



简讯

2020 年度北京分子科学国家研究中心开放课题项目启动实施

自 2020 年 6 月 8 日发布《北京分子科学国家研究中心关于 2020 年度开放课题申请的通知》以来，中心办公室共收到申请书 61 份，其中 59 份通过资格审查。经专家评审和主任办公会审议，最终资助开放课题项目 10 项，资助期限为二年，资助经费为 40 万元 / 项。

2020 年度北京分子科学国家研究中心创新研究项目启动实施

中心办公室根据《2020 年度北京分子科学国家研究中心创新研究项目申请指南》，组织了项目的申报和评审工作。此次共收到申请书 18 份，经专家函评，9 项进入会议答辩，经专家评审并经中心主任办公会审议，最终资助创新研究项目 6 项，资助期限为五年。

热烈庆祝唐有祺先生百岁华诞

2020 年 7 月 11 日迎来我国著名化学家、教育家、中国科学院院士、北京大学化学与分子工程学院教授唐有祺先生百岁寿辰。唐有祺先生是我国晶体化学的奠基人、化学生物学的倡导者、分子工程学的开创者，为中国的教育和科研事业殚精竭虑，为中国化学学科的健康发展作出了卓越贡献。北京分子科学国家研究中心全体人员热烈祝贺唐有祺先生百岁华诞！

队伍建设

陈兴教授荣获 2020 年“科学探索奖”。“科学探索奖”是 2018 年由马化腾携手饶毅、杨振宁、施一公、潘建伟等知名科学家共同发起，面向基础科学和前沿技术领域，支持在中国内地及港澳地区全职工作的、45 周岁及以下青年科技工作者的一个公益性奖项。

郭玉国研究员荣获首届 2019 年度北京市杰出青年中关村奖。杰出青年中关村奖是北京市科学技术奖首次设立的人物奖，旨在奖励具有引领未来科技发展巨大潜力的青年科学家。

陈兴教授荣获“2020 年度陈嘉庚青年科学奖”。为了激励更多的青年科技工作者献身科技事业，陈嘉庚科学奖基金会于 2010 年新设立了“陈嘉庚青年科学奖”，奖励在中国独立做出重要原创性科学技术成果的 40 周岁以下青年科技人才。

科研进展

彭海琳课题组在高 κ 自然氧化物栅介质的二维电子学研究中取得重要突破

半导体硅一直是半导体和集成电路产业界的绝对主流材料，其中一个关键原因是硅的自身氧化物二氧化硅同时兼具高度致密、均匀、绝缘的特性，且二者界面质量高。热氧化产生的二氧化硅层可用作器件的栅介质、晶圆表面钝化层、扩散掺杂阻挡层等等，作为硅的完美伴侣在各种电子器件和数字集成电路的加工和应用中发挥了极其重要的作用。然而，二氧化硅过低的介电常数 ($\epsilon = 3.9$) 限制了其在先进制程工艺的应用，随着主流制程节点向 7 纳米甚至 5 纳米以下迈进，硅 / 二氧化硅这一半导体 / 氧化物体系已经接近物理极限。为进一步延续摩尔定律，开发高迁移率新型超薄半导体沟道材料和高介电常数 ($\epsilon > 10$) 超薄高质量氧化物介电层，成为科学界和产业界的近 20 年来主流研究方向之一。

近期，彭海琳课题组基于对前期自主研发的高迁移率二维 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 材料物理化学性质的系统研究，并结合相图分析，预测在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 晶体结构中插入更多氧原子后能转化为一种优良的宽禁带材料 Bi_2SeO_5 。第一性理论计算表明，该氧化物不仅带隙大大增加（从 0.8 eV 增加到 3.9 eV），且与 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 形成典型的第一类异质结，两者导带和价带能量差均大于 1 eV，非常适合于场效应器件应用。目前已发展出二

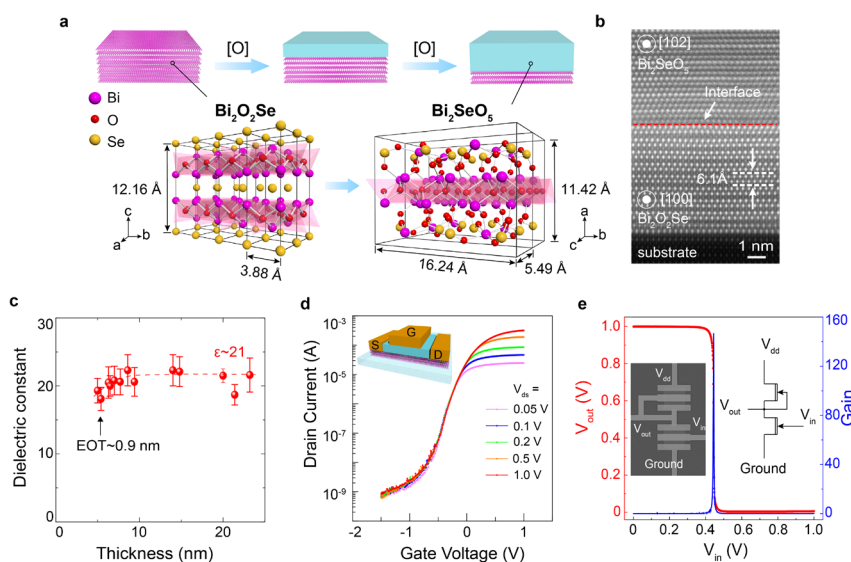


图. 高迁移率二维半导体 / 高 κ 自然氧化物栅介质 ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}/\text{Bi}_2\text{SeO}_5$) 异质结制备及器件性能测试

维 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的可控热氧化、选择性刻蚀和器件加工全套工艺。氧化的精度可以达到单个晶胞级别，且所得的半导体 / 氧化物界面为原子级平整。电容 - 电压测量结合独特的扫描探针微波成像技术表征表明，该氧化物的介电常数 κ 高达 21，优于商用的高 κ 介质二氧化铪。结合氢氟酸选择性刻蚀技术与微纳加工技术，制备了高性能场效应晶体管，其迁移率超过 $300 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，开关比接近 10^6 ，转移曲线回滞显著小于类似结构的二氧化铪顶栅晶体管，具有理想的亚阈值摆幅 ($SS < 75 \text{ mV/dec}$)。器件使用的最小等效氧化层厚度 (EOT) 可达 0.9 nm，且栅漏电流远低于同等厚度的二氧化硅材料。进一步在此基础上搭建的反相器 (非门) CMOS 逻辑电路，最大电压增益超过了 150，远高于已报道的其他二维材料电子器件。二维 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}/\text{Bi}_2\text{SeO}_5$ 是首例报道的半导体 / 自然氧化物高 κ 栅介质体系，结合高迁移率二维半导体材料的超薄平面结构可抑制短沟道效应，有望解决摩尔定律进一步向前发展的瓶颈问题，给微纳电子器件带来新的技术变革，具有重要的基础科学意义和应用价值 (*Nat. Electron.*, 2020, 3, 473)。

陈鹏、汪铭课题组发展脂质体介导的细菌效应蛋白“胞内递送”策略

细胞内异常激活的 MAPK 激酶信号通路是导致包括癌症在内的多种疾病产生的重要原因。因此，抑制异常激活的 MAPK 信号是一种有效的癌症治疗策略，但目前临床使用的针对 MAPK 通路的小分子抑制剂易产生耐药性。近年来，对 MAPK 通路的共价抑制策略，尤其是对其终端蛋白 ERK 进行不可逆阻断，引起极大关注。

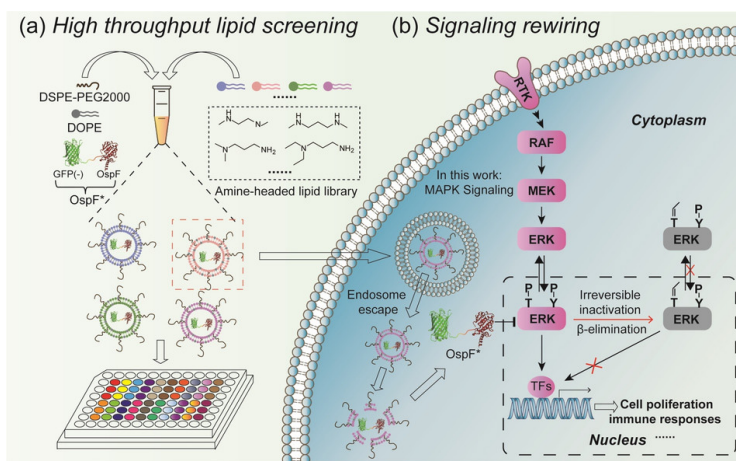


图. 细菌效应蛋白“胞内递送”的策略与应用

志贺氏杆菌效应蛋白 OspF 能够特异地靶向宿主 MAPK 信号通路的终端激酶 ERK，并通过一种 β -消除的不可逆反应，使 ERK 蛋白永久失活，从而彻底阻断 MAPK 信号通路。受此启发，陈鹏教授与汪铭研究员合作，借助于高通量脂质体筛选策略，实现了阳离子脂质体介导的 OspF 胞内递送，对癌细胞 MAPK 信号通路和肿瘤生长进行了特异抑制，并对巨噬细胞免疫响应进行了特异调控。

作者通过构建阳离子脂质体文库和基于 OspF 催化机理的高通量筛选平台，成功地获得了能够高效递送 OspF 的阳离子脂质体。进一步研究发现，OspF 能够在多种癌细胞中有效地抑制 ERK 的活性，继而阻断 MAPK 信号，并成功地在小鼠肿瘤细胞模型上观察到了 OspF 能有效富集在肿瘤部位，展现出有效地抑制肿瘤生长的能力。最后，作者尝试利用 OspF 调控巨噬细胞的免疫响应，也成功地实现了调控巨噬细胞炎症因子释放等免疫响应。该工作为深入挖掘细菌天然效应蛋白在疾病治疗等方面的潜力，提供了一种普适性的策略 (Angew. Chem. Int. Ed., 2020. 59, 18087)。

裴坚课题组在高性能 n 型分子掺杂剂 / 导电高分子研究中取得系列进展

n 型掺杂是一种调节有机半导体界面和体相中电子载流子浓度以增强半导体器件性能的关键手段。相比众多成熟的 p 掺杂方法，n 型掺杂非常具有挑战性。其主要原因是，n 掺杂剂作为还原性物质，其稳定性和掺杂能力往往很难兼顾，且掺杂之后形成的正离子往往与有机半导体的混溶性较差，难以获得均一、稳定的 n 掺杂。因此，高效、均一、稳定的 n 掺杂方法一直是该领域的研究难点。

近期，裴坚课题组采用计算机辅助的筛选方法，设计了一种具有热激活掺杂能力和高混溶性的 n 型掺杂剂 TAM，实现了对有机半导体高效、均一、稳定的 n 型掺杂。通过对反应热力学和动力学研究，发展了强热力学活性、弱动力学活性的热激活掺杂方法，获得兼顾高稳定性和强掺杂能力的 n 掺杂剂；

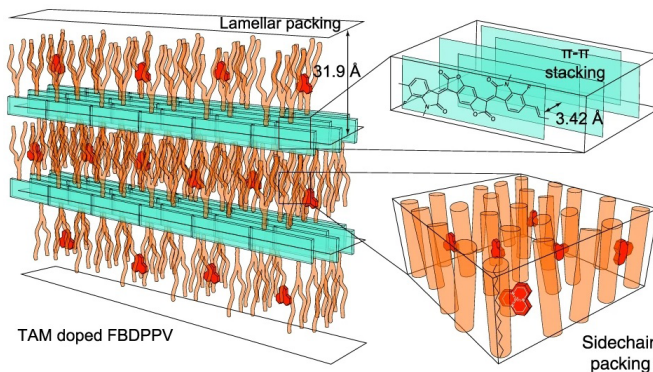


图. TAM 掺杂聚合物半导体的分子堆积示意图

通过对色散力进行研究，设计了与有机半导体侧链极化率高度一致，且掺杂后对离子分布于半导体侧链区域的 n 掺杂剂，实现了与有机半导体的高混溶性。在本工作中，他们实现了从薄膜状态到体相的溶液加工 n 型半导体中的最高电导率 21 S cm^{-1} 和高达 $51 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 的热电功率因子，并展示了首例溶液加工的柔性全聚合物热电发电机 (*Nat. Commun.*, **2020**, *11*, 3292)。

为了进一步理解掺杂剂对离子在 n 型导电高分子中扮演的关键角色，研究人员系统地对比了 TAM 和经典 n 型掺杂剂 N-DMBI-H。研究发现，由于 TAM 阳离子具有较小的芳香体系和较小的分子体积，使得其与带负电的高分子间的静电相互作用减弱，从而保持了共轭高分子的微观有序度，使得 TAM 掺杂的高分子的电导率和 Seebeck 系数比 N-DMBI-H 掺杂的高分子同时得到提升。在本工作中，他们使用 TAM 掺杂新开发的聚合物 UFBDPPV 实现了高达 22 S cm^{-1} 的电导率和 $80 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 的热电功率因子，并证明了 TAM 高性能掺杂在一系列高分子体系中的普适性 (*J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 15340)。

该系列工作开创性地将有机掺杂剂设计与计算机辅助筛选相结合，开发了一类全新的高效、稳定、均一的 n 掺杂剂。同时，系统研究证明，高性能的 n 掺杂体系可以不需要强动力学掺杂能力，且掺杂剂对离子要尽可能不影响掺杂高分子的载流子化。这一发现将极大地推动以导电高分子为活性层的有机电子器件的发展。

方晓红课题组发展了一种光控释放吡啶化合物的新策略

近年来，光脱保护基团 (PPGs) 在化学生物学和有机合成研究领域得到越来越广泛的应用。PPG 可以与生物活性小分子共价键结合，使得小分子无法与其靶向的生物大分子结合而失去其活性，而在光照下，激发态的 PPGs 与小分子共价键断裂，从而释放出生物活性的小分子。目前用于被保护的化学基团大多局限于羧基等常见离去基团，不含这些基团的活性分子难以利用光控释放策略进行研究，特别是吡啶类化合物，它们作为芳香性杂环化合物，大多数具有生物活性，也广泛存在于药物分子中（如抗癌药 Nilotinib 等）。然而在水溶液中光控释放吡啶具有较大的挑战性。

方晓红课题组近期发展了通过抑制分子内电子转移从而在水溶液中光解 N-烷基吡啶盐释放吡啶的新策略。以 7-二乙氨基-4-甲基香豆素保护的吡啶为研究对象，利用溶剂效应和 TD-DFT 理论计算发现，因存在香豆素与吡啶盐的快速分子内光致电子转移，导致脱去吡啶保护基团的光解反应难以进行。通过在保护基团香豆素的 3 位引入重原子溴或者碘，提高 S1 态隙间穿越至 T1 态的几率，可抑制分子内电子转移，使得光解相应 N-烷基吡啶盐的效率分别提高约 400 或 700 倍。

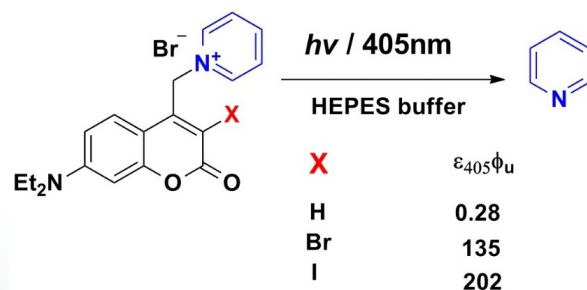


图. 引入重原子提高 N-烷基吡啶盐的光解反应效率

该光解反应策略具有较好的普适性，适用于大多数吡啶衍生物以及咪唑和噻唑，已成功用于二十余种吡啶化合物的光控释放，并成功应用于活细胞内的活性分子释放。这是首次报道的通过高效光解有机 PPG 保护的 N-烷基吡啶盐释放吡啶的方法，加深了对光脱保护基团物理化学过程分子机制的理解，为在活细胞体系中开展基于吡啶结构的生物活性分子的化学调控、药物递送、超分辨成像等研究提供了新工具 (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 18386)。

黄春辉课题组在稀土配合物电致发光材料研究中取得新进展

有机发光二极管 (OLEDs) 被认为是最有前景的新型显示和照明技术之一。f-f 跃迁发光稀土配合物因为具有光色纯度高、理论激子利用率高达 100% 等优点而被广泛研究。然而，其综合性能离实际应用还有较大距离，尤其是与发展非常迅速的磷光、热致延迟荧光、有机自由基发光 OLEDs 相比。其根本原因之一是禁阻的 f-f 跃迁激发态寿命长（微秒甚至毫秒量级），容易导致激发态饱和，从而限制了器件性能的提升。为此，黄春辉课题组开发出一类具有高效率和高稳定性的、以铈 (III) 和铕 (II) 配合物为代表的 d-f 跃迁发光稀土配合物电致发光材料（“基于 d-f 跃迁的电致发光材料及器件”，专利号：201910407555.0）。

研究合成的铈 (III) 配合物 Ce-1 和 Ce-2 具有纳秒级短激发态寿命 (~ 50 ns)，紫外激发下分别发射深蓝色和天蓝色光，掺杂薄膜的光致发光量子产率 (PLQY) 均超过 90%。经过优化，两种材料在 OLEDs 中均实现了高效蓝色发光，证明了铈 (III) 配合物在

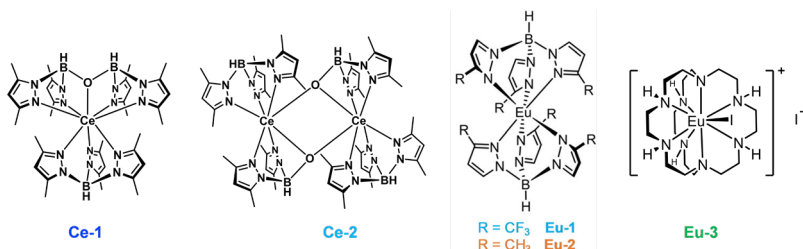


图. 部分 d-f 跃迁稀土 (III) 配合物和铕 (II) 配合物的分子结构式

OLEDs 中具有理论最大 100% 的激子利用率。此外，Ce-1 器件的 CIE 坐标可达 (0.146, 0.078)，为深蓝光发射 (*Light: Sci. Appl.*, **2020**, 9, 157)，Ce-2 器件的稳定性相较于传统的磷光铕 (III) 配合物器件提高了近 70 倍 (*Natl. Sci. Rev.*, **2020**, DOI: 10.1093/nsr/nwaa193)。

相比于铈 (III) 配合物，铕 (II) 配合物很难在空气中稳定存在。研究人员通过合理的分子结构设计制备了系列空气 / 热稳定和高发光效率的铕 (II) 配合物。其中天蓝光 Eu-1 相比于橙光 Eu-2 在空气中的稳定性大大提升，其固体粉末在空气中放置 2200 h 后仍保持高达 91% 的 PLQY (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 19011)，而 Eu-3 具有更好的电致发光性能，其 OLEDs 的最大外量子效率为 17.7%，激子利用率也能达到 100% (*Nat. Commun.*, **2020**, 11, 5218)。

上述研究结果表明，d-f 跃迁发光稀土配合物是一类新型高性能 OLEDs 发光材料，其相关研究对于发展具有自主知识产权的 OLEDs 发光材料，实现我国稀土资源高价值利用具有重大意义。

王春儒课题组在富勒烯生物医学应用方面取得系列进展

富勒烯和金属富勒烯具有独特的电子特性，其较大的共轭电子结构可高效淬灭过剩的自由基，从而减少自由基对机体的损伤；同时，它们具有良好的生物相容性，在生物医学领域具有广阔的应用前景。

王春儒课题组发展了多种基于富勒烯和金属富勒烯的疾病治疗新策略，在肿瘤免疫治疗、再生障碍性贫血的治疗、代谢类疾病的治疗以及糖尿病治疗等方面取得系列进展。最近，该课题组在小鼠模型上进行了金属富勒烯纳米材料治疗肝脏脂肪变性疾病的研究，证实金属富勒烯对肝脏脂肪变性具有很好的改善作用。他们对各组小鼠肝脏组织进行了蛋白质组学分析，分类对脂质合成、脂质分解和脂质转运的差异蛋白进行统计，并通过蛋白质印记方法进行验证。结果发现相比于脂质合成和脂质分解过程的蛋白，将脂质转运出肝脏的脂质转运蛋

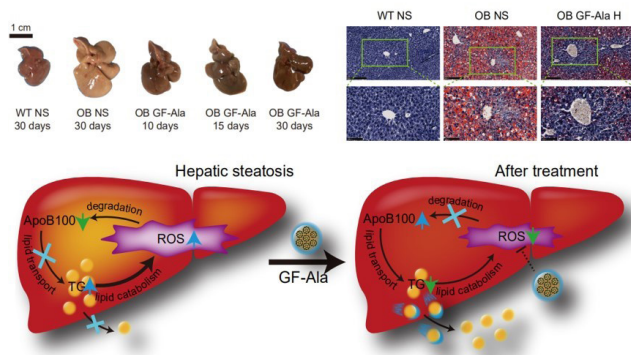


图. 金属富勒烯纳米材料通过促进肝脏甘油三酯转运逆转肝脏脂肪变性

白 ApoB100 (主要负责输运肝脏中甘油三酯) 的表达水平在金属富勒烯治疗后显著提高。此外, 金属富勒烯还可以改善受氧化应激损伤的肝细胞线粒体, 促进其结构、膜电位和呼吸链功能的恢复。代谢研究表明金属富勒烯腹腔给药后主要分布在胰腺、肝脏、脾脏、肺和肾脏, 而且可以逐渐代谢出体外, 并且治疗后对于主要脏器未显示有明显毒性 (*Sci. Adv.*, 2020, 6, eabc1586)。

学术交流

中国科学院化学研究所第一届 BMS Junior Fellow 和中国科学院特别研究助理资助项目入选者考核交流会成功举办

2020 年 9 月 22 日, 北京分子科学国家研究中心第一届 BMS Junior Fellow 和中国科学院特别研究助理资助项目入选者考核交流会成功举办。国家研究中心副主任、化学所党委书记范青华、博士后指导与考核委员会 13 位评审专家、2019 年度入选 BMS Junior Fellow 及特别研究助理资助项目的博士后参加了交流会。

22 位获资助的博士后进行了工作汇报, 引发了参会的评委老师和博士后们的热烈讨论。参会的评委老师分别对博士后报告进行了点评, 希望他们在站期间敢于开展新领域、新方向上的工作, 争做创新突破的探索者、挑战难题的践行者。最后, 范青华做总结发言, 感谢博士后在疫情期间一直坚守在科研工作岗位, 希望在接下来的科研工作中, 能充分利用化学所先进的平台和条件, 做有特色的、原创性的研究。此次考核交流会获得了参会人员的热烈反响, 为博士后研究人员提升自身能力和交叉合作提供了很好的交流平台。



本期责任编辑: 李玲 姚晶晶 姜婕筠
地址: 北京市海淀区中关村北一街 2 号
邮编: 100190
电话: 010-62562693

审核: 王树
E-mail: bnlms@iccas.ac.cn
网址: <http://bnlms.iccas.ac.cn>