

多孔有机笼子

作者: [Roseleaves](#)

原文链接: <https://ld246.com/article/1639242216991>

来源网站: [链滴](#)

许可协议: [署名-相同方式共享 4.0 国际 \(CC BY-SA 4.0\)](#)

多孔有机笼子

// abstract

多孔材料在分子分离和催化等领域有着广泛的应用。

我们证明共价键合的有机笼可以组装成结晶微孔材料。

多孔性是预制的，是分子笼结构固有的，

而不是由无孔亚单元的非共价自组装形成的。

笼窗之间的三维连通性是通过改变化学功能来控制的，

这样既可以生产无孔组装体，也可以生产永久多孔组装体。

后者的表面积和气体吸收超过可比的分子固体。

其中有一个笼可以通过重结晶转化成多孔和非多孔的多种晶型，

其表观 Brunauer-Emmett-Teller 表面积分别为 550 和 23 $\mu\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 。

这些结果为自适应的多孔有机固体和预制分子孔扩展材料的模块化结构提供了设计原则。

// begin {document}

大多数分子在固体状态下有效地堆积，形成具有最小空隙体积的结构。

因此，与在催化、气体储存和分子分离方面有广泛的应用的扩展多孔网络相比，

具有传统永久孔隙的共价有机分子较少。

例如，有机包合物往往不稳定，无法逐客，通常不会保留永久的孔隙结构。

不符合这一规律的有机分子包括某些杯芳烃、碳纳米管、三邻苯二氧环三磷腈(TPP)、4-羟基苯基-2,3-三甲基铬、葫芦[6]脲，以及最近的一些二肽。

金属有机多面体还可以显示出永久性孔隙，

这表明在“分子面板”配位体中存在更大的孔隙潜力。

稳定的多孔有机分子在扩展网络方面可能具有某些应用优势。

例如，与网络不同的是，许多分子可以在溶液中处理。

这种方法的优点最近在具有固有微孔的聚合物上得到了证明，

这种聚合物可以从溶液中铸造成多孔膜。

此外，可溶的多孔分子具有丰富的衍生化学、“混合和匹配”组装策略，

以及通过重结晶和色谱等标准溶液相程序进行纯化的可能性。

多孔分子组装的非共价性质也为高应客材料开辟了道路。

主要的合成挑战是用非共价力制备永久多孔有机晶体，
这种力比共价有机框架之类的晶体网络的有向键合要弱得多。
我们证明四面体有机笼可以合成，然后脱溶剂生成多孔晶体，
吸附小气体分子，如氮，氢，甲烷和二氧化碳。
这些材料中的晶体孔隙是笼中的分子空隙和四面体的低效堆积的结果。
我们发现，孔的结构和连通性是由附着在笼顶点上的空间基团强烈指示的，
这样就有可能连接或断开共价笼中的分子空隙体积。
这为通过预制分子孔的合成定向组装制备高孔有机材料提供了新的设计原则。
我们预期我们的发现将促进全新材料的发展，
如多孔液体和通过多种晶型间的相互转换显示多孔性“开/关”的结构。
这些概念来自于笼的单分子特性：它包含固定的预制共价空隙，
而不是像杯芳烃那样由动态自组装过程产生空隙。
与配位多面体不同，这些笼状材料完全是有机的，
完全由共价的 C-C , C-H , N-H , C-N 键组成。
均苯三甲醛，分别与1,2-乙二胺、1,2-丙二胺和(R,R)-1,2-二氨基环己烷，
经[4 + 6]环酰化缩合，合成了三个亚胺连接的四面体笼，
分别是 $\mu\{792 \text{ g mol}^{-1}\}$ 的笼子 1、
 $\mu\{876 \text{ g mol}^{-1}\}$ 的笼子 2、
 $\mu\{1,118 \text{ g mol}^{-1}\}$ 的笼子 3。
合成在室温下进行，除了溶剂外，不需要额外的模板。
产物直接结晶成固体而分离，并用单晶 X 射线衍射表征。
例如，1 在单斜空间群 $C2/c$ 中由乙酸乙酯结晶为
溶质 1 : 2.5 乙酸乙酯，每个不对称单元包含一个笼型分子。
溶质 1 中笼型和间隙型乙酸乙酯溶剂分子的
范德华堆积系数分别为 57.7% 和 57.3% ;
也就是说，根据原子的范德华半径计算，
溶剂客体填充了材料中大约 57% 的潜在自由体积。
这遵循了“55% 的溶液”，其中有人假设，

55% 的填充代表了封装的客体的熵自由

和主客体之间密切接触所获得的焓增益之间的最佳折衷。

笼 2 由乙腈在三维空间群 $P\bar{3}$ 中结晶，而

笼 3 由二氯甲烷或氯仿作为溶剂结晶，具有立方对称 $F4_32$ 。

通过热重分析仪中缓慢升温或在空气中简单加热，

材料完全溶出，得到晶体产品 1 – 3。

对 2 来说，乙腈溶剂在环境条件下约 30 分钟内自然丢失(补充图S14-S19)；

3 在热脱溶剂后保持原有的晶体结构和对称性；

而 1 的晶体在缓慢加热去除溶剂后发生了晶体到晶体的转变，

形成了单斜晶型的 $P2_1/c$ 对称性，同时单胞体积减小了12%。

由 X 射线衍射确定的1 - 3的结构如图1所示。

粉末 X 射线衍射数据与单晶衍射模拟数据相关联(补充图S22-S24)，

从而表明块材料在结构上代表了所选分析的单晶。

1 – 3 的核心笼结构为四面体对称(点群 T)的。

平面三重对称的4个 $C_6(CN)_3$ 单元由6个脂肪族1,2-二胺部分连接。

由此产生的笼子 1 – 3 各有四个近似三角形的窗口，有效直径分别为

$\{5.8, 6.1, 5.8 \overset{\circ}{A}\}$ ，

按从窗口的中心到三个芳烃氢计算半径

(小于氢的范德华半径的一半，见补充图S21)。

笼子的刚性结构将六个边基团锁在一个交错构象中，具有固定的外/内位点。

因此，笼子是手性的，六个边是光学等价的。

分子 1 – 3 在链子外位点的空间位阻基团上表现出不同。

Cage 1有未功能化的乙烯顶点，而Cage 2每个顶点有一个外甲基基团(用绿色表示)。3的顶点由相对大的环己基组成(红色)。需要注意的是，笼2可以作为四个不同的异构体存在，具有不同的外甲基排，正如甲基在外位点上的位置紊乱所表明的那样(补充图S20)。