

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持。

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、山东大学孙頔教授、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 Tar^{4-} 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。 $\{\text{Cu}_{32}\}$ 由 $\{\text{Cu}_8\}$ 亚基和 $\text{Tar}^{4-}/\text{HTar}^{3-}$ 桥连而成就是一个很好的例子”。金属团簇专家, 山东大学孙頔教授在其论文【New J. Chem., 2018, 42, 17884】中予以充分肯定, 认为 $\{\text{Cu}_{32}\}$ 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 $\{\text{Cu}_{48}\}$ 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 $\{\text{Cu}_2\text{Sb}_{12}\}$ 、 $\{\text{Cu}_7\text{Sb}_6\}$ 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 $\{\text{Cu}^{\text{II}}_7\}$ 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 $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Sb}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_4\text{-O})_6\text{L}_6]^{6-}$ 的钾盐, 其中 H_4L =酒石酸($\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_6$) (图 4a)。该多核铜氧簇由 $\text{Cu}(\text{OOCMe})_2$ 与 $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{L}_2$ 在 pH 为 5.5 的醋酸钠缓冲液中反应形成, 并加入 K_2CO_3 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 $\{\text{M}_{20}\}$ 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, $(\text{CO}_3)_n\text{@Cu}_{12}\text{M}_8(\mu_3\text{-OH})_{24}$ ($\text{M} = \text{Cu}$ 和 Zn)。 $\{\text{Cu}_{12}\text{M}_8\}$ 核可以进一步看作是一个立方体壳 $\{\text{Cu}_{12}\}$,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 $\{\text{M}_{20}\}$ 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 $\{\text{M}_{20}\}$ 核可以进一步视为 $\{\text{Cu}_{12}\}$ 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, $\{\text{Cu}_{12}\}$ 以 CO_3^{2-} 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 $\{\text{M}_{20}\}$ 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 $\{\text{Cu}^{\text{II}}_7\}$ 的结构组装进行了详细的描述,并给予充分肯定:“七柱骨架 $\{\text{Cu}_7\text{O}_{18}\}$ 由6个边共享的 $\{\text{CuO}_5\}$ 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 CuO_6 离子相协调,形成中心 $\{\text{CuO}_6\}$ 八面体(图4b)。 $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Sb}^{\text{III}}_6(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_4\text{-O})_6\text{L}_6]^{6-}$ 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。 $[\text{Cu}_7(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_4\text{-O})_6\text{L}_6]^{24-}$ 片段的高负电荷由6个四重去质子的酒石酸 $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_6^{4-}$ 给予,部分由6个 Sb^{III} 离子补偿,形成两个 $\{\text{Sb}_3\text{OH}\}$ 基团,将夹在7核铜夹在核中;因此, $\{\text{Cu}_7\text{O}_{18}\}$ 骨架中的中央 $\{\text{CuO}_6\}$ 八面体是面共享的。在每个这些 $\{\text{Sb}_3\text{OH}\}$ 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 $\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Mn}^{\text{II}}_6\}_2$ 材料优良的质子传导能力,与其合成的系列 $\{\text{VMo}_9\text{O}_{31}\}$ 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 $\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Mn}^{\text{II}}_6\}_2$ 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 $\{\text{Cu}^{\text{II}}_7\}$ 的铁磁性进行了详细的描述,并给予充分肯定:“Anderson-Evans 型 $[\text{Cu}^{\text{II}}_7\text{Sb}^{\text{III}}_6]$ 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 {Cu ^{II} ₇ } with an S = 7/2 Ground State/ Inorganic Chemistry/ Wei Meng, Feng Xu, Weijian Xu | 2016 年 55 卷 540-54 2 页 | 2015 年 12 月 31 日 | 许 峰, 徐伟 箭 | 孟维 | 孟维, 许 峰, 徐伟 箭 | 8 | Clariv ate Web of Scien ce | 是 |
| 2 | Enantio merically Pure Chiral {Cu ^{II} ₃₂ }-Base d 2D-Layered Frameworks: From the Asymmetric Octacopper(II) Subcomponen ts to 3D Hierarchical Supramolecul ar Structures/ | 2016 年 55 卷 2673-2 675 页 | 2016 年 3 月 1 日 | 许 峰, 徐伟 箭 | 孟维 | 孟维, 许 峰, 徐伟 箭 | 2 | Clariv ate Web of Scien ce | 是 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|-------------------------|-----------------|----|----|----------------------|----|--------------------------|---|
| | Inorganic Chemistry/ Wei Meng, Feng Xu, Weijian Xu | | | | | | | | |
| 3 | Emergence of complex chiral coordination clusters $\{\text{Cu}^{\text{II}}_{48}\text{Na}_{12}\}$ by using multiple ligands under oxidizing conditions/Da Iton Transactions/ Wei Meng, Hongfang Ye, Shuai Liu, Feng Xu and Weijian Xu | 2019 年 48 卷 3204-3208 页 | 2019 年 3 月 14 日 | 许峰 | 孟维 | 孟维, 叶洪芳, 刘帅, 许峰, 徐伟箭 | 1 | Clarivate Web of Science | 是 |
| 4 | Bottom-Up Self-Assembly of the Sphere-Shaped Icosametallic Oxo Clusters $\{\text{Cu}_{20}\}$ and $\{\text{Cu}_{12}\text{Zn}_8\}$ /Inorganic Chemistry /Juan Chen, Hulan Zhou, and Feng Xu | 2016 年 55 卷 4695-4697 页 | 2016 年 5 月 16 日 | 许峰 | 陈娟 | 陈娟, 周湖兰, 许峰 | 17 | Clarivate Web of Science | 是 |

| | | | | | | | | | |
|-----|---|-----------------------------------|----------------------|----|----|---------------------|----|---|---|
| 5 | An Inorganic- Organic Hybrid $\text{Mn}^{\text{III}}\{\text{Mn}^{\text{II}}_6\}_2$ Cluster Consisting of Rare Lindqvist- Like Mn_6 Subunits with High Proton Conductivity/ Chemical Communicati ons/ 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 | Clariv ate Web of Scien ce | 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 $\{Cu^{II}_7\}$ 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 $\{Cu^{II}_{32}\}$ 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 $\{Cu^{II}_{48}Na_{12}\}$ 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 | |