2016 年度国家自然科学奖推荐公示表

项目名称	**多孔配位聚合物的结构与性能调控**

项目简介（限 1200 字）：

本项目属于无机化学和配位化学领域。多孔配位聚合物又称金属有机框架是一种新型多孔材料，其设计合成和调控，以及特殊结构与性能的发掘是该领域的重要研究内容，目前存在一些关键科学问题，例如：如何实现对框架拓扑结构以及孔道大小、形状和比表面积的合理设计，提高材料的合成效率和稳定性，对孔表面活性和框架柔性等优势或特长进行按需调控，最终获得优异的吸附储存和分离等功能。针对上述问题，本项目通过系统深入的研究，取得以下主要科学发现：

1. 提出了基于拓扑网络几何分析的晶体工程设计方法，创新、拓展了高连接多核簇和脱质子氮杂五元环桥联配体的分子设计与合成方法。基于这些设计思想和方法，将传统的六连接氧心三核簇扩展成九连接构筑基元，构筑了系列具有单一节点九连接 ncb 网络结构的新型多孔框架材料，指出并验证了配体长度比例对该系列多孔框架合成难度和稳定性的影响，实现了对孔道大小、形状和比表面等多孔材料相关参数的合理调控；发展了以脱质子氮杂五元环作为桥联配体构筑配位聚合物的策略，拓展了基于非配位取代基对框架拓扑结构的调控方法，设计合成了系列三维网络拓扑和孔表面结构可控、水热稳定性良好的新型多孔金属多氮唑框架，并实现了无溶剂无废弃物的快速、宏量合成方法。

2. 发展了基于非配位芳香环氮原子的新型孔表面吸附活性位点。克服了芳香环氮原子与金属离子配位的倾向，并用于多孔配位聚合物的孔表面作为吸附活性位点；揭示了非配位芳香环氮原子对吸附的活性作用可以大于孔尺寸效应；实现了活性位点的浓度和位置的调控，利用多个活性位点的协同效应和客体聚集效应克服了吸附强往往伴随脱附难的矛盾，并实现了多孔配位聚合物吸附性能的按需调控。

3. 提出并实现了基于单一热力学稳定态的新型框架动态行为。提出并利用具有低转动能垒的官能团控制多孔材料的孔窗尺寸，实现了基于单一热力学稳定态、受动力学因素控制的新型框架动态行为，实现了配位聚合物多孔材料的智能化和高性能化，包括：反常温度依赖的气体吸附、有机物和水的反尺寸筛分、苯和环己烷的高效尺寸筛分、以及高纯乙炔的高密度储存和乙炔/二氧化碳的高效分离。

本项目研究成果发表在 *Nat. Commun.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Adv. Mater.*和 *Chem. Rev.*等权威期刊上。8 篇代表性论文被他引 1578 次，其中 3 篇被 *Nature Chem.*和 *Nature China* 专文报道。根据 *Web of Science* 统计，20 篇主要论文被他引 2700 次，其中 7 篇为 ESI 高被引论文，他引 100 次以上论文 9 篇，单篇最高他引 512 次。第一完成人张杰鹏和第二完成人陈小明同时连续入选 2014 和 2015 年 Thomson Reuters 高被引科学家名录，多次在国外召开的学术会议作大会（5 次）、主旨（4 次）和邀请（16 次）报告。部分成果获得 2012 年广东省科技一等奖。

客观评价（限 2 页）：

一、所获部分荣誉

1、张杰鹏 2012 年获国家杰出青年科学基金，并入选中组部青年拔尖人才支持计划；
2、张杰鹏陈小明同时连续入选 2014 和 2015 年 Thomson Reuters 高被引科学家名录；
3、部分成果获得 2012 年度广东省科技一等奖；
4、7 篇主要论文入选 ESI 高被引论文。

二、部分评价和应用

1、**成果被他引概况**：本项目 20 篇主要论文被国际知名同行在包括 *Science, Nature Chem., Nature Commun, Nature Protocols, Chem. Rev., Chem. Soc. Rev., Coord. Chem. Rev. JACS, Angew Chem, Adv. Mater., Chem. Sci. Energy Environ. Sci.*等科研期刊上他引 2700 次，他引 100 次以上论文 9 篇，单篇最高他引 512 次。

2、**8 篇代表性论著的客观评价**：

代表作 1 提出并证实的**"动力学控制柔性"**概念被日本京都大学 S. Kitagawa 教授和美国 Texas A&M 大学 H.-C. Zhou 教授分别在重要综述 *Nature Chem.* **2009**, *1*, 695 和 *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477 中介绍。

代表作 2 被 *Nature China* 专题报道，并入选 2009 年度中国基础研究十大新闻评选 30 项候选新闻。美国西北大学教授 R. Q. Snurr (*J. Phys. Chem.*高级编辑)在 *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 703 指出代表作 2 实现了乙炔储存容量 40 倍的提升 :*Zhang and Chen have recently demonstrated a 40-fold increase, over pure acetylene, for volumetric storage of acetylene at 1 atm using a metal azolate framework.*。加拿大 Calgary 大学 G. Shimizu 教授在 *Science* **2010**, *330*, 650 将**代表作 2** 作为**罕见范例**之一引证说明直接观察孔道中气体分子具有很大的挑战性：*...**in exceptional cases**, x-ray or neutron diffraction can allow direct visualization of gases within pores (21-27) to elucidate specific binding interactions and enable better sorbent design. Locating gas molecules in a MOF is challenging, ...*。洛杉矶加州大学 J. R. Long 教授（*Chem. Sci.* 副主编）在 *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724 介绍指出代表作 2 是(三例)二氧化碳吸附位点

研究的**关键研究**之一："*Here, we discuss a number of **key studies** in which the location of the CO_2 adsorption sites within the metal-organic framework have been elucidated by diffraction experiments.*[248,332,333]。

代表作 3 被 *Nature Chem.*选作研究亮点专题报道。美国南佛罗里达大学 M. J. Zaworotko 教授(*Cryst. Growth Des.*副主编)在 *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1269 大篇幅图文介绍**代表作 3 和 4**，认为是我们首先合成了 9 连接网络，可以作为系列材料的蓝图，并称我们的几何分析方法是利用简单分子构筑基元搭建高连接网络的卓有成效的策略：*..., but it was not until 2009 that Chen et al. reported the first uninodal, edge-two-transitive 9-c network with the previously predicted **ncb** topology...it served as a blueprint for the generation of a large number of ncb networks through judicious selection of two compatiable ligands...the authors used a geometry analysis approach...Therefore, the **ncb** platform exhibits tuneable surface areas enabled by crystal engineering approach that represents a fruitful strategy for the design of high connectivity platforms based on simple and readily available MBBs and linkers.*。

代表作 5 被 *Nature China* 以 Materials Chemistry: Unsuspected activity 为题专文报道。法国科学院院士 G. Férey 在 *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 550 引证**代表作 5**，说明(亚)氨基对二氧化碳吸附的正面效应已被证实：*The positive effect of the functionalization via amino,[65–68] sulfone[69] or perfluoro[70,71] derivatives on the CO_2 adsorption performance has been also demonstrated...*。美国加州大学 P. Feng 教授在 *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 784 中引证**代表作 5 和 6** 降低配体连接性以释放配体配位点是有效合成策略之一：*Synthetic Strategies include...lowering of connectivity of multidonor ligands (e.g., triazoles and tetrazoles) to leave unused donor sites,[4]...*

代表作 7 被美国得克萨斯大学 B. Chen 教授在 *Environ. Energy Sci.* **2014**, *7*, 2868 综述内大篇幅图文介绍，并指出 :*Zhang and Chen demonstrated a very interesting and important example of MOFs to accomplish strong binding and improved capacity through the incorporation of multiple weak azolate donors.*[124]。

代表作 6 被德国 Fraunbofer 太阳能系统研究所 S. K. Heninger 教授等人在 *Eur. J. Inorg. Chem.*综述内大篇幅介绍，并指出"张和同事...令人印象深刻地证明了材料有可能被量身定做：*Zhang and coworkers...impresively demonstrates potential of materials tailoring.*。美国西北大学 J. T. Hupp 教授(*JACS* 副主编)引证**代表作 6 和 8** 说明沸石型咪唑框架（一种金属多氮唑框架）具有诱人的结构特性和广泛的应用前景：*Zeolitic imidazolaste frameworks (ZIFs)[1-3] are ... attractive structural properties and great potential for applications...*。

3、**研究成果被他人应用**：

代表作 1 提出并证实的**"动力学控制柔性"**概念多次被国际知名同行用于解释他们的实验结果，包括：法国科学院院士 G. Férey 等 *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12808: *It has been suggested for stable states of flexible MOFs that the difference in equilibrium energy between each state should be much greater that kT.*[40] *Thus the higher the enthalpy of adsorption, the easier it is ...*; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8487: *This "breathing" phenomenon is currently associated with a structural transition between two states separated by energy barriers higher than the thermal vibration energy.*[19]。波兰华沙工业大学 J. Lewinski 教授等 *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7035：*We believe that this temperature-triggered adsorption effect can be attributed to the kinetically controlled flexibility of **1**, ... that facilitate diffusion of guest molecules.*[20]。英国 Newcastle 大学 K. M. Thomas 教授等 *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 204：*The unique and temperature-dependent gas separation capacities of M'MOF-**3a** are attributed both to thermodynamically and kinetically controlled framework flexibility*[6,26]。

代表作 3 和 4 发展的新型多孔框架和拓扑几何分析方法被美国加州大学 P. Feng 教授在 *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2344 引证**代表作 3 和 4**，指出他们的工作借鉴了我们首创的 **ncb** 网络：*a recently reported 9-connected ncb net originally obtained as neutral Ni MOFs was selected as out target topology.*[46,47,48] *This topology, featuring a 9-connected indium trimer, was first reported by Chen and Zhang et al.*[46,47,48]。

代表性论文专著目录（不超过 8 篇）

序号	论文专著名称/刊名/作者	影响因子	发表时间（年月日）	通讯作者	第一作者	SCI 他引次数	他引总次数	知识产权是否归国内所有
1	Exceptional framework flexibility and sorption behavior of a multifunctional porous cuprous triazolate framework / *J. Am. Chem. Soc.* / Jie-Peng Zhang, Xiao-Ming Chen	12.113	2008 年 4 月 3 日	Jie-Peng Zhang, Xiao-Ming Chen	Jie-Peng Zhang	254	254	是
2	Optimized acetylene/carbon dioxide sorption in a dynamic porous crystal / J. Am. Chem. Soc. / *Jie-Peng* Zhang, Xiao-Ming *Chen*	12.113	2009 年 3 月 26 日	Jie-Peng Zhang, Xiao-Ming Chen	Jie-Peng Zhang	158	159	是
3	A highly-connected porous coordination polymer with interesting channel structure and sorption properties / *Angew. Chem. Int. Ed.* / Yue-Biao Zhang, Wei-Xiong Zhang, Fei-Yue Feng, Jie-Peng Zhang, Xiao-Ming Chen	11.261	2009 年 6 月 18 日	Jie-Peng Zhang, Xiao-Ming Chen	Yue-Biao Zhang	273	273	是
4	Geometry analysis and systematic synthesis of isoreticular open frameworks with a unique topology / *Nat. Commun.* / Yue-Biao Zhang, Hao-Long Zhou, Rui-Biao Lin, Chi Zhang, Jian-Bin Lin, Jie-Peng Zhang, Xiao-Ming Chen	11.470	2012 年 1 月 24 日	Jie-Peng Zhang	Yue-Biao Zhang	50	50	是
5	Non-classical active site for enhanced gas sorption in porous coordination polymer / *J. Am. Chem. Soc.* / Jian-Bin Lin, Jie-Peng Zhang, Xiao-Ming Chen	12.113	2010 年 4 月 26 日	Jie-Peng Zhang	Jian-Bin Lin	174	176	是
6	Pore surface tailored SOD-type metal-organic zeolites / *Adv. Mater.* / Jie-Peng Zhang, Ai-Xin Zhu, Rui-Biao Lin, Xiao-Lin Qi, Xiao-Ming Chen	17.493	2011 年 1 月 27 日	Jie-Peng Zhang	Jie-Peng Zhang	69	71	是
7	Strong and dynamic CO_2 sorption in a flexible porous framework possessing guest chelating claws / *J. Am. Chem. Soc.* / Pei-Qin Liao, Dong-Dong Zhou, Ai-Xin Zhu, Lu Jiang, Rui-Biao Lin, Jie-Peng Zhang, Xiao-Ming Chen	12.113	2012 年 10 月 8 日	Jie-Peng Zhang	Pei-Qin Liao	83	83	是
8	Metal azolate frameworks: from crystal engineering to functional materials / *Chem. Rev.* / Jie-Peng Zhang, *Yue-Biao Zhang, Jian-Bin Lin, Xiao-Ming Chen*	46.568	2011 年 9 月 22 日	Jie-Peng Zhang, Xiao-Ming Chen	Jie-Peng Zhang	508	512	是

主要完成人情况

姓名	张杰鹏	排名	1
行政职务		技术职称	教授
工作单位	中山大学	完成单位	中山大学

对本项目的技术创造性贡献（限 300 字，必须以本项目的主要知识产权为佐证）：

作为项目负责人完成大部分论文的撰写和通讯联系，是全部 8 篇代表性论文的通讯联系人、4 篇代表性论文（1，2，6，8）的第一作者，以及大部分其它主要论文的通讯联系人；参与部分基金项目的申请，提出本项目关于拓扑网络几何分析方法，基于多核簇基元和脱质子氮杂五元环桥联配体的新型多孔框架，新型活性位点的实现、验证与应用，以及新型框架动态行为等全部三个主要发现点的学术思想与研究思路；组织所有相关实验工作并负责部分研究的实验工作。证明材料为附件代表性论文。

主要完成人情况

姓名	陈小明	排名	2
行政职务		技术职称	教授
工作单位	中山大学	完成单位	中山大学

对本项目的技术创造性贡献（限 300 字，必须以本项目的主要知识产权为佐证）：

作为主要参加者参与研究计划与方案的制定，主要基金项目的申请，参与部分论文的撰写和通讯联系，是 4 篇代表性论文（1，2，3，8）的共同通讯联系人和大部分部分主要论文的通讯联系人；提出本项目基于脱质子氮杂五元环桥联配体的新型多孔框架、新型活性位点的实现与应用以及新型框架动态行为等研究的学术思想与研究思路，是全部三个主要发现点的主要完成人，参与组织部分实验工作。证明材料为附件代表性论文。

主要完成人情况

姓名	章跃标	排名	3
行政职务		技术职称	研究员
工作单位	上海科技大学	完成单位	中山大学

对本项目的技术创造性贡献（限 300 字，必须以本项目的主要知识产权为佐证）：

作为重要参加者参与部分新型微孔配位聚合物的设计合成研究，对发现点一作出重要贡献，是 2 篇代表性论文（3，4）的主要实验完成人和第一作者，负责对应代表性论文的实验和论文写作。证明材料为附件代表性论文 3 和 4。

主要完成人情况

姓名	林健斌	排名	4
行政职务		技术职称	无
工作单位	无	完成单位	中山大学

对本项目的技术创造性贡献（限 300 字，必须以本项目的主要知识产权为佐证）：

作为重要参加者参与部分新型微孔配位聚合物的设计合成、功能与机理研究，对发现点二作出重要贡献，是 1 篇代表性论文（5）和 2 篇主要论文（19，20）的主要实验完成人和第一作者，负责对应代表性论文的实验和论文写作，还是部分主要论文的共同作者。证明材料为附件代表性论文 5 和 8。

主要完成人情况

姓名	廖培钦	排名	5
行政职务		技术职称	无
工作单位	中山大学	完成单位	中山大学

对本项目的技术创造性贡献（限 300 字，必须以本项目的主要知识产权为佐证）：

作为重要参加者参与部分新型多孔配位聚合物的设计合成、吸附性质与机理研究，对发现点二作出重要贡献，是 1 篇代表性论文（7）的主要实验完成人和第一作者，负责对应代表性论文的实验和论文写作。证明材料为附件代表性论文 7。

完成人合作关系说明：

本项目（多孔配位聚合物的结构与性能调控）由中山大学在 2005 年 1 月至 2012 年 12 月期间独立完成，五个完成人按排名顺序分别为张杰鹏、陈小明、章跃标、林健斌和廖培钦。

第一完成人张杰鹏和第二完成人陈小明在 2007 年 11 月至 2012 年 12 月期间，在论文合著、项目立项等方面合作，合作成果包括全部八篇代表性论文和绝大多数主要论文，证明材料为附件代表性论文。

第一完成人张杰鹏和第三完成人章跃标在 2007 年 11 月至 2012 年 1 月期间，在论文合著等方面合作，合作成果包括代表性论文 3，4 和 8，证明材料为附件代表性论文 3，4 和 8。

第一完成人张杰鹏和第四完成人林健斌在 2007 年 11 月至 2012 年 6 月期间，在论文合著等方面合作，合作成果包括代表性论文 4，5，8 和数篇主要论文，证明材料为附件代表性论文 4，5 和 8。

第一完成人张杰鹏和第五完成人廖培钦在 2010 年 9 月至 2012 年 12 月期间，在论文合著等方面合作，合作成果包括代表性论文 7，证明材料为附件代表性论文 7。

推荐单位意见（限 600 字）：

多孔配位聚合物又称金属有机框架是一种新型多孔材料，是无机化学和配位化学的新兴研究领域，具有重要的学术价值和应用前景。近十年来，中山大学研究团队针对此类材料的合理设计、性能调控和特殊柔性行为等关键科学问题开展深入系统的研究，实现了一系列新型多孔材料的构筑和优异的吸附、储存、分离等功能，并阐明了相关的构效关系。

本项目提出了基于拓扑网络几何分析的晶体工程设计方法，创新、拓展了高连接多核簇和脱质子氮杂五元环桥联配体的分子设计与合成方法；发展了基于非配位芳香环氮原子的新型孔表面吸附活性位点；还提出并实现了基于单一热力学稳定态的新型框架动态行为。在这理论和方法的基础上，合成了系列具有新颖框架和孔表面结构的新型多孔框架材料，对孔道大小、形状、比表面积和孔表面活性等特性进行合理调控，实现了有机物和水的反尺寸筛分、苯和环己烷的高效尺寸筛分、以及高纯乙炔的高密度储存和乙炔/二氧化碳的高效分离等一系列独特的吸附储存和分离功能。

本项目研究成果发表在 *Nat. Commun.*、*J. Am. Chem. Soc.*、*Angew. Chem. Int. Ed.*、*Adv. Mater.*和 *Chem. Rev.*等权威期刊上。8 篇代表性论文被他引 1578 次，其中 3 篇被 *Nature Chem.*和 *Nature China* 专文报道。根据 *Web of Science* 统计，20 篇主要论文被他引 2700 次，他引 100 次以上论文 9 篇，单篇最高他引 512 次，其中 7 篇为 ESI 高被引论文。第一完成人张杰鹏和第二完成人陈小明同时连续入选 2014 和 2015 年 Thomson Reuters 高被引科学家名录，多次在国外召开的学术会议作大会（5 次）、主旨（4 次）和邀请（16 次）报告。部分成果获得 2012 年广东省科技一等奖。

推荐该项目为国家自然科学奖__二__等奖。

完成人合作关系情况汇总表

序号	合作方式	合作者/项目排名	合作时间	合作成果	证明材料	备注
1	论文合著、共同立项	陈小明/2	2007 年 11 月至 2012 年 12 月	论文 1-10, 12, 15-20	代表性论著 1-8	
2	论文合著	章跃标/3	2007 年 11 月至 2012 年 1 月	论文 3, 4, 8	代表性论著 3, 4	
3	论文合著	林健斌/4	2007 年 11 月至 2012 年 6 月	论文 4, 5, 8, 10, 17, 19, 20	代表性论著 4, 5, 8	
4	论文合著	廖培钦/5	2010 年 9 月至 2012 年 12 月	论文 7	代表性论著 7	

承诺：本人作为项目第一完成人，对本项目完成人合作关系及上述内容的真实性负责，特此声明。

第一完成人签名：