



新闻中心

重要新闻



图片新闻



学术交流



党群动态



综合新闻



科研进展



媒体扫描



当前位置 >> 首页 >> 新闻中心 >> 科研进展

● 科研进展

理化所在大环分子组装方面取得新进展

稿件来源： 发布时间：2023-02-24

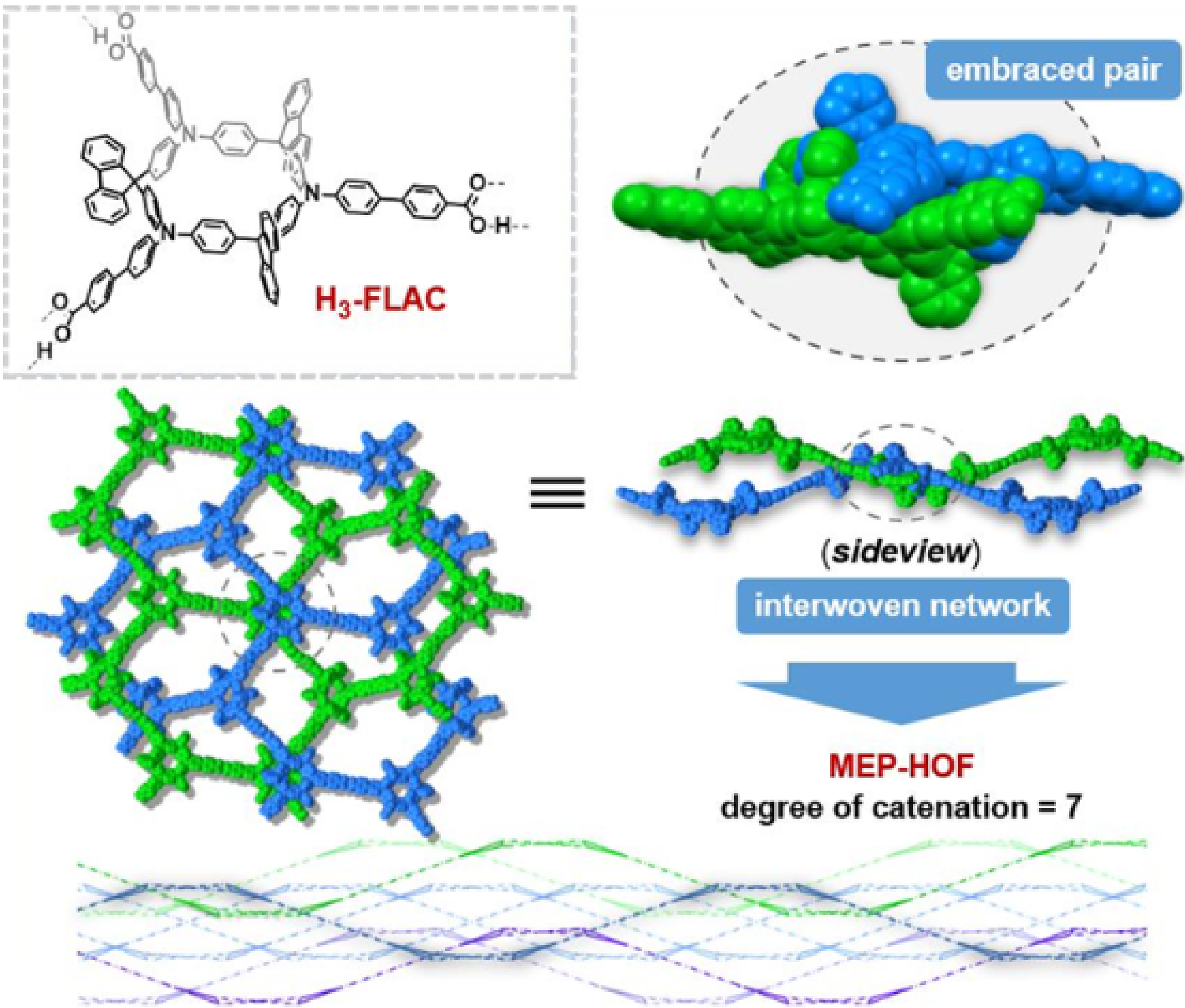
HOFs (Hydrogen-bonded organic frameworks) 是一类由分子间氢键组装形成的有序多孔材料。设计结构新颖的分子砌块单元可以构筑新型拓扑结构的氢键网络，是开发HOFs新材料的重要途径之一。目前绝大多数HOFs采用线形或支链形的小分子作为砌块单元，与之相比，利用大环分子作为砌块具有以下优点：1) 利用预组织、形状固定的刚性大环骨架结构，有助于提升组装效率；2) 大环的固有空腔、自适应构象以及多样的功能化位点可为组装结构带来超分子化学性质。尽管文献已报道了包括卟啉、冠醚等大环构筑HOFs材料的工作，但是其中大环仅作为连接节点参与框架的构筑，其超分子性质并未充分体现。

近日，中科院理化所超分子光化学研究中心丛欢研究员课题组与理化所肖红艳、清华大学张韶光、汕头大学詹顺泽等团队合作，在亚苄基氮杂环番骨架的径向修饰含羧基的刚性侧链（H<sub>3</sub>-FLAC），以此作为大环组装模块，通过轴向和径向的多层次组装，构建了具有八层互穿拓扑结构的三维氢键网络，并命名为MEP-HOF。

C<sub>3</sub>对称性的H<sub>3</sub>-FLAC在重结晶等条件下可以组装为有序的三维结构。单晶衍射测试表明，大环的亚苄基单元沿轴向延伸，可在多重C-H... $\pi$ 超分子相互作用的驱动下促进大环轴向组装，形成互相环抱的成对结构（macrocylic embraced pairs）。同时，通过羧基之间的氢键与邻近的3个H<sub>3</sub>-FLAC单元组装形成蜂窝状的二维网络。其中大环单元因轴向成对使得3个侧臂均与大环平面存在倾角，导致蜂窝状网络呈现波浪状周期性，每个大环单元均与相邻层中的大环单元形成互穿结点，得到每一层穿七层的三维网络。该结构具有良好的稳定性和可再生性，例如在水中能够保持框架结构的完整性，以及去除溶剂所导致的PXRD峰精细结构的消失能够通过简单的甲苯熏蒸得以恢复。

大环结构中亚苄基的修饰赋予了MEP-HOF优秀的荧光性能，固态下MEP-HOF量子产率为37.9%。此外，大环砌块的空腔可与硝基苯发生超分子作用，可实现在水相中高灵敏度和选择性的硝基苯检测，检出限为61.8  $\pm$  2.2 ppb，远低于农业用水中硝基苯最大允许浓度2000 ppb的中国国家标准。

本工作展现了大环分子作为多层次组装的砌块在构筑复杂拓扑网络方面的应用，为后续设计合成基于大环的超分子功能材料提供了新思路，以A polycatenated hydrogen-bonded organic framework based on embraced macrocyclic building blocks for fluorescence detection of nitrobenzene in water为题发表在*Journal of Materials Chemistry A*上。论文的第一作者是理化所博士生赵巾钦，研究工作得到了基金委、中科院、国家重点研发计划和理化所所长基金的资助。



大环砌块单元组装具有互穿拓扑结构的三维氢键网络

原文链接: <https://doi.org/10.1039/D2TA09379K>

