

科学家开发精准合成MOC新策略

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/26583.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！

科学家开发精准合成MOC新策略。近日，暨南大学化学与材料学院教授周小平和李丹团队开发出一种通过后合成修饰精准合成金属有机胶囊（MOC）的新策略，精确后合成修饰得到的异金属MOC能够选择性封装四面体阴离子。相关研究发表于《德国应用化学》。

MOC具有囊状结构和局域空腔，在催化、分离、传感、稳定活性物种，以及药物输送等领域有重要的应用前景。MOC的合成是由主要配位键驱动的。配位键的动态性质允许MOC结构在外部刺激下发生转变。然而，一部分转化是不可预测和无法控制的，这给MOC的实际应用带来了障碍。而后合成修饰策略为发展精准合成具有确定结构的MOC带来了新的契机。

论文第一作者、暨南大学博士生赖雅亮表示，后合成修饰是丰富金属有机笼功能和应用的一种有效策略，通常通过一些相互作用（包括共价键、配位键和其他超分子相互作用）在母体框架中引入新的基团与连续反应位点，从而定向地改善金属有机笼的物理和化学性质，实现新的功能。与共价修饰不同，配位后合成修饰策略要求母体结构中含有配位的不饱和金属位点。

周小平/李丹团队采用了一种新策略，首先设计合成金属配合物配体并含不饱和配位点与钇离子组装合成管状MOC1，然后通过配位后合成修饰法精准合成了两例分别包含双盖和单盖的MOC2-3。系统地研究了它们在溶液状态下的结构转变和主客化学性质，这些胶囊能够选择性地封装四面体阴离子。

该研究首先通过单晶X射线衍射与质谱对MOC1-3的结构进行了表征。随后，利用质谱监测探讨了胶囊2在不同的外部刺激下的结构转化行为。发现胶囊2在过渡系金属离子（例如Ag⁺）的作用下，能够逐步失去两个盖状的配体L2，结构转化为单盖胶囊3与无盖胶囊1，而加入Br⁻沉淀Ag⁺后，结构能够实现可逆的转变，回到双盖胶囊2。进一步的研究表明，pH也能够作为刺激因素诱导结构的转化。向胶囊2中加入对甲苯磺酸能够诱导结构转化为胶囊1，而加入三乙胺则可以实现可逆的转化。同时，阴离子的大小也能够精准地控制胶囊的结构。

作者系统地探究了这些结构对阴离子的结合能力，通过等温滴定量热实验发现这些胶囊对四面体型阴离子（ClO₄⁻，BF₄⁻，和ReO₄⁻）具有更强的选择性，对ClO₄⁻的结合常数最大，达到了3.99E 4 M⁻¹。理论计算表明胶囊空腔与阴离子之间的多重氢键作用以及范德华作用力是胶囊包封阴离子的主要驱动力。

论文通讯作者周小平表示，该研究展示了如何通过后合成修饰方法精准控制MOC的合成，这些后合成修饰的可逆性为创造各种功能性MOC提供了基本设计原则。这些胶囊分子是四面体阴离子客体的潜在载体，为设计可容纳各种阴离子的人工金属有机主体提供了一种有价值的策略。（

来源：中国科学报 朱汉斌)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1002/anie.202402829>

作者：周小平等 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