
中国科学家在水中实现双层二维超分子有机框架的层级自组装构筑

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15998.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！

中国科学家在水中实现双层二维超分子有机框架的层级自组装构筑。

2021年9月25日，复旦大学和上海有机化学研究所黎占亭团队与美国Molecular Foundry的刘毅研究员合作在国际知名期刊Angew. Chem. Int. Ed.上发表题为Self-Assembly of a Bilayer 2D Supramolecular Organic Framework in Water的新研究。

课题组通过葫芦脲[8]与锌卟啉基元的4-苯基吡啶基团的超分子包结作用，在水相中实现了单层的超分子有机框架（ml-2D-SOF）的构筑，并进一步利用线性双头基吡啶分子的配位导向的自组装策略，在水中实现了双层的二维超分子有机框架（bl-2D-SOF）的层级自组装构筑，在微米尺度上选择性地实现。

论文的通讯作者为余尚博、刘毅、马达、黎占亭，第一作者是杨波。

二维材料的性质和功能除了高度依赖于其单层结构和结构组分，其层数或层高及可控排布在层间电子、能量传输方面也具有重要作用。目前，已有多种技术方法用于构筑单层的二维聚合物材料，包括表面上或界面聚合法、溶液诱导的分层、溶液相共价自组装等方法。自上而下的剥离策略也已被应用于构建不同层数的二维单层石墨烯、金属有机框架和共价有机框架。然而，除了溶液相共价自组装的方法，大多数情况下得到的二维材料只能以固体形式存在，其大规模制备、表征和加工也依然充满挑战。二维材料的单层结构向双层结构的可控构筑，将为构筑三层甚至更为复杂的多层结构提供一种新的思路。

近日，复旦大学和上海有机化学研究所黎占亭团队与美国Molecular Foundry的刘毅研究员合作，通过葫芦脲[8]与锌卟啉基元的4-苯基吡啶基团的超分子包结作用，在水相中实现了单层的超分子有机框架（ml-2D-SOF）的构筑，并进一步利用线性双头基吡啶分子的配位导向的自组装策略，在水中实现了双层的二维超分子有机框架（bl-2D-SOF）的层级自组装构筑。邻近卟啉单元的吡啶氮被甲基化，利于削弱卟啉环的自身堆积或聚集。

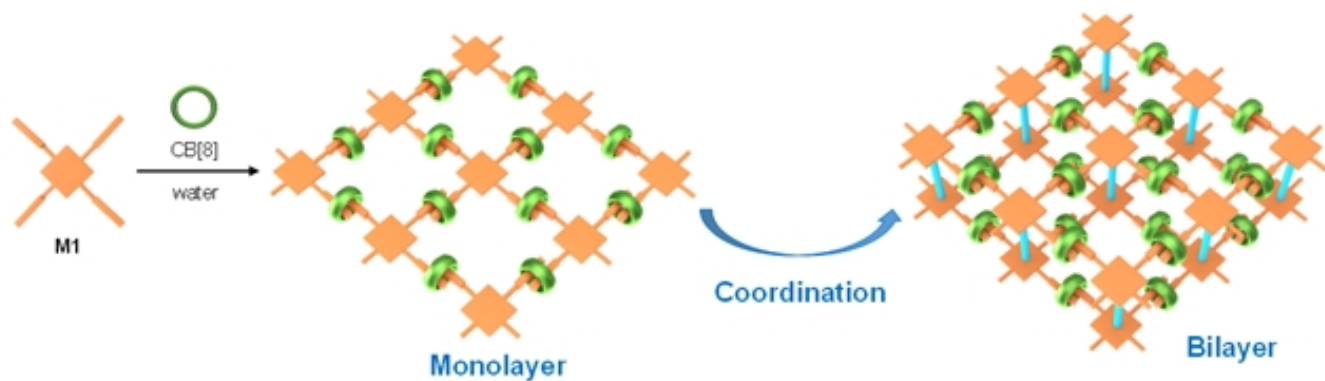


图1：单层的超分子有机框架（ml-2D-SOF）到双层超分子有机框架（bl-2D-SOF）的层级自组装构筑示意图。

等温量热滴定、核磁滴定、核磁扩散序谱、紫外可见光谱、动态光散射、单晶等技术对ml-2D-SOF和bl-2D-SOF在水相中的自组装表征实验表明：ml-2D-SOF和bl-2D-SOF在水中均能通过自组装构筑得到。

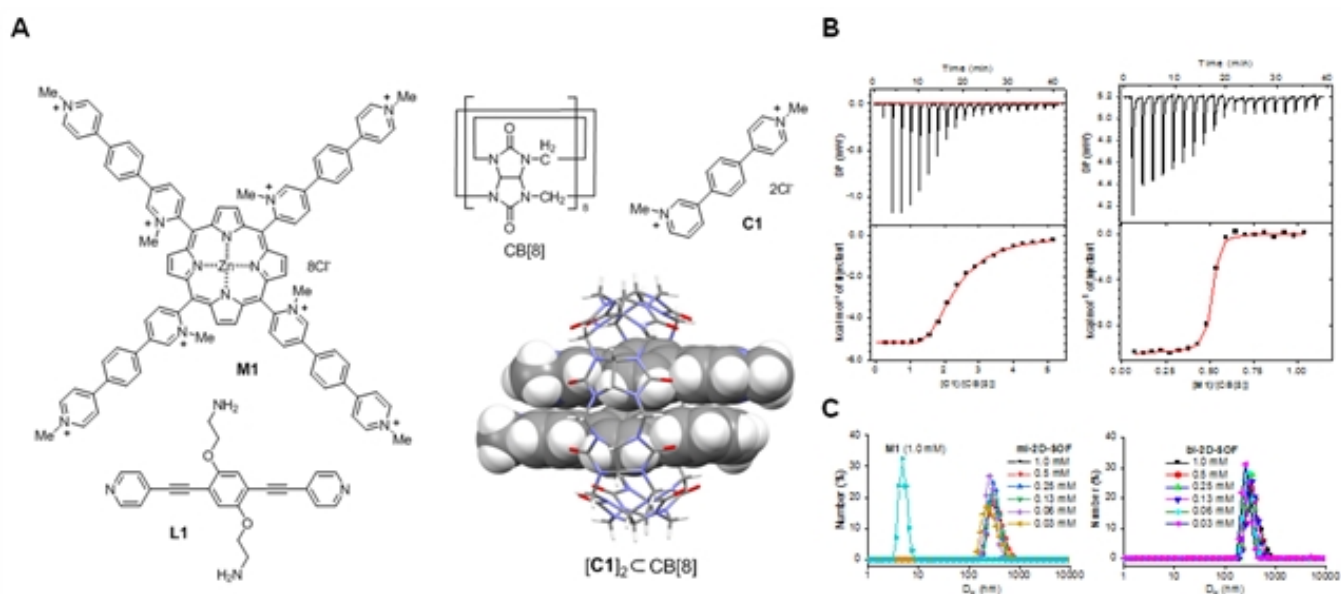


图2：自组装单体（M1，C1和L1）结构，以及于C1以及M1和CB[8]相互作用的等温量热滴定实验以及单层结构（ml-2D-SOF）和双层结构（bl-2D-SOF）溶液相中的粒径分布。

小角X射线电子散射（SAXS）的实验结果证实了单层超分子结构ml-2D-SOF和双层超分子结构bl-2D-SOF在溶液相和固相的中的有序性。透射电子显微镜（TEM）可以清楚的观察到ml-2D-SOF和bl-2D-SOF的微晶结构，其对应的选取电子衍射花纹图样与MaterialsStudio模型的相应晶面匹配。在TEM图中，也观察到了相对应的晶格条纹。这些结果均表明，在水相中自组装形成的ml-2D-SOF和bl-2D-SOF具有长程有序性，形成了水溶性的二维层状超分子有机框架。

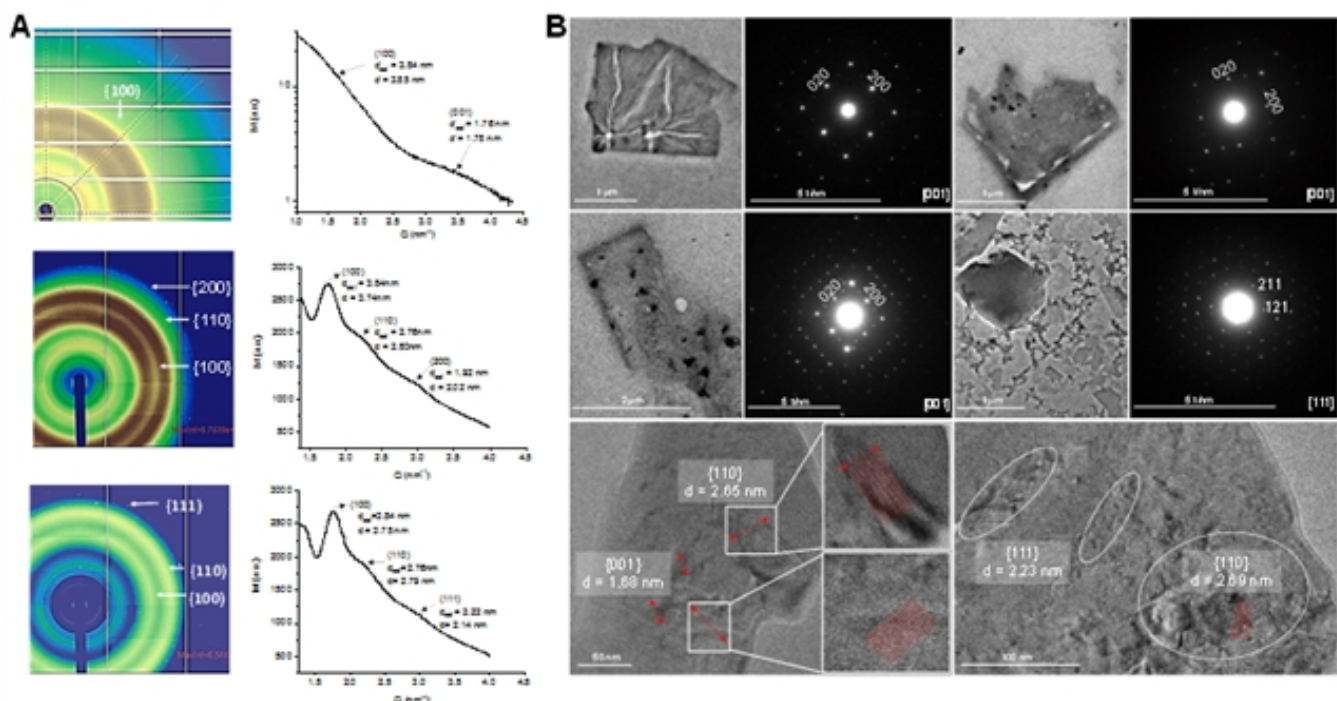


图3：单层的超分子有机框架（ml-2D-SOF）和双层超分子有机框架（bl-2D-SOF）溶液相和固相结构有序性表征。

最后利用旋涂制样技术通过原子力显微镜（AFM）证实单层结构ml-2D-SOF和双层结构bl-2D-SOF均形成了具有缺陷的大薄片状结构，可达到微米级。其中，ml-2D-SOF具有单层结构，其高度与CB[8]的高度接近；bl-2D-SOF具有双层结构，其高度约为CB[8]高度的两倍。

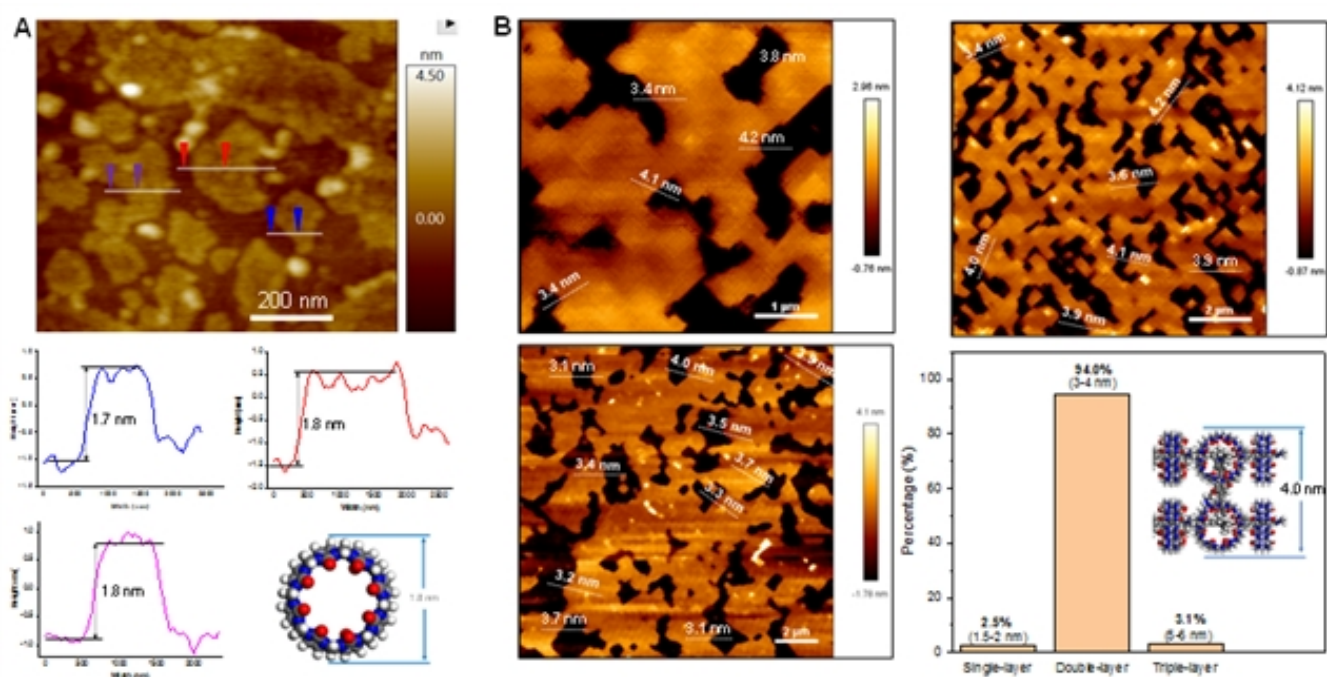


图4：单层的超分子有机框架（ml-2D-SOF）和双层超分子有机框架（bl-2D-SOF）的层高表征。

通过配位导向的协同性的自组装策略，实现了由单层超分子有机框架到双层超分子有机框架的层级自组装构筑，这为更多单层结构向双层结构的构筑提供新的思路。bl-2D-SOF的卟啉单元可有效抑制堆积从而形成微米级的双层结构，双层二维超分子聚合物的一个显著特征是其良好的水溶性，有利于后续的进一步修饰和功能化。另外，通过在卟啉中心引入不同配位数的过渡金属，可用于更为复杂的三层、甚至多层二维聚合物的可控构筑。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1002/anie.202112514>

作者：黎占亭等 来源：《德国应用化学》

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](https://www.iikx.com)转发