



沈珍课题组 JACS: 基于超稳定卟咯自由基的芳香/反芳香性可逆转化和光热效应

发布时间: 2022-02-22 浏览次数: 1612

有机自由基是具有未配对电子的开壳层分子，其单电子占据的前线轨道极易接受或释放电子，从而在导电材料和充电电池等能量的传递和储存领域有着重要应用价值。自由基的非零磁矩和独特的光物理特性，包括其在基态和激发态的复杂自旋构型，也使其在分子自旋电子学，光电子学和量子信息技术等领域受到广泛关注。尽管自由基材料的应用前景令人振奋，然而大多数自由基在常规的室温空气条件下不稳定，其反应性强，寿命短，因此材料相关的实际应用研究仍然有限。设计和合成稳定的有机自由基，拓展其暴露于复杂恶劣环境中的可操作性，仍然是极具挑战性的工作。

卟啉（porphyrin）是一类由吡咯通过碳原子桥连的共轭大环化合物，其特殊的 π 共轭的电子结构可以有效的离域自旋并稳定自由基。卟啉类化合物在自然界中广泛存在，如血红素，叶绿素等，被称为“生命染料”。大多数卟啉有着 $[4n+2]$ 共轭的芳香性 π 电子结构。近年来，南京大学化学化工学院沈珍教授团队深入研究卟咯（corrole）化合物的自由基特性。卟咯是一类少了一个 meso-亚甲基的缩环卟啉衍生物，其结构和维生素 B12 的母体结构类似。这一细微的结构差别造成了卟咯与众不同的配位能力，在和特定的金属配位后，极易产生基于配体 $[4n+1]$ 电子结构的 π 自由基。在之前的工作中，沈珍教授团队系统研究了苯环耦合卟咯的铜、银配合物的结构和性质，通过配体修饰,表面吸附以及化学氧化等手段对卟咯配合物中心金属自旋和配体自由基自旋的相互作用加以调节，实现了闭壳层-开壳层单重态，开壳层单重态-稳定三重态，自由基配体-反芳香性配体等不同电子结构间的相互转换。这些研究通过对卟咯配合物在自旋电子学中应用的探索，展现出了其作为自旋载体优异的稳定性和可调控性（**Nat. Commun.**2015, 6 (1),7547; **Angew. Chem., Int. Ed.** 2021, 60 (21), 11702–11706; **Chem. Commun.** 2021,57, 383-386.）

本研究通过便利的合成方法合成了一种高度稳定的中性镍卟咯自由基，该自由基可以可逆的双向转化为芳香性和反芳香性的离子态化合物，并展现出优异的光热稳定性和高效的光热转化能力（图 1）。通过详尽的理论分析和光谱测试，本研究深入理解了该卟咯自由基特殊的半芳香性-半反芳香性混合型前线分子轨道和其相应的光物理性质间的联系，为自由基功能材料的设计和应用提供了新的思路 and 平台。

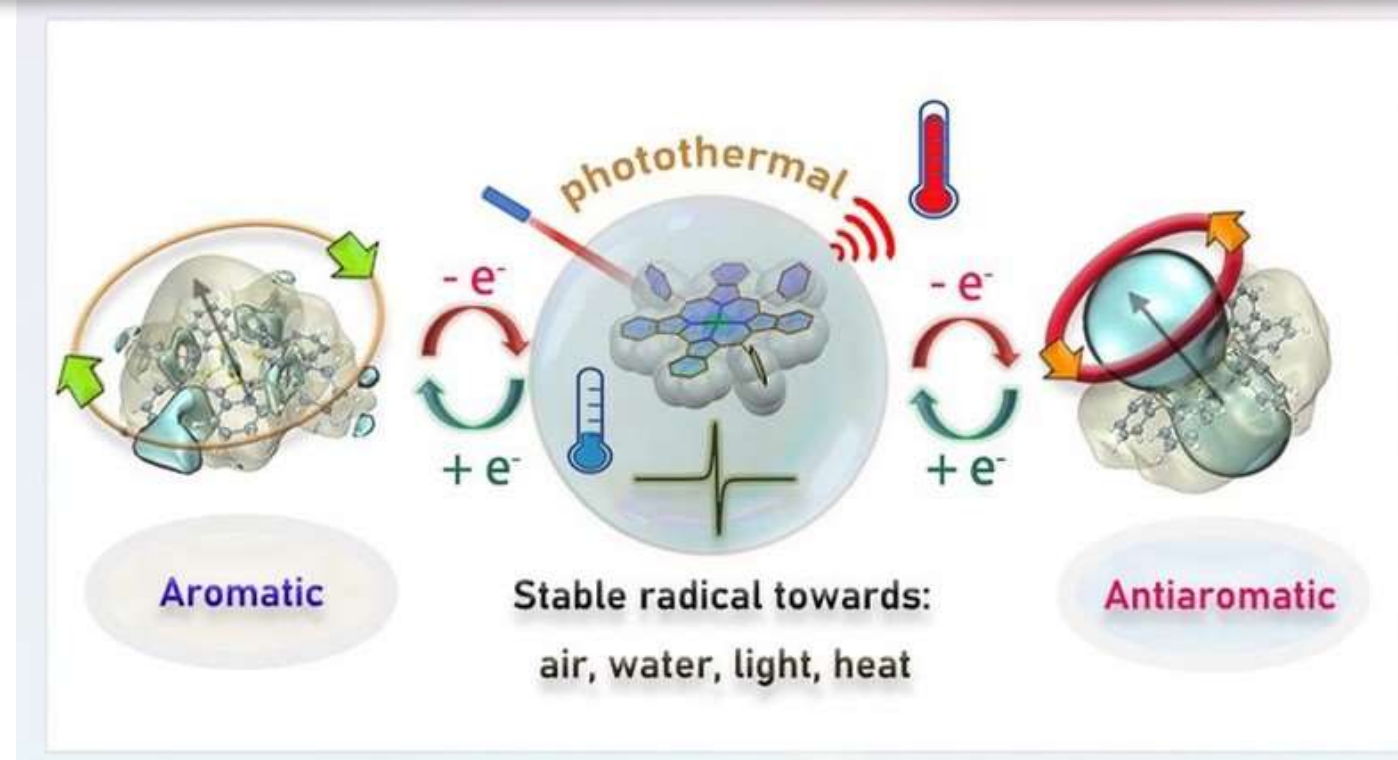


图 1. 镍咔咯自由基的芳香/反芳香性可逆转化和光热效应示意图。

该工作以 “**Highly Stable Neutral Corrole Radical: Amphoteric Aromatic-Antiaromatic Switching and Efficient Photothermal Conversion**” 为题作为全文在线发表于 *Journal of the American Chemical Society* (DOI: 10.1021/jacs.1c11716)。本论文南京大学化学化工学院为唯一通讯单位。第一作者为博士研究生高瑚，吴凡特任副研究员和沈珍教授为共同通讯作者。该工作得到了国家自然科学基金面上和青年等项目（Grants 21771102, 22071103, 22001119, and 21911540069）的大力支持。

-----常用网站链接-----



-----校内网站链接-----



-----国内化学院系链接-----



-----科研院所链接-----



地址：江苏省南京市栖霞区仙林大道163号南京大学化学楼 邮编：210023 电话：86-25-89682304 传真：86-25-89687761

© 2010-2019 南京大学 化学化工学院 主页点击：8177439