


化学化工学院功能团簇材料创新群体研究成果发表于《自然-通讯》

发布时间: 2019-02-04 浏览次数: 889

化学化工学院功能团簇材料创新研究群体在富勒烯新结构的精确表征方面取得进展, 相关研究成果“Flexible decapyrrylcorannulene hosts”于2019年1月30日发表于《自然-通讯》(Nature Communications, doi: 10.1038/s41467-019-08343-6)。



ARTICLE

<https://doi.org/10.1038/s41467-019-08343-6> OPEN

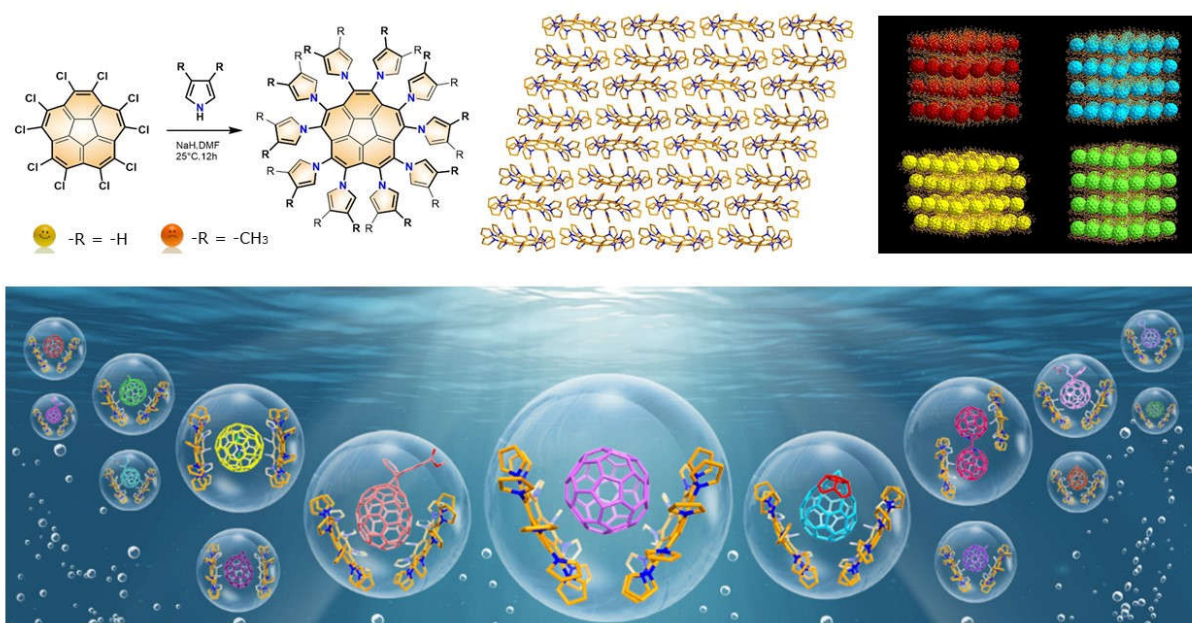
Flexible decapyrrylcorannulene hosts

Yun-Yan Xu¹, Han-Rui Tian¹, Shu-Hui Li¹, Zuo-Chang Chen¹, Yang-Rong Yao¹, Shan-Shan Wang¹, Xin Zhang¹, Zheng-Zhong Zhu¹, Shun-Liu Deng¹, Qilanyan Zhang¹, Shangfeng Yang², Su-Yuan Xie¹, Rong-Bin Huang¹ & Lan-Sun Zheng¹

The assembly of spherical fullerenes, or buckyballs, into single crystals for crystallographic identification often suffers from disordered arrangement. Here we show a chiral configuration

球形笼状的富勒烯是上个世纪末最重要的科学发现之一, 但对富勒烯的精确几何结构的认识却困难重重, 原因是单晶中球形分子的取向往往是无序的, 需通过笼外衍生或通过八乙基金属卟啉-富勒烯超分子主客体组装来固定富勒烯的取向, 然后利用常用的单晶衍射分析技术来精确表征富勒烯的几何结构。然而许多富勒烯新结构因无法与卟啉主体形成高质量的单晶至今仍无法利用X射线衍射技术进行结构分析, 直接制约了对富勒烯形成机理及结构-性能关系的深入认识。

功能团簇材料创新研究群体的谢素原、张前炎课题组另辟蹊径地从曲面结构的十氯碗烯C₂₀C₁₁C出发, 合成了十吡咯取代的碗烯分子C₂₀(C₄H₄N)₁₀。结构分析表明该分子的结构特征是碗烯的碳框架与十个吡咯基团通过单键相连, 各吡咯平面与碗烯形成的二面角可以通过单键的转动各自自行调整, 酷似手性的分子‘手’: 其中, 具有曲面结构的碗烯框架类似于‘手掌’, 而能够自适应调整二面角的吡咯基团类似于‘手指’。将该十吡咯碗烯分子分别与15种不同的富勒烯分别进行主-客体组装, 证明该分子可与空笼富勒烯、内嵌富勒烯、笼外衍生富勒烯、富勒烯二聚体、杂富勒烯以及违背独立五元环规则(Isolated Pentagon Rule, 简称IPR)的含相邻五元环的富勒烯(non-IPR富勒烯)等迄今所知的所有富勒烯类型进行组装, 均能形成有序的二维富勒烯组装结构的单晶, 且均采用的是“左手-碳笼-右手”的主-客体组装方式, 酷似我们习惯的双手捧球的方式。所形成的单晶适于X射线单晶衍射分析, 解决了一些长期未解的富勒烯(如C₇₀氢化物C₇₁H₂的同分异构体、杂富勒烯C₅₉N的二聚体等)几何结构精确表征的问题。实验还证明, 用甲基去取代吡咯3, 4-位置的氢并不利于富勒烯与碗烯衍生物形成有序的超分子组装体, 说明‘干净’的吡咯‘手指’才具有特异性, 理论研究进一步诠释了十个吡咯‘手指’的集体贡献比单个碗烯‘手掌’更大的原因。



该研究工作是功能团簇材料创新研究群体长期积累，并由校内外十多位研究人员共同努力完成。早在1997年，该群体的郑兰荪院士、黄荣彬教授和黄伟杰硕士生（1994级）就在Journal of the American Chemical Society上发表了液相电弧合成十氯碗烯的工作。张前炎副教授博士研究课题（师从李玉良院士和甘良兵教授）是开口富勒烯合成，博士后期间（师从Lawrence Scott教授）合成了碳纳米管端帽、负曲率马鞍形碳和十苯基碗烯等。该研究工作共涉及15个代表性富勒烯的结构表征，其中有10个是过去从未报道过的，中国科学技术大学的杨上峰教授课题组提供了内嵌富勒烯（Sc₃N@C₈₀）和高富勒烯（C₉₀）两个样品。徐云彦（2014级硕士生）、田寒蕊（2014级博士生）和李姝慧（2016年进站博士后）为该论文共同第一作者。



研究工作得到国家自然科学基金(21771152、21721001、21827801、51572231、51572254, 21571151、2170010228)、科技部973计划(2014CB845601、2015CB932301)和重点研发计划(2017YFA0402800)、国家博士后科学基金、中央高校基本科研业务费等的资助。

文章链接: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-08343-6>

(化学化工学院)

责任编辑: 黄伟林