



SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

学士学位论文

BACHELOR'S THESIS



论文题目： 氢键定向共价键交联的高结晶度多孔有机架

学生姓名: 林云霄

学生学号: 5132409041

专业: 致远化学班

指导教师: Chenfeng Ke 袁望章

学院(系): 致远学院

氢键定向共价键交联的高结晶度多孔有机架

摘要

共价有机架（COFs），是拥有稳定孔道结构的高结晶性有机聚合物，此类有机材料已经在气体储存/分离、反应催化和能源相关领域拥有非常重要的应用。在本论文中，通过单体溶剂交换结晶、共价型光交联的策略，一例氢键定向共价键交联的高结晶度多孔有机架被合成出来并进行了广泛表征和研究。由于其弹性结构特点，该晶体材料可以在水相中扩张其孔道从而快速富集水溶液中的碘，并在脱附碘后还原本身的晶体结构。此类化合物的发现和报道成功地在传统 COFs 设计中引入了不可逆的交联反应和柔性的交联基团，由于其稳定性、多孔性和弹性晶体的结构特点，从而开发了其在放射性碘核污染治理的潜在应用。此外，该合成策略也阐述了一种广泛的获得弹性多孔有机材料的方法，此类材料可以选择性地吸附客体分子并动态地改变其孔道尺寸，也势必在未来的有机材料领域占有重要的地位。

关键词：COFs, 氢键定向, 碘吸附, 弹性晶体, 孔径尺寸

HYDROGEN BOND DIRECTED FORMATION OF A CRYSTALLINE COVALENT ORGANIC FRAMEWORK

ABSTRACT

Covalent organic frameworks (COFs), which are crystalline polymers possessing permanent pores, are prominent in gas storage/separation, catalysis, and energy-related applications. A crystalline microporous hydrogen-bonded covalent organic framework has been developed through covalently photo-crosslinking molecular monomers that are assembled in a crystalline state. The elastic framework expands its void space to adsorb iodine rapidly in aqueous environment with high uptake capacity and recover its crystalline form after the release of iodine. Our strategy enables the employment of a plethora of irreversible reactions and flexible linkers for the design of crystalline porous organic frameworks and their potential applications in pollutant sequestration. Furthermore, it demonstrates a general pathway for the development of elastic porous organic materials that selectively adsorb guest molecules and dynamically change their guest-accessible pore size.

Key words: COFs, hydrogen-bonded, iodine uptake, elastic crystals, pore size

目 录

第一章 绪论	1
1. 1 高结晶度有机多孔材料	1
1. 2 氢键定向共价键交联的高结晶度有机多孔材料 (H_cOFs)	1
1. 3 晶体到晶体的转化	1
1. 4 高结晶度多孔有机材料对放射性碘处理的研究	2
1. 5 单体设计与合成策略	2
1. 6 本章小结	3
第二章 高结晶度多孔有机结构架的合成与表征	4
2. 1 仪器与试剂的基本信息	4
2. 2 单体的合成、纯化、结晶与交联	4
2. 2. 1 1, 1, 2, 2-四苯基乙烯 (TPE) 的合成	4
2. 2. 2 S1 的合成	5
2. 2. 3 S2 的合成	5
2. 2. 4 S3 的合成	5
2. 2. 5 1 的合成	6
2. 2. 6 1 的单晶生长	6
2. 2. 7 晶体 1 的完全交联	6
2. 3 核磁与质谱表征	7
2. 3. 1 S3 的核磁氢谱	7
2. 3. 2 S3 的核磁碳谱	8
2. 3. 3 S3 的高分辨质谱	9
2. 3. 4 1 的核磁氢谱	10
2. 3. 5 1 的核磁碳谱	11
2. 3. 6 1 的高分辨质谱	12
2. 3. 7 1 单体分子碳谱与 H_cOF-1 固体核磁对比	13
2. 3. 8 1 单体分子氢谱变温核磁	14
2. 3. 9 1 单体分子氢谱核磁与吸收 EDT 分子后的 1 晶体氢谱核磁	15
2. 3. 10 1 单体分子与 EDT 溶液自然光反应的控制实验	16
2. 3. 11 1 单体分子与 EDT 溶液紫外光反应的控制实验	17
2. 4 光物理学表征	18
2. 4. 1 1 单体分子与 H_cOF-1 的拉曼光谱对比	18
2. 4. 2 1 单体分子、 H_cOF-1 与 $I_2 \subset H_cOF-1$ 的红外光谱对比	19
2. 4. 3 1 单体分子与 H_cOF-1 荧光激发发射光谱	19
2. 4. 4 1 单体分子、1 晶体与 H_cOF-1 光学成像	20
2. 5 其他表征	21
2. 5. 1 1 单体分子与 H_cOF-1 的热重分析比较	21
2. 5. 2 H_cOF-1 的扫描电镜成像	21
2. 5. 3 H_cOF-1 的透射电镜成像	22
2. 6 本章小结	22
第三章 碘的吸附与脱附	23
3. 1 H_cOF-1 对碘的最大吸附量的研究	23
3. 1. 1 重量分析	23



3.1.2 亚硫酸盐淀粉指示剂滴定	23
3.1.3 元素分析	23
3.1.4 热重分析	23
3.1.5 H _c OF-1 对碘蒸气的吸附量	24
3.2 H _c OF-1 对碘的吸附速率研究	24
3.3 H _c OF-1 对碘的水溶液净化吸附检测限	24
3.4 H _c OF-1 对碘在不同溶剂中的吸附	25
3.5 I ₂ ⊂ H _c OF-1 对碘的脱附速率研究	25
3.6 1 晶体对碘的吸附研究	27
3.7 多孔材料对碘吸附的研究现状汇总	28
3.8 本章小结	30
第四章 1 晶体与 H _c OF-1 的晶体学研究	31
4.1 1 • 2C ₄ H ₈ O ₂ 与 H _c OF-1 的实验晶体结构数据	31
4.2 1 • 2C ₄ H ₈ O ₂ 晶体图示与孔道结构	34
4.3 基于晶胞参数的 H _c OF-1 的晶体结构模拟	36
4.3.1 H _c OF-1 的单晶衍射图像	36
4.3.2 H _c OF-1 的晶体模拟	37
4.4 粉末晶体衍射谱图与碘吸附机理探究	39
4.4.1 碘吸附机理探究	39
4.4.2 其他粉末单晶衍射谱图	41
4.5 本章小结	42
第五章 H _c OF-1 的气体吸附研究	43
5.1 H _c OF-1 对氮气的吸附	43
5.2 H _c OF-1 对二氧化碳的吸附	44
5.3 本章小结	46
第六章 结论	47
参考文献	48
谢辞	50

第一章 绪论

1.1 高结晶度有机多孔材料

近二十年来，高结晶度有机多孔材料，包括共价键有机材料（COFs）^[1]和金属有机材料（MOFs）^[2]，因为其稳定的性质和优良的孔道结构而在材料界备受关注。MOFs 的获得主要通过有机分子配体和金属离子在高温下形成的共结晶^[2]，而 COFs 则主要通过两种或多种有机分子通过长时间的有机可逆反应组装得到^[1]。由于合成手段的差异，支撑这两种构架的主要作用力分别为配位键和共价键，因此得到的材料性质相对稳定，具有良好的规整性和多孔性，足以胜任包括气体吸附^[3]、分子探针^[4]、非均相催化^[5]等实际应用。

除此之外，近年来，由氢键作用形成的纯有机多孔分子材料（HOFs）^{[6] [7]}也逐步进入人们的视线。这种材料主要由具有高分子间氢键作用的有机分子在溶液中结晶获得。除了保持了多孔材料优良的多孔性外，由于其高结晶度和规整性，可以很容易用 X 射线单晶衍射进行表征。相比之下，结构表征困难和证据不足正是 COFs 被化学家广为诟病的^{[8] [9]}。同时，由于其为纯有机材料，其合成和应用不会造成重金属污染，在生物载药和环境保护方面有广泛的前景。再者，由于其为分子结晶，可以轻易地通过提纯和重结晶来循环使用。然而，HOFs 存在以下缺点 1. 构架作用力弱，结构不稳定。2. 容易溶于大多数高极性有机溶剂，限制其应用条件。3. 很多有机晶体即使是多孔结构，失去溶剂后会就会垮塌，不能形成多孔材料，因此导致 HOFs 的研究报道并不多。

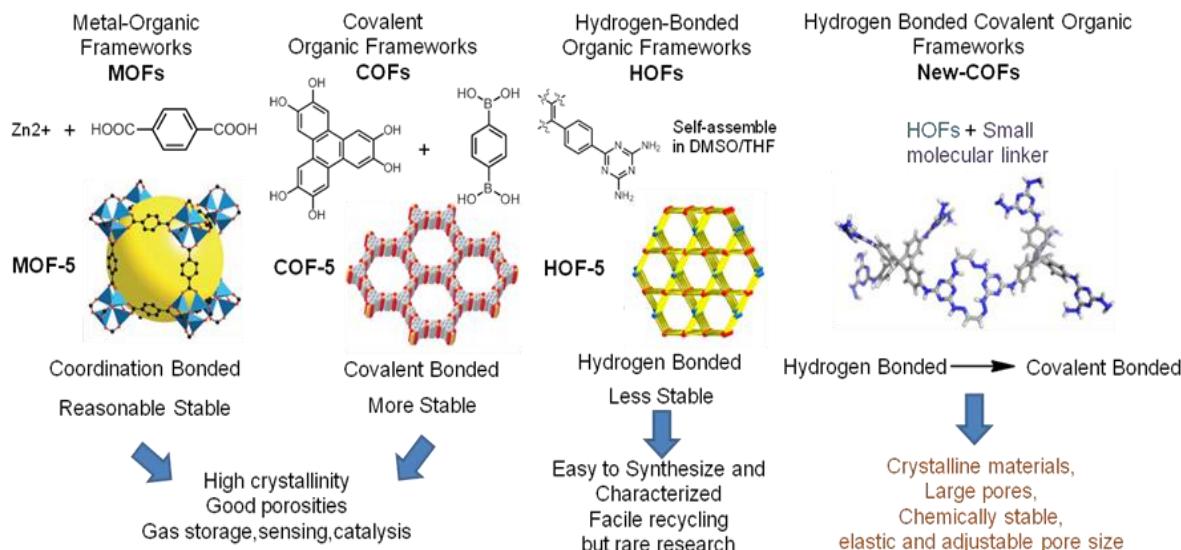


图 1 高结晶度有机多孔材料与 H_cOF-1

1.2 氢键定向共价键交联的高结晶度有机多孔材料（H_cOFs）

基于以上已有的高结晶度多孔有机材料的研究，我们引入了一个新的概念，基于氢键定位共价键交联的多孔有机材料（H_cOFs）。在有机晶体的基础上（可以不仅仅是 HOFs），使用小分子进行晶体状态的原位交联，从而获得结合了 COFs 和 HOFs 优点的多孔有机材料。理想条件下，这种纯有机材料拥有高结晶度，结构和孔道都可以利用单晶衍射来表征。同时，化学性质及其稳定，伴随合成条件的不同，可以产生的相应的机械性能，比如形状记忆^[10]，弹性晶体^[11]等。此外，这种新 H_cOFs 材料还拥有可通过交联分子调节的孔道尺寸，从而产生选择性分子吸附，可用于气体分离和净化。总而言之，H_cOFs 将会为有机多孔材料打开新的局面，并在氢气储存、尾气净化、环境处理等各领域有广阔的应用前景。

1.3 晶体到晶体的转化



$\text{H}_\text{c}^{} \text{OFs}$ 的主要合成难点在于晶体到晶体的转化^{[12], [13]}, 具体包括以下两点。1. 需要在晶体内部交联后仍然保留其晶体性质和结构。2. 交联过程中不封闭其孔道和空穴, 使之仍然具有多孔材料的优良性能。Wuest^[14] 和 Schlüter^[15] 课题组已经成功报道过通过光引发反应来实现单晶到单晶的转换, 相对温和的反应条件可以在最大程度上保留原始晶体的结构。然而对于由于大部分案例中, 晶体单体分子并未设计为含有较强氢键作用, 因此关于晶体的多孔性在交联后是否保留的相关研究并未见报道。

1.4 高结晶度多孔有机材料对放射性碘处理的研究

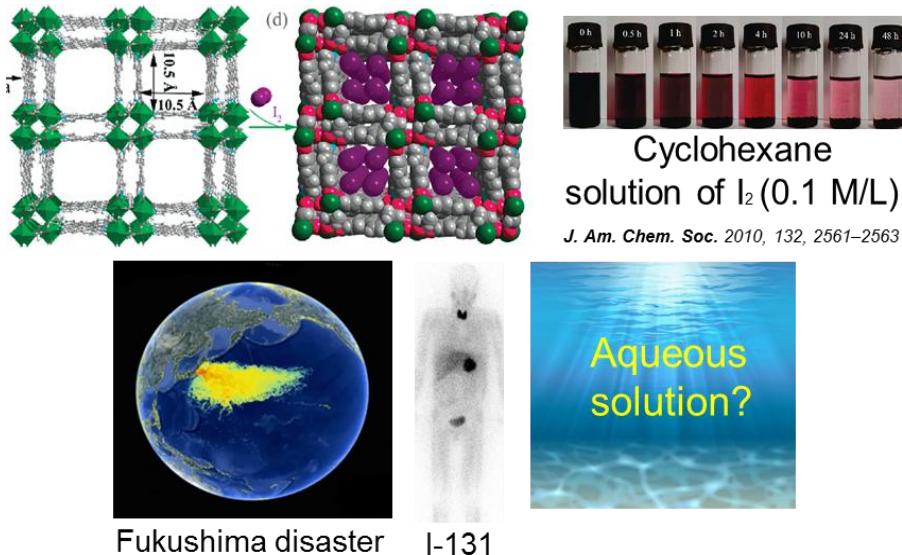


图 2 放射性碘处理研究

核能源最为新世纪最高效的能源, 势必在未来取代石油、天然气等传统能源的地位, 具有极大的战略性意义。然而, 核能源的威胁却始终在困扰人们, 一旦核电站发生事故, 其放射源污染将让大片区域不再适合任何生物生存。比如 2011 年的福岛核电站因为地震导致泄露^[16], 放射性物质大量扩散甚至排入外海, 特别是放射性碘同位素 ^{131}I ^{[17], [18]}, 一度引发全球范围的恐慌和中国的沿海地区的碘盐热潮。目前, 相关后续灾害, 包括环境问题、人体疾病和生物变异等, 仍在持续报导。

事实上, 对于放射性碘的处理一直作为多孔材料领域的热点研究, 包括多孔树脂、沸石、多孔聚合物以及活性炭材料等等。对于高结晶度多孔有机材料来说, MOFs、COFs 研究者们一直试图去尝试探索其在此方面的实际应用, 目前 MOFs 已经有相关研究的报导, 比如图中引文介绍了一例 MOFs^[19] 在环己烷溶液中吸附碘的研究, 而 COFs 就目前而言并未见报道。总体上来说, 由于 MOFs 和 COFs 的结构作用力主要分别为配位键和可逆共价键, 这使得它们在一些严酷的环境下很难保持稳定性来进行碘吸附工作, 酸碱环境、碘离子对于这些材料来说几乎都是致命的^{[20], [21]}。但是基于我们对于 $\text{H}_\text{c}^{} \text{OFs}$ 的构想, 它在交联后会具有非常可观的稳定性, 并保留大量的孔道和空穴, 各单体分子间都都是以高键能的共价键连接, 因此可以很好地胜任此类工作。而且, 由于需要进行核泄漏处理的环境往往是水溶液环境, 我们对于材料在水溶液中吸附碘的研究更感兴趣, 因为这会最大程度上模拟现实环境, 相关研究也会更具有应用价值。

1.5 单体设计与合成策略

基于氢键定向共价键交联的高结晶度有机多孔材料 ($\text{H}_\text{c}^{} \text{OFs}$) 的概念提出, 我们设计了以下单体分子和合成策略, 如图所示。对于单体分子来说, $\text{H}_\text{c}^{} \text{OFs}$ 延续 HOFs 的设计思路, 含有很强的氢键受体和给体单元来形成晶体内部孔道。在此我们使用了经典氢键基团单元双氨聚氰 (DAT)^{[22], [23]} 作为化合物的重要部分。分子骨架结构为四苯基乙烯 (TPE)^{[24], [25]} 基团, 因为它是一个经典的刚性近平面荧光基团, 可能会带来潜在的光学性质, 同时稳定晶体结构。此外, 分子四个延伸臂末端用炔基修饰, 作为光交联 Thiol-yne^[26] 反应位点, 交联小分子为乙二硫醇 (EDT)。在合成策略上, 首先将单体分子有溶剂中结晶的方式使其自组装成有序晶体结构, 然后将 EDT 分子渗透进入孔道和对应交联位点, 最后以光引发的手段使得晶体原位交联反应发生, 从而获得新的稳定晶体结构。该结构在保留原始晶体主体结构的情况下, 将主要分子间作用力从氢键定位转化为共价键交联。理



想条件下，它不仅会兼具 COFs 和 HOFs 优点的全部优点，在碘吸附领域具有良好性能，而且这种新的高结晶度有机多孔材料合成策略会打开现有的 COFs 一锅法合成的反应局限，此种基于有机晶体交联的方法学会为该领域提供新的设计思路。

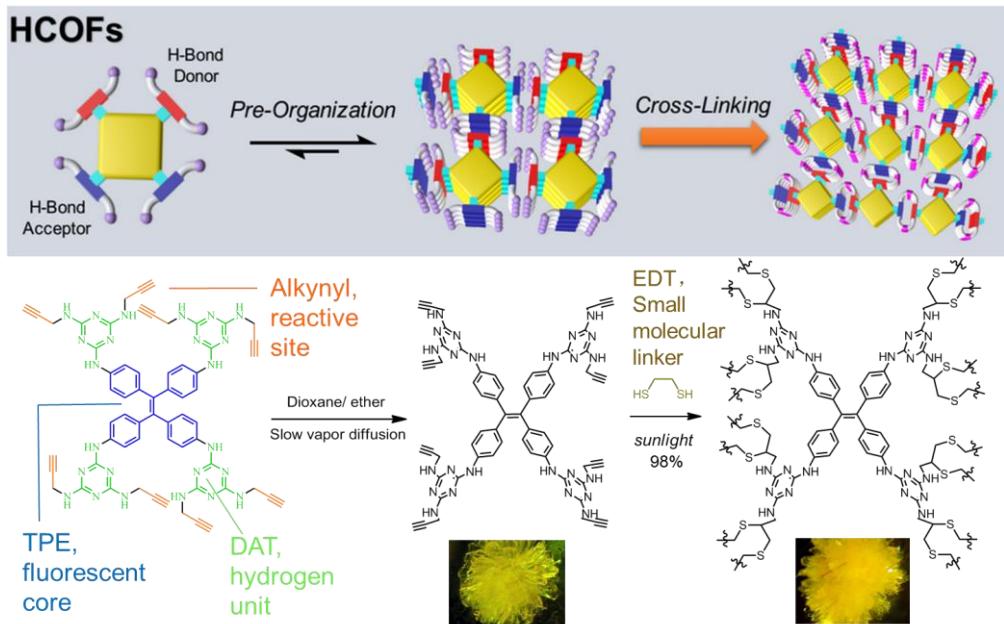


图 3 H_cOF-1 单体设计与合成策略

1.6 本章小结

本章节主要介绍了高结晶度有机多孔材料的研究背景，以及本论文提出的新概念，基于氢键定向共价键交联的多孔有机结构架 (H_cOFs)。该材料的设计目的在于结合已有材料的优点，增加结构稳定性，使之能在放射性碘污染处理领域具有潜在应用。同时，该材料的合成策略有别于以往高结晶度有机多孔材料的设计思路，将会在高结晶度有机多孔材料领域产生重要的影响和作用。

第二章 高结晶度多孔有机结构架的合成与表征

基于上一章节末尾对单体分子的设计和材料合成策略的讨论，本章节主要介绍所描述的氢键定向共价键交联的高结晶度多孔有机结构架 H_cOF-1 具体合成步骤和精细结构表征，以及一些必要的对比实验和机理探究实验。

2.1 仪器与试剂的基本信息

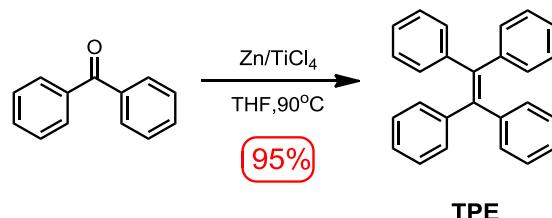
所有的化学药品与试剂均采购来自 Fisher Scientific, Sigma-Aldrich 和 VWR 化学药品供应商，未做进一步纯化处理。NMR 数据谱图记录于一台型号为 Bruker AVIII 500 MHz 的核磁仪或者一台型号为 Bruker AVIII 600 MHz 的核磁仪，并以相应的溶剂残留峰作为参比。相应的氢谱的工作频率为 500 或 600 MHz，而碳谱的工作频率为 125 或 150 MHz。固态 ¹³C 交叉极化魔角 (CPMAS) 核磁测量于一台型号为 Varian 400 MHz VNMRS system 的核磁仪。高分辨液相质谱测量于型号为 Synapt G2-Si 或 Micromass Q-ToF Ultima 质谱仪。紫外可见光谱记录于一台型号为 Shimadzu UV-1800 紫外可见光谱仪。荧光光谱与性质测量于一台 HORIBA QuantaMaster 荧光分析仪，狭缝宽度设置为 2.5/5 nm，扫描速度设置为 500 nm/min。拉曼光谱测量于一台型号为 Horiba labRAM HR Evolution 拉曼光谱仪，所用激光波长为 785nm，所用光栅密度为 1800 lines/mm，每张谱图单次扫描时间为 10 秒，每份扫描叠加六次。元素分析的表征委托第三方公司 Intertek Pharmaceutical Services (Whitehouse, NJ) 进行测量。傅里叶转化红外光谱数据收集于一台型号为 Shimadzu IRAffinity-1 FTIR-8000 的光谱仪，所测样品与光谱纯的 KBr 晶体混合研磨后压制成为透明薄片再进行表征。粉末晶体衍射谱图 (PXRD) 测量于一台型号为 Bruker D8 ADVANCE 的粉末单晶衍射仪。单晶衍射数据收集于一台型号为 APEX II CCD 的单晶衍射仪。热重分析数据 (TGA) 收集于一台型号为 TGA Q50 V5.0 Build 164 的热重分析仪，测量样品放置于一个铂制的托盘，测量在氮气流的保护下进行，测量温度范围为室温到 600-800 °C，升温速度为 10 °C/min。扫描电子显微镜 (SEM) 图片拍摄于一台型号为 FEI XL-30 ESEM-FEG (field emission gun environmental scanning electron microscope) 的场发射仪器系统，电子加速电压设置为 15 Kv。透射电子显微镜(TEM) 图像采集于一台型号为 Tecnai F20ST FEG-TEM (field emission gun transmission electron microscope) 的场发射仪器系统，电子加速电压设置为 200 Kv。样品制备方法为将样品与乙醇超声分散后的悬浊液滴附到铜网表面并晾干。光学显微镜成像图片拍摄于一台型号为 AmScope SM-1TSW2 的光学显微镜，荧光显微镜图像拍摄于同一仪器，样品暴露于波长为 365nm 的紫外手提灯。

超临界二氧化碳干燥活化 (SCA) : SCA 过程由一台型号为 Samdri 795 的超零界干燥仪完成。交联后的晶体经过乙醇预处理后放置于微孔样品胶囊中，胶囊被装入干燥仓中。整个体系密闭处理后，干燥仓和胶囊被液态二氧化碳浸没。液态二氧化碳持续通入十分钟后，干燥仓被密封并升温到 40 摄氏度（超过超零界二氧化碳的温度），24 小时后，样品干燥活化完成并真空保存。

气体吸附分析： 低压气体吸附测试由一台型号为 Micrometrics Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP) 2020 的比表面积测量仪完成，样品被脱气并置于 60 摄氏度动态真空下 12 小时作为每一次测试前的预处理。氮气吸附曲线测量于液氮浴中 (77 K)。二氧化碳吸附曲线测量于冰水浴中 (273 K) 或者常温下 (298 K)。孔径分布分析计算基于吸附曲线的非定域密度泛函理论 (NLDFT) 碳微孔模型，该方法可以在 Micromeritics 的软件工具包中找到。

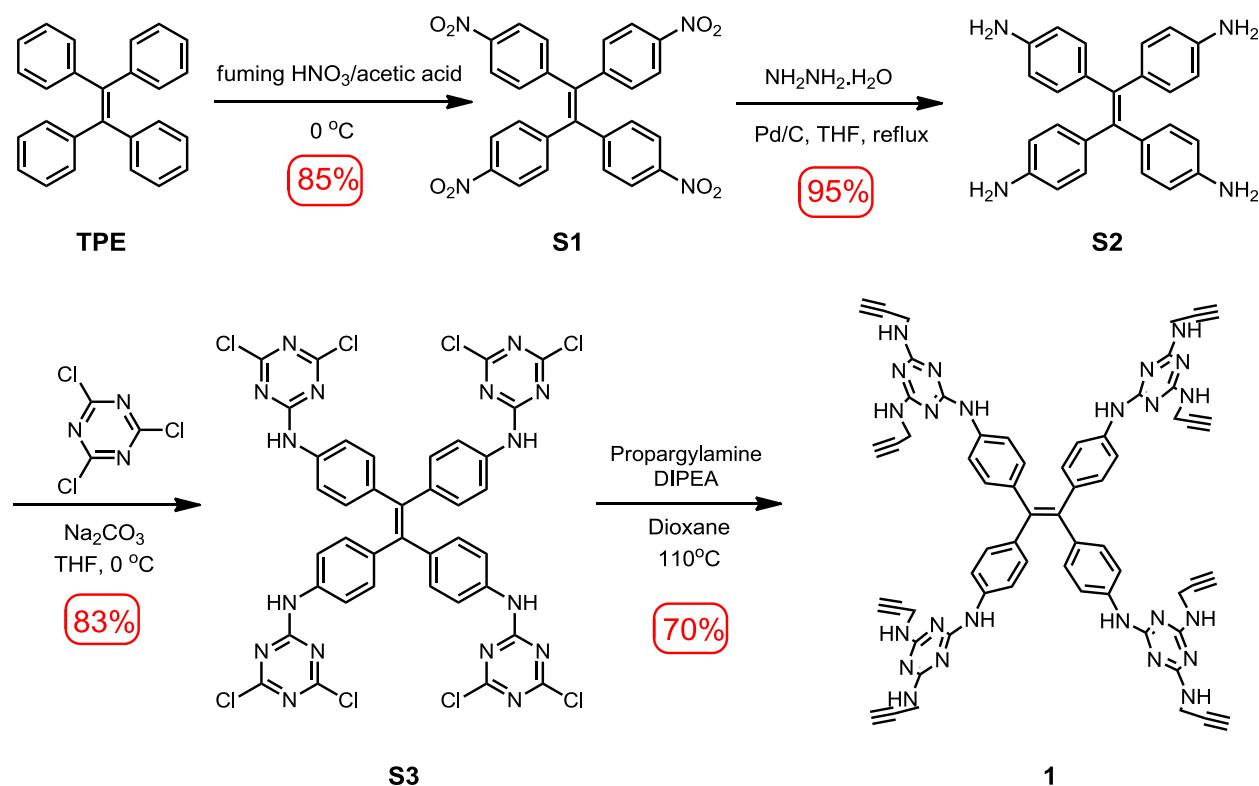
2.2 单体的合成、纯化、结晶与交联

2.2.1 1,1,2,2-四苯基乙烯 (TPE) 的合成





TPE 的合成方法为一种已报道过的合成策略^[27]。取一个 500 mL 的三颈烧瓶，加入锌粉 (30 g, 459 mmol) 和四氢呋喃 (无水, 150 mL)。反应体系脱气后，通入氮气保护，并浸入液氮/丙酮浴降温到 -40°C，此时用针管缓慢滴加四氯化钛 (25 mL, 228 mmol)。反应体系缓慢恢复到室温并在搅拌下加热到 90 °C 反应两小时。随后，在冰水浴下反应体系降温到 0 °C，并加入二苯甲酮 (23 g, 126 mmol)，然而再次加热到 90 °C，搅拌反应过夜，反应完成后降温到室温并用碳酸钾溶液淬灭(10% wt, 400 mL)。通过过滤来收集体系里的沉淀物，并使之在空气气流下干燥过夜，然后使用 CH₂Cl₂ (200 mL) 萃取固体里的可溶性物质。通过旋转蒸发仪除去 CH₂Cl₂ 溶剂，得到白色固体 TPE (19.85 g, 60 mmol)，产率为 95%。核磁氢谱峰：¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 7.03-7.06 (m, 8H), 7.09-7.13 (m, 12H)。



2.2.2 S1 的合成

S1 的合成方法为一种已报道过的合成策略^[28]。在冰水浴中，将冰醋酸 (40 mL, 700 mmol) 和发烟硝酸(40 mL, 968 mmol) 加入 250 mL 圆底烧瓶。用药勺缓慢加入 TPE 粉末 (5.0 g, 15 mmol)，整个过程持续 20 min，然后将反应体系恢复到室温，搅拌反应三小时。反应结束后，将溶液倒入冰水中 (300 mL)，过滤得到黄色粗产物，用大量水洗涤并空气干燥得到亮黄色固体 **S1** (6.6 g, 11 mmol)，产率为 85%。核磁氢谱峰：¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 8.08 (d, *J* = 8.90 Hz, 8H), 7.19 (d, *J* = 8.90 Hz, 8H)。

2.2.3 S2 的合成

S2 的合成方法为一种已报道过的合成策略^[29]。将 **S1** (2.50 g, 4.34 mmol) 在氮气流保护下加入 250 mL 圆底烧瓶，并溶解于四氢呋喃 (无水, 25 mL) 中。加入钯碳 (wt 10 % Pd, 500 mg) 和水合肼 (25 mL, 516 mmol) 回流搅拌反应 48 小时。反应结束，体系降温到室温，过滤除去不溶固体。使用旋转蒸发仪去除溶剂后得到棕色固体 **S2** (1.62g, 4.12 mmol)，产率为 95%。核磁氢谱峰：¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 298 K): δ = 6.57 (d, *J* = 8.50 Hz, 8H), 6.26 (d, *J* = 8.50 Hz, 8H), 4.85 (s, 8H)。

2.2.4 S3 的合成

在冰水浴中，将三聚氯氰(1.20 g, 6.51 mmol)，碳酸钠(600 mg, 5.66 mmol) 和四氢呋喃(40 mL) 加入 250 mL 圆底烧瓶中。在通过滴液漏斗在一小时内逐滴加入 **S2** (400 mg, 1.02 mmol) 的四氢呋喃溶液 (80 mL)。反应体系逐渐升温至室温，并搅拌反应 6 小时。反应结束后，通过过滤去除不可溶杂质，滤液则在室温下减压除去溶液。得到的黄色固体在经过 DCM 洗涤后去除未反应的三聚氯氰，



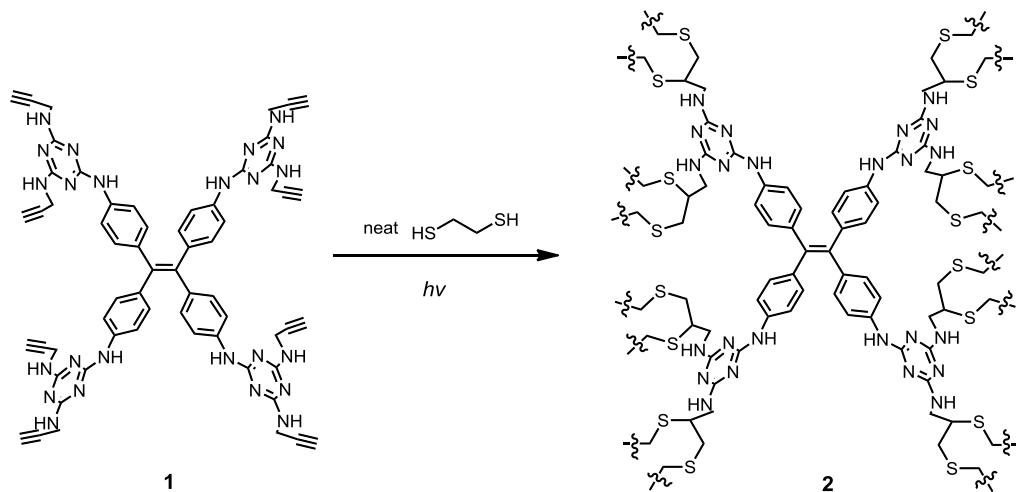
得到黄色粉末状固体 **S3** (788 mg, 0.85 mmol) 产率为 83%。注：该产物在室温的敞口体系下并不稳定，需要在氮气保护下保存于 -20 °C。核磁氢谱峰：¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 11.12 (s, 4H), 7.44 (d, *J* = 8.50 Hz, 8H), 7.02 (d, *J* = 8.50 Hz, 8H)。核磁碳谱峰：¹³C NMR (150 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 171.09, 164.89, 141.22, 140.60, 135.75, 132.30, 121.42。高分辨质谱峰：calcd for [M - Cl]⁺ *m/z* = 949.8515, found *m/z* = 949.8518, [M + H]⁺ *m/z* = 980.9643, found *m/z* = 980.9611。

2.2.5 1 的合成

将 **S3** (400 mg, 0.43 mmol), 丙炔胺 (450 mg, 8.18 mmol) 和二异丙基乙胺 (450 mg, 3.48 mmol) 加入二氧六环中 (anhydrous, 10 mL)。反应体系脱气后充入氮气密封加热到 110 °C，搅拌反应过夜。反应结束后将体系冷却至室温，倒入冰水中 (30 mL)。过滤得到黄色固体，用过量水洗涤并干燥，然后进行柱层析法分离提纯 (中性氧化铝，洗脱剂为丙酮/甲醇=9:1)，得到黄色固体 **1** (340 mg, 0.30 mmol)，产率为 69 %。核磁氢谱峰：¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 8.98 (m, 4H), 7.62 (bs, 8H), 7.26 (m, 8H), 6.84 (bs, 8H), 4.03 (m, 16H), 3.02 (bs, 4H)。核磁碳谱峰：¹³C NMR (150 MHz, DMSO-d₆, 298 K): δ = 165.87, 164.33, 139.00, 137.62, 131.42, 118.97, 82.71, 72.78, 29.80。高分辨质谱峰：calcd for [M + H]⁺ *m/z* = 1133.4885, found *m/z* = 1133.4858。

2.2.6 1 的单晶生长

通过将乙醚 (3.0 mL) 缓慢扩散到 **1** (10 mg, 8.8 μmol) 的 1,4-二氧六环 (1.0 mL) 溶液中，可以得到结构单元为 **[1 · 2 dioxane]** 的单晶，产率为 95%。为了去除晶体中的溶剂客体分子来进行孔道结构表征，先将晶体母液，然后用 DCM (10 mL × 3) 来进行客体交换，并在真空下抽干，从而得到活化的 **1** 晶体。



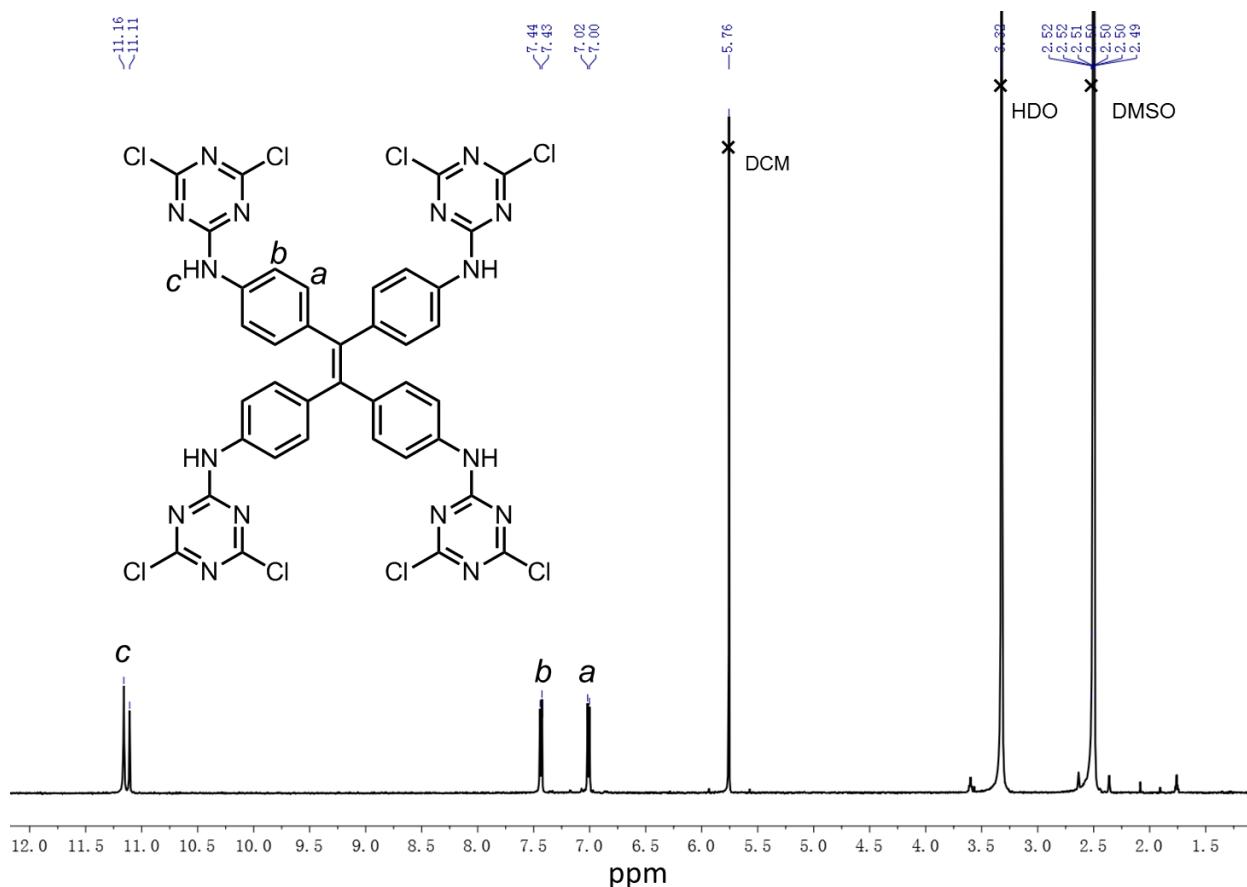
2.2.7 晶体 **1** 的完全交联

将 **[1 · 2 dioxane]** 单晶 (10 mg, 0.0076 mmol) 加入一个 15 × 45 mm 的硼硅酸盐透明玻璃小瓶，然后用乙二硫醇 (EDT) (2 mL) 将晶体完全浸润，在氮气保护下避光放置过夜。将 EDT 溶液置换一次后 (2 mL)，置于 175 瓦的中压汞灯下光引发交联 4-24 小时，过程中使用强制风扇冷却防止反应温度过热。反应结束后，粗产物晶体依次通过热 DMSO (60 °C) 和乙醇 (60 °C) 洗涤，并置于真空中干燥，最后使用超临界二氧化碳干燥活化，得到完全交联的黄色晶体产物 **H_cOF-1** (单元结构为 **1** (-SCH₂CH₂S-)₈)，产率为 98%。对于 **H_cOF-1** 元素分析的结果取自两个独立批次的交联产物。样品一：calcd for **[1]** {C₂H₆S₂}_{8.00} {CO₂}_{2.50}: C 48.42 %, H 5.05 %, N 16.83 %, S 25.69 %. Found: C 48.06 %, H 5.34 %, N 16.81 %, S 26.06 %. 样品二：calcd for **[1]** {C₂H₆S₂}_{8.05} {CO₂}_{3.00}: C 48.14 %, H 5.00 %, N 16.61 %, S 25.51%. Found: C 47.86 %, H 4.96 %, N 16.89 %, S 25.34 %.



2.3 核磁与质谱表征

2.3.1 S3 的核磁氢谱

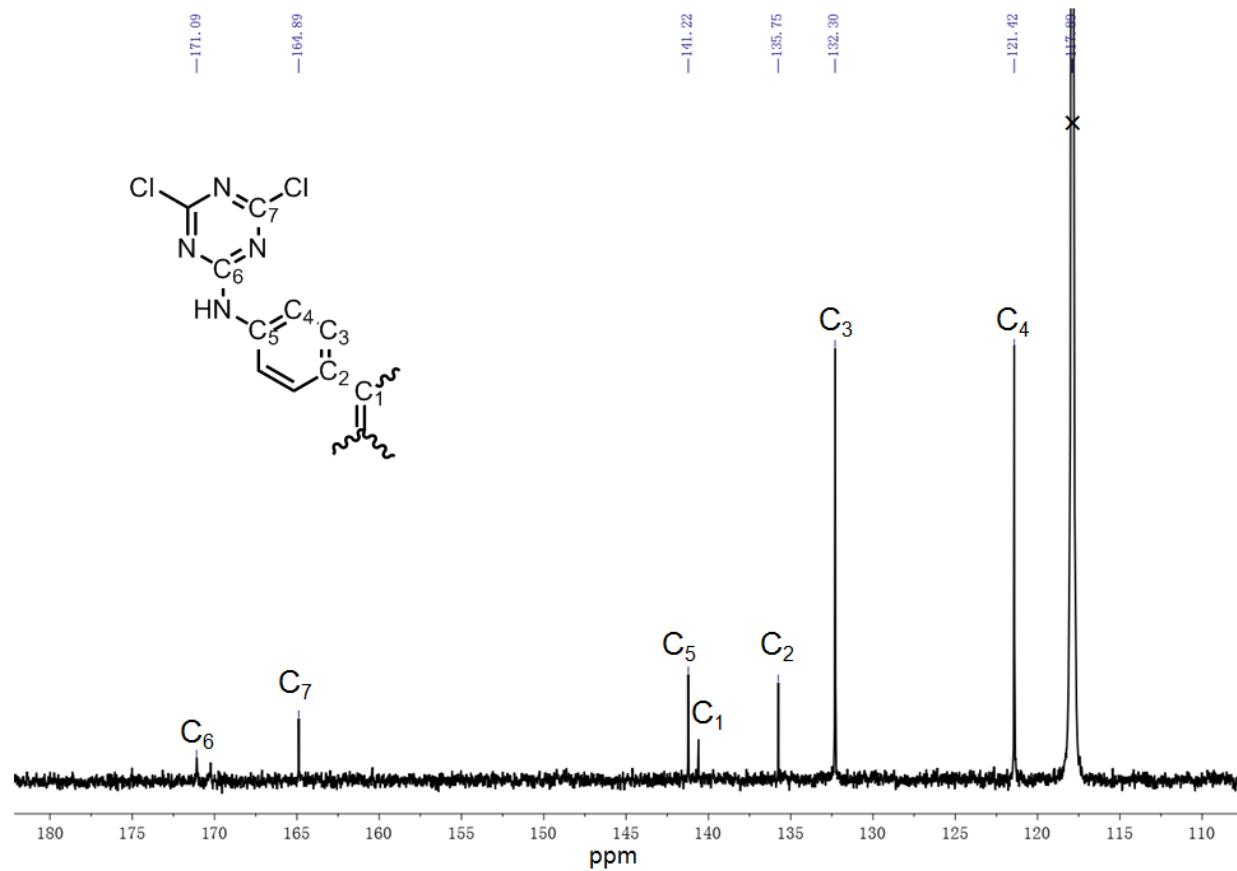


^1H NMR spectrum (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) of **S3** recorded at 298 K.

图 4 S3 的核磁氢谱

通过氢谱核磁来验证所得产物化学结构为 **S3**。核磁信号收集于 298K，被测物的 $\text{DMSO}-d_6$ 溶液，核磁仪工作频率为 500 MHz，标峰如图所示，化学位移为 7.0 和 7.4 的分别为 **S3** 苯环上的氢原子信号，化学位移为 11.2 的峰为亚胺上的活泼氢原子，由于亚胺氢过于活泼，容易发生裂峰。

2. 3. 2 S3 的核磁碳谱



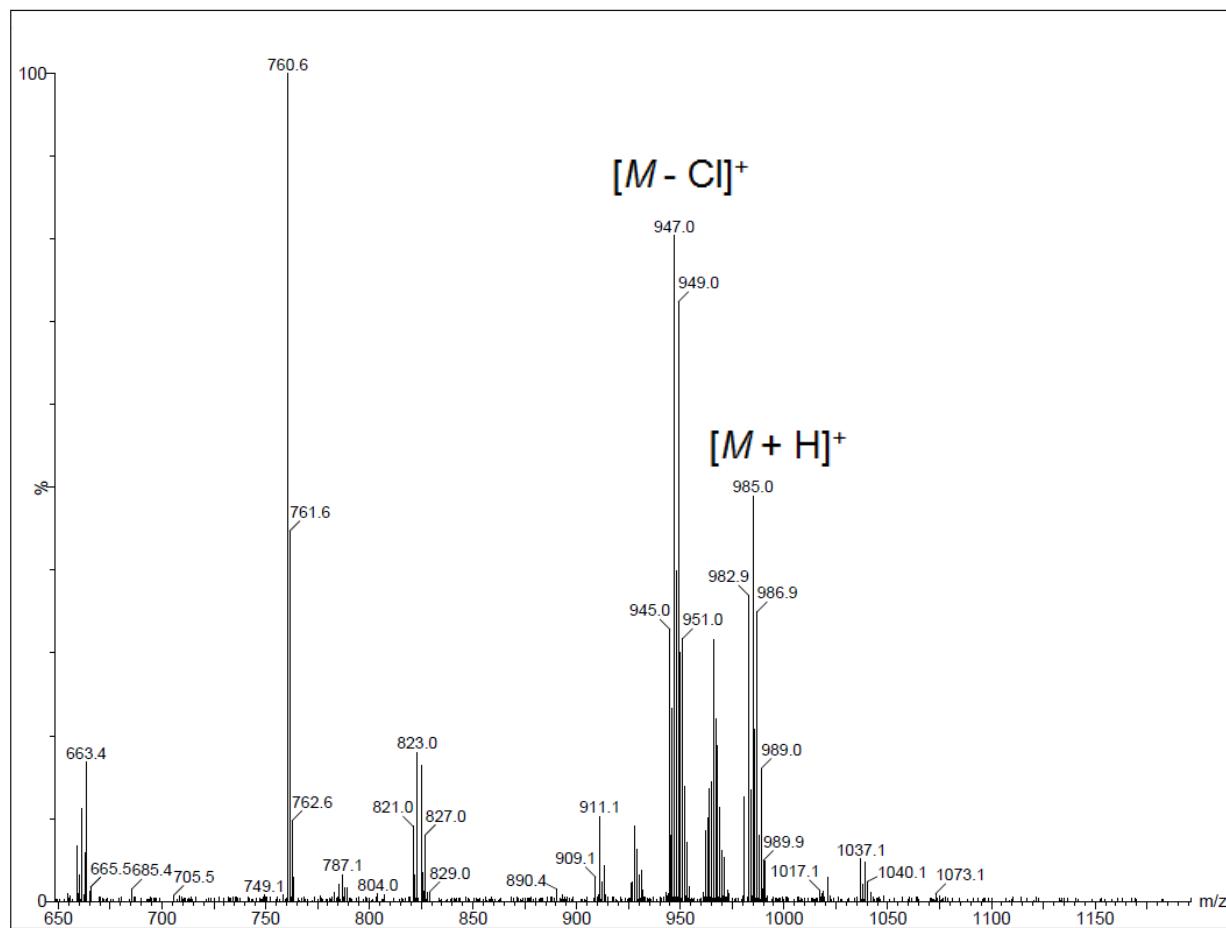
^{13}C NMR spectrum (150 MHz, CD_3CN) of **S3** recorded at 298 K.

图 5 S3 的核磁碳谱

通过碳谱核磁来验证所得产物化学结构为 **S3**。核磁信号收集于 298K，被测物的 CD_3CN 溶液，核磁仪工作频率为 150 MHz，标峰如图所示，信号峰上碳字母下标与 **S3** 分子结构上的碳原子下标一一对应。



2. 3. 3 S3 的高分辨质谱

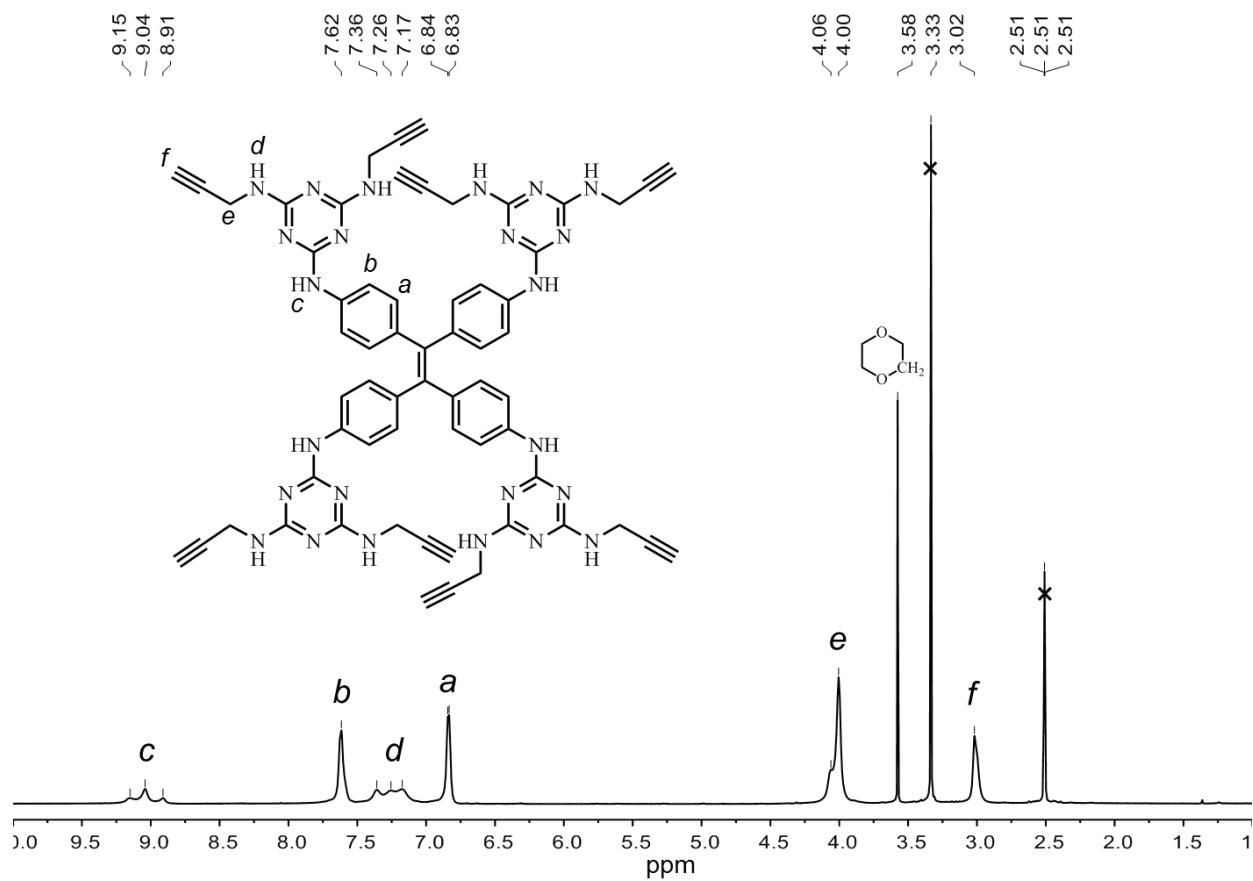


ESI-MS spectrum of S3.
图 6 S3 的高分辨质谱

通过高分辨质谱来验证所得产物化学结构为 S3。从 S3 高分辨质谱中，可以分别找到 S3 分子电离质子化信号和电离失去一个氯离子的的信号。



2.3.4 1 的核磁氢谱



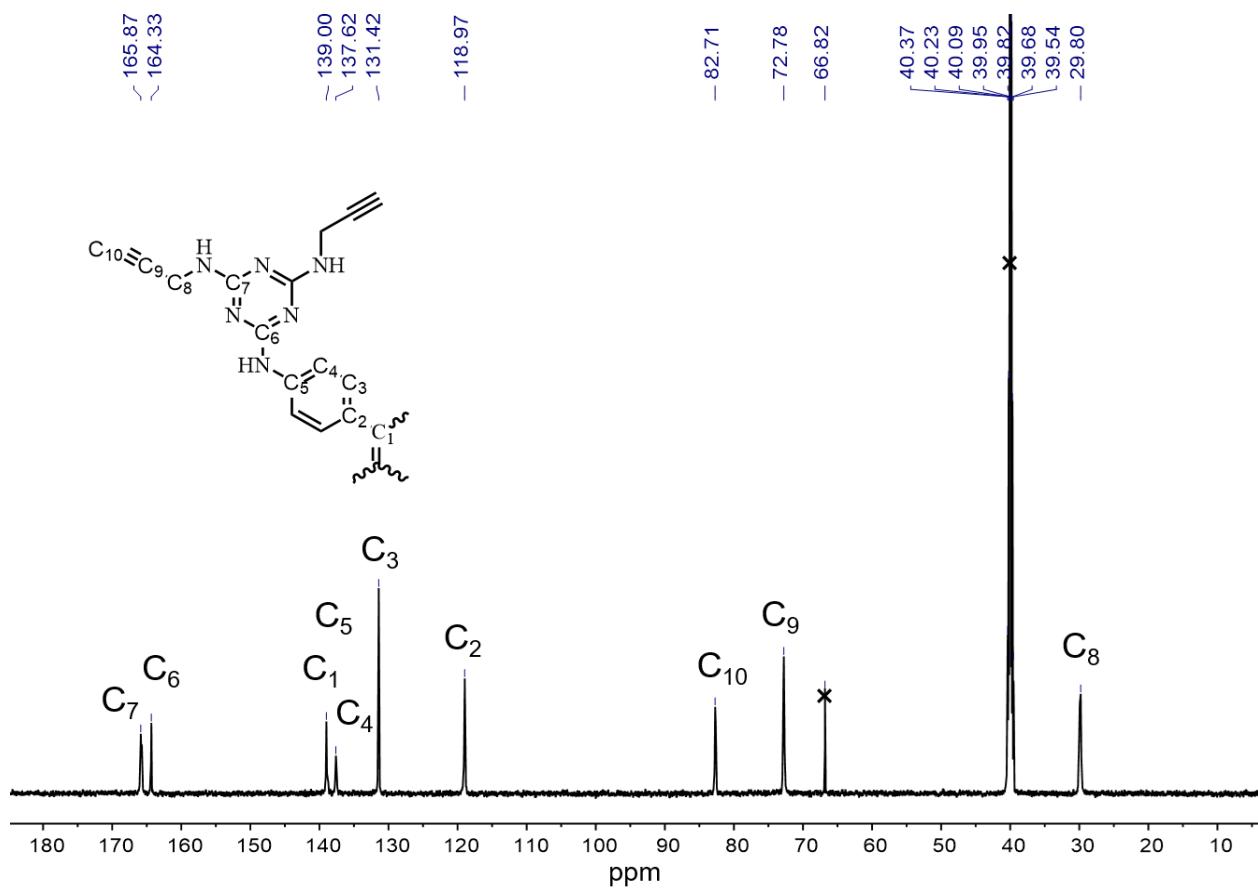
^1H NMR spectrum (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) of **1** recorded at 298 K.

图 7 1 的核磁氢谱

通过氢谱核磁来验证所得产物化学结构为 **1**。核磁信号收集于 298K，被测物的 $\text{DMSO}-d_6$ 溶液，核磁仪工作频率为 500 MHz，标峰如图所示，信号峰上字母与 **1** 分子结构上的氢原子标注一一对应。



2.3.5 1 的核磁碳谱



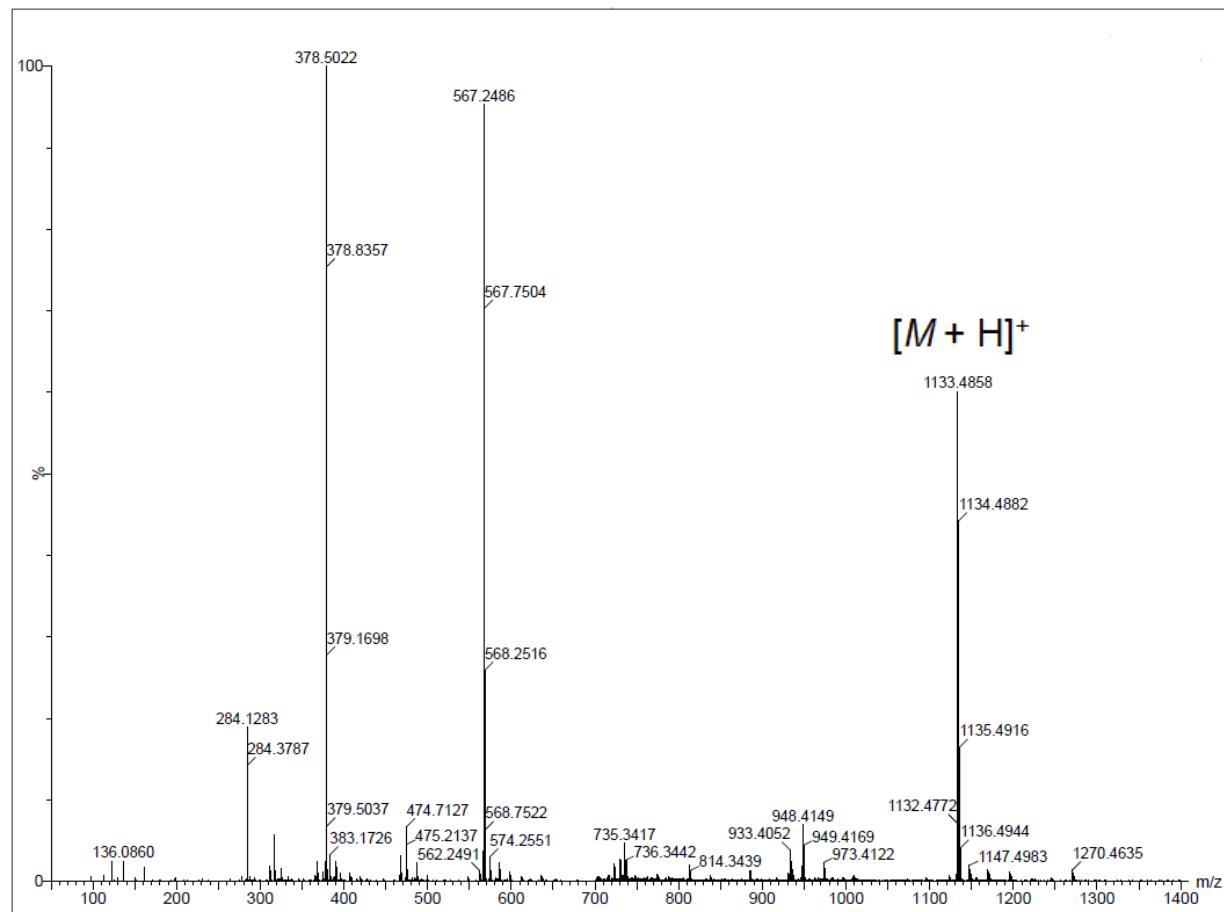
^{13}C NMR spectrum (150 MHz, DMSO- d_6) of **1** recorded at 298 K.

图 8 **1** 的核磁碳谱

通过碳谱核磁来验证所得产物化学结构为 **1**。核磁信号收集于 298K，被测物的 DMSO- d_6 溶液，核磁仪工作频率为 150 MHz，标峰如图所示，信号峰上碳字母下标与 **1** 分子结构上的碳原子下标一一对应。



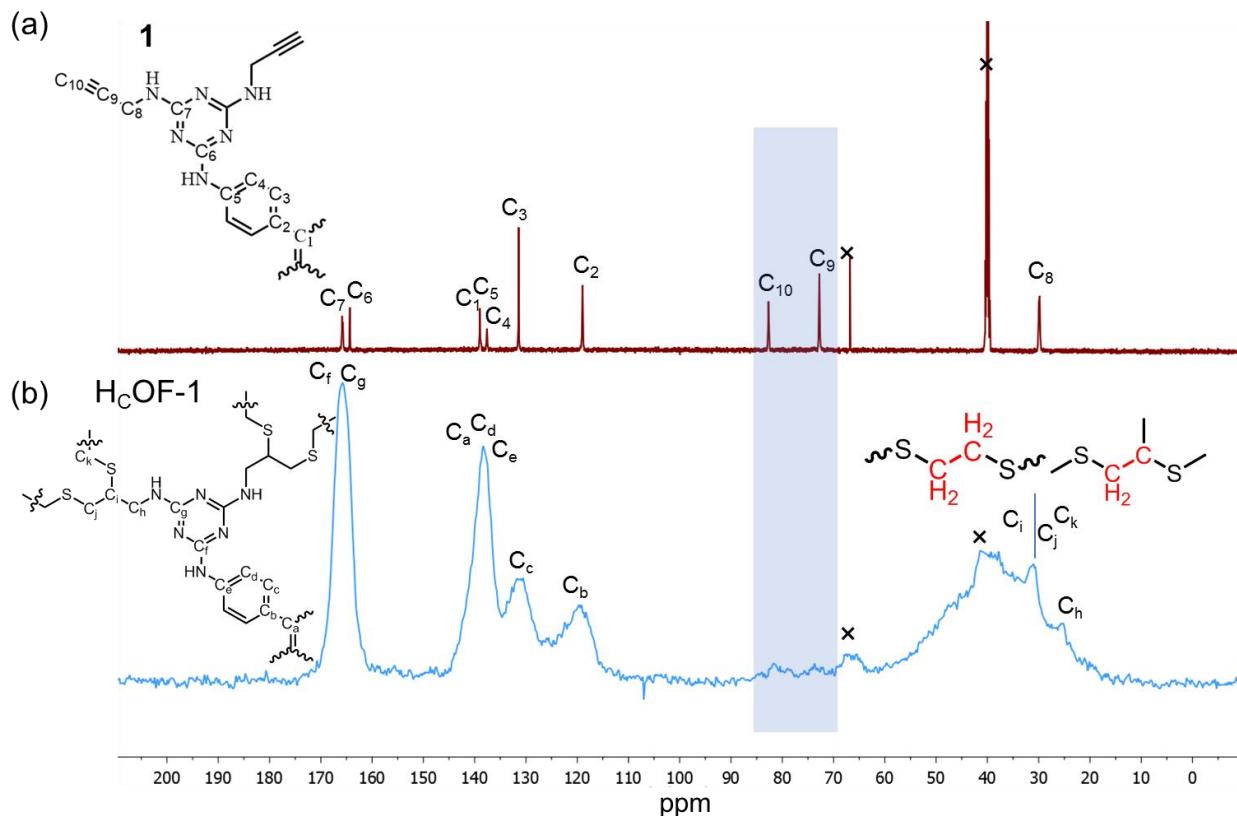
2. 3. 6 1 的高分辨质谱



HR-ESI-MS spectrum of **1**.

图 9 1 的高分辨质谱

通过高分辨质谱来验证所得产物化学结构为 **1**。从 **1** 高分辨质谱中，可以找到 **1** 分子电离质子化后信号。

2. 3. 7 1 单体分子碳谱与 H_COF-1 固体核磁对比

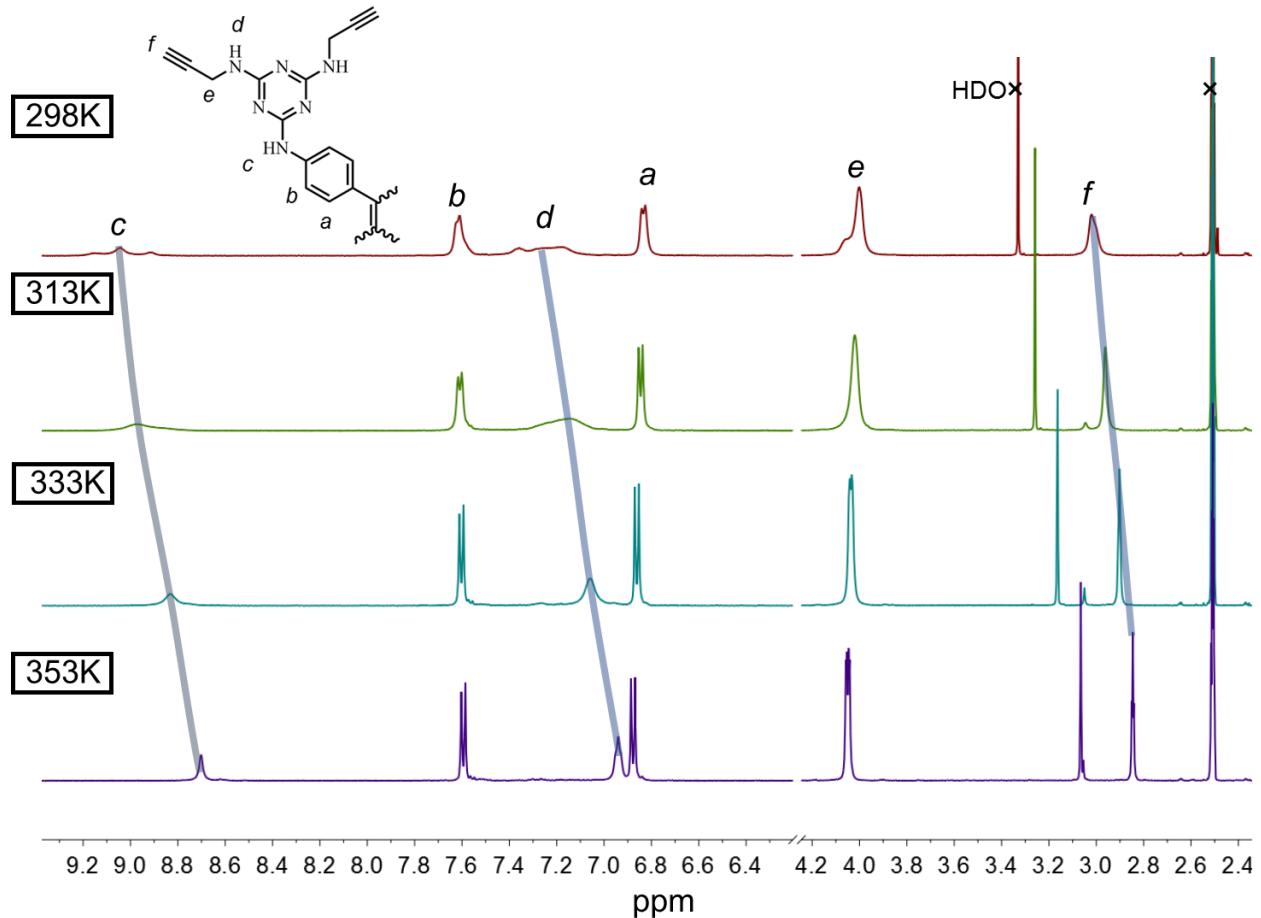
(a) ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆, 298K) spectrum of **1**, and (b) ^{13}C CPMAS NMR (100 MHz, 298K, 10000 rpm) spectrum of H_COF-1.

图 10 **1** 单体分子碳谱 (150 MHz, DMSO-*d*₆, 298K) 与 H_COF-1 固体核磁 (100 MHz, 298K, 10000 rpm) 对比

如图谱所示, 光交联反应结束后, **1** 核磁碳谱中 C₁₀ 和 C₉ 几乎完全消失, 取而代之的是在 H_COF-1 的固体核磁高场区出现新的碳峰。这些信号被归类于交联小分子引入的乙二硫醇碳信号和炔基被交联后化学环境被改变的碳原子信号, 可作为重要的晶体内分子被交联, 反应位点被完全反应的证据。



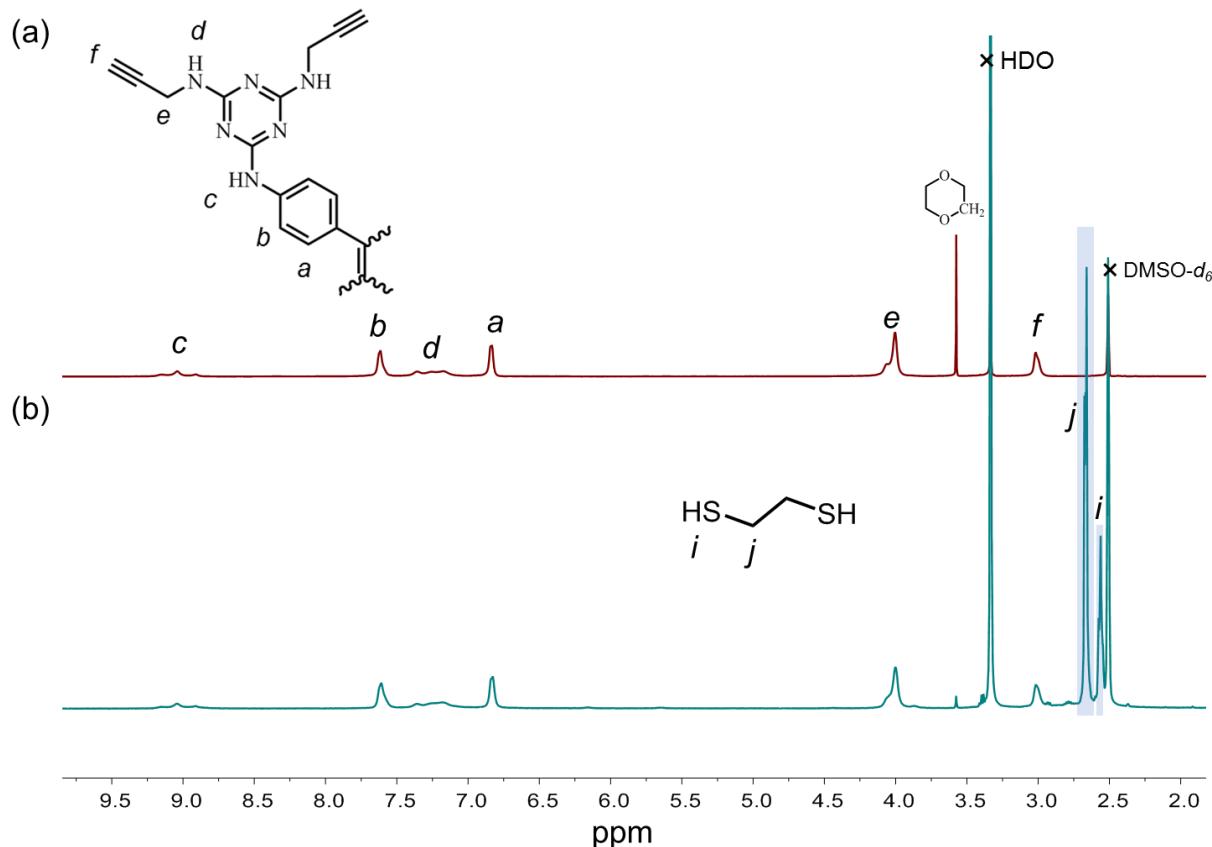
2.3.8 1 单体分子氢谱变温核磁



Variable-temperature ¹H NMR spectra (500 MHz, DMSO-*d*₆) of **1** recorded at 298 K to 353 K, respectively.
图 11 1 单体分子氢谱变温核磁

通过变温核磁来研究 **1** 单体分子结构所导致的分子间氢键作用。变温核磁信号收集于被测物的 DMSO-*d*₆ 溶液，核磁仪工作频率为 500 MHz，采集来自四个温度，分别为 298 K, 313 K, 333 K 和 353 K，标峰如图所示。由谱图可知，随着测量温度升高，氨基和炔基上氢信号向高场移动，并伴随着宽峰的收敛，信号增强，这预示着在常温下该分子处于相对聚集态，拥有很强的分子间氢键，导致化学键旋转受阻。而在高温下，分子间氢键被破坏，则显示出了单个游离分子的核磁信号。

2.3.9.1 单体分子氢谱核磁与吸收 EDT 分子后的 1 晶体氢谱核磁



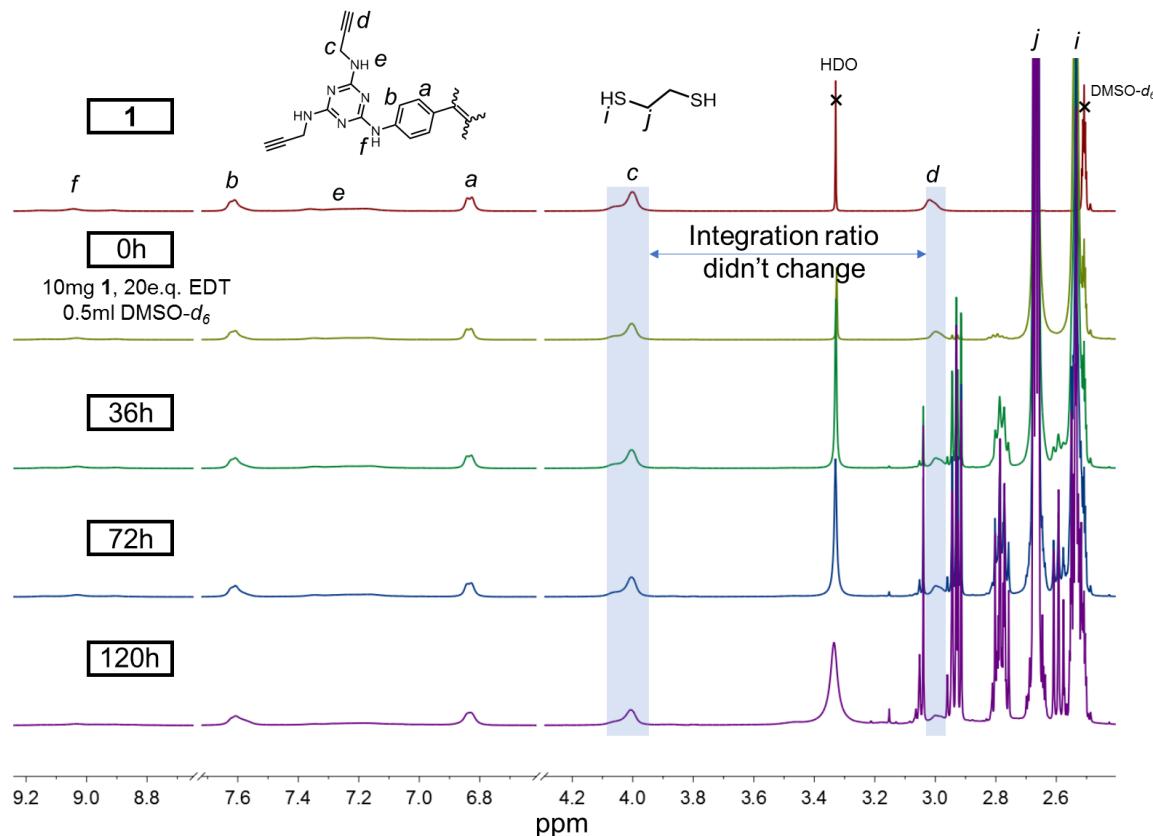
(a) ^1H NMR spectrum (600 MHz, DMSO- d_6) of **1**. (b) ^1H NMR spectrum (600 MHz, DMSO- d_6 , 298K) of a dissolved [**1** 2dioxane] crystal sample after EDT exchange. The crystal samples have been washed with diethyl ether before NMR experiment. The dioxane molecules in the crystal have been replaced by EDT. The proton integrations between **1** and EDT suggest approximiate 13 EDT molecules per **1** in the crystal.

图 12-1 单体分子氢谱核磁与吸收 EDT 分子后的 1 晶体氢谱核磁对比

通过氢谱核磁来探究 **1** 的晶体对 EDT 分子的吸附作用和吸附量。核磁信号均收集于 298K, 被测物的 DMSO-*d*₆ 溶液, 核磁仪工作频率为 600 MHz, 标峰如图所示。**1** 的晶体[**1** 2dioxane]在用 EDT 溶液交换完客体溶剂分子后, 用乙醚少量多次洗涤后, 再溶解于 DMSO-*d*₆ 并收集核磁信号。通过对 **1** 分子和 EDT 分子的信号强度积分比较, 可以得出在晶体中, EDT 的吸收量为每一个单体单元吸收 13 个 EDT 分子。



2.3.10 1 单体分子与 EDT 溶液自然光反应的控制实验



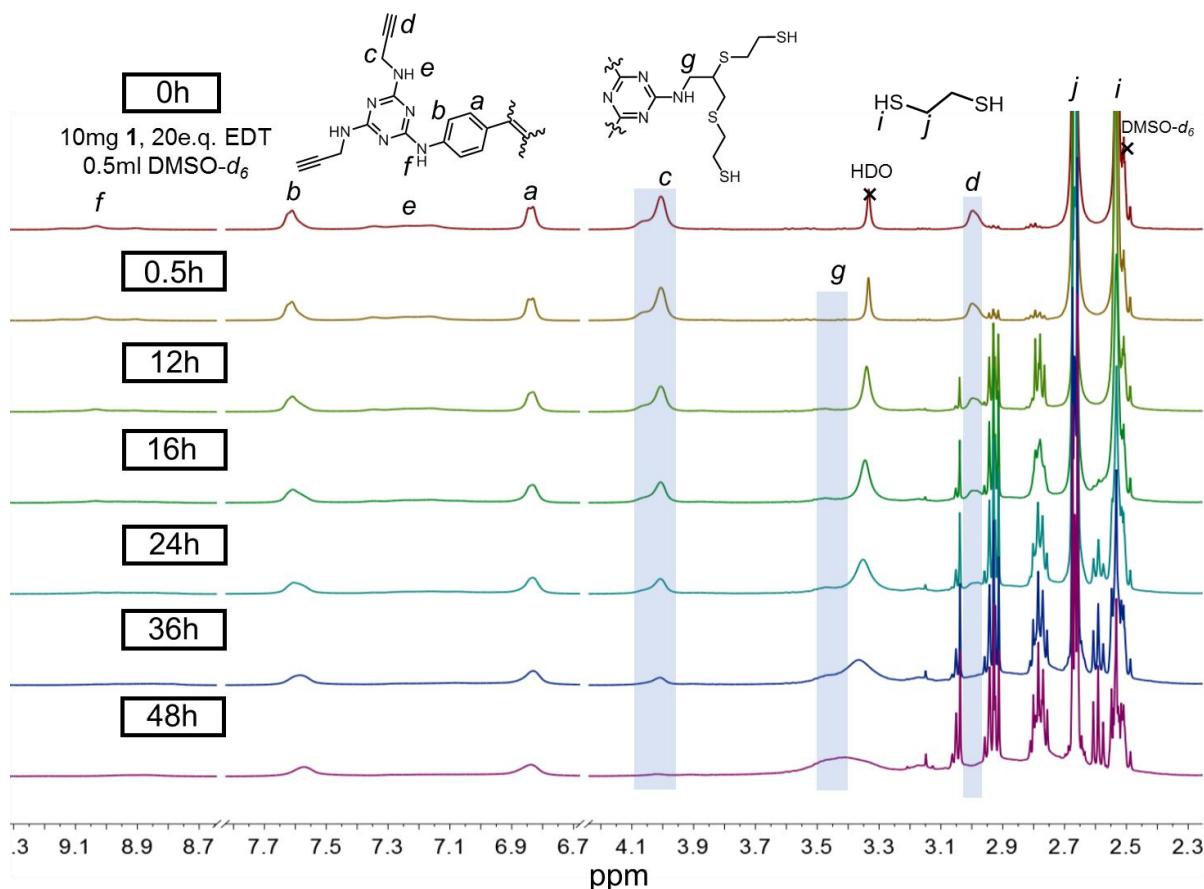
Time-dependent ¹H NMR spectra (600 MHz, DMSO-d₆, 298K) of a **1** + EDT solution (**1**, 10 mg, 8.8 μ mol, 20 equiv. EDT, 0.5mL DMSO-d₆) recorded over a period of 5 days. The NMR sample was placed under natural light. No noticeable thiol-ynе reaction was recorded (alkyne proton *d* remains intact) but some EDT oxidative oligomerization was recorded in the ¹H NMR spectra.

图 13 1 单体分子与 EDT 溶液自然光反应控制实验的实时氢谱核磁

因为晶体内部交联时的反应很难观测，因此通过实时氢谱核磁来观测 **1** 单体分子与 EDT 溶液在自然光下的反应情况，来作为参考。核磁信号均收集于 298K，被测物的 DMSO-d₆ 溶液，核磁仪工作频率为 600 MHz，标峰如图所示。所测样品为 **1** 和 EDT 的混合溶液 (**1**, 10 mg, 8.8 μ mol, 20 equiv. EDT, 0.5mL DMSO-d₆)，实验周期为在自然光下反应五天。然而并没有明显的炔-硫醇反应发生，而是 EDT 分子发生轻微氧化。已知事实是晶体内部交联可以在自然光条件下缓慢发生，这归结于反应位点的接触概率在晶体内部大大增加。可以得出结论，我们的合成策略会加强炔-硫醇的反应活性。



2.3.11 1 单体分子与 EDT 溶液紫外光反应的控制实验



Time-dependent ^1H NMR spectra (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298K) of a **1** + EDT solution (**1**, 10 mg, 8.8 μmol , 20e.q. EDT, 0.5 mL $\text{DMSO}-d_6$) placed under a medium-pressure 175-watt mercury lamp with the forced air cooling recorded over a period of 2 days. Thiol-ynе reaction was monitored by tracking the disappearance of alkyne (d) and methylene (g) proton resonances.

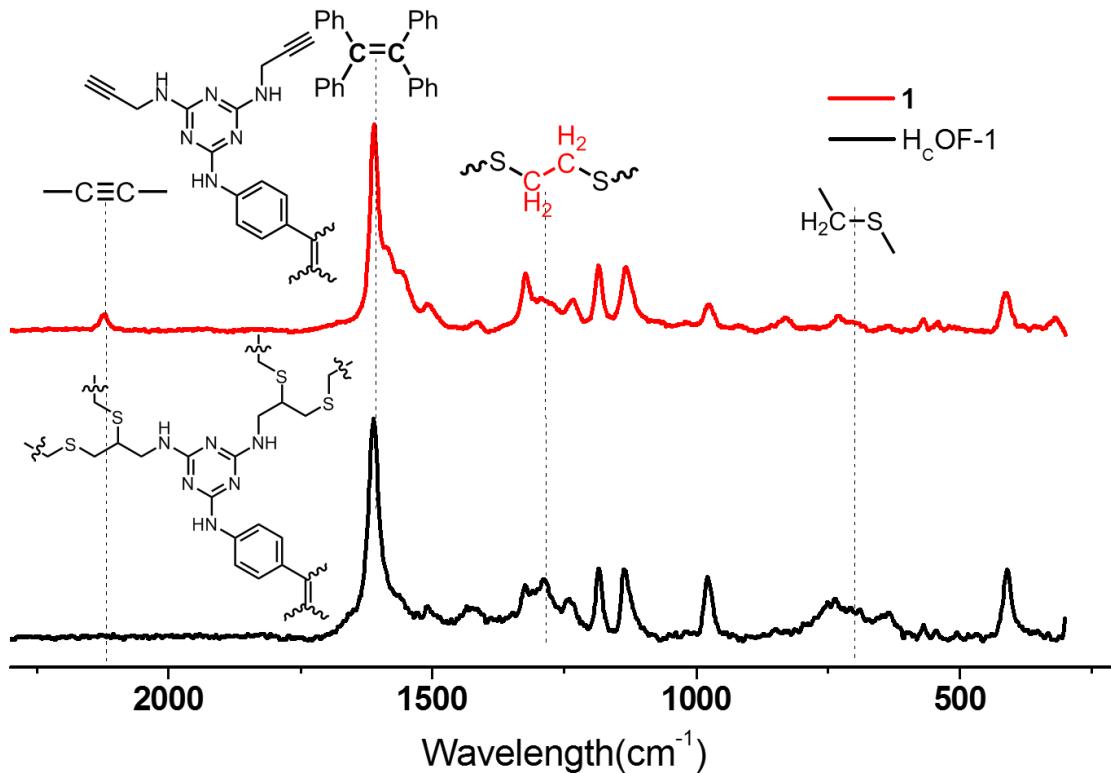
图 14 1 单体分子与 EDT 溶液紫外光反应控制实验的实时氢谱核磁

接上一节，我们同时通过实时氢谱核磁来观测 **1** 单体分子与 EDT 溶液在紫外光下的反应情况。核磁信号均收集于 298K，被测物的 $\text{DMSO}-d_6$ 溶液，核磁仪工作频率为 600 MHz，标峰如图所示。所测样品为 **1** 和 EDT 的混合溶液 (**1**, 10 mg, 8.8 μmol , 20 equiv. EDT, 0.5mL $\text{DMSO}-d_6$)，实验周期为在 175 瓦中压汞灯照射、强制风冷的条件下下反应两天，可以通过峰 d 和 g 观测到明显的炔-硫醇反应。



2.4 光物理学表征

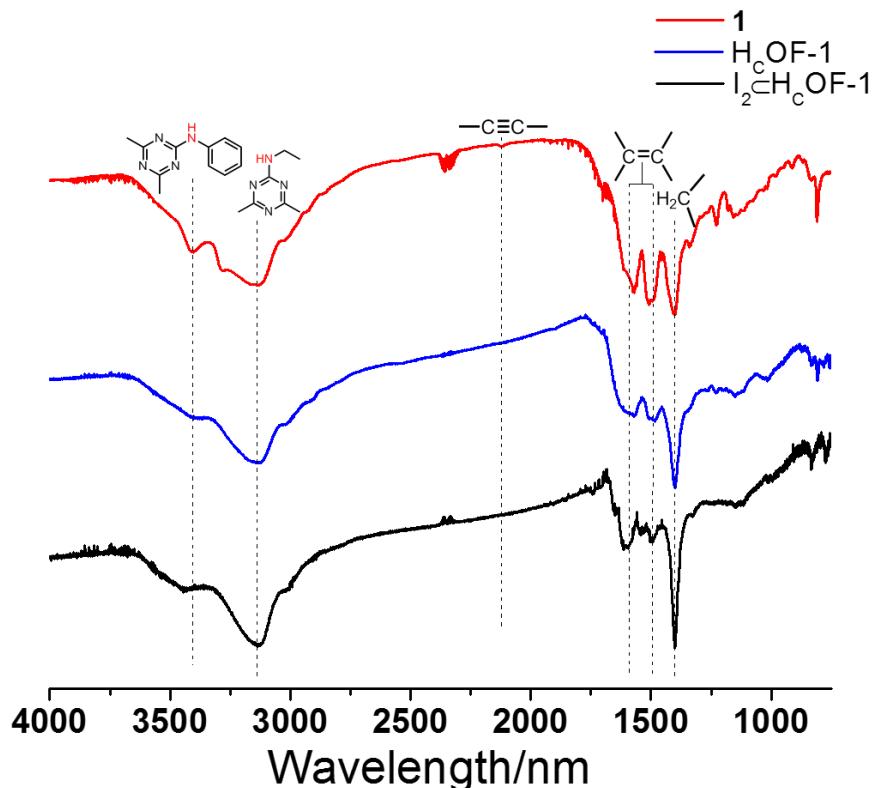
2.4.1 1 单体分子与 H_cOF-1 的拉曼光谱对比



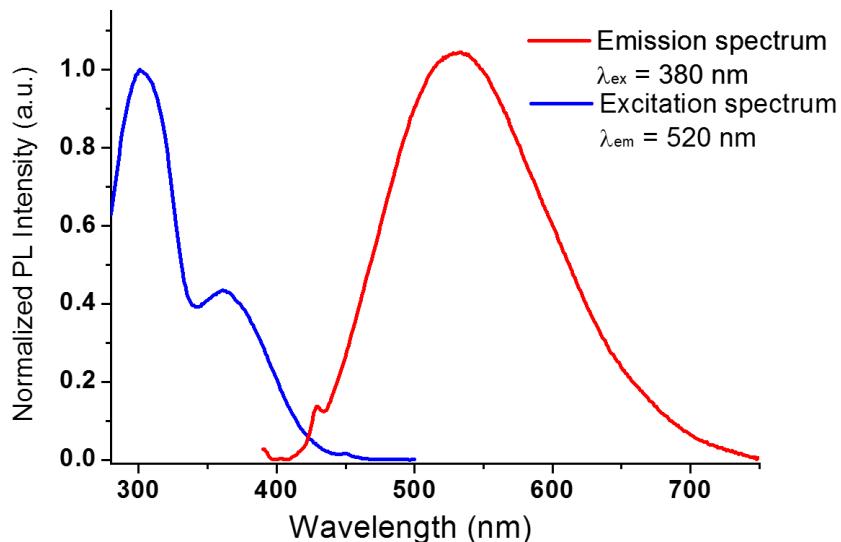
Raman spectra solid samples of **1** in its powder form (red) and **H_cOF-1** (black) at 298K.

图 15 **1** 单体分子与 **H_cOF-1** 的拉曼光谱对比

标峰如图所示，通过拉曼光谱，可以明显观测到 **1** 单体分子在波长 2100nm 左右的炔基信号在交联后完全消失，同时新的碳碳键振动信号出现，可作为交联反应的重要证据。

2.4.2 1 单体分子、 H_cOF-1 与 $I_2 \subset H_cOF-1$ 的红外光谱对比FT-IR spectra of **1** (powder form, red), H_cOF-1 (blue) and $I_2 \subset H_cOF-1$ (black) at 298K, respectively.图 16 1 单体分子、 H_cOF-1 与 $I_2 \subset H_cOF-1$ 的红外光谱对比

红外光谱作为有机化合物的重要基本表征，标峰如图所示。与拉曼光谱结论相同，晶体交联后炔基消失，此外，晶体 H_cOF-1 在吸收碘分子后峰型并无明显变化，可以证明吸附并非为化学吸附，具有可逆性。

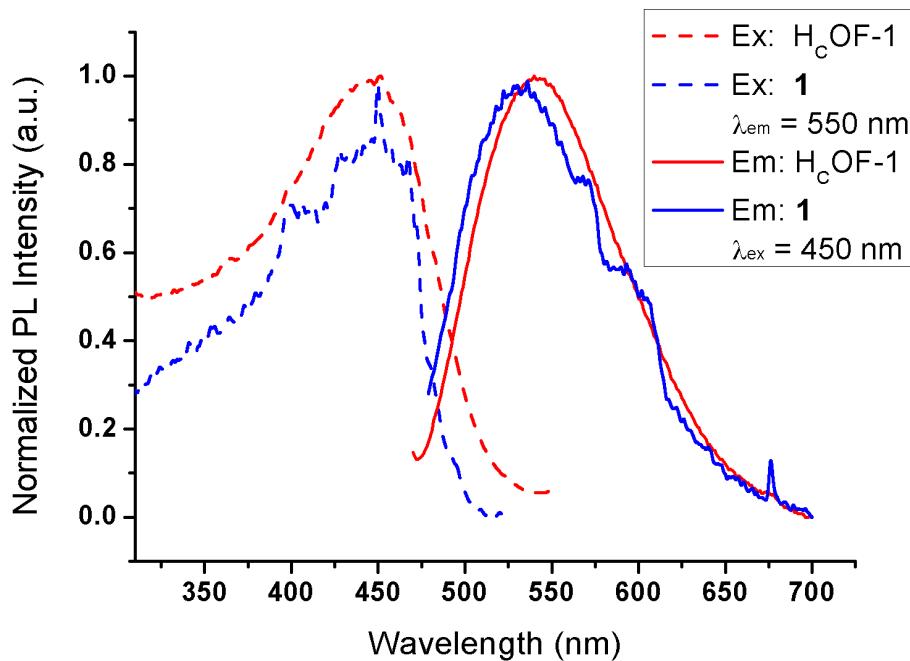
2.4.3 1 单体分子与 H_cOF-1 荧光激发发射光谱

Normalized steady state excitation and emission spectra of **1** ($1 \times 10^{-5}\text{ M}^{-1}$) in DMSO solution recorded at 298K.

图 17 1 单体分子溶液荧光激发发射光谱

由于在分子设计过程中，分子核心骨架为四苯基乙烯的典型聚集诱导发光基团，因此荧光激发

发射光谱也是一个重要的表征。由归一化荧光谱图可知，分子在 DMSO 溶液中，380nm 波长光激发下最大发射波长为 520nm，而在 520nm 发射波长时最大激发波长为 310nm。

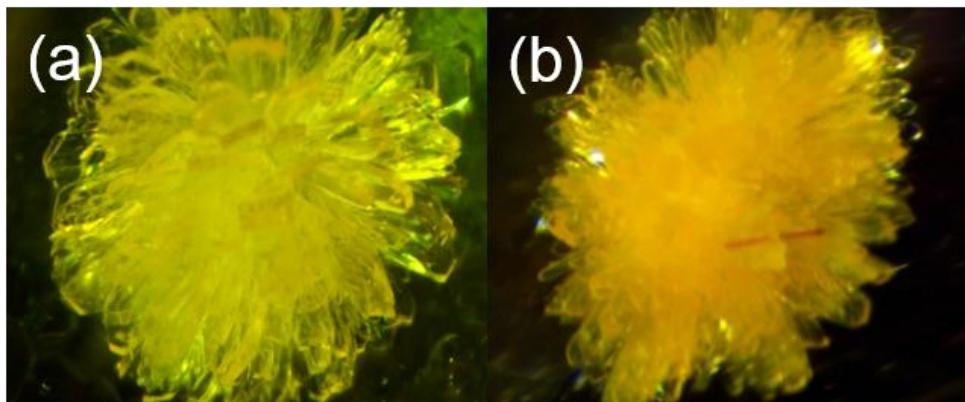


Normalized solid state excitation (dash line) and emission (solid line) spectra of **1** (powder form, blue) and $\text{H}_\text{c}\text{OF-1}$ (crystalline, red) recorded at 298K, respectively.

图 18 **1** 单体分子与 $\text{H}_\text{c}\text{OF-1}$ 固态荧光激发发射光谱

由于 $\text{H}_\text{c}\text{OF-1}$ 不溶于任何常见有机溶剂，因此其与 **1** 单体分子的荧光性质对比在固态荧光谱图中进行。如图所示，在晶体交联后，除了有些许最大吸收波长和发射波长位移外，整体信号在归一化后前后变化不大，四苯基乙烯结构并没有在交联后发生化学变化或振动受阻。

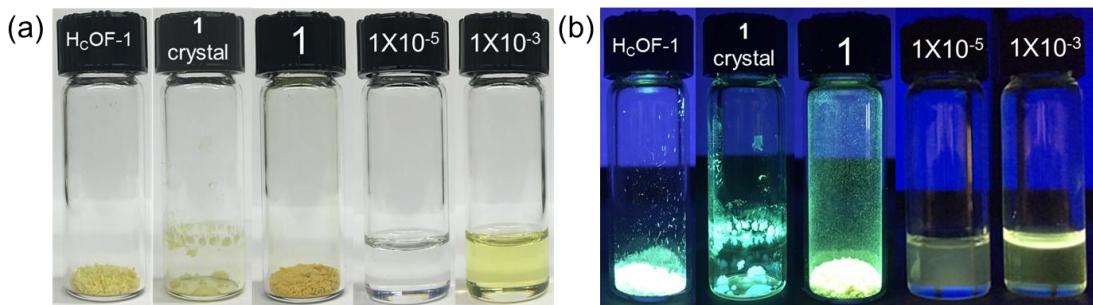
2.4.4 **1** 单体分子、**1** 晶体与 $\text{H}_\text{c}\text{OF-1}$ 光学成像



Optical microscope images of (a) **1**, and (b) $\text{H}_\text{c}\text{OF-1}$.

图 19 **1** 晶体与 $\text{H}_\text{c}\text{OF-1}$ 光学显微镜成像

如图所示，**1** 晶体为多个单晶形成的团簇型花瓣结构，在交联后形成 $\text{H}_\text{c}\text{OF-1}$ 晶体，除了晶体颜色由浅黄绿色变为黄色，晶型并无明显变化。



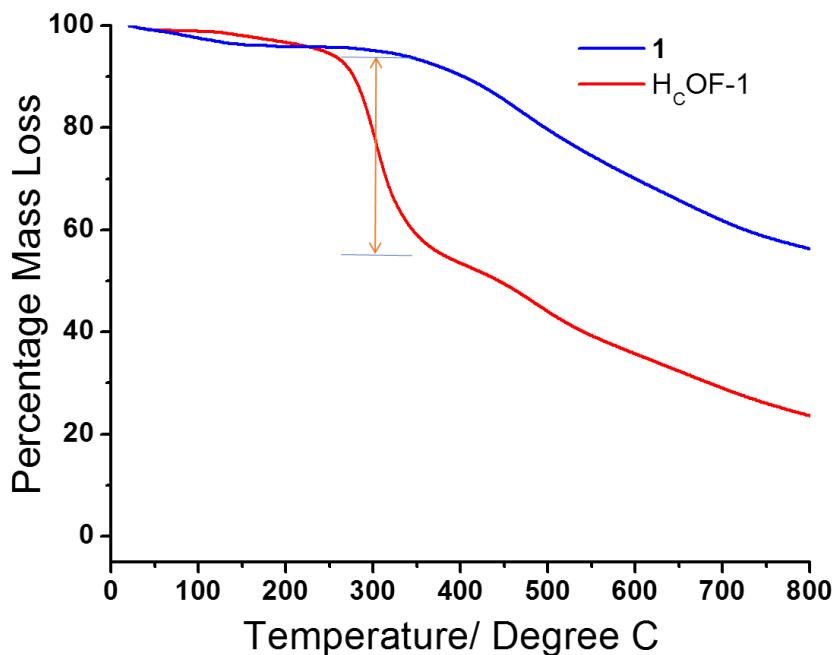
Images of H_cOF-1, 1·2dioxane crystal, **1** powders, the DMSO solutions of **1** (1×10^{-5} and 1×10^{-3} M) under (a) the natural light and (b) UV light ($\lambda = 365\text{nm}$), respectively.

图 20 **1** 单体分子、**1** 晶体与 H_cOF-1 可见光与荧光图像

如图所示，我们分别拍摄了 **1** 单体分子固体和溶液、**1** 晶体与 H_cOF-1 在可见光和 365nm 紫外光激发下的图像。溶液中，**1** 单体分子在浓度增加后发光变强，显示出其聚集诱导发光的性能。在固体聚集态情况下，**1** 单体分子的荧光与其晶体之间有差异，而晶体荧光与 H_cOF-1 更为接近，进一步确定晶体在交联后仍然为晶态，而不是无定形态。

2.5 其他表征

2.5.1 **1** 单体分子与 H_cOF-1 的热重分析比较

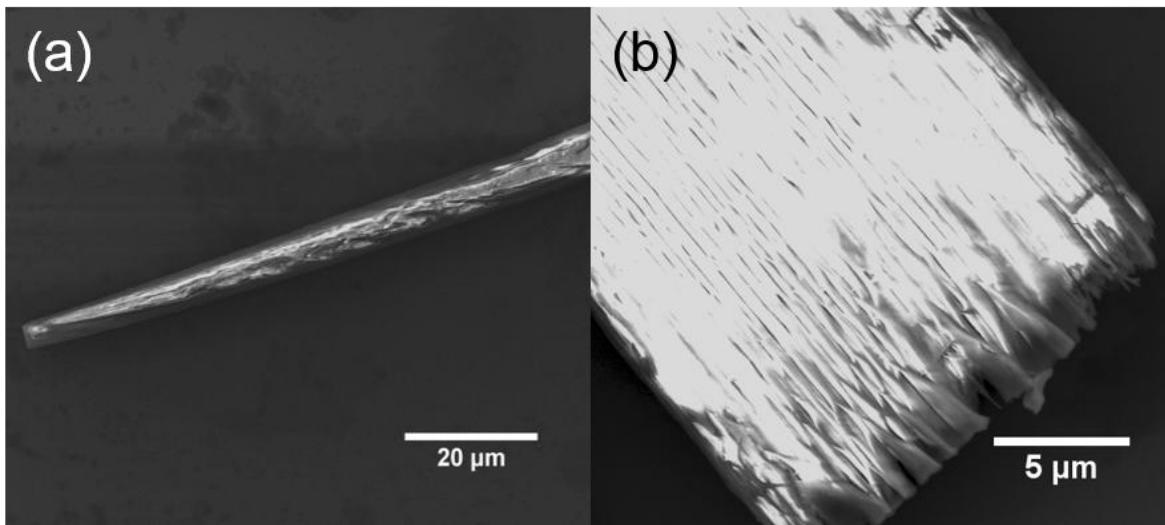


TGA profiles of **1** (blue) and H_cOF-1 (red) recorded under a nitrogen atmosphere.

图 21 **1** 单体分子与 H_cOF-1 的热重分析比较

从室温开始以 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 的加热速率在氮气流中对 **1** 单体分子与 H_cOF-1 进行热重分析，可以观测到在与 **1** 单体分子相比，H_cOF-1 在 $250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ 之间有一段明显的质量损失，约为 38%，可以被归结为被交联引入的 EDT 基团在热重分析中分解的质量。

2.5.2 H_cOF-1 的扫描电镜成像

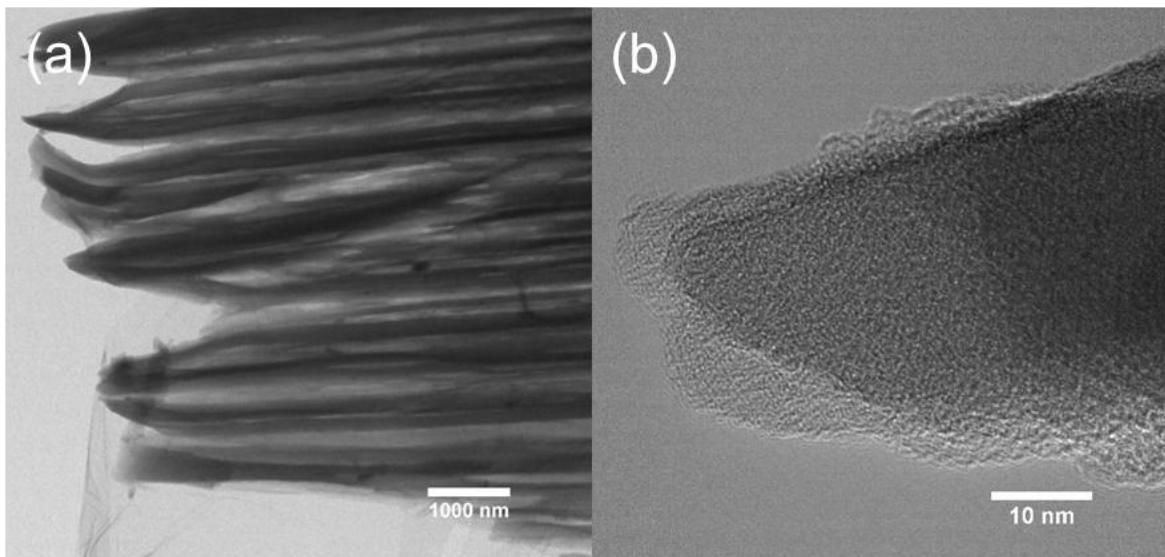


SEM images of H_cOF-1 at different scales.

图 22 H_cOF-1 的扫描电镜成像

如图所示，在不同比例尺下，可以分别观测到针状晶体结构和细微的层状晶体纤维集合。

2.5.3 H_cOF-1 的透射电镜成像



TEM images of H_cOF-1 at different scale.

图 23 H_cOF-1 的透射电镜成像

如图所示，在不同比例尺下，可以分别观测到层状晶体纤维集合的内部结构，以及单层结构的孔道分布。

2.6 本章小结

综上所述，本章主要具体介绍了 1 单体分子的具体合成步骤，产物主要以核磁、质谱等进行表征。同时，介绍了从 1 单体分子到 HCOF-1 的结晶、交联等具体步骤，主要以元素分析、核磁实验、各类光谱、热重分析、形态学等进行表征。通常来说，聚合物的表征由于其分子量大和溶剂抗性，一向是非常困难的，但是在本论文中通过多方面的验证和实验设计，得到了充分的证据来证明我们确实合成了所设计的氢键定向共价键交联的高结晶度多孔有机结构架。至此，本文有机晶体材料部分的合成与表征已经基本介绍完毕。

第三章 碘的吸附与脱附

基于获得的氢键定向共价键交联的高结晶度多孔有机结构架 H_cOF-1 ，我们非常期望它会如我们预期设计的那样，有良好的开放性孔道结构和内部空穴，来进行放射性碘的吸收富集工作。因为放射性碘同位素 ^{131}I 与常态碘同位素 ^{127}I 化学性质并无本质区别，因此在后续研究中只使用常态碘进行研究。令人欣喜的是，晶体内部交联的合成策略并未影响晶体内部孔道结构的开放性，研究表明该材料在碘的水溶液中对碘的吸附性能十分优异，具体试验设计和结果分析将会在本章详细讨论。

3.1 H_cOF-1 对碘的最大吸附量的研究

3.1.1 重量分析

为了测量 H_cOF-1 在水溶液中对碘的最大吸附量，将 H_cOF-1 晶体样品 (50 mg) 浸没于 KI_3 水溶液中 (600 mg KI 和 300 mg I_2 溶解于 3 mL H_2O 中) 48 小时。通过过滤得到吸附碘后的晶体样品，用去离子水 ($2\text{mL} \times 3$) 洗涤直到滤液无色，然后在空气流中干燥，得到含有碘的 H_cOF-1 样品 $I_2\subset H_cOF-1$ (154 mg)。得到的所有滤液都被收集并合并为亚硫酸盐淀粉指示剂滴定做准备。

3.1.2 亚硫酸盐淀粉指示剂滴定

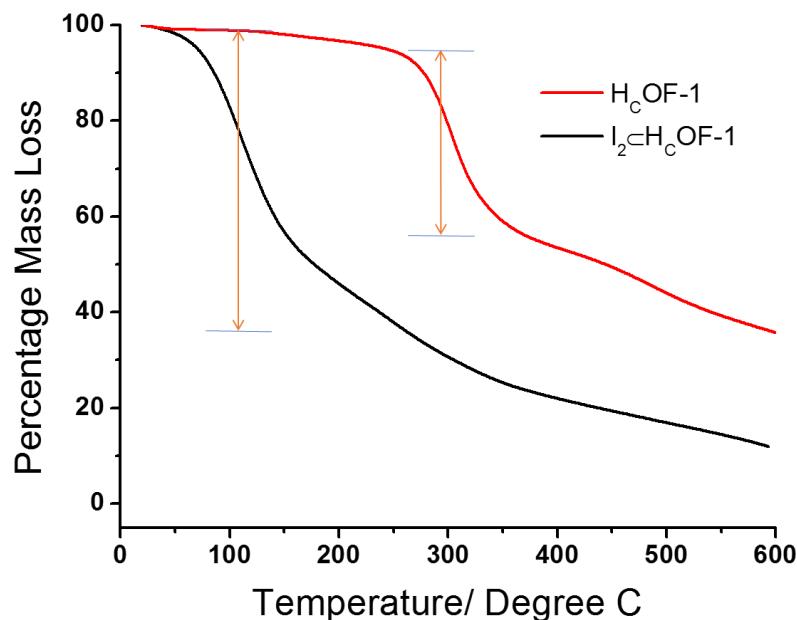
为了验证在重量分析中， H_cOF-1 对碘的最大吸附量的结论正确，因此同时也进行了对上一步中的滤液进行了亚硫酸盐淀粉指示剂滴定实验。先将 2% 的淀粉指示剂 (2 mL) 加入合并滤液中，然后缓慢低价亚硫酸钠水溶液 (0.05 M) 直至溶液颜色深蓝色变为透明无色。通过计算，滤液体系中碘的质量为 197.2 mg，证实了 H_cOF-1 吸附的碘质量为 102.8 mg，因此最大吸附量为 2.06 g/g。

3.1.3 元素分析

对于 $I_2\subset H_cOF-1$ 的元素分析结果为通式为 $C_{62}H_{52}N_{24}8.15C_2H_6S_2\cdot16.5I_2\cdot9.25H_2O$ 的成分组成。
Calculated: C, 15.03 %, H, 1.92 %, N, 5.37 %, I, 66.95 %. Found: C, 14.7 %, H, 1.52 %, N, 5.1 %, I, 66.55 %，得出了 H_cOF-1 对碘的最大吸附量为 2.2 g/g。

3.1.4 热重分析

从室温开始以 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 的加热速率在氮气流中对 $I_2\subset H_cOF-1$ 进行热重分析，可以观测到在 $25\text{--}270\text{ }^\circ\text{C}$ 之间有一段明显的质量损失，约为 64%，可以被归结为吸附碘在加热条件下的脱附损失。



TGA profiles of H_cOF-1 (red) and $I_2\subset H_cOF-1$ (black) under nitrogen atmosphere, respectively.

图 24 $I_2\subset H_cOF-1$ 与 H_cOF-1 的热重分析比较

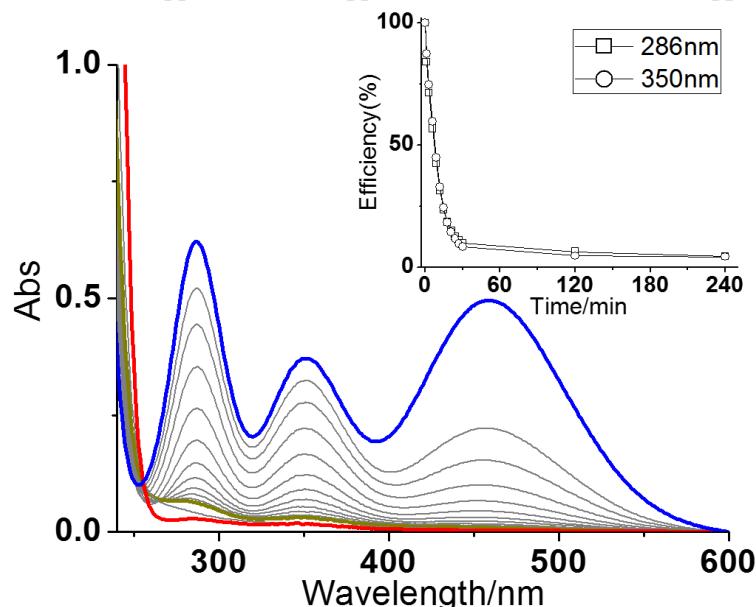


3.1.5 H_cOF-1 对碘蒸气的吸附量

对碘蒸气的吸附研究基于已报道过的方法^[29]。将碘加热到 75 °C 后使蒸汽扩散进入 H_cOF-1 的固相体系，重复测量了两次，得出了 H_cOF-1 对碘蒸汽的最大吸附量为 2.8–3.0 g/g。

3.2 H_cOF-1 对碘的吸附速率研究

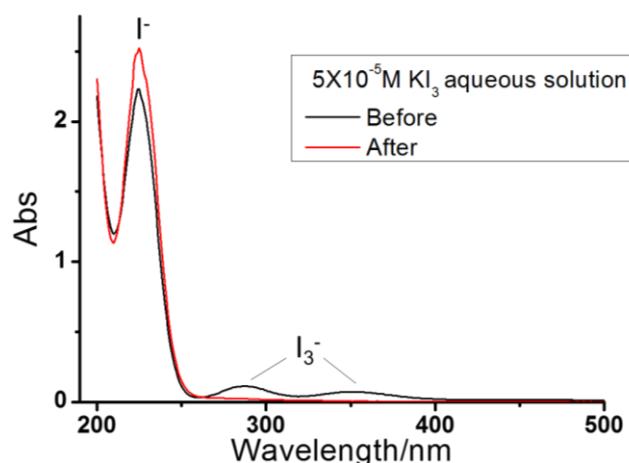
为了观测水溶液中 H_cOF-1 对碘的吸附速率，我们使用实时动态紫外可见光谱来监测溶液吸光度的变化。在一个石英比色皿中盛放碘的饱和水溶液(11.4 mM, 2 mL)，加入 H_cOF-1 (3.0 mg) 并搅拌，前 30 分钟每 3 分钟监测一次，然后于 2 小时和 4 小时各监测一次。根据标准曲线的参考，30 分钟过后溶液中碘浓度从 288 ppm 降低至 18 ppm，并于四小时后降低至 8 ppm。



Time-dependent UV spectra of a saturated iodine aqueous solution (11.4 mM, 2 mL) after adding H_cOF-1 (3.0 mg). Blue: I₂ saturated aqueous solution, $t = 0$ min, brown: $t = 30$ min, red: $t = 4$ h. Insert: time-dependent I₂ adsorption efficiency.

图 25 H_cOF-1 在水溶液中对碘吸附的动态紫外吸收光谱

3.3 H_cOF-1 对碘的水溶液净化吸附检测限



UV spectra of a KI₃ aqueous solution (2 mL, 5×10^{-5} M) before and after adding H_cOF-1 (3 mg).

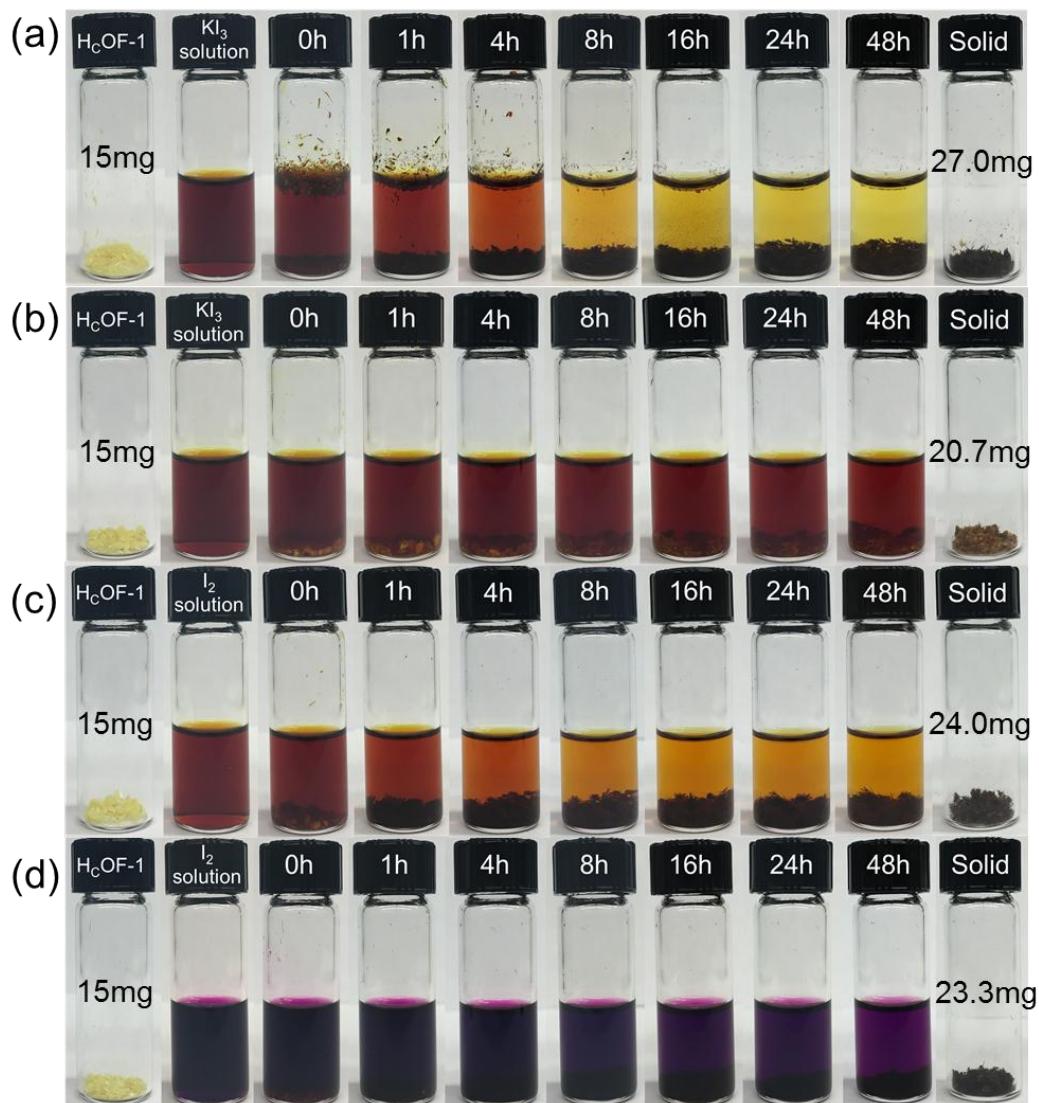
图 26 H_cOF-1 在水溶液中对碘吸附的检测限紫外吸收光谱



根据紫外可见光谱的测量, H_cOF-1 对碘的水溶液净化吸附检测限甚至低于紫外可见光谱仪的仪器检测限 ($\text{abs} < 0.006, < 1 \text{ ppm}$)。根据 I_3^- 在水溶液中电离平衡公式 $I_3^- \leftrightarrow I_2 + I^- \text{ in } KI_3$, I^- 的最大吸收峰 $\lambda = 225\text{nm}$ 随着碘单质的离去而信号增强。

3.4 H_cOF-1 对碘在不同溶剂中的吸附

为了比较 H_cOF-1 在不同溶剂中对碘吸附能力的强弱, 我们将 H_cOF-1 浸泡在相同浓度的碘(或以 KI_3 形式)的不同溶液中, 从而得到它的质量增长变化。具体实验过程中, 我们对比了以下四组实验, 分别将 15 mg H_cOF-1 浸泡于 25 mM I_2 / 75 mM KI / 2 mL 水溶液, 25 mM I_2 / 75 mM KI / 2 mL 甲醇溶液, 25 mM I_2 / 2 mL 甲醇溶液, and 25 mM I_2 / 2 mL 环己烷溶液, 过程持续 48 小时, 溶液颜色变化和固体质量增长见下图, 由此可见, H_cOF-1 对碘的水溶液具有最好的吸附选择性。

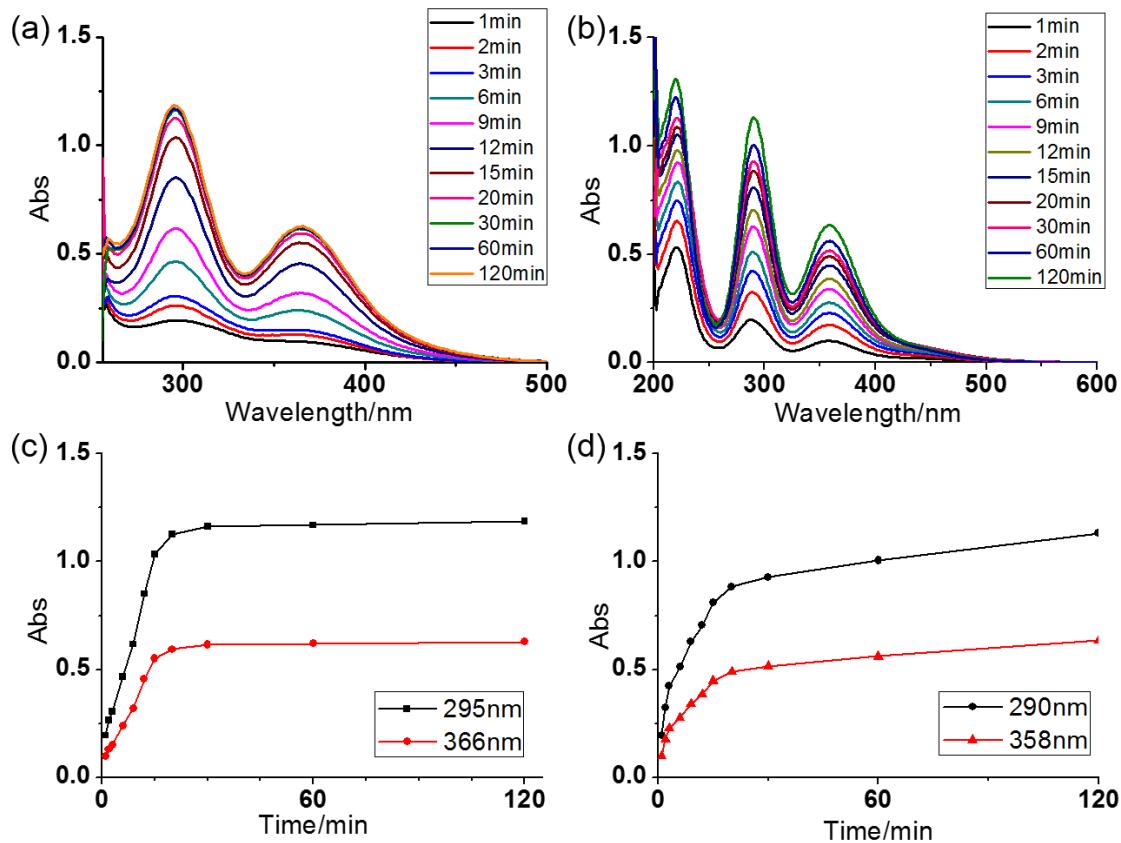


Images show the I_2 uptake of H_cOF-1 in (a) 25 mM I_2 / 75 mM KI / 2 mL aqueous solution, (b) 25 mM I_2 / 75 mM KI / 2 mL MeOH solution, (c) 25 mM I_2 / 2 mL MeOH solution, and (d) 25 mM I_2 / 2 mL cyclohexane solution for 48 h, respectively.

图 27 H_cOF-1 在不同溶液中对碘吸附的选择性

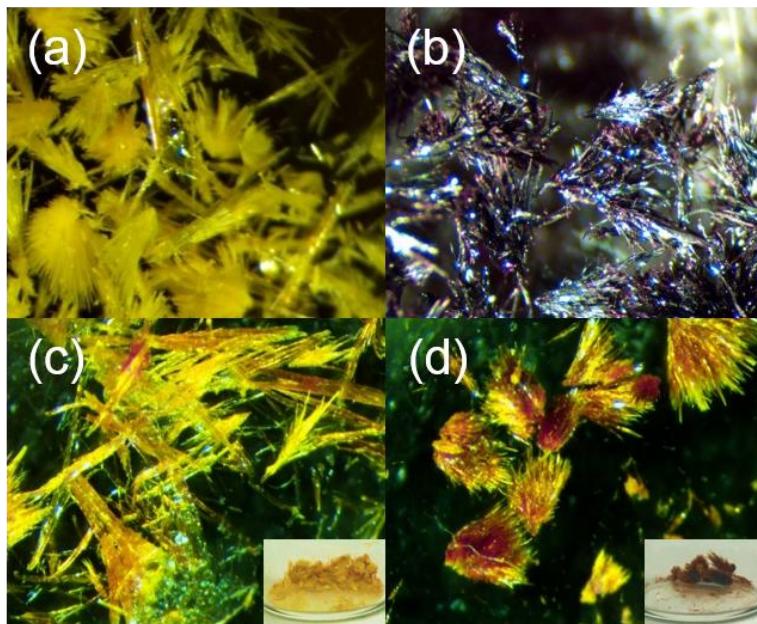
3.5 $I_2 \subset H_cOF-1$ 对碘的脱附速率研究

通过实时动态紫外光谱我们可以监测 $I_2 \subset H_cOF-1$ 在 DMSO 或甲醇溶液中的碘脱附速率。在具体实验过程中, 将 $I_2 \subset H_cOF-1$ (1.0 mg) 浸泡在装有 DMSO 或甲醇 (10 mL) 的小反应瓶中持续搅拌, 每次监测时, 取出 2 mL 溶液加入比色皿中, 记录紫外吸收曲线, 然后将溶液倒回小反应瓶。由此得到下图中溶液浓度随时间变化的碘脱附紫外吸收光谱。



Time-dependent UV spectra of the I_2 released from $I_2 \subset H_cOF-1$ in (a) DMSO and (b) MeOH. (c-d) Absorbances of the solution at 295 nm and 366 nm in DMSO, and 290 nm and 358 nm in MeOH recorded at different time, respectively.

图 28 $I_2 \subset H_cOF-1$ 在 DMSO 和甲醇溶液中对碘脱附的动态紫外吸收光谱



Optical images of (a) H_cOF-1 , (b) $I_2 \subset H_cOF-1$, (c) recovered H_cOF-1 after DMSO releasing, and (d) recovered H_cOF-1 after MeOH releasing.

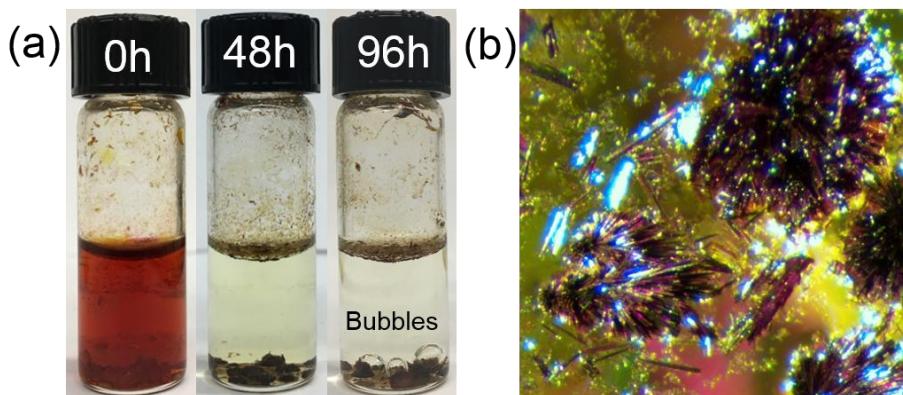
图 29 $I_2 \subset H_cOF-1$ 在 DMSO 和甲醇溶液中对碘脱附的显微镜成像变化



由上图可以看出 $\text{I}_2 \subset \text{H}_\text{C}^-\text{OF}-1$ 脱附碘后的晶型并无变化，但晶体颜色在 DMSO 中几乎复原，而在甲醇中脱附效果较差。通过重量分析，经过 30 分钟后， $\text{I}_2 \subset \text{H}_\text{C}^-\text{OF}-1$ 对碘的脱附效率在 DMSO 中是 93%，而在甲醇中为 48%。

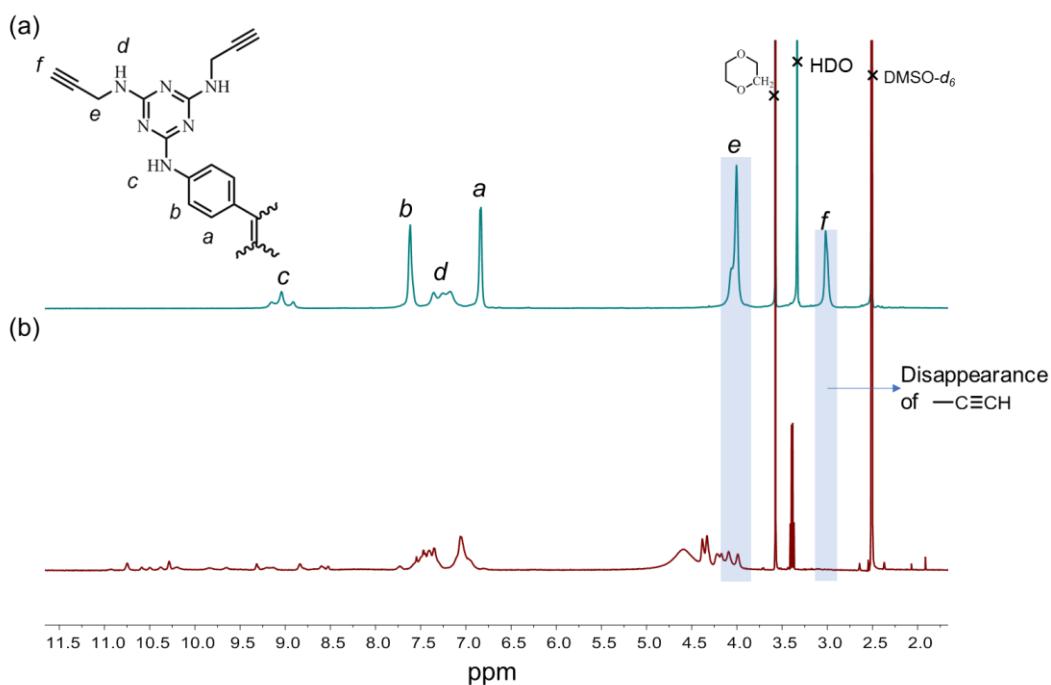
3.6 1 晶体对碘的吸附研究

将晶体样品 **1** • 2 dioxane (8.0 mg) 浸泡于 KI_3 溶液(600 mg KI_3 , 300 mg I_2 溶解于 3 mL H_2O) 中 48 小时。固体被收集后用过量水洗涤，在空气流中干燥，得到黑色晶体产物 28.1 mg。具体过程如下图所示，从晶体显微成像图可以看中 **1** 晶体在吸附碘后晶型并未被破坏。



(a) Images of the crystal **1** • 2 dioxane uptaking I_2 from an aqueous environment. (b) Optical microscope image of **1** • 2 dioxane crystal after 96h.

图 30 **1** 晶体对碘的吸附过程和显微镜成像



^1H NMR spectra (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) of (a) **1**, and (b) the dissolved **1** • 2 dioxane crystal soaked in high concentration KI_3 aqueous solution recorded at 298 K, respectively.

图 31 **1** 晶体对碘的吸附前后氢谱核磁对比

将吸附碘后的 **1** 晶体溶解于 $\text{DMSO}-d_6$ 后进行氢谱核磁表征，如上图所示。 ^1H NMR 分析可以看出，在晶体对碘的吸附过程中伴随着碘对炔基的加成反应，属于化学不可逆吸附，这同时也阐述了晶体内部交联的合成策略将炔基完全反应是非常必要的，这大大增强了所得材料的可逆吸附性能和化学稳定性。

3.7 多孔材料对碘吸附的研究现状汇总

表1 多孔材料对碘吸附容量、脱附效率和循环性研究汇总

	Material name	Adsorption temperature (°C)	Solvent or I ₂ vapor	Capacity (g/g)	Release solvent	Release efficiency	Recyclability	Reference
Zeolites	Ag ⁺ -MOR	75	I ₂ vapor	0.16	—	—	—	<i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> 2017, 56, 2331–2338
	Ca-zeolite A	25	I ₂ vapor	0.035	water	169h, 4.9%	—	<i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> , 2009, 1 (7), pp 1579-1584
Activated charcoals	AC1, AC2	75	I ₂ vapor	1.05-1.17	—	—	—	<i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> 2017, 56, 2331–2338
	DESs	25	cyclohexane	0.48-0.99	—	—	—	<i>Green Chem.</i> , 2016, 18, 2522-2527
Ionic liquids	[Bmim][Br]	25	cyclohexane	2.1	—	—	—	<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 2014, 16, 5071-5075
	AC-6120-silver impregnated silica gel	130	I ₂ vapor	0.135	—	—	—	<i>Methods of Gas Phase Capture of Iodine from Fuel Reprocessing Off-Gas: A Literature Survey</i> , INL/EXT-07-12299, Idaho National Laboratory: Idaho Falls, ID, 2007.
Silver-based Adsorbents	AgA-silver impregnated alumina	150	I ₂ vapor	0.100-0.235	—	—	—	<i>Chem. Commun.</i> , 2013, 49, 10320–10322
	AgX-silver exchanged faujasite	150	I ₂ vapor	0.080-0.200	—	—	—	<i>Inorg. Chem.</i> 2016, 55, 13035–13038
	AgZ-silver exchanged mordenite	150	I ₂ vapor	0.170	—	—	—	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2010, 132, 2561–2563
	Amberlite XAD series	<50	I ₂ vapor	0.2-1.0	—	—	—	<i>Chem. Commun.</i> , 2011, 47, 7185–7187
Resins MOFs	MIL series, CAU-1	25	cyclohexane	up to 0.31	ethanol	40%-70%	n. r.	<i>Inorg. Chem.</i> 2016, 55, 13035–13038
	Zn ₉ (btc) ₄ (atz) ₁₂	25	cyclohexane	0.40	ethanol	solvent color change	n. r.	<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2010, 132, 2561–2563
	Complex 1'	25	cyclohexane	1.01	ethanol	11day, 100%	n. r.	<i>Chem. Commun.</i> , 2011, 47, 7185–7187
	CdL ₂	25	cyclohexane / I ₂ vapor	0.18 / 0.46	ethanol	48h, 98%	n. r.	<i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> 2017, 56, 2331–2338

氢键定向共价键交联的高结晶度多孔有机框架

Porous polymer	$\{[(\text{ZnI}_2)_3(\text{TPT})_2]\cdot 5.5 (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)\}_n$ Zr-stilbene MOF	25	I ₂ vapor	1.73	irreversible capture	n o	<i>Chem. Sci.</i> , 2017, 8, 3171
	Cu-BTC	25	I ₂ vapor	2.79	Physi- and chemisorption	n. r.	<i>Chem. Eur. J.</i> 2016, 22, 4870
	[Zn ₂ (ptc)(apy) _{2-x} (H ₂ O) _x] H ₂ O	75	I ₂ vapor	1.75	—	n. r.	<i>Chem. Mater.</i> 2013, 25, 2591–2596
	ZIF-8	75	I ₂ vapor	2.16	ethanol	solvent color change	<i>Inorg. Chem.</i> 2016, 55, 9270-9275.
	$\{[\text{Cu}_6(\text{pybz})_8(\text{OH})_2] \text{I}^5_- \text{I}^{7-}\}_n$	pre-incorporated	Co-crystallization	0.76	methanol	20 days for complete release	n. r.
	[Cu(IN) ₂]I ₂	pre-incorporated	Co-crystallization	0.82	methanol	3 weeks	n. r.
	CC3	20	I ₂ vapor	0.558	ethanol	solvent color change	n. r.
	CMPN	70	I ₂ vapor	0.97-2.08	ethanol	solvent color change	n. r.
	PAF-23, PAF-24, and PAF-25	75	I ₂ vapor	up to 2.76	ethanol	solvent color change	n. r.
	BDP-CPP-1	75	I ₂ vapor	2.83			n. r.
	NiP-CMP	77	I ₂ vapor	2.02	ethanol	8h, 96%	5 cycles
	Azo-Trip	77	I ₂ vapor	2.33	ethanol	60h, 96.4%	<i>J. Mater. Chem. A</i> , 2015, 3, 87–91
	AzoPPN	77	I ₂ vapor	2.90	hexane	~99%	<i>Polym. Chem.</i> , 2016, 7, 643–647
	SCMP-I and SCMP-II	80	I ₂ vapor/ cyclohexane	3.45/ 3.24	Physi- and chemisorption	n. r.	<i>Chem. Commun.</i> , 2016, 52, 9797--9800

			hexane	~ 60%			
HCMPs	85	I ₂ vapor	3.16	heating	30min, 98.8%	3 cycles	<i>Macromolecules</i> , 2016, 49, 6322–6333
H _c OF-1	25	water	2.1	DMSO and methanol	30 mins > 93%	3 cycles	This work
	75	I ₂ vapor	2.9	DMSO			This work
	80	I ₂ vapor	3.0	DMSO			This work

由上表可知截止至现在的一些多孔材料对碘吸附的研究，其中包括沸石、活性炭、离子液体、银掺杂吸附材料、多孔树脂、金属有机框架和多孔聚合物。根据比较得出，本论文所制备的材料在这些同类研究中是很有竞争优势的。

3.8 本章小结

综上所述，本章节细致研究了所得氢键定向共价键交联的高结晶度多孔有机结构架对碘的吸附和脱附性能，并利用紫外吸收光谱进行了实时动态监测。利用各类分析方法进行了最大吸附量的表征，也同时设计实验对吸附选择性和 I₂ 晶体的吸附进行了研究。通过对同类研究的横向对比，可以发现本文中介绍的合成策略所得材料的对碘吸附脱附性能都是非常优异的。至此，高结晶度多孔有机结构架 H_cOF-1 对碘的表观吸附脱附性质都已阐述完毕。

第四章 1 晶体与 H_cOF-1 的晶体学研究

由于对碘的吸附过程是在晶体层面发生的，直观的机理研究对于现今拥有的表征技术来说还十分困难。这也是 COFs 等高结晶度多孔有机框架所面临的问题，由于其一锅法的合成手段，使得所得周期性结构并非完美晶体，其缺陷会让内部结构数据很难被获得。然而，本文中所使用的合成策略让 H_cOF-1 在这方面具有相对优势，由于交联前的晶体质量很高，晶胞参数是可获得的，因此交联后的晶体，无论在数据模拟或者单晶解析方面，都变得更加容易和可靠。本章具体介绍了 1 晶体的晶胞参数，H_cOF-1 可获得的晶胞参数以及基于以上数据所得的模拟结构，给出了详细的晶体内部孔道结构。同时，本章节通过模拟和粉末单晶衍射图谱详细解释了碘在 H_cOF-1 中被吸附的机理，阐述了一种弹性晶体的概念。

4.1 1 • 2C₄H₈O₂ 与 H_cOF-1 的实验晶体结构数据

通过单晶衍射仪可以获得 1 • 2C₄H₈O₂ 与 H_cOF-1 的实验晶体结构数据，数据采集于一台型号为 Bruker D8 Venture 的单晶衍射仪。通过直接运用 Bruker SHELXTL 软件包^{[30], [31]}里的程序，可以找到所有除氢以外的原子位置。在晶体基本结构确认并优化后，再进行计算加氢。CCDC 1531826 包含了本文中的所有晶体数据。如要访问这些数据，可以登陆 Cambridge Crystallographic Data Centre deposit at ccdc.cam.ac.uk, <http://www.ccdc.cam.ac.uk/deposit>.

表2 1 • 2C₄H₈O₂ 的晶体结构数据和 H_cOF-1 的晶胞参数

Formula	1 • 2C ₄ H ₈ O ₂	H _c OF-1
Formula weight	1309.48	1886.76
Color, habit	Yellow, Spicule	Yellow, Spicule
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	C2/m	C2/m
Unit cell dimensions		
<i>a</i> (Å)	11.945(2)	12
<i>b</i> (Å)	26.364(5)	25.70
<i>c</i> (Å)	15.094(3)	50.17
α	90	90.00
β	98.517(3)	96
γ	90	90.00
Volume (Å ³)	4701.0(15)	15382
<i>Z</i>	2	
Calculated density (Mg/m ³)	0.925	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.062	
F (000)	1376	
θ Range for data collection (°)	1.4 to 25.5	
Reflections collected	47708	
Independent reflections	9142	
Absorption correction	Empirical	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2						
Data / restraints / parameters	9142/ 0 /496						
Goodness-of-fit on F^2	1.036						
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1103$, $wR_2 = 0.3706$						

表3 **1** • 2C₄H₈O₂ 晶体的键长(Å)与键角(°)数据

bond distances of 1 • 2C ₄ H ₈ O ₂							
N1-C5	1.398(5)	N5-H5	0.88	N1-H1	0.88	C6-H6	0.95
N1-C8	1.356(4)	C5-C6	1.359(11)	O1S-C1S	1.448(7)	C6A-H6AA	0.95
N2-C8	1.359(4)	N6-H6A	0.88	O1S-C2S	1.418(10)	C7-H7	0.95
N2-C9	1.342(4)	C6-C7	1.364(14)	C2-C3	1.386(9)	C7A-H7A	0.95
N3-C9	1.324(4)	N6-H6B	0.88	C2-C7A	1.394(8)	C11-H11B	0.99
N3-C10	1.345(5)	C6A-C7A	1.390(12)	C2-C3A	1.411(9)	C11-H11A	0.99
N4-C8	1.326(4)	C11-C12	1.409(9)	C2-C7	1.317(12)	C13-H13	0.95
N4-C10	1.348(5)	C12-C13	1.235(10)	C3-C4	1.360(12)	C14-H14B	0.99
N5-C9	1.358(5)	C14-C15	1.376(16)	C3A-C4A	1.408(14)	C14-H14A	0.99
N5-C11	1.461(6)	C14A-C15A	1.368(16)	C4-C5	1.366(9)	C14A-H14C	0.99
N6-C10	1.322(5)	C15-C16	1.27(2)	C4A-C5	1.357(13)	C14A-H14D	0.99
N6-C14	1.490(10)	C15A-C16A	1.26(3)	C5-C6A	1.401(9)	C16-H16	0.95
N6-C14A	1.425(11)	C3-H3	0.95	C16A-H16A	0.94	C1S-H1SB	0.99
C1-C2	1.499(4)	C3A-H3A	0.95	C1S-C1S_a	1.341(12)	C2S-H2SA	0.99
C1-C1_b	1.350(6)	C4-H4	0.95	C2S-C2S_a	1.413(14)	C2S-H2SB	0.99
C1-C2_d	1.499(4)	C4A-H4A	0.95	C1S-H1SA	0.99		

bond angle of 1 • 2C ₄ H ₈ O ₂							
C5-N1-C8	128.8(3)	N1-C5-C4	124.6(5)	N1-C5-C6	115.0(4)	N5-C11-C1	112.2(4)
	A			A	4)	2	
C8-N2-C9	112.7(3)	N1-C5-C6	120.7(6)	C11-C12-	174.2(7)	C12-C13-H	180
				C13	7)	13	
C9-N3-C10	113.6(3)	C4-C5-C6	119.7(6)	N6-C14-C	115.4(15)	N6-C14-H1	108
	A			15	9)	4A	
C8-N4-C10	114.1(3)	C4-C5-C4	46.5(6)	N6-C14A-	117.2(10)	N6-C14-H1	108
	A			C15A	10)	4B	
C9-N5-C11	123.4(4)	C4-C5-C6	95.4(6)	C14-C15-	151.7(17)	C15-C14-H	108
				C16	17)	14B	
C10-N6-C14	122.7(5)	C6-C5-C6	45.4(6)	C14A-C15	157.0(19)	H14A-C14-	107
	A			A-C16A	19)	H14B	
C10-N6-C14	121.5(5)	C11-N5-H	118	C4-C3-H3	118	C15-C14-H	109
A	5					14A	
C1_b-C1-C2	122.6(2)	C4A-C5-	102.5(6)	C2-C3-H3	118	N6-C14A-H	108
	C6A					14C	
C2-C1-C2_d	114.8(4)	N1-C5-C4	125.1(5)	C2-C3A-	122	N6-C14A-H	108
				H3A		14D	

氢键定向共价键交联的高结晶度多孔有机框架

C1_b-C1-C2_d	122.6(2)	C9-N5-H5	118	C4A-C3A-H3A	122	C15A-C14	108
C8-N1-H1	116	C4A-C5-C6	114.7(7)	C5-C4-H4	121	C15A-C14	108
C5-N1-H1	116	C10-N6-H6B	119	C3-C4-H4	121	H14C-C14	107
C1S-O1S-C2_S	112.5(6)	H6A-N6-H6B	22	C5-C4A-H4A	117	C15-C16-H	180
C1-C2-C3	121.6(4)	C10-N6-H6A	119	C3A-C4A-H4A	118	C15A-C16	180
C1-C2-C3A	117.0(5)	C5-C6-C7	122.8(10)	C5-C6-H6	119	O1S-C1S-C1S_	a116.6(5)
C1-C2-C7	123.5(5)	C5-C6A-C7A	120.0(6)	C7-C6-H6	119	O1S-C2S-C2S_	a113.0(7)
C1-C2-C7A	122.4(5)	C2-C7-C6	122.3(8)	C5-C6A-H6AA	120	O1S-C1S-H1SA	108
C3-C2-C3A	48.2(6)	C2-C7A-C6A	120.8(6)	C7A-C6A-H6AA	120	O1S-C1S-H1SB	108
C3A-C2-C7_A	102.0(5)	N1-C8-N2	114.3(3)	C6-C7-H7	119	H1SA-C1S-H1SB	107
C7-C2-C7A	47.1(6)	N1-C8-N4	119.5(3)	C2-C7-H7	119	C1S_a-C1S-H1SA	108
C3A-C2-C7	119.3(6)	N2-C8-N4	126.3(3)	C2-C7A-H7A	120	C1S_a-C1S-H1SB	108
C3-C2-C7A	115.9(5)	N3-C9-N5	115.7(3)	C6A-C7A-H7A	120	O1S-C2S-H2SA	109
C3-C2-C7	94.1(6)	N2-C9-N5	116.9(3)	N5-C11-H11B	109	O1S-C2S-H2SB	109
C2-C3-C4	124.9(7)	N2-C9-N3	127.4(3)	C12-C11-H11A	109	H2SA-C2S-H2SB	108
C2-C3A-C4_A	115.6(8)	N3-C10-N6	116.4(3)	N5-C11-H11A	109	C2S_a-C2S-H2SA	109
C3-C4-C5	118.4(7)	N4-C10-N6	117.7(3)	H11A-C11-H11B	108	C2S_a-C2S-H2SB	109
C3A-C4A-C5_5	125.1(8)	N3-C10-N4	125.8(3)				

表4 1·2C₄H₈O₂ 晶体重要氢键的键长(Å)与键角(°)数据

D—H---A(Å)	distance of D---A(Å)	distance of H---A(Å)	angle of D—H---A (deg)
N1—H1---N3#1	3.093(4)	2.2100	175.0
N5—H5---O1S#2	2.855(5)	2.1000	144.0

N6—H6A---N2#2

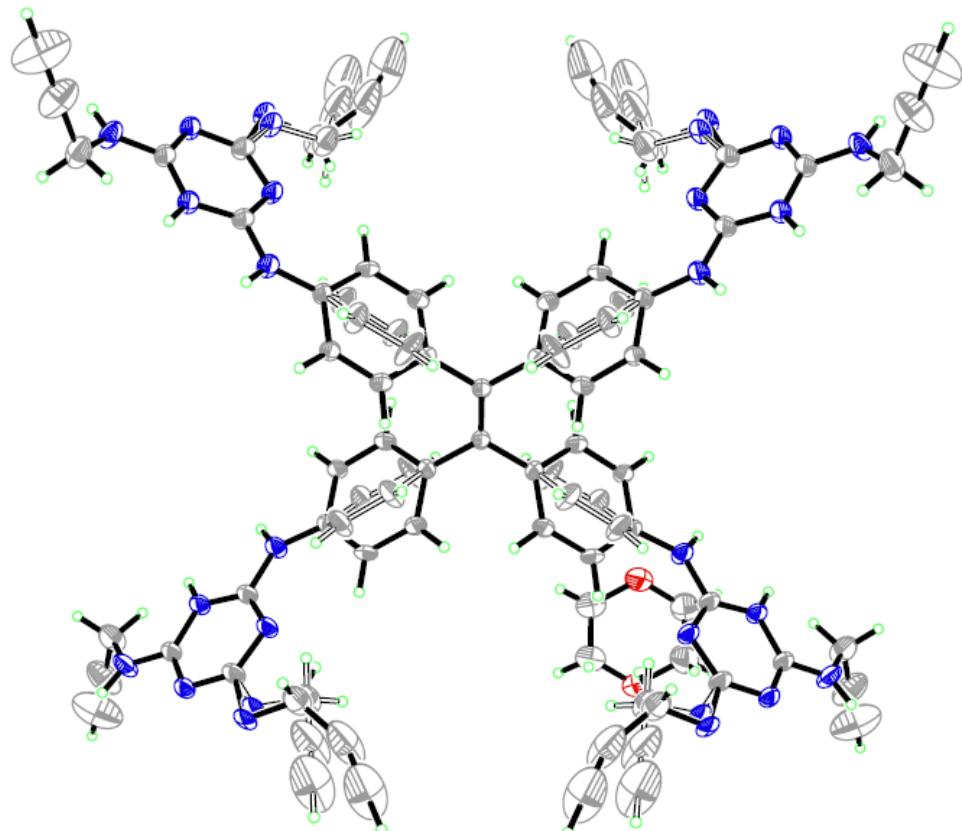
3.030(5)

2.1600

170.0

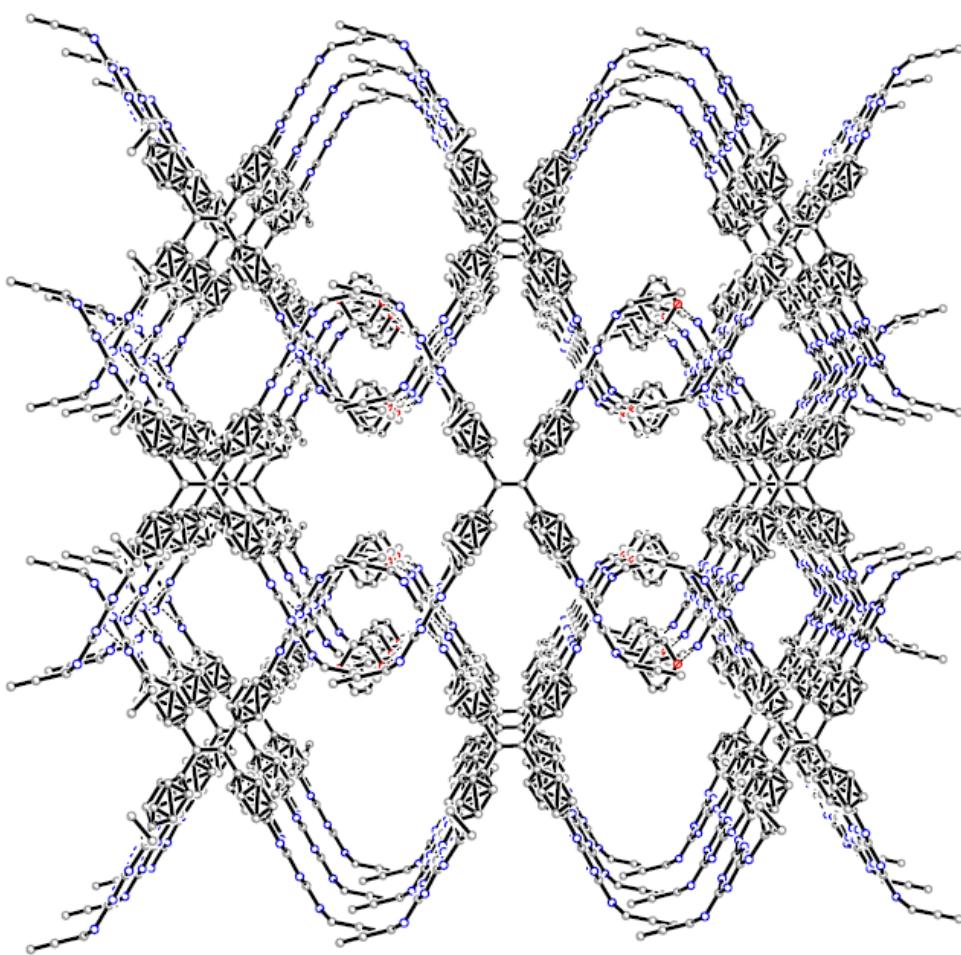
Symmetry codes: #1: 0.5+x, 1/2-y, z, #2: -0.5+x, 1/2-y, z.

4. 2 1 • 2C₄H₈O₂ 晶体图示与孔道结构



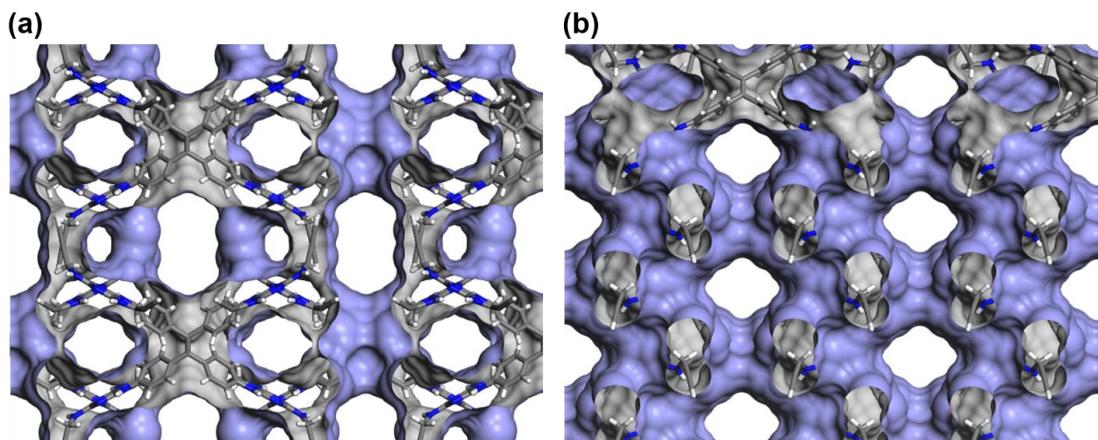
ORTEP diagram of the molecular structure of compound 1 2C₄H₈O₂ drawn in the 30% ellipsoid mode (blue: N, red: O, gray: C, green: H).

图 32 1 2C₄H₈O₂ 晶体球棍模型



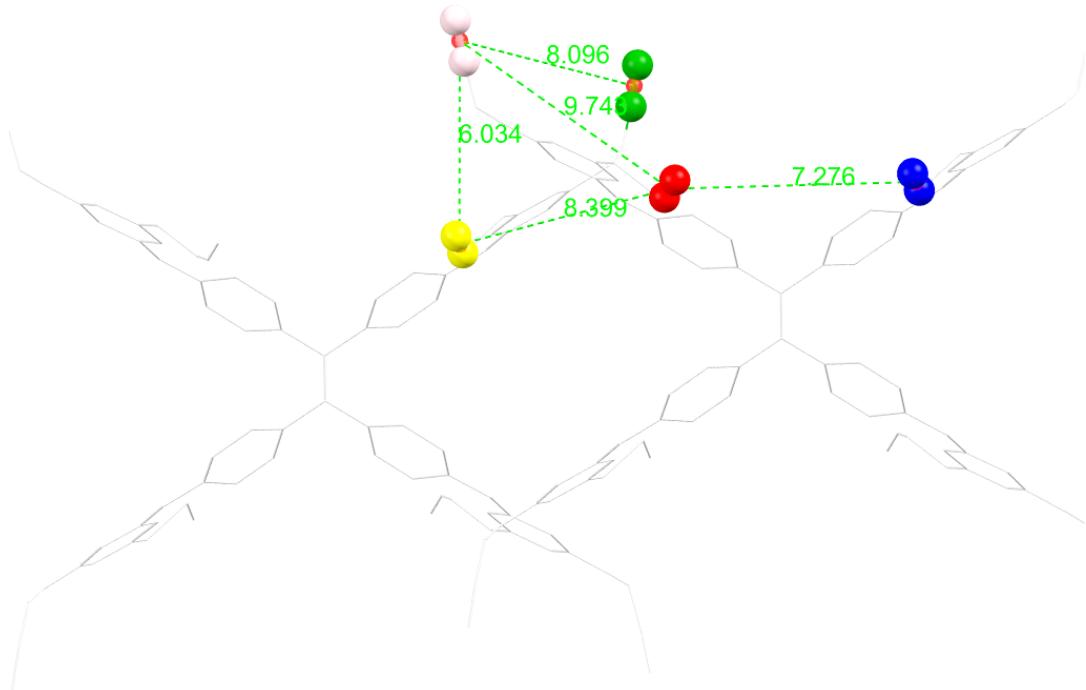
The 3-D packing structure of $\mathbf{1} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ along the a axis direction, the ORTEP plot with 50% ellipsoids. (blue: N, red: O, gray: C, green: H).

图 33 $\mathbf{1} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 晶体 a 轴方向孔道结构



(a, b) Packing diagram of $\mathbf{1} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ along the [100] and [101] directions and the highlighted pore surfaces. Dioxane is excluded from the crystal lattice.

图 34 $\mathbf{1} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 晶体 [100] 和 [101] 晶面方向孔道结构



The alkyne-to-alkyne group distance highlighted in the crystal lattice of **1** $2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

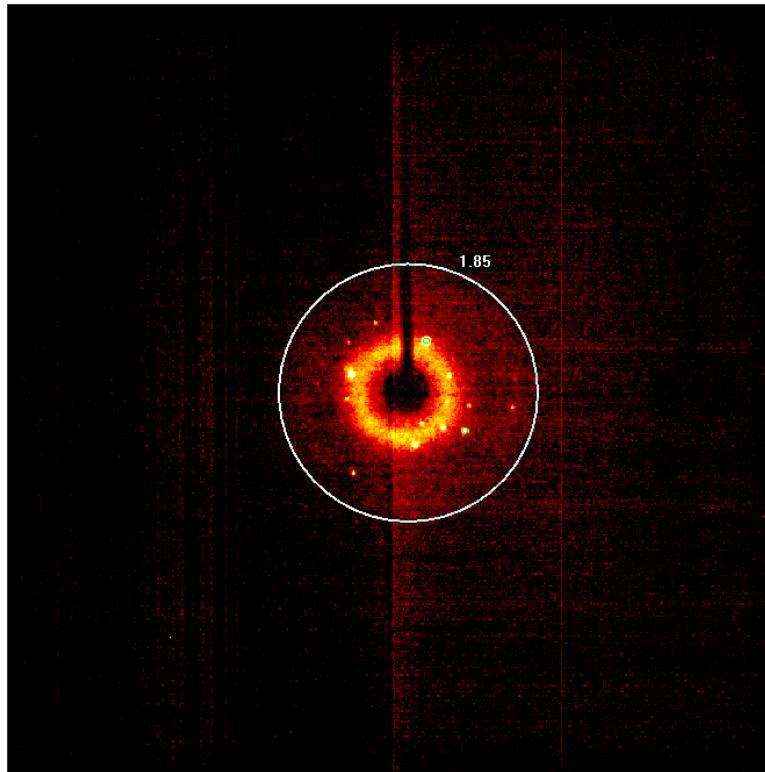
图 35 **1** $2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 晶体分子间炔基基团距离图示

基于以上信息，我们可以直观的看到 **1** $2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 晶体分子排列和孔道结构，以及重要的炔基间距离，该距离非常适合 EDT 分子的插入与交联反应的发生。

4.3 基于晶胞参数的 H_cOF-1 的晶体结构模拟

4.3.1 H_cOF-1 的单晶衍射图像

单晶衍射图像如下图所示，可以看到非常明显的衍射斑纹，然而遗憾的是，由于仪器光源强度的限制，所采集到的信号强度和密度都低于仪器自动识别的阙值。如果要得到详细的单晶结构数据，还需要联系更高级的国家重点实验室，通过同步辐射光源来进行数据采集，目前可获得的只有一些基本的晶胞参数，已经列在 4.1 章节。然而，基于目前手上已有的信息，包括 **1** 晶体的具体结构和 H_cOF-1 的晶胞参数，我们可以通过晶体模拟的方法来得到很确定的 H_cOF-1 单晶结构。



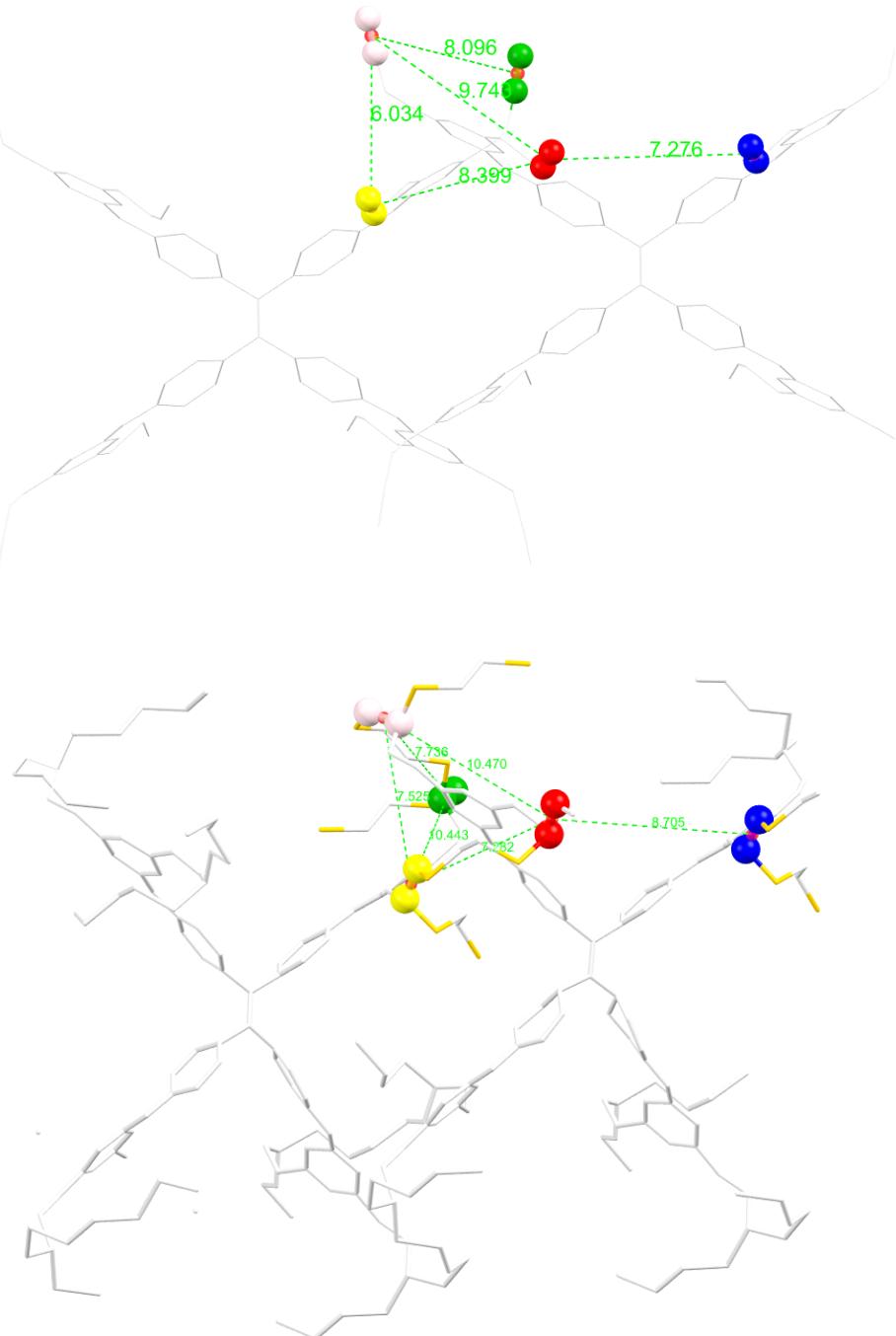
The X-ray single crystal diffraction photograph of $\text{H}_\text{c}\text{OF}-1$ at 77 K. The data was collected using the Bruker D8 Venture X-ray single crystal diffractometer with Mo-K(alpha) radiation source ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$).

图 36 $\text{H}_\text{c}\text{OF}-1$ 的单晶衍射图像

4.3.2 $\text{H}_\text{c}\text{OF}-1$ 的晶体模拟

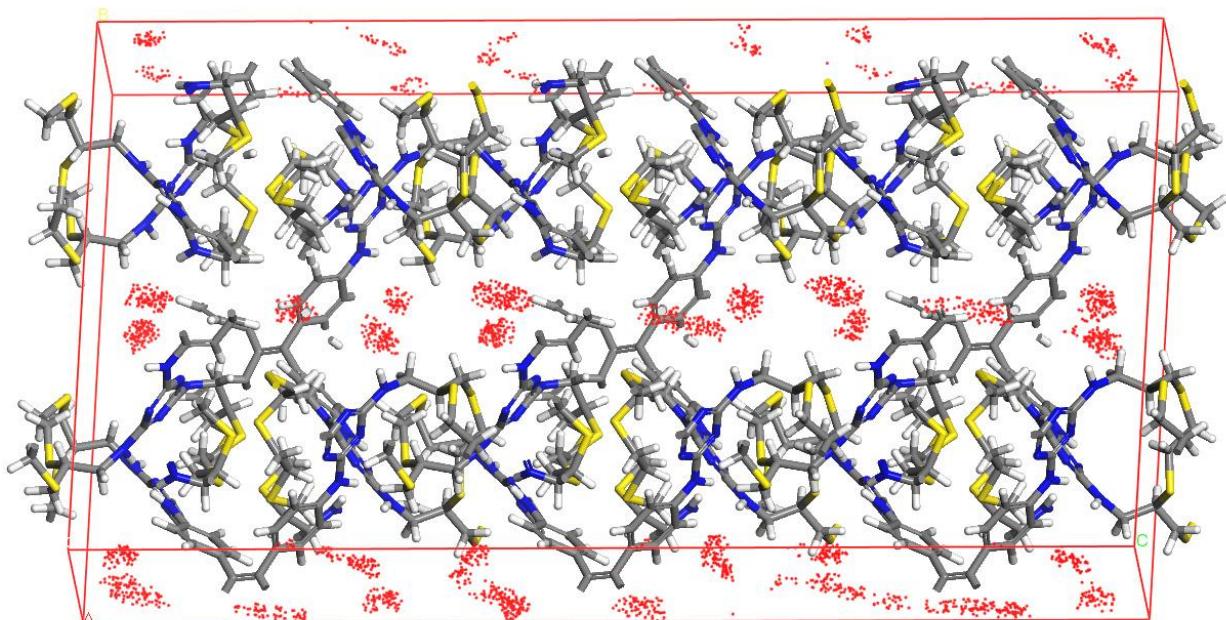
通过 Materials Studio 软件，可以基于 **1** $2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 晶体的单晶结构和 $\text{H}_\text{c}\text{OF}-1$ 的晶胞参数来对 $\text{H}_\text{c}\text{OF}-1$ 的单晶结构进行模拟。首先，将所有无序的客体分子从 **1** $2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 晶体中移除，然后将乙二硫醇分子连接到合适的相邻炔基上（距离约为 8 Å）。通过几何优化，我们得到了 $\text{H}_\text{c}\text{OF}-1$ 的初步结构，然后建立晶胞参数 $a = 12.00$, $b = 25.70$, $c = 50.17$, $\beta = 96^\circ$ 的超晶胞，所得晶体结构经过基于后文中粉末晶体衍射数据的 Pawley 优化后，即为 $\text{H}_\text{c}\text{OF}-1$ 的单晶模拟结构。

Lattice type: 3D triclinic, $a = 12.134359$, $b = 25.51901$, $c = 50.351588$, $\alpha = 89.24896$, $\beta = 95.73322$, $\gamma = 91.03126$. Powder refinement: $\text{R}_{\text{wp}} = 2.97\%$ $\text{R}_{\text{wp}} (\text{w/o bck}) = 3.56\%$ and $\text{R}_{\text{p}} = 3.21\%$.



The ‘alkyne-to-alkyne’ group distances before (top) and after (bottom) photo-crosslinking highlighted in **1** and H_COF-1 structures, respectively. All the alkynyl groups have been converted to thioether in H_COF-1.

图 37 交联前后的单晶结构图示对比



Simulated I_2 adsorption with fixed pressure of 1 atm at 298K. Red dots indicate the possible I_2 locations in the lattice of H_c OF-1. The simulated result indicates a theoretical uptake of 9.3 I_2 per TPE unit in H_c OF-1.

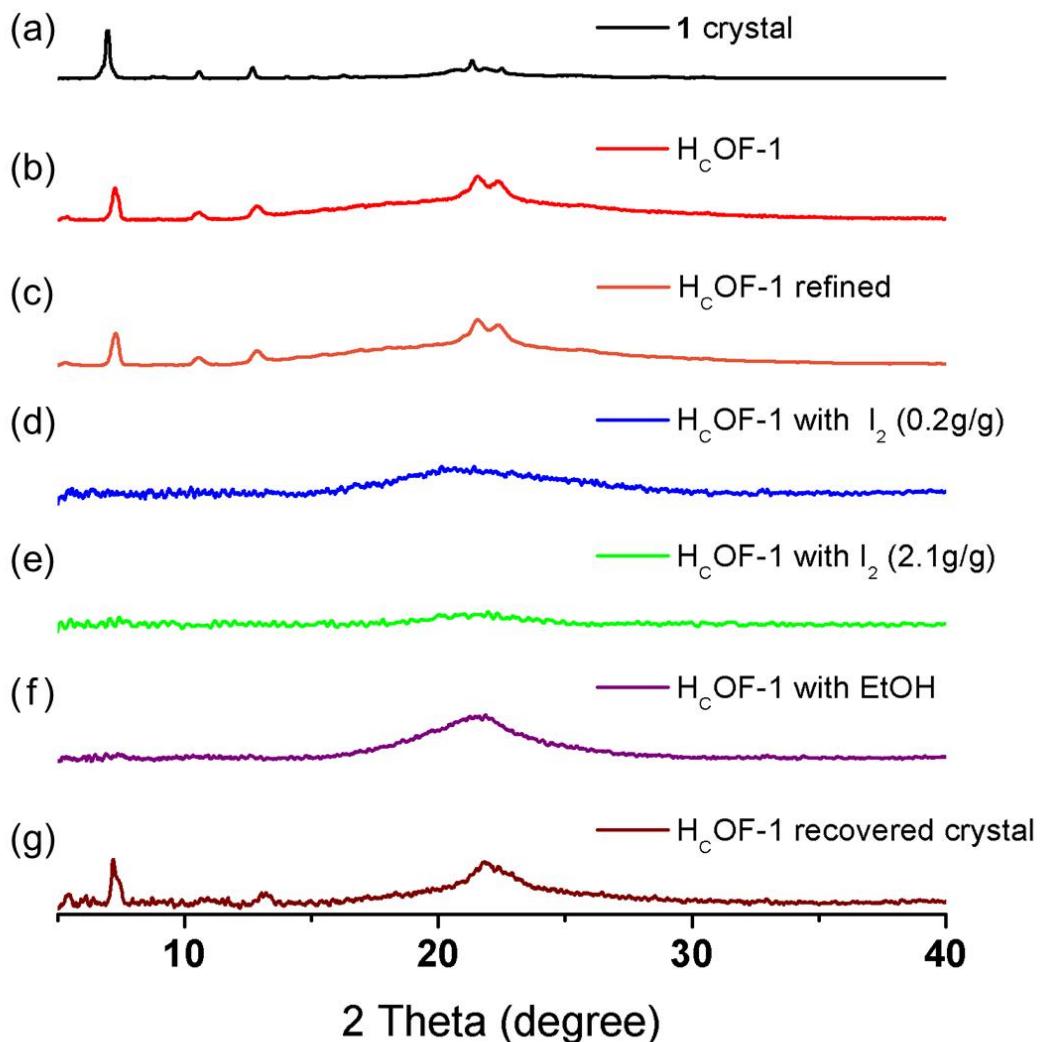
图 38 H_c OF-1 单晶结构对碘的吸附模拟

基于模拟的得到的 $HCOF-1$ 的单晶结构，我们可以进一步通过 Materials Studio 软件模拟其对碘的吸附位点，来对这一过程进行进一步的探究。然而，模拟结果显示，基于 H_c OF-1 的孔道结构，其碘的最大吸附量为每个 TPE 单元含有 9.3 个碘分子，而实验值为每个 TPE 单元含有 16.5 个碘分子，这远大于理论值，这不禁让我们再次思考此类氢键定向共价键交联的高结晶度多孔有机结构对碘分子的吸附机理。

4.4 粉末晶体衍射谱图与碘吸附机理探究

4.4.1 碘吸附机理探究

粉末晶体衍射表征目的在于以谱图的形式来观测晶体结构的变化。我们对大量相关样品进行了研究，其中包括 **1** 晶体， H_c OF-1 晶体， H_c OF-1 晶体优化谱图， H_c OF-1 晶体吸附少量 I_2 (0.2g/g)， H_c OF-1 晶体吸附大量 I_2 (2.1g/g)， H_c OF-1 晶体吸附 EtOH 和 H_c OF-1 脱附后晶体。集合图谱如下图所示。



Powder X-ray diffraction patterns of (a) **1** crystal, (b) H_c OF-1, (c) H_c OF-1 refined, (d) H_c OF-1 with I_2 (0.2g/g), (e) H_c OF-1 with I_2 (2.1g/g), (f) H_c OF-1 with EtOH and (g) H_c OF-1 recovered crystal.

图 39 粉末晶体衍射图谱集合

事实上，从 **1** 晶体， H_c OF-1 晶体到 H_c OF-1 晶体优化谱图，谱图结构和峰型并无明显变化，进一步说明交联只在特定位点发生，并未破坏晶体的有序排列。然后，当 H_c OF-1 开始吸附碘分子或其他客体分子（如乙醇）时，晶型表现开始明显变差，峰强度变弱变宽，直到基本被噪音覆盖。然而，当晶体脱附客体分子后，晶型很大程度上又恢复到了初始状态。这一发现有非常重大的意义，这是第一次观测到晶体晶型在吸附和脱附客体分子时发生自修复的现象。这与分子设计时所用的柔性单体结构和柔性交联分子有极大关系，可以说，晶体本身就具有了一定的弹性，具体吸脱附机理解释图如下：

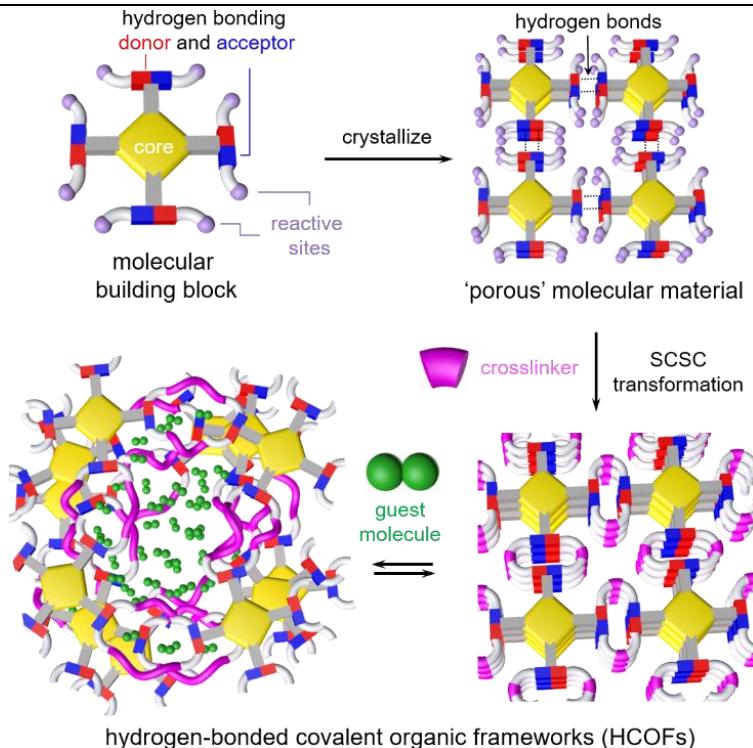
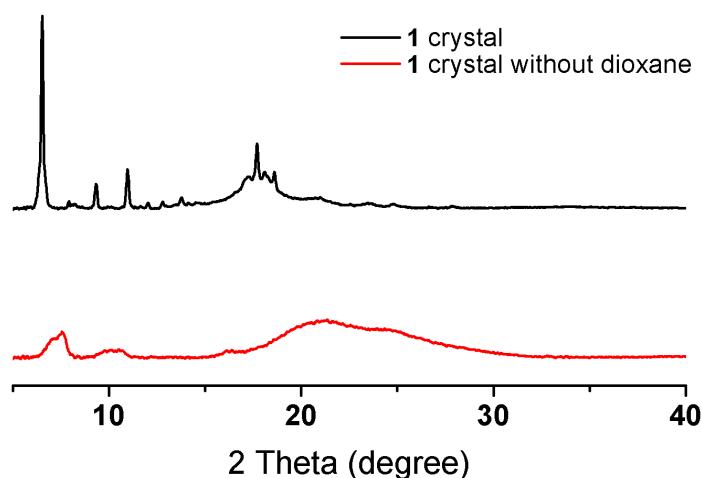


图 40 氢键定向共价键交联的高结晶度多孔有机框架吸脱附机理解释图

如图所示，在单体分子设计时，我们基于 HOFs 材料的设计原则，使单体分子具有典型氢键受体和氢键给体单元，并具有合适交联的反应位点。通过结晶自组装，我们可以让单体分子形成有序的宏观晶体结构，紧接着通过溶剂渗透交换的策略，我们可以把柔性小分子 EDT 输送入晶体结构，并实施光引发晶体内交联反应。反应所得结构具有非常好的晶体形貌和特征，然而，此时已交联的客体 EDT 小分子是扭曲的构型，同时单体分子也有一定的可活动性，但是由于氢键的弱相互作用，结构始终保持稳定。一旦客体分子（如碘分子）进入孔道结构，它会快速破坏各单体间的氢键作用，形成更强的氢卤键或其他氢键作用，这一作用会很容易地破坏晶型并使原本扭曲的部位舒展从而扩张孔道结构，使得该材料可以吸附比理论值更高的客体分子数量。显然，这一过程是可逆的，当客体分子被通过一定方法除去后，原本的孔道结构又会因为氢键作用而收缩回复，各单体部分再次有序的自组装，从而在整体结构上恢复晶型。这就是本文所描述的弹性晶体吸附和脱附的过程机理。

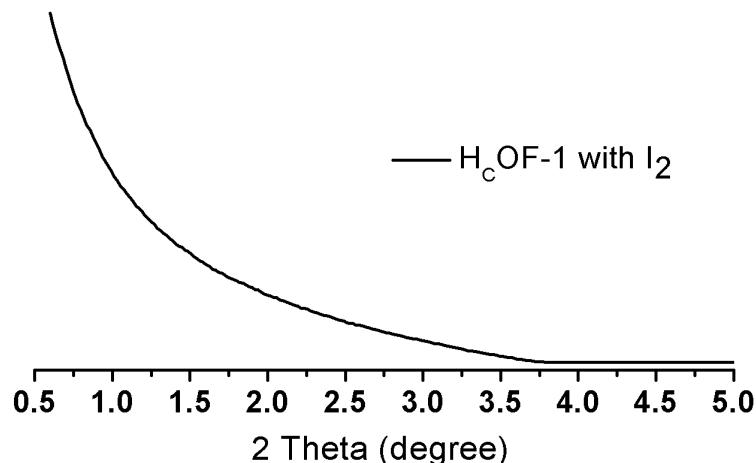
4.4.2 其他粉末单晶衍射谱图



Powder X-ray diffraction patterns of **1** crystal (black) and **1** crystal after dioxane removal (red).

图 41 **1** 晶体与失去二氧六环后粉末晶体衍射图谱对比

由上图可知，在失去溶剂客体分子后，**1** 晶体的晶型遭到很大破坏，因此说明二氧六环分子也是该晶体结构的重要组成部分。而 EDT 分子可以取代二氧六环结构支撑的作用，从而在不破坏晶型的前提下交联晶体。



Small angle powder X-ray diffraction pattern of $H_c\text{OF-1 with } I_2$ (2.1g/g).

图 42 $H_c\text{OF-1 with } I_2$ (2.1g/g) 小角粉末晶体衍射图

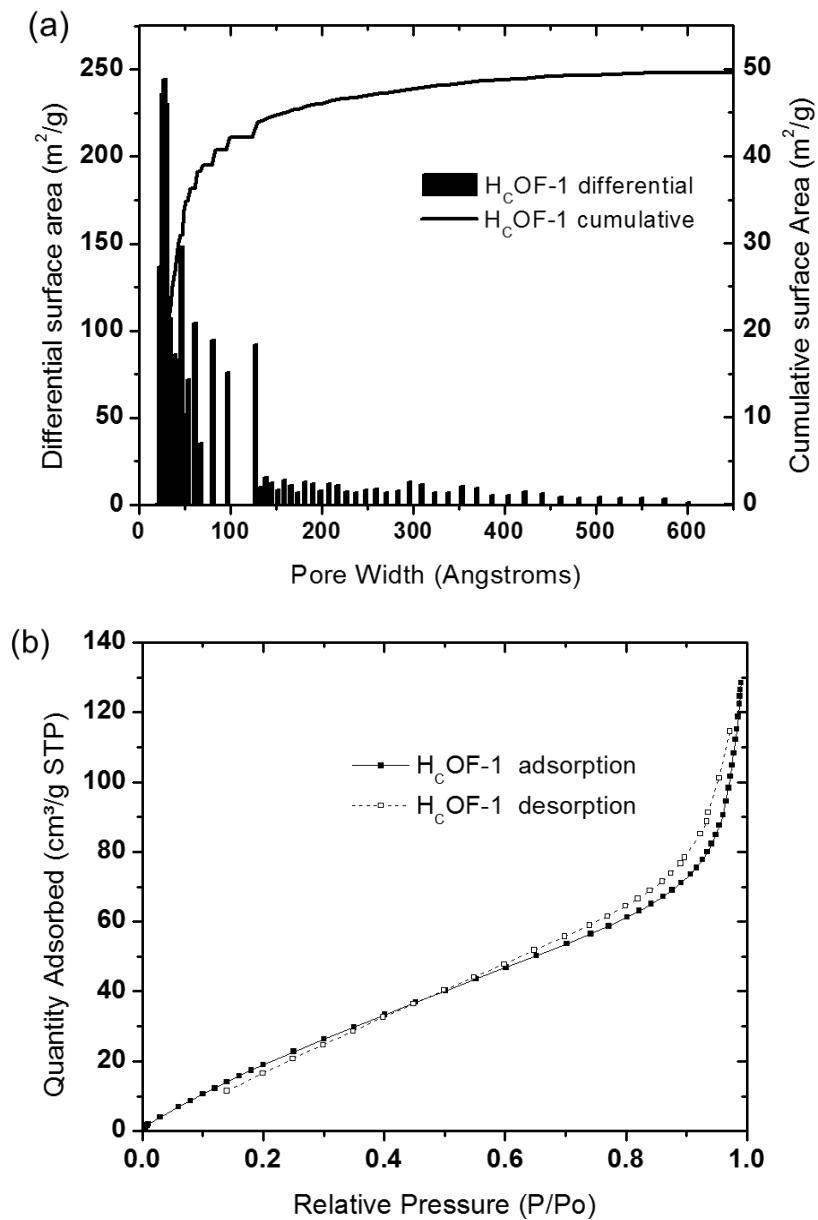
4.5 本章小结

本章节具体介绍了**1** 晶体与 $H_c\text{OF-1}$ 的晶体学研究，通过**1** 晶体结构数据和 $H_c\text{OF-1}$ 晶胞参数以及粉末单晶衍射数据，对 $H_c\text{OF-1}$ 进行了精细结构模拟。同时，从粉末单晶衍射谱图对比和分析中，可以推得该类弹性晶体材料对客体分子的吸附脱附机理，从而就 $H_c\text{OF-1}$ 对碘的高效吸附性能做了合理的解释。

第五章 H_cOF-1 的气体吸附研究

气体吸附性质一直是多孔有机材料非常重要的应用性质和基本表征，在大多数情况下可以直观的表现多孔材料的比表面积、孔径分布等结构特点。本章节中，就 H_cOF-1 的氮气与二氧化碳吸附性能进行了详细研究。

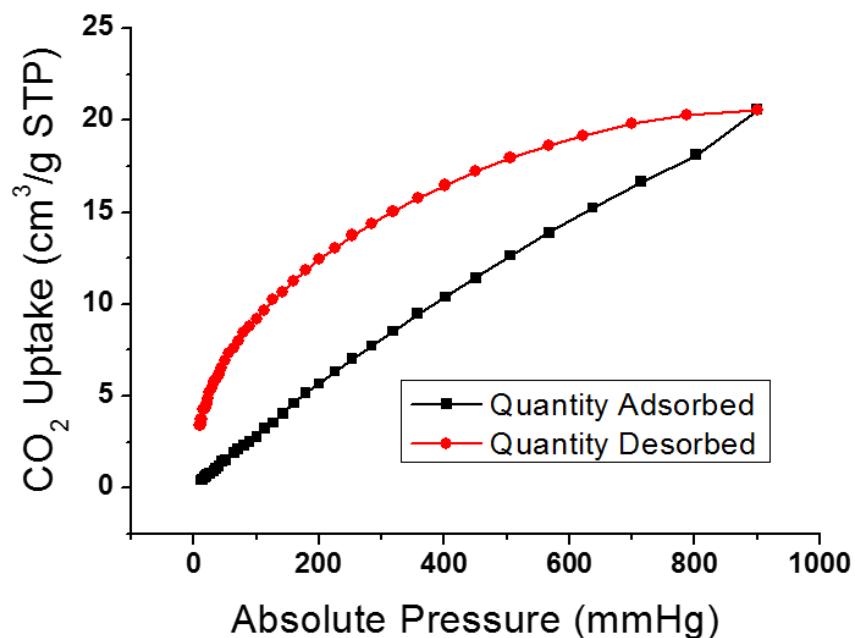
5. 1 H_cOF-1 对氮气的吸附



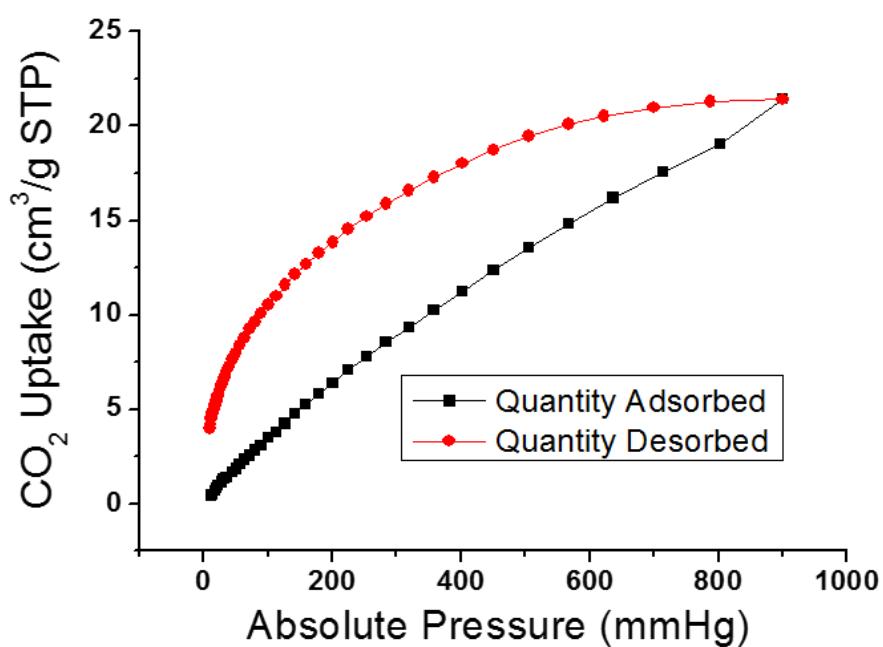
(a) Differential/ cumulative surface area vs. pore size distribution of H_cOF-1 . (b) N_2 adsorption/desorption isotherms of H_cOF-1 . (H_cOF-1 is activated at $60^\circ C$ for 24h before the measurement).

图 43 H_cOF-1 对氮气的吸脱附等温线与孔径分布

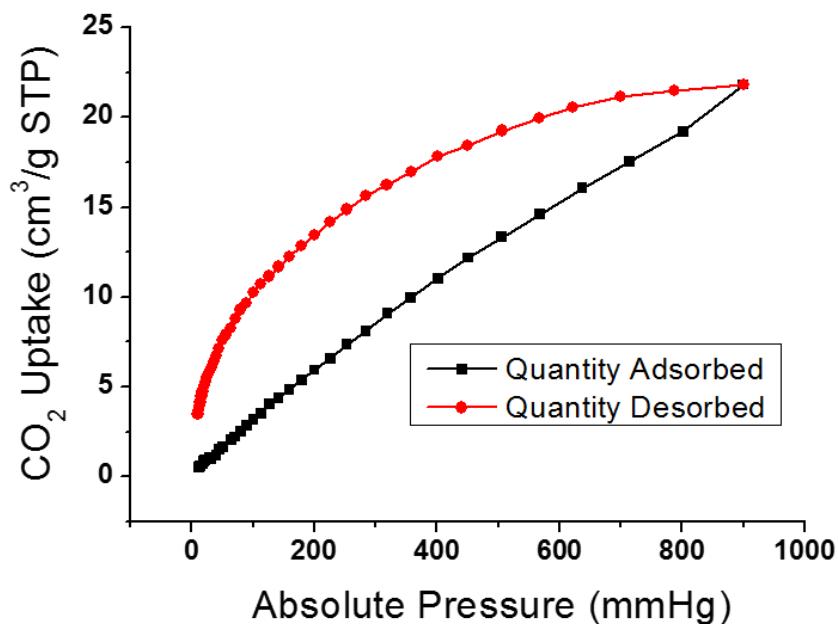
5.2 H_cOF-1 对二氧化碳的吸附



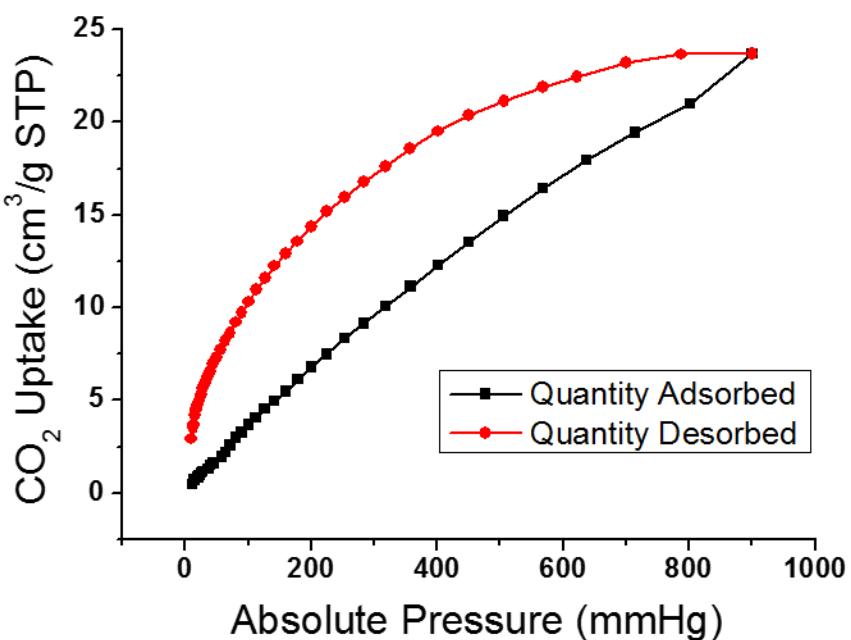
CO₂ adsorption isotherm of H_cOF-1 at 298K.



CO₂ adsorption isotherm of H_cOF-1 at 273K.



CO₂ adsorption isotherm of activated **1** crystal at 298K.



CO₂ adsorption isotherm of activated **1** crystal at 273K.

图 44 H_cOF-1 对二氧化碳的吸脱附等温线

5.3 本章小结

事实上，在气体吸附表征研究中，与同领域有机多孔材料相比， H_cOF-1 基本在低压 77K 下不吸附氮气。然而，通过二氧化碳吸附可以验证该材料所具有的微孔结构。 H_cOF-1 可以在 298K 和 273K 下分别吸附质量百分含量为 3.5% 和 3.7% 的二氧化碳气体（压力为 800 mmHg），并伴随明显的从中压到低压的迟滞现象。从这一迟滞现象可以推测， H_cOF-1 所具有的孔道结构较窄，产生了分子筛效应使得吸附和脱附过程在动力学上受阻^[32]。气体吸附的分析结果表明客体分子对 H_cOF-1 的弱相互作用起到了打开孔道来容纳更多客体分子的效果。

第六章 结论

总体来说，我们研究并报道了一种先将单体分子结晶，再在晶体内部光交联的新型 COFs 合成策略，这种策略得到的多孔有机晶体结构 H_cOFs 拥有良好的化学稳定性和高结晶度。此外，该新型材料可以快速地在水溶液环境下富集碘单质，并伴随着材料密度变化和从晶体到无定形态的可逆形态学转变。通过研究，我们发现，渗透入 H_cOFs 的碘单质会破坏晶体内部由氢键自组装形成的高规整性结构，从而扩张材料的孔道结构和空穴区域来容纳更多的客体分子，因此该材料具有极高的碘吸附容量。同时，当客体碘分子被置换脱附后，氢键作用又会将原本扩张的结构迅速收敛复原，使整体结构恢复规整性。我们的材料合成策略不仅极大地拓宽了 COFs 的设计思路，在其中引入不可逆反应和柔性小分子交联剂，并证实了其可行性，同时也提供了一种普适的获得此类弹性晶体的合成方法。该弹性晶体拥有高规整性、多孔性和稳定性，不仅可以选择性地高效吸附客体分子，也可以动态的调整其开放的孔道尺寸，必然将会在有机多孔材料领域展示其重要的作用。

参考文献

- [1] (a) Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M., *Science* **2005**, *310*, 1166-1170; (b) Huang, N.; Wang, P.; Jiang, D., *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16068; (c) Ding, S.-Y.; Wang, W., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 548-568.
- [2] Waller, P. J.; Gándara, F.; Yaghi, O. M., *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 3053-3063.
- [3] Zeng, Y.; Zou, R.; Zhao, Y., *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2855–2873.
- [4] (a) Xu, H.; Gao, J.; Jiang, D., *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 905-912; (b) Lin, S.; Diercks, C. S.; Zhang, Y.-B.; Kornienko, N.; Nichols, E. M.; Zhao, Y.; Paris, A. R.; Kim, D.; Yang, P.; Yaghi, O. M., *Science* **2015**, *349*, 1208-1213.
- [5] Mulzer, C. R.; Shen, L.; Bisbey, R. P.; McKone, J. R.; Zhang, N.; Abruna, H. D.; Dichtel, W. R., *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 667-673.
- [6] (a) Huang, N.; Zhai, L.; Xu, H.; Jiang, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10.1021/jacs.6b12328; (b) Sun, Q.; Aguila, B.; Perman, J.; Earl, L. D.; Abney, C. W.; Cheng, Y.; Wei, H.; Nguyen, N.; Wojtas, L.; Ma, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2786-2793; (c) Ding, S.-Y.; Dong, M.; Wang, Y.-W.; Chen, Y.-T.; Wang, H.-Z.; Su, C.-Y.; Wang, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3031-3037.
- [7] Riley, B. J.; Vienna, J. D.; Strachan, D. M.; McCloy, J. S.; Jerden, J. L., *J. Nucl. Mater.* **2016**, *470*, 307-326.
- [8] Kandambeth, S.; Mallick, A.; Lukose, B.; Mane, M. V.; Heine, T.; Banerjee, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19524-19527.
- [9] Dalapati, S.; Jin, S.; Gao, J.; Xu, Y.; Nagai, A.; Jiang, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17310-17313.
- [10] Zhang, Y.-B.; Su, J.; Furukawa, H.; Yun, Y.; Gándara, F.; Duong, A.; Zou, X.; Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16336-16339.
- [11] Bunck, D. N.; Dichtel, W. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14952-14955.
- [12] (a) He, Y.; Xiang, S.; Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14570-14573; (b) Luo, X.-Z.; Jia, X.-J.; Deng, J.-H.; Zhong, J.-L.; Liu, H.-J.; Wang, K.-J.; Zhong, D.-C., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11684-11687; (c) Li, P.; He, Y.; Guang, J.; Weng, L.; Zhao, J. C.-G.; Xiang, S.; Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 547-549; (d) Li, P.; He, Y.; Zhao, Y.; Weng, L.; Wang, H.; Krishna, R.; Wu, H.; Zhou, W.; O'Keeffe, M.; Han, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 574-577; (e) Wang, H.; Li, B.; Wu, H.; Hu, T.-L.; Yao, Z.; Zhou, W.; Xiang, S.; Chen, B., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9963-9970.
- [13] (a) Hasell, T.; Cooper, A. I., *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16053; (b) Lü, J.; Cao, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9474-9480.
- [14] (a) Margolin, A. L.; Navia, M. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2204-2222; (b) Jegan Roy, J.; Emilia Abraham, T., *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3705-3722; (c) Guli, M.; Lambert, E. M.; Li, M.; Mann, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *122*, 530-533.
- [15] (a) Allen, C. A.; Boissonnault, J. A.; Cirera, J.; Gulland, R.; Paesani, F.; Cohen, S. M., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3200-3202; (b) Allen, C.; Cohen, S., *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7014-7019.
- [16] Brunet, P.; Demers, E.; Maris, T.; Enright, G. D.; Wuest, J. D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5303-5306.

- [17] (a) Kissel, P.; Erni, R.; Schweizer, W. B.; Rossell, M. D.; King, B. T.; Bauer, T.; Götzinger, S.; Schlüter, A. D.; Sakamoto, J., *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 287-291; (b) Lange, R. Z.; Hofer, G.; Weber, T.; Schlüter, D. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *10.1021/jacs.6b11857*.
- [18] Liu, Y.; Ma, Y.; Zhao, Y.; Sun, X.; Gádara, F.; Furukawa, H.; Liu, Z.; Zhu, H.; Zhu, C.; Suenaga, K., *Science* **2016**, *351*, 365-369.
- [19] Kosaka, K.; Asami, M.; Kobashigawa, N.; Ohkubo, K.; Terada, H.; Kishida, N.; Akiba, M., *Water Res.* **2012**, *46*, 4397-4404.
- [20] Mei, J.; Leung, N. L. C.; Kwok, R. T. K.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z., *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11718-11940.
- [21] Lowe, A. B., *Polymer* **2014**, *55*, 5517-5549.
- [22] Lu, J.; Zhang, J., *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13831-13834.
- [23] Shustova, N. B.; McCarthy, B. D.; Dinca, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20126-20129.
- [24] (a) Zeng, M.-H.; Wang, Q.-X.; Tan, Y.-X.; Hu, S.; Zhao, H.-X.; Long, L.-S.; Kurmoo, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2561-2563; (b) Yao, R.-X.; Cui, X.; Jia, X.-X.; Zhang, F.-Q.; Zhang, X.-M., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9270-9275.
- [25] (a) Yan, Z.; Yuan, Y.; Tian, Y.; Zhang, D.; Zhu, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12733-12737; (b) Liao, Y.; Weber, J.; Mills, B. M.; Ren, Z.; Faul, C. F. J., *Macromolecules* **2016**, *10.1021/acs.macromol.6b00901*.
- [26] Schneemann, A.; Bon, V.; Schwedler, I.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Fischer, R. A., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6062-6096.
- [27] Qi, Q.; Liu, Y.; Fang, X.; Zhang, Y.; Chen, P.; Wang, Y.; Yang, B.; Xu, B.; Tian, W.; Zhang S. X.-A. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7996-8002.
- [28] Lu, J.; Zhang, J. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13831-13834.
- [29] Liao, Y.; Weber, J.; Mills, B. M.; Faul, F. J. C. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6322-6333.
- [30] Sheldrick, G. M. *SHELXS-97* (Univ. Göttingen, **1990**).
- [31] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97* (Univ. Göttingen, **1997**).
- [32] Sapianik, A. A.; Zorina-Tikhonova, E. N.; Kiskin, M. A.; Samsonenko, D. G.; Kovalenko, K. A.; Sidorov, A. A.; Eremenko, I. L.; Dybtsev, D. N.; Blake, A. J.; Argent, S. P.; Schröder, M.; Fedin, V. P. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1599-1608.

谢辞

本文的工作大部分是在本人大三下半学期至大四上半学期出国研修期间作为海外毕业设计完成。目前，研究成果经过整理后发表 JACS 一篇，本人为第一作者，期刊信息：*An Elastic Hydrogen-Bonded Cross-Linked Organic Framework for Effective Iodine Capture in Water*, Yunxiao Lin, Xuanfeng Jiang, Samuel T. Kim, Sampath B. Alahakoon, Xisen Hou, Zhiyun Zhang, Christina M. Thompson, Ronald A. Smaldone, and Chenfeng Ke*. DOI: 10.1021/jacs.7b03204. 非常感谢致远学院为我提供了这个出国研修的机会与资金支持，非常感谢美国 Dartmouth 学院化学系能提供资源和平台让我一个本科生进行独立的课题研究，非常感谢 Chenfeng Ke 教授作为我的导师耐心细致地指导我科研和生活的方方面面，非常感谢我的合作者们在与我共事的一年中，互相探讨与学习，特别要感谢张志云师兄，张鹏飞师兄和曹军师兄在生活以及科研上对我的照顾。非常感谢上海交通大学化学化工学院的袁望章老师在我出国之前指导我完成的有机合成大学生科技创新项目，为我打下了丰厚的有机合成基础，非常感谢同实验室陈赣师兄在实验上对我的帮助。非常感谢上海交通大学化学化工学院李新昊老师课题组为我提供的 XPS 表征资源。非常感谢孙淮老师、吴海燕老师、汪燕老师、郭晓霞老师等行政老师在大学四年间对我的指导和帮助，非常感谢致远学院化学班的 19 位同学的陪伴与支持。本文的研究成果与所有这些帮助都是密不可分的，在此献上最诚挚的谢意！

HYDROGEN BOND DIRECTED FORMATION OF A CRYSTALLINE COVALENT ORGANIC FRAMEWORK

Covalent organic frameworks (COFs),¹ which are a class of crystalline polymers² possessing permanent pores of defined size and shape, are prominent in gas storage and separation,³ catalysis,⁴ and energy-related applications.⁵ The porous nature of these materials also provides opportunities to address the increasing threat to public health caused by environmental pollutions, e.g. heavy metal contaminants⁶ and radioactive wastes⁷ in the ecosystem. Although some COFs are reported stable in acidic or basic aqueous environment by tautomerization⁸ and resonance effect^{4a} or irreversible bond formation,⁹ the chemical stability of COFs, in general, limits their practical application^{6a} for selectively adsorbing ions/molecules that are environmentally impactful. From a fundamental perspective, achieving high chemical stability and crystallinity is a challenge, because COFs are usually synthesized via reversible reactions to improve their crystallinity¹⁰ through an error-correcting mechanism.¹¹ The improved chemical stability is often associated with trading off the high crystallinity in COFs.^{1b}

Developing *hydrogen-bonded covalent organic frameworks* (HCOFs; Figure 1), which involves chemically cross-linking molecular precursors that have been pre-organized into a crystalline state by hydrogen bonding interactions (Figure 1), will (i) add another synthetic strategy towards COF synthesis, (ii) improve COFs' chemical stability and crystallinity, and more importantly, (iii) bring new features such as elasticity to the existing COF family. In this approach, the molecular precursors firstly crystallize via multivalent hydrogen bonding interactions, affording potentially porous molecular materials that are similar to hydrogen bonded organic frameworks¹² (HOFs) and porous organic molecules.¹³ The solvent molecules in the crystal, however, are not required to be removed before the subsequent chemical cross-linking step, which will enable the utilization of a large library of such potentially porous molecular materials that otherwise lose their permanent porosity after solvent evacuation. Covalently crosslinking these well-organized molecules without interrupting the crystallinity of the material will improve the chemical stability of the network, where successful examples have been demonstrated in related areas such as crosslinking protein crystals,¹⁴ metal organic frameworks (MOFs),¹⁵ molecular tectonics¹⁶ and two-dimensional organic crystals.¹⁷ Different from COFs, which possess difficulty to restore their crystallinity once they become amorphous,¹¹ the HCOF frameworks can deform through energy dissipation upon solvent or guest molecule “swelling” by breaking hydrogen bonds and subsequently restore their original conformation by reforming noncovalent interactions, thus giving rise to intrinsic elasticity¹⁸ at the molecular level.

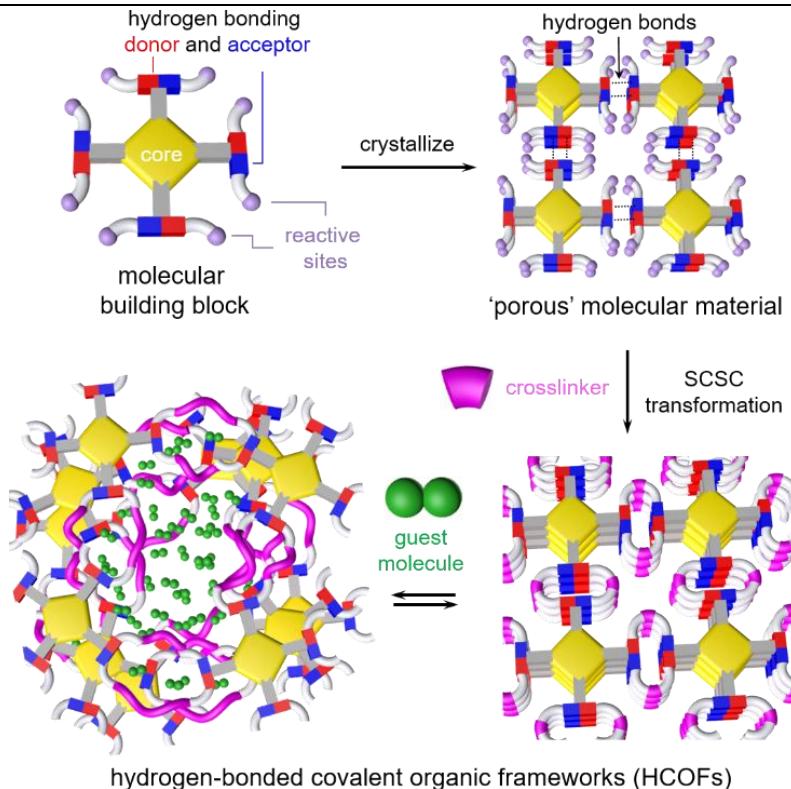


Figure 1. Graphical illustration of the design of hydrogen-bonded covalent organic frameworks (HCOFs) through single-crystal-to-single-crystal transformation. The obtained HCOFs possess guest-induced expandable voids because of the flexible crosslinker.

Challenges associated with the development of HCOFs are (1) maintaining their crystallinity when cross-linking molecular building blocks in crystals, and (2) preserving the porous structures that remain accessible for guest molecules after crosslinking. Pioneering works demonstrated by Wuest¹⁶ and Schlüter¹⁷ have shown successful preparation of crosslinked crystalline materials from molecular crystals through photo-irradiated single-crystal-to-single-crystal (SCSC) transformations, where the utilization of mild photoreactions mitigates disruptions to materials' crystallinity, although the pore accessibility after photo-crosslinking remains unexplored.

Inspired by these pioneering works, we seek to develop HCOFs with highly-ordered pores and explore their applications for the removal of environmentally impactful contaminants. Herein, we report the design and synthesis of H_cOF-1 (Figure 2a) through a SCSC transformation from molecular precursor **1** via photo-irradiated thiol-yne reactions. The hydrophobic pores decorated with hydrogen bonding motifs are accessible to guest molecules after crosslinking, making H_cOF-1 architecturally and chemically suitable to adsorb highly polarizable iodine. H_cOF-1 adsorbs I₂ rapidly in aqueous environment with high uptake capacity and efficiency, associated with an increase in the density of the material that simplifies its isolation. Interestingly, the adsorbed I₂ molecules can interrupt the crystallinity of H_cOF-1 framework, which expands its void space to accommodate more I₂ beyond its theoretical capacity. The crystallinity of H_cOF-1 can be recovered by rapidly releasing the enriched I₂ into organic solvents followed by a solvent evacuation, demonstrating the elastic and recyclable properties of H_cOF-1 and its potential in practical application for the active enrichment and removal of radioactive iodine isotopes (¹²⁹I and ¹³¹I) that are liberated during the nuclear fuel treatment⁷ and nuclear accidents such as the Fukushima nuclear disaster.¹⁹

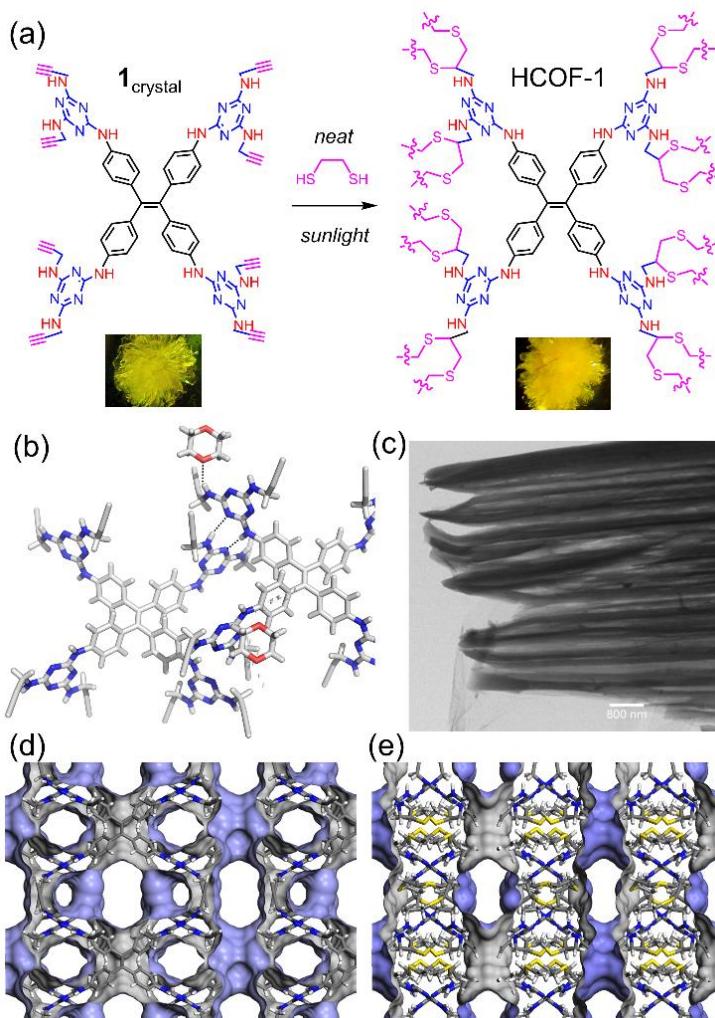


Figure 2. (a) Chemical design and synthesis of HCOF-1 from **1**. Inset: optical images of the crystal sample of **1** and HCOF-1. (b) X-ray structure of **1** connected via intermolecular hydrogen bonds (dashed lines). (c) TEM image of HCOF-1 after sonication. (d) Packing diagram of **1** along the [100] direction and the highlighted pore surfaces. Dioxane is excluded from the crystal lattice. (e) Simulated structures of HCOF-1.

Our design (Figure 2a) starts with building a molecular precursor **1** bearing a tetraphenylethylene²⁰ (TPE) core attached with four *s*-triazine-derivatized functional arms. Similar to those 2,4-diamino-*s*-triazinyl hydrogen-bonding motifs^{12a, 12c, 12e} in HOFs, the 2,4-dipropargylamino-*s*-triazine (DPT) dual-functional arms in **1** were designed as hydrogen-bonding motifs as well as reactive precursors for thiol-yne²¹ crosslinking. Molecular precursor **1** was synthesized in 47% overall yield from TPE in four steps via (1) nitration followed by (2) reduction,²² (3) reaction with cyanuric chloride, and (4) octa-substitution with propargylamine. The intermolecular hydrogen-bonding interactions of **1** were observed even in DMSO-*d*₆ solution by ¹H NMR spectroscopy at room temperature (Figure S8), suggesting the installation of multivalent DPT motifs on the TPE core promotes the noncovalent interactions cooperatively.

Slow vapor diffusion of ether into dioxane solutions of **1** at room temperature produces crystalline samples that are suitable for single-crystal X-ray analysis (Figure 2b). In the crystal structure, **1** crystallizes in a *C*2/*m* space group. There exist three types of interconnected irregular

channels — two featuring the size of $\sim 15.0 \times 10.4 \text{ \AA}$ and $\sim 7.3 \times 5.5 \text{ \AA}$ along the [100] direction (Figure 2d) and one rhombus-shaped channel with a size of $\sim 7.3 \times 6.2 \text{ \AA}$ along the [101] direction (Figure S31). These micropores are interconnected, which will allow crosslinkers to diffuse throughout the crystals by multiple pathways. The DPT moieties are connected via two types of hydrogen bonds, one responsible for the formation of individual 2D supramolecular layers along the crystallographic *a* axis and the other interconnecting these layers to form a 3D architecture. The solvent-accessible void space of **1** is 50.9% suggested by Mercury. Dioxane participates in the formation of the hydrogen-bonding network and occupies *ca.* 12% of the volume of the crystal. Actively removing dioxane from the crystal lattice under high vacuum results in a loss of crystallinity (Figure S34), suggesting that the solvent molecule is critical in stabilizing the hydrogen-bonded framework. Although the distances between the adjacent TPE units are 11.945 (*a* axis) and 15.094 \AA (*b* axis), respectively, the crystal sample of **1** emits fluorescence (Figure S15) at 510 nm. The torsion angles between the phenyl rings and the ethylene group are measured as 129.46° and 109.93° , suggesting that the rotation of the phenyl rings in the crystal lattice is restricted. This observation is similar to those TPE-based MOFs,²³ where the rigid framework enhances the fluorescence of TPE. The alkynyl groups of the DPT moiety adopt several different conformations in the crystal structure and the distance between the neighboring alkynyl groups are measured as 6.0, 7.2, 8.1, 8.3, and 9.7 \AA , respectively. This information suggests ethanedithiol (EDT, HSCH₂CH₂SH) as a potential crosslinker to form C–S bonds ($\sim 1.8 \text{ \AA}$) between two alkynyl groups that are $\sim 8 \text{ \AA}$ apart without significant bond strains, since the distance between sulfur atoms of EDT are 4.4 \AA in its *anti* conformation.

Single crystals of **1** 2dioxane were soaked in neat EDT under dark overnight to allow an extensive solvent-to-crosslinker exchange. ¹H NMR analysis of the dissolved crystal (Figure S9) after EDT exchange reveals that (1) *ca.* 13 equivalent of EDT were diffused into the pores of the crystal and (2) the hydrogen-bonded dioxane have been replaced by EDT molecules. The crystals in neat EDT were photo-irradiated under a mercury lamp and the unreacted EDT was removed by extensive DMSO and ethanol washing at 60 oC followed by activation using supercritical CO₂. It is worth noting that the ambient light was also able to initiate the photo-crosslinking reactions, affording HCOF-1 within 48 h. In contrast, no significant photo-crosslinking was observed in solution (monitored by ¹H NMR spectra, Figure S10) after exposing the solution under natural light for 5 days, indicating that photo-crosslinking can be greatly accelerated in the crystal by orientating the reactants in close proximity.

Since thiol-yne reaction undergoes a double radical hydrothiolation mechanism,²¹ it requires 8-16 equivalents of EDT to react with all the alkyne groups of **1**, where 8 equivalents of EDT will result in a densely crosslinked polymer while 16 equivalents of EDT affords a dendrimeric product as confirmed in a solution phase synthesis (Figure S11). Elemental analysis of the crosslinked H_COF-1 after supercritical CO₂ activation reveals the chemical formula of H_COF-1 as [C₆₂H₅₂N₂₄] {C₂H₆S₂}_{8.0-8.1} {CO₂}_{2.5-3.0}, indicating that 8.05 ± 0.05 equivalent of EDT have been consumed after photo-irradiation. Thermogravimetry analysis (TGA, Figure S17) recorded 37% mass loss attributed to $[-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-]$ between 250 – 370 °C, which is well above the boiling point of EDT (146 °C), suggesting complete removal of unreacted EDT in H_COF-1 and an over 98% thiol-to-thioether conversion in the photo-crosslinking reactions. In H_COF-1, all alkyne groups have been consumed as confirmed by Raman spectra (Figure S12), where the $-\text{C}\equiv\text{C}-$ vibrational band of **1** disappeared after photo-crosslinking. Solid-state ¹³C CPMAS NMR

spectrum of H_COF-1 (Figure S7) suggests a full alkyne-to-dithioether conversion, since no alkyne or new alkene carbon resonance was recorded while new aliphatic carbons were found between 25–45 ppm. These results suggest that, even though a large excess of EDT was employed in the H_COF-1 synthesis, only a stoichiometric amount of EDT (8 equiv) was consumed during the photo-crosslinking. Compared with solution phase synthesis discussed earlier, the distinct reaction output of the H_COF-1 synthesis suggests that the microenvironment in the crystal lattice play a key role in orientating the reacting groups to favor or disfavor the subsequent crosslinking.

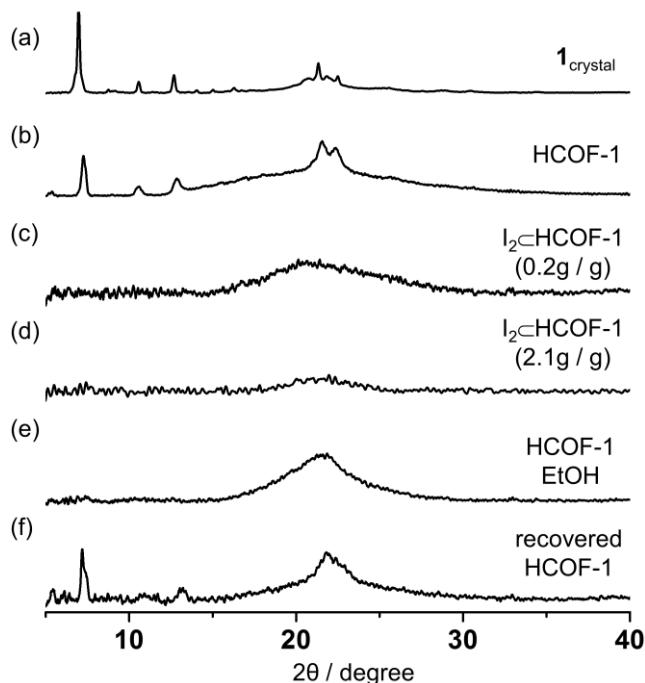


Figure 3. PXRD profiles of (a) the crystal sample of **1**, (b) H_COF-1 after CO₂ activation, (c) I₂⊂H_COF-1 with I₂ loading ratio of 0.2 g/g, (d) I₂⊂H_COF-1 with I₂ loading ratio of 2.1 g/g, (e) wet H_COF-1 soaked in EtOH, (f) recovered H_COF-1 sample after I₂ releasement experiment and evacuation of solvent molecules.

The obtained H_COF-1 crystals maintain their morphology (Figure 1c), transparency and fluorescence (Figure S15) upon UV irradiation. Although the diffraction data (Figure S32) is not suitable to resolve the crystal structure of H_COF-1, single crystal X-ray diffraction experiment provides the unit-cell parameters of H_COF-1 ($a = 12.00$, $b = 25.70$, $c = 50.17$, $\beta = 96$) that are similar to its molecular precursor **1** ($a = 11.945(2)$, $b = 26.364(5)$, $c = 15.094$ (3), $\beta = 98.517(3)$), with the c axis and cell volume increased three times, indicating that the asymmetric unit of H_COF-1 expanded three folds after thiol-yne crosslinking compared to the initial cell. TEM analysis of the crystal samples after sonication (Figure 2c) reveals exfoliated bundles of micrometer-sized fibrillar structures, suggesting that the periodic alignment of **1** has been well retained after chemical cross-linking. Compared with the PXRD profiles of **1** 2dioxane (Figure 3a), the crystalline 3D structure is well preserved in H_COF-1, with subtle shifting (ca. 0.25°) of the [100] peak to higher value of 2θ (Figure 3b), suggesting that the TPE-to-TPE distance is slightly reduced. Based on the chemical analysis results, the crystal structure of H_COF-1 was simulated based on the single crystal X-ray data of its molecular precursor **1**, by hypothesizing the dithioethers are formed between the alkynyl groups that are 8.1, 8.3 Å apart (Figure 2e and Figure S32).

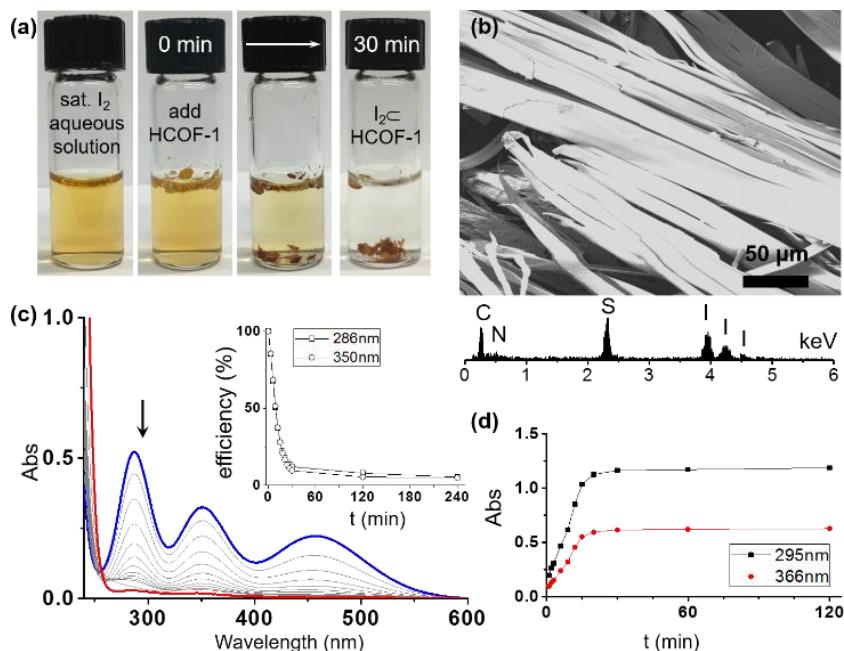


Figure 4. (a) Images of a saturated iodine aqueous solution (ca. 1.2 mM) upon addition of H_COF-1 (3 mg). (b) SEM image of I₂⊂HOF-1 and the EDS analysis profile. (c) Time-dependent UV/Vis absorption spectra of I₂ aqueous solution (1.14 mM) upon addition of H_COF-1 (3.0 mg). Inset: absorption of the solution at various times. (d) Time-dependent UV/Vis absorption of DMSO solution (10 mL) upon addition of I₂⊂HOF-1 (0.1 mg) at 295 and 366 nm, respectively.

The obtained H_COF-1 exhibits high chemical stability against a broad spectrum of organic solvents (from hot DMSO to refluxed hexane), acidic and basic aqueous solutions (pH = 0 – 14) and UV irradiation (7 days), which make it suitable to be applied in real environmental settings. As shown in Figure 4a, crystal samples of H_COF-1 (3.0 mg) were added into a saturated I₂ aqueous solution (ca. 1.2 mM). Since the density ($\rho = 0.925 \text{ g/cm}^3$) of H_COF-1 is lower than water, these crystals float at the surface of the I₂ aqueous solution in the beginning. Within a period of 30 mins with some mechanical agitation, the crystal samples gradually sank to the bottom of the reaction vial, with their color gradually turned darker. From a practical perspective, this density increase of H_COF-1 upon I₂ adsorption greatly simplifies the separation of the I₂⊂H_COF-1 from the aqueous solution. The I₂ adsorption process is also monitored by time-dependent UV/Vis experiment (Figure 4c). After adding H_COF-1 to a saturated I₂ aqueous solution, the I₂ concentration was decreased from 288 ppm to 18 ppm within 30 mins and below 1 ppm after 24 h. H_COF-1 is also capable of adsorbing iodine in other solvents, with an uptake ability of H₂O > MeOH ≈ cyclohexane (Figure S24). In order to accurately measure the I₂ uptake capacity in aqueous solution, H_COF-1 crystal samples (50 mg) were immersed in a high concentration of KI₃ aqueous solution (3 mL with 600 mg KI and 300 mg of I₂). The dynamic equilibrium of I₃⁻ ↔ I₂ + I⁻ in KI₃ solution allows a dynamic release of I₂ when the solute I₂ is adsorbed in H_COF-1. After 24h, the increased mass of crystal samples suggests an adsorptive capacity of $2.1 \pm 0.1 \text{ g}$ of I₂ per gram of H_COF-1, which is also confirmed by I₂ titration, elemental analysis and TGA analysis (see the SI). The I₂ adsorption experiment suggests a maximum of 16.5 I₂ molecules per TPE moiety in H_COF-1, which exceeds the theoretical uptake capacity (max. 8-9 I₂ per TPE) based on the simulated structure of H_COF-1. Scanning electron microscope (SEM) image (Figure 4c) showed an iodine-enriched crystal sample possessing crystal-like morphology with some bending and

twisting, with a large amount of iodine element detected by energy dispersive spectroscopy (EDS). PXRD profiles (Figure 3c-d) of $I_2 \subset H_c\text{OF}-1$ suggests that the framework was transformed from a crystalline to an amorphous form, where no diffraction peak was observed at $0.6^\circ\text{-}5^\circ$ (Figure S36). These results suggest that the hydrogen-bonded superstructure of $H_c\text{OF}-1$ was interrupted upon I_2 adsorption, where the I_2 molecules compete to form hydrogen bonds with DPT moieties. Since the dithioether crosslinkers are flexible, the $H_c\text{OF}-1$ expands its cavity to accommodate more I_2 molecules. Indeed, the I_2 uptake capacity measured in I_2 vapor at 75°C further increased to 2.9 ± 0.1 g per gram of $H_c\text{OF}-1$, due to the fact that the energy required to interrupted the hydrogen bonding network is reduced at an elevated temperature. This I_2 uptake capacity of $H_c\text{OF}-1$ is among the highest sorption values of all porous materials including zeolite, porous graphene, MOFs,²⁴ and porous organic polymers.²⁵ More importantly, $H_c\text{OF}-1$ was able to adsorb I_2 directly from the aqueous environment at ambient temperature, which has not been demonstrated by MOFs or porous organic polymers before. This rapid I_2 adsorption and high uptake capacity may attribute to the hydrophobic nature of the pores that are surrounded by hydrogen bonding motifs. In comparison, crystal sample of **1** react with the adsorbed I_2 under the same experimental setting, affording multi-substituted iodo derivatives at room temperature (see SI for detail). Notably, the absorbed I_2 molecules could be rapidly released from $H_c\text{OF}-1$ in DMSO within 30 mins with >93% releasing efficiencies and the color of the crystal is recovered. In comparison, the I_2 release speed is considerably slower in MeOH (48% released within 30 min). The results suggest that the solvent molecules can compete with the hydrogen bonding interactions between I_2 and $H_c\text{OF}-1$, therefore release the absorbed I_2 in solution. After solvent evacuation, the superstructure of $H_c\text{OF}-1$ recovered to its original state, as revealed by its PXRD profile (Figure 3f), with a nearly identical diffraction pattern compared with that of $H_c\text{OF}-1$. Our result demonstrates a rare example where an elastic COF is capable of expanding and contracting its cavity induced by strong framework-substrate interactions.

In summary, we demonstrate an approach to develop COFs with high crystallinity and chemical stability by developing a new crystalline porous organic framework $H_c\text{OF}-1$ via photo-crosslinking the crystal samples of its molecular precursor. The $H_c\text{OF}-1$ adsorbs I_2 rapidly in aqueous environment, associated with a significant density change as well as a crystalline-to-amorphous morphology transformation. The adsorbed I_2 molecules interrupt the superstructure of $H_c\text{OF}-1$, which expands the framework to host more substrates. Our strategy not only enables the employment of a plethora of irreversible reactions and flexible linkers that are largely avoided in the current design of COFs, more strikingly, it demonstrates a general pathway to develop soft porous organic materials, which selectively adsorb guest molecules and dynamically change its guest accessible pore size.²⁶ Furthermore, the synthesis of HCOFs will also allow for size-selective surface post-modification, these research are currently under investigation in our lab.

Note: all the references are the same as the references in page 48-49.

Publication: An Elastic Hydrogen-Bonded Cross-Linked Organic Framework for Effective Iodine Capture in Water, Yunxiao Lin, Xuanfeng Jiang, Samuel T. Kim, Sampath B. Alahakoon, Xisen Hou, Zhiyun Zhang, Christina M. Thompson, Ronald A. Smaldone, and Chenfeng Ke. J. Am. Chem. Soc. **2017**, 10.1021/jacs.7b03204.*