

# 氢键有机骨架材料的研究进展

李阳雪\*, 于海洋, 杨茜元, 林鑫辰, 贺逸凡, 李卓然

(吉林大学地下水资源环境教育部重点实验室环境与资源学院, 长春 130021)

**摘要:** 多孔氢键有机骨架材料(Hydrogen-bonded Organic Frameworks, HOFs)是一类晶态的多孔聚合物, 主要是由轻元素(C、H、O、N、B等)组成的有机小分子构筑单元通过氢键、 $\pi\pi$ 堆积以及范德华相互作用自组装而成。由于其具有较高的比表面积、多孔性、低密度和结构可调控等优势, 兼备了金属有机骨架(MOFs, Metal Organic Frameworks)和共价有机骨架(COFs, Covalent Organic Frameworks)两类新型的多孔晶体材料的优点, 近年来已经引起科学家们的广泛关注。本文从 HOFs 材料的基本构筑单元的设计出发, 重点介绍了近几年 HOFs 材料在气体吸附与存储、气体分离以及传感等领域所取得的重要进展, 并对该领域未来发展趋势进行了展望。

**关键词:** 多孔氢键有机骨架材料; 气体吸附与存储; 气体分离; 传感

## 引言

多孔材料, 从传统的沸石、介孔二氧化硅、碳材料到以金属有机骨架(MOFs)和多孔有机聚合物(Porous Organic Polymers, POPs)为代表的新型多孔材料以其优越的性能已在分离、催化、传感、生物医学、燃料电池以及其它诸多领域取得显著的进步和发展<sup>[1~7]</sup>。而多孔有机聚合物(POPs), 主要包括共价有机骨架(COFs)、共价三嗪基骨架(Covalent Triazine-based Frameworks, CTFs)、超高交联聚合物(Hypercross-linked Polymers, HCPs)、非晶态共轭微孔聚合物(Conjugated Microporous Polymers, CMPs)、多孔芳香材料(Porous Aromatic Frameworks, PAFs)等<sup>[8~15]</sup>。在这些新型的多孔材料中, 金属有机骨架(MOFs)和共价有机骨架(COFs)作为晶态材料已经成为该领域的先行者。MOFs 材料得益于有机配体可以和金属原子有多种配位方式的特点, 在结构上具有多样性。与 MOFs 材料相比, 由轻元素(C、H、O、N、B等)构成的 COFs 虽然具有较低的骨架密度, 但是由于昂贵的催化剂, 反应条件严格以及合成的复杂性, 在实际应用开发中还存在局限性; 并且对 COFs 的有序结构的控制上, 要得到具有大尺度晶型的产物还非常困难; 同时, 只有很少的化学反应可以用来合成 COFs, 这些问题在某种程度上限制了 COFs 材料的发展和应用。最近, 由有机小分子单体通过氢键、 $\pi\pi$ 堆积以及范德华相互作用通过自组装构建成的氢键有机骨架材料(HOFs), 作为一种新型的晶态多孔材料, 凭借其大比表面积、高孔隙率、低密度、高吸附性等性能, 逐渐成为多孔有机骨架材料(POPs)的一个有力的分支<sup>[16~18]</sup>。相比于由无机金属和有机单元连接构成的 MOFs, HOFs 回避了金属节点, 具有较低的密度和较大的理论孔隙体积。另一方面, 与 COFs 相比, 参与 HOFs 组装的弱相互作用有利于较大单晶体的形成, 通过单晶 X 射线衍射结构分析, 可以获得详细的化合物的结构信息, 进而能够进行更多的动力学分析。氢键有机骨架材料(HOFs)的制备非常简单, 避免了繁琐的操作合成。此外, HOFs 热稳定性好, 并且其回收再利用可通过简单的溶解和重结晶实现, 是一个低能耗的再生过程, 表明该材料在工业生活中具有广泛的应用前景。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.017

收稿: 2018-01-20; 修回: 2018-05-05;

基金项目: 国家自然科学基金(21601177);

作者简介: 李阳雪(1983—), 女, 讲师, 主要从事环境修复材料的制备及应用研究;

\* 通讯联系人, E-mail: yangxueli@jlu.edu.cn.

## 1 HOFs 材料的制备

HOFs 材料是由拥有电子供体和电子受体的有机小分子构筑单元通过氢键,  $\pi\pi$  堆积以及范德华相互作用等自组装而成。这些主要驱动力将聚集有机小分子单元构筑成不同的多孔超分子聚集体。到目前为止, 大量有机小分子构筑单元被应用于构建多孔氢键有机骨架材料。其孔径形状以及大小都可以通过选择不同的构筑模块来实现。以下主要从 HOFs 构筑单元的多样性、电子供体和受体的调控、构筑单元数量的多元性等几个方面概述最近取得的一些最新进展。

### 1.1 一元自组装构筑模式

1.1.1 2,4-二氨基-1,3,5-三嗪 (DAT) 构筑模块 DAT 构筑模块是构筑氢键有机骨架材料的明星模块 (见图 1)。1997 年, Wuest<sup>[19]</sup> 首次提出了基于 2,4-二氨基-1,3,5-三嗪 (DAT) 的 H 和 N 原子之间的强相互作用, 并将其应用于设计合成 HOFs。此后, 在 2004 年和 2007 年, 该小组又开发了多种基于 2,4-二氨基-1,3,5-三嗪 (DAT) 的具有复杂几何结构的有机小分子构筑单元来构筑氢键有机骨架材料<sup>[20,21]</sup>。

2011 年, 陈邦林研究小组<sup>[22]</sup> 在 Wuest 的先驱性工作的基础上, 以含有 DAT 的四面体有机小分子构筑单元开发了第一个具有永久多孔性的微孔氢键有机骨架材料 HOF-1。

2015 年, Sun 和 Li 等<sup>[23]</sup> 采用 TPE-DAT<sub>4</sub> 为有机小分子构筑单元制备了具有荧光特性的三维氢键有机骨架 HOF-1111: 每一个 TPE-DAT<sub>4</sub> 分子通过六对分子间氢键与其它四个 TPE-DAT<sub>4</sub> 分子相连接, 构成平行于 [011] 面的 2 维超分子层; 两个邻近的超分子层通过层间氢键形成了双层结构; 双层结构通过  $\pi\pi$  键构筑成三维超分子结构。

1.1.2 吡啶基构筑模块 吡啶基构筑模块在氢键有机骨架材料的制备中也极为常见 (见图 2)。2010 年, Schröder 课题组<sup>[24]</sup> 以 9,10-二(4-((3,5-二氰基-2,6-二吡啶基)二-氢吡啶基)苯基)蒽为基本有机构筑单元, 通过强氢键 N—H $\cdots$ N<sub>py</sub> 和  $\pi\pi$  相互作用, 成功制备了一个稳定的具有三维结构的超分子氢键有机骨架材料 SOF-1。

2013 年, Zhong 课题组<sup>[25]</sup> 选取了三(4-吡啶基)-1,3,5-三酰胺苯 (TPBTC) 为基本有机构筑单元, 分别以吡啶环上的 N 原子作为氢键受体, 酰胺的 H 原子作为氢键供体, 制备了一个非常稳定的氢键有机骨架材料 HOF-8。HOF-8 不仅具备很高的热稳性, 而且在水和一般的有机溶剂中的稳定性也非常高, 这可能归功于该超分子体系中三对高度对称的氢键。

1.1.3 羧基构筑模块 羧基构筑模块是制备氢键有机骨架材料的另一经典模块 (见图 3)。2015 年, Cassandra 课题组<sup>[26]</sup> 报道了一种以 1,3,5-三(4-羧基苯基)苯 (TCPB) 为基本有机构筑单元, 通过氢键和  $\pi\pi$  堆积自组装成的具有复杂的 8 重(6,3)节点的六边形网状结构的氢键有机骨架材料。该材料在一个不对称单元中具有 56 个独立的分子, 并且拥有迄今为止最大的  $Z'$  值。另外, 该材料具有永久多孔性, BET 比表面积达 1095 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, 平均孔道半径为 18.5 Å, 孔体积为 0.42 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>。

2017 年, Chen 课题组<sup>[27]</sup> 成功制备了一种高度穿插的、非常稳定的微孔氢键有机骨架材料 HOF-11。HOF-11 是通过将正己烷缓慢扩散入含有 1,3,5-三(4-羧基苯基)胺 (TCPA) 四氢呋喃溶液中制备得到的。单晶 X 射线衍射分析表明, HOF-11 是由 TCPA 有机构筑单元通过分子间氢键形成的羧基二聚体而构成的。该材料具有 11 重穿插的三维氢键网状结构, 其拓扑类型是 (10,3)-b, 孔径大小为 6.2 × 6.8 Å<sup>2</sup>, 由 CO<sub>2</sub> 吸附测得活化后的 HOF-11 的比表面积为 687 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。

2017 年, Hu 等<sup>[28]</sup> 报道了一个由 3,3',5,5'-四-(4-羧基苯基)-1,1'-联苯 (H<sub>4</sub>TCBP) 通过氢键自组装而成的三维氢键有机骨架材料 HOF-TCBP。该材料具有 5 重穿插的金刚石拓扑结构, 并且具备极高的热稳性, 活化后的 HOF-TCBP 的比表面积高达 2066 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。

### 1.2 二元自组装构筑模式

1.2.1 羧基和吡啶基二元构筑模块 2014 年, Schröder 课题组<sup>[29]</sup> 以 1,4-二[4-(3,5-二氰基-2,6-二吡啶

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.06.017

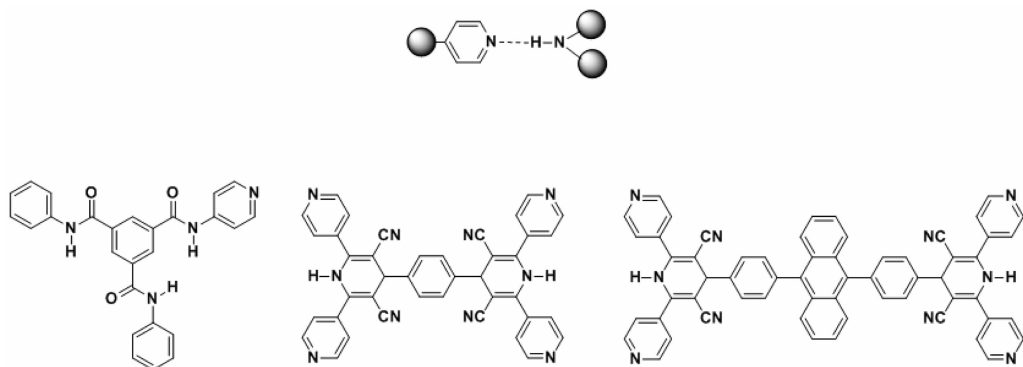


图 2 吡啶基构筑单元连接的氢键有机骨架材料的配位示意图及所使用的单体

Figure 2 Schematic illustration and monomers of pyridine-based HOFs

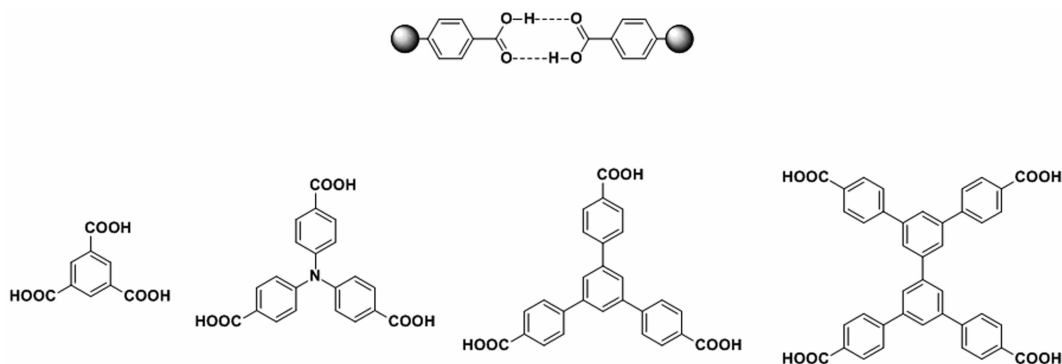


图 3 羧基构筑单元连接的氢键有机骨架材料的配位示意图及所使用的单体

Figure 3 Schematic illustration and monomers of carboxyl-based HOFs

SOF-7 是由 5,5-二(乙酰氨基)-二间苯甲酸和 1,4-二[4-(3,5-二氰基-2,6-二吡啶基)-二氢吡啶基]苯在原位形成的脱氢氧化产物 1,4-二[4-(3,5-二氰基-2,6-二吡啶基)吡啶基]苯构成。SOF-7 具有以  $O-H\cdots N$  氢键构成的三维四重穿插结构,并且其孔道有丰富的氰基和氨基。此外,SOF-7 还具有优异的热稳定性、耐溶剂性和抗湿性以及永久多孔性。

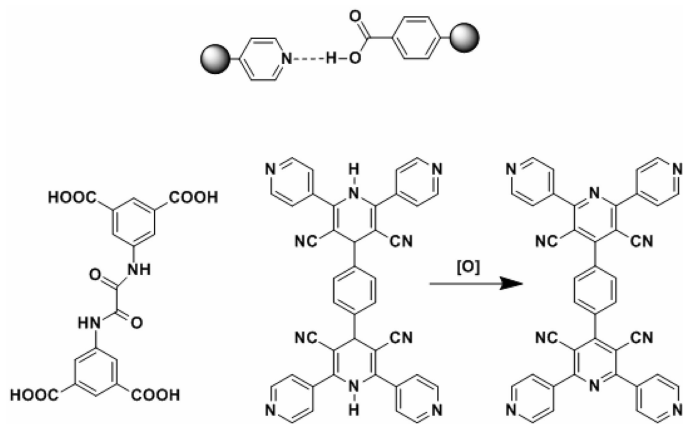


图 4 羧基和吡啶基构筑单元连接的氢键有机骨架材料的配位示意图及所使用的单体

Figure 4 Schematic illustration and monomers of carboxyl-pyridine-based HOFs

1.2.2 磺酸基和胍盐二元构筑模块 磺酸基和胍盐组成的二元模块也被广泛应用于氢键有机骨架材料的制备(见图 5)。2016 年,Ghosh 课题组<sup>[30]</sup>报道了基于磺酸芳烃和胍盐离子构筑的两个多孔氢键有机

框架材料 HOF-GS-10 和 HOF-GS-11。X 射线单晶衍射分析表明,这两种材料是以胍盐离子与磺酸基团分别作为氢键供体和氢键受体,通过氢键自组装构成的以芳烃为柱、以磺酸胍层为顶板的二维骨架结构。

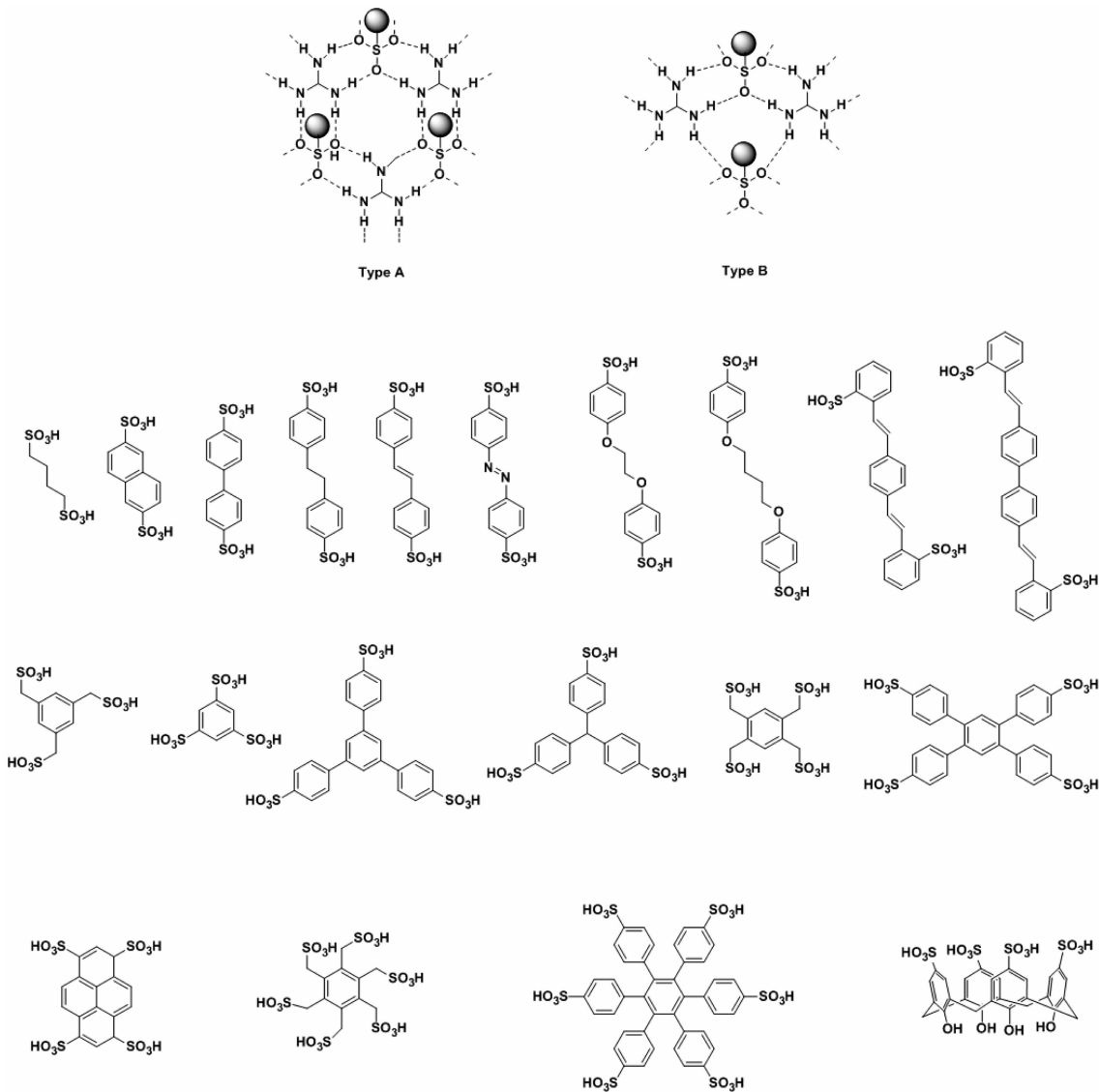


图 5 磺酸基和胍盐构筑单元连接的氢键有机骨架材料的配位示意图及所使用的单体  
Figure 5 Schematic illustration and monomers of sulfonate-guanidinium-based HOFs

## 2 HOFs 材料结构的影响因素

### 2.1 溶剂的影响

2014 年,Chen 课题组<sup>[31]</sup>以 2,6-二氨基嘌呤为有机构筑单元制备了三种依托于溶剂的氢键有机骨架材料,分别是以 *N,N*-二甲基甲酰胺为溶剂制备的 DAP-1-DMF,以水为溶剂制备的 DAP-2-H<sub>2</sub>O 和以甲氧基苯为溶剂制备的 DAP-3-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,并进行了结构表征(见图 6)。由于在氢键骨架材料中溶剂分子的不同参与形式,所以三种材料表现出不同的结构。DAP 分子之间往往易于通过氢键相互作用发生自组装。DAP 分子与 2,4-二氨基-1,3,5-三嗪(DAT)构筑单元有非常相似的氢键相互作用模式,是一种潜在的新的构建氢键有机骨架材料的构筑单元。

### 2.2 构筑单元分子构型的影响

由于平面有机构筑单元通常会导致分子堆积,于是在扩展结构中,大多数的芳香面是封闭的(见图

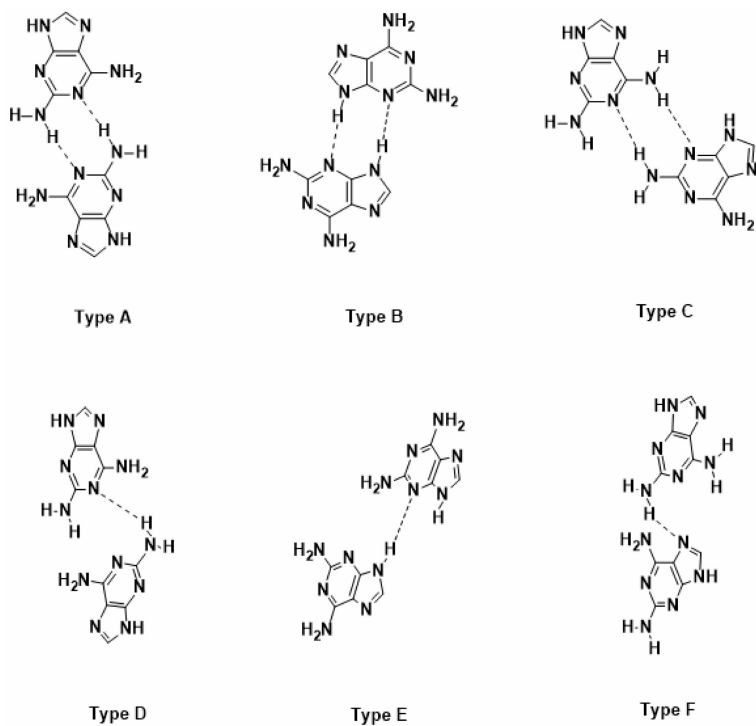


图 6 DAP 基构筑单元连接的氢键有机骨架材料的配位示意图

Figure 6 Schematic illustration of DAP-based HOFs

7A);如果在芳环之间引入单键,有机构筑单元的共面性就会被打破。然而,柔性的构筑单元会增加骨架拓扑预测和形成高度对称结构的难度(见图 7B);因此,采用刚性的而非共面的有机建筑单元可以避免构筑单元潜在的  $\pi\pi$  堆叠,最大限度地将分子表面暴露于孔隙中,减少了分子重叠带来的对孔隙率的影响,是构建具有高比表面积的氢键有机骨架材料的首选策略(见图 7C)。于是,2017 年,Li 课题组<sup>[32]</sup>开发了一个以刚性的、非共面的三蝶烯基有机构筑单元构建的三蝶烯基多孔氢键有机骨架 FDM-15,该材料的比表面积达到  $749\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

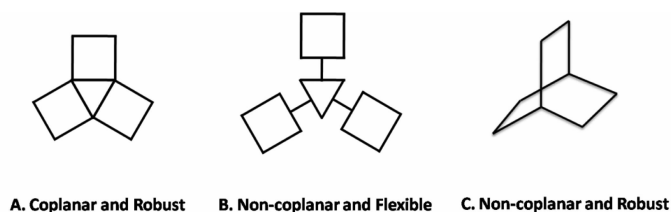


图 7 具有不同刚性和共面性的有机小分子构筑单元结构示意图

Figure 7 Schematic illustration of organic building blocks with distinct robustness and coplanarity

### 3 应用

由于各类新型多孔氢键有机骨架材料具有高比表面积、丰富的内部孔结构以及多样的表面化学性质,致使其具备吸附能力强和吸附容量大的特点。因此,HOFs 材料已被广泛应用于环境与能源等领域。目前关于 HOFs 性能方面的研究主要集中在以下几个方面:

(1)微孔 HOFs 对于气体分离的研究。(a)HOFs 通常是由同时含有丰富的活性氢原子作为供体和 N 原子作为氢键受体的单体构建而成;具有高极性和四极矩的  $\text{CO}_2$  相对于其它气体(如氮气、氢气等)与 HOFs 之间有着更加强烈的相互作用,从而使其成为将二氧化碳与其它气体分离的优良材料。例如,由

Zhong 课题组合成的 HOF-8<sup>[25]</sup> 和 Schröder 课题组合成的 SOF-7<sup>[29]</sup> 均显示了对 CO<sub>2</sub> 较高吸附性和选择性;此外,Liu 课题组<sup>[33]</sup> 于 2017 年合成了一对手性超分子氢键有机骨架材料(JLU-SOF1-R 和 JLU-SOF1-S),实现了二氧化碳和氮气的选择性分离;(b) 乙烯和乙炔作为化学工业重要气体,是非常重要的化工原料;乙烯生产的技术水平、产量和规模标志着一个国家石油化工业的发展水平;乙炔则被誉为“有机化工之母”。在聚合级乙烯和乙炔的生产过程中,至关重要的一步是乙炔和乙烯的分离。2010 年,Schröder 课题组开发的超分子氢键有机骨架材料 SOF-1<sup>[24]</sup> 在常温下实现了 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 对 CH<sub>4</sub> 的高选择性吸附,表明 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 分子与 SOF-1 骨架有极强的相互作用。并且,Chen 课题组也在该领域内取得了卓越的进展:2011 年制备的三维多孔氢键有机骨架材料 HOF-1<sup>[22]</sup> 和 2014 年制备的具有独特 PtS 拓扑结构的六重穿插的氢键有机骨架材料 HOF-4<sup>[34]</sup>,在常温常压下,均实现了对工业上重要碳氢化合物乙烯和乙炔的高选择性分离。

(2) 微孔 HOFs 对于手性分子的分离。2014 年,Chen 课题组<sup>[35]</sup> 基于频那醇的衍生物有机构筑单元合成出单节点的 6-连接的手性微孔氢键有机骨架材料 HOF-2,实现了对手性仲醇的高对映选择性分离,其中 1-苯基乙醇的 ee 值(对映体过量值)高达 92%。

(3) 微孔 HOFs 在分子传感领域内的应用。2015 年,Sun 和 Li 等制备的氢键有机骨架材料 HOF-1111<sup>[23]</sup> 具有很高的热稳定性,并且可以根据芳香化合物带有吸电子或供电子基团的差别分别产生荧光猝灭或荧光增强,从而实现对芳香化合物的检测。其中猝灭效率最高的是硝基苯达 73%,增强效率最高的是对二甲苯。

(4) 微孔 HOFs 在电子传导领域内的应用。2016 年,Ghosh 课题组报道的氢键有机骨架材料 HOF-GS-10 和 HOF-GS-11<sup>[30]</sup>,由于是将离子骨架作为质子源,所以在潮湿的条件下 HOF-GS-10 和 HOF-GS-11 显示了超高质子传导率, $\sigma$  分别为  $0.75 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  和  $1.8 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。该质子传导率不仅可与常规使用的质子交换膜(如用于燃料电池技术的 Nafion)相媲美,而且远远高于已知的金属有机骨架(MOFs)和共价有机骨架(COFs)等多孔晶体材料的质子传导率,预示了结晶多孔氢键有机骨架材料可作为固态质子导电材料应用于电子传导领域中。

(5) 微孔 HOFs 在重金属检测领域内的应用。Chen 课题组于 2017 年报道的氢键有机骨架材料 HOF-5 和 HOF-10,最大荧光发射波长可以在 Ag<sup>+</sup> 离子的诱导下发生约 30nm 的位移,从而达到检测 Ag<sup>+</sup> 离子的目的,是少见的检测特定金属离子的固态荧光化学传感器<sup>[36]</sup>。

## 4 总结与展望

总之,随着人们对能源和环境的要求不断增加,氢键有机骨架材料作为一种新型的晶态多孔材料,以其具有大比表面积、高孔隙率、可调控的孔道结构以及低能耗的再生过程等优越特性,已受到科研工作者的广泛关注。其应用不仅在化学工业领域显示出潜在价值,并且已拓展到其它领域。值得指出的是,有机构筑单元的多元性和多样性以及溶剂的差异性对氢键有机骨架材料的结构有重要影响。因此,通过改变有机小分子构筑单元的数量、种类以及反应条件来有效地组装得到氢键有机骨架材料,能够极大地扩展该领域的研究内容,有望制备出具有更高比表面积、更多拓扑结构和更强功能性的氢键有机骨架材料,为新型多孔材料的发展添光助彩。

## 参考文献:

- [1] Schwieger W, Machoke A G, Weissenberger T, Inayat A, Selvam T, Klumpp M I. Chem Soc Rev, 2016, 45(12): 3353~3376.
- [2] Alfredsson V, Wennerström H. Acc Chem Res, 2015, 48(7): 1891~1900.
- [3] Kong X, Liu Q, Zhang C, Peng Z, Chen Q. Chem Soc Rev, 2017, 46(8): 2127~2157.
- [4] Easun T L, Moreau F, Yan Y, Yang S, Schröder M. Chem Soc Rev, 2017, 46(1): 239~274.
- [5] 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, Chang C J. Science, 2015, 349(6253): 1208~1213.

- [6] Das S, Heasman P, Ben T, Qiu S. Chem Rev, 2017, 117(3): 1515~1563.
- [7] 李阳雪, 张巍, 刘智, 谢志刚. 化学学报, 2015, 73 (6): 641~645.
- [8] 刘德鹏, 陈琦, 赵彦超, 韩宝航. 科学通报, 2013, 58(24): 2352~2359.
- [9] 梁丽芸, 李步怡, 陈冰, 周壁, 陈可平, 谭必恩. 高分子通报, 2008, 10: 6~12.
- [10] 张春燕, 罗建新, 李爱阳, 蒋美丽, 喻桂鹏, 潘春跃. 高分子通报, 2016, 2: 32~39.
- [11] 任浩, 元野, 闫卓君, 刘青英, 朱广山, 孙福兴. Acta Chim Sinica, 2012, 70: 1446~1450.
- [12] 周宝龙, 陈龙. Acta Chim Sinica, 2015, 73: 487~497.
- [13] 赵文鹏, 李爱琴, 丁三元. 应用化学, 2016, 33 (5): 513~523.
- [14] 吴可义, 郭佳. Acta Chim Sinica, 2015, 73: 480~486.
- [15] 赵彦超, 陈琦, 韩宝航. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2011, 41(9): 1029~1035.
- [16] Mastalerz M, Oppel I M. Angew Chem Int Ed, 2012, 51(21): 5252~5255.
- [17] Zhou D D, Xu Y T, Lin R B, Mo Z W, Zhang W X, Zhang J P. Chem Commun, 2016, 52(28): 4991~4994.
- [18] Papmeyer M, Vuilleumier C A, Pavan G M, Zhurov K O, Severin K. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(5): 1685~1689.
- [19] Brunet P, Simard M, Wuest J D. J Am Chem Soc, 1997, 119(11): 2737~2738.
- [20] Laliberté D, Maris T, Wuest J D. J Org Chem, 2004, 69(6): 1776~1787.
- [21] Maly K E, Gagnon E, Maris T, Wuest J D. J Am Chem Soc, 2007, 129(14): 4306~4322.
- [22] He Y B, Xiang S C, Chen B L. J Am Chem Soc, 2011, 133(37): 14570~14573.
- [23] Sun Z Y, Li Y X, Chen L, Jing X B, Xie Z G. Cryst Growth Des, 2015, 15(2): 542~545.
- [24] Yang W B, Greenaway A, Lin X, Matsuda R, Blake A J, Wilson C, Lewis W, Hubberstey P, Kitagawa S, Champness N R, Schröder M. J Am Chem Soc, 2010, 132(41): 14457~14469.
- [25] 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(32): 11684~11687.
- [26] Zentner C A, Lai H W H, Greenfield J T, Wisconsin R A, Zeller M, Campana C F, Talu O, FitzGerald S A, Rowsell J L C. Chem Commun, 2015, 51(58): 11642~11645.
- [27] Yang W, Wang J W, Wang H L, Bao Z B, Zhao J C G, Chen B L. Cryst Growth Des, 2017, 17(11): 6132~6137.
- [28] Hu F L, Liu C P, Wu M Y, Pang J D, Jiang F L, Yuan D Q, Hong M C. Angew Chem Int Ed, 2017, 56(8): 2101~2104.
- [29] Lü J, Perez-Krap C, Suyetin M, Alsmail N H, Yan Y, Yang S H, Lewis W, Bichoutskaia E, Tang C C, Blake A J, Cao R, Schröder M. J Am Chem Soc, 2014, 136(37): 12828~12831.
- [30] Karmakar A, Illathvalappil R, Anothumakkool B, Sen A, Samanta P, Desai A V, Kurungot S, Ghosh S K. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(36): 10667~10671.
- [31] Li P, Alduhaish O, Arman H D, Wang H L, Alfooty K, Chen B L. Cryst Growth Des, 2014, 14(7): 3634~3638.
- [32] Yan W Q, Yu X P, Yan T, Wu D F, Ning E, Qi Y, Han Y F, Li Q W. Chem Commun, 2017, 53(26): 3677~3680.
- [33] Zhou Y, Liu B, Sun X D, Li J T, Li G H, Huo Q S, Liu Y L. Cryst Growth Des, 2017, 17(12): 6653~6659.
- [34] Li P, He Y B, Arman H D, Krishna R, Wang H L, Weng L H, Chen B L. Chem Commun, 2014, 50(86): 13081~13084.
- [35] Li P, He Y B, Guang J, Weng L H, Zhao J C G, Xiang S H, Chen B L. J Am Chem Soc, 2014, 136(2): 547~549.
- [36] Wang H L, Bao Z B, Wu H, Lin R B, Zhou W, Hu T L, Li B, Zhao J C G, Chen B L. Chem Commun, 2017, 53(81): 11150~11153.

## Recent Advances in Hydrogen-bonded Organic Frameworks

LI Yang-xue\* , YU Hai-yang, YANG Xi-yuan, LIN Xin-chen, HE Yi-fan, LI Zhuo-ran

(Key Lab of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education, Jilin University,  
Changchun 130021, China)

**Abstract:** Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs), as a novel class of crystalline porous organic polymers, are mainly constructed by self-assembly of organic building blocks composed of light elements (C, H, O, N, B, etc.) through hydrogen bonds,  $\pi$ - $\pi$  stacking and van der Waals interactions. HOFs have both the advantages of the two new types of porous crystalline materials such as MOFs and COFs. Because of the high specific surface area, high porosity, low density and controllable structure, HOFs have attracted extensive attention in recent years. Herein, based on the design of building blocks used to construct HOF materials, the research progresses in recent years of HOF materials, including gas adsorption and storage, gas separation and sensing, are introduced in this up-to-the-minute review. Furthermore, the future development trend of this field is prospected.

**Key words:** Hydrogen-bonded organic framework; Gas storage; Gas separation; Sensing