

Kovalent Organik Çerçevelerin Uygulama Alanları

Aybek Yiğit¹

Arzu İmece²

Özet

Kovalent organik çerçeveler (COF'ler), istenen özelliklere (yüksek düzenli gözeneklilik, yapısal çok yönlülük, yüksek kimyasal ve termal kararlılıklar ve kolay yüzey modifikasyonu gibi) ve çok çeşitli potansiyel uygulamalara sahip ilginç bir kristal gözenekli/porlu malzeme sınıfı olarak ortaya çıkmıştır. Bu kritik ve önemli araştırma çalışması, COF'ler için tasarım stratejileri ve sentetik metodolojiler hakkında fikir vermeyi amaçlamaktadır. COF'ler hakkındaki önceki incelemelerin aksine, bu araştırma makalesi ayrıca pratik uygulamalar için gerekli olan COF'lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlamak için önemli olan COF'lerin uygulama alanları ve işlevselleştirmesi üzerine odaklanmaktadır. Ayrıca, bu inceleme, kataliz, fotovoltaik cihazlar, sensörler, süper kapasitörler, atık su arıtımı, biyotıp, kromatografik ve spektroskopik analizler ve gaz ayırma ve depolama dahil olmak üzere çeşitli alanlardaki COF'lerin uygulamalarını vurgulamaktadır.

1.KOVALENT ORGANİK ÇERÇEVELER (COF)

Geçtiğimiz on yıllarda gözenek içeren malzemeler fizik, kimya ve malzeme biliminde ciddi ilgi görmüştür. Kristal gözenekli malzemeler olarak metal-organik çerçeveler (MOF'lar) ve kovalent organik çerçeveler (COF'lar) çok hızlı bir şekilde geliştirilmiştir (Rungtaweevoranit ve ark.,2017; Gropp ve ark.,2020). MOF'lar, metal iyonları/yığınları ile organik bağlayıcılar arasındaki koordinasyon bağlarının etkileşimi üzerinden sadece inorganik değil ayrıca organik bileşenleri birleştirdiklerinden dolayı

1 Dr.Öğr.Üyesi, Iğdır Üniversitesi, Tuzluca Meslek Yüksekokulu, Eczane Hizmetleri Bölümü, aybek.yigit@igdir.edu.tr, 0000-0001-8279-5908

2 Dr.Öğr.Üyesi, Iğdır üniversitesi, Turizm Fakültesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları bölümü, arzu.odunkiran@igdir.edu.tr, 0000-0002-6455-8594

benzersiz malzemeler olarak tanımlanırlar (Kitagawa, 2014; Li ve ark.,2016; Diercks ve ark.,2018; Zhang ve ark.,2020). Öte taraftan, COF'lar, oldukça güçlü kovalent bağlar üzerinden tamamen hafif elementlerden (H, B, C, N ve O) oluşan, büyük yapılara sahip iki boyutlu (2B) ve üç boyutlu (3B) organik yapılardır (Bisbey & Dichtel, 2017; Diercks & Yaghi, 2017; Geng ve ark.,2020; Gong ve ark.,2020; Li ve ark.,2020; Liang ve ark.,2020; Qian ve ark.,2020). Zeolitler ve aktif karbonlar gibi geleneksel gözenekli malzemelerle mukayese edildiğinde, MOF'lar ve COF'lar, iyi tanımlanmış ve ayarlanabilir yapılar, geniş yüzey alanı, yüksek gözeneklilik ve çerçeve modifikasyonunun kolaylığı dahil olmak üzere benzersiz avantajlara sahiptir ve bu da onları kataliz, gaz sorpsiyonu ve ayırma, algılama ve ilaç dağıtımı gibi alanlarda çok umut verici hale getirir (Li ve ark.,2021).

2.UYGULAMA ALANLARI

Kovalent organik çerçeveler (COF'ler), atomik gerçeklikte ayarlanmış ve organik bağlayıcıların iyi organize edilmiş çerçevelere kovalent bağlanmasıyla hazırlanmış yeni malzemelerdir [14]. C,H,O,N gibi hafif elementlerden oluşan COF'ler, geniş yüzey alanları [15], yüksek kristallik oranı [16] ve ayarlanabilir gözenek boyutu ve yapısı[17] dahil olmak üzere eşi benzeri daha önce görülmemiş pekçok avantaj sunar. COF'lerin birbirinden farklı fonksiyonları[18], adsorpsiyon ve ayırma[19], enerji depolama[20], optoelektronik [21], floresan sensörler [22–24], katalitik reaksiyonlar[25] ve piller [26–28] gibi pekçok alana entegre edilebilmesi göze çarpmaktadır. Ayrıca, COF'ler, benzersiz özellikleri nedeniyle soğuk zincir taşımacılığı ve depolaması sırasında termal geçmişin izlenmesi için ideal bir adaydır.

2.1.Ayırma Uygulamaları için COF'ları Kullanma Stratejileri

Karışımların gözenekli/porlu malzemeler arasında taşınmasında yaygın olarak 3 farklı mekanizma mevcuttur:

1.Farklı adsorbat-adsorban etkileşimlerin oluşturduğu termodinamik denge nedeniyle ayırma,

2.Farklı difüzyon hızlarının meydana getirdiği kinetik ayırma ve boyut ve/veya şekil dışlama yoluyla moleküler eleme.

3.Paketlenmiş yatak ayırma, seçiciliğin adsorbe eden moleküllerle etkileşim üzerine kurulan termodinamik denge nedeniyle ortaya çıktığı ve ayırma ile sonuçlanan tipik bir adsorpsiyona dayalı ayırma yöntemidir.

Gözenek boyutu ve fonksiyonellik, COF'ların ayırma potansiyelinde önemli rol oynar. COF'ların işlevselliği, pre-sentetik veya post-sentetik

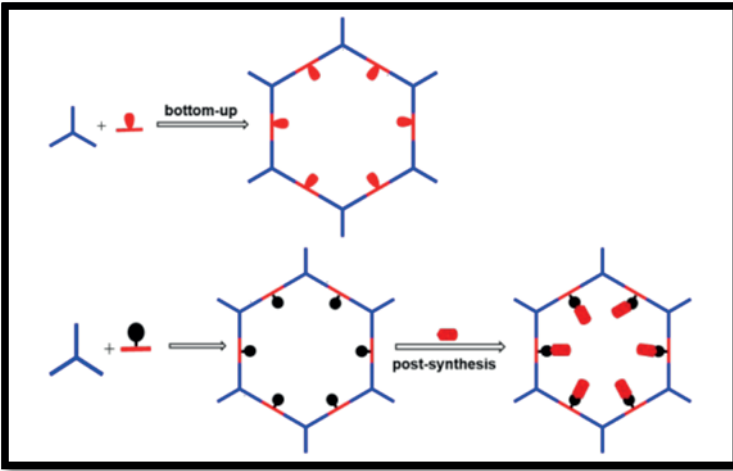
modifikasyon yoluyla organik yapı bloklarına çeşitli işlevsel bölümler eklenerek özel olarak ayarlanabilir. Bu, COF'ların adsorptif seçiciliğini iyileştirmek ve ayırma zamanlarını kolaylaştırmak için konak-misafir etkileşimleri üzerinde yüksek derecede kontrol sağlar. Zeolitler ve MOF'lar gibi diğer kristal çerçeve malzemeleriyle mukayese edildiğinde, COF'lar çok belirgin bir avantaja sahiptir, aslında kolay membran oluşumu. Üstün membran potansiyeli ve COF'lerin seçicilik özelliği, boyuta dayalı seçicilikten veya farklı difüzyon oranlarından (kinetik ayırma) kaynaklanabilir. COF'lerin gözenek boyutunun tasarlanması, kinetik ayırma tabanlı membranların sadece mikrofiltrasyondan değil ayrıca nanofiltrasyona ve daha sonra ultrafiltrasyona uygulanmasını kolayca ayarlayabilir. Kesin olarak tanımlanmış bir netlik için, COF'ler farklı van der Waals hacimlerine sahip konuk moleküllerin ayrılması için çok çeşitli yollarla kontrol edilebilir. Bu bölümde, ayırma uygulaması için uygun COF'leri hazırlamak için çeşitli stratejiler tartışılmaktadır: (1) COF'lerin gözenek boyutunu veya şekillerini uyarlama; (2) Gözenek yüzeylerini fonksiyonel gruplarla değiştirme; (3) COF membranları üretme.

2.1.1. COF'ların gözenek boyutunun veya şeklinin ayarlanması

Ayırma ortamının potansiyelini düzenleyebilmek için en etkili ve en kullanışlı strateji, gözenek boyutlarını ve buna ek olarak şekillerini değiştirmektir. Çoğu COF malzemesi, genişletilmiş gözenekli yapılar meydana getirmek için sert yapı taşlarının polimerizasyonu üzerinden hazırlanır. COF'ların gözenek şekli, gözenekli ağların topolojisi tarafından belirlenirken, gözenek boyutu yapı taşlarının uzunluğu tarafından yönetilir. Örneğin, üçgen düzlemsel (C3-simetrik) bağlayıcılar, altıgen topolojiye sahip iki boyutlu (2D) tabakalar oluşturmak için C3- veya C2- simetrik monomerlerle birlikte yoğunlaşabilirken, tetragonal bağlayıcılar, esas olarak tetragonal topoloji oluşturan C4- veya C2- simetrik monomerlerle birlikte yoğunlaşır (Chen ve ark.,2020). 2D COF yapılarında, bu 2D tabakalar, istifleme yönü boyunca uzanan önceden düzenlenmiş tek boyutlu (1D) düzenli kanalları oluşturmak için $(\pi \cdots \pi)$ etkileşimi üzerinden istiflenir. 2D COF'ların yanı sıra, üç boyutlu (3D) COF'lar da bu durum mümkündür, ancak bugüne kadar bunlar hala çok nadir rastlanır ve ~ 7 topolojiyle sınırlıdır (Diercks & Yaghi, 2017; Lin ve ark.,2016). Bu nedenle, ayırma uygulaması için COF'ları kullanan mevcut çalışmalar esas olarak 2D COF'lara odaklanmaktadır.

2.1.2. Fonksiyonel gruplarla gözenek yüzeylerinin değiştirilmesi

Gözenek şekli ve boyutunun yanı sıra, gözenek ortamı da COF'lerin ayırma performansında ciddi bir rol oynar. Örneğin, Wang ve çalışma ark., -H, -Me veya -F ikameleri içeren birbirinden farklı fonksiyonel gruplar kullanarak üç izo-strüktürel 3D-TPB-COF sentezlemişlerdir. Sentezlenen COF'lerin gözenek ortamları, CO₂ için N₂'ye göre farklı seçiciliklere yol açacak şekilde hassas bir şekilde ayarlanmıştır. COF gözeneklerine fonksiyonel grupların yerleştirilmesi, COF'lerin hedef bileşiklere olan ilgisini ve seçiciliğini artırabilir yorumu çıkarılmıştır (Gao ve ark.,2019). Örneğin, gözenek yüzeylerine kiral kısımların bağlanması, kiral olmayan COF'lere kiral ayırma özellikleri kazandırmıştır. Şekil 1'te gösterildiği gibi, COF iskeletlerine fonksiyonel kısımları sokmak için iki ana yaklaşım vardır: aşağıdan yukarıya sentetik yaklaşım (Wang ve ark.,2016; Cao ve ark.,2018) ve sentetik sonrası modifikasyon yaklaşımı (Xu ve ark.,2015).



Şekil 1. COF iskeletlerine işlevsel kısımları tanıtmak için genel stratejiler. Kırmızı ovaler işlevsel kısımları temsil etmektedir

3. COF'LARIN AYIRMA UYGULAMALARI

COF merkezli adsorban ve membranlar, çeşitli ayırma uygulamaları için çok fonksiyonlu malzemeler olarak geliştirilmiştir. Uygulama alanlarının akış ortamına göre, esas olarak iki kategoriye ayrılırlar: 1) gaz fazı ayırma, 2) sıvı fazı ayırma.

3.1 Gaz fazı ayrımı

Geçtiğimiz on yıl süresince, COF'lar gaz tutma ve ayırma uygulamaları adına ideal malzemeler olarak tanımlandı. Petro-kimya endüstrisinde kullanılan gaz ayırmalarının bazı özel konuları, hidrokarbon ayırma, CO₂ ayırma yakalama, hidrojen izotoplarının ayrılması ve H₂ saflaştırması gibi pekçok uygulama alanı yaygın olarak incelenmiştir. Genel olarak, gaz molekülleri için adsorpsiyon esas olarak gaz molekülü ve gözenek duvarları arasındaki adsorpsiyon ilgisine dayalıdır. Özellikle gaz molekül boyutunun gözenek boyutuna yaklaşması için, gözenek duvarından ve diğer taraflara adsorbe edilen gaz moleküllerinden ek etkileşim olabilir. Özellikle gaz ayırma için belirli gaz moleküllerini özel olarak adsorbe edilebilmesi amacıyla, gözenekli malzemeler gaz molekülünün boyutuna yakın gözenek boyutuna sahip olacak şekilde tasarlanabilir (Wang ve ark.,2020).

3.1.1 Karbondioksit ayrımı

Karbondioksit (CO₂) gazının yakalama ve ayrılması üzerine, hava kirliliği ve küresel ısınma gibi çevresel sorunlar hakkındaki artan endişelerden ötürü geniş kapsamlı araştırmaların odağı haline gelmiştir (Haszeldine, 2009; Olajire, 2010; Raupach ve ark.,2007). Santrallerde yanma sonrasında baca gazı, büyük bir CO₂ emisyonu kaynağı olup, tipik olarak %15 CO₂ ve %85 N₂ içerir. CO₂ ve N₂, 3,3 Å ve 3,64 Å çok yakın kinetik çaplara sahip olduğundan, bu iki gazı moleküler eleme yoluyla ayırmak oldukça güçtür. Bu yüzden, basınç salınımlı adsorpsiyon gibi adsorpsiyona dayalı ayırma yöntemi en verimli işlemlerdendir (Zeng ve ark.,2016; Rochelle, 2009; Titirici ve ark.,2015; Wang ve ark.,2014; Olajire, 2017; Ding ve ark.,2020).

3.1.2 Metan Arıtma

Metan (CH₄), geniş ölçekte doğal rezerv ve düşük kirlilik gibi avantajlarından dolayı geleneksel fosil yakıtlar için umut verici bir konaktır. (Guan ve ark.,2018; Lozano-Castello ve ark.,2018; Mason ve ark.,2002; Casco ve ark.,2014). Ancak, CH₄ genellikle ısı değerini ve bununla birlikte enerji içeriğini düşürecek olan CO₂ gazıyla kirlenir. Bu yüzden, doğal gazı taşımadan ve kullanmadan önce CH₄'ten CO₂'yi ortamdaki uzaklaştırmak gerekir. Adsorpsiyon üzerine kurulu olan ayırma yöntemi, ayırma çalışmaları için yüksek performans göstermiştir (Mendoza-Cortes ve ark.,2011; Sharma ve ark.,2018; Vicent-Luna ve ark.,2016; Alahakoon ve ark.,2016; Krishnaraj ve ark.,2019). Örneğin, azot açısından zengin COF yapılar sadece N₂ üzerinden CO₂'yi seçicilikle ve tutmakla kalmaz, ayrıca ortam koşullarında CH₄'ün nispeten düşük adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle CO₂/CH₄ için de yüksek bir adsorpsiyon seçiciliğine sahiptir. COF-TpAzo, COF-

JLU2, ACOF-1, CAA-COF-1 ve CAA COF-2 için hesaplanan CO_2/CH_4 karışımı için IAST sorpsiyon seçiciliği 273 K'de sırasıyla 39, 4.1, 37, 29 ve 19 olarak belirlenmiştir (Wang ve ark.,2020).

Öte taraftan, Etilenden asetilenin ayrılması, Hidrojenin ayrılması, Hidrojene ait izotopların ayrılması gibi yöntemlerde gaz ayrılması için söz edilebilir.

4.KULLANIM ALANLARI

4.1.Kataliz

Gözenekli ve porlu malzemelerin heterojen katalizörler olarak kullanımı ve tercih edilmesi oldukça geniş ilgi görmüştür. Çünkü, geleneksel heterojen katalizin avantajlarını aktif bölgelere daha fazla erişilebilirlikle birleştirmesi oldukça önemlidir. Ancak, yüksek gözenekliliklerine ve büyük ayarlanabilirliklerine rağmen, COF yapıların katalizde kullanımı diğer gözenekli malzeme sınıflarına mukayese edildiğinde büyük ölçüde keşfedilmemiş durumdadırlar. İki baz- fonksiyonelleştirilmiş COF yapılarından, BF-COF-1 ve BF-COF-2, yakın zamanda çeşitli substratlarla Knoevenagel kondensasyon reaksiyonlarında katalizör olarak denenmiştir (Fang ve ark.,2014). Bu malzemeler, sırasıyla BF-COF-1 veya BF-COF-2 üretmek için TAA ve TFB veya TFP arasındaki imin yoğunlaşmasıyla oluşturulmuştur. Elde edilen malzemeler, benzaldehitin 2-benzilidenemalononitrile dönüştürülmesinde yüksek aktivite gösterdiği belirlenmiştir (sırasıyla: BF-COF-1 ve BF-COF-2 için %96 ve %98). Önemlisi, bu iki COF'un farklı gözenek açıklık ve boyutları vardır ve bu durum da değiştirilmiş seçiciliklerle sonuçlanmaktadır (Waller ve ark.,2015).

4.2. Optoelektronik

COF'lerin optoelektronik özellikleri kataliz alanının dışında da pekçok kullanım alanı bulmuştur. Örneğin, trifenilen ve piren bağlayıcılarından sentezlenen TP-COF, yarı iletken ve lüminesan özellikler gösterdiği raporlanmıştır (Wan ve ark.,2008a). Buna ek olarak, porfirin bazlı COF-66 ve COF-366'da yüksek yük taşıyıcı hareketliliği ölçülmüştür (Wan ve ark.,2011b). Bu malzemeler, kare kanallar ve küçük katmanlar arası mesafelerle tutulmuş bir konformasyon benimsedikleri için bu uygulama için uygun olduğu düşünülmüştür. Her iki çerçeve de bulunan delikler iletken özellik taşımaktadır ve COF-366 ve COF-66 için sırasıyla 8,1 ve 3,0 $\text{V}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cm}^2$ yük hareketliliği değerlerine sahiptir; bu değerler, yaygın iletken polimerlerin sergilediği değerlerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yük taşıyıcı hareketliliği ayrıca ftalo-siyanın merkezli COF'ler25 ve HATP'nin

tBPyTO ile yoğunlaştırılmasıyla hazırlanan yüksek oranda konjuge CS-COF32 için de gösterilmiştir. İkinci durumda ise, COF, mükemmel fotoiletken özellikler sergileyen bir donör/alıcı kompozit malzeme üretmek için C60 ile karıştırılmıştır. Son olarak, redoks-aktif antrakinon yapı birimi DAAQ'ın TFP ile reaksiyonuyla enerji depolama yeteneğine sahip bir COF hazırlanmış olduğu rapor edilmiştir (DeBlase ve ark.,2013). Uygulama alanları içinde ince film gibi spesifik alanlarda mevcuttur.

5.TASARIM STRATEJİLERİ

COF'ların üretiminde strateji, istenen uygulama alanı için önemli olan özelliklerin elde edilmesine dayanmaktadır. Örneğin, COF'ların su arıtma işlemlerinde kullanımı, uygun gözenek boyutları, hidrofilitesi, yüksek yüzey alanı ve suda kararlılık gerektirir fakat bu özelliklerle zor bir durumdur. Bu nedenle, özel niteliklere sahip COF'ların sentezlemek için tasarım stratejisi ve üretim yönteminin seçimi çok önemli yer tutar. Genellikle, COF'lar aşağıdan yukarıya veya yukarıdan aşağıya bir strateji kullanılarak tasarlanmaktadır. Bildirilen aşağıdan yukarıya stratejiler arasında arayüz, solvotermal ve oda sıcaklığında buhar destekli dönüşüm sentez yöntemleri bulunmaktadır. Yukarıdan aşağıya stratejiler genellikle çözücü destekli eksfoliasyon, kimyasal eksfoliasyon ve mekanik delaminasyon veya kendi kendine eksfoliasyon içermektedir (Akinawo, 2024).

5.1. COF'ların kararlılığının artırılması

Boroksin ve boronat ester bağlarına (sırasıyla COF1 ve COF-2) dayalı ilk COF'lar, dehidratasyon reaksiyonlarının geri döndürülebilirliği nedeniyle sulu çözeltide zayıf kararlılık sergilemektedirler (Cote ve ark.,2005; Song ve ark.,2021). Sonuç olarak, boroksin bağlı COF-1 ve boronat ester bağlı COF-2'nin bor bölgelerine nükleofilik saldırı ile ayrışmaya neden olurlar (Xia ve ark.,2021; Segura ve ark.,2016). Buna karşılık, imin bağlı COF'lar, elektron açısından zengin yapısal ağlarına dayanan üstün su kararlılığı sergilerler (Uribe-Romo ve ark.,2009). Örneğin, sınırlı gözeneklilik/porluluk ve düşük kristallilik ile, triazin-, hidrazin- ve azin-bağlı COF'ların aynı prensibine dayanan imin bağlı 3D COF-300, gelişmiş sulu kararlılığı sergilerler (Segura ve ark.,2016; Uribe-Romo ve ark.,2009; Dalapati ve ark.,2013).

5.2. COF'ların gözenek boyutunun ayarlanması

Gözenek boyutu, COF'ların uygulamalarını belirlemek için en önemli özelliklerden biridir. Bu yüzden, çeşitli uygulamalar için ideal COF üretimi için, tasarım ve üretim aşamalarında gözenek boyutu dikkate alınmalıdır. Kontrollü gözenek boyutlarına sahip COF'lar iki strateji kullanılarak

gerçekleştirilebilir: doğrudan sentez ve modifikasyon sonrası (Cote ve ark.,2005). Doğrudan sentez yöntemi, farklı yapı ve uzunluklara sahip çeşitli organik bağlayıcıların kullanımını içermektedir. Örneğin, diboronik asit (BDBA) kullanılarak üretilen COF-1'in gözenek boyutu 1,5 nm iken, 2,3,6,7,10,11 heksahidroksitriphenilen (HHTP) ve BDBA kullanılarak doğrudan sentezlenen bir COF'un gözenek boyutu 2,7 nm olduğu tespit edilmiştir (Cote ve ark.,2005; Song ve ark.,2021).

5.3. COF'ların yapısal ağlarının işlevselleştirilmesi

Genellikle aşağıdan yukarıya yürütülen sentez veya sentez sonrası yürütülen modifikasyon ile elde edilen işlevselleştirme, yüzey yükü ve hidrofilitate gibi gelişmiş özelliklere sahip COF üretimine olanak sağlayabilir. Fonksiyonel gruplar, COF sentezi sırasında doğrudan yapı birimlerine dahil edilerek COF merkezli hibritler veya kompozitlerin eldesini sağlar. Metal iyonlarının uzaklaştırılması için uygulanacak COF'leri sentezlerken şelat gruplar esastır (Song ve ark.,2021; Hu ve ark.,2019). Aynı şekilde, COF'lerin yüzey yükleri ayırma ve adsorpsiyon uygulamaları için dikkate alınmalıdır. Örneğin, karboksil fonksiyonel grupları, yüzeye negatif bir yük kazandırmak için COF'lerin yapısal ağına dahil edilebilir ve böylece COF'lerin iyon reddetme kapasitesi artırılabilir (Xia ve ark.,2021; Liu ve ark.,2019).

Referans

- Rungtaweevoranit, B., Diercks, C. S., Kalmutzki, M. J., & Yaghi, O. M. (2017). Spiers Memorial Lecture: Progress and prospects of reticular chemistry. *Faraday discussions*, 201, 9-45.
- Gropp, C., Canossa, S., Wuttke, S., Gándara, F., Li, Q., Gagliardi, L., & Yaghi, O. M. (2020). Standard practices of reticular chemistry.
- Kitagawa, S. (2014). Metal–organic frameworks (MOFs). *Chemical Society Reviews*, 43(16), 5415-5418.
- Li, B., Wen, H. M., Cui, Y., Zhou, W., Qian, G., & Chen, B. (2016). Emerging multifunctional metal–organic framework materials. *Advanced Materials*, 28(40), 8819-8860.
- Diercks, C. S., Kalmutzki, M. J., Diercks, N. J., & Yaghi, O. M. (2018). Conceptual advances from Werner complexes to metal–organic frameworks. *ACS Central Science*, 4(11), 1457-1464.
- Zhang, X., Chen, Z., Liu, X., Hanna, S. L., Wang, X., Taheri-Ledari, R., ... & Farha, O. K. (2020). A historical overview of the activation and porosity of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 49(20), 7406-7427.
- Bisbey, R. P., & Dichtel, W. R. (2017). Covalent organic frameworks as a platform for multidimensional polymerization. *ACS central science*, 3(6), 533-543.
- Diercks, C. S., & Yaghi, O. M. (2017). The atom, the molecule, and the covalent organic framework. *Science*, 355(6328), eaall585.
- Geng, K., He, T., Liu, R., Dalapati, S., Tan, K. T., Li, Z., ... & Jiang, D. (2020). Covalent organic frameworks: design, synthesis, and functions. *Chemical reviews*, 120(16), 8814-8933.
- Gong, Y. N., Zhong, W., Li, Y., Qiu, Y., Zheng, L., Jiang, J., & Jiang, H. L. (2020). Regulating photocatalysis by spin-state manipulation of cobalt in covalent organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 142(39), 16723-16731.
- Li, Y., Chen, W., Xing, G., Jiang, D., & Chen, L. (2020). New synthetic strategies toward covalent organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 49(10), 2852-2868.
- Liang, R. R., Jiang, S. Y., Ru-Han, A., & Zhao, X. (2020). Two-dimensional covalent organic frameworks with hierarchical porosity. *Chemical Society Reviews*, 49(12), 3920-3951.
- Qian, Y., Li, D., Han, Y., & Jiang, H. L. (2020). Photocatalytic molecular oxygen activation by regulating excitonic effects in covalent organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 142(49), 20763-20771.

- Li, Y., Karimi, M., Gong, Y. N., Dai, N., Safarifard, V., & Jiang, H. L. (2021). Integration of metal-organic frameworks and covalent organic frameworks: Design, synthesis, and applications. *Matter*, 4(7), 2230-2265.
- Chen, X., Geng, K., Liu, R., Tan, K. T., Gong, Y., Li, Z., ... & Jiang, D. (2020). Covalent organic frameworks: chemical approaches to designer structures and built-in functions. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(13), 5050-5091.
- Diercks, C. S., & Yaghi, O. M. (2017). The atom, the molecule, and the covalent organic framework. *Science*, 355(6328), ea11585.
- Lin, G., Ding, H., Yuan, D., Wang, B., & Wang, C. (2016). A pyrene-based, fluorescent three-dimensional covalent organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 138(10), 3302-3305.
- Gao, C., Li, J., Yin, S., Lin, G., Ma, T., Meng, Y., ... & Wang, C. (2019). Isostuctural three-dimensional covalent organic frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(29), 9770-9775.
- Wang, X., Han, X., Zhang, J., Wu, X., Liu, Y., & Cui, Y. (2016). Homochiral 2D porous covalent organic frameworks for heterogeneous asymmetric catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 138(38), 12332-12335.
- Cao, W., Wang, W. D., Xu, H. S., Sergeyev, I. V., Struppe, J., Wang, X., ... & Wang, W. (2018). Exploring applications of covalent organic frameworks: homogeneous reticulation of radicals for dynamic nuclear polarization. *Journal of the American Chemical Society*, 140(22), 6969-6977.
- Xu, H., Gao, J., & Jiang, D. (2015). Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts. *Nature chemistry*, 7(11), 905-912.
- Wang, Z., Zhang, S., Chen, Y., Zhang, Z., & Ma, S. (2020). Covalent organic frameworks for separation applications. *Chemical Society Reviews*, 49(3), 708-735.
- Haszeldine, R. S. (2009). Carbon sequestration. *Science*, 325, 1644-1645.
- Olajire, A. A. (2010). CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications—A review. *Energy*, 35(6), 2610-2628.
- Raupach, M., Marland, G., Ciais, P., Le Quere, C., Canadell, J., Klepper, G., & Field, C. B. (2007). Emerging research fronts-2010. *Proc Natl Acad Sci USA*, 104(24), 10288-10293.
- Zeng, Y., Zou, R., & Zhao, Y. (2016). Covalent organic frameworks for CO₂ capture. *Advanced Materials*, 28(15), 2855-2873.
- Rochelle, G. T. (2009). Amine scrubbing for CO₂ capture. *Science*, 325(5948), 1652-1654.

- Titirici, M. M., White, R. J., Brun, N., Budarin, V. L., Su, D. S., Del Monte, F., ... & MacLachlan, M. J. (2015). Sustainable carbon materials. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 250-290.
- Wang, J., Huang, L., Yang, R., Zhang, Z., Wu, J., Gao, Y., ... & Zhong, Z. (2014). Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends. *Energy & Environmental Science*, 7(11), 3478-3518.
- Olajire, A. A. (2017). Recent advances in the synthesis of covalent organic frameworks for CO₂ capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 17, 137-161.
- Ding, Y., Wang, Y., Su, Y., Yang, Z., Liu, J., Hua, X., & Wei, H. (2020). A novel channel-wall engineering strategy for two-dimensional cationic covalent organic frameworks: Microwave-assisted anion exchange and enhanced carbon dioxide capture. *Chinese Chemical Letters*, 31(1), 193-196.
- Guan, X., Ma, Y., Li, H., Yusran, Y., Xue, M., Fang, Q., ... & Qiu, S. (2018). Fast, ambient temperature and pressure ionothermal synthesis of three-dimensional covalent organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 140(13), 4494-4498.
- Lozano-Castello, D., Alcaniz-Monge, J., De La Casa-Lillo, M. A., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2002). Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. *Fuel*, 81(14), 1777-1803.
- Mason, J. A., Veenstra, M., & Long, J. R. (2014). Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage. *Chem Sci* 5: 32-51.
- Casco, M. E., Martínez-Escandell, M., Gadea-Ramos, E., Kaneko, K., Silvestre-Albero, J., & Rodríguez-Reinoso, F. (2015). High-pressure methane storage in porous materials: are carbon materials in the pole position?. *Chemistry of materials*, 27(3), 959-964.
- Mendoza-Cortes, J. L., Pascal, T. A., & Goddard III, W. A. (2011). Design of covalent organic frameworks for methane storage. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(47), 13852-13857.
- Sharma, A., Babarao, R., Medhekar, N. V., & Malani, A. (2018). Methane adsorption and separation in slipped and functionalized covalent organic frameworks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(14), 4767-4778.
- Vicent-Luna, J. M., Luna-Triguero, A., & Calero, S. (2016). Storage and separation of carbon dioxide and methane in hydrated covalent organic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(41), 23756-23762.
- Alahakoon, S. B., Thompson, C. M., Nguyen, A. X., Occhialini, G., McCandless, G. T., & Smaldone, R. A. (2016). An azine-linked hexaphenylbenzene based covalent organic framework. *Chemical Communications*, 52(13), 2843-2845.
- Krishnaraj, C., Jena, H. S., Leus, K., Freeman, H. M., Benning, L. G., & Van Der Voort, P. (2019). An aliphatic hexene-covalent triazine framework

- for selective acetylene/methane and ethylene/methane separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(21), 13188-13196.
- Wang, Z., Zhang, S., Chen, Y., Zhang, Z., & Ma, S. (2020). Covalent organic frameworks for separation applications. *Chemical Society Reviews*, 49(3), 708-735.
- Fang, Q., Gu, S., Zheng, J., Zhuang, Z., Qiu, S., & Yan, Y. (2014). 3D microporous base-functionalized covalent organic frameworks for size-selective catalysis. *Angewandte Chemie*, 126(11), 2922-2926.
- Waller, P. J., Gándara, F., & Yaghi, O. M. (2015). Chemistry of covalent organic frameworks. *Accounts of chemical research*, 48(12), 3053-3063.
- Wan, S., Guo, J., Kim, J., Ihee, H., & Jiang, D. (2008a). A belt-shaped, blue luminescent, and semiconducting covalent organic framework. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47(46), 8826-8830.
- Wan, S., Gándara, F., Asano, A., Furukawa, H., Saeki, A., Dey, S. K., ... & Yaghi, O. M. (2011b). Covalent organic frameworks with high charge carrier mobility. *Chemistry of Materials*, 23(18), 4094-4097.
- DeBlase, C. R., Silberstein, K. E., Truong, T. T., Abruña, H. D., & Dichtel, W. R. (2013). β -Ketoenamine-linked covalent organic frameworks capable of pseudocapacitive energy storage. *Journal of the American Chemical Society*, 135(45), 16821-16824.
- Akinnawo, S. O. (2024). Covalent organic frameworks: Design, synthesis, characterization, and applications. *ChemPhysMater*, 3(1), 36-63.
- Cote, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., O'Keeffe, M., Matzger, A. J., & Yaghi, O. M. (2005). Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *science*, 310(5751), 1166-1170.
- Song, L., Wang, X., Zhang, M., Jia, W., Wang, Q., Ye, W., ... & Huang, W. (2021). A single-component supramolecular organic framework with efficient ultralong phosphorescence. *CCS Chemistry*, 3(11), 466-472.
- Xia, Z., Zhao, Y., & Darling, S. B. (2021). Covalent organic frameworks for water treatment. *Advanced Materials Interfaces*, 8(1), 2001507.
- Segura, J. L., Mancheño, M. J., & Zamora, F. (2016). Covalent organic frameworks based on Schiff-base chemistry: synthesis, properties and potential applications. *Chemical Society Reviews*, 45(20), 5635-5671.
- Uribe-Romo, F. J., Hunt, J. R., Furukawa, H., Klock, C., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2009). A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 131(13), 4570-4571.
- Dalapati, S., Jin, S., Gao, J., Xu, Y., Nagai, A., & Jiang, D. (2013). An azine-linked covalent organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 135(46), 17310-17313.

- Cote, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., O’Keeffe, M., Matzger, A. J., & Yaghi, O. M. (2005). Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *science*, 310(5751), 1166-1170.
- Song, L., Wang, X., Zhang, M., Jia, W., Wang, Q., Ye, W., ... & Huang, W. (2021). A single-component supramolecular organic framework with efficient ultralong phosphorescence. *CCS Chemistry*, 3(11), 466-472.
- Song, L., Wang, X., Zhang, M., Jia, W., Wang, Q., Ye, W., ... & Huang, W. (2021). A single-component supramolecular organic framework with efficient ultralong phosphorescence. *CCS Chemistry*, 3(11), 466-472.
- Hu, C., Zhang, Z., Liu, S., Liu, X., & Pang, M. (2019). Monodispersed CuSe sensitized covalent organic framework photosensitizer with an enhanced photodynamic and photothermal effect for cancer therapy. *ACS applied materials & interfaces*, 11(26), 23072-23082.
- Xia, Z., Zhao, Y., & Darling, S. B. (2021). Covalent organic frameworks for water treatment. *Advanced Materials Interfaces*, 8(1), 2001507.
- Liu, C., Jiang, Y., Nalaparaju, A., Jiang, J., & Huang, A. (2019). Post-synthesis of a covalent organic framework nanofiltration membrane for highly efficient water treatment. *Journal of materials chemistry A*, 7(42), 24205-24210.