

水相中制备共价有机框架单晶的实验教学设计

徐岳帅¹, 刘卫², 陈旭东^{1,3,*}, 郑治坤^{1,2,3,*}

¹ 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006

² 中山大学材料科学与工程学院, 广州 510006

³ 中山大学化学学院, 广州 510006

摘要: 共价有机框架(Covalent Organic Frameworks, COFs)是一类新型晶态多孔聚合物, 因其化学结构可设计、孔隙率可调、密度低、比表面积高、稳定性好和功能多样性等特质, 在光电器件、能源存储、催化、环境、分离等领域具有广泛的潜在应用前景。为实现这些应用, 需理清COFs结构与性能之间的内在关联, 而这需要实现COFs单晶的可控制备。本实验结合了作者近期的科研成果, 将COFs这一前沿研究领域引入本科教学实验中, 实验内容包括COFs单晶的可控制备及结构和性能表征; 实验技能除包含常规化学技能操作外, 还包括大型仪器的学习及操作。

关键词: 共价有机框架; 单晶; 结构与性能; 前沿研究领域

中图分类号: G64; O6

Experimental Teaching Design for the Preparation of Covalent Organic Framework Single Crystals in the Aqueous Phase

Yueshuai Xu¹, Wei Liu², Xudong Chen^{1,3,*}, Zhikun Zheng^{1,2,3,*}

¹ School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China.

² School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China.

³ School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China.

Abstract: Covalent Organic Frameworks (COFs) are a novel class of crystalline porous polymers that exhibit great potential in fields such as electronics, optoelectronics, energy storage, catalysis, environmental applications, and separation processes. Their remarkable properties, including tunable chemical structures, adjustable porosity, low density, high specific surface area, excellent stability, and diverse functional characteristics, make them promising materials. To realize these applications, it is essential to establish clear correlations between COFs' structures and properties, which requires the controlled synthesis of COF single crystals. This experiment integrates the authors' recent scientific findings and introduces the cutting-edge field of COFs into undergraduate laboratory courses. The experimental content covers the controlled synthesis of COF single crystals, as well as their structural and property characterization. In addition to standard chemical techniques, students will also acquire hands-on experience with large-scale instruments.

Key Words: Covalent organic frameworks; Single crystal; Structure and property; Frontier research area

收稿: 2024-08-11; 录用: 2024-11-21; 网络发表: 2025-02-10

*通讯作者, Emails: zhengzhikun@mail.sysu.edu.cn (郑治坤); chenxd@gdut.edu.cn (陈旭东)

基金资助: 教育部产学研合作协同育人项目(SYSU-31000-20240822-00002); 中山大学教学质量工程建设项目; 国家自然科学基金(52061135103)

1 引言

共价有机框架(COFs)是由有机单体通过精确的共价键连接构建而成的一类具有永久孔隙率的结晶多孔聚合物^[1,2]。因其化学结构可设计、孔隙率可调、密度低、比表面积高、稳定性好和功能多样性等特质,在光电器件、能源存储、催化、环境、分离等领域具有广泛的潜在应用前景。为实现这些应用,须理清COFs结构与性能之间的内在关联。目前,COFs的合成通常需要挥发性有机溶剂、高温、高压和惰性气氛或真空等较为苛刻的条件^[3,4]。在合成反应进程中,无定形的聚合物材料会自发形成并迅速聚集沉淀。这些材料依赖于动态共价键的微观可逆性所提供的随机误差修正机制,进而结晶成为有序的网络结构^[5]。然而,为找到合适的条件构筑特定结构的COFs单晶需要进行反复的实验探索和大规模的条件筛选^[6]。这一现状极大地阻碍了具有可控尺寸的单晶COFs的形成及其大规模合成的发展^[7,8]。因此,开发一种既简单又通用,且易于扩展的策略,以实现单晶COFs的高效生产,仍然是当前研究领域亟待解决的关键问题。

当前,化学或材料专业的在校大学生往往难以接触并掌握COFs这一前沿研究领域的相关知识及研究动态。然而,COFs的合成与表征涉及的知识体系与有机化学以及仪器分析等多个学科紧密相关。因此,将COFs的合成与表征实验引入本科教学,不仅能够帮助学生巩固和拓展所学知识,还能激发他们对科学研究的兴趣和热情,培养其从事科研工作的能力和创新思维。

本文旨在推荐一个将COFs单晶的合成与表征引入大学课堂的综合性有机化学实验设计,结合本课题组近期的研究工作,特推荐一个综合性有机化学实验——COF-301-S单晶的合成及其相关性能研究^[9]。

该实验不仅涵盖了COFs单晶的合成、表征等核心内容,还融合了大型仪器的操作与数据分析等技能训练。通过这一实验,学生将能够全面了解COFs材料的合成原理、结构特点以及性能表征方法,从而在实践中掌握科研工作的基本流程和技能,为其未来的科研道路奠定坚实的基础。

2 教学内容

2.1 实验目的

- (1) 熟悉COFs与传统高分子之间的区别。
- (2) 熟悉COFs单晶的合成以及后处理方法。
- (3) 了解X射线单晶和粉末衍射仪工作原理以及相关结果的分析方法。
- (4) 学会使用Origin等数据处理软件。
- (5) 学会使用Web of Science以及SciFinder等平台查阅和下载文献。

2.2 实验原理

本实验采用席夫碱反应构筑由亚胺键连接的COFs单晶。其反应过程如图1所示。

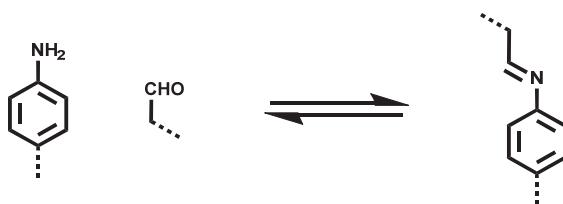


图1 席夫碱反应过程示意图

实验中两性氨基酸衍生物(C₁₆-GlyA)在水溶液中通过疏水作用自组装形成具有层状超分子结构的胶束。这些胶束内部为疏水相,外部为亲水相,使得胺类单体主要溶解在亲水相中,而醛类单体则被包裹在疏水相内,实现了单体的有效分离。在对甲苯磺酸的催化作用下,胺类单体与醛类单体在胶束内首先发生缩聚反应形成无序的聚亚胺。随后,这些无序的聚亚胺在胶束内逐步转化为有序

的结构。这一过程依赖于亚胺键($-C=N-$)的可逆性,在聚合和结晶过程中进行随机误差修正。随着反应的进行,无序的聚亚胺逐渐转化为具有特定晶体结构的COFs。这些COFs在胶束内以单晶形式生长,并通过逐步堆积形成较大的晶体颗粒。最终,通过洗涤和干燥等后处理步骤,可以获得高纯度的单晶COFs粉末。

2.3 实验内容设计

(1) COF-301-S单晶的合成:通过引导学生合成C₁₆-GlyA,旨在帮助其复习基本有机分子的合成与处理过程,并学习如何利用两性氨基酸衍生物来合成COF-301-S单晶。

(2) COF-301-S单晶的表征:学生将学习使用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、粉末X射线衍射(PXRD)和光学显微镜等先进仪器,对上一步骤中合成的COF-301-S单晶进行相应的结构与性能表征。

(3) 实验结果与分析:学生需负责收集实验数据,并对其进行系统的分析与讨论,在此过程中学会运用Origin等数据处理软件。

2.4 实验安排

(1) 准备工作:教师需提前布置实验任务,学生需学会如何有效利用学校图书馆资源,通过Web of Science或SciFinder等平台查阅并下载相关文献,预习实验内容,并据此制定详细的实验方案。

(2) 实验操作:教师应对学生的实验方案进行全面评估。在实验操作过程中,教师应负责提供必要的指导,而具体的实验操作则应由学生独立完成。

(3) 实验结果与分析:学生对实验结果进行分析。

(4) 学术汇报:学生需将实验结果以PPT汇报的形式进行展现,逐一上台展示并分享个人在实验过程中的心得体会。

2.5 实验考核

考核方式应综合考虑实验方案、实验操作、实验结果与分析以及汇报展示等多个方面,以全面评估学生的实验技能和学术素养,经综合考虑学生考核成绩占比如下。

(1) 准备工作:占总成绩的20%,教师对学生的实验方案进行打分。打分过程中重点关注实验方案的完整性、实验设计的合理性以及文献查阅和应用的准确性。

(2) 实验操作:占总成绩的40%,教师观察并记录学生在实验操作过程中的表现并对此进行评分。其中重点应关注学生的称量、溶液配制、调节pH的操作以及实验完成后对药品的处理和放置。

(3) 实验结果与分析:占总成绩的25%,教师评估报告中实验结果与分析的准确性、逻辑性、数据分析的深度以及结论的合理性。报告应包含实验数据的详细记录、数据处理方法、结果分析以及讨论部分。

(4) 学术汇报:占总成绩的15%,教评估学生的汇报能力、表达能力、对实验内容的理解深度以及心得体会的独特性和深度。

2.6 实验开展

(1) 开展时间:为期2个月,共36学时,授予3学分。其中实验室安全培训共1课时,实验操作共7学时,表征共20学时,汇报8学时。

(2) 班级规模:20-30人班级,2-3人为一组。

(3) 危险及防护措施:实验当中有盐酸溶液的使用。实验前进行实验室安全培训,并且检查学生防护服、护目镜以及丁腈手套的穿戴情况。

3 实验部分

3.1 试剂

本实验中所应用的化学试剂的名字、纯度、生产厂家和产地等信息列于表1。

3.2 仪器及设备

本实验中所应用的仪器及设备的名称、型号、生产厂家等信息列于表2。

表1 实验药品信息

实验药品	纯度	生产厂家
甘氨酸	99.0%	上海必得医药科技
棕榈酰氯	99.0%	上海阿拉丁生化科技
四氢呋喃	99.0%	上海阿拉丁生化科技
对苯甲磺酸一水合物	98%	上海阿拉丁生化科技
2,5-二羟基对苯二甲醛	98.0%	吉林省研伸科技
四(4-氨基苯基)甲烷	98.0%	吉林省研伸科技
盐酸	~37.0%	广州化学试剂
氢氧化钠	96.0%	广州化学试剂
丙酮	99.0%	广州化学试剂
石油醚	分析纯(35–60 °C)	上海泰坦科技

表2 仪器及设备信息

仪器及设备名称	型号	生产厂家
电子天平	NewClassic MF MS 105	瑞士梅特勒托利多
超纯水系统	Milli-Q IQ 7000	德国默克密理博
磁力加热搅拌器	MR Hei-Standard	德国海道夫
光学显微镜	BX53M	日本奥林巴斯
透射电子显微镜	2100-plus	日本理学
显微拉曼偏振成像光谱仪	DXR3xi	美国赛默飞
傅里叶变换红外光谱仪	Frontier	美国珀金埃尔默
超导核磁共振波谱仪	AVANCE II 600MHz	德国布鲁克
X射线单晶衍射仪	D8 Venture	德国布鲁克
X射线粉末衍射仪	Empyrean	荷兰帕纳科
热重分析仪	TG209F1 libra	德国耐驰
全自动气体吸附分析仪	Autosorb-iQ	美国康塔

3.3 实验内容

3.3.1 C₁₆-GlyA的合成

C₁₆-GlyA的合成路线如图2所示。

图2 C₁₆-GlyA合成路线示意图

将甘氨酸(0.1 mol, 7.5 g)和氢氧化钠(0.1 mol, 4.0 g)溶解在丙酮(80 mL)和水(120 mL)的混合溶剂中, 然后在0 °C下缓慢交替加入棕榈酰氯(0.1 mol, 27.5 g)和氢氧化钠水溶液(0.2 mol NaOH溶于30 mL水)。搅拌2 h, 用6 mol·L⁻¹盐酸将溶液的pH值调节至1, 然后过滤得到粗产品。用250 mL石油醚洗涤产物三次, 得到白色固体的C₁₆-GlyA^[9]。

3.3.2 COF-301-S单晶的合成

大气环境50 °C条件下, 用21 mL水溶解C₁₆-GlyA (0.6 mmol, 186 mg)和氢氧化钠(0.6 mmol, 24 mg), 搅拌10 min, 获得乳液, 然后加入2,5-二羟基对苯二甲醛(0.3 mmol, 49.8 mg), 并搅拌使其溶解。随后, 加入9 mL溶解在0.2 mol·L⁻¹的对甲苯磺酸水溶液中的四(4-氨基苯基)甲烷(57 mg, 0.15 mmol), 搅拌5 min, 将反应放置在50 °C下反应3天。反应完成后, 离心收集产物并用水和四氢呋喃洗涤三次。将洗涤过的COFs浸泡在四氢呋喃中24 h, 在环境温度下干燥12 h, 然后在100 °C干燥12 h, 得COF-301-S单晶粉末^[9]。

4 COF-301-S单晶的表征

成功制备COF-301-S单晶后首先使用光学显微镜对得到的COFs晶体进行观察并记录其形貌和尺寸。然后对其进行X射线衍射、单晶解析、红外光谱、热重分析等表征。此过程中不仅仅只是对COF-301-S单晶进行表征, 更是要通过这个过程讲解各种仪器的原理、使用场景和使用方法。让学生在实践的过程中对先进的表征手段有一定的了解, 并且在数据处理的过程中学会Origin等数据处理软件的使用。

以石英片为载体, 在透射光模式下用光学显微镜采集样品图像。用傅里叶变换红外光谱仪在衰减全反射模式下采集样品的红外光谱图。用超导核磁共振波谱仪在交叉极化魔角旋转模式下获取固体样品的¹³C NMR谱图, 频率为126 MHz。将样品置于液氮中进行冷冻前处理, 得到透射电子显微镜数据。在配置Ga/K_α (λ = 0.6889 Å, 1 Å = 0.1 nm)光源的X射线单晶衍射仪上, 在170 K的条件下采集样品的SXRD数据。在配置Cu/K_α (λ = 1.5406 Å)光源的X射线粉末衍射仪上, 在常温常压以及45 kV, 40 mA的条件下采集样品的粉末X射线衍射谱图。在532 nm激光的条件下通过拉曼成像显微镜获得拉曼光谱。用热重分析仪在氮气氛围和10 °C·min⁻¹的条件下收集样品从室温到900 °C范围内的热重曲线。

4.1 COF-301-S的PXRD表征分析

首先通过PXRD检验了COF-301-S材料的结晶性。从图3中可以看出COF-301-S曲线出现十数个衍射峰, 说明COF-301-S具有良好的结晶性。并且COF-301-S曲线中已经没有四(4-氨基苯基)甲烷和2-羟基对苯二甲醛的特征峰。这表明了生成了全新的结构。

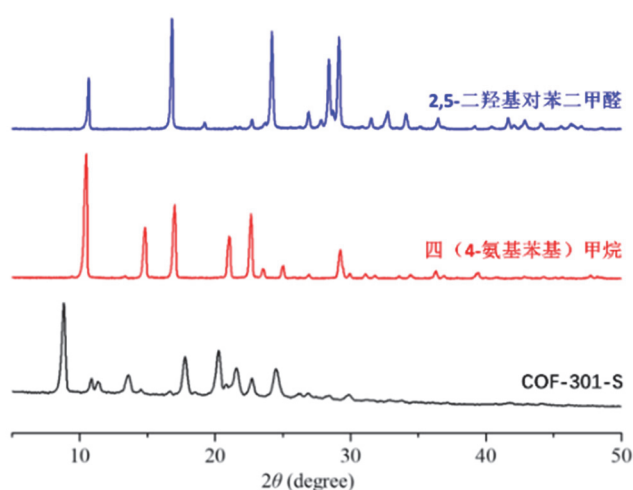


图3 COF-301-S、四(4-氨基苯基)甲烷和2-羟基对苯二甲醛的PXRD谱图对比^[9]

4.2 COF-301-S的FT-IR表征分析

然后用FT-IR对COF-301-S、四(4-氨基苯基)甲烷和2,5-二羟基对苯二甲醛的特征化学键进行表

征。如图4所示—C=N—伸缩振动峰出现在 1610 cm^{-1} 处，这表明了在COF-301-S结构中亚胺键的生成，并且COF-301-S的曲线中几乎没有醛基和氨基的特征峰，这表明了在反应的过程中醛基和氨基几乎完全转化为亚胺键。

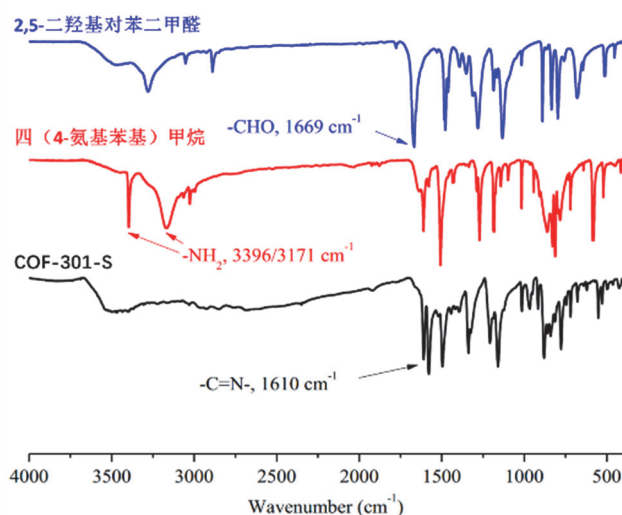


图4 COF-301-S、四(4-氨基苯基)甲烷和2-羟基对苯二甲醛的FT-IR谱图对比^[9]

4.3 COF-301-S的 ^{13}C CP-MAS NMR分析

为了更清晰地分辨出醛基和氨基向亚胺键的转化，对COF-301-S、四(4-氨基苯基)甲烷和2,5-二羟基对苯二甲醛进行了 ^{13}C CP-MAS NMR表征，其结果如图5所示。其中 $\sim 201\text{ ppm}$ 为2,5-二羟基对苯二甲醛中醛基 ^{13}C 信号峰，而 $\sim 157\text{ ppm}$ 为COF-301-S中亚胺 ^{13}C 信号峰。这表明了COF-301-S中明显不再含有单体官能团，进一步证实了在COF-301-S单晶生长过程中反应的高度完整性。

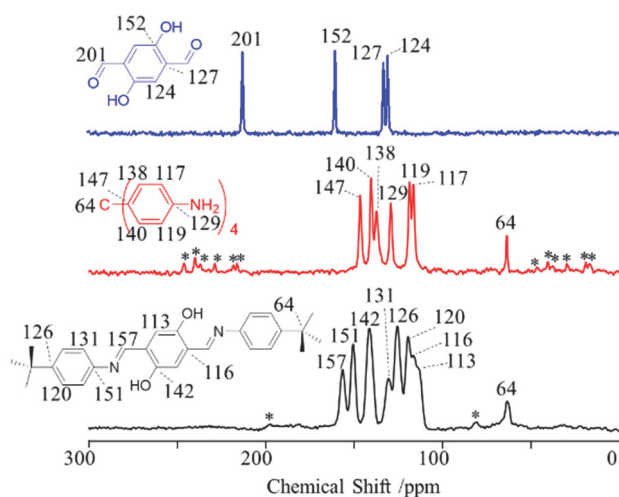


图5 COF-301-S、四(4-氨基苯基)甲烷和2-羟基对苯二甲醛的固体 ^{13}C CP-MAS NMR谱图对比^[9]

4.4 COF-301-S的单晶X射线衍射分析

为进一步解释COF-301-S单晶的空间结构，我们对其进行单晶X射线衍射分析。结果如图6和表3所示：COF-301-S是单晶，具有四方空间群 $I4_1/a$ ($a = 26.434(4)\text{ \AA}$, $c = 7.5876(15)\text{ \AA}$)和七重互穿。

每个网络呈现钻石型拓扑结构，其中每个四(4-氨基苯基)甲烷分子连接到四个2-羟基对苯二甲醛(图7)。精确的数据分辨率为~0.9 Å，并且COF-301-S中的所有非氢原子都已被识别。选区电子衍射表明，互穿方向，即沿着单元笼的最长对角线(图7；图7中的黑色箭头表示方向)，与长方体的伸长方向平行。COF-301-S沿互穿方向具有1D直通道。

4.5 COF-301-S的热重分析(TGA)

本文主要探究COF-301-S的热稳定性，其测试结果如图8所示：COF-301-S单晶在100 °C时有一定程度上的失重，这主要源于COF-301-S框架中所残留的客体分子(如水分子)；COF-301-S单晶拥有较好的热稳定性，其在500 °C之后才有明显的失重，在900 °C时仍有接近60%的残留。

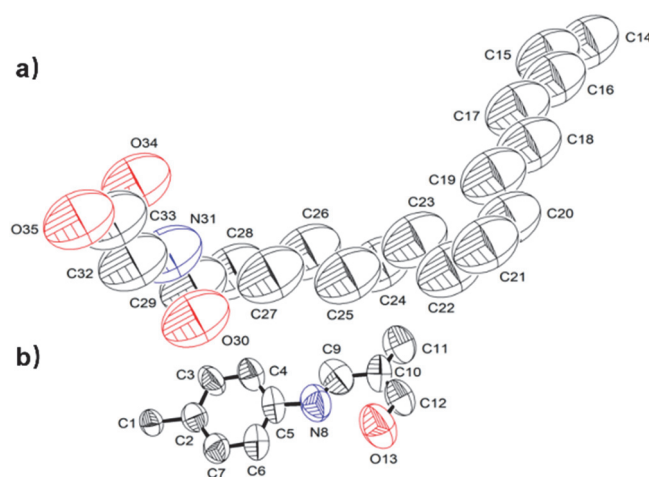


图6 COF-301-S单晶结构中的不对称单元(为清晰起见，省略了氢原子)^[9]

(a) C₁₆-GlyA; (b) COF-301-S

表3 COF-301-S的晶体数据、数据收集和结构细化参数^[9]

名称	COF-301-S	名称	COF-301-S
Chemical Formula	C _{64.99} N _{5.33} O ₈ H ₂₈	<i>k</i>	-28 to 29
Formula weight	1011.43	<i>l</i>	-8 to 8
Crystal system	Tetragonal	<i>R</i> _{int}	0.1190
Space group	<i>I</i> 4 ₁ /a	<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.1238
Unit cell dimensions	<i>a</i> = <i>b</i> = 26.434(4) Å, <i>c</i> = 7.5876(15) Å, α = β = γ = 90 °	<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.3250
<i>V</i> , Å ³	5302.0(18)	<i>S</i>	0.8580
<i>d</i> , g cm ⁻³	1.267	Parameters	172
<i>μ</i> , mm ⁻¹	0.080	Restraints	49
<i>Z</i>	4	Δ <i>ρ</i> _{max} , e Å ⁻³	0.464
Measured reflections	16643	Δ <i>ρ</i> _{min} , e Å ⁻³	-0.257
Independent reflections	1906	Crystal size, mm ³	0.02 × 0.01 × 0.01
Observed reflections	464	Radiation, Å	0.6889
<i>θ</i> _{min} , °	2.11	Temperature, K	293(2)
<i>θ</i> _{max} , °	18.94	CCDC number	2209466
<i>h</i>	-29 to 29		

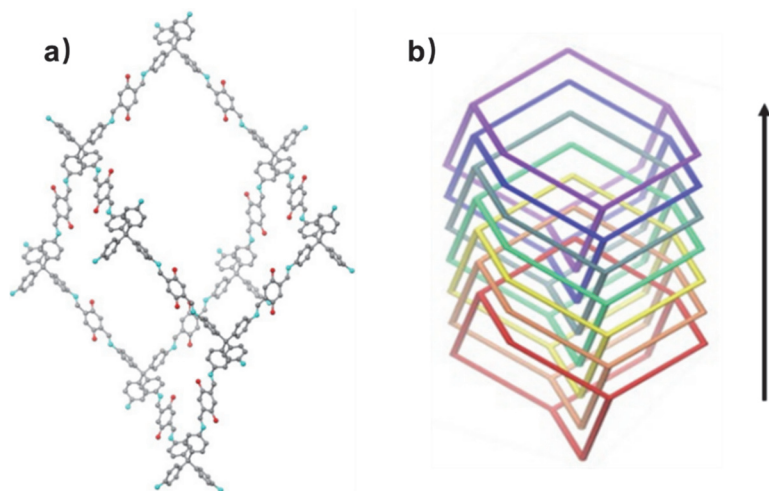


图7 (a) COF-301-S的单重金刚石网络；(b) 七重互穿金刚石拓扑结构^[9]
黑色箭头代表互穿方向

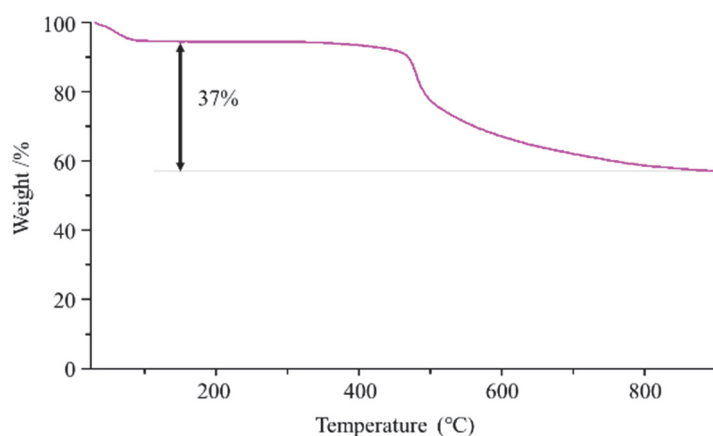


图8 COF-301-S的TGA数据图^[9]

4.6 COF-301-S的形貌分析

通过透射电子显微镜(TEM)显示晶体表面有~30 nm的吸附层(图9a, 左), 可用四氢呋喃冲洗去除(图9a, 右)。冲洗后, 共聚焦拉曼光谱中C₁₆-GlyA的特征峰消失, 表明吸附层的主要成分为C₁₆-GlyA(图9b)。从光学显微镜图像(图9c)中可以看到COF-301-S单晶外观都成均匀的长方体状。

4.7 COF-301-S的孔隙度及比表面积分析

在273 K的条件下对COF-301-S进行了二氧化碳吸附测试, 对COF-301-S的孔隙率和表面积进行探究。测试结果如图10显示, COF-301-S的二氧化碳吸附量为53 cm³·g⁻¹, 其表面积为314 m²·g⁻¹, 孔径为0.55 nm。

5 结语

本文详细介绍了在水相中利用两性氨基酸衍生物制COFs单晶的实验设计与实践过程。通过精心设计的实验方案, 成功地在水溶液中合成了高纯度的COF-301-S单晶, 并对其进行了相应的表征分析。实验结果表明, 所制备的COF-301-S单晶具有规则的晶体结构和出色的热稳定性。本实验将前沿的COFs研究领域与本科教学实验相结合, 不仅丰富了学生的实验技能, 还激发了他们对科研的兴趣和热情。实验过程中, 学生不仅学习了COFs单晶的合成与后处理方法, 还能够学习大型仪器的使用

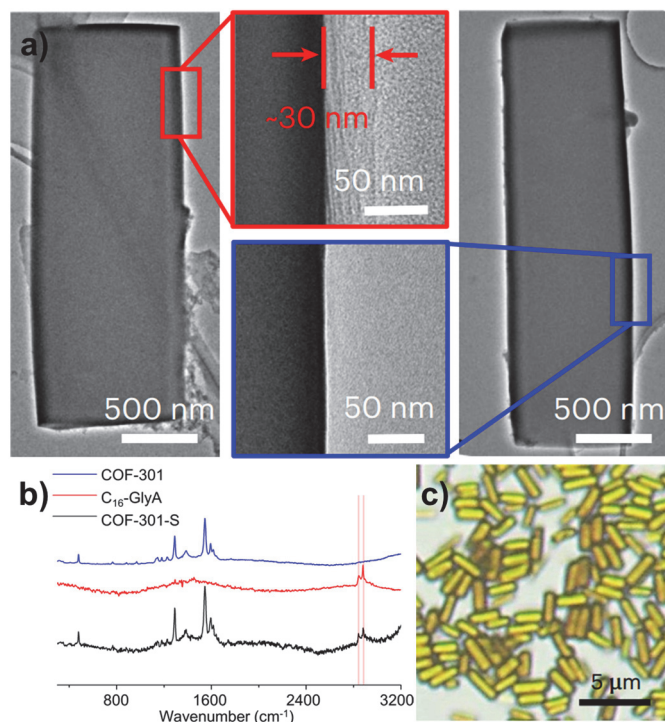


图9 (a) 透射电镜图像显示了用四氢吡喃清洗之前(左)和之后(右)反应体系中晶体的形态；
(b) COF-301、C₁₆-GlyA和COF-301-S的共聚焦拉曼光谱；(c) COF-301-S的光学显微镜图像^[9]

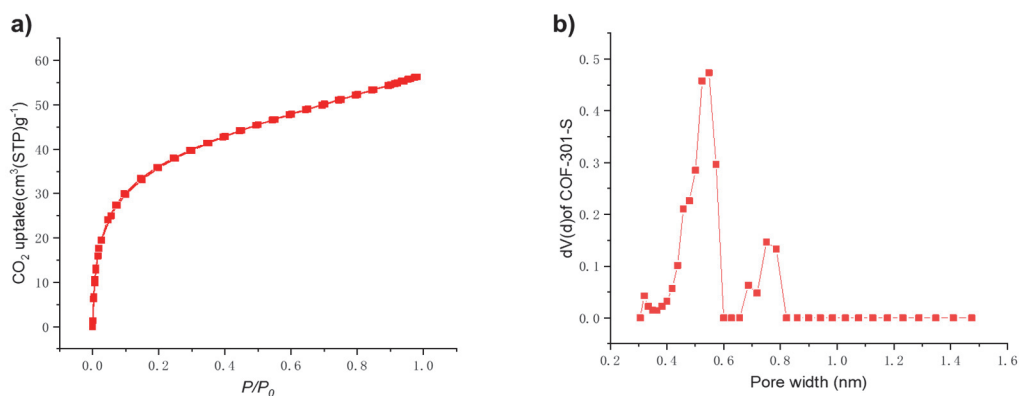


图10 (a) 273 K下COF-301-S二氧化碳吸附等温线；(b) 273 K二氧化碳条件下COF-301-S孔径分布测量示意图^[9]

及数据分析技能，如X射线衍射、红外光谱和固体核磁共振等。通过这些实践操作，学生能够更深入地理解COFs材料的结构特点与性能表征方法，为其未来的科研工作奠定坚实的基础。

综上所述，本文不仅为本科教学实验引入了一个全新的课题，也为COFs单晶的制备与研究提供了新的思路和方法。未来，我们期待在这一领域取得更多突破性的进展，为科学研究和实际应用做出更大的贡献。

参 考 文 献

[1] Diercks, C. S.; Yaghi, O. M. *Science* 2017, 355, eaal1585.

- [2] Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *310*, 1166.
- [3] Geng, K.; He, T.; Liu, R.; Dalapati, S.; Tan, K. T.; Li, Z.; Tao, S.; Gong, Y.; Jiang, Q.; Jiang, D. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814.
- [4] Peng, L.; Guo, Q.; Song, C.; Ghosh, S.; Xu, H.; Wang, L.; Hu, D.; Shi, L.; Zhao, L.; Li, Q.; *et al.* *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5077.
- [5] Smith, B. J.; Overholts, A. C.; Hwang, N.; Dichtel, W. R. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3690.
- [6] Smith, B. J.; Dichtel, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8783.
- [7] 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. *Science* **2018**, *361*, 52.
- [8] Ma, T.; Kapustin, E. A.; Yin, S. X.; Liang, L.; Zhou, Z.; Niu, J.; Li, L.-H.; Wang, Y.; Su, J.; Li, J.; *et al.* *Science* **2018**, *361*, 48.
- [9] Zhou, Z.; Zhang, L.; Yang, Y.; Vitorica-Yrezabal, I. J.; Wang, H.; Tan, F.; Gong, L.; Li, Y.; Chen, P.; Dong, X.; *et al.* *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 841.