

2022 年湖南省自然科学奖提名公示

项目名称 : 新型多核过渡金属氧簇材料绿色合成、设计及性能关键技术研究

主要完成人 : 孟维、许峰

主要完成单位 : 湖南城市学院、湖南大学

提名单位: 益阳市科学技术局

等级 : 湖南省自然科学奖二等奖

一、项目名称：

新型多核过渡金属氧簇材料绿色合成、设计及性能关键技术研究

二、提名意见

基于多核金属簇合物的分子设计和合成，因其在化学仿生学、磁性、催化、能量存储等领域提供分子工具和方法学指导，以满足新技术的发展、新产业的形成和“卡脖子”问题的突破等国家重大需求。纳米功能材料制备新原理、新方法的匮乏严重制约了的国家可持续发展战略。本项目以纳米功能材料为基点，通过化学、材料、纳米科学等相关学科的交叉融合，从多核过渡金属氧簇合物的合成新策略、自组装规律、材料性能等三方面开展金属簇合物相关无机化学基础研究，发现了系列新型多核过渡金属氧簇合物，发现了其构筑与自组装规律，发现了具有手性、磁性、质子传导性能的系列新材料，为纳米功能材料的设计和开发提供了方法指导与技术支撑。

项目研究成果 5 篇代表性论文包括 Chemical Communications 1 篇、Inorganic Chemistry 3 篇、Dalton Transaction 1 篇，被国内外同行在 Coordination Chemistry Reviews、Chemical Society Review、Journal of the American Chemical Society 等 SCI 源刊物他人正面评价或引用 32 篇次，单篇最高他引 17 次，得到国内外同行广泛认同和高度评价，具有重要的实用价值与社会效益。经审阅，该项目推荐材料真实有效，推荐书符合要求，特推荐申报湖南省自然科学奖二等奖。

三、项目简介

本项目属于无机合成化学、配位化学领域。无机合成化学的重要目标之一是围绕多核过渡金属氧簇的绿色合成、设计和性能研究，为无机化学、功能材料等领域提供方法学指导和新型材料，以满足磁性、手性、质子传导材料等应用国家重大发展需求。然而，多核过渡金属氧簇制备新策略、新方法、新应用的匮乏严重制约了的国家可持续发展战略。本项目以新型金属氧簇材料的绿色合成为基点，通过化学、材料、纳米科学等相关学科的交叉融合，从其合成新策略、自组装规律、材料性能等三方面，开展多核过渡金属氧簇相关无机合成化学基础研究，发现了多种多核过渡金属氧簇合物，发现了其构筑与自组装规律，发现了多种性能优越的新材料，为新型金属簇合物材料的设计和开发提供了方法指导与技术支撑。

1、发现了系列多核过渡金属氧簇绿色合成新策略。揭示了水溶液体系中多核铜/锰氧簇的合成原理，发现调节剂、pH值对其合成具有选择性，建立了多核铜/锰氧簇的可控制备方法，解决了水溶液体系难以实现多核铜/锰氧簇精准合成的难题。

2、发现了系列多核过渡金属氧簇的自组装规律。揭示了不同类型构筑单元组装过渡金属氧簇的自组装规律，阐明了其形成过程与机理，发现氢键、模板剂等对多核过渡金属氧簇的组装起重要作用，拓展了磁性、手性、质子传导材料研究路径。

3、发现了多种过渡金属氧簇新型材料。针对新型金属簇合物材料设计和开发的紧迫性，建立了多核手性铜氧簇的可控制备方法，揭示了手性-磁性功能材料的构效关系，解决了手性、磁性、质子传导材料难以合成的难题，为设计和开发纳米功能材料提供了新思路和新手段。

5篇代表性论文包括 Chemical Communications 1篇，Inorganic Chemistry 3篇， Dalton Transaction 1篇，被国内外同行在 Coordination Chemistry Reviews、Chemical Society Review、Journal of the American Chemical Society、Journal of Materials Chemistry A、Science China Chemistry、Chemical Communications、Inorganic Chemistry、Inorganic Chemistry Frontiers 等 SCI 源刊物他人正面评价或引用 32 篇次，单篇最高他引 17 次。研究工作获得以郑州大学臧双全教授、北京理工大学杨国昱教授、西安交通大学郑彦臻教授、山东大学孙頓教授、中科院福建物质结构研究所冯美玲教授、东北师范大学刘术侠教授、吉林大学李豹教授、湖南大学杨鹏教授、澳大利亚墨尔本大学 Carol Hua 教授等国内外权威专家高度评价。项目第一完成人为湖南省青年骨干教师。

四、客观评价

重要科学发现一“多核过渡金属氧簇绿色合成新策略”的评价和引用

4篇代表性论文被正面他引15次，包括Coordination Chemistry Reviews、ACS Applied Materials & Interfaces等综述或研究论文。

1. 国际著名无机化学家，澳大利亚墨尔本大学Carol Hua教授在其撰写的Elsevier综述期刊【Coordination Chemistry Reviews, 2021, 435, 213763】（代表性引文二）中重点推介了利用酒石酸根配体的多连接性合成簇合物；“完全去质子化的 Tar⁴⁻很少被报道，并且可以非常高的连接，为金属中心之间的醇盐桥提供两个位点。 $\{Cu_{32}\}$ 由 $\{Cu_8\}$ 亚基和 Tar⁴⁻/HTar³⁻桥连而就是一个很好的例子”。金属团簇专家，山东大学孙頴教授在其论文【New J. Chem., 2018, 42, 17884】中予以充分肯定，认为 $\{Cu_{32}\}$ 是少数同核铜簇的典型代表。

2. 国际知名配位化学家，西安交通大学郑彦臻教授在其研究论文【Inorganic Chemistry Frontiers, 2020, 7, 4070】（代表性引文三）中，对在多核金属氧簇合物 $\{Cu_{48}\}$ 合成中碳酸根的使用和配位方式，给予了充分的肯定和认可：“因为碳酸根阴离子有不同的桥连方式，如2连接、3连接、4连接和6连接，可作为一个很好的连接桥”。

3. 结构化学专家，中科院福建物质结构研究所冯美玲教授在其研究论文中肯定 $\{Cu_2Sb_{12}\}$ 、 $\{Cu_7Sb_6\}$ 的工作：“结构裁剪的策略能构建新型多核金属氧簇合物，一系列三明治结构的多金属氧簇正是采用的这种方法”【ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12, 26222】（代表性引文一）。国际知名专家德国亚琛工业大学Kirill Yu. Monakhov教授在其综述论文【Chemistry—A European Journal, 2017, 33, 7841】中，配以分子结构图对 $\{Cu^{II}_7\}$ 的合成进行了详细的描述，并给予充分肯定：“2015年，孟与合作者报道了一种含有锑的多核铜氧簇阴离子 $[Cu^{II}_7Sb^{III}_6(\mu_3-OH)_2(\mu_4-O)_6L_6]^{6-}$ 的钾盐，其中 H₄L=酒石酸(H₆C₄O₆)（图4a）。该多核铜氧簇由 Cu(OOCMe)₂与 K₂Sb₂L₂在 pH 为 5.5 的醋酸钠缓冲液中反应形成，并加入 K₂CO₃溶液后反应结晶”。

二、对重要科学发现二“多核过渡金属氧簇自组装新规律”的评价和引用。

3篇代表性研究论文被他人正面引用20次。Chemical Society Review、Coordination Chemistry Reviews、Chemical Communications、Inorganic Chemistry、Dalton Transactions等期刊综述文章进行重点介绍和评价。

1. 国际知名无机化学家郑州大学臧双全教授在【Chemical Society Review, 2023, 52, 383】（代表性引文四）综述中，把 $\{M_{20}\}$ 簇合物归属为柏拉图和阿基米德固体，对簇合物的高对称性、自组装过程给予充分肯定：“2016年，许的团队报道了三个立方的含有 Cu^{II}的 20 核金属团簇的制备，虽然它们的外围配体有

所不同，但这些簇的核心是相同的，并具有双壳金属骨架碳酸盐作为阴离子模板， $(CO_3)@Cu_{12}M_8(\mu_3-OH)_{24}$ (M = Cu 和 Zn)。 $\{Cu_{12}M_8\}$ 核可以进一步看作是一个立方体壳 $\{Cu_{12}\}$ ，每个三角形面都被来自外部立方体的 Cu^{II} 或 Zn^{II} 离子覆盖”。

2. 国际知名专家波兰克拉科夫雅盖隆大学 Robert Podgajny 教授在【Coordination Chemistry Reviews, 2021, 419, 213394】中，配以分子结构图对 $\{M_{20}\}$ 簇合物的自组装研究工作进行重点推介，并大篇幅援引该工作机理图与实验数据：“笼形 $\{M_{20}\}$ 核可以进一步视为 $\{Cu_{12}\}$ 立方体，其八个三角形顶点被来自立方体外部的八个 Cu^{II} 或 Zn^{II} 离子覆盖， $\{Cu_{12}\}$ 以 CO₃²⁻ 为模板剂，它的形成先于立方体顶点的 8 个金属离子的结合”。国际知名教授湖南大学杨鹏教授在其专著《Polyoxometalate Chemistry? 2021》中充分肯定高对称分子 $\{M_{20}\}$ 簇合物的自组装方式。

3. 国际知名专家德国亚琛工业大学 Kirill Yu. Monakhov 教授在其综述论文【Chemistry—A European Journal, 2017, 33, 7841】中，配以分子结构图对 $\{Cu^{II}_7\}$ 的结构组装进行了详细的描述，并给予充分肯定：“七柱骨架 $\{Cu_7O_{18}\}$ 由 6 个边共享的 $\{CuO_5\}$ 方锥体组成，通过 12 个 Cu–O–Cu 桥以循环方式排列；内部的 6 个 O 原子与中心 CuO₆ 离子相协调，形成中心 $\{CuO_6\}$ 八面体（图 4b）。 $[Cu^{II}_7Sb^{III}_6(\mu_3-OH)_2(\mu_4-O)_6L_6]^{6-}$ 的外围 Cu^{II} 中心由酒石酸根配体连接，其排列保持了铜的局部方锥体配位。因此，每个 Cu^{II} 离子都保持一个开放的协调站点。 $[Cu_7(\mu_3-OH)_2(\mu_4-O)_6L_6]^{24-}$ 片段的高负电荷由 6 个四重去质子的酒石酸 H₂C₄O₆⁴⁻ 给予，部分由 6 个 Sb^{III} 离子补偿，形成两个 $\{Sb_3OH\}$ 基团，将夹在 7 核铜夹在核中；因此， $\{Cu_7O_{18}\}$ 骨架中的中央 $\{CuO_6\}$ 八面体是面共享的。在每个这些 $\{Sb_3OH\}$ 片段中，OH 单元结合到三个 Sb 中心，而每个 Sb 中心连接到一个 L 配体”。

三、对重要科学发现三“多种金属氧簇新型材料”的评价和引用

4 篇代表性论文被正面他引 15 次，包括 Science China Chemistry、Chemistry—A European Journal、Dalton Transactions 等文章。

1. 知名专家吉林大学李豹教授在其论文【Dalton Transactions, 2020, 49, 12950】（代表性引文五），肯定了 Mn^{III} $\{Mn^{II}_6\}_2$ 材料优良的质子传导能力，与其合成的系列 $\{VMo_9O_{31}\}$ 材料相比，具有明显的优势。知名教授东北师范大学刘术侠教授在其论文【Dalton Transactions, 2020, 49, 17301】中 Mn^{III} $\{Mn^{II}_6\}_2$ 材料优良的质子传导能力予以充分肯定。

2. 国际知名专家德国亚琛工业大学 Kirill Yu. Monakhov 教授在其综述论文【Chemistry—A European Journal, 2017, 33, 7841】中，配以分子结构图对 $\{Cu^{II}_7\}$ 的铁磁性进行了详细的描述，并给予充分肯定：“Anderson–Evans 型 $[Cu^{II}_7Sb^{III}_6]$ 多氧阴离子具有铁磁耦合的特征，其总基态自旋达 S=7/2”。

五、主要完成人情况

姓名	排名	职务	职务 职称	工作单位	主要完成 单位	对本项目的贡献
孟维	第一	学科处副 处长	教授	湖南城 市学院	湖南城市 学院	提出本项目并 具体实施
许峰	第二		教授	湖南大学	湖南大学	提出本项目并 指导

六、主要完成单位情况及创新推广贡献

湖南城市学院、排名第一、本项目自启动以来，一直致力于新型金属氧-簇合物材料的研究。为了实现这一目标，在本项目进行期间，依托湖南城市学院，学校保证了研究人员能顺利完成研究工作，为本项目的实施提供的良好的学术氛围，精密的仪器设备，优良的试验场地。

湖南大学、排名第二、本项目自启动以来，一直致力于以新型金属-氧簇合物的研究工作，针对目前配位化学领域存在的科学问题，从新策略、新性能、新原理等方面出发，开发一系列在手性、磁性、质子传导方面具有应用前景的材料研究。为了实现这一目标，在本项目进行期间提供实验场地与仪器设备，保证研究人员能顺利完成研究工作。

七、代表作(含论文、专著)目录(不超过5篇)

序号	代表作名称/ 刊名/作者	年卷页 码 (xx 年 xx 卷 xx 页)	发表时 间(年 月 日)	通讯 作者 (含 共 同)	第一 作者 (含 共 同)	国内作者 (排序)	他引 总次 数	检索 数据 库	知识产 权是否 归国内 所有
1	An Anionic Heptacopper(II) Oxo-Cluster $\{\text{Cu}^{\text{II}}_7\}$ with an S = 7/2 Ground State/ Inorganic Chemistry/ Wei Meng, Feng Xu, Weijian Xu	2016 年 55 卷 540–542 页	2015 年 12 月 31 日	许峰, 徐伟箭	孟维	孟维, 许峰, 徐伟箭	8	Clarivate Web of Science	是
2	Enantio-merically Pure Chiral $\{\text{Cu}^{\text{II}}_{32}\}$ -Based 2D-Layered Frameworks: From the Asymmetric Octacopper(II) Subcomponents to 3D Hierarchical Supramolecular Structures/	2016 年 55 卷 2673–2675 页	2016 年 3 月 1 日	许峰, 徐伟箭	孟维	孟维, 许峰, 徐伟箭	2	Clarivate Web of Science	是

	Inorganic Chemistry/ Wei Meng, Feng Xu, Weijian Xu								
3	Emergence of complex chiral coordination clusters {Cu ^{II} ₄₈ Na ₁₂ } by using multiple ligands under oxidizing conditions/Da lton Transactions/ Wei Meng, Hongfang Ye, Shuai Liu,Feng Xu and Weijian Xu	2019 年 48 卷 3204–3 208 页	2019 年 3 月 14 日	许峰	孟维	孟维, 叶 洪芳, 刘 帅, 许 峰, 徐伟 箭	1	Clariv ate Web of Scien ce	是
4	Bottom- Up Self- Assembly of the Sphere- Shaped Icosametallic Oxo Clusters {Cu ₂₀ } and {Cu ₁₂ Zn ₈ }/ Inorganic Chemistry /Juan Chen, Hulan Zhou, and Feng Xu	2016 年 55 卷 4695–4 697 页	2016 年 5 月 16 日	许峰	陈娟	陈娟, 周 湖兰, 许 峰	17	Clariv ate Web of Scien ce	是

5	An Inorganic-Organic Hybrid Mn ^{III} {Mn ^{II} ₆ } ₂ Cluster Consisting of Rare Lindqvist-Like Mn ₆ Subunits with High Proton Conductivity/ Chemical Communications/ Shuai Liu, Youmei Deng, Feng Xu	2020 年 56 卷 6066-6 069 页	2020 年 6 月 4 日	许峰	刘帅	刘帅, 邓有妹, 许峰	4	Clarivate Web of Science	是
合 计						32			

八、主要完成人合作关系说明

第一完成人孟维是湖南城市学院教师，第二完成人许峰是湖南大学教师，孟维 201209—201606 期间在湖南大学攻读博士，许峰是孟维的博士指导老师。两人已进行长期合作，孟维为本课题的项目负责人，是本项目多篇论文的第一作者，许峰是本项目多篇论文的通讯作者。孟维以第一作者身份、许峰以通讯作者身份发表论文 3 篇，分别为：

代表作一 (Wei Meng, Feng Xu, Weijian Xu. An Anionic Heptacopper(II) Oxo-Cluster $\{\text{Cu}^{\text{II}}_7\}$ with an $S = 7/2$ Ground State. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55, 540–542) ;

代表作二 (Wei Meng, Feng Xu, Weijian Xu. Enantiomerically Pure Chiral $\{\text{Cu}^{\text{II}}_{32}\}$ Based 2D-Layered Frameworks: From the Asymmetric Octacopper(II) Subcomponents to 3D Hierarchical Supramolecular Structures. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55, 2673–2675) ;

代表作三 (Wei Meng, Hongfang Ye, Shuai Liu, Feng Xu and Weijian Xu. Emergence of complex chiral coordination clusters $\{\text{Cu}^{\text{II}}_{48}\text{Na}_{12}\}$ by using multiple ligands under oxidizing conditions. *Dalton Transactions*, 2019, 48, 3204–3208) 。

主要完成人合作关系情况汇总表

序号	合作方式	合作者/排名	合作时间	合作成果	证明材料	备注
1	论文合著	孟维/1 许峰/2	20151231	代表作 1	附件 1.1	
2	论文合著	孟维/1 许峰/2	20160301	代表作 2	附件 1.2	
3	论文合著	孟维/1 许峰/4	20190314	代表作 3	附件 1.3	