

# 本文章已註冊DOI數位物件識別碼

## ▶ 共價有機骨架（COFs）：從設計到應用

doi:10.29803/CE.201904\_66(2).0007

化工, 66(2), 2019

Chemical Engineering, 66(2), 2019

作者/Author：洪穎慧;Ahmed F. M. EL-Mahdy;郭紹偉

頁數/Page：53-68

出版日期/Publication Date：2019/04

引用本篇文獻時，請提供DOI資訊，並透過DOI永久網址取得最正確的書目資訊。

To cite this Article, please include the DOI name in your reference data.

請使用本篇文獻DOI永久網址進行連結:

To link to this Article:

[http://dx.doi.org/10.29803/CE.201904\\_66\(2\).0007](http://dx.doi.org/10.29803/CE.201904_66(2).0007)



*DOI Enhanced*

DOI是數位物件識別碼（Digital Object Identifier, DOI）的簡稱，是這篇文章在網路上的唯一識別碼，用於永久連結及引用該篇文章。

若想得知更多DOI使用資訊，

請參考 <http://doi.airiti.com>

For more information,

Please see: <http://doi.airiti.com>

請往下捲動至下一頁，開始閱讀本篇文獻

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE



# 共價有機骨架 (COFs)：從設計到應用

洪穎慧 Ahmed F. M. EL-Mahdy 郭紹偉\*

國立中山大學材料與光電科學學系

## 一、前言

受到大自然創造具有原子級組裝之先進功能的複雜系統而啟發，科學家在建構多種化學結構時以不同的方式組裝不同結構單元，因此取得了很大的進步<sup>[1-7]</sup>，其中包含從分散（零維）到延伸（一維、二維、三維）等結構，以結構單元透過較弱<sup>[2,8-10]</sup>（如 $\pi$ - $\pi$ 堆疊排列）到較強<sup>[6,11,12]</sup>（如共價鍵）的相互作用之不同結合策略，實現了多種結構的完美組裝。像是結晶多孔配位高分子中的金屬有機骨架（MOFs）<sup>[10,13]</sup>，藉由金屬離子與有機配位體以配位組裝的方式得到，此發現代表配位化學和材料科學中令人興奮的一大突破。

另一方面，經共價鍵組裝結構單元的聚集策略，長期以來一直應用於天然產物和藥物（分散零維結構）之合成，其中最具代表的例子為Robinson學者於1917年<sup>[14]</sup>，從丁二醛、甲胺與丙酮中以一步合成法獲得托品酮。以時間順序論，透過有機合成策略來建構一維無序高分子其前所未有的應用，造成自1920年以來的高分子科學蓬勃發展。藉由小型結構單元（如烯烴、胺及酸類）之共價聚合來合成有機高分子，像是聚乙烯、尼龍和聚苯乙烯等已經在日常生活中有著廣泛應用。

最近取得的一項重要發展為（奈米）孔

洞有機高分子，例如超高交聯高分子（HCPs）<sup>[15,16]</sup>、固有微孔高分子（PIMs）<sup>[17,18]</sup>以及共軛微孔高分子（CMPs）<sup>[12,19]</sup>等，在這方面，最傑出的發現為Yaghi教授及其團隊於2005年發展出結晶孔洞有機高分子，即所謂的共價有機骨架（covalent organic frameworks, COFs）<sup>[6]</sup>。在他們開創性的工作中，首先合成的兩種二維COFs分別經對苯二硼酸自身（COF-1）或與六氫基三苯（COF-5）脫水反應而得，而第一個三維COFs也是由Yaghi教授其團隊於2007年所發表<sup>[20]</sup>。

除了基本結構單元、合成策略以及非晶孔洞高分子的結構外，COFs的合成設計應同時滿足結晶度和孔隙率的要求<sup>[6]</sup>，因此其他結晶孔洞材料（如無機沸石和MOFs）的設計原則及合成經驗將提供有見解的訊息。與這些結晶多孔固體相比，COFs具有低密度、高比表面積，可控制孔徑和結構、易調節其功能，結構單元之多種共價結合等優點，這些優點為COFs材料提供了在氣體儲存、吸附、光電、催化與作為功能性裝置等延伸應用中的高潛力，此領域的快速發展也因此引起了在材料、有機合成以及各種應用領域工作的科學研究員越來越多的興趣。

最近對於孔洞有機高分子的文獻<sup>[5,21-23]</sup>包含了一些關於COFs的議題，但到目前為止，在這個吸引人的領域還沒有全面性的中文文獻論點。因此，本文將概述此領域的當

前研究，其中包括COFs的設計、合成及應用。我們首先對合成反應和已用於COFs合成的結構單元進行調查（第二節），然後在孔隙率、結晶度與功能性方面描述設計原則（第三節），第四、五節介紹了常見的合成方法與重要實例，第六節總結了COFs材料在氣體儲存、光電和催化中的應用，在第七節中將討論我們對該領域進一步發展之看法。

## 二、偶合反應化學與鍵結形成

圖一總結了成功應用於COFs的合成反應。反應A是硼酸經脫水可逆反應形成硼酸酐，經此反應Yaghi教授團隊合成了第一種COFs (COF-1)<sup>[6]</sup>；硼酸與鄰苯二酚之間的似脫水反應（反應B）導致硼酸酯的可逆形成<sup>[6,24]</sup>，由此成功地獲得了一系列含硼的COFs；同樣地，硼酸和矽醇的脫水反應導致硼矽酸鹽的形成（反應C）；反應D代表以脲環化三聚反應合成共價三嗪骨架（CTFs）的獨特方法；反應E和F為亞胺鍵的可逆形成，已用新網絡合成了幾種COFs，醛與氨的脫水反應產生Schiff-base鍵結（反應E），而醛與二氮烷脫水反應形成脲（反應F）；雖然用於COFs的合成反應仍然有限，但預計未來將出現新且多樣化的策略以大大擴展COFs的合成範圍。

在COFs晶格中，骨架的幾何形狀是由結構單元其幾何形狀和連結性預先決定的，舉例來說，三角形平面結構單元可以共縮合形成具有六角形孔洞的結構，而四方體結構單元與線性結構單元共縮合會得到正方形孔洞的結構，這些結構堆疊後形成一維通道骨架。二維堆疊層狀得到的COFs通常被命名為2D COFs，而三維COFs由具有三維連結性的結構單元所組成，因而建構3D網絡。圖二提供了在COFs中常見的2D幾何形狀概述。

## 三、設計策略

與MOFs的情況類似，COFs可以透過網狀化學原理來設計並合成<sup>[8,9,25-27]</sup>，在MOFs和COFs兩種情況下，設計的基本問題應集中在孔隙率和結構規律性上，在這方面，已經從MOFs系統中獲得了許多經驗，並也應適用於COFs之合成。然而，以配位鍵建構MOFs其結構單元的自組裝比透過共價鍵建構結晶COFs更容易，因此無機沸石的設計原則還可提供對COFs合成設計的額外見解。

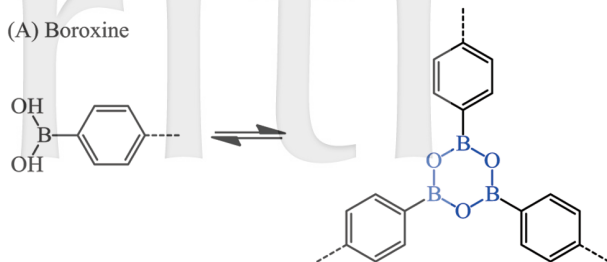
### (一) 孔隙率

一般來說，COFs有兩種不同的合成策略，其中像是用於合成微孔沸石和中孔有機二氧化矽的模板法其使用結構導向劑來組裝結構單元<sup>[28-30]</sup>，從合成材料中移除模板即得到孔洞結構；另一種策略則是使用剛性結構單元來建構孔洞結構，像是以剛性單體經偶合反應成功地合成了一系列共軛孔洞高分子<sup>[12,17-19,31]</sup>，而到目前為止，大多數COFs的合成是採用後者方法以得到延伸多孔結構。因此，結構單元的分子長度將決定COFs的孔徑，且結構單元形狀將決定其孔洞之空間結構，在多數情況下，結構單元像是環硼氧烷<sup>[6]</sup>、三嗪<sup>[32]</sup>、亞胺<sup>[33]</sup>或脲<sup>[34]</sup>，它們是剛性的且具有平面幾何形狀。

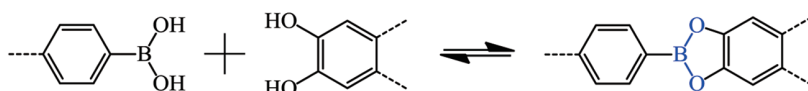
### (二) 結構規律性

顯然地，孔隙率不一定能保證COFs合成中的結晶形成，如多數孔洞高分子，強共價鍵的形成傾向產生無序材料<sup>[23,35]</sup>，控制結構規律性成為合成COFs設計之關鍵。如前所述，可能形成規則孔洞結構的先決條件是剛性結構單元的合理設計和合成反應的精心選擇，共價鍵<sup>[7]</sup>的可逆形成在合成結晶COFs中非常重要，於可逆反應形成共價鍵時，應考慮結構單元其形狀和角度間是否相匹配。

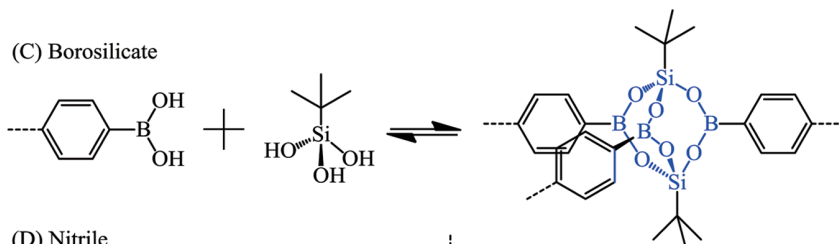
(A) Boroxine



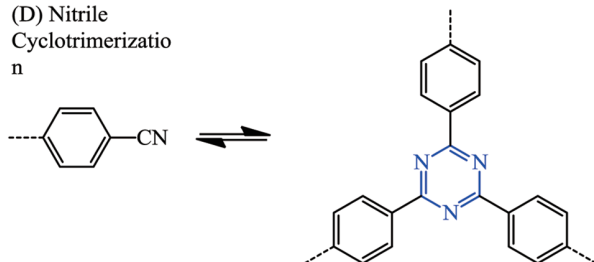
(B) Boronic ester



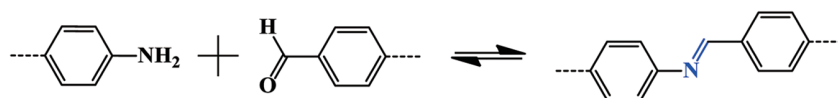
(C) Borosilicate



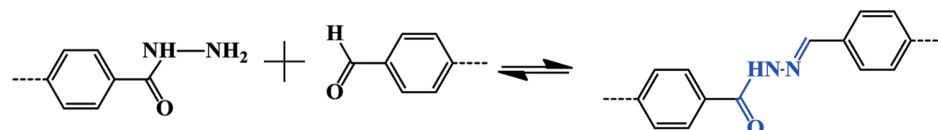
(D) Nitrile  
Cyclotrimerization



(E) Imine



(F) Hydrazone

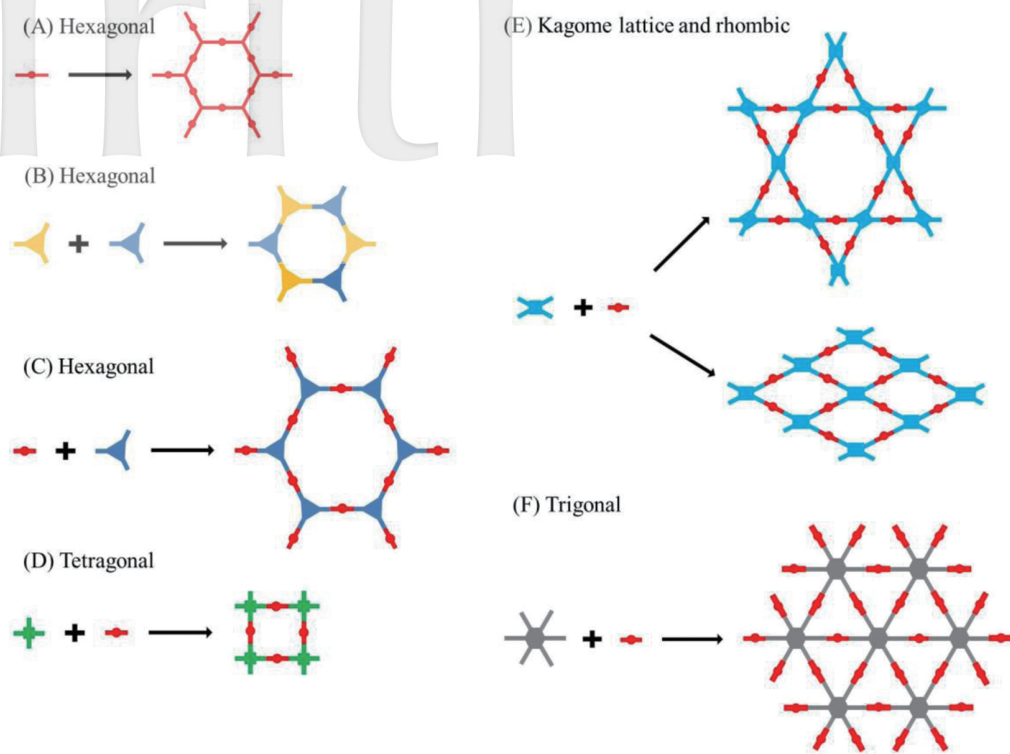


圖一 廣泛應用於形成 COFs 的縮合反應

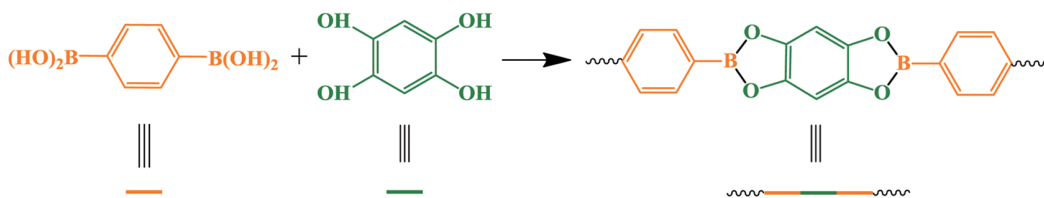
我們在此討論最簡單的情況，其中所採用的結構單元是呈線性的，當此線性結構單元與另一線性結構單元反應時，所獲得的結

構也應該是線性的（如圖三）<sup>[36]</sup>；當它與角度為  $120^\circ$  或  $90^\circ$  的結構單元反應時，將分別得到六角形<sup>[6]</sup>（如圖四）或正方形<sup>[24]</sup>（如





圖二 常見的幾何結構單元及其在 2D COFs 中實現的結果模型<sup>[66]</sup>



圖三 以線性結構單元組裝線性材料<sup>[36]</sup>

圖五) 2D COFs 結構；當它與四方體結構的單體反應時，將得到預測的 3D COFs 結構（如圖六）<sup>[33]</sup>。因此，晶體工程中的設計原則已透過相對較弱的相互作用力（例如氫鍵或金屬配位鍵）形成晶體結構而建立，亦可適用於結晶 COFs 材料<sup>[30,37]</sup>。

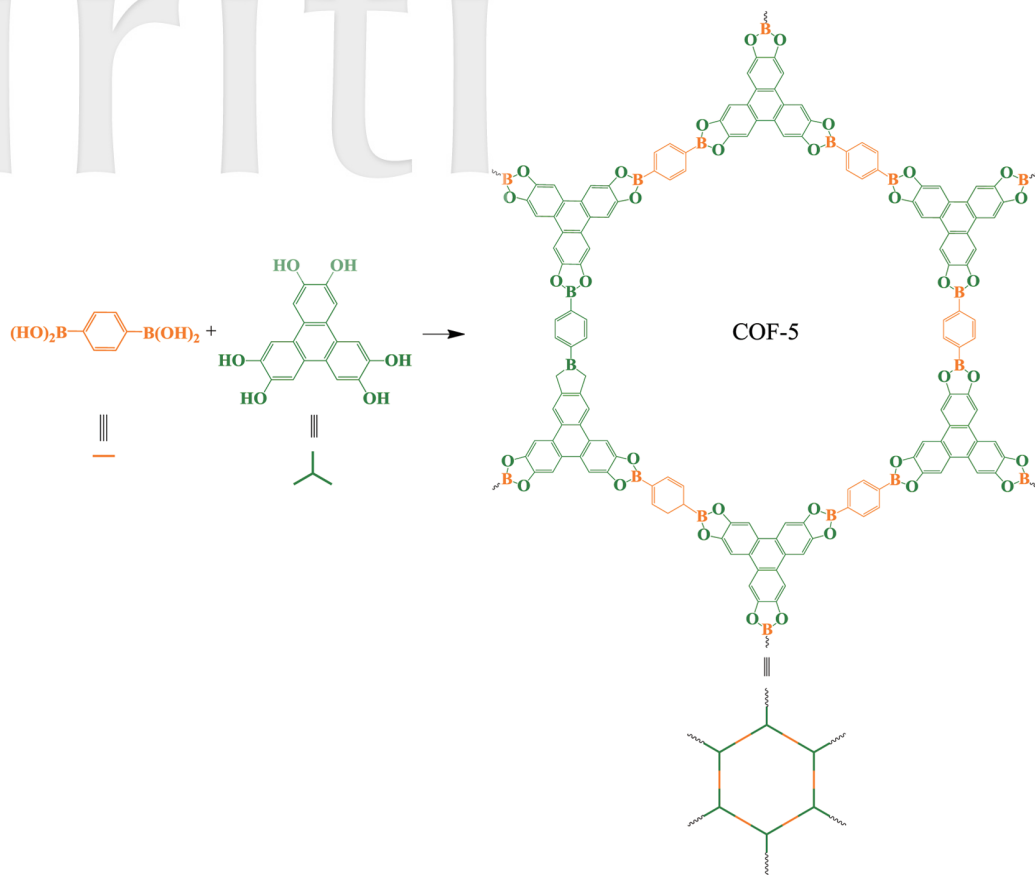
#### 四、合成方法

考慮到上述討論的設計原則，結構單元和合成路徑需仔細選擇，為 COFs 合成找到

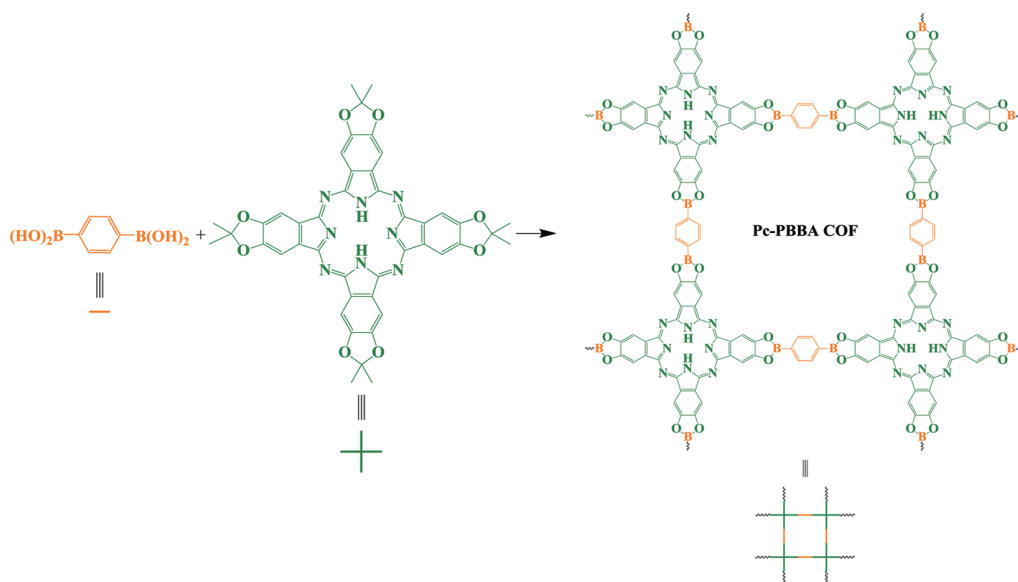
適合的合成條件絕非一個微不足道的議題。Yaghi 教授及其團隊利用溶劑熱法在 COFs 合成中取得了第一次成功，使許多研究小組試圖以不同方式擴大合成可能性，本文中，我們總結了用於 COFs 合成的溶劑熱法<sup>[6]</sup>，離子熱法<sup>[32]</sup>和微波法<sup>[38]</sup>。

##### (一) 溶劑熱法合成

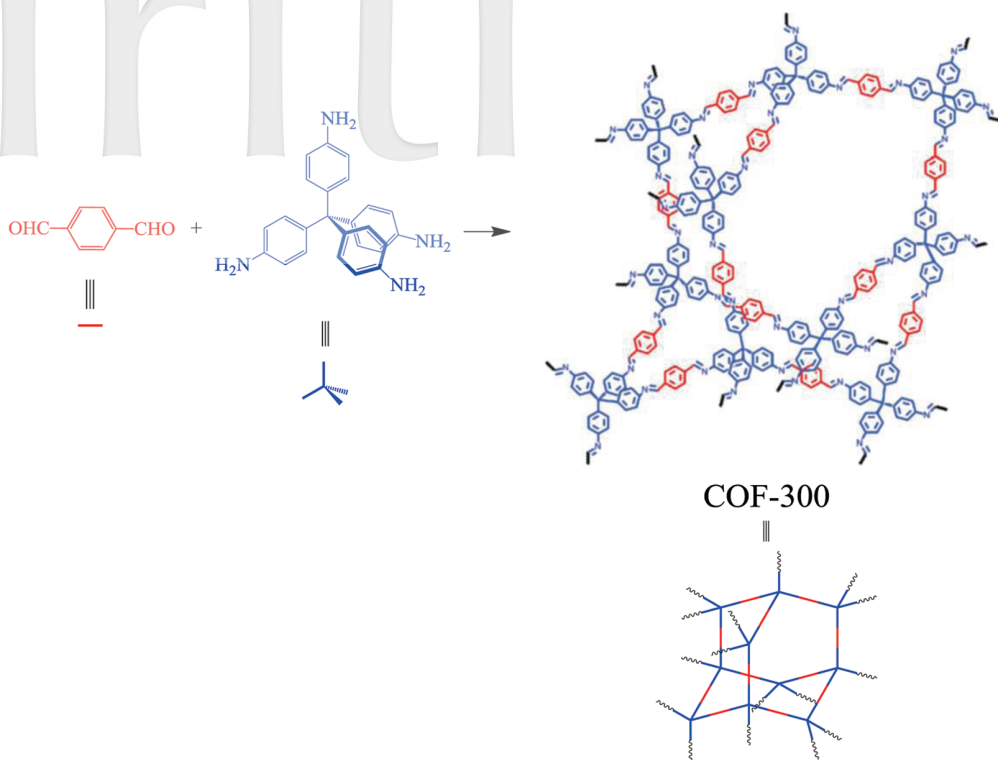
大多數的 COFs 以溶劑熱的合成方法得到，類似於在高壓釜中合成的無機沸石<sup>[28]</sup>，



圖四 以線性和三角形結構單元組裝 2D 六角形 COFs (如 COF-5)<sup>[6]</sup>



圖五 以線性和四方體結構單元組裝 2D 正方形 COFs (如 Pc-PBBA COF)<sup>[24]</sup>



圖六 以線性和四面體結構的結構單元組裝 3D COFs (如 COF-300)<sup>[33]</sup>  
Copyright 2009, American Chemical Society

COFs 的溶劑熱法合成通常需要 2 至 9 天並在密封容器內加熱 (80-120 °C)，且密封容器內的壓力相當關鍵，可能對反應產率有很大的影響。另外，選擇用於縮合反應的溶劑是相當重要的，因為它決定了反應物的溶解度，且由各種合成參數決定的反應速率是得到具有結構規律性的 COFs 之關鍵。

採用溶劑熱法所得到的 COFs 通常為粉末形式，這在某些情況下可能限制其應用，像是界面結合至裝置中。而 Dichtel 教授及其小組最近開發了一種溶劑熱法，於單層石墨烯 (SLG) 上合成 2D COFs 薄膜<sup>[39]</sup>，亦可藉由此方法合成一些其他 2D COFs 薄膜且帶有獨特的性質，這種精妙的方法不僅首次實現功能性 COFs 組裝成大平面形式，且增加了 COFs 的應用範圍，特別是用於光電裝置的潛在用途。

### (二) 離子熱法合成

Thomas 教授和其團隊利用離子熱合成法<sup>[32]</sup>合成結晶多孔 COFs，像是將脛結構單元進行環化三聚合反應，得到具有高結晶度、優異化學穩定性以及熱穩定性佳的共價三嗪骨架 (CTFs)。與透過溶劑熱法合成的 COFs 相比，CTFs 高分子在結晶度控制方面有缺點，因其可逆環化三聚合反應需在嚴苛的反應條件下合成，並且高反應溫度的要求降低了結構單元可選擇的範圍<sup>[40]</sup>，導致目前離子熱法合成的應用受到限制。

### (三) 微波法合成

微波加熱已被廣泛地作為加速化學反應的方法<sup>[41,42]</sup>，且經文獻<sup>[43,44]</sup>指出已使用微波法合成結晶 MOFs 材料，因此 Cooper 教授及其同事近期開發了一種用於 COFs 合成的

快速輔助微波方法<sup>[38,45]</sup>，如 2D COF-5 和 3D COF-102 透過微波加熱在 20 分鐘內獲得，這比溶劑熱合成法中所需 72 小時的反應時間快 200 倍以上，與其相比，微波加熱使合成過程能夠以更快、更乾淨的方式完成，為大規模的延伸應用提供了新的可能性。

#### (四)室溫合成

最近有文獻<sup>[46]</sup>指出他們發現亞胺系列的 COFs 可以在室溫和環境大氣下合成，不需要使用密封容器和難以控制不同的合成參數，此方法使得 COFs 可能大量生產，並正在調查其使用上的普遍性。

### 五、重要實例

#### (一)含硼 COFs

其中一類含硼 COFs 是經過單一結構單元的自縮合反應所合成，像是以對苯二硼酸的自縮合反應得到的 2D COF-1<sup>[6]</sup>，如圖一中的反應 A 所示，硼酸基團的縮合反應產生具有平面六元 B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>環的硼酸酐，COF-1 為層狀堆疊結構（如圖七），其 BET 比表面積為 711 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>，平均孔徑為 0.7 nm。

另外，3D 含硼 COFs 也以四方體結構

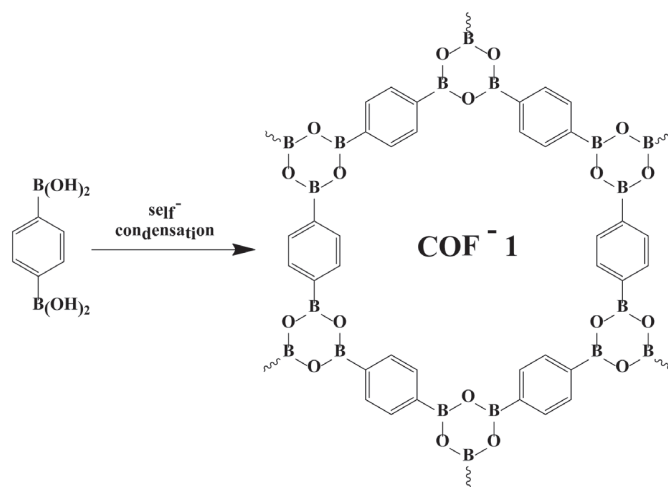
單元的自縮合反應成功合成，且其具有更高的比表面積，舉例來說，3D COF-103<sup>[20]</sup>的 BET 比表面積為 4210 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>，明顯高於 2D COFs（如 COF-1 為 711 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>，COF-5 為 1590 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>），目前已有許多單體成功應用於以自縮合策略合成的含硼 COFs。

#### (二)脲系列 COFs

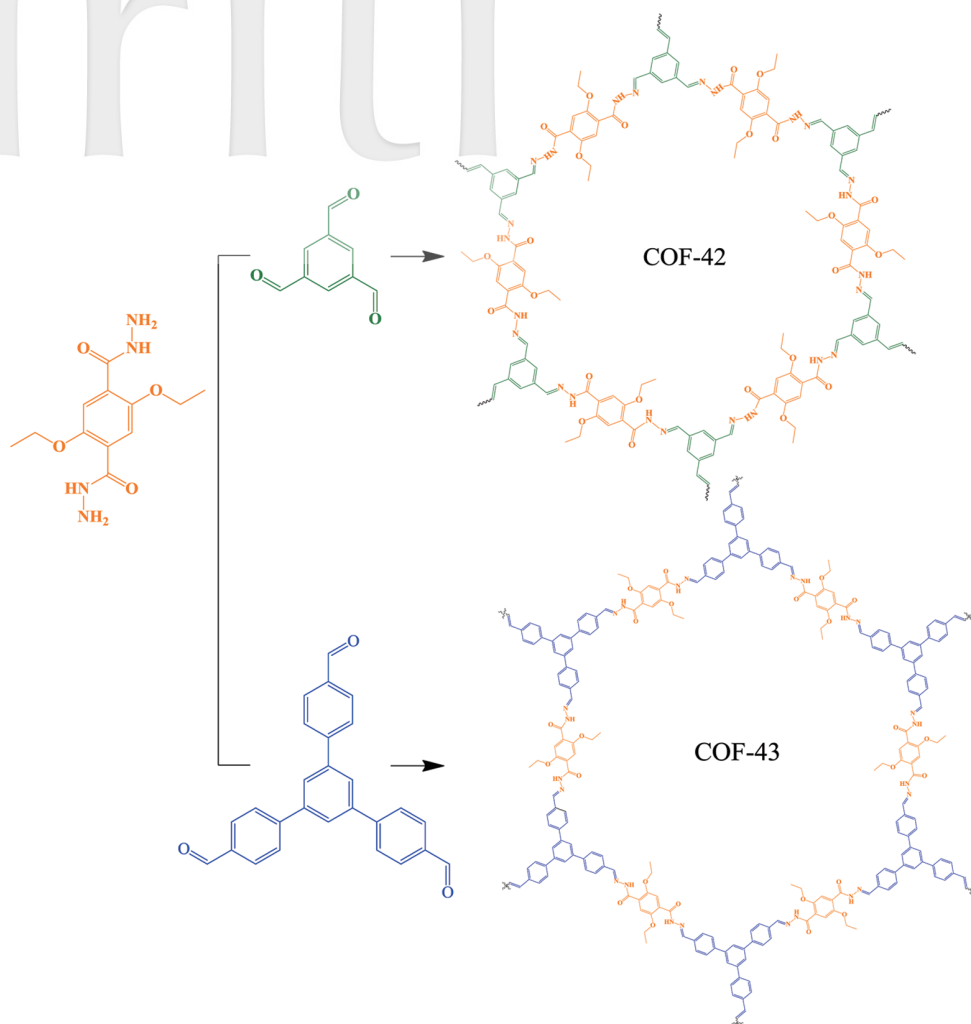
另一種屬於亞胺系列的 COFs 是以脲鍵結而得的，其合成由 Yaghi 教授和同事以醛和鹽肼的共縮合反應所開發（如圖一中的反應 F），像是 COF-42 和 COF-43 以溶劑熱法成功合成（如圖八）<sup>[34]</sup>，兩者為 2D 堆疊的層狀結構，BET 比表面積分別為 710 和 620 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>，脲結構單元內存在大量的氫鍵有利於堆疊結構的形成，且這類 COFs 被證明具有優異的化學穩定性和熱穩定性。

#### (三)亞胺系列 COFs

這裡介紹兩種不同系列的二維六角形有序 COFs<sup>[47]</sup>包含 TPA-COFs 與 TPT-COFs（如圖九、十），具有不同的平面性、對稱性和氮含量，所有 COFs 都展現了高結晶度、高 BET 比表面積（高達 1747 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>）、良好



圖七 以對苯二硼酸單體自縮合反應合成具有晶體結構的 2D COF-1<sup>[6]</sup>



圖八 COF-42、COF-43 之結構單元及延伸結構<sup>[34]</sup>

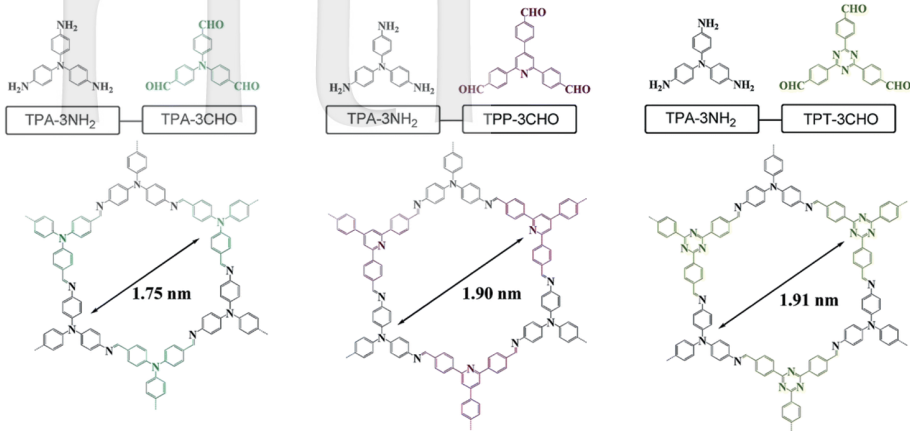
的熱穩定性和 1.80 至 2.55 nm 的孔徑分佈，而單體的對稱性和平面性強烈影響 COFs 的結晶度和比表面積。這些 COFs 顯示出優異的 CO<sub>2</sub> 捕捉效率，分別在 298 和 273 K 時達 65.65 和 92.38 mg g<sup>-1</sup>，將較平面和較高氮含量的三芳基三嗪單元結合到 TPA-COFs 和 TPT-COFs 的主鏈中增強了與 CO<sub>2</sub> 的相互作用，導致更高的 CO<sub>2</sub> 捕捉。另外，COFs 由於其含有氧化還原活性的三苯胺基團之共軛結構而具有電化學性質。

#### (四) 酮醯胺系列 COFs

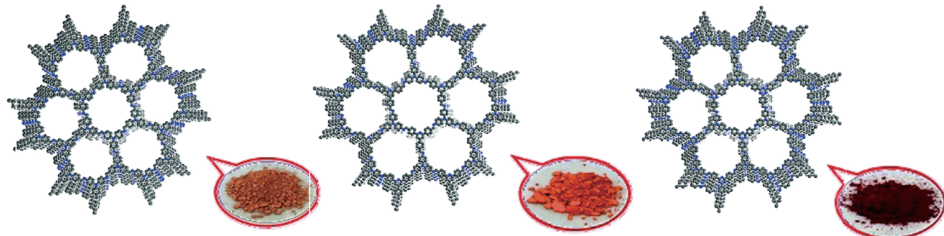
在應用方面，提高化學穩定性是 COFs 中的一個重要議題，Banerjee 教授於 2012 年報導了在酸與強鹼中穩定的 COFs 合成策略，他們使用 TPG 作為提供醛之連接點，此結構單元具有與醛基相鄰的羥基，首先形成亞胺 COF，可進行不可逆的烯醇-酮互變異構以形成酮醯胺鍵結（如圖十一）<sup>[48]</sup>，由此形成的酮醯胺 COFs 具有高化學穩定性包含抗強鹼。在許多案例下，它們也被發現相較於亞胺系列 COFs 其結晶度較差，可能是



(A)



(B)



TPA-TPA-COF (TPA-COF-1) TPA-TPP-COF (TPA-COF-2) TPA-TPT-COF (TPA-COF-3)

圖九 (A)用三苯胺與三種不同平面性之醛單體合成三種二維 TPA-COFs<sup>[47]</sup>

(B) TPA-COFs 的 2D 模擬示意圖<sup>[47]</sup>

因為在 COF 形成中加入了不可逆步驟，以此阻礙了 COF 晶格中的缺陷自行修復。酮醯胺 COFs 的優異化學穩定性已被用於許多不同的應用，包含在酸性電解質中作為能量儲存的可逆氧化還原過程<sup>[49,50]</sup>。

## 六、應用

基於第三節中描述的設計原則，可以獲得具有制定功能的多種功能性 COFs，這些 COFs 材料具有可調節的化學和物理特性，為進一步應用的新型候選材料，例如氣體儲存、光電與催化。本節總結了功能性 COFs 材料的應用進展。

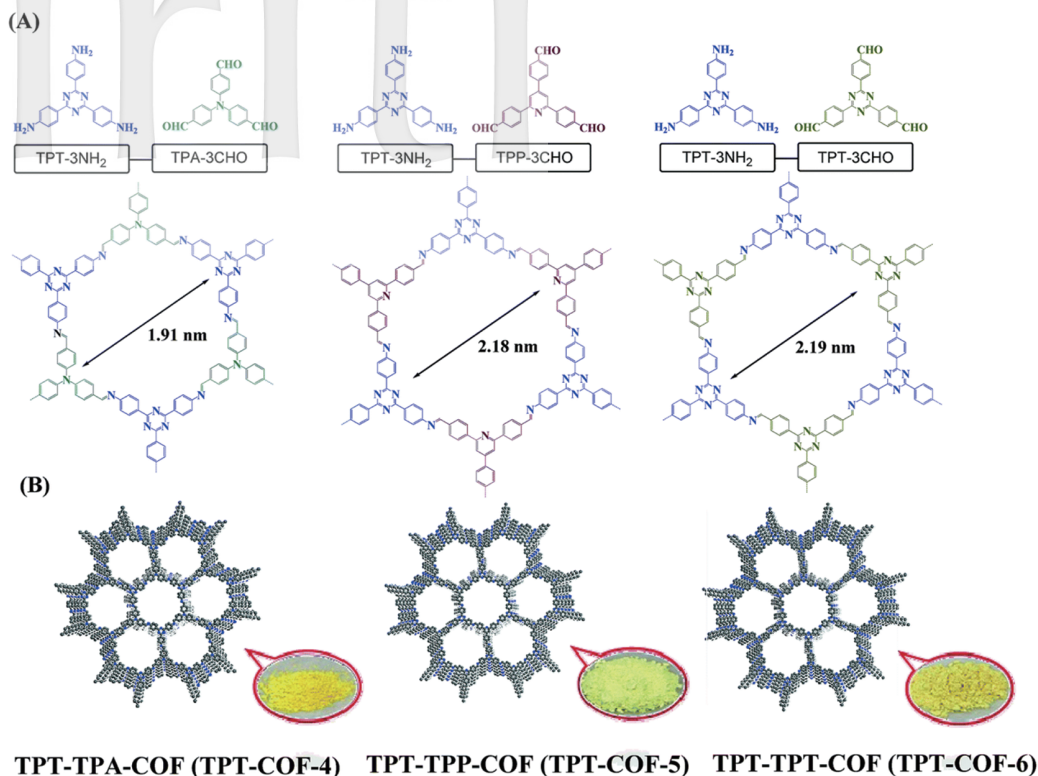
### (一) 二氧化碳儲存

現今，化石燃料燃燒產生的二氧化碳被

認為是造成全球暖化的主要原因，因此如何有效地捕獲和儲存二氧化碳是一個緊迫需要研究的議題<sup>[51]</sup>，二氧化碳的儲存已經使用多種孔洞材料（例如多孔碳、二氧化矽及 MOFs）<sup>[52-54]</sup>廣泛地研究，亦嘗試使用 COFs 材料作為儲存介質。另外，像是 ZIFs 等其他多孔材料<sup>[55,56]</sup>中所證明的，將功能結構結合成到 COFs 中可能成為增強其二氧化碳儲存能力的更佳選擇。

### (二) 光電應用

由於某些光電結構嵌入到良好定義的骨架中，功能性 COFs 可具有獨特的光學和電學性質，Jiang 小組透過合成芘功能化 COFs 進一步開創了光電應用，他們以 PDPA 單體的自縮合反應得到 PPy-COF<sup>[57]</sup>，且以



圖十 (A)用三芳基三嗪與三種不同平面性之醛單體合成三種二維 TPT-COFs<sup>[47]</sup>  
(B) TPA-COFs 的 2D 模擬示意圖<sup>[47]</sup>

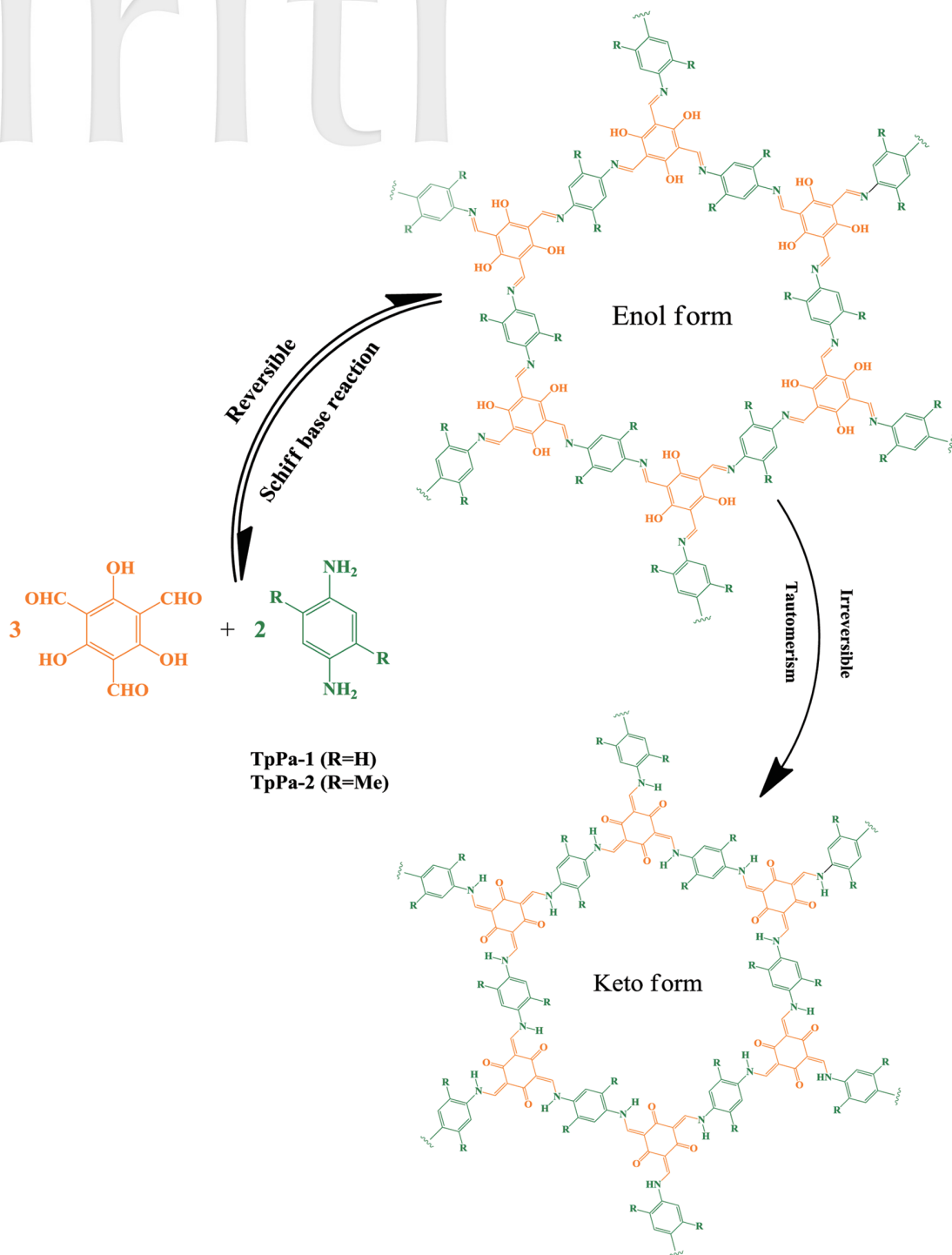
HHTP 單體與 PDBA 21 單體經共縮合反應得到 TP-COF (如圖十二)<sup>[58]</sup>, 令人值得注意的是, TP-COF 具有高度發光性, 能夠從紫外光到可見光區域收集光子。另外, 因聯伸三苯和芘單元的堆疊排列, TP-COF 表現出 p 型半導體特徵, 同樣地, 隨著骨架中聚芘的堆疊排列, PPy-COF 顯示出與 PDBA 固體相當的螢光位移, 且 PPy-COF 具有導電性、可顯示光導電率, 因其對光照射有快速響應。

### (三) 催化

近幾十年來人們已將具有高表面積的功能性多孔材料用於非均勻催化<sup>[35]</sup>, 像是無機沸石已廣泛用於精煉和石化工業中的強力催化劑<sup>[59]</sup>, 多孔但非晶的有機高分子已被

建議作為精細化學合成中有效的非均勻催化劑之新候選者<sup>[60-63]</sup>。功能性 COFs 材料具有高電位並作為有效與強力的催化劑, 與其他多孔材料相比, 適用於催化應用的 COFs 應包含強催化位點且對熱處理、水以及大多數有機溶劑具有高穩定性。另外, 還應保證催化位點的易接近性和多孔催化劑內的有效質量傳遞, 以獲得理想的催化性能。

最近, 有文獻<sup>[64]</sup>指出首次應用 COFs 材料進行高效催化 (如圖十三), 透過使用席夫鹼金屬錯合物作為均相催化劑, 以簡單的結構單元合成了新的亞胺鍵 COFs (COF-LZU1), 其 2D 堆疊層板狀結構使得相鄰層中氮原子的距離為 3.7 Å, 適合作為金屬離子的強配位鍵結, 與簡單處理後的 Pd(OAc)<sub>2</sub> 在室溫下合成 Pd(II)-配位的 COF-LZU1,

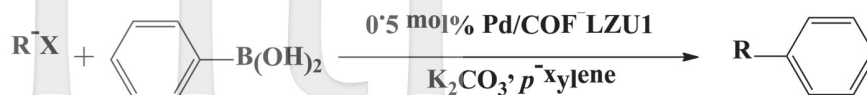


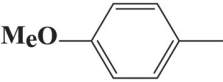
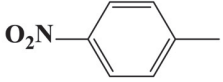
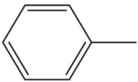
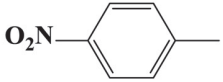
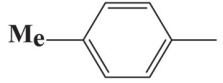
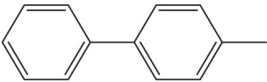
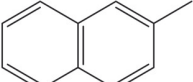
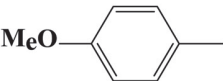
圖十一 以烯醇-酮互變異構體形成 $\beta$ -酮烯胺 COF 示意圖<sup>[48]</sup>

經 PXRD、固態 NMR 和 XPS 分析進一步驗證了所得 Pd/COF-LZU1 中的結構摻有 Pd

(II)，並測試其催化 Suzuki-Miyaura 偶合反應（結果於表一），反應物的廣泛範圍、產

表一 Pd/COF-LZU1 在 Suzuki-Miyaura 偶合反應中其催化活性<sup>[66]</sup>



Entry <sup>a</sup>	R	X	Time(h)	Yield <sup>b</sup> (%)
1		I	3	96
2		I	2	97
3		Br	3	97
4		Br	3	97
5		Br	3	97
6		Br	2.5	98
7		Br	2.5	97
8		Br	4	96

<sup>a</sup> 反應條件：芳基鹵化物 (1.0 mmol)，苯硼酸 (1.5 mmol)，K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.0 mmol) 和 Pd/COF-LZU1 (0.5 mol%)，4mL 對二甲苯，150 °C。

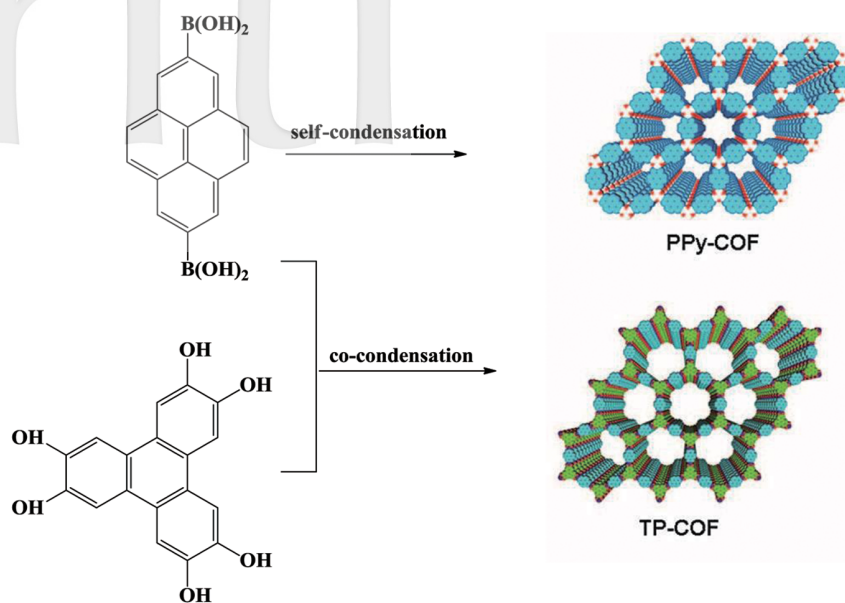
<sup>b</sup> 分離產率。

物的優異產率 (96-98 %) 以及催化劑的高穩定性和易回收性證明了其優異的催化性能。令人值得注意的是，與含 Pd(II) 的 MOFs<sup>[65]</sup> 相比，Pd/COF-LZU1 只需較少的催化劑、較短的反應時間且顯示出較高的反應產率，此優異的活性應歸功於其獨特結構，堆疊層片狀排列和相鄰層中氮原子的距離提供 COF-

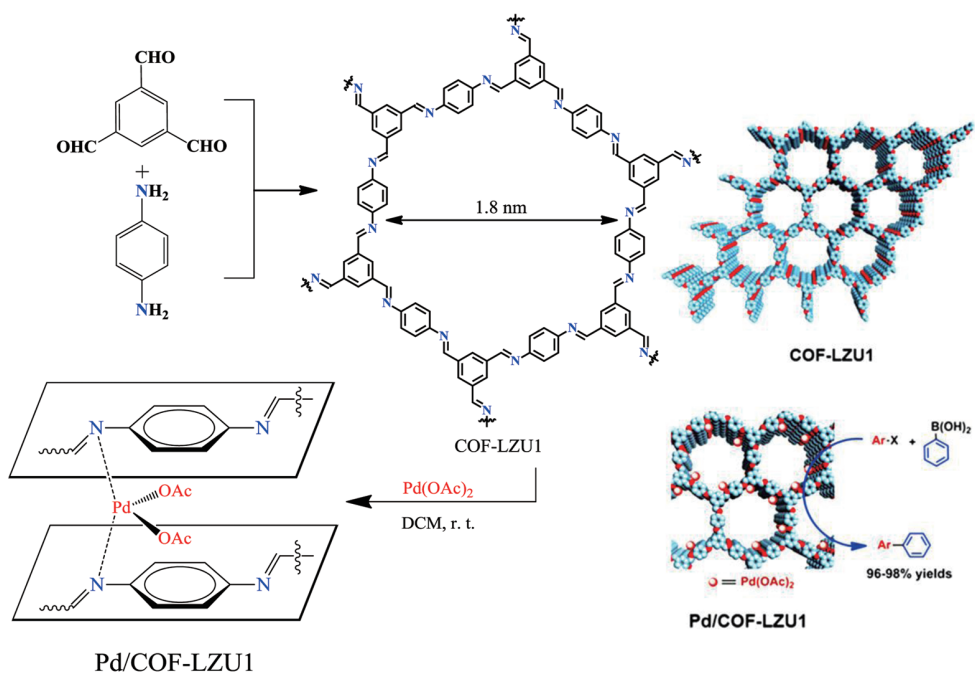
LZU1 作為用於結合催化位點的穩健支架，直徑為 1.8 nm 的規則通道可確保有效進入這些活性位點，同時快速擴散至大體積產品。

## 七、結語

Yaghi 教授及其團隊於 2005 年首次發



圖十二 PPy-COF 與 TP-COF 的結構單元及延伸結構<sup>[58]</sup>  
Copyright 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.



圖十三 COF-LZU1 與 Pd/COF-LZU1 其化學及延伸結構<sup>[64]</sup>  
Copyright 2011, American Chemical Society



現共價有機骨架 (COFs), 為一種相當吸引人的新型結晶多孔材料, 與其他結晶多孔固體 (無機沸石和MOFs) 相比, 由輕元素 (C、Si、O、B 與 N) 以多種共價鍵結組成有機結構單元, COFs 材料具有低密度、高比表面積、可調節性質及功能的優點, 這些優點與規則孔洞結構一起為 COFs 材料提供了進一步應用中的優越潛力, 像是氣體儲存、吸附、光電、催化領域等。

本文中, 我們全面概述了到目前為止開發的共價有機骨架其結構多樣性, 相關的合成技術和重要實例, 以及對潛在應用之討論。就合成設計而言, 如前所述, 在合成含硼 COFs 方面相當成功, 其中也有許多例子已進一步應用, 因此在各種所需應用的功能性含硼 COFs 其多樣性合成中取得新進展是可預期的; 而亞胺系列 COFs 的進一步發展可能更傾向於增加適用結構單元之範圍和優化合成條件, 現有的非晶亞胺系列高分子實例可能已經提供了新亞胺系列 COFs 之設計合成一些線索。

當然, 用於建構新型 COFs 網絡之新合成策略一如既往地非常需要, 就合成方法而言, 進一步發展有效合成具有增加結晶度和大規模生產 COFs 材料是令人非常感興趣的, 尋求適當條件以促進較弱的相互作用, 例如  $\pi$ - $\pi$  堆疊排列與氫鍵作用力, 可能有助於獲得具有更高週期性的 COFs。就應用而言, 進一步發展在氣體儲存、吸附、光電和催化中實際使用 COFs 材料是非常重要的, 雖然目前仍存在許多挑戰, 但近年來 COFs 的快速發展預告著這種新型多孔材料的光明前景, 我們才剛開始向這個令人興奮的世界敞開大門。

參考文獻:

1. L. C. Palmer and S. I. Stupp, *Acc. Chem. Res.*, 41, 1674 (2008).
2. L. Zang, Y. Che and J. S. Moore, *Acc.*

*Chem. Res.*, 41, 1596 (2008).

3. T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolfs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma and E. W. Meijer, *Chem. Rev.*, 109, 5687 (2009).
4. J. M. Zayed, N. Nouvel, U. Rauwald and O. A. Scherman, *Chem. Soc. Rev.* 39, 2806 (2010).
5. A. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.* 49, 8328 (2010).
6. A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger and O. M. Yaghi, *Science* 310, 1166 (2005).
7. S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders and J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 898 (2002).
8. M. O'Keeffe, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1215 (2009).
9. M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 112, 675 (2012).
10. M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 34, 319 (2001).
11. M. Mastalerz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 445 (2008).
12. A. I. Cooper, *Adv. Mater.*, 21, 1291 (2009).
13. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 402, 276 (1999).
14. A. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 111, 762 (1917).
15. V. A. Davankov and M. P. Tsyurupa, *React. Polym.*, 13, 27 (1990).
16. M. P. Tsyurupa and V. A. Davankov, *React. Funct. Polym.*, 53, 193 (2002).
17. P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib and C. E. Tattershall, *Chem. Commun.*, 230 (2004).
18. N. B. McKeown and P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.*, 35, 675 (2006).

19. J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak and A. I. Cooper, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46, 8574 (2007).
20. H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortes, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 316, 268 (2007).
21. R. Dawson, A. I. Cooper and D. J. Adams, *Prog. Polym. Sci.*, 37, 530 (2001).
22. K. E. Maly, *J. Mater. Chem.*, 19, 1781 (2009).
23. J.-X. Jiang and A. I. Cooper, *Top. Curr. Chem.*, 293, 1 (2010).
24. E. L. Spitler and W. R. Dichtel, *Nat. Chem.*, 2, 672 (2010).
25. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 423, 705 (2003).
26. N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 38, 176 (2005).
27. D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1257 (2009).
28. M. E. Davis, *Nature*, 417, 813 (2002).
29. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell and M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45, 3216 (2006).
30. B. Moulton and M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, 101, 1629 (2001).
31. T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu and G. Zhu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, 9457 (2009).
32. P. Kuhn, M. Antonietti and A. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 3450 (2008).
33. F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klock, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 4570 (2009).
34. F. J. Uribe-Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 11478 (2011).
35. F. Schuth, K. Sing and J. Weitkamp, *Handbook of porous solids*, Wiley-Interscience, New York (2002).
36. B. M. Rambo and J. J. Lavigne, *Chem. Mater.*, 19, 3732 (2007).
37. D. Braga, F. Grepioni and G. R. Desiraju, *Chem. Rev.*, 98, 1375 (1998).
38. N. L. Campbell, R. Clowes, L. K. Ritchie and A. I. Cooper, *Chem. Mater.*, 21, 204 (2009).
39. J. W. Colson, A. R. Woll, A. Mukherjee, M. P. Levendorf, E. L. Spitler, V. B. Shields, M. G. Spencer, J. Park and W. R. Dichtel, *Science*, 332, 228 (2011).
40. H. Ren, T. Ben, E. Wang, X. Jing, M. Xue, B. Liu, Y. Cui, S. Qiu and G. Zhu, *Chem. Commun.*, 46, 291 (2010).
41. C. O. Kappe, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 6250 (2004).
42. C. Kappe and D. Dallinger, *Mol. Diversity*, 13, 71 (2009).
43. Z. Ni and R. I. Masel, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 12394 (2006).
44. S. H. Jung, J. H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Férey and J. S. Chang, *Adv. Mater.*, 19, 121 (2007).
45. L. K. Ritchie, A. Trewin, A. Reguera-Galan, T. Hasell and A. I. Cooper, *Microporous Mesoporous Mater.*, 132, 132 (2010).
46. C.-X. Yang, C. Liu, Y.-M. Cao, X.-P. Yan, *Chem. Commun.*, 51, 12254 (2015).
47. A. F. M. EL-Mahdy, C.-H. Kuo, A. Alshehri, C. Young, Y. Yamauchi, J. Kim and S.-W. Kuo, *J. Mater. Chem. A*, 6, 19532 (2018).
48. S. Kandambeth, A. Mallick, B. Lukose, M.

- V. Mane, T. Heine, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 19524 (2012).
49. C. R. DeBlase, K. E. Silberstein, T.-T. Truong, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 16821 (2013).
50. C. R. DeBlase, K. Hernández-Burgos, K. E. Silberstein, G. G. Rodríguez-Calero, R. P. Bisbey, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, *ACS Nano*, 9, 3178 (2015).
51. K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 112, 724 (2012).
52. R. S. Haszeldine, *Science*, 325, 1647 (2009).
53. X. Xu, C. Song, J. M. Andrésen, B. G. Miller and A. W. Scaroni, *Microporous Mesoporous Mater.*, 62, 29 (2003).
54. D. M. D'Alessandro, B. Smit and J. R. Long, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49, 6058 (2010).
55. R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 3875 (2009).
56. A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 43, 58 (2009).
57. S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee and D. Jiang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 8826 (2008).
58. S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee and D. Jiang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, 5439 (2009).
59. A. Corma, *Chem. Rev.*, 97, 2373 (1997).
60. P. Kaur, J. Hupp and S. T. Nguyen, *ACS Catal.*, 1, 819 (2011).
61. Y. Zhang and S. N. Riduan, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 2083 (2011).
62. X. Du, Y. Sun, B. Tan, Q. Teng, X. Yao, C. Su and W. Wang, *Chem. Commun.*, 46, 970 (2010).
63. L. Chen, Y. Yang and D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 9138 (2010).
64. S.-Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W.-G. Song, C.-Y. Su and W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 19816 (2011).
65. F. Xamena, A. Abad, A. Corma and H. Garcia, *J. Catal.*, 250, 294 (2007).
66. M. S. Lohse and T. Bein, *Adv. Funct. Mater.*, 28, 1705553 (2018).

### 化工學會網站

<http://www.twiche.org.tw/>

包括求才和求職資訊

### 化工會誌網站

<https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-the-taiwan-institute-of-chemical-engineers>

請多多上網

搜取最新資訊