

分子编织综述与展望

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/17340.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！

分子编织综述与展望。2022年2月3日，华东师范大学David A. Leigh教授与张亮教授团队在Nature Materials上发表了一篇题为Molecular weaving的展望文章，回顾了近年来分子编织的发展，并探讨了该领域未来发展前景。

张志慧博士为论文第一作者，华东师范大学为第一完成单位。

编织是人类最古老的工艺手段之一，也是创造有序复杂材料过程中最持久、有效的方法之一。将一维股线编织成二维织物一直是工业技术进步的基础，其中的一维股线囊括了从直径为毫米的线（如芦苇、植物纤维等）到直径为几微米的线（如羊毛、棉花、合成聚合物、蜘蛛网等）。而相比之下，编织纳米级结构仍处于起步阶段。分子编织是指将一维的柔韧分子链有规律地编织成二维织物或三维网络。与宏观编织类似，分子编织材料通过周期性有序的纠缠使得股线机械相连，并且在编织的每个维度上都具有长程有序性。类似于传统纺织品，分子编织也可以制造性质与单独聚合物股线显著不同的聚合物。然而，宏观编织与分子编织也存在着根本差异，例如，在宏观编织物中，摩擦力和惯性维持着股线的排列，而在分子水平上，无规热运动将导致高分子链的显著蠕动，在没有相互作用（例如氢键、 π -堆叠、金属配位、阴离子键等）存在的情况下可能导致股线错位。

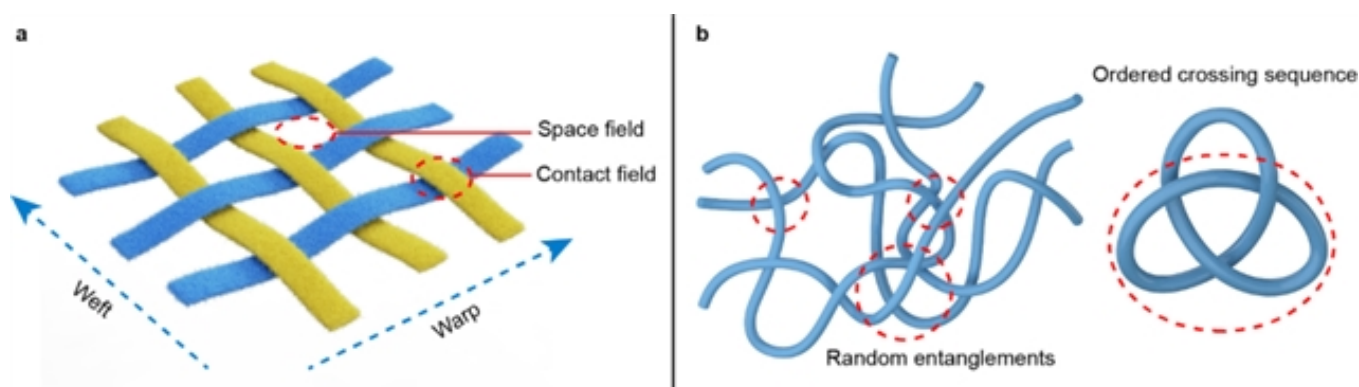


图1：(a) 宏观纺织物；(b) 无序缠结和分子31结中的有序缠结

早在1992年，在Sauvage开创性的金属模板合成[2]索烃后不到十年，Daryle H. Busch首次预测了基于金属配合物实现分子编织的可能性。几年后，Busch和当时的研究生Tim Hu

bin提到了交错排列分子的愿景，并首次提出了真正分子编织的概念。他们提到：化学家的终极目标编织互锁结构。他们还强调了编织一词只适用于具有多个缠结的由共价键连接的分子，而对基于氢键或者其他弱相互作用连接的固态结构则不适用。随着交错排列分子合成的发展，科学家有必要重新审视Busch-Hubin关于分子编织的概念。在分子水平上，动态可逆键同样允许高分子链相互穿过，而非共价相互作用在某些条件下可以限制高分子链的运动。热力学稳定性、模板作用以及单股聚合物链的动力学稳定性是影响编织结构的重要因素，是否由共价键连接并不是维持分子编织结构的决定因素。

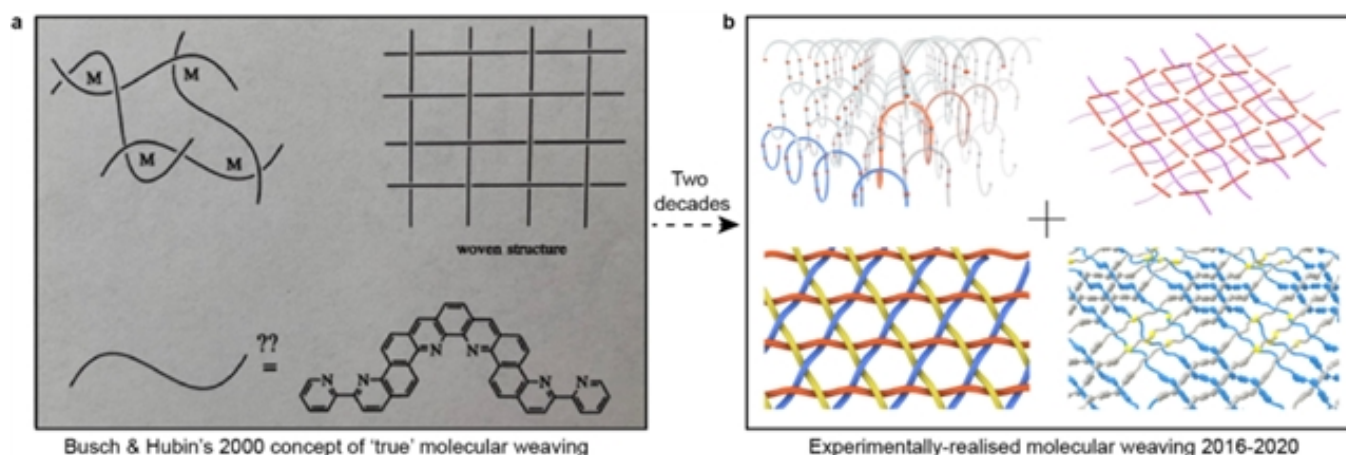


图2：(a) Busch-Hubin关于分子编织的设想；(b)近年来化学家们构筑的分子编织材料

基于打结和编织的相似性，合成分子结和高阶分子索烃的方法对构建编织材料中的有序纠缠行为具有重要的借鉴意义。例如，分子51结、大卫之星和819结中的前体都具有多个有序交叉点，而其拓扑排列则受连接片段、阴离子以及电子效应等因素的影响。例如，当联吡啶基团之间的连接子为-CH₂CH₂-时，五聚体或者六聚体为热力学产物；而阴离子的种类决定了环状螺旋的大小，同时决定了交叉点数；另外，连接子中氧原子的存在提供了立体电子效应的同时减少了1,4-CH空间位阻，两种效应都使得五螺旋是热力学稳定产物。由此可见，分子结和高阶索烃中的合成方法普遍适用于构筑包含不同拓扑行为的二维或三维分子编织材料。

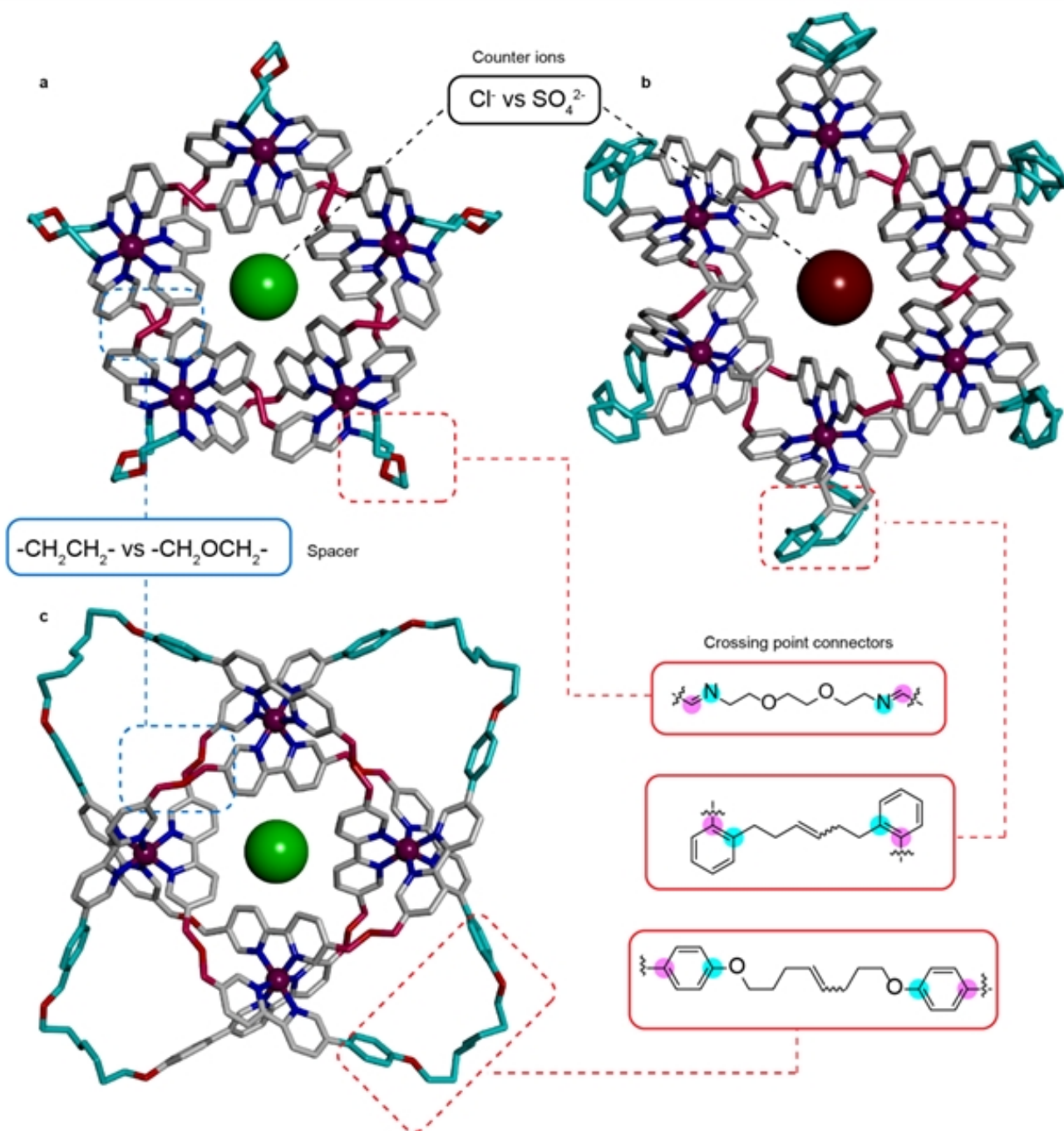


图3：分子结和连接的合成方法学(a)分子51结；(b)分子819结；(c) 大卫之星

结、针织、编织和无规缠结属于不同类型的机械受限体系，其中分子结中的缠结为受限于分子结内的短程有序缠结，而针织和编织中的缠结均为长程有序。多种理论表明缠结的存在对于高分子材料的机械以及动态性能均有显著影响。材料科学家们已经建立了管道模型、滑环连接模型、滑动弹簧模型和拓扑理论等理论模型用于模拟聚合物中缠结对其性质的影响。由于针对编织结构的理论模型尚未建立，因此我们希望可以借由对无规缠结的模拟帮助理解有序缠结对于材料性能可能带来的影响。其中拓扑理论将编织视为缠结在某维度的重复总和，且高分子链在编织网络内所受的限制可以等同于分子结内的拓扑限制。例如，平纹编织可以被视为3X3格子在平面内的无限扩展，而该3X3格子同时也是合成分子74结的前体。这表明了拓扑理论和缠结理论在模拟有序分子编织材料特性方面的潜在应用。

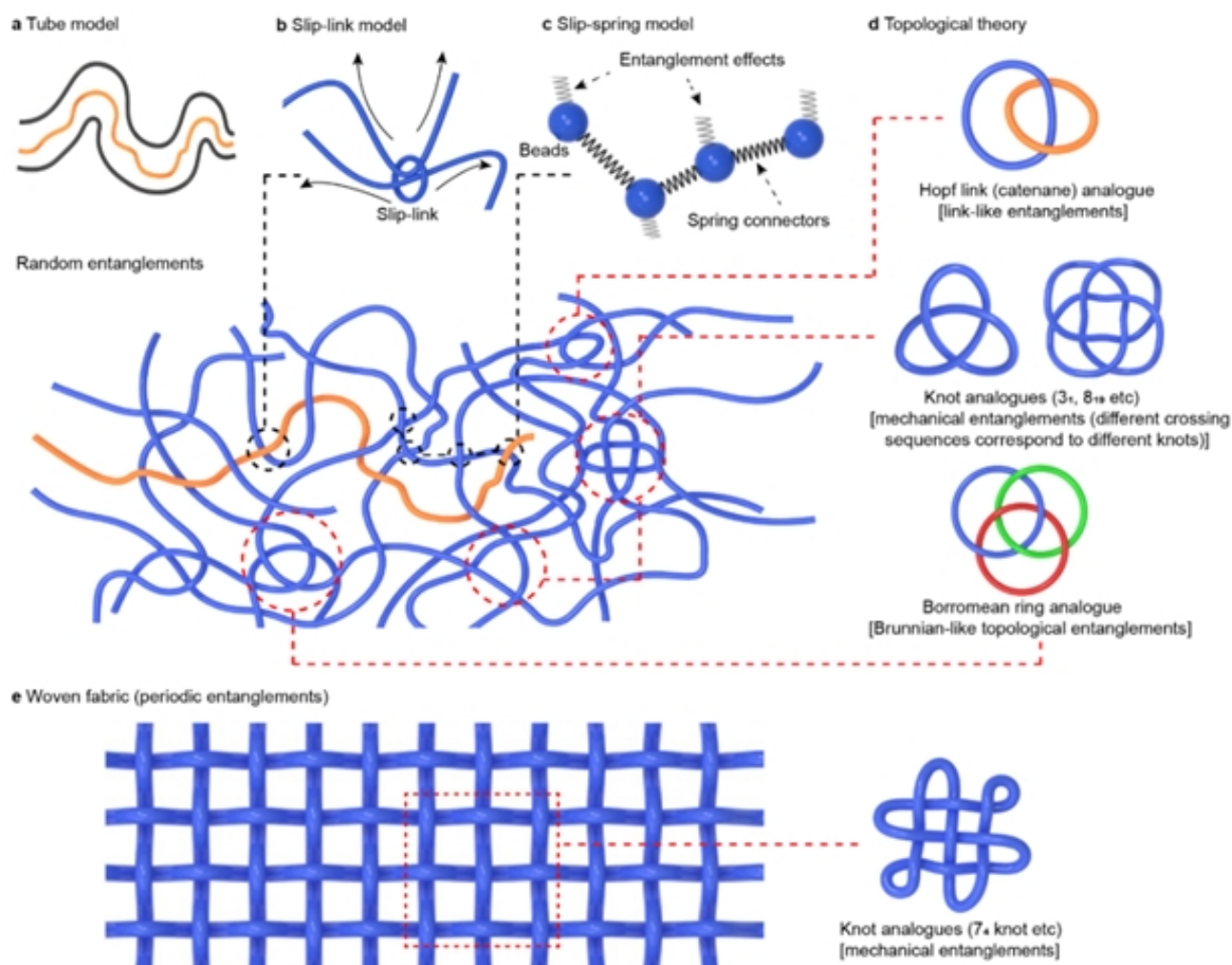


图4：(a)-(d) 对于无序缠结的理论模拟模型；（e）有序编织结构

过去几年中，化学家们已经开发了不同的策略来构筑分子编织类型的有机聚合物。2016年，Yaghi课题组通过网状化学的策略对基于Cu(I)-邻菲咯啉的螺旋状配合物和联苯胺通过亚胺缩合构筑了具有周期性缠结的三维COF（COF-505）。2017年，Wennemers组合成了一种基于 π - π 作用的超分子三轴kagome编织结构。除此之外，基于动态氢键的超分子编织网络也已被报道。非共价连接意味着股线原则上可以相互穿过而不受分子链间的机械限制，这一类的超分子织物有望被改进为分子编织材料的前体。Mayor小组使用分子有机框架（MOF）模板方法制备了二维编织聚合物网络，然而在去除金属模板的过程中，部分编织网络分解成了单独的聚合物链。2020年，Leigh课题组利用编织策略，通过二硫键将 3×3 网格聚合，成功构筑成二维编织材料。去除金属离子后的纯有机分子编织织物实现了Busch和Hubin三十年前提出的理想的分子编织结构。

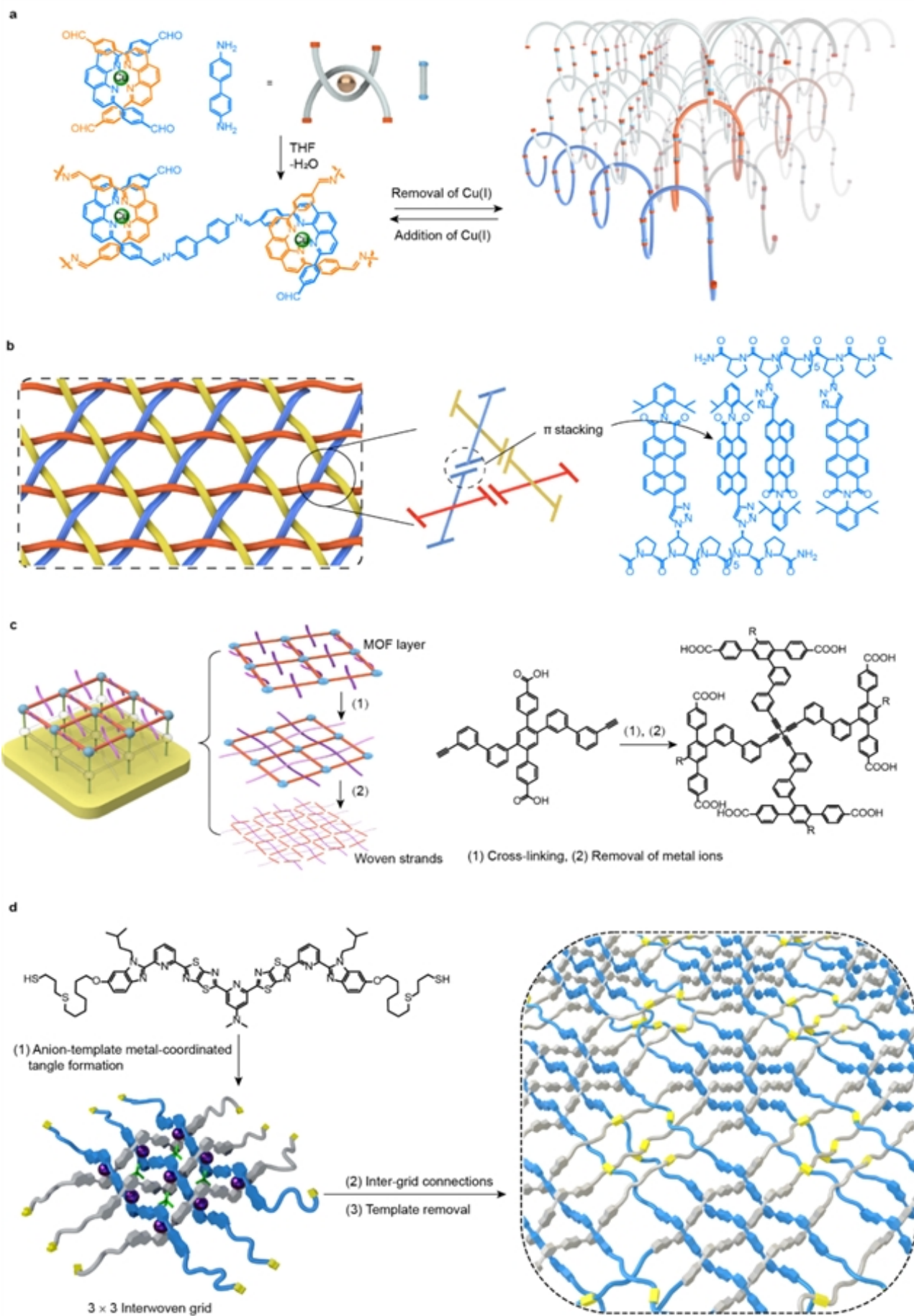


图5：分子编织材料的构筑策略：(a)网状化学策略；(b)超分子策略；(c)MOF模板策略；(d)镶嵌策略

以周期性有序缠结为基础实现分子织物的构筑标志着高分子科学与分子纳米拓扑学的交叉。随着分子编织材料的发展，是时候考虑这个新兴领域面临的直接的和长期挑战。除了优化和开发新的策略之外，还需要面临以下几个重要的挑战：

1 如何获得不同的编织图案，从不同成分的股线到最终使用相同成分的股线？

2 如何量化不同的编织图案、缺陷、股线刚度和股线间非共价相互作用对分子织物性能的影响？

3 引入额外的氢键、 π -堆叠或静电相互作用将如何改变编织结构的构象？

4 分子开关或马达能否用于驱动股线、缩短或延长特定部分，从而使二维分子编织织物折叠成不同的形状？

5 是否可以利用宏观片层诱导二维分子编织织物进行自组装？

6 2D和3D编织之间的根本区别和可能性是什么？

7 如何扩充编织结构（尺寸、形状、化学成分、附加官能团）？

8

是否有可能由人工金属离子伴侣诱导的聚合物链折叠成不同结的方式编织预先形成的聚合物链？

9 此类分子伴侣能否用于将单个1D聚合物链编织成通过周期性缠结保持形状的2D结构？

10 传统的聚合物（聚苯乙烯、PMMA、PET等）或类似的东西可以被编织或针织吗？

（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41563-021-01179-w>

作者：张亮等 来源：《自然-材料》

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