

二维金属或共价有机骨架材料的制备及其化学与生物传感应用

杨涛^a 崔亚男^a 陈怀银^b 李伟华^{*,b}

(^a 青岛科技大学化学与分子工程学院 青岛 266042)

(^b 中国科学院海洋研究所海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室 青岛 266071)

摘要 随着人们对以石墨烯为代表的二维(2D)纳米材料不断深入与扩展研究,近些年来,以 2D 金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)和共价有机骨架(covalent organic frameworks, COFs)为代表的 2D 骨架材料引起了人们浓厚的研究兴趣和广泛关注.与其它的中孔或微孔的纳米材料相比,这些有机骨架材料提供了均一的纳米尺寸的孔,并且相较于石墨烯,2D 有机骨架材料可以预期性地设计和组装功能化的结构单元,如羧基、氨基、羟基等基团可以通过多样的化学反应人为可控地接枝到骨架上,这些优点有望使 2D 有机骨架材料成为新一代提高传感界面灵敏度和稳定性的功能材料.本篇综述分别对 2D MOFs 和 COFs 进行简单的概述,总结目前以“自下而上”和“自上而下”两种制备 2D MOFs 和 COFs 纳米材料的方法并对其做出简单的点评,介绍(2D) MOFs 和 COFs 材料在化学传感和生物传感方面的应用,讨论了 2D MOFs 和 COFs 在传感应用中的潜质和关键性问题,并对未来 2D MOFs 和 COFs 的应用前景做出了展望.

关键词 金属有机骨架; 共价有机骨架; 二维纳米材料; 传感; 荧光; 电化学

Controllable Preparation of Two Dimensional Metal- or Covalent Organic Frameworks for Chemical Sensing and Biosensing

Yang, Tao^a Cui, Yanan^a Chen, Huaiyin^b Li, Weihua^{*,b}

(^a College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

(^b Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071)

Abstract In recent years, with the continuously deep and expanded researches of two-dimensional (2D) nanomaterials represented by graphene, 2D framework materials represented by 2D metal-organic frameworks (MOFs) and covalent organic frameworks (COFs) have attracted great research interests and extensive attention. Compared with other mesoporous or microporous nanomaterials, these organic framework materials provide uniformly nano-sized pores. And as compared to graphene, 2D organic framework materials can be expected to design and assemble the functionalized building units. For example, carboxyl group, amino group, hydroxyl group, etc. can be grafted onto the frameworks through various chemical reactions. These advantages are hopeful to make 2D organic framework materials a new generation of functional materials to improve the sensitivity and stability of the sensing interfaces. This review simply summarized 2D MOFs and COFs respectively, and generalized the current methods for preparing 2D MOFs and COFs nanomaterials based on “bottom-up” and “top-down” strategies and made simple comments. In addition, the applications of (2D) MOFs and COFs materials in chemical sensing and biosensing fields were introduced, and the potential and key problems of 2D MOFs and COFs in sensing applications were also discussed. And at last, this review gives some outlook for the future applications of 2D MOFs and COFs nanomaterials.

Keywords metal-organic frameworks; covalent organic frameworks; two-dimensional nanomaterials; sensing; fluorescence; electrochemistry

1 引言

随着二维(2D)尺度的石墨烯蓬勃发展,2D 类石墨烯层状纳米材料,如目前研究较多的过渡金属硫化物、金属氧化物与氢氧化物以及氮化硼等也逐渐受到人们的

关注^[1~3]. 这些材料具有二维的平面结构、大的比表面积以及其它独特的物理化学性质,在催化、传感、能量存储和分离等领域都有广泛的应用,这刺激着人们开发更多的二维纳米材料.近些年来,作为二维纳米材料的

* E-mail: ytlwh666@163.com; Tel.: 0532-84022858; Fax: 0532-84023927

Received November 9, 2016; published December 22, 2016.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21675092, 41476083, 21275084, 51525903), 863 program (No. 2015AA034404) and Marine Science and Technology Projects of Huangdao District (No. 2014-4-1).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21675092, 41476083, 21275084, 51525903)、国家 863 计划(No. 2015AA034404)和黄岛区海洋科技专项(No. 2014-4-1)资助.

新成员, 2D 金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)和共价有机骨架(covalent organic frameworks, COFs)纳米片被成功开发出来^[4~7]. 与其它的中孔和微孔的纳米材料相比, MOFs 和 COFs 材料提供了均一的纳米尺寸的孔, 并且可以通过预期性地设计条件来组装功能化的结构单元来获得更多的功能化, 从而扩展其性能和应用领域. 目前, MOFs 和 COFs 作为具有高度有序的孔隙、大比表面积、结构与功能可调控性的功能材料已经成功应用在气体识别与储存、光电材料、能源存储、催化和传感等领域, 作为模板构建其它多孔材料等方面, 已成为高分子化学、物理化学和材料科学等多门学科交叉的前沿领域^[8~11].

化学与生物传感应用是 MOFs 和 COFs 材料重要的功能化应用之一, MOFs 和 COFs 材料的形貌和尺寸对传感灵敏度有直接影响. 作为 2D 尺度的有机骨架材料, 2D MOFs 和 COFs 纳米材料除了具有 MOFs 和 COFs 基本性质外, 其 2D 层状结构赋予了更大表面积和更多的活性位点, 并且相较于石墨烯, 2D 有机骨架材料可以根据需要将一些功能基团如羧基、氨基、羟基等通过多样的化学反应人为可控地接枝到骨架上, 这些优点有望使 2D 有机骨架材料成为新一代提高传感界面灵敏度和稳定性的功能材料. 本综述主要介绍 MOFs 和 COFs 材料(特别是 2D MOFs 和 COFs 纳米材料)在传感领域的应用, 总结了制备 2D MOFs 和 COFs 纳米片的方法, 并讨论(2D) MOFs 和 COFs 在传感应用(特别是电化学传感)中的潜质和关键性问题, 最后对未来 2D MOFs 和 COFs 在该领域的应用前景做出了展望.

2 2D MOFs 的制备与传感应用

2.1 MOFs 概述

MOFs 材料是由金属离子或金属簇作为节点, 通过与有机配体的配位作用自组装形成的一类具有周期性多孔网络结构的晶态材料, 因此也被称作多孔配位聚合物^[12~14]. MOFs 材料于 1995 年被 Yaghi 的课题组^[15]首次在 Nature 上报道, 是近二十年来得到学术界广泛重视的一种新型多孔材料, 系沸石和碳纳米管之外的又一类重要的新型多孔材料.

研究表明, 许多 MOFs 具有荧光发光特性, 因而常被用于硝基苯类爆炸物等小分子的荧光传感检测^[16,17]. 例如, Suresh 的团队^[18]合成了具有荧光性的 MOF $[\text{Cd}(\text{5-BrIP})(\text{TIB})]_n$, 并发现在水溶液中 2,4,6-三硝基苯酚(TNP)对该 Cd(II) MOF 具有很高的荧光淬灭效率(高达 84.5%), 可以将该 Cd(II) MOF 用作一个荧光传感器实现水相介质中 TNP 的高灵敏和选择性检测. 此外, 有些 MOFs 吸附了挥发性气体分子或离子会产生颜色变化, 从而可以作为比色传感器用于气体分子或离子的检测^[19,20].

由于 MOFs 的有机配体常常含有共轭 π 电子体系,

可以跟单链 DNA (ssDNA)结合, 并且一些 MOFs 的金属阳离子具有固有的荧光淬灭作用. 因此, 可以作为荧光传感平台用于 DNA 的检测^[21,22]. 国内福州大学陈国南教授课题组^[23]于 2013 年首次报道了将 MOFs 材料作为一个有效的荧光传感平台应用于 HIV DNA 和凝血酶等生物分子的检测, 表现出很高的灵敏度和选择性.

一些 MOFs 在金属与有机配位基存在着氧化还原过程(图 1), 其优异的电化学活性亦可以用于电催化与电化学传感领域^[24,25], 实现对抗坏血酸^[26,27], 葡萄糖^[28]等的高灵敏、稳定检测. 最近几年, MOFs 也被科学家们引入到了电化学 DNA 传感领域. 2015 年, 南京大学雷建平、鞠熷先教授课题组^[29]借助 3D 卟啉功能化 MOF 可以作为模拟酶的催化剂这一特性, 利用发卡式 DNA 的构象变化成功实现了对目标 DNA 的高灵敏检测(图 2), 检测限达 0.48 fmol/L. 他们也利用相类似原理, 使用 PCN-222 MOF 结合目标循环放大技术实现了 0.29 fmol/L 的检测限, 使其可以作为简单、快速与低耗的 DNA 检测新平台^[30]. 此外, 鞠熷先教授^[31]还进一步利用 DNA 功能化的铁-卟啉 MOF 实现了对铅离子的高灵敏检测. 这些工作为功能化的 MOFs 在生物分析领域的应用开辟了新的路径, 为设计灵敏的生物传感平台提供了强有力的工具.

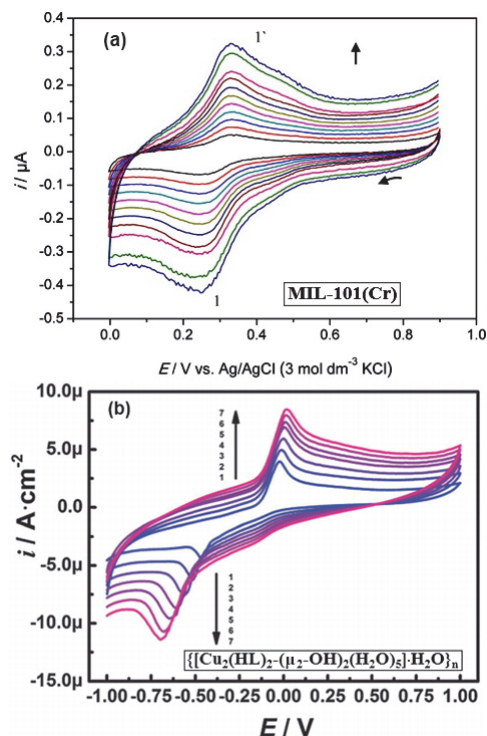


图 1 一些 MOFs 的电化学活性: (a) MIL-101 (Cr) 在 pH 2.5 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 缓冲液中^[26]; (b) $[\{\text{Cu}_2(\text{HL})_2-(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ 在 pH 6.8 PBS 中^[27]

Figure 1 Electrochemical activities of some MOFs: (a) MIL-101 (Cr) in pH 2.5 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ buffer solution^[26]; (b) $[\{\text{Cu}_2(\text{HL})_2-(\mu_2\text{-H})(\text{H}_2\text{O})_5\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ in pH 6.8 PBS^[27]

2015 年 10 月在线出版的美国分析化学上, 袁若教

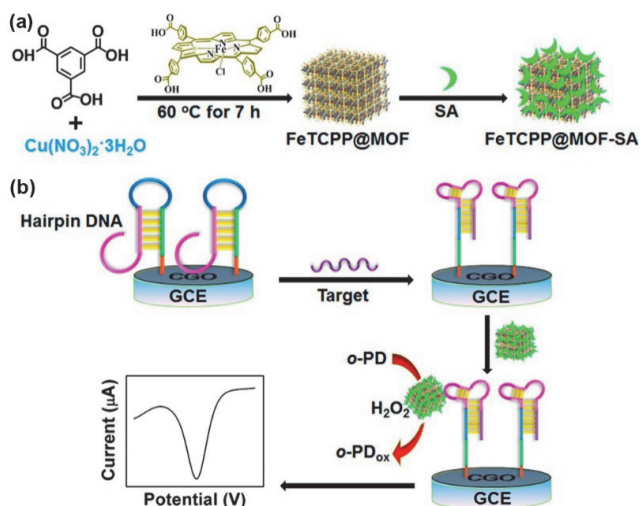


图2 卟啉功能化 3D MOF 的制备(a)及其基于发卡式 DNA 的构象变化用于 DNA 检测(b)^[29]

Figure 2 The preparation of porphyrin-functionalized 3D MOF (a) and its application to DNA detection based on the allosteric switch of hairpin DNA (b)^[29]

授课题组^[32]采用 Cu-MOFs 作为催化剂与信号探针构建了比率型适体传感器(图 3), 实现了灵敏而可靠的检测脂多糖, 这一工作充分证明高电活性与功能化的 MOFs 可以构建比率型传感器, 如果对 MOFs 进一步筛选以及复合, 合理设计检测策略, 完全有望实现高灵敏、高重现性检测更多生物分子。

近些年来, 石墨烯等 2D 材料作为纳米材料的研究热点受到了研究者的极大关注, 其制备方法、性质和应用也得到了广泛的研究^[33-35]。作为 2D 材料的一员, 2D MOFs 纳米材料也通过多种方法制备出来, 并表现出良好的应用前景。

2.2 2D MOFs 纳米材料的制备

2D MOFs 纳米材料的制备策略有两种, 即“自上而下”的分层策略和“自下而上”的组合策略。目前, “自上而下”策略制备 2D MOFs 纳米材料的方法是液相剥离法, “自下而上”策略的制备方法主要有界面反应合成法、三液层合成法以及表面活性剂辅助合成法等。

2.2.1 自上而下策略制备 2D MOFs

液相剥离法: 由于层状 MOFs 相邻层之间是通过较弱的范德华力或氢键作用结合的, 在溶液中层与层之间比较容易进行插入和分离, 从而在液相中被剥离成 2D 纳米片。例如, 文献报道, 层状的 MOF $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{Y}$ (Y 可以是 MeOH, H₂O 或 $\frac{1}{2}\text{EtOH}$) 在水中浸泡 4 d 可以被剥离成厚度小于 2 nm 的 2D MOF 纳米片(图 4)^[36]。借助超声作用, MOF-2 在丙酮中可以被剥离成厚度为 1.5~6.0 nm 的 2D 纳米片^[37]。液相剥离法制备 2D MOFs 纳米片的关键因素是溶剂的选择, 不同溶剂对 2D MOFs 的剥离效率有很大区别。液相剥离法优点是操作简便, 可用于 2D MOFs 纳米片大规模的制备, 但是也有着制备的 MOFs 纳米片厚度不均且稳定性差的缺点。

2.2.2 自下而上策略制备 2D MOFs

界面反应合成法: 界面反应合成法是自下而上可合成纳米薄膜的常用方法, 同样地, 该方法也可用于 2D MOFs 纳米薄膜的制备。目前, 采用 Langmuir-Blodgett (LB) 法结合层层生长技术(LB-LbL)在基体表面制备 2D MOFs 薄膜已经有多次报道^[38-40]。该方法的策略是先采用 LB 法将含有建构单元分子的溶液扩散到含有金属离子水溶液上面, 建构单元分子和金属离子在气

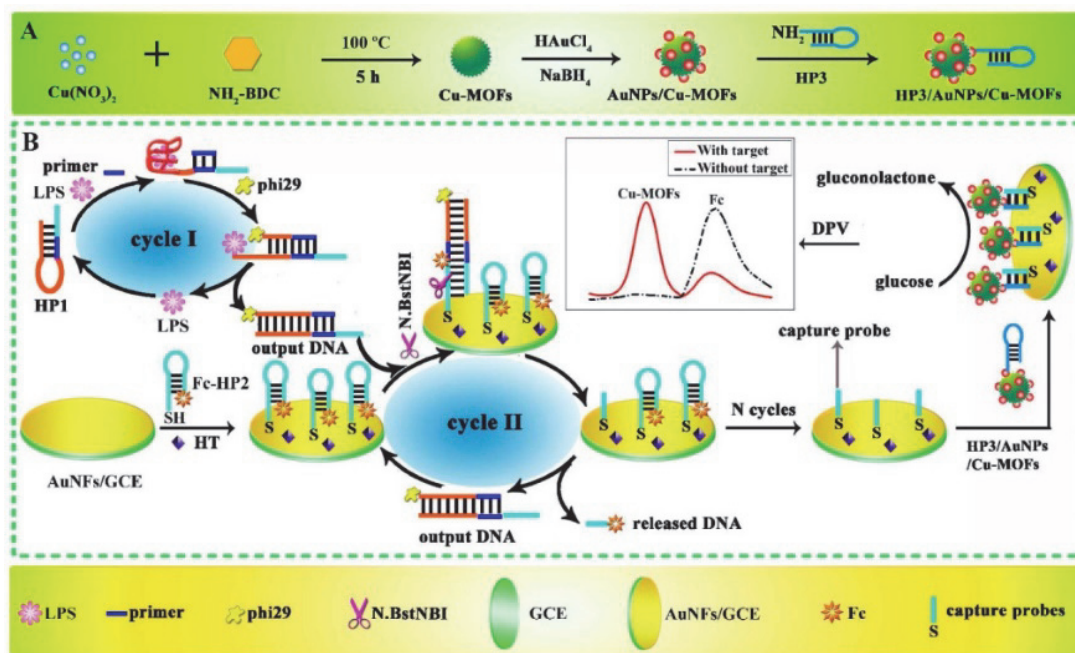


图3 基于 Cu-MOF 作为催化剂与信号探针的比率型适体传感器^[32]

Figure 3 The ratiometric aptasensor based on Cu-MOF as catalyst and signal probe^[32]

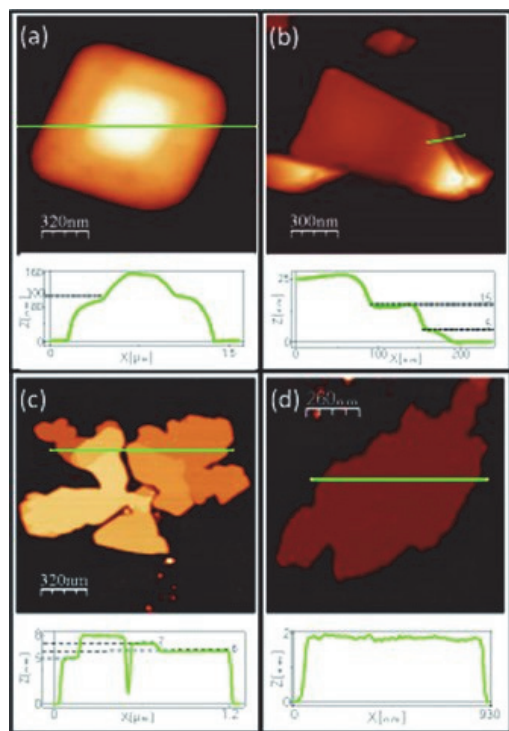


图4 $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{Y}$ 在水中剥离不同时间后 AFM 图像和高度分布图: (a) 1 d, (b) 2 d, (c) 3 d, (d) 4 d^[36]

Figure 4 Representative AFM topographies and heights profiles of $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{Y}$ crystals treated with water at different time: (a) 1 d, (b) 2 d, (c) 3 d and (d) 4 d^[36]

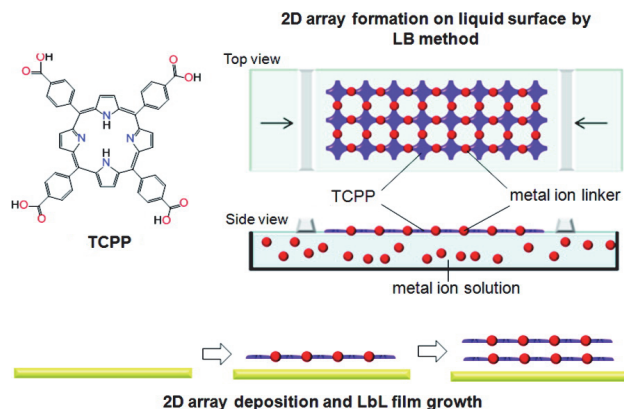


图5 Langmuir-Blodgett 法结合层层生长技术制备 NAFS-2 示意图^[39]
Figure 5 Schematic illustration of the assembly processes of NAFS-2 involved in the combined Langmuir-Blodgett/layer-by-layer (LB-LbL) nanofilm growth technique^[39]

-液界面上反应组装成 2D MOFs 阵列, 随后将 2D MOFs 分子层沉积到基体上并通过重复“层层生长”过程(中间物冲洗和溶剂浸泡等操作)从而得到期望厚度的 2D MOFs 薄膜。例如, Motoyama 等^[39]通过将含有中-四(4-羧基苯基)卟吩(tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin, TCPP)分子的丙酮/乙醇溶液扩散到 Cu 离子的水溶液表面, 形成 TCPP-Cu 阵列并沉积到基体上并层层生长得到了 2D MOF 薄膜——NAFS-2(图 5)。

三液层合成策略: Rodenas 等^[4]采用三液层合成策

略制备了 CuBDC MOF 纳米片。简而言之, 如图 6a 所示, 分别由 *N,N*-二甲基甲酰胺和合适的可混溶溶剂按不同比例混合组成三种溶剂由于密度不同而垂直分布, 顶层是含有 Cu^{2+} 的溶液, 底层是含有对苯二甲酸(BDCA)的溶液。在静置条件下, 由于扩散作用, Cu^{2+} 和 BDCA 分别扩散到中间溶剂中, 为形成 MOF 慢速提供原料。由于扩散速率很慢, Cu^{2+} 和 BDCA 相当于在高度稀释的溶液中反应, 因此可形成 2D MOF 纳米片(图 6b, 6c, 6d)。该策略与界面反应策略不同, 不存在相间界面, MOF 的生长是在溶液中进行的, 但制备的 2D MOF 纳米片的厚度为 5~25 nm, 均一度不高。

表面活性剂辅助合成法: 表面活性剂由于可以选择性地粘附在纳米晶体的特殊小平面上, 目前已经被广泛应用于控制纳米晶体的生长。新加坡南洋理工大学张华教授课题组^[41]以 TCPP 作为有机配体, 以 Zn、Cu、Cd 和 Co 作为节点, 首次采用表面活性剂辅助的液相合成法合成了一系列厚度低于 10 nm 的超薄 2D MOFs 纳米片 M-TCPP (M 为 Zn、Cu、Cd 或 Co)。表面活性剂分子粘附在 MOFs 表面, 致使 MOFs 各向异性生长, 最终形成超薄的 MOFs 纳米片(图 7)。这种表面活性剂辅助的合成方法方便、灵活, 为在液相中自下而上合成 2D 层状 MOFs 纳米片的难题提供了很好的解决办法, 同时可以用来设计和合成其它功能配体的超薄 MOFs 纳米片。

2.3 2D MOFs 纳米片在化学和生物传感中的应用

虽然许多 2D MOFs 已经被成功制备, 但是对其应用的探索还处于早期阶段^[42]。借鉴石墨烯为代表的二维材料在催化以及化学与生物传感领域的重要应用, 人们对 2D MOFs 在传感检测领域的应用也进行了一些探索。

由于许多 2D MOFs 材料具有可调的荧光特性, 其化学传感性质率先在荧光传感领域得以显示。国立新加坡大学 Dan Zhao、Bin Liu 教授与香港科技大学唐本忠教授的团队^[43]合成了具有“信号开”荧光特性的 2D MOF 实现了对挥发性有机气体的传感。国内东北师范大学苏忠民教授^[44]认为 2D MOFs 要实现爆炸物的检测, 其稳定性与灵敏性需要进一步增强, 这其中配体的选择与设计是关键。他们进一步制备了具有丰富 π 电子的 2D 双层 MOF 实现对 TNP 的高灵敏与可信检测^[45]。浙江大学钱国栋教授的团队^[46]制备了发光的 2D MOF 纳米片 NTU-9-NS, 该 2D MOF 纳米片的高分散性和其表面高的活性位点使其对目标金属离子有很好的接触, 对 Fe^{3+} 表现出高灵敏和快速响应: 检测限为 0.45 $\mu\text{mol/L}$, 响应时间在数秒之内。

值得注意的是, 张华课题组^[41]采用表面活性剂辅助法制备的均匀、超薄的 2D MOFs 纳米片可应用于 DNA 传感(图 8a)。2D MOFs 的配体基含有共轭 π 电子体系, 与石墨烯等具有共轭结构的 2D 材料一样, 可以实现以非共价键合的方式固定染料标记的 ssDNA 探针分子,

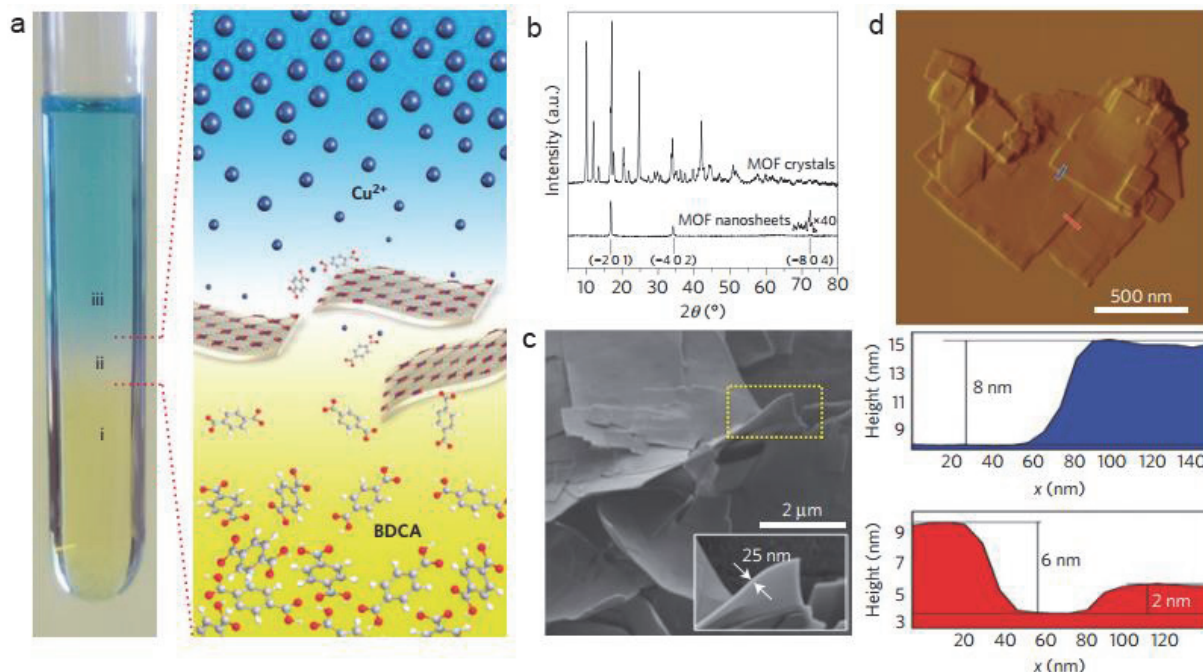


图6 三液层合成策略制备 CuBDC MOF 纳米片示意图(a), 以及对 MOF 纳米片的表征: (b) XRD、(c) SEM、(d) AFM^[4]

Figure 6 Schematic illustration of the synthesis of CuBDC MOF nanosheets by three-layer synthesis strategy (a), and the characterization of the MOF nanosheets: (b) XRD, (c) SEM and (d) AFM^[4]



图7 表面活性剂辅助法合成超薄的 2D MOF 纳米片^[41]

Figure 7 Surfactant-assisted synthesis of ultrathin 2D MOF nanosheets^[41]

导致荧光淬灭. 当 ssDNA 与互补链 ssDNA 杂交以后, dsDNA 可从共轭纳米材料上脱离下来成为自由分子, 导致本已淬灭的荧光信号再生. 实验表明, 其优异的光淬灭性质主要来源于其 2D 结构. 与先前报道的基于 3D MOFs 的 DNA 荧光检测相比, 2D MOFs 纳米片的荧光淬灭效率更高(图 8b), 实现了对 DNA 更低的检测限.

据报道, 在众多导电 MOFs 中, 2D MOFs 具有最高的电导率^[47], Dincă 的团队^[47,48]成功将具有导电性的 2D MOFs 组装成化学电阻传感器用于挥发性有机物的检测. 这表明 2D MOFs 在电化学传感器应用方面极具潜力. 张华教授课题组^[49]基于仿生设计, 采用表面活性剂辅助的合成方法, 首次用类血红素的配体 TCPP(Fe)合成了几种超薄的 2D 双金属 MOFs 纳米片——M-TCPP(Fe)纳米片(M 为 Co、Cu 或 Zn). 基于 M-TCPP(Fe)纳米片的薄膜可以作为新型的电化学传感平台用于

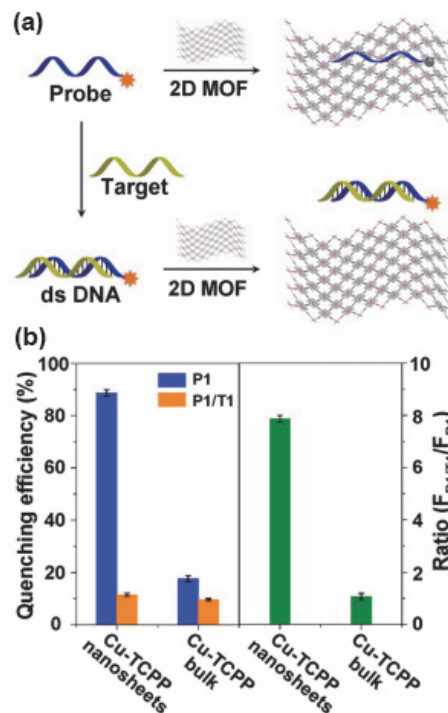


图8 2D MOF 纳米片应用于 DNA 荧光传感(a), 显示出比块体 MOF 更高的荧光淬灭效率(b)^[41]

Figure 8 2D MOF nanosheets being used for the fluorescent sensing of DNA (a), and showing higher quenching efficiency than the bulk MOF (b)^[41]

H₂O₂ 的检测. 其中 Co-TCPP(Fe)纳米片薄膜修饰电极对 H₂O₂ 的电化学传感检测表现出很高的灵敏度和选择性

(图 9), 具有比天然的血红素蛋白构建的传感器还要低的检测限, 并且可以用于对活体细胞分泌的 H_2O_2 的实时跟踪, 这体现出了重要的现实意义. 此外, 他们的工作开拓了 2D MOFs 材料在电化学生物传感领域的应用, 为开发其它可用于电化学传感的 2D MOFs 材料提供了很好的思路.

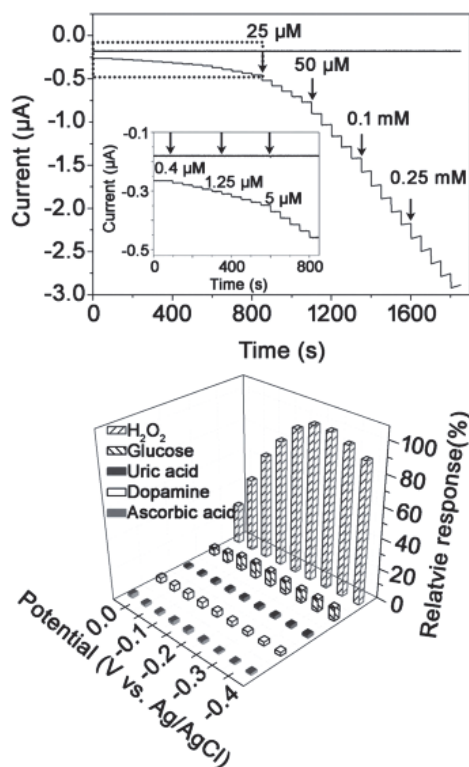


图 9 2D MOF Co-TCPP(Fe)作为生物仿生酶用于 H_2O_2 的电化学高灵敏、高选择性检测^[49]
Figure 9 The electrochemically highly sensitive and selective detection of H_2O_2 by 2D MOF Co-TCPP(Fe) used as biomimetic enzymes^[49]

在生物传感领域, 二维纳米材料用于 DNA 的传感检测是最重要的应用之一^[50,51]. 目前 2D MOF 纳米片已经于 2015 年成功应用在 DNA 的荧光传感领域, 但还未见其在电化学 DNA 传感中的应用. 借鉴目前 3D MOFs 在电化学 DNA 传感领域的成功经验, 我们相信, 将具有优异电导性能的 2D MOFs 应用于电化学 DNA 传感领域是值得期待并且具有良好前景的.

3 2D COFs 制备与传感应用

3.1 COFs 概述

由于配位作用结合的 MOFs 存在着水热稳定性和化学稳定性较差、结构容易坍塌的缺点, 科学家们同时也致力于探索其它稳定的骨架聚合物. 2005 年, Côté 研究小组^[52]利用拓扑设计原则, 首次利用 1,4-苯二硼酸与 1,4-苯二硼酸及六羟基苯并菲自缩合成功设计合成了共价有机骨架(covalent organic frameworks, COFs)材料. COFs 材料是另一类新型的有机骨架材料, 与 MOFs 结

构类似, 也是具有有序结构的晶态微孔聚合物, 其骨架全部由轻元素(B、C、N、O、Si 等)构成, 轻元素通过很强的共价键连接起来可以形成不同维度的多孔结构^[52~57]. 与配位和自组装得到的多孔骨架材料相比, 共价高分子骨架构筑单元是以共价键在三维或二维方向连接形成, 其稳定性、反应的可靠性和重复性均获得大大提高. 由于有机构筑单元和合成反应丰富多样性, 特别适合于设计稳定的功能化多孔骨架材料. 因此, 在短短的十余年中得到了蓬勃的发展(图 10).

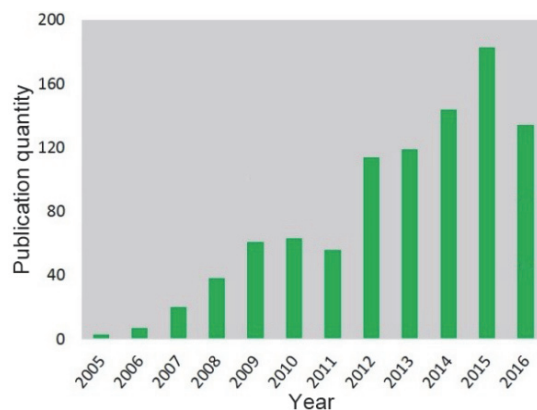


图 10 蓬勃兴起的 COFs (2005~2016, 数据来自 SciFinder, 截止 2016-09-07)

Figure 10 Vigorously developed COFs (2005~2016, data was from SciFinder, up to SEP 07, 2016)

COFs 具有很高的比表面积, 通过精确引入分子识别位点或催化点, 可以有效控制表面的化学性质. 这类材料最重要的特点有望实现材料功能与分子本身结构和空间上排列的高度相关和可调控, 从而为材料科学带来革命性变化^[58]. COFs 的合成是化学学科与材料学科交叉研究的一个新领域, 为此国家自然科学基金委员会化学科学部、工程与材料科学部与政策局联合于 2014 年 4 月举办的第 112 期“双清论坛”的主题就为“共价有机骨架材料与二维高分子前沿研究”, 分析并凝练出该领域亟待关注和解决的关键科学问题, 研讨并提出今后 3~5 年的拟重点资助方向及如何开展该领域的前沿和交叉研究的策略.

COFs 以其大的比表面积、优异的骨架稳定性、低的骨架密度、可控的物理化学性质、易引入不同功能基团以及合成策略多样化等优点, 在能源气体储存、非均相催化、化学传感和光电材料等方面具有很大的应用价值. 与 MOFs 材料一样, COFs 具有丰富的共轭结构与荧光活性, 其化学传感的应用也首先体现在对含硝基芳香化合物的荧光检测^[59,60], 如 2013 年底 JACS 报道了氮桥 COF 材料可以实现对 TNP 等硝基化合物的高灵敏与选择性传感(图 11)^[61].

随着其它 2D 材料源源不断被开发出来, 科学家们本能性地将目光放到了 2D COFs 身上^[62,63]. 2D COFs 纳米片结构类似于石墨烯, 只是将石墨烯的 C 原子替代为

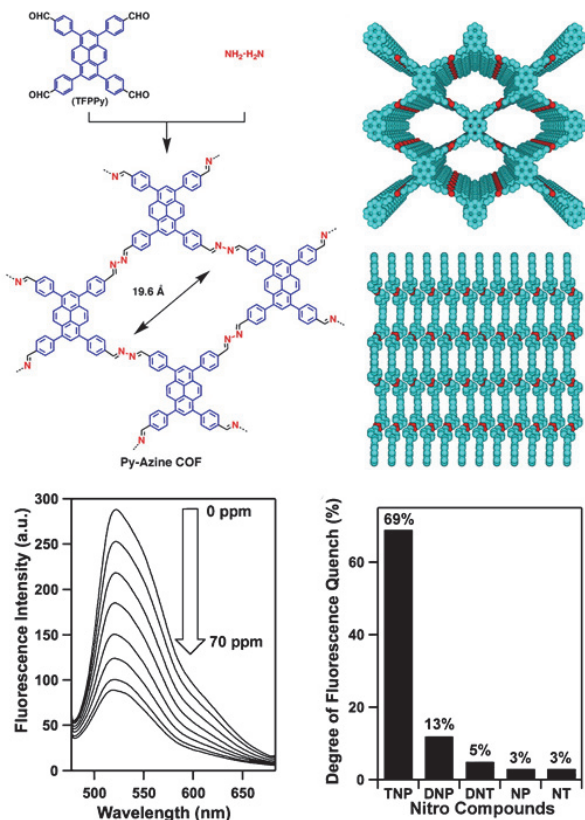


图 11 氮桥 COF 用于荧光检测 TNP 等硝基化合物^[61]

Figure 11 Azine-linked COF used for fluorescence detection of TNP and other nitro compounds^[61]

有机组成单元, 因此其拓扑结构多样且可调控. 和其它 2D 材料一样, 2D COFs 纳米片具有丰富的共价骨架结构, 优异的平面载体运输能力, 有望应用于分子电子学, 传感器与光电子学等领域, 并表现与块体 COFs 材料不同的物理化学特性^[6].

3.2 2D COFs 纳米材料的制备

2D COFs 纳米材料的制备同样是采用“自上而下”和“自下而上”这两种基本策略.

3.2.1 自上而下策略制备 2D COFs

与层状 MOFs 相似, 层状 COFs 晶体层与层之间也是通过很弱的范德华力结合的, 可以通过对其施加微小的机械力破坏层间的范德华力从而将其剥离成薄层纳米片. 目前用于剥离层状 COFs 的方法是液相剥离和机械研磨剥离.

液相剥离法: 受液相剥离法制备石墨烯等二维材料的启发, 近年来液相剥离法已经成功用于制备 2D COFs 纳米片^[64-67]. 例如, Berlanga 等^[64]采用液相超声剥离的方法, 以超声波产生的机械力破坏块体 COF-8 的层间作用力, 得到了 10~25 层的 COF 纳米片(图 12). 他们的工作表明, 在合适的条件下(溶剂、功率、时间等), 超声作用是由层状有机聚合物制备薄层材料的一种有效手段. 另外, Dichtel 教授课题组^[66]在温和的条件下利用液相剥离法, 将脒连接的 COF (COF-43)在实验室常用溶

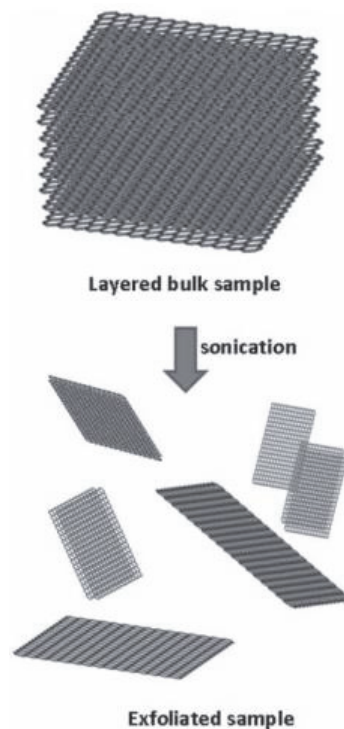


图 12 液相剥离 COF-8 制备薄层 COF 纳米片^[64]

Figure 12 Schematic representation of the liquid exfoliation of COF-8 bulk material to thin-layered COF nanosheets^[64]

剂中浸泡进行剥离, 得到了大量的少层的 2D COF, 并展现出很高的宽高比. 液相剥离法是一种最为简便的大量制备 2D COFs 纳米片的方法之一, 可为二维有机聚合物开拓许多潜在的应用. 其缺点也是存在纳米片厚度难控制和均一的问题.

机械研磨法: 作为“自上而下”策略的制备方法, 与液相剥离法相比, 机械研磨法是一种更为方便、绿色、安全的方法. 印度 CSIR 国家化学实验室 Banerjee 课题组^[68]通过机械研磨来剥离层状块体 COFs 制备了一系列化学稳定的 2D COFs 纳米片(图 13). 这种简单、安全、环境友好的机械剥离法能够将块体 COFs 剥离成长宽约为几 μm , 厚度为 3~10 nm 的 2D COFs 纳米片. 而且由此得到的 COFs 纳米片保持了其块体 COFs 的结构完整性, 在水、强酸、强碱性溶剂中都可以稳定存在. 他们的工作为 2D COFs 纳米片的制备提供了一种十分简单可行且低成本的方法. 但是到目前为止, 该方法适用范围较窄, 相关报道还比较少.

3.2.2 自下而上策略制备 2D COFs

“自上而下”策略制备 2D COFs 纳米片具有操作简单和可以大量制备等优点. 但同时具有产率低、尺寸不易控制以及纳米片层重新堆叠等缺点. “自下而上”策略是通过控制条件将构建单元进行组合制得所期望的材料, 可以解决“自上而下”策略存在的缺点. 基于该策略制备 2D COFs 纳米材料的方法主要是界面反应合成法.

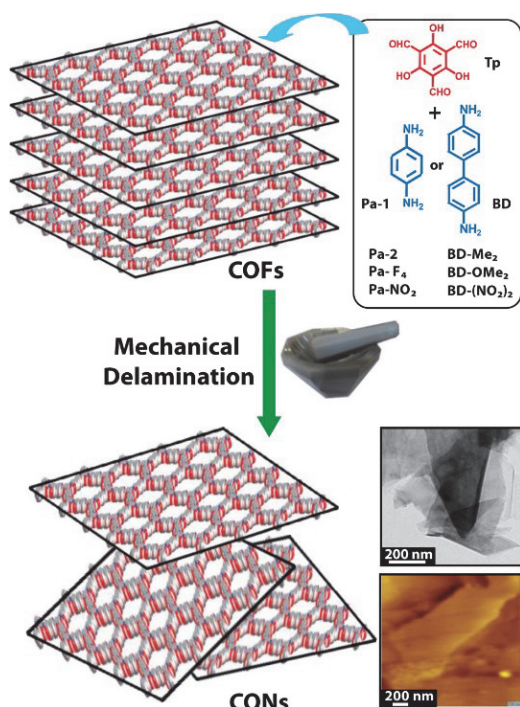


图13 机械研磨的方法合成化学稳定的COFs纳米^[68]

Figure 13 Formation of chemically stable COFs from as-synthesized COFs via mechanical grinding^[68]

界面反应合成法: 界面反应合成法是通过在支撑基底表面将构建单元直接以共价键组装起来, 具有可控性强, 结晶度好的特点, 现已经成功应用于多种单层或多层的2D COFs的制备中。比如, Dichtel教授团队^[69]首次在基底(如铜片、晶体硅等)支撑的单层石墨烯表面制备了取向性2D COFs薄膜。这种与石墨烯复合的2D COFs

薄膜比块体COFs具有更高的结晶度, 并且COFs分子层在石墨烯表面长程有序。此外, 该复合方法制备的2D COFs薄膜厚度可控, 稳定性更高, 更重要的是, 耦合了石墨烯的2D COFs薄膜易于从支撑基底上剥离下来, 进而转移到电极上。这为2D COFs薄膜在电化学领域的应用打开了便利之门。万立骏院士课题组^[70]利用气-固界面反应方法, 通过精确控制每个组成单元组装即“自下而上”策略, 制备大面积、高质量的单层2D COFs(图14)。在组装双组分的基于席夫碱反应的COFs时, 将易挥发的单体通过气相沉积的方式沉积到吸附有难挥发单体的基底表面上, 能够大大降低微小成核点的产生, 使得有序结构的畴区大小显著增加。这一研究结果为合成高质量、大尺寸、结构有序的表面2D COFs, 以及发展新型2D COFs材料开辟了一种简单有效的途径。

3.3 2D COFs 纳米材料在化学传感中的应用

尽管大量的少层或者单层的2D COFs被制备出来, 但是目前均关心其制备路线与合成方法, 在传感方面鲜见报道。2015年, Banerjee教授课题组^[67]用液相超声剥离的方法制备了2D多孔COF纳米片, 与块体COF相比, COF纳米片具有更优越的化学传感性能。2D多孔COF纳米片对硝基芳香化合物可实现“信号开”和“信号关”两种模式的传感(图15), 并且具有很高的检测灵敏度, 约为10倍的发光增强(信号开模式)和63%淬灭效率(信号关模式)。这是首次通过信号开和信号关两种传感机制将2D COF纳米片用于硝基芳香化合物快速、高灵敏度检测的报道。这些工作为未来设计和合成用于检测爆炸物的二维传感平台开辟了新的道路, 也对发展其

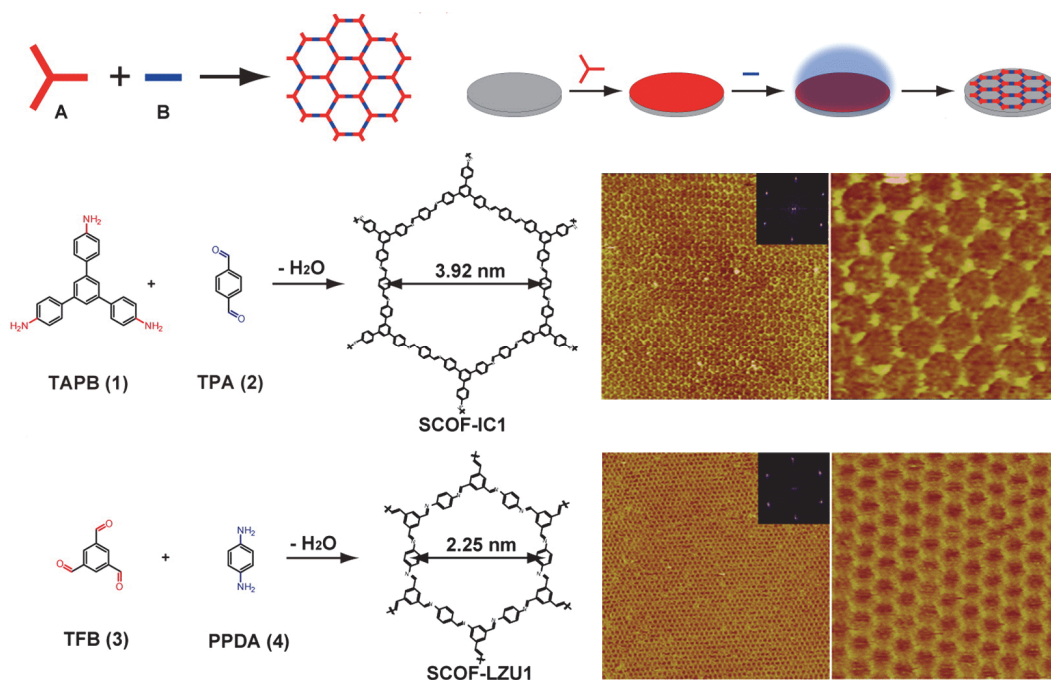


图14 自限性气-固界面反应法组装单层2D COFs^[70]

Figure 14 Fabrication of single-layered 2D COFs by self-limiting solid-vapor interface reaction strategy^[70]

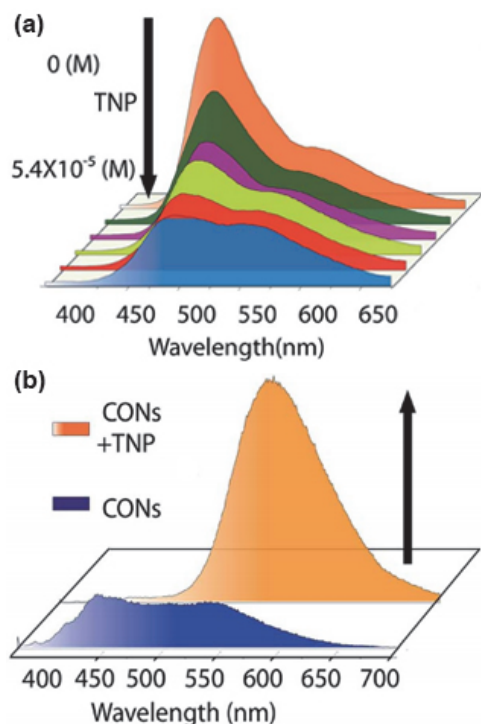


图 15 2D 多孔 COF 纳米片对 TNP 的(a)信号关传感(发光淬灭)与(b)信号开(传感发光增强)^[67]

Figure 15 (a) Turn off sensing (photoluminescence quenching) and (b) turn on sensing (photoluminescence enhancement) of TNP based on 2D porous COF nanosheets^[67]

它基于 2D COF 纳米片的化学与生物传感平台有启发意义。

3.4 COFs 电化学活性与电化学传感

在众多传感分析方法中, 电化学传感凭借其分析速度快、灵敏度高、成本低等优点成为最重要和最常用的分析手段之一。而在电化学传感器中, 信号的表达是至关重要的步骤, 因此合理设计和制备出具有电化学活性的电极材料在电化学传感中发挥着十分重要的作用。将 2D COFs 应用于电化学传感领域的关键性问题是制备出稳定的且具有良好导电性、电化学活性的 2D COFs。

中国科学院化学研究所张德清课题组^[71]首次合成了基于四硫富瓦烯(TTF)的具有电活性的 TTF-COF。TTF-COF 晶体是由 2D 片层重叠堆积成的, 具有很强的稳定性和永久的孔隙。由于电活性的 TTF 的存在, 使得 TTF-COF 具有给电子的能力, 而且易于掺杂电子受体(比如碘), 从而可以提高其本体的导电性。此外, 由于 TTF 单元完全氧化后的 COF 相邻层之间的 TTF^{2+} 具有电荷排斥作用, 这可能为制备单层 2D COFs 提供新的方法。加州大学伯克利分校的 Lin 等^[72]通过合成含有电化学催化活性的钴卟啉的 COFs, 对水中 CO_2 的电化学还原表现出很好的催化性能, 为构建其它基于电催化反应的化学或生物传感器提供了一个很好的思路。Dichtel 教授课题组^[73]制备了一种具有蒽醌单元的 2D COF, 该 2D COF 显示出可逆的电化学过程(图 16), 极好的化学

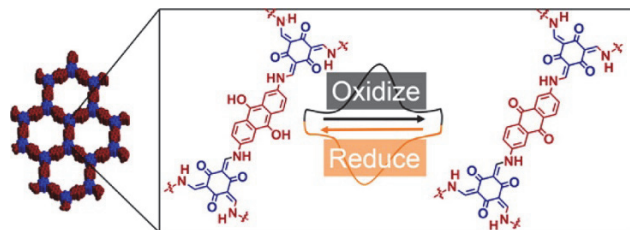


图 16 蒽醌单元组成的 COF 显示可逆的电化学氧化还原过程^[73]
Figure 16 Anthraquinone unit constructed COF showing reversible electrochemical redox process^[73]

稳定性和大的表面积。与非氧化还原活性的 COF 相比, 具有更高的电化学活性。随后, 其直接在金电极表面合成了 2D COF 薄膜^[74], 与溶剂热法制备的 COF 相比, 直接在电极表面合成的 2D COF 薄膜表现出更佳电化学性能。

值得注意的是, 与现有优异纳米材料进行复合是提高其电化学性能的有效途径。日本分子科学研究所江森林研究员的团队^[75]制备了基于碳纳米管与 COFs 的复合电极材料 COF@CNTs, 共价网络结构的存在使电极稳定性明显增强; 而开放的孔结构使离子传输速率明显加快; 碳纳米管同时增强了导电性。两者的协同作用赋予了复合材料优异电化学性能。

国内哈尔滨工业大学雷圣宾教授和北京大学刘忠范院士的团队^[76]在单层石墨烯-铜箔表面合成了单层的席夫碱表面 COF_{BTA-PDA}, 具有较高有序度并且与石墨烯之间有很强的偶合作用。在此基础上, 雷圣宾教授课题组^[77]进一步通过席夫碱反应将含蒽醌单元组装制得 2D COF, 并通过非共价键合组装在 3D 石墨烯上, 结果表明 3D 石墨烯明显提高了蒽醌基 2D COF 的电化学活性(图 17)。相信在不久的将来这种复合材料可以在化学传感领域发挥出令人满意的作用。

目前 3D COFs 与 2D COFs 纳米片在荧光传感领域都已经崭露头角, 但在电化学传感领域的应用较少。郑州轻工业学院方少明教授课题组^[78]在氨基功能化的硅基片上构建了亚胺连接的 COF。高度粗糙的表面和内在连接的孔洞使 COF 的电化学活性得到增强。由于强烈的相互作用, 氨基化的 COF 可以吸附蛋白质或 DNA 到其表面, 从而可被用作生物传感器。

4 总结与展望

综上所述, 近些年来, 随着对石墨烯等二维材料的不断深入和拓展研究, 2D MOFs 和 2D COFs 纳米材料也得到了飞速的发展, 其制备方法和功能化应用逐渐被开发和拓宽。到目前为止, 已经有许多 2D MOFs 和 2D COFs 纳米材料被研发出来。同时, 2D MOFs 和 COFs 纳米材料在挥发性气体、DNA 等荧光传感应用领域已有报道, 但是在电化学领域的应用还比较罕见。2D 有机骨架纳米材料具有大的比表面积、可调控的孔洞、2D

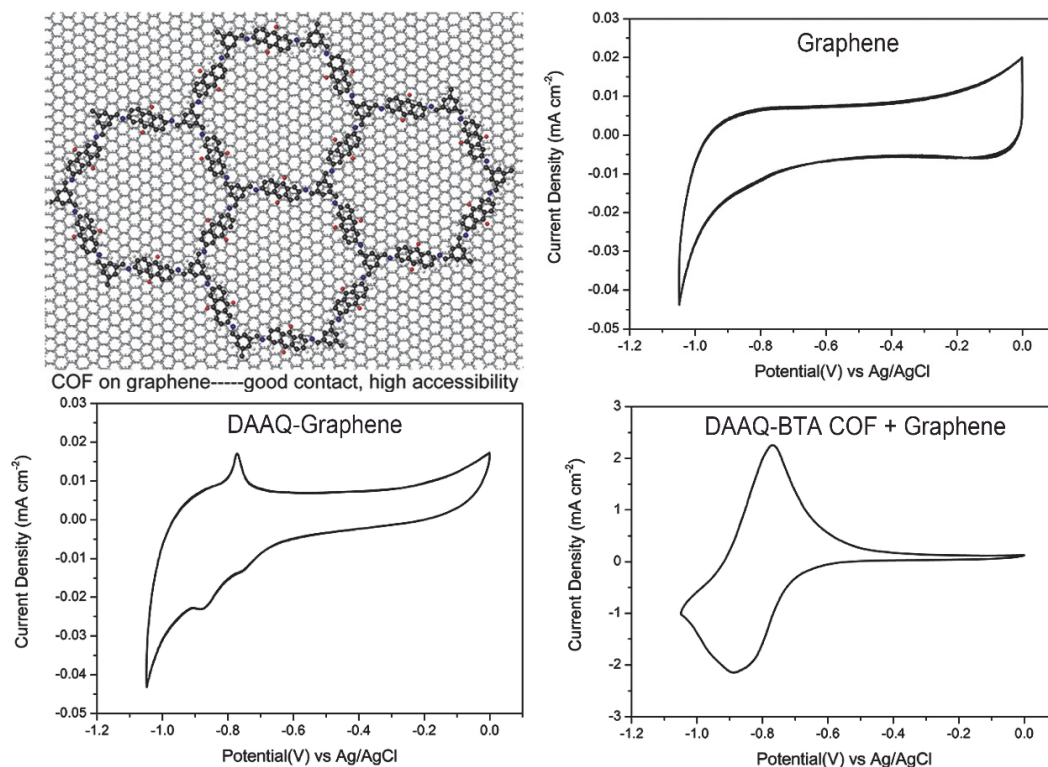


图 17 组装在 3D 石墨烯上的蒽醌基 2D COF 表现出明显增强的电化学活性^[77]

Figure 17 The anthraquinone-based 2D COF assembled on 3D graphene showing obviously enhanced electrochemical activity^[77]

的平面结构和可预期性的功能化的结构单元, 这些优点使 2D 有机骨架材料在光化学和电化学传感中表现出了优异的性能, 有望成为新一代提高传感界面灵敏度和稳定性的功能材料. 基于对目前具有电化学活性的 MOFs 和 COFs 的研究, 结合目前制备 2D MOFs 和 2D COFs 纳米材料的方法, 我们相信, 在不久的将来更多的 2D MOFs 和 2D COFs 材料可以被开发出来作为一种稳定的高灵敏的电化学传感检测平台. 此外, 我们深信, 作为石墨烯类似结构的功能材料, 2D 有机骨架材料凭借其优异特性, 除了在催化、传感、能量存储等传统领域会有良好应用以外, 未来在海洋腐蚀与防护、光电子器件等新的领域可能也具有不错的应用前景.

作者简介



杨涛, 男, 博士, 硕士生导师, 2006 年获中国海洋大学理学博士学位, 主要从事构建功能化纳米界面及其电化学应用.

主持国家自然科学基金项目 3 项并完成国家自然科学基金项目 1 项, 山东省博士基金项目 1 项. 获山东省自然科学二等奖, 青岛市自然科学一等奖, 青岛市青年科技奖等. 发表 SCI 论文 80 余篇, 被 SCI 他引 1500 余次.



崔亚男, 女, 现为青岛科技大学在读硕士研究生, 分析化学专业, 导师杨涛, 主要研究方向为二维纳米材料界面在电化学方面的应用.



陈怀银, 男, 1990 年出生. 硕士毕业于青岛科技大学杨涛课题组, 主要研究方向为二维纳米材料在电化学传感领域的应用. 现为中国科学院海洋研究所 2016 级在读博士生, 导师

为李伟华研究员,拟进行二维功能纳米材料在海洋腐蚀电化学方面的应用研究。



李伟华,理学博士,海洋科学博士后,国家杰出青年基金获得者,现任中国科学院海洋研究所研究员、博士生导师,同济大学兼职教授,中国建筑学会防护与修复材料及应用技术专委会副主任等。致力于海洋工程腐蚀机理及绿色防护材料的研究,取得了理论研究和应用技术方面的多重突破。出版著作5部,发表SCI论文91篇,EI收录51篇,被SCI他引千余次;第一发明人授权发明专利26项;参编省部级标准10项。

References

- [1] Xu, M.; Liang, T.; Shi, M.; Chen, H. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3766.
- [2] He, X.; Liu, F.; Zeng, O.; Liu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 924. (何学侠, 刘富才, 曾庆圣, 刘政, 化学学报, **2015**, *73*, 924.)
- [3] Wee, A. T. S. *ACS Nano* **2013**, *7*, 5649.
- [4] Rodenas, T.; Luz, I.; Prieto, G.; Seoane, B.; Miro, H.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabrés i Xamena, F. X.; Gascon, J. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 48.
- [5] Peng, Y.; Li, Y.; Ban, Y.; Jin, H.; Jiao, W.; Liu, X.; Yang, W. *Science* **2014**, *346*, 1356.
- [6] Liu, X. H.; Guan, C. Z.; Wang, D.; Wan, L. J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6912.
- [7] Xu, L.; Zhou, X.; Yu, Y.; Tian, W. Q.; Ma, J.; Lei, S. *ACS Nano* **2013**, *7*, 8066.
- [8] Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105.
- [9] Zhou, H.-C. J.; Kitagawa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5415.
- [10] Ding, S.-Y.; Wang, W. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 548.
- [11] Dogru, M.; Bein, T. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5531.
- [12] Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629.
- [13] Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213.
- [14] Huang, G.; Chen, Y.; Jiang, H. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 113. (黄刚, 陈玉贞, 江海龙, 化学学报, **2016**, *74*, 113.)
- [15] Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, *378*, 703.
- [16] Ding, S.-B.; Wang, W.; Qiu, L.-G.; Yuan, Y.-P.; Peng, F.-M.; Jiang, X.; Xie, A.-J.; Shen, Y.-H.; Zhu, J.-F. *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 1385.
- [17] Wang, Y.; Cheng, L.; Liu, Z.-Y.; Wang, X.-G.; Ding, B.; Yin, L.; Zhou, B.-B.; Li, M.-S.; Wang, J.-X.; Zhao, X.-J. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 14171.
- [18] Rachuri, Y.; Parmar, B.; Bisht, K. K.; Suresh, E. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 7881.
- [19] Khatua, S.; Goswami, S.; Biswas, S.; Tomar, K.; Jena, H. S.; Konar, S. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5349.
- [20] Ma, J.-P.; Yu, Y.; Dong, Y.-B. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2946.
- [21] Zhao, H.-Q.; Qiu, G.-H.; Liang, Z.; Li, M.-M.; Sun, B.; Qin, L.; Yang, S.-P.; Chen, W.-H.; Chen, J.-X. *Anal. Chim. Acta* **2016**, *922*, 55.
- [22] Ye, T.; Liu, Y.; Luo, M.; Xiang, X.; Ji, X.; Zhou, G.; He, Z. *Analyst* **2014**, *139*, 1721.
- [23] Zhu, X.; Zheng, H.; Wei, X.; Lin, Z.; Guo, L.; Qiu, B.; Chen, G. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1276.
- [24] Huang, P.; Mao, J.; Yang, L.; Yu, P.; Mao, L. *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 11390.
- [25] Usov, P. M.; Fabian, C.; D'Alessandro, D. M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3945.
- [26] Fernandes, D. M.; Barbosa, A. D.; Pires, J.; Balula, S. S.; Cunha-Silva, L.; Freire, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 13382.
- [27] Wu, X. Q.; Ma, J. G.; Li, H.; Chen, D. M.; Gu, W.; Yang, G. M.; Cheng, P. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9161.
- [28] Khan, I. A.; Badshah, A.; Nadeem, M. A.; Haider, N.; Nadeem, M. A. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 19609.
- [29] Ling, P.; Lei, J.; Zhang, L.; Ju, H. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 3957.
- [30] Ling, P.; Lei, J.; Ju, H. *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *71*, 373.
- [31] Cui, L.; Wu, J.; Li, J.; Ju, H. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 10635.
- [32] Shen, W. J.; Zhuo, Y.; Chai, Y. Q.; Yuan, R. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 11345.
- [33] Yang, T.; Kong, Q.; Li, Q.; Wang, X.; Chen, L.; Jiao, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 11032.
- [34] Yang, T.; Chen, H.; Ge, T.; Wang, J.; Li, W.; Jiao, K. *Talanta* **2015**, *144*, 1324.
- [35] Yang, T.; Chen, H.; Yang, R.; Jiang, Y.; Li, W.; Jiao, K. *Microchim. Acta* **2015**, *182*, 2623.
- [36] Gallego, A.; Hermosa, C.; Castillo, O.; Berlanga, I.; Gómez-García, C. J.; Mateo-Martí, E.; Martínez, J. I.; Flores, F.; Gómez-Navarro, C.; Gómez-Herrero, J.; Delgado, S.; Delgado, S.; Zamora, F. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2141.
- [37] Li, P. Z.; Maeda, Y.; Xu, Q. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8436.
- [38] Makiura, R.; Motoyama, S.; Umemura, Y.; Yamanaka, H.; Sakata, O.; Kitagawa, H. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 565.
- [39] Motoyama, S.; Makiura, R.; Sakata, O.; Kitagawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5640.
- [40] Makiura, R.; Konovalov, O. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2506.
- [41] Zhao, M.; Wang, Y.; Ma, Q.; Huang, Y.; Zhang, X.; Ping, J.; Zhang, Z.; Lu, Q.; Yu, Y.; Xu, H.; Zhao, Y.; Zhang, H. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7372.
- [42] Li, S.; Huang, X.; Zhang, H. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 913. (李绍周, 黄晓, 张华, 化学学报, **2015**, *73*, 913.)
- [43] Zhang, M.; Feng, G.; Song, Z.; Zhou, Y.-P.; Chao, H.-Y.; Yuan, D.; Tan, T. T. Y.; Guo, Z.; Hu, Z.; Tang, B. Z.; Liu, B.; Zhao, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7241.
- [44] Zhang, S. R.; Du, D. Y.; Qin, J. S.; Bao, S. J.; Li, S. L.; He, W. W.; Lan, Y. Q.; Shen, P.; Su, Z. M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3589.
- [45] Hu, X. L.; Liu, F. H.; Qin, C.; Shao, K. Z.; Su, Z. M. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7822.
- [46] Xu, H.; Gao, J.; Qian, X.; Wang, J.; He, H.; Cui, Y.; Yang, Y.; Wang, Z.; Qian, G. J. *Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10900.
- [47] Campbell, M. G.; Sheberla, D.; Liu, S. F.; Swager, T. M.; Dincă, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4349.
- [48] Campbell, M. G.; Liu, S. F.; Swager, T. M.; Dincă, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13780.
- [49] Wang, Y.; Zhao, M.; Ping, J.; Chen, B.; Cao, X.; Huang, Y.; Tan, C.; Ma, Q.; Wu, S.; Yu, Y.; Lu, Q.; Chen, J.; Zhao, W.; Ying, Y.; Zhang, H. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4149.
- [50] Yang, T.; Meng, L.; Chen, H.; Luo, S.; Li, W.; Jiao, K. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, 1500700.
- [51] Yang, T.; Chen, M.; Kong, Q.; Luo, X.; Jiao, K. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *89*, 538.
- [52] Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; Matzger, A. J.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *310*, 1166.
- [53] Hunt, J. R.; Doonan, C. J.; LeVangie, J. D.; Côté, A. P.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11872.
- [54] Kandambeth, S.; Mallick, A.; Lukose, B.; Mane, M. V.; Heine, T.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19524.
- [55] Feng, X.; Ding, X.; Jiang, D. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010.
- [56] Biswal, B. P.; Chandra, S.; Kandambeth, S.; Lukose, B.; Heine, T.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5328.
- [57] Zhou, B.; Chen, L. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 487. (周宝龙, 陈龙, 化学学报, **2015**, *73*, 487.)
- [58] Liu, X.; Guo, J.; Feng, X.; Dong, J. *Science Foundation in China* **2014**, *28*, 330. (刘晓明, 郭佳, 冯霄, 董建华, 中国科学基金, **2014**, *28*, 330.)
- [59] Zhang, W.; Qiu, L. G.; Yuan, Y. P.; Xie, A. J.; Shen, Y. H.; Zhu, J. F. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *221*, 147.
- [60] Kaleeswaran, D.; Vishnoi, P.; Murugavel, R. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7159.
- [61] Dalapati, S.; Jin, S.; Gao, J.; Xu, Y.; Nagai, A.; Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17310.
- [62] Cai, S. L.; Zhang, W. G.; Zuckermann, R. N.; Li, Z. T.; Zhao, X.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5762.
- [63] Xiang, Z.; Cao, D.; Dai, L. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 1896.
- [64] Berlanga, I.; Ruiz-González, M. L.; González-Calbet, J. M.; Fierro, J. L. G.; Mas-Ballesté, R.; Zamora, F. *Small* **2011**, *7*, 1207.

- [65] Berlanga, I.; Mas-Ballesté, R.; Zamora, F. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7976.
- [66] Bunck, D. N.; Dichtel, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14952.
- [67] Das, G.; Biswal, B. P.; Kandambeth, S.; Venkatesh, V.; Kaur, G.; Ad-dicoat, M.; Heine, T.; Verma, S.; Banerjee, R. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 3931.
- [68] Chandra, S.; Kandambeth, S.; Biswal, B. P.; Lukose, B.; Kunjir, S. M.; Chaudhary, M.; Babarao, R.; Heine, T.; Banerjee, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17853.
- [69] Colson, J. W.; Woll, A. R.; Mukherjee, A.; Levendorf, M. P.; Spitler, E. L.; Shields, V. B.; Spencer, M. G.; Park, J.; Dichtel, W. R. *Science* **2011**, 332, 228.
- [70] Liu, X. H.; Guan, C. Z.; Ding, S. Y.; Wang, W.; Yan, H. J.; Wang, D.; Wan, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10470.
- [71] Ding, H.; Li, Y.; Hu, H.; Sun, Y.; Wang, J.; Wang, C.; Wang, C.; Zhang, G.; Wang, B.; Xu, W.; Zhang, D. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 14614.
- [72] Lin, S.; Diercks, C. S.; Zhang, Y.-B.; Kornienko, N.; Nichols, E. M.; Zhao, Y.; Paris, A. R.; Kim, D.; Yang, P.; Yaghi, O. M.; Chang, C. J. *Science* **2015**, 349, 1208.
- [73] DeBlase, C. R.; Silberstein, K. E.; Truong, T. T.; Abruña, H. D.; Dichtel, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 16821.
- [74] DeBlase, C. R.; Hernandez-Burgos, K.; Silberstein, K. E.; Rodriguez-Calero, G. G.; Bisbey, R. P.; Abruña, H. D.; Dichtel, W. R. *ACS Nano* **2015**, 9, 3178.
- [75] Xu, F.; Jin, S.; Zhong, H.; Wu, D.; Yang, X.; Chen, X.; Wei, H.; Fu, R.; Jiang, D. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 8225.
- [76] Xu, L.; Zhou, X.; Tian, W. Q.; Gao, T.; Zhang, Y. F.; Lei, S.; Liu, Z. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9564.
- [77] Zha, Z.; Xu, L.; Wang, Z.; Li, X.; Pan, Q.; Hu, P.; Lei, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 17837.
- [78] Wang, P.; Kang, M.; Sun, S.; Liu, Q.; Zhang, Z.; Fang, S. *Chin. J. Chem.* **2014**, 32, 838.

(Lu, Y.)