福建物构所钛有机笼组装研究取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/12105.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

金属-有机笼（Metal-Organic Cages, MOCs）作为一种新型的分子容器，因具有特殊的空腔结构及其在分子识别/分离、药物传输和催化等方面具有广阔的应用前景而受到关注。其中，M4L6-和M4L4-型的四面体笼由于其相对容易构筑以及具有有趣的主客体化学性质已广泛研究。相比之下，人们对氢键-有机笼（Hydrogen-bonded Organic Cages，HOCs）的关注较少，目前仅有几例四面体HOC被报道。此外，通过MOCs和HOCs协同自组装构筑先进的超分子共晶材料的研究还未被发展。虽然MOCs和HOCs作为新型的超分子纳米容器，在分子识别与分离、药物传递和催化等方面有着广泛的应用，但是它们在三阶非线性光学(NLO)领域的应用至今却鲜有探索。

在前期工作中，由中国科学院福建物质结构研究所研究员张健带领的无机合成化学团队构筑了首例可溶于水、超稳定且具有配位组装功能的Ti4L6（L = 帕莫酸）四面体笼，并利用Ti4L6笼作为原料，通过二步组装，合成了系列结构新颖的Ti4L6-基材料。近期，该研究团队报道了首例MOC HOC共晶材料（图1），并首次采用KBr压片法，测试了该共晶材料薄膜的三阶NLO性能，发现其具有卓越的光限幅响应。相关研究结果介绍如下：

该共晶材料是由Ti4L6笼和原位生成的[(NH3)4(TIPA)4]（TIPA = 2, 4, 6-三（p-咪唑苯基）胺）氢键-有机四面体笼通过超分子作用力（氢键和π···π堆积）形成的三维网络结构（图1a）。在自组装过程中，Ti4L6笼（原含有ΔΔΔΔ和ΛΛΛΛ两种构型）出现了自拆分现象，且ΔΔΔΔ-和ΛΛΛΛ-[Ti4L6]笼分别诱导了ΔΔΔΔ-和ΛΛΛΛ-[(NH3)4(TIPA)4]笼的形成（图1b），进而ΔΔΔΔ-和ΛΛΛΛ-[(NH3)4(TIPA)4]笼与NH4+离子（氨水的水解形成）分别通过N-H···N氢键连接形成了具有dia拓扑结构的三维超分子框架，ΔΔΔΔ-和ΛΛΛΛ-[Ti4L6]笼分别通过π···π堆积封装在dia笼里（图1c），最后分别形成两个单手性的超分子共晶结构（图1d）。由于具有很强且丰富的超分子作用力，该共晶材料在水或其它常见溶剂中具有很高的稳定性，可通过水相单晶到单晶转换（SC-SC）来识别并捕获MeCN分子（图2）。从单晶结构可以看出，原处于游离状态的NH4+离子此时坐落于Ti4L6笼中心，并通过N-H···N氢键作用力捕捉了4个MeCN分子，而MeCN分子上的-CH3部分通过C-H···π作用力被锁在笼的窗口中。事实上，这种基于弱作用力的识别在超分子领域较有趣味。

研究团队首次采用KBr压片法，测试了该共晶材料薄膜的三阶NLO性质。为了研究目标材料的三阶NLO特性，需要将它们分散在溶剂中，这很难避免因溶剂分子共嵌入对材料造成的破坏。然而，研究团队开发的KBr压片法很好的解决了上述问题。

通过压片法，科研人员分别制备出高透明度、厚度仅为0.15mm的KBr空白基底（作为对比实验）薄膜和上述共晶材料的KBr基薄膜（图3a），并利用典型的开孔Z扫描系统，在532nm激光场下，探究两种薄膜的三阶NLO性质。如图3b，KBr基样品薄膜呈现典型的反饱和吸收（RSA）响应，

与KBr空白基底薄膜相比，其在激光焦点处的透射率最小约为0.30。由此可见，KBr基样品薄膜的高效光限幅响应是由于MOCHOC共晶材料的加入所致，而如此出色的光限幅响应能力可能归因于该共晶材料中Ti4L6和[(NH3)4(TIPA)4]笼之间丰富的π-π相互作用。另外，为了证明样品薄膜的稳定性和同质性，研究人员对同一薄膜但在不同的点上进行了10轮的测NLO试测，或在同一点上进行了6轮的测试，结果表明它们均有类似的光限幅响应。经激光照射后，该共晶材料还能保持较好的结构稳定性（图4）。以上研究结果证实了压片法测试NLO性能的可行性，而该共晶材料将有望成为一种潜在的优质光限幅材料。

近期，相关研究成果发表在Angewandte Chemie International Editon
，福建物构所博士生何燕萍、桂林理工大学联培博士生陈光辉为论文的共同第一作者，论文通讯作者为福建物构所研究员张健。

此前，该研究团队已在钛-有机四面体笼研究领域获得系列创新成果：*J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 16845; *Chem. Mater.* 2018, 30, 7769; *Inorg. Chem.* 2020, 59, 964; *Inorg. Chem.* 2020, 59, 14861; *Cryst. Growth Des.* 2020, 20, 29; *Cryst. Growth Des.* 2020, 20, 6316; *Isr. J. Chem.* 2019, 59, 233; *Acta Chim. Sinica* 2020, DOI: 10.6023/A20070337。

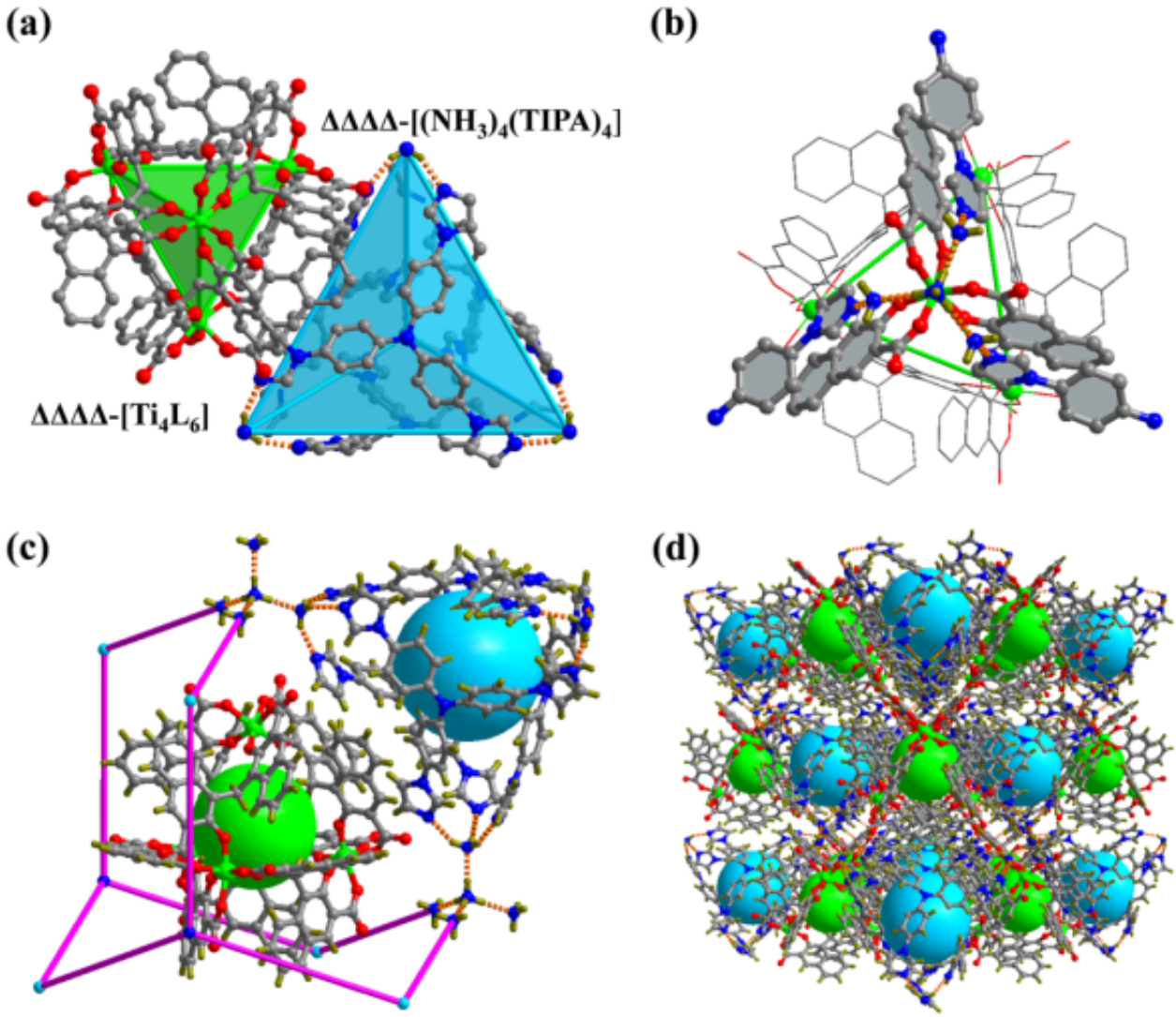


图1. Δ Δ Δ Δ-[Ti4L6]笼和Δ Δ Δ Δ-[(NH3)4(TIPA)4]笼通过协同自组装形成的首例MOCHOC共晶结构图。

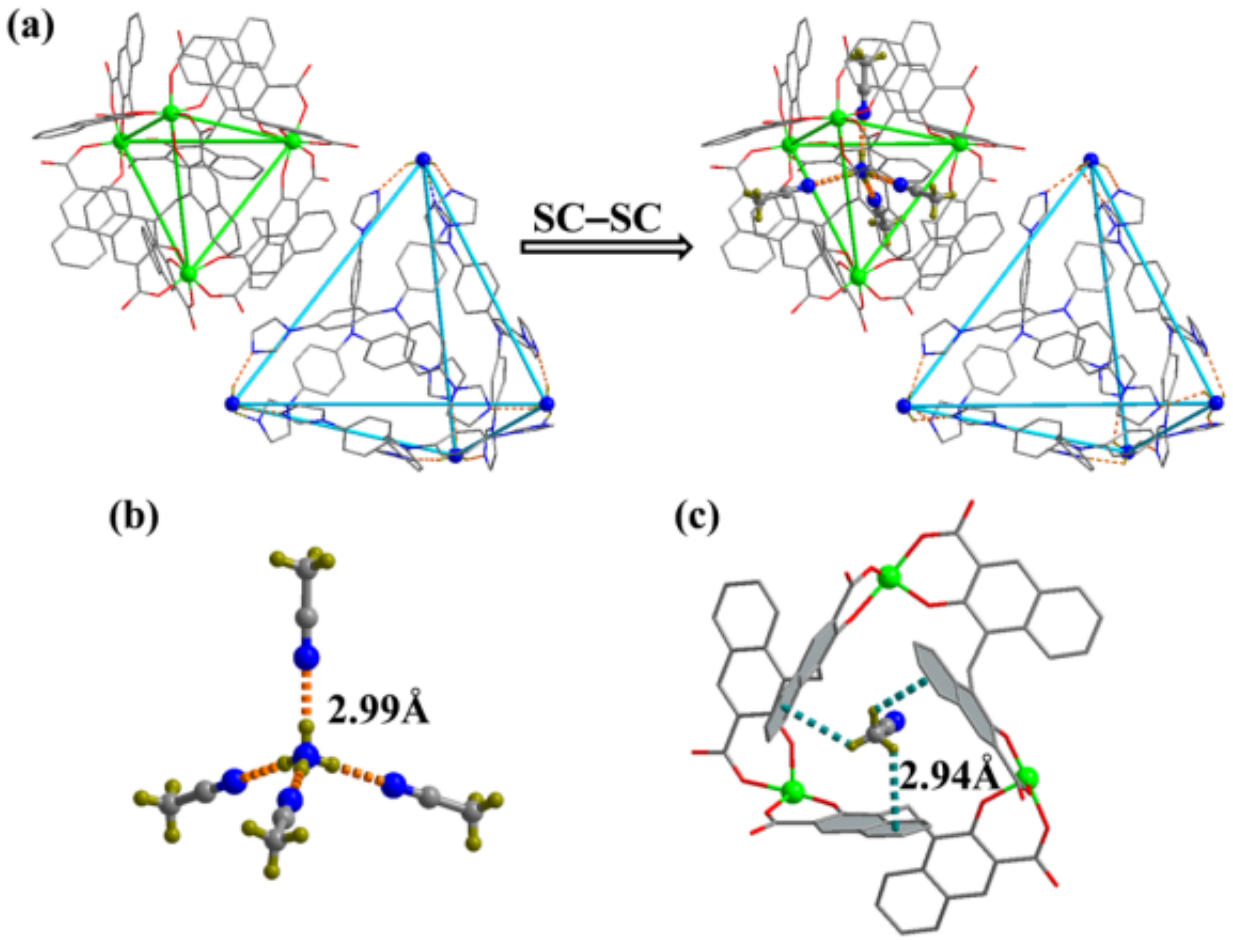


图2. 单晶到单晶转换（SC-SC）捕获MeCN分子的系列结构图。

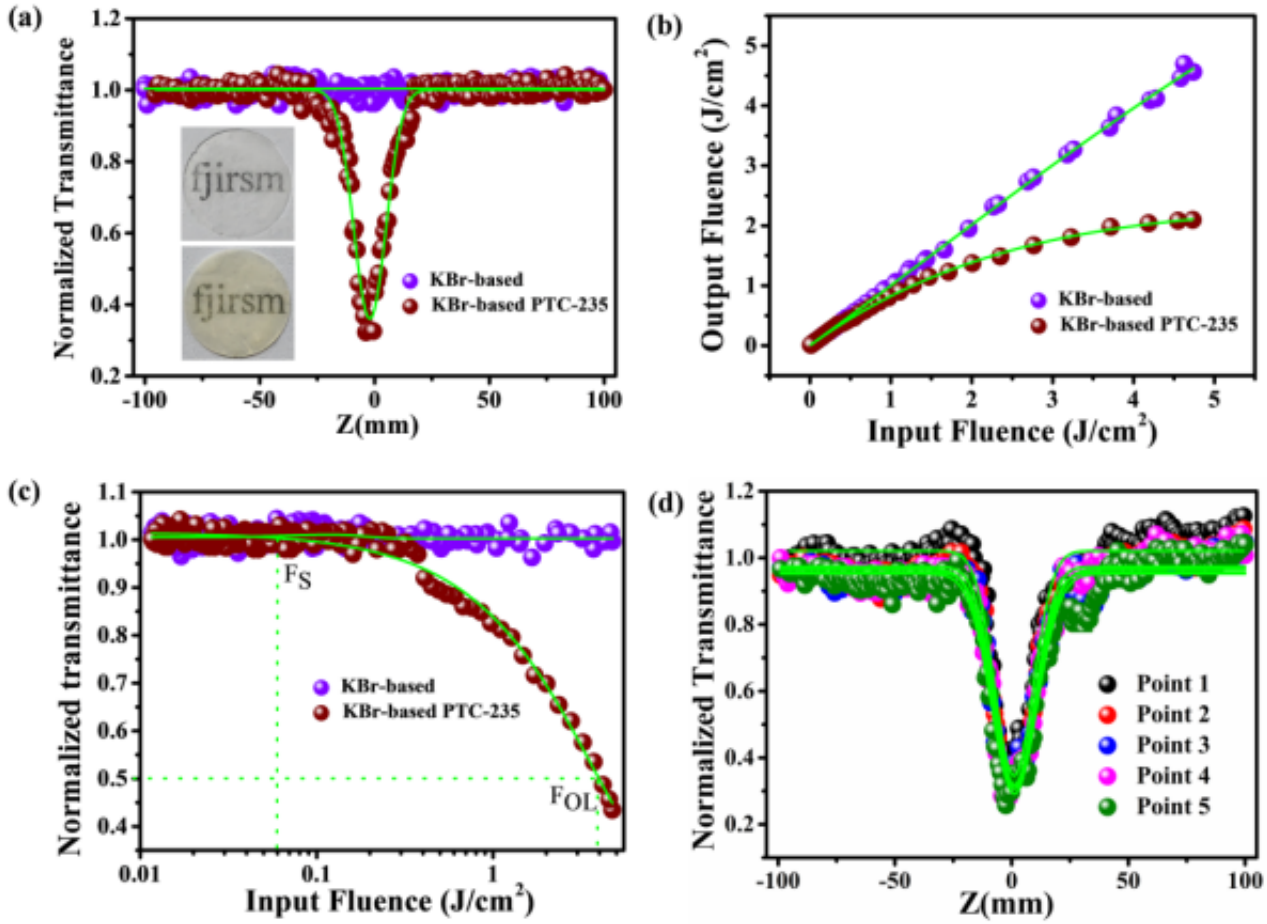


图3. 三阶NLO性能图：（a）光限幅响应图（插图：相同厚度的KBr基薄膜和该共晶材料的KBr基薄膜照片），（b）输出通量与输入通量的关系曲线图，（c）归一化透过率随输入强度的变化图，（d）同一薄膜上5个不同点的光限幅响应图。

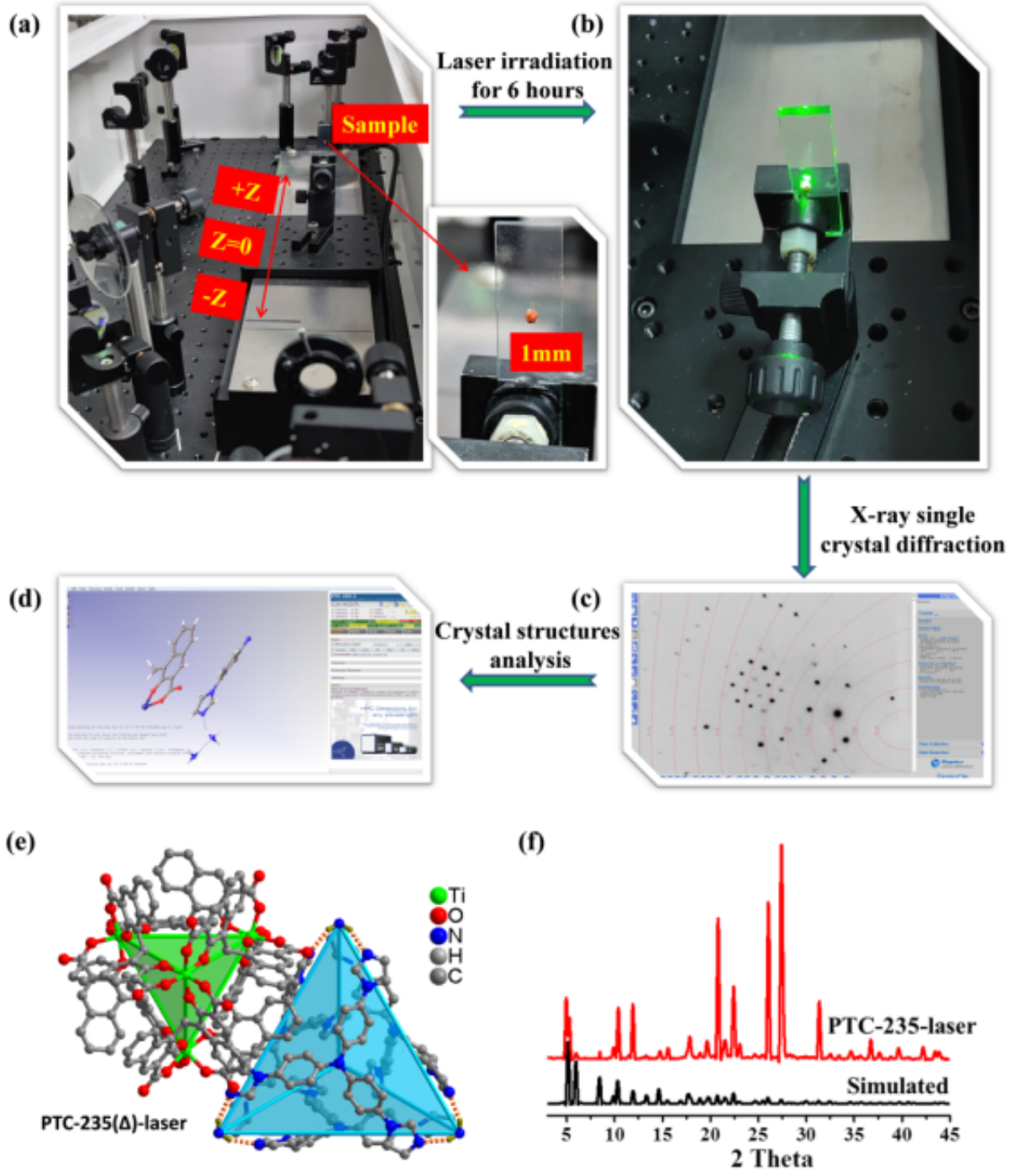


图4. 晶体的激光稳定性测试：（a，b）将尺寸为1mm的单晶暴露于激光下持续照射6小时，（c，d，e）激光照射后，通过X射线单晶衍射分析所选单晶结构，（f）激光辐照后晶体的PXRD图谱。

研究团队单位：福建物质结构研究所

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发