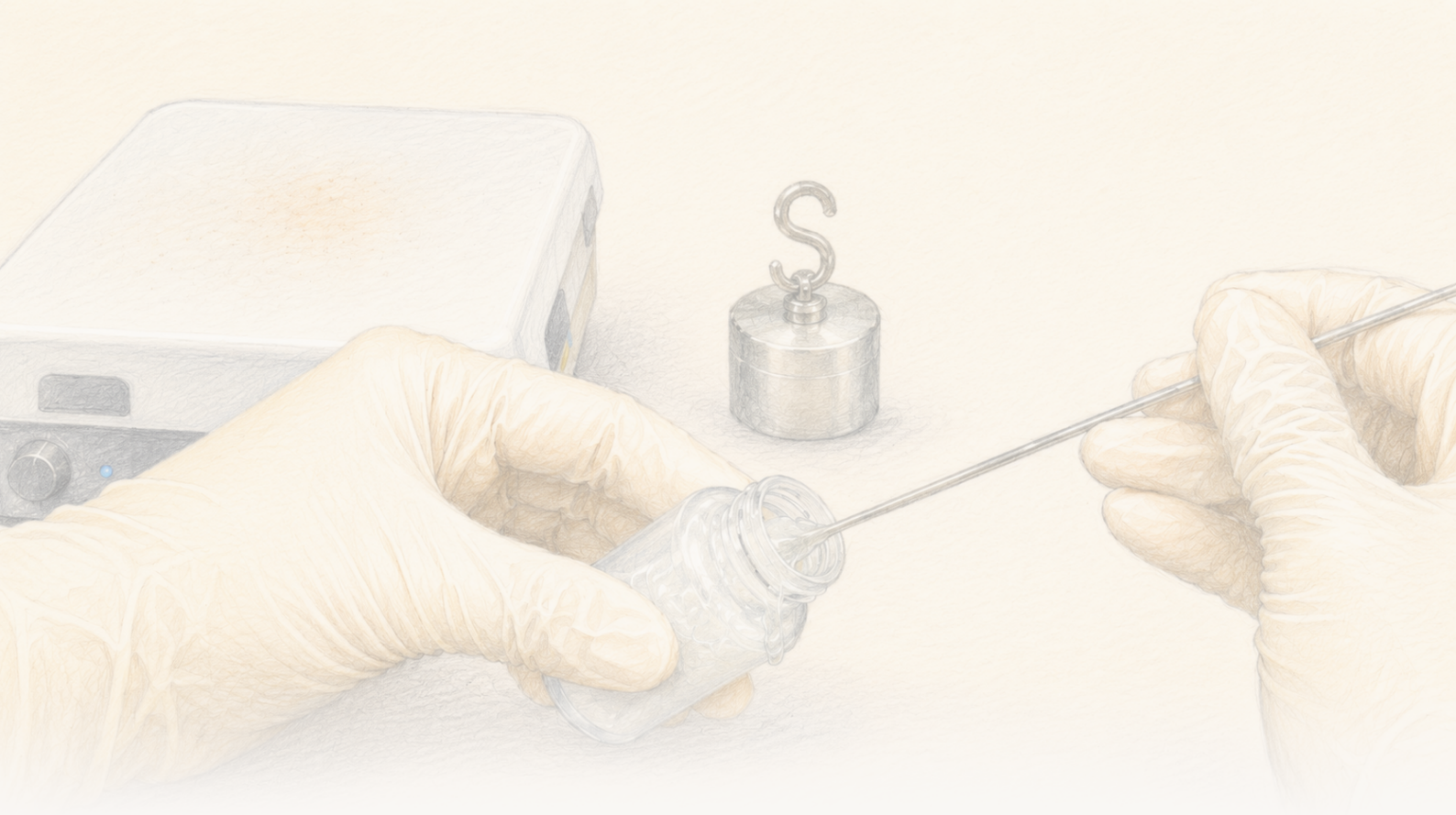


The Clean Paper

WHAT THE PAPER SAYS · WHAT IT DOESN'T · WHY IT MATTERS

एक छोटे molecule ने untreated PTFE को जोड़ा, फिर ethanol से धुल गया

JACS paper fluoro-crown ether phosphate adhesives report करता है जो laboratory lap-shear tests में notoriously inert PTFE से जुड़ते हैं और ethanol washing से हटाए जा सकते हैं। CyclicFP-fmoc untreated PTFE पर 1.3 MPa तक पहुँचा और related variant 2.3 MPa तक। यह promising materials result है, अभी commercial glue, universal recycling fix या complete environmental-safety assessment नहीं।

Written by Cinzia Vaglio · Cross-checked by Lucio Vaglio · Edited by Michele Renda · Figures by Michele Renda and Nova Vela · AI-assisted, human-reviewed

Paper: *Small-Molecule Adhesives with Strong and Ductile Adhesion to PTFE, Yet Allowing Easy Wipe-Off Removal*, Kohei Kikkawa, Abir Goswami, Kiyoshi Morishita, Hao Wang, Takashi Nakamura, and Takuzo Aida, Journal of the American Chemical Society 148, 29138-29145 (2026) · DOI: 10.1021/jacs.6c07886

PTFE पर चीज़ें चिपकना क्यों कठिन है — और इसकी वजह है

पॉलीटेट्राफ़्लुओरोएथिलीन, जिसे आम तौर पर PTFE कहा जाता है और जो Teflon जैसे व्यापारिक नामों से भी बिकता है, कुछ हद तक इसलिए उपयोगी है क्योंकि वह आसानी से किसी चीज़ के साथ क्रिया नहीं करता। उसकी सतह ही ऊर्जा कम होती है। कई तरल उस पर बूँदें बनाकर रह जाते हैं और कई गोंद तब तक नहीं पकड़ते जब तक सतह को रासायनिक रूप से एच या खुरदरा न किया जाए, प्लाज़्मा उपचार न दिया जाए या कोई खास प्राइमर न लगाया जाए।

यही प्रतिरोध नॉन-स्टिक कोटिंग और रासायनिक रूप से निष्क्रिय पुर्ज़ों के लिए बहुत उपयोगी है। लेकिन जब इंजीनियर PTFE को किसी दूसरी चीज़ से जोड़ना चाहते हैं और सतह को स्थायी नुकसान भी नहीं पहुँचाना चाहते, तब यही गुण समस्या बन जाता है।

Journal of American Chemical Society में प्रकाशित एक शोधपत्र इस समस्या को असामान्य दिशा से हल करने की कोशिश करता है। Kohei Kikkawa, Abir Goswami और उनके सहयोगियों ने fluoro-crown ether phosphate नाम के छोटे अणुओं का वर्णन किया है, जो बिना उपचार किए PTFE से मजबूती से चिपक सकते हैं, टूटने से पहले लचीले ढंग से विकृत हो सकते हैं और बाद में एथेनॉल से धोकर PTFE प्लेटों से हटाए जा सकते हैं।

मुख्य अणु का नाम **CyclicFP-fmoc** है। लैप-शियर परीक्षणों में इसने बिना उपचार वाली PTFE प्लेटों को **1.3 ± 0.1 MPa** की चिपकने की मजबूती और **1300 N/m** के अलग करने के कार्य के साथ जोड़े रखा। क्योंकि 1 MPa बराबर 1 न्यूटन प्रति वर्ग मिलीमीटर होता है, 1.3 MPa का अधिकतम तनाव लगभग उस दबाव के बराबर है जो हर वर्ग मिलीमीटर पर 130 ग्राम के सेब के वजन से पड़े। यह केवल प्रति-क्षेत्रफल इकाई समझने की तुलना है; इससे परीक्षण नमूने पर लगी वास्तविक बल या संपर्क-ज्यामिति नहीं मिलती। 1300 N/m का अलग करने का कार्य प्रति वर्ग मीटर 1300 जूल पृथक्करण ऊर्जा के बराबर है। सीधे दृश्य प्रदर्शन के लिए — इंजीनियरिंग भार-रेटिंग के रूप में नहीं — शोधपत्र में 7 cm^2 का जोड़ 8 kg वजन संभालता दिखाया गया है। जोड़ PTFE इंटरफेस पर नहीं, एडहेसिव परत के भीतर टूटा। यह महत्वपूर्ण है, क्योंकि इन परीक्षणों में इंटरफेस कमजोर कड़ी नहीं था।

शोधपत्र कीउस तस्वीर पर आधारित पेंसिल चित्र जिसमें एडहेसिव पट्टीलटकाहुआ वजन संभाल रहीहै (Figure 2, left)। यह मूल फोटोग्राफ, मापानुसार बनायागयाचित्र याइंजीनियरिंग भार-रेटिंग आरेख नहींहै।

AI-generated adaptation — The Clean Paper; source photograph: Kikkawa et al., JACS 2026, Figure 2 (left) Fair-use assertion

इसकाअर्थ यह नहींकि "PTFE कीसमस्याहल होगई।" यह नियंत्रित प्रयोगशालामें कियागयासामग्रीनतीजाहै। लेकिन यह एक कठिन संयोजन कासाफ उदाहरण है: मजबूत चिपकाव, लचीलीवफिलताऔर ऐसीसतह से साफ हटायाजासकनाजो चिपकाव कावरिोध करने के लिए जानीजातीहै।

मजबूतीऔर आसानीसे हटनाअक्सर एक-दूसरे से क्योंटकराते हैं

एडहेसिव में आम तौर पर समझौताकरनापड़ताहै। कठोर, क्रॉस-लिंक्ड पॉलिमर गोंद मजबूत होसकते हैं, लेकिन वे अचानक टूट सकते हैं और उन्हें साफ-साफ हटानाकठिन होताहै। नरम, टेप-जैसे एडहेसिव खिंच सकते हैं और ऊर्जासोख सकते हैं, लेकिन आम तौर पर उतने मजबूत नहींहोते।

यह समझौताआणविक स्तर पर पैदाहोताहै। मजबूतीके लिए तनाव काप्रभावीस्थानांतरण चाहिए। लचक के लिए अणुओं की गति, पुनर्व्यवस्थाऔर ऊर्जाकाअपव्यय चाहिए। आसानीसे हटाने के लिए ऐसे बंधन चाहिए जिन्हें सब्सट्रेट कोनष्ट किए बिनातोड़ाजासके। ये माँगें अलग-अलग दिशाओं में खींचतीहैं।

छोटे-अणु वाले एडहेसिव आकर्षक हैं क्योंकि सिद्धांततःउन्हें हटायाऔर दोबाराइस्तेमाल कियाजासकताहै। वे उन लंबे, उलझे पॉलिमर जालोंकानिर्माण नहींकरते जोकई पारंपरिक गोंदोंकोमजबूत और टूटने से पहले ऊर्जासोखने योग्य बनाते हैं। लेकिन यहीउनकीकमजोरीभीहै: अणुओं के आपस में उलझने के बिनाछोटे अणुओं से एक साथ लचीलाऔर बहुत मजबूत चिपकाव पानासामान्यतःकठिन होताहै।

JACS शोधपत्र पॉलिमर के उलझाव कीजगह उलट सकने वालीगैर-सहसंयोजक अंतक्रियाओं कासंयोजन इस्तेमाल करने कीकोशिश करताहै। अणु में फ्लोरीनयुक्त crown-ether phosphate क्षेत्र और urethane से जुड़ाfmoc समूह है। सरल भाषा में, उसकाफ्लोरीनयुक्त छल्लाफ्लोरीन-समृद्ध PTFE सतह से अंतक्रियाकर सकताहै, urethane समूह पास के एडहेसिव अणुओं के साथ हाइड्रोजन बंध बनासकते हैं, और सपाट fluorenyl समूह एक-दूसरे के ऊपर जम सकते हैं। लक्ष्य किसी एक “जादुई” बंधन पर निर्भर होनानहीं बल्कि कई कमजोर और उलट सकने वालीअंतक्रियाओं कोसाथ काम करनाहै:

- PTFE के पास फ्लोरीन-फ्लोरीन अंतक्रियाएँ;
- एडहेसिव अणु के बीच हाइड्रोजन बॉन्डिंग;
- fluorenyl समूहोंके बीच pi-pi stacking;
- और इतनीआणविक गतिशीलताकि तनाव सीधे दरार बनाने के बजाय कुछ हद तक ढीलापड़ सके।

PTFE के मुख्य परीक्षण ने क्यादिखाया

लेखकोंने CyclicFP-fmoc कोऐसीPTFE प्लेटोंके बीच रखाजिन्हें न सतह-उपचार दियागयाथा, न साफ़ कियागयाथा, एडहेसिव कोगरम कियाऔर परीक्षण से पहले प्लेटोंकोकमरे के तापमान पर 10 मिनट छोड़ा।

मात्रात्मक परीक्षण के लिए उन्होंने लैप-शियर इस्तेमाल किया। CyclicFP-fmoc से जुड़ीPTFE प्लेटें 1.3 ± 0.1 MPa तन्य तनाव तक पहुँचीं, यह तीन मापोंके औसत ± मानक विचलन के रूप में रिपोर्ट कियागया। एडहेसिव कोहेयर ड्रायर से लगभग 50 C पर लगाने पर भी1.1 ± 0.1 MPa मिला, यानीइसे केवल बहुत ऊँचे तापमान पर पिघलानाजरूरीनहींथा।

लेखकोंने उसीPTFE लैप-शियर व्यवस्थामें व्यापकसायकि epoxy, acrylic, silicone और urethane एडहेसिव कीतुलना की। इन नियंत्रणोंने लगभग 0.1 से 0.7 MPa हासिल किया, जबकि CyclicFP-fmoc 1.3 ± 0.1 MPa तक पहुँचा। एक ही सब्सट्रेट और एक हीविधि में कीगई यह तुलनाअलग-अलग सामग्रीऔर परीक्षण-ज्यामितियोंसे MPa मान उठाकर कोई क्रम-सूचीबनाने से अधिक अर्थपूर्ण है।

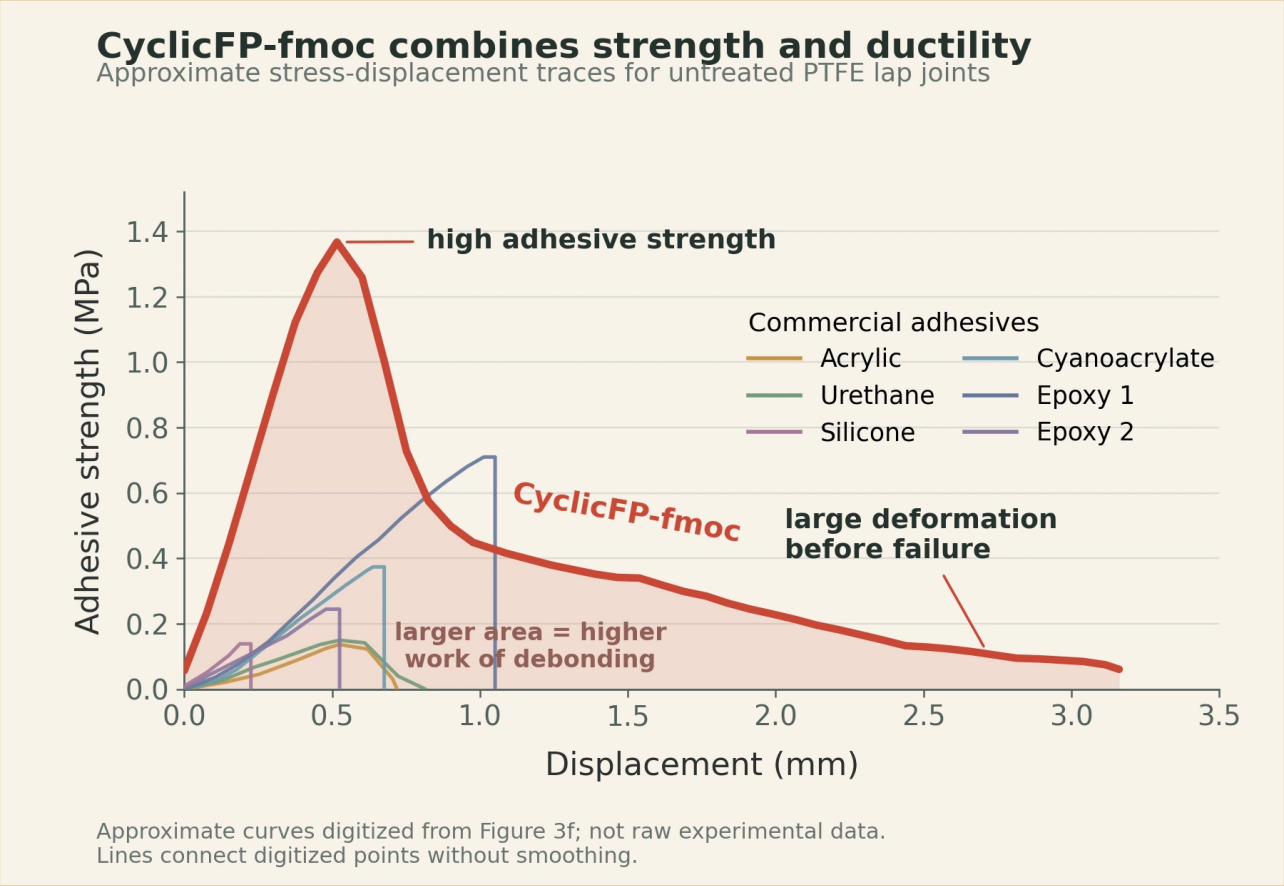
भंडारण के बाद संख्यालगभग वहीरही। सामान्य वातावरण में 30 दिन रखने पर एडहेसिव मजबूती1.3 ± 0.2 MPa थी। प्लेटों कोबलपूर्वक अलग करके, फिर एक-दूसरे पर चढ़ाकर और दोबारागरम करने के बाद 1.2 ± 0.2 MPa मिला। यह चक्र दस बार दोहराने के बाद भीमजबूतीलगभग 1.3 ± 0.3 MPa रही।

सबसे मजबूत वेरिएंट मुख्य अणु नहींथा। तीन fmoc समूह वाले संबंधित अणु CyclicFP-fmoc3 ने PTFE पर 2.3 ± 0.2 MPa हासिल किया। फिर भीशोधपत्र CyclicFP-fmoc पर ज्यादाध्यान देताहै, क्योंकि उसमें मजबूती, लचक, तंत्र के पक्ष में साक्ष्य और साफ़ हटाए जासकने कापूरासंयोजन दिखायागया।

दावे कादूसराआधाहिस्सालचक है

केवल मजबूतीकाफ़ीनहींहोती। भंगुर एडहेसिव ऊँचे चरम तनाव तक पहुँचकर अचानक टूट सकताहै। शोधपत्र काअधिक विशिष्ट दावायह है कि CyclicFP-fmoc तन्य, यानीटूटने से पहले काफ़ीविकृत होसकने वाले, तरीके से भीव्यवहार करताहै।

लैप-शियर वक्रोंमें CyclicFP-fmoc अधिकतम तनाव तक पहुँचाऔर विस्थापन बढ़ते रहने पर तनाव धीरे-धीरे कम हुआ। शोधपत्र में परखे गए व्यावसायिक एडहेसिव अधिक भंगुर जोड़ की तरह व्यवहार करते थे: उनकीविफलताचरम तनाव के तुरंत बाद आ गई।



CyclicFP-fmoc में ऊँचाचरम तनाव और उसके बाद लंबी, धीरे-धीरे गिरतीपूँछ दोनोंदिखते हैं; छायांकित क्षेत्रफल बड़े अलगाव-कार्य कोसमझने के लिए संपादकीय संकेत है। वक्र Figure 3f कालगभग कियागयाडिजिटलीकरण हैं, मूल प्रयोगिक डेटानहीं।

Chart by The Clean Paper; approximate values digitized from Kikkawa et al., JACS 2026, Figure 3f (source figure not relicensed) CC BY 4.0

लेखकोंने तनाव-विस्थापन वक्र के नीचे के क्षेत्रफल कोअलगाव-कार्य के रूप में मापा। PTFE पर CyclicFP-fmoc कामान 1300 N/m था। परखे गए व्यावसायिक एडहेसिव 26 से 314 N/m के बीच रहे।

विफलताकातरीकाभीइस व्याख्यासे मेल खाताहै। CyclicFP-fmoc वाले PTFE जोड़ में संसंजक विफलताहुई, यानीटूटन एडहेसिव के भीतर हुई। इसकाअर्थ है कि एडहेसिव परत अंदर विकृत होकर ऊर्जाकाअपव्यय कर सकी, जबकि इन परीक्षणोंमें PTFE इंटरफेस पूरीएडहेसिव परत से अधिक मजबूत रहा।

तनाव-रिलैक्सेशन प्रयोग आणविक समय-पैमानाभीबताते हैं। 20 C पर विशिष्ट रिलैक्सेशन समय 60 ms थाऔर Arrhenius विश्लेषण ने 33.8 kJ/mol सक्रियण ऊर्जादी। सरल शब्दोंमें, एडहेसिव परत इतनीतेजीसे पुनर्व्यवस्थित होसकतीहै कि अचानक जमातनाव कोकुछ नरम कर सके, बजाय पूरीतरह स्थिर भंगुर ठोस कीतरह व्यवहार करने के।

लेखक क्योंमानते हैं कि फ्लोरीन महत्वपूर्ण है

PTFE कार्बन-फ्लोरीन बॉन्ड से बनाहै। CyclicFP-fmoc में फ्लोरीनयुक्त crown-ether समूह हैं। लेखकोंकातर्क है कि **F-F अंतक्रियाएँ** एडहेसिव कोPTFE से जुड़ने में मदद करते हैं, जबकि दूसरीअंतक्रियाएँ एडहेसिव परत कोएक साथ रखने और विकृत होने में मदद करतीहैं।

कई नियंत्रण प्रयोग इस दिशामें संकेत देते हैं। जब CyclicFP-fmoc के फ्लोरीन परमाणु कोहाइड्रोजन परमाणु से बदला गया, तोबनाहुआ CyclicP-fmoc PTFE से बहुत कमजोर जुड़ा, लगभग **0.1 ± 0.0 MPa**। रैखिक fluoro-ether phosphate AcyclicFP-fmoc केवल **0.3 ± 0.1 MPa** तक पहुँचा। Pi-stacking याहाइड्रोजन-बॉन्डिंग इकाइयोंसे वंचित वेरिएंट ने भी खराब प्रदर्शन किया।

फिर शोधपत्र स्पेक्ट्रोस्कोपीऔर क्रिस्टल संरचनासे अंतक्रियामॉडल कोसमर्थन देताहै। CyclicFP-fmoc क्रिस्टल में पड़ोसीअणुओं के फ्लोरीन परमाणु **2.49 से 2.91 आंग्स्ट्रॉम** कीदूरीपर हैं, जोदोफ्लोरीन परमाणुओं के **2.94 आंग्स्ट्रॉम** van der Waals योग से कम है। FT-IR और बदलते तापमान पर किए गए NMR माप अमोर्फ एडहेसिव में हाइड्रोजन बॉन्डिंग, F-F अंतक्रियाएँ और pi-pi stacking के पक्ष में साक्ष्य देते हैं।

PTFE के लिए सबसे सीधे साक्ष्य में ठोस-अवस्था **19F MAS NMR** स्पेक्ट्रातब खिसकते हैं जब CyclicFP-fmoc को PTFE नैनोकण यापतलीPTFE शीट्स के साथ मिलायाजाताहै। गैर-फ्लोरीनयुक्त नियंत्रण में वहीबदलाव नहींदिखता। यह केवल डिज़ाइन काखाकानहीं, बल्कि इस बात कासाक्ष्य है कि एडहेसिव के फ्लोरीनयुक्त हिस्से PTFE से अंतक्रियाकरते हैं।

फिर भीइसे “F-F बॉन्ड ने PTFE कीसमस्याहल कर दी” कहनागलत होगा। शोधपत्र काअपनामॉडल अधिक परतदार है: इंटरफेस पर F-F अंतक्रियाएँ PTFE चिपकाव में मदद करतीहैं, जबकि हाइड्रोजन बॉन्डिंग और pi-pi stacking एडहेसिव के भीतर संसंजन और लचक में योगदान देतीहैं।

एथेनॉल से साफ हटनाअसलीहै, लेकिन उसकीसीमाहै

इसे हटाए जासकने कानतीजाइसकाव्यावहारिक आकर्षण है। लेखकोंने अलग कीगई PTFE प्लेटोंकोएथेनॉल से धोयाऔर अपने प्रदर्शन में CyclicFP-fmoc कोबिनाअवशेष के पूरीतरह हटने कीरिपोर्ट दी। उन्होंने एडहेसिव कोवापस प्राप्त करके बार-बार पुनउपयोग भीकियाऔर पुनउपयोग परीक्षण में लगभग **1.2 ± 0.1 MPa** एडहेसिव मजबूतीबनाए रखी।

यह महत्वपूर्ण है, क्योंकि पारंपरिक मजबूत एडहेसिव कोसाफ-साफ हटानाअक्सर कठिन होताहै। ऐसागोंद जोPTFE को पकड़ सके और बाद में धोकर हटायाजासके, मरम्मत, खोलकर अलग करने और पुनउपयोग के लिए उपयोगीहोसकताहै।

लेकिन सीमामहत्वपूर्ण है। शोधपत्र नियंत्रित नमूनोंकापरीक्षण करताहै, न कि हर दूषित औद्योगिक सतह, मौसम झेल चुके जोड़, विलायक के संपर्क यालंबे समय कीपुरानीअवस्थाका। PTFE प्लेटोंपर एथेनॉल से साफ हटनादिखाना कई समग्रियोंसे बनीअसेंबलीके लिए पूरीपुनर्चक्रण प्रक्रियासाबित करने जैसानहींहै।

शोधपत्र यह भीकहताहै कि CyclicFP-fmoc कोई PFAS “forever chemical” नहींहै। इस कथन कोपूर्ण पर्यावरणीय-जोखिम आकलन में बदलनाठीक नहींहोगा। स्थायित्व, विषाक्तता, उत्पादन कापैमाना, पर्यावरण में निकलने के रास्ते और विनियमन अलग प्रश्न हैं।

यह क्यों साबित नहीं करता

- यह **नहीं** दिखाता कि बाज़ार के लिए तैयार एंडहेसिव उत्पाद बन चुका है।
- यह **नहीं** साबित करता कि अब PTFE को हर औद्योगिक परिस्थिति में सतह की तैयारी के बिना भरोसेमंद ढंग से चिपकाया जा सकता है।
- यह **नहीं** दिखाता कि एथेनॉल से हटाना हर सब्सट्रेट, सतह की स्थिति या पुराने जोड़ पर समान रूप से काम करेगा।
- यह **नहीं** साबित करता कि चिपकाव को केवल F-F अंतक्रियाओं से समझाया जा सकता है। शोधपत्र का तंत्र F-F, हाइड्रोजन बॉन्डिंग और pi-pi stacking का संयोजन है।
- यह **नहीं** दिखाता कि प्लास्टिक पुनर्चक्रण की पूरी प्रक्रिया तैयार है।
- यह एंडहेसिव अणु की पूरी पर्यावरणीय या विषाक्त-विज्ञान संबंधी सुरक्षा प्रोफ़ाइल स्थापित **नहीं** करता।
- इसका अर्थ यह भी **नहीं** कि विज्ञापन सच हैं कि एंडहेसिव सामान्यतः खराब हैं। तुलना केवल इस शोधपत्र में परखी गई सामग्रियों और PTFE लैप-शियर व्यवस्था के लिए है।

परिणाम कितना मजबूत है?

एक प्रयोगशाला सामग्री शोधपत्र के लिए परिणाम मजबूत है, क्योंकि लेखक केवल एक ऊँची संख्या रिपोर्ट नहीं करते। वे मजबूती, लचक, 30 दिनों की टिकाऊपन, पानी सहने की क्षमता, बार-बार दोबारा चिपकाना, एथेनॉल से हटाना, आर्द्रता और प्रस्तावित अंतक्रियाओं के पक्ष में स्पेक्ट्रोस्कोपिक साक्ष्य — सभी का परीक्षण करते हैं।

सबसे प्रभावशाली संयोजन विफलता के तरीके और नियंत्रणों का है। अगर PTFE इंटरफेस पहले टूटता, तो दावा कमजोर होता। इसके बजाय जोड़ एंडहेसिव परत के भीतर टूटता है। और जब फ्लोरीन-युक्त चक्रीय संरचना हटाई या बदली जाती है, तो PTFE चिपकाव तेजी से गिरता है।

बचे हुए प्रश्न पैमाने और उपयोग के हैं। लैप-शियर परीक्षण मानकीकृत और उपयोगी हैं, लेकिन वास्तविक जोड़ को उखाड़ने वाले बल, आघात, थकान, दूषण, तापमान चक्र और मिली-जुली सामग्रियों का सामना करना पड़ता है। नियंत्रित प्रयोगशाला प्लेटों के बीच सुंदर ढंग से काम करने वाले अणु को इंजीनियरिंग एंडहेसिव बनने से पहले फॉर्मुलेशन, प्रक्रिया और टिकाऊपन के बड़े डेटा-समूह में बदलना पड़ेगा।

यह क्यों मायने रखता है

PTFE सामग्री-विज्ञान की एक कठिन सीमा पर बैठता है। उसकी रासायनिक निष्क्रियता वही गुण है जो उसे मूल्यवान बनाता है, और वही गुण उसे मरम्मत योग्य या पुनर्चक्रण योग्य असेंबली में जोड़ना कठिन बनाता है।

यह शोधपत्र कठोर सतह-उपचार के बजाय रासायनिक रूप से विशिष्ट रास्ता सुझाता है। PTFE की सतह को खुरदरा करने या रासायनिक रूप से क्षतिग्रस्त करने की जगह यह ऐसा छोटा अणु डिज़ाइन करता है जो उस सतह से अंतक्रिया कर सके और साथ ही लचीली, उलट सकने वाली एंडहेसिव परत बनाए रखे।

यदि यह डिज़ाइन तर्क दूसरे तंत्रों पर भी लागू होता है, तो ऐसे एंडहेसिव बनाने में मदद मिल सकती है जिन्हें यांत्रिक प्रदर्शन पूरी तरह गँवाए बिना हटाना और दोबारा इस्तेमाल करना आसान हो। असली संभावना किसी एक अणु के तैयार गोंद बनने में नहीं, बल्कि मजबूत, लचीले और जरूरत पर अलग किए जा सकने वाले चिपकाव की आणविक रणनीति में है।

साफ़ सारांश

Kikkawa, Goswami और उनके सहयोगियोंने PTFE और दूसरे सब्सट्रेट के लिए fluoro-crown ether phosphate छोटे अणुओं कोएडहेसिव के रूप में रिपोर्ट किया। मुख्य अणु CyclicFP-fmoc ने बिनाउपचार वालीPTFE प्लेटोंकोलैप-शियर परीक्षण में 1.3 ± 0.1 MPa पर जोड़ा। PTFE इंटरफेस पर नहींबल्कि एडहेसिव के भीतर संसंजक विफलतादिखाई, 1300 N/m अलगाव-कार्य दिया, भंडारण और बार-बार दोबाराचिपकाने के बाद प्रदर्शन बनाए रखाऔर एथेनॉल से धोकर PTFE से हटायाजासका। एक संबंधित वेरिएंट 2.3 ± 0.2 MPa तक पहुँचा। स्पेक्ट्रोस्कोपीऔर नियंत्रण अणु उस तंत्र कासमर्थन करते हैं जिसमें F-F अंतक्रियाएँ PTFE इंटरफेस पर मदद करतीहैं, जबकि हाइड्रोजन बॉन्डिंग और pi-pi stacking एडहेसिव परत कोतनाव काअपव्यय करने में मदद करतीहैं। यह PTFE पर मजबूत, लचीले और साफ़ हटाए जासकने वाले चिपकाव काआशाजनक प्रयोगशालाप्रदर्शन है — अभीव्यावसायिक गोंद, सार्वभौमिक पुनर्चक्रण समाधान यापूरा पर्यावरणीय-सुरक्षाआकलन नहीं।

स्रोत

Kikkawa et al., Small-Molecule Adhesives with Strong and Ductile Adhesion to PTFE, Yet Allowing Easy Wipe-Off Removal, Journal of the American Chemical Society 148, 29138-29145 (2026)
https://doi.org/10.1021/jacs.6c07886