<sub>2</sub>的加入会导致水溶液的黏度降低,促进了传质并有利于纳米 COFs 粒子的形成;且 4.5 Mpa 的高压有利于 COFs 结晶度增加。Dichtel 课题组<sup>[34]</sup>以 Sc(OTf)<sub>3</sub>作催化剂,1,4-二恶烷和均三甲苯(体积比为 4:1)作溶剂,室温下 10 min 内成功制成 TAPB-PDA COF,与传统的溶剂热合成法(反应温度>70°C、反应时间>24 h)相比,室温下,耐水路易斯酸(如金属三氟甲磺酸盐)可有效加速 2D Imine COFs 的形成。尽管室温合成法仍存在反应周期较长等问题,但其反应条件温和、操作简单、环境友好等优点,使其成为制备各类 COFs 材料的理想方法之一。

### 2.5 界面合成法

COFs 材料一般为稳定的不溶性固体粉末材料,后续加工困难,极大地限制了其应用范围。因此,研究人员开发了使单体在两相界面处反应直接

制备 COFs 薄膜的界面合成法<sup>[35-37]</sup>。界面合成法制备 Imine COFs 最早由张伟课题组<sup>[36]</sup>报道,以对苯二甲醛和 1,3,5-三己基-2,4,6-三(4-氨基苯基)苯为单体在空气与水的界面处合成了 0.7 nm 厚度的 2D 独立单分子层 Imine COFs。吴洪课题组<sup>[37]</sup>报道了首例采用气-固界面法制备超薄 Imine COFs 膜,稳定的气-固界面能够克服高温对两相界面的扰动影响,从而大幅缩短制备时间;制备的超薄膜不仅具有高结晶度,同时表现出了超高的溶剂通量和优异的分子分离性能。尽管界面合成法的合成条件相对苛刻,但其很好地解决了 COFs 材料可加工性差等问题,极大地拓展了 COFs 材料的应用领域并为合成高结晶度、大尺寸 COFs 膜开辟了新的平台。

### 3 应用

由于 Imine COFs 出色的物理化学特性、高结晶度、大表面积和永久孔隙率,使其已在吸附、荧光和传感检测、储能、催化和生物功能化应用等领域显示出巨大的应用潜力。

#### 3.1 吸附

Imine COFs 一般为稳定的不溶性固体粉末材料,为了将其应用于工业吸附,材料需进一步加工<sup>[38-45]</sup>。2021 年, Daniel 课题组<sup>[38]</sup>报道了通过溶胶-凝胶转变、溶剂交换和超临界 CO<sub>2</sub> 活化的三步法合成了一系列由纯亚胺基 COFs 制成的超轻 COFs 气凝胶整料。以 1,3,5-苯三甲醛或对苯二甲醛和 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯和 1,4-二氨基苯作反应单体,室温下生成系列亚胺基 COFs。生成的 COFs 气凝胶具有 3D 海绵状结构,保持了原料 COFs 材料的微孔和中孔率,并显示出前所未有的低密度(0.017 g/cm<sup>3</sup> 至 0.02 g/cm<sup>3</sup>)以及中孔和大孔的分层多孔结构。为了进一步将亚胺基 COFs 气凝胶用于实际应用,2022 年,该课题组<sup>[40]</sup>报道了基于 Imine COFs 气凝胶制备的具有厘米级直径的超大自支撑 COFs 膜。COFs 自支撑膜保持了原始结晶度和多孔性并显示了机械性能(杨氏模量和柔韧性)的增强,能够用于压力条件下的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 或 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气体分离过程。这种合成方法为生产具有可控尺寸和厚度的

大型 COFs 自支撑膜开辟了新的途径。

方千荣课题组<sup>[45]</sup>设计了 2 种不同尺寸的新型八醛基官能团立方结构单体,并基于此报道了 2 种具有 bcu 网状结构的 3D Imine COFs——JUC-588(微孔)和 JUC-589(中孔)。2 种 COFs 材料均显示出高度结晶结构、出色的热稳定性和化学稳定性以及较大的 BET 比表面积(JUC-588 为 2728 m<sup>2</sup>/g, JUC-589 为 2482 m<sup>2</sup>/g)。在 273 K、100 kPa 下, JUC-588 和 JUC-589 对 CO<sub>2</sub> 的吸附量分别高达 67 cm<sup>3</sup>/g 和 40 cm<sup>3</sup>/g, 远高于 CH<sub>4</sub> 的吸附量(JUC-588 为 16 cm<sup>3</sup>/g, JUC-589 为 12 cm<sup>3</sup>/g) 和 N<sub>2</sub> 的吸附量(JUC-588 为 6 cm<sup>3</sup>/g, JUC-589 为 5 cm<sup>3</sup>/g); 此外, JUC-588 和 JUC-589 在 77 K 时的储氢容量分别为 245 cm<sup>3</sup>/g 和 211 cm<sup>3</sup>/g, 高于多数多孔材料, 例如 PAF-1 (179 cm<sup>3</sup>/g)<sup>[46]</sup>、MOF-177 (139 cm<sup>3</sup>/g)<sup>[47]</sup> 和 CTC-COF (125 cm<sup>3</sup>/g)<sup>[48]</sup>。与常见的 2D COFs 材料不同, 由于构筑单体有限和结晶问题, 3D COFs 材料在多样性、稳定性和功能化方面仍存在缺陷。JUC-588 和 JUC-589 的开发研究提供了一种通过提高刚性构筑单体的节点构建(8 连接)来合成稳定 3D COFs 结构的一般策略, 并促进了 3D COFs 材料结构多样性的扩展。

#### 3.2 荧光与传感检测

将发光段合理地预设计在 Imine COFs 框架结构上并赋予材料发光活性, 对于探索荧光与传感应用至关重要<sup>[49-51]</sup>。陈琦课题组<sup>[49]</sup>报道了一种用于快速吸附和选择性检测放射性碘的超稳定荧光 2D Imine COFs, 以 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯和 2,5-二甲氧基-1,4 二甲醛为有机单体制备 TPB-DMTP-COF, 并通过后修饰合成了一种新型吸附剂 COF-PA。吸附剂中的喹啉和苯乙炔功能性单体, 能够用于对放射性碘的双重化学吸附。在所有已报道的 2D COFs 中, COF-PA 显示了最快的吸附速率(1.3 g/h), 并且在强酸(12 mol/L HCl)和强碱(14 mol/L NaOH)环境下仍保持良好的结晶度。同时, COF-PA 在 365 nm 的紫外光激发下表现出明亮的黄色荧光, 当添加碘时荧光被有效地淬灭并验证了对碘的特异性淬灭。特异性功能基团的引入使这种具有强稳定性、高吸附能力的 Imine COFs 材料

在未来灵敏检测应用方面表现出极大的应用前景。

Imine COFs中的亚胺键高度极化,这阻碍了电子离域并表现出弱荧光强度,而层间 $\pi$ - $\pi$ 堆叠会引发因聚集诱导的荧光猝灭效应<sup>[52]</sup>。基于此,陈琦课题组<sup>[51]</sup>通过引入有机硼化合物解决了这个问题,侧链含50%羟基(2,5-二羟基对苯二甲醛)的Imine COFs通过与 $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ 配位(羟基上的O原子和亚胺键上的N原子与 $\text{BF}_3$ 配位),改变了亚胺键的电子云分布,使非荧光的COF-OH转变为荧光的B-COF。前后样品的表征表明:改性未影响B-COF的晶体结构和比表面积,且B-COF在紫外激发下发出红色荧光。Imine COFs与有机硼化合物协调以产生独特光学特性促进了荧光传感功能性COFs材料的开发设计;同时,这将激发对于因连接键极化引发的荧光弱化问题的探索。

### 3.3 储能

Imine COFs骨架中具有良好电化学储能位点的亚胺基团,此外,亚胺键可以避免有机小分子在电解液中的溶解,其具有作为电极的潜力,已被研究用于超级电容器、锂离子电池和锂硫电池<sup>[53-57]</sup>。

陈琦课题组<sup>[53]</sup>通过一锅法三组分串联反应将季铵盐基团(碘甲基三甲基碘化铵)“嫁接”到COFs孔通道上,合成了阳离子介孔Imine COFs——COF-NI。介孔COF-NI被用作Li-S电池正极主体,结果表明,季铵阳离子的存在可提高捕获多硫化物阴离子的能力并防止它们扩散到电解质中,有效抑制了中间体多硫化物物质在Li-S电池中的“穿梭”效应;同时,阳离子COF-NI硫正极在100次循环后仍保持758 mAh/g的放电容量。利用后功能化的Imine COFs作为基底框架,构建具有高容量和长期稳定的Li-S电池,将为COFs材料作为硫化正极材料的合理设计提供思路,并促进高性能Li-S电池的研发。

王克亮课题组<sup>[57]</sup>通过构建具有协同效应的异质结构 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{COF-LZU1}$ (FO@LZU1),为克服锂离子电池中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 基电极材料的体积膨胀问题提供了一种有效的方法。他们通过静电纺丝、水热处理和热处理制备了非团聚 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米棒;以1,4-二氨

基苯和1,3,5-三甲酰基苯为反应单体,基于席夫碱反应,在 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米棒的外表面合成了具有刚性六边形通道的COF-LZU1。通过优化1,3,5-三甲酰基苯的含量,最终制备出具有无机-有机异质结构的FO@LZU1。将FO@LZU1用作锂离子电池的电极材料后,在0.1 A/g下循环300次后,表现出2171 mAh/g的可逆容量,在1 A/g下循环500次后表现出1185 mAh/g的可逆容量,均优于此前报道的基于 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 电极材料的可逆容量<sup>[58-62]</sup>,这意味着FO@LZU1电极将表现出更好的锂存储性能。随着对于结构与性能相关性的进一步研究,这种独特的无机-有机异质结构将为制备可设计的高性能电极材料提供新的思路。

### 3.4 催化

得益于亚胺键和金属配体之间的强配位,2D Imine COFs已被陆续开发用作非均相催化剂载体<sup>[63-69]</sup>。例如,Pd(II),Ni(II)和Cu(II)已被报道通过配位作用负载到Imine COFs骨架中<sup>[63-64]</sup>。近年来,研究人员将注意力转向双金属催化剂的研发,与传统单金属催化剂相比,双金属催化剂可以提供更高的活性、选择性和稳定性以适应更复杂的反应体系。例如,2016年,高艳安课题组<sup>[65]</sup>设计并合成了一系列含有2种不同氮配体以选择性配位Rh(II)和Pd(II)的2D COFs,并在一锅法加成-氧化串联反应中表现出优异的催化活性。同年,该课题组<sup>[66]</sup>报道了一种Mn/Pd双金属对接的COFs,并在赫克(Heck)-环氧化串联反应中显示出高催化活性。

作为先前工作的延续,2022年高艳安课题组<sup>[69]</sup>又报告了一种基于2D Imine COFs的双金属对接材料,其在一锅法偶联/氧化级联反应中表现出高催化活性。他们通过四支链5,10,15,20-四(4-氨基苯基)卟啉和线性2,5-二羟基对苯二甲醛、1,4-苯二甲醛三组分的席夫碱缩合反应合成了层状2D COFs——TADP-COF。随后,Cu(II)离子首先与亚胺基团及其相邻的羟基和卟啉单元配位,Pd(II)离子与相邻COF层中剩余的亚胺位点结合制成Pd(II)/Cu(II)@TADP-COFs。其优异的催化性能归因于其大的BET比表面积(486  $\text{m}^2/\text{g}$ )、一维开放通道

和分散的活性位点;此外,反应底物的普适性及循环稳定性(循环5次无明显催化活性和产率损失)使其成为广泛催化反应的理想非均相催化剂候选者。双金属甚至多金属 Imine COFs 催化剂载体的“研发热”预示着多功能化 COFs 材料的研究设计将是大势所趋。

### 3.5 生物功能

Imine COFs 出色的热稳定性、化学稳定性和结构可设计性使其显示出生物相关的应用潜力<sup>[70-75]</sup>。赵彦利课题组<sup>[70]</sup>以 1,3,5-三甲酰基苯和 2 种氨基衍生物,2,4,6-三(4-氨基苯基)-s-三嗪和 4,4'-联苯二胺,为有机单体制备了 2 种用作药物纳米载体的 Imine COFs, PI-2-COF 和 PI-3-COF。通过负载抗癌药物 5-氟尿嘧啶证实了载药 COFs 可以被癌细胞内吞,其表现出了低细胞毒性和高稳定形态,填补了 COFs 材料在药物输送领域的空白。

张辉课题组<sup>[74]</sup>报道了 Imine COFs 在伤口愈合方面的应用前景,通过 Sciffe-base 反应制备了负载姜黄素的 COFs(CUR@COF),并进一步掺入聚己内酯纳米纤维膜得到 CUR@COF/PCL NFMs,它可以通过降低炎症因子的表达和增强血管生成的表达来加速伤口愈合和皮肤再生。肖冬荣课题组<sup>[75]</sup>以四(对氨基苯基)甲烷与 1,3,6,8-四(4-甲酰基苯基)茈为有机单体成功合成了具有电化学发光(ECL)活性的 Imine COFs(Py-POP),用于超灵敏检测 MicroRNA-155(miRNA-155)。由于早期癌症生物标志物的浓度很低,临床诊断无法检测,因此开发用于癌症早期诊断的超灵敏 ECL 生物传感器尤为重要;miRNA-155 与哮喘、动脉硬化和宫颈癌等一系列疾病相关,超灵敏检测 miRNA-155 具有实际意义。Py-POP 的 ECL 强度和效率分别是相同条件下 1,3,6,8-四(4-甲酰基苯基)茈单体的 3.1 倍和 1.5 倍,并对  $1 \times 10^{-12}$  mol/m<sup>3</sup> 至  $1 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>3</sup> 浓度的 miRNA-155 具有敏感响应,检测限为  $3.26 \times 10^{-13}$  mol/m<sup>3</sup>。这项工作作为克服荧光猝灭效应以增强 ECL 发射提供了一种新的可行策略,并为利用高性能 ECL 材料制造超灵敏传感器开辟了新途径,极大拓宽了 COFs 材料在生物功能领域的应用。

## 4 结论

与其他多孔材料(如无机沸石、金属有机框架、笼状化合物和无定形多孔有机聚合物)不同,COFs 是一类独特的聚合物,可通过构筑基元的拓扑性质进行结构预设计,以可逆或不可逆的化学反应驱动并呈现出结晶度和结构完整性。其中,Imine COFs 材料因其出色的物理化学特性、高结晶度、大的比表面积和永久孔隙率,已在吸附、传感、储能、催化和生物应用等领域表现出极大的潜力和应用价值;然而,针对 Imine COFs 材料的相关性研究仍局限于通过不同构筑单元及连接方式制备新型材料,其很大程度被限制在实验室的门内。因此,除了要开发新的有机配体、合成条件、潜力应用来实现理论与实验的完美结合外,对多功能化 COFs 材料的研究设计将是大势所趋。

为了促进 Imine COFs 材料的发展和工业化应用,可以从以下 4 个方面展开研究:(1) 优化合成条件,降低成本;(2) 改进 COFs 材料可扩展性、可加工性,以适合实际工业应用需求;(3) 设计新型有机功能配体,开发多功能复合纳米 COFs 材料,拓宽 COFs 材料应用领域;(4) 阐明 COFs 材料结构与性能的相关性,揭示其相关理化性能的基本原理。可以预计,随着其在化学、物理和材料科学等方面的深入应用,Imine COFs 材料的深度和广度都将进一步增长。

## 参考文献(References)

- [1] Kricheldorf H R. Polypeptides and 100 years of chemistry of  $\alpha$ -amino acid N-carboxyanhydrides[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45(35): 5752-5784.
- [2] Côté A P, Benin A I, Ockwig N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166-1170.
- [3] Lanni L M, Tilford R W, Bharathy M, et al. Enhanced hydrolytic stability of self-assembling alkylated two-dimensional covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(35): 13975-13983.

- [4] Smith B J, Overholts A C, Hwang N, et al. Insight into the crystallization of amorphous imine-linked polymer networks to 2D covalent organic frameworks[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(18): 3690–3693.
- [5] Guo J, Xu Y, Jin S, et al. Conjugated organic framework with three-dimensionally ordered stable structure and delocalized pi clouds[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 2736–2743.
- [6] Segura J, Mancheño M, Zamora F. Covalent organic frameworks based on Schiff-base chemistry: Synthesis, properties and potential applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(20): 5635–5671.
- [7] Colson J, Dichtel W. Rationally synthesized two-dimensional polymers[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(6): 453–465.
- [8] Kaderi H, Hunt J, Cortés J, et al. Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks[J]. *Science*, 2007, 316(5822): 268–272.
- [9] Geng K, He T, Liu R, et al. Covalent organic frameworks: Design, synthesis, and functions[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(16): 8814–8933.
- [10] Kouwer P H, Koepp M, Le Sage V, et al. Responsive biomimetic networks from polyisocyanopeptide hydrogels[J]. *Nature*, 2013, 493(7434): 651–655.
- [11] Ding S Y, Gao J, Wang Q, et al. Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(49): 19816–19822.
- [12] Wan S, Gándara F, Asano A, et al. Covalent organic frameworks with high charge carrier mobility[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(18): 4094–4097.
- [13] Kandambeth S, Mallick A, Lukose B, et al. Construction of crystalline 2D covalent organic frameworks with remarkable chemical (acid/base) stability via a combined reversible and irreversible route[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(48): 19524–19527.
- [14] Xu H S, Ding S Y, An W K, et al. Constructing crystalline covalent organic frameworks from chiral building blocks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(36): 11489–11492.
- [15] Zhou T Y, Xu S Q, Wen Q, et al. One-step construction of two different kinds of pores in a 2D covalent organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(45): 15885–15888.
- [16] Tian Y, Xu S Q, Qian C, et al. Two-dimensional dual-pore covalent organic frameworks obtained from the combination of two  $D_{2h}$  symmetrical building blocks[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(78): 11704–11707.
- [17] Pang Z F, Xu S Q, Zhou T Y, et al. Construction of covalent organic frameworks bearing three different kinds of pores through the heterostructural mixed linker strategy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(14): 4710–4713.
- [18] Jhulki S, Evans A M, Hao X L, et al. Humidity sensing through reversible isomerization of a covalent organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(2): 783–791.
- [19] Uribe-Romo F J, Hunt J R, Furukawa H, et al. A crystalline imine-linked 3D porous covalent organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(13): 4570–4571.
- [20] Zhang Y B, Su J, Furukawa H, et al. Single-crystal structure of a covalent organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(44): 16336–16339.
- [21] Fang Q, Gu S, Zheng J, et al. 3D microporous base-functionalized covalent organic frameworks for size-selective catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(11): 2878–2882.
- [22] Lin G, Ding H, Yuan D, et al. A pyrene-based, fluorescent three-dimensional covalent organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(10): 3302–3305.
- [23] Ma T, Kapustin E A, Yin S X, et al. Single-crystal x-ray diffraction structures of covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2018, 361(6397): 48–52.
- [24] Li Y, Chen Q, Xu T, et al. De novo design and facile synthesis of 2D covalent organic frameworks: A two-in-one strategy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(35): 13822–13828.
- [25] Ding S Y, Wang W. Covalent organic frameworks (COFs): From design to applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(2): 548–568.
- [26] Wei H, Chai S, Hu N, et al. The microwave-assisted solvothermal synthesis of a crystalline two-dimensional covalent organic framework with high  $CO_2$  capacity[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(61): 12178–12181.
- [27] Campbell N L, Clowes R, Ritchie L K, et al. Rapid microwave synthesis and purification of porous covalent organic frameworks[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(2): 204–206.

- [28] Ritchie L K, Trewin A, Reguera A, et al. Synthesis of COF-5 using microwave irradiation and conventional solvothermal routes[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 132(1): 132–136.
- [29] Chandra S, Kandambeth S, Biswal B P, et al. Chemically stable multilayered covalent organic nanosheets from covalent organic frameworks via mechanical delamination[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(47): 17853–17861.
- [30] Shinde D B, Aiyappa H B, Bhadra M, et al. A mechanochemically synthesized covalent organic framework as a proton-conducting solid electrolyte[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(7): 2682–2690.
- [31] Ruigómez A, Rodríguez D, Stylianou K C, et al. Direct on-surface patterning of a crystalline laminar covalent organic framework synthesized at room temperature[J]. *Chemistry A European Journal Communication*, 2015, 21(30): 10666–10670.
- [32] Rodríguez D, Abrishamkar A, Navarro J A R, et al. Crystalline fibres of a covalent organic framework through bottom-up microfluidic synthesis[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(59): 9212–9215.
- [33] Zhang F, Zhang J, Zhang B, et al. Room-temperature synthesis of covalent organic framework (COF-LZU1) nanobars in CO<sub>2</sub>/water solvent[J]. *Chemsuschem Communications*, 2018, 11(20): 3576–3580.
- [34] Matsumoto M, Dasari R R, Ji W, et al. Rapid, low temperature formation of imine-linked covalent organic frameworks catalyzed by metal triflates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(14): 4999–5002.
- [35] Hu Y, Goodeal N, Chen Y, et al. Probing the chemical structure of monolayer covalent-organic frameworks grown via Schiff-base condensation reactions[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(64): 9941–9944.
- [36] Dai W, Shao F, Szczerbiński J, et al. Synthesis of a two-dimensional covalent organic monolayer through dynamic imine chemistry at the air/water interface[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(1): 213–217.
- [37] Khan N A, Zhang R N, Wu H, et al. Solid-vapor interface engineered covalent organic framework membranes for molecular separation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(31): 13450–13458.
- [38] Martin J, Rodríguez D, Castillo O, et al. Macroscopic ultralight aerogel monoliths of imine-based covalent organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60(25): 13969–13977.
- [39] Zhu D, Zhu Y, Yan Q, et al. Pure crystalline covalent organic framework aerogels[J]. *Chemistry of Materials*, 2021, 33(11): 4216–4224.
- [40] Martin J A, Antonio J, Gomez J, et al. Ultralarge free-standing imine-based covalent organic framework membranes fabricated via compression[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(7): 2104643.
- [41] Yang L, Yang H, Wu H, et al. COF membranes with uniform and exchangeable facilitated transport carriers for efficient carbon capture[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(21): 12636–12643.
- [42] Yadav D, Kumar A, Kim J Y, et al. Interfacially synthesized 2D COF thin film photocatalyst: Efficient photocatalyst for solar formic acid production from CO<sub>2</sub> and fine chemical synthesis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(15): 9573–9580.
- [43] Liang Y, Feng L, Liu X, et al. Enhanced selective adsorption of NSAIDs by covalent organic frameworks via functional group tuning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 127095.
- [44] Ma J, Yu Z, Liu S, et al. Efficient extraction of trace organochlorine pesticides from environmental samples by a polyacrylonitrile electrospun nanofiber membrane modified with covalent organic framework[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424: 127455.
- [45] Liao L, Guan X, Zheng H, et al. Three-dimensional microporous and mesoporous covalent organic frameworks based on cubic building units[J]. *Chemical Science*, 2022, 13(32): 9305–9309.
- [46] Ben T, Ren H, Ma S, et al. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2009, 48(50): 9457–9460.
- [47] Chae H K, Siberio D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. *Nature*, 2004, 427(6974): 523–527.
- [48] Zhen J, Ding S, Wang W, et al. Undulated 2D covalent organic frameworks based on bowl-shaped cyclotricatechylene[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2016, 34(8): 783–787.
- [49] Zhao Y, Liu X, Li Y, et al. Ultra-stable fluorescent 2D covalent organic framework for rapid adsorption and selective detection of radioiodine[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 319: 111046.
- [50] Liu C, Xiao Y, Yang Q, et al. A highly fluorine-function-

- alized 2D covalent organic framework for promoting photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 148082.
- [51] Yan Y, Xia T, Zhao Y, et al. Fluorescent difluoroboron covalent organic frameworks via N, O-bidentate ligation [J]. *Materials Letters*, 2022, 315: 131951.
- [52] Dalapati S, Jin E, Addicoat M, et al. Highly emissive covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(18): 5797–5800.
- [53] Wang S, Liang Y, Dai T, et al. Cationic covalent-organic framework for sulfur storage with high-performance in lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 591: 264–272.
- [54] Liu R, Tan K T, Gong Y, et al. Covalent organic frameworks: An ideal platform for designing ordered materials and advanced applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(1): 120–242.
- [55] Guo D, Ming F, Shinde D B, et al. Covalent assembly of two-dimensional cof-on-mxene heterostructures enables fast charging lithium hosts[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(25): 2101194.
- [56] Kong X, Zhou S, Strømme M, et al. Redox active covalent organic framework-based conductive nanofibers for flexible energy storage device[J]. *Carbon*, 2021, 171: 248–256.
- [57] Long Z, Shi C, Wu C, et al. Heterostructure Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods@imine-based covalent organic framework for long cycling and high-rate lithium storage[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(5): 1906–1920.
- [58] Wang J, He H, Wu Z, et al. Controllable construction of flower-like FeS/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite for lithium storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 392: 193–199.
- [59] Xu B, Guan X, Zhang L Y, et al. A simple route to preparing  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RGO composite electrode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(9): 4048–4054.
- [60] Li F, Luo G, Chen W, et al. Rational design and controllable synthesis of multishelled Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SnO<sub>2</sub>@C nanotubes as advanced anode material for lithium-/sodium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(40): 36949–36959.
- [61] Zhang S, Yin G, Zhao H, et al. Facile synthesis of carbon nanofiber confined FeS<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructures as superior anode materials for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(8): 2933–2943.
- [62] Liang J, Zhou Z, Zhang Q, et al. Chemically-confined mesoporous  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanospheres with Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene via alkali treatment for enhanced lithium storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 495: 229758.
- [63] Mu M, Wang Y, Qin Y, et al. Two-dimensional imine-linked covalent organic frameworks as a platform for selective oxidation of olefins[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(27): 22856–22863.
- [64] Maia R A, Berg F, Ritleng V, et al. Design, synthesis and characterization of nickel-functionalized covalent organic framework NiCl@RIO-12 for heterogeneous Suzuki-Miyaura catalysis[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2020, 26(9): 2051–2059.
- [65] Leng W, Peng Y, Zhang J, et al. Sophisticated design of covalent organic frameworks with controllable bimetallic docking for a cascade reaction[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2016, 22(27): 9087–9091.
- [66] Leng W, Ge R, Dong B, et al. Bimetallic docked covalent organic frameworks with high catalytic performance towards tandem reactions[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(44): 37403–37406.
- [67] Qian C, Zhou W, Qiao J, et al. Linkage Engineering by harnessing supramolecular interactions to fabricate 2D hydrazone-linked covalent organic framework platforms toward advanced catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(42): 18138–18149.
- [68] Wang J C, Liu C X, Kan X, et al. Pd@COF-QA: A phase transfer composite catalyst for aqueous Suzuki-Miyaura coupling reaction[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(4): 1150–1155.
- [69] Li Y, Zuo K, Gao T, et al. Bimetallic docked covalent organic frameworks with high catalytic performance towards coupling/oxidation cascade reactions[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(8): 4874–4882.
- [70] Bai L, Phua S Z F, Lim W Q, et al. Nanoscale covalent organic frameworks as smart carriers for drug delivery [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(22): 4128–4131.
- [71] Mitra S, Kandambeth S, Biswal B P, et al. Self-exfoliated guanidinium-based ionic covalent organic nanosheets (iCONs)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2823–2828.
- [72] Akyuz L. An imine based COF as a smart carrier for targeted drug delivery: From synthesis to computational studies[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 294: 109850.

- [73] Bhunia S, Deo K A, Gaharwar A K. 2D covalent organic frameworks for biomedical applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(27): 2002046.
- [74] Zou Y, Wang P, Zhang A, et al. Covalent organic framework-incorporated nanofibrous membrane as an intelligent platform for wound dressing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(7): 8680–8692.
- [75] Zhang Y J, Yang Y, Wang J M, et al. Electrochemiluminescence enhanced by isolating ACQ phores in pyrene-based porous organic polymer: A novel ECL emitter for the construction of biosensing platform[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1206: 339648.

## Research progress of imine covalent organic frameworks

CHU Zhengkun, LIU Jie\*

School of Chemistry and Life Sciences, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China

**Abstract** Imine Covalent Organic Frameworks (Imine COFs) are a kind of porous organic crystal materials formed by the condensation of aromatic amines and aromatic aldehydes according to the Schiff–base reaction principle. Imine COFs have become the most widely studied COFs materials in recent years due to their advantages of large specific surface area, high porosity, easy functionalization and strong designability. The latest research progress of Imine COFs materials in recent years is reviewed from the aspects of design, synthesis methods and applications. Based on the current status of this field, the existing difficulties in the progress of novel COFs material construction and industrial applications are outlined, and future research trends are proposed, including optimizing the synthesis methods, exploring the conditions for industrial applications, developing multifunctional composite nano–Imine–COFs, and emphasizing the fundamentals of the materials' physicochemical properties, in order to provide ideas for the in–depth research and practical application of Imine COFs materials.

**Keywords** covalent organic frameworks; imines materials; crystals materials; porous materials; organic materials ●



(责任编辑 王丽娜)