



固相分子自组装及其材料

郭佳晨, 黄建滨, 阎云*

北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: yunyan@pku.edu.cn

收稿日期: 2023-01-16; 接受日期: 2023-03-10; 网络版发表日期: 2023-06-09

国家自然科学基金(编号: 22172004, 21972003)资助项目

摘要 分子自组装通常在溶液中进行, 形成微纳尺度的分散结构, 在纳米医药等领域发挥着重要作用。但基于溶液相分子自组装一般无法形成连续的自支撑材料, 使得分子自组装原理无法在更广阔的材料领域发挥理论优势。最近, 本课题组在国际上首先提出了分子在固相中自组装的研究思想, 并利用沉淀中微纳尺度的聚集体颗粒具有自发融合以降低体系界面能的趋势, 实现了分子在固相中的自组装, 实现了连续自支撑的分子自组装薄膜的宏量制备, 使分子的有序排列方式与宏观材料的性能控制紧密相连。本文总结了本课题组近年来的工作, 主要介绍了固相分子自组装的原理、方法及固相分子自组装薄膜材料特有的优异结构性能, 包括自修复、抗疲劳、湿度响应的张力、吸油、圆偏振发光、室温磷光、白光荧光等, 并展望了固相分子自组装未来的发展空间。

关键词 固相分子自组装, 宏观连续材料, 超分子薄膜, 两亲分子, 沉淀, 压力

1 引言

分子自组装是自下而上创造新材料的重要手段^[1-4]。由于材料的性能与结构基元的堆积方式密切相关, 通过控制分子的自组装方式有望获得具有先进功能的材料^[5-7]。传统的分子自组装通常在溶液中进行, 大多形成纳米或微米尺度的介观材料^[8,9]。在过去的20年中, 世界范围内各种微纳结构的分子自组装材料已经获得了长足发展^[10-14], 但经由分子自组装获得微观结构有序、宏观连续的材料还存在巨大的挑战。一个重要原因是分子在溶液中自组装到一定尺度后, 由于扩散系数的降低和组装体间的水化斥力, 很难进一步聚集形成宏观连续材料; 若组装体在溶液相中发生聚

集, 通常形成无定形沉淀, 其中分子有序排列的微区依然在微纳尺度, 无法形成大面积连续的分子排列, 难以充分体现“组装”赋予材料的优异性能^[15-17]。

近年来, 本课题组^[18]提出了在固相中进行分子自组装的新思路。该方法利用微纳颗粒体系表面能高、具有自发融合以降低表面能的趋势, 在固相中促使分子发生重排, 消除界面, 实现分子在固相中的组装, 获得微观有序、宏观连续的自支撑材料。本文总结了本课题组近年来的工作。

2 溶液相分子自组装与结晶过程的相似性

分子在溶液相的自组装过程与传统的结晶过程有

引用格式: Guo J, Huang J, Yan Y. Solid phase molecular self-assembly and its materials. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1077-1087, doi: [10.1360/SSC-2023-0019](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0019)

着很强的相似性^[19,20]。首先, 类似于结晶过程的多中心成核^[21,22], 小范围内的分子会在热运动中彼此接触聚集, 形成初级组装结构(图1)。进一步, 类似于晶核的生长和熟化, 未形成组装结构的单体分子会逐步参与组装, 而已经参与组装的分子也有可能重新进入溶液^[23], 从而实现小尺寸组装体的解聚以及大尺寸组装体的生长。另一种实现尺寸增长的途径是微纳米粒子彼此之间的结合, 在传统结晶中由于这一过程可以减小界面, 通常是热力学有利的; 在分子自组装中, 初级组装体表面携带同种电荷或水化、形成机械强度较高的界面膜、或由不易互穿的大分子包覆, 都可能阻碍其彼此之间的聚并或进一步组装, 从而获得介稳性, 使产物停留在微纳尺度^[24,25]。蒸发溶剂可以增大微纳米粒子的浓度, 迫使其跨越能垒进一步聚集形成宏观相, 但各基元间的亲和性未得到本质上的提升。即使有些体系能够形成连续自支撑的薄膜结构, 但薄膜中分子有序排列的区域依然在微纳尺度。有时, 大量溶剂分子脱离体系时带来的复杂传质过程也可能会破坏组装体的有序堆叠甚至初级组装体自身的结构^[26], 使得材料性能缺乏均一性与有序性。因此, 从溶液相出发, 理论上无法突破“微纳尺度魔咒”, 难以获得理想的连续自支撑的分子自组装材料。

3 固相中分子自组装的可行性

由溶液相分子自组装的特点可知, 获得连续自支撑的分子自组装材料需要克服微纳结构之间的斥力。在固体中, 微纳尺度的颗粒之间通常自发聚结成块儿, 常见的实例是奶粉、化肥等结块儿现象。从分子尺度来看, 结块儿的本质是颗粒吸潮后, 表面层分子溶解, 获得足够的扩散能力; 由于分子之间存在特定的相互作用, 扩散的分子自发在相邻颗粒间组装, 水分蒸发后, 重新组装的分子就成为相邻颗粒之间的“桥梁”, 引起结块儿^[27,28]。在热力学上, 吸潮水化分子扩散是熵增过程; 而组装引起的结块儿减小体系界面, 从而降低体系能量^[29]。在动力学上, 由于非共价作用较弱, 分子之间可以发生相对移动。特别是当微量溶剂存在时, 固相中的分子排列相对松散, 具有一定的活动空间, 分子和粒子的自发扩散能力都得到加强^[30]。因此, 固相中分子组装是热力学和动力学都允许的, 理论上是可行的。

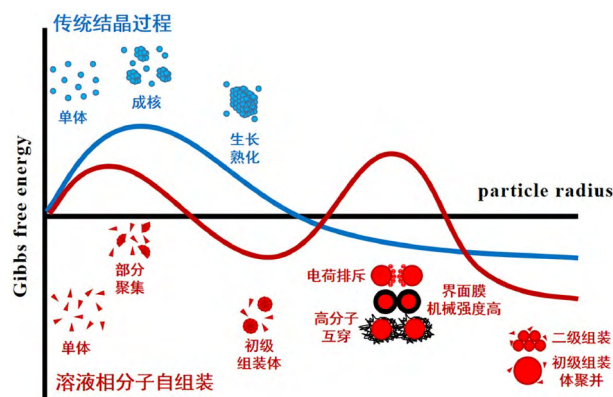


图1 溶液相分子自组装与传统结晶过程的比较^[21,22] (网络版彩图)

Figure 1 Comparison between solution phase molecular self-assembly and traditional crystallization process^[21,22] (color online).

4 固相分子自组装三要素

与溶液相分子自组装相比, 固相中分子扩散能力显著降低, 因此, 在固相中发生分子组装需要满足以下三个要素(图2a)。(1) 固相必须是具有自组装能力的分子形成的沉淀。最简单的理想固相是两亲分子与反电荷(或与之有氢键作用)的高分子所形成的沉淀。两亲分子在溶液中能够形成胶束、囊泡、液晶等多种结构, 人们对其已经研究得非常成熟^[31,32]。通过加入反电荷聚电解质或可与之形成氢键的高分子, 就能通过桥连、去水化等作用形成沉淀。由于这样的沉淀中两亲分子通常以胶束、囊泡或双层形式被高分子链串联起来^[33], 当两亲分子发生重排时, 就可以通过高分子链的连接形成宏观连续材料。(2) 微量水。一方面, 水分子可以利用其极性以及形成氢键的能力短暂稳定两亲分子单体和高分子的静电、氢键作用位点, 利于预组装结构解聚乃至两亲分子与高分子的分离, 减小分子扩散、重排、重新自组装所需跨越的能垒; 另一方面, 水可以增大分子活动空间, 促使分子迁移与重新定向。(3) 压力。微观上看, 由于固相中粒子与分子的迁移能力很小, 所以需要通过施加压力的方式缩小粒子间的距离, 促使它们彼此接触相连。

本课题组^[18,34]的工作证实, 通过对新制备的离子型表面活性剂和反电荷聚电解质的湿润沉淀施加温和压力, 可以促使其自发形成连续的透明薄膜(图2b)。其中分子形成六方或层状有序堆积, 赋予薄膜偏光性, 而且分子的有序程度随压力的增加而增大。当沉淀完全

干燥后, 无论施加多大的压力都难以形成连续透明的薄膜(图2c), 说明微量水在促进两亲分子扩散、减小界面的过程中发挥了重要作用. 类似地, 若没有向新制备的湿润沉淀施加压力, 其也不会自发转化为透明的薄膜, 说明施加压力、缩短分子扩散的距离同样非常重要. 理论计算结果证实^[35], 压力和水都会显著促进沉淀中初步聚集体的扩散.

5 固相分子自组装材料的优异性能

5.1 自修复和循环再生能力

随着低碳社会理念在全球受到持续关注, 具有自修复和循环再生能力的材料引起人们越来越多的重视^[36-39]. 由于固相分子自组装材料是通过分子在固体中自发重排以降低界面能实现的, 在受到损伤时材料沿着作用力弱的分子间断裂, 不会破坏形成分子的共

价键, 因此材料碎片在水存在下依然可以通过相同的分子重排过程恢复如初, 以便再次使用, 且再生或修复后的性能与初始材料相似, 不会下降. 我们的多项工作表明^[18,34,40,41], 小分子表面活性剂与反电荷聚电解质形成的超分子材料均可在水浸润的条件下将碎片重新压成新的薄膜, 且膜的机械性能、透光性等都与初始薄膜相似. 例如, 十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)与藻酸丙酯的硫酸酯钠盐(PSS) (图3a)、聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)与脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES) (图3b)、海藻酸钠(SA)与DTAB (图3c), 成膜与否与所用分子的自身结构没有直接关系, 说明自修复与循环再生是这一类材料固有的性质.

5.2 可循环再生的吸油材料

海上漏油事件频繁发生, 给自然环境和海洋生物带来了巨大灾害^[42,43]. 由于两亲分子具有疏水尾链,

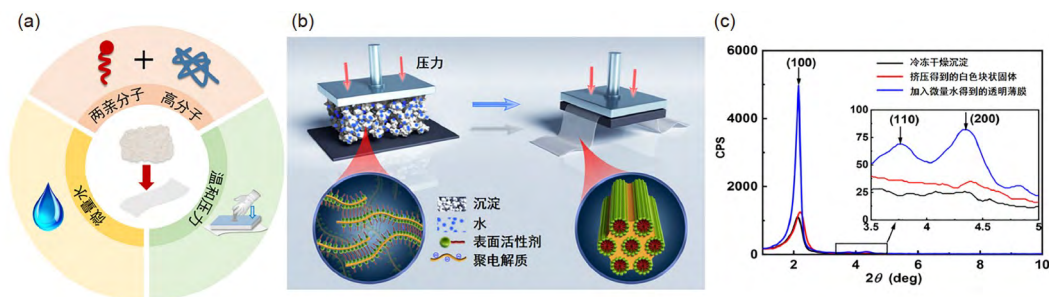


图2 (a) 固相分子自组装的三要素; (b) 固相分子自组装材料制备过程示意图^[18]; (c) 冻干沉淀、压制白块和透明薄膜的XRD谱图^[34] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Three elements of solid phase molecular self-assembly. (b) Schematic diagram of solid phase molecular self-assembly material preparation process^[18]. (c) XRD patterns of the freeze-dried precipitate, condensed white cake, and transparent film^[34] (color online).

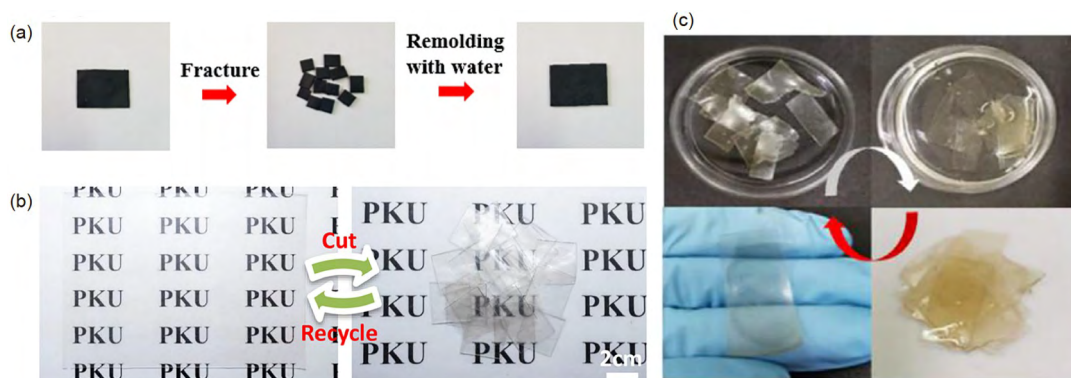


图3 (a) DTAB-PSS-CNT-urea薄膜的可再生性^[40]; (b) PDDA-AES薄膜循环回收过程^[34]; (c) SA-DTAB薄膜的再生过程^[41] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Renewability of DTAB-PSS-CNT-urea films^[40]. (b) Recycling process of the PDDA-AES films^[34]. (c) Regeneration process of SA-DTAB films^[41] (color online).

得到的固相分子自组装材料中也存在相应的疏水区,特别是双十四烷基二甲基溴化铵(DTTAB)等含有双尾链的表面活性剂可以形成体积更大的疏水区,因此可通过相似相溶原理迅速(5 min)捕获油污(图4d)^[44]。值得一提的是,水源的污染程度和含盐量不会对吸油能力有明显的负面影响(图4e),甚至在NaCl溶液中的吸油容量(237.1%)相比纯水(220.0%)有略微提升,这是因为NaCl可以在一定程度上屏蔽高分子与表面活性剂间的静电相互作用,使得薄膜结构较为松散而不致完全破坏,因此在含盐量较高的海水中有更广泛的应用前景和实用价值。除此之外,该吸油材料由于具有再生能力,可以在吸油-脱油循环中反复使用(图4g)。

5.3 自(湿度)驱动形变材料

由于两亲分子参与形成的固相自组装材料同时存在亲水、疏水区域,薄膜具有一定的吸水能力,而水在膜表面、内部的扩散速度又有所不同。表面层可以迅速发生水化,但水分子在膜内的扩散因为疏水层的存在而受阻^[41]。于是,当薄膜两侧的湿度不同时,内部会形成水的扩散梯度,从而导致张力的产生,因此膜在湿度刺激下可以自发形变,向干燥一侧弯曲(图5a)。薄膜一侧的湿度越大,形变越大。利用膜的这一性质,可以

制备自驱动皮肤湿度检测仪。当膜与皮肤接触时即可通过探测皮肤表面水蒸气发生形变(图5b),无需外界电源驱动,还具有便携的优势。同时这一形变是可逆的,因此可以反复使用(图5c)。

5.4 抗疲劳湿度传感器

通过静电作用形成的固相分子自组装材料具有极强的吸湿性,可以用来做灵敏的湿度传感器。我们通过共沉淀法将碳纳米管沉积在固相自组装薄膜中,得到的薄膜具有优异的导电性质^[40]。由于其导电性来源于碳纳米管之间的接触,湿度高时,材料柔韧,碳管之间接触良好,膜的导电性非常好;而当湿度降低时,碳管之间接触不良,电阻增大,导电性降低(图6c)。据此,可以制备灵敏的湿度传感器,甚至能区分口音不同的呼吸频率,并进一步区分说出的单词或句子(图6d)。由于该传感器以湿度变化引起的电流变化率($\Delta I/I_0$)为输出信号,与膜的面积没有关系,当膜被破坏时(如存在面积占50%的孔洞),输出信号不受影响,因此表现出抗疲劳损伤的特点。

5.5 诱导高分子规整折叠

高分子链的结构在材料中很难控制,导致很多性

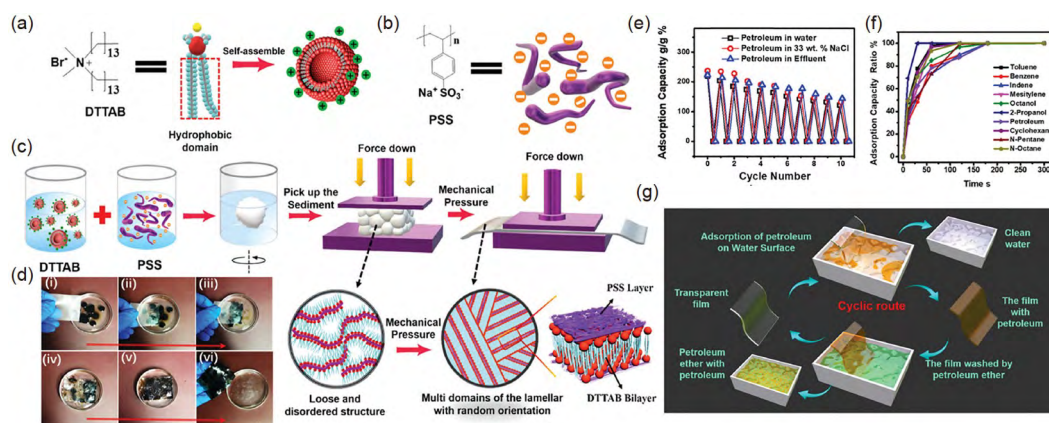


图 4 固相分子自组装DTTAB-PSS薄膜吸油材料^[44]。(a) DTTAB的化学结构及DTTAB自组装成囊泡。(b) PSS的化学结构。(c)生成DTTAB-PSS薄膜的过程示意图,以及施加压力后由PSS和DTTAB形成的层状结构。(d)使用DTTAB-PSS薄膜的吸油过程的照片。(e)分别对DTTAB-PSS膜在去氧水、33 wt% NaCl溶液和含尘较多的脏水中吸附石油的能力进行循环试验。(f)DTTAB-PSS膜对石油和有机溶剂的吸附效率率曲线。(g)用于石油吸附的回收膜的程序示意图(网络版彩图)

Figure 4 Solid phase molecular self-assembly DTTAB-PSS film oil absorbing material ^[44]. (a) The chemical structure of DTTAB and the self-assembly of DTTAB into vesicles. (b) The chemical structure of PSS. (c) Schematic illustration of the process used to generate DTTAB-PSS films and the lamellar structure formed from PSS and DTTAB after the application of mechanical pressure. (d) Photographs of the oil adsorption process using the DTTAB-PSS film. (e) Recycling test of the adsorption capacities of the DTTAB-PSS film for petroleum in DI water, 33 wt% NaCl solution, and dirty water containing much dust, respectively. (f) Efficiency curves for the adsorption of petroleum and organic solvents by DTTAB-PSS films. (g) Schematic diagram of the procedure used to recycle the film for petroleum adsorption (color online).

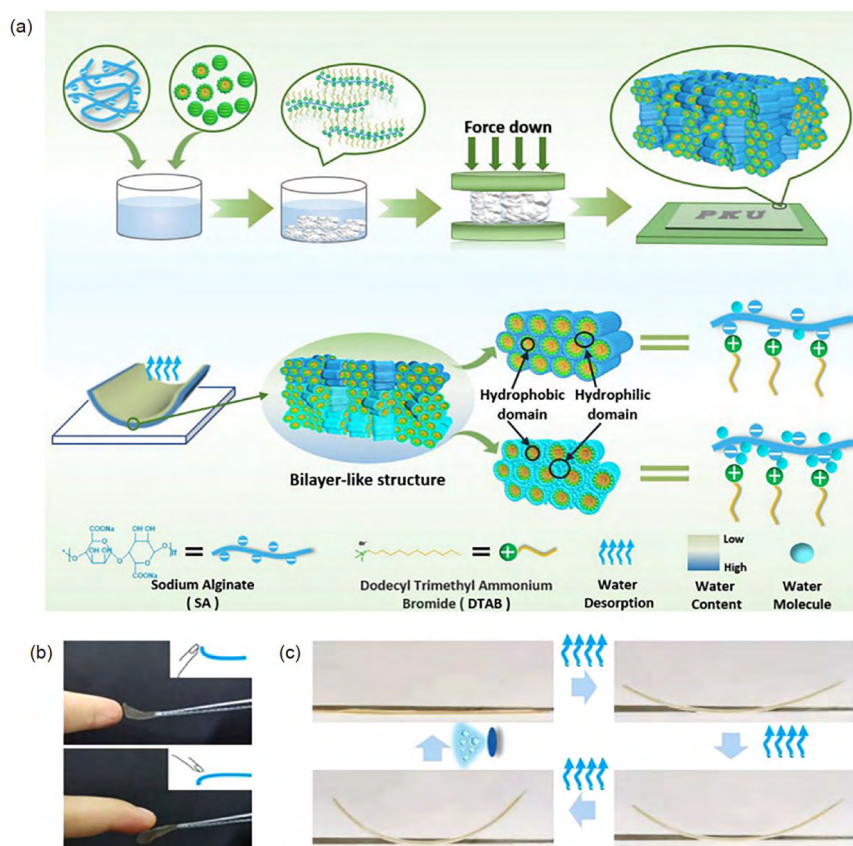


图 5 固相分子自组装PDPA-AES自驱动形变材料^[41]. (a) 薄膜的制造过程和水驱动弯曲的机理示意图. (b) 薄膜以几毫米的距离抵靠着接近的手指弯曲的照片. (c) SA-DTAB薄膜的可逆弯曲行为(网络版彩图)

Figure 5 Solid phase molecular self-assembly PDPA-AES self-actuated deformation material [41]. (a) Schematic illustration of the fabrication procedure of the film and the mechanism of moisture-driven actuation. (b) Photos of the film bending against an approaching finger at a distance of a few millimeters. (c) The reversible bending behavior of the SA-DTAB film (color online).

质无法开发. 例如, 聚赖氨酸(PLL)目前只能应用于可降解材料领域, 却对其手性无法利用, 因为杂乱无章的链构象使得手性中心无法有序排列, 因此无法获得宏观材料的手性. 由于两亲分子油酸(OL)在固相分子自组装中形成整齐排列的二维阵列, 每个头基与反电荷聚赖氨酸头基配对, 迫使聚赖氨酸链发生规整折叠(图7b), 产生手性^[45]. 而且聚赖氨酸在聚集后可以实现簇发光(CTE), 该蓝色荧光立即成为圆偏振光(CPL), 发光不对称因子(g_{lum})可达 -0.016 , 为发展圆偏振发光材料提供了新的思路. 更进一步, 聚赖氨酸可以通过Förster共振能量转移将能量传递给掺入薄膜的荧光素钠(FS)染料分子, 并实现手性传递(图7c, d), 发射出黄色圆偏振光($g_{lum}=-0.018$), 为构筑多色圆偏振发光材料提供可能.

6 固相分子自组装的拓展

由于发生固相分子自组装的首要条件是形成沉淀, 两亲小分子也可以被高分子取代, 即利用携带反电荷的聚电解质或可以形成氢键的高分子亦能得到沉淀并进一步制成薄膜.

6.1 基于高分子沉淀的优异力学薄膜材料

薄膜材料的力学性能往往是其他功能有效发挥的前提保障, 多数高分子由于具有柔软的链段而导致其材料机械性能不佳, 操作过程中易损坏, 难以延长使用寿命. 吉林大学孙俊奇、刘小孔^[46]的工作表明, 高分子之间可以通过静电吸引、氢键、配位、疏水等非共价相互作用, 促使材料内部形成均匀分布的纳米聚

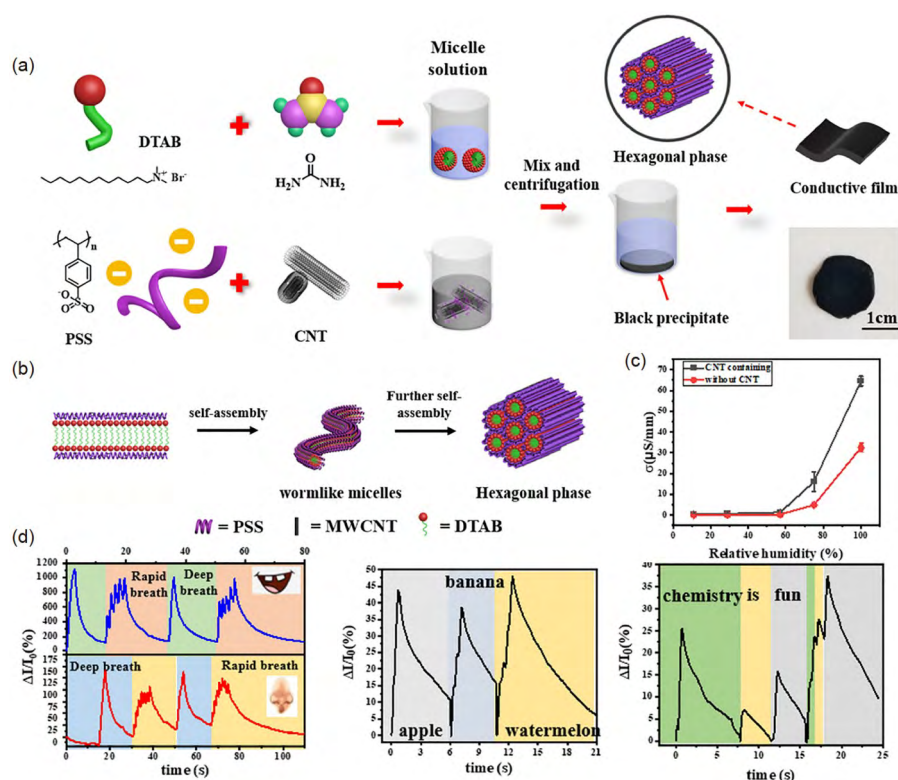


图6 固相分子自组装DTAB-PSS-CNT-urea薄膜湿度传感器^[40]. (a) 薄膜制作过程示意图. (b) DTAB-PSS-CNT-urea成膜过程的系统说明. (c) 有和没有碳纳米管的薄膜电导率与储存湿度的关系. (d) 嘴(上)和鼻子(下)不同呼吸频率的响应曲线. 薄膜能够区分不同的单词和句子(网络版彩图)

Figure 6 Solid phase molecular self-assembly DTAB-PSS-CNT-urea film humidity sensor [40]. (a) Schematic illustration of the fabrication procedure of the film. (b) Systematical illustration of the DTAB-PSS-CNT-urea film formation process. (c) Relationship between film conductivity (with and without CNTs) and storage humidity. (d) Response curves of mouth (upper panel) and nose (lower panel) with different breathing rates. Film is able to distinguish different words and sentences (color online).

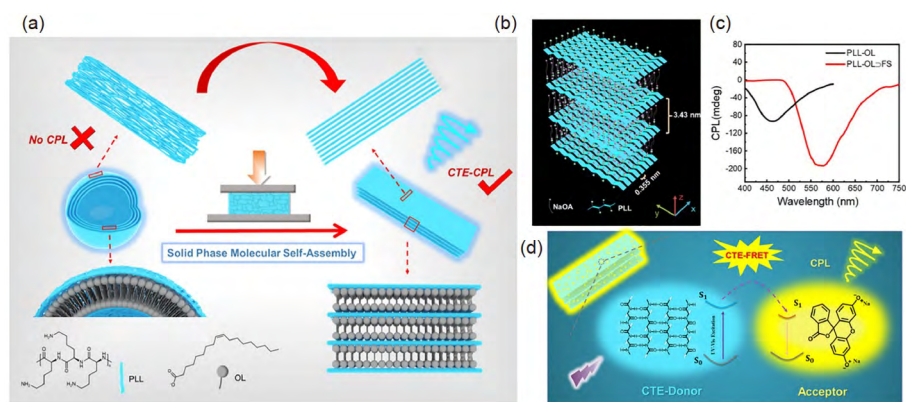


图7 固相分子自组装PLL-OL圆偏振发光材料^[45]. (a) PLL-OL的固相分子自组装示意图. (b) PLL-OL自组装多层有序结构示意图. (c) PLL-OL薄膜和PLL-OL/FS薄膜的CPL光谱($E_x = 342$ nm, FS: 0.87%). (d) PLL-OL膜的CTE供体和分子受体FS之间通过FRET (Förster共振能量转移)的能量转移和CPL的产生(网络版彩图)

Figure 7 Solid phase molecular self-assembly PLL-OL circularly polarized luminescent materials [45]. (a) The schematic illustration of the solid phase molecular self-assembly of PLL-OL. (b) Chematic illustrations of PLL-OL self-assembled multilayer-ordered structure. (c) CPL spectra ($E_x = 342$ nm, FS: 0.87%) of PLL-OL film and PLL-OL/FS film. (d) Energy transfer and the generation of CPL via the FRET (Förster resonance energy transfer) between the CTE donor of PLL-OL film and the molecular acceptor FS (color online).

集体, 不仅可以起到交联的作用, 还可作为硬的纳米填料, 显著增强体系的强度、刚性、韧性以及弹性(图8).

6.2 基于高分子沉淀的优异电学结构材料

由于反电荷聚电解质在水中析出沉淀时, 总会有一些离子残留其中, 因此合成的薄膜材料自发地具有离子导电性. 我们的工作发现, 阳离子聚电解质PDDA与阴离子聚电解质阴离子聚丙烯酰胺(APAM)和聚谷氨酸钠(SPG)共同组成的沉淀, 经固相分子自组装后形成的PAS薄膜具有纳米和微米的多级孔道(图9b), 这有利于水和离子的超快传输^[47]. 当两片薄膜垂直靠拢时, 尽管只有非常小的接触面积, 仍然可以实现电流流通(图9c). 且薄膜存在自修复性能, 因此使用中造成的破损并不影响信号传导. 除此之外, 薄膜在皮肤表面具有较好的黏附性能, 这为制备先进的传感材料、建立可靠的人机交互提供了可能.

6.3 基于高分子沉淀的优异光学材料

由于携带反电荷的两种聚电解质可通过静电相互作用从水溶液中迅速形成沉淀, 它们也可将溶液中的其他分子裹挟其中, 带入固相. 我们的工作中使用了一种单体发射蓝色荧光、聚集体发射黄色荧光的分子Y5^[48], 而阴离子聚电解质APAM和阳离子聚电解质聚

六亚甲基双胍盐酸盐(PHMB)可形成静电密织网络迅速束缚其运动, 从而避免这种在水中溶解度较差的分子长时间后过度聚集, 得到均一的单分子白光发射体系, CIE坐标为(0.33,0.38), 并对湿度、水、有机蒸气和极端温度有卓越耐受性(图10). 同时由于密织网络可以削弱非辐射跃迁, 薄膜的荧光量子产率(26.64%)也相对溶液(1.28%)有了大幅提升.

除此之外, PHMB与APAM由于具有大量的富电子原子(O和N), 因此可以实现簇发光(CTE)^[49]. 经固相分子自组装获得的薄膜不仅具有蓝色荧光, 还因为静电密织网络对氧气、水等磷光淬灭剂的屏蔽而具有绿色的室温磷光(RTP) (图11). 当薄膜中掺入荧光小分子时, APAM-PHMB团簇受紫外激发后, 将能量经由三重态传递给邻近的单重态荧光分子, 即发生磷光共振能量转移(PRET), 从而实现延迟荧光的发射. 选用不同结构的荧光分子可以得到不同颜色以及不同寿命的延迟荧光, 因此动态余辉可以在CTE-RTP-PRET系统中轻松实现, 使其在防伪方面有着良好的应用前景.

7 展望

与传统的溶液相分子自组装相比, 固相分子自组装为制备具有优异性能的宏观连续结构材料提供了新

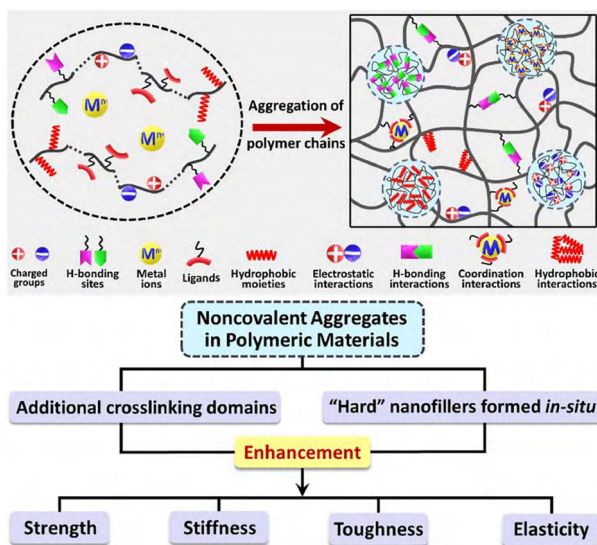


图8 聚合物链在涉及不同非共价相互作用的聚合体系中自发聚集的示意图, 如静电、氢键、配位和疏水效应. 原位形成的非共价聚集体作为额外的交联区域和“硬”纳米填充, 可以有效地提高合成聚合物材料的力学性能^[46] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic illustration of the spontaneous aggregation of polymer chains in polymeric systems involving different noncovalent interactions, such as electrostatic, H-bonding, coordination and hydrophobic effect. The *in situ* formed noncovalent aggregates act as additional crosslinking domains and “hard” nanofillers that can effectively enhance the mechanical properties of the resultant polymeric materials ^[46] (color online).

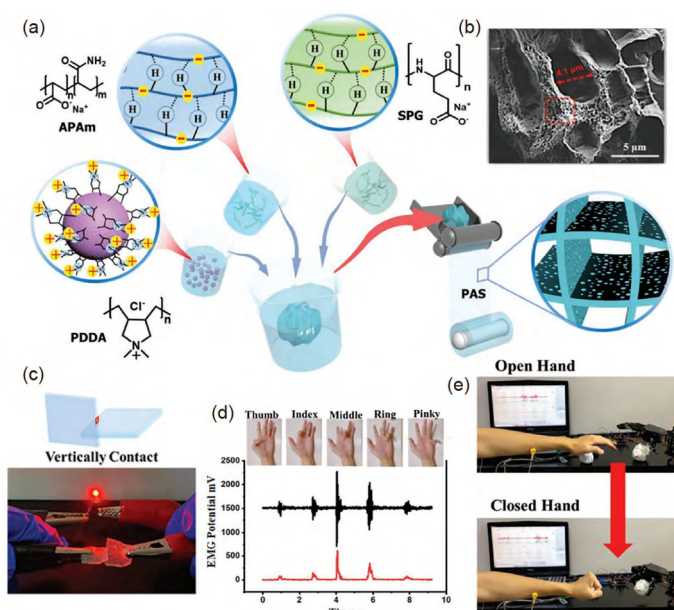


图 9 固相分子自组装PAS离子皮肤电极材料^[47]. (a) 具有三个聚电解质的PAS膜的制备过程的说明. (b) 冷冻干燥后得到的PAS膜电极的SEM图像. (c) PAS薄膜垂直接触的模型; 通过垂直接触两个PAS薄膜, LED (0.05 W)瞬间打开. (d) 不同手指屈/伸时产生的肌电图(EMG)信号. (e) 通过简单的EMG信号识别手部的开合动作, 远程控制机器人手部抓取物体(网络版彩图)

Figure 9 The ionic skin electrode PAS by solid phase molecular self-assembly the ionic skin electrode PAS [47]. (a) Illustration of the fabrication process of PAS film with three polyelectrolytes. (b) SEM image of the obtained PAS film electrode after freeze-drying. (c) Model of PAS film under the vertically contact. The LED (0.05 W) was switched on instantly by touching the two PAS films vertically. (d) Electromyogram (EMG) signals produced by the flexion/extension of different fingers. (e) Opening and closing movements of the hand through simple EMG signal recognition, and remotely controlling the robot hand to grasp objects (color online).

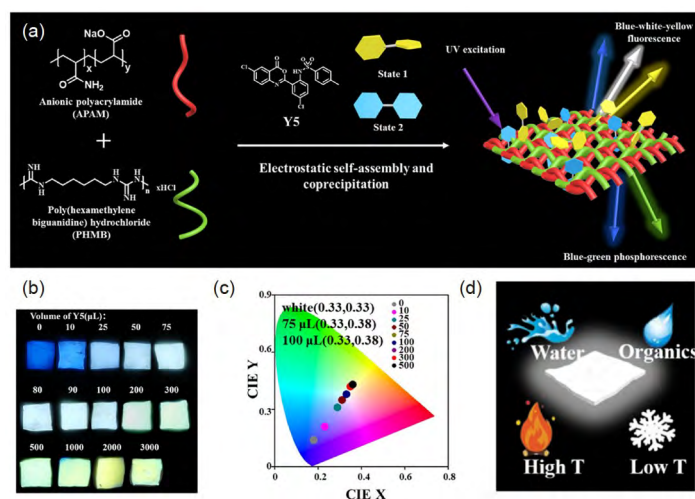


图 10 固相分子自组装APAM-PHMB@Y5单分子白光发射体系^[48]. (a) APAM-PHMB@Y5的制备方法, 其原理为实现互补色发光. (b) APAM-PHMB@Y5不同掺杂量的荧光照片. (c) APAM-PHMB@Y5不同掺杂量的CIE坐标. (d) APAM-PHMB@Y5作为适合在极端条件下使用的高耐受发光材料的可能应用(网络版彩图)

Figure 10 APAM-PHMB@Y5 single molecule white light emission system by solid phase molecular self-assembly [48]. (a) Preparation method for APAM-PHMB@Y5 with the principle for realizing complementary luminous colors. (b) Fluorescent photos of APAM-PHMB@Y5 with different doping amounts. (c) CIE coordinates of APAM-PHMB@Y5 with different doping amounts. (d) Possible application of APAM-PHMB@Y5 as a high tolerant emitting material suitable for the usage under extreme conditions (color online).

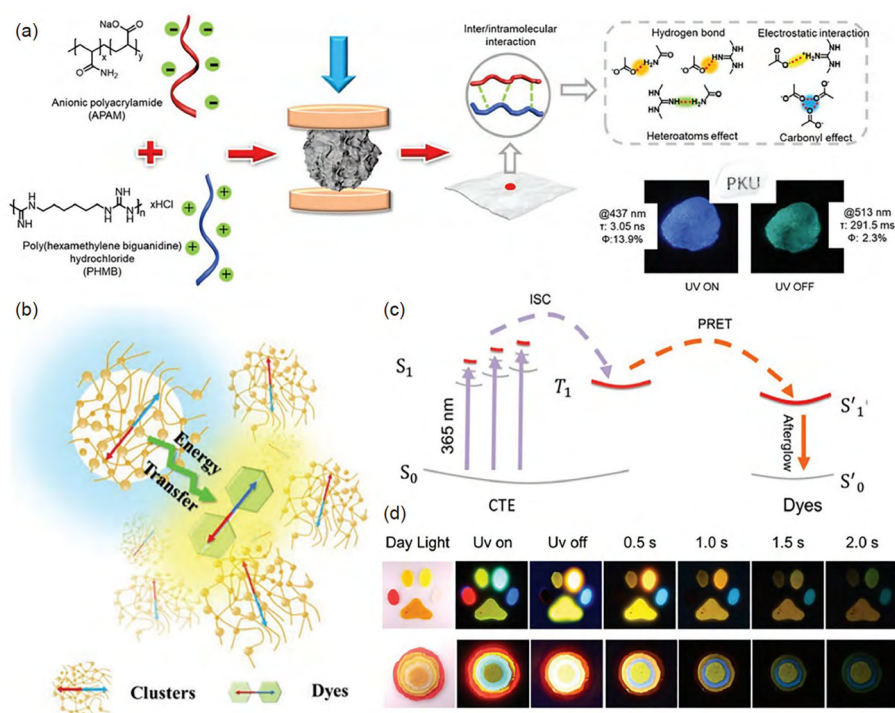


图 11 固相分子自组装APAM-PHMB@Dyes CTE-PRET体系^[49]. (a) APAM和PHMB间静电自组装和分子间力的系统说明. (b) CTE-RTP超PRET能力的机制. (c) CTE-PRET能量传递过程的系统说明. (d) 基于APAM-PHMB@Dyes的CTE-PRET材料的动态余辉(网络版彩图)

Figure 11 Solid phase molecular self-assembly of APAM-PHMB@Dyes CTE-PRET system [49]. (a) Systematically illustration of electrostatic self-assembly and intermolecular force of APAM and PHMB. (b) Mechanism of the super PRET ability of the CTE-RTP. (c) Systematically illustration of the energy transfer process of CTE-PRET. (d) Dynamic afterglow of the CTE-PRET materials based on APAM-PHMB@Dyes (color online).

思路. 由于固相中分子自组装利用了界面能降低原理, 理论上对所有溶液相沉淀自组装体系具有普适性, 能够作为新的学术生长点进行广泛研究. 例如, 发展固相分子自组装方法, 使得分子在固相中的有序排列能够像单晶一样没有或较少缺陷、界面, 将更加有利于体现分子的有序排列对材料性能的影响; 探索分子结构与自组装材料性能之间的关系, 获得性能优异的固相分子自组装薄膜; 探索其他非共价作用在制备沉淀、发展固相分子自组装方面的路径, 丰富固相自组装材料的性能; 探索固相分子自组装更多的性质和功

能等.

与溶液相分子自组装相比, 由于分子在固相中的迁移能力有限, 固相中分子的排列一般仅形成经典的层状结构或六方结构; 且固相分子组装由于从溶液相出发, 利用了分子间的非共价作用, 所得到的薄膜材料往往机械强度低于现有高分子材料, 在潮湿的环境中容易吸潮, 导致机械强度进一步下降. 如何丰富固相分子自组装材料的结构, 提高其机械强度和湿强度, 是固相分子自组装研究需要解决的关键问题.

参考文献

- 1 Ward MD, Raithby PR. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 1619–1636
- 2 Jones MR, Mirkin CA. *Nature*, 2012, 491: 42–43
- 3 Kong EH, Ding BJ, Li MH, Li YC, Wu ZG, Zhang L, Liu FK, Shan JF, Zhang XJ, Qin CM, Xu GS, Wang HQ, Gong XZ, Gan KF, Wang M, Feng JQ. *Plasma Phys Control Fusion*, 2014, 56: 075016

- 4 Faul CFJ. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 3428–3438
- 5 Ariga K, Nishikawa M, Mori T, Takeya J, Shrestha LK, Hill JP. *Sci Technol Adv Mater*, 2019, 20: 51–95
- 6 Ren LJ, Liu HK, Wu H, Hu MB, Wang W. *Adv Mater*, 2020, 32: 1805863
- 7 Mendes AC, Baran ET, Reis RL, Azevedo HS. *WIREs Nanomed Nanobiotechnol*, 2013, 5: 582–612
- 8 Görl D, Zhang X, Stepanenko V, Würthner F. *Nat Commun*, 2015, 6: 7009
- 9 Zhang X, Wang C. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 94–101
- 10 Li T, Lu XM, Zhang MR, Hu K, Li Z. *Bioactive Mater*, 2022, 11: 268–282
- 11 Li Y, Liu T, Liu H, Tian MZ, Li Y. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1186–1198
- 12 Gröschel AH, Müller AHE. *Nanoscale*, 2015, 7: 11841–11876
- 13 Cheetham AG, Chakraborty RW, Ma W, Cui H. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 6638–6663
- 14 Mai Y, Eisenberg A. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 5969–5985
- 15 Thorkelsson K, Bai P, Xu T. *Nano Today*, 2015, 10: 48–66
- 16 Huang S, Yu H, Li Q. *Adv Sci*, 2021, 8: 2002132
- 17 Lu Y, Lin J, Wang L, Zhang L, Cai C. *Chem Rev*, 2020, 120: 4111–4140
- 18 Jin H, Xie M, Wang W, Jiang L, Chang W, Sun Y, Xu L, Zang S, Huang J, Yan Y, Jiang L. *CCS Chem*, 2020, 2: 98–106
- 19 Bahrig L, Hickey SG, Eychmüller A. *CrystEngComm*, 2014, 16: 9408–9424
- 20 Li X, Wang J, Wang T, Wang N, Zong S, Huang X, Hao H. *Sci China Chem*, 2021, 64: 1460–1481
- 21 Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak S. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 60–103
- 22 LaMer VK, Dinegar RH. *J Am Chem Soc*, 1950, 72: 4847–4854
- 23 Jensen GV, Lund R, Gummel J, Monkenbusch M, Narayanan T, Pedersen JS. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 7214–7222
- 24 Tan SF, Chee SW, Lin G, Mirsaidov U. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 1303–1312
- 25 Whitelam S, Jack RL. *Annu Rev Phys Chem*, 2015, 66: 143–163
- 26 Shin JM, Kim YJ, Yun H, Yi GR, Kim BJ. *ACS Nano*, 2017, 11: 2133–2142
- 27 Aguilera JM, Delvalle JM, Karel M. *Trends Food Sci Tech*, 1995, 6: 224
- 28 Zafar U, Vivacqua V, Calvert G, Ghadiri M, Cleaver JAS. *Powder Tech*, 2017, 313: 389–401
- 29 Lipasek RA, Ortiz JC, Taylor LS, Mauer LJ. *Food Res Int*, 2012, 45: 369–380
- 30 Thomas MEC, Scher J, Desobry-banon S, Desobry S. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2004, 44: 297–322
- 31 Lombardo D, Kiselev MA, Magazù S, Calandra P. *Adv Cond Matter Phys*, 2015, 22
- 32 Wang C, Wang Z, Zhang X. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 608–618
- 33 Trabelsi S, Albouy PA, Impérator-Clerc M, Guillot S, Langevin D. *ChemPhysChem*, 2007, 8: 2379–2385
- 34 Jin H, Ma C, Wang W, Cai Y, Qi J, Wu T, Liao P, Li H, Zeng Q, Xie M, Huang J, Yan Y. *ACS Mater Lett*, 2022, 4: 145–152
- 35 Dou X, Jin H, Wu T, Huang J, Zhang B, Liu Z, Chen T, Yan Y. *J Phys Chem B*, 2022, 126: 6345–6353
- 36 Yang Y, Ding X, Urban MW. *Prog Polym Sci*, 2015, 49–50: 34–59
- 37 Roy N, Bruchmann B, Lehn JM. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 3786–3807
- 38 Herbst F, Döhler D, Michael P, Binder WH. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34: 203–220
- 39 Stupp SI, Palmer LC. *Chem Mater*, 2014, 26: 507–518
- 40 Wu T, Gao S, Wang W, Huang J, Yan Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 41997–42004
- 41 Qi J, Wu T, Wang W, Jin H, Gao S, Jiang S, Huang J, Yan Y. *Aggregate*, 2022, 3: e173
- 42 Dalton T, Jin D. *Mar Pollution Bull*, 2010, 60: 1939–1945
- 43 Aurell J, Gullett BK. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 9431–9437
- 44 Wang W, Xie M, Jin H, Zhi W, Liu K, Ma C, Liao P, Huang J, Yan Y. *Mater Chem Front*, 2020, 4: 1530–1539
- 45 Liao P, Zang S, Wu T, Jin H, Wang W, Huang J, Tang BZ, Yan Y. *Nat Commun*, 2021, 12: 5496–5504
- 46 Liu X, Sun J. *Aggregate*, 2021, 2: e109
- 47 Wang W, Song H, Lu Z, Zeng Q, Wang Q, Ma C, Jin H, Qi J, Wu T, Gao S, Zhu M, Lu D, Huang J, Yan Y. *Adv Mater Inter*, 2022, 9: 2201367
- 48 Wu TY, Guo JC, Haung JB, Yan Y. *Chem Eng J*, 2022, 140974
- 49 Liao PL, Wu TY, Ma C, Huang JB, Yan Y. *Adv Opt Mater*, 2022, 2202482

Solid phase molecular self-assembly and its materials

Jiachen Guo, Jianbin Huang, Yun Yan*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

**Corresponding author (email: yunyan@pku.edu.cn)*

Abstract: Molecular self-assembly usually occurs in solution, which forms nano- or micro-scaled meso structures finding important applications in fields like nano medicine. This solution-based molecular self-assembly usually cannot form self-supporting continuous materials, which limits their role in a broader world. In recent years, we established molecular self-assembly in solid phase formed with the precipitates of self-assembling molecules. Owing to the spontaneous fusion of nano-sized amphiphilic domain in the precipitates to reduce interface energy, self-supporting supramolecular film can be obtained in large-scale, which makes it possible to manipulate the property of the self-assembled materials by controlling molecular packing. We summarize the progress in solid phase molecular self-assembly by our group in this review: the principle and experimental method of solid phase molecular self-assembly, as well as the intrinsic advantages of the resultant materials. Examples like self-assembling ability, anti-fatigue, humidity responsive tension, oil absorbing, circularly polarized luminescence, room-temperature phosphorescence, and white fluorescence are introduced. We anticipate solid phase molecular self-assembly would be a new bud in the crossing field of colloid science and molecular self-assembly, which can probably offer new opportunities for the molecular self-assembled materials.

Keywords: solid phase molecular self-assembly, macroscopic continuous material, supramolecular film, amphiphile, precipitates, pressure

doi: [10.1360/SSC-2023-0019](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0019)