若干功能体系的定向设计与构筑

李激扬^①, 王栋^②, 王远^③, 杜红宾^④, 邓亮^⑤, 侯雪龙^⑤, 于吉红^{①*}

① 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012;

② 中国科学院化学研究所, 北京 100190;

③ 北京大学化学与分子工程学院, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100871;

④ 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093;

⑤ 中国科学院上海有机化学研究所, 金属有机化学国家重点实验室, 上海 200032

* 联系人, E-mail: jihong@jlu.edu.cn

2015-06-04 收稿, 2015-06-10 接受, 2015-06-23 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2011CB808700)资助

摘要 本项目基于“分子工程学”思想, 以功能为导向, 在分子水平上对结构进行设计与剪裁, 最终实现特定功能体系(分子基体系、表界面体系、多孔体系、配合物体系、金属有机体系及分子反应体系)的定向合成、制备与组装. 在分子自组装, 表界面及能级结构的调控, 多孔空间结构的设计构筑与合成规律, 金属价态、基元构型、边臂协助的作用机制, 化学键的可控断裂与形成等方面取得一些新进展, 为促进化学以及环境、能源、材料及生命等领域的迅速发展提供科学基础.

关键词

分子工程学
表界面
多孔材料
共价键
光电
催化

未来化学的研究发展方向是在原子和分子水平上理解物质的特性与结构的关系, 创造具有理想性质和功能的新物质, 以满足人类社会持续发展的需求. “若干功能体系的定向设计与构筑”是科技部国家重点基础研究发展计划(973计划)前沿领域项目之一. 本项目基于“分子工程学”思想, 以满足国家重大需求功能材料的特定功能(如催化与吸附分离、光电等)为导向开展基础前沿研究. 以具有不同结构层次的若干功能体系(分子基体系、表界面体系、多孔体系、配合物体系、金属有机体系及分子反应体系)为研究对象, 在分子自组装, 表界面及能级结构的调控, 多孔空间结构的设计构筑与合成规律, 金属价态、基元构型、边臂协助的作用机制, 化学键的可控断裂与形成等方面取得了一些创新成果.

1 分子基体系

利用有机分子间非共价键的弱相互作用进行组

装可以实现从分子水平上对二维纳米结构进行设计、剪裁与组装构建, 是自下而上构筑分子功能体系的理想实现途径. 本项目系统研究了各种弱相互作用对组装过程的影响规律, 特别是考察了多组分组装体系中多种相互作用共同存在下的协同作用规律. 例如, 以三聚茚衍生物-苯三酸衍生物-铜酞菁/蔻体系为研究对象, 发现三组分形成了三角形的构建单元, 该三角形的构建单元沿着2个方向再进行边对边的组装堆积, 形成了具有手性的花状二维纳米结构. 该花状结构随着3种组分之间的浓度和比例的变化呈现出由小变大的逐级变化, 从而实现了多组分有机分子手性逐级组装结构的设计和构筑^[1]. 进一步, 以手性共吸附为手性种子, 利用分子间氢键进行手性传递, 实现了非手性分子表面全局同手性结构的调控, 并发现了表面手性组装中独特的非线性放大效应^[2].

二维单层共价有机网络结构(sCOFs)是一类只有

引用格式: 李激扬, 王栋, 王远, 等. 若干功能体系的定向设计与构筑. 科学通报, 2015, 60: 1987–1991

Li J Y, Wang D, Wang Y, et al. Rational design and construction of several functional systems (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 1987–1991, doi: 10.1016/N972015-00622

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00622>

1个单分子层厚度,由有机重复单元通过共价键连接形成的重要纳米材料,具有良好的电子传输性能,在分子电子学中有潜在的应用价值.利用硼酸脱水反应、醛胺缩合反应,成功构筑了具有不同尺寸不同对称性的二维有机共价网络结构,有序度可以达到300 nm²以上.同时,通过气固界面限制反应方法进一步发展了基于席夫碱反应的sCOFs组装方法学,将易挥发的单体通过气相沉积的方式沉积到吸附有难挥发单体的基底表面上,大大降低了微小成核点的产生,使得有序结构的畴区大小显著增加^[3-5].这一研究结果为合成高质量、大尺寸、结构有序的表面sCOFs,以及发展新型sCOFs材料开辟了一种简单有效的途径.

2 表界面体系

金属催化剂在化学转化、能源与资源高效利用、环境保护和新物质创造等领域具有十分重要的作用.金属尺寸、合金组成、载体结构、金属与载体相互作用、表面吸附结构与局域环境均可能对金属催化剂的催化活性、选择性和稳定性产生显著影响.

本项目针对燃料电池电化学反应、生物质催化转化、卤代硝基苯选择性氢化等重要催化过程对催化剂特定功能的需求,系统开展了负载型金属及合金纳米簇催化剂表界面结构化学的调控研究,研制出对上述催化过程具有优异催化性能的金属纳米簇基复相催化剂^[6-8].结合表面吸附分子结构和性能研究,揭示了若干表界面结构与性质调控的机制.实现了Pt-Cu双金属燃料电池催化剂中金属组成、粒径、结构的有效调控;揭示了氧化铁负载铂族金属纳米簇催化剂中载体表面氧空穴导致CO化学吸附强度显著减小这一具有普遍性的规律^[9].在分子表面自组装结构调控研究中,设计了一系列折线形、端基对位取代的二溴代多联苯分子作为组装前驱体,利用分子间协同的环形卤键和氢键作用,在Ag(111)表面成功构筑了一系列无缺陷的分子Sierpiński三角分形结构,其结构参数可以简洁地数学表达;利用超高真空低温扫描隧道显微镜对分子间弱相互作用驱动形成的分子分形结构进行了亚分子水平的详细表征,为分子设计及可控自组装构筑分子分形结构提供了新的方法和思路^[10].本研究不仅创新地制备了具有重要应用价值的高性能金属纳米簇基催化剂,而且为新型催化剂等功能体系的结构设计与可控合成提供了新的科学基础.

3 多孔体系

多孔材料是具有孔或笼结构的一类材料,它就像筛子一样,可根据孔的大小、形状、体积和周围的功能基元(酸中心、活性中心、掺杂、表面修饰基元等)等来“筛分”不同的分子.这类材料具有催化、吸附分离和离子交换性能,已被广泛应用于传统的石油炼制、石油化工和精细化工等领域.本项目主要围绕多孔材料的定向设计与合成开展研究,以功能为导向,进行材料的定向合成、制备与组装.

设计具有特定孔道的晶体结构是实现多孔材料定向合成的先决条件.我们建立了一种无机多孔材料结构设计的计算机方法和软件Fragen,提出了判定分子筛结构合理性的普适性LIDs规则,依此可根据功能需求大量设计和筛选合理的假想结构,为定向合成提供理论基础^[11].进一步提出了定向合成分子筛多孔材料的理论方法和途径(即有机模板导向的定向合成、杂原子稳定导向的定向合成和数据挖掘指导的定向合成),成功设计合成出系列在催化上具有重要应用前景的超大孔道、手性孔道等新型分子筛多孔晶体材料^[12,13],其中近年来合成的6种新型分子筛被国际分子筛协会收录,分别被命名为JSR, JSN, JSW, JST, JSR和JNT(J: Jilin University, <http://www.iza-structure.org/databases/>).在应用基础研究方面,发明了基于分子筛实现油水分离的无机膜材料,可实现重力驱动的高效油水分离,具有重要的实际应用前景^[14].制备了含一价锌的ZSM-5微孔材料,实现了室温光催化甲烷转化为乙烷和氢气,该工作为甲烷到乙烷和氢气转换提供了新的可行性策略^[15].

4 配合物体系

与传统的无机和有机材料相比,由金属离子和有机基团结合所形成的金属配合物在分子导电、光电转换、能源存储、磁性、传感等领域显示了其独特的性能,在诸如微电子、光电子学、信息、通讯和新能源等高新技术中的应用取得了一系列重大突破.运用和发展分子工程学理论,构筑具有特定功能的配合物,开拓一些在高新技术中具有开发前景的光、电、磁和新能源材料,对国民经济的可持续发展具有至关重要的作用.

本项目围绕配合物体系的光电功能及其分子设计研究,在光电功能配合物的组装、光电转化、磁学、

多功能材料及其器件等方面取得了一系列重要进展. 设计合成了长寿命、高效率的铟配合物, 并成功制备出了高效的光增益波导器件, 有效地解决了光纤传输光信号过程中的损耗和色散问题. 该器件的优点: (1) 以廉价的市售发光二极管取代了昂贵的激光器, 解决了掺铟光纤信号放大器的价格问题; (2) 使用垂直泵浦结构, 解决了目前硅基光子学中需要将激光器和波导精确地集成到一起这一重要技术难题, 实现了掺铟光纤信号放大器微型化^[16]. 通过改变卟咯分子的结构, 调节铜(III/II)-卟咯中心金属的d轨道和大环配体的 π 轨道的相互作用, 实现了分子自旋的“开”和“关”, 并首次用扫描隧道谱观测到了基于铜(II)-苯并卟咯的单分子近藤效应^[17]. 利用扫描隧道显微镜观测单分子自旋产生的近藤效应, 进而实现对单分子自旋调控的研究, 具有重要的科研价值和应用潜力. 在固态环境下研究自旋的探测和操纵的科学称为自旋电子学. 利用自旋作为信息的“比特”单位, 对于制造高密度存储设备和量子计算装置的研究有着重要的意义.

5 金属有机体系

金属有机化学是研究含有碳-金属键和氢-金属键化合物的合成、结构、反应化学、物理性质等的学科. 如果将有机分子比喻成“绸缎”, 金属有机化合物则是合成化学家的“剪刀”和“针线”. 通过他们, 化学家可以对分子中化学键进行选择性裁剪和重组, 从而实现具有理想性质的分子的合成. 对金属有机化合物的研究为发展高效、高选择性物质的合成提供了重要的科学基础, 也因此成为了当今合成化学研究的前沿领域之一.

本项目发展的以丁二烯为骨架的双金属试剂就有着“剪刀”和“针线”的双重功能, 利用这类双金属试剂双位点对底物分子的协同反应特性, 可以实现一些具有重要学术和应用价值的新化合物的合成. 例如, 我们建立了高效合成具有中性同芳香性特征的氮杂半瞬烯的方法, 首次测定了氮杂半瞬烯分子实现同芳香性的活化能和单晶X射线衍射分子结构, 并发现了该类分子与不饱和底物分子反应形成多环有机分子的多样性化学转化^[18]. 通过这类双金属试剂与钡盐的反应, 还实现了首例主族金属- η^8 戊搭烯配合物的合成, 为该类芳香性配合物以及反芳香性苯并戊搭烯的应用发展提供了重要的理论基础^[19].

低配位低氧化态金属有机化合物是各类金属促进或催化反应中行使化学键活化转化功能的活性物种, 被认为是金属有机化学研究中的难点和挑战. 本项目提出了氮杂环卡宾配体与烯烃协同稳定的策略, 实现了系列低配位零价铁金属有机化合物的合成, 发现低配位零价铁配合物可与有机叠氮反应生成低配位双亚胺基四价铁配合物^[20]. 通过调节金属中心价态、自旋态的方法, 实现了低配位一价钴金属有机化合物的合成. 这些低配位低氧化态铁钴金属化合物可以实现对氮气分子、碳-氢键、硅-氢键的配位活化^[21], 对新型廉价金属催化体系的研究具有重要意义.

6 分子反应体系

有机化合物中, 原子通过其外层电子的相互作用在2个原子间形成共价键. 由于各个原子其外层电子轨道的不同结构, 同时有着不同的空间结构, 因此, 不同的原子可生成的共价键数目也不同. 这些原子通过共价键可形成多种多样、大小大小、具有三维立体结构的分子, 由此构成了各种不同的物质, 形成了丰富多彩的世界. 如何选择性地断裂原料中的共价键并选择性地构建共价键以形成新的所需要的分子就成为合成化学家的一个重要课题.

本项目开展的“共价键选择性构建及相关规律研究”即是围绕这一课题, 研究共价键断裂和构建中影响选择性的因素, 及各因素的作用方式和途径, 设计、发展高效、高选择性构建共价键方法, 并通过高选择性形成共价键过程来构建功能分子. 通过数年的研究, 发展了多个通过高效、高选择性构建共价键功能分子的方法, 实现了过渡金属催化下各种炔烃、联烯、烯丙基等不同原料高效、高选择性地生成各种不同结构的杂环、共轭烯烃、含氟化合物、以及光学活性的联烯、烯丙基化合物等产物^[22-24]. 这些方法和得到的产物在药物、农药、功能材料等的合成中具有重要应用价值.

7 未来研究展望

2011年美国白宫启动了“材料基因组计划(Materials Genome Initiative, MGI)”, 旨在传统的功能体系研发过程中大量引入计算机技术和数据共享技术, 指导并极大地促进新功能材料的设计与构筑, 借鉴人们对生物体内携带遗传信息的基因的认识, 利用先进

的计算机技术, 研究不同功能体系内部结构与功能之间的复杂关系, 并以此为指导改进材料的制备方法和性能. MGI体现的正是本项目采用的“分子工程学”思想. 在未来的研究中, 我们将继续围绕这些功能体系定向设计与构筑中的关键科学问题开展研究,

通过本项目的实施, 深入揭示这些功能体系定向设计与构筑中的一些基本规律及原理, 进一步发展定向设计与构筑的一些新理论、新方法、新路线, 为促进化学以及环境、能源、材料及生命等领域的迅速发展提供科学基础.

参考文献

- 1 Liu J, Chen T, Deng X, et al. Chiral hierarchical molecular nanostructures on two-dimensional surface by controllable trinaryself-assembly. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 21010–21015
- 2 Chen T, Yang W H, Wang D, et al. Globally homochiral assembly of two-dimensional molecular networks triggered by co-absorbers. *Nat Commun*, 2013, 4: 1389
- 3 Guan C Z, Wang D, Wan L J. Construction and repair of highly ordered 2D covalent networks by chemical equilibrium regulation. *Chem Commun*, 2012, 48: 2943–2945
- 4 Liu X H, Guan C Z, Ding S Y, et al. On-surface synthesis of single-layered two-dimensional covalent organic frameworks via solid-vapor interface reactions. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10470–10474
- 5 Liu X H, Guan C Z, Wang D, et al. Graphene-like single-layered covalent organic frameworks: Synthesis strategies and application prospects. *Adv Mater*, 2014, 26: 6912–6920
- 6 Zhu C M, Gao A, Wang Y, et al. Pt-Cu bimetallic electrocatalysts with enhanced catalytic properties for oxygen reduction. *Chem Commun*, 2014, 50: 13889–13892
- 7 Liu Y, Luo C, Liu H C. Tungsten trioxide promoted selective conversion of cellulose into propylene glycol and ethylene glycol on a ruthenium catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 3249–3253
- 8 Lian C, Liu H Q, Xiao C, et al. Solvent-free selective hydrogenation of chloronitrobenzene to chloroaniline over a robust Pt/Fe₃O₄ catalyst. *Chem Commun*, 2012, 48: 3124–3126
- 9 Xiao C, Liang M H, Gao A, et al. Weak affinity for CO of platinum group metal nanoparticles supported on partially reduced iron oxides. *J Nanopart Res*, 2013, 15: 1822
- 10 Shang J, Wang Y F, Chen M, et al. Assembling molecular sierpiński triangle fractals. *Nat Chem*, 2015, 7: 389–393
- 11 Li Y, Yu J H, Xu R R. Criteria for zeolite frameworks realizable for target synthesis. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1673–1677
- 12 Jiang J X, Jorda J L, Yu J H, et al. Synthesis and structure determination of the hierarchical meso-microporous zeolite ITQ-43. *Science*, 2011, 333: 1131–1134
- 13 Li J Y, Corma A, Yu J H. Synthesis of new zeolite structures. *Chem Soc Rev*, 2015, doi: 10.1039/C5CS00023H
- 14 Wen Q, Di J C, Jiang L, et al. Zeolite-coated mesh film for efficient oil-water separation. *Chem Sci*, 2013, 4: 591–595
- 15 Li L, Li G D, Yan C, et al. Efficient sunlight-driven dehydrogenative coupling of methane to ethane over a Zn⁺-modified zeolite. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 8299–8303
- 16 Ye H, Li Z, Peng Y, et al. Organo-erbium systems for optical amplification at telecommunications wavelengths. *Nat Mater*, 2014, 13: 382–386
- 17 Wu F, Liu J, Mishra P, et al. Modulation of the molecular spintronic properties of adsorbed copper corroles. *Nat Commun*, 2015, NCOMMS-15-01418A
- 18 Zhang S G, Wei J N, Zhan M, et al. 2,6-Diazasemibullvalenes: Synthesis, structural characterization, reaction chemistry, and theoretical analysis. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 11964–11967
- 19 Li H, Wei B S, Xu L, et al. Barium dibenzopentalenide as a main-group Metal η^8 complex: Facile synthesis from 1,4-dilithio-1,3-butadienes and Ba[N(SiMe₃)₂]₂, structural characterization, and reaction chemistry. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 10822–10825
- 20 Zhang H Z, Ouyang Z W, Liu Y S, et al. (Aminocarbene)(divinyltetramethyldisiloxane)iron(0) compounds: A class of low-coordinate iron(0) reagents. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 8432–8436
- 21 Mo Z B, Xiao J, Gao Y F, et al. Regio- and stereoselective hydrosilylation of alkynes catalyzed by three-coordinate cobalt(I) alkyl and silyl complexes. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 17414–17417
- 22 Ye J T, Ma S M. Palladium-catalyzed cyclization reactions of allenes in the presence of unsaturated carbon-carbon bonds. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 989–1000

- 23 Chen J P, Peng Q, Lei B L, et al. Chemo- and regioselectivity-tunable Pd-catalyzed allylic alkylation of imines. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14180–14183
- 24 Xu T, Mu X, Peng H H, et al. Silver-catalyzed intramolecular aminofluorination of activated allenes. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 8176–8179

Rational design and construction of several functional systems

LI JiYang¹, WANG Dong², WANG Yuan³, DU HongBin⁴, DENG Liang⁵, HOU XueLong⁵ & YU JiHong¹

¹ State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

² Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

³ State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

⁴ State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

⁵ State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China

This program is based on the idea of “molecular engineering”, that is, function-oriented design and tailor of structures at the molecular level, and ultimately to achieve the rational synthesis, preparation, and assembly of specific functional systems. A number of functional systems including the molecular-based system, surface and interface system, porous system, complex system, metal organic system and molecule-based system, have been selected in this study. Some progresses have been achieved in the aspects of molecule self-assembly, chemical regulation of surface-interface and energy-level structure, designed construction and synthesis of porous materials, mechanism of metal valence, elementary configuration and side-arm assistance, as well as controllable breaking and forming of chemical bonds. The implementation of the project will lay scientific foundations to advance the developments of chemistry, environment, energy, materials and life science, etc.

molecular engineering, surface and interface, porous material, covalent bond, photoelectricity, catalysis

doi: 10.1360/N972015-00622