



# 第二届全国精细化工大会 暨2023大连市科协年会

## 摘要集手册

中国·大连

2023年7月22-25日





中国·大连  
2023年7月22-25日

# 第二届全国精细化工大会 暨2023大连市科协年会

主办单位: 中国化工学会精细化工专业委员会、大连市科学技术协会、《精细化工》编辑部  
承办单位: 大连民族大学、大连理工大学

## 开幕式 | 大会报告



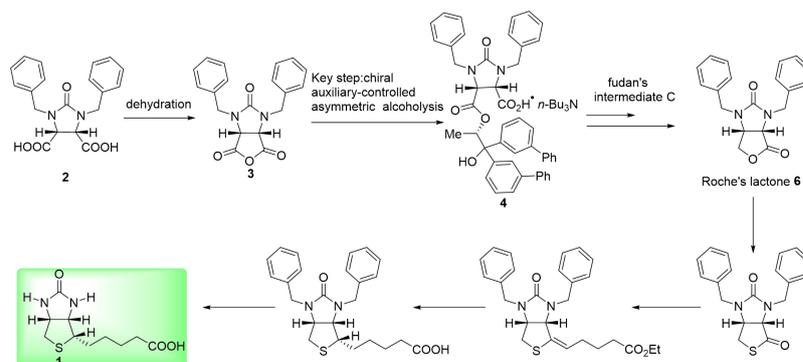
# Stereocontrolled total synthesis of (+)-Biotin through a chiral-auxiliary strategy — From batch to end-to-end continuous-flow chemistry

Fen-Er Chen (陈芬儿)

Engineering Center of Catalysis and Synthesis for Chiral Molecules, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433 (China).

\*Email: rfchen@fudan.edu.cn

(+)-Biotin, a water-soluble B vitamin, has immense importance in human nutrition and animal health [1]. Despite nearly 75 years of detailed development [2], this vitamin has remained an elusive target for chemical synthesis due to formidable issues of step- and atom-economy associated with all previously explored strategies, especially the current Sinchang-Shengda<sup>[3]</sup> and DSM-Tiger auxiliary-mediated<sup>[4]</sup> batch manufacturing processes. Here, we present the first integrated thirteen-step continuous-flow asymmetric total synthesis of (+)-biotin from commercially available meso-cyclic acid (Scheme 1) [5]. This assembly-line flow synthesis provided (+)-biotin in 48.7% overall yield with a total residence time of 124 minutes (0.79 g·h<sup>-1</sup>) aided by the development of a Pd-catalyzed Fukuyama coupling for rapid assemblage of biotin side chain and a 47% HBr-mediate flow debenzoylation/ring-opening and ring-closing cascade reaction to access the target's biotin. Another unique feature in this approach is telescoping of chiral auxiliary-controlled diastereo-selective alcoholysis / reduction / lactonization, automated auxiliary recovery/recycling as a pseudo-catalytic flow cycle under a closed-loop control for constructing Roche's lactone core to extremely heighten step- and atom- economy and minimize the waste and residue residence time. To the best of our knowledge, our newly developed continuous-flow regime is the highest total number of chemical transformations conducted in any continuous-flow synthesis reported to date worldwide.



Scheme 1. Our synthetic route to (+)-biotin (**1**) in integrated continuous flow

**Keywords:** (+)-Biotin, Continuous-Flow, Closed-Loop Recycling, Asymmetric Total Synthesis

## References

- [1] Coggeshall, C. J. *et al.*, *Acad. Sci.* **1985**, **447**, 389.
- [2] De Clercq, P. J. *et al.*, *Chem. Rev.* **1997**, **97**:1755-1792.
- [3] Chen, F. E. *et al.*, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, **347**: 549-554.
- [4] Chen, F. E. *et al.*, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, **351**: 547-552.
- [5] Chen, F. E. *et al.*, *Nature* **2023**, to be submitted.



# 第二届全国精细化工大会 暨2023大连市科协年会

中国·大连  
2023年7月22-25日

主办单位：中国化工学会精细化工专业委员会、大连市科学技术协会、《精细化工》编辑部  
承办单位：大连民族大学、大连理工大学

## 分会一

# 精细化学品与光电功能材料

主席：樊江莉 大连理工大学

秘书：周泉 大连民族大学





## 有机半导体人工光合体系的构筑与生物转化

王树\*

中国科学院化学研究所, 北京, 100190

\*wangshu@iccas.ac.cn

光合半导体生物杂化系统能够有效集成半导体优异的光捕获能力与生物体的合成能力, 实现太阳能到化学能的转化。如何提高半导体光捕获能力、空穴/电子分离效率及电子从半导体向微生物的有效转移是构建高效半导体生物杂化光合体系的关键科学问题。我们发展了基于有机半导体-微生物的杂化光合系统, 其中阳离子花二酰亚胺衍生物 (PDI) 与聚苄衍生物 (PFP) 所形成的 p-n 异质结作为光敏剂, 具有优异的光捕获能力和高空穴/电子分离效率, 成功地驱动了菌内的 Wood-Ljungdahl 代谢途径, 实现了二氧化碳到乙酸的转化 (效率为 1.6%)。最近, 我们发现具有绿光吸收和近红外光发射的共轭聚合物 PBF 可以提高蛋白核小球藻的 PSI 活性, 进而进一步提高 PSII 活性, 增强光合作用效率。此外, 聚合物 PBF 可以被拟南芥吸收, 加速细胞有丝分裂, 增强光合作用, 最终促进其生长和开花。我们还构建了太阳能人工多生物共生体系, 在常温常压下成功将空气中的 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 转化为高价值产品 (γ-PGA, 抗生素杆菌肽 A), 为功能多肽和蛋白质的可编程生物合成提供了新思路。这些工作为有机半导体在生物能源中的应用开拓了一个新方向, 同时为设计高效太阳能到化学能转化提供了新的生物制造策略。

### 参考文献:

- [1] X. Zhou, Y. Zeng, F. Lv, H. Bai, S. Wang, *Acc. Chem. Res.* 2022, 55, 156-170.
- [2] X. Zhou, Y. Zeng, Y. Tang, Y. Huang, F. Lv, L. Liu, S. Wang, *Sci. Adv.* 2020, 6, eabc5237.
- [3] W. Yu, Y. Zeng, Z. Wang, S. Xia, Z. Yang, W. Chen, Y. Huang, F. Lv, H. Bai, S. Wang, *Sci. Adv.* 2023, 9, eadf6772

## 光敏化学产品工程

朱为宏

华东理工大学, 精细化工研究所, 上海市梅陇 130 号, 邮编 200237

Email: whzhu@ecust.edu.cn

化学产品工程是以产品功能和应用为导向, 继单元操作、“三传一反”之后化学工程的第三个研究范式(paradigm)。主要介绍光敏化学产品工程工作, 包括: 基于光电转换及催化效率, 建立光敏产品 D-A- $\pi$ -A 新模型提升稳定性, 提出重构共价有机框架、锚定组装新策略, 构筑光控双稳态位阻型光敏产品新体系; 基于化工过程的涡流强化, 发展宏量、高稳定性光敏产品纳米化制备方法; 开拓光敏产品核心技术, 基于内源性光控的高端防伪成果处于国际前沿水平, 并实现薄膜传感、变色眼镜、变色玻璃等全产业链应用。

### 参考文献

- [1] S. Zhang, F. Ye, X. Wang, R. Chen, H. Zhang, L. Zhan, X. Jiang, Y. Li, X. Ji, S. Liu, M. Yu, F. Yu, Y. Zhang, R. Wu, Z. Liu, Z. Ning, D. Neher, L. Han, Y. Lin, H. Tian, W. Chen, M. Stollerfoht, L. Zhang, W. H. Zhu, Y. Wu, , Minimizing buried interfacial defects for efficient inverted perovskite solar cells, *Science*, 2023, 380, 404–409.
- [2] M. Q. Li, W. H. Zhu, Sterically Hindered Diarylethenes with Benzobis(thiadiazole) Bridge: Enantiospecific Transformation and Reversible Photo-Superstructures, *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55, 3136–314.
- [3] W. Zhang, L. Chen, S. Dai, C. Zhao, C. Ma, L. Wei, M. Zhu, S. Y. Chong, H. Yang, L. Liu, Y. Bai, M. Yu, Y. Xu, X. Zhu, Q. Zhu, S. An, R. S. Sprick, M. A. Little, X. Wu, S. Jiang, Y. Wu, Y. Zhang, H. Tian, W. H. Zhu, A. I. Cooper\*, Reconstructed Covalent Organic Frameworks, *Nature*, 2022, 604, 72–79.
- [4] Z. G. Zheng, H. L. Hu, Zh. P. Zhang, B. H. Liu, M. Q. Li, D. H. Qu, H. Tian, W. H. Zhu, B. L. Feringa\*, Digital photoprogramming of liquid-crystal superstructures featuring intrinsic chiral photoswitches, *Nature Photonics*, 2022, 16, 226–234.

## 基于离子液体的光热转化富氧化合物新过程

孙剑\*, 赵婉婷, 贺滨

北京理工大学  
ssy6379@sina.com

离子液体是一种功能介质,由有机阳离子和无机/有机阴离子构成的有机熔盐,具有丰富的氢键和静电相互作用能力,在转化CO<sub>2</sub>,光解水产氢和分离生物质方面发挥着不可替代的介质强化作用,是近年来基础研究和工业应用的热点领域。

作为富氧化合物,CO<sub>2</sub>处于碳元素的热力学稳定态,需要活化才能被转化为高附加值精细化学品。碳酸酯,如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC),碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯等,是优良的极性溶剂和电池电解液组分。随着电动汽车产业和电化学研究的快速发展,碳酸酯的制备与应用将变得十分重要。以功能化离子液体作为催化剂,发挥离子液体氢键和静电的协同相互作用,可高效催化CO<sub>2</sub>环加成制备环状碳酸酯和碳酸二甲酯新过程;在此基础上进行了催化剂稳定性、过程耦合优化以及工程放大研究。

另一方面,光解水产氢过程可以通过离子液体的介入进行强化。以g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>为光催化剂为例,通过可调控核壳微结构的聚合离子液体空心微球作为电子储体,可以优化光生电荷和空穴的分离效率,从而提高产氢能力。

最后,生物质非食用部分面临高值化和精细化利用的需求和挑战。作为一类复杂的高分子富氧化合物,木质纤维素含有多种碳氧键形式,复杂的多组分间化学交联,以及高分子量带来的低溶解度。因此,分离强化是实现木质纤维素类生物质高效转化制备精细化学品的必要措施。通过木质素优先策略,可以降低离子液体用量,扩充离子液体种类,推动生物质预处理过程的经济性提升。选用合适的离子液体,不仅可以实现由木质素纤维素制备燃料乙醇的化学-生物级联过程,还可以实现无卤素环境下木质素制备环氧树脂绿色过程。

基于调控离子液体微结构与介质强化性能,可以实现富氧化合物的高效分离和转化,从而可为精细化学品的高效、低碳制备提供可以借鉴的技术和发展机遇。



## K/KCC-1 催化酯交换合成碳酸甲乙酯

刘飞<sup>1</sup>, 李欢欢<sup>1</sup>, 汤吉海<sup>1,2\*</sup>, 张竹修<sup>1,2</sup>, 崔咪芬<sup>1</sup>, 乔旭<sup>1,2</sup>

(1.南京工业大学 化工学院 材料化学工程国家重点实验室,江苏 南京 211816; 2. 国家“江苏先进生物与化学制造协同创新中心”, 江苏 南京 211816; )

\*E-mail: jhtang@njtech.edu.cn

**摘要:** 采用水热合成法制备树突纤维状二氧化硅 (KCC-1) 载体, 以醋酸钾为前驱体, 采用等体积浸渍法制备了不同负载量的固体碱催化剂 K/KCC-1<sup>[1]</sup>。通过 XRD、FTIR、BET、CO<sub>2</sub>-TPD 和 SEM 对 K/KCC-1 材料的晶型、孔道结构、碱性特征、形貌等进行了表征, 评价了催化剂对碳酸二甲酯 (DMC) 和乙醇酯交换合成碳酸甲乙酯 (EMC) 的催化性能。结果表明, 不同 K 负载量的 K/KCC-1 催化剂均具有两种碱性位, 分别是由 K-O-Si 提供的弱碱性位和由 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 提供的中强碱性位, 且随着 K 负载量的增加, 弱碱性位点逐渐下降, 中强碱性位点逐渐增强, 催化剂的反应活性增强; 负载后的材料仍保持 KCC-1 的树突纤维结构, 使得反应物分子能够轻松的扩散到活性位点上<sup>[2]</sup>。0.9K/KCC-1 具有最高的催化活性, 并且在反应温度为 80 °C、反应时间为 5 h、DMC 与乙醇的摩尔比为 4:1、催化剂用量为 DMC 的 5%的最佳反应条件下, DMC 转化率为 91.0%, EMC 选择性为 95.5%。

**关键词:** 树突纤维状二氧化硅; 固体碱; 碳酸甲乙酯; 酯交换

## 长波长可见光光敏染料分子工程

张隽佶

华东理工大学化学与分子工程学院, 梅陇路 130 号, 上海, 200237

\*Email: [zhangjunji@ecust.edu.cn](mailto:zhangjunji@ecust.edu.cn)

高性能光致变色染料的创制和应用是精细化工产品工程学的前沿研究课题。光致变色染料以其高时空分辨及非侵入调控特性, 近年来在生物医药、分子存储、光电器件等新兴领域备受关注。传统光致变色染料主要由紫外光驱动, 存在光毒性强、高能耗、组织穿透性差等缺陷, 其在生物医药、智能材料等领域的应用受限。因此, 创制可见光光致变色染料是目前本领域的研究焦点之一。现有可见光光致变色染料设计主要基于共轭延伸的单线态激发策略, 存在染料激发波长与光控性能相互制约的弊端, 造成染料稳定性差、光量子产率低、制备复杂等问题, 极大限制了光致变色染料的新应用探索。本课题组创新提出“三线态敏化”光致变色新机制, 开发高性能可见光光致变色染料创制新策略<sup>[1]</sup>。该策略规避了传统的共轭延伸法分子内电子云重排的问题, 并有效阻断光副反应通路, 成功实现了染料可见光激发和光调控性能(光量子产率、转化率、稳定性等)的协同提升, 为创制高性能光致变色染料奠定了基础。基于三线态敏化空间能量传递特性与能级匹配的灵活性, 发展了光致变色染料“砌块化”高效制备方法, 为应用导向的染料功能化修饰提供了有利条件<sup>[2,3]</sup>。申请人进一步通过染料生物分子功能化等方法, 优化染料水溶性和生物相容性, 发展了可用于细胞超分辨成像的光控分子探针<sup>[4,5]</sup>。光致变色染料特有的“明/暗(ON/OFF)态”光调控作为STORM超分辨成像的理想手段, 实现了疾病标志物细胞器特征分布的精准成像, 探索了染料高时空分辨生物成像新应用<sup>[6]</sup>。

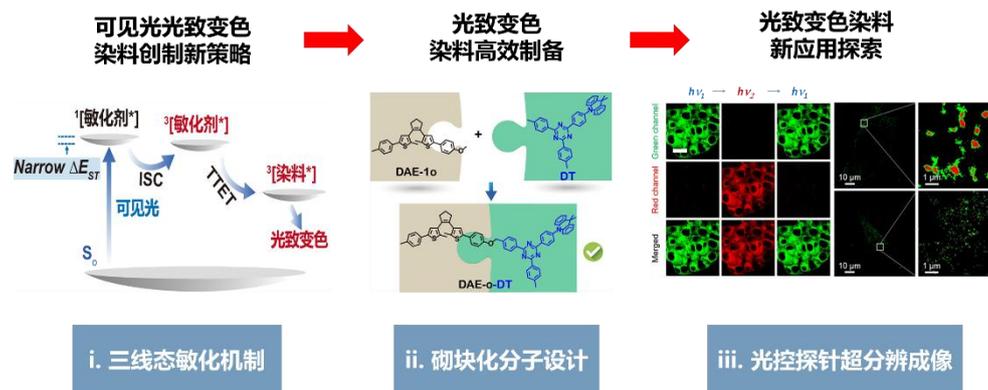


Fig. 1 Novel visible light photochromism strategy through triplet-sensitization & Bio-applications.

## 参考文献

- [1] Zhang, Z.; Wang, W.; Jin, P.; Xue, J.; Sun, L.; Huang, J.; **Zhang, J.\***; Tian, H.; *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 4232.
- [2] Zhang, Z.; Wang, W.; O'Hagan, M.; Dai, J.; **Zhang, J.\***; Tian, H.\*; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*: e202205758.
- [3] Li, Z.; Liu, Y.; Li, Y.; Wang, W.; Song, Y.; **Zhang, J.\***; Tian, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 5157.
- [4] Chai, X.; Han, H.; Sedgwick, A.C.; Li, N.; Zang, Y.; James, T. D.; **Zhang, J.\***; Hu, X.; Yu, Y.; Li, Y.; Wang, Y.; Li, J.\*; He, X.\*; Tian, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 18005.
- [5] Li, Z.; Davidson-Rozenfeld, G.; Vazquez-Gonzalez, M.; Fadeev, M.; **Zhang, J.\***; Tian, H.; Willner, I.\*; *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 17691.



## 新型 NO/HNO 供体功能分子的研发

周阳

海南大学化学工程与技术学院, 海南, 海口, 570228

邮箱: yzhou@hainanu.edu.cn

一氧化氮(NO)和氢化亚硝酰(HNO)具有优良的化学、生物化学以及药理活性。在研究中,必须使用NO与HNO的供体化合物,实现NO与HNO的原位释放。因此,NO与HNO供体分子对当前NO与HNO的化学、生物、生理活性和临床研究起到了极其关键的作用。在此,我们开发了一系列能用于生理条件下释放NO与HNO的供体功能分子,并同时可高效地同时释放NO与HNO和荧光探针。

关键词: NO; HNO; 供体; 释放; 荧光探针

参考文献:

- [1] Zhou, Y.; Cink, R. B.; Dassanayake, R. S.; Seed, A. J.; Brasch, N. E.; Sampson, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, **55**: 13229.
- [2] Zhou, Y.; Cink, R., B.; Fejedelem, Z., A.; Simpson, C., M.; Seed, A., J.; Sampson, P.; Brasch, N., E. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, **2018**: 1745.
- [3] Zhou, Y.; Bharadwaj, V.; Rahman, M. S.; Sampson, P.; Brasch, N. E.; Seed, A. J. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, **384**: 112033.
- [4] Zhou, Y.; Cink, R. B.; Seed, A. J.; Simpson, M. C.; Sampson, P.; Brasch, N. E. *Org. Lett.* **2019**, **21**: 1054.
- [5] Guo, Q.; Wu, Y.; Zhang, L.; Qin, Y.; Bao, J.; Feng, Y.; Liu, Y.; Zhou, Y. *Sens. Actuators B Chem.* **2022**, **369**, 132309.

## 功能性染料用于肿瘤成像和抗细菌的设计及应用

李海东<sup>1,2,\*</sup>, 王静云<sup>1,2</sup>, 彭孝军<sup>1</sup><sup>1</sup>精细化工国家重点实验室, 智能材料化工前沿科学中心, 大连理工大学, 大连, 116024<sup>2</sup>辽宁省分子识别与成像重点实验室, 生物工程学院, 大连理工大学, 大连, 邮编

\*Email: lihd@dlut.edu.cn

癌症已发展成为世界上每个国家的主要死亡原因和延长预期寿命的重要障碍。世界卫生组织数据统计, 全球癌症患者发病率和死亡率持续升高, 而我国的情况也不容乐观。临床数据统计显示, 早期癌症的平均治愈率在80%以上。因此, 早诊断、早发现、早治疗极为重要。传统的肿瘤检测与治疗手段虽然各有自己优势, 但由于存在分辨率低、毒副作用强、尤其对扁平或者凹陷型的肿瘤病变无法实现早期的诊疗。

功能荧光染料凭借着选择性好、灵敏度高、检测限低等优势被广泛用于生物分析和肿瘤诊疗。需要解决的科学问题是: 通过分子设计, 强化生物探针功能, 提高识别、诊疗的准确性和可靠性。为了实现癌细胞的精确诊断, 我们以肿瘤特异性表达的肿瘤标志物为靶标, 利用不同测策略构建了一系列激活型的荧光染料, 实现了癌细胞与正常细胞、癌组织与正常组织高精度的区分与治疗。

关键词: 染料; 光敏剂; 肿瘤治疗; 焦亡

## 参考文献

- [1] Li, H.; Yao, Q.; Sun, W.; Shao, K.; Lu, Y.; Chung, J.; Kim, D.; Fan, J.; Long, S.; Li, Y.; Wang, J.; Yoon, J.\*; Peng, X.\* *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142: 6381.
- [2] Li, H.; Kim, D.; Yao, Q.; Ge, H.; Chung, J.; Fan, J.; Wang, J.; Peng, X.\*; Yoon, J.\* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60: 17268.
- [3] Li, H.; Yao, Q.; Xu, F.; Li, Y.; Kim, D.; Chung, J.; Baek, G.; Wu, X.; Hillman, P. F.; Lee, E. Y.; Ge, H.; Fan, J.; Wang, J.; Nam, S.-J.; Peng, X.\*; Yoon, J.\* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59: 10186.
- [4] Li, H.; Zhang, L.; Han, J.; Kim, D.; Kim, H.; Ha, J.; Wang, J.\*; Yoon, J.\* *CCS Chem.*, **2022**, 4: 487.
- [5] Li, H.; Kim, H.; Xu, F.; Han, J.; Yao, Q.; Wang, J.; Pu, K.\*; Peng, X.\*; Yoon, J.\* *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51: 1795.
- [6] Li, H.; Yang, M.; Kim, J. S.; Ha, J.; Han, J.; Kim, H.; Cho, Y.; Wang, J.; Nam, K. T.\*; Yoon, J.\* *Biomaterials*, **2022**, 286: 121580.
- [7] Li, H.; Lu, Y.; Chung, J.; Han, J.; Kim, H.; Yao, Q.; Kim, G.; Wu, X.; Long, S.; Peng, X.\*; Yoon, J.\* *Chem. Sci.*, **2021**, 12: 10522.
- [8] Li, H.; Li, Y.; Yao, Q.; Fan, J.\*; Sun, W.; Long, S.; Shao, K.; Du, J.; Wang, J.; Peng, X. *Chem. Sci.*, **2019**, 10: 1619.

## 小分子荧光探针与纸基检测应用

吴琼<sup>1</sup>, 李林<sup>2</sup>, 黄维<sup>1,2,\*</sup><sup>1</sup>南京工业大学柔性电子(未来技术)学院, 南京, 210009<sup>2</sup>厦门大学柔性电子(未来技术)研究院, 厦门, 361102

\*Email: iamqwu@njtech.edu.cn

荧光检测技术为复杂生物环境中对生化标志物的实时快速监测提供了可能。目前, 国际通用的荧光检测技术大多是基于对遗传编码的荧光蛋白、生物交联纳米材料和小分子荧光材料的应用。然而, 在过去的二十年间, 随着交叉学科的深入研究和生化检测器件的进一步发展, 基于小分子荧光探针的快速检测技术为即时健康监测掀起了新的篇章。我们通过设计, 合成了可用于生化因子及其相关酶(MAOs等)活性检测的小分子荧光探针, 结合具有可柔性化、操作简单、集成性好、成本低廉和后处理简单优点的纸基器件, 研究了相关生化因子与健康稳态关系、疾病的形成与发展及相互之间的协同作用关系, 期望能为疾病的预防与治疗提供科学依据。

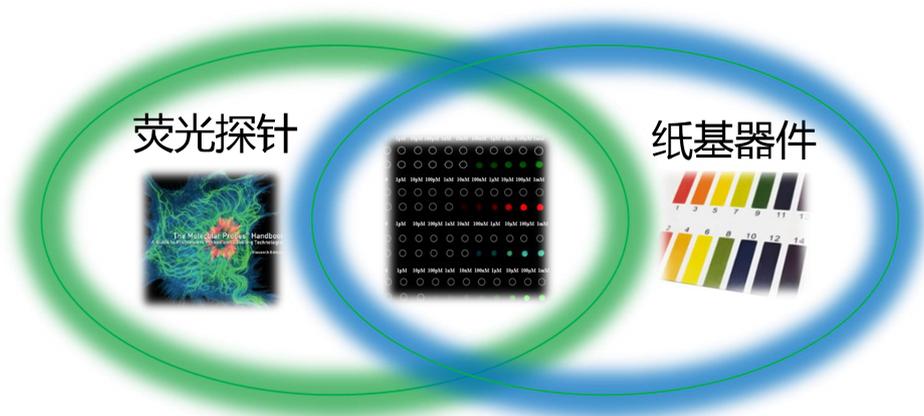


Fig. 1 Principle of small molecule fluorescent probes for paper-based detection applications

## 参考文献

- [1] Ding, Y.†; Chen, J.†; Wu, Q.†; Li, X.; Yu, C.; Ji, W.; Wang, X.; Cheng, X.; Yu, H.; Hu, Z.; Uvdal, K.; Li, P.\*; Li, L.\*; Huang, W.\* *SmartMat*, **2023**, e1214.
- [2] Ji, W.†; Tang, X.†; Lu, Y.; Wang, N.; Wu, Q.\*; Wei, W.; Liu, J.; Yu, H.; Ma, B.; Li, L.\*; Huang, W.\* *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, **51(1)**: 71-127.
- [3] Wu, W.†; Wang, L.†; Yang, Y.†; Du, W.†; Ji, W.; Fang, Z.; Hou, X.\*; Wu, Q.\*; Zhang, C.; Li, L.\* *Biosens. Bioelectron.*, **2022**, **210**:114328.
- [4] Ji, W.†; Jingyu Zhu, J.†; Wu, W.†; Wang, N.; Wang, J.; Wu, J.; Wu, Q.\*; Wang, X.; Yu, C.; Wei, G.\*; Li, L.; Huo, F.\* *Research*, **2021**, 9757126.
- [5] Cheng, X.; Gao, J.; Ding, Y.; Lu, Y.; Wei, Q.; Cui, D.; Fan, J.; Li, X.; Zhu, E.; Lu, Y.\*; Wu, Q.\*; Li, L. Huang W.\* *Adv. Sci.*, **2021**, **8(16)**: 2100876.

## 咕吨染料分子工程

杨有军

华东理工大学药学院上海市化学生物学重点实验室, 200237

**关键词:** 精细化工2.0, 红外荧光染料, 智能功能基元, 氧化还原稳态调控

染料是一类精细化工品。近年来, 面向生物医学诊断与重大疾病治疗的智能染料成为精细化工2.0领域的重要研究前沿。围绕**染料母核**、**功能基元**、**功能染料**等方向重大需求, 开展系统性染料分子工程研究。1) 红外波段的生物荧光成像是医学影像的亟待突破的研究热点。针对红外染料荧光强度低、稳定性差的瓶颈, 提出横向共轭与位阻保护的思路, 自主开发EC系列新染料母核结构, 最大吸收波长覆盖800-1200 nm范围, 且有高稳定、高亮度、高分子、可见透明等性能优势。2) 智能响应基元是功能染料构筑及诊疗材料开发的基础。针对智能响应功能基元稀缺的瓶颈, 提出正向协同的分子机制, 开发希尔型高灵敏pH响应分子探针与活性氧触发的生物活性分子控制释放。3) 生物氧化还原稳态的精准调控是重大疾病防治的关键技术。通过构建生物氧化还原化学网络全景图, 阐明生物氧化还原缓冲体系工作机制; 提出调控、监测一体化的策略, 结合自主开发智能响应基元与染料母核, 开发系列分子工具, 可用于生物氧化还原稳态的精准调控, 在抗耐药菌、缺血再灌注氧化损伤防治与神经干细胞定向分化于神经再生等方面有应用潜力。

### 参考文献

- Lei Z., Li X., Luo X., He H., Zheng J., Qian X., Yang Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 2979-2983.  
Luo X.<sup>†</sup>, Qian L.<sup>†</sup>, Xiao Y., et al., Chen D.\*<sup>‡</sup>, Qian X.\*<sup>‡</sup>, Yang Y.\* *Nat. Commun.*, 2019, 10, 258.  
Xing, L.<sup>†</sup>, Wang B.<sup>†</sup>, Li J.<sup>†</sup>, et al., Luo X.\*<sup>‡</sup>, Qi S.\*<sup>‡</sup>, Qian X.\*<sup>‡</sup>, Yang Y.\* *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144, 2114.  
Li, J.; Dong, Y.; Wei, R.; Jiang, G.; Yao, C.; Lv, M.; Wu, Y.; Gardner, S. H.; Zhang, F.; Lucero, M. Y.; Huang, J.; Chen, H.; Ge, G.; Chan, J.; Chen, J.; Sun, H.; Luo, X.; Qian, X.; Yang, Y.\* *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144, 14351-14362.  
Wei, R.; Dong, Y.; Wang, X.; Li, J.; Lei, Z.; Hu, Z.; Chen, J.; Sun, H.; Chen, H.; Luo, X.; Qian, X.; Yang, Y.\* *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, accepted.

### 个人简介



杨有军, 1980年生, 华东理工大学药学院教授, 博士生导师。2002年和2007年分别获中国科技大学学士和路易斯安那州立大学博士学位。2007-2010年在德克萨斯大学奥斯汀分校从事博士后研究。2013年, 上海市青年科技启明星人才计划; 2018年, 基金委优秀青年基金。  
研究方向: 染料分子工程, 染料精细化工

## 茚酮烯光致发光平台及蛋白荧光检测成像

孙晓龙

西安交通大学, 西安, 710049

\*E-mail: x.l.sun86@xjtu.edu.cn

基于茚酮二甲硫醚烯烃共轭受体, 通过点击化学反应, 合成了系列发光化学分子体系, 构建了茚酮烯光致发光分子平台, 分别提出了“环化诱导发光”和“置换诱导发光”的荧光开启调控新策略。利用茚酮烯分子的高反应活性和优异的光物理化学特性, 发光分子平台分别在化学传感、大分子拓扑转化、药物缓释等领域得到广泛应用<sup>[1-3]</sup>。基于上述原理和技术方法, 我们进一步对茚酮烯功能分子进行结构衍生、功能提升以及应用探索, 合成开发了更富功能性的荧光探针体系, 利用二甲硫醚烯烃与巯基分子的高反应活性以及荧光的开启特性, 分别实现了内源性和外源性巯基蛋白 BSA 和 HSA 的荧光检测和细胞成像<sup>[4-5]</sup>。

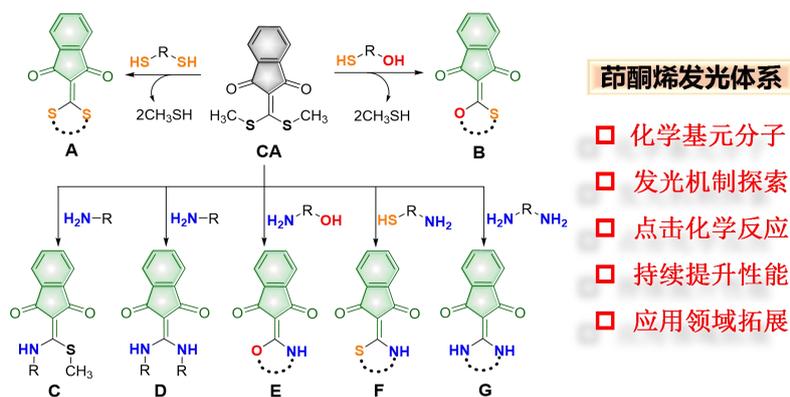


Fig. 1 Figure caption in English.

关键词: 茚酮烯发光平台; 环化诱导发光; 置换诱导发光; 巯基蛋白; 荧光成像

## 参考文献

- [1] Feng, X.; Wu, T.; Sun, X.;\* Qian, X., "Indanonalkene" Photoluminescence Platform: Application in Real-Time Tracking the Synthesis, Remodeling, and Degradation of Soft Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 21622-21629.
- [2] Wu, T.; Bian, W.; Wang, C.; Qiu, J.; Sun, X.;\* Qian X., A ring-controlled fluorescent platform for visualizing polymer degradation. *Aggregate* **2023**, 4, e295.
- [3] Wu, T.; Huang, S.; Feng, X.; Liu, X.; James, T. D.; Sun X.;\* Qian, X., Visualizing Drug Release from a Stimuli-Responsive Soft Material via Amine-Thiol Displacement. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2023**, 15, 19, 22967-22976
- [4] Zhang, P.; Wang, X.; Wang, X.; Huang, C.; Jame, T. D.; Sun X.;\* Qian X. Chemoselective Fluorogenic Bioconjugation of Vicinal Dithiol-Containing Proteins for Live Cellular Imaging via Small Molecular Conjugate Acceptors. *Anal. Chem.* **2023**. Accepted.
- [5] Wu, T.; Zhang, Hui.; Zhang, P.; Sun X.;\* Chemoselective Fluorogenic Bioconjugation of Human Serum Albumin for Live Cellular Imaging. **2023**. In preparation

## 有机功能荧光染料的构筑及成像应用

牛广乐

(北京理工大学 化学与化工学院, 北京 100081)

摘要: 有机荧光染料对生物动态组分的可视化和功能揭示具有无与伦比的优势。然而, 通过荧光染料实现双组分或特定组分的特异性可视化和识别依然存在一定的挑战。根据荧光染料光学性能及靶标特异性的调控, 合成了系列用于特定生物成像的动态选择性荧光染料: (1) 利用细胞器间不同的微环境, 首创了双细胞器靶向的单分子荧光染料, 获取了不同细胞器的动态生理变化及细胞器互作的双色成像<sup>[1-3]</sup>; (2) 基于特定的识别基团, 构筑了快速响应、灵敏度高、特异性强的生物荧光染料, 实现了同工酶区分、生物分子准确可视化、超分辨成像、双光子深层组织成像和疾病诊断<sup>[4-6]</sup>。该系列工作为研制新型荧光染料在健康和疾病中动态组分的解析提供了重要理论指导。

关键词: 荧光染料; 功能染料; 构效关系; 双靶标; 生物成像

### 参考文献:

- [1] GUO L F, TIAN M G, ZHANG Z Y, *et al.* Simultaneous Two-Color Visualization of Lipid Droplets and Endoplasmic Reticulum and Their Interplay by Single Fluorescent Probes in Lambda Mode. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143 (8): 3169-3179.
- [2] MENG F F, NIU J., ZHANG H M, *et al.* A pH-Sensitive Spirocyclization Strategy for Constructing a Single Fluorescent Probe Simultaneous Two-Color Visualizing of Lipid Droplets and Lysosomes and Monitoring of Lipophagy. *Anal. Chem.* 2021, 93 (34): 11729-11735.
- [3] YANG R, HE X Q, Niu, G L, *et al.* A Single Fluorescent pH Probe for Simultaneous Two-Color Visualization of Nuclei and Mitochondria and Monitoring Cell Apoptosis. *ACS Sens.* 2021, 6 (4): 1552-1559.
- [4] ZANG T N, XIE Y C, SU S S, *et al.* In Vitro Light-Up Visualization of a Subunit-Specific Enzyme by an AIE Probe via Restriction of Single Molecular Motion. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59 (25): 10003-10007.
- [5] NIU G L, ZHENG X L, ZHAO Z, *et al.* Functionalized Acrylonitriles with Aggregation-Induced Emission: Structure Tuning by Simple Reaction-Condition Variation, Efficient Red Emission, and Two-Photon Bioimaging[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141 (38): 15111-15120.
- [6] CAO S X, TIAN X Y, CAO M Y, *et al.* Solvatochromic Near-Infrared Aggregation-Induced Emission-Active Acrylonitriles by Acceptor Modulation for Low-Power Stimulated Emission Depletion Nanoscopy. *Chem. Mater.* 2023, 35 (6): 2472-2485.

## 光敏生物催化制剂在精准医疗中的应用

邓留<sup>1\*</sup>, 刘又年<sup>1</sup>

(1. 中南大学, 化学化工学院, 湖南 长沙 410083; )

生命活动和机体代谢都是通过生物催化来完成的, 许多生理、病理过程都与生物催化相关, 将催化剂导入体内实现对生化反应的调控。近年来纳米生物催化剂, 基于其类酶活性和纳米特性, 可以进入体内调节细胞内微环境, 发挥疾病治疗或缓解的作用。纳米生物催化为许多重大疾病, 诸如癌症、心血管疾病、传染病、神经退行性疾病等, 无论是诊断还是治疗均能发挥重要作用, 是开展精准治疗、诊疗一体化中的关键技术环节。特别是纳米生物催化剂可以利用病灶部位的代谢物质, 只在疾病部位产生所需的治疗效果, 因此有望减少或消除对全身的副作用以实现部位特异性治疗, 将成为最具应用潜力的高值精细化工产品之一。然而目前纳米生物催化剂在生物体内的治疗效率不佳, 这是因为纳米生物催化剂的催化效率低、特异性差、所能催化的底物分子种类有限, 严重限制了纳米生物催化剂在疾病区域的长时、连续性治疗。因此如何提升纳米生物催化剂的效率, 并促进生理环境中的治疗效率, 是当前纳米生物催化剂分子工程发展中所面临的关键科学问题。

本报告主要聚焦我们课题组在纳米生物催化剂在病理环境中功能强化及应用研究的一些重要进展: 围绕红外光敏剂能量转换过程强化的关键科学问题, 遵循多机制协同的理念开展系统性分子工程研究: 1) 针对界面氧化还原反应动力学强化, 发展了耦合强化反应策略, 促进底物分子的吸附和活化, 提升表面反应速率, 成功实现底物分子扩展和催化效率大幅提升2) 针对外场辐照能量吸收和响应强化, 提出“维度裁剪能级”设计新策略, 通过降维工程和化学键介导工程协同强化光生载流子分离和迁移过程, 解决纳米生物催化剂外场能量响应不敏感和载流子分离效率低的瓶颈问题; 3) 针对复合功能光敏剂串联机制强化, 构建“正交/辅助串联增效”新手段, 大幅提高生理环境下的治疗效率, 拓展了光敏剂在抗菌、抗肿瘤和神经退行性疾病治疗中的应用。

### 参考文献:

- [7] ZHAO S H., LI H., TAO N., *et al.* Nitrogen-Centered Lactate Oxidase Nanozyme for Tumor Lactate Modulation and Microenvironment Remodel [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 18, 10322–10332.
- [8] JIAO L., TAO N., KANG Y., *et al.* Biomimetic Fe-Cu Dual-atomic-site catalysts enable efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activation for tumor lymphatic metastasis inhibition[J]. *Nano Today*, 2023, 50: 101859.
- [9] WANG Y., HU Z., WANG W., *et al.* Rational design of defect metal oxide/covalent organic frameworks Z-scheme heterojunction for photoreduction CO<sub>2</sub> to CO[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 327: 122419.
- [10] TAO N., LI H., DENG L., *et al.* A cascade nanozyme with amplified sonodynamic therapeutic effects through comodulation of hypoxia and immunosuppression against cancer[J]. *ACS nano*, 2021, 16(1): 485-501.
- [11] ZHAO S F., ZHANG L., DENG L., *et al.* NIR - II Responsive Hydrogel as an Angiogenesis Inhibition Agent for Tumor Microenvironment Reprogramming[J]. *Small*, 2021, 17(47): 2103003.

### 作者简介:

邓留, 1983-04-01, 中南大学化学化工学院, 教授, Email: [dengliu@csu.edu.cn](mailto:dengliu@csu.edu.cn), Tel: 15802501379  
投稿方向: 4、功能性染料新品种与新应用



## 微颗粒功能材料的微流控可控构建

汪佳\*, 褚良银

四川大学化学工程学院, 四川成都, 610065

\*Email: wangwei512@scu.edu.cn

微颗粒功能材料因其微型化、智能化、多功能化等诸多优点, 在化工、医药、生物、电子等领域具有广泛用途。微流控技术由于能精确操控多相流体的流动和分散来可控构建多相微分散体系, 因而在模板合成具有可控尺寸、结构和组成的新型微颗粒功能材料方面展现出了传统技术无法比拟的创造性和优越性。本报告主要介绍近年来微流控技术在可控设计和构建面向化工、医药、环境等领域的多样化结构和功能的新型微颗粒材料方面的研究进展, 其主要包括微流控多相流体分散乳化、以及以微分散液滴体系为模板可控制备微颗粒功能材料两方面内容。相关研究工作将为理性设计和可控构建具有新结构新功能的微颗粒功能材料提供新方法和新原理。

### 参考文献

- [1] Wang, W.; Li, P.F.; Xie, R.; Ju, X.J.; Liu, Z.; Chu L.Y. *Adv. Mater.*, **2022**, **34**: 2107877.
- [2] Wang, W.; Li, B.Y.; Zhang, M.J.; Su, Y.Y.; Pan, D.W.; Liu, Z.; Ju, X.J.; Xie, R.; Faraj, Y.; Chu, L.Y. *Chem. Eng. J.*, **2023**, **452**: 139277.

## 超疏水人工彩砂的先进低温创制与功能化研究

穆生龙<sup>1, 2, 3\*</sup>, 刘志鹏<sup>1, 2</sup>, 王娜<sup>1, 2, 3\*</sup>

<sup>1</sup> 材料科学与工程学院, 沈阳化工大学辽宁省特种功能材料合成与制备重点实验室, 沈阳, 中国

<sup>2</sup> 沈阳市新型功能涂层材料重点实验室, 沈阳, 中国

<sup>3</sup> 辽宁顺风新材料科技有限公司, 沈阳, 中国

Email: smu@syuct.edu.cn (穆生龙), iamwangna@syuct.edu.cn (王娜)

### 摘要:

天然彩砂由于性能不稳定、资源短缺、开采污染重及颜色黯淡等短板在行业领域中逐渐被人工彩砂所取代<sup>[1]</sup>。人工彩砂凭借颜色鲜艳、性能优异等特点在涂料、地坪、沥青瓦等领域有着广泛应用和广阔的发展空间。目前,人工彩砂的制备工艺均存在一定的缺陷,如包覆强度弱、机械性能差、易褪色、能耗高等,限制了人工彩砂的大规模生产与应用<sup>[2-4]</sup>。团队通过环氧化硅氧烷对天然风积沙表面改性,形成有机硅包覆层。利用硅氧烷接枝后的有机基团作为活性锚点与改性聚氨酯中携带的羧基基团进行化学键合,并通过多异氰酸基团和改性聚氨酯中的羟基基团进行交联固化形成聚氨酯包覆层以实现天然风积沙的低温着色技术。基于此技术,创新性地提出在天然风积沙表面构建微观活性化锚点,多尺度、批量化制备出表面具有反应活性位点的人工彩砂颗粒。采用聚氨酯与有机硅对颗粒进行双包覆,实现有机-无机相互贯穿网络结构在表面的构筑,从而获得性能稳定的包覆层。此外,双包覆风积沙颗粒表面具有活性基团,可以进一步复合功能性物质和树脂乳液,满足彩砂涂料的个性化定制。团队以天然风积沙为载体,旨在以低温的工艺条件,制备出低能耗,无污染,耐磨性能优异的高性能人工彩砂并对其超疏水化进行制备与研究。通过探究超疏水彩砂超疏水表面与其机械稳定性的共存问题,为高自洁多彩建筑材料的制备提供一种途径。

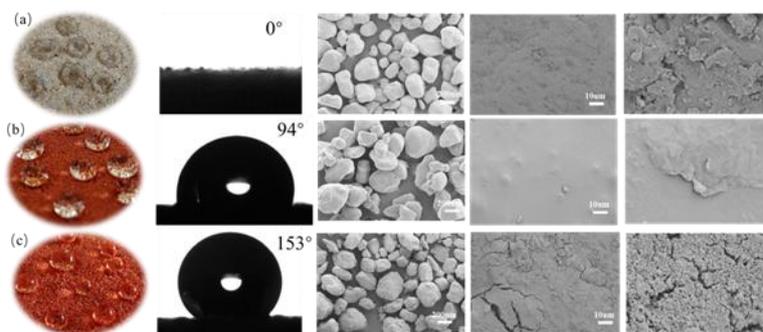


Fig.1 Surface wettability and SEM surface morphology of three kinds of sands: ( a ) raw sand, ( b ) colorful sand, ( c ) superhydrophobic colorful sand

关键字: 人工彩砂, 风积沙, 低温着色, 功能化

## 光热转换定形相变材料的设计及应用研究

张宇昂<sup>1,\*</sup>, 吕荣文<sup>1</sup>, 张淑芬<sup>1</sup>, 唐炳涛<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连, 116024

\*Email: zhangyuang@dlut.edu.cn; tangbt@dlut.edu.cn

热能与人类的生产生活息息相关, 但热能存在时间、空间上的供需不匹配问题。因此热能存储对于提高能源利用效率、助力“双碳”具有重要意义。有机相变材料由于其储能密度大、过冷现象小、毒性小的优点, 在热能存储领域受到广泛关注。然而在实际应用中无法利用太阳能可见光部分的能量(太阳辐射总能的43%), 太阳能利用效率低, 而且在应用中存在的漏液现象, 因此有机相变材料在太阳能利用领域难以得到广泛的应用。本文针对这一研究问题, 从有机相变材料结构设计出发, 设计合成了一系列光驱动的定形相变材料, 即在聚醚型相变储能材料中引入染料或碳材料作为可见光的捕集器和转换器, 相变储能材料作为热能的存储器, 同时实现太阳能的转换和热能的存储, 提高太阳能利用效率, 并揭示其超快高效光热转换机制。进一步将光驱有机定形相变材料应用于太阳能温差热电体系, 同时实现可见光捕集与热端温度控制, 获得高效、稳定电流输出。

关键词: 太阳能; 光热转换; 定形相变材料; 太阳能温差热电

### 参考文献

- [1] Y. Zhang, G. G. Gurzadyan, M. M. Umair, W. Wang, R. Lu, S. Zhang, and B. Tang, Ultrafast and efficient photothermal conversion for sunlight-driven thermoelectric system. *Chem. Eng. J.* 2018, 344: 402-9.
- [2] Y. Zhang, J. Xiu, B. Tang, R. Lu, and S. Zhang, Novel semi-interpenetrating network structural phase change composites with high phase change enthalpy. *AIChE J.* 2018, 64: 688-96.
- [3] Y. Zhang, G. G. Gurzadyan, R. Lu, S. Zhang, X. Jin, and B. Tang, Efficient photothermal conversion of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RGO guided from ultrafast quenching effect of photoexcited state. *AIChE J.* 2020, 66: e16975.
- [4] Y. Zhang, J. Wang, J. Qiu, X. Jin, M. M. Umair, R. Lu, S. Zhang, and B. Tang, Ag-graphene/PEG composite phase change materials for enhancing solarthermal energy conversion and storage capacity. *Appl. Energy* 2019, 237: 83-90.
- [5] Y. Zhang, P. Wu, Y. Meng, R. Lu, S. Zhang, and B. Tang, Flexible phase change films with enhanced thermal conductivity and low electrical conductivity for thermal management. *Chem. Eng. J.* 2023, 464: 142650.
- [6] Y. Zhang, C. Yang, R. Lu, S. Zhang, and B. Tang, Flexible thermoelectric device with excellent durability towards self-powered light intensity detection. *Compos. Sci. Technol.* 2022, 227: 109616.
- [7] Y. Zhang, M. M. Umair, X. Jin, R. Lu, S. Zhang, and B. Tang, An intelligent light-driven thermoelectric conversion system through the thermosensitive phase transition of vanadium dioxide. *J. Mater. Chem. A* 2019, 7: 8521-6.
- [8] Y. Zhang, B. Tang, L. Wang, R. Lu, D. Zhao, and S. Zhang, Novel hybrid form-stable polyether phase change materials with good fire resistance. *Energy Storage Mater.* 2017, 6: 46-52.

### 个人简介:

张宇昂, 1993年10月生, 大连理工大学精细化工国家重点实验室助理研究员。主要从事智能热管理、能量转换相变材料、有机温差热电等研究, 已在 *AIChE Journal*、*Chemical Engineering Journal*、*Energy Storage Materials* 等期刊发表论文 20 余篇, 授权专利 6 项, 主持包括“十四五”国家重点研发计划子课题、国家自然科学基金青年基金在内的国家及省部级项目 5 项, 入选第七届中国科协青年托举人才。



联系方式: zhangyuang@dlut.edu.cn 18842660312

## 有机小分子凝胶体系的弱相互作用分析与功能化研究

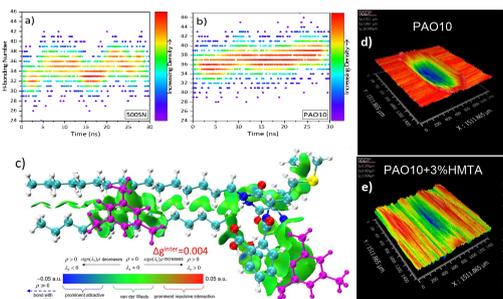
张万年<sup>1,2</sup>, 何宇鹏<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>大连理工大学宁波研究院, 浙江省宁波市江北区育才路26号, 315016<sup>2</sup>大连理工大学, 化工学院, 辽宁省大连市甘井子区凌工路2号, 116024

\*Email: yupeng.he@dlut.edu.cn

凝胶因子通过分子间/内的弱相互作用在溶液中组装成为具有不同功能或微观结构的凝胶体系, 这是高效构筑某些功能材料的极佳途径。而氢键、 $\pi$ - $\pi$ 堆积和范德华弱相互作用等分子间的弱相互作用被认为是其组装或功能化的本质因素, 因此通过不同方法研究凝胶体系的弱相互作用是理性设计凝胶类材料的理论基础。

凝胶的性能表达是基于其基元单体之间的聚集方式, 借助分子动力学模拟, 可有效分析凝胶分子间弱作用的强度和贡献, 从分子/原子尺度研究功能材料的性能与基元单体的关系。且通过可视化分析聚集体的变化规律, 对其纳米/微米尺度的形貌研究提供了一定的理论支持。

以芳香酸类小分子凝胶为研究对象, 在光谱和扫描电镜等实验数据的基础上, 建立了一套完整的凝胶体系的计算模型, 通过力场拆分的手段研究了不同类型分子间相互作用对凝胶体系功能性影响的机制, 研究发现静电作用和色散作用协同影响了凝胶的组装过程, 组装过程的细微变化与凝胶性能的表达呈现出相应的线性规律, 其中凝胶组装的主要驱动力氢键作用的变化对材料性能的影响至关重要。并且发现所设计的凝胶结构普适于多种介质, 但介质的组分变化与性能表达也呈现一定的规律性。如在具体应用研究中发现, 凝胶作为添加剂可有效地将摩擦副之间的摩擦磨损降低3~5倍, 且在不同凝胶润滑剂体系中, 凝胶的性能表达存在着一定的差异。其中全合成润滑油的组分单一, 对凝胶组装过程影响较小, 因而凝胶润滑剂的润滑效果最优; 而对于精制提炼油的润滑性能提升幅度较小, 这是因为精制提炼油中的微量组分对凝胶的组装具有破坏作用, 这在分子水平上研究了动态弱相互作用与功能之间的联系。



**Fig. 1** H-bonding interactions analysis of dynamic self-assembly process of Gel system: (a) for 500SN, (b) for PAO10; (c) Gel cluster and C9 aromatics visual study of interactions by IGMH; (d) 3D depth map of wear scar after adding PAO10 base oil test; (e) 3D depth map of wear scar after adding PAO10 and 3% HMTA test

关键词: 分子动力学模拟; 热力学稳定性; 构效关系; 分子间弱相互作用

## 参考文献

- [1] Wang, K.; Zhang, W.; Liu, N.; Hu, D.; Yu, F.; He, Y.-P.\* *Langmuir*, **2022**, **38**: 11492.
- [2] Zhang, W.; Wang, K.; Wang, C.; Zhao, S.; Zhang, Z.; Yu, F.\*; He, Y.-P.\* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2022**, **641**: 128422.
- [3] Zhang, W.; Zhang, Z.; Zhao, S.; Hong, K. H.; Zhang, M.-Y.; Song, L.; Yu, F.; Luo, G.; He, Y.-P.\* *Langmuir*, **2021**, **37**: 2954.
- [4] Su, T.; Hong, K. H.; Zhang, W.; Li, F.; Li, Q.; Yu, F.; Luo, G.; Gao, H.; Y.-P.\* *Soft Matter*, **2017**, **13**: 4066.

## 油脂基支链非离子表面活性剂在硬表面清洗方面的应用研究

李旭<sup>1,\*</sup>, 董庆文<sup>1</sup>, 董晋湘<sup>1,2,\*</sup>

(1. 太原理工大学 化学工程与技术学院, 山西太原 030024;

2. 广东工业大学 轻工与化工学院, 广东广州 510006)

\*通讯作者及邮箱: 董晋湘 [dongjinxiangwork@hotmail.com](mailto:dongjinxiangwork@hotmail.com)

**摘要** 油酸是油脂中主要的单烯酸。本文以油酸资源化利用合成性能优良的新型支链表面活性剂为目的, 通过酯化封端羧基提高疏水性、双键官能化反应引入亲水基团策略合成了油脂基支链非离子表面活性剂 DMOE<sub>n</sub>, 考察了 DMOE<sub>n</sub> 与阴离子表面活性剂 SDS 组成的复配体系的稳定性和表面活性, 并进一步对筛选的复配体系在不同材质的硬表面的清洗性能进行了评价。结果表明, DMOE<sub>n</sub>/SDS 复配体系外观澄清透明, 展现出很好的稳定性, 复配体系的表面活性剂具有一定的复配增效性, 筛选的复配体系在硬表面清洗性能上优异, 其清洗效果可以与商用的异构脂肪醇聚氧乙烯醚相媲美, 进一步表明其在工业清洗领域具有潜在的应用。

**关键词:** 天然油脂; 支链非离子表面活性剂; 溶液稳定性; 表面张力; 硬表面清洗

## Study on the application of oil-based branched-chain nonionic surfactants in hard surface cleaning

Xu Li<sup>1,\*</sup>, Qingwen Dong<sup>1</sup>, Jinxiang Dong<sup>1,2,\*</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

2. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China)

**Abstract** Oleic acid is the main monoenoic acid in oil and fats. Aiming at utilize oleic acid for synthesis of novel branched chain surfactants with excellent performance, the oil-based renewable branched chain nonionic surfactants DMOE<sub>n</sub> were synthesized through esterification with carboxyl groups to improve hydrophobicity, and the introduction of hydrophilic groups through double bond functionalization reactions. The stability and surface activity of the complex systems made up of DMOE<sub>n</sub> and the commercial anionic surfactants SDS were evaluated, and the performance of the selected composite system's cleaning on hard surfaces made of various materials was investigated. The results showed that the surface activity of the composite system had a particular synergistic impact and the appearance of the DMOE<sub>n</sub>/SDS composite system was transparent and clear, demonstrating good stability. The selected DMOE<sub>n</sub>/SDS composite system provided superior hard surface cleaning abilities and cleaning efficiency on a level with commercial isomeric fatty alcohol polyoxyethylene ether which demonstrated that it could be utilized in the field of industrial cleaning.

**Keywords:** natural oil and fats; branched-chain nonionic surfactants; solution stability; surface tension; hard surface cleaning



# 第二届全国精细化工大会 暨2023大连市科协年会

中国·大连  
2023年7月22-25日

主办单位：中国化工学会精细化工专业委员会、大连市科学技术协会、《精细化工》编辑部  
承办单位：大连民族大学、大连理工大学

## 分会二

# 生物精细化学品与化工制药

主席：张树彪 大连民族大学

秘书：鄂爽 大连民族大学



## 面向药物及制剂智能设计的机制驱动型机器学习研究

吉远辉

东南大学化学化工学院 江苏南京 211189

**关键词:** 药物制剂, 界面热力学模型, 界面传递, 微纳结构, 机器学习

现代信息技术的发展促使具有多相性、非线性、非平衡、多尺度和多时空域等特点的化工过程向智能制造转变。然而, 高端化学品智能制造工艺发展面临诸多挑战, 如复杂系统的高质量物性革新(粘度、相平衡数据等), 引入含微纳结构复杂材料的现代化工过程中“三传一反”的理论拓展等。亟需发展“微纳结构参与复杂系统的热力学+三传一反+机器学习”新模型, 实现新介质、新过程、新产品的高效智能设计与开发。针对这些问题, 本报告围绕医药化工领域, 以药物及制剂为研究体系, 介绍在“人工智能+化工热力学”研究范式下, 扩展高质量物性数据的机器学习模型构建方法, 提出与分子参数、微纳结构参数关联的传递与反应耦合模型构建策略, 并与机器学习相结合, 成功解耦复杂多变量, 以实现传递速率的可靠预测。该研究策略以期推动高端医药化学品研发从实验“试错”模式升级到智能化预测模式。基于此, 针对数据驱动的医药化学品制造工艺变革提出具体的研究方向和相应策略, 并对其承上启下和传承创新的难点和必要性提出思考。

### 参考文献

- [1] Kai Ge, Raphael Paus, Vera Penner, Gabriele Sadowski, **Yuanhui Ji\***. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 444: 136678.
- [2] Yiping Huang, Defang Ouyang, **Yuanhui Ji\***. *AIChE Journal*, 2022, e17672.
- [3] **Yuanhui Ji\***, Dule Hao, Christian Luebbert, Gabriele Sadowski. *AIChE Journal*, 2021, e17372.
- [4] Qiao Chen, **Yuanhui Ji\***, Kai Ge. *Chemical Engineering Science*, 2021, 244: 116798.
- [5] Yu Cheng, **Yuanhui Ji\***. *Journal of Controlled Release*, 2020, 318: 38-49.

## 耐高温 $\beta$ -葡萄糖苷酶催化剂的构筑与应用

楼宏铭

华南理工大学化学与化工学院, 广州, 510641

**关键词:** 高温酶催化, MOF包封, 纤维素,  $\beta$ -葡萄糖苷酶

### 摘要:

酶催化剂是绿色生物制造的“芯片”。酶的设计、制造及应用能力体现了一个国家生物科技的创新水平,也是世界各国、各大公司竞相布局和竞争的焦点。从化工热力学和传递过程原理的角度,升高温度可以提高酶反应本征动力学速率和传质速率,从而提高反应装置的生产能力,并可扩大酶在聚糖酶解、植物油酶解、糖苷化、酯化等高粘性体系的应用,但高温会导致酶快速失活。科学家尝试通过生物定向进化和酶工程的方法来提高酶的催化反应温度,并取得良好的进展。近年来,随着MOF材料的快速发展,利用刚性的MOF材料原位包封酶,创制“内柔外刚”的耐高温酶催化剂。

针对 $\beta$ -葡萄糖苷酶酶催化反应温度较低、容易高温失活的难题,通过酶对MOFs成核的诱导作用,选择合适有机配体(2-甲基咪唑、对氨基苯甲酸等)以及金属离子( $\text{Cu}^{2+}$ ),制备出具有多级孔结构的花状MOF材料,成功地将 $\beta$ -葡萄糖苷酶包封在MOF内部。其在水相的酶解温度可达 $100^{\circ}\text{C}$ ,在离子液体中酶解温度可达 $110^{\circ}\text{C}$ ,其酶活是游离酶在 $50^{\circ}\text{C}$ 的5.1倍。针对MOFs的微孔特质导致高分子量纤维素的传质困难,通过金属竞争配位诱导缺陷法,使用过渡态金属离子作为功能位点构建分级多孔MOFs。包封后耐热温度进一步提升至 $120^{\circ}\text{C}$ ,对微晶纤维素的转化率可达90%。该方法可以大幅加快酶催化反应速度,降低酶催化过程的成本,还可以用于解决多级酶催化反应、酶催化和化学催化偶联的温度匹配难题以及油脂等高粘体系的传质问题。

## 酸/碘协同催化惰性酰胺的转氨化反应

陈铁桥\*

<sup>1</sup>海南大学化学工程与技术学院, 中国 海南 570228

\*Email: chentieqiao@hnu.edu.cn

由于酰胺C-N键的共振效应, 酰胺是化学性质非常惰性的亲电试剂, 一般只与高活性的亲核试剂如M-H等化合物直接反应。目前活化酰胺C-N键的策略主要有两种方式: 其一是往酰胺的氮原子上引入苯基或者强吸电子基团如Boc基团(叔丁氧羰基)、Ts基团(对甲苯磺酰基)和glutaryl基团(戊二酰基)等, 然后结合过渡金属或者碱催化, 实现酰胺C-N键的活化与转化。这些工作极大地促进了酰胺化学的发展, 但是这些方法需要使用昂贵与不稳定的酰化试剂预先合成活化的酰胺, 并且由于这类活性基团的引入, 大大降低了该类交叉偶联反应的原子经济性。其二是利用Tf<sub>2</sub>O(三氟甲磺酸酐)与酰胺在低温下反应生成活性中间体, 然后再与各种亲核试剂反应, 从而实现酰胺C-N键的活化与转化。然而, 该策略一般为一锅两步过程, 操作比较繁琐, 而且主要针对二级酰胺和含 $\alpha$ -H的三级酰胺的转化, 对一般三级酰胺的研究较少。本文开发出了酸/碘协同催化惰性酰胺C-N键活化与转化的新策略: 利用酸与氧配位削弱酰胺键的强度, 然后使用强亲核性的碘离子进攻羰基碳, 刀剑合璧, 在较为温和的条件下实现了惰性酰胺C-N键的在线活化与转氨化, 通过活性酰碘的形成重构了酰胺类化合物的经典化学活性顺序, 为惰性酰胺C-N键的活化提供了新的策略。

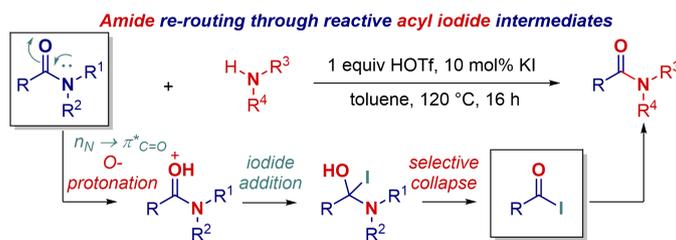


Fig. 1 Transamidation of Inert Amides through Acid/Iodide Cooperative Catalysis

## 参考文献

- [1] Meng, G.; Zhang, J.; Szostak, M. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 12746.  
[2] Zuo, D.; Wang, Q.; Liu, L.; Huang, T.; Szostak, M.; Chen, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202202794.

陈铁桥, 中共党员, 课题组长, 海南大学C类高层次人才, 教授, 博士生导师, 国内权威期刊《当代化工研究》编委, EI期刊《精细化工》青年编委, 国际SCI杂志《Heteroatom Chemistry》Academic Editor, 浙江扬帆新材料股份有限公司顾问, 海南万特制药公司顾问。围绕羧酸及其衍生物的活化与转化以及有机磷化合物的绿色合成展开工作, 以第一作者或通讯作者身份发表学科顶级期刊J. Am. Chem. Soc. 4篇(其中, 2018年发表的JACS是以海南省科研机构为第一单位的第一篇), Angew. Chem. Int. Ed. 2篇, ACS Catal. 1篇, Chem. Sci. 1篇, Green Chem. 1篇, ChemSusChem 2篇等80多篇。论文总被引2800多次, H-index为28。撰写Wiley书籍1章。主持国家自然科学基金3项, 省部级项目4项。

## 基于微尺度效应的生物质转化研究

何伟

根据国际能源署最新研究报告,全球二氧化碳排放量相比于1900年全球二氧化碳排放量增长近18倍。相对于传统石油基产品,生物基化学品减少了高温、高压等合成步骤,有效减少了生产过程中碳排放,例如生产1kg尼龙-56碳排放量相比生产1kg尼龙-66减少了4.31kg。在我国“双碳”战略目标的落实中,生物基材料/化学品将成为一个重要突破口,推动“碳中和”目标更快、更加可持续实现。

产品结构的精确构建与规模化制造是目前生物质转化的两大瓶颈。一方面,生物质原料和组分多样性导致面向高端应用场景的生物基化学品的化学结构难以精确构建,限制了生物质深度开发利用;另一方面,目前生物基化学品开发领域初具规模,但由于过程效率和安全性低,导致工业化规模小,产品竞争力弱,限制了生物质利用程度。报告人聚焦微尺度效应强化与耦合作用机制这一关键科学问题,通过构建纳微催化体系,克服了催化剂活性与稳定性难以权衡的问题,实现生物质转化过程高选择性、稳定实施;开发微流场反应技术,耦合多元化外力场,解决了尺度放大与微尺度效应难以同步保持的难题,实现高效、安全、规模化制造;耦合本征反应与传质过程强化,构建了植物油与木质纤维素基产品工程,完成了环氧脂肪酸甲酯、植物油基多元醇产品的万吨级产业化。已主持“十三五”重点研发计划课题/子课题、国家自然科学基金面上项目、江苏省重点研发计划、教育部产学研协同育人项目等科研项目10余项,与中石化、陕西煤业、中建安装、京博等企业开展产学研合作,以通讯、第一作者身份在Appl. Catal. B、Chem. Eng. J.等期刊发表SCI论文25篇;获授权美国专利2项,中国专利40余项;获省部级一等奖3项。

## 抗菌止血型促伤口组织修复型材料的制备与性能研究

刘宸宇\*、于思淼、潘永鑫、张培信、李洁、乔卫红\*

State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, P. R. China

Corresponding Author's e-mail address: qiaoweihong@dlut.edu.cn (Qiaowh); chenylu@dlut.edu.cn (Liucy)

促进组织伤口愈合的关键在于防止伤口感染，加速伤口止血，以及加速再上皮化进程，现有临床产品多将促愈合过程分解，通常先抗感染再修复，但因为机体状态和创面情况不同存在成本高、抗菌差、愈合效率低的问题，而且使用流程繁琐，多层涂抹，感受不佳。为此，我们选用天然具有止血和促愈合药理作用的葡聚糖为母体材料，通过氧化修饰等手段，制备了系列一体化的抗菌止血型促伤口组织修复型材料。此类材料，可使抗炎修复同时进行，加速愈合速度和效率。随着材料中醛基含量的增多，其对大肠杆菌和黄色葡萄球菌的抑制性能逐步提升；与商业材料 Celox 相比，抗菌止血型促伤口组织修复型材料在体外的凝固时间缩短了约 50%，且对出血部位的血管和肌肉组织没有放热作用，因此不会诱发组织烧伤或坏死。体外降解实验和溶血实验显示，抗菌止血型促伤口组织修复型材料制备仅在 24 小时后就能失去约 40% 的重量，并且拥有很低的溶血率，红细胞形态完整，具有良好的生物相容性。动物伤口愈合实验表明抗菌止血型促伤口组织修复型材料对皮肤几乎无刺激、无炎症，与商品化 Forstyle 相比，皮下组织分布致密，出现大量胶原纤维，有再上皮化结构，结缔组织重塑排列，且结构更规则，毛囊形成更多，伤口愈合效率最高。总之，本文设计的抗菌止血型促伤口组织修复型材料可为抗炎修复同时进行的组织修复材料提供新的设计思路。

抗菌、组织修复、止血、促生长、葡聚糖

## 改性木质素磺酸钠沥青乳化剂的合成及性能

李学凡<sup>1</sup>，唐新德<sup>1,2\*</sup>，郭海超<sup>1</sup>，王鑫砚<sup>1</sup>，马菲<sup>1</sup>，晁亚楠<sup>1</sup>

(1. 山东交通学院交通土建工程学院，济南 250357；2. 山东交通学院智慧交通研究院，济南 250357)

木质素为植物界第二大储量的生物质材料，可作为高效分散剂广泛应用于印刷油墨、食品加工、纺织和木材着色等行业，同时可利用化学改性将其转化为各种工业化学品，由其改性得到的沥青乳化剂乳化效果优良，应用前景非常广阔。

以过氧化氢/抗坏血酸构成的氧化还原体系作为引发剂，采用接枝聚合制备了一种新型生物质沥青乳化剂（图1）。探讨了三乙烯四胺和丙烯酸摩尔比、木质素磺酸钠与丙烯酰胺类中间体的质量比及引发剂用量对其低温延度的影响，并采用傅里叶变换红外光谱对改性木质素磺酸钠的分子结构进行表征，测试了其乳化性能及低温性能。结果表明，木质素磺酸钠与丙烯酰胺类中间体成功发生了接枝聚合，当改性木质素磺酸钠的合成工艺为丙烯酸和三乙烯四胺的摩尔比为1:1，木质素磺酸钠与酰胺中间体的质量比为1:1，引发剂用量均占单体总质量的1%时，以其为沥青乳化剂制备的乳化沥青低温延度最佳，各项指标均符合规范要求且明显优于未改性的木质素磺酸钠。与木质素磺酸钠相比，改性后的木质素磺酸钠可有效改善乳化沥青的储藏稳定性以及低温性能（图2），在稀浆封层和微表处等施工中有良好的应用前景。

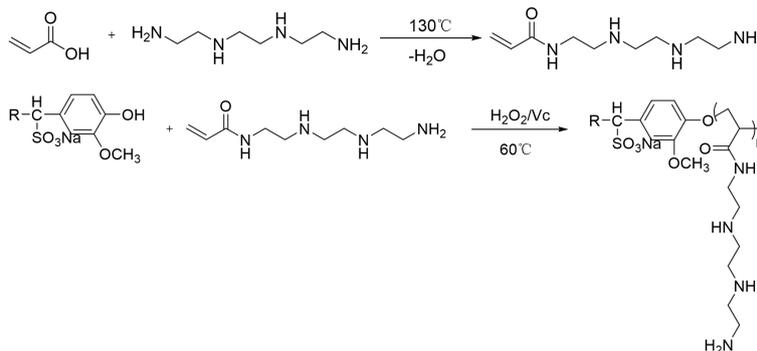


图1 改性木质素磺酸钠沥青乳化剂的合成路线

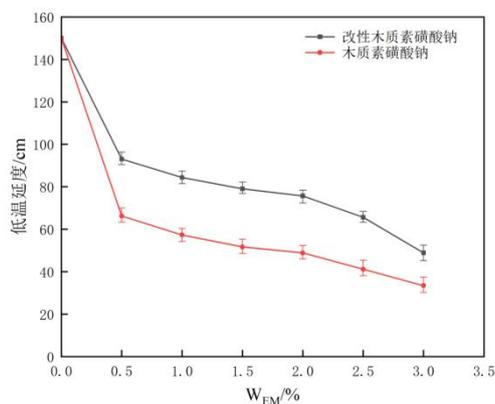


图2 改性前后木质素磺酸钠为乳化剂得到的乳化沥青低温延度与其含量关系

## 线粒体 DNA 靶向自报告光敏染料的构建及其功能强化

王亚甫, 仇华\*

河南师范大学, 建设东路 46 号, 新乡, 河南, 453007

\*Email: zhanghua1106@163.com

光动力治疗是目前临床癌症治疗的重要方法之一。其治疗疗效严重受光敏染料用量、光照时间及光源功率等因素影响。在此, 已有大量研究表明, 基于线粒体 DNA (mtDNA) 独特的生物结构与生存环境, 其极易受损, 可作为癌症治疗与疗效监测的靶点, 以调控其光动力治疗过程, 有望实现癌症临床治疗疗效的最大化。因此, 设计合成 mtDNA 靶向的自报告光敏染料以提升临床癌症的治疗疗效已成为亟待解决的关键性科学问题。基于此, 本工作以常见的光敏结构半花菁为骨架, 通过供、吸电子基团调控以优化其光动力治疗性能。同时引入适宜尺寸的柔性烷基调节基团, 以解决其 mtDNA 的特异性高灵敏监测问题, 构建 D- $\pi$ -A 类 mtDNA 靶向的自报告光敏染料 (DSI)。通过一系列光学、生物性能测试验证, DSI 在光激活下具有较高的光动力反应效率, 能够产生大量的活性氧。同时, DSI 能够特异性靶向 mtDNA, 并对光动力治疗过程中 mtDNA 含量进行动态监测, 成功实现治疗与疗效监测一体化, 显示出较高的活体肿瘤治疗疗效。

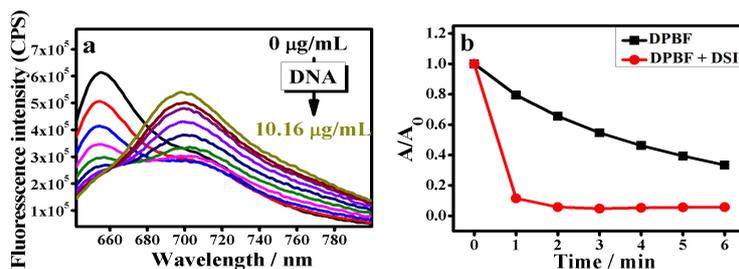


Fig 1. Performance analysis of DSI in solution

## 参考文献:

- [1] Wang, Y. F.; Niu, H. Y.; Wang, K.; Wang, G.; Liu, J. W.; James, T. D.; Zhang H. *Analytical Chemistry* **2022**, *94*(21): 7510.
- [2] Wang, Y. F.; Zhao, X. L.; Chen, Y. H.; James, T. D.; Wang, G.; Zhang, H. *Chemical Communications* **2022**, *58*: 10500.
- [3] Chen, Y. H.; Wang, Y. Z.; Yang, Y. G.; Li, Y. H.; Wang, Y. F.; Wang, G.; James, T. D.; Xuan, X. P.; Zhang, H.; Liu, Y. F. *Chemical Science*, **2020**, *11*: 6209.

## Zn(20)/Ce-MCM-41 促进功能磷脂乳化剂的合成

杨志飞<sup>1</sup>, 张江华<sup>1,2,\*</sup>, 张华薇<sup>1</sup>, 马佳<sup>1</sup>, 孙依诺<sup>1</sup>, 周大勇<sup>2,\*\*</sup><sup>1</sup>大连工业大学轻工与化学工程学院, 辽宁大连, 116034<sup>2</sup>大连工业大学国家海洋食品工程技术研究中心, 辽宁大连, 116034

\*Email: zhangjhdipu@163.com

\*\*Email: zdyzfl@163.com

中碳链结构磷脂 (MCSPLs) 作为一种功能磷脂, 具有提高功能中碳链脂肪酸 (MCFAs) 在人体内的生物利用度、及时供能等优点, 因而广泛应用于医药、食品等诸多领域。MCSPLs 常通过酯交换反应将磷脂中的长碳链脂肪酸替换为 MCFAs, 其中多相化学法具有重复利用性好、绿色环保等优点而备受关注。本文通过一步水热法制备了金属铈改性的 MCM-41, 进一步通过浸渍法负载金属锌, 最终制备了金属锌和铈改性的 MCM-41 [Zn(20)/Ce-MCM-41] 材料, 并采用 SEM、TEM、XRD、N<sub>2</sub> 吸-脱附、XPS、Py-IR、NH<sub>3</sub>-TPD 等手段对其进行结构表征以探究该材料可能的构效关系。将 Zn(20)/Ce-MCM-41 用于促进大豆卵磷脂 (SLs) 与 MCFAs [辛酸 (C8:0) 和癸酸 (C10:0)] 之间的酯交换合成 MCSPLs 反应中, 通过正交实验优化了反应条件, 并考察了该材料的重复利用性。结果表明, 当 Zn(20)/Ce-MCM-41 用量为底物总质量 (SLs、C8:0 和 C10:0) 的 5 wt%、m (SLs) : m (C8:0) : m (C10:0) = 1 : 8 : 8、40 °C 下反应 5 h 时 MCSPLs 产物的 MCFAs 接入率可高达 97.20% (C8:0 和 C10:0 的接入率分别为 43.83 ± 0.63% 和 53.37 ± 0.94%), Zn(20)/Ce-MCM-41 的高效反应活性与其介孔结构、表面活性酸性位点的协同作用等十分相关; 该材料可循环利用 5 次活性无明显降低, 说明其具有良好的重复利用性。另外, 通过 MCSPLs、SLs 和商品氢化大豆卵磷脂进行性能对比, 发现 MCSPLs 具有优良的乳化能力、较强的分散作用、较高的亲水亲油平衡值 (13.64 ± 0.45) 等优势, 说明 MCSPLs 具备作为新型功能乳化剂用于稳定水包油型乳液的应用潜力。综上, 本文提供了一种高效制备新型功能 MCSPLs 乳化剂的创新性方法, 在医药、食品等行业中将具有广阔应用前景。

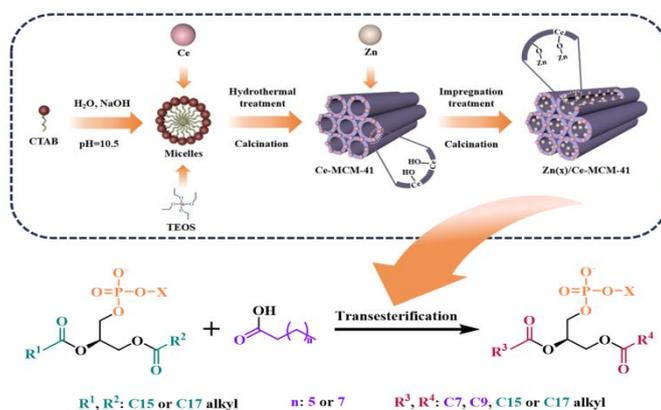


Fig. 1. Schematic of Zn(x)/Ce-MCM-41 preparation and MCSPL synthesis.

## 含硫光敏剂光催化分子氧氧化

赵静楠<sup>1</sup>, 芦悦<sup>1</sup>, 赵国峰<sup>1</sup>, 孙慧楠<sup>1</sup>, 孟庆伟<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>精细化工国家重点实验室, 智能材料化工前沿科学中心, 化工学院药学系, 大连理工大学, 大连 116024

<sup>2</sup>大连理工大学宁波研究院, 宁波市江北区育才路 26 号, 315016

\*Email: mengqw@dlut.edu.cn

当今全球碳排放与环境污染问题日益严重, 从绿色化学的观点出发, 利用可见光作为能源, 分子氧 ( $O_2$ ) 或环境空气作为氧化剂, 高效且选择性的氧化合成路线受到极大的关注。基于廉价、结构简单的新型可见光催化剂实现高效的催化转化是可见光催化领域的重要挑战, 在这种情况下, 具有成本效益的含硫光敏剂最近引起了越来越多的兴趣。本研究旨开展基于含硫光敏剂的可控光催化分子氧氧化, 前期实现了二硫化物介导的 C-O、C-C、C-N 选择性构建, 在连续流光化学条件下, 气液两相光催化反应效率大幅度提高。目前正在开展水溶液硫量子点的光催化分子氧氧化反应研究, 通过对硫量子点的可控刻蚀和特定功能化结构的配体修饰, 实现分子氧逐级活化氧化, 实现包括胺、醇、芳烃等重要有机小分子的  $C(sp^3)-H$  选择性氧化反应, 以及烯烃碳碳双键的氧化裂解反应。本研究采用非金属纯元素硫量子点为光催化剂, 在水溶液中实现高效、高选择性的分子氧氧化, 为本质绿色、安全、高效的氧化反应开辟一条新方法。

**关键词:** 氧化反应; 光催化; 硫量子点; 二硫化物



中国·大连  
2023年7月22-25日

# 第二届全国精细化工大会 暨2023大连市科协年会

主办单位：中国化工学会精细化工专业委员会、大连市科学技术协会、《精细化工》编辑部  
承办单位：大连民族大学、大连理工大学

## 分会三：

# 特种精细化学品与高端制造

主席：马骧 华东理工大学

秘书：高召 大连民族大学



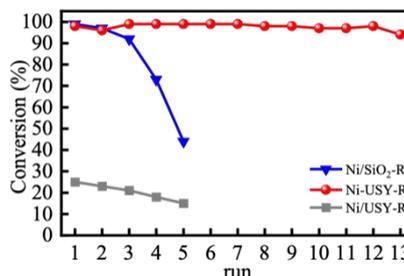
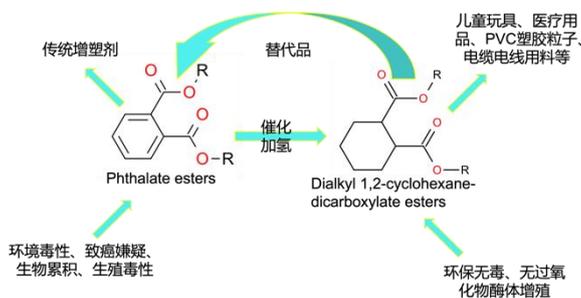
## 镍基纳米催化剂调控下邻苯二甲酸酯加氢\*\*

李化凡, 吴清瑶, 白国义\*

(河北大学 化学与材料科学学院, 河北 保定 071002)

邻苯二甲酸酯类化合物由于其优异的性能, 是目前聚氯乙烯材料加工中应用最广泛且用量最大的一类增塑剂。然而, 其在生物体内的聚集容易产生致突变性、致癌性和致畸性等不良影响, 对人类健康存在潜在危害, 很多国家都已开始禁止相关化合物在儿童玩具等与人体密切接触的制品中使用。环己烷-1,2-二甲酸酯是一种性能优良、无毒或低毒的环保型增塑剂, 是邻苯二甲酸酯的理想替代品。邻苯二甲酸酯加氢是合成环己烷-1,2-二甲酸酯最有效的方法, 其关键在于高效、低成本加氢催化剂的开发。

我们在前期高性能镍基纳米催化剂研究的基础上<sup>[1]</sup>, 制备了  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_1$ 、 $\text{Ni-USY-R}$  和  $\text{Ni-MOFs-mSiO}_2$  等一系列镍基纳米催化剂, 并将其应用于邻苯二甲酸酯选择性加氢合成环己烷-1,2-二甲酸酯的反应中。通过调控镍纳米粒子的粒径、d 带中心及其与载体之间的相互作用, 所制备的镍基纳米催化剂显示出了优异的催化活性和稳定性<sup>[2]</sup>。结合表征和理论计算阐明了催化剂结构与性能之间的关系。上述工作为苛刻反应条件下高活性、高稳定性金属纳米催化剂的制备提供了借鉴。



关键词: 镍基纳米催化剂; 邻苯二甲酸酯; 加氢; 环己烷-1,2-二甲酸酯; 环保型增塑剂

## 参考文献

- [1] Zhang H L, Dong J, Qiao X L, *et al.*, In-situ generated highly dispersed nickel nanoclusters confined in MgAl mixed metal oxide platelets for benzoic acid hydrogenation, *Journal of Catalysis*, 2019, 372: 258-265.
- [2] Li W J, Wang H C, Zheng X W, *et al.*, A bimetallic strategy to tailoring the surface formation energy and d-band center of Ni-based catalyst for efficient and stable catalytic hydrogenation of dioctyl phthalate, *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139779.

\*\*国家自然科学基金(U22A20428, 22078080)资助

作者简介: 李化凡 (1996.03), 男, 河北大学化学与材料科学学院博士研究生, E-mail: huafanli@yeah.net;

吴清瑶 (1992.04), 女, 河北大学化学与材料科学学院讲师, 硕士研究生导师, E-mail: qywu@hbu.edu.cn。

联系人: 白国义 (1975.10), 男, 河北大学化学与材料科学学院教授, 博士研究生导师,

E-mail: baiguoyi@hotmail.com。



# 2023第二届中国化工学会精细化工大会

2023年7月22-25日 | 中国·大连 | 主办单位: 中国化工学会精细化工专业委员会、大连市科学技术协会、《精细化工》编辑部  
承办单位: 大连民族大学、大连理工大学

## 仿生渐变彩虹色碳纤维织物的制备及性能研究

牛文斌

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 智能材料化工前沿科学中心, 辽宁 大连 116024)

摘要: 碳纤维作为一种优异的无机高分子材料, 在航空航天、国防、体育、汽车、电子、环保等领域有着广泛的应用。然而, 其固有的黑色外观已经无法满足人们日益增长的多样化审美需求, 因此通过设计在碳纤维表面构筑厚度逐渐变化的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  一维光子晶体, 利用不同区域一维光子晶体薄膜厚度的差异, 对光线的干涉、衍射和反射产生的颜色不同, 使得彩色碳纤维织物呈现亮丽的渐变彩色。同时, 上述制备出的渐变彩色碳纤维织物颜色亮丽、保形性好、牢度高。另外, 该渐变彩色碳纤维布展现出优异的电加热性能和低电压驱动性, 在热管理方面具有巨大的应用前景。

## 菁染料聚集态结构有序化与其应用

李忠安\*

华中科技大学化学与化工学院, 武汉市珞喻路 1037 号, 430074

\*Email: lizha@hust.edu.cn

菁染料是一类一类由甲川基 (CH)<sub>n</sub> (n通常为奇数) 共轭链构成的合成染料, 拥有结构易调、功能丰富、波长范围广(从可见光到红外区)、摩尔消光系数大、吸收窄、荧光量子效率高、生物相容性高的优点, 在光电、信息、生物医学领域具有重要应用前景。然而, 菁染料分子之间存在着多种分子间作用力, 包括静电相互作用、偶极-偶极相互作用、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用等, 使其在应用环境中极易发生强而无序的聚集行为, 进而失去原本优异的光学、电学等性能, 比如聚集导致荧光淬灭、无序聚集导致载流子迁移率不佳等。针对上述挑战, 我们通过构筑菁染料新结构、发展控制其在水相、纳米尺度、固态薄膜中聚集行为的新策略, 阐明了其在不同应用环境下的分子结构—聚集形态—材料性能的构性关系, 实现了染料功能与性能强化, 有效解决了菁染料因聚集导致性能下降的难题, 进而成功开发一类基于菁染料的新型光电功能材料用于钙钛矿光伏以及癌症诊疗等领域。

### 参考文献

- [1] Yu, X.; Gao, D.; Li, Z.; Sun, X.; Li, B.; Zhu, Z.; Li, Z. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62, e202218752.
- [2] Li, Y.; Ma, T.; Jiang, H.; Li, W.; Tian, D.; Zhu, J.; Li, Z. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202203093.
- [3] Yao, P.; Qiao, W.; Wang, Y.; Peng, H.; Xie, X.; Li, Z. A. *Chem. Eur. J.* 2022, 28, e202200725
- [4] Qiao, W.; Ma, T.; Wang, S.; Li, L.; Liu, M.; Jiang, H.; Wu, Y.; Zhu, J.; Li, Z. A. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2105452.
- [5] He, J.; Jo, Y. J.; Sun, X.; Qiao, W.; Ok, J.; Kim, T. i.; Li, Z. A. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2008201.
- [6] Li, Y. B.; Wu, F.; Han, M. M.; Li, Z.; Zhu, L. N.; Li, Z. A. *ACS Energy Lett.* 2021, 6, 869-876.
- [7] Qiao, W.; Yao, P.; Chen, Y.; Xiao, Q.; Zhang, L.; Li, Z. A. *Mater Chem. Front.* 2020, 4, 2688-2696.
- [8] Xiao, Q.; Tian, J.; Xue, Q.; Wang, J.; Xiong, B.; Han, M.; Li, Z.; Zhu, Z.; Yip, H. L.; Li, Z. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 17724-17730.

## 香料香精缓控释

胡静

上海应用技术大学香料香精化妆品学部, 上海 201418

**摘要:** 香料香精作为一种能给人带来愉悦感受的物质, 被广泛应用于日化、食品、皮革和纺织等领域。但香料香精存在易挥发、易氧化等问题, 极大地限制了其发展。针对上述问题, 本团队近年来采用 Pickering 乳液法和胶囊化技术分别以智能聚合物、无机纳米二氧化硅以及有机-无机复合材料为壁材对香料香精进行保护, 将其与外界环境隔绝, 并利用智能聚合物的环境刺激响应特性, 实现香料香精的缓控释, 可有效延长香料和香精的留香时间。并将制备的不同香料香精胶囊应用于日化、纺织品和皮革加香以及食品保鲜等领域, 可有效改善产品的不良气味, 提升产品质量; 目前在海宁森德、水星家纺等上市企业得到推广应用。

胡静, 教授, 香料香精化妆品学部副主任, 主要从事香料香精及活性成分的包覆及应用研究等。作为项目负责人承担国家自然科学基金面上项目、青年基金项目等国家级及省部级科研项目近 30 余项。近年来以第一或通讯作者发表 SCI 论文近 60 余篇, 包括 *Chem. Soc. Rev.*, *J. Mater. Chem. A*, *Small* 等; SCI 论文他引 2000 余次。申请国家发明专利 49 项, 其中授权发明专利 26 项。部分成果在企业进行转化应用, 先后获 2021 年中国轻工业联合会技术发明一等奖 (R1)、2019 年上海市科技进步一等奖 (R8)、2018 年中国轻工业联合会科学技术发明一等奖 (R4) 等。先后入选教育部“青年长江学者”、上海市曙光学者、上海市青年拔尖人才、上海市青年科技启明星和上海市晨光学者等人才称号。受邀任香料香精领域国际唯一 SCI 期刊 *Flavor and Fragrance Journal* 副主编, 国际重要学术期刊 *Collagen and Leather* 青年编委、上海市精细化工委员会委员、上海市颗粒学会理事和中国皮革协会科技委员会常务委员等。

## 常低温合成高性能分子筛膜

刘毅

大连理工大学化工学院精细化工国家重点实验室, 大连市 116024

安全环保是现代化工生产的基本要求。就分子筛膜制备而言, 过高的反应温度不仅易产生安全隐患, 而且不利于晶间界缺陷弥合。为克服上述问题, 亟需在保持分子筛膜分离性能优异性的前提下, 发展常低温先进制膜工艺。

MFI 沸石膜有望应用于高效正/异丁烷分离, 然而其水热合成温度通常较高。鉴于氟阴离子对 MFI 沸石晶粒成核与生长的显著促进作用, 我们通过实验证实, 仅需在外延生长合成液中添加  $\text{NH}_4\text{F}$  矿化剂, 即可在常温条件下制备连续致密 MFI 沸石膜; 同时反应温度的降低也得以更精准调控 MFI 沸石膜成核生长速率, 从而有效减少晶间界缺陷。相应 MFI 沸石膜正/异丁烷选择性达 96.7, 为当前文献报道最高值[1]。

此外 ZIF-8 因适宜的孔尺寸, 有望在丙烯/丙烷膜分离中得到广泛应用, 但即使常温条件下, ZIF-8 晶粒成核与生长速率仍然偏高, 导致晶间界难以完全弥合, 使其分离性能易随操作压力和原料组成变化而出现波动。实验中我们发现可通过降低反应温度至冰点附近, 实现对 ZIF-8 晶粒成核与生长速率的精细调控, 进而有效弥合晶间界缺陷。最优合成条件下的丙烯/丙烷分离性能远超工业应用性能指标。此外, 上述膜材料在不同进料压力、丙烯进料比率和长期运行测试中均表现出稳定的分离性能[2]。

最后开发了新型液氮冷冻反扩散工艺, 通过将反应初始温度设定在液氮沸点, 首次制备了连生致密的 Co-gallate 膜, 其乙烯/乙烷选择性达 8.3, 综合性能超过 MOF 膜、MOF-MMM 和聚合物膜上限[3]。

### 参考文献

- [1] Y. Liu, S. X. Chen, T. T. Ji, J. H. Yan, K. S. Ding, S. Y. Meng, J. M. Lu, Y. Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 7718.
- [2] T. T. Ji, L. L. Liu, Y. W. Sun, Y. Liu, G. L. Xu, J. H. Yan, G. H. He, Y. Liu. *ACS Materials Lett.*, **2022**, *4*, 1094.
- [3] Y. W. Sun, T. T. Ji, Y. L. Gao, J. H. Yan, Y. F. He, G. L. Xu, F. Y. Yan, Q. Bian, Y. Liu. *ACS Materials Lett.*, **2023**, *5*, 558.

## 氮化碳结构调控增强可见光催化制备高值化学品

成佳佳\*

福州大学, 能源与环境光催化国家重点实验室, 福州, 350116

e-mail: jjcheng@fzu.edu.cn

氮化碳聚合物半导体光催化剂具有高可见光响应、结构易调控、性能稳定、廉价易得等优点, 在光催化有机合成、水分解、二氧化碳还原以及环境净化中表现出良好的应用前景。然而传统的氮化碳材料常为无定形态, 光生载流子复合严重, 光催化效率较低。如何有效提高其聚合度和结构有序度、改善光吸收、促进光生电荷的分离和迁移、促进表界面反应动力学过程, 是制约氮化碳高效高选择性光催化有机合成研究的一个关键问题。围绕这一问题, 我们通过调控前驱体的聚合程度, 利用熔盐法制备了不同聚合度和结晶度的氮化碳聚合物, 深入探讨结晶度与光生电子迁移以及超氧自由基 ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) 生成的关系, 研究了其对光催化分子氧活化过程的影响; 通过一种温和的方式对七嗪基高结晶度氮化碳聚合物进行了局部缺陷化处理和表面改性, 在保持其高结晶度的同时成功扩展其可见光吸收, 提高了氮化碳光催化有机化合物转化制备高附加值化学品反应的效率及选择性。

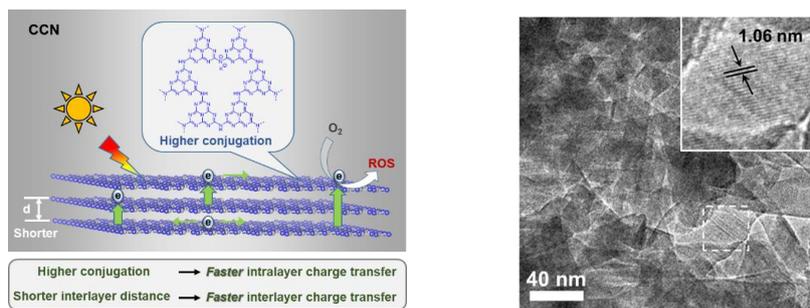


Fig. 1

## 参考文献

1. X. Wang,\* K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen,\* M. Antonietti, *Nat. Mater.* 2009, **8**: 76-80.
2. I. Ghosh, J. Khamrai, A. Savateev, N. Shlapakov, M. Antonietti,\* B. König,\* *Science* 2019, **365**: 360-366.
3. L. Lin, Z. Lin, J. Zhang, X. Cai, W. Lin, Z. Yu, X. Wang,\* *Nat. Catal.* 2020, **3**: 649-655.
4. C. Wang, Q. Wan, J. Cheng,\* S. Lin, A. Savateev, M. Antonietti, X. Wang,\* *J. Catal.* 2021, **393**: 116-125.
5. C. Wang, Y. Hou, J. Cheng,\* M.-J. Lin, X. Wang,\* *Appl. Catal. B-Environ.* 2021, **294**: 120259.
6. J. Cheng, Y. Hou, K. Lian, H. Xiao, S. Lin, X. Wang,\* *ACS Catal.* 2022, **12**: 1797-1808.
7. M. Yang, R. Lian, X. Zhang, C. Wang, J. Cheng,\* X. Wang,\* *Nat. Commun.* 2022, **13**: 4900.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 22072020, 21502019), 福建省高层次人才计划。

## 制革酶制剂与生物技术研究现状及发展趋势

张春晓<sup>1,2,3</sup>, 彭必雨<sup>1,2,3\*</sup>, 张旭<sup>1,2,3</sup>, 高蒙初<sup>3</sup>, 宋金枝<sup>3</sup>, 杜宪<sup>3</sup>

(1.制革清洁技术国家工程实验室(四川大学), 四川 成都 610065; 2.皮革化学与工程教育部重点实验室(四川大学), 四川 成都 610065; 3.四川大学轻工科学与工程学院, 四川 成都 610065.)

\*E-mail: pengbiyu@scu.edu.cn

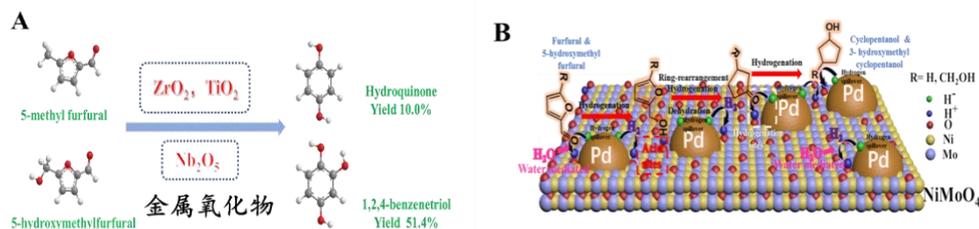
以酶应用为基础的制革生物技术是从源头上控制制革污染物排放,推动制革产业清洁化转型,助力国家传统产业绿色化改造及“双碳”等战略的重要方向。但是,制革生物技术普遍存在酶处理效果与皮胶原结构被过度破坏之间的矛盾难以解决的技术瓶颈。动物皮酶处理主要依赖蛋白酶的作用于非胶原纤维蛋白,现有的蛋白酶在对皮内“非胶原蛋白”作用的同时,对胶原结构性蛋白破坏程度大,并且,酶分子在皮内的传质阻力大,容易在皮表面“堆积”,导致皮表面被过度水解破坏。针对上述问题,本课题组构建了以天然动物皮胶原蛋白粉、弹性蛋白粉、富含蛋白多糖皮粉等为底物的皮革酶性能专业评价方法,能更加科学评价蛋白酶在制革过程中对动物皮内典型蛋白组分的作用性能,为制革酶制剂的筛选奠定了基础;基于荧光标记蛋白可视化技术研究了蛋白酶活力性质、分子量、等电点等理化性质对酶蛋白在皮内渗透速率、脱毛、纤维分散效果及成革品质的影响规律,建立了酶脱毛过程中酶向皮内渗透的电荷调控机制,有利于实现酶向皮内的快速渗透,避免了酶在皮表面或浅层的长时间停留而导致的脱毛速度慢、脱毛效果差和对皮表面过度作用等问题,可以在很大程度上克服现有酶的缺陷。在此基础上,构建了基于动物胶原蛋白可逆性保护技术、酶蛋白与动物皮间静电作用调节技术及酶的选择为一体的制革高效脱毛-纤维分散技术,示范生产表明,该技术能适用于牛皮鞋面革、沙发革、汽车坐垫革的生产要求,并使制革过程中各种典型污染物减排67%-85%,毛等高值化废弃物回收90%以上,生产周期缩减2-3天,具有良好的经济和环保效益。

## 生物质基呋喃醛环重排及加氢重排生成 C-C 环化合物

邓强<sup>1\*</sup><sup>1</sup> 化学化工学院化工系, 南昌大学, 南昌, 中国Email: [dengqiang@ncu.edu.cn](mailto:dengqiang@ncu.edu.cn) (邓强)

**关键字:** 呋喃醛, 环重排, 加氢环重排, C-C 六元环化合物, C-C 五元环化合物  
**摘要:**

C-C六元环化合物(1,4-苯二酚和1,2,4-苯三酚)和五元环化合物(环戊酮及其衍生物)是重要的精细化工中间体,目前其合成主要来源于石油衍生品的后续衍化。在“碳中和”背景下,以生物质基呋喃醛(糠醛、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛)为原料,不仅能提供绿色可持续的精细化工品合成途径,而且能扩大生物质的利用价值。5-甲基糠醛和5-羟甲基糠醛酸催化环重排生成1,4-苯二酚和1,2,4-苯三酚的关键在于筛选出中强酸催化剂促进环重排反应,我们使用各种金属氧化物作为酸催化剂,得到了收率分别为10.0%和51.4%的1,4-苯二酚和1,2,4-苯三酚(图A)。而呋喃醛加氢环重排生成五元环化合物的关键在于调控呋喃醛选择性C=O加氢及发展酸性载体催化后续环重排反应。我们使用Pd/金属氧化物、Pd/MOFs作为双功能催化剂,研究了氧空位、氢溢流调控呋喃醛吸附构型,影响C=O加氢选择性,随后载体酸催化得到收率为80%-95%的环戊酮类化合物(图B)。



## 参考文献

- [1] Q. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.* 61, e202205453 (2022).
- [2] Q. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.* 63 e202211461 (2022).
- [3] Q. Deng, *ACS Catal.* 10, 7355 (2020).
- [4] Q. Deng, *ACS Catal.* 11, 6406 (2021).
- [5] Q. Deng, *Green Chem.* 22, 2549 (2020).
- [6] Q. Deng, *Green Chem.* 22, 2468 (2020).

## 消泡型润湿剂炔醇醚改性有机硅的开发与应用

王国永<sup>1,\*</sup>, 智丽飞<sup>1</sup>, 王艳<sup>1</sup>, 台秀梅<sup>2</sup>, 郭凌霄<sup>2</sup>, 卓耀文<sup>3</sup><sup>1</sup>太原科技大学化学与工程技术学院, 太原, 030024<sup>2</sup>中国日用化学研究院表面活性剂国家工程研究中心, 太原, 030001<sup>3</sup>岳阳凯门水性助剂有限公司, 岳阳, 414001

\*E-mail: wang-guoyong@qq.com

传统表面活性剂是以石油和天然油脂资源为原料, 而我国这两种资源都需要大量进口, 严重制约或影响表面活性剂行业的发展。近年来, 开发非石油和天然油脂基表面活性剂得到了学术界和工业界的极大关注。项目组以来源于煤化工的丁炔二醇乙氧基化物和含氢硅油为原料, 开发了一系列炔醇醚改性有机硅表面活性剂, 系统研究了其在溶液中的聚集行为、泡沫行为和低能表面的润湿行为; 重点研究了其分子结构、泡沫性能和润湿性能的关联性规律; 最后探索了其在水性涂料和低表面张力体系中的应用性能。结果表明, 炔醇醚改性有机硅具有优异的表面活性, 能将水的表面张力降低至约22 mN/m; 在水溶液中具有良好的聚集能力, 能自发形成50-600 nm的球状聚集体; 炔醇醚改性有机硅产品本身低泡沫又能抑制消除其他体系泡沫, 可广泛应用于涂料、油墨及低表面张力体系等领域。本研究为煤基表面活性剂的开发提供了新思路, 更为炔醇醚改性有机硅的进一步应用提供了坚实的理论指导。



Fig.1 Schematic diagram of development of butynediol-ethoxylate siloxane

**关键词:** 有机硅表面活性剂; 炔醇醚; 煤基表面活性剂。**参考文献**

- [1] Zhang, M.; Ning, B.; Bai, Y.; Tai, X.; Wang, G. *J Mol Liq*, **2020**, 320, 114438  
[2] Fang, P.; Bai, Y.; Ma, X., Tai, X., Wang, W., Wang, G. *J Ind Eng Chem*, **2018**, 59, 208-217..  
[3] Wang, G, Dou J, Liu J. *Colloid Interfac Sci*, **2023**, 44, 100710

**致谢:** 国家自然科学基金项目 (No.21872088) 和国家重点研发课题 (2017YFB0308704) 经费资助。

## 新型七元氟硼荧光染料的设计合成及其应用

晏佳莹<sup>1,2\*</sup>, 王龙<sup>1,2</sup>, 郑开波<sup>1,2</sup>, 张诺诺<sup>1,2\*</sup>

(1. 三峡大学材料与化工学院 湖北省无机非金属晶态与能源转换材料重点实验室, 湖北 宜昌 443002; 2. 湖北三峡实验室, 湖北 宜昌 443007; E-mail: nnzhang2015@ctgu.edu.cn)

新型有机氟硼荧光染料由于其可调的光学性质、光稳定性和生物相容性, 已被广泛探索, 可应用于荧光成像、光动力疗法 (PDT)、太阳能电池、有机发光器件。为了获得更好的光学性质, 如更大的斯托克斯位移和更高的荧光量子产率, 课题组提出了一种扩展中心环的新设计策略 (如图 1), 报道了使用 2,3,3-三甲基吡啶和吡咯-2-甲醛获得中心七元环 BOPYINs 的方法。它表现出更大的斯托克斯位移 (>70nm)、更高的荧光量子产率 (在二氯甲烷 (DCM) 中为 0.56) 和更长的最大荧光波长 (在二甲基亚砜中为 559nm)。

关键词: BOPYIN; BODIPY; 氟硼配合物; 高效荧光; 有机发光材料

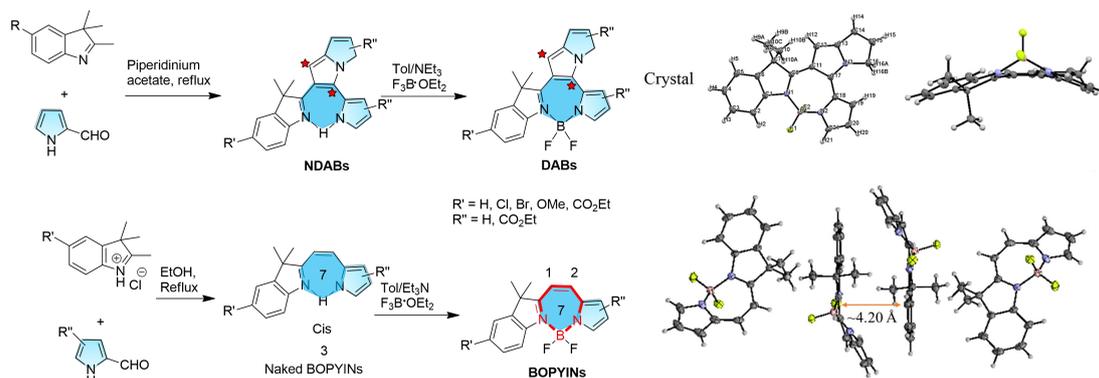


图 1 合成路线

## 参考文献:

- [1] Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53, 2290-2310.
- [2] Coordination Chemistry Reviews, 2022, 470, 214709
- [3] Chemistry - A European Journal, 2019, 25, 9266-9271.
- [4] Chemistry-A European Journal, 2022, 28(53), e202201372.
- [5] Dyes and Pigments, 2020, 175, 108128.
- [6] Chemical Communication, 2019, 55, 13713-13716.

## 氧化铝基催化材料的结构调控及其在过氧化氢生产中的应用

陈帅, 贺宇飞\*

化学学院, 北京化工大学, 北京, 中国

Email: yfhe@mail.buct.edu.cn (贺宇飞)

关键字: 邻位氢中心, 蒽醌加氢, 过程强化

摘要:

氧化铝因结构稳定、强度高、易成型等优点在工业上被广泛使用,但由于不可还原性载体表面氢溢流能垒较高,限制了氧化铝负载型催化剂的加氢活性。基于此,课题组创新提出在氧化铝体相中引入La构建了与活性金属Pd相邻的活性氢储存位点(即邻位氢中心),通过增加催化剂表面活性氢数量,促进加氢反应<sup>[1]</sup>。Pd表面解离的H能够更容易地可逆转移到相邻的O-(La)位点,增加氢吸附量。在蒽醌加氢反应中催化剂的氢气级数从1级降为0级,催化活性提升约一倍,同时在C=C、-NO<sub>2</sub>和苯环加氢反应中活性显著增加,表明该策略在加氢反应中具有普适性。采用上述策略通过油柱成型技术制备含有邻位氢中心的球形氧化铝催化剂,在小型固定床反应器中通过研究活性中心本征反应机制与传质的匹配规律发现,与低密度和孔结构相类似的样品比较,载体稀土掺杂的催化剂氢化效率显著提高。由于载体中稀土元素与活性金属的配位协同作用,在保持催化剂对蒽醌分子的高活化能力的情况下加强活性氢供给。在实验室研究基础上制备1000 g稀土元素掺杂的催化剂,开展固定床模式考核,在温度63.4°C、氢气压力0.23 MPa的条件下,过氧化氢生产能力高达5937 kg(100%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)/(kg(Pd)·d)。

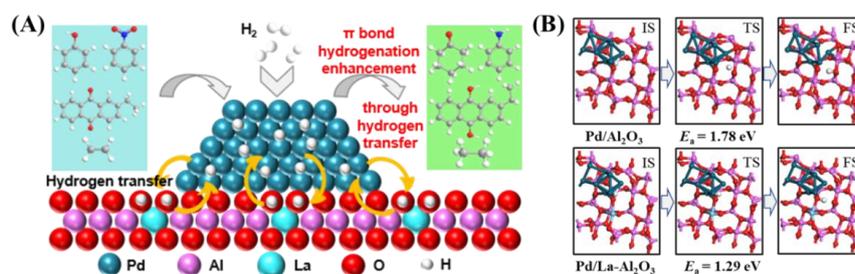


图 (A) 邻位氢中心催化剂示意图 (B) DFT计算氢原子在催化剂表面迁移过程及活化能

[1] C. Shuai, Y. Tianxing, and L. Hao, et al. Increased Hydrogenation Rates in Pd/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts by Hydrogen Transfer O(-La) Sites Adjacent to Pd Nanoparticles, ACS Catal., 12, 15696 (2022).

## 微波化学反应的无量纲准数动力学模型研究

(精细化工智能制造及绿色制造)

毛桃嫣<sup>1</sup>, 郑成\*<sup>1</sup>, 邹敏婷<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>广州大学精细化工研究所, 广东广州 510006)

微波加热通常会加速反应速率, 减少化学反应的反应时间。因此, 它在有机合成的研究中得到了广泛的关注。然而, 微波反应动力学模型缺乏系统的研究严重阻碍了微波在化学工业化上的应用, 微波化学反应在化学工程化的放大设计及应用缺乏基础依据。

本研究以一系列季铵化反应为例, 反应在不同溶剂沸点下进行, 以保证反应过程中微波的持续作用来研究微波反应动力学。从微波作用下动量传递、热量传递和质量传递的影响因素进行考虑, 选择了对微波化学反应必须和充分的因素, 包括微波功率密度  $p$ 、搅拌转速  $n$ 、密度  $\rho$ 、反应物的浓度  $C_A$ 、温度  $T$ 、导热系数  $\lambda$ 、损耗角正切  $\delta$  和微波辐射频率  $f$ 。采用量纲分析法确定该反应动力学模型为:

$$(-r_A) = K \times (nC_A) \left( \frac{\rho \lambda T}{p^2 n^3} \right)^\alpha \left( \frac{f}{n} \right)^\beta (\tan \delta)^\gamma$$

通过 Matlab 自定义函数非线性拟合, 得到模型参数为:  $K=8.80 \times 10^{-10}$ ,  $\alpha=-0.257$ ,  $\beta=-0.235$ ,  $\gamma=-11.694$ 。该模型估算值与实验值的误差较小, 相关性较高, 具有一定的预测能力可解决微波反应过程放大的基础性问题, 有望用于指导微波工业化生产。

**关键词:** 微波辐射; 动力学模型; 季铵化反应; 量纲分析法



# 第二届全国精细化工大会 暨2023大连市科协年会

中国·大连  
2023年7月22-25日

主办单位: 中国化工学会精细化工专业委员会、大连市科学技术协会、《精细化工》编辑部  
承办单位: 大连民族大学、大连理工大学

## 分会四:

# 精细化工智能制造与绿色制造

主席: 江莉龙 福州大学

秘书: 王怡婷 大连民族大学



# 痕量 Pt 原子作为电子助剂修饰全暴露 Pd 簇用于氢氧直接合成过氧化氢

何晓辉<sup>1\*</sup>, 纪红兵<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>化学学院, 中山大学, 广州, 中国

Email: hexiaohui@mail.sysu.edu.cn (何晓辉), jihb@mail.sysu.edu.cn (纪红兵)

**关键字:** 单原子促进剂; 全暴露 Pd 簇; 过氧化氢合成

**摘要:**

过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 是一种重要的化学物质, 主要由蒽醌法获得, 被广泛应用于精细化工和医药生产、杀菌、漂白等领域<sup>[1,2]</sup>。但是, 多步蒽醌法依然存在着许多环境和经济问题<sup>[3]</sup>。氢 ( $\text{H}_2$ ) 和氧 ( $\text{O}_2$ ) 直接合成过氧化氢作为替代蒽醌法的一种潜在的工业生产途径, 一直受到人们的关注。然而, 考虑到一系列热力学有利的副反应, 特别是  $\text{O}_2$  解离生成  $\text{H}_2\text{O}$ , 精细调整反应路径以获得高活性和高选择性仍然是一个挑战<sup>[4,5]</sup>。

在此, 本文介绍了一种原子级催化剂 ( $\text{Pt}_{0.006}\text{Pd}/\text{TiO}_2\text{NCs}$ ), 该催化剂以痕量 Pt 单原子为促进剂, 存在于全暴露 Pd 团簇中。<sup>[6]</sup> 据我们所知, 该催化剂对直接合成  $\text{H}_2\text{O}_2$  表现出了出色的催化性能 (37.3 mol  $\text{g}_{\text{Pd}}^{-1}\text{h}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  产率和 86.5%  $\text{H}_2\text{O}_2$  选择性)。原位 CO-DRIFTS 和 XPS 证明, Pt 单原子的加入促进了电荷从 Pt 转移到 Pd 物种, 形成了富电子的 Pd 物种。机理研究 ( $\text{H}_2$ - $\text{D}_2$  交换实验和  $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$  交换实验以及理论计算) 表明: Pt 单原子的加入增加了 Pd 物种的电子密度, 从而促进了  $\text{H}_2$  的解离及 \*OOH 的生成, 进而产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 提升了  $\text{H}_2\text{O}_2$  的产量。此外, 我们还通过调控 Pd 暴露晶面, 制备了一种 Pt 单原子修饰的 Pd(111) 纳米晶催化剂 ( $\text{Pt}_1\text{Pd}(111)/\text{TiO}_2$ ), 该催化剂不仅表现出显著的晶面依赖效应, 而且  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成量达到 1921.3  $\mu\text{mol}$ , 远高于目前所报道的催化剂。

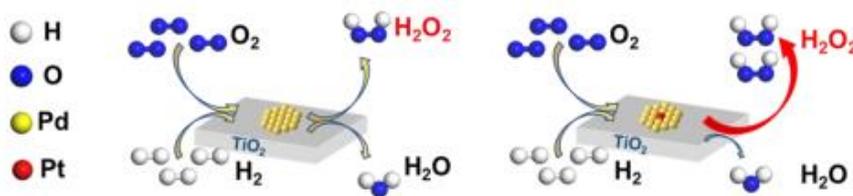


图 1 氢氧直接合成过氧化氢示意图

## 参考文献

- [1] G.H. Han, S.H. Lee, S.Y. Hwang et al., *Adv. Energy Mater.*, 11, 2003121, (2021).
- [2] V.R. Naina, S. Wang, D.I. Sharapa et al., *ACS Catal.*, 11, 2288, (2021).
- [3] G. Gao, Y. Tian, X. Gong et al., *Chinese J. Catal.*, 41, 1039, (2020).
- [4] S.J. Freakley, Q. He, J.H. Harrhy et al., *Science*, 351, 965, (2016).
- [5] R. Svensson, H., Gronbeck, *J. Am. Chem. Soc.*, 145, 11579, (2023).
- [6] Y. Zhang, Q. Sun, G. Guo et al., *Chem. Eng. J.*, 451, 138867, (2023).

## 叔丁基取代功能染料 aza-BODIPY 的合成与应用

姜新东<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>沈阳化工大学, 辽宁沈阳, 110142

\*Email: xdjiang@syuct.edu.cn

相对于全位点可修饰的多样结构BODIPY染料的光谱性能的不足, 作为其改良型荧光团 aza-BODIPY染料<sup>1</sup>, 具有高的摩尔消光系数、窄的半峰宽等优异光谱特性。但aza-BODIPY的1,7,3,5位芳基取代的限制结构<sup>2</sup>, 及功能化集中在芳基衍生化, 导致其缺乏多样结构, 制约其多样化应用。因而, 本报道突破芳基取代aza-BODIPY结构禁锢, 旨在aza-BODIPY的1,7,3,5位引入非芳基, 丰富其结构, 合成了1,7,3,5位叔丁基aza-BODIPY (Fig. 1), 首次洞察非芳基在aza-BODIPY体系的1,7,3,5位取代对光谱性能、构效关系、 $\pi\pi$ 堆积、AIE效果等影响。

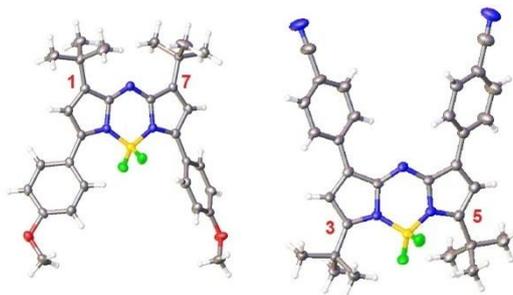


Fig. 1 Structure of tBu-azaBODIPY

关键词: 氟硼吡咯; 非芳基; 染料

## 参考文献

- [1] Y. Ge and D. F. O'Shea, *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 3846-3864.  
[2] a) Xin-Dong Jiang, et al. *J. Mater. Chem. C.* **2023**, 11, 1668; b) Xin-Dong Jiang, et al. *Mater. Today Bio.* **2022**, 16, 100446.

## 酞菁聚集调控与精准光动力治疗

李兴淑

福州大学化学学院, 福建 福州 350108

目前对于光化学现象的解释,一般是基于分子所经历的化学行为和物理过程。我们知道,纳米材料具有颗粒尺寸小、比表面积大、表面能高、表面原子所占比例大等特点,以及其特有的三大效应:表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应。那么,由光敏感的染料分子聚集而成的纳米结构(或超分子结构)会具有特殊的光学性质和原理吗?

酞菁(phthalocyanine),一类蓝绿色的染料,在纺织、光记录介质、非线性光学材料、催化剂、医药等领域应用广泛。其中,由于最大吸收波长在易于穿透生物组织的近红外区、摩尔吸光系数高、暗毒性低、易于结构修饰等特点,酞菁作为新一代光动力治疗用光敏剂受到高度重视。但是,目前文献报道的大部分酞菁,在生理溶液中容易聚集,导致分子自淬灭,使得光敏活性变弱甚至完全丧失。另一方面,已知的光敏剂大都是基于II型光敏化机制发挥作用,具有明显的氧气依赖性,是乏氧肿瘤光动力治疗的一大阻碍。最近,我们发现:不对称多胺基取代的锌酞菁在水溶液中可自组装为纳米点,且该纳米点仍具有非常高的光敏活性,并是通过少见的I型机制引起光敏化反应。该发现不仅为设计抗乏氧肿瘤酞菁光敏剂提供了新策略,也为深入探索染料在超分子层面的光物理光化学性质以及内在机理提供重要的参考价值。

### 作者简介



李兴淑, 1987年8月出生, 2020年引进福州大学, 闽江学者特聘教授。曾先后在韩国梨花女子大学化学与纳米科学院 Juyoung Yoon 实验室、加拿大多伦多大学药学院 Shana O. Kelley 实验室从事博士后研究工作。主要从事基于功能染料分子构建具有疾病治疗与成像检测功能的超分子光敏剂和纳米诊疗剂, 研究内容涉及到化学生物学、精细化工和药物化学等多个学科的交叉领域。迄今, 以第一或通讯作者身份在 *Nat. Rev. Clin. Oncol.*, *Chem. Soc. Rev.*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Adv. Mater.*, *Adv. Funct. Mater.*, *ACS Nano* 等国际著名期刊发表论文 40 余篇。担任福建省肿瘤转移药物干预重点实验室副主任、福建省免疫学会免疫与转化专业委员会常务委员。

获福建省自然科学优秀学术论文一等奖(2020年)。

电话: 15980226220

电子邮箱: xingshuli@fzu.edu.cn

通讯地址: 福建省福州市闽侯县上街镇大学城福州大学杨鸿耀楼 337 室



## 甲苯选择性氧化制备苯甲醛的钒基催化研究

王加升\*, 王庆荣, 赵孟迪, 包明

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室 辽宁 大连 116024)

摘要: 芳香醛是一类重要的精细化工中间体, 应用范围非常广泛, 在我国供不应求。常见的芳香醛的制备方法有催化氧化法、化学氧化法和电化学氧化法等。其中, 用气相氧化法将甲苯选择性氧化为苯甲醛是一种易于连续化生产、工艺简单、成本低廉且绿色无氯的生产工艺, 具有更好的应用前景, 但该反应存在甲苯转化率和苯甲醛选择性较低、产物组成复杂等缺点。因此寻求高效催化剂是本反应的关键。本文以V为主催化剂, 通过掺入不同助剂作为第二组份及第三组份, 并改变不同组份之间的比例、载体种类、催化剂制备方法等, 得到了一系列催化剂并将其用于甲苯气相氧化反应中。在空气流量为150 mL/min、甲苯流量为0.35 mL/min、反应温度为525°C时, 过量浸渍法制备的V-Ag-Ce/TiO<sub>2</sub> (V : Ag : Ce = 4 : 2 : 1) 催化剂表现出最好的催化性能, 相应的苯甲醛最高收率为25.3%, 甲苯转化率和苯甲醛选择性分别达到27.4%和92.2%。当催化剂表面的总酸量在0.1 mmol/g左右、弱酸量在0.01 ~ 0.02 mmol/g之间、中强酸量在0.02 ~ 0.04 mmol/g之间、强酸量在0.06 mmol/g以下时对甲苯的气相选择性氧化制备苯甲醛更有利。通过XPS测试发现催化剂中存在电子转移, 且氧空位在全部氧物种中占比在40%左右时苯甲醛收率会最高。本研究对甲苯通过气相氧化连续制备苯甲醛具有重要意义。

关键词: 苯甲醛; 选择性氧化; 气相氧化; 多相催化; 甲苯



# 第二届全国精细化工大会 暨2023大连市科协年会

中国·大连  
2023年7月22-25日

主办单位：中国化工学会精细化工专业委员会、大连市科学技术协会、《精细化工》编辑部  
承办单位：大连民族大学、大连理工大学

## 分会场五：

# 产学研创新创业机制探索与实践

主席：李应成 中石化(上海)石油化工研究院有限公司

秘书：毛慧婷 大连民族大学



## 纳米结构功能材料的可控制备与应用研究

姜兴茂<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>武汉工程大学, 武汉, 430205

\*Email: [jxm@wit.edu.cn](mailto:jxm@wit.edu.cn)

纳米结构材料在催化、新能源、医学等领域用途广泛,许多关键技术垄断在外国公司手里。迫切需要开发绿色低碳低成本生产技术并对其组成、尺寸、晶相、形貌、结构实现精准调控。本报告从化学工程“三传一反”的基本原理出发,利用热力学相平衡,调控溶胶-凝胶反应动力学和相际传递来设计简便、可靠的工业制备方法,以实现纳米功能材料的高性能和高附加值。利用共沸蒸馏及气溶胶辅助蒸发诱导自组装等技术成功制备核壳、中空、介孔结构和原位限域纳米材料,成功应用于铝合金缓蚀、抗菌杀病毒、药物递送、超声诊断、传感、分子筛催化等领域。将微波与气溶胶技术相结合,成功制备高性能单分散超细银粉和氧化物粉体。利用“糖-尿素-盐”低共融体系一锅法自组装可控制备单分散高性能纳米金属/合金、氧化物粉体,在锂离子电池正极材料、LED、多层电容器及激光晶体等领域显示了诱人的前景。该方法原料易得,工艺简单,绿色环保,成本低廉,且对粉体的晶相、组成、尺寸均可精确控制。利用有机胺作为催化剂水热合成了高纯单分散纳米石英球,克服了国内传统生产方法能耗高、污染重及石英纯度低的难题。

我国目前有100万慢性肾衰竭患者需持续进行血液透析以维持生命。药用高性能球形活性炭是治疗慢性肾衰竭和肾功能不全效果较好的辅助药物。我们以价格低廉的苯乙烯和二乙烯苯为原料制备聚苯乙烯基微球,再将其通过炭化活化处理制得高性能药用碳球。本制备方法工艺简单,生产成本低至进口产品的十分之一。

### 参考文献

- [1] 姜兴茂, 梁帅, 张耕, 闵建中, 任婧. 一种气溶胶辅助制备单晶纳米颗粒的方法[P]. CN104014802B
- [2] 姜兴茂, 陈龙, 廖芸锋, 吴启龙, 黄征西, 郭贺松, 易圣钧, 赵赫. 一种钛酸钡纳米粉体的制备方法[P]. CN113998732A
- [3] 姜兴茂, 付鑫, 张震威, 闵建中, 李亚情, 梁帅, 蔡云亮, 陈震. 一种单分散有序疏水二氧化硅纳米颗粒的制备方法[P]. CN104876230B
- [4] 姜兴茂, 胡泊, 魏国辉, 全林. 一种亚毫米级聚苯乙烯基球状活性炭及其制备方法与应用[P]. CN106219543B

---

第二届全国精细化工大会  
暨2023大连市科协年会

---

**主办单位**

中国化工学会精细化工专业委员会  
大连市科学技术协会  
《精细化工》编辑部

**承办单位**

大连民族大学  
大连理工大学