



中科大在分子光物理和光化学领域取得重要成果

来源: 科研部 发布时间: 2023-02-07 浏览次数: 80

近日, 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心张国庆教授团队在分子光物理和光化学领域取得重要成果。相关成果分别以“Functional Roles of Polymers in Room-Temperature Phosphorescent Materials: Modulation of Intersystem Crossing, Air Sensitivity and Biological Activity”为题发表于Angewandte Chemie (DOI: 10.1002/anie.202218712); 以“Organic Photocatalyzed Polyacrylamide without Heterogeneous End Groups: A Mechanistic Study”为题发表在ACS Catalysis上 (DOI: 10.1021/acscatal.2c05972)。

在分子光物理领域, 中国科学技术大学张国庆教授和张学鹏研究员团队, 将具有分子内电荷转移态 (ICT态) 特征的染料 (如图1, Dye1) 共聚到不同极性的高分子中, 研究了高分子基质对RTP材料的三大功能化调控作用。

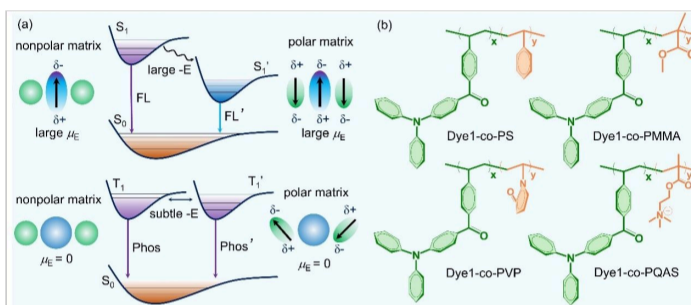


图1.高分子极性对染料单-三线态能级差 (ΔE_{ST}) 的调控作用

首先, S_1 态具有ICT属性的染料, 在越极性高分子中, S_1 能级越低, 具有局域跃迁属性的 T_1 态的能级在不同高分子中几乎保持不变, 因此可以通过改变高分子极性来调控染料的 ΔE_{ST} , 进而实现对其热激活延迟荧光和RTP发射比例及发光颜色的调控。传统上调控系间窜越 (ISC) 一般采取改变染料自身化学结构的方式, 而该工作提供了一个通过外部基质极性调控ISC的独特方法。

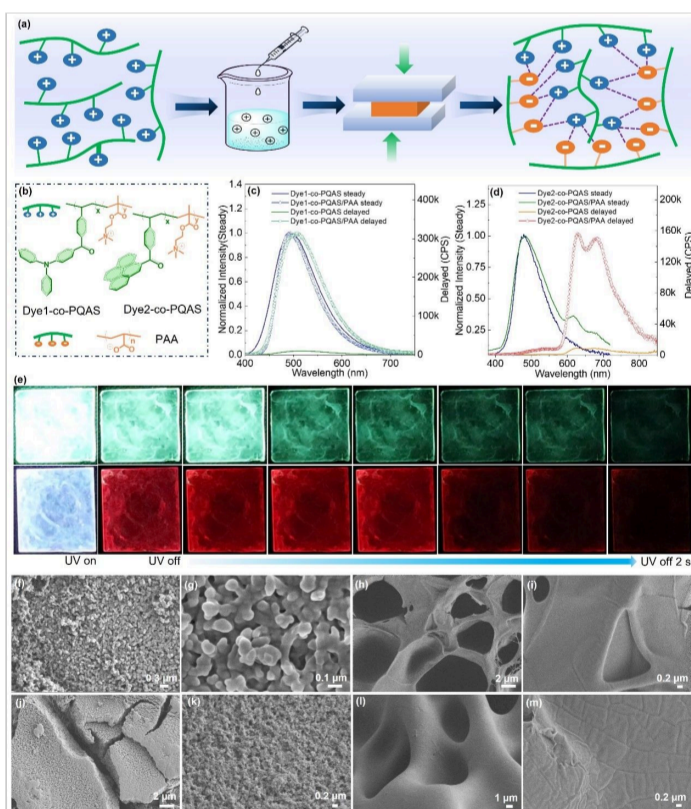


图2.高分子基质形貌对RTP强度和寿命的调控作用

其次, 传统上高分子RTP材料易被氧气渗透, 难以实现空气中的RTP。作者发现可以通过高分子链形成交联离子键来改变高分子形貌, 获得空气中高效和超长的RTP。例如Dye1-co-PQAS和Dye2-co-PQAS, 其本身因多孔疏松在空气中无RTP; 但与聚丙烯酸阴离子络合之后, 变得光滑致密, 在空气中获得了超长的绿色和红色余辉。

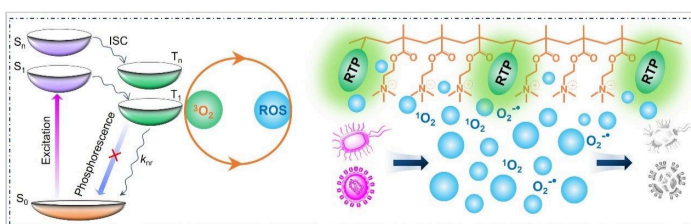


图3.高分子基质与染料产生的活性氧的协同杀菌作用

最后，作者将荧光染料与季铵盐共聚，带正电的聚季铵盐基质和带负电的细菌膜具有静电吸附效应，更易于将荧光染料产生的活性氧释放到细菌周围，从而实现了杀菌效率的大幅提升。

该工作创新性的揭示了高分子基质对RTP材料的系间穿越、氧气通透性和杀菌能力的“主动”调控作用，为拓展高分子RTP材料的新功能与新应用提供了新思路。

中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心张国庆教授和张学鹏研究员为该论文的通讯作者。该工作得到了国家自然科学基金、中国科学技术大学量子科技创新计划、中国科学技术大学重要方向项目培育基金等项目的资助。

在光化学领域，张国庆教授和合作博士后黄文环发展了一种以廉价、可大量工业制备的酰亚胺类化合物为光催化剂，在365-nm LED光照下高效合成无杂端基聚丙烯酰胺的方法，并对光诱导聚合机理及聚合体系的性质进行了详细研究，同时还展示该方法在软物质光刻方面的初步应用。

光诱导反应一直是人工光合作用、太阳能电池、有机合成方法学、可控高分子聚合等领域的研究重点。相对于传统的热引发聚合，光诱导的高分子聚合反应条件更加温和、速度更快，在时间与空间上的可控性更好。然而，大多数光诱导聚合体系往往采用一些光化学惰性分子作为敏化剂和引发剂，这些分子不可避免地作为端基共价结合到聚合物中，对其机械性能、生物相容性和环境毒性等相关特性产生了不可控的影响。该论文提出了一种有别于传统光诱导聚合的方法，实现了聚丙烯酰胺（PDMA）的无杂端基制备（图1），获得了相对于传统方法的组分“纯净”高分子，为后续探究这种“纯净”高分子的特性，以及引发剂作为端基共价接到聚合物对其性能的影响提供了条件。

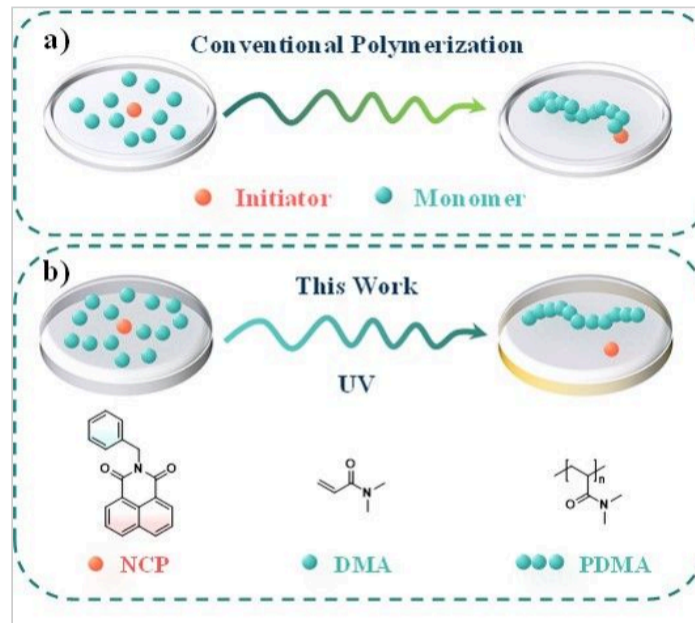


图1.聚合示意图(a)传统聚合：将引发剂作为一个末端基团 (b) 光诱导N,N-二甲基丙烯酰胺(DMA)聚合：以工业单体二甲基丙烯酰胺DMA本身作为引发单元

研究团队对光诱导聚合体系（酰亚胺分子与DMA单体）光处理前后的荧光光谱变化、核磁信号变化等进行了表征，发现该聚合体系在光照两分钟之内转化率接近100%，聚合过程具有光可控性，并且酰亚胺分子并未共价结合到聚合物上。

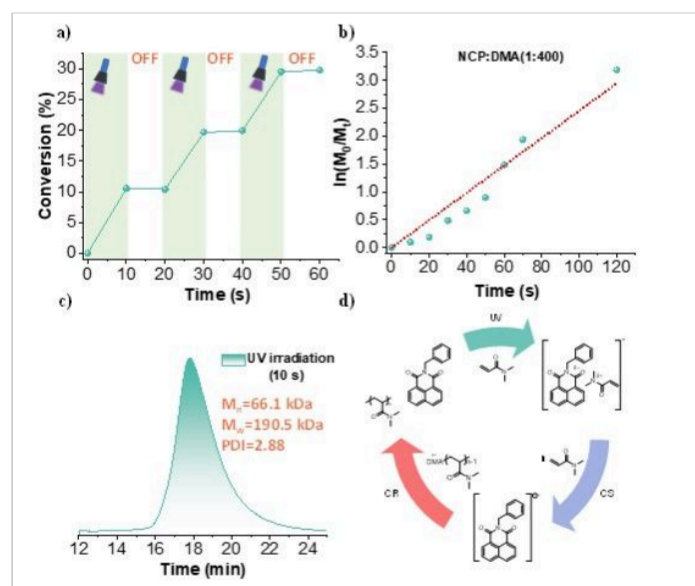


图2.聚合体系的性质及聚合机理示意图

研究团队除了对这一体系的聚合机理进行探讨（图2）、聚合物TGA, DSC等性质进行研究之外，还展示了这一体系在软物质光刻方面的初步应用（图3）。目前团队已经可以利用波长更长的紫光和更多的工业单体进行无杂端基聚合反应，有望未来几年实现产业化应用。

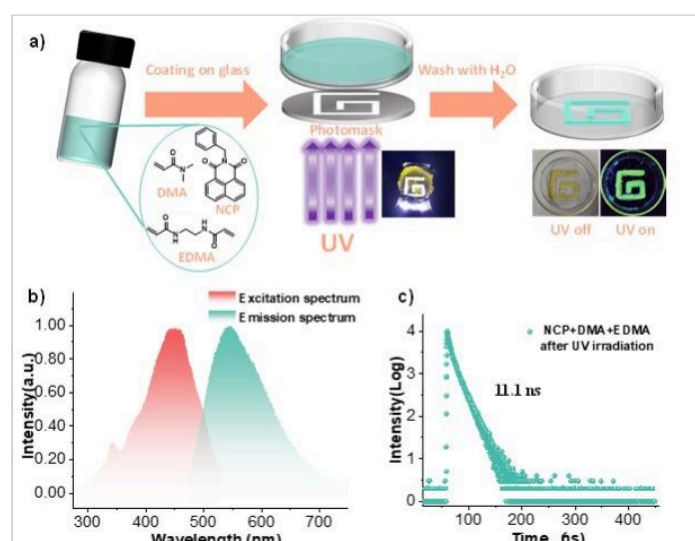


图3.光刻示意图及光刻体系的光谱性质

中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心张国庆教授和陈彪特任副研究员为该论文的通讯作者；博士后黄文环为该论文的第一作者。该工作得到了国家自然科学基金、中国科学技术大学量子科技创新计划、中国科学技术大学重要方向项目培育基金等项目的资助。

文章链接：

(1)光物理部分：<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202218712>

(2)光化学部分：<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.2c05972>

(微尺度物质科学国家研究中心合肥国家实验室)



中国科学技术大学
University of Science and Technology of China

科研部

Copyright 2009-2020 中国科学技术大学科研部 All Rights Reserved.
电话: 0551-63601954 传真: 0551-63601795 E-mail: ustckjc@ustc.edu.cn
办公地址: 安徽省合肥市包河区金寨路96号中国科大东区老图书馆三楼 邮编: 230026



微信公众号



事业单位