



新闻动态

科技新闻

通知公告

支部活动

学习园地

信息公开

科技新闻

当前位置: 首页 | 新闻动态 | 科技新闻

中国科大在碳纳米管片段弯曲共轭结构方面取得新进展

来源: 科研部 发布时间: 2021-05-13 浏览次数: 192

近日, 国际重要化学期刊《德国应用化学》以“A Highly Strained All-Phenylene Siamese-Twin Bismacrocycle”为题发表了中国科学技术大学杜平武教授课题组关于弯曲碳纳米管片段连体双环的最新研究成果 (Angew. Chem. Int. Ed., 2021, DOI:10.1002/anie.202104669)。该工作首次构建了基于碳纳米管单层对苯撑片段的弯曲连体双环, 研究了其独特的光物理性质, 并利用富勒烯作为客体分子组装了超分子异质结。

碳纳米管由于其突出的机械、电学以及光学性质而受到了广泛关注。目前, 选择性合成结构单一的碳纳米管或者碳纳米管片段依然是纳米碳材料和合成化学领域面临的重大挑战。基于合成化学的自下而上合成策略, 通过从环对苯撑碳纳米管环逐渐增长成碳纳米管或者独特的拓扑结构分子, 在控制小分子碳材料的性质和应用方面具有重要意义。近几年, 杜平武课题组致力于自下而上法制备大共轭弯曲碳纳米管片段, 利用STM观测到嵌入大共轭片段的扶手椅型[18,18]碳纳米管片段的分子形貌 (Chem. Commun. 2016, 52, 7164-7167. 图1a); 发展铂配合物模板法合成全六苯并萘基[12,12]碳纳米管片段 (Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 158-162. 图1b); 提出封端“帽子”的方法成功合成了以六苯并萘为封端“帽子”的锯齿型[12,0]碳纳米管弯曲共轭片段 (Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 9330-9335. 图1c); 以及利用镍催化聚合反应合成了碳纳米管的聚合物片段, 研究了其电子迁移性质 (J. Am. Chem. Soc., 2019, 141, 48, 18938-18943)。

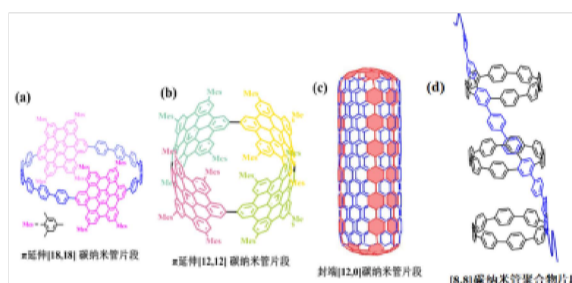


图1. 杜平武课题组近年报道的多种大共轭碳纳米管片段的结构。

在刚发表的工作中, 该课题组通过精确设计苯撑上的官能团, 合成了一种共轭的高张力弯曲连体双纳米环结构(SCPP[10]), 其中两个基于对苯撑的纳米环共价地连接在中心的扭曲苯环上。通过扫描隧道显微镜在原子尺度上确认了双纳米环的连体结构, 是一个类似“8”字形的三维共轭分子。通过紫外可见吸收光谱、荧光光谱并结合理论计算研究了其物理性质。结果表明, 与单个环对苯撑相比, SCPP[10]的紫外和荧光光谱发生了明显红移, 发光由蓝色变成了黄色, 表现出独特的非平面 π 延伸共轭增强现象; SCPP[10]具有高达110.59 kcal/mol的张力能和46.07°的最大二面角, 位于中心的苯环具有10.05°的扭曲角。这些新颖的物理性质的产生归因于其独特的三维共轭全苯撑双环结构。双纳米环空间和合适的尺寸为SCPP[10]提供了独特的超分子主体性质。以富勒烯衍生物[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸异甲酯(PCBM)为客体分子与SCPP[10]结合, 可形成一个花生状1:2主客体复合物。根据紫外滴定, 计算得出结合常数 $K_1 = (7.46 \pm 0.33) \times 10^5 M^{-1}$ 和 $K_2 = (5.85 \pm 0.25) \times 10^4 M^{-1}$, 通过Job's曲线证明了主客体之间1:2的络合比关系。

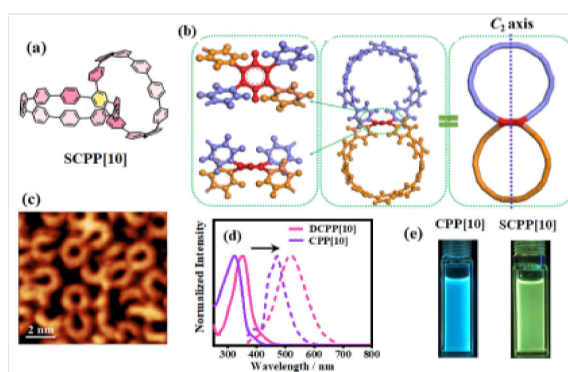


图2. (a)全苯撑连体双环结构(SCPP[10]); (b)理论计算模型; (c)表面STM“8”字形结构; (d)吸收和荧光光谱; (e)在室温条件365nm紫外灯下的荧光发光图。

该成果实现了首个完全由 sp^2 杂化的全苯撑双纳米环的合成, 这种连体双环以一个扭曲的苯为中心, 展现了独特的光物理性质。此外, SCPP[10]作为一种新型的富碳化合物, 可以用作超分子主体来捕获两个PCBM分子, 形成基于双环的花生状1:2主客体复合物。该分子在光电材料和超分子材料等方面具有潜在的应用价值。

中国科学技术大学化学与材料科学学院材料系研究生张新宇、化学物理系施宏博士和浙江工业大学庄桂林博士为论文共同第一作者。杜平武教授为论文的通讯作者。该项研究得到了国家自然科学基金委(21971229, 51772285, U1932214)、科技部重大研究计划(2017YFA0402800)、能源材料化学前沿协同创新中心、合肥微尺度物质科学国家研究中心的资助。

附文章链接: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202104669>

(化学与材料科学学院, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 中科院能量转换重点实验室, 能源材料化学协同创新中心、科研部)

