

河南省化学学会 2022 年学术年会

会议论文集

主办单位： 河南省化学学会

承办单位： 郑州工程技术学院

河南省科学院化学研究所有限公司

协办单位： 河南工程学院

河南星云仪器设备有限公司

2023 年 3 月

中国 · 郑州

论文集编委会

主任委员	牛景杨		
副主任	张贵生	侯益民	臧双全
	杨西宁	卢奎	赵永德
委员	渠桂荣	卓克垒	曹少魁
	柏龔	常春	杜淼
	樊静	张书胜	李靖靖
	王宇飞	王岚	李玉玲

目 录

A 无机化学

A01 基于[Cu₄Cl₄]多吡啶基配合物的合成及芬顿催化降解亚甲基蓝研究	
刘方英 ¹ , 王少莹 ¹ , 陈欢欢 ¹ , 李雷 ^{1,2*} , 柏葵 ^{2*} , 党东宾 ^{2*}	1
A02 基于不同取代基的荧光金属骨架材料的荧光传感性能研究	
王军杰*, 张仁春, 张道军, 张有娟, 陈静.....	2
A03 基于半刚性氮杂环和三羧酸配体构筑的 Cd(II)配合物的晶体结构和对对硝基苯酚的荧光识别研究	
刘露*, 许洁, 黄媛媛, 张梦迪	3
A04 Temperature-dependent ferroelectric and piezoelectric response of Yb³⁺ and Tm³⁺ co-doped Ba_{0.95}Ca_{0.05}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃ lead-free ceramic	
Yongshang Tian (田永尚)*, Shuiyun Li (李水云), Peng Liu (刘鹏), Qiangshan Jing (井强山)*	4
A05 Hierarchical Ni(OH)₂-MnO₂ hollow spheres as electrode material for supercapacitors	
Cheng-Zhen Wei*(魏成振), Cheng Cheng (程承)	5
A06 Coordination driven self-assembly of Russian Doll and other topological complicated complexes	
陈甜 ^{1,2} , 张婷婷 ¹ , 党理龙 ^{1,*} , 马录芳 ^{1,2}	6
A07 碳硼烷 C-取代的芳环/氮杂环化合物的新合成方法开发	
杨勇 ^{a*} , 孙珍珍 ^b , 申丽坤 ^a , 余明慧 ^a , 汪游清 ^{a,b*}	7
A08 化学环境调控的能源催化材料	
张佳楠*	8
A09 β-酮烯胺类 COF-TpBth 的质子导电性能研究	
张帅龙, 左冰涛, 刘博洋, 郭忠铨, 李纲*	9
A10 Hf-MOF 后修饰产物的质子导电性能研究	
庄琦, 陈鑫, 靳奕鑫, 左帅武, 李纲*	10
A11 Hf-UiO-66-NO₂ 的质子导电性质研究	
乔金琪, 邢晨, 陈鑫, 李纲*	11
A12 p-n 异质结复合材料 g-C₃N₄/CoNi_xS_y 的制备及其超级电容性能研究	
王雪兆*, 李玉玲, 张玲丽	12
A13 一种多酸基无机-有机杂化材料的合成及质子导电性能研究	
伦会洁, 李备蓓, 吴雯雯, 王孟孟, 李亚敏*, 党东宾, 柏葵*	13
A14 二维 MOF 复合纳米片用于光动力/银离子释放协同抗菌	
赵信硕, 侯艾娣, 周战*, 马录芳*	14

A15 一种葱衍生物类蓝光材料的合成、性能及电致发光器件	
孙晓娟, 田云飞, 王志强*	15
A16 Co₉S₈/Ni₃S₂ 纳米复合结构的设计合成及储能特性研究	
朱琳*, 张淼, 崔柯荧, 杜卫民*	16
A17 一例基于手性小分子 L-乳酸合成的 MOFs 及其光致发光性能研究	
张坤 ^{1,2} , 高鹏富 ² , 刘晖 ^{1,2} , 任丹丹 ^{1,2} , 吴亚盘 ^{1*} , 马录芳 ^{1,2*} , 傅红如 ^{1,2*}	17
A18 MnS@C 纳米立方体用于钠离子电池负极的储能研究	
刘璐, 刘思含, 刘琼, 胡雪波, 张钰, 李超*	18
A19 基于手性小分子 D-扁桃酸的金属有机框架的构筑及发光性能研究	
任丹丹 ^{1,2} , 刘晖 ² , 张坤 ² , 高鹏富 ² , 傅红如 ^{2*} , 李东升 ^{1*} , 马录芳 ^{2*}	19
A20 Mn/CoO_x 催化剂协同改善赤铁矿光阳极光电化学水分解性能	
邢修双*, 任小飞, 曾旭阳, 杜记民*	20
A21 梯度掺杂构建全域内建电场调控赤铁矿光阳极载流子输运	
周忠源*, 杨立国, 王芳, 郁有祝, 牛永生*	21
A22 双硼桥联梯形分子还原反应研究	
石静敏, 高苗苗, 郑阳*, 陈斐*	22
A23 一种镍的 1D 配位聚合物的水热合成、晶体结构和质子导电性	
李付安*, 杨维春, 李松田, 李艳岭	23
A24 金属-有机框架中电荷传递及光电性能研究	
窦昶勋 ^{1,2} , 田旭珂 ^{1,2} , 张新娅 ¹ , 杨晓刚 ^{1,*}	24
A25 Regulating Spin-State Switching by Integrating Polyoxometalate Anion into Spin Crossover System	
Jiajia Li (李佳佳), Xiao-Peng Sun (孙肖朋)*, Jingping Wang (王敬平)*, Jingyang Niu (牛景杨)*	25
A26 Incorporating Polyoxometalate into Cu(I/II)-triazole Loop: Catalytic Oxidation of Alcohols	
Quanzhong Wang (王全忠), Jingyang Niu (牛景杨)*, Jingping Wang (王敬平)*	26
A27 纳米材料对细胞的化学生物学调控	
任雪晴, 常毅, 马广磊, 杨晨阳, 杨林, 马晓明*	27
A28 基于银阳离子和 Nb/W 混金属多酸光催化剂的合成及应用	
李娜, 代旭升, 黄梦瑶, 李书军*, 陈学年*	28
A29 基于双路径调控过氧化氢产生的策略用于改善肿瘤乏氧强化光动力/饥饿协同治疗	
刘新贺, 高卫华, 杨鹏飞, 王鑫, 郭玉明*	29
A30 硼配位激光材料的设计及应用	
李帅*, 邱东方	30

A31 Controllable Redox Reaction Cycle Empowered by Multifunctional Ru-Containing Polyoxometalates-based Photocatalysts	
Li huafeng (李华丰), Niu jingyang* (牛景杨*).....	31
A32 多酸基金属有机框架的制备及其催化醇与胺的氧化偶联研究	
刘亚楠, 王静, 牛景杨*, 王敬平*.....	32
A33 一例含铈硒钨酸盐的合成与结构	
姬书迪, 成梦园, 尚倩倩, 祝英杰, 杜维欣, 王海瑛*, 张东娣*.....	33
A34 由羧酸配体保护的一维链状银纳米团簇合成及性质研究	
麻春韵, 程心茹, 桂凯歌, 张超*, 王敬平*, 牛景杨*.....	34
A35 方酸功能化的稀土嵌入多钨氧酸盐	
张温舒, 赵俊伟*.....	35
A36 苯甲酸功能化稀土嵌入 HPO_3^{2-} 模板调控的多钨酸盐的合成、结构及光电化学性能	
崔清清, 赵俊伟*.....	36
A37 含有混合构筑块的铈钨氧酸盐合成与结构	
孙彦彩, 陈利娟*, 赵俊伟*.....	37
A38 2,3-吡嗪二甲酸功能化稀土嵌入铈钨酸盐的合成及结构	
杨森, 陈利娟, 赵俊伟*.....	38
A39 2-吡啶甲酸功能化稀土-金属桥连铈钨酸盐的合成及结构	
张思雨, 刘建彩, 赵俊伟*.....	39
A40 高效检测水体系中 Cr(VI)、乙酰丙酮和抗坏血酸的多功能 Cd-CP 荧光探针	
徐浩, 毛润玉, 王艳宁*.....	40
A41 两亲型多酸基聚离子液体用于宽温度范围的氧化脱硫研究	
毛绍旭, 周启航, 庞靖宇, 党东宾*, 柏葵*.....	41
A42 光诱导氧空位增强 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{K}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}\text{p-n}$ 结在碱性溶液中的光催化析氢活性	
王文宾, 刘晨, 李海燕*, 党东宾*, 柏葵*.....	42
A43 两亲性催化剂$[\text{C}_{16}\text{mim}]_5\text{VW}_{12}\text{Br}$ 的设计合成及在室温下的氧化脱硫研究	
邢肖肖, 郭慧丽, 庞靖宇*, 党东宾*, 柏葵*.....	43
A44 有机膦酸构筑的多钨氧簇过渡金属化合物的合成及晶体结构	
刘思宇, 刘佳羽, 牛景杨*.....	44
A45 In-situ ligand induced Ln-MOFs based on chromophore moiety: white light emission and turn-on detection of trace antibiotics	
Xueyi Chen, ¹ Xun Feng ^{2,*}	45
A46 锌基金属有机框架作为优异的光催化剂在水溶液中降解有机污染物	
谭庚 ^{1,2} , 张卡 ¹ , 陈雪怡 ¹ , 冯勋 ^{*1} , 李波 ^{*2} , 王利亚 ^{*1,2}	46

A47 Ru Atom Substitution CoNi-MOF Nanosheets for Efficient Electrocatalysis Water Splitting	
Ka Zhang ¹ , Wen-Qiang Li ² , Xun Feng ² *	47
A48 单原子铜 MOF 过氧化物模拟酶对 H₂O₂ 的检测与识别	
陈俊玲 ^a , 李波 ^{b,*} , 张铁欣 ^{c,*} , 王利亚 ^{b,*}	48
A49 BiOBr/Bi₄O₅Br₂ 空心异质结的制备及其光催化固氮性能研究	
陈卓华, 葛腾, 金晓丽*, 谢海泉*	49
A50 全谱吸收 Ni₂P/Cd_xZn_{1-x}S/H-TiO₂ 纳米管阵列材料热-电能场增强光催化全水解性能	
李飞 ^{1,*} , 董博 ¹ , 冯胜雷 ²	50
A51 三维胶体光子晶体的构筑与调控机制	
李占伟 ^{1*}	51
A52 Zn-MOFs 对水中 Pb(II) 吸附性能研究	
李玉玲 ^{1*} 张淼 ¹	52
A53 碱性条件下铁掺杂对 SiOC 陶瓷结构和形貌的影响	
张慧, 夏克东*	53
A54 丙烯酸热聚合方法用于纳米材料的合成	
唐仲丰*, 刘行, 刘文壮, 徐亚利	54

B 有机化学

B01 钌催化 AIBN 参与的芳基间位 C-H 键烷基化	
杨素玲, 闫丙绪, 李刚*	55
B02 钌催化膦导向的芳环间位 C-H 键烷基化和二氟烷基化	
李刚*, 安江振, 贾春起	56
B03 铁催化羟胺氧化 Heck 型偶联反应: 区域选择性合成(E)-乙烯基砜	
詹俊龙*, 朱琳*, 宋典, 刘一晗, 陈梦迪, 张心茹, 尤梦妍, 赵心铭	57
B04 铜催化 N-烷氧基酰胺的自由基串联反应构建 1,2-恶嗪烷稠合的氮杂螺环化合物	
葛明晶, 刘诗雨, 陈斐*, 郑阳*	58
B05 叔丁基过氧化氢介导的 1,3-烯炔 1,4-磺化碘化反应	
吕允贺*, 赖俊荣, 王金, 韩万茹, 王阿雪, 张萌月, 王雪	59
B06 Electrical Oxidation Monochlorination Using Natural Abundant Sea Salt	
Bingchang Qin, Zhenxing Zhang*, Junyan Ma	60
B07 双喹啉甲酰胺的区域选择性和立体选择性研究	
马军岩*, 徐耀瑜, 张振兴, 司伟杰, 秦炳昌	61

B08 硒吩基螺烯、双螺烯及三螺烯的构筑与结构	
徐婉, 孔瑞云, 王萌杰, 吴龙龙, 李春丽*, 王华*	62
B09 新型并七噻吩的构筑与有机半导体性能研究	
李春丽, 徐婉, 张超, 王金健, 吴志平, 王华*	63
B10 NCS 钳形氮杂环卡宾钯化合物的合成及其催化 C-H 活化	
郭梦丽, 杨亮茹*, 肖咏梅, 毛璞, 袁金伟*	64
B11 亚甲基桥连氮杂环卡宾钯化合物的合成及其催化 C-H 活化	
孟祥辉, 杨亮茹*, 袁金伟, 肖咏梅, 毛璞*	65
B12 Photoredox-catalyzed three-component difluorobenzoylation of quinoxalin-2(1H)-ones with unactivated vinylarenes and BrCF₂CO₂Et/HCF₂CO₂H	
Lu Shen (沈璐) ^a , Weixian Lv(吕韦贤) ^a , Jinwei Yuan(袁金伟) ^{a,*} , Liangru Yang(杨亮茹) ^a , Yongmei Xiao(肖咏梅) ^a , Pu Mao(毛璞) ^a , Lingbo Qu(屈凌波) ^{a,b,*}	66
B13 Copper-catalyzed oxidative direct C3-cyanoarylation of quinoxalin-2(1H)-ones via denitrogenative ring-opening of 3-aminoindazoles	
Chenxu Mou (牟晨旭) ^a , Wenyu Hu(胡文雨) ^a , Jinwei Yuan(袁金伟) ^{a,*} , Liangru Yang(杨亮茹) ^a , Yongmei Xiao(肖咏梅) ^a , Pu Mao(毛璞) ^a , Lingbo Qu(屈凌波) ^{a,b,*}	67
B14 Selectfluor-mediated construction of 3-arylselenenyl and 3,4-bisarylselenenyl spiro[4.5]trienones via cascade annulation of N-phenylpropiolamides with diselenides	
Qian Chen (陈倩) ^a , Hongzhao Qu(曲红兆) ^a , Jinwei Yuan(袁金伟) ^{a,*} , Liangru Yang(杨亮茹) ^a , Yongmei Xiao(肖咏梅) ^a , Pu Mao(毛璞) ^a , Lingbo Qu(屈凌波) ^{a,b,*}	68
B15 通过共晶组装策略实现刺激响应柔性材料的制备	
李树珍 方晓雨 刘宗泉 李树珍*	69
B16 苯骈三氮唑改性 β-环糊精及水相催化 Suzuki 反应	
李瑞, 张东东, 宋亚坤, 刘军辉, 郭旭明*	70
B17 吡啶导向 sp³ 碳氢键与碘叶立德偶联构建季碳甲基中心	
谢鹏飞, 刘丙贤*	71
B18 氟代吡啶并嘧啶酮衍生物的合成新方法研究	
沈檬洋, 李皓, 张新迎*, 范学森*	72
B19 吡啶烷酮稠合噻啉类化合物的合成新方法研究	
李娜, 张新迎*, 范学森*	73
B20 硫酚催化光致区域选择性自由基型硼氢化反应	
苗玉淇 ^a , 李鑫莹 ^b , 潘巧景 ^a , 马玉宾 ^a , 康佳昕 ^a , 刘振兴 ^{*b} , 陈学年 ^{*a,b}	74
B21 有机硼酸与 β-邻苯二甲酰亚胺丙烯酮的不对称共轭加成反应研究	
邓鸿宇, 姚恩泽, 张莘, 柴国利*, 常俊标*	75

B22 不对称共轭加成合成光学活性咪唑酮类化合物的方法研究	
任文慧, 姚恩泽, 张莘, 柴国利*, 常俊标*	76
B23 手性硼络合物催化 2'-羟基-α,β 不饱和酮与 N,N'-环甲亚胺亚胺的不对称 1,3-偶极环加成反应研究	
周明倩, 姚恩泽, 刘芮豪, 柴国利*, 常俊标*	77
B24 电催化炔烃分子内 1, 2-氨基氧化反应构建醛基和酰基取代的中氮茚	
杨启亮*, 郝二军, 李婉婉, 李志豪, 马睿聪, 渠桂荣, 郭海明*	78
B25 电化学促进的分子内碳氢键胺化构建稠环黄嘌呤衍生物	
杨启亮*, 郝二军, 王东超, 李艳艳, 渠桂荣, 郭海明*	79
B26 电化学铈催化(杂)芳烃和 6-芳基嘌呤核苷(酸)的 C-H 烷基化	
杨启亮*, 郝二军, 刘颖, 李志豪, 渠桂荣, 郭海明*	80
B27 铈催化 6-芳基嘌呤核苷和炔烃[4+2]环加成构建荧光多环嘌呤盐	
杨启亮*, 郝二军, 罗仪蕊, 刘颖, 渠桂荣, 郭海明*	81
B28 Fluorescence Modulation of Bisthiophene Attached Hydroxyphenyl-Benzothiazole Based on Photo-driven Cyclization and ESIPT Mechanism	
Fangfang Li (李芳芳) ^a , Zheng Xin (郑昕) ^b , Xiaochuan Li (李晓川)* ^a	82
B29 A Pillar[5]arene-based Smart Organogel with Effective Iodine Adsorption	
Qian Zhang*, Lu-Lu Fan, Gui-Rong Qu, Hai-Ming Guo	83
B30 Effect of substituents on nitrogen impurity benzene and five peri five heart ring loose and its derivatives	
Zhang Hanghang, An Wenli, Mei Yuanyuan, Zhao Yongbiao, Shi Wenzhong, Liu Dayong* (张航航, 安雯莉, 梅园园, 赵永彪, 时文中, 刘大勇*)	84
B31 Conformational search, thermodynamic analysis and spectral prediction of platinum (II) complexes with imino ethers	
An Wenli, Zhang Hanghang, Mei Yuanyuan, Zhao Yongbiao, Liu Dayong, Huang Shanshan* (安雯莉, 张航航, 梅园园, 赵永彪, 刘大勇, 黄珊珊*)	85
B32 Study on synthesis process of fungicide pyrimethole	
Mei Yuanyuan, An Wenli, Zhang Hanghang, Zhao Yongbiao, Huang Shanshan, Liu Dayong, Shi Wenzhong* (梅园园, 安雯莉, 张航航, 赵永彪, 黄珊珊, 刘大勇, 时文中*)	86
B33 Study on photoelectric properties of Ir(III), Au(III) and Ru(III) complexes	
Li Can, An Wenli, Zhang Hanghang, Mei Yuanyuan, Zhao Yongbiao, Cui shengshuang, Liu Dayong* (李灿, 安雯莉, 张航航, 梅园园, 赵永彪, 崔胜爽, 刘大勇*)	87

B34 铁催化的二芳基吡啶与酮类酯类的自由基串联环化反应构建吡啶并[2,1-α]异喹啉类衍生物	
田云飞, 王志强, 付维军*	88
B35 含酚羟基的面手性三齿 PNO 配体的合成及其催化酮的不对称氢化研究	
武卫龙, 赵姐, 张慧柯, 吉保明*	89
B36 基于雕白粉作为碳一单元快速构筑伯炔丙醇和炔丙胺的新方法研究	
汪淼*	90
B37 基于蒎[8]的纯有机室温磷光双网络超分子水凝胶的构筑及性能研究	
周岩, 武卫龙, 吉保明*	91
B38 Rearrangement Lanthanide Porous Coordination Polymers as Acid/Base Bifunctional Catalyst for Cooperative and Size-Selective One-Pot Tandem Deacetalization-Knoevenagel Reaction	
邓冬生*、刘珍、杨艳良、吉保明*	92
B39 5-溴水杨醛缩 1,3-丙二胺希夫碱的合成及其荧光性质	
刘巧茹*, 韦火连, 薛灵伟, 腊明	93
B40 三氟甲磺酸 <i>N</i>-吡啶鎓催化合成氧苷	
李彦芝 ^{1,2} 卢志强 ^{2*} 傅玉琴 ^{2*}	94
B41 DMAP 促进的叔丁基过氧酸酯化合物合成研究	
王涛*, 徐永莉, 王妍, 冯丹丹, 王佳明, 张一帆, 任靖, 刘澜涛*	95
B42 偕二氟烯烃需氧羟硫化合成 α,α-二氟-β-羟基硫化物	
许振丽 陈乡萍 许凯* 刘澜涛*	96
B43 可见光诱导的 6-碘代嘌呤的合成	
夏然 ¹ , 李涛 ¹ , 杨西宁 ^{1*} , 渠桂荣 ² , 郭海明 ^{2*}	97
B44 可见光诱导的 C6-(α-三氟甲基)烷基嘌呤衍生物的合成	
夏然 ¹ , 夏超 ¹ , 马国扬 ¹ , 徐绍红 ^{1*} , 渠桂荣 ^{2*}	98
B45 铜催化炔亚胺与磺酰肼区域、立体选择性砜基化反应合成(<i>E</i>)-β-砜基烯酮	
陈荣祥*, 李少竹, 曹菁, 王凯凯, 王占勇, 徐绍红*	99
B46 亚甲胺叶立德与 2-苯并噻唑亚胺通过[3 + 2]环加成反应合成咪唑啉衍生物	
王凯凯*, 李艳利, 陈荣祥*, 王占勇, 孙爱丽, 徐绍红	100
B47 Copper Catalyzed Regioselective Tosylation and Deoxidation of Carbohydrates	
Bo Ren*, Huiting Yang, Fangyuan Jia, Jingwen Yao and Zongyan Li	101
B48 一种新型伊马替尼杂质的合成	
王梦凡 ¹ , 张怡春 ² , 朱盈盈 ¹ , 闫国毅 ¹ , 丰贵鹏 ¹ , 徐绍红 ¹ , 李守湖 ^{1*}	102
B49 对甲苯磺酸催化嘌呤非环核苷类化合物的合成	
夏超 ¹ , 夏然 ¹ , 徐绍红 ^{1*} , 渠桂荣 ^{2*}	103

B50 应用于气体检测的多功能自组装体系	
王情情, 高爱萍, 曹新华*	104
B51 The coordinated tuning optical, electrical and thermal properties of spiro-configured phenyl acridophosphine based host materials	
Xiang-Hua Zhao*	105
B52 Three-Component Perfluoroalkylalkenylation of Alkenes Enabled by Dual DBU/Iron Catalysis	
吕歌, 付亚, 程瑞敏, 唐林*	106
B53 基于 Mengphos 的钯催化不对称[4+2]环加成反应	
孟颖高, 王倩, 李二庆*, 段征*	107
B54 磷宾在芳香五元杂环合成中的应用	
李红, 代振云, 田荣强*, 段征*	108
B55 含炔基的二芳基苄基膦氧化物与草酰氯的反应研究	
赵鹏, 王丽丽*, 段征*	109
B56 碘叶立德参与的 C-H 官能团化反应	
任杰, 皮超, 崔秀灵*, 吴养洁*	110
B57 1-丙烯酰基-2-氰基吡啶: 用于可见光串联环化反应新骨架	
黄安祥, 陈晓岚*, 於兵*	111
B58 CuCl-光共催化下苯并噁唑的胺化反应	
李冠楠, 陈晓岚*, 於兵*	112
B59 可见光诱导二噁唑酮脱羧合成磷酰亚胺和脲	
潘洁, 陈晓岚*, 於兵*	113
B60 光促进十聚钨酸盐催化烯丙基砷与醛的可控芳酰基化反应	
乔立鹏, 陈晓岚*, 屈凌波, 於兵*	114
B61 可见光诱导 CsPbBr₃ 催化 N-磺酰亚胺的环化反应	
石安仔, 陈晓岚*, 於兵*	115
B62 可见光诱导硫化铟锌催化含氮杂环的胺化反应	
王茹楠, 陈晓岚*, 赵玉芬, 於兵*	116
B63 可见光诱导染料催化环状磺酰亚胺的脱羧环化反应	
王晓铜, 李铁生*, 陈晓岚*, 於兵*	117
B64 可见光诱导非均相催化喹喔啉酮的羟甲基化反应	
吴少杰, 孙凯*, 陈晓岚, 於兵*	118
B65 可见光诱导喹喔啉酮的苄基化反应	
相盼洁, 孙凯*, 陈晓岚*, 於兵*	119

B66 铜催化下 <i>N</i>-氟代磺酰胺的远端 C(sp³)-H 杂环芳基化反应	
汪旭, 薛雨婷, 胡伟楠, 石林林, 朱新举, 郝新奇*, 宋毛平*	120
B67 铁催化二级胺和三级胺的酰胺甲基化反应	
李宜高, 任晓煌, 朱新举, 郝新奇*, 宋毛平*	121
B68 Tunable Aggregation-Induced Fluorescent and Pressure-Responsive Luminescence Supramolecular Cages Achieved by Subcomponent Self-Assembly	
Ling-Ling Miao, Xinju Zhu, Hui Jiang, Linlin Shi, Xin-Qi Hao*, and Mao-Ping Song*	122
B69 Tailored Metal-Organic Tetrahedral Nanocage with Aggregation-Induced Emission for Anti-Counterfeiting Ink	
Wenxiu Liu, Xinju Zhu,* Hui Jiang, Linlin Shi, Xin-Qi Hao,* and Mao-Ping Song*	123
B70 Pd-Catalyzed Decarboxylative [3+2] Cycloaddition: Assembly of Highly Functionalized Spirooxindoles Bearing two Quaternary Centers	
Tiantian Li, Xinju Zhu, Hui Jiang, Linlin Shi*, Xin-Qi Hao, and Mao-Ping Song*	124
B71 9-羧基吡啶吨规模工艺开发及其下游产品研发	
申丽坤 **, 杨勇 ^a , 王英豪 ^a , 汪游清 ^{a,b*}	125
B72 钯催化乙烯基环丙烷分子内胺化制备构象限制的氮杂双环[3.1.0]己烷-2-酮	
李晶亚, 张志国*, 张贵生*	126
B73 氢键辅助的将 1-酰基-2-乙烯基环丙烷重排为 4-环庚烯-1-酮的 cope 重排反应	
王港, 张志国*, 张贵生*	127
B74 基于 BRC4(1523-1537)的 RAD51 抑制剂的设计与光谱分析	
潘博远, 符林娜, 苑立博, 赵东欣, 卢奎*	128
B75 基于 BRCA1(854-871)的苯甲酰化肽与 RAD51(158-180)的相互作用	
张嘉辉, 孙光明, 赵东欣, 卢奎*	129
B76 肽-吡啶偶联物的设计、合成及其与 DNA 的相互作用	
徐平 ^{1,3} , 苑立博 ² , 叶勇 ^{1*} , 卢奎 ^{3*}	130

C 分析化学

C01 多肽-铜离子络合物的催化活性研究及应用	
刘刚, 夏宁, 张硕, 刘林*	131
C02 基于链霉亲和素-生物素原位自组装构建连接酶传感器	
黄雅量, 刘刚, 田琳旭, 刘林*	132
C03 一种用于端粒酶检测的电化学方法	
常勇, 杨素玲, 刘林*	133

C04 基于环糊精的金属有机框架作为反式-N-p-香豆酰酪胺的有效载体: 增溶作用、药物稳定性和对 α-葡萄糖苷酶的抑制活性研究	
周丹阳, 刘伟, 张晓歌, 樊翔泽, 朱金花*, 刘绣华*.....	134
C05 基于 MOF 衍生的 Cu₂O/Mo₂C@C 复合材料修饰电极用于同时检测邻苯二酚和对苯二酚	
王琦, 张珊珊, 屈建莹*.....	135
C06 聚合离子液体-磁性固相萃取-高效液相色谱法测定小麦中黄曲霉毒素	
李景娜, 安娟, 张雅琪, 孙亚明, 赵文杰, 何丽君*.....	136
C07 基于导电金属有机框架的分子印迹电化学传感器检测盐酸多巴胺	
孙丽丽, 刘彬杨, 郭慧, 魏亚晴, 冯昊洋, 许元栋*, 张霞*.....	137
C08 竹炭表面生长二氧化锰纳米花用于超级电容器电极	
刘彬杨, 孙丽丽, 冯昊洋, 郭慧, 魏亚晴, 许元栋*, 张霞*.....	138
C09 红外和近红外光谱结合化学计量学对双黄连注射液快速检测及质量评价	
琚荧, 张艳, 孟祥茹, 尹春玲*, 胡乐乾*.....	139
C10 Biomolecular Surface Functionalization and Stabilization Method to Fabricate Quantum Dots Nanobeads for Accurate Biosensing Detection	
Jinjie Li*, Jinjin Fan, Ruili Wu, Ning Li, Yanbing Lv, Huaibin Shen, and Lin Song Li	140
C11 基于荧光探针的激发-发射矩阵荧光光谱与化学计量学相结合的大米溯源和掺假研究	
张艳, 琚荧, 孟祥茹, 尹春玲*, 胡乐乾*.....	141
C12 具有 pH 响应的磁性离子液体吸附剂在水净化中的应用研究	
孙亚明, 满勇, 李景娜, 郭炳志, 杨欢, 何丽君*.....	142
C13 Synthesis of iron-based single atom for the detection of GA in honey	
Wanqing Zhang*, Xijiao Li, Xiaoman Ding, Xinin Hu, Kang Hua.....	143
C14 超高效液相色谱-串联质谱技术快速检测酵米面中的毒黄素	
张伟 ¹ 、苏永恒 ¹ 、张榕杰 ¹ 、张书胜 ²	144
C15 浅析串联高分辨液质联用仪定量分析的准确性	
谢增瑞 ¹ *, 杜建平 ² , 郑中锋 ²	145
C16 苯并吡喃腈类荧光染料的构建及在光动力治疗中的应用	
杨柳 陈粤华 仇华*.....	146
C17 功能型的三苯胺类荧光染料的设计合成与生物应用	
屈维维, 杨怡婷, 仇华*.....	147
C18 一种生物硫醇触发的光动力疗法协同策略	
王钰淇, 刘欣, 仇华*.....	148
C19 金-羟基磷灰石-有机小分子荧光染料复合纳米材料及其光热性能评价	
刘艳杰, 牛慧玉, 刘俊维, 王魁, *仇华.....	149

C20 苯并咪唑离子液体修饰的嵌段聚合物用作气相色谱固定相的研究	
黄秋晨, 陈若男, 巴梦怡, 孙涛*.....	150
C21 嵌段聚合物用作气相色谱固定相的研究	
陈若男, 黄秋晨, 巴梦怡, 孙涛*.....	151
C22 基于发卡 DNAzyme 的 S1 核酸酶活性分析新方法	
高梦莹 ¹ , 程生娟 ¹ , 程昆淇 ¹ , 王文芳 ¹ , 刘学国 ^{2*} , 邢小静 ^{1*}	152
C23 Ni NPs@TiO₂@Co₃O₄ 复合材料催化发光传感器快速检测正己烷	
史朝霞* 刘怡露 张银堂 周艳丽 徐茂田.....	153
C24 电化学发光和电化学双模式传感器的构建及在 BACE1 活性检测中的应用	
范界, 董辉, 周艳丽, 张银堂, 韦秀华*, 徐茂田*.....	154
C25 毛细管电泳研究紫外诱导糖与离子液体的光催化反应	
陈芳, 余凤雨, 董辉, 朱旭, 周艳丽, 张银堂*, 徐茂田*.....	155
C26 基于银纳米簇/掺氮碳片的自校准电化学传感器用于亚硝酸盐的测定	
殷贺文 ^{1,2} , 张永亚 ¹ , 董辉 ¹ , 刘澜涛 ¹ , 王晓兵 ² , 张银堂 ² , 周艳丽 ^{1*} , 徐茂田.....	156
C27 同时检测过氧化氢、多巴胺和抗坏血酸的比率型非酶电化学传感器	
杨玉杰 ^{1,2} , 董辉 ¹ , 殷贺文 ^{1,2} , 张银堂 ¹ , 周艳丽 ^{1*} , 徐茂田 ¹ , 王晓兵 ²	157
C28 基于构造“热点”策略的高性能 SERS 探针的制备及应用	
刘会俏*, 付金金, 曹康哲.....	158
C29 Ru@SiO₂ 荧光纳米球-三角形银纳米粒子猝灭体系的构建及谷胱甘肽灵敏检测	
吴思斐, 张红定*, 方林霞, 王海波*.....	159
C30 基于 MXene 负载中空 Zn-N-C 单原子催化剂的电化学传感器研究	
刘娟, 甘甜*.....	160
C31 基于两极端协同放大效应构建灵敏检测的闭合式双极电极-电化学发光传感器	
陈晨, 王玉玲, 曹俊涛*, 刘彦明*.....	161
C32 基于多模式协同猝灭策略的“Signal-off”型电化学发光生物传感器的构建	
马金鑫, 王玉玲, 陈晨, 曹俊涛*, 刘彦明*.....	162
C33 基于铁单原子光活性材料构建新型光电化学免疫传感平台用于肌红蛋白的灵敏检测	
肖惠锦, 任书伟, 曹俊涛*, 刘彦明*.....	163
C34 基于新型三元异质结构的双光电极体系构建灵敏检测的自供能光电化学传感器	
肖惠锦, 任书伟, 曹俊涛*, 刘彦明*.....	164
C35 双模式同步检测: 基于双极电极-电化学发光和比色法构建的新型双传感体系	
陈晨, 王玉玲, 曹俊涛*, 刘彦明*.....	165
C36 基于阳离子交换反应构建灵敏检测 Hg²⁺ 的无标记电化学发光传感器	
马金鑫, 王玉玲, 陈晨, 曹俊涛*, 刘彦明*.....	166

C37 新型柔性电极在多菌灵电化学传感中的应用研究	
陈莉珂, 甘甜*.....	167
C38 基于双发射荧光碳点的比率型汞离子传感策略	
何梦媛*, 寇利鑫, 郑波.....	168
C39 基于 G4/hemin 模拟酶构建超灵敏无标记光电化学适配体传感器	
王寒潇, 李改平, 冶保献, 邹丽娜*.....	169
C40 MOFs 基纳米酶的合成及在人血清磷酸盐检测中的应用研究	
解明月 赵迪 孟红敏* 李朝辉*.....	170
C41 基于内滤效应的二硫化钨量子点检测碱性磷酸酶活性的荧光传感器	
王炜霞, 翟芷瑶, 马得苗, 葛佳*, 孟红敏, 朱倩倩, 李朝辉*.....	171
C42 基于电子媒介体的石墨烯杂交生物膜用于微生物燃料电池阳极的研究	
樊孝奇, 周云, 王雨欣, 宋荣斌*, 李朝辉*.....	172
C43 基于半导体聚合物的比率型纳米探针用于 H₂S 生物传感	
王星, 赵迪, 贺雅婷, 孟红敏*, 李朝辉*.....	173
C44 多金属掺杂铈基纳米酶的合成及其在检测食品中亚硝酸盐的应用研究	
魏思敏, 王宁宁*, 李朝辉*.....	174
C45 石墨烯量子点敏化的高发射上转换纳米传感器用于面粉中偶氮二甲酰胺的高灵敏检测	
杨雅晴, 王宁宁*, 李朝辉*.....	175
C46 苯并双噻唑-葫芦[8]脲类氧化酶的制备及其高效光控杀菌	
武姣, 孙远强, 屈凌波, 杨冉*, 李朝辉*.....	176
C47 基于荧光碳点的光气实时监测与脱毒试纸条	
张杰, 李莹莹, 孙远强, 杨冉, 李朝辉*, 屈凌波*.....	177
C48 荧光碳点检测珠的构建及其在快速循环检测鱼肉中孔雀石绿的应用	
蔡硕, 李金泉, 孙朋娟, 李朝辉, 杨冉*, 屈凌波*.....	178
C49 新型高选择即时响应汞离子荧光探针的设计构建及分析应用	
代秀秀, 孙远强*, 李朝辉, 杨冉, 屈凌波*.....	179
C50 基于多级质谱的碎片离子对应用于二糖异构体的快速鉴定	
陈芳雅, 张蒙, 马姗姗, 于丹丹, 赵无垠, 袁航*, 张书胜*.....	180
C51 杯吡啶毛细管整体柱的制备及色谱性能研究	
郭云 ¹ , 代书宇 ¹ , 谢正坤 ^{1,2} , 赵无垠 ^{1,2} , 张文芬 ^{1,2*} , 张书胜 ^{1,2*}	181
C52 反蛋白石光子晶体水凝胶快速测定水中多环芳烃应用研究	
黄云欢 ¹ , 宋琛琛 ¹ , 罗亚珂 ¹ , 于阿娟 ¹ , 张书胜 ^{1,2} , 赵无垠 ^{1,2*}	182

C53 富氮多孔有机聚合物功能化固相微萃取探针的制备及其在生物样本中甲基苯丙胺检测中的应用研究	
裴晓丹 ¹ , 张路源 ¹ , 王源成 ² , 赵无垠 ³ , 张书胜 ^{2,3} , 张文芬 ^{1,2,3*}	183
C54 基于球形磁性反蛋白石光子晶体 SERS 基底高灵敏检测水中的亚硝酸盐	
潘茂庚 ¹ , 张路阳 ¹ , 袁航 ¹ , 张文芬 ¹ , 张书胜 ^{1,2} , 赵无垠 ^{1,2*}	184

D 物理化学

D01 离子液体溶解纤维素纺丝制备再生纤维素纤维过程研究	
高红帅, 魏嘉, 王斌琦, 李鑫鑫, 聂毅*	185
D02 原位电沉积 CdCO₃/Cd-CP 催化剂将 CO₂ 电催化还原为 CO 的研究	
杨洁, 杨得鑫*, 杨晗, 周广颖, 李宏平*	186
D03 三乙酸甘油酯-盐溶液中少层碘化铋纳米片的液相剥离	
彭瑞, 王慧勇*, 宋韬, 王键吉*	187
D04 脲类刺激响应型强发光有机盐的设计合成及应用研究	
郑昕*, 谢普会, 牛草原, 刘立杰, 刘国星	188
D05 卟啉基金属有机框架物(MOF)的合成及其在光催化还原二氧化碳中的应用	
程明杰, 鄢欣颖, 郑晓莉*, 许群*	189
D06 CO₂/N₂ 驱动无表面活性剂离子液体微乳液可逆的乳化-破乳	
裴晓燕*, 李志勇, 王慧勇, 周秋菊, 刘作冬, 王键吉*	190
D07 Na_xMnO_{2+z} 正极材料的制备及储钠性能研究	
陈秋寒 ^a , 徐静 ^a , 韩庆 ^a , 朱利敏 ^{a,*} , 曹晓雨 ^{a,*}	191
D08 丁香酸小檗碱盐与牛血清白蛋白之间的相互作用	
胡刘洋 吕亚敏 颜振宁*	193
D09 乙二胺桥接的氮掺杂 Ti₃C₂T_x/石墨烯复合材料在离子液体基电解质中的电化学性能研究	
孙莉, 苏晓, 陈玉娟, 卓克垒*	194
D10 Er:SrF₂ 上转换发光材料的合成及其光谱性能调控	
曹悦, 李思雅, 王嘉顺, 陈雪, 沈启龙, 刘作冬*, 井强山, 刘鹏*	195
D11 氨水修饰合成多级孔叶状氧化铝-碳纳米片用于乙醇脱水制乙烯	
郝燕 ^{a,*} , 赵大杰 ^a , 周阳 ^a , 尹茂锐 ^a , 王志强 ^a , 席国喜 ^a , 宋世理 ^a , 汤清虎 ^a , 杨敬贺 ^b	196
D12 番茄红素淬灭活性氧的分子模拟研究	
吕庆章*	197
D13 离子液体杂化 MOF 对 NH₃ 的高效捕集**	
李志勇*, 陈玉, 王惠, 王真真, 翟利勇, 王键吉*	199

D14 商业铝微米球负极储锂活化机制及性能研究	
曹康哲*, 何亚楠, 刘会俏.....	200
D15 电还原法制备 M@CuO_x/C 用于氨硼烷分解反应的研究	
段英* ^a , 郭盼 ^b , 随东 ^a , 邓冬生 ^a , 芦天亮 ^b , 杨艳良* ^a	201
D16 直接/嫁接法合成介孔分子筛 TiSBA-15-SO₃H	
吕艳琪, 郑高燕, 魏成振, 李惠云*.....	202
D17 多级孔碳固载 Ru 纳米团簇的合成及催化 NH₃BH₃ 水解释氢性能	
蒋仁锋, 刘家鑫, 杨世龙, 刘蒲*, 张晓丽, 郑修成*.....	203
D18 不同催化体系下花生壳加氢液化行为研究	
陈清泰*, 沈红旗, 张玉, 李丽, 贾惠文, 袁紫怡, 刘彤.....	205
D19 功能化共价有机框架膜的设计、制备及分子分离性能**	
赵扬*, 杨莹莹, 高帅其, 李志勇, 王键吉*.....	206
D20 原子级调控石墨烯基单分子卟啉结的层间电输运	
赵世强 ^{1,2*} , 常春 ^{1,2}	207
D21 水相/油相界面介孔分子筛 TMCS-TiKIT-1 的合成	
牛艺, 郑高燕, 魏成振, 李惠云*.....	208
D22 氮掺杂碳负载 Pd 单原子催化剂的制备及其催化甲醛产氢性能	
陈文婕, 张欣, 刘小刚*.....	209
D23 有机分子复合石墨烯材料用于离子液体基超级电容器	
丰如梦, 张娜, 荆梁琪, 陈玉娟, 卓克垒*.....	210
D24 N、S 自掺杂多孔碳在离子液体基超级电容器中的性能研究	
胡晓东, 张娜, 荆梁琪, 陈玉娟, 卓克垒*.....	211
D25 碳量子点修饰小分子醌盐作为钠离子电池正极材料	
丁囿池 ^a , 王晨岩 ^a , 邱雪景 ^b , 朱利敏 ^{a,*} , 曹晓雨 ^{a,*}	212
D26 微米球结构的 NiCo-MOF 作为锂离子电池负极材料的性能研究	
关健儒 ^a , 徐静 ^a , 韩庆 ^a , 朱利敏 ^{a,*} , 曹晓雨 ^{a,*}	213
D27 过渡金属 Zr 掺杂 LiV₃O₈ 作高性能储钠正极材料	
牛玉 ^a , 申高洋 ^a , 韩庆 ^a , 谢玲玲 ^b , 朱利敏 ^{a,*} , 曹晓雨 ^{a,*}	214
D28 大蒜茎衍生碳材料的制备及储锂性能的研究	
申高洋 ^a , 徐静 ^a , 谢玲玲 ^b , 韩庆 ^a , 朱利敏 ^{a,*} , 曹晓雨 ^{a,*}	215
D29 化学协同浸出法用于 LiFePO₄ 正极材料的回收及循环利用	
王晨岩 ^a , 陈秋寒 ^a , 邱雪景 ^b , 李晶晶 ^{a,*} , 曹晓雨 ^{a,*}	216
D30 多金属氧酸盐 K₇MnV₁₃O₃₈ 作为水系锌离子电池正极材料的性能研究	
肖浩然 ^a , 周涛 ^a , 韩庆 ^a , 谢玲玲 ^b , 朱利敏 ^{a,*} , 曹晓雨 ^{a,*}	217

D31 NiCoSe₂/NC 微米花结构复合材料的合成及储锂性能研究	
徐静 ^a , 关键儒 ^a , 韩庆 ^a , 朱利敏 ^{a,*} , 曹晓雨 ^{a,*}	218
D32 基于 POVs 衍生的 Na₆V₁₀O₂₈ 正极材料的快速储锌性能研究	
周涛 ^a , 肖浩然 ^a , 韩庆 ^a , 朱利敏 ^{a,*} , 曹晓雨 ^{a,*}	219
D33 仙人球状氧化铁/碳多孔微球/氮掺杂碳纳米管复合物的制备及其作为锂离子电池负极材料的电化学性能研究	
陈明*, 刘凤鸣, 万榕.....	220
D34 CO₂ 膨胀甲苯中嵌段共聚物与荧光分子自组装行为的理论研究— DPD 模拟协同 DFT 计算	
周广颖, 杨洁, 万宵绮, 李宏平*.....	222
D35 环十肽对新冠候选药物异构体手性拆分的理论研究	
杨俭 ¹ , 王新庆 ² , 朱艳艳 ^{1*}	223
D36 质子化多环芳烃 C₁₁H₉⁺异构体电子光谱的理论研究	
宋巧鸽, 李俊峰*	224
D37 多酸负载水滑石复合材料的合成及其电催化水氧化性能的研究	
喻莉*, 梁钦	225
D38 杂原子掺杂调节 ZnO 本征电子特性和中间体结合能用于高效电催化 CO₂ 还原	
崔晓敏, 郑晓莉*, 许群*.....	226
D39 工科类专业课程思政建设路径研究与实践—以河南工业大学化学工程与工艺物理化学为例	
杨喜平 ^{1*} , 曹晓雨 ¹ , 卢明霞 ¹ , 杨新丽 ¹ , 郭丽红 ¹ , 杨柳 ² , 买文鹏 ²	227
D40 以学为中心的物理化学教学模式研究	
杨喜平*, 曹晓雨, 卢明霞, 杨新丽, 朱利敏, 郭丽红, 苗永霞.....	228
D41 工科类专业课程思政教学新模式—河南工业大学物理化学思政小讲堂	
杨喜平*, 曹晓雨, 卢明霞.....	229
D42 高等学校物理化学在线试题库建设	
杨喜平*, 曹晓雨, 卢明霞.....	230
D43 Ni²⁺掺杂 Bi₄O₇ 纳米棒的合成及宽光谱响应光催化性能	
田娅楠 ^{1,2} , 刘荐慧 ^{1,2} , 郑涵 ¹ , 关新新 ^{1*} , 李俊 ^{2*} , 郑修成 ^{1*}	231
D44 DL-扁桃酸小檗碱在水中的溶剂化性质	
卢欢欢 颜振宁*	232
D45 一种以可生物降解脂肪酸为阴离子的小檗碱药物盐的合成、表征及其物理化学性质	
吕亚敏 颜振宁*	233
D46 聚己内酯对油包水型 Pickering 乳液稳定性影响规律研究	
段栖园, 范嫚嫚, 张海斌, 袁浩然, 程景涛, 孙涛洋, 刘会影, 李荣强*	235

D47 新型冠状病毒抑制剂的理论设计	
孙瑜嘉 ¹ , 赵博迪 ¹ , 王贻淇 ¹ , 陈梓桐 ¹ , 张怀玉 ² , 屈凌波 ¹ , 赵媛 ^{3*} , 宋金帅 ^{1*}	236
D48 硼掺杂金属 Ru 纳米材料制备及电催化性能研究	
吴宝凡, 付玉英, 范柳青, 曹灿灿, 孙旭镗*	237
D49 金属有机框架材料对饮料中咖啡因和烟酸的吸附**	
王惠, 李志勇*, 王键吉*	238
D50 离子液体杂化 MOF 材料对水中碘的高效吸附*	
李毅龙, 李志勇*, 王键吉*	239
D51 螺吡喃离子液体的合成及在分子溶剂中的光异构*	
赵留芳, 李志勇*, 王键吉*	240
D52 离子液体功能化 COFs 的构筑及其在 CO₂ 化学转化中的应用	
仇记宽*, 赵玉灵, 王键吉*	241
D53 二硫化锆纳米片的液相剥离及其电催化固氮性能	
王慧勇*, 李阳硕, 常冰, 郭莹莹, 王键吉*	243
D54 氯化胆碱与苯酚类化合物之间的氢键作用研究	
刘嘉鸽, 王慧勇*, 王键吉*	244
D55 阳离子结构及烷基链长度对离子液体在水中囊泡结构的调控	
庞超杰, 王慧勇*, 李晓辉, 郭莹莹, 王键吉*	245
D56 钴修饰硅酸镍催化剂的氨硼烷水解制氢性能	
张燕菲, 李华博*	246

E 高分子化学

E01 生物可降解两亲性超支化聚己内酯的构建及自组装行为研究	
张宪硕*, 牛文旭, 宋文婧, 刘茹茹, 石云峰	247
E02 一种高透明高机械强度气凝胶的制备方法	
孙志方, 夏宁, 刘林*	248
E03 一种热定型壳聚糖水凝胶的制备方法	
夏宁, 邓德华, 孙志方, 刘刚, 刘林*	249
E04 液晶相中的反铁手性案例-反向旋转螺旋结构	
李亚馨 ^{1*} , 薛轶男 ² , 程晓红 ³ , Xiangbing Zeng ⁴ , Goran Ungar ²	250
E05 基于改性海藻酸钠的 pH 敏感半互穿网络水凝胶的制备及其在亚甲基蓝吸附中的应用	
华冰艳, 胡春旺, 张雅琦, 杨帅, 魏宏亮*, 李晶晶*	251

E06 基于双点击反应的 pH/温度敏感的互穿网络水凝胶的制备及应用	
胡春旺, 张雅琦, 华冰艳, 魏宏亮*	252
E07 基于 Schiff-base 反应及光聚合的双网络水凝胶的制备及应用	
张雅琦, 胡春旺, 华冰艳, 魏宏亮*	253
E08 超疏水聚苯乙烯-马来酸酐-丙烯酸丁酯/纤维素/聚乙烯醇气凝胶复合材料的制备与应用	
李松茂, 陈恩光, 魏宏亮*	254
E09 2, 5-呋喃二甲酸二辛酯的合成及增韧聚乳酸的研究	
朱浩霖, 康菡子, 杨柳, 周文欣, 侯静, 陈杰英, 陈璿*	255
E10 亲水聚乙烯醇缩丁醛的制备与研究	
康菡子*, 周文欣, 杨柳, 陈璿, 朱浩霖	256
E11 Polymerization-induced self-assembly of poly(3-hexylthiophene)-block-poly(phenylisocyanide) copolymers with Val-based solvophilic side chain	
Xiao-Juan Wang, Gao-Wei Li*, Si-Yu Li, Xin-Yi Liu, Lan-Tao Liu	257
E12 丁苯酞智能药物输送系统的构建及其在缺血性脑卒中治疗中的应用研究	
张弛, 邵梅玲, 李忠义, 张付力, 杨晓燕, 翟滨*	259
E13 Cyanine Probes with ES IPT-ICT Synergistic Enhancement for NIR Fluorescence Response of Mitochondria	
Ge Ge, Xiaoman Bi*, and Shaokui Cao*	260
E14 星状嵌段共聚物纳米反应器在 高分子复合材料制备中的应用	
何彦洁*, 史歌, 张晓朦, 崔喆, 付鹏, 刘民英*, 庞新厂*	261
E15 热塑性聚酰胺弹性体的水致动形状记忆性	
陈啸寅, 梅树翔, 雪冰峰, 理思远, 罗璐, 余慧, 付鹏*, 刘民英*	262
E16 FDM 4D 打印形状记忆 TP AE	
理思远, 梅树翔, 李震, 雪冰峰, 陈啸寅, 余慧, 罗璐, 刘民英*, 付鹏*	263
E17 PA1111 基热塑性聚酰胺弹性体的合成及其形状记忆行为探究	
梅树翔, 李震, 理思远, 余慧, 罗璐, 陈啸寅, 张袁铖, 付鹏*, 刘民英*	264
E18 A triphenylene-coumarin dimer for fluorescence sensing of ferric ion	
Wenjie Bi ^a , Shaokui Cao ^a , Kunlun Wang ^{a*}	265
E19 可溶液加工型 TADF 超结构分子红光材料的合成与性能探究	
卢玉飞, 尹小玉, 王昆仑, 毕晓漫, 刘应良, 徐慎刚*, 曹少魁*	266
E20 聚酰亚胺半导体光催化材料高效降解有机污染物	
张俊格, 马香港, 刘应良, 张丽, 王昆仑, 徐慎刚*, 曹少魁*	267
E21 “自主体”型红色 TADF 聚合物发光材料的分子设计与合成	
赵璟然, 武艺, 王昆仑, 毕晓漫, 刘应良, 徐慎刚*, 曹少魁*	268

E22	TPAE/BaTiO₃ 压电复合材料的制备	
	余慧, 梅树翔, 雪冰峰, 理思远, 罗璐, 陈啸寅, 付鹏*, 刘民英*	269
E23	含氟聚(氨酯-脲-酰胺)弹性体的制备及性能研究	
	罗璐, 付鹏*, 张袁诚, 赵蔚, 刘民英, 崔喆, 赵清香	270
E24	环糊精-聚乙二醇 pH 响应性水凝胶的制备和研究	
	段冰潮, 王岚, 张玲丽, 晁全超, 王敏, 卢奎*	271
E25	L-苹果基旋光性聚酰胺 PA6LMT 的制备	
	张玲丽*, 段冰潮, 谢华凯, 常英杰, 晁鹤, 王雪	272
E26	PA6DAT@SiO₂ 纳米复合材料制备及其手性拆分性能研究	
	张玲丽*, 薛枫, 孟瑞龙, 谢华凯, 孙家臻, 崔涵	273
E27	苯并噁嗪基分级多孔炭材料的制备与性能	
	李圆圆*, 李玉玲, 闫慧兵, 李靖靖	274
E28	酸性废水中铁离子回收用树脂的研制	
	周秀苗 ^{1*} , 李靖靖 ¹ , 唐志敏 ² , 李铭功 ^{1,2} , 李炎 ²	275
E29	基于蚕丝蛋白的可穿戴汗液葡萄糖传感器的研究	
	刘笑天 ^{1*} , 陈晓云 ² , 唐仲丰 ¹	276
E30	空心介孔硅球负载固体磺酸的制备工艺研究	
	冯丹丹 ^{1,2*} , 郑丽萍 ^{1,2} , 秦小转 ¹ , 段紫薇 ¹ , 高天增 ³	277
E31	n-型电极材料的制备与电化学性能研究	
	王海龙*, 张文敏, 姜爱菊, 韩盛, 黄钰博, 晁鹤, 汪炳岩, 王晓蕊, 李佳灿	278

F 应用化学

F01	Cu 颗粒修饰 S 型 Cu₂O/WO₃ 异质结的构筑及光催化 CO₂ 选择性转化	
	乔秀 ¹ , 王蓓蓓 ² , 王吉超 ^{1,2*} , 史维娜 ^{3*}	279
F02	溶剂热法合成 Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} 纳米线的研究	
	邓帅磊, 陈静*	280
F03	酸刻蚀法修饰钙钛矿表面以提高电化学性能	
	夏云云, 陈静*	281
F04	稻壳制备纳米多孔生物炭吸附亚甲基蓝	
	党丹*, 闫改萌, 余晗, 王若茵, 张冰洋, 郭逸晨, 陈静	282
F05	ZIF-8@ZIF-67 衍生的 Co/NPHC 催化剂用于芳香硝基化合物的高效加氢	
	杨伟闯, 李晓蒙, 邴万珍, 赵建波*	283

F06 F127 辅助制备氮掺杂碳包覆 FeCo 纳米合金用于高效氧还原反应	
邴万珍, 李晓蒙, 杨伟闯, 张梦, 韩莉峰, 贾晓东, 赵建波*	284
F07 整体式 SS-fiber@HZSM-5 分子筛不同硅铝比对蓖麻油催化裂化性能影响	
任浩天, 刘苗苗, 张巧飞*, 谢文磊	285
F08 水杨酸镍配位超分子纳米棒阵列的制备及其在水系镍锌电池中的应用	
张峰*, 马金金, 刘闯军, 李洋*	286
F09 单原子 Fe-N 位点配位环境调控助力氧还原反应	
王敏杰, 王莉, 李青彬*, 李松田, 韩永军, 田刚	287
F10 MXene-MoS₂@C 的构筑及其储钠性能研究	
刘贵龙, 郭东磊, 毋乃腾, 刘献明*	288
F11 FeP₄/WO₃ 空心纳米棒的电解水制氢催化性能调控	
张卡, 张恒, 李文强*, 冯勋*	289
F12 温度调控光致变色晶态材料的合成与性质研究	
李召好*, 邓冬生, 吴越, 刘思蕊, 赵邦屯*	290
F13 二氧化钛基自支撑电极制备及电催化析氢性能研究	
李进*, 闫硕, 刘献明*	291
F14 借助原位电化学活化构建 Ni₃Se₄/Ni 高性能析氢电催化剂	
郭凯璐, 马录芳, 徐彩玲*	292
F15 Na_{0.67}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O_{2-x}F_x 正极材料的制备及其储钠性能研究	
申金镡, 曹丽红, 毋乃腾*, 刘献明*	293
F16 Na₂VTi(PO₄)₃/G 对称电极的设计制备及其储钠性能研究	
郭东磊*, 刘贵龙, 毋乃腾, 刘献明*	294
F17 高倍率储锂性能的类火龙果 SnO₂/N 掺杂碳复合纳米球的可控制备	
刘肖, 李奇*	295
F18 超浸润泡沫金属的制备及其油水分离性能研究	
薛莹莹, 段胜阳, 王筠, 李全良, 陈泳兴, 陈光莹, 陈亚红*	296
F19 帕博昔布化学抑制 MCF-7 的代谢分子研究	
徐耀瑜*, 任静, 李刚	297
F20 Palbociclib 化学抑制 T47D 的代谢分子研究	
徐耀瑜*, 袁帅权, 李刚	298
F21 疏水性金属-有机框架材料对痕量苯的吸附	
刘小龙, 吕文超, 田稼越, 张帅, 张治红, 杜淼*	299
F22 基于 Zn-air 电池自供电生物传感器痕量检测链霉素	
李思转, 王梦菲, 党昊, 胡丽军, 何领好, 张治红*	300

F23 金属氧化物@多孔碳催化剂合成及其电催化制备过氧化氢应用	
丁俊役, 边恒, 程芳, 李艳霞, 刘嘉梦, 张帅, 杜淼*	301
F24 不对称价态氧化锡构建分级层状纳米花 n-n 异质结用于高性能甲醛传感	
杨玄宇, 史雅童, 张永辉*	302
F25 金属有机框架衍生的 La₂O₃-In₂O₃ 异质结构筑及低温下 TEA 增敏研究	
李盈盈, 杨玄宇*, 张永辉*	303
F26 三维结构 Ni-N-C 纳米片用于高选择性电还原 CO₂ 生成 CO	
平丹, 黄思光, 易峰, 张逸飞, 吴诗德*, 方少明*	304
F27 NH₄Cl 辅助热解制备 Ni-N-C 纳米管用于电还原 CO₂ 生成 CO	
吴诗德, 易峰, 平丹, 黄思光, 张逸飞, 方少明*	305
F28 龟背竹状 MoO₂/MoS₂/C 杂化材料可控制备及钠离子电池性能研究	
姚翠杰, 刘钰恒, 弓丽华*, 巩飞龙*	306
F29 超薄 WS₂ 纳米片锚定在 Co 基配合物表面的复合材料协同催化析氢	
王芳 ^{1*} , 夏梁彬 ² , 赵妮 ¹ , 潘昆明 ^{2*} , 魏世忠 ^{2*}	307
F30 洗涤方法依赖的富钠普鲁士蓝合成及储钠性能研究	
李永浩, 王培远*, 孙淑敏, 张永辉*	308
F31 新型抗菌纤维的改色工艺和改色后抗菌性能研究	
陈继红 ^{1,2*} , 田振邦 ^{1,2*} , 毕广旭 ³ , 黄做华 ^{1,2} , 王俊 ^{1,2} , 顾甜 ¹ , 侯益民 ¹	309
F32 辅料对吸入用喷雾干燥沙丁胺醇富马酸盐制剂的物理和稳定性影响	
刘文举*, 张皓晴, 鲍泽华, 申艳敏, 赵培侠	310
F33 ZIF-67@SiO₂ 衍生的 Co-N-C 催化剂增强糠醛加氢性能	
李晓蒙, 张梦, 赵建波*	311
F34 酶膜反应器生产菊粉低聚果糖	
刘露轲*, 王惠峰, 曹长青, 樊燕鸽, 薛宝玉, 韩南丰	312
F35 菊芋全粉的醚化及应用研究	
曹长青*, 王惠峰, 刘露轲, 樊燕鸽, 赵俊宏, 薛宝玉, 韩南丰	313
F36 苯甲酸二甘醇酯复合材料的性能研究	
任梦倩, 鲁郑全*, 王勇, 徐燕峰, 李华, 付长亮	314
F37 柠檬酸三乙酯绿色增塑剂的改性和性能研究	
何显, 王勇, 李华, 裴东旭, 付长亮, 鲁郑全*	315
F38 四氢邻苯二甲酸二丁酯绿色增塑剂的合成与性能研究	
赵迪, 王勇, 李华, 景龙, 付长亮, 鲁郑全*	316

G 环境化学

G01 Monitoring thiophenols in environmental water samples	
Zhenxing Zhang, Junyan Ma*	317
G02 APTES 接枝改性褐煤对水中 Cu²⁺的吸附研究	
魏孝荣, 常志显, 种瑞峰, 祁志冲, 李德亮*	318
G03 EDTA 改性褐煤吸附水中 Ni²⁺ 的研究	
魏孝荣, 常志显, 种瑞峰, 祁志冲, 李德亮*	319
G04 TiO₂ 光催化界面上水分子吸附的原位红外研究	
魏彤, 范智勇*	320
G05 Zn-Cu-Ni 复合金属硅酸盐非均相催化臭氧氧化去除水中环丙沙星	
郭榕 ^{1,2} , 刘玥 ² , 王俊 ^{1*} , 田振邦 ¹ , 黄做华 ¹	321
G06 微孔活性炭纤维的制备和硫化氢吸附性能研究	
赵可江, 黄伟庆, 黄做华, 王俊, 崔俊峰, 贾俊俊, 段文杰	323
G07 金属螯合态阴离子交换纤维对氨气的吸附研究	
黄伟庆, 崔俊峰, 赵可江, 黄做华, 王俊, 贾俊俊	324
G08 市政污水中微塑料来源及其对环境的影响分析	
张京京 ^{1,2} , 王俊 ^{1*} , 龚为进 ² , 田振邦 ¹ , 黄做华 ¹	325
G09 构建 S-型 BiOBr/Zn₂In₂S₅ 异质结用于吸附-光催化协同降解四环素	
董淑英*, 杜翠伟, 禹崇菲, 李怡帆, 孙剑辉*	326
G10 冷辅助固相微萃取装置的设计及其在环境分析中的应用	
李慧敏 ¹ , 徐生瑞 ^{1*} , 王苗苗 ¹ , 冯素玲 ¹ , 樊静 ^{2*}	327
G11 侧链磺化聚苯并咪唑阳离子交换膜的合成及其性能研究	
李陈*, 宋克通	328
G12 N、P、S 掺杂碳材料可控构筑及其电芬顿降解印染废水中研究	
陈晨, 华朋朋, 师天雨, 武大鹏*, 蒋凯*	329
G13 不同天气下大气中溴代阻燃剂呼吸和皮肤暴露差异研究	
胡鹏转, 刘东海, 钟诗敏, 张帅锋, 曹治国*	330
G14 天然有机质介导的聚酰胺微塑料光转化行为及微观机制	
邹威*, 赵静宜, 张杏丽	331
G15 环保型碳点对环境样中 2,4,6-三硝基苯酚的高效检测	
刘永丽*, 葛国蓓, 刘桓嘉, 苏晓燕, 周鹏辉, 朱桂芬*	332
G16 激光诱导的三维多孔花状 Fe₂O₃/rGO 修饰泡沫镍电极用于增强电容去离子脱盐	
李瑞歌, 宋靖珂*, 武大鹏*, 职松松, 蒋凯*	333

G17 绿色安全环糊精-金属有机骨架纳米片的制备及其在细胞 H₂O₂ 检测中的应用	
谭冰*, 张莎莎	334
G18 纳米二氧化锰生物炭吸附去除地下水中砷的研究	
孟祥君, 李亚茹, 贺旭阳, 韩淑月, 张鑫*, 樊静*	335
G19 分子印迹聚合物功能化 UiO-66-NH₂ 的制备及其对环境样品中磺胺甲恶唑的高效快速去除	
焦亚, 李贤, 赵开心, 刘永丽, 朱桂芬*	336
G20 三苯甲基封端嵌段共聚物气相色谱固定相研究	
卫朋坤, 朱桂芬, 齐美玲, 段瑞娟*	337
G21 Green synthesis of surface-group-tunable red emissive carbon dots and their applications for Fe³⁺ and pyrophosphate detection	
Yi Jiang, Yunxiao Ma, Xiu Yan, Xiang Li*, Jing Fan*	338
G22 砷-水铁矿转化为赤铁矿过程中磁性和结构特征研究	
张国庆 ^{1*} , 唐诣绚 ¹ , 许家幸 ¹ , 王少锋 ² , 贾永锋 ²	339
G23 Fe₃O₄/NC 多位点驱动过硫酸盐自由基/非自由基活化降解 DOX-H	
朱凯若*	340
G24 漂浮光催化泡沫自然光下高效光催化去除水体抗生素	
张哲, 张诗澜, 王红菊, 宋亚丹, 武大鹏*, 郭静, 孙伟浩, 蒋凯*	341
G25 激光辅助快速合成功能微区锐钛矿/金红石二氧化钛异质材料用于环境水体磺胺甲恶唑光氧化去除	
张诗澜, 职松松, 王红菊, 郭静, 孙伟浩, 蒋凯*, 张霞光, 武大鹏*	342
G26 新乡市 2019 年度 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征、季节变化及来源解析	
刘桓嘉*, 贾梦珂, 李岚清, 许梦源	343
G27 羧基功能化固载离子液体固相萃取牛奶中痕量双氯芬酸钠	
杨红瑞, 王晨, 朱文娟, 靳平宁, 李菲, 樊静*	344
G28 2D/2D BiOIO₃/Ti₃C₂ 复合材料对水中多种有机污染物的降解研究	
刘冰, 张霞*, 楚佳龙, 樊静*	345
G29 基于原位形成疏水性低共熔溶剂检测食品包装材料中抗氧化剂的迁移	
朱文娟, 靳平宁, 杨红瑞, 李菲, 王晨, 樊静*	346
G30 放电等离子体对剩余污泥的破解效果及其机制研究	
李腾飞 ^{1,2*} , 王铁成 ² , 祝凌燕 ²	347
G31 紫外/氯氧化降解氟康唑的反应机制研究	
蔡稳稳 ^{1,3} , 彭涛 ^{2,3} , 杨滨 ² , 应光国 ^{2*}	348
G32 TiO₂/Cu 纳米复合材料的光催化活性和抗菌性能研究	
徐启杰*, 柳准, 张莉莉, 王康康	349

G33 MAX 相 Ti₂AlC 衍生 TiO₂ 复合材料的制备及其吸附亚甲基蓝性能研究	
许艳杰*, 韩朝卿, 吴春来, 常美佳, 张拦, 李娟, 王芳*	350
G34 空心 g-C₃N₄@C 材料用于光热催化降解有机污染物	
张丽雷*, 胡佳敏, 乔雨蒙, 冯勋*	351
G35 S 型 CuBi₂O₄/WO₃ 异质结构筑及可见光驱动 CO₂ 转化研究	
史维娜 ^{1*} , 王诗翔 ¹ , 王吉超 ^{2*}	352
G36 钒掺杂优化氧化铋的晶体和电子结构用于高效电催化还原 CO₂	
张高翔, 郑晓莉*, 许群*	353
G37 恶臭分子无味化处理的探索	
杨俭 ¹ , 王新庆 ² , 何占航 ^{1,2} , 朱艳艳 ^{1*}	354
G38 Na-RPFC-I 纤维对水体中铅离子的吸附去除	
林清 ^{2*} , 田振邦 ¹ , 王俊 ¹ , 黄做华 ¹	355
G39 Co_xMn_{3-x}O₄ NCs/g-C₃N₄ 活化过氧单硫酸盐降解抗生素	
张慧, 杨质斌, 常开文, 葛春波, 刘冬, 杨志军*, 倪天军*	356
G40 非均相催化单过硫酸盐降解水中苯酚及机理研究	
张菁森, 曹永, 周佩, 李国亭, 刘秉涛*	357

H 工业化学

H01 生物质醛糖定向催化转化制备 C₂ 小分子	
翁育靖*, 张玉龙, 范云场	358
H02 铁碳化物表面碳-碳偶联反应的理论研究	
王晨玮, 刘晨磊, 申嘉淼, 王幽娇, 徐杲, 陈海鹏*, 冯勋*	359
H03 呋喃基衍生醇高效催化剂的可控构筑	
林伟, 林月敏, 王科, 聂仁峰*	360
H04 Brønsted 酸催化乙醇/有机溶剂体系中葡萄糖降解的实验和理论研究	
贾宇 ¹ , 赵浩然 ¹ , 王世杰 ¹ , 陈一航 ¹ , 梁轩宇 ¹ , 宋亚星 ² , 徐桂转 ^{1*}	361
H05 粉煤灰与粗甘油基多元醇制备聚氨酯复合材料	
张琳达 ¹ , 陈玮 ² , 李攀 ^{1,3} , 胡俊豪 ^{1,3} , 赵肖玲 ^{1,3} , 马秋林 ^{1,3} , 常春 ^{1,3*}	362
H06 基于钾盐添加剂作用下的碱木素热解特性研究	
王小茹 ^{1,3,4} , 方书起 ^{1,3,4} , 李攀 ^{1,3,4*} , 胡俊豪 ^{1,3,4} , 陈俊英 ^{2,3,4} , 韩秀丽 ^{2,3,4} , 白净 ^{1,3,4}	363
H07 超低酸水解小麦 B 淀粉浆制糖实验研究	
杨蕊楠 ¹ , 阎振丽 ^{2*} , 杜朝军 ³ , 赵子高 ² , 陈玉洁 ³ , 常春 ^{1,4*}	364

H08 高浓度葡萄糖分批补料水解制备乙酰丙酸	
桂港 ¹ , 张卫宏 ² , 赵世强 ^{1,3*} , 常春 ^{1,3*}	365
H09 玉米秸秆预处理及高固酶解的实验研究	
王圆圆 ¹ , 韩秀丽 ¹ , 阎振丽 ^{2*} , 杜朝军 ³ , 赵子高 ² , 陈玉洁 ³ , 常春 ^{1,4*}	366
H10 生物基活性炭对水体中四环素的吸附特性研究	
何玉远, 王小庆, 武宏阳, 于天龙, 田文杰*	367
H11 利用改性分子筛催化果糖醇解制取 5-乙氧基甲基糠醛研究	
赵浩然 ¹ , 宋亚星 ² , 陈一航 ¹ , 贾宇 ¹ , 梁轩宇 ¹ , 徐桂转 ^{1*}	368
H12 生物质基平台化合物乙酰丙酸制备工艺模拟及技术经济分析	
刘雪丽 ¹ , 陈玮 ² , 李攀 ^{1,3} , 胡俊豪 ^{1,3} , 赵肖玲 ^{1,3} , 马秋林 ^{1,3} , 常春 ^{1,3*}	369
H13 改性分子筛催化葡萄糖醇解制备 5-乙氧基甲基糠醛	
陈一航 ¹ , 赵浩然 ¹ , 梁轩宇 ¹ , 邹彩虹 ¹ , 宋亚星 ² , 徐桂转 ^{1*}	370
H14 双相体系中 Al₂(SO₄)₃ 催化葡萄糖制备 5-羟甲基糠醛	
毋晋生 ¹ , 陈玮 ² , 吴浩然 ^{1,3*} , 常春 ^{1,3*}	371
H15 亲水-亲油性 ZSM-5 基环己烯直接水合催化剂的制备及性能研究	
吴懿波*, 冯云晓, 曹云丽, 王莉, 潘自红, 冯洋洋, 韩永军, 李松田, 李青彬*	372
H16 5-羟甲基糠醛的还原反应研究	
徐永燕 ^{1,2*} , 毋晋生 ² , 常春 ² , 陈泳兴 ¹ , 陈光莹 ¹ , 殷留义 ¹	373
H17 Design of novel phenothiazine-based push-pull photoinitiators for visible light with good solubility and low migration	
Lin Deng ^{1*} , Jinqing Qu ^{2*}	374
H18 5-氨基乙酰丙酸检测方法分析比较	
胡殿丽, 吴鸣建*	375
H19 生物质和塑料的共热解特性及协同作用分析	
陈颜 ^{1,2} , 王志伟 ^{1,2*} , 孙堂磊 ³ , 张孟举 ⁴ , 陈高峰 ⁵ , 吴梦鸽 ^{1,2} , 郭帅华 ^{1,2} , 雷廷宙 ^{3*} ...	376
H20 新型肥料与化学助剂进展	
吴鸣建*, 胡殿丽	377
H21 基于 Py-GC/MS 的油菜秆与 PET、PP、PVC 共热解产物分布分析	
吴梦鸽 ^{1,2} , 王志伟 ^{1,2*} , 张孟举 ³ , 陈高峰 ⁴ , 孙堂磊 ⁵ , 郭帅华 ^{1,2} , 陈颜 ^{1,2} , 雷廷宙 ^{5*} ...	379
H22 秸秆成型燃料外热式连续热解系统试验研究	
王志伟 ^{1,2*} , 李在峰 ³ , 陈高峰 ⁴ , 孙堂磊 ⁵ , 郭帅华 ^{1,2} , 吴梦鸽 ^{1,2} , 陈颜 ^{1,2} , 雷廷宙 ^{5*} ...	380
H23 基于 TGA、FTIR 和 Py-GC/MS 的农林废弃物与废塑料共热解特性研究	
郭帅华 ^{1,2} , 王志伟 ^{1,2*} , 陈高峰 ³ , 孙堂磊 ⁵ , 张孟举 ⁵ , 陈颜 ^{1,2} , 吴梦鸽 ^{1,2} , 雷廷宙 ^{4*} ...	382
H24 碱改性 HZSM-5 催化环己烯水合制备环己醇研究	
王孟康, 李亚坤*, 杨许召, 辛留旗, 张建强, 张盈盈, 韩敬莉, 刘聪, 周立明*	383

A 无机化学

基于 $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cl}_4]$ 多吡啶基配合物的合成及芬顿催化降解亚甲基蓝研究

刘方英¹, 王少莹¹, 陈欢欢¹, 李雷^{1,2*}, 柏癸^{2*}, 党东宾^{2*}

¹ 安阳师范学院化学化工学院, 河南省安阳市弦歌大道 436 号, 邮编 455000

² 河南大学化学化工学院, 河南省开封市龙亭区金明大道, 邮编 475004

*E-mail: leili1202@126.com; baiyan@henu.edu.cn; dangdb@henu.edu.cn

摘要

随着近年来工业化进程的加快, 一系列严重的环境污染问题越来越成为人类社会发展的一个重大挑战。通过印刷、纺织等工业排出的一系列具有毒性和聚集性的有机污染物例(如亚甲基蓝(MB)、甲基橙(MO)罗丹明 B(RhB)等)已成为工业废水的主要组成部分。近年来, 配合物作为光催剂在光照的条件下实现有机污染物的化学降解一直受到人们的广泛关注。但是该技术由于必须在光照的条件下才能实现染料的降解, 也是有一定的局限性。本文选取多吡啶基配体多吡啶基配体 2,6-二(1,8-萘吡啶-2-基)吡啶(简称为 DNP)与金属铜盐在溶剂热条件下合成了一例基于 $[\text{Cu}_4^{\text{I}}\text{Cl}_4]$ 单元的四核铜配合物 $[\text{Cu}_4^{\text{I}}(\text{DNP})\text{Cl}_4]$ (**1**)。研究发现, 该化合物在非光照条件下对亚甲基蓝(MB)展现出优异的降解性能。在 $25 \mu\text{LH}_2\text{O}_2$ 的条件下, 配合物 **1** 在 120 min 内对 MB 的降解率高达 71.9%, 进一步丰富了配合物应用于非光条件下芬顿催化降解有机污染物的研究。

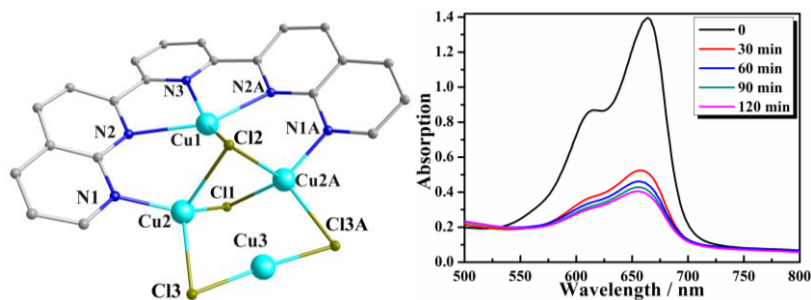


图 1 配合物 **1** 的晶体结构图(左图)及芬顿催化降解亚甲基蓝曲线图(右图)

关键词: 多吡啶基配体, 配合物, 芬顿催化

参考文献

- [1] Heng, S.-L.; Song Q.; Li S.; Guo H.-L.; Pang J.-Y.; Qu X.-J.; Bai Y.; Li, L.; Dang, D.-B. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *553*, 149505.
- [2] Zhao, Y.; Li, L.; Liu, Z.-Y.; Ding, B.; Wang, X.-G.; Luo, Y.; Zhao, X.-J.; Yang, E.-C. *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21*, 1218.
- [3] Yan, Q.-Y.; Lian, C.; Huang, K.; Liang, L.-H.; Yu, H.-R.; Yin, P.-C.; Zhang, J.-L.; Xing, M.-Y. *Angew Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17155.
- [4] Li, L.; Wang, J.-J.; Guo, Y.-Q.; Li, Q.-P.; Wang, Y.-Z.; Bai, Y.; Dang, D.-B. *J. Solid State Chem.* **2022**, *305*, 122664.

基于不同取代基的荧光金属骨架材料的荧光传感性能研究

王军杰*, 张仁春, 张道军, 张有娟, 陈静
安阳师范学院 化学化工学院, 河南安阳, 455000
*Email: jjwang@aynu.edu.cn

摘要

随着工农业的快速发展,大量有毒有害离子污染物未经处理就被排入环境中,引起了严峻的污染问题。特别是CrVI,即使是微量的存在,都会对人体健康造成危害。因此,快速检测此类有毒有害的离子污染物对人类和环境都是必要的。荧光传感技术以其反应时间短、灵敏度高、简单且既适用于固相又适用于液相等显著优势,在检测方面发挥了重要作用。其中,荧光金属有机骨架材料(LMOFs)由于具有灵活多变的结构和可调节的荧光性能等特点,目前已在作为荧光传感器领域方面具有广泛的应用前景。此外,配体上多种类的取代基可通过组装过程、结构、性质等方面来调控材料。因此,可以通过多取代基配体构筑具有理想传感性能的LMOFs。

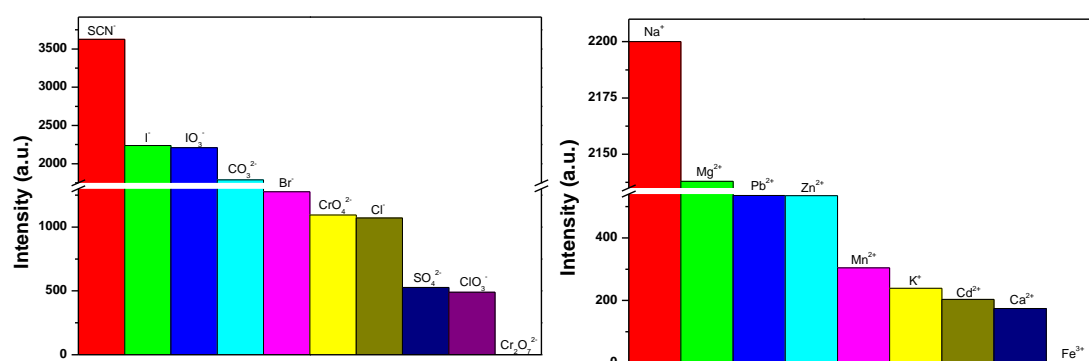


图1 不同取代基的荧光金属有机骨架材料对不同离子的荧光传感性能

关键词: 荧光金属有机骨架材料; 荧光传感; 取代基

参考文献

- [1] Jiang, S.; Li, P.; Zhou, Y.; Zheng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9135.
- [2] Huang, H.; Chang, J.; Jiang, H. *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *121*, 225701.
- [3] Lu, Y.-B.; Liao, Y.-Q.; Dong, L.; Zhu, S.-D.; Wen, H.-R.; Huang, J.; Dai, X.-X.; Lian, P.; Jiang, X.-M.; Li, R.; Xie, Y.-R. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 7858.
- [4] Evangelou, D.; Pournara, A.; Tziassiou, C.; Andreou, E.; Armatas, G.S.; Manos, M.J. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 2017.

基于半刚性氮杂环和三羧酸配体构筑的 Cd(II)配合物的晶体结构和对对硝基苯酚的荧光识别研究

刘露*, 许洁, 黄媛媛, 张梦迪

河南科技学院 化学化工学院, 新乡, 453003, *Email: liululiulu2012@126.com

摘要:

对硝基苯酚是重要的工业有机化合物之一, 广泛应用于炸药、药品、农药、颜料、染料、木材防腐剂和橡胶化学品的生产, 但它在水中也是一种剧毒物质。由于其溶解度高、稳定性好, 在自然界中很难消除。因此, 一种经济有效的对硝基苯酚的检测方法显得尤为重要。本文采用水热合成法制备了配合物 $\{[\text{Cd}(\text{dbtdb})(1,2,4\text{-H}_3\text{btc})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**)。配合物**1**是一维链结构, 该一维链被不配位路易斯碱O和S供体点缀。配合物**1**对对硝基苯酚具有强的荧光猝灭行为。对对硝基苯酚的猝灭常数为 $9.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ 。检测限LOD为 $3.226 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。

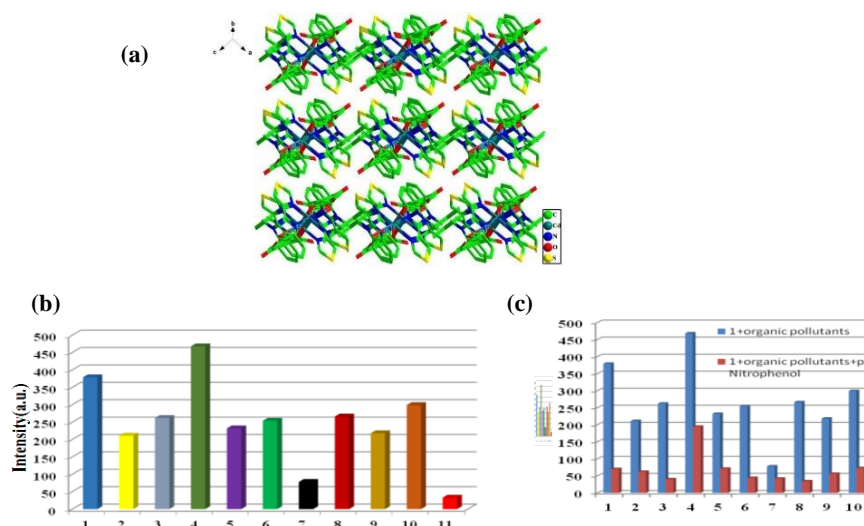


图 1 (a)配合物 **1** 的三维超分子结构; (b)配合物 **1** 分散在各种有机污染物水溶液中的荧光强度柱状图; (c)对硝基苯酚的抗干扰实验荧光强度柱状图。(1)2,4,6-三氯苯酚, (2)阿特拉津, (3)苯酚, (4)对氨基苯酚, (5)对氯苯酚, (6)西维因, (7)2,6-二氯-4-硝基苯胺, (8)2,4-二氯苯酚, (9)间苯二酚, (10)邻氨基苯酚, (11)对硝基苯酚

关键词: Cd(II)配合物, 荧光识别, 对硝基苯酚

参考文献

- [1] Chatz-Giachia, A.; Psalti, A.; Pournara, A.; Manos, M. J.; Pappa, C.; Triantafyllidis, K. S.; Lazarides, T. *J. Mater. Chem. C*. **2022**, DOI: 10.1039/d2tc02494b.
- [2] Wang, B.; Wang, P.-L.; Xie, L.-H.; Lin, R.-B.; Lv, J.; Li, J.-R.; Chen, B.-L. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1-8.
- [3] Liu, S.; Bai, J.-L.; Huo, Y.-P.; Ning, B.-A.; Peng, Y.; Li, S.; Han, D.-P.; Kang, W.-L.; Gao, Z.-X. *Biosens. Bioelectron.* **2020**, *149*, 111801.

Temperature-dependent ferroelectric and piezoelectric response of Yb^{3+} and Tm^{3+} co-doped $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ lead-free ceramic

Yongshang Tian (田永尚)*, Shuiyun Li (李水云), Peng Liu (刘鹏), Qiangshan Jing (井强山)*
College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Key Laboratory of Utilization of Non-Metallic Mineral in the South of Henan, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China, E-mail: tianyongshang423@163.com (Yongshang Tian); E-mail: 9jqshan@163.com (Qiangshan Jing)

Abstract

The electrical properties of piezoelectric ceramics are temperature-dependent, which affects their potential for applications in environments with temperature variation. In this work, Yb^{3+} and Tm^{3+} co-doped $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ (BCTZ-YT) dense lead-free ceramic was prepared using a modified polymeric precursor route. On the basis of structural and electrical measurements at various temperatures, the mechanism of a lack of oxygen vacancies, small structural defects, and small defect dipoles was deduced. This study reveals that the ferroelectricity and piezoelectricity are temperature-dependent, whereas the capacitance is essentially unchanged with increasing temperature owing to the presence of a pure orthorhombic phase. The capacitance of the BCTZ-YT ceramic was essentially constant at ~ 4.5 nF, the thermal expansion coefficient was $8.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ below $75 \text{ }^\circ\text{C}$, and the piezoelectric response (d_{33}^*) was above 416 pm/V in a wide temperature range (-20 to $40 \text{ }^\circ\text{C}$), suggesting the results of this study are expected to inform future research.

Keywords: Yb^{3+} and Tm^{3+} co-doping, BCTZ-YT ceramics, defects, temperature-dependent piezoelectricity, capacitance.

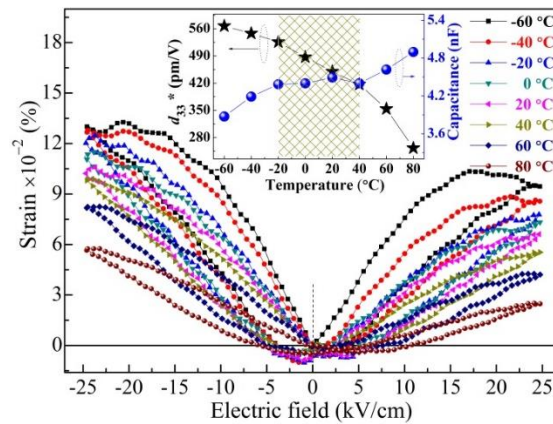


Fig. 1. Strain–electric field (S – E) loops of the BCTZ-YT ceramic at various temperatures. The inset shows the piezoelectric coefficient (d_{33}^*) and capacitance.

Hierarchical Ni(OH)₂-MnO₂ hollow spheres as electrode material for supercapacitors

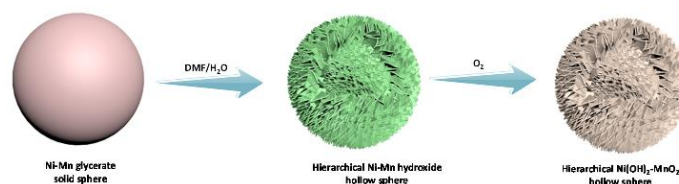
Cheng-Zhen Wei*(魏成振), Cheng Cheng (程承)

School of Chemistry and Chemical Engineering, Anyang Normal University, Anyang, Henan, 455000, China, Tel: 18240615977, *Email: chengzhenweichem@126.com

Abstract

Here we demonstrate a self-template strategy to prepare hierarchical Ni(OH)₂-MnO₂ hollow spheres. First, Ni-Mn glycerate solid spheres are fabricated as the template and then chemically transformed into hierarchical Ni-Mn hydroxide hollow structures. Afterward, hierarchical Ni(OH)₂-MnO₂ hollow spheres are eventually achieved via oxidation the Ni-Mn hydroxide. As electrode material for supercapacitors, a large capacitance of 2086.6 F g⁻¹ is obtained at 2.0 A g⁻¹, and it can reach as high as 972.8 F g⁻¹ even at 20 A g⁻¹. Moreover, the hierarchical Ni(OH)₂-MnO₂ hollow spheres also take remarkable rate capability and superior cycling durability (only 11.5% capacitance reduction over 5000 cycles at 15 A g⁻¹). We envision that this work not only explores a promising electrode material for supercapacitors, but also provides an alternative avenue to prepare hollow structures.

Keywords: Ni(OH)₂-MnO₂; hollow structures; Electrode materials; supercapacitors



Scheme 1. Schematic of the synthesis process for Ni(OH)₂-MnO₂ hollow sphere.

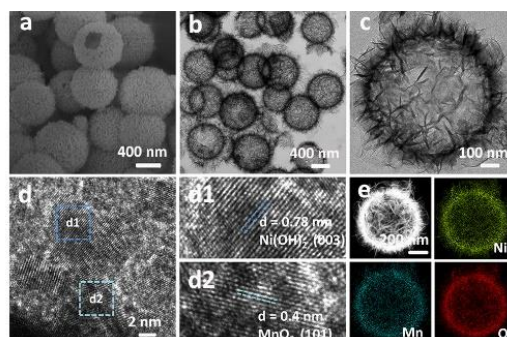


Fig. 1. (a, b) FESEM, (c) TEM and (d) HRTEM images of the Ni(OH)₂-MnO₂ hollow sphere; (e) STEM and elemental mapping images of Ni(OH)₂-MnO₂ hollow sphere.

Coordination driven self-assembly of Russian Doll and other topological complicated complexes

陈甜^{1,2}, 张婷婷¹, 党理龙^{1,*}, 马录芳^{1,2}

¹ 洛阳师范学院化学化工学院, 洛阳, 471934

² 郑州大学化学与分子工程学院, 河南郑州, 450001

*E-mail: danglilong8@163.com

摘要

复杂的超分子配位化合物的设计和合成因其精细的拓扑结构和潜在的应用前景而成为人们所研究的热点。然而, 复杂的缠绕特性对复杂的拓扑结构的构造提出了一个巨大的挑战。到目前为止, 由于尺寸和空间效应的难设计性, 含有三种大环化合物的配位 Russian Doll 仍未被报道。通过配位驱动的自组装策略, 将蒽基吡啶配体 **L1** 和 Cp*Rh 构建块 **E1** 与共轭平面结合, 成功构建了一个新的 Russian Doll 化合物。此外, 蒽基吡啶配体的尺寸调整导致了另外两种不同的拓扑配合物, 一个[2]链烷和一个大环化合物。

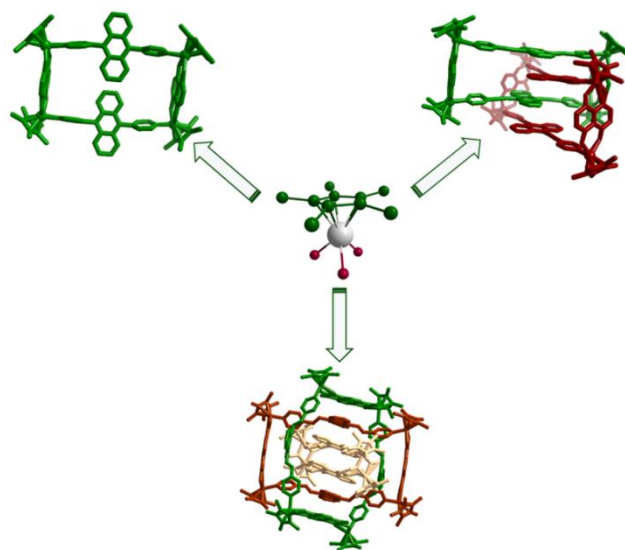


Figure 1 Synthesis of compound **1**, **2**, **3**.

关键词: 大环化合物; [2]catenane; Russian doll; 配位驱动自组装

References

- [1] Dang, L. L.; Li, T. T.; Zhang, T. T.; Zhao, Y.; Chen, T.; Gao, X.; Ma, L. F.; Jin, G. X.* *Chem. Sci.* **2022**, 13, 5130.
- [2] Dang, L. L.; Feng, H. J.; Lin, Y. J.; Jin, G. X.*. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 18946.

碳硼烷 C-取代的芳环/氮杂环化合物的新合成方法开发

杨勇^{a*}, 孙珍珍^b, 申丽坤^a, 余明慧^a, 汪游清^{a, b*}

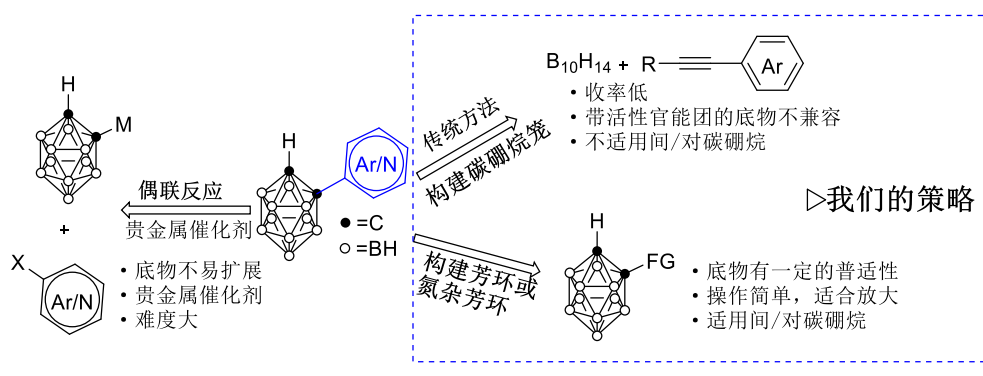
^a 郑州原理生物科技有限公司, 郑州市碳硼烷合成工程技术研究中心, 郑州 450001

^b 河南大学, 河南省天然药物与免疫工程重点实验室, 开封 475004

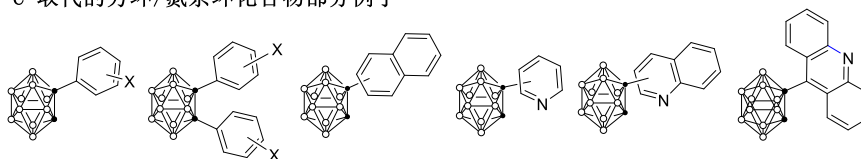
*E-mail: yyong0717@126.com; yqwang@henu.edu.cn

摘要

碳硼烷 ($C_2B_{10}H_{12}$) 是二十面立体笼状结构的硼簇分子, 具有硼含量高、良好的热稳定性和三维立体结构等特点, 应用较为广泛^[1]。其中, 碳硼烷 C-取代芳基化衍生物因含有 π 共轭特征以及刚性和平面结构等特点的芳环, 使其具有显著 AIE 效应和热激活延迟荧光等性质, 并在光学材料和超分子等领域具有潜在应用前景^[2], 然而该类碳硼烷衍生物因现有合成方法存在各种不足, 从而不易规模化制备, 国内无此类产品供应。为了解决碳硼烷 C-取代芳基化衍生物的可操作性和实用性合成问题, 我们作为国内研发和供应碳硼烷产品的核心企业^[3], 遂开展了这方面的研发工作。通过分析可以有三种策略构建该类化合物, 由于偶联反应策略难度大成本高, 因此我们选择了构建碳硼烷笼和构建芳环/氮杂环这两种策略, 在用传统的方法构建碳硼烷笼扩展产品类型的探究中, 发现了一些和文献^[1]报道一致的底物局限性问题, 在此基础上我们进一步通过构建芳环或氮杂芳环合成策略对此类碳硼烷化合物的制备进行了研究, 并取得了一些成果。



C-取代的芳环/氮杂环化合物部分例子



关键词: 硼簇分子; 碳硼烷; 芳基化; 氮杂芳环; 合成

参考文献

[1] a) Grimes, R. N. *Carboranes*, Academic Press, London, **2016**; b) 赵薇佳, 贺嘉俊, 芦昌盛, *大学化学*, **2019**, 34, 39.

[2] a) Furue, R.; Nishimoto, T. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 7171; b) Ochi, J.; Tanaka, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 9841.

[3] a) 杨广远, 汪游清等. CN213493591, **2021**; b) 武小军, 汪游清等. CN112358491, **2020**; c) 武小军, 杨勇等. CN110283194, **2019**; d) 杨勇, 申丽坤等. CN107522725, **2017**.

化学环境调控的能源催化材料

张佳楠*

郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州, 130012

* E-mail: zjn@zzu.edu.cn

摘要

自 1964 年 Jasinski 等人第一次发现大环化合物酞菁类过渡金属能够催化氧还原反应 (ORR) 以来, 各种非贵金属催化剂 (NPMCs) 包括过渡金属氮化物和碳化物、金属氧化物、过渡金属掺杂的导电高分子和过渡金属-杂原子-碳 (TM-H-C) 体系等催化材料被相继报道。其中, TM-H-C 体系材料 (TM = Fe、Co、Mn 等过渡金属; H = N, P, S 等杂原子; C 为碳材料) 被认为是目前最有发展前景能源电催化剂, 但其真正的电催化机理仍有争议。报告人将利用表面化学和几何结构限域等手段, 在过渡金属-杂原子-碳 (TM-H-C) 体系催化剂框架下, 建立碳限域结构的多尺度构筑方法, 研究限域结构对原子级、原子簇级、粒子级等不同层次催化活性位电子结构的制约机制, 提出能级结构、空穴结构、电子自旋态等电子结构^[1,2]的调制策略, 成功实现了过渡金属-杂原子-碳 (TM-H-C) 体系催化剂在强酸、强碱、高温等苛刻条件下的催化体系 (燃料电池^[3]、电解水、氮还原、钠离子电池中 SEI 膜催化形成等) 中具有高活性、高稳定性和高性价比的“三高”型能源催化剂。基于这一概念, 着重提出铁基活性中心的电子自旋结构调控机制, 为高效低成本非贵金属催化剂在能源催化、热催化等其他相关领域应用拓宽新的设计思路。

关键词: 限域催化, 电催化材料, 自旋态调控, 非贵金属催化剂

参考文献

- [1] Xue, D. P.; Cheng, J. Q.; Xia, H. C.; Lu, B. -A.; Yuan, P. F.; Yang, C. -C.; Dong, C. -L.; Zhang, H. Z.; Shi, F. Y., Mu, S. C.; Hu, J. S.; Sun, S. G.; Zhang, J. -N. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 2113191.
- [2] Xia, H. C.; Zan, L. X.; Qu, G.; Tu, Y. C.; Wei, Y. F.; Yu, Y.; Dong, H. L.; Hu, Y. F.; Deng, D. H.; Zhang, J. -N. *Energy Environ. Sci.* **2022**, 15, 771
- [3] Yang, G. G.; Zhu, J. W.; Yuan, P. F.; Hu, Y. F.; Qu, G.; Lu, B. -A.; Xue, X. Y.; Hu, J. S.; Mu, S. C.; Zhang, J. N. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 1734

介绍: 张佳楠, 郑州大学材料科学与工程学院教授, 博士生导师, 教育部长江学者青年奖励计划。近几年, 围绕能源催化材料化学方向以第一或通讯作者在国际权威学术期刊 *Nat. Commun.*、*Adv. Mater.*、*Energy Environ. Sci.*、*Adv. Energy Mater.*、*ACS Nano*、*Adv. Funct. Mater.*、*ACS Catal.*、*Energy Storage Mater.*、*Nano Energy* 等期刊发表论文 70 篇, ESI 高被引论文 6 篇、热点文章 4 篇, 他引超过 5000 次, 其中最高单篇他引 270 次; 授权国家发明专利 9 件、独著《*Carbon-based Nanomaterials for Energy Conversion and Storage*》。主持国家自然科学基金项目 4 项; 担任高等学校化学学报 (*Chem. J. Chinese. U.*)、InfoMat、电化学、Carbon Energy 青年编委/客座编辑, 河南省化学学会理事, 中国化学会青年委员会委员。2020 年, 获河南省教育厅科技成果一等奖(第二完成人); 2021 年, 获河南省自然科学二等奖 (第一完成人), 第八届郑州市“巾帼科技带头人”

β -酮烯胺类 COF-TpBth 的质子导电性能研究

张帅龙, 左冰涛, 刘博洋, 郭忠铨, 李纲*

郑州大学化学学院 (绿色催化中心), 郑州, 450001

*E-mail: gangli@zzu.edu.cn

摘要

化石能源的大量消耗及其产生的环境污染问题, 迫使人们寻找绿色替代能源。^[1-4] 质子交换膜燃料电池 (PEMFCs) 因其能量转化率高, 近乎零排放等特点备受人们青睐。需设计高效质子导体用作质子交换膜以提高 PEMFCs 的性能^[5-6]。

共价有机框架 (COFs) 凭借其超高比表面积、较大孔径、优异的化学稳定性和热稳定性引发人们广泛的研究兴趣, COF 刚性的骨架结构和优异的稳定性的保证质子可以在其孔道中长期传递, 同时可以根据需求设计带有不同官能团或不同链接单元的特定 COFs^[7-8], 因此, COFs 在质子导电领域的研究具有巨大潜力。为此, 我们以 Tp 和 Bth 作为单体合成了一种 β -酮烯胺类 COF: TpBth, 并对其进行质子导电性能研究 (如图 1a 所示)。

研究表明, 在相同相对湿度下, TpBth 的质子电导率随温度的上升而增大, 在 98% RH 和 100°C 时, 其质子电导率达到了 $2.11 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (如图 1b 所示), 具备一定的温度依赖性。

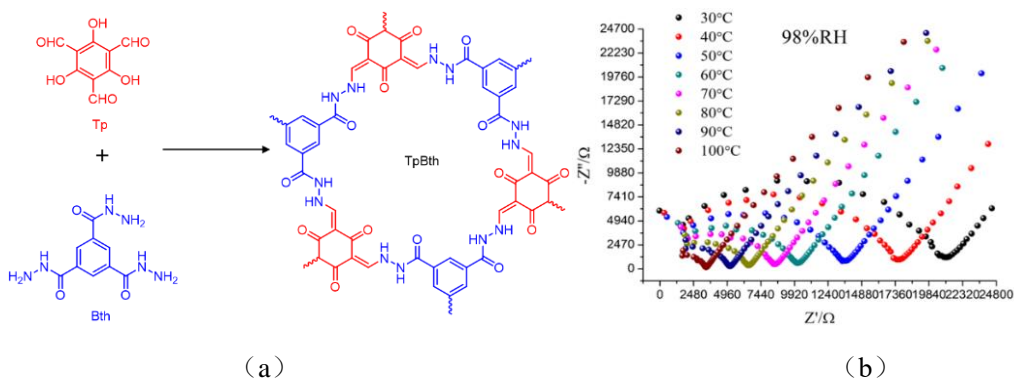


图 1 (a) TpBth 的合成路线图; (b) TpBth 在 98% RH 和 30-100°C 条件下的阻抗图

关键词: 共价有机框架; 质子导电

参考文献

- [1] Liu, Y. R.; Chen, Y.-Y.; Zhuang, Q.; Li, G. Recent advances in MOFs-based proton exchange membranes. *Coordin. Chem. Rev.* **2022**, *471*, 214740.
- [2] Guo, Z. C.; Shi, Z. Q.; Wang, X. Y.; Li, Z. F.; Li, G. Proton conductive covalent organic frameworks. *Coordin. Chem. Rev.* **2020**, *422*, 213465.
- [3] Feng, J. Y.; Yu, S. H.; Guo, K. M.; et al. *Polyhedron*, **2019**, *169*: 1-7.
- [4] Afrin, U.; Mian, M. R.; Otake, K.; et al. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*: 1086-1091.
- [5] Liu, R. L.; Wang, D. Y.; Shi, J. R.; et al. *Coordin. Chem. Rev.* **2021**, *431*: 213747.
- [6] Zhou, B.; Le, J. B.; Chen, Z. Y.; et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*: 8198-8205.
- [7] Bagheri, A. R.; and Aramesh, N. *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*: 1116-1132.
- [8] Guo, Z. C.; You, M. L.; Wang, Z. J.; Li, Z. F.; Li, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*, 15687-15696.

Hf-MOF 后修饰产物的质子导电性能研究

庄琦, 陈鑫, 靳奕鑫, 左帅武, 李纲*

郑州大学化学学院 (绿色催化中心), 郑州, 450001

*E-mail: gangli@zzu.edu.cn

摘要

自 1979 年首次报道了用于质子导电的 MOFs 以来^[1], 在此方面的相关研究日益增加, 截止到目前, 研究者们已经陆续地报道了大量 MOFs 在质子导电领域的应用^[2-5]。受 Hf 基 MOFs 特殊的结构刚性和固有的多孔结构吸引, 我们根据文献^[6]制备了 Hf-UiO-66-(OH)₂, 并对其进行了化学修饰^[7]得到产物 SA-2 (如图 1 所示合成流程)。对 SA-2 的各种表征显示: SA-2 具有良好的热稳定性和水/酸碱稳定性, 另外对水蒸气具有一定的吸附能力, 有助于我们进行质子导电性能测试。测试结果显示: SA-2 的电导率与温度和湿度呈正相关, 在 98 % RH 和 100 °C 时达到最大值 $1.23 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。(图 2)

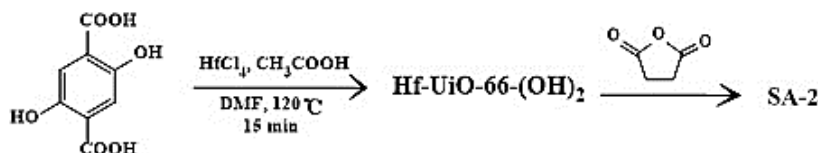


图 1. UiO-66-Hf 后修饰反应流程图

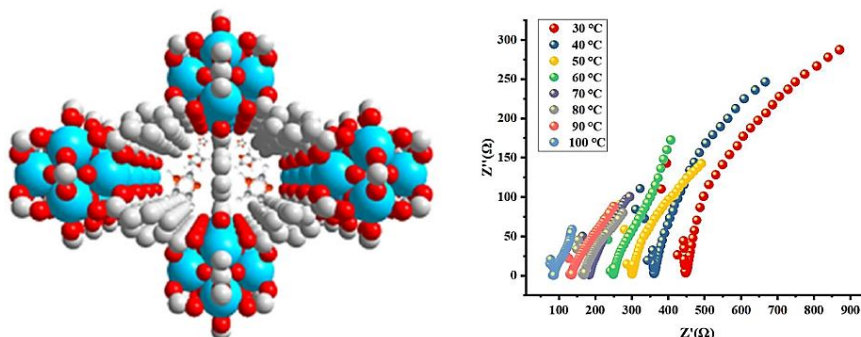


图 2. UiO-66-Hf 后修饰产物结构示意图 (左) 及在 98% RH 下的 Nyquist 图 (右)

关键词: MOFs; UiO-66-Hf; 质子导电

参考文献

- [1] Kanda, S.; Yamashita, K.; Ohkawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 3296-3301.
- [2] Han, B. X.; Jiang, Y. F.; Sun, X. R.; et al. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 432, 213754.
- [3] Xie, X. X.; Yang, Y. C.; Dou, B. H.; et al. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 403, 213100.
- [4] Kang, L. L.; Xue, M.; Liu, Y. Y.; et al. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 452, 204301.
- [5] Liu, Y. R.; Chen, Y.-Y.; Zhuang, Q.; Li, G. *Coordin. Chem. Rev.* **2022**, 471, 214740.
- [6] He, T.; Xu, X. B.; Ni, B.; et al. *Nanoscale*, **2017**, 9, 19209-19215.
- [7] Gao, C. H.; Bai, J.; He, Y. T.; et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 13735-13741.

Hf-UiO-66-NO₂的质子导电性质研究

乔金琪, 邢晨, 陈鑫, 李纲*

郑州大学化学学院 (绿色催化中心), 郑州, 450001

*E-mail: gangli@zzu.edu.cn

摘要

在沼气、太阳能、风能、氢能等众多可再生能源中, 氢能因其能量密度高、反应产物仅为水、来源广泛等优势而受到广泛关注^[1], 特别是质子交换膜燃料电池 (PEMFCs) 的迅速发展, 极大地促进了氢能在交通运输业中的应用^[2,3]。

金属有机框架(MOF)由于其结构的可设计性、可修饰性等特点, 使得其在催化, 传感, 分离, 吸附, 导电等领域有广泛的应用价值^[4]。近年来, 金属有机框架在质子传导领域得到了越来越多的关注。Hf 基 MOFs 具有的超高稳定性、大的孔隙率, 使其在质子传导领域大有可为^[5,6]。为此在文献^[7]的基础上通过溶剂热法合成了 Hf-UiO-66-NO₂。在 60 °C下, 随着湿度的增加, Hf-UiO-66-NO₂的 σ 值从 68% RH 的 $3.42 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 到 1.37 $\times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (如图 1 所示)。随后, 我们在固定湿度、变化温度的条件下探讨 Hf-UiO-66-NO₂ 质子传导能力与温度的关系。在 98% RH, 30 °C下质子电导率随着温度的升高由 $4.75 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 到 100 °C下 $8.94 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。 E_a 值在 68% RH 时为 0.46 eV, 在 98% RH 时为 0.90 eV, 显示出明显的变化。

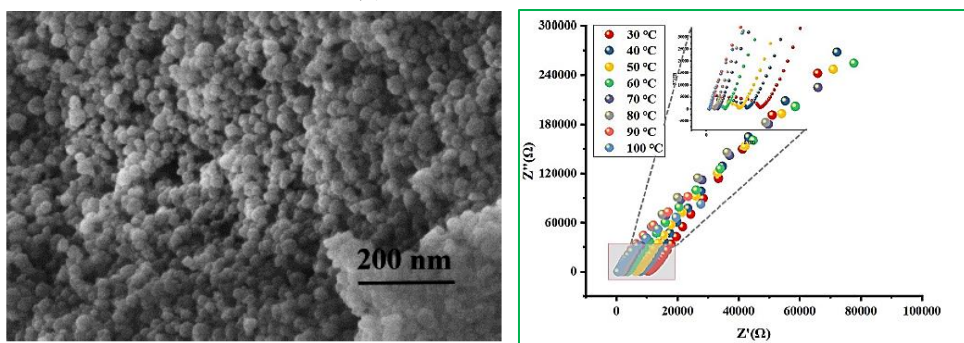


图 1 Hf-UiO-66-NO₂ 产品外观 (左) 及其在 98%RH 下的尼奎斯图 (右)

关键词: 金属有机框架, UiO-66, 质子导电

参考文献

- [1] Liu, Y. R.; Chen, Y.-Y.; Zhuang, Q.; Li, G. *Coordin. Chem. Rev.* **2022**, *471*, 214740.
- [2] Xie, X. X.; Yang, Y. C.; Dou, B. H.; et al. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *403*, 213100.
- [3] Santanu, C.; Shyam C P.; Dae W L.; Kazuya O.; Aran P.; Hiroshi K.; Madhab C D. *ACS Materials Lett.* **2020**, *2*, 1343-1350.
- [4] Liu, R. L.; Liu, Y. R.; Yu, S. H.; Yang, C. L.; Li, Z. F.; Li, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 1713-1722.
- [5] Suksaengrat, P.; Amornkitbamrung, V.; Srepusharawoot, P. *Chinese J. Phys.* **2020**, *64*, 326-332.
- [6] García-García, P.; Corma, A. *Isr. J.Chem.* **2018**, *58*, 1062-1074.
- [7] Marshall, R. J.; Hobday, C. L.; Murphie, C. F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 6955-6963.

p-n 异质结复合材料 g-C₃N₄/CoNi_xS_y 的制备及其超级电容性能研究

王雪兆* , 李玉玲, 张玲丽
郑州工程技术学院 化工食品学院, 郑州, 450002
* E-mail: xzhwang126@126.com

摘要

超级电容器因其高功率密度、长循环寿命等优点, 被广泛应用于电动汽车、智能电网、新能源技术等领域^[1]。然而, 低能量密度仍然是超级电容器在实际应用中面临的最大挑战^[2]。通过构建 p-n 异质结界面, 产生内建电场, 增强复合材料表面/界面的电荷转移能力, 为提高超级电容器电化学储能性能提供了一种新的策略^[3]。因此, 我们通过一步溶剂热法得到一种三维(3D)海胆状的 g-C₃N₄/CoNi_xS_y 异质结微球, 使 n 型半导体 g-C₃N₄ 与 p 型半导体 CoNi_xS_y 复合形成 p-n 异质结, 并在界面间形成内建电场, 这显著提高该复合材料的电荷转移能力。同时, 多孔的三维海胆结构有利于电解质的扩散。得益于 p-n 异质结和 3D 海胆样微球结构的协同优势, g-C₃N₄/CoNi_xS_y 表现出高的储能性能, 当电流密度为 1 A g⁻¹ 时, 其比容量可达 1029 C g⁻¹。

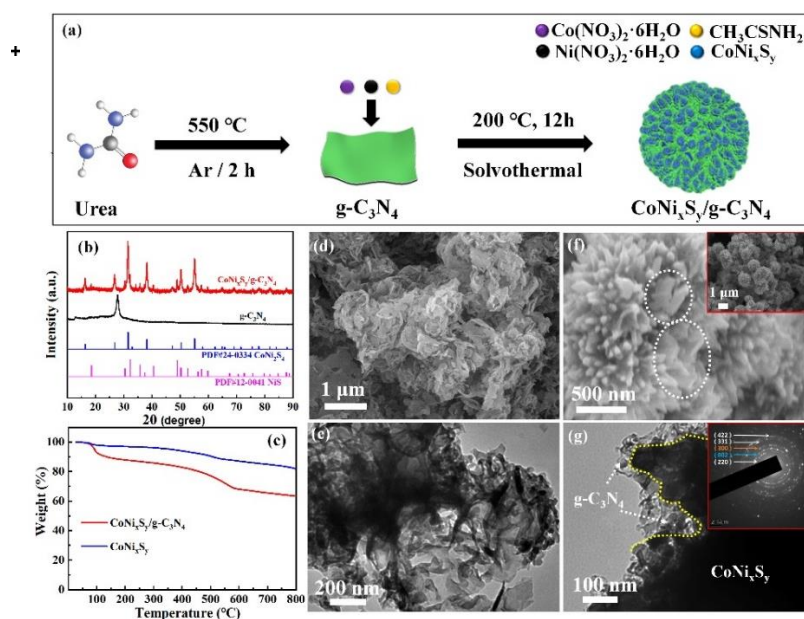


图1 g-C₃N₄/CoNi_xS_y 复合材料: (a)合成示意图; (b)XRD; (c)TG; (d-f) SEM; (e-h) TEM
关键词: g-C₃N₄, p-n 异质结, 内建电场, 超级电容器

参考文献

- [1] Y. Balali, S. Stegen, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2021**, 135, 110185.
- [2] P. Kulkarni, S.K. Nataraj, R.G. Balakrishna, D.H. Nagaraju, M.V. Reddy, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 22040-22094.
- [3] (a) J. Kavil, P.M. Anjana, P. Periyat, R.B. Rakhi, *Sustain. Energ. Fuels*, **2018**, 2, 2244-2251.; (b) Shi, Dong, *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32, 2108843.

一种多酸基无机-有机杂化材料的合成及质子导电性能研究

伦会洁, 李备蓓, 吴雯雯, 王孟孟, 李亚敏*, 党东宾, 柏葵*

河南省多酸化学实验室, 河南大学化学化工学院, 河南开封, 475000

*E-mail: liyamin@henu.edu.cn; baiyan@henu.edu.cn

摘要

多酸基无机-有机杂化材料具有结构可设计性和功能可调性, 其优越的物理和化学性质引起了人们的广泛关注。将多酸与氮杂环配体相结合构筑的无机-有机杂化材料, 可以提供多种质子传递位点, 是一类良好的质子导电材料^[1-3]。本文选用 Keggin 型 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和氮杂环配体 1,3-bis(4H-1,2,4-triazole-4-yl) benzene (btb) 为原料, 合成了化合物 $\{[\text{Fe}_2(\text{btb})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**)。X-射线单晶衍射表明, 双核单元 Fe_2N_4 通过 btp 配体连接形成二维层状结构, $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 阴离子通过与金属离子配位悬挂在二维层上 (图 1a)。化合物 **1** 具有良好的水稳定性, 质子导电测试表明在 98% 相对湿度 (RH) 和 358 K 条件下, 其质子电导率为 $1.26 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (图 1b)。

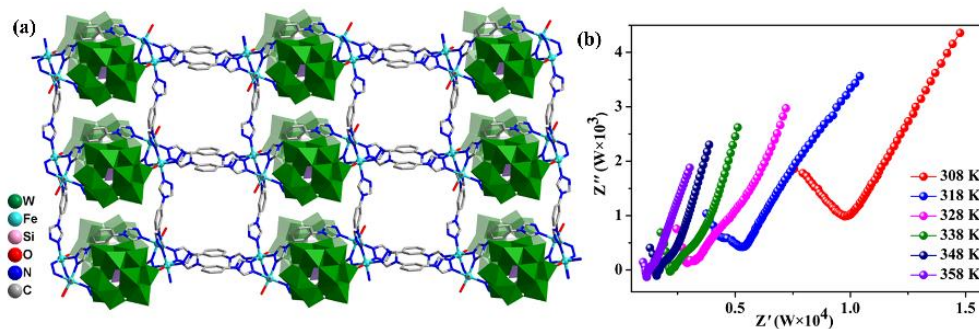


图 1 (a) **1** 的结构图; (b) 在 98% RH, 308–358 K 的 Nyquist 曲线

关键词: 质子导电; 多酸; 无机-有机杂化材料

参考文献

- [1] Chen, L.-L.; Wu, Y.-Y.; Wu, W.-W.; Wang, M.-M.; Lun, H.-J.; Dang, D.-B.; Bai, Y.; Li, Y.-M. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 8629.
- [2] Zhang, R.-T.; Xiao, H.-P.; Li, Z.; Wang, M.; Xie, Y.-F.; Ye, Y.-D.; Li, X.-X.; Zheng, S.-T. *CrystEngComm* **2021**, *23*, 2973.
- [3] Luo, Y.-H.; Yi, L.-Q.; Lu, J.-N.; Dong, L.-Z.; Lan, Y.-Q. *CrystEngComm* **2018**, *20*, 6077.

二维 MOF 复合纳米片用于光动力/银离子释放协同抗菌

赵信硕, 侯艾娣, 周战*, 马录芳*

洛阳师范学院 化学化工学院, 洛阳

E-mail: zhouzhan@lynu.edu; mazhuxp@126.com

摘要

基于二维金属有机框架(MOF)纳米片的功能型二维复合材料具有广泛的应用前景。^[1-3]在此,我们报道了一种银纳米颗粒(Ag NP)修饰的二维卟啉 MOF 纳米片(Ag/Co-TCPP NSs)的合成,并详细考察其光动力/银离子协同抗菌。在 660 nm 激光照射下,Ag/Co-TCPP NSs 局部产生单线态氧($^1\text{O}_2$),促进 Ag NPs 部分降解,持续释放有毒的 Ag^+ ,实现协同杀菌效果。通过平板计数,生长曲线以及细菌的形态观察等方法验证了 Ag/Co-TCPP NSs 的抗菌效果,发现 Ag/Co-TCPP NSs 对革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌)和革兰氏阴性菌(大肠杆菌)均表现出优异的抗菌性能。这种利用原位负载金属纳米粒子实现二维 MOF 复合纳米片制备的有效策略为拓宽 MOF 的多种应用提供了指导,并有助于开发新型智能金属基抗菌纳米材料。

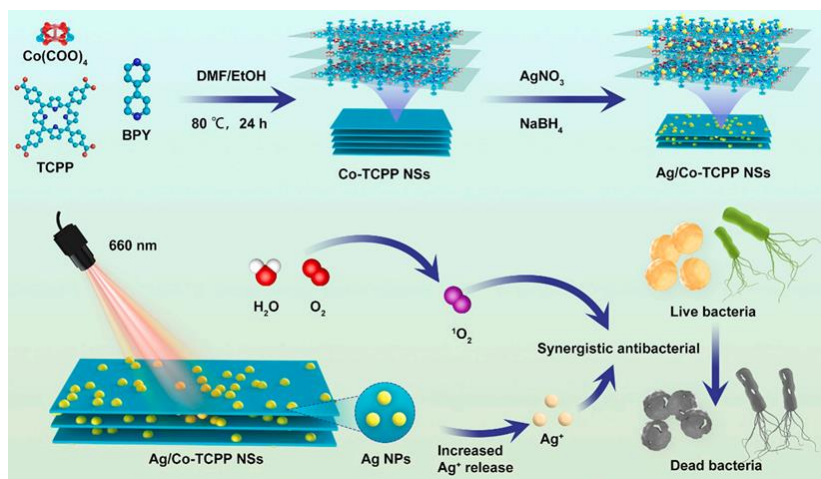


图 1 通过溶剂热和 NaBH_4 还原制备二维 MOF 复合纳米片 Ag/Co-TCPP NSs

关键词: 二维 MOF 纳米片, 银纳米粒子, 光动力, 抗菌

参考文献

- [1] Nie, X.-L.; Wu, S.-L.; Huang, F.-L.; Li, W.; Qiao, H.; Wang, Q.-Q.; Wei, Q.-F. *Chem. Eur. J.* **2021**, 416, 129072.
- [2] Qin, Z.-J.; Zheng, Y.-K.; Wang, Y.-H.; Du, T.-Y.; Wang, X.-M.; Jiang, H. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 49, 214218.
- [3] Li, R.; Chen, T.-T.; Pan, X.-L. *ACS Nano.* **2021**, 11, 3808-3848.

一种蒽衍生物类蓝光材料的合成、性能及电致发光器件

孙晓娟, 田云飞, 王志强*

洛阳师范学院 化学化工学院, 洛阳, 471934

*E-mail: wzq197811@lynu.edu.cn

摘要

有机发光二极管 (OLED) 具有功耗低、亮度高、响应快、轻薄、柔性好等优点, 是最具应用前景的第三代显示技术。^[1]对于全彩 OLED, 红、绿、蓝三基色发光材料必不可少。^[2]相比于绿光和红光材料, 蓝光材料由于能带较宽, 其电致发光性能仍有待进一步提高。^[3]本文中, 我们将报道一种新的蒽衍生物类蓝光材料 2-叔丁基-9,10-二(2-联苯基苯基)蒽 (TBPA) 的合成与性能。该材料具有非共面的分子结构, 能够发射高效率的蓝光, 并且表现出了较高的热稳定性。利用 TBPA 作为发光层材料制备的非掺杂型蓝光 OLED 获得了较高的电致发光性能, 最大外量子效率 (EQE_{max}) 为 3.13%, CIE 色坐标为 (0.15, 0.06), 开启电压 (V_{on}) 为 3.1 V。

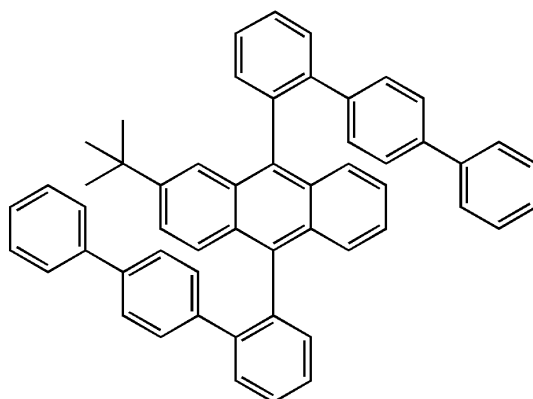


图 1 蒽衍生物类蓝光材料 TBPA

关键词: 蒽衍生物, 蓝光, 电致发光, OLED

参考文献

- [1] Tao, P.; Miao, Y.; Wang, H.; Xu, B.; Zhao, Q. *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1531.
- [2] Yang, X.; Xu, X.; Zhou, G. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 913.
- [3] Xu, Z.; Tang, B. Z.; Wang, Y.; Ma, D. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 2614.

Co₉S₈/Ni₃S₂ 纳米复合结构的设计合成及储能特性研究

朱琳*, 张淼, 崔柯荧, 杜卫民*

安阳师范学院 化学化工学院, 安阳, 455000

* E-mail: zhulin1231989@163.com; dwmchem@163.com

摘要

过渡金属硫化物还具有较高的电化学活性、较低的电负性和良好的导电性,除了在催化加氢、太阳能、传感器、锂离子电池等领域有着广泛的研究和应用以外,也是超级电容器电极材料的理想候选者^[1, 2]。本工作以廉价易得的泡沫镍为镍源和基底,以六水硝酸钴和硫脲为原料,采用简易的一锅水热法,制得纳米复合结构 Co₉S₈/Ni₃S₂@NF。并对其进行了全面表征和电化学测试。该复合结构是花瓣形片状结构,更易显露丰富的活性位点,从而促进电荷的传输和转移。在 3 mol dm⁻³KOH 电解质中,该材料在 1 A g⁻¹ 时达到了最佳电容 2977 F g⁻¹,即使在大电流密度 6 A g⁻¹ 时,也能显示出 1463 F g⁻¹ 的电容。测试结果显示该纳米级复合结构具有优秀的循环稳定性,展现出优异的超级电容器适用性性能。这些结果表明 Co₉S₈/Ni₃S₂@NF 作为超级电容器的电极材料具有巨大的应用潜力。

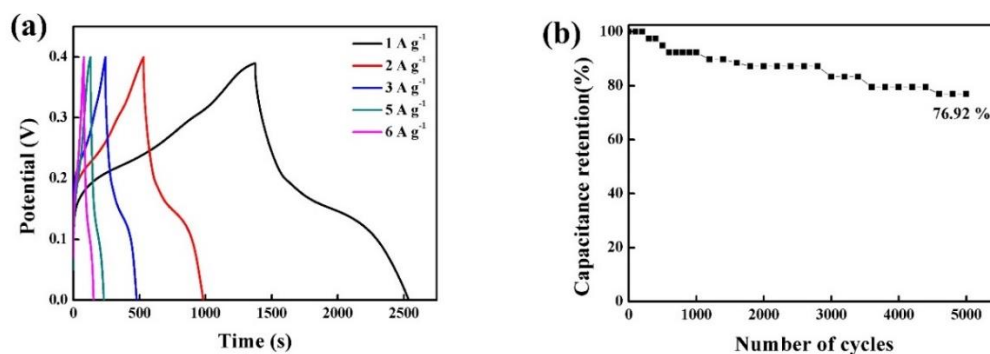


图 1. (a)Co₉S₈/Ni₃S₂@NF 在不同电流密度下的 GCD 曲线图(b) Co₉S₈/Ni₃S₂@NF 复合结构连续充放电 5000 次的循环图

关键词: Co₉S₈, 纳米复合结构, 水热反应

参考文献

- [1] Zhu, L.; Liu, X.; Du, W.; Fu, J.; Yang, X.; Chai, X.; Guo, W.; Shuang, P.; Zhang, Y.; Zhang, Y. *J. Alloys Compd.* **2022**, 925: 166696.
- [2] Rama Raju, G. S.; Pavitra, E.; Nagaraju, G.; Sekhar, S. C.; Ghoreishian, S. M.; Kwak, C. H.; Yu, J. S.; Huh, Y. S.; Han, Y.-K. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6 (27): 13178-13190.

一例基于手性小分子 L-乳酸合成的 MOFs 及其光致发光性能研究

张坤^{1,2}, 高鹏富², 刘晖^{1,2}, 任丹丹^{1,2}, 吴亚盘^{1*}, 马录芳^{1,2*}, 傅红如^{1,2*}

¹ 三峡大学材料与化工学院, 湖北宜昌, 443002

² 洛阳师范学院化学化工学院, 河南洛阳, 471934

*E-mail: hongrufu2015@163.com; wyapan2008@163.com; mazhuxp@126.com

摘要

金属-有机框架材料 (Metal-organic frameworks, 简称 MOFs) 作为一种新型的无机-有机杂化多孔材料, 具有结构多样性、超大的比表面积和孔体积、可调的孔径和良好的化学稳定性等优点, 因此在气体吸附分离、多相催化和传感等广泛应用中发挥着重要作用^[1]。具有光致发光特性的 MOFs 因其独特的构筑模式、可调控的发光颜色和发光位点, 不仅在显示和照明领域显示出巨大的潜力, 还在荧光检测和生物成像等方面表现出了优异的性能^[2-3]。本文以手性小分子 L-乳酸和 1,2,4,5-四吡啶基苯作为有机配体, 与 Zn^{2+} 配位合成了一例新型 MOFs, 而且, 其具有优良的光致发光性能。荧光传感实验结果表明, 此例对于硝基爆炸物苦味酸 (TNP) 的识别具有优异的选择性和灵敏度。因此, 该 Zn-MOF 在快速识别检测 TNP 方面具有潜在的应用价值。

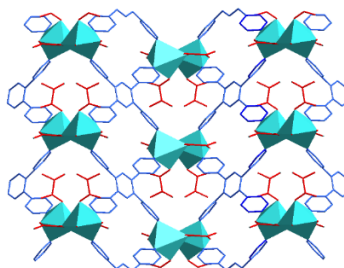


图 1 3D structure along the c-axis.

关键词: 金属-有机框架材料 (MOFs); 光致发光; 传感

参考文献

[1] Fu, H.; Wang, N.; Wu, X.; Li, F. *Advanced Optical Materials* **2020**, 8, 2000330.

[2] Chen, J.; Chen, H.; Wang, T.; Li, J. *Analytical chemistry* **2019**, 91, 4331-4336.

[3] Fu, H.; Yan, L.; Wu, N.; Ma, L. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, 6, 9183-9191.

A Case of MOFs Synthesized and Photoluminescence Properties Based on Chiral Small Molecule L-lactic Acid

Kun Zhang^{1,2}, Pengfu Gao², Hui Liu^{1,2}, Dandan Ren^{1,2}, Yapan Wu^{1*}, Lufang Ma^{1,2*}, Hongru Fu^{1,2*}

¹ College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang, 443002.

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Luoyang Normal University, Luoyang, 471934.

MnS@C 纳米立方体用于钠离子电池负极的储能研究

刘璐, 刘思含, 刘琼, 胡雪波, 张钰, 李超*

信阳师范学院 化学化工学院, 信阳, 464000

*E-mail: lichao98.3.6@163.com

摘要

硫化锰 (MnS) 由于具有高理论比容量和成本低廉等优势, 已经成为钠离子电池潜在的高效负极材料^[1]。然而, 复杂的制备流程和循环寿命短等缺点限制了其在钠离子电池领域中的广泛应用^[2]。众所周知, 碳材料具有良好的循环稳定性, 将比容量高的 MnS 与循环稳定性好的碳材料复合, 以实现两种材料性能的优势互补, 可以有效改善上述问题。本研究首先采用温和的一步水热反应制备了 MnCO₃ 纳米立方体前驱体, 随后采用高温硫化策略将 MnCO₃ 纳米立方体前驱体转化为 MnS@C 纳米立方体电极材料。本研究中所制备的 MnS@C 纳米立方体负极材料表现出了良好的循环稳定性和优异的倍率性能, 首次库伦效率为 72.6%, 在 0.1 A g⁻¹ 的恒电流密度下循环 100 圈后, 比容量为 403.6 mAh g⁻¹, 电极材料的容量保持率为 87.2%, 库伦效率接近 100%。此外, 即使在大电流密度时 (10 A g⁻¹), 该负极材料的比容量仍高达 249.8 mAh g⁻¹。此优异的电化学性能表明本研究中所制备的 MnS@C 纳米立方体负极材料在钠离子电池中具有潜在的应用前景。

关键词: MnS 纳米立方体; 负极材料; 库伦效率; 钠离子电池

参考文献

[1] Zhang, N.; Li, X.; Hou, T.; Guo, J.; Fan, A.; Jin, S.; Sun, X.; Cai, S.; Zheng, C. *Chinese Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1221-1225.

[2] Lan, D.; Zhao, Y.; Liu, Y.; He, W.; Zhu, N.; Cui, J. *J. Alloys Comp.* **2022**, *912*, 165083.

基于手性小分子 D-扁桃酸的金属有机框架的构筑及发光性能研究

任丹丹^{1,2}, 刘晖², 张坤², 高鹏富², 傅红如^{2*}, 李东升^{1*}, 马录芳^{2*}

¹三峡大学材料与化工学院, 宜昌, 420500

²洛阳师范学院化学化工学院, 洛阳, 471934

*E-mail: hongrufu2015@163.com, lidongsheng1@126.com, mazhuxp@126.com

摘要

^[1]金属-有机框架 (Metal-organic frameworks), 简称 MOFs, 由金属离子或团簇和有机配体通过配位键自组装而成。^[2]由于其具有大的孔道结构、高密度的活性位点、多功能的有机配体等特点, 在选择性吸附分离、发光、光催化领域表现出优异的性能, 从而备受关注, 引起了学者们广泛的研究。^[3]发光材料因具有响应速度快、灵敏度高以及可视性强等优点在传感领域广泛应用。我们用 D-扁桃酸与 1, 4-二(4-吡啶-4-基) 甲基苯合成了一例具有良好荧光性能的新型 MOFs (Cd-MOF), 且其孔隙率高达 44.5% (图 1), 荧光传感实验表明, 其可以高灵敏度检测有机小分子客体。

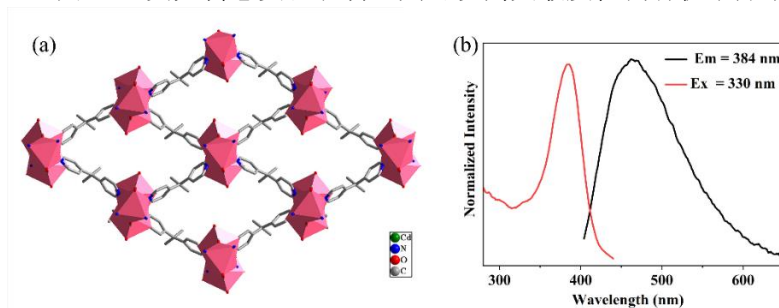


图1 3D structure (a) and fluorescence spectroscopy (b) of Cd-MOF.

关键词: 金属有机框架 (Metal-organic frameworks); 荧光; 高灵敏度

参考文献

- [1] Fu, H.; Wang, N.; Wu, X.; Li, F. *Advanced Optical Materials* **2020**, 8, 2000330.
- [2] Chen, J.; Chen, H.; Wang, T.; Li, J. *Analytical chemistry* **2019**, 91, 4331-4336.
- [3] Fu, H.; Yan, L.; Wu, N.; Ma, L. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, 6, 9183-9191.

Construction and Luminescence Properties of Metal Organic Frameworks Based on Chiral Small Molecule D-mandelic Acid

Dandan Ren¹, Hui Liu², Kun Zhang², Pengfu Gao², Hongru Fu^{2*}, Dongsheng Li^{1*}, Lufang Ma^{2*}

¹ College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang, 420500.

² College of Chemistry and Chemical Engineering, Luoyang Normal University, Luoyang, 471934.

^[1] Metal organic frameworks (MOFs) are self-assembled by metal ions or clusters and organic ligands through coordination bonds. ^[2] Because of its large pore structure, high-density active sites, multifunctional organic ligands and other characteristics, it has shown excellent performance in the fields of selective adsorption separation, luminescence and photocatalysis, which has attracted much attention and caused extensive research by scholars. ^[3] Luminescent materials are widely used in the sensing field because of their fast response speed, high sensitivity and strong visibility. We synthesized a new type of MOFs (CD MOF) with good fluorescence performance with D-mandelic acid and 1,4-bis(4-pyridine-4-yl) methylbenzene, and its porosity was as high as 44.5% (Fig. 1), fluorescence sensing experiments show that it can detect small organic molecules with high sensitivity.

Mn/CoO_x 催化剂协同改善赤铁矿光阳极光电化学水分解性能

邢修双*, 任小飞, 曾旭阳, 杜记民*

安阳师范学院 化学化工学院, 安阳, 455000

*Email: xsxing0621@163.com; djm@iccas.ac.cn

摘要

赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)光阳极是光电化学水分解(PEC-WS)最有前途的光阳极材料之一,但其表面反应动力学差和电荷复合严重阻碍了其进一步应用。本研究通过金属-有机骨架(MOF)的高温退火制备了一种双金属 Mn/CoO_x 催化剂,该薄膜被设计为修饰 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的高效催化剂用于 PEC-WS (FTO/Sn@ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Mn/CoO_x)。优化后的 Mn/CoO_x 催化剂含量,FTO/Sn@ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Mn/CoO_x 光阳极在室温下 1.23 V_{RHE} 处光电流密度为 2.66 mA/cm²,高于单金属催化剂 CoO_x (1.43 mA/cm²) 或 MnO_x (1.86 mA/cm²),同时开启电势向阴极方向移动了 0.11 V。机理研究表明, Mn/CoO_x 助催化剂有利于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光阳极的电子转移,获得高氧化状态的 Mn 和 Co 可以提高光生载流子分离效率,降低复合,促进 OH⁻ 转化,协同提高 FTO/Sn@ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Mn/CoO_x 光阳极的 PEC-WS 性能。此外在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面与 Mn/CoO_x 催化剂形成的异质结可进一步提高光生载流子分离效率。这项工作为在光电极上设计和制备双金属催化剂以实现优异 PEC-WS 性能提供了指导方向。

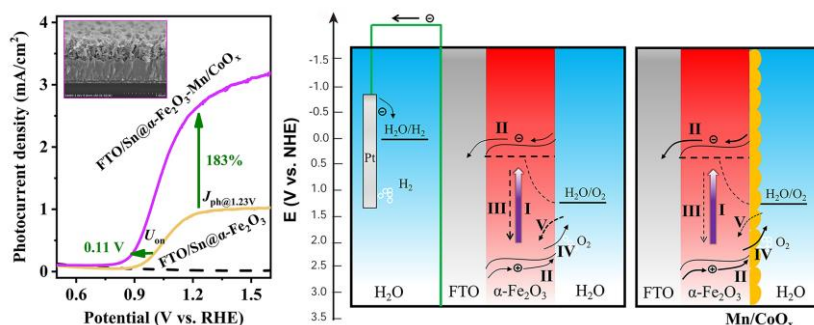


图 1 Mn/CoO_x 催化剂调控赤铁矿光阳极的 PEC-WS 性能。

关键词: 光电化学, 赤铁矿, 助催化剂, 协同效应

参考文献

- [1] a) Suryawanshi, M. P.; Ghorpade, U. V.; Shin, S. W.; Suryawanshi, U. P.; Shim, H. J.; Kang, S. H.; Kim, J. H. *Small*, **2018**, *14*, 1801226. b) Yang, G.; Li, Y.; Pang, H.; Chang, K.; Ye, J. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, *29*, 1904622.
- [2] a) Chen, D.; Liu, Z.; Zhang, S. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2020**, *265*, 118580. b) Xie, B.; Ning, X.; Wei, S.; Liu, J.; Zhang, J.; Lu, X. *Chin. Chem. Lett.*, **2021**, *32*, 2279–2282.
- [3] Tabassum, H.; Guo, W.; Meng, W.; Mahmood, A.; Zhao, R.; Wang, Q.; Zou, R. *Adv. Energy Mater.*, **2017**, *7*, 1601671.

梯度掺杂构建全域内建电场调控赤铁矿光阳极载流子输运

周忠源*, 杨立国, 王芳, 郁有祝, 牛永生*
安阳工学院 化学与环境工程学院, 安阳, 455000
*Email: 20200038@ayit.edu.cn; nys2205@163.com

摘要

光电化学分解水(PEC-WS)作为一种新型太阳能捕获技术,为解决能源短缺问题提供了有效途径。赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)薄膜因化学组成可调、能带可控等特点在 PEC-WS 领域优势凸显,然而较低的光生载流子分离效率阻碍了其进一步应用。^[1]当前构建异质/同质结、晶面工程等手段能形成一定强度的内建电场,被证明可促进载流子分离,但内建电场空间作用范围有待扩大。^[2]本工作提出对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光阳极进行全空间梯度掺杂,构建贯穿整个光阳极的内建电场,以大幅提高光生载流子分离效率。^[3]采用多次生长 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜和高温扩散 Sn 的方式构建梯度掺杂,通过调控 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜厚度获得方向与空间作用范围可控的内建电场,大幅提高光生载流子的分离效率和转移效率,最终大幅提高 PEC-WS 性能(图 1)。本工作阐明了梯度掺杂与 PEC-WS 性能的内在关系,为提高 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜 PEC-WS 性能提供实验基础与理论依据。

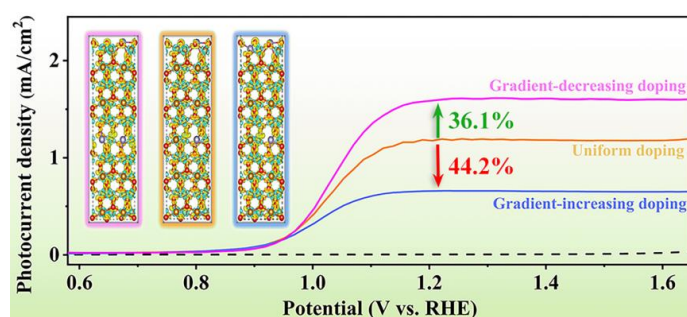


图 1 梯度掺杂构建内建电场调控 PEC-WS 性能。

关键词: 赤铁矿, 光电化学, 梯度掺杂, 内建电场, 载流子输运

参考文献

- [1] a) Gao, Y.; Cheng, F.; Fang, W.; Liu, X.; Wang, S.; Nie, W.; Chen, R.; Ye, S.; Zhu, J.; An, H.; Fan, C.; Fan F.; Li, C. *Natl. Sci. Rev.*, **2021**, *8*, nwaa151. b) Chang, X.; Wang, T.; Zhang, P.; Zhang, J.; Li A.; Gong, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 8356–8359.
- [2] Zhang, H.; Li, D.; Byun, W. J.; Wang, X.; Shin, T. J.; Jeong, H. Y.; Han, H.; Li C.; Lee, J. S. *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, 4622.
- [3] a) Abdi, F. F.; Han, L.; Smets, A. H. M.; Zeman, M.; Dam B.; Krol, R. V. D. *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 2195. b) Liu, P.; Wang, C.; Wang, L.; Wu, X.; Zheng L.; Yang, H. G. *Research*, **2020**, *2020*, 5473217.

双硼桥联梯形分子还原反应研究

石静敏, 高苗苗, 郑阳*, 陈斐*

安阳师范学院 化学化工学院, 安阳, 455000

*E-mail: zhengy2019@126.com; chenf2019@126.com

摘要

双硼桥联梯形分子具有独特的结构特征、分子可设计性和多样性, 已被广泛用于电子传输和电致发光领域, [1]其延伸的共轭和刚性骨架可以极大地稳定氧化还原过程中产生的高活性自由基和离子中间体。[2]基于分子内的螯合反应, 我们合成了苯并噻唑为骨架的双硼桥联梯形分子, 使用碱金属作为给电子源, 尝试稳定并分离相应的逐步还原产物。其中, 一倍还原产物的晶体为紫红色的, 为阴阳离子夹心状堆积。随着单电子的加入, 分子几何构型发生了较大的改变, 由平面构型变成碗状。分子几何构型较大的改变可能会有助于释放分子内部的张力, 从而获得较稳定的自由基阴离子。

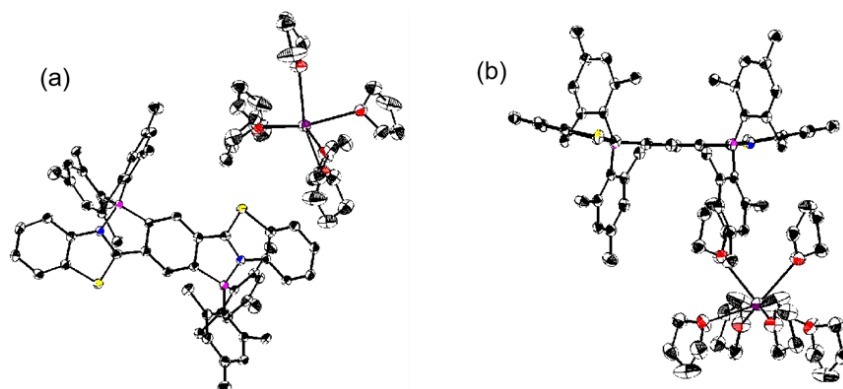


图1 一倍还原产物晶体结构热椭球图

关键词: 双硼桥联梯形分子, 一倍还原产物, 几何构型, 自由基阴离子

参考文献

[1] (a) Cai Z., Lo W. Y., Zheng T., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 10630. (b) Zheng T., Cai Z., Ho-Wu R., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 868.

[2] Ji L., Friedrich A., Krummenacher I., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 15968.

一种镍的 1D 配位聚合物的水热合成、晶体结构和质子导电性

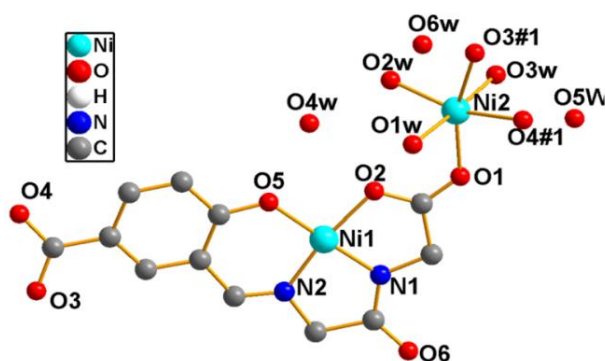
李付安*, 杨维春, 李松田, 李艳岭

平顶山学院化学与环境工程学院, 河南平顶山 467000

*E-mail: lifuanpds@163.com (Li, F.-A.)

摘要

一种镍的单 Schiff 碱 1D 配位聚合物, $[(\text{Ni}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n(\mathbf{1})$, 已经利用水热合成的方法制得, 并通过 X-射线衍射、元素分析、IR 谱、PXRD、热重分析等方法进行了结构表征 (H_4L =甘氨酸二肽缩 3-醛基 4-羟基苯甲酸)。结构解析表明: 配位聚合物 $\mathbf{1}$ 属于单斜晶系, $P2(1)/c$ 空间群。在 $\mathbf{1}$ 中, 每个配体阴离子连接两个 Ni(II)(Ni1, Ni2), Ni2 又配位给两个阴离子配体形成了 1D 链状结构。这些链均沿 b 轴方向分布, 在该方向上没有氢键网络。晶体中氢键网络位于经过外核 Ni2 且平行于 ac 面的一系列平面内。另外, $\mathbf{1}$ 的质子导电性也得到了详细的研究。



关键词: 质子导电, 配位聚合物, 甘氨酸二肽, 单 Schiff 碱配体

参考文献

- [1] Sadakiyo M, Yamada T, Kitagawa H. Proton conductivity control by ion substitution in a highly proton-conductive metal-organic framework [J]. *J Am Chem Soc*, **2014**, 136: 13166~13169.
- [2] O awa H, Sadakiyo M, Yamada T, et al. Proton-conductive magnetic metal-organic frameworks, $\{\text{Nr}_3(\text{CH}_2\text{COOH})\}[\text{Ma IIMb III}(\text{ox})_3]$: Effect of carboxyl residue upon proton conduction [J]. *J Am Chem Soc*, **2013**, 135: 2256~2262.
- [3] O awa H, Sadakiyo M, Otsubo K, et al. Proton conduction study on water confined in channel or layer networks of $\text{LaIIMIII}(\text{ox})_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cr, Co, Ru, La}$) [J]. *Inorg Chem*, **2015**, 54: 8529~8535.

金属-有机框架中电荷传递及光电性能研究

窦昶勋^{1,2}, 田旭珂^{1,2}, 张新娅¹, 杨晓刚^{1,*}

¹ 洛阳师范学院化学化工学院, 洛阳, 471934

² 河南师范大学化学化工学院, 新乡, 453007

*E-mail: yxg2233@126.com

摘要

电荷转移晶态材料由于在光电开关、光电探测、有机发光二极管及太阳能电池等领域的应用受到广泛关注。然而, 电荷转移的研究主要集中于有机半导体和共晶材料, 其在金属-有机框架材料领域的研究相对较少。我们将含配位点的电子给体和电子受体通过配位组装构筑了一系列新型电荷转移金属-有机框架晶态材料。结合实验和理论研究, 我们发现这些材料同时具有高的量子产率和长时发光寿命, 以及优良的光电性能。

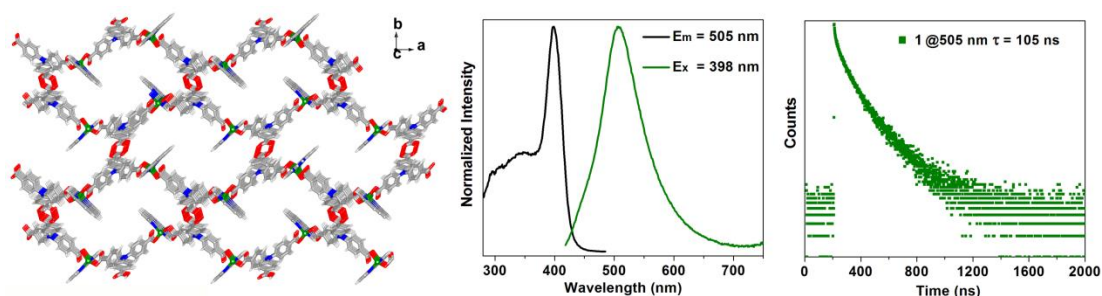


图 1 金属-有机框架的晶体结构和光物理性质.

关键词: 金属-有机框架; 晶态材料; 电荷转移

参考文献

- [1] Yang, X.-G.; Zhai, Z.-M.; Lu, X.-M.; Ma, L.-F.; Yan, D. *ACS Cent. Sci.* **2020**, 6, 1169–1178.
- [2] Yang, X.-G.; Ma, L.-F.; Yan, D. *Chem. Sci.* **2019**, 10, 4567–4572.
- [3] Yang, X.-G.; Lu, X.-M.; Zhai, Z.-M.; Qin, J.-H.; Chang, X.-H.; Han, M.-L.; Li, F.-F.; Ma, L.-F. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 2224–2230.
- [4] Wang, H.-R.; Yang, X.-G.; Qin, J.-H.; Ma, L.-F. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8, 1942–1950.
- [5] Yang, X.-G.; Zhai, Z.-M.; Lu, X.-M.; Qin, J.-H.; Li, F.-F.; Ma, L.-F. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 10395–10399.

Regulating Spin-State Switching by Integrating Polyoxometalate Anion into Spin Crossover System

Jiajia Li (李佳佳), Xiao-Peng Sun (孙肖朋)*, Jingping Wang (王敬平)*, Jingyang Niu (牛景杨)*

Key Laboratory of Polyoxometalate Chemistry of Henan Province

College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, 475004

*E-mail: xpsun@henu.edu.cn, jyniu@henu.edu.cn

Abstract

The development of sensors and memory devices has motivated the study of bistable magnetic materials with spin-state switching capabilities [1-3]. As of today, numerous ligand programmable, guest tuneable and solvent induced spin-crossover (SCO) complexes with characteristic behaviours have been investigated. It is well known that when the SCO-active fragment is positively charged, the associated counter-anions are imperative to isolate the complexes, though they play much wider roles beyond maintaining the electric neutrality. Particularly, the anions own significant influences on the charge distribution and molecular polarity, thereby providing an effective way to regulate SCO property. However, it is still a challenging task to effectively enable the accurate control of SCO property because of the limited number of feasible anions. As a large group of anionic clusters, polyoxometalates (POMs) are composed of the edge- and corner-sharing $\{MO_x\}$ polyhedral with classical V^V , Nb^V , Ta^V , Mo^{VI} or W^{VI} elements, whose sizes, shapes and configurations are controllable. Given the adjustable structures and diverse properties of POMs, we are inspired to integrate POMs into SCO system and leverage the advantages of two components in an individual molecular system. Herein, we report the first successful attempt of regulating the spin-state of $Fe(II)$ ion by integrating POM anions into SCO system.

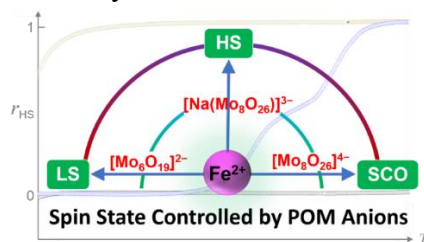


Figure 1 The spin states of $Fe(II)$ ion controlled by POM anions

Keywords: $Fe(II)$ ion; spin state; regulation; polyoxometalate anion

References

- [1] X.-P. Sun, Z. Tang, J. Li, P. Ma, Z.-S. Yao, J. Wang, J. Niu, J. Tao, *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 4240-4245.
- [2] X.-P. Sun, Z. Tang, Z.-S. Yao and J. Tao, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 133-136.
- [3] J.-P. Xue, Y. Hu, B. Zhao, Z.-K. Liu, J. Xie, Z.-S. Yao and J. Tao, *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 3510.

Incorporating Polyoxometalate into Cu(I/II)-triazole Loop: Catalytic Oxidation of Alcohols

Quanzhong Wang (王全忠), Jingyang Niu (牛景杨)*, Jingping Wang (王敬平)*
河南省多酸化学重点实验室, 河南大学化学化工学院, 河南省开封市龙亭区金明大道, 邮编
475004

Henan Key Laboratory of Polyoxometalate Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Henan University, Kaifeng, 475004, Henan, P. R. China

*E-mail: jyniu@henu.edu.cn; jpwang@henu.edu.cn

Abstract

In this work, a new three-dimensional (3D) porous framework $[\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{Cu}_4^{\text{II}}\text{Cl}(\text{trz})_7]-[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**CuW-TRZ**) was successfully prepared by incorporating POMs into Cu(I/II)-triazole loop under hydrothermal method. It was successfully applied to the catalytic oxidation of alcohols. The catalytic results demonstrate high substrate conversion ($> 99\%$) and selectivity ($> 99\%$) under the optimized reaction conditions. During the reaction process, the synergistic effect between Cu(I/II) sites and POM in multifunctional catalysis is beneficial for promoting the oxidation of alcohols. Therein, the presence of abundant Cu ions can advantageously provide abundant metal active sites and Cu sites activate the O-O bond of t-BuOOH (TBHP) and trigger the transformation from TBHP into tert-butyl oxygen (t-BuO•) radical species, and $\{\text{GeW}_{12}\}$ is beneficial for the combination with H^+ , thus displaying a strong Brønsted base catalytic performance and facilitating the smooth progress of the reaction process.

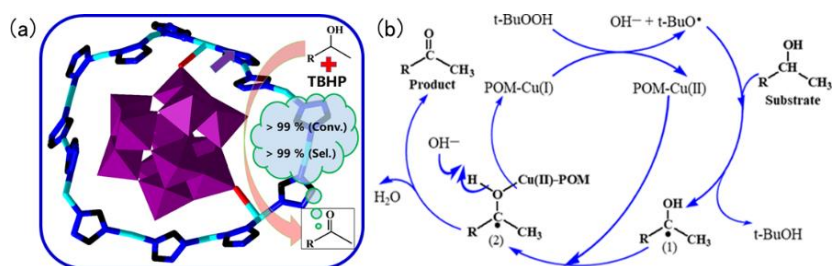


Figure 1 (a) Reaction effect of **CuW-TRZ**; (b) Mechanism for Oxidation of Alcohol Catalyzed by **CuW-TRZ**.

Keywords: Polyoxometalates; Metal-organic Framework; Catalytic Oxidation; Synergistic Effect

References

- [1] Bai, X.; Huang, X.; Wen, L.; Song, N.; Zhang, J.; Yue Zhang, Y.; Zhao, Y. *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 3598-3601.
- [2] Han, Q.; Qi, B.; Ren, W.; He, C.; Niu, J.; Duan, C. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 10007.
- [3] Li, D.; Ma, P.; Niu, J.; Wang, J. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 392, 49-80.

纳米材料对细胞的化学生物学调控

任雪晴, 常毅, 马广磊, 杨晨阳, 杨林, 马晓明*
河南师范大学化学化工学院, 河南省新乡市, 453007
*E-mail: mxm@htu.edu.cn

摘要

生物矿化过程中, 细胞参与调控合成的无机纳米材料, 赋予了其特殊的功能。受此启发, 我们基于活体细胞原位矿化合成无机纳米材料并赋予了细胞新的功能。这种功能化细胞结合了细胞的生物性能以及无机纳米材料的特性, 致使其具有新的生物性能和功能。^[1-4]

我们在前期工作的基础上, 开展了三方面研究: 一是基于微生物细胞内腔原位仿生矿化无机纳米结构, 得到具有胞内无机纳米框架的功能化细胞, 并研究其形成机理以及其对细胞性能和功能的调控。如在酵母细胞内腔原位合成碳酸钙、羟基磷灰石、二氧化硅及硫化镉等纳米结构。这种功能化细胞不仅具有细胞自身的生物性能, 而且被赋予了无机纳米材料的物化性质, 使得其具有在生物光催化及生物医药领域的新功能; 二是基于人体细胞内腔原位仿生矿化无机纳米结构, 研究功能化人体细胞形成机理, 以及其对细胞性能和功能的调控。例如在血红细胞内腔原位仿生合成碳酸钙纳米结构, 得到具有药物载体性能的功能化血红细胞; 三是半导体量子点的仿生合成及其对细胞新功能调控的研究。可控合成了生物体系调控的系列金属氧(硫)化物、单质硅及贵金属量子点/蛋白质复合材料, 研究其形成机理, 揭示了量子点的组成、形貌及粒径对其在光电催化及荧光成像等领域的影响。

研究表明, 利用仿生矿化合成方法, 能够基于细胞原位矿化合成无机纳米材料, 致使细胞具有新的功能, 对理解生物矿化机理和构筑新型活体生物功能材料有着重要的意义。

关键词: 仿生矿化, 活体细胞, 无机纳米结构, 细胞功能调控

参考文献

- [1] Ma X, Yang L*, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50: 7414.
- [2] Chang Y, Ma X*, et al., *Chem. Commun.* **2020**, 56: 5693.
- [3] Cui KQ, Ma X*, et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8, 17439.
- [4] Liu P, Ma X*, Yang L*, et al., *Green Chemistry*, **2022**, 24: 2527.

基于银阳离子和 Nb/W 混金属多酸光催化剂的合成及应用

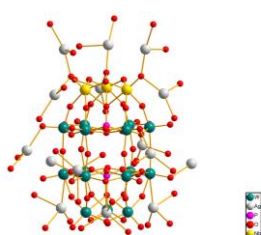
李娜, 代旭升, 黄梦瑶, 李书军*, 陈学年*

河南师范大学化学化工学院, 河南省新乡市, 453007

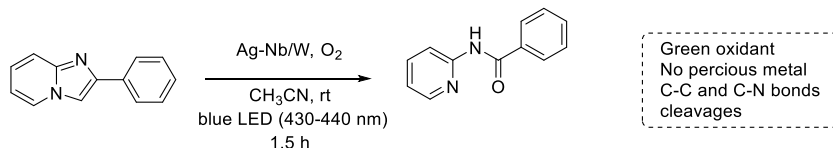
*E-mail: lisj@htu.edu.cn; xnchen@htu.edu.cn

摘要

近年来, 多酸在光催化领域的应用引起了越来越多的关注, 使用过渡金属来修饰混配型多酸能够增强多酸的光催化活性。^[1,2]同时, 化学键的断裂普遍存在于有机物转换之中, 之前的报道中, 通常是在高温、有添加剂等苛刻的条件下才能实现 C-C 键的断裂, 所以能够在温和的条件下实现 C-C 键的断裂尤为重要。^[3,4]本文中, 我们报道了一种基于银阳离子和 Nb/W 混配型多酸的光催化剂 {Ag₉[P₂W₁₅Nb₃O₆₂]·21H₂O (Ag-Nb/W)} (图一), 并用于高效催化 2-苯基咪唑并[1, 2-a]吡啶, 在室温下短时间内实现区域选择性同时断裂 C-C 键和 C-N 键生成 N-(吡啶-2-基)酰胺 (图二), 反应最高获得 80% 的收率, 该催化剂稳定, 循环使用五次后反应收率几乎不变。这进一步说明多酸作为光催化剂在光催化领域具有很大的潜力。



图一 催化剂的结构



图二 催化 2-苯基咪唑并[1, 2-a]吡啶反应

关键词: 多金属氧酸盐, Nb/W 混金属多酸, 光催化氧化

参考文献

- [1] Li, S.; Zhou, Y.; Ma, N.; Zhang, J.; Zheng, Z.; Streb, C.; Chen, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8537-8540.
- [2] Chen, F.; Wang, T.; Jiao, N. *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 8613.
- [3] Gao, F.; Xiao, W.; Li, S.; Yu, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, *14*, 19278-19284.
- [4] Li, S.; Li, G.; Ji, P.; Zhang, J.; Liu, S.; Zhang, J.; Chen, X. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 43287-43293.

基于双路径调控过氧化氢产生的策略用于改善肿瘤乏氧强化光动力/饥饿协同治疗

刘新贺, 高卫华, 杨鹏飞, 王鑫, 郭玉明*

河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

*E-mail: liuxh1266@163.com; guoyuming@htu.edu.cn

摘要

肿瘤微环境中的乏氧条件严重制约了光动力学治疗 (PDT) 的效果。^[1]因此, 发展新的高效增氧策略正引起科研工作者的关注。^[2]针对这一问题, 我们设计合成了一个多功能复合材料 (CPCZ), 它可以通过双路径调控过氧化氢 (H_2O_2) 的方式提高氧气 (O_2) 含量, 并增强光动力/饥饿协同治疗效果 (图 1)。首先将聚乙二醇 (PEG) 功能化的二氧化铈纳米颗粒 (CeO_2) 与光敏剂 ($Zn(II)$ PCs) 相结合, 再在纳米材料表面修饰葡萄糖氧化酶 (GOx)。基于 CeO_2 具有模拟超氧化物歧化酶和过氧化氢酶的性质, 实现双路径调控 H_2O_2 产生, 并进一步产生 O_2 。其中第一种路径通过 CeO_2 模拟超氧化物歧化酶活性将超氧阴离子 ($O_2^{\cdot-}$) 转化为 H_2O_2 ; 第二种路径是在 GOx 的催化作用下葡萄糖可以产生 H_2O_2 。随后, 上述两种方式产生的 H_2O_2 可以通过 CeO_2 模拟过氧化氢酶活性进一步产生 O_2 , 从而增强 PDT 疗效。此外, 葡萄糖的消耗阻碍了营养供应, 可以实现由葡萄糖消耗引起的肿瘤饥饿治疗。该策略通过连续催化反应改善了肿瘤乏氧, 显著增强光动力/饥饿协同治疗效果。

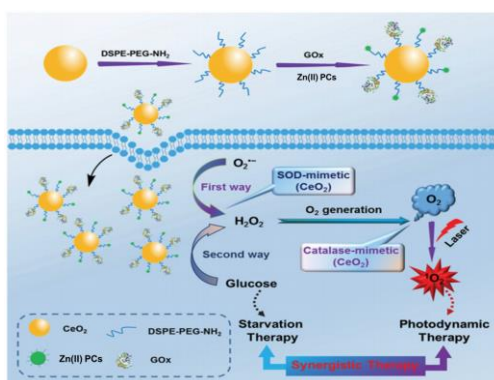


图 1 CPCZ 的制备过程及通过增氧强化光动力/饥饿协同治疗示意图

关键词: 光动力学治疗, 肿瘤微环境, 协同治疗

参考文献

- [1] Gourdon, L.; Cariou, K.; Gasser, G. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51, 1167.
- [2] Zhao, J.; Yang, Y.-G.; Xu, X.; Li, H.-Y.; Fei, J.-B.; Liu, Y.-L.; Zhang, X.-M.; Li, J.-B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, e202210920.

硼配位激光材料的设计及应用

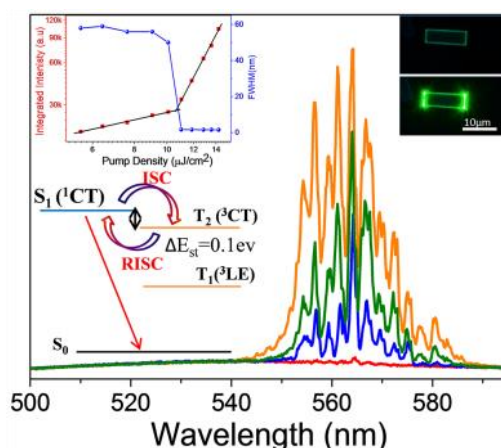
李帅*, 邱东方

南阳师范学院 化学与制药工程学院, 南阳, 473003

*E-mail: lishuainyn@163.com

摘要

传统的供体-受体热活化延迟荧光 (TADF) 材料的激发态本质上是强电荷转移 (CT) 态, 这使得其辐射速率缓慢, 固态发光量子产率 (PLQY) 不高, 发射截面小, 限制了其在激光上的应用。^[1]而获得具有快速辐射速率或大发射截面的 TADF 材料仍然是一个巨大的挑战。具有大的跃迁偶极矩的局域激发 (LE) 态可以带来较大辐射速率和受激发射截面,^[2]但是往往难以实现 TADF。这里, 我们通过分子设计将咪唑和二氟化硼 β -二酮单元构筑了新型 TADF 分子。实验和理论结果显示该分子从溶液中扭曲的分子内电荷转移 (TICT) 激发态改变为晶体中的 LE 态, 实现了聚集诱导发射 (AIE) 特性, 固态 PLQY 接近 50%。4.8 μ s 短的延迟荧光寿命可减少三线态激子的积累。借助自组装得到的微米线形成的 FP 微腔, 成功实现了高性能多模 TADF 激光。更重要的是受激发射的寿命和阈值随温度的变化, 表明通过反系间窜跃过程获得的再生单重态激子有助于光放大。本工作为拓展新型 TADF 材料开辟了一条新途径, 进一步为 TADF 增益材料的设计提供了依据。



参考文献

- [1] a) Ou, Q; Peng, Q and Shuai, Z-G. Computational screen-out strategy for electrically pumped organic laser materials, *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, 4485. b) Kuehne A J C, Gather M C. Organic Lasers: Recent Developments on Materials, Device Geometries, and Fabrication Techniques. *Chemical Reviews*, **2016**, *116*, 12823-12864.
- [2] Deshpande A V, Beidoun A, Penzkofer A, et al. Absorption and Emission Spectroscopic Investigation of Cyanovinyl-diethylaniline Dye Vapors. *Chemical Physics*, **1990**, *142(1)*: 123-131.

Controllable Redox Reaction Cycle Empowered by Multifunctional Ru-Containing Polyoxometalates-based Photocatalysts

Li huafeng (李华丰), Niu jingyang* (牛景杨*)

Henan Key Laboratory of Polyoxometalate Chemistry College of Chemistry and Chemical Engineering
Henan University Kaifeng 475004 (P.R. China)

*E-mail: jyniu@henu.edu.cn

Abstract

Limited studies have been reported due to the difficulty of synthesizing multifunctional catalysts to realized redox reaction cycle. Herein, two multifunctional Ru-containing polyoxometalates-based photocatalysts have been prepared via controllable synthesis strategy. Particularly, the catalyst $\text{Cs}_2\text{Na}_4\text{H}_7[(\text{SbW}_9\text{O}_{33})_6\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_5\}(\text{RuCl}_3)(\text{RuO}_6)_2\{\text{W}(\text{H}_2\text{O})\}_6(\text{WO})_4\{\text{WO}_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{WO}_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{WO}_5(\text{H}_2\text{O})\}]\cdot 43\text{H}_2\text{O}$ shown superior catalytic performance than Ru-free isomorphous catalyst and demonstrated excellent reaction selectivity assisted by fine-tuning solvent polarity and additives during the catalytic oxidation phase and high catalyst robustness in the course of the photocatalytic reduction phase. For the first time, the closed redox conversion cycle was achieved by a single multifunctional catalyst, where aniline was oxidized into nitrobenzene through a series of separable intermediates (azoxybenzene, azobenzene, nitrosobenzene), and eventually photoreduced back to aniline. This paper also discusses the relationship between catalytic active site composition and catalytic efficacy, and the reaction mechanisms underlying.

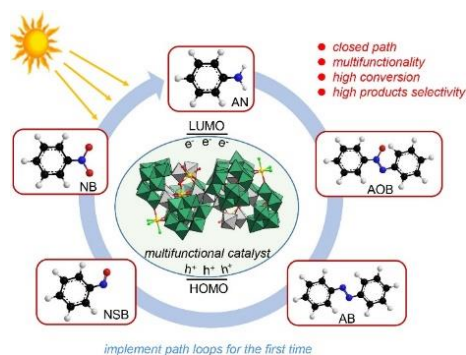


Figure 1. Multifunctional Ru-POM catalysts implement path loops for selective oxidation of AN to AOB, AB, NSB and NB, and photocatalytic reduction of NB to AN.

Keywords: cyclic path, multifunction, oxidation of anilines, reduction of nitroarenes, Ru-containing polyoxometalates

Reference

- [1] Qin, J.-H.; Long Y.; Sun F.-K.; Zhou P.-P; Wang W. D.; Luo N.; Ma J.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, DOI 10.1002/anie.202112907.
- [2] Han, S.; Cheng, Y.; Liu, S.-S.; Tao, C.-F.; Wang, A.-P.; Wei, W.-G.; Yu, H.; Wei, Y.-G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *133*, 6452.

多酸基金属有机框架的制备及其催化醇与胺的氧化偶联研究

刘亚楠, 王静, 牛景杨*, 王敬平*

河南大学化学化工学院, 河南省多酸化学重点实验室, 河南省开封市, 邮编 475004

*E-mail: jyniu@henu.edu.cn, jpwang@henu.edu.cn.

摘要

广泛的光谱响应和快速的载流子传输是制备高效光催化剂的关键。在这项工作中, 我们利用 Keggin 型多金属氧酸盐(POMs) $[\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 作为金属-金属电荷转移(MMCT)发色团, 并将其组装到金属有机框架(MOFs)中, 构建了可见光响应的、不含贵金属的结晶 POM 基 MOFs (POMOFs) (**CoW-1** 和 **CoW-2**)。MMCT 发色团的精确引入将 POMOFs 的光吸收扩展到了可见光区域, 提高了太阳能的利用效率, 同时, **CoW-1** 中构建的 Cu-O-W 共价键使框架结构更加坚固, 降低了界面接触电阻, 有利于电子转移, 抑制了电子-空穴对的复合, 提高了载流子的分离效率, 提升了量子效率, 从而在可见光照射 ($>400\text{nm}$) 下实现苯甲醇与苯胺偶联反应的高催化活性。在 **CoW-1** 的存在下, 反应收率为 92.6%, TOF 达到 374.4 h^{-1} , 在 595 nm 处的 AQY 为 17.5%, 此外, **CoW-1** 还表现出高催化稳定性和重复使用性。

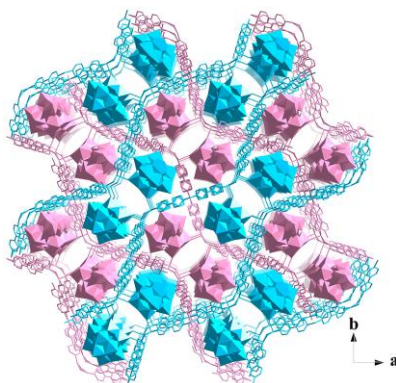


图1 **CoW-1**的晶体结构图。

关键词: 多金属氧酸盐; POM基金属有机框架; 醇与胺的光催化偶联。

参考文献

- [1] E.N. Glass, J. Fielden, A.L. Kaledin, D.G. Musaev, T. Lian, C.L. Hill, Extending Metal-to-Polyoxometalate Charge Transfer Lifetimes: The Effect of Heterometal Location, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 4297–4307.
- [2] Y. Liu, K. Ji, J. Wang, H. Li, X. Zhu, P. Ma, J. Niu, J. Wang, Enhanced Carrier Separation in Visible-Light-Responsive Polyoxometalate-Based Metal–Organic Frameworks for Highly Efficient Oxidative Coupling of Amines, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2022**, 14, 27882–27890.

一例含铀硒钨酸盐的合成与结构

姬书迪, 成梦园, 尚倩倩, 祝英杰, 杜维欣, 王海璞*, 张东娣*
河南省多酸化学重点实验室, 河南大学, 化学化工学院, 河南开封 475004
*E-mail: ddzhang@henu.edu.cn

摘要

多金属氧酸盐 (polyoxometalates, 简称 POMs), 是一类以 Mo、W、V、Nb、Ta 等为主要元素的多金属氧簇, 已经在包括催化、磁性、光电、药物等众多领域得到应用^[1-2]。含铀多酸作为多金属氧酸盐的一类分支, 近年来得到了研究人员的关注。本文采用常规水溶液法成功合成一例含铀硒钨酸盐: $K_4[H_{15}(Se_2W_{16}O_{59})_2(UO_2)_4U^V(H_2O)_4(OH)_2O] \cdot 59H_2O$ (**1**)。化合物 **1** 的结构单元中包含一个四聚的 $[(SeW_7O_{28})_4(W_2O_3)_2(UO_2)_4U^V(H_2O)_4(OH)_2O]^{19-}$ (图 1-1a, d) 聚阴离子, 该聚阴离子由四个五缺位的 Keggin 型 $\{SeW_7\}$ (图 1-1c) 构筑块包裹一个 $\{U_5W_4\}$ (图 1-1b) 单元形成; $\{SeW_7\}$ 构筑块由饱和的 Keggin 型 $\{SeW_{12}\}$ (图 1-1f) 构筑块失去五个共边的 $\{WO_6\}$ 形成, 而中心的 $\{U_5W_4\}$ 单元则是由两个对称的 $\{U_{2.5}W_2\}$ (图 1-1e) 单元构成。

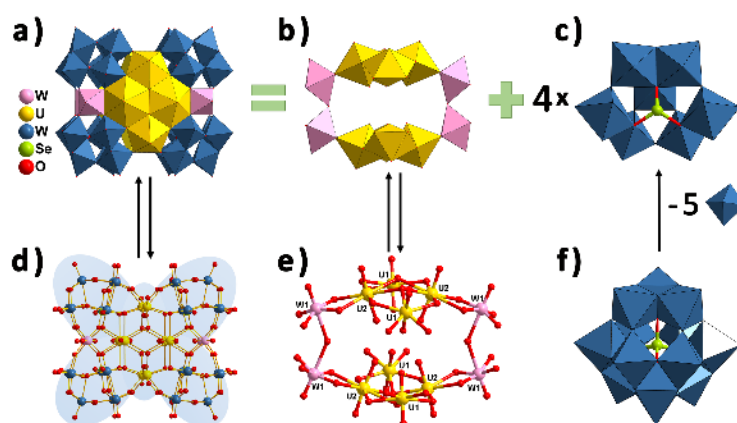


Fig. 1 Structural decomposition diagrams of compound **1**.

关键词: 多酸; 含铀硒钨酸盐; 结构

参考文献

- [1] Pope, M. T.; Müller, A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, *30*, 34.
- [2] Martin N. P.; Nyman, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 954.

由羧酸配体保护的一维链状银纳米团簇合成及性质研究

麻春韵, 程心茹, 桂凯歌, 张超*, 王敬平*, 牛景杨*
河南大学 化学化工学院, 河南省开封市, 邮编 475000
*E-mail: machunyun@henu.edu.cn; zhangcao@henu.edu.cn

摘要

由配体保护的具有精确结构的银纳米团簇, 因其丰富多样的结构和优良的性能而受到广泛关注。目前, 实现羧酸配体与贵金属硫化物组装合成纳米团簇仍具挑战。^[1-3]如图 1 所示, 我们使用羧酸配体设计合成了一个最小单元为 12 核银的无限延伸一维链状的银硫簇 $\{[Ag_{12}(S^iPr)_4(C_6H_5COOH)_2]\}_n$ (化合物 1)。X 射线单晶衍射结果表明该化合物的空间群为 $P2_1/c$, Ag 原子被 $Ag\cdots Ag$ 相互作用, $-S^iPr$ 基团和羧酸配体连接成无限延伸链状结构 (如图 2 所示)。其中, 该化合物中硫原子有两种不同的配位方式: 一种是四配位, S 原子连接的四个银原子成扭曲正方形排列; 另一种是三配位模式, 被 S 原子连接的三个银原子成银三角排列。

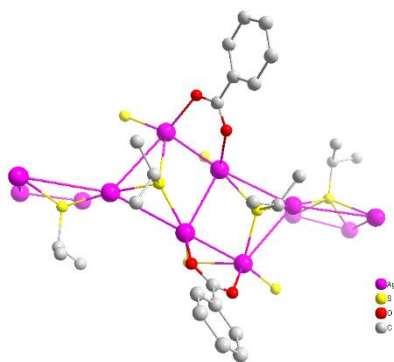


图1 化合物1的最小重复单元。

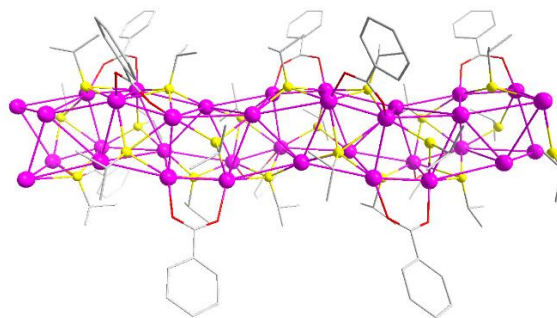


图2 化合物1的晶体结构图。

关键词: 银硫簇, $Ag\cdots Ag$ 相互作用, 羧酸配体

参考文献

- [1] Yang, H.; Zhang, J.; Wang, W.; Wu, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 11189.
- [2] Roucan, M.; Connon, S. J.; Bernhard, S. S. R.; Senge, M. O. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 26.
- [3] Jin, R. C.; Zhou, Zeng.; Chen, M. Y. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10346.

方酸功能化的稀土嵌入多钨酸盐

张温舒, 赵俊伟*

河南大学化学化工学院, 河南省多酸化学重点实验室, 开封, 475004

*E-mail: zhaojunwei@henu.edu.cn

摘要

多金属钨酸盐凭借其丰富多样的拓扑结构、显著的氧化还原活性等诸多优势, 在储能、催化、生物医药等领域表现出了巨大的应用潜能^[1-2]。在本文中, 我们采用一步自组装策略合成了一例有机-无机杂化的方酸功能化的稀土嵌入多钨酸盐四聚体 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_7\text{Na}_2\text{H}_5[\text{Eu}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_6\text{O}_{15}(\text{H}_2\text{SA})_2][\text{SeW}_9\text{O}_{33}]_4 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ 。该多阴离子结构可以看成是由有机-无机杂化的包含稀土的 $\{\text{EuW}_6(\text{H}_2\text{SA})_2\}$ ($\text{H}_2\text{SA}=\text{方酸}$) 片段连接了四个三缺位的 $\{\text{SeW}_9\}$ 构筑块而成。 $\{\text{EuW}_6(\text{H}_2\text{SA})_2\}$ 可以看成是由两个方酸配体和两个 $\{\text{EuW}_3\}$ 子单元组成, 有趣的是两个方酸配体并不完全相同, 其中一个采用扭曲的构型。

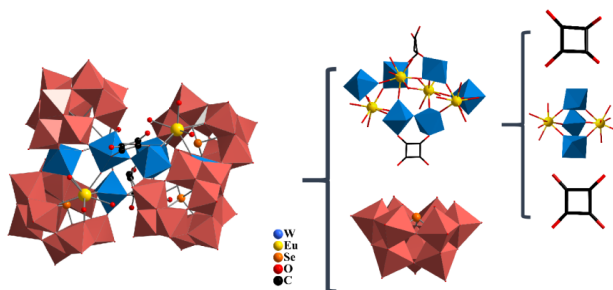


Fig. 1 The structure of the title compound.

关键词: 多钨酸盐; 有机配体修饰; 一步自组装策略

参考文献

- [1] Song, J.; Jiang, Y.; Lu, Y.; Wang, M.; Cao, Y.; Fan, L.; Liu, H.; Gao, G. *Mater. Today. Nano.* **2022**, 19, 100231.
- [2] Song, H.; Wang, J.; Xiong, B.; Hu, J.; Zeng, P.; Liu, X.; Liang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e2021176.

Square acid functionalized rare earth embedded polyoxotungstate

Wenshu Zhang, Junwei Zhao*

Henan Key Laboratory of Polyoxometalate Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China

Polyoxometalates have shown great potential in energy storage, catalysis and biomedicine due to their rich and varied topological structure and remarkable redox activity.^[1-2] In this paper, the one-step self-assembly strategy was used to synthesize an organic-inorganic hybrid square acid functionalized rare-earth embedded polyoxotungstate tetramer $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_7\text{Na}_2\text{H}_5[\text{Eu}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{W}_6\text{O}_{15}(\text{H}_2\text{SA})_2][\text{SeW}_9\text{O}_{33}]_4 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$. The polyanion structure can be viewed as an organic-inorganic hybrid $\{\text{EuW}_6(\text{L})_2\}$ ($\text{H}_2\text{SA} = \text{square acid}$) fragment containing rare earths connected to four trivacant Keggin $\{\text{SeW}_9\}$ building blocks. $\{\text{EuW}_6(\text{H}_2\text{SA})_2\}$ can be seen as composed of two square acid ligands and two $\{\text{EuW}_3\}$ subunits. Interestingly, the two square acid ligands are not exactly the same, and one of them has a distorted configuration.

苯甲酸功能化稀土嵌入 HPO_3^{2-} 模板调控的多钨酸盐的合成、 结构及光电化学性能

崔清清, 赵俊伟*

河南省多酸化学重点实验室, 河南大学化学化工学院, 开封, 475004

*E-mail: zhaojunwei@henu.edu.cn

摘要

有机-无机杂化的磷钨酸盐因其丰富的结构和优异的性能而备受人们的关注^[1-2]。我们采用一步自组装策略合成了一例苯甲酸功能化稀土嵌入的三聚磷(III)钨酸盐 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{Na}_3\text{H}_4[\text{La}_4(\text{HP}^{\text{III}})\text{W}_4(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{BEN})_2\text{O}_{18}][(\text{HP}^{\text{III}})_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (BEN = 苯甲酸)。采用典型的三电极结构与自制的光学系统耦合, 在室温下研究了TTh、POM/TTh改性ITO电极在0.1M NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 溶液中的PEC活性。如图(1c)所示, 在相同的条件下, 与纯TTh相比, POM/TTh改性ITO电极的光电流信号明显增强。其原因可能在于POM/TTh能有效避免电子空穴对的重组, 从而增强了光电流响应。

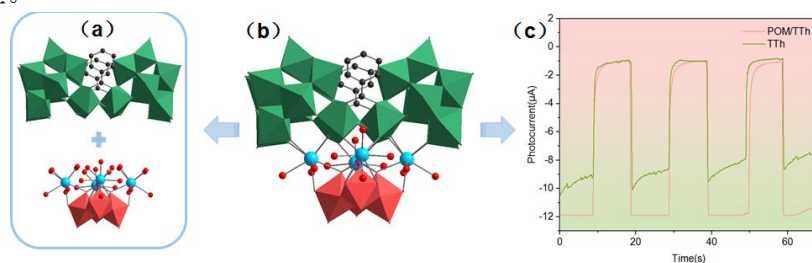


Fig. 1 The structure and properties of the title compound.

关键词: 多氧钨酸盐; 有机-无机杂化; 一步自组装

参考文献

- [1] Liu, G.; Liu, L.; Gong, T.; Li, Y.; Chen, L.; Zhao, J. *Inorg. Chem.* **2021**, 60(18), 14457–14466.
[2] Cai, J.; Zheng, X.; Xie, J.; Yan, Z.; Kong, X.; Ren, Y. *Inorg. Chem.* **2017**, 56(14), 8439–8445.

Synthesis, structure and photochemical properties of benzoic acid-functionalized rare earth intercalating HPO_3^{2-} template-controlled polyoxotungstate

Qingqing Cui, Junwei Zhao*

Henan Key Laboratory of Polyoxometalate Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China

Organic-inorganic hybrid phosphotungstates have attracted much attention benefiting from their rich structural composition and excellent properties^[1-2]. A benzoic acid-functionalized rare earth substituted trimeric phosphotungstate $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{Na}_3\text{H}_4[\text{La}_4(\text{HP}^{\text{III}})\text{W}_4(\text{H}_2\text{O})_{14}(\text{BEN})_2\text{O}_{18}][(\text{HP}^{\text{III}})_2\text{W}_{22}\text{O}_{76}] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (HBEN=Benzoic acid) was synthesized via one-step self-assembly strategy. The PEC activity of the TTh、POM/TTh modified ITO was investigated in 0.1M NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 solution using a typical three-electrode configuration coupling with homemade optical system at room temperature. As shown in Fig. 1c, the POM/TTh modified ITO performed a remarkable photocurrent comparing to pure TTh modified ITO under the same conditions, which can be explained that the POM/TTh effectively avoids the recombination of electron hole pairs so as to enhance the photocurrent response.

含有混合构筑块的铋钨氧酸盐合成与结构

孙彦彩, 陈利娟*, 赵俊伟*

河南省多酸化学重点实验室, 河南大学化学化工学院, 开封, 475004

*E-mail: zhaojunwei@henu.edu.cn

摘要

多金属氧酸盐由于其丰富多变的晶体结构、可调控的化学组分、独特的电子构型和可逆的电子氧化还原活性等诸多优势, 在催化、磁性、传感及光电等许多领域具有广泛的应用价值^[1-2]。铋钨氧酸盐作为杂多无氧酸盐一个重要的分支, 逐渐引起人们的关注^[3]。本文利用前驱体策略成功合成了一例二聚的多金属氧酸盐 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{13}\text{Na}_7\text{H}_9[\text{Ho}_2\text{Sb}_5\text{W}_{24}\text{O}_{97}]$ 。聚阴离子 $[\text{Ho}_2\text{Sb}_5\text{W}_{24}\text{O}_{97}]^{29-}$ 是由一个Keggin构筑块 $[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ 和一个类Dawson的缺位构筑块 $[\text{Sb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{57}]^{18-}$ 由异金属簇 $[\text{Ho}_2\text{Sb}_2\text{O}_{19}]^{26-}$ 连接而成的。其中 $\{\text{Sb}_2\text{W}_{15}\}$ 构筑块是一个三层的结构, 杂原子位置处的空穴被 $\{\text{WO}_6\}$ 占据, 这种类型的构筑块在之前未被报道。

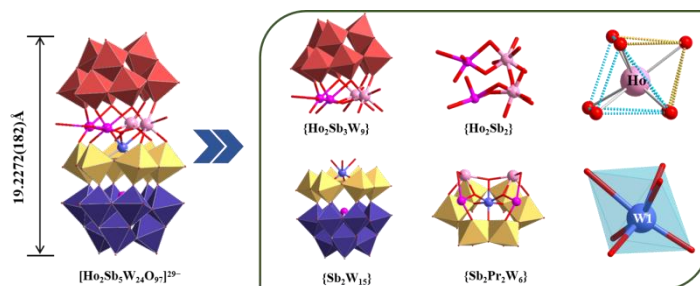


Fig. 1 The structure of the title compound.

关键词: 多金属氧酸盐; 铋钨酸盐; 混合构筑块

参考文献

- [1] Liu, L.; Jiang, J.; Liu, G.; Jia, X.; Zhao, J.; Chen, L.; Yang, P. *Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13, 35997.
- [2] Liu, J.; Wang, J.; Han, Q.; Shangguan, P.; Liu, L.; Chen, L.; Zhao, J.; Strab, C.; Song, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2021**, 60, 11153.
- [3] Li, S.; Wang, H.; Su, H.; Chen, H.; Du, M.; Long, L.; Kong, X.; Zheng, L. *Small Methods*, **2020** 5, 2000777.

Synthesis and structure of antimonotungstate containing mixed building blocks

Yancai Sun, Lijuan Chen*, Junwei Zhao*

Henan Key Laboratory of Polyoxometalate Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China

Polyoxometalates have a wide range of applications in many fields such as catalysis, magnetism, sensing and optoelectronics due to their rich and variable crystal structures, adjustable chemical components, unique electronic configurations and reversible electronic redox activities^[1-2]. As an important branch of polyoxometalates, antimonotungstates are gradually attracting the increasing interest^[3]. In this paper, an example of dimeric polymetallic oxygenate $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{13}\text{Na}_7\text{H}_9[\text{Ho}_2\text{Sb}_5\text{W}_{24}\text{O}_{97}]$ was successfully synthesized using a precursor strategy. The polyanion $[\text{Ho}_2\text{Sb}_5\text{W}_{24}\text{O}_{97}]^{29-}$ was formed from a Keggin building block $[\text{SbW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ and a Dawson-like deletion building block $[\text{Sb}_2\text{W}_{15}\text{O}_{57}]^{18-}$ linked by a heterometallic cluster $[\text{Ho}_2\text{Sb}_2\text{O}_{19}]^{26-}$. $\{\text{Sb}_2\text{W}_{15}\}$ building block is a three-layer structure and the cavity at the position of the heteroatom at the third layer is occupied by $\{\text{WO}_6\}$, such a building block has not been reported before.

2.3-吡嗪二甲酸功能化稀土嵌入锑钨酸盐的合成及结构

杨森, 陈利娟, 赵俊伟*

河南省多酸化学重点实验室, 河南大学化学化工学院, 开封, 475004

*E-mail: zhaojunwei@henu.edu.cn

摘要

有机-无机杂化的多金属氧酸盐由于其具有丰富的结构组成, 在催化、磁性、药物、光学等领域具有潜在的应用而备受关注^[1-2]。在本文中, 我们采用一步自组装策略合成了一例[B- α -SbW₉O₃₃]⁹⁻模板调控2.3-吡嗪二甲酸功能化稀土嵌入的锑钨酸盐二聚体Na₂H₄[SeEr₂(WO₆)₂(H₂PDCA)H₂O)₃]{[B- α -SbW₉O₃₃]₂}·12H₂O(H₂PDCA= 2, 3-pyrazine dicarboxylic acid)。二聚多阴离子单元是由两个[B- α -SbW₉O₃₃]⁹⁻阴离子片段通过Er³⁺阳离子连接而成。值得注意的是中间有一个Se⁴⁺与稀土和构筑块连接, 当做桥联原子去稳定结构, 为锑钨酸盐的合成提供新的方向。

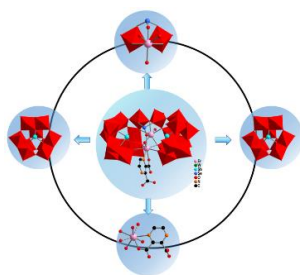


Fig. 1 The structure of the title compound.

关键词: 锑钨酸盐; 有机-无机杂化多金属氧酸盐; 一步自组装

参考文献

[1] Anyushin, A.; Kondinski, A.; Parac-Vogt, T. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 382.

[2] Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6009.

Synthesis and structure of functionalized rare earth embedded antimony tungstates of 2.3-pyrazinedicarboxylic acid

Sen Yang, Lijuan Chen, Junwei Zhao*

Henan Key Laboratory of Polyoxometalate Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China

Organic inorganic hybrid polyoxometalates are of great interest due to their rich structural composition and potential applications in catalytic, magnetic, pharmaceutical, and optical fields^[1-2]. In this paper, we used a one-step self-assembly strategy to synthesize an example of [B- α -SbW₉O₃₃]⁹⁻ template-modulated 2.3-pyrazine dicarboxylic acid functionalized rare-earth-embedded antimonotungstate dimer Na₂H₄[SeEr₂(WO₆)₂(H₂PDCA)H₂O)₃]{[B- α -SbW₉O₃₃]₂}·12H₂O(H₂PDCA= 2, 3-pyrazine dicarboxylic acid). The dimeric polyanionic unit is formed by two [B- α -SbW₉O₃₃]⁹⁻ anion fragments linked by Er³⁺ cations. It is noteworthy that there is a Se⁴⁺ in the middle connected with rare earth and building blocks, which act as bridging atoms to stabilize the structure and provide a new direction for the synthesis of antimony tungstates.

2-吡啶甲酸功能化稀土-金属桥连碲钨酸盐的合成及结构

张思雨, 刘建彩, 赵俊伟*

河南省多酸化学重点实验室, 河南大学化学化工学院, 河南 开封, 475004

*E-mail: zhaojunwei@henu.edu.cn

摘要

多金属氧酸盐是一类具有强配位能力的多齿配体金属氧簇, 可与过渡金属和稀土离子结合合成具有实际应用价值的新材料^[1-2]。本文采用阴离子模板法合成了一例由 2-吡啶甲酸修饰的稀土-金属桥连的碲钨酸盐 $K_2H_9[Ce\{(H_2O)_6Ce_2PW_2O_5(Hpdca)_2(TeW_8O_{30})(TeW_7O_{28})\}_2] \cdot 24H_2O$ (Hpdca = 2-吡啶甲酸)。其阴离子结构由四个缺位 Keggin 片段通过 N 形异金属簇 $[Ce_5(H_2O)_{12}P_2W_4O_{10}(Hpdca)_4]$ 连接而成。

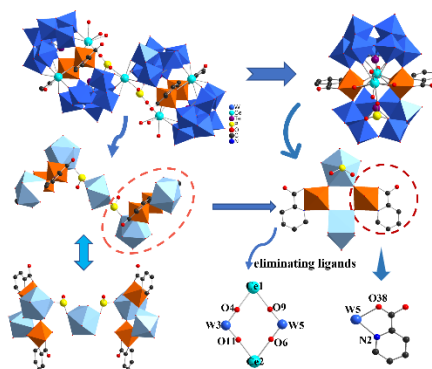


Fig. 1 Structure diagram of the compound

关键词: 多金属氧酸盐; 碲钨酸盐; 阴离子模板

参考文献:

[1] Han, Q., Wen, Y.; Liu, J. C.; Zhang, W.; Chen, L. J.; Zhao, J. W. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13228–13240

[2] Liu, J. C.; Wang, J. F.; Han, Q.; Shanguan, P.; Liu, L. L.; Chen, L. J.; Zhao, J. W.; Streb, C.; Song Y. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 11153–11157.

Synthesis and structure of functionalized rare-earth metal bridged tellurium tungstate with 2-picolinic acid

Siyu Zhang, Jiancai Liu, Junwei Zhao*

Henan Key Laboratory of Polyoxometalate Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China

Polyoxometalates are a class of metal-oxygen clusters which can be viewed as multidentate ligands with strong coordination ability, to synthesize new materials with practical applications, POMs can be combined with transition metals (TM) and rare-earth (RE) ions. In this paper, a rare-earth metal bridged tellurium tungstate modified by 2-picolinic acid $K_2H_9[Ce\{(H_2O)_6Ce_2PW_2O_5(Hpdca)_2(TeW_8O_{30})(TeW_7O_{28})\}_2] \cdot 24H_2O$ (Hpdca = 2-pyridinecarboxylic acid) was synthesized by anion template synthesis. The structure of the polyoxoanion is formed by four vacant Keggin segments bridged by a N-shaped $[Ce_5(H_2O)_{12}P_2W_4O_{10}(Hpdca)_4]$ heterometallic cluster.

高效检测水体系中 Cr(VI)、乙酰丙酮和抗坏血酸的多功能

Cd-CP 荧光探针

徐浩, 毛润玉, 王艳宁*

信阳师范学院 化学化工学院, 信阳, 464000

*E-mail: wyn124@163.com

摘要

水体污染已成为全球迫切关注的问题, 对水中有毒污染物的检测研究引起了广泛的关注。其中 Cr(VI)和乙酰丙酮被美国环境保护署 (US EPA) 列为重点污染物。此外, 抗坏血酸作为人体必需的维生素, 广泛应用于营养、生物、医学等领域。但抗坏血酸不足或过量都将对人体造成很大影响。本文中, 我们将报道定量检测水体系中 Cr(VI)、乙酰丙酮和抗坏血酸的有效方法。通过水热法合成一例结构新颖的配位聚合物材料 $[\text{Cd}_2(\text{edda})(\text{phen})_2]\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_4\text{edda} = 5,5'$ (乙烷-1,2-二酰基双(氧))二异二甲酸; phen= 1,10-邻菲罗啉), 该材料室温下具有基于配体的蓝光发射。进一步研究发现, 该材料可用于水体系中 Cr(VI)、乙酰丙酮和抗坏血酸的多重响应, 检测限分别为 $0.59 \mu\text{M}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)、 $0.26 \mu\text{M}$ (CrO_4^{2-})、 $1.22 \mu\text{M}$ (乙酰丙酮)、 11.3 nM (抗坏血酸)。该工作提供了一种通过自组装构建荧光配位聚合物材料用于检测水体系污染物的新方法。

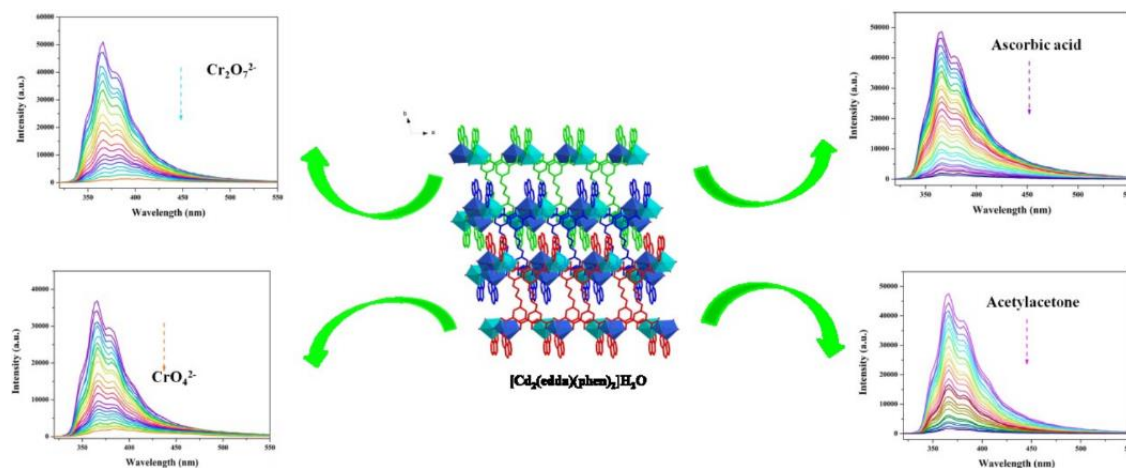


图 1 配位聚合物用于水体系中 Cr(VI)、乙酰丙酮和抗坏血酸的多重响应

关键词: 配位聚合物, 荧光探针, Cr(VI), 乙酰丙酮, 抗坏血酸

参考文献

- [1] Wu M., Janssen S., *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 366–367.
- [2] US Department of Health and Human Services, Washington, DC, **2005**.

两亲型多酸基聚离子液体用于宽温度范围的氧化脱硫研究

毛绍旭, 周启航, 庞靖宇, 党东宾*, 柏葵*

河南大学 化学化工学院, 开封, 475000

*E-mail: dangdb@henu.edu.cn; baiyan@henu.edu.cn

摘要

燃油燃烧过程中产生的 SO_x 造成的环境污染问题越来越严重, 因此开发高效深度脱硫技术已成为必然趋势。^[1-2]研究宽活性温度范围内高效氧化脱硫催化剂具有重要价值。本文以 3,3'-亚甲基双(1-乙烯基-1*H*-咪唑)溴 ($[\text{C}_1\text{DVIM}]\text{Br}$) 与不同碳链长度的[3-烷基-1-乙烯基咪唑]溴聚合制备了三种碳链长度不同的有机聚合离子液体, 然后与 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (HPMo)进行阴离子交换得到三种新型催化剂 PDB-PMo, PDO-PMo 和 PDD-PMo。PDD-PMo 在 50°C 下 10 min 对二苯并噻吩 (DBT) 的去除率达到 100%, 在 25°C 下 30 min 内对 DBT 去除完全。此外, 该催化剂在 0°C , 100 min 内完全脱除 DBT (图 1)。我们还系统研究了 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ (摩尔比)、反应温度、催化剂用量和不同含硫化合物对 DBT 去除的影响。经 12 次循环后, DBT 的去除效果仍能达到 97%。最后, 借助电子顺磁共振 (EPR) 自旋陷阱分析和自由基猝灭实验, 提出了一个合理的反应机理。

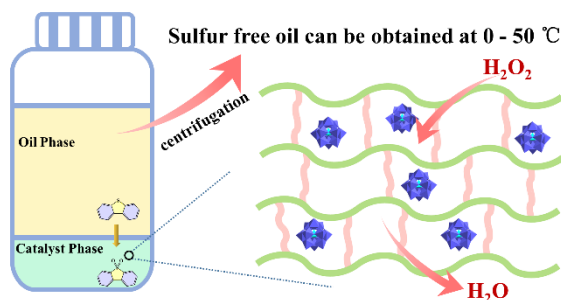


图 1. 图文摘要

关键词: 聚离子液体; 多金属氧酸盐; 氧化脱硫

参考文献

- [1] Yang, H.-W.; Jiang, B.; Sun, Y.-L.; Zhang, L.-H.; Sun, Z.-N.; Wang, J.-Y.; Tantai, X.-W.; *Chem Eng J.* **2017**, *317*, 32-41.
- [2] An, X.; Zhu, L.; Xiao, J.; Jiang, W.; Gao, X.; Xu, L.; Zhu W.-S.; Li, H.-M.; *Fuel* **2022**; *325*, 124755.

光诱导氧空位增强 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{K}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}$ p-n 结在碱性溶液中的

光催化析氢活性

王文宾, 刘晨, 李海燕*, 党东宾*, 柏葵*

河南大学 化学化工学院, 开封, 475004

*E-mail: lihaiyan@henu.edu.cn; dangdb@henu.edu.cn; baiyan@henu.edu.cn

摘要

利用太阳能制氢被认为是缓解能源危机和环境污染的有效途径。与酸性环境相比, 碱性条件产氢涉及到水分子的解离, 因此难度更大。^[1,2]然而, 碱性溶液中高效的析氢对于通过光化学、电化学等方法进行全分解水具有重要意义。本文将 Lindqvist 型聚氧铌酸盐 $\text{K}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}$ 与 Co_3O_4 结合, 成功制备了一种在碱性环境下具有良好产氢活性的 p-n 结光催化体系。 $\text{K}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}$ 表面的负电荷为带正电荷的 Co_3O_4 的附着提供了良好条件, 从而避免了 Co_3O_4 的团聚。在 Co_3O_4 和 $\text{K}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}$ 之间构建的 p-n 异质结显著促进了光生载流子的转移和分离效率, 加速了质子向氢的还原过程, 而存在的氧空位则促进了水分子在催化剂表面的吸附, 因此所制备光催化体系具有良好的光催化产氢活性。本工作为构建高效稳定的具有实际应用前景的碱性析氢催化剂提供了思路。

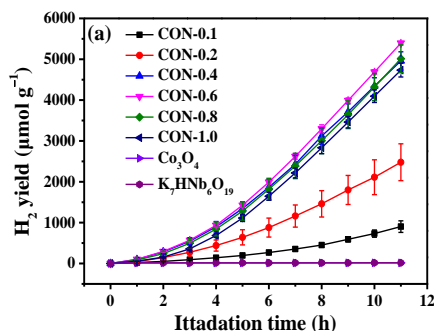


Fig. 1. 不同比例催化剂在碱性条件下的析氢活性

关键词: $\text{K}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}$, Co_3O_4 , 氧空位, p-n 异质结, 光催化产氢

参考文献

- [1] Jiang, Y.-W.; Li, M.-Z.; Mi, Y.; Guo, L.-Y.; Fang, W.-J.; Zeng, X.-H.; Zhou, T.; Liu, T.-S. *Nano Energy*. **2021**, *85*, 105949.
- [2] Chen, W.-S.; Gu, J.-J.; Du, Y.-P.; Song, F.; Bu, F.-X.; Li, J.-H.; Yuan, Y.; Luo, R.-C.; Liu, Q.-L.; Zhang, D. *Adv Funct Mater*. **2020**, *30*, 2000551.

两亲性催化剂 $[C_{16}mim]_5VW_{12}Br$ 的设计合成及在室温下的氧化

脱硫研究

邢肖肖, 郭慧丽, 庞靖宇*, 党东宾*, 柏葵*

河南大学 化学化工学院, 开封, 475000

*E-mail: pjy@henu.edu.cn; dangdb@henu.edu.cn; baiyan@henu.edu.cn

摘要

炼油工业作为支撑世界经济发展的主要动力, 也催生了世界范围内的很多环境污染问题。^[1]氧化脱硫凭借条件温和、效率高的优点引起广大科研工作者的关注。^[2]本文介绍了一系列不同烷基链长度的多金属氧酸盐(多酸)基离子液体催化剂用于在室温下去除二苯并噻吩及其衍生物。其中, $[C_{16}mim]_5VW_{12}Br$ 作为一种高效的两亲性催化剂, 不仅可以利用长烷基链阳离子吸附催化底物, 同时多酸的亲水性有效接触过氧化氢, 在室温下 50 min 内实现 100%的转化率和选择性, 在 55°C 实现 8 min 的超快脱硫。此外, 由于产物砜的极性较大可以被长链催化剂解吸而不会堵塞反应活性位点, 可循环使用 23 次, 具有良好的工业应用前景。

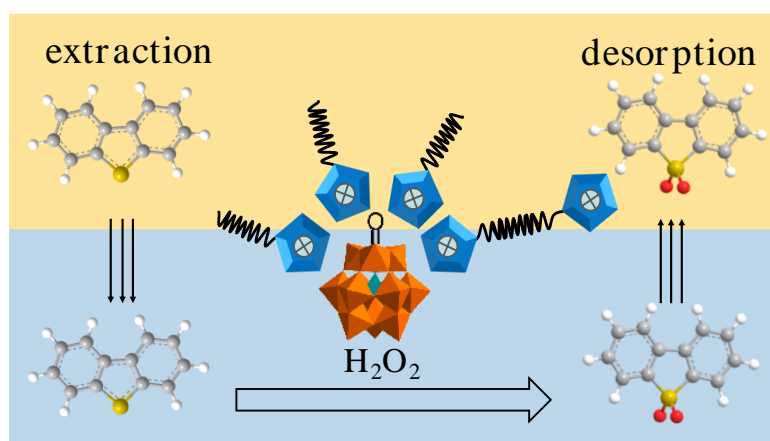


图 1 氧化脱硫过程示意图

关键词: 多金属氧酸盐; 离子液体; 氧化脱硫

参考文献

- [1] Xing, X.-X.; Guo, H.-L.; He, T.-M.; An, X.; Li, H.-P.; Zhu, W.-S.; Li, H.-M.; Pang, J.-Y.; Dang, D.-B.; Bai, Y. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 11533-11543.
- [2] Bhadra B.N.; Jhung S.H.; *Appl Catal B: Environ.* **2019**, *259*, 18021.

有机膦酸构筑的多钼氧簇过渡金属化合物的合成及晶体结构

刘思宇, 刘佳羽, 牛景杨*

河南大学 化学化工学院, 河南开封, 475004

*E-mail: jyniu@henu.edu.cn

摘要

多金属氧酸盐(POMs), 简称多酸, 是一个庞大的家族, 富含数千种无机化合物, 在超分子化学、药物、磁性、催化或电催化等方面具有优良的性能^[1,2]。由于有机膦酸具有稳定性高、配位方式丰富多样等特点, 因此将有机膦酸引入多酸体系中, 合成同时具有有机-无机物双重性质的化合物成为近年来多酸方向的研究热点之一。本文采用常规水溶液法合成了一例草甘膦构筑的多钼氧簇过渡金属化合物, X-射线单晶衍射分析结果表明, 该化合物属于单斜晶系, $P2_1$ 空间群, 其阴离子为 $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_3\}-\{\text{Ni}_3(\text{OOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3)_6\}_2\{(\text{Mo}_6\text{O}_{21})(\text{OOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3)\}_4]^{7-}$ (图 1), 并且对该化合物进行了一系列的表征和性质研究。

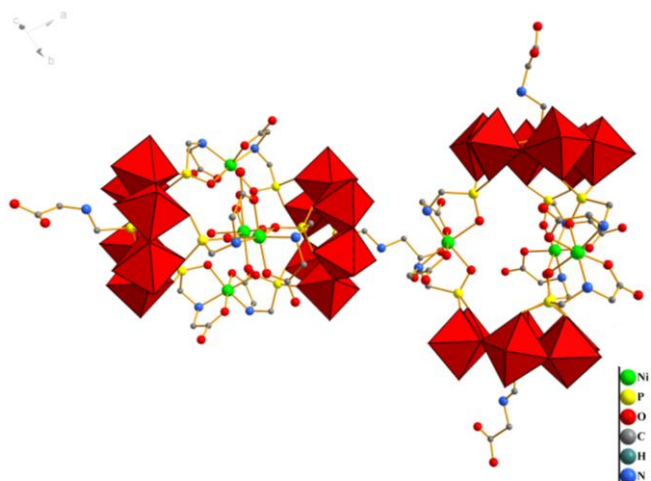


图 1 配合物 1 的晶体结构图

关键词: 多酸, 有机膦酸, 过渡金属

参考文献

[1] Liu, S.-Y.; Liu, J.-Y.; Guo, H.-T.; Chen, H.-H.; Sun, L.; Ma, P.-T.; Wang, J.-P.*and Niu, J.-Y. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 12678-12684.

[2] Mohammad, R.-M.; Chen, H.-Y.; Cao, R.; Kirlikovali, K.-O.; Snurr, R.-Q. Islamoglu, T. and Farha, O.-K. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9893-9900.

In-situ ligand induced Ln-MOFs based on chromophore moiety: white light emission and turn-on detection of trace antibiotics

Xueyi Chen,¹ Xun Feng² *

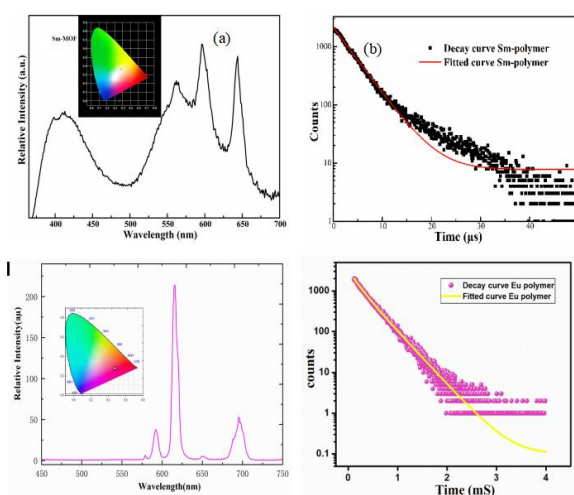
¹College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450001;

² College of Chemistry and Chemical Engineering and Henan Key Laboratory of Function Oriented Porous Materials, Luoyang Normal University, Luoyang 471934, China

*E-mail address: fengx@lynu.edu.cn

Abstract

Metal organic frameworks (MOFs) are a class of prospective materials in different fields thanks to their controllability and diverse structures. Here, four novel three-dimensional **Ln-MOFs** containing both carboxyl and pyridyl molecules with the general formula $[\text{Ln}_2(\text{tcptp})(\text{btca})(\text{H}_2\text{O})_m]\text{n}$ {Ln = Sm³⁺(1), m=13; Eu³⁺(2), m=12; Gd³⁺(3) m=13 and Tb³⁺(4), m=14; H3tcptp=4-(2, 4,6-tricarboxylic acid phenyl)-4,2', 6',4''-terpyridine} have been constructed. During the reaction, benzene-1,2,3,5-tetracarboxylic acid (H4btca) is produced in situ as a second linker, thus forming a three-dimensional framework with a one-dimensional elliptical channel. **MOF-1(Sm)** exhibits dual emission based on the ligand and Sm³⁺, through which a single-component supplemental near-white light is achieved. Both **MOF-2 (Eu)** and **MOF-4 (Tb)** showed strong LMCT emission owing to the antenna effect. It is worth noting that for **MOF-4**, a fluorescence-on sensor based on Tb³⁺ levofloxacin solution was achieved by a donor photo-induced electron transfer (d-PET) approach with high sensitivity and excellent selectivity, which distinguishes it from other antibiotics and can be used as a promising specific fluorescence sensor.



(a) The emission spectra and CIE coordinates (inset) of **1**. (b) The fluorescence decay curves of **1** under the emission wavelength of 596 nm monitoring. (c) Solid-state emission spectra of **MOF-2(Eu)** ($\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm), and insets show corresponding CIE (inset) chromaticity diagram of **Eu-MOF**. (d) Luminescence decay profiles of **2** under emission maximum at 616 nm monitoring.

Keywords: lanthanide based MOFs, *in-situ* reaction, white light emission, antibiotic detection

锌基金属有机框架作为优异的光催化剂在水溶液中降解有机污染物

谭庚^{1,2}, 张卡¹, 陈雪怡¹, 冯勋*¹, 李波*², 王利亚*^{1,2}

¹ 洛阳师范学院化学化工学院, 471934

² 南阳师范学院化学与制药工程学院, 473061

*E-mail: fengx@lynu.edu.cn; libony0107@nynu.edu.cn; wly@nynu.edu.cn

摘要

在本工作中, 通过溶热法合成了锌基金属有机框架 $\{[\text{Zn}(\text{ddpd})_{0.5}(\text{bipy})_{0.5}] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) (其中 $\text{ddpd}=2, 5\text{-二}(2', 4'\text{-二羧基苯基})\text{-1, 4-二氟苯}$, $\text{bipy}=4, 4\text{-联吡啶}$)。通过拓扑分析, 配合物 1 具有 $\{4^2 \cdot 6^2 \cdot 8^2\}_2 \{4^4 \cdot 6^6 \cdot 8^5\}_6$ 拓扑结构的三维 (2,4,6) 连接的网络。同时, 在没有其他试剂的帮助下, 配合物 1 不仅在 40 分钟内对罗丹明 B (RhB)、甲基蓝 (MB) 和甲基橙 (MO) 表现出超过 95% 的光降解效率, 而且在 5 个周期的降解实验后, 40 分钟内降解效率仍可达到 90% 以上。此外, 自由基淬灭实验和电子自旋共振 (ESR) 光谱验证了光降解过程中的主要活性物种为超氧自由基以及羟基, 并通过 DFT 计算进一步阐明了更深入的降解机制。

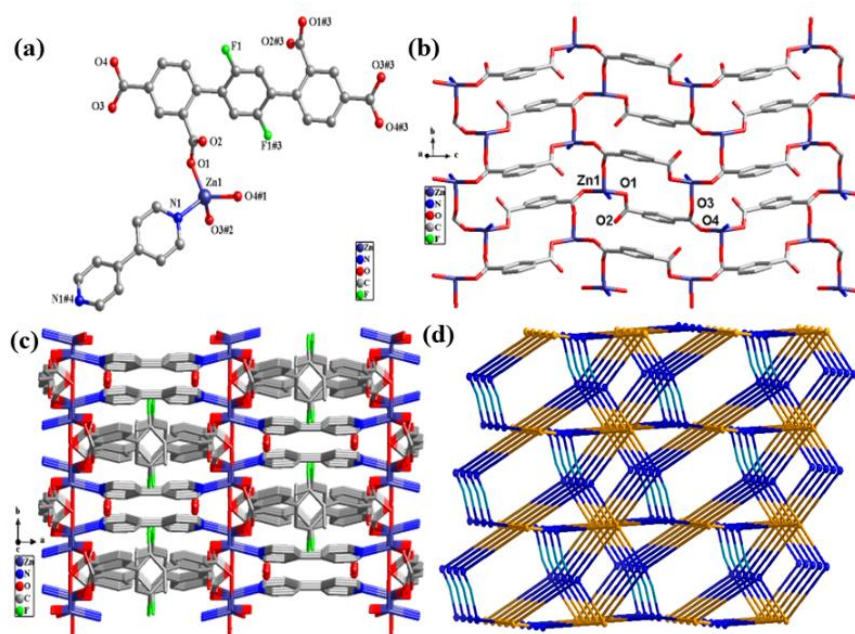


图 1 a) 复合物 1 的不对称单元。b) 1 的二维层。c) 沿 c 轴观察的三维结构。d) 1 的拓扑网络。为清晰起见, 氢原子和晶格水分子被消除。原子代码: Zn (蓝色), C (灰色), F (绿色), N (蓝色) 和 O (红色)。

关键词: 金属有机框架, 锌, 光催化, 降解。

Ru Atom Substitution CoNi-MOF Nanosheets for Efficient Electrocatalysis

Water Splitting

Ka Zhang¹, Wen-Qiang Li², Xun Feng^{2,*}

¹College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450001;

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Luoyang Normal University, Luoyang, 471934;

Abstract

Metal-organic frameworks (MOFs) benefitting from well-defined structure and diverse compositions, has been regarded as one of very useful electrocatalysts. While limited by low conductivity and few active centers. In this work, using benzenetricarboxylic acid (1,3,5-BTC) as an organic ligand, a facile wet-chemical approach is employed to achieve 2D trimetallic RuCoNi-MOF nanosheets. Such 2D nanosheets provide more active sites thanks to the synergistic effect among the center metals from initial MOFs, while the conductive ligand increases the electrical conductivity of MOFs, resulting in superior electrocatalytic for RuCoNi-MOF. Undoubtedly, this work highlights the great potential of directly utilizing MOF nanosheets as an electrocatalysts and will pave a way to develop more efficient MOFs for catalytic applications and beyond.

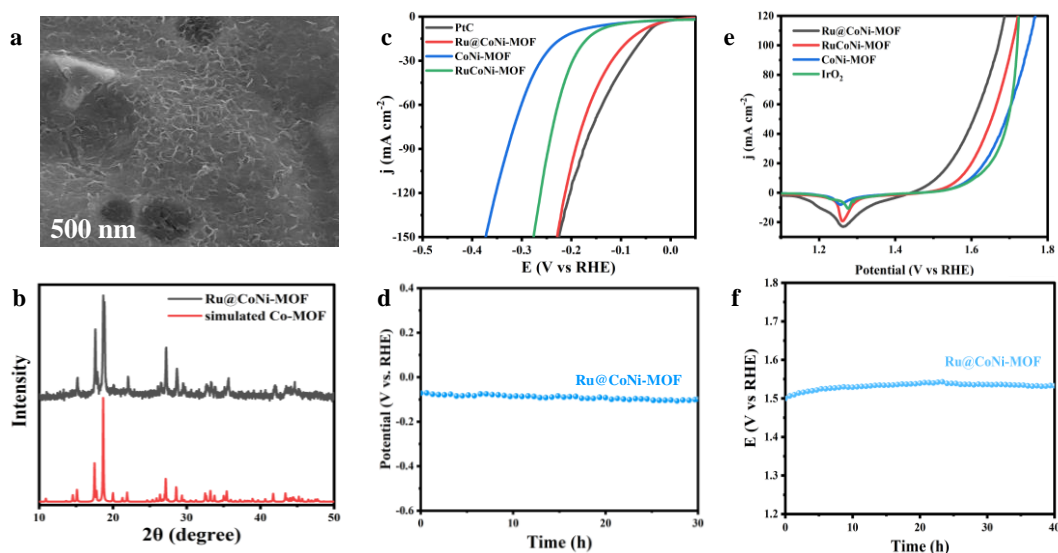


Figure 1 (a)SEM image and XRD patterns of Ru@CoNi-MOF. HER(c) and OER (e) polarization curves for catalysis in 1.0 M KOH with a scan rate of 5 mV s⁻¹. HER (d) and OER (f) durability test.

Key words: Metal-organic frameworks; Overall water splitting; HER; OER.

单原子铜 MOF 过氧化物模拟酶对 H₂O₂ 的检测与识别

陈俊玲^a, 李波^{b,*}, 张铁欣^{c,*}, 王利亚^{b,*}

^a 南阳理工学院, 生物与化学工程学院, 南阳, 473004

^b 南阳师范学院, 化学与制药工程学院, 南阳, 473061

^c 大连理工大学, 精细化工重点实验室, 大连, 116024

* E-mail: libozzu0107@163.com; zhangtiexin@dlut.edu.cn; wly@nynu.edu.cn

摘要

与基于贵金属、过渡金属化合物或碳材料的人工酶相比,^[1]类酶 MOFs 除了具有制备简单和成本低共同特性外,还具有结构可控性、功能可设计性等特殊优势。本文中,基于 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-双(4*H*-1,2,4-三唑-4-基)二苯基 (tr₂Ph₂) 制备得到一种含单原子催化位点的铜 MOF (Cu-tr₂Ph₂),^[2]该 MOF 在模拟细胞内微环境下表现出类似于过氧化物酶的催化作用,能催化 H₂O₂ 分解为 H₂O 和 O₂。同时,^[3]反应中产生的•OH 可以把无色的 3,3',5,5'-四甲基联苯胺 (TMB) 氧化为蓝色物质,进而实现对 H₂O₂ 浓度的检测 (图 1)。其中, Cu-tr₂Ph₂ 对 H₂O₂ 的线性检测范围为 3.6 ~ 454 μM,检测限为 0.6 μM。

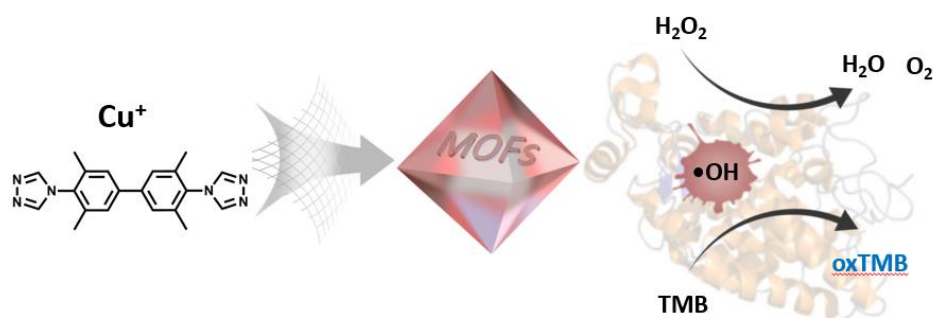


图 1 用于双氧水检测的单原子 MOF 模拟酶示意图

关键词: 单原子; MOF; H₂O₂

参考文献

- [1] Portorreal-Bottier, A.; Gutiérrez-Tarriño, S.; Calvente, J. J.; Andreu, R.; Roldán, E.; Oña-Burgos, P.; Olloqui-Sariego, J. L. *Sensor Actuat B-Chem.* **2022**, *368*, 132129.
- [2] Zang, Y.; Zhang, J.; Wang, R.; Wang, Z.-D.; Zhu, Y.; Ren, X.; Li, S.; Dong, X.-Y.; Zang, S.-Q. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 6261.
- [3] Wang, Y.; Liu, X.; Wang, M.; Wang, X.; Ma, W.; Li, J. *Sensor Actuat B-Chem.* **2021**, *329*, 129115.

BiOBr/Bi₄O₅Br₂ 空心异质结的制备及其光催化固氮性能研究

陈卓华, 葛腾, 金晓丽*, 谢海泉*

南阳师范学院 化学与制药工程学院, 南阳, 473061

E-mail: xljin_nnu@sina.com; Xie-hq@163.com

摘要

光催化固氮是一种在温和条件下实现可持续生产氨的技术, 有着广泛的应用前景, 但光催化剂载流子分离较差导致固氮效率低下, 从而限制了其应用^[1,2]。构建异质结体系是一种改善电荷传输的有效途径, 它可提供更多光生电子和空穴参与到光催化反应中从而提高固氮性能^[3]。我们通过简单的一步水热法制备了具有中空结构的 BiOBr/Bi₄O₅Br₂ 异质结光催化剂。BiOBr/Bi₄O₅Br₂ 中空结构提高了光催化剂的比表面积, 为 N₂ 的吸附和活化提供了更多活性位点 (图 1a), 同时构筑异质结可以使光生电子-空穴对得到有效的空间分离。结果表明, BiOBr/Bi₄O₅Br₂ 复合材料的产氨率高达 585.27 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 和原始 BiOBr 和 Bi₄O₅Br₂ 相比分别提高了 3 倍和 4 倍左右 (图 1b)。本项工作从构建空心异质结的角度来设计新型光催化剂用于提高其光催化固氮性能, 可为高效光催化固氮材料的合成提供借鉴。

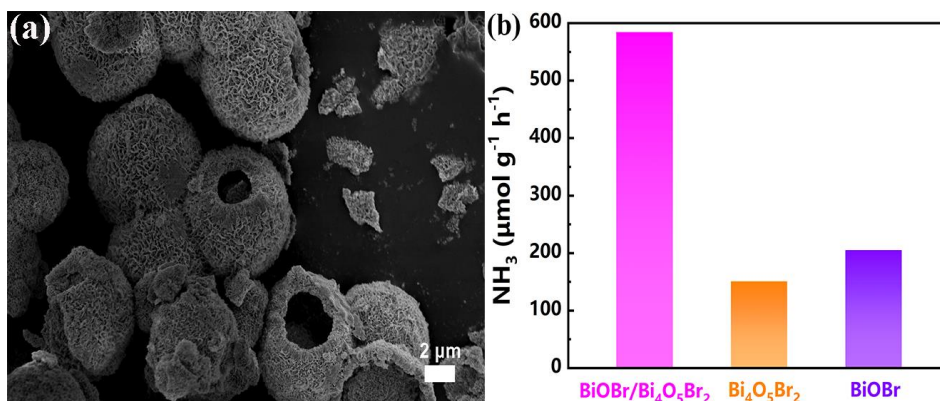


图 1 (a) BiOBr/Bi₄O₅Br₂ 的 SEM 照片; (b) BiOBr、Bi₄O₅Br₂ 和 BiOBr/Bi₄O₅Br₂ 的光催化固氮活性

关键词: 异质结, 空心结构, 载流子分离, 吸附和活化, 光催化固氮

参考文献

- [1] Liu, X.-F.; Luo, Y.-N.; Ling, C.-C.; Shi, Y.-B.; Zhan, G.-M.; Li, H.; Gu, H.-Y.; Wei, K.; Guo, F.-R.; Ai, Z.-H.; Zhang, L.-Z. *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, 301, 120766.
- [2] Gao, X.-M.; Shang, Y.-Y.; Liu, L.-B.; Fu, F. *J. Catal.* **2019**, 371, 71-80.
- [3] Gao, W.-G.; Li, X.-M.; Luo, S.-J.; Luo, Z.-L.; Zhang, X.; Huang, R.; Luo, M. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2021**, 585, 20-29.

全谱吸收 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{H-TiO}_2$ 纳米管阵列材料热-电能场

增强光催化全水解性能

李飞^{1,*}, 董博¹, 冯胜雷²

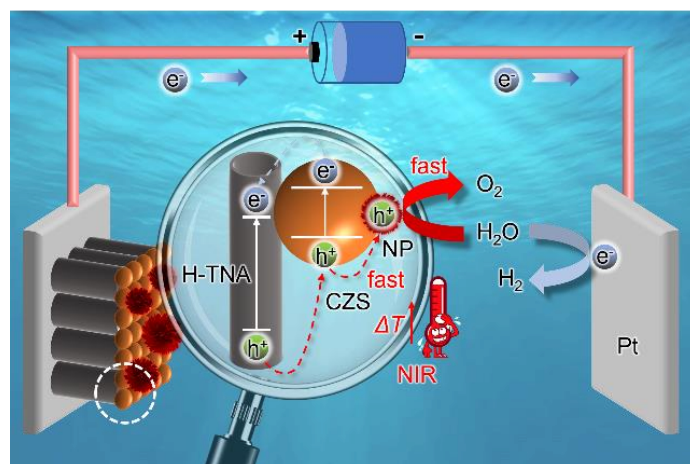
南阳师范学院 化学与制药工程学院, 南阳, 473061

河北工程大学 土木工程学院, 邯郸, 056038

*E-mail: tianxianghunter@126.com

摘要

针对于全谱太阳能吸收的多能场增强光催化反应材料体系设计与性能优化的研究正引起越来越多的关注。^[1]基于我们的前期研究工作,^[2]本文提出并成功构建了氢化 TiO_2 纳米管阵列 (H-TNA) 基全谱太阳光响应 $\text{Ni}_2\text{P}(\text{NP})/\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}(\text{CZS})/\text{H-TNA}$ 阳极材料。紫外-可见-近红外漫反射光谱及光照温度测试结果分别表明该材料具有良好的全谱 (300-1500 nm) 光吸收特性及光热效应。在以其作为光阳极、Pt 片为阴极、Ag/AgCl 电极为参比电极所构建的三电极体系中研究了热-电能场增强全谱太阳光催化全水解制氢反应, 并论证了光生电荷在外电场及光热能场协同下有效分离及快速传递的机理, 该材料最大光电流密度达到 $12.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 其实际氢气、氧气产率分别为 135.3 、 $65.4 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 。这一研究对高效全谱太阳能在多能场下光催化水解材料的设计提供了新的范例。



关键词: 全光谱, 热-电增强, 全水解

参考文献

[1] Li, X.B.; Wang, W.W.; Dong, F.; Zhang, Z.Q.; Han, L.; Luo, X.D.; Huang, J.T.; Feng, Z.J.; Chen, Z.; Jia, G.H.; Zhang, T.R. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 4739.

[2] Dong, B.; Li, F.; Feng, S.L. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 1621.

三维胶体光子晶体的构筑与调控机制

李占伟 1*

¹ 郑州大学化学学院, 郑州 450001

摘要

光子晶体在光通信、量子计算、光电子集成等前沿领域具有重要应用前景^[1-3]。然而, 具有完全光子禁带的胶体光子晶体通常具有渗透型低配位的非紧密堆积结构, 目前主要依赖于相对复杂的自上而下法和模板辅助法制备得到。如何通过简单高效的胶体粒子自组装策略实现全空间禁带三维光子晶体的理性设计与性能调控仍是极具挑战性的问题。基于简单的两面神胶体粒子自组装和共组装^[4-6], 我们提出了一种新的胶体光子晶体设计思想。通过合理设计并调节两面神粒子的补丁和粒子性质, 预测了一系列三维 pyrochlore、perovskite 和金刚石型等低配位非紧密堆积晶体结构, 揭示了利用自下而上自组装策略构筑三维非紧密堆积晶体的设计规则与调控机制。我们的光子晶体理论计算结果表明, 这些三维非紧密堆积晶体都具有很大的完全光子带隙。这些研究结果将为实验上设计并制备新型三维胶体光子晶体材料提供新的思路 and 理论依据。

参考文献

- [1] G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 2528.
- [2] L. Gonzalez-Urbina et al., *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 2268.
- [3] É. Ducrot, M. He, G.-R. Yi, D. J. Pine, *Nat. Mater.*, **2017**, 16, 652.
- [4] Z.-W. Li, Y.-L. Zhu, Z.-Y. Lu, Z.-Y. Sun, *Soft Matter*, **2016**, 12, 741.
- [5] Z.-W. Li, Y.-L. Zhu, Z.-Y. Lu, Z.-Y. Sun, *Soft Matter*, **2018**, 14, 7625.
- [6] Y.-W. Sun, Z.-Q. Chen, Y.-L. Zhu, Z.-W. Li, Z.-Y. Lu, Z.-Y. Sun, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 12, 8872 - 8881.
- [7] Z.-W. Li, Y.-W. Sun, Y.-H. Wang, Y.-L. Zhu, Z.-Y. Lu, Z.-Y. Sun, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**, 12, 7159-7165.
- [8] Y.-W. Sun, Z.-W. Li, Z.-Q. Chen, Y.-L. Zhu, Z.-Y. Sun, *Soft Matter*, **2022**, 18, 2654-2662.

基金项目: 国家自然科学基金 (92163104)、郑州大学科研启动基金。

* E-mail: zhanwei@zzu.edu.cn

Zn-MOFs 对水中 Pb(II) 吸附性能研究

李玉玲^{1*} 张淼¹

(郑州工程技术学院化工食品学院 河南郑州 450044)

* E-mail: 20171031@zzut.edu.cn

摘要

本文选用含咪唑的主配体 1,4-双[(1H-咪唑-1-基)甲基]苯和一个含羧酸的辅配体 4,4'-联苯二甲酸和过渡金属盐 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 在溶剂热条件下反应, 制备出一个结构新颖的 Zn-MOF 化合物 **ZZUT-12(Z12)**。利用单晶衍射、IR、TGA 和 XRD 等手段对其结构进行了表征, 并探究了配合物 **Z12** 对水中 Pb(II) 吸附性能。实验结果表明: **Z12** 在 pH=7 时对水中(0.25 mg/L)Pb(II) 吸附效果最佳, 吸附量为 14.8 mg/g。

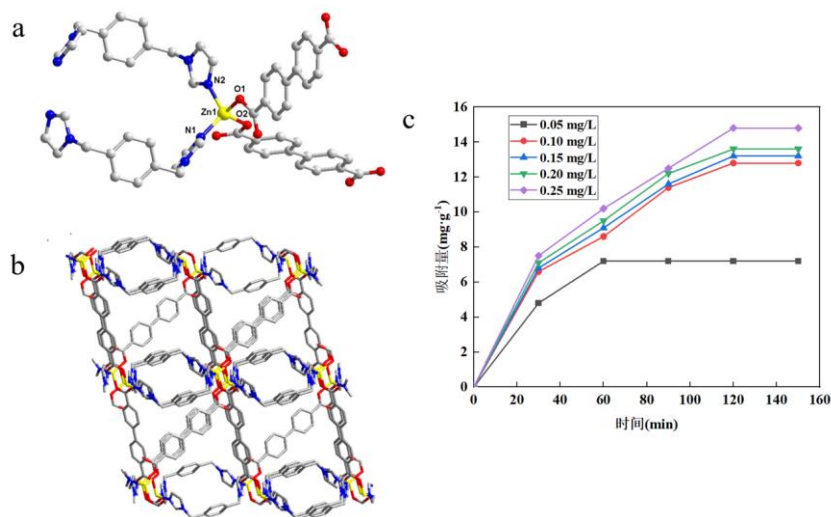


图1 配合物 **Z12** 的金属环境配位图(a), 配合物 **Z12** 的 b 轴方向三维框架结构堆积图(b), **Z12** 在不同时间对不同浓度铅离子的吸附量(c)

关键词: MOFs; 合成; 结构表征; 铅离子吸附

参考文献

- [1] Li Y L, Zheng L P, Nie H, et al. *Journal of Molecular Structure*, **2020**, 1204, 127427-127434.
- [2] Huang Z, Zhao M H, Wang C, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2020**, 12(37): 41294-41302.
- [3] Huang Z, Xiong C, Ying L, et al. *Journal of Hazardous Materials*, **2022**, 432: 128700.
- [4] 李玉玲, 赵越, 孙为银. *无机化学学报*, **2020**, 36(06): 1176-1184.
- [5] 李玉玲, 范景珊, 王迎欣等. *中州大学学报*, **2021**, 38(06): 112-116.

碱性条件下铁掺杂对 SiOC 陶瓷结构和形貌的影响

张慧, 夏克东*

河南科技学院 化学化工学院, 新乡, 453003

*E-mail: kdongxia@163.com

摘要

聚合物衍生陶瓷 (Polymer-Derived Ceramics, PDCs) 是一种结构、组成和功能可调控的材料^[1]。SiOC 陶瓷作为 PDC 的一员, 其结构可通过前驱体的化学组成、裂解温度和气氛调控^[2]。本研究在碱性条件下, 采用溶剂热法合成 Fe 掺杂的 SiOC 陶瓷, 系统研究了 Fe/Si 比与热解温度对 SiOC 陶瓷结构的影响。与纯 SiOC 相比, Fe 掺杂不仅在 SiOC 陶瓷表面产生缠绕的碳纳米管, 而且能够降低相分离温度生成较多的 SiC。此外, Fe 掺杂明显改善了 SiOC 陶瓷的抗氧化能力。

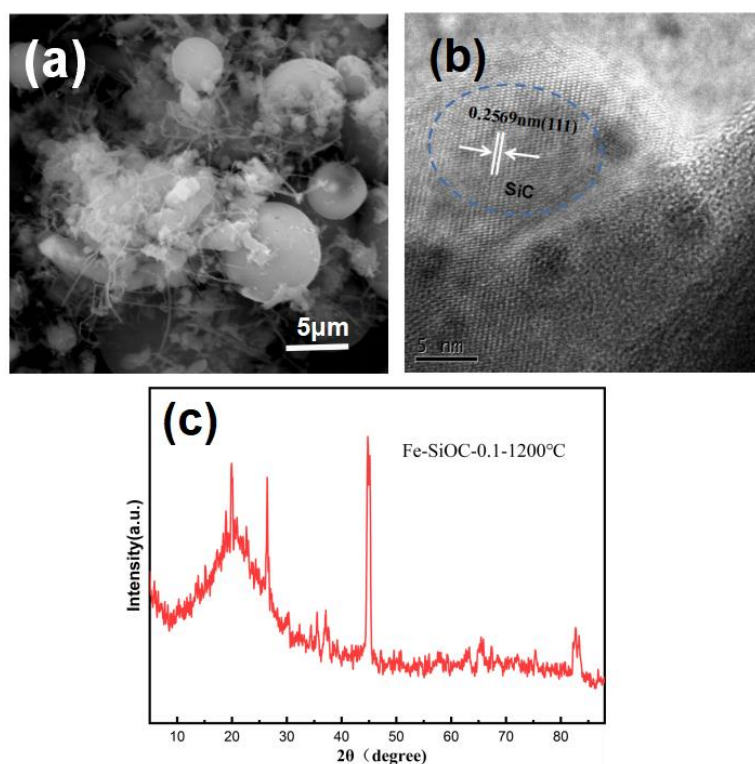


图 1 Si(Fe)OC 陶瓷的(a)扫描电镜图; (b)透射电镜图; (c) X-射线衍射图谱

关键词: SiOC, 铁掺杂, 抗氧化

参考文献

[1] Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R. *Journal of the American Ceramic Society.*, **2010**, 93(7): 1805-1837.

[2] Nulu, A.; Nulu, V.; Sohn, K. Y. *Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-state Chemistry and Physics.*, **2022**, (911-): 911.

丙烯酸热聚合方法用于纳米材料的合成

唐仲丰*, 刘行, 刘文壮, 徐亚利

河南工程学院, 材料工程学院, 郑州, 451191

*Email: tangzf@haue.edu.cn

摘要

丙烯酸热聚合方法是一种特殊的溶胶凝胶法, 制备方法简单可控, 材料一致性好, 适合于制备粒径均匀的纳米材料。首先, 按照目标产物的比例将金属元素(硝酸盐)配制混合水溶液, 然后加入一定量的络合剂丙烯酸和氧化剂硝酸, 在一定温度下(一般为 $150^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$)丙烯酸单体发生聚合反应生成聚丙烯酸, 同时硝酸根分解产生大量气体, 使聚丙烯酸凝胶蓬松化, 形成疏松多孔的气凝胶(图 1a), 再经过研磨、高温处理即可得到所需的材料。利用丙烯酸热聚合法合成了 $^{[1]}\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $^{[2]}\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 等一系列的电极材料, 电化学性能优异。总之, 丙烯酸热聚合法在能源存储、催化、吸附等领域具有广阔的应用前景。

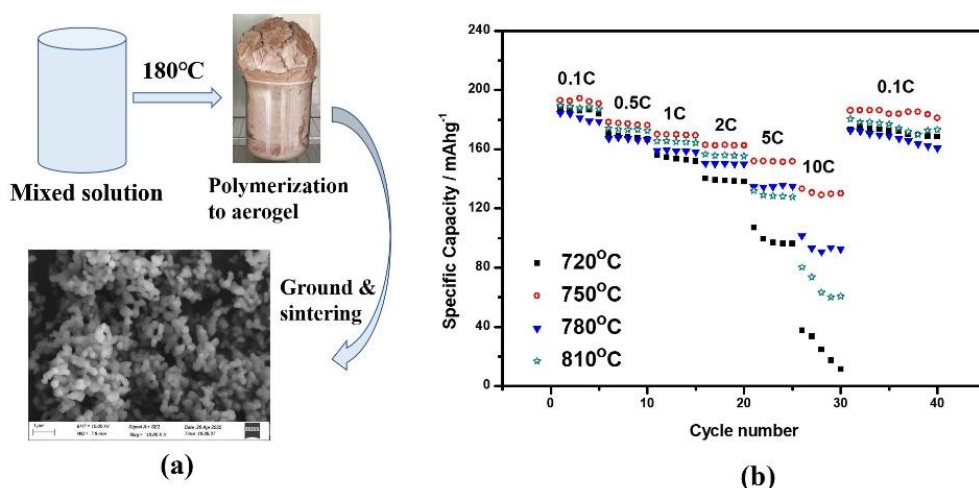


图 1 (a)丙烯酸热聚合法合成材料流程图; (b)所制备的 NCA 材料电化学性能

关键词: 丙烯酸热聚合, 纳米材料, 电化学性能

参考文献

[1] Tang Z, Wang S, Liao J, et al. *Research*, **2019**, 2019, 1.

[2] Zang Y, Sun X, Tang Z F, et al. *RSC Advances*, **2016**, 6, 30194.

B 有机化学

钌催化 AIBN 参与的芳基间位 C-H 键烷基化

杨素玲, 闫丙绪, 李刚*

安阳师范学院 化学化工学院, 安阳, 455000

* E-mail: ligang@aynu.edu.cn

摘要

腈基是一个重要的官能团, 存在于许多生物活性分子、各种功能材料和多种上市药物中^[1], 如达克托利西、阿那曲唑、维拉帕米。腈类化合物还用作重要的合成中间体, 用于进一步转化为许多其他官能团, 如羧酸、酮、酰胺和胺^[2]。烷基腈是通过烷基(拟)卤化物与氰化物的亲核取代反应有效合成的。尽管该方法有效, 并用于化学工业生产和实验室合成, 但该过程涉及剧毒氰化物作为反应物^[3]。我们实现了在 RuCl₃ 催化作用下, AIBN 与芳烃间位 C-H 键发生烷基化反应。这一进展不仅证实了钌催化的间位 C_{Ar}-H 键功能化是一个自由基过程, 而且为制备广泛存在于各种生物活性分子和其他功能材料中的含有腈基的芳香族化合物提供了一种有效和实用的策略。

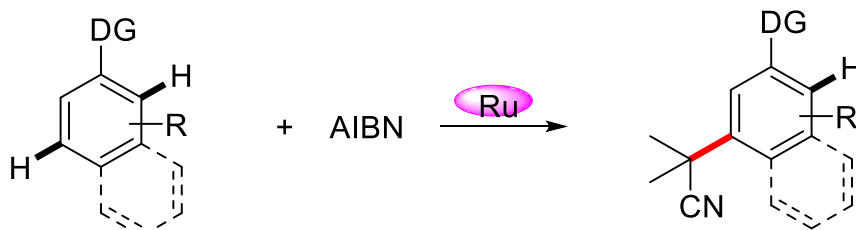


图 1: 钌催化 AIBN 参与的芳基间位 C-H 键烷基化

关键词: 钌催化; 芳基腈; 间位 C_{Ar}-H 键

参考文献

- [1] R. Nanta, A. Shrivastava, J. Sharma, S. Shankar and R. K. Srivastava, *Mol. Cell. Biochem.*, **2019**, 454, 11;
- [2] F. A. Carey and R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*; Springer: Heidelberg, Germany, **2007**.
- [3] L. G. Wade, Jr *org. Chem.* 7th edition Pearson International Edition., **2010**, 231.

钌催化膦导向的芳环间位 C-H 键烷基化和二氟烷基化

李刚*, 安江振, 贾春起

安阳师范学院 化学化工学院, 安阳, 455000

* E-mail: ligang@aynu.edu.cn

摘要

三苯基膦 (PAr_3) 是一种重要的分子骨架, 不但广泛的应用于农业化学、生物活性分子、以及功能性材料, 而且在过渡金属催化中作为配体, 特别是, 联苯单膦配体, 它在空气中稳定并且具有较大的空间位阻, 经常作为过渡金属催化中的高效配体应用于建构不同的 C-X 键 ($\text{X}=\text{C}, \text{O}, \text{N}$ 以及另一些原子) [1]。它的物理化学性质、立体构型以及电子性能、生物和催化活性, 通过连接不同的 R 结构集团发生显著的变化 [2]。虽然膦导向的芳基 C-H 键官能团化已经实现, 但主要限于邻位区域选择性, 而间位芳基 C-H 的官能化至今尚未实现 [3]。我们实现了钌催化膦导向的芳环间位 C-H 键烷基化和二氟烷基化。通过单晶 X 射线衍射证实了目标产物结构。机理实验表明, 该间位 C-H 键功能化是一个自由基反应, 六元钌环络合物是该过程的关键中间体。本研究为联苯单膦配体的间位修饰提供了一种新方法。

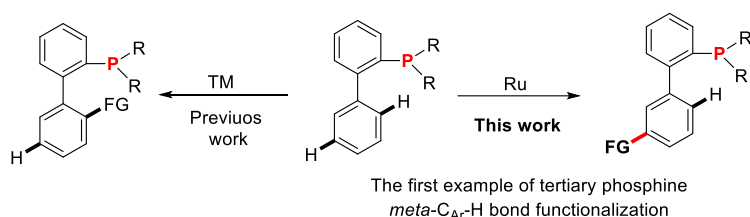


图 1: 钌催化膦导向的芳环间位 C-H 键烷基化和二氟烷基化

关键词: 钌催化; 芳基膦; 间位 $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$ 键

参考文献

[1] Fernández-Pérez, H.; Etayo, P.; Panossian, A.; Vidal-Ferran, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2119.

[2] Wu, K.; Doyle, A. G, *Nature Chem.* **2017**, *9*, 779.

[3] (a) Qiu, X.; Wang, M.; Zhao, Y.; Shi, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 7233. (b) Qiu, X.; Wang, P.; Wang, D.; Wang, M.; Yuan, Y.; Shi, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 1504. (c) Li, J.-W.; Wang, L.-N.; Li, M.; Tang, P.-T.; Zhang, N.-J.; Li, T.; Luo, X.-P.; Kurmoo, M.; Liu Y.-J.; Zeng, M.-H. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1331.

铁催化羟胺氧化 Heck 型偶联反应：区域选择性合成(E)-烯基砜

詹俊龙*, 朱琳*, 宋典, 刘一晗, 陈梦迪, 张心茹, 尤梦妍, 赵心铭

安阳师范学院 化学化工学院, 安阳, 455000

* E-mail: zhanjl13@126.com; zhulin1231989@163.com

摘要

烯基砜由于具有高附加值的结构单元和潜在的生物活性, 在有机合成、医药中间体、生物化学和材料科学等领域发挥了重要作用。^[1]因此, 发展合成烯基砜的高效、绿色方法引起了化学家的广泛关注。^[2]基于我们课题组对氮氧自由基和双键官能团化方面的研究兴趣,^[3]本文中, 我们报道了在无卤素条件下, 铁催化亚磺酸和烯烃的 Heck-偶联反应用于区域选择性的合成 (E)-烯基砜 (图 1)。在该协议中, 羟胺 (4-HO-TEMPOH) 扮演着多重角色, 包括一种新型温和的氧化剂和原位碱。机理研究表明, 该反应可能涉及一个自由基过程。该转化利用以六氟异丙醇 (HFIP) 为绿色溶剂, 不仅为 (E)-烯基砜的合成提供了一种绿色、实用且互补的方法, 而且拓展了羟胺反应的新模式。

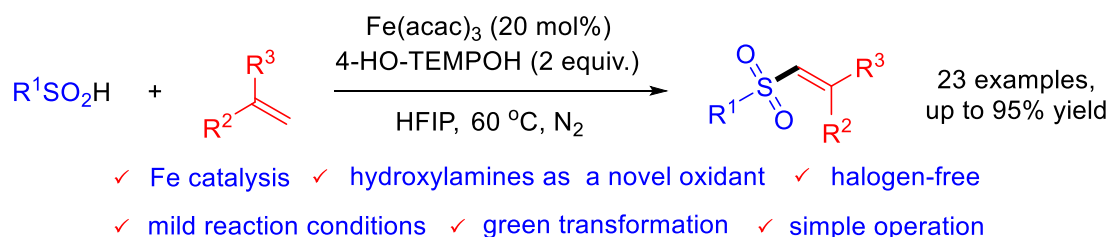


图 1 铁催化 4-HO-TEMPOH 氧化选择性合成烯基砜类衍生物

关键词: Heck 偶联, 4-HO-TEMPOH 氧化, 铁催化, 烯基砜

参考文献

- [1] a) S. Liu, B. Zhou, H. Yang, Y. He, Z.-X. Jiang, S. Kumar, L. Wu, Z.-Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8251-8260; b) S. Y. Woo, J. H. Kim, M. K. Moon, S.-H. Han, S. K. Yeon, J. W. Choi, B. K. Jang, H. J. Song, Y. G. Kang, J. W. Kim, J. Lee, D. J. Kim, O. Hwang, K. D. Park, *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 1473-1487.
- [2] a) Y. Zhao, X. Guo, S. Li, Y. Fan, X. Sun, L. Tian, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 9140-9145; b) Y. Xi, B. Dong, E. J. McClain, Q. Wang, T. L. Gregg, N. G. Akhmedov, J. L. Petersen, X. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4657-4661.
- [3] a) F. Chen, N.-N. Zhou, J.-L. Zhan, B. Han, W. Yu, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 135-139. b) J.-L. Zhan, M.-W. Wu, F. Chen, B. Han, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 11994-12000; c) J.-L. Zhan, M.-W. Wu, D. Wei, B.-Y. Wei, Y. Jiang, W. Yu, B. Han, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4179-4188. d) L. Zhu, X. Liu, W. Du, J. Fu, X. Yang, X. Chai, W. Guo, P. Shuang, Y. Zhang, Y. Zhang, *J. Alloy. Compd.* **2022**, *925*, 166696.

铜催化 *N*-烷氧基酰胺的自由基串联反应构建 1,2-恶嗪烷稠合的

氮杂螺环化合物

葛明晶, 刘诗雨, 陈斐*, 郑阳*

安阳师范学院 化学化工学院, 安阳, 455000

*E-mail: chen2019@126.com; zhengy2019@126.com

摘要

氮杂螺[4.5]烯酮和 1,2-恶嗪烷作为两种重要的有机分子骨架均广泛存在于天然产物和药物分子中,^[1]因此,其高效合成受到越来越多药物化学家和合成化学家的关注。^[2]基于我们课题组在利用自由基串联反应制备重要环状分子的系列工作,^[3]本文中,我们发展了一种铜/空气的催化氧化体系来引发炔烃取代的 *N*-烷氧基酰胺产生相应的氮中心自由基,然后利用分子内的串联环化策略实现了结构新颖的 1,2-恶嗪烷稠合的氮杂螺环化合物的快速构建。

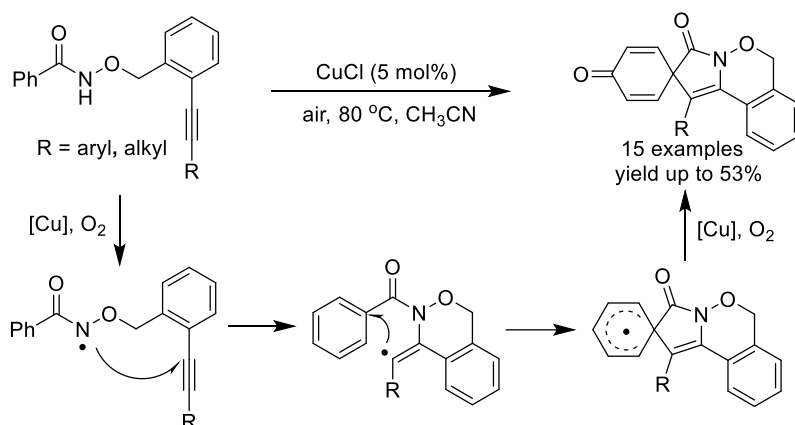


图 1 通过氮自由基参与的分子内串联反应合成 1,2-恶嗪烷稠合的氮杂螺环化合物

关键词: 铜催化, 自由基串联反应, 1,2-恶嗪烷, 氮杂螺环化合物

参考文献

- [1] Carson, C. A.; Kerr, M. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6560.
- [2] Reddy, C. R.; Kolgave, D. H.; Subbarao, M.; Aila, M.; Prajapati, S. K. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5342.
- [3] a) Chen, F.; Lai, S.-Q.; Zhu, F.-F.; Meng, Q.; Jiang, Y.; Yu, W.; Han, B. *ACS. Catal.* **2018**, *8*, 8925. b) Chen, F.; Zheng, Y.; Yang, H.; Yang, Q.-Y.; Wu, L.-Y.; Zhou, N. *Adv. Synth. Catal.* **2022**, *364*, 1537.

叔丁基过氧化氢介导的 1,3-烯炔 1,4-磺化碘化反应

吕允贺*, 赖俊荣, 王金, 韩万茹, 王阿雪, 张萌月, 王雪

安阳师范学院 化学化工学院, 安阳, 455000

* E-mail: lvyunhe0217@163.com

摘要

卤代联烯化合物广泛存在于天然产物及药物活性分子中, 同时, 该类化合物也可以通过交叉偶联等反应作为合成其他联烯等重要化合物的中间体。^[1]因此, 发展简单高效的合成卤代联烯化合物的新方法引起了有机化学家的关注。另一方面, 发展在有机分子中引入磺酰基合成砜类化合物的方法具有重要的意义。^[2]基于我们课题组在碳碳不饱和键双官能团化反应的前期工作,^[3]本论文报道了叔丁基过氧化氢 (TBHP) 介导的 1,3-烯炔、磺酰肼和 I₂ 三分子高区域选择性 1,4-磺化碘化反应, 为碘代联烯化合物的合成提供了新的绿色合成方法。该方法不需要使用过渡金属作为催化剂, 避免了产物分离时痕量金属残留的问题, 且只产生 N₂, 水和叔丁醇副产物, 对环境友好。

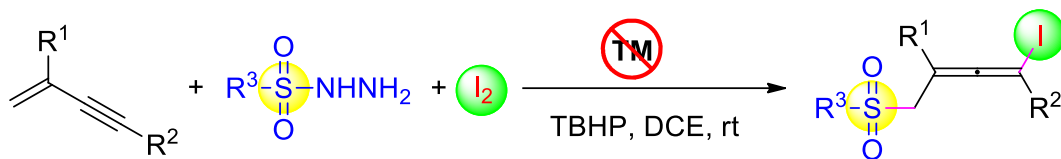


图 1 TBHP 介导的 1,3-烯炔 1,4-磺化碘化反应

关键词: 叔丁基过氧化氢, 卤代联烯, 1,3-烯炔

参考文献

- [1] a) Zhu, C.; Schwarz, J. L.; Cembellin, S.; Greßies, S.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 437. b) Fuchibe, K.; Mayumi, Y.; Zhao, N.; Watanabe, S.; Yokota, M.; Ichikawa, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7825.
- [2] a) Zhu, C.; Caia, Y.; Jiang, H. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 5574. b) Joseph, D.; Al. Idris, M.; Chen, J.; Lee, S. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 4169.
- [3] a) Lv, Y.; Han, W.; Pu, W.; Xie, J.; Wang, A.; Zhang, M.; Wang, J.; Lai, J. *Org. Chem. Front.* **2022**, *9*, 3775. b) Lv, Y.; Pu, W.; Zhu, X.; Chen, C.; Wang, S. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 10043. c) Lv, Y.; Wang, Y.; Pu, W.; Zhu, X.; Wu, N.; Zhao, Y. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2752. d) Lv, Y.; Pu, W.; Wang, X. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12933. e) Lv, Y.; Pu, W.; Liu, X.; Sun, J.; Cui, M. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13446. f) Lv, Y.; Pu, W.; Shi, L. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6034. g) Pu, W.; Sun, D.; Fan, W.; Pan, W.; Chai, Q.; Wang, X.; Lv, Y. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4821.

本研究得到河南省高等学校青年骨干教师培养计划(No. 2020GGJS185), 国家自然科学基金青年项目(No. 21801008)资助。

Electrical Oxidation Monochlorination Using Natural Abundant Sea Salt

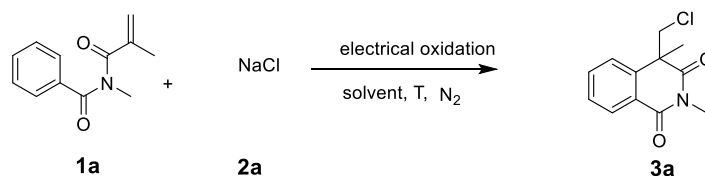
Bingchang Qin, Zhenxing Zhang*, Junyan Ma

College of Chemistry and Chemical Engineering, Anyang Normal University, Anyang 455000, P. R. China

*E-mail: Zhenxing Zhang: zzx1982@pku.edu.cn

Abstract

Owing to the prevalence of chlorinated organic reagent in chemistry, for long a time, it is attractable that developing sustainable and economic methods for introduce chlor-group into organic molecules. There were various chlorination agents to accomplish this transformation¹. Among the reported methods of chlorination, it is unreasonable that the natural abundant sodium chloride is seldom used in oxidative chlorination. Sodium chloride, as the predominate component of the sea salt, were acted as the oxidative chlorination agent for nature biosynthesis in individual marine organisms, so it should be theoretically feasible in organic chemistry lab. Even more, sodium chloride, the most common and cheap chloride salt, should be the most economic chlorinating source to meet the requirements of sustainable development of chemistry. For the reasons above, our group focus our attention on electrical oxidative radical chlorination with natural abundant table salt recently.



Keywords: radical reaction, table salt, electrochemistry

References

[1] (a) Su, Y.; Cao, L.; Shi, Y.; Feng, Y.; Xue, W.; Cao, G.; Wang, K.-H.; Huang, D.; Huo, C.; Hu, Y., Trichloroisocyanuric Acid Induced Chlorine Radical Cascade Chlorination/Carbocyclization of Acrylamides: Constructing Chlorinated Oxindoles by C-Cl and C-C Bond-Forming Reactions. *Synthesis* **2019**, 51, 2331-2338; (b) Shi, J.-L.; Wang, Z.; Zhang, R.; Wang, Y.; Wang, J., Visible-Light-Promoted Ring-Opening Alkynylation, Alkenylation, and Allylation of Cyclic Hemiacetals through β -Scission of Alkoxy Radicals. *Chemistry – A European Journal* **2019**, 25, 8992-8995; (c) Shi, J.-L.; Wang, Y.; Wang, Z.; Dou, B.; Wang, J., Ring-opening iodination and bromination of unstrained cycloalkanols through β -scission of alkoxy radicals. *Chemical Communications* **2020**, 56, 5002-5005.

双喹啉甲酰胺的区域选择性和立体选择性研究

马军岩*, 徐耀瑜, 张振兴, 司伟杰, 秦炳昌
安阳师范学院, 化学与化工学院, 455000, 河南
*Email: junyanma@anyu.edu.cn

摘要

近年来, 串联自由基环化反应一直是化学家们研究的热点。其中, 5-exo-trig 环化是众所周知的, 并在多篇文献中报道。然而, 6-内-三联环化仍然相对罕见, 很少有报道。Andrade 的团队报道了通过 5-外-三环化合成几种喹啉基衍生物。在此, 在这项工作中, 我们使用相同的自由基和相同的底物通过 6-内-三环化途径构建另一种生物医药有趣的喹啉衍生物。数据表明, 我们的方法具有良好的区域选择性和立体选择性。

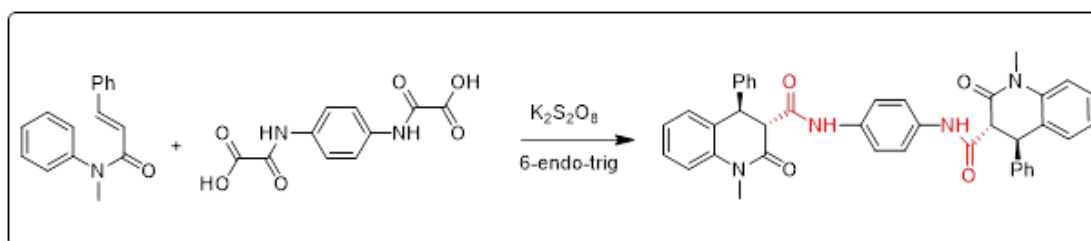


Fig. 1 通过自由基引发的手性环化反应

关键词: 手性, 选择性, 喹啉基

参考文献

- [1] a) J.-A. Ma, D. Cahard, *Journal of Fluorine Chemistry* **2007**, *128*, 975-996; b) J.-A. Ma, D. Cahard, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, PR1-PR43; c) G. K. S. Prakash, A. K. Yudin, *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 757-786; d) O. A. Tomashenko, V. V. Grushin, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 4475-4521; e) T. Umemoto, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 1757-1777; f) M. Inoue, Y. Sumii, N. Shibata, *ACS Omega* **2020**, *5*, 10633-10640; g) K. L. Kirk, *Organic Process Research & Development* **2008**, *12*, 305-321; h) Y. Ogawa, E. Tokunaga, O. Kobayashi, K. Hirai, N. Shibata, *iScience* **2020**, *23*, 101467; i) D. O'Hagan, *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 7981-7997; j) S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 320-330.
- [2] J. Yeston, *Science* **2019**, *363*, 1411.
- [3] Q.-Y. Meng, N. Döben, A. Studer, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 19956-19960.

硒吩基螺烯、双螺烯及三螺烯的构筑与结构

徐婉, 孔瑞云, 王萌杰, 吴龙龙, 李春丽*, 王华*

河南大学纳米材料工程研究中心, 开封, 475004

* E-mail: chunli79@126.com; hwang@henu.edu.cn

摘要

螺烯以其独特的刚性骨架与螺旋手性在不对称催化、圆偏振发光 (CPL) 及手性超分子自组装等领域具有广阔的应用前景^[1]。作为杂螺烯重要组成部分的噻吩螺烯已得到系统且深入的研究。硒原子与硫原子相比更易极化、易供电子的特性赋予稠合硒吩衍生物具有更优越的性能^[2]。但由于稠合硒吩衍生物的合成富有更高的挑战性, 使稠合硒吩衍生物的研究远远落后于稠合噻吩, 硒吩螺烯的研究报道更是罕见。本研究以 2,5-二(三甲基硅基)-二硒吩并[2,3-*b*:3',2'-*d*]硒吩 ((TMS)₂-DSS)^[3] 为起始原料经溴代、醛基化、McMurry/Wittig 反应及氧化光环化合成了硒吩基单螺烯 (*rac*-1), “S”-型双螺烯 (*rac*-2) 及“风车型”三螺烯 (*rac*-3)。螺烯化合物 *rac*-1 和 *rac*-3 的晶体结构图直观展示了其螺旋结构, *rac*-3 通过分子间弱相互作用形成胶囊状二聚体为开发结构稳定的手性主体分子提供了新思路。

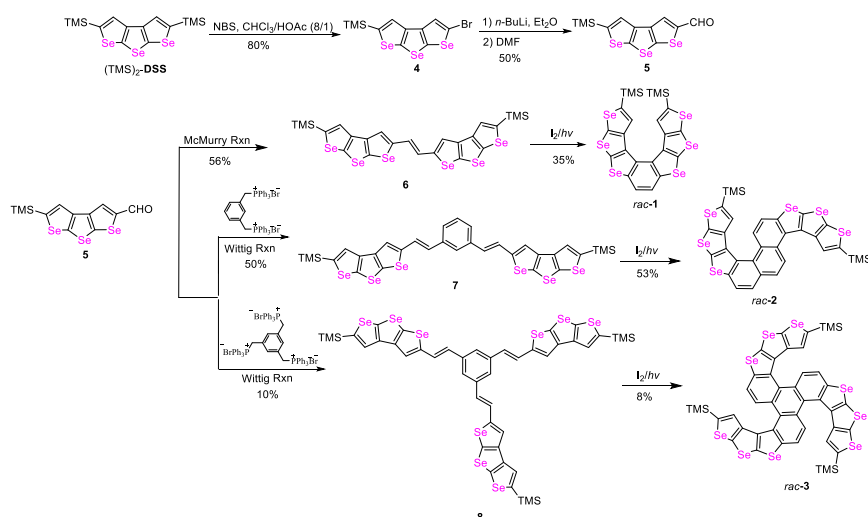


图 1. 硒吩基螺烯 *rac*-1, *rac*-2 和 *rac*-3 的合成路线

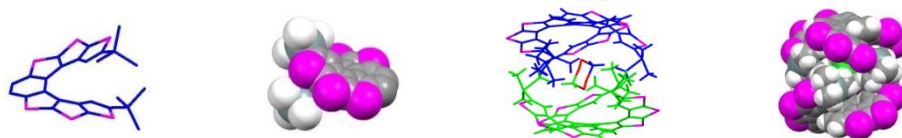


图 2. 硒吩基螺烯 *rac*-1 和 *rac*-3 的晶体结构图

关键词: 硒吩, 螺烯, 合成, 晶体结构

参考文献

[1] Mori, T. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 2373.

[2] Hollinger, J.; Gao, D.; Seferos, D. *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 440.

[3] Xu, W.; Wu, L.; Fang, M.; Ma, Z.; Shan, Z.; Li, C.; Wang, H. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11192.

致谢: 国家自然科学基金 (Nos. U2004213, 21672054) 资助项目

新型并七噻吩的构筑与有机半导体性能研究

李春丽, 徐婉, 张超, 王金健, 吴志平, 王华*

河南大学纳米材料工程研究中心, 开封, 475004

* E-mail: hwang@henu.edu.cn

摘要

作为功能结构单元, 噻吩已被广泛应用于材料、医药、农药、染料等众多领域。尽管人们对噻吩的理化性质非常清楚, 然而有关全噻吩的新型功能分子的构筑与光电性能研究相对薄弱, 其材料合成的挑战性巨大。我们课题组在噻吩化学领域经十余年的持续研究, 提出了联噻吩双负离子化的合成策略^[1], 应用于全噻吩功能分子的构筑。主要研究工作包括如下两个方面: 1) 噻吩螺烯的化学与光化学的构筑^[2], 包括了噻吩单螺烯、双螺烯、三螺烯等多个系列化合物的设计与合成; 2) 以并三噻吩构筑模块, 完成了五个系列共 20 多例并七噻吩的设计合成, 并获得了高迁移率的有机半导体材料, 其中所构筑的“龙舟型”并七噻吩有机场效应晶体管 (OFET) 的空穴迁移率达到了 $1.38 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[3], 并且室温下在空气中放置六个月后, 器件的半导体性能基本不变, 表现出优异的环境稳定性。

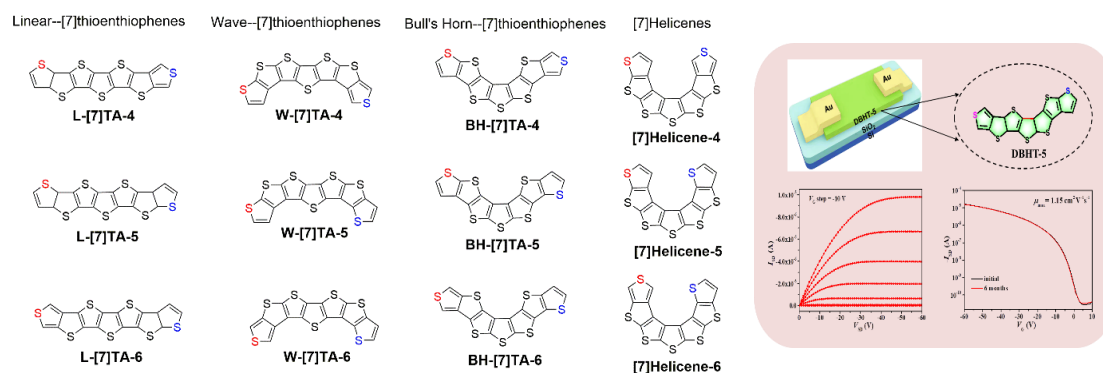


图 1. 并七噻吩同分异构体与有机薄膜场效应晶体管 (OFET) 性能表征

关键词: 噻吩螺烯, 并七噻吩, 设计合成, 有机薄膜场效应晶体管

参考文献

[1] Li, L.; Zhao, C.; Wang, H. *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 797.

[2] a) Li, C.; Shi, J.; Wang, H. et al. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 408. b) Wang, Z.; Shi, J.; Wang, H. et al. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 456. c) Xu, W.; Wei, J.; Wang, H. et al. *Org. Chem. Front.* **2022**, accepted, DOI: 10.1039/D2QO01208A.

[3] a) Zhang, C.; Ma, Z.; Wang, H. et al. *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 3926.; b) Wang, J.; Wang, G.; Wang, H. et al. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 4413. c) Wu, Z.; Xu, W.; Wang, H. et al. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 5145.

致谢: 国家自然科学基金 (Nos. U2004213, 21672054) 资助项目

NCS 钳形氮杂环卡宾钯化合物的合成及其催化 C-H 活化

郭梦丽, 杨亮茹*, 肖咏梅, 毛璞, 袁金伟*

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001

* E-mail: lryang@haut.edu.cn; yunajinweigs@126.com

摘要

氮杂环卡宾作为一类兼具 供电子能力和 受电子性质的特殊配体, 在金属有机化学、配位化学、催化和合成化学等领域得到了广泛的应用。在氮杂环卡宾的氮原子上引入含 N,P,S 等配位原子的取代基后, 与金属配位可形成螯合型或钳性氮杂环卡宾金属化合物。^[1]由于螯合环的作用, 这些化合物表现出更强的热稳定性, 在传统的偶联反应、C-H 活化反应等体系表现出更高的催化活性或适用范围更广的催化性能。^[2-4]我们实验室以氨基醇为原料, 与甲醛、乙二醛、氯化铵一锅煮缩合得到咪唑醇, 进一步经氯代、硫醚化及离子化反应, 得到 *N*-咪唑-*N'*-硫醚功能化的咪唑鎓盐 **2**, 再与醋酸钯反应得到 NCS 钳形氮杂环卡宾钯化合物 **3**, 结构经 NMR、HR-MS 确证 (图 1)。催化实验结果表明其对基于 C-H 活化 2-乙酰噻吩的芳基化反应具有良好的催化性能 (图 1)。

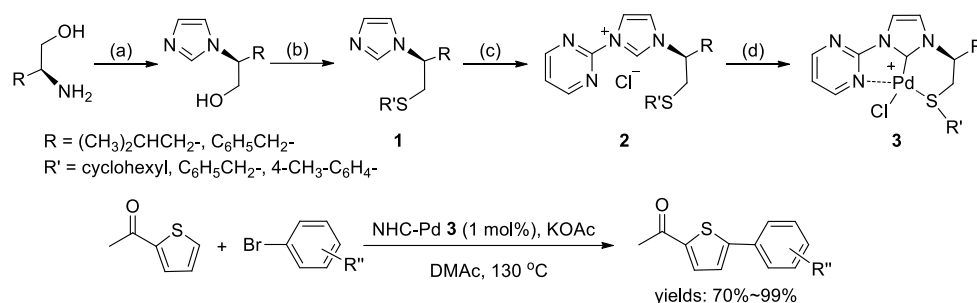


图 1 NCS 钳形氮杂环卡宾钯化合物的合成及催化 2-乙酰噻吩芳基化反应. (a) HCHO, CHOCHO, NH₄Cl, MeOH, 0-60°C; (b) i) SOCl₂, ii) NaOH, EtOH, R'SH; (c) 2-chloropyrimidine, toluene, 110°C; (d) Pd(OAc)₂, NaOAc, CH₃CN, 80 °C

关键词: 氮杂环卡宾, NCS 钳形, 钯化合物, C-H 活化

参考文献

- [1] Fliedel, C.; Labande, A.; Manoury, E.; Poli, R. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *394*, 65.
- [2] Hirota Y, Ando S, Ishizuka T. *Tetrahedron* **2022**, *108*, 132668.
- [3] Wang, Z.; Zheng, T.; Sun, H.; Li, X.; Fuhr, O.; Fenske, D. *New. J. Chem.* **2018**, *42(14)*, 11465.
- [4] Sharma, K. N.; Satrawala, N.; Srivastava, A. K.; Ali, M.; Joshi, R. K. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17(40)*, 8969.

亚甲基桥连氮杂环卡宾钯化合物的合成及其催化 C-H 活化

孟祥辉, 杨亮茹*, 袁金伟, 肖咏梅, 毛璞*

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001

* E-mail: lryang@haut.edu.cn; maopu@haut.edu.cn

摘要

氮杂环卡宾(N-Heterocyclic Carbenes, NHCs)自从 1991 被首次成功分离并鉴定后, 在金属有机化学、配位化学、合成化学等领域得到了广泛的应用。^[1]初期研究较多集中于单齿配位的氮杂环卡宾及其金属化合物。近年来大量的研究表明, 桥联的氮杂环卡宾及其金属化合物表现出更强的稳定性、更高的催化活性或适用范围更广的催化性能。^[2-3]不同基团桥联的双氮杂环卡宾与金属配位可形成螯合型氮杂环卡宾金属化合物, 并被成功应用于催化交叉偶联反应、C-H 活化反应、亚胺还原、氧化还原烷基化反应等。^[4-5]我们实验室以氨基醇为原料, 与甲醛、乙二醛、氯化铵一锅煮缩合得到咪唑醇, 与二碘甲烷反应得到亚甲基桥联的双咪唑鎓盐, 进一步与醋酸钯反应得到螯合型的双氮杂环卡宾钯化合物, 结构经 NMR、HRMS 和 X-射线单晶衍射确证 (图 1)。催化实验结果表明其对基于 C-H 活化的咪唑芳基化反应具有良好的催化性能 (图 1)。

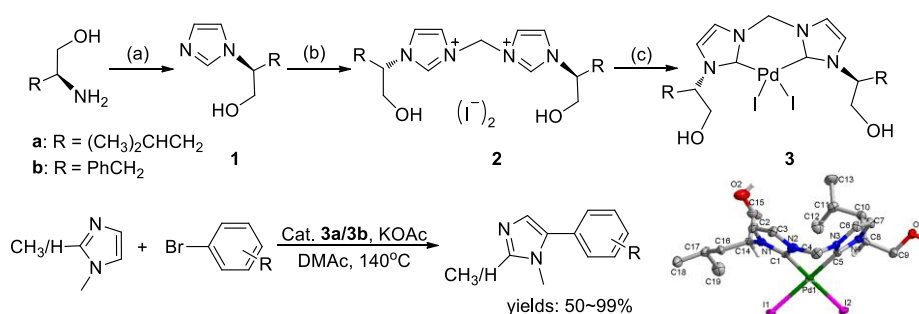


图 1 亚甲基桥联 NHC-Pd 化合物 **3a-b** 的合成及催化咪唑芳基化反应. (a) HCHO, CHOCHO, NH₄Cl, MeOH, 0-60°C; (b) CH₂I₂, toluene, 110°C; (c) Pd(OAc)₂, DMSO, 120°C.

关键词: 氮杂环卡宾, 钯化合物, C-H 活化

参考文献

- [1] Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510*, 485.
- [2] Penn, K. R.; Anders, E. J.; Lindsay, V. N. *Organometallics* **2021**, *40*(23), 3871.
- [3] Wierenga, T. S.; Vanston, C. R.; Ariaifard, A.; Gardiner, M. G.; Ho, C. C. *Organometallics* **2019**, *38*(15), 3032.
- [4] Wang, Z. C.; Xie, P. P.; Xu, Y.; Hong, X.; Shi, S. L. *Angew. Chem. Int. ed.* **2021**, *133*(29), 16213.
- [5] Rufino-Felipe, E.; Osorio-Yáñez, R. N.; Vera, M.; Valdés, H.; González-Sebastián, L.; Reyes-Sanchez, A.; Morales-Morales, D. *Polyhedron* **2021**, *204*, 115220.

Photoredox-catalyzed three-component difluorobenylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones with unactivated vinylarenes and BrCF₂CO₂Et/HCF₂CO₂H

Lu Shen (沈璐)^a, Weixian Lv(吕韦贤)^a, Jinwei Yuan(袁金伟)^{a,*}, Liangru Yang(杨亮茹)^a, Yongmei Xiao(肖咏梅)^a, Pu Mao(毛璞)^a, Lingbo Qu(屈凌波)^{a,b,*}

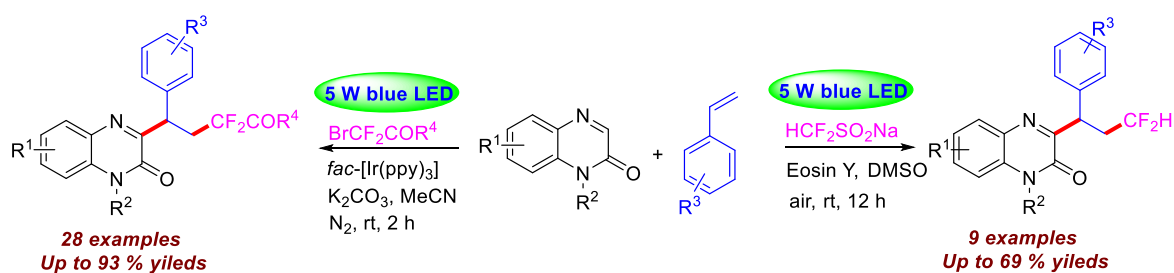
^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001
(河南工业大学, 化学化工学院)

^b College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001
(郑州大学, 化学学院)

*E-mail: yuanjinweigs@126.com

Abstract

Quinoxalin-2(1*H*)-ones have attracted considerable attention since they are endowed with significant biological activities and outstanding chemical properties. They have been extensively investigated in organic synthesis, materials chemistry and pharmaceuticals.^[1] Organofluorines have attracted considerable attention for their extensive application in pharmaceuticals and agrochemicals because the presence of fluorine atom(s) can alter their chemical and biological properties, such as enhancing the metabolic stability, and lipophilicity, etc.^[2] Herein, we report a visible-light-promoted CF₂-containing benzylation of quinoxalin-2(1*H*)-ones with unactivated vinylarenes and easily accessible ethyl bromodifluoroacetate or sodium difluoromethanesulfinate *via* a three-component cascade process (Scheme 1). The transformation features mild reaction conditions, broad substrate scope, operational simplicity and good to excellent yields.



Scheme 1. Synthesis of difluorobenzylated quinoxalin-2(1*H*)-ones

Keywords: quinoxalin-2(1*H*)-ones, alkylation, difluorobenylation, photoredox-catalyzed

参考文献

[1] Shi, L. L.; Zhu, H.; Wu, J. F.; Li, X. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2015**, *12*, 96-112.

[2] Nagib, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Nature* **2011**, *480*, 224-228.

Copper-catalyzed oxidative direct C3-cyanoarylation of quinoxalin-2(1H)-ones *via* denitrogenative ring-opening of 3-aminoindazoles

Chenxu Mou (牟晨旭)^a, Wenyu Hu(胡文雨)^a, Jinwei Yuan(袁金伟)^{a,*}, Liangru Yang(杨亮茹)^a, Yongmei Xiao(肖咏梅)^a, Pu Mao(毛璞)^a, Lingbo Qu(屈凌波)^{a,b,*}

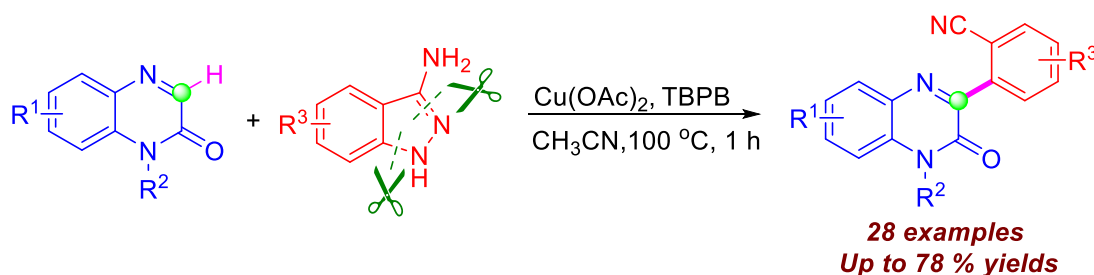
^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001
(河南工业大学, 化学化工学院)

^b College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001
(郑州大学, 化学学院)

*E-mail: yuanjinweigs@126.com

Abstract

Quinoxalin-2(1H)-ones have attracted considerable attention since they are endowed with significant biological activities and outstanding chemical properties. They have been extensively investigated in organic synthesis, materials chemistry and pharmaceuticals.^[1] 3-Aminoindazoles were key intermediates in organic chemistry and pharmaceutical industry, and could also form ortho-cyano aryl radicals.^[2] The cyano group can be readily transformed to a diverse array of functional groups, which makes nitrile-derived compounds are significant building blocks in synthetic chemistry. Herein, we disclose a facile approach to streamline the synthesis of cyanoarylated quinoxalin-2(1H)-ones with 3-aminoindazoles as arylating agents *via* copper-catalyzed C-N bond cleavage (Scheme 1). The advantages of present approach are without the need for pre-functionalization, good yields, and good functional group tolerance.



Scheme 1. Synthesis of C3-cyanoarylated quinoxalin-2(1H)-ones

Keywords: quinoxalin-2(1H)-ones, cyanoarylation, copper-catalyzed, denitrogenative

参考文献

[1] Shi, L. L.; Zhu, H.; Wu, J. F.; Li, X. *Mini-Rev. Org. Chem.* **2015**, *12*, 96-112.

[2] Zhou, Y.; Wang, Y.; Lou, Y.; Song, Q. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8869-8873.

Selectfluor-mediated construction of 3-arylselenenyl and 3,4-bisarylselenenyl spiro[4.5]trienones *via* cascade annulation of *N*-phenylpropiolamides with diselenides

Qian Chen (陈倩)^a, Hongzhao Qu(曲红兆)^a, Jinwei Yuan(袁金伟)^{a,*}, Liangru Yang(杨亮茹)^a, Yongmei Xiao(肖咏梅)^a, Pu Mao(毛璞)^a, Lingbo Qu(屈凌波)^{a,b,*}

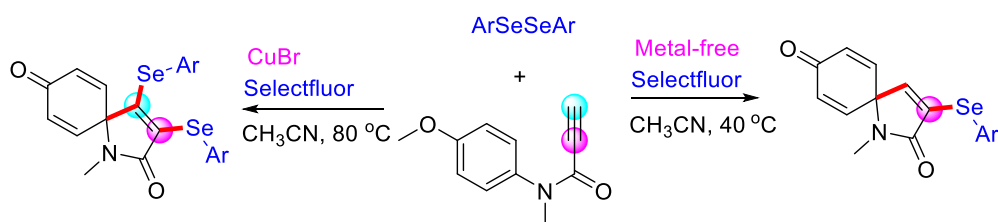
^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001
(河南工业大学, 化学化工学院)

^b College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001
(郑州大学, 化学学院)

*E-mail: yuanjinweigs@126.com

Abstract

Azaspiro[4,5]trienones have been drawn more attention due to their excellent biological activities and widespread applications in the synthesis of complex moleculars. As a result of the excellent properties of this framework, the functionalization of the azaspiro[4,5]trienone scaffold have attracted considerable interest from chemists.^[1] Organoselenides also have unique biological activities, such as antitumor, anti-inflammatory, and other biological activities.^[2] Herein, we describe a Selectfluor-mediated construction of 3-arylselenenyl and 3,4-bisarylselenenyl spiro[4.5]trienones *via* a radical cascade annulation of terminal alkynyl amides with diselenides (Scheme 1). This protocol features good to excellent yields, high regioselectivity, without the need for ligands, and bases, and could serve as an efficient approach for the construct 3-arylselenenyl and 3,4-bisarylselenenyl azaspiro[4,5]trienones under mild conditions.



Scheme 1. The cascade annulation of *N*-phenyl propiolamides

Keywords: *N*-phenylpropiolamide, diselenide, Selectfluor, arylselenenyl

参考文献

[1] Leon, R.; Jawalekar, A.; Redert, T.; Gaunt, M. J. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1487-1490.

[2] Yuan, J. W.; Zhang, Y.; Huang, G. C.; Qu, L. B. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 6937-6949.

通过共晶组装策略实现刺激响应柔性材料的制备

李树珍 方晓雨 刘宗泉 李树珍*

河南工业大学化学化工学院，郑州，45000

* E-mail: lishuzhen@haut.edu.cn

摘要

智能响应材料在外界因素的刺激下表现出明显的机械效应，比如光、热、溶剂、外力、电场等，引起科研工作者的广泛关注。^[1]这些响应材料在驱动器、分子机器人、人工肌肉和仿生等方面有广阔的应用前景。^[2]基于我们课题组前期在刺激响应材料的系列工作，^[3]本文中，我们将报道外界刺激柔性材料的有效制备方法，通过二苯乙烯衍生物和易于其形成氢键、卤酸键的有机小分子进行共组装，制备了在紫外光照射和外力下可进行弯曲的柔性共晶。而且，可以通过改变实验条件（溶剂、客体单元、组装比例等）实现柔性-脆性的有效转换，这些发现为揭示关于分子晶体材料的自组装方式与刺激响应性能之间的关系提供了新的见解。

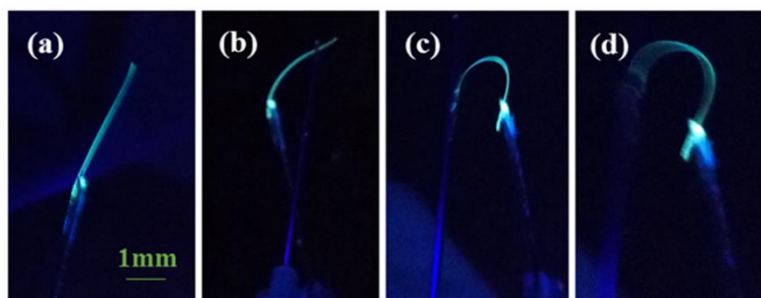


图 1 柔性晶体的不同弯曲方向

关键词: 共晶组装，刺激响应，柔性

参考文献

- [1] Koumura, N.; Zijlstra, RWJ.; Delden, RA.; Harada, N.; Feringa, BL. *Nature* **1999**, *401*, 152.
[2] Yu, Q.; Yang, X.; Chen, Y.; Yu, K.; Gao, J.; Liu, Z.; Cheng, P.; Zhang, Z.; Aguila, B.; Ma, S. *Angew. Chem. Int. Ed* **2018**, *57*, 10192.
[3] a) Li, S.; Lu, B.; Fang, X.; Yan, D. *Angew. Chem. Int. Ed* **2020**, *59*, 22623. b) Li, S.; Yan, D. *ACS. Appl. Mater. Inter* **2018**, *10*, 22703. c) Li, S.; Yan, D. *Adv. Optical Mater*: **2018**, *6*, 1800445.

苯骈三氮唑改性 β -环糊精及水相催化 Suzuki 反应

李瑞, 张东东, 宋亚坤, 刘军辉, 郭旭明*

河南科技大学 化工与制药学院, 洛阳, 471023

* E-mail: xumingguo@163.com

摘要

苯骈三氮唑及其 N 取代衍生物性质稳定且具有良好的生物活性,^[1]其三唑环上的 N=N 键作为供电体使其拥有较强的配位能力,可以与金属离子生成金属配合物,广泛应用于有机金属催化领域。^[2]本课题组已经报道了氨基化合物改性的 β -环糊精衍生物在催化 Suzuki 偶联反应中的应用。^[3]基于此,本文设计了 β -环糊精与苯骈三氮唑进行亲核取代反应后再与醋酸钯配位合成催化剂,并将其应用于催化 Suzuki 偶联反应。研究表明,苯骈三氮唑改性 β -环糊精的反应具有反应条件温和易控,衍生物产率高等特点(图 1); Suzuki 偶联反应具有催化剂用量少,催化反应可在水相中进行,即使对难以活化的氯代芳烃也表现出优异的催化活性和转化率(86%-99%)以及可循环使用等优点。该研究为绿色催化提供了一条新思路。

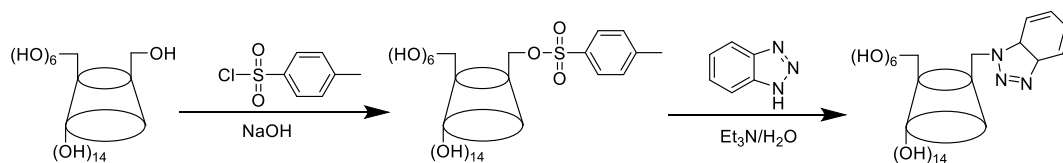


图 1 苯骈三氮唑 β -环糊精衍生物的合成

关键词: 苯骈三氮唑, 改性 β -环糊精, Suzuki 偶联反应, 水相催化

参考文献

[1] Sasidharan,D.; Aji,C.; Mathew,P. *Chem., Polyhedron.*, **2019**, *157*, 335-340.

[2] Gharpure,Santosh J.; Naveen,S.; Chavan,Rupali S. *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, *44*, 6870-6886.

[3] a) Zhou, X.-L.; Guo, X.-M.; Jian, F.-F. Wei, G. *ACS Omega.*, **2018**, *3*, 4418-4422. b) 吴黄溢, 吴银娜, 夏启飞, 刘梅, 建方方, 郭旭明, *河南科技大学学报(自然科学版)*, **2020**, *41*, 100-104.

吡啶导向 sp^3 碳氢键与碘叶立德偶联构建季碳甲基中心

谢鹏飞, 刘丙贤*

河南师范大学, 新乡, 453007

*E-mail: liubx1120@163.com

摘要

甲基基团广泛存在于天然产物和众多的药物分子结构中。甲基基团的引入往往可以调节药物分子的空间构型, 进而调节药物分子的半衰期、药效、选择性等。^[1]同时, 手性药物也是当代药物分子研究的重点。^[2]研究直接合成含有甲基手性中心的手性药物分子先导化合物对于活性药物分子的筛选具有重要的意义。本工作通过金属催化的碳氢键活化/甲基去对称化策略实现了一系列含有甲基的季碳中心的构建。^[3]

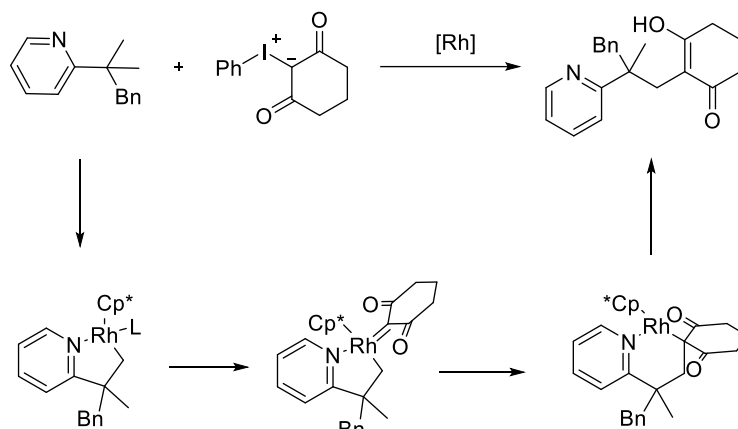


图 1 铑催化甲基季碳中心的构建

关键词: 铑(III)催化, $C(sp^3)$ -H 键活化, 碘叶立德

参考文献

[1] (a) Jones, P. A.; Takai, D. *Science*, **2001**, 293, 1068-1070. (b) Harcourt, E. M.; Kietrys, A. M.; Kool, E. T. *Nature*, **2017**, 541, 339-346

[2] (a) Crossley, R. *Tetrahedron*, **1992**, 48, 8155-8178. (b) Beck, G. *Synlett*, **2002**, 2002, 0837-0850.

[3] Xie, P. F.; Gao, H. X.; Li, X.; Jiang, Y.; Liu, B. X. *Org. Chem. Front.*, **2022**, 9, 3823-3827.

氟代吡啶并嘧啶酮衍生物的合成新方法研究¹

沈檬洋, 李皓, 张新迎*, 范学森*

河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

* E-mail: xinyingzhang@htu.cn; xuesen.fan@htu.cn

摘要

吡啶并嘧啶酮类化合物具有多样的药用价值, 如抗菌、平喘、抗癌、抗痛风、抗过敏和抗病毒等, 是新药开发的优势结构之一^[1]。另一方面, 氟原子具有独特的电子性能和原子半径, 氟原子的引入可显著影响母体分子的生物活性及吸收、代谢过程。目前, 近 30% 的上市药物分子都含有至少一个氟原子^[2]。根据药效基团拼合原理, 预计含有上述两种优势结构单元的氟代吡啶并嘧啶酮类化合物可能会表现出良好的药物活性和理化性能。

近年来, 1-芳基吡啶烷酮与各种偶联试剂经由过渡金属催化和导向基团辅助的 C-H 键官能化/分子内环化反应, 已被开发为构建稠合含氮杂环骨架的有效方法^[3]。基于我们课题组在惰性碳氢键活化/功能化方面的研究兴趣, 我们设计、研究并发展了一种经由三价铑催化下 1-苯基吡啶烷酮与(3,3-二氟环丙-1-烯-1-基)苯的[4+1]/[3+2]环加成反应合成氟代吡啶并嘧啶酮类化合物的新方法(图 1)。在这一新颖的串联反应过程中, 吡啶烷酮扮演了无痕导向基、内氧化剂和亲核试剂等多重角色, 而偕二氟代环丙烯则通过环丙烯开环提供了β-氟代 C3 合成子。总体来讲, 该方法具有原料简单易得、反应条件温和、官能团耐受性好、产物收率高等特点。进一步的研究发现, 所得产物可在劳森试剂的作用下发生开环芳构化, 方便地得到氟代喹啉类化合物。

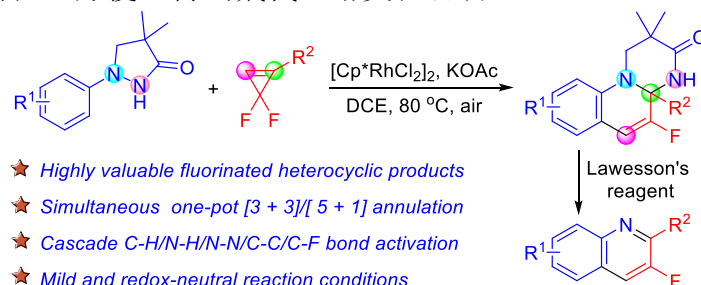


图 1. 氟代吡啶并嘧啶酮和氟代喹啉衍生物的合成

关键词: 碳氢键活化, 串联反应, 氟代吡啶并嘧啶酮, 氟代喹啉

参考文献

- [1] (a) Seboletswe, P.; Awolade, P.; Singh, P. *ChemMedChem* **2021**, *16*, 2050–2067. (b) Sreevani, R.; Manjula, A.; Vittal Rao, B. *J. Heterocyclic Chem.* **2011**, *48*, 586–591.
[2] (a) David, O. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 308–319. (b) Pan, Y. *ACS Med. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 1016–1019.
[3] (a) Ghosh, K.; Nishii, Y.; Miura, M. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3547–3550; (b) Mihara, G.; Ghosh, K.; Nishii, Y.; Miura, M. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5706–5711; (c) Li, X.; Huang, T.; Song, Y.; Qi, Y.; Li, L.; Li, Y.; Xiao, Q.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5925–5930.

¹经费资助: 国家自然科学基金联合基金 (No. U2004189)

吡唑烷酮稠合噻啉类化合物的合成新方法研究²

李娜, 张新迎*, 范学森*

河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

* E-mail: xinyingzhang@htu.cn; xuesen.fan@htu.cn

摘要

作为一类重要的含氮杂环, 噻啉类化合物具有多样的生物活性, 如免疫调节、抗菌、抗肿瘤、抗炎、抗锥虫病和抗过敏等。此外, 噻啉骨架还常见于各类有机功能分子中, 如荧光材料、CinNapht 染料和 OLED 等^[1]。目前, 尽管人们已开发一些制备噻啉类化合物的有效方法, 但这些文献方法往往受限于复杂难得的底物、苛刻的反应条件和冗长的合成路线, 而且不可避免地产生大量的副产物。因此, 研究并开发更加简洁和可持续的策略来制备噻啉类化合物, 是有机合成研究领域的重要研究课题。

近年来, 1-芳基吡唑烷酮与各种偶联试剂经由过渡金属催化和导向基团辅助的 C-H 键官能化/分子内环化反应, 已被开发为构建稠合含氮杂环骨架的有效方法^[2]。基于我们课题组在惰性碳氢键活化及功能化方面的研究兴趣, 我们设计、研究并开发了一种经由 Rh(III)催化下 1-苯基吡唑烷酮与碳酸亚乙烯酯的串联反应合成吡唑烷酮稠合噻啉类化合物的新方法。在这一串联反应中, 碳酸亚乙烯酯作为一种使用安全和商业易得的乙烯等当体参与形式上的[4+2]环化反应(图 1)。总体来讲, 该方法具有底物易得、官能团兼容性好、合成过程简洁、无需使用外加氧化剂、产物收率高、易于放大等优点。

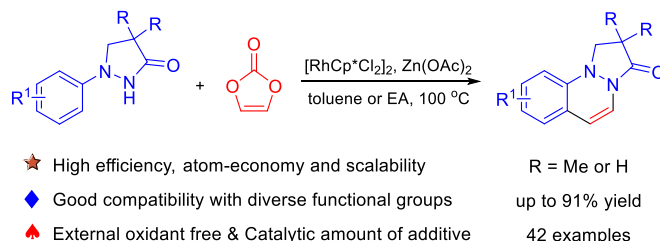


图 1. 吡唑烷酮稠合噻啉类化合物的合成

关键词: 吡唑烷酮稠合噻啉, 1-苯基吡唑烷酮, 碳酸亚乙烯酯, C-H 键活化, 串联反应

参考文献

- [1] (a) Tsuji, H.; Yokoi, Y.; Sato, Y.; Tanaka, H.; Nakamura, E. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2005–2008; (b) Chen, J.-C.; Wu, H.-C.; Chiang, C.-J.; Chen, T.; Xing, L. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4835–4846; (c) Shen, Y.; Shang, Z.; Yang, Y.; Zhu, S.; Qian, X.; Shi, P.; Zheng, J.; Yang, Y. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5906–5911; (d) Escamilla, P. R.; Shen, Y.; Zhang, Q.; Hernandez, D. S.; Howard, C. J.; Qian, X.; Filonov, D. Y.; Kinev, A. V.; Shear, J. B.; Anslyn, E. V.; Yang, Y. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1394–1403.
- [2] (a) Ghosh, K.; Nishii, Y.; Miura, M. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 11455–11460; (b) Ghosh, K.; Nishii, Y.; Miura, M. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3547–3550; (c) Mihara, G.; Ghosh, K.; Nishii, Y.; Miura, M. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5706–5711; (d) Li, X.; Huang, T.; Song, Y.; Qi, Y.; Li, L.; Li, Y.; Xiao, Q.; Zhang, Y. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5925–5930.

²经费资助: 国家自然科学基金联合基金 (No. U2004189)

硫酚催化光致区域选择性自由基型硼氢化反应

苗玉淇^a, 李鑫莹^b, 潘巧景^a, 马玉宾^a, 康佳昕^a, 刘振兴^{*b}, 陈学年^{*a,b}

^a河南师范大学化学化工学院; ^b郑州大学化学学院

*E-mail: liuzhenxing@zzu.edu.cn; xuenian_chen@zzu.edu.cn

摘要

经典的硼氢化反应为离子型反应，反应的区域选择性遵循反马氏规则。自由基类型的硼氢化反应可以根据底物类型和催化剂进行区域选择性调控。^[1,2]通过利用 1, 3-二甲基咪唑硼烷作为硼自由基前体，芳基硫酚作为催化剂，我们实现了单一 α 选择性的和高 β -选择性的硼氢化反应(图 1)。反应具有极好的底物普适性和效率。机理研究表明芳基硫酚在反应中可能起到两个作用：(1) 与硼烷反应生成硫硼化合物，该化合物在光照条件下均裂得到硫自由基和硼自由基引发反应；(2) 作为原子转移催化剂，催化反应进行。

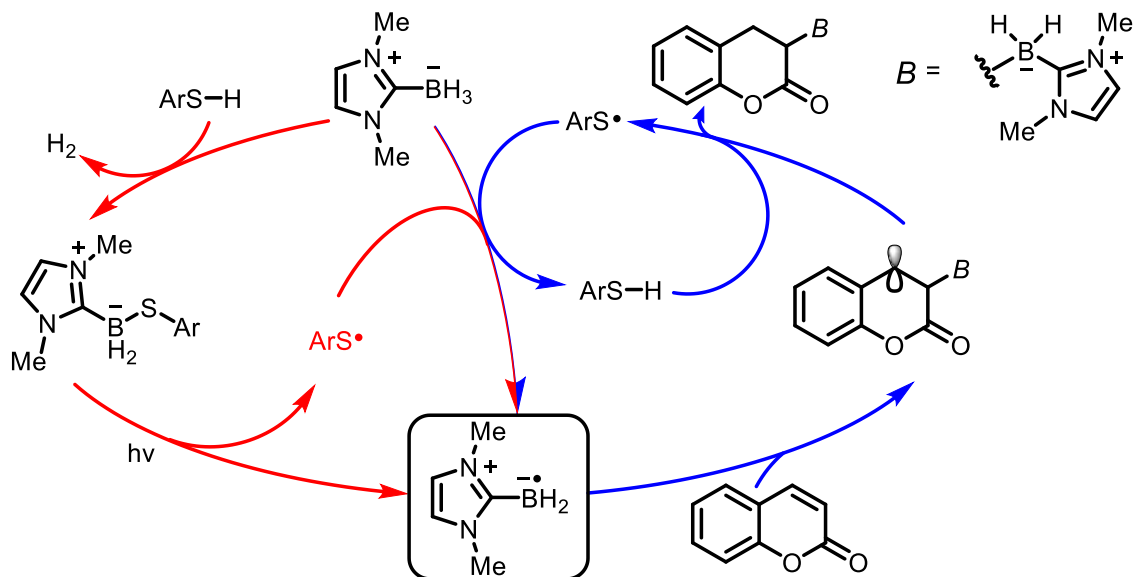
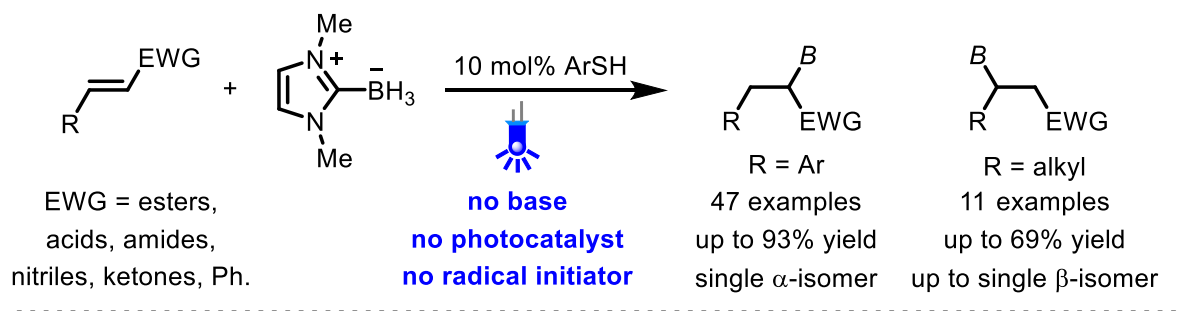


图 1 硫酚催化光致区域选择性自由基型硼氢化反应

关键词: 自由基, 硼氢化反应, 光催化

参考文献

- [1] Taniguchi, T. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 8995-9021.
- [2] Rablen, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8350-836.

有机硼酸与 β -邻苯二甲酰亚胺丙烯酮的不对称共轭加成反应研究

邓鸿宇, 姚恩泽, 张苹, 柴国利*, 常俊标*

河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

*E-mail: guolichai@126.com; changjunbiao@zzu.edu.cn

摘要

手性 β -氨基酮衍生物广泛存在于医药和具有生物活性天然产物中, 例如抗癌药物紫杉醇(Taxol) 侧链、蛋白质磷酸酶抑制剂 Motu porin 环肽结构和免疫响应调节剂 Bestatin 等。因此, 开发合成光 学活性的 β -氨基酮衍生物的新方法引起了化学家极大兴趣^[1]。近年来, 有机小分子催化有机硼化物 与 α,β -不饱和羰基化合物不对称共轭加成反应是构筑 C-C 键的重要合成方法^[2], 该方法存在很多 优点, 例如催化剂低毒性、易于制备、稳定性好; 所使用的有机硼化物(羟基硼酸、有机硼酸酯和有机硼酸盐)低毒、廉价易得和有良好的官能团耐受性, 以及反应操作简单和不存在反应后金属残留等优点在现代有机合成中发挥重要作用。本文中以手性四苯并环辛四烯类化合物作为催化剂, 有机硼酸与 β -邻苯二甲酰亚胺丙烯酮发生不对称共轭加成反应, 合成 β -氨基酮衍生物, 最高可获得 99% 的收率和 98% ee (图 1)。反应同时具有反应条件温和, 催化效率高, 底物适用范围广和后处理简单的优点。

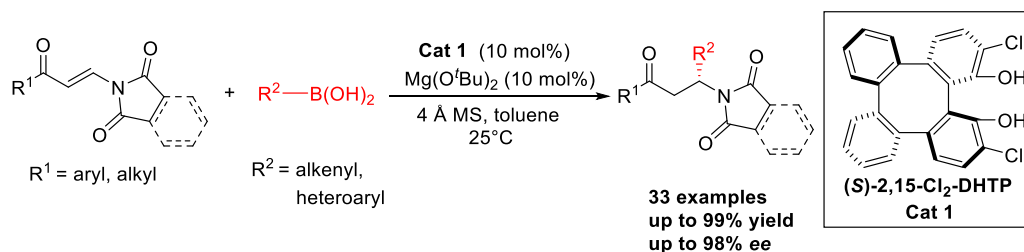


图 1 有机硼酸与 β -邻苯二甲酰亚胺丙烯酮的不对称共轭加成反应研究.

关键词: 不对称共轭加成反应, 手性四苯并环辛四烯, β -氨基酮衍生物

参考文献

- [1] (a) Sibi, M. P.; Asano, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9708–9709; (b) Sibi, M. P.; Tatamidani, H.; Patil, K. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2571–2573; (c) Nishimura, T.; Wang, J.; Nagaosa, M.; Okamoto, K.; Shintani, R.; Kwong, F. Y.; Yu, W. Y.; Chan, A. S. C.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 464–465; (d) Wang, J.-F.; Meng, X.; Zhang, C.-H.; Yu, C.-M.; Mao, B. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7427–7432.
- [2] Nguyen, T. N.; Chen, P.-A.; Setthakarn, K.; May, J. A. *Molecules* **2018**, *23*, 2317–2353.

不对称共轭加成合成光学活性咪唑酮类化合物的方法研究

任文慧, 姚恩泽, 张苹, 柴国利*, 常俊标*

河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

*E-mail: guolichai@126.com; changjunbiao@zzu.edu.cn

摘要

α,β -不饱和 2-酰基咪唑化合物是一类重要反应底物, 2-酰基咪唑基可以转化为各种羧基官能团。2012年, Ohmiya 等报道了铜-N-杂环卡宾配合物催化烷基硼烷(烷基-9-BBN)与 α,β -不饱和 2-酰基咪唑化合物对映选择性共轭加成生成咪唑-2-基 α,β -不饱和酮类衍生物^[1]。2016年, Meggers 等开发了在光氧化还原条件下手性铑络合物催化三氟硼酸盐与 α,β -不饱和 2-酰基咪唑不对称共轭加成反应合成咪唑-2-基 α,β -不饱和酮类衍生物^[2]。近年来, 有机小分子催化有机硼化物与 α,β -不饱和 羰基化合物不对称共轭加成反应是构筑 C-C 键的重要合成方法。本文中以手性联萘酚类化合物作为催化剂, 有机硼酸与 α,β -不饱和 2-酰基咪唑发生不对称共轭加成反应, 合成咪唑酮酮衍生物, 最高可获得 99% 的收率和 97% ee (图 1)。反应同时具有反应条件温和, 催化效率高, 底物适用范围广和后处理简单的优点。

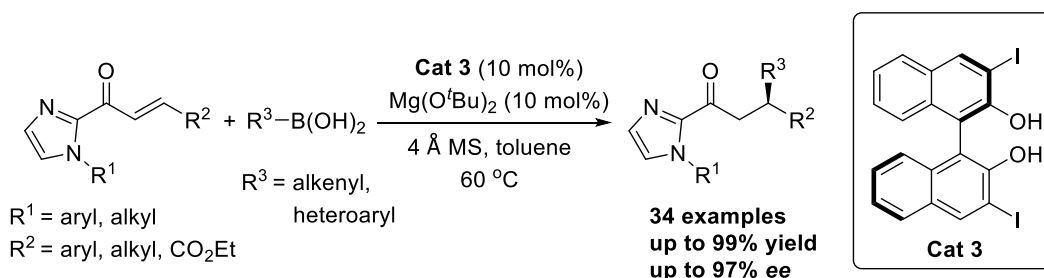


图 1 有机硼酸与 α,β -不饱和 2-酰基咪唑的不对称共轭加成反应研究.

关键词: 不对称共轭加成反应, 手性联萘酚, 咪唑酮衍生物

参考文献

[1] (a) Yoshida, M.; Ohmiya, H.; Sawamura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11896-11899; (b) Huo, H.; Harms, K.; Meggers, E. *Catalytic*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6936-6939.

[2] (a) Nguyen, T. N.; Chen, P.-A.; Setthakarn, K.; May, J. A. *Molecules* **2018**, *23*, 2317-2353; (b) Zhang, P.; Chai, G.-L.; Yao, E.-Z.; Guo, L.-X.; Liu, X.-Y.; Chang, J. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 1575-1580; (c) Chai, G.-L.; Sun, A.-Q.; Zhai, D.; Wang, J.; Deng, W.-Q.; Wong, H. N. C.; Chang, J. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5040-5045.

手性硼络合物催化 2'-羟基- α,β 不饱和酮与 N,N' -环甲亚胺亚胺的不对称

1,3-偶极环加成反应研究

周明倩, 姚恩泽, 刘芮豪, 柴国利*, 常俊标*

河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

*E-mail: guolichai@126.com; changjunbiao@zzu.edu.cn

摘要

研究发现, 吡唑啉酮类化合物是一类重要的含氮、氧五元杂环化合物, 在药物化学、染料、配位化学和功能材料等领域中具有很大的发展潜力^[1]。在材料科学领域, 并环吡唑啉酮含有较大的共轭结构, 在有机发光材料上有着重要的应用; 在医药领域, 吡唑啉酮衍生物作为重要的药效团, 存在于许多具有生物活性的天然产物分子和药物制剂中, 含有吡唑啉酮结构的药物包括氨基比林、安乃近、保泰松、羟基保泰松等解热镇痛药。2007年, Suga 等首次报道了手性镍配合物催化 3-丙烯酰基-2-恶唑烷酮与 N,N' -环甲亚胺亚胺不对称 1,3-偶极环加成反应生成光学活性并环吡唑啉酮衍生物^[2]。2018年, 康强课题组开发了手性铑络合物催化 α,β -不饱和 2-酰基咪唑与 N,N' -环甲亚胺亚胺不对称 1,3-偶极环加成反应生成光学活性 N,N' -双环吡唑啉酮^[3]。本文中以手性联萘酚-硼络合物为手性 Lewis 酸催化剂, 2'-羟基- α,β 不饱和酮与结构多样性的 N,N' -环甲亚胺亚胺发生不对称 1,3-偶极环加成反应, 合成含三个连续手性中心的并环吡唑啉酮类化合物, 最高可获得 99% 的收率、>99:1 的 dr 和 >99% ee (图 1)。反应同时具有条件温和, 底物适用范围广的优点。

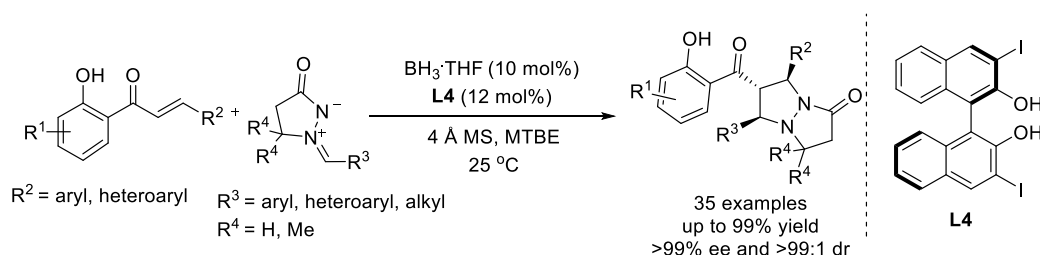


图 1 2'-羟基- α,β 不饱和酮与 N,N' -环甲亚胺亚胺的不对称 1,3-偶极环加成反应。

关键词: 不对称 1,3-偶极环加成反应, 手性硼络合物, 并环吡唑啉酮衍生物

参考文献

- [1] Davis, L. O. *Org. Pep. Proc. Int.* **2013**, *45*, 437–464.
- [2] Suga, H.; Funyu, A.; Kakehi, A. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 97–100.
- [3] Gong, J.; Wan, Q.; Kang, Q. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3354–3357.

电催化炔烃分子内 1, 2-氨基氧化反应构建醛基和酰基取代的中氮茛

杨启亮*, 郝二军, 李婉婉, 李志豪, 马睿聪, 渠桂荣, 郭海明*

河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

* E-mail: yangqiliang@htu.edu.cn; ghm@htu.edu.cn

摘要

中氮茛是一类非常重要的含氮杂环化合物, 广泛存在于天然产物, 药物分子和分子荧光探针领域中。中氮茛衍生物具有广泛的药物活性, 如抗炎、抗癌、抗病毒、抗真菌及抗氧化、抗肿瘤等。^[1]因此, 发展绿色高效、原子经济性以及操作简单的策略构建中氮茛类化合物引起了化学家的研究兴趣。^[2]炔烃是有机化学中最普遍的化合物以及重要的合成中间体。炔烃的 1,2-氧化胺化反应是一个蓬勃发展的研究领域, 已经成为合成各种重要杂环骨架最直接和高效的方法。^[3]本文中, 我们发展了一例环境友好的电催化的炔烃 1,2-氨基氧官能团化的策略, 以良好至优异的收率合成了一系列重要的中氮茛类化合物。该电化学方法采用简单易得的碘盐作为氧化还原媒介, 条件温和, 无需过渡金属催化剂, 外加的氧化剂和支持电解质, 原子利用率高且底物普适性广。该方法实现了一种具有抗惊厥症活性分子的合成, 并适用于复杂天然产物和药物分子的后期修饰。反应容易放大至克级规模; 电解产物中的醛基还可以通过后期多样化修饰转化生成各种重要官能团取代的中氮茛类衍生物。与传统策略使用分子碘(I₂)或 I₂/TBHP 的催化体系相比, 电化学方法能以更高的收率、更低的成本和更少的污染制备相应的产物。机理实验 ¹⁸O 同位素示踪表明羰基中的氧原子来源于水。

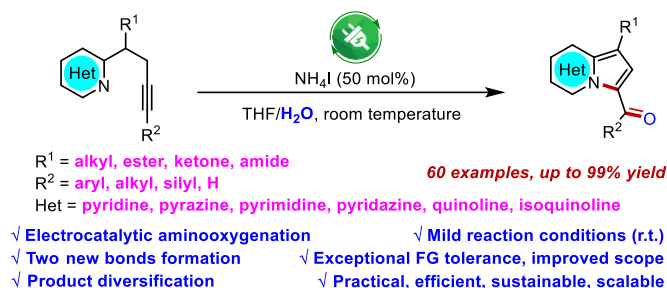


图 1. 电催化炔烃分子内 1, 2-氨基氧化反应构建醛基和酰基取代的中氮茛

关键词: 中氮茛, 1,2-氨基氧化, 电催化, 双官能团化, 有机电合成

参考文献

[1] a) B. V. M. Teodoro, J. T. M. Correia and F. Coelho, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 2529. b) V. Sharma and V. Kumar, *Med. Chem. Res.*, **2014**, *23*, 3593.

[2] a) T. Wu, M. Chen and Y.-Z. Yang, *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 11304; b) W.-H. Wang, J.-W. Han, J.-W. Sun and Y. Liu, *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 2835; c) Y. Liu, Y. Yu, Y. Fu, Y. Liu, L. Shi, H. Li and W. Wang, *Org. Chem. Front.*, **2017**, *4*, 2119; d) H. Li, X. Li, Y. Yu, J. Li, Y. Liu, H. Li and W. Wang, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 2010.

[3] a) B. Paroi, S. P. Sancheti and N. T. Patil, *Chem. Rec.*, **2021**, *21*, 3779; b) Z.-W. Hou and H.-C. Xu, *Chin. J. Chem.*, **2020**, *38*, 394; c) R. Dorel and A. M. Echavarren, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 9028.

电化学促进的分子内碳氢键胺化构建稠环黄嘌呤衍生物

杨启亮*, 郝二军, 王东超, 李艳艳, 渠桂荣, 郭海明*

河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

* E-mail: yangqiliang@htu.edu.cn; ghm@htu.edu.cn

摘要

稠环黄嘌呤衍生物如吡啶并[1,2-*e*]嘌呤类化合物具有重要的生物活性, 是各种腺苷受体拮抗剂或磷酸二酯酶抑制剂, [1]在癌症、缺血性中风、帕金森病、阿尔茨海默病、精神分裂症和哮喘等各种疾病的治疗中表现出潜在的应用前景, 能够有效诱导某些癌细胞的凋亡或将药物插入寡脱氧核苷酸的碱基对中进行转录。2009年, 柳红课题组报道了利用微波辐射, 在 150°C 的高温条件下, 银催化末端炔烃的氢胺化反应合成多取代吡啶并[1,2-*e*]嘌呤类化合物的方法。[2]2013年, Maes 课题组报道了 120°C 温度下, 过渡金属铁盐和铜盐催化的分子内氧化 C-H 键胺化合成 *N*-4-甲氧基苄基取代的吡啶并[1,2-*e*]嘌呤-2,4-二酮类化合物的策略。[3]然而, 上述方法通常需要添加额外的氧化剂, 具有底物范围有限、官能团兼容性差、反应条件苛刻、反应效率低, 原料容易分解产生大量副产物使得后处理纯化困难等缺点。因此发展绿色、新型、高效的稠环黄嘌呤衍生物的构建方法具有重要的实用意义。本文中, 我们利用电化学策略设计合成一系列具有良好光物理性质和潜在生物活性的吡啶[1,2-*e*]嘌呤-2,4-二酮类黄嘌呤衍生物, 进一步丰富了核苷类化合物的结构类型, 为进一步开展其生物和荧光活性研究奠定基础。该反应在室温条件下进行, 利用简单易得的碘盐作为电媒介, 无需过渡金属、化学氧化剂和额外的支持性电解质的使用, 极大的简化了操作和后处理过程, 最大限度地减少了废物产生。该电化学策略底物适用范围广泛 (51 个实例, 高达 99% 的产率), 原子经济性高, 官能团兼容性好, 是一种可持续和环境友好的核苷碱基官能团化的绿色方法。更重要的是, 该电化学策略还实现了传统热化学反应条件下过渡金属催化无法实现的转化, 由此展示了电化学胺化反应独特的反应优势。

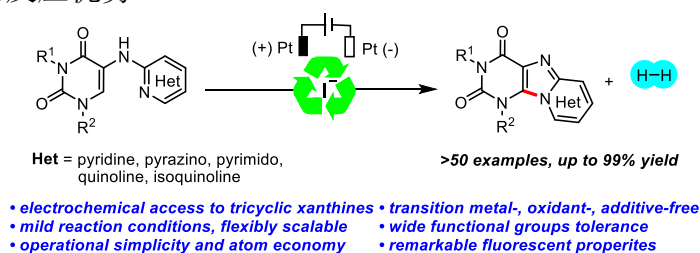


图 1. 电化学促进的分子内氧化胺化构建稠环黄嘌呤衍生物

关键词: 碳氢键胺化, 有机电化学, 氧化脱氢偶联, 黄嘌呤衍生物

参考文献

- [1] a) S. G. Chrysant, *Expert Rev. Cardiovasc. Ther.*, **2017**, *15*, 151; b) J. P. Monteiro, M. G. Alves, P. F. Oliveira and B. M. Silva, *Molecules*, **2016**, *21*, 974; c) T. P. T. Cushnie, B. Cushnie and A. J. Lamb, *Int. J. Antimicrob. Agents*, **2014**, *44*, 377; d) R. Petrucci, M. Feroci, L. Mattiello and I. Chiarotto, *Mini-Rev. Org. Chem.*, **2021**, *18*, 27.
- [2] D. Ye, X. Zhang, H. Jiang, Y. Zhou and H. Liu, *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, *351*, 2770.
- [3] J. Maes, T. R. M. Rauws and B. U. W. Maes, *Chem. - Eur. J.*, **2013**, *19*, 9137.

电化学铑催化（杂）芳烃和 6-芳基嘌呤核苷（酸）的 C-H 烷基化

杨启亮*, 郝二军, 刘颖, 李志豪, 渠桂荣, 郭海明*

河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

* E-mail: yangqiliang@htu.edu.cn; ghm@htu.edu.cn

摘要

甲基普遍存在于药物活性分子中, 根据美国亚利桑那大学 Jón Njarðarson 教授团队统计, 2019 年全世界前 200 种畅销药物中一半以上的分子至少含有一个甲基基团。^[1] 甲基化反应在多肽、生物碱、核酸、糖、以及药物分子的结构修饰中得到广泛的研究。由于药物化学中“神奇的甲基效应”, 在设计候选药物时, 甲基化修饰通常用来改善药物分子的理化性质及生物活性。例如, 甲基化修饰能够提高药物分子的脱靶选择性, 改变候选药物分子的溶解度、甚至还可以将激动剂变为拮抗剂等。而在生命科学领域, 对 DNA 和 RNA 进行甲基化修饰还在疾病诊断, 基因的编辑和调控等领域具有重要的作用。^[2] 因此, 开发催化 C-H 键直接甲基化反应高效构建 C-C 键一直是合成化学和药物化学研究的热点问题之一。2015 年, 李兴伟课题组报道了首例铑催化的芳烃烷基化反应, 该方法使用氟化银作氧化剂、在 DCE 溶剂中于 100°C 的高温条件下反应, 作者提出该反应是通过 Rh(I/III) 途径进行。^[3] 本文, 我们报道了一种在单池电解池中利用电化学阳极氧化策略实现了铑催化（杂）芳烃和 6-芳基嘌呤核苷 C-H 键烷基化反应。该反应体系操作简单、反应条件温和、底物适用范围广、具有优异的官能团兼容性和区域选择性。各种杂环芳烃如噻吩、吡啶、吡啶酮、吡啶酮、地西洋、雌酮和色氨酸等都能实现选择性的甲基化; 其中甲基化试剂可以是甲基硼酸钾盐, 甲基硼酸以及甲基硼酸酯等。合成表征了反应中的关键环铑(III) 中间体并研究了其在热化学和电化学条件下的反应性质, 结果表明该反应经历了高价的 Rh(III/IV/V) 反应途径, 其中电化学阳极氧化诱导的还原消除是该转化的关键步骤。

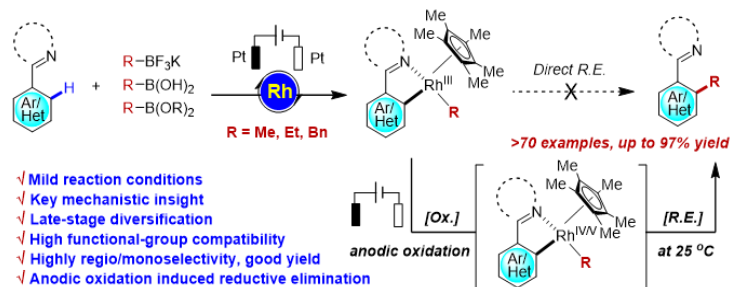


图 1. 电化学铑催化的（杂）芳烃和 6-芳基嘌呤核苷的 C-H 烷基化反应

关键词: 甲基化反应, 碳氢键官能团化, 烷基化反应, 电化学合成, 铑催化

参考文献

- [1] McGrath, N. A.; Brichacek, M.; Njarðarson, J. T. *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 1348.
- [2] a) Luo, M. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6656; b) Sun, S.; Fu, J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2018**, *28*, 3283; c) Schönherr, H.; Cernak, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 12256; d) Leung, C. S.; Leung, S. S. F.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 4489.
- [3] Wang, H.; Yu, S.; Qi, Z.; Li, X. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2812.

铑催化 6-芳基嘌呤核苷和炔烃[4+2]环加成构建荧光多环嘌呤盐

杨启亮*, 郝二军, 罗仪蕊, 刘颖, 渠桂荣, 郭海明*

河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

* E-mail: yangqiliang@htu.edu.cn; ghm@htu.edu.cn

摘要

嘌呤核苷在 RNA 和 DNA 中普遍存在, 细胞毒性小, 生物相容性好, 为生物荧光探针的构建提供了良好的结构骨架。由于天然嘌呤核苷的荧光较弱, 检测灵敏度差, 因此对天然核苷进行结构修饰以增加其荧光强度并进一步研究其荧光及生物成像受到越来越多的化学工作者的关注。^[1]通过增大核苷母体结构的 π 共轭体系可以显著改善其光物理化学性质, 其中对嘌呤环的化学修饰是制备荧光多环核苷衍生物的主要研究方向, 由于荧光核苷类似物的结构与天然核苷类似, 在插入核酸序列后, 对母体的结构和功能影响较小, 能够替代天然核苷发挥正常的细胞功能, 所以荧光核苷类化合物是一类理想的荧光探针试剂在核酸和蛋白质的测定、基因芯片标记、遗传病和癌症的机理探讨、以及基因的表达分析等多个研究领域具有广泛的应用前景。^[2]因此, 开展新型荧光核苷类化合物的设计合成及其性能研究具有重要的理论意义和应用价值。基于我们课题组在构建荧光核苷方面的研究兴趣,^[3]本文中, 我们发展了一例过渡金属铑催化的 6-芳基嘌呤核苷衍生物和炔烃环化合成多环荧光嘌呤盐的方法。该反应在室温条件下进行、底物适用范围广 (60 个例子)、具有优异的官能团兼容性和区域选择性; 更为重要的是, 通过调节底物取代基共轭体系的大小和电子效应, 可以有效的调控多环嘌呤盐产物的吸收和发射波长, 为开发具备良好光物理性质的核苷类生物荧光探针并研究其在生物分析以及分析化学中的应用奠定了基础。

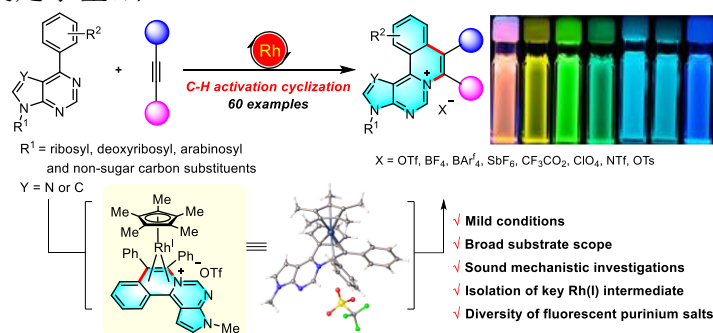


图 1. 铑催化的 6-芳基嘌呤核苷和炔烃环化反应构建荧光多环嘌呤盐

关键词: 6-芳基嘌呤, 碳氢键活化, 铑催化, 荧光核苷

参考文献

- [1] Wang, X. X.; Zhu, L. J.; Li, S. T.; Zhang, Y. Z.; Liu, S. Y.; Huang, K. L.; Xu, W. T. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2021**, *141*, 116292.
- [2] a) Dietzsch, J.; Bialas, D.; Bandorf, J.; Würthner, F.; Höbartner, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202116783. b) Sinkeldam, R. W.; Greco, N. J.; Tor, Y. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2579.
- [3] a) Li, J.; Zhang, Y.; Zhang, H.; Xuan, X.; Xie, M.; Xia, S.; Qu, G.; Guo, H. *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 5554; b) Li, J.-P.; Wang, H.-X.; Wang, H.-X.; Xie, M.-S.; Qu, G.-R.; Niu, H.-Y.; Guo, H.-M. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 2225.

Fluorescence Modulation of Bisthiophene Attached Hydroxyphenyl-Benzothiazole Based on Photo-driven Cyclization and ESIPT Mechanism

Fangfang Li (李芳芳)^a, Zheng Xin (郑昕)^b, Xiaochuan Li (李晓川)^{*, a}

^aSchool of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, Henan, 453007, China (河南师范大学, 化学化工学院)

^{*, a} E-mail: xiaochuanli@126.com

^bCollege of Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou, Henan, 450002, China (河南农业大学, 理学院)

^{*, b} E-mail: zhengxinhuaxue@163.com

Abstract

Fluorescence emission signal is easy to be transformed to various signal and grouped together, configuring smart logic function or multi functional devices. Much effort has been put into engineer small molecules with strong emission character. Among various fluorescent molecular framework engineered by the scientists, 2-hydroxyphenylbenzoheterocycle (HBX) is one of the green emission dye. In the excited state, the proton of hydroxyl could be transferred to the nitrogen atom of heterocycle and the hydroxyl transformed to carbonyl, which significant lowers the energy of excited state (S_1). That is the reason of HBX could emit green light without larger π conjugation. This excited state intramolecular proton transfer is abbreviated as ESIPT. Especially, benzothiazole configured HBX derivatives is stable than that of others. Here, we introduced a photochromic triangle trithiophene unit to 2-hydroxyphenylbenzothiazole with C-C single bond connection. From the molecular design point of view, the photochromic unit should be nearer to the fluorescent unit and avoid conjugation between both of them. In this way, the ESIPT could be modulated by the photo-driven cyclization, initiated by the photochromic triangle trithiophene.

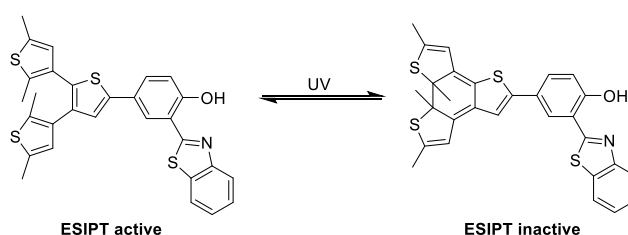


Figure 1. Fluorescence modulation by photochromic cyclization.

Keywords: fluorescece, ESIPT, photochromism, triangle trithiophene

Reference

- [1] Irie, M., Fukaminato, T., Kobatake, S. *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 12174-12277.
- [2] Mutoh, K, Toshimitsu, S., Kobayashi, Y. Abe, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 13917-13928.
- [3] Xi, H., Zhang, Z., Zhang, W., Li, M., Lian, C., Luo, Q., Tian, H., Zhu, W. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 13917-13928.
- [4] Tang, Y. Y., Zen, Y. L., Xiong, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 8633-8640.

A Pillar[5]arene-based Smart Organogel with Effective Iodine Adsorption

Qian Zhang*, Lu-Lu Fan, Gui-Rong Qu, Hai-Ming Guo

School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, 453007

*Email: zhangqian1980@163.com

Abstract

A double noncovalent cross-linked polymer organogel is produced by host-guest complexation and π - π interactions. The gel is soft and tough. It has rapid self-healing capability and dual-stimulus responsiveness. A xerogel prepared from the organogel has a high capacity of up to 98.64 % for capturing iodine from water. Therefore, it has potential for use as long-life smart adsorbents.

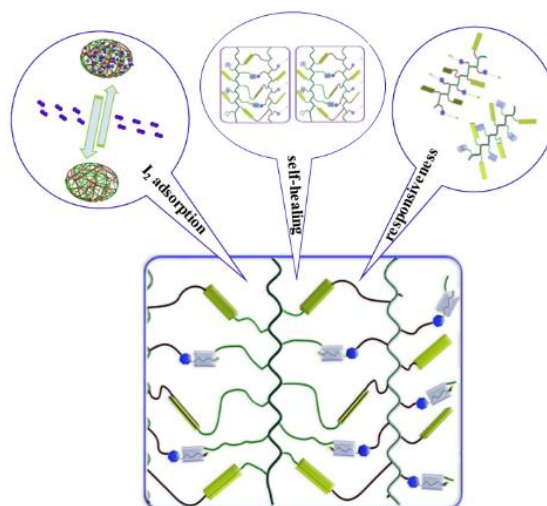


Figure 1. Representation of the supramolecular gel and the functions of self-healing, responsiveness and iodine removal.

Keywords: Supramolecular smart gel, pillar[5]arene, self-healing, multi-responsiveness, iodine adsorption

References

- [1] D. Xia, P. Wang, X. Ji, N. M. Khashab, J. L. Sessler, F. Huang, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6070.
- [2] W. Xie, D. Cui, S.-R. Zhang, Y.-H. Xu, D.-L. Jiang, *Mater. Horiz.* **2019**, *6*, 1571.
- [3] C.-H. Liu, W.-H. Fang, Y. Y. Sun, S. Y. Yao, S.-T. Wang, D. F. Lu, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21426.

Effect of substituents on nitrogen impurity benzene and five peri five heart ring loose and its derivatives

Zhang Hanghang, An Wenli, Mei Yuanyuan, Zhao Yongbiao, Shi Wenzhong, Liu Dayong*

(张航航, 安雯莉, 梅园园, 赵永彪, 时文中, 刘大勇*)

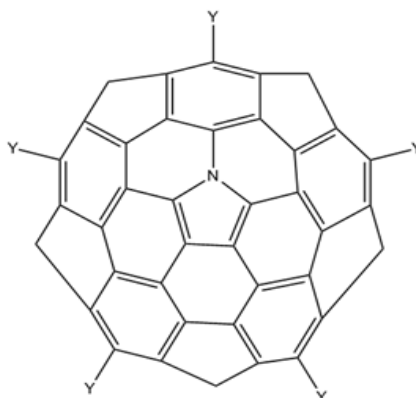
College of Chemistry Pharmaceutical Engineering, Huanghuai University, Zhumadian 463000, China

*Email: 252290941@qq.com

Abstract

Nitrogen impurity benzene and five peri five heart ring loose and its derivatives are widely used in the synthesis of fullerenes, identification of main compounds of supramolecular compounds and create new. Based on our research on polycyclic aromatic hydrocarbons, a series of research, this study designed seven compounds, using density functional theory, B3LYP method, 6-311G* basis set, Studied at the molecular level, mainly studies the effect of substituents on nitrogen impurity benzene and five peri five heart ring geometry properties of dilute, spectral properties and aromaticity, to adjust the nitrogen impurity benzene and five peri five heart ring electronic characteristics of PVC compounds, change its physical and chemical properties, further enrich the n type organic functionalization.

Key words: density functional theory; structural optimization; infrared spectrum; ultraviolet spectrum.



Y=H, CN, OCH₃, OH, CH₃, CHO, NO₂

Fig. 1 Bowl-shaped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their derivatives

Reference

- [1] Karunarathna A A S, Saebo S, et al. *Structural Chemistry*, **2014**, 25(6): 1831-1836.
- [2] Armaković S, Armaković S J, Šetrajić J P, et al. *Chemical Physics Letters*, **2013**, 578: 156-161.
- [3] Li W, Zhou X, Wang Q, et al. *International Journal of Quantum Chemistry*, **2015**, 115(21): 1553-1560.

Conformational search, thermodynamic analysis and spectral prediction of platinum (II) complexes with imino ethers

An Wenli, Zhang Hanghang, Mei Yuanyuan, Zhao Yongbiao, Liu Dayong, Huang Shanshan*

(安雯莉, 张航航, 梅园园, 赵永彪, 刘大勇, 黄珊珊*) [

College of Chemistry Pharmaceutical Engineering, Huanghuai University, Zhumadian 463000, China

*Email: sshuang@huanghuai.edu.cn

Abstract

As the most important anticancer drug for the treatment of epithelial malignancies (including lung cancer, ovarian cancer, head and neck cancer, bladder cancer and testicular cancer) [1-3], This has aroused the strong interest of scientific researchers. In this study, the all electron pseudopotential group (def2-tzvp group for metal platinum atoms and 6-311G (d) group for other non-metal atoms) was used. Through the conformation search of platinum (II) complexes with imino ether, The stable trans conformation was obtained. The thermodynamic changes and chemical activities of the stable conformational molecules at different temperatures were studied, The infrared spectrum, electronic circular dichroism spectrum and nuclear magnetic resonance spectrum are simulated and predicted, which provides certain theoretical reference value for the future search and development of new anticancer drugs with wider anticancer activity, better efficacy, less toxicity and better drug resistance.

Key words: Imino ether platinum(II) complex; conformational search; thermodynamic properties; spectrum

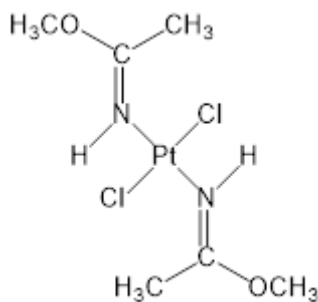


Fig. The structure of $\text{PtCl}_2\{\text{E-HN}=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}\}_2$

Reference

- [1] Higgins S.L.H., Tucker A.J., Winkelb B.S.J., Brewer K. J. *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 67-69.
- [2] Li T., Gao Y., Li J., Zhou L., *Struct. Chem*, **2013**, 24, 2137-2148.
- [3] Natile G., Coluccia M. *Chem. Rev.*, **2001**, 216-217, 383-410.

Study on synthesis process of fungicide pyrimethole

Mei Yuanyuan, An Wenli, Zhang Hanghang, Zhao Yongbiao, Huang Shanshan, Liu Dayong, Shi Wenzhong*

(梅园园, 安雯莉, 张航航, 赵永彪, 黄珊珊, 刘大勇, 时文中*)

College of Chemistry Pharmaceutical Engineering, Huanghuai University, Zhumadian 463000, China

*Email: 252290941@qq.com

Abstract

Fungicide azoxystrobin has the advantages of high efficacy, low toxicity, wide bactericidal spectrum, easy degradation, no residue, no carcinogenesis, no mutagenic, environmentally friendly, and no interaction resistance with other antibacterial agents. Methoxy acrylate is a highly effective broad spectrum fungicide with market development potential. Therefore, this study intends to use o-hydroxyphenylacetic acid, formamidine, dimethyl malonate and other starting materials to design the synthesis route of azoxystrobin, Optimize the reaction conditions of each step in the three-step synthesis of pyriethanil, and do the post-treatment research of pyriethanil synthesis process and the analysis and detection of products, In order to shorten the reaction time, reduce the cost, increase the yield and make the impurity limit meet the standard, a new synthesis process of pyriethanil with high efficiency, high selectivity and environmental friendliness was developed.

Key words: pyrimethole; 4, 6-dichloropyrimidine; Methyl 3-methoxy-2-(2-hydroxyphenyl) acrylate.

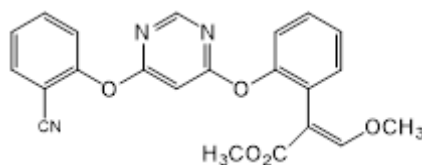


Fig. Structure of azoxystrobin

References

- [1] Wang J, Zhang C, Ye X, et al. *RSC Advances*, **2021**, 11(5): 3003-3011 .
- [2] Goncharova I K, Silaeva K P, Arzumanyan A V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(5): 2143-2151 .
- [3] Ding Y N, Da X N, Cao C, et al. CN102311392A, 2012-1-11.

Study on photoelectric properties of Ir(III), Au(III) and Ru(III) complexes

Li Can, An Wenli, Zhang Hanghang, Mei Yuanyuan, Zhao Yongbiao, Cui shengshuang, Liu Dayong*

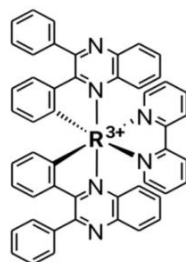
(李灿, 安雯莉, 张航航, 梅园园, 赵永彪, 崔胜爽, 刘大勇*)

College of Chemistry Pharmaceutical Engineering, Huanghuai University, Zhumadian 463000, China

*Email: 252290941@qq.com

Abstract

Ir(III), Au(III), Ru(III) metal complexes based on 2, 3-diphenylquinoline and bipyridine mixed ligands have attracted great interest of researchers for their unique photophysical properties and good application prospects in the field of OLED phosphorescent luminescence materials. These three complexes have high luminous efficiency, and the emission of light from blue to red region can be adjusted and obtained by selecting appropriate substituents on the ligand. Therefore, the geometric structure, energy, front molecular orbital and thermal stability of the ground state, the first excited state and the lowest triplet state of these three complexes were systematically studied by using density functional theory and time-dependent density functional theory. The influence of substituent effect on the luminescence of these three complexes was investigated. The law of changing HOMO-LUMO energy gap between ground state and excited state by changing the electronic group on the ligand and improving the luminescence efficiency is explored, which provides an effective theoretical method for adjusting the luminescence color of these three luminescent materials. The conclusions of this study will be helpful for the study of the photophysical properties of Ir(III), Au(III), Ru(III) metal complexes based on 2,3-diphenylquinoline and bipyridine mixed ligands and the design of high performance luminescent molecular devices.



R= Ir、 Au or Ru

Fig. Structure of azoxystrobin

Key words; 2, 3-diphenylquinoline; Al pyridine; Ir metal complexes; Au metal complexes; Ru metal complex

References

- [1] Ito M., Nakamura M. *Faraday Discussions*, **2002**, 121.
- [2] Aoly U.R., Dewan M.S, et al. *Phase Transitions*, **2022**, 95(7).
- [3] Lee H.S., Ahn, S.Y., Ha, Y.Y. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2009**, 514(1).

铁催化的二芳基吡啶与酮类酯类的自由基串联环化反应构建吡啶并[2,1- α]

异喹啉类衍生物

田云飞, 王志强, 付维军*

洛阳师范学院 化学化工学院, 洛阳, 471934

*E-mail: tianyunfly1120@163.com

摘要

吡啶并[2,1- α]异喹啉类化合物, 作为一类具有重要价值的杂环骨架, 广泛存在于药物分子、功能材料和活性天然产物中。^[1]因此如何发展高效、可控的方法实现吡啶并[2,1- α]异喹啉类骨架的快速构建, 一直以来都是化学家研究的重要课题。^[2]基于我们课题组利用自由基策略构建杂环类化合物的前期工作,^[3]在本文中我们报道了一种自由基诱导的 2-芳基吡啶和酮类、酯类的串联环化反应, 从而构建了一系列酮或酯取代的吡啶并[2,1- α]异喹啉类衍生物。该策略具有选择性高, 操作简单, 底物范围广等优点。

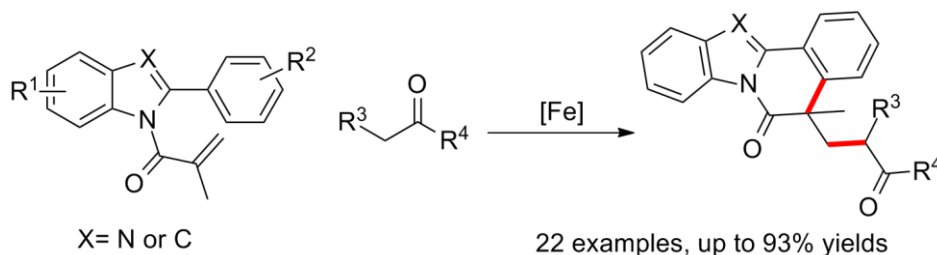


图 1 铁催化的自由基环化反应合成酮或酯取代的吡啶并[2,1- α]异喹啉类衍生物

关键词: 自由基, 吡啶并[2,1- α]异喹啉, 串联环化

参考文献

- [1] Kraus, G. A.; Gupta, V.; Kohut, M.; Singh, N. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, 19, 5539.
- [2] Shang, J.-Q.; Wang, S.-S.; Fu, H.; Li, Y.; Yang, T.; Li, Y.-M. *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 1945.
- [3] a) Ge, Y.; Tian, Y.; Wu, J.; Yan, Q.; Zheng, L.; Ren, Y.; Zhao, J.; Li, Z. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 12656.
b) Zhu, M.; Fu, W.; Guo, W.; Tian, Y.; Wang, Z.; Ji, B. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, 17, 3374.

含酚羟基的面手性三齿 PNO 配体的合成及其催化酮的不对称氢化研究

武卫龙, 赵妞, 张慧柯, 吉保明*
洛阳师范学院 化学化工学院, 洛阳, 471934
* E-mail: lyhxxjbm@126.com

摘要

手性醇类化合物在医药、香料、农药、材料、精细化学品等领域具有重要的应用价值。手性三齿 PNO 配体作为近些年发展的一类新型配体, 其与贵金属 Ru、Rh、Ir 形成的配合物在多种酮的不对称催化氢化中表现出极好的催化效果。^[1]因此设计和合成新型的廉价易得的三齿 PNO 配体, 以期提高该类型催化剂的催化效率和适用性具有重要的理论和现实意义。^[2]然而, 先前报道的三齿 PNO 配体需要用到手性烷基链的氨基酸和氨基醇, 同时配体中参与配位的是烷基醇的“OH”, 质子酸性较弱, 所得配体形状较差不易纯化。基于此, 课题组在先前工作的基础上,^[3]在本文中, 我们首次设计合成了一种含酚羟基的三齿 PNO 配体, 并将该配体与金属铱形成的配合物用于简单芳基酮、氨基芳基酮的不对称催化氢化, 获得好的对映选择性和产率 (90%-99% ee, 95%->99% yield)。(图 1)

关键词: 酚羟基, 三齿 PNO 配体, 金属配合物, 不对称氢化

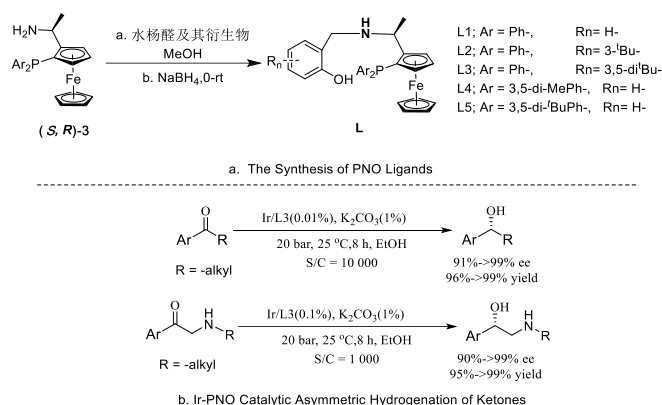


图 1 含芳胺 NH 的 PNO 配体的合成及其催化酮的不对称氢化

参考文献

- [1] a) Zhu, T.-Z.; Shao, P.-L.; Zhang, X. M. *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 3705-3711. b) Gu, G. X.; Lu, J. X.; Yu, O. R.; Wen, J. L.; Yin, Q.; Zhang, X. M. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7, 1888-1892.
- [2] Li, W.; Yang, T.; Song, N.; Li, R.; Long, J.; He, L.; Zhang, X. M.; Lv, H. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 1808-1814
- [3] a) Yu, J.; Duan, M.; Wu, W.; Qi, X.; Xue, P.; Lan, Y.; Dong, X.-Q.; Zhang, X. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 970-975. b) Yu, J.; Long, J.; Yang, Y.; Wu, W.; Xue, P.; Chung, L. W.; Dong, X.-Q.; Zhang, X. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 690-693.

基于雕白粉作为碳一单元快速构筑伯炔丙醇和炔丙胺的新方法研究

汪淼*

洛阳师范学院 化学化工学院, 洛阳, 471934

*E-mail: wangmiao1991@lynu.edu.cn

摘要

伯炔丙醇和炔丙胺骨架作为常见的基本结构单元, 广泛存在于天然产物和生物活性分子之中。^[1]例如, durissimol A 是一种从硬圆线虫中提取的伯炔丙醇类天然产物, renierin-2 最早是从海绵中提取的天然产物, durissimol B 对人胃肿瘤 (NUGC) 细胞具有显着的抗肿瘤活性。此外, 很多炔丙胺骨架的衍生物如帕吉林、雷沙吉兰、司米吉兰等, 可以应用于治疗帕金森病等。^[2]由于该类结构的巨大的价值与重要意义, 伯炔丙醇和炔丙胺骨架的构筑受到了广泛的关注。本文中, 我们报道了一种在无金属条件下通过使用雕白粉作为碳一单元等当体, 使用末端炔烃作为底物制备伯炔丙醇的简单方法, 此外在添加另外一分子胺时, 还能高效合成炔丙胺骨架 (图 1)。值得注意的是, 随着雕白粉的碳-硫键断裂, 会原位释放出高活性的甲醛物种, 其参与反应的活性很高, 可以显著减少醛的使用。与之前构筑该类化合物的方法相比, 本文的方法十分绿色高效, 具有一定的优势。^[3]

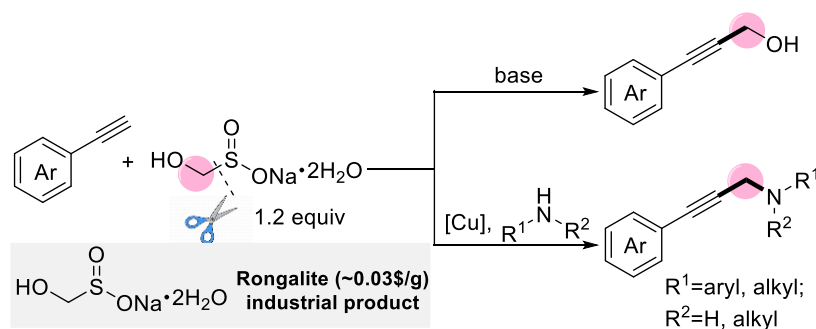


图 1: 构筑伯炔丙醇和炔丙胺的新方法

关键词: 雕白粉, 伯炔丙醇, 多组分反应

参考文献

- [1] Lauder, K., Toscani, A., Scalacci, N., Castagnolo, D. *Chemical Reviews*, **2017**, *117*, 14091.
- [2] Chen, J. J.; Swope, D. M. *J. Clin. Pharmacol.*, **2005**, *45*, 878.
- [3] (a) Kundu, S. K.; Mitra, K.; Majee, A. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 13220; (b) Irudayanathan, F. M.; Kim, J.; Song, K. H.; Lee, S. *Asian J. Org. Chem.*, **2016**, *5*, 1148.

基于蒈[8]的纯有机室温磷光双网络超分子水凝胶的构筑及性能研究

周岩, 武卫龙, 吉保明*

洛阳师范学院 化学化工学院, 洛阳, 471934

* E-mail: lyhxxjbming@126.com

摘要

纯有机室温磷光(RTP)由于其寿命长、Stokes 位移大、有三重态参与等优点, 在有机发光二极管、数据安全、传感和生物成像等领域具有广泛的应用前景。^[1]大部分 RTP 材料是通过磷光基团的晶体化或在刚性基体中嵌入磷光基团来实现的, 并且纯有机分子固有的弱自旋耦合导致其磷光发射效率很低, 所以开发简单有效的方法以提高磷光寿命和量子产率具有重要的意义。^[2]在本文中, 我们提出一种合理的设计方案(图 1), 以葫芦脲[8] (CB[8])为大环主体与 1-烯丙基-4-(4-溴苯基)吡啶-1-溴化铵 (ABP) 进行包结成功构筑 1:2 超分子包合物 CB[8]/ABP。然后在聚乙烯醇骨架存在下, 通过丙烯酰胺和 CB[8]/ABP 的原位共聚构筑具有发射室温磷光性能的双网络超分子水凝胶。该超分子包合物不仅在凝胶相表现出良好的室温磷光性能, 磷光寿命为 5.1 ms, 而且还可以作为交联剂连接聚丙烯酰胺链, 从而提高了所构筑的双网络超分子水凝胶的机械强度, 所制备的凝胶拉伸强度为 110 kPa。因此, 获得了具有极好拉伸性能的室温磷光超分子水凝胶。此外, 由于主-客体键合作用和氢键相互作用, 双网络超分子水凝胶表现出了显著的自修复能力。表明主-客体相互作用在构筑发光凝胶设计中的独特优势, 为开发具有特殊功能的先进发光材料开辟了新的途径。

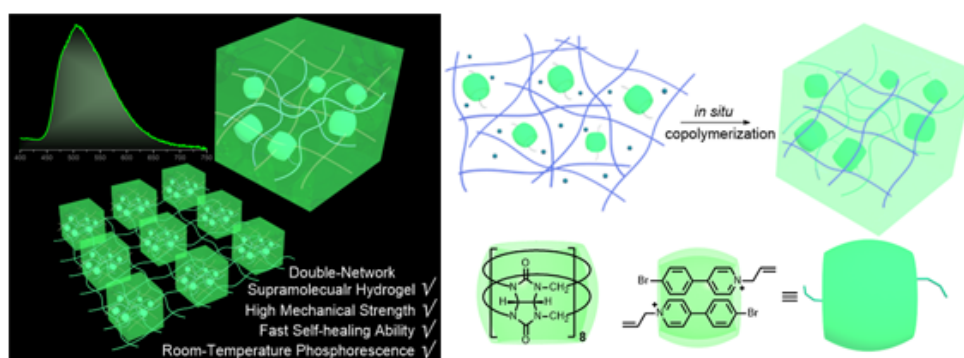


图 1. 在 PVA 存在下, CB[8]/ABP 与丙烯酰胺单体原位共聚构筑双网络超分子水凝胶示意图

关键词: 纯有机室温磷光, 双网络超分子水凝胶, 自修复

参考文献

[1] Kimura, K.; Miwa, K.; Imada, H.; Imai-Imada, M.; Kawahara, S.; Takeya, J.; Kawai, M.; Galperin, M.; Kim, Y. *Nature* **2019**, *570*, 210.

[2] Zhou, Y.; Zhao, D.; Li, Z.-Y.; Liu, G.; Feng, S.-H.; Zhao, B.-T.; Ji, B.-M. *Dyes Pigments* **2021**, *195*, 109725.

Rearrangement Lanthanide Porous Coordination Polymers as Acid/Base Bifunctional Catalyst for Cooperative and Size-Selective One-Pot Tandem Deacetalization-Knoevenagel Reaction

邓冬生*、刘珍、杨艳良、吉保明*

河南省功能导向多孔材料重点实验室，洛阳师范学院化学化工学院，洛阳、471934

*Email: dengdongsheng168@sina.com; lyhxxjbm@126.com

Abstract

As is well known, porous coordination polymers (PCPs) possess fundamental features that include (1) well-controlled porous structures, (2) flexible and dynamic behaviors in a predictable manner in response to chemical stimuli, and (3) designable porosity, channel shape, pore size and functionality.^[1] Such PCPs are expected to act as heterogeneous and recyclable catalysts with environmentally friendly benefits.^[2, 3] Herein, we used 3,5-pyridine dicarboxylic acid for synthesizing five new PCPs with formulas as $[\text{Ln}_2(\text{pdc})_3]_n$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Lu}$). These PCPs used as heterogeneous cooperative catalysts, the functional pores display excellent catalytic activities in the tandem one-pot deacetalization-Knoevenagel condensation reaction.

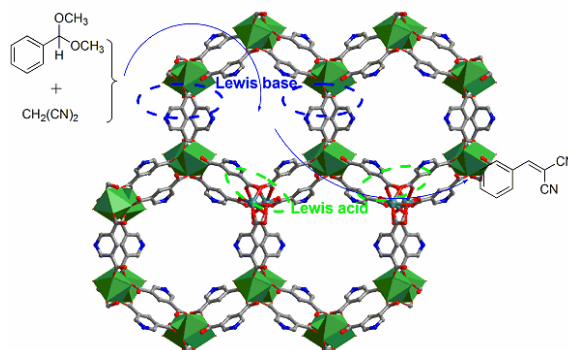


Figure 1. Deacetalization-Knoevenagel condensation reaction catalyzed by $[\text{Ln}_2(\text{pdc})_3]_n$

Key words: heterogeneous catalyst, cooperative catalysis, size-selective catalysis

References

- [1] J. Della Rocca, D. Liu, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 957-968.
- [2] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782-835.
- [3] Y. Z. Chen, R. Zhang, L. Jiao, H. L. Jiang, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *362*, 1-23.

5-溴水杨醛缩 1,3-丙二胺希夫碱的合成及其荧光性质

刘巧茹*, 韦火连, 薛灵伟, 腊明

平顶山学院 化学与环境工程学院, 平顶山, 467036

*E-mail: liuqiaoru70@163.com

摘要

希夫碱分子中因含有 C=N 双键在激发态时能发生异构化而产生荧光, 当其与金属离子配位后使可异构化受阻而使荧光活性发生改变。^[1]研究发现, 一些水杨醛希夫碱化合物具有热致变色、光致变色的特性,^[2]希夫碱可作为荧光分子探针应用于环境监测、重金属离子分析、生物分析及药物检测等方面。^[3-4]因此, 探索新的希夫碱类化合物的合成及其荧光活性, 将为开发和利用新型荧光材料提供理论基础。基于我们在希夫碱方面的系列工作,^[5-6]本文中, 我们将首先报道 5-溴水杨醛缩 1,3-丙二胺希夫碱的合成方法及合成步骤: 精密称取 5-溴水杨醛 0.8121 g(4 mmol)和 1,3-丙二胺 0.1483 g(2 mmol) 于 100 mL 的圆底烧瓶中, 加入 25 mL 甲醇使其溶解, 60°C 恒温水浴加热回流 3 h, 得黄色浊液, 自然冷却至室温后, 静置、过滤, 用无水乙醇洗涤, 得黄色粉末状固体 0.6225 g, 产率为 70.71%, 熔点为 138.1°C。主要 IR 数据 (cm⁻¹): 3449, 3062, 2938, 2893, 2849, 1759, 1631, 1573, 1478, 1394, 1275, 1192, 1030, 976, 911, 823, 775, 683, 556。¹HNMR 数据 (溶剂 CDCl₃, ppm): 13.39 (s, 2H), 8.30 (s, 2H), 7.40~7.35 (m, 4H), 6.87~6.85 (m, 2H), 3.74~3.71 (m, 4H), 2.16~2.09 (m, 2H)。元素分析 C₁₇H₁₆BrN₂O₂: 实验值(计算值)/%: C, 46.13(46.39); H, 3.59(3.66); N, 6.31(6.36); O, 7.31(7.27)。并对标题希夫碱在不同的金属离子如 Sr²⁺、Ag⁺、Ce³⁺、Co²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、La³⁺ 作用后的荧光性质进行检测。实验结果表明, 加入 Ag⁺能使 5-溴水杨醛缩 1,3-丙二胺希夫碱荧光活性显著增强。

关键词: 5-溴水杨醛; 1,3-丙二胺; 希夫碱; 合成; 荧光

参考文献

- [1] Hasan A. Mohammed and Nihad Ismeal Taha. *International Journal of Organic Chemistry*, **2017**, 7: 412-419.
- [2] Demirci S, Doğan A, Türkmen N B, et al. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, **2017**, 86: 492-501.
- [3] Abbasi Zeinab. *Journal of Molecular Structure*, **2018**, 1173: 213-220.
- [4] Hannah Kurz, *Chemistry - A European Journal*, **2018**, 24: 5100-5111.
- [5] 刘巧茹,赵亚新,彭勤龙,等. *有机化学研究*, **2017**, 5(1): 1-7.
- [6] 刘巧茹,韦传书,李伟利,等. *平顶山学院学报*, **2021**, 36(5): 34-37.

三氟甲磺酸 N-吡啶鎓催化合成氧苷

李彦芝^{1,2} 卢志强^{2*} 傅玉琴^{2*}

¹ 三峡大学生物与制药学院, 宜昌, 443002

² 洛阳师范学院化学化工学院, 洛阳, 471022

* E-mail: zqlu2000@lynu.edu.cn; lyfuyuqin@126.com

摘要

糖是生命体内的重要信息物质, 在细胞的相互识别以及机体免疫中起着关键作用。许多糖苷类化合物具有重要的生物活性和药用价值(图 1), 如: O-糖苷类化合物人参皂苷 CK (ginsenoside CK), 有抑制肿瘤细胞生长、诱导癌细胞凋亡的药理作用; [1] 中药红景天的主要活性成分红景天苷(salidroside)有增强人体免疫力和抗疲劳等功效。[2] 具有不同构型的糖类化合物其性质存在巨大的差异, 所以构建单一糖苷键显得十分重要。[3] 由于传统糖苷化反应的立体选择性较差, 通常会得到非对映异构体的混合产物, 因此实现高效立体选择性地合成糖苷类化合物仍具有很大的挑战性。本文通过使用小分子三氟甲磺酸 N-吡啶鎓催化合成氧苷, 且具有反应时间短, 立体选择性高等特点, 同时避免了重金属在功能分子中的残留 (图 2)。

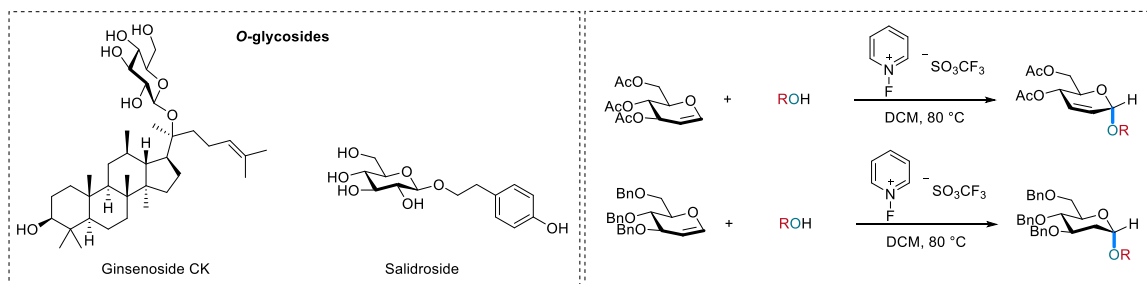


图 1 相关氧苷结构

图 2 三氟甲磺酸 N-吡啶鎓催化合成相应糖苷

关键词: 氧糖苷, 小分子催化, 高效立体选择性, 三氟甲磺酸 N-吡啶鎓

参考文献

- [1] Zhang, B.; Zhu, X.-M.; Hu, J.-N.; Ye, H.; Luo, T.; Liu, X.-R.; Li, H.-Y.; Li, W.; Zheng, Y.-N.; Deng, Z.-Y., *J. Agric. Food. Chem.* **2012**, *60*, 10278.
- [2] Qian, E.-W.; Ge, D.-T.; Kong, S.-K., *J. Nat. Prod.* **2012**, *75*, 531.
- [3] (a) McKay, M. J.; Nguyen, H. M., *ACS. Catal.* **2012**, *2*, 156. (b) Li, X.; Zhu, J., *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *28*, 4724. (c) Peng, P.; Schmidt, R. R., *Accounts. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1171. (d) Nielsen, M. M.; Pedersen, C. M., *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 8285.

DMAP 促进的叔丁基过氧酸酯化合物合成研究

王涛*, 徐永莉, 王妍, 冯丹丹, 王佳明, 张一帆, 任靖, 刘澜涛*

商丘师范学院 化学化工学院, 商丘, 476000

* E-mail: wt67751726@126.com; liult05@iccas.ac.cn

摘要

叔丁基过氧酸酯化合物作为一类重要的功能分子, 其在合成复杂分子、天然产物、医药中间体等领域具有广阔的应用前景。因此, 发展合成叔丁基过氧酸酯化合物的新方法引起了科研工作者的广泛关注。例如: [1]王课题组报道了一种在室温条件下 Bu_4NI 催化苜醇化合物直接合成叔丁基过氧酸酯的新方法。[2]万课题组采用 Bu_4NI 作为催化剂、通过催化醛的 C-H 键氧化法, 直接将醛和 TBHP 反应合成了一种新型叔丁基过氧酸酯化合物。[3]Shit 等人发现利用太阳光作为能源、无溶剂情况下、四丁基碘化铵(TBAI)作为催化剂, 芳香醛化合物可以转化为相应的叔丁基过氧酸酯化合物。本文中, 我们将报道叔丁基过氧酸酯化合物合成的有效方法, 即在 DMAP 促进下、室温条件通过 C-S 键的断裂反应, 硫醚化合物与 TBHP 反应可以生成叔丁基过氧酸酯化合物, 最高可获得 99% 的收率 (图 1)。

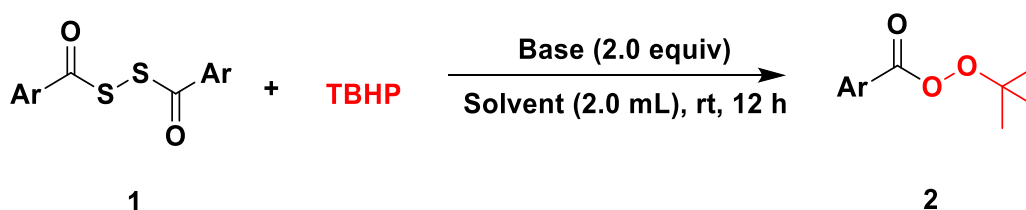


图 1 DMAP 促进的叔丁基过氧酸酯化合物合成研究

关键词: 硫醚化合物, C-S 键断裂反应, 叔丁基过氧酸酯

参考文献

[1] Zhang, H.; Dong, D.-Q.; Hao, S.-H.; Wang, Z.-L. *RSC Adv.*, **2016**, 6, 8465.

[2] Wei, W.; Zhang, C.; Xu, Y.; Wan, X. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 10827.

[3] Singha, R.; Shit, P. *Synthetic Communications*, **2020**, 50, 2698.

河南省高等学校青年骨干教师培养计划(2021GGJS136), 河南省高校科技创新人才基金(14HASTIT016)和河南省科技创新杰出人才基金(No. 184100510011)资助项目。

偕二氟烯烃需氧羟硫化合成 α,α -二氟- β -羟基硫化物

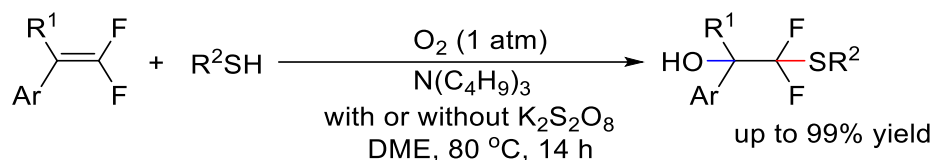
许振丽 陈乡萍 许凯* 刘澜涛*

商丘师范学院化学化工学院, 商丘, 476000

*E-mail: xuk1008@163.com; liult05@iccas.ac.cn

摘要

碳碳多重键的活化和官能化是合成化学的前沿领域。课题组采用三组分反应策略, 分别发展了非过渡金属条件下硫粉裂分芳香炔炔碳碳三键^[1]以及烯烃碳碳双键^[2]的方法。在此基础上, 鉴于有机氟化合物在药物化学、农业化学和材料科学等领域应用广泛, 尤其偕二氟烯烃的双官能化能有效拓展有机氟化合物的多样性, 获得越来越多的关注。^[3]本研究实现了芳基甚至烷基硫醇对偕二氟烯烃需氧羟硫化且高效构建 α,α -二氟- β -羟基硫化物。该三组分反应具有高化学选择性和区域选择性、中等至优异的收率、宽泛的底物范围、不需过渡金属或磷还原剂以及易于扩量等优点。^[4]



- Novel bifunctionalization mode for *gem*-difluoroalkenes
- Aerobic oxidation
- Transition-metal- and phosphine-free
- Both aryl and alkyl thiols
- Scalable

图 1 偕二氟烯烃需氧羟硫化合成 α,α -二氟- β -羟基硫化物

关键词: 加成, 需氧氧化, 羟硫化, 偕二氟烯烃

参考文献

- [1] Xu, K.; Li, Z.-Y.; Cheng, F.-Y.; Zuo, Z.-Z.; Wang, T.; Wang, M.-C.; Liu, L.-T. *Org. Lett.*, **2018**, *20*, 2228.
- [2] Liu, L.-T.; Guo, Z.-H.; Xu, K.; Hui, S.-S.; Zhao, X.-F.; Wu, Y.-J. *Org. Chem. Front.*, **2018**, *5*, 3315.
- [3] Liu, C.; Zeng, H.; Zhu, C.-L.; Jiang, H.-F. *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, 10442.
- [4] Xu, K.; Xu, Z.-L.; Zhang, M.-Z.; Yan, X.-X.; Mao, G.-L.; Wang, T.; Wu, Y.-J.; Liu, L.-T. *Org. Chem. Front.*, **2021**, *8*, 5831.

可见光诱导的 6-碘代嘌呤的合成

夏然¹, 李涛¹, 杨西宁^{1*}, 渠桂荣², 郭海明^{2*}

¹新乡拓新药业股份有限公司博士后工作站, 新乡, 453003

²河南师范大学, 化学化工学院, 新乡, 453007

*E-mail: xiaran3324@163.com; yangxining@sina.com; ghm@htu.edu.cn

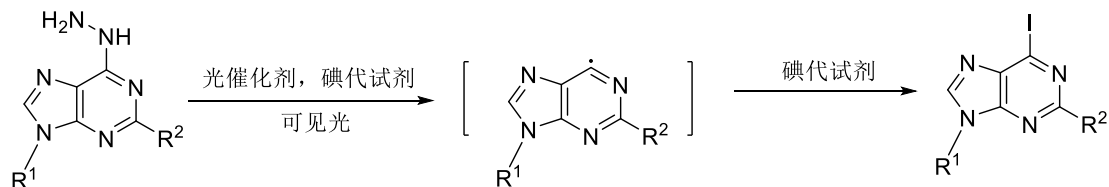
摘要

6 位取代的嘌呤衍生物具有广泛的生理活性, 例如, 6-芳基-和 6-炔基嘌呤衍生物具有细胞抑制活性。6-卤代嘌呤可以通过 Sonogashira、Suzuki-Miyaura 和 S_NAr 反应合成得到多样化的 6 取代嘌呤和嘌呤核苷衍生物。研究发现, 在 Suzuki-Miyaura 中, 6-氯代嘌呤比 6-溴代嘌呤具有更好的活性, 而 S_NAr 反应中, 6-溴或 6-碘代嘌呤具有更好活性。

6-氯和 6-溴代嘌呤的合成已经非常成熟, 相比较下, 6-碘嘌呤的合成方法较为有限:

1、以腺嘌呤为原料的重氮化-碘代反应; 2、6-氯代嘌呤在 HI 或 NaI/TFA 体系下的 Finkelstein 反应。第一种方法具有爆炸风险, 收率较低; 第二种方法反应条件苛刻, 底物兼容性低, 均不能有效用于 6-碘代嘌呤合成。

本文以 6-胍基嘌呤为原料, 在可见光诱导下和碘代试剂反应, 得到 6-碘代嘌呤, 反应条件温和, 收率高, 底物适应性好, 为 6-碘代嘌呤的广泛应用奠定了基础。机理研究显示, 在可见光诱导下, 6-胍基嘌呤形成嘌呤自由基, 并被 TEMPO 捕捉, 这为嘌呤自由基作为合成前体用于结构修饰提供了重要参考。



关键词: 6-碘代嘌呤; 可见光诱导反应; 碘代反应

参考文献

[1] Xie, Y.; Fang, Z.; Yang, W.; et al. *Bioconjug. Chem.*, **2022**, 33(2), 353-362.

[2] Lei, P.; Meng, G.; Shi, S.; et al. *Chem. Sci.*, **2017**, 8(9), 6525-6530.

可见光诱导的 C6-(α -三氟甲基)烷基嘌呤衍生物的合成

夏然¹, 夏超¹, 马国扬¹, 徐绍红^{1*}, 渠桂荣^{2*}

¹新乡学院, 药学院, 新乡, 453000

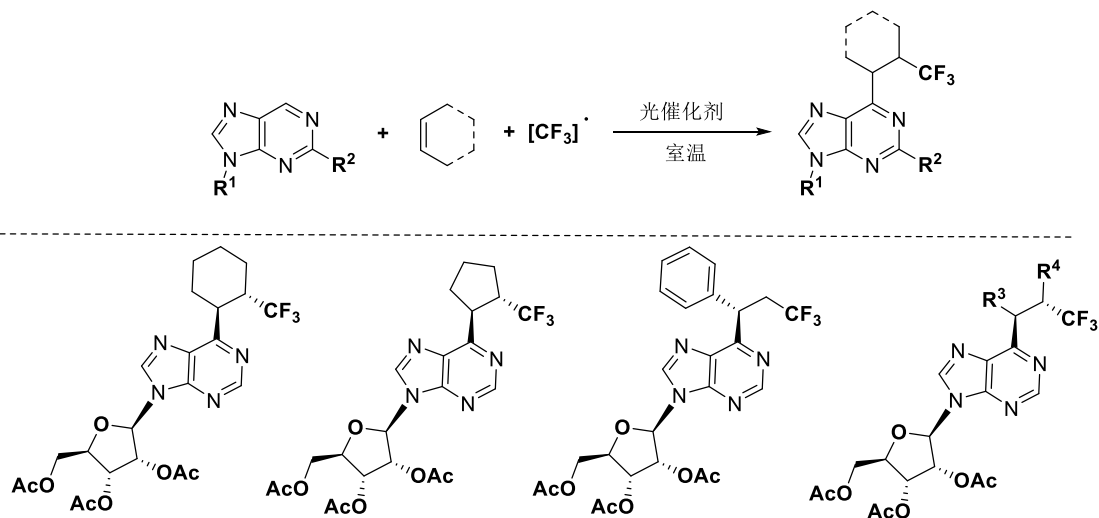
²河南师范大学, 化学化工学院, 新乡, 453007

*E-mail: xiaran3324@163.com; quguir@sina.com

摘要

碳修饰的非天然核苷表现出卓越的生理活性, 如细胞毒性, 抗病毒、杀菌和受体调制的作用。例如: C6-甲基嘌呤和 6-乙基嘌呤核苷具有高效的细胞毒性, 6-(芳基烷基)嘌呤类化合物具有刺激细胞分裂和抗氧化的活性, 6-环丙基嘌呤核苷也具有良好的细胞毒性, 它们的活性研究得到了国内外化学工作者的普遍关注。所以, 开发新的合成 6-烷基嘌呤核苷类化合物的方法具有重要意义。

本文以嘌呤衍生物为原料, 在可见光诱导下和烯烃、三氟甲基试剂发生三组分反应, 得到 C6-(α -三氟甲基)烷基嘌呤衍生物, 反应条件温和, 收率高, 底物适应性好, 为新型 C6 取代的嘌呤核苷的应用奠定了基础。机理研究显示, 反应经过自由基过程, 并被 TEMPO 捕捉。



关键词: 6-烷基嘌呤; 可见光诱导反应; 三氟甲基化反应

参考文献

[1] Yu, M.; Zhou, Z.; Chen, Y.; et al. *Org. Lett.* **2022**, 24(27), 4886–4891.

[2] Yu, L.; Zhou, W.; She, Y.; et al. *Nat. Commun.* **2021**, 12(1), 6633.

本研究得到了新乡市科技攻关项目 (GG2021016) 的资助。

铜催化炔亚胺与磺酰肼区域、立体选择性磺基化反应合成(E)-β-磺基烯酮

陈荣祥*, 李少竹, 曹菁, 王凯凯, 王占勇, 徐绍红*

新乡学院药学院, 新乡, 453003

* E-mail: chenhlmei@163.com; xushaohong126@163.com

摘要

磺酰烯酮是许多具有生物活性分子中的重要片段, 表现出突出的药理特性,^[1]也可以用作有机合成转化中的重要中间体。^[2]因此, 发展合成磺基烯酮的高效合成方法引起了科研工作者的广泛关注。本文中, 我们发展了铜催化炔亚胺和磺酰肼的偶联反应, 通过机理研究, 提出了自由基加成、攫氢及水解等可能的反应历程,^[3]以优秀的区域和立体选择性构建了一系列(E)-β-磺酰烯酮, 最高可获得99%的收率和大于20:1的E/Z值(图1)。该反应可实现克级规模, 产物可以进一步发生各种转化反应合成其他有用的有机化合物。

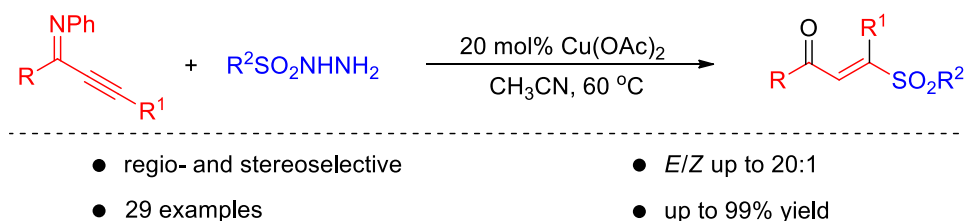


图1 铜催化合成(E)-β-磺基烯酮

关键词: 铜催化, 炔亚胺, 磺酰肼, β-磺基烯酮

参考文献

[1] Meadows, D. C.; Gervay-Hague, J. *Med. Res. Rev.* **2006**, *26*, 793.

[2] Peters, B. K.; Zhou, T.; Rujirawanich, J.; Cadu, A.; Singh, T.; Rabten, W.; Kerdphon, S.; Andersson, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16557.

[3] a) Liu, Y.; Zheng, G.; Zhang, Q.; Li, Y.; Zhang, Q. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2269. b) Zhao, S.; Chen, K.; Zhang, L.; Yang, W.; Huang, D. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 3516.

亚甲胺叶立德与 2-苯并噻唑亚胺通过[3 + 2]环加成反应合成咪唑啉衍生物

王凯凯*, 李艳利, 陈荣祥*, 王占勇, 孙爱丽, 徐绍红

新乡学院 药学院, 新乡, 453003

* E-mail: wangkaikai@163.com, chenhlmei@163.com;

摘要

2-氨基苯并噻唑骨架是许多天然药物、生物活性分子中的重要母核, 表现出显著的药理活性。^[1]因此, 发展合成含有 2-氨基苯并噻唑骨架化合物的新结构、新方法引起了许多有机化学、药物化学工作者的广泛关注。^[2]2-苯并噻唑亚胺作为 4C 合成子通过[4 + 2]环化反应被广泛用在合成含有 2-氨基苯并噻唑骨架化合物中。^[3]然而, 2-苯并噻唑亚胺作为 2C 合成子被研究的非常有限。^[4]本文中, 我们将报道 2-苯并噻唑亚胺作为 2C 合成子与亚甲胺叶立德发生[3 + 2]环加成反应的研究, 该环加成反应以优秀的区域选择性构建了一系列含 2-氨基苯并噻唑单元的咪唑啉衍生物, 最高可获得98%的收率(图 1)。而且, 产物可实现克级规模的制备, 以及进一步发生多种转化反应合成其他有用的有机化合物, 为 2-氨基苯并噻唑类药物研发提供参考。

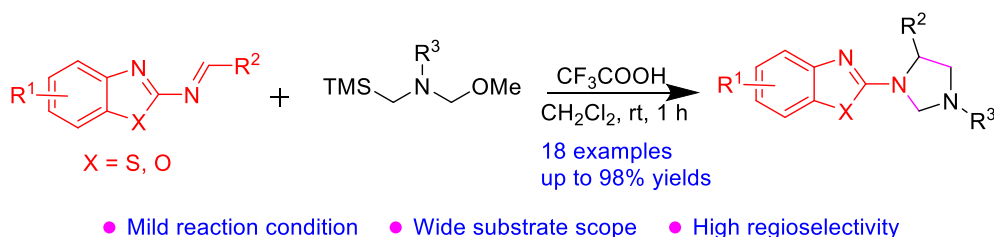


图 1 [3+2]环加成反应合成咪唑啉衍生物

关键词: 2-苯并噻唑亚胺, 亚甲胺叶立德, 咪唑啉, 环加成

参考文献

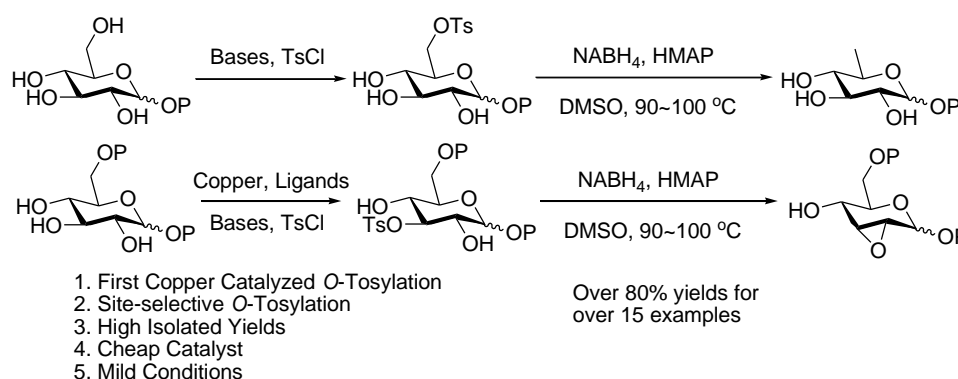
- [1] a) M. Amir and M. Z. Hassan, *Mini-Rev. Med. Chem.*, **2013**, *13*, 2060; b) S. Bondock, W. Fadaly and M. A. Metwally, *J.Sulfur Chem.*, **2009**, *30*, 74.
- [2] a) F. Gan, P. Luo, J. Lin and Q. Ding, *Synthesis*, **2020**, *52*, 3530; b) A. Ammazalorso, S. Carradori, R. Amoroso and I. F. Fernandez, *Eur. J. Med. Chem.*, **2020**, *207*, 112762; c) X. Liu and Z. B. Dong, *Eur. J. Org. Chem.*, **2020**, *2020*, 408.
- [3] a) W.-Y. Ma, E.Montinho-Inacio, B. I. Iorga, P. Retailleau, X. Moreau, L.Neuville and G. Masson, *Adv. Synth. Catal.*, **2022**, *364*, 1708; b) Y. Zhang, J.-H. Yang, Y.-Q. Xia, L. Dong and F.-E. Chen, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 6183; c) C. Ke, Z. Liu, S. Ruan, X. Feng and X. Liu, *Org. Chem. Front.*, **2021**, *8*, 5705; d) X.-P. Chen, K.-Q. Hou, F. Zhou, A. S. C. Chan and X.-F. Xiong, *J. Org. Chem.*, **2021**, *86*, 1667.
- [4] S.-J. Liu, Z.-H. Chen, J.-Y. Chen, S.-F. Ni, Y.-C. Zhang and F. Shi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202112226.

Copper Catalyzed Regioselective Tosylation and Deoxidation of Carbohydrates

Bo Ren*, Huiting Yang, Fangyuan Jia, Jingwen Yao and Zongyan Li
College of Pharmacy, Xinxiang University, Jinsui Avenue 191 Xinxiang, Henan 453003
*E-mail: renbo@xynu.edu.cn

Abstract

Highly regioselective functionalization of sugar hydroxyl groups has always been an important challenge in carbohydrate chemistry, especially for the synthesis of functional carbohydrates. For the first time, copper-catalyzed selective tosylation of carbohydrates is realized, and the selective tosylated products are synthesized into more useful deoxy-sugars and anhydro-sugars under mild conditions. This method has broad scope for different carbohydrates. In conclusion, a simple, highly efficient, relatively green and widely applicable copper-catalyzed method for the regioselective tosylation and deoxidation of diols and carbohydrates has been developed.



Scheme 1 copper-catalyzed selective tosylation and deoxidation of carbohydrates

Keywords: Tosylation; EtOAc; Deoxy-sugars; Anhydro-sugars; carbohydrate

References

- [1] B. Ren*, J. Wang, M. Zhang, Y. Chen, W. Zhao, *Adv. Synth. & Catal.* **2022**, 364, 665.
- [2] B. Ren*, L. Gan, L. Zhang, N. Yan, H. Dong, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 5591.
- [3] B. Ren; J. Lv; Y. Zhang; J. Tian; H. Dong*, *ChemCatChem* **2017**, 9, 950.
- [4] B. Ren; O. Ramström; Q. Zhang; J. Ge; H. Dong*, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 2481.
- [5] B. Ren, M. Rahm*, X. Zhang, Y. Zhou, H. Dong*, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 8134.

This study is supported by the Henan Key Scientific Research Project (22B150017).

一种新型伊马替尼杂质的合成

王梦凡¹, 张怡春², 朱盈盈¹, 闫国毅¹, 丰贵鹏¹, 徐绍红¹, 李守湖^{1*}

(¹ 新乡学院 药学院, 新乡 453003; ² 河南师范大学 化学化工学院, 新乡 453007)

*Email: lishouhulsh@126.com

摘要

甲磺酸伊马替尼是通过合理药物设计研发的首款小分子酪氨酸激酶抑制剂抗癌新药。^[1]为了提高其质量及用药的安全性, 工艺杂质的研究在质量研究中起着至关重要的作用。^[2]本课题组在优化原料药合成工艺时, 发现一个未知杂质。^[3]经分析其形成原因是由于起始原料(4-甲基-3-硝基-苯胺)中的杂质 4-甲苯-1, 3 双胺分别与 4-氯甲基苯甲酰氯和 N-甲基哌嗪经双酰胺化、双亲核取代反应产生的(见图 1)。因该杂质从原料药中难分离且该杂质及其制备方法都没有相关文献报道。因此, 本课题组设计了该杂质的合成路线(图 2), 即以 N-(3-氨基-4-甲基苯基)-4-((4-甲基哌嗪-1-基)甲基)苯甲酰胺(化合物 1)为原料经酰胺化制备化合物 4-(氯甲基)-N-(2-甲基-5-(4-((4-甲基哌嗪-1-基)甲基)苯甲酰)苯基)苯甲酰胺(化合物 2), 再经亲核取代反应制得目标杂质(化合物 3)。合成路线见图 2。杂质的结构经氢谱、碳谱和质谱确证, 且纯度 99%以上。合成的杂质可以作为伊马替尼原料药质量控制的杂质对照品。

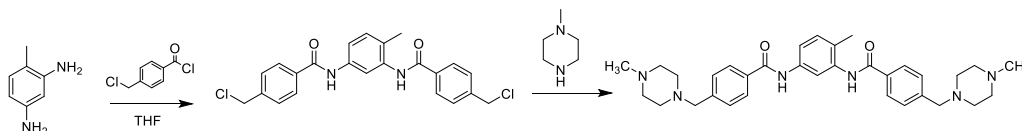


图 1 杂质的形成路线

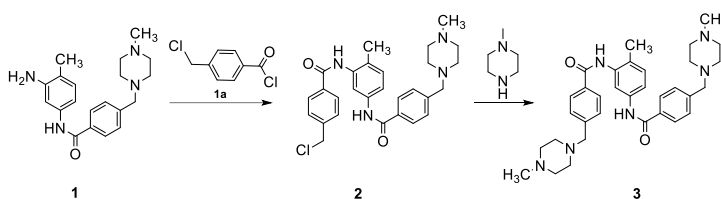


图 2 杂质的合成路线

关键词: 伊马替尼; 杂质; 合成

参考文献

- [1] Wai, C.-F. and Timothy, F.-J, Modular Continuous Flow Synthesis of Imatinib and Analogues [J], *Org. Lett.* **2019**, 21(15), 6112.
- [2] Liu, Y.-F.; Bai, Y.-J. A Facile total synthesis of imatinib base and its analogues [J]. *Org. Pro. Res and Dev.* **2008**, 12:490.
- [3] Wang, C.-L.; Bai, X.; Wang, R. Synthesis of Imatinib by C-N Coupling Reaction of Primary Amide and Bromo-Substituted Pyrimidine Amine[J], *Org. process. Process. Res. Dev.* **2019**, 23 (9), 1918.

对甲苯磺酸催化嘌呤非环核苷类化合物的合成

夏超¹, 夏然¹, 徐绍红^{1*}, 渠桂荣^{2*}

¹新乡学院, 药学院, 新乡, 453000

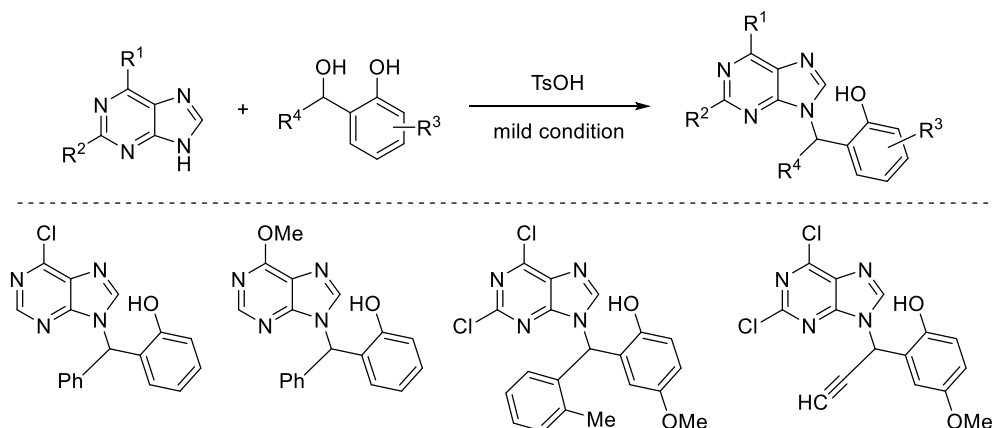
²河南师范大学, 化学化工学院, 新乡, 453007

*E-mail: xiachao__2006@163.com; quguir@sina.com

摘要

在最近十年, 邻羟基苄醇类化合物作为邻亚甲基苯醌的前体, 受到了广泛的关注。在布朗斯特酸(BA)或路易斯酸(LA)的催化下, 邻羟基苄醇可以很容易地转化为邻亚甲基苯醌中间体, 并进一步发生反应。非环核苷类化合物具有很好的抗病毒活性, 对其非环侧链的修饰目前已成为研究重点。因此, 开发新的构筑 C—N 的方法, 用以合成结构新颖的嘌呤非环核苷类化合物具有重要意义。

本文通过对甲苯磺酸催化在温和条件下实现了嘌呤的烷基化反应, 以邻羟基苄醇作为邻亚甲基苯醌的前体, 在反应过程中只需脱除一分子水。该方法操作简便、反应条件温和且具有较高收率。底物范围广泛, 产物结构多样, 进一步凸显了该方法的实用性, 促进了核苷化学的发展。



关键词: 嘌呤非环核苷; 邻亚甲基苯醌; 烷基化反应

参考文献

- [1] Baddi, L.; Ouzebila, D.; Mansouri, A.-E.; et al. *Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids* **2021**, 40, 43.
- [2] Hao, E.-J.; Li, G.-X.; Liang, Y.-R.; et al. *J. Med. Chem.* **2021**, 64, 2077.

本研究得到了新乡市科技攻关项目 (GG2021016) 的资助。

应用于气体检测的多功能自组装体系

王情情, 高爱萍, 曹新华*

信阳师范学院 化学化工学院, 信阳, 464000

*Email: caoxhchem@163.com

摘要

光气曾在战争中被用作化学武器, 给人类带来了深重危害。目前光气在工业生产中有着广泛的用途如用在农药, 塑料等的生产上。光气有一些替代品如二光气、三光气, 这些化合物在一定条件下能够快速转化为光气, 另外这些化合物在法律层面上缺少严格的管控措施, 一旦这些化合物落入恐怖分子手中, 将会给公共安全带来潜在的威胁。因此, 发展能够识别低浓度下的光气及其他酰氯的方法引起了科研工作者的广泛关注^[1,2]。我们课题组在超分子自组装方面开展了一系列工作^[3,4], 我们设计了能够响光气、酰氯和氯化亚砷的超分子自组装体系, 这些自组装体系可以在溶液态和干凝胶态灵敏响应, 展现出荧光变化。我们设计的自组装体系形成的薄膜材料对检测光气和酰氯的检测限可以达到 ppb 级别, 这为灵敏检测这类气体提供了新方法。

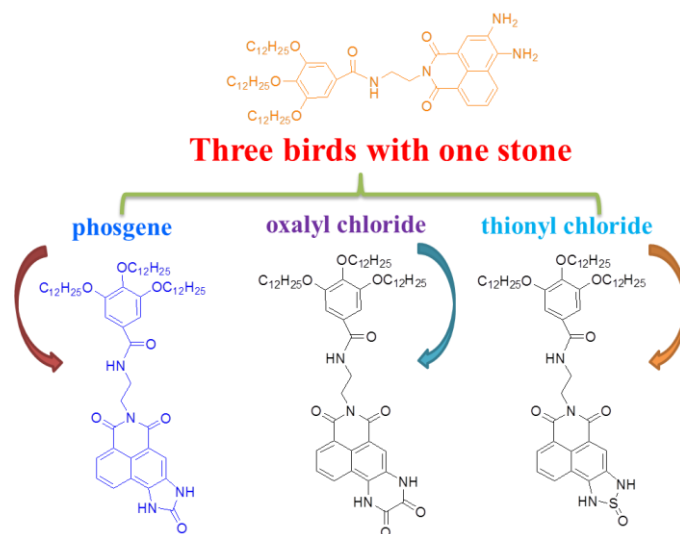


图 1. 通过超分子自组装体系对光气、草酰氯和氯化亚砷的检测

关键词: 气体检测, 多功能, 自组装体系

参考文献

- [1] Tewari-Singh, N.; Goswami, D. G.; Kant, R.; Croutch, C. R.; Casillas, R. P.; Orlicky, D. J.; Agarwal, R. *Toxicol. Appl. Pharm.*, **2017**, *317*, 25.
- [2] Xue, P.-C.; Yao, B.-Q.; Shen, Y.-B.; Gao, H.-Q. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 11496.
- [3] Wang, Q.; Wu, H.; Gao, A.; Ge, X.; Chang, X.; Cao, X. *Chin. Chem. Lett.*, **2022**.
- [4] Cao, X.-H.; Ding, Q.-Q.; Zhao, N.; Gao, A.-P.; Jing, Q.-S. *Sensors. Actuat. B*, **2018**, *256*, 711.

The coordinated tuning optical, electrical and thermal properties of spiro-configured phenyl acridophosphine based host materials

Xiang-Hua Zhao*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang, Henan, China, 464000

*Email: 4773zxh@163.com

Abstract

Two spiro-configured phenyl acridophosphine-based host materials PSAFO and PSAFS, were synthesized by convenient method^[1]. The LUMO energy level and electron mobility could be decreased and improved as the S-atom replaced O-atom, respectively. Then, the electron injecting/transporting ability of PSAFS is expected to be enhanced. Moreover, the S-atom would provide PSAFS with better electron-donating capability and heavier molecular weight compared with that of PSAFO. Thus, a higher HOMO energy level and higher thermal stability can be achieved due to the shallower onset of oxidation potential and increased molecular weight. Consequently, a narrower energy gap between HOMO and LUMO of PSAFS would be obtained, and its thermal stability could be improved due to its increased molecular weight. Although the frontier molecular orbitals and thermal stability were finely controlled by molecular modification, the high triplet (T₁) energy level was still retained due to the limited π -conjugation. With the high T₁, HOMO and LUMO energy levels of 2.83/2.82, -6.19/-5.66 and -2.12/-2.19 eV, PSAFO and PSAFS based blue TADF OLEDs with low driving voltages of 2.9/3.1 V and maximum EQEs of 12.4/13.8% are successfully realized.

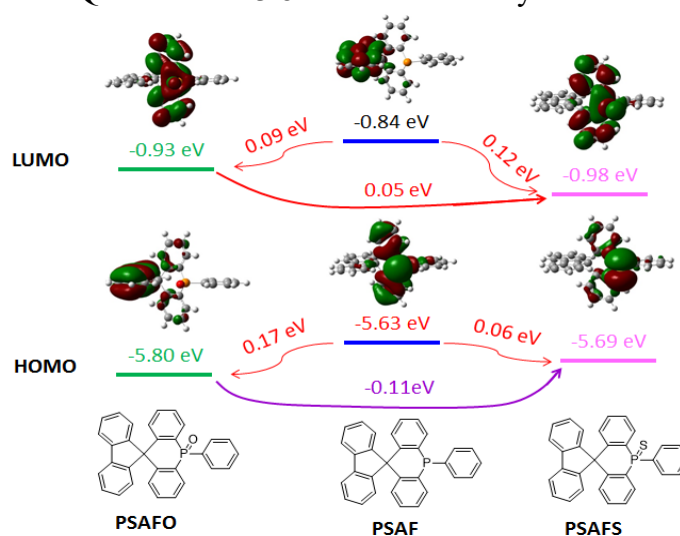


Fig. 1 The HOMO and LUMO surfaces of DFT calculations for PSAFO, PSAF, and PSAFS.

Keywords: phenyl acridophosphine, spiro-annulation, fine-tuning of FMOs, host materials.

Reference

[1] Zhao, X. H.; Duan, C. B.; Ma, X.; Zou, G. D.; Zhang, J.; Xu, H.; Xie, L. H.; Yuan, S. D.; Yang, Y. J.; Huang, Wei. *Org. Electron.* **2021**, 95, 106193.

Three-Component Perfluoroalkylalkenylation of Alkenes Enabled by Dual

DBU/Iron Catalysis

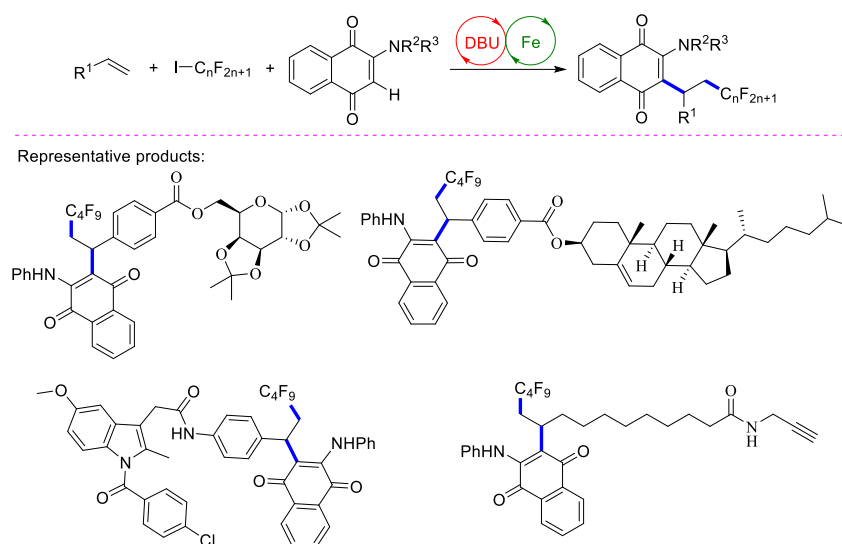
吕歌, 付亚, 程瑞敏, 唐林*

信阳师范学院化学化工学院

*Email: lintang@xynu.edu.cn

Abstract

This work represents simple and efficient DBU/iron-catalyzed three-component alkene perfluoroalkylation via a radical process under mild conditions. The developed protocol employs alkenes, 2-amino-1,4-naphthoquinones, and perfluoroalkyl iodides as readily available and substrates, and ethyl acetate as a green solvent, affording various perfluoroalkylated alkenes in acceptable yields.



Scheme 1 DBU/iron-catalyzed alkene perfluoroalkylation.

References

- [1] (a) Wei, D.; Darcel, C. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2550; (b) Bakas, N. J.; Neidig, M. L. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 8493; (c) Rana, S.; Biswas, J. P.; Paul, S.; Paika, A.; Maiti, D. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 243.
- [2] (a) Lo, J. C.; Gui, J.; Yabe, Y.; Pan, C.-M.; Baran, P. S. *Nature* **2014**, *516*, 343; (b) Zeng, F.-L.; Chen, X.-L.; He, S.-Q.; Sun, K.; Liu, Y.; Fu, R.; Qu, L.-B.; Zhao, Y.-F.; Yu, B. *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1476.
- [3] (a) Tang, L.*; Yang, Z.; Chang, X.*; Jiao, J.; Ma, X.; Rao, W.; Zhou, Q.; Zheng, L. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6520; (b) Tang, L.*; Yang, Z.; Jiao, J.; Cui, Y.; Zou, G.; Zhou, Q.; Zhou, Q.; Rao, W.; Ma, X. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 10449; (c) Wu, Y.; Zhang, Y.; Yang, Z.; Jiao, J.; Zheng, X.; Feng, W.; Zhang, M.; Cheng, H.; Tang, L.* *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3960; (d) Tang, L.; Yang, F.; Cheng, H.; Tan, C.; Jin, C.; Huang, Y.; Zhang, S.; Tan, J.* *Org. Lett.* **2020**, *22*, 8618; (e) Wu, Y.; Zhang, M.; Zhang, Y.; Zheng, X.; Tang, L.* *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2719; (f) Tang, L.*; Yang, F.; Yang, Z.; Chen, H.; Zhang, S.; Zhou, Q.; Rao, W. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 519; (g) Tang, L.*; Yang, F.; Zhang, S.; Lv, G.; Zhou, Q.; Zheng, L. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 7274.

基于 Mengphos 的钯催化不对称[4+2]环加成反应

孟颖高, 王倩, 李二庆*, 段征*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

*E-mail: lierqing@zzu.edu.cn; duanzheng@zzu.edu.cn

摘要

磷手性中心配体是一类重要的手性配体, 在不对称催化合成发展的早期起到了重要的作用。然而由于其磷手性中心构建困难, 合成步骤繁琐, 需要手性拆分等, 逐渐被骨架手性配体代替。但是磷手性中心配体拥有一些骨架手性不具有的优势: 磷手性中心配体可以通过改变磷原子上取代基来改变配体的电子效应和位阻。并且这类配体的手性位点直接与金属配位, 使其手性中心更加靠近反应位点, 增加了手性诱导和传递的有效性。我们课题组一直致力于新型磷手性中心配体的开发, 并成功发展出具有 1-磷杂降冰片烯骨架的磷手性配体 **ZDphos**。^[1]在此基础上, 我们将手性噁唑啉骨架引入到 1-磷杂降冰片烯结构中, 成功发展了一类新的磷手性中心配体 **Mengphos**, 其在钯催化的[4+2]环加成反应中表现出优异的反应性和手性诱导能力。

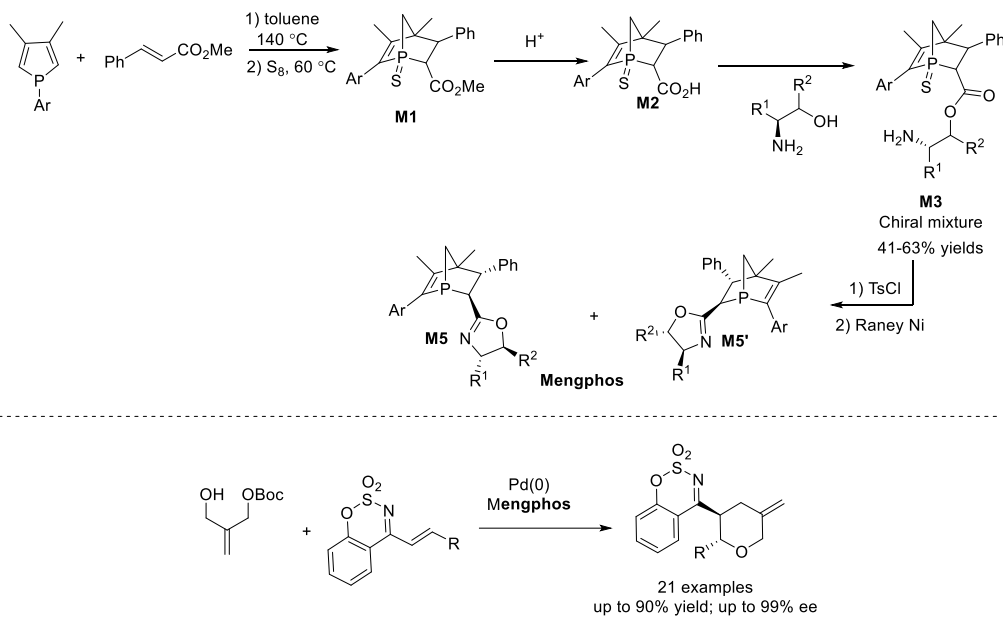


图 1 Mengphos 的合成及应用

关键词: Mengphos; 钯催化; [4+2]环加成; 不对称反应

参考文献

[1] a) Z. Gan, M. Zhi, R. Han, E.-Q. Li, Z. Duan, F. Mathey, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2782-2785; b) M. Zhi, Z. Gan, R. Ma, H. Cui, E.-Q. Li, Z. Duan, F. Mathey, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3210-3213; c) S. Jia, M. Ma, E.-Q. Li, Z. Duan, F. Mathey, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3337-3342; d) Y. Wang, E.-Q. Li, Z. Duan *Chem. Sci.*, **2022**, *13*, 8131 - 8136.

膦宾在芳香五元杂环合成中的应用

李红, 代振云, 田荣强*, 段征*

郑州大学 化学学院, 国际磷化学实验室, 郑州, 450001

*E-mail: tianrq@zzu.edu.cn; duanzheng@zzu.edu.cn

摘要

膦宾 (R-P) 是卡宾的磷类似物, 表现出与卡宾相似的化学性质。亲电型膦宾配合物 (R-P \rightarrow ML_n) 是重要的有机磷合成中间体, 磷原子上含有一对孤对电子和一个空轨道。目前, 亲电型膦宾配合物的研究工作主要集中在插入反应和环加成反应两个方面。基于我们膦宾化学的系列研究工作^[1], 我们利用原位生成的膦宾实现了芳香性磷杂呋喃衍生物 **4** 的合成(路线 a)^[2], 这一工作的关键在于利用 **3** 中膦宾的 Lewis 酸性实现了分子内烯酮的活化。该工作将简单的氯乙基膦烷 **1** 转化为磷杂呋喃衍生物 **4**, 进而得到复杂的磷杂双环衍生物 **5** 和 **6**。最近我们又成功的实现了膦宾对分子内烯胺的活化, 高效率得到了磷杂吡咯衍生物 **8**(路线 b)^[3]。

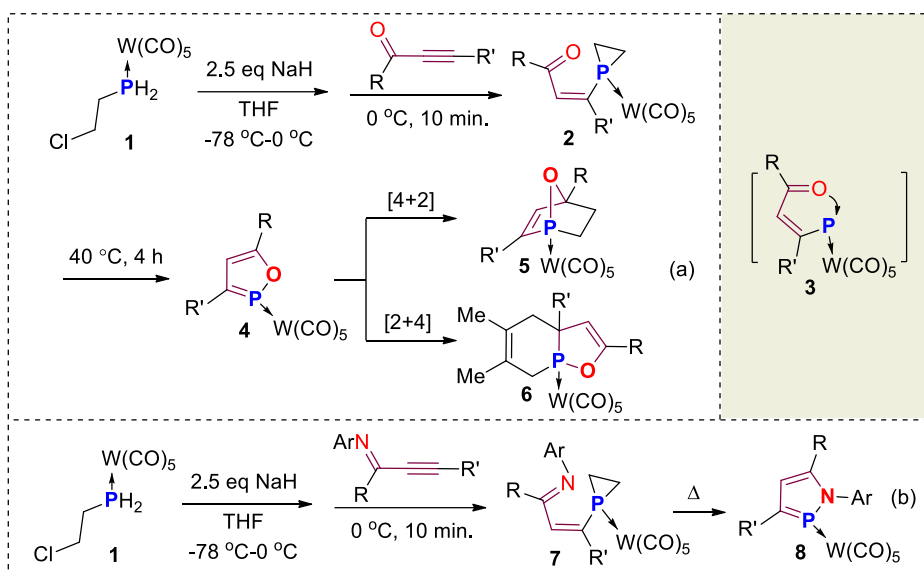


图 1 磷杂呋喃和磷杂吡咯衍生物的合成

关键词: 膦烷; 膦宾; 磷杂呋喃; 磷杂吡咯

参考文献

[1] a) Wang, M.; Xu, Y.; Wei, D.; Tian, R.; Duan, Z.; Mathey, F. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15036. b) Wang, M.; Yang, T.; Tian, R.; Wei, D.; Duan, Z.; Mathey, F. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9707. c) Wang, J. J.; Wei, D. H.; Duan, Z.; Mathey, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20973. d) Qiu, L.; Zhang, Q.; Wei, D.; Tian, R.; Duan, Z. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 3046.

[2] Li, H.; Tian, R.; Duan, Z. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 767-770.

[3] Dai, Z.; Li, H.; Tian, R.; Duan, Z. unpublished results.

含炔基的二芳基苄基膦氧化物与草酰氯的反应研究

赵鹏, 王丽丽*, 段征*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

*E-mail: wanglili@zzu.edu.cn; duanzheng@zzu.edu.cn

摘要

含炔基的芳基膦化合物具有丰富的反应性能^[1,2],其可以在过渡金属催化下构建多取代苯并磷杂环戊二烯,或在 Li/K 作用下发生磷碳键的选择性切断合成苯并磷杂环戊二烯负离子,也可以在碱性条件下选择性合成烯基膦氧化物或苯并磷杂环戊烷等(图 1)。基于我们在该领域的多项研究^[1],最近我们设计了新的含炔基二芳基苄基膦氧化物 **1**,并成功利用其与草酰氯反应构建了一对新颖的二氯代膦酰化苯并富烯类顺反异构体 **3**和 **4**,其可以在过渡金属催化下通过碳氯和碳氢键的偶联进一步构建多环并磷杂环戊二烯 **5**(图 2)^[3]。

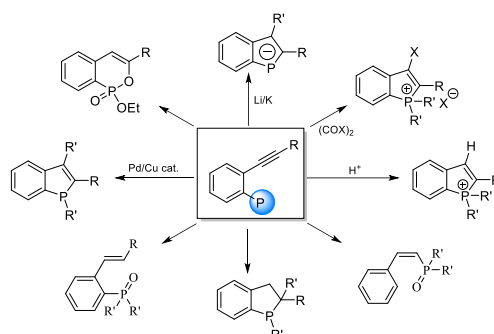


图 1 含炔基的有机膦化合物的反应

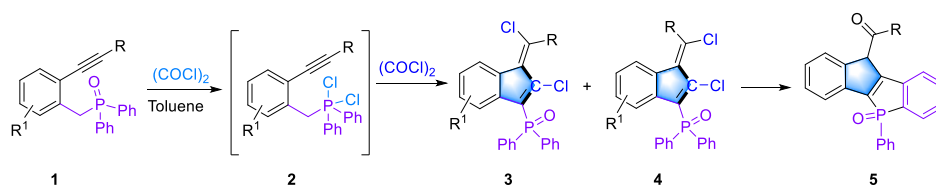


图 2 二芳基苄基膦氧化物与草酰氯的反应及其用于构建新型多环并磷杂环戊二烯

关键词: 二芳基苄基膦氧化物; 草酰氯; 草酰溴; 氯代苯并富烯

参考文献

[1] a) Zhao, X.; Gan, Z.; Hu, C.; Duan, Z.; Mathey, F. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5814. b) Xu, Y.; Wang, Z.; Gan, Z.; Xi, Q.; Duan, Z.; Mathey, F. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1732. c) Zhou, Y.; Gan, Z.; Su, B.; Li, J.; Duan, Z.; Mathey, F. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5722. d) Song, Y.; Wang, L.; Duan, Z.; Mathey, F. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 329.

[2] a) Butters, T.; Winter, W. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 990. b) Fukazawa, A.; Ichihashi, Y.; Kosaka, Y.; Yamaguchi, S. *Chem. - Asian J.* **2009**, *4*, 1729. c) Sanji, T.; Shiraiishi, K.; Kashiwabara, T.; Tanaka M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2689. d) Arribat, M.; Rémond, E.; Clément, S.; Lee, A. V. D.; Cavalier, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1028. e) Arndt, S.; Hansmann, M. M.; Rominger, F.; Rudolph, M.; Hashmi, A. S. K. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 5429. f) Prez-Saavedra, B.; Vázquez-Galiñanes, N.; Saa, C.; Fañans-Mastral, M. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6104. g) Federmann, P.; Wagner, H. K.; Antoni, Patrick. W.; Mörsdorf, J.-M.; Lustres, J. L. P.; Wadepohl, H.; Motzkus, M.; Ballmann, J. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2033.

[3] Zhao, P.; Wang, L.; Duan, Z. unpublished results.

碘叶立德参与的 C-H 官能团化反应

任杰, 皮超, 崔秀灵*, 吴养洁*

郑州大学化学学院, 郑州, 450000

*Email: cuixl@zzu.edu.cn; wyj@zzu.edu.cn

摘要

碘叶立德作为一种稳定的单线态卡宾前体, 因其热稳定性高, 廉价易得, 在有机合成中的应用近年来得到了广泛关注。^[1]碘叶立德中的碘原子电负性较低, 极化性强, 这导致碘原子和碳原子之间具有双键的性质, 极易与金属配位发生一系列化学转化。^[2]基于我们课题组在碘叶立德参与的偶极加成和光催化反应方面的系列研究,^[3]最近我们研究了报道碘叶立德参与的, 溶剂和添加剂调控的化学和区域选择性的 C-H 官能团化反应, 通过导向基团参与的[3+2]环化和氢迁移策略制备咪唑酮和两性盐类化合物。首次发展了过渡金属催化 C-H 键活化氢迁移反应的非自由基过程。值得注意的是, 碘叶立德二羰基中间体烯醇式的互换促进了氢离子向亚胺基团的迁移, 形成了新型碳负中心和氮正中心。同时, 该反应具有广泛的底物普适性和良好的区域选择性, COX-2 抑制剂的制备证明了该方法的实用性。

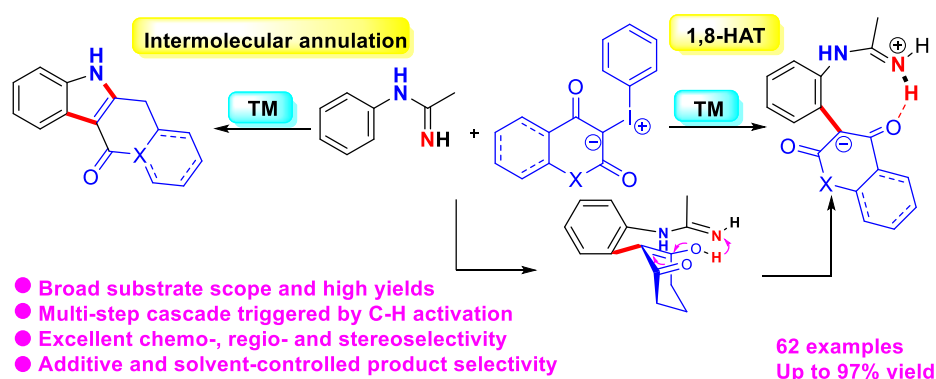


图 1. 碘叶立德参与的[3+2]环化和氢迁移策略合成咪唑酮和两性盐类化合物

关键词: 碘叶立德, C-H 官能团化, [3+2]环化, 氢迁移

参考文献

- [1] a) Grushin, V. V. *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 315. b) Zhdankin, V. V. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 5299.
- [2] Moriarty, R. M., Tyagi, S., Ivanov, D., Constantinescu, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7564.
- [3] a) Ren, J., Pi, C., Cui, X., Wu, Y. *Green Chem.*, **2022**, 24, 3017. b) Yang, L., Pi, C., Wu, Y., Cui, X. *Org. Lett.*, (revising)

1-丙烯酰基-2-氰基吡咯：用于可见光串联环化反应新骨架

黄安祥, 陈晓岚*, 於兵*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* E-mail: chenxl@zzu.edu.cn; bingyu@zzu.edu.cn

摘要

含氮杂环化合物普遍存在于大量天然产物、药物分子和人造功能材料中。^[1]其中, 稠合吡咯的多环化合物在大量医药和农药中被发现: 在医药领域, 可用作抗病毒、抗肿瘤、抗炎、抗菌、抗高血压等; 在农药领域, 广泛用于高效植物生长调节剂、杀菌剂等。目前, 自由基串联环化反应是一种简便温和且能快速构建含氮杂环化合物的合成策略。反应过程可避免耗时耗力的中间体分离、保护/脱保护步骤、产生的废物少, 被认为是发展绿色的合成策略。^[2]在此背景下, 设计新型骨架参与自由基串联环化反应具有重要意义。最近, 我们开发了一类自由基串联环化反应新骨架: 1-丙烯酰基-2-氰基吡咯类化合物, 并将其应用于光催化的串联环化反应。^[3]通过我们发展的无过渡金属的光催化方法, 以 1-丙烯酰基-2-氰基吡咯为原料, 磺酰肼/ NH_4SCN 为反应试剂, 在温和的室温条件下合成了各种磺化/硫氰化吡咯并[1,2-a]吡咯二酮类化合物 (图 1)。

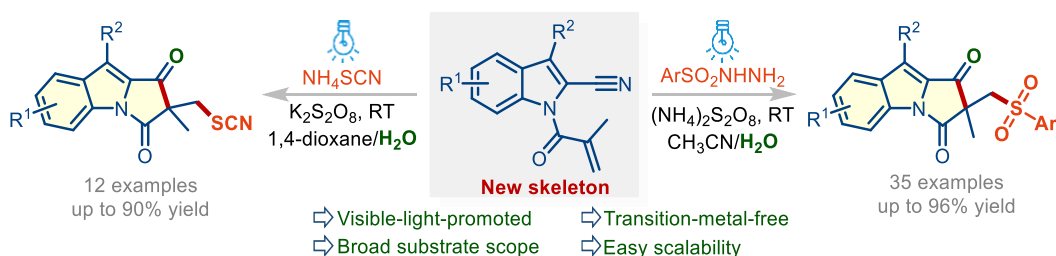


图 1. 磺酰化和硫氰化吡咯并[1,2-a]吡咯二酮类化合物的合成

关键词: 串联环化, 可见光催化, 吡咯并[1,2-a]吡咯二酮, 磺酰化, 硫氰化

参考文献

- [1] (a) Li, Y.-H.; Zhu, Y.-Y.; Yang, S.-D. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 822. (b) Shing Cheung, K. P.; Kurandina, D.; Yata, T.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9932.
- [2] (a) Lu, F.-D.; Chen, J.; Jiang, X.; Chen, J.-R.; Lu, L.-Q.; Xiao, W.-J. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 12808. (b) Cao, S.; Hong, W.; Ye, Z.-Q.; Gong, L. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 2377.
- [3] Huang, A.-X.; Zhu, H.-L.; Zeng, F.-L.; Chen, X.-L.; Huang, X.-Q.; Qu, L.-B.; Yu, B. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 3014.

CuCl-光共催化下苯并噁唑的胺化反应

李冠楠, 陈晓岚*, 於兵*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* E-mail: chenxl@zzu.edu.cn; bingyu@zzu.edu.cn

摘要

2-氨基苯并噁唑衍生物是一类重要的杂环, 在合成化学、农业、制药、生物学和材料科学中发挥着重要的作用。^[1]因此, 如何高效合成 2-氨基苯并噁唑衍生物成为了有机合成化学家们急需解决的问题。在各种已知方法中, 苯并噁唑与胺的直接偶联无疑是获得氨化苯并噁唑最为直接有效的方法,^[2]但这些传统方法通常需要较高的反应温度或化学计量的添加剂。基于我们在可见光催化方面前期的基础,^[3]该研究中我们使用廉价的铜盐作为光催化剂在空气氛围下构建了各种胺化的苯并噁唑(图 1)。^[4]据我们所知, 这是首次实现在没有外部金属或有机氧化剂或膦配体的情况下通过廉价金属作为光催化剂获得目标产品。该方法的突出优点是反应效率高、反应条件温和、操作简单、易于扩展。

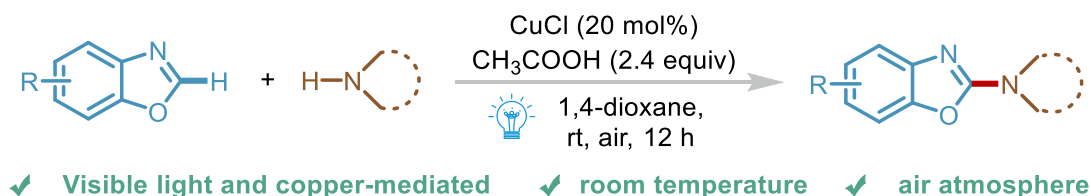


图 1. CuCl-光共催化苯并噁唑的胺化反应

关键词: 可见光催化, 苯并噁唑, 胺化, 铜催化

参考文献

[1] Frutos, R. P.; Tampone, T. G.; Mulder, J. A.; Rodriguez, S.; Yee, N. K.; Yang, B.-S.; Senanayake, C. H. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 982.

[2] (a) Joseph, J.; Kim, J. Y.; Chang, S. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8294. (b) Kawano, T.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6900. (c) Monguchi, D.; Fujiwara, T.; Furukawa, H.; Mori, A. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1607.

[3] (a) Li, H. C.; Sun, K.; Li, X.; Wang, S. Y.; Chen, X. L.; He, S. Q.; Qu, L. B.; Yu, B. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 9055. (b) Liu, Y.; Chen, X. L.; Li, X. Y.; Zhu, S. S.; Li, S. J.; Song, Y.; Qu, L. B.; Yu, B. *J Am Chem Soc* **2021**, *143*, 964.

[4] Li, G.-N.; Li, H.-C.; Lu, Z.; Yu, B. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 5125.

可见光诱导二噁唑酮脱羧合成膦酰亚胺和脬

潘洁, 陈晓岚*, 於兵*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* E-mail: chenxl@zzu.edu.cn; bingyu@zzu.edu.cn

摘要

光催化策略已被广泛认为是有机转化中有吸引力的绿色合成途径, 从环境友好和可持续的角度来看是非常有前景的。^[1]虽然光催化策略操作简单, 反应条件温和, 但通常需要贵金属或有机染料作为催化剂。因此, 开发更清洁、更绿色的光催化途径具有重要意义。^[2]氮烯(乃春)中间体因其高反应活性引起了化学家的极大兴趣。^[3]通过氮烯的转化反应可以直接将含氮的结构片段转化到分子中, 从而构建结构复杂的化合物。^[4]在过去的几十年里, 人们发展了各种氮烯前体, 如有机叠氮化物、亚氨基碘烷、酰胺类 N-O 化合物、二噁唑酮等。其中, 二噁唑酮具有活性高、稳定性好、配位能力强等特点, 是一种易得的合成砌块。^[5]最近, 我们发展了一种可见光诱导的策略, 在无需外加光催化剂的条件下实现了二噁唑酮与三芳基膦或仲胺的反应, 分别构建了 N=P 和 N-C 键, 以高产率(高达 98%)合成了各种膦酰亚胺和脬(共 46 例, 图 1)。^[6]该反应操作简单, 条件温和, 无需外加催化剂和添加剂, 官能团兼容性良好。机理研究表明反应试剂中残留的痕量铁在催化中起到关键作用。

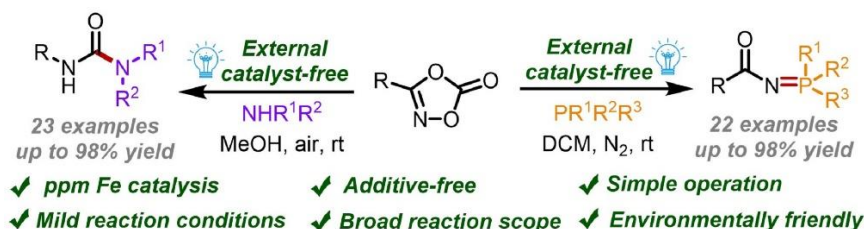


图 1 可见光诱导下二噁唑酮脱羧构建 N=P 和 N-C 键

关键词: 二噁唑酮, 可见光, 脱羧, 膦酰亚胺, 脬

参考文献

- [1] (a) He, X.; Qiu, L.-Q.; Wang, W.-J.; Chen, K.-H.; He, L.-N., *Green Chem.* **2020**, 22 (21), 7301. (b) Chen, L.; Lin, C.; Lan, Y.; Li, Z.; Huang, D.; Yang, W.; Li, Y., *Environ. Chem. Lett.* **2020**, 18 (6), 2157.
- [2] Cheung, K. P. S.; Sarkar, S.; Gevorgyan, V., *Chem. Rev.* **2022**, 122 (2), 1543.
- [3] Wang, Y.-C.; Lai, X.-J.; Huang, K.; Yadav, S.; Qiu, G.; Zhang, L.; Zhou, H., *Org. Chem. Front.* **2021**, 8 (7), 1677.
- [4] Wentrup, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57 (36), 11508.
- [5] (a) Wang, H.; Jung, H.; Song, F.; Zhu, S.; Bai, Z.; Chen, D.; He, G.; Chang, S.; Chen, G., *Nat. Chem.* **2021**, 13 (4), 378. (b) Lee, S.; Rovis, T., *ACS Catal.* **2021**, 11 (14), 8585.
- [6] Pan, J.; Li, H.; Sun, K.; Tang, S.; Yu, B., *Molecules* **2022**, 27, 3648.

光促进十聚钨酸盐催化烯丙基砜与醛的可控芳酰基化反应

乔立鹏, 陈晓岚*, 屈凌波, 於兵*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* E-mail: chenxl@zzu.edu.cn; bingyu@zzu.edu.cn

摘要

近些年来, 可控的发散式合成策略已经引起了人们广泛的关注。这种策略从相同的底物出发, 通过简单地改变反应条件来调整反应途径, 从而获得一系列结构多样的分子骨架, 有效地扩大了化学空间。^[1]此外, 酮类化合物是一类极其重要的含羰基类化合物, 例如, β,γ -不饱和酮类化合物和 1,5-二酮类化合物是合成天然产物、药物中特别有价值的组成部分。然而, 目前已报道的合成方法中往往需要过量的添加剂, 繁琐且耗时的反应过程和复杂的反应体系,^[2]因此, 需要开发一种更简单高效的策略来构建 β,γ -不饱和酮类化合物和 1,5-二酮类化合物。最近, 我们发展了一种可控的光诱导策略, 利用十聚钨酸盐 (TBADT) 作为氢原子转移光催化剂, 实现烯丙基砜与醛的高选择性芳酰基化或双芳酰基化反应。^[3]通过调节底物的比例来调控反应的选择性, 分别以中等至优良的产率得到 β,γ -不饱和酮和 1,5-二酮类化合物 (图 1)。该方法具有反应条件温和、步骤经济、无外部添加剂、原料易得、底物范围广等优点。

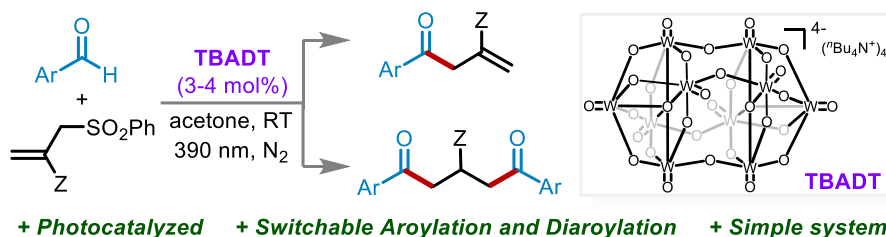


图 1. 十聚钨酸盐催化烯丙基砜与醛的可切换型芳酰基化和双芳酰基化反应

关键词: 光催化, 芳酰基化, 双芳酰基化, 十聚钨酸盐

参考文献

- [1] (a) C. Li, N. Mizuno, K. Murata, K. Ishii, T. Suenobu, K. Yamaguchi and K. Suzuki, *Green Chem.*, **2020**, 22, 3896-3905; (b) I. P. Beletskaya, C. Nájera and M. Yus, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49, 7101-7166; (c) G. Zhan, W. Du and Y.-C. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 1675-1692.
- [2] (a) K. Miura, M. Tojino, N. Fujisawa, A. Hosomi and I. Ryu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2423-2425; (b) Y. L. N. Murthy, B. S. Diwakar, B. Govindh, K. Nagalakshmi, I. V. K. Viswanath and R. Singh, *J. Chem. Sci.*, **2012**, 124, 639-645; (c) F. Pettersson, G. Bergonzini, C. Cassani and C.-J. Wallentin, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 7444-7447; (d) C. S. Wu, R. X. Liu, D. Y. Ma, C. P. Luo and L. Yang, *Org. Lett.*, **2019**, 21, 6117-6121; (e) H. Zhang, Q. Xiao, X.-K. Qi, X.-W. Gao, Q.-X. Tong and J.-J. Zhong, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 12530-12533.
- [3] Qiao, L.; Fu, X.; Si, Y.; Chen, X.; Qu, L.; Yu, B. *Green Chem.* **2022**, 24, 5614-5619.

可见光诱导 CsPbBr₃ 催化 *N*-磺酰亚胺的环化反应

石安仔, 陈晓岚*, 於兵*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* E-mail: chenxl@zzu.edu.cn; bingyu@zzu.edu.cn

摘要

可见光是一种丰富的、可再生的和容易获得的能源, 近年来有机光合成已经引起了广泛关注。^[1]在光催化转化中, 除了过渡金属配合物如 Ru/Ir 等成本高、有机染料稳定性差外, 均相光催化剂通常还存在催化剂回收再利用问题, 限制了其实际应用。^[2]因此, 发展可循环使用、成本低廉的非均相光催化剂实现可持续的合成方法具有重要意义。^[3]近年来, *N*-磺胺类化合物作为一类重要的分子骨架, 广泛存在于药物分子和天然产物中, 例如抗菌药、抗精神病药、抗抑郁药和镇痛药等, 引起了广大合成化学家的关注。^[4]近期, 我们在温和且无任何添加剂的条件下, 通过可见光诱导, 铅卤钙钛矿 CsPbBr₃ 作为非均相催化剂, 实现了 *N*-磺酰亚胺与 *N*-苯基甘氨酸进行双官能团化的环化反应 (图 1)。^[5]通过该方法, 我们成功合成了一系列的 *N*-磺胺类化合物, 并实现了药物活性分子的修饰和衍生化。该方法反应操作简单、条件温和、官能团兼容性好且原子经济性高, 具有一定的应用前景。

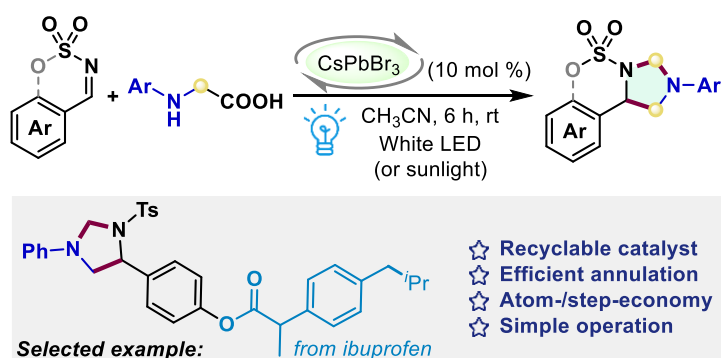


图 1. 可见光诱导 CsPbBr₃ 催化 *N*-磺酰亚胺的环化反应

关键词: 可见光催化, 钙钛矿, 非均相催化剂, 环化反应

参考文献

- [1] Yu, X.-Y.; Zhao, Q.-Q.; Chen, J.; Xiao, W.-J.; Chen, J.-R. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 1066.
- [2] Liu, X.; Wang, J.; Wu, Z.; Li, F.; Gao, K.; Peng, F.; Wang, J.; Shen, R.; Zhou, Y.; Liu, L. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 3595.
- [3] Huang, W.; Byun, J.; Rörich, I.; Ramanan, C.; Blom, P. W. M.; Lu, H.; Wang, D.; Caire da Silva, L.; Li, R.; Wang, L.; Landfester, K.; Zhang, K. A. I. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 8316.
- [4] Guin, S.; Majee, D.; Samanta, S. *Chem Commun* **2021**, *57*, 9010.
- [5] Shi, A.; Sun, K.; Chen, X.; Qu, L.; Zhao, Y.; Yu, B. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 299.

可见光诱导硫化铟锌催化含氮杂环的胺化反应

王茹楠, 陈晓岚*, 赵玉芬, 於兵*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* E-mail: chenxl@zzu.edu.cn; bingyu@zzu.edu.cn

摘要

唑类化合物及含氮杂环都是非常重要的结构单元, 它们的衍生物在一些天然产物和药物活性分子中表现出重要的生物活性, 并且 C-N 键在农业化学品中普遍存在。^[1]因此, 含氮杂环的胺化反应一直受到人们的关注。传统的合成方法通常使用过渡金属、有机燃料、当量的氧化剂等来引发反应。^[2]因此, 开发绿色、高效、温和的合成方法促进含氮杂环的胺化反应具有重大意义。在此背景下, 我们发展了一种简单、高效, 利用可回收的非均相硫化铟锌光催化剂在室温可见光照射下实现含氮杂环的胺化反应, 合成了一系列含氮杂环的胺化产物, 收率可高达 98% (图 1)。^[3]该反应操作简单、无需额外添加氧化剂、官能团兼容性好, 且非均相光催化剂可以很容易地回收和重复使用至少五次, 且仍具有不错的光催化活性。

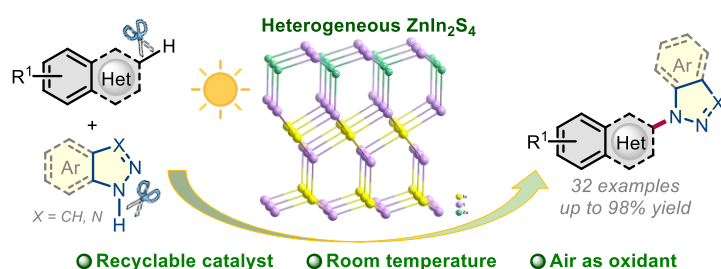


图 1. 非均相光催化含氮杂环的胺化反应

关键词: 非均相催化, 可见光催化, 胺化反应

参考文献

- [1] (a) Janin, Y. L. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3924. (b) Horton, D. A.; Bourne, G. T.; Smythe, M. L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 893. (c) Zheng, D.; Studer, A. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 325. (d) Xie, L.-Y.; Hu, J.-L.; Song, Y.-X.; Jia, G.-K.; Lin, Y.-W.; He, J.-Y.; Cao, Z.; He, W.-M. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 19993.
- [2] (a) Guo, J.; Zhang, L.; Du, X.; Zhang, L.; Cai, Y.; Xia, Q. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 2230. (b) Han, Q.-Q.; Chen, D.-M.; Wang, Z.-L.; Sun, Y.-Y.; Yang, S.-H.; Song, J.-C.; Dong, D.-Q. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, *32*, 2559.
- [3] Wang, R.-N.; Zeng, F.-L.; Chen, X.-L.; Zhu, H.-L.; Qu, L.-B.; Huang, X.-Q.; Tang, S.; Zhao, Y.-F.; Yu, B. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, Revised.

可见光诱导染料催化环状磺酰亚胺的脱羧环化反应

王晓铜, 李铁生*, 陈晓岚*, 於兵*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* E-mail: lts34@zzu.edu.cn; chenxl@zzu.edu.cn; bingyu@zzu.edu.cn

摘要

环状磺酰亚胺骨架广泛存在与生物活性分子中, 在多方面具有广泛的应用, 如 HIV 蛋白酶抑制剂、潜在的神经递质调节剂、碳酸酐酶抑制剂等。^[1]在过去的几十年里, 人们对环状磺酰亚胺的亲核加成、环化反应、扩环反应等进行了大量的研究。^[2]然而前人报道的方法通常使用过渡金属催化以及其他苛刻的反应条件。因此, 基于环状磺酰亚胺开发温和条件下的新型反应具有重要意义。近年来, 有机光合成由于条件温和、操作简便, 引起了广泛的关注。基于课题组在有机光合成领域的研究基础, 最近我们发展了一种可见光诱导下染料催化的方法实现了环状磺酰亚胺的脱羧环化反应。^[3]通过该反应, 我们以环状磺酰亚胺和 N-芳基甘氨酸为反应物, 曙红 Y 为光催化剂, 在无金属条件下高效构筑了一类新型的杂环产物, 收率高达 86% (图 1)。该方法的突出优点是光催化剂廉价易得、反应条件温和、反应物范围广、易于扩展。

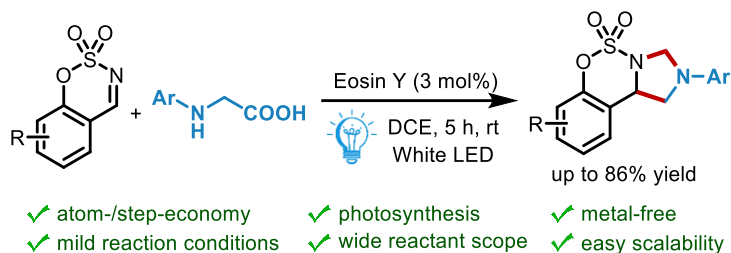


图 1. 可见光催化的环状 N-磺酰亚胺的 C-H 功能化

关键词: 可见光催化, 环状磺酰亚胺, 脱羧反应

参考文献

- [1] (a) Ganguly, A. K.; Alluri, S. S.; Caroccia, D.; Biswas, D.; Wang, C. H.; Kang, E.; Zhang, Y.; McPhail, A. T.; Carroll, S. S.; Burlein, C.; Munshi, V.; Orth, P.; Strickland, C. *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 7176. (b) Shi, L.; Bao, R. L.-Y.; Zheng, L.; Zhao, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 6550.
- [2] (a) Kim, J.; Ko, K.; Cho, S. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 11584. (b) Martinez, J. I.; Smith, J. J.; Hepburn, H. B.; Lam, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 1108. (c) Wu, Y.; Yuan, C.; Wang, C.; Mao, B.; Jia, H.; Gao, X.; Liao, J.; Jiang, F.; Zhou, L.; Wang, Q.; Guo, H. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6268. (d) Xia, A. J.; Kang, T. R.; He, L.; Chen, L. M.; Li, W. T.; Yang, J. L.; Liu, Q. *Z. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 1441.
- [3] Wang, X.; Shi, A.; Huang, X.-Q.; Chen, X.; Li, T.; Qu, L.; Yu, B. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 3798.

可见光诱导非均相催化喹喔啉酮的羟甲基化反应

吴少杰, 孙凯*, 陈晓岚, 於兵*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* E-mail: sunkaichem@zzu.edu.cn; bingyu@zzu.edu.cn

摘要

羟甲基是一类重要的官能团, 广泛存在于药物和生物活性分子中。^[1]此外, 喹喔啉酮杂环骨架在医药、农药和有机高分子材料等领域的独特性质, 对该骨架的官能团化成为近年来的研究热点。^[2]目前, 合成醇烷基化喹喔啉酮往往需要高温、氧化剂或过渡金属参与, 且喹喔啉酮的羟甲基化产物还未见报道。^[3]最近, 我们发展了一类基于氮化碳的光催化剂, 在室温下使用甲醇作为羟甲基源, 实现了非均相催化的喹喔啉酮羟甲基化反应, 成功构建一系列羟甲基化喹喔啉酮衍生物。^[4]机理研究表明, 可见光诱导下甲醇与非均相光催化剂产生的光生空穴(h^+)发生单电子转移作用产生甲醇自由基阳离子, 进而通过超氧离子自由基的氢原子转移作用产生甲醇自由基, 最终进行自由基加成生成目标产物, 收率可达 80% (图 1)。^[4]该方法反应操作简单、无需加热、官能团兼容性好, 且反应在空气中进行无需过渡金属参与。

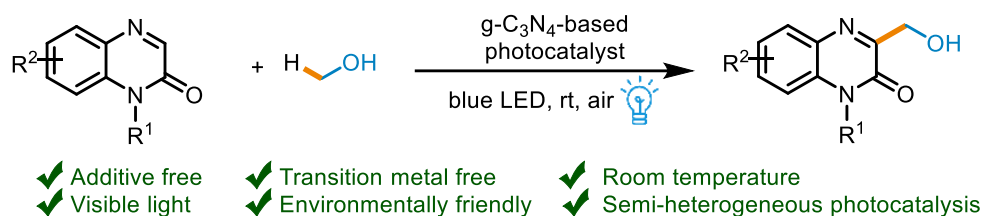


图 1. 可见光诱导喹喔啉酮的羟甲基化

关键词: 非均相催化, 可见光催化, 羟甲基化, 喹喔啉酮

参考文献

- [1] Tang, X.; Gan, L.; Zhang, X.; Huang, Z. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eabc6688.
[2] (a) Xie, L.-Y.; Liu, Y.-S.; Ding, H.-R.; Gong, S.-F.; Tan, J.-X.; He, J.-Y.; Cao, Z.; He, W.-M. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 1168. (b) Sun, K.; Xiao, F.; Yu, B.; He, W.-M. *Chin. J. Catal.* **2021**, *42*, 1921.
[3] Fu, J.; Yuan, J.; Zhang, Y.; Xiao, Y.; Mao, P.; Diao, X.; Qu, L. *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 3382.
[4] Wu, S.-J.; Shi, Y.; Sun, K.; Yuan, X.-Y.; Tang, S.; Yu, B. *J. Catal.* **2022**, Revised.

可见光诱导喹喔啉酮的苄基化反应

相盼洁, 孙凯*, 陈晓岚*, 於兵*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* E-mail: sunkaichem@zzu.edu.cn; chenxl@zzu.edu.cn; bingyu@zzu.edu.cn

摘要

喹喔啉酮类化合物具有独特的物理、化学及生物活性, 在抗炎、杀菌、抗血栓以及抗肿瘤等方面应用广泛^[1]。其中, 苄基化喹喔啉酮具有显著的生物学活性, 可以作为钙通道阻滞剂、醛糖还原酶抑制剂和抗血栓药物等^[2], 但是目前苄基化喹喔啉酮的合成方法较少, 且反应依赖过渡金属和强氧化剂^[3], 极大地限制了其活性研究方面的实际应用。因此, 开发步骤简便、快速高效合成苄基化喹喔啉酮类化合物的制备方法具有重要的研究意义。近期, 我们发展了一种可见光诱导的喹喔啉酮化合物的苄基化反应。^[4]以苄卤为原料, 在可见光和黄原酸盐的作用下, 原位产生苄基自由基, 与喹喔啉酮杂环底物通过自由基加成, 生成苄基化的喹喔啉酮产物, 收率可达 98% (图 1)。该方法具有反应条件温和、操作简单、官能团兼容性好的特点, 且可用于复杂化合物的合成, 表明该方法具有一定的应用前景。

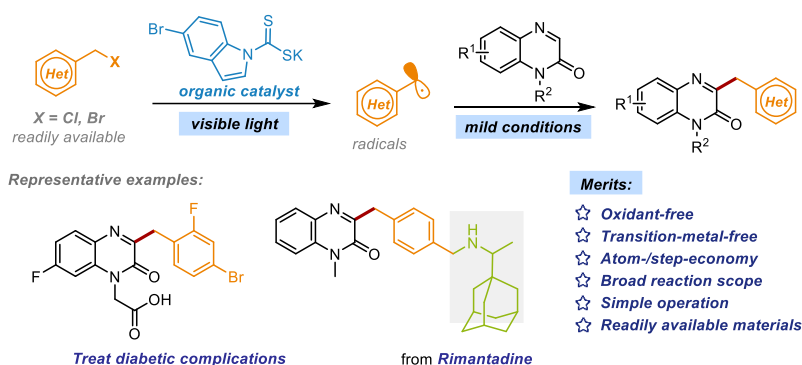


图 1. 可见光催化下喹喔啉酮类化合物的苄基化反应

关键词: 可见光催化, 喹喔啉酮类化合物, 苄基化, 无金属

参考文献

- [1] (a) Willardsen, J. A.; Dudley, D. A.; Cody, W. L.; Chi, L.; McClanahan, T. B.; Mertz, T. E.; Potoczak, R. E.; Narasimhan, L. S.; Holland, D. R.; Rapundalo, S. T.; Edmunds, J. J. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 4089. (b) Pereira, J. A.; Pessoa, A. M.; Cordeiro, M. N. D. S.; Fernandes, R.; Prudêncio, C.; Noronha, J. P.; Vieira, M. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *97*, 664.
- [2] (a) Kobayashi, Y.; Suzuki, Y.; Ogata, T.; Kimachi, T.; Takemoto, Y. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3299. (b) Wu, B.; Yang, Y.; Qin, X.; Zhang, S.; Jing, C.; Zhu, C.; Ma, B. *ChemMedChem* **2013**, *8*, 1913. (c) Khattab, S. N.; Abdel Moneim, S. A. H.; Bekhit, A. A.; El Massry, A. M.; Hassan, S. Y.; El-Faham, A.; Ali Ahmed, H. E.; Amer, A. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *93*, 308.
- [3] (a) Hu, L.; Yuan, J.; Fu, J.; Zhang, T.; Gao, L.; Xiao, Y.; Mao, P.; Qu, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 4113. (b) He, X.-K.; Lu, J.; Zhang, A.-J.; Zhang, Q.-Q.; Xu, G.-Y.; Xuan, J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5984.
- [4] Xiang, P.; Sun, K.; Wang, S.; Chen, X.; Qu, L.; Yu, B. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 5074.

铜催化下 *N*-氟代磺酰胺的远端 C(sp³)-H 杂环芳基化反应

汪旭, 薛雨婷, 胡伟楠, 石林林, 朱新举, 郝新奇*, 宋毛平*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* E-mail: xqhao@zzu.edu.cn; mpsong@zzu.edu.cn

摘要

脂肪胺类化合物是一种重要的有机分子骨架, 在生物活性分子、制药和材料科学等领域有着广泛的应用。^[1]然而, 惰性 C(sp³)-H 键的选择性官能团化仍具有一定的挑战性。基于我们课题组之前的研究,^[2]我们通过铜催化下 *N*-氟代磺酰胺通过分子内 1,5-氢转移反应机理, 成功实现了远端 C(sp³)-H 杂环芳基化反应。该反应兼容各种 *N*-氟代磺酰胺中的 δ -C(sp³)-H 键, 包括伯氢、仲氢和叔氢。同时, 多种杂环, 包括喹喔啉酮, 喹啉, 异喹啉, 1,4-萘二酮等, 都能以良好的收率得到相应的杂环芳基类脂肪酰胺 (图 1), 为杂环芳烃和酰胺的后期功能化提供了高效, 简便的方法。

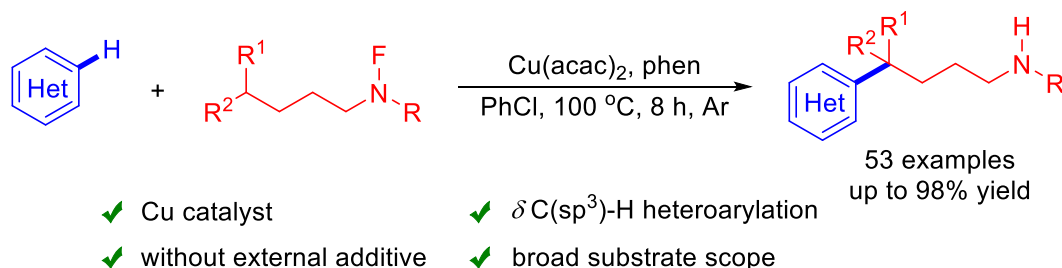


图 1. 通过铜催化的 *N*-氟代磺酰胺的远端 C(sp³)-H 杂环芳基化反应

关键词: 1,5-HAT 芳基化 *N*-氟代磺酰胺

参考文献

[1] Carta, A.; Piras, S.; Loriga, G.; Paglietti, G. Chemistry, Biological Properties and SAR Analysis of Quinoxalinones. *Mini-Rev. Med. Chem.* **2006**, *6*, 1179.

[2] Xue, Y.; Shi, L.; Wang, X.; Yu, X.; Zhu, X.; Hao, X.-Q.; Song, M.-P. Regioselective N-F and α C(sp³)-H Arylation of Aliphatic N-Fluorosulfonamides with Imidazopyridines. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 6807–6812.

铁催化二级胺和三级胺的酰胺甲基化反应

李宜高, 任晓煌, 朱新举, 郝新奇*, 宋毛平*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450000

* E-mail: xqhao@zzu.edu.cn; mpsong@zzu.edu.cn

摘要

异氰化物在有机合成、药物化学和材料科学等领域中有着广泛的应用。^[1]在各种异氰化物中,对甲苯磺酰甲基异氰(TosMIC)因其结构中具有高反应活性的异氰基、酸性 α -C 以及易离去的磺酰基团而成为了一种多功能的试剂。^[2]基于我们课题组之前对 TosMIC 反应性能的研究,^[3]我们将其用于铁盐催化二级胺和三级胺的酰胺甲基化反应,成功构筑了一系列 α -氨基酰胺类产物。在此多组分反应中,TosMIC 既提供了亚甲基,又是酰胺化试剂。除此之外,我们仅用 TosMIC 提供亚甲基,用其它异氰化物做酰胺化试剂也能得到 α -氨基酰胺产物。本文中的反应使用无毒溶剂水和聚乙二醇混合溶剂,反应条件温和,操作方便。

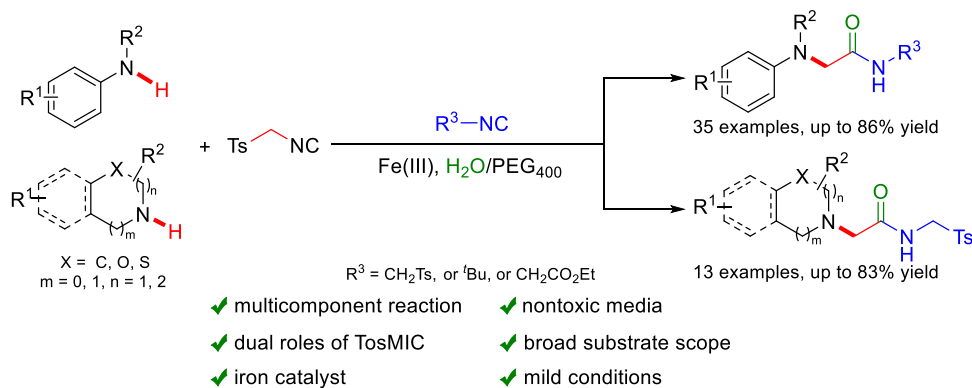


图 1. 三价铁催化二级胺和三级胺的酰胺甲基化反应

关键词: TosMIC、多组分、酰胺甲基化

参考文献

- [1] Giustiniano, M.; Basso, A.; Mercalli, V.; Massarotti, A.; Novellino, E.; Tron, G. C.; Zhu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1295.
- [2] a) Kaur, T.; Wadhwa, P.; Sharma, A. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 52769. b) Mathiyazhagan, A. D.; Anilkumar, G. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 6735.
- [3] a) Lu, S.; Zhu, X.; Li, K.; Guo, Y.-J.; Wang, M.-D.; Zhao, X.-M.; Hao, X.-Q.; Song, M.-P. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 8370. b) Li, Y.; Wang, X.-Y.; Ren, X.; Dou, B.; Zhu, X.; Hao, X.-Q.; Song, M.-P. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 7179.

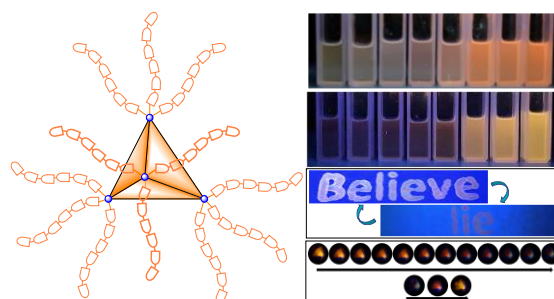
Tunable Aggregation-Induced Fluorescent and Pressure-Responsive Luminescence Supramolecular Cages Achieved by Subcomponent Self-Assembly

Ling-Ling Miao, Xinju Zhu, Hui Jiang, Linlin Shi, Xin-Qi Hao*, and Mao-Ping Song*
Green Catalysis Center, and College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan
450001, P. R. China.

* E-mail: xqhao@zzu.edu.cn; mpsong@zzu.edu.cn

Abstract

Three dimensional metallo-supramolecules with specific functions are attractive due to their wide range of applications science. Herein, we designed and constructed two discrete tetrahedral metallo-supramolecular cages using truxene-pended schiff base ligands. Thanks to the synergistic rigidifying of unsymmetric cyano-substituted oligo(*p*-phenylene-vinylene) (*u*-COPV) unites suspended by the truxene skeleton, the resulting supramolecular cages were proved to display significant aggregation-induced emission (AIE) property accompanied by an interesting solvatochromic fluorescent behavior and porous honeycomb-like state during aggregation. More broadly, the anti-counterfeiting performance endowed these supramolecular cages of high-potential in the designing ideal optical materials with tailored functionality. Characterization of those ligands and supramolecular architectures were accomplished by NMR spectroscopy and mass spectrometry, and single crystal simulation further confirmed the target supramolecular assemblies.



Scheme 1. Schematic representation for supramolecular tetrahedra cages C1-C2.

Key words: supramolecular cage, self-assembly, aggregation-induced emission, external pressure response, anticounterfeiting

Reference

- [1] Yuan Y, Tam M F, Simplaceanu V, Ho C. *Chem Rev*, **2015**, 115, 1702-1724.
- [2] Ringe D, Petsko G A. *Science*, **2008**, 320, 1428-1429.
- [3] Lifschitz A M, Rosen M S, McGuirk C M, Mirkin C A, *J Am Chem Soc*, **2015**, 137, 7252-7261.

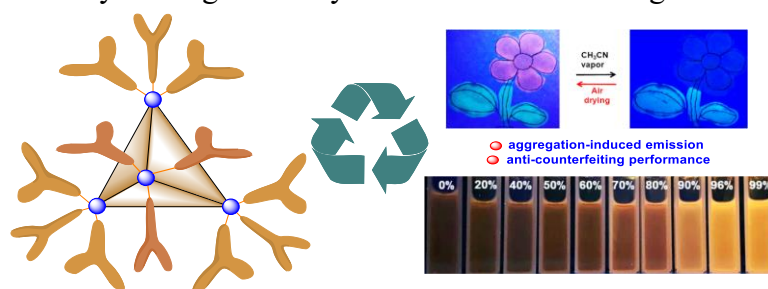
Tailored Metal-Organic Tetrahedral Nanocage with Aggregation-Induced Emission for Anti-Counterfeiting Ink

Wenxiu Liu, Xinju Zhu,* Hui Jiang, Linlin Shi, Xin-Qi Hao,* and Mao-Ping Song*
Green Catalysis Center, and College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan
450001, P. R. China.

* E-mail: xqhao@zzu.edu.cn; mpsong@zzu.edu.cn

Abstract

Stimuli-responsive photoluminescence materials attracted extensive research interest for applications in information security and encryption. Here, we unprecedentedly fabricated carbazole and triphenylamine-modified metal-organic tetrahedral nanocages via coordination-driven self-assembly. Interestingly, the tetrahedral cage exhibited outstanding aggregation-induced emission (AIE) performance, solvatochromic fluorescent and piezochromism behavior, and achieved tunable photoluminescence intensity and color. Crucially, these excellent optical properties enabled the cage to conduct as a fluorescence ink for vapor-responsive recording and wiping information. The study provided a new medium and design strategy for constructing carbazole and triphenylamine-based assemblies with well-defined shapes and sizes, but also paves the way for the development of high-performance fluorescent materials with bright emission, environmental robustness, facile color tunability and high-security-level anti-counterfeiting and data encryption.



Scheme 1. Schematic representation for supramolecular tetrahedra cage.

Key words: supramolecular cage, self-assembly, aggregation-induced emission

Reference

- [1] Li, M.; Jiang, S.; Zhang, Z.; Hao, X.; Jiang, X.; Yu, H.; Wang, P.; Xu, B.; Wang, M. & Tian, W. Tetraphenylethylene-Based Emissive Supramolecular Metallacages Assembled by Terpyridine Ligands. *CCS Chem.* **2020**, *2*, 337-348
- [2] Jiao, Y.; Xu, B.; Tian, W. Fulgide Derivative-Based Solid-State Reversible Fluorescent Switches for Advanced Optical Memory. *CCS Chem.* **2021**, *3*, 594-602

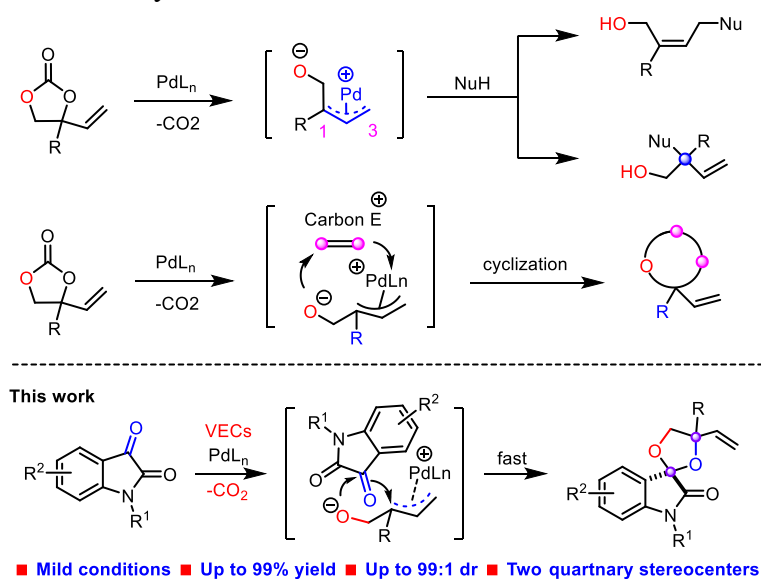
Pd-Catalyzed Decarboxylative [3+2] Cycloaddition: Assembly of Highly Functionalized Spirooxindoles Bearing two Quaternary Centers

Tiantian Li, Xinju Zhu, Hui Jiang, Linlin Shi*, Xin-Qi Hao, and Mao-Ping Song*
Green Catalysis Center, and College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450001, P. R. China.

* E-mail: xqhao@zzu.edu.cn; mpsong@zzu.edu.cn

Abstract

An efficient method for the practical formation of functionalized spirooxindoles, which was accompanied by generating a sterically congested spiroketal system and bearing two quaternary stereocenters via a sequential palladium catalyzed decarboxylative [3+2] cycloaddition of vinyl ethylene carbonates (VECs) and isatins. Importantly, the redox-neutral catalytic system possess the characteristics of operational convenience, good functional group tolerance, good regioselectivity and diastereoselectivity, which enables a diastereoselective synthesis of spiroketal oxindole skeletons in an excellent yield.



Scheme 1. Pd-catalyzed transformations of isatins or VECs.

Keywords: Decarboxylative cycloaddition; Spirooxindoles; Quaternary stereocenters; Vinyl cyclic carbonates; Isatins.

Reference

- [1] C. V. Galliford, K. A. Scheidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8748.
- [2] S. T. Hilton, T. C. T. Ho, G. Pljevaljcic, K. Jones, *Org. Lett.* **2000**, 2, 2639.

9-羧基吡啶吨规模工艺开发及其下游产品研发

申丽坤^{a*}, 杨勇^a, 王英豪^a, 汪游清^{a,b*}

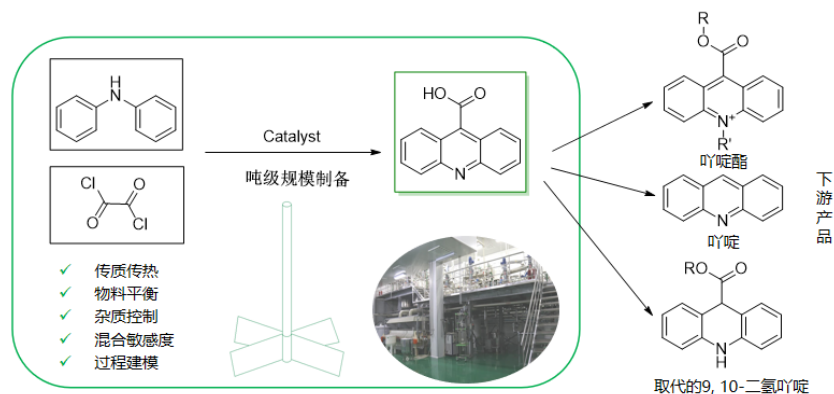
^a 郑州原理生物科技有限公司, 河南省吡啶类化合物工程技术研究中心, 郑州 450001

^b 河南大学, 河南省天然药物与免疫工程重点实验室, 开封 475004

*E-mail: lkun0909@126.com, yqwang@henu.edu.cn

摘要

吡啶骨架是最重要的分子骨架之一, 是一类包含一个 N 杂原子、不饱和键和平面共轭体系的六元 N-杂环有机化合物^[1], 其中 9-取代吡啶以其所具备的生物活性、电化学和光物理特性, 在生物工程、医药、有机功能材料、金属防腐、光催化剂等领域都有着广泛应用。尽管 9-取代吡啶的合成策略很多, 但其中许多都受到反应温度高、条件苛刻或昂贵的金属催化剂的影响不易规模化制备^[2], 限制了其在应用领域的研究。基于 9-取代吡啶的重要性以及当前规模化生产存在的问题, 我们研发团队在已有规模化吡啶产品基础上^[3], 对 9-取代吡啶系列产品制备方法开展了研究, 并已经实现了部分化合物连续稳定的规模化合成。通过对反应中传质传热、物料平衡、系统能耗、设备损耗等关键数据的研究, 得到了一条高效节能、可规模化生产 9-羧基吡啶的制备工艺。以此为契机, 我们以 9-羧基吡啶为原料开发了一系列具有高附加值的吡啶类产品如吡啶酯、吡啶和取代的 9, 10-二氢吡啶等。



关键词: 9-羧基吡啶; 吡啶酯; 取代的 9,10-二氢吡啶; 规模化; 合成

参考文献

- [1] J. Chiron, J.-P. Galy. et al., *Mini-Rev. Med. Chem.*, **2022**, 22, 2778
[2] a) L. Deng, R. Guo, L. Wang. et al., *Tetrahedron Lett.*, **2022**, 105, 154044; b) Á. Golcs, B. Á. Ádám, P. Vezse. et al., *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**, 2021, 2485.
[3] a)汪游清, 王英豪等. CN112834643B, **2021**; b)汪游清, 申丽坤等. CN112125846B, **2020**; c) 杨勇, 汪游清等. CN111471014B, **2020**; d)韩学哲, 汪游清等. CN112125845B, **2020**.

钯催化乙烯基环丙烷分子内酰胺化制备构象限制的氮杂双环[3.1.0]己烷-2-酮

李晶亚, 张志国*, 张贵生*
河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

* E-mail: zhangzg@htu.edu.cn; zgs@htu.edu.cn Fax: (+86)-373-332-5250.

摘要

氮杂双环[3.1.0]己烷是一个基本的构建单元, 它也是部分药物的脂环胺基碎片, 如: 丙型肝炎病毒药物 Victrelis、强效旋酸酶抑制剂 Trovafloxacin 和农药丙西米酮等; 这种类型的小分子也是有用的有机合成子, 通常用于多种生物活性分子的选择性功能化, 进而用于药物化学中候选药物的后期修饰。氮杂双环[3.1.0]己烷类化合物常用的合成策略是在^[1]金属催化剂存在的条件下原位生成金属卡宾物质进而生成氮杂双环[3.1.0]己烷类化合物。这种策略高度依赖于在 Pd、Au、Ru、Co、Ni 和 Rh 盐类催化剂存在下的现场生成的金属卡宾, 从烯炔类似物也可以通过光催化和无金属有机催化过程实现, 其机制与金属-碳烯过程相似。另外两种合成氮杂双环[3.1.0]己烷的有效方法是^[2]取代环丙烷的衍生化反应, 如 C(sp³)-H 键激活的烯基化/胺化串联反应以及分子内氨解反应和功能化马来酰亚胺衍生物与由取代重氮甲烷、溴(硝基)甲烷、取代 α -重氮乙酸酯、n-tosylhydra 脞等通过分子间[2+1]融合环化反应在位生成的碳供体的反应, 特别是^[3]烷基化亚基前驱体的碱诱导分子内螺环化法是通过芳基金属或自由基脱芳/环化反应获得含氮杂环[3.1.0]己烷支架的天然产物的更有效的专有反应。虽然目前已经有大量文献报道氮杂双环[3.1.0]己烷类化合物的合成方法, 但是在仔细设计和调整底物的刚性结构或空间位阻以实现结构多功能烯酰胺的合成后, 实现烯炔的直接 C-H 键活化酰胺化仍是一个挑战。本文中, 我们发展了一例在金属钯催化作用下, 乙烯基环丙烷甲酰胺通过分子内酰胺化获得构象受限的氮杂双环[3.1.0]己烷类化合物。^[4]该反应是在金属钯的催化作用下, 通过一步反应即可得到氮杂双环[3.1.0]己烷类化合物。该反应操作简单, 原料易得, 摒弃了多步反应和使用昂贵催化剂的弊端。该工作进一步丰富了这类化合物的合成方法, 同时也为工业化筛选提供了更多的候选方法。

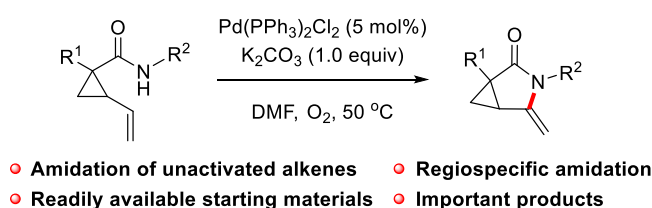


图 1. 钯催化的乙烯基环丙烷分子内酰胺化构建氮杂双环[3.1.0]己烷-2-酮

关键词: 钯催化, 乙烯基环丙烷, 酰胺化, 氮杂双环[3.1.0]己烷

[1]. N. V. Shcherbakov, D. V. Dar'in, V. Y. Kukushkin, A. Y. Dubovtsev, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 12964-12972.

[2]. S. Manna, A. P. Antonchick, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 14845-14848.

[3]. a) K. S. MacMillan, D. L. Boger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16521-16523.

[4]. Yang, W.; Chen, J.; Huang, X.; Ding, J.; Liu, M.; Wu, H. *Org. Lett.* **2014**, *16* (20), 5418-5421.

氢键辅助的将 1-酰基-2-乙烯基环丙烷重排为 4-环庚烯-1-酮的 cope

重排反应

王港, 张志国*, 张贵生*

河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

* E-mail: zhangzg@htu.edu.cn; zgs@htu.edu.cn

摘要

环庚酮是一种七元碳环结构单元,其结构与众所周知的共轭碳环化合物环庚三烯酮和含 N 分子氮杂环酮相似。它们广泛存在于天然产物和生物活性分子中,通常以稠环、螺环和桥环的形式出现,显示出显著的生物活性范围。由于过去的研究中合成环庚烯酮类化合物的反应条件苛刻,简单的方法包括使用 Hoveyda-Grubbs 催化剂进行烯炔复分解^[1],反应过程中需要使用重金属,所以无法应用到药物合成中。因此使用无金属催化进行环庚烯酮类化合物的研究受到越来越多的化学工作者的关注。由于乙烯基环丙烷联合体是一种重要的电子缺陷 C5 合成子。如果正交位置存在双键官能团,它们可以进行 Cope 重排反应,以构建各种七元氧基,氮杂,碳环含天然产物或重要的功能性有机分子。这些不饱和化学键可以是羰基^[2],烯炔,亚胺^[3],芳基^[4],甚至偶尔对于异氰酸酯基团也是如此。因此,开展乙烯基环丙烷类化合物的设计合成及其性能研究具有重要的理论意义和应用价值。基于我们课题组在构建乙烯基环丙烷类化合物的研究兴趣,本文中,我们发展了氢键辅助的将 1-酰基-2-乙烯基环丙烷重排为 4-环庚烯-1-酮的 cope 重排反应的方法。该反应在 50 °C 条件下进行、底物适用范围广(30 个例子)、具有优异的官能团兼容性;更为重要的是,通过调节底物取代基的种类,可以有效开发出各种含取代基的环庚烯酮类化合物,为环庚烯酮类化合物的研究及应用奠定了基础。

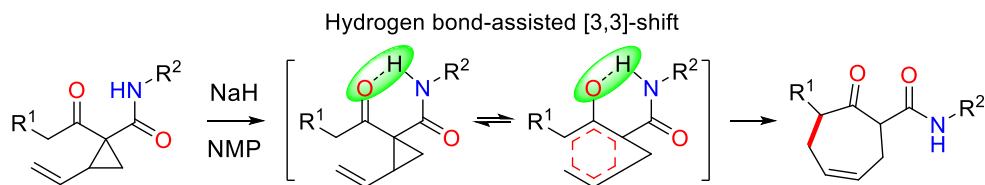


图 1. 氢键辅助的将 1-酰基-2-乙烯基环丙烷重排为 4-环庚烯-1-酮的 cope 重排反应

关键词: 环庚烯酮, 乙烯基环丙烷, 氢键

参考文献:

- [1] P. Zhang, Y. Li, Z. Yan, J. Gong, Z. Yang, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 15958-15971.
- [2] B. Hofmann, H. U. Reissig, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2327-2335.
- [3] a) E. E. Schultz, V. N. G. Lindsay, R. Sarpong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9904-9908; b) S. Kim, H. Kim, K. Um, P. H. Lee, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 9808-9815.
- [4] a) K. Allegre, J. Tunge, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 3319-3329; b) D. D. Schwarzer, P. J. Gritsch, T. Gaich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11514-11516.

基于 BRC4(1523-1537)的 RAD51 抑制剂的设计与光谱分析

潘博远, 符林娜, 苑立博, 赵东欣, 卢奎*
(河南工业大学 化学化工学院, 郑州 450001)

*E-mail: lukui126@126.com

摘要

RAD51 是同源重组 (HR) 在乳腺癌细胞中修复 DNA 双链断裂和过表达的核心因子^[1]。在 DNA 末端切除后, RAD51 与 BRCA2 结合形成蛋白-蛋白相互作用界面, 介导 DNA 损伤的无误修复, 从而可提高乳腺癌细胞的 HR 修复效率^[2], ^[3]。本文通过计算机模拟得到与 RAD51 结合自由能较高的截断肽 BRC4(1523-1537)。为了增强 BRC4 (1523-1537) 与 RAD51 的结合亲和力, 采用 Fmoc 固相合成法在其 N 端分别修饰 6 个烟酸衍生物, 并通过圆二色和荧光光谱法测定其与 RAD51 关键肽段(181-200)的相互作用。结果表明, 在 BRC4(1523-1537)的 N 端修饰小分子药效团可以提高其结合能力, 且 2-氯-5-氟烟酸修饰的 BRC4(1523-1537)对 RAD51(181-200)的二级结构影响最大, 结合常数为 $1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该研究为扩展和验证靶向 RAD51 的多肽药物提供了一种有效的设计思路。

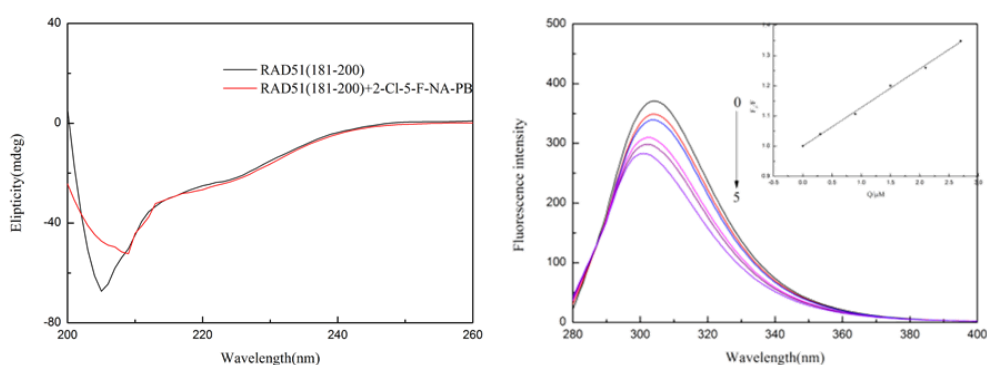


图 1 2-氯-5-氟烟酸修饰的 BRC4(1523-1537)与 RAD51(181-200)相互作用的圆二色及荧光光谱图

关键词: 烟酰胺修饰肽, BRCA2, RAD51, 圆二色, 荧光光谱

参考文献

- [1] Kwon, Y.; Rösner, H.; Zhao, W., et al., DNA binding and RAD51 engagement by the BRCA2 C-terminus orchestrate DNA repair and replication fork preservation. *Nature Communications* **2023**, *14* (1), 432.
- [2] Xin, Y.; Wang, J.; Wu, Y., et al., Identification of Nanog as a novel inhibitor of Rad51. *Cell Death & Disease* **2022**, *13* (2), 193.
- [3] Trenner, A.; Godau, J.; Sartori, A. A., A Short BRCA2-Derived Cell-Penetrating Peptide Targets RAD51 Function and Confers Hypersensitivity toward PARP Inhibition. *Molecular Cancer Therapeutics* **2018**, *17* (7), 1392-1404.

基于 BRCA1(854-871)的苯甲酰化肽与 RAD51(158-180)的相互作用

张嘉辉, 孙光明, 赵东欣, 卢奎*

(河南工业大学化学化工学院, 郑州 450001)

*E-mail: lukui126@126.com

摘要

目前化疗和放疗是治疗乳腺癌的主要手段^[1], 通过损伤肿瘤细胞的 DNA 双链影响和杀死肿瘤细胞。但乳腺癌患者体内 RAD51 蛋白的过度表达, 会加快对损伤的 DNA 双链的修复^[2,3]。本文保留了乳腺癌易感基因 1 (BRCA1) 的 5 个活性位点, 并以其截断肽 BRCA1(854-871)为母肽, 在 N 端偶联了含有苯甲酰胺药效团的抑癌小分子, 得到 9 条苯甲酰化肽。通过荧光光谱法和圆二色光谱法测定了 BRCA1(854-871)及其苯甲酰化肽与靶肽 RAD51(158-180)的相互作用, 并进行了细胞毒性实验。荧光光谱分析表明, 苯甲酰化肽 P3 与靶肽 RAD51(158-180)的结合能力最强, 结合常数为 $7.59 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 。圆二色光谱分析表明, P3 对两条靶肽的 α -螺旋结构的影响最大, 为 24.1%~37.9%。细胞毒性实验结果表明, P3 可有效杀死乳腺癌细胞, 细胞存活率 53.4%。

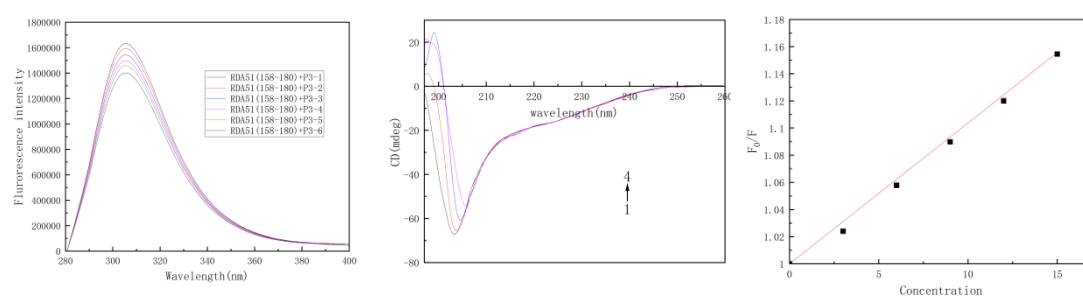


图 1 P3 与 RAD51(158-180)相互作用的荧光光谱 (左)、圆二色光谱 (中)、及荧光猝灭曲线 (右)

关键词: BRCA1, 苯甲酰化肽, RAD51, 荧光光谱, 圆二色光谱, 细胞毒性

参考文献

- [1] Chhina, J.; Chau, O. W.; Navarro, J., et al., The Cardiovascular Effects of Breast Cancer Radiation Therapy. *The FASEB Journal* **2022**, *36* (S1).
- [2] Sun, G.; Zhao, Y.; Yuan, L., et al., Design, synthesis and properties of peptide inhibitors based on BRCA1856-871. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2022**, *72*, 128859.
- [3] Angelis, K. J.; Závěská Drábková, L.; Vágnerová, R., et al., RAD51 and RAD51B Play Diverse Roles in the Repair of DNA Double Strand Breaks in Physcomitrium patens. *Genes* **2023**, *14* (2), 305.

肽-咪唑偶联物的设计、合成及其与 DNA 的相互作用

徐平^{1,3}, 苑立博², 叶勇^{1*}, 卢奎^{3*}

(¹ 郑州大学 化学学院, 郑州 450001; ² 河南工业大学化学化工学院, 郑州 450001; ³ 郑州工程技术学院化工食品学院, 郑州 450044)

*E-mail: lukui126@126.com, yeyong@zzu.edu.cn

摘要

DNA 是基因表达、遗传和突变的靶位点, 是生物体遗传信息的重要载体。除了典型的右手双螺旋结构 (B-DNA) 外, 细菌体内也存在大量的特殊 DNA 二级结构—G 四链体结构^[1,2]。因此, DNA 一直被认为是人体细胞中抗菌分子的靶点^[3]。本文基于 G 四链体配体结构特征合成了咪唑 Schiff 碱 (CIBA), 利用 CIBA 对细胞膜穿透肽 TAT₍₄₇₋₅₇₎ 和 NLS 进行 N 端修饰, 设计合成了两种肽-咪唑偶联物 CTAT 和 CNLS。通过多光谱和琼脂糖凝胶电泳研究了产物与 ct-DNA 的相互作用。通过圆二色滴定实验考察了产物对 G 四链体结构的影响。结果表明, CIBA、TAT₄₇₋₅₇、NLS 及其咪唑偶联肽与 ct-DNA 主要通过沟槽模式结合, 且咪唑偶联肽与 ct-DNA 的结合力更强。荧光光谱滴定分析表明, 在 300 K 下, CTAT 与 ct-DNA 的结合常数为 $6.70 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$, 比 TAT₄₇₋₅₇ ($6.30 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) 增大了两个量级, CNLS 与 ct-DNA 的结合常数为 $2.53 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$, 与 NLS ($2.64 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$) 相比仅增大了 一个量级。此外, 与 CIBA、TAT₄₇₋₅₇ 和 NLS 相比, CTAT 和 CNLS 与平行 G 四链体结构存在较强的相互作用, 两者均可作为潜在的 G 四链体配体。用肉汤微量稀释法检测肽的抗菌活性结果表明, 与 TAT₄₇₋₅₇ 和 NLS 相比, CTAT 和 CNLS 的抑菌活性均提高了 4 倍, 它们通过破坏细胞膜双分子层的完整性并与 DNA 结合发挥抗菌活性。该研究结果为新型抗菌肽的研究开发提供了依据。

关键词: 抗菌肽、咪唑席夫碱、DNA、沟槽结合

参考文献

- [1] Cebrián R., Belmonte-Reche E., Pirota V., et al. G-Quadruplex DNA as a Target in Pathogenic Bacteria: Efficacy of an Extended Naphthalene Diimide Ligand and Its Mode of Action [J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, **2022**. 65(6): 4752-4766.
- [2] Hemmati S., Rasekhi Kazerooni H. Polypharmacological Cell-Penetrating Peptides from Venomous Marine Animals Based on Immunomodulating, Antimicrobial, and Anticancer Properties [J]. *Marine Drugs*, **2022**. 20(12): 763.
- [3] Hazam P.K., Cheng C.-C., Lin W.-C., et al. Strategic modification of low-activity natural antimicrobial peptides confers antibacterial potential in vitro and in vivo [J]. *European Journal Of Medicinal Chemistry*, **2023**. 249: 115131.

C 分析化学

多肽-铜离子络合物的催化活性研究及应用

刘刚, 夏宁, 张硕, 刘林*

安阳师范学院化学化工学院, 安阳, 455000

*Email: liulin@aynu.edu.cn

摘要

纳米催化剂和纳米酶可以作为传感器的信号标记物, 有望取代目前使用的商业化天然酶。具有酶催化特性的纳米材料能够模拟氧化酶、过氧化物酶和过氧化氢酶等天然酶的催化活性, 如金属纳米粒子、金属氧化物、碳纳米材料和金属有机框架等等。本论文研究了几类多肽-铜离子络合物的催化活性, 发现了一种具有催化氧气还原和抗坏血酸氧化的多肽-铜离子络合物, 该多肽 N-末端的第一号位氨基酸为组氨酸 (His)。多肽络合物易于通过金-硫键相互作用修饰到金纳米颗粒 (AuNP) 表面, 从而制备得到纳米酶或纳米催化剂。为了进一步探究络合物在生物传感构建方面的应用, 我们以 AuNPs/多肽-铜离子偶联物作为信号标记物, 开发了夹心式电化学传感器和荧光免疫传感器 (图 1)。在电化学分析中, 该纳米标记物能够电催化氧气还原; 在荧光分析中, 纳米标记物能够催化抗坏血酸 (AA) 氧化, 产生的氧化产物脱氢抗坏血酸 (DHA) 能够与邻苯二胺 (OPD) 反应形成荧光 3-(二羟乙基) 咪喃[3,4-b]喹恶啉-1-酮 (DFQ), 从而实现目标物的检测。

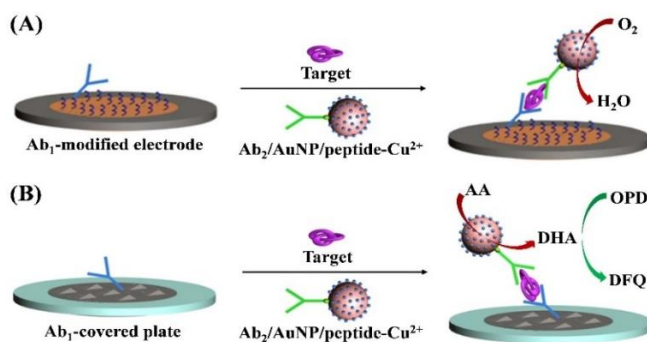


图 1 电化学 (A) 和荧光 (B) 免疫分析的示意图。

关键词: 多肽; 铜离子; 纳米酶; 金纳米颗粒; 电化学分析; 荧光分析

参考文献

[1] Welch, E.C.; Powell, J.M. Clevinger, T.B. Fairman, A.E. Shukla, A. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, 31, 2104126.

[2] Wu, J.; Wang, X.; Wang, Q.; Lou, Z.; Li, S.; Zhu, Y.; Qin, L.; Wei, H. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 1004.

基于链霉亲和素-生物素原位自组装构建连接酶传感器

黄雅量, 刘刚, 田琳旭, 刘林*

安阳师范学院化学化工学院, 安阳, 455000

*Email: liulin@aynu.edu.cn

摘要

多肽连接酶是一种可以特异性催化多肽连接的酶, 在蛋白质工程、化学标记以及蛋白质环化中具有重要作用, 包括转肽酶、环化酶、胰蛋白酶、肽酶和泛素化酶等。连接酶的活性与浓度的改变通常与许多疾病密切相关, 例如皮肤软组织感染、脑膜炎、败血症和中毒性休克综合征等等, 因此, 连接酶可以作为潜在的生物标志物和治疗靶点。关于连接酶的精准和高灵敏检测在生物学研究、临床诊断和药物治疗等领域具有相当重要意义。本论文基于链霉亲和素-生物素 (SA-biotin) 的相互作用构建了一种检测连接酶的方法, 即连接酶可以连接 biotin 修饰的两个多肽 (bio-LPETGG 和 GGGK-bio), 连接后的多肽可以通过 SA-biotin 作用诱导 SA 修饰的金纳米粒子 (SA-AuNPs) 聚集实现连接酶的比色分析。此外, 生物素化的连接酶产物可以触发 SA 蛋白在 SA 修饰的电极表面形成 SA 蛋白/多肽纳米网络结构, 从而有效限制了 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 的电子转移, 通过电化学阻抗法可以有效检测电阻变化。

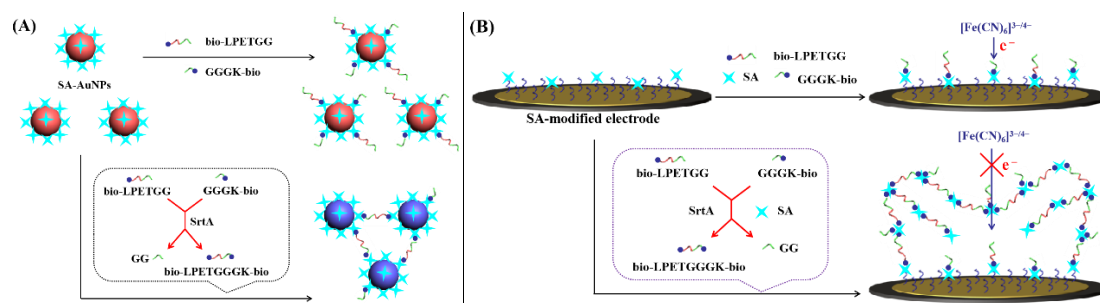


图 1 通过连接酶催化反应诱导 SA-AuNPs 聚集 (A) 和 SA 组装 (B) 分别构建比色和电化学检测 SrtA 的示意图。

关键词: 连接酶, 链霉亲和素, 生物素, 多肽, 比色分析, 电化学分析

参考文献

- [1] Sun, Q.; Chen, Q.; Blackstock, D.; Chen, W. *ACS Nano*. **2015**, 9, 8554.
- [2] Thompson, R.E.; Muir, T.W. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 3051.
- [3] Markel, U.; Essani, K.-D.; Besirlioglu, V. et al. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 233.

一种用于端粒酶检测的电化学方法

常勇, 杨素玲, 刘林*

安阳师范学院化学化工学院, 安阳, 455000

*Email: liulin@aynu.edu.cn

摘要

端粒酶是在细胞中负责端粒延长的一种核糖核蛋白酶, 从而在 DNA 的 3'端形成 TTAGGG 重复序列。在细胞分裂时, 端粒酶可以防止端粒长度缩短, 并且在维持染色体的稳定、细胞生长和癌变过程中发挥着重要作用^[1]。通常正常细胞中端粒酶的活性受到抑制^[2], 然而在癌细胞中约有 85%的端粒酶活性增加, 故端粒酶可以作为癌症诊断的生物标志物^[3]。本论文基于同源端粒延伸和杂交反应以及表面聚焦原理, 构建了一种用于端粒酶检测的电化学传感器, 采用信号探针 DNA 和二茂铁(Fc)修饰的金纳米颗粒 (DNA/Fc-AuNPs) 捕获延伸产物, 从而实现了信号放大。即生物素化的引物(bio-primer)在溶液中通过端粒酶进行延伸, 在 3'端引入重复的 TTAGGG 单元, 延伸产物(bio-DNA)进而与 AuNP 表面的信号探针在溶液中杂交, 最后通过链霉亲和素修饰电极捕获 bio-DNA/DNA/Fc-AuNP 杂交体。

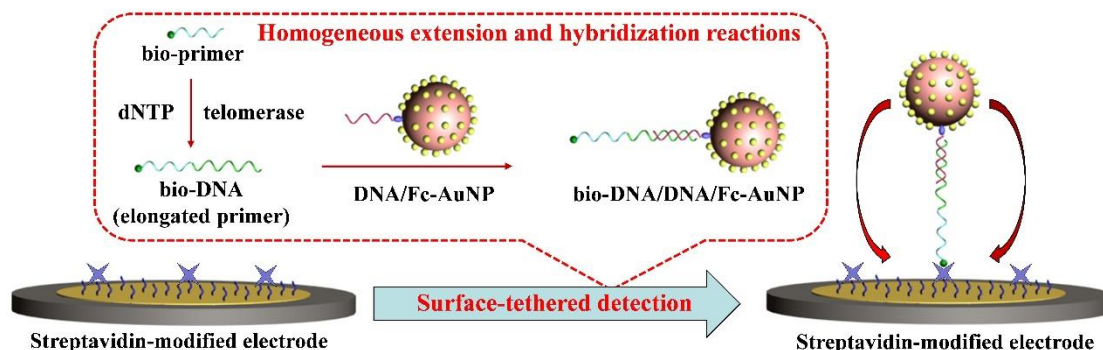


图 1 通过均相延伸和杂交反应对端粒酶进行表面聚焦电化学检测的示意图

关键词: 端粒酶, 电化学传感器, 金纳米颗粒, 链霉亲和素, 生物素

参考文献

- [1] Xu, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2719-2740.
- [2] Wang, L.; Ma, F.; Tang, B.; Zhang, C. Y. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 2495.
- [3] Zhang, H.; Li, B.; Sun, Z.; Zhou, H.; Zhang, S. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 8025.

基于环糊精的金属有机框架作为反式-N-p-香豆酰酪胺的有效载体:

增溶作用、药物稳定性和对 α -葡萄糖苷酶的抑制活性研究

周丹阳, 刘伟, 张晓歌, 樊翔泽, 朱金花*, 刘绣华*

河南大学 化学化工学院, 开封, 475004

* Email: zhujinhua@henu.edu.cn, liuxihua@henu.edu.cn

摘要

采用溶剂扩散法成功制备了基于 γ -环糊精 (γ -CD) 的金属有机骨架 (γ -CD-MOF), 并将其作为载体研究反式-N-p-香豆酰酪胺 (N-p-t-CT, NCT) 的增溶和缓释。通过浸渍 (NCT@CD-MOF-1) 和共结晶 (NCT@CD-MOF-2) 两种合成方法研究了 γ -CD-MOF 对 N-p-t-CT 的增溶作用。利用粉末 XRD、SEM、FTIR、 N_2 吸附/解吸对 γ -CD-MOF 和 NCT@CD-MOFs 进行表征。结果表明, 共结晶法合成的 NCT@CD-MOF-2 对 N-p-t-CT 有较好的增溶效果, 溶解度是未经包封的 N-p-t-CT 的 366 倍。当 γ -CD: NCT: KOH 摩尔比为 1:2:8 时, 载药量可达 145.03 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 。此外, 包封在 γ -CD-MOF 中后, N-p-t-CT 对温度、紫外光和 pH 的稳定性都有很大提高。并且 N-p-t-CT 主要被封装在 γ -CD-MOF 的孔结构中, 这使得 N-p-t-CT 在体外可以长时间持续释放。值得注意的是, 负载 N-p-t-CT 的 γ -CD-MOF 对 α -葡萄糖苷酶的抑制活性比游离 N-p-t-CT 高得多 (较低的 IC_{50} 值)。细胞毒性研究表明, NCT@CD-MOF-2 在体外对 HL-7702 细胞表现出低毒性和完美的生物相容性。总之, γ -CD-MOFs 可以作为一种良好的生物相容性载体来封装 N-p-t-CT, 用于 N-p-t-CT 的进一步研究和产业化。

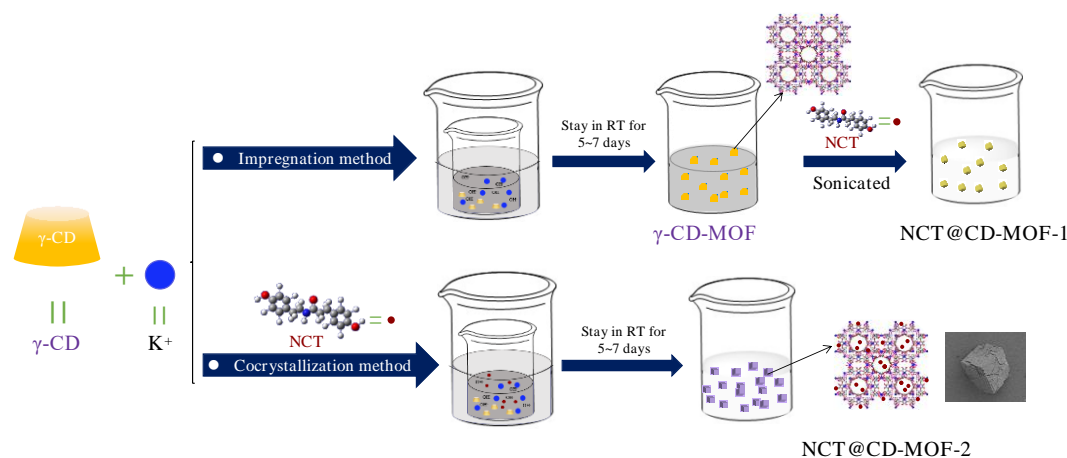


图 1 NCT@CD-MOFs 的合成途径

关键词: γ -CD-MOF; 反式-N-p-香豆酰酪胺; 增溶; 稳定性; 抑制 α -葡萄糖苷酶

基于 MOF 衍生的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Mo}_2\text{C}@\text{C}$ 复合材料修饰电极用于同时检测

邻苯二酚和对苯二酚

王琦, 张珊珊, 屈建莹*

河南大学 化学化工学院, 开封, 475001

* E-mail: qjy309304@163.com, qujy@henu.edu.cn

摘要

邻苯二酚 (CC) 和对苯二酚 (HQ) 作为重要的化工原料, 广泛应用于染料、农药、医药等化工生产中, 它们易富集、难降解, 且具有一定的毒性, 是公认的环境污染物¹。因此, 实现水体中邻苯二酚和对苯二酚的快速灵敏检测尤其是同时检测显得十分重要。相比于色谱、质谱等检测方法, 电化学方法具有灵敏度高、操作简单、检测迅速等优点而受到广泛的关注²。近年来, 金属有机框架材料 (MOFs) 由于具有较大的比表面积和孔隙率、良好的化学稳定性等特性, 已成为制备高性能电化学传感器的新型材料³。基于此, 本文以负载 MoO_3 纳米棒的铜基金属有机框架材料 ($\text{MoO}_3@\text{CuBDC}$) 为基础, 通过衍生化处理, 成功制备了由 Cu_2O 纳米球、 Mo_2C 和碳材料组成的三元复合材料 ($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Mo}_2\text{C}@\text{C}$), 并以玻碳为基底研制了一种新型电化学传感器 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Mo}_2\text{C}@\text{C}/\text{GCE}$, 该传感器可以实现对实际样品中 CC 和 HQ 的同时检测 (图 1), 同时具有较好的灵敏度、选择性、重现性和抗干扰能力, 具有潜在的应用价值。

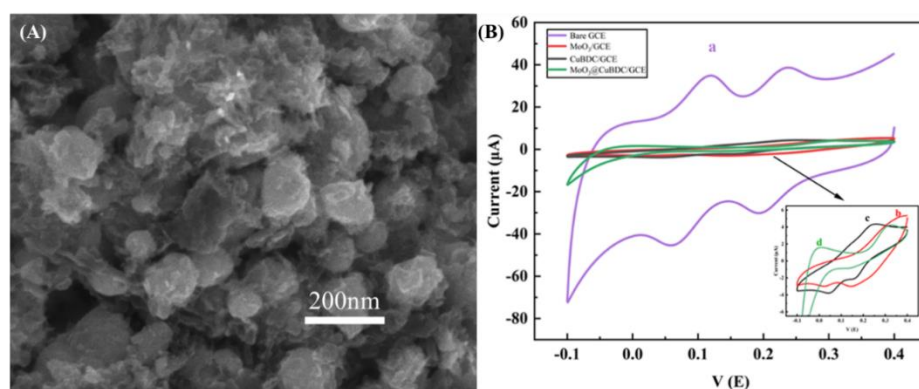


图 1 (A) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Mo}_2\text{C}@\text{C}$ 复合材料的 SEM 图; (B) 不同修饰电极在含有 CC 和 HQ 的 PBS 中的循环伏安图

关键词: MOF 衍生物, 电化学传感器, 邻苯二酚, 对苯二酚

参考文献

- [1] Yin, D.; Liu, J.; Bo, X.; Guo L. *Anal. Chim. Acta.* **2020**,1093,35-42.
- [2] Tayebbeh, I.; Mohammad, M, F.; Shohreh, J.; Mehdi, S, Z.; Hadi H, N. *Talanta.* **2020**,207,120318.
- [3] Liu, C.-S.; Li, J.; Pang, H. *Coordin. Chem. Rev.* **2020**,410,213222.

聚合离子液体-磁性固相萃取-高效液相色谱法测定小麦

中黄曲霉毒素

李景娜, 安娟, 张雅琪, 孙亚明, 赵文杰, 何丽君*

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001

* E-mail: lijunhe@haut.edu.cn

摘要

黄曲霉毒素作为黄曲霉和寄生曲霉的次生代谢产物, 具有强致癌性和神经毒性, 广泛存在于小麦、玉米等易感作物中, 黄曲霉毒素污染问题已成为世界各国高度关注的食品安全热点问题。¹ 因此, 对食品中黄曲霉毒素的快速准确检测至关重要。²⁻³ 在本文中, 我们通过将聚合离子液体修饰于磁性纳米颗粒 Fe_3O_4 表面制备磁性吸附剂 (图 1), 将其用于磁性固相萃取, 并结合 HPLC-FLD 对小麦中 4 种黄曲霉毒素进行检测。因聚合离子液体比离子液体可具有更多的作用位点, 萃取回收率明显提高, 且磁性吸附剂可重复使用。方法线性范围宽 (0.5-200 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 相关系数 r^2 均大于 0.999, 精密度 RSD 为 1.2-9.4%, 满足测定要求。该方法操作简单、前处理时间短 (约 10min), 成本低, 能成功用于小麦样品中黄曲霉毒素的定量分析。

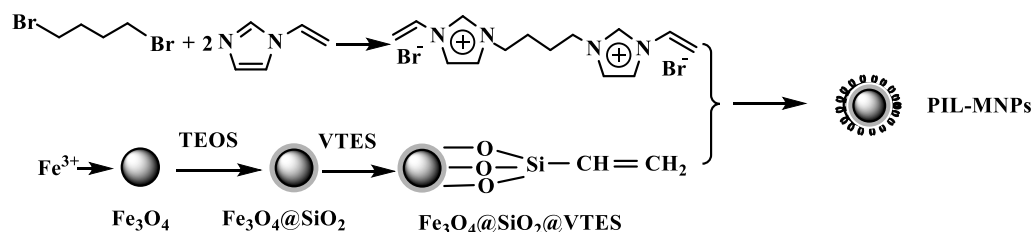


图 1 磁性吸附剂的合成示意图

关键词: 黄曲霉毒素, 聚合离子液体, 磁性固相萃取

参考文献

- [1] Jallow, A.; Xie, H., Tang, X.-Q.; Qi, Z.; Li, P.-W. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* **2021**, 20, 2332-2381.
- [2] Jiang, Q.; Liu, Q.; Chen, Q.-L.; Zhao, W.-J.; Xiang, G.-Q.; He, L.-J.; Jiang, X.-M.; Zhang, S.-S.; *J. Sep. Sci.* **2016**, 39, 3221-3229.
- [3] Karapınar, H.S., Bilgiç, *A.J. Food Compos Anal.* **2021**, 105, 104261.

基于导电金属有机框架的分子印迹电化学传感器检测盐酸多巴胺

孙丽丽, 刘彬杨, 郭慧, 魏亚晴, 冯昊洋, 许元栋*, 张霞*

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001

* E-mail: ydx11@126.com; zhx8206@126.com

摘要

盐酸多巴胺因其能够使心肌收缩性增加, 肾血流量和钠排泄增加而被用来治疗各种休克症。¹ 因此, 寻找一种高效、快速、灵敏检测盐酸多巴胺的方法在医学领域上具有重要意义。本文中, 通过在导电金属有机框架 (CMOF) 表面印迹盐酸多巴胺位点来制备分子印迹聚合物, 将其滴涂在以壳聚糖-导电炭黑 (CS-CB) 复合材料为电极界面反应基质的玻碳电极表面 (图 1)。² 分子印迹传感器通过分析物特异性空腔对盐酸多巴胺表现出高选择性, 在最佳条件下 (pH、富集时间、滴涂量等), 盐酸多巴胺的氧化峰电流与它在 6×10^{-8} — 2×10^{-4} mol/L 范围内的浓度存在良好的线性关系。随后对其重复性、重现性、稳定性和抗干扰能力进行检测, 均表现出优异的电化学行为。

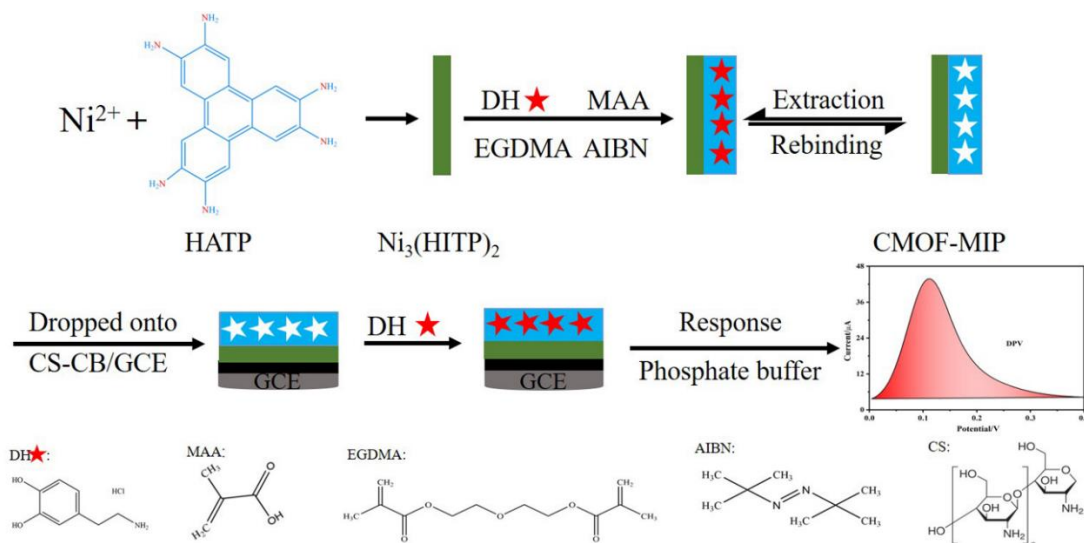


图 1 导电金属有机框架分子印迹电化学传感器的制备

关键词: CMOF 分子印迹 盐酸多巴胺

参考文献

[1] Song, Y.-Z.; Zhu, F.-X.; Song, Y.; Zhou, J.-F.; Chu, X.-Z.; Wu, F.-Y.; Zhu, A.-F.; Wei, C.-M.; Song, J.; Li, X.; Xu, J. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2012**, *87*, 80-83.

[2] Zhou, Z.-P.; Liu, T.-T.; Zhu, S.-J.; Song, F.; Zhang, W.-W.; Yang, W.-M.; Xu, W.-Z. *Microchem. J.* **2022**, *181*, 107593.

竹炭表面生长二氧化锰纳米花用于超级电容器电极

刘彬杨, 孙丽丽, 冯昊洋, 郭慧, 魏亚晴, 许元栋*, 张霞*

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001

*E-mail: ydx11@126.com

摘要

超级电容器被广泛应用于各类储能器件, 具有广阔的应用前景。多孔碳材料是一种常见的超级电容器负极材料, 它具有导电性强、循环寿命好等优点, 但比电容偏低。¹ 因此, 提高碳材料的比电容, 引起科研工作者的广泛关注。在本文中, 通过简单的水热法², 通过 pH 调控 MnO_2 形貌, 成功制备出一种生长在竹炭表面呈现出花状的二维结构的二氧化锰, 将二氧化锰理论比电容高的优势引入多孔炭材料 (图 1)。相比于竹炭 (0.5 A/g 时比电容为 120 F/g), $\text{MnO}_2@BC$ 复合材料 (0.5A/g 时比电容为 201.5 F/g) 的比电容得到很大地提升, 经过 10000 次的循环, 容量保持率仍在 99% 以上, 展现出非凡的循环寿命。

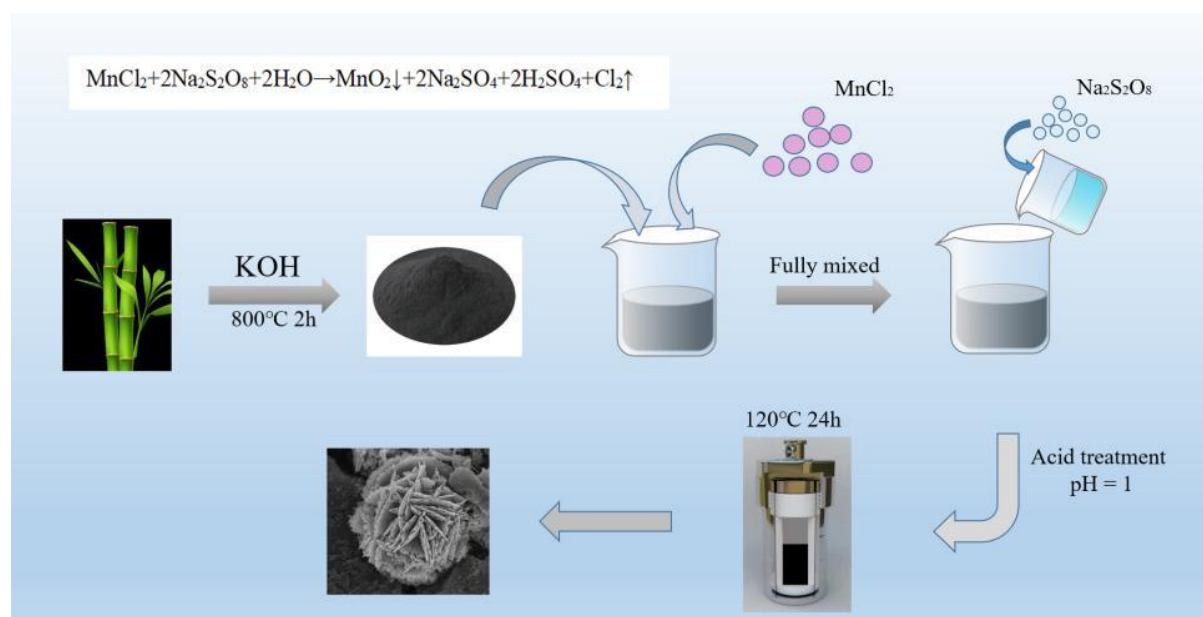


图 1 通过简单水热法合成生长于竹炭表面的花状二氧化锰 ($\text{MnO}_2@BC1-4$)

关键词: 水热法 竹炭 二氧化锰 超级电容器

参考文献

[1] Xu M, Chen L, Zhou W, Liu X, Lu D, et al. *J. Alloys Compd.* **2021**, 878, 160384.

[2] Rang Y, Niu H, Qin F, Guo Z, Wang J, et al. *Electrochim. Acta* **2020**, 354, 136667.

红外和近红外光谱结合化学计量学对双黄连注射液快速检测及质量评价

琚荧, 张艳, 孟祥茹, 尹春玲*, 胡乐乾*
河南工业大学, 化学化工学院, 郑州, 450001
*E-mail: leqianhu@163.com

摘要

药物的质量评价是保证药物疗效和安全性的关键。采用衰减全反射红外光谱和近红外光谱结合化学计量学方法,对常用中药制剂双黄连注射液的有效成分进行快速检测和质量评价。以色谱检测结果为参考,建立了基于红外和近红外光谱数据的偏最小二乘(PLS)模型。PLS模型对双黄连注射液中三种有效成分(黄芩苷、连翘苷和绿原酸)的预测均取得较满意的结果。

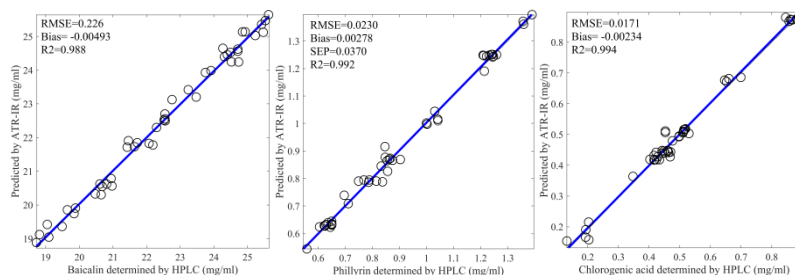


图 1 IR-PLS 模型预测值与真实值的关系图: 黄芩苷、连翘苷、绿原酸

在双黄连注射液中三种有效成分进行快速定量分析的基础上对来自七个厂家不同批次的 140 支注射液产品的一致性进行评价。结果证明红外和近红外光谱结合化学计量学可用于双黄连注射液的准确、快速定量分析和质量评价。

表 1 七个厂家注射液样品一致性评价结果

样本来源	P_A	P_B	P_Z	M	M'	等级划分
厂家 A	5.47	1.95	4.95	0.13	30%	3
厂家 B	9.61	4.16	9.18	0.07	16%	3
厂家 C	1.87	0.39	1.51	0.44	100%	1
厂家 D	3.21	0.64	2.57	0.26	59%	2
厂家 E	7.35	8.32	10.45	0.06	14%	3
厂家 F	3.72	0.55	2.85	0.23	53%	2
厂家 G	3.42	0.79	2.81	0.24	54%	2

关键词: 双黄连注射液, 光谱技术, 快速定量分析, 化学计量学

参考文献

- [1] Yang, J.; Yin, C.-L.; Miao, X.; Meng, X.-R.; Liu, Z.-M.; Hu, L.-Q. *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2021**, *248*, 119251.
- [2] Hu, L.-Q.; Ma, S.; Yin, C.-L.; Liu, Z.-M. *J. Sci. Food Agric.* **2019**, *99*, 1413-1424.

Biomolecular Surface Functionalization and Stabilization Method to Fabricate Quantum Dots Nanobeads for Accurate Biosensing Detection

Jinjie Li*, Jinjin Fan, Ruili Wu, Ning Li, Yanbing Lv, Huaibin Shen, and Lin Song Li

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001

* E-mail: lijinnie@haut.edu.cn;

摘要

The surface functionalization of quantum dots (QDs) is essential for their application as label material in biological field¹⁻³. Here, a protein surface functionalization approach was introduced to combine with silica encapsulation for the sustainable and stable synthesis of QDs nanobeads for biomarker detection⁴. The formation of QDs nanobeads was achieved by multiple mercapto groups in bovine serum albumin (BSA) macromolecules as multidentate ligands to replace hydrophobic ligands on the surface of QDs and decompression. The resulting QDs nanobeads exhibited 20 times photoluminescent than the corresponding hydrophobic QDs, and presented excellent stability under physiological conditions due to the protection of BSA and silica. The nanobeads were served as a robust signal-generating reagent to construct the lateral flow immunoassay (LFIA) biosensor for detection glycosylated hemoglobin (HbA1c). The concentration of HbA1c could be determined within 10 min with high specificity using only 60 μ L of whole blood samples collected clinically. The nanobeads-based LFIA biosensor exhibited linear detection of HbA1c from 4.2% to 13.6%. The accuracy and stability of this approach in clinical utility was demonstrated by the detection of HbA1c after long-term storage of test strips. This protein surface modification technology provides a new way for improving the biological properties of QDs in clinical diagnosis⁵.

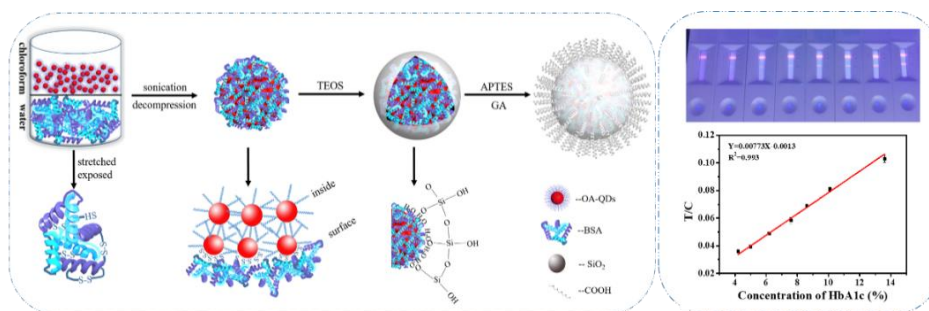


Figure 1 BSA surface functionalization to fabricate quantum dots nanobeads for accurate HbA1c detection

关键词: nanobeads, protein, surface functionalization, stabilization, biosensor

参考文献

- [1] Algar, W. R.; Massey, M.; Rees, K.; Higgins, R.; Krause, K. D.; Darwish, G. H.; Peveler, W. J.; Xiao, Z.; Tsai, H. Y.; Gupta, R.; Lix, K.; Tran, M. V.; Kim, H. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 9243-9358.
- [2] Heuer-Jungemann, A.; Feliu, N.; Bakaimi, I.; Hamaly, M.; Alkilany, A.; Chakraborty, I.; Masood, Casula, A.; M. F.; Kostopoulou, A.; Oh, E.; Susumu, K.; Stewart, M. H.; Medintz, I. L.; Stratakis, E.; Parak, W. J.; Kanaras, A. G. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4819-4880.
- [3] Zhang, L. J.; Xia, L.; Xie, H. Y.; Zhang, Z. L.; Pang, D. W. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 532-547.
- [4] Ledesma, A. E.; Chemes, D. M.; Frías, M. A.; Torres, M. P. G. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *412*, 177-188.
- [5] Song, Y.; Sun, J.; Zhao, S.; Gao, F.; Yuan, H.; Sun, B.; Wang, B.; Wang, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *571*, 151153.

基于荧光探针的激发-发射矩阵荧光光谱与化学计量学相结合的大米溯源和掺假研究

张艳, 琺荧, 孟祥茹, 尹春玲*, 胡乐乾*
河南工业大学, 化学化工学院, 郑州, 450001
*E-mail: leqianhu@163.com

摘要

¹ 由于不同地理标识的大米中所含的金属离子种类与含量有所差别, 弱选择性探针在与许多金属离子相互作用后可产生不同的荧光光谱。不同产地大米和掺假大米分别与弱选择性探针结合后可产生不同的激发-发射矩阵荧光光谱 (EEMs)。² 采用多维主成分分析 (M-PCA) 和展开偏最小二乘判别分析 (U-PLS-DA) 模式识别方法建立模型分别对纯大米和掺假大米进行产地追溯和掺假识别。M-PCA 分析结果显示不同产地大米和掺假大米均存在聚类趋势。有监督的模式识别方法 U-PLS-DA 解析的结果显示训练集的分类准确率高达 100%, 纯大米和掺假大米的预测集准确率在 98% 以上 (图 1)。研究表明, 弱选择性探针与大米提取液反应后, 结合化学计量学模式识别可用于大米产地追溯及掺伪识别。

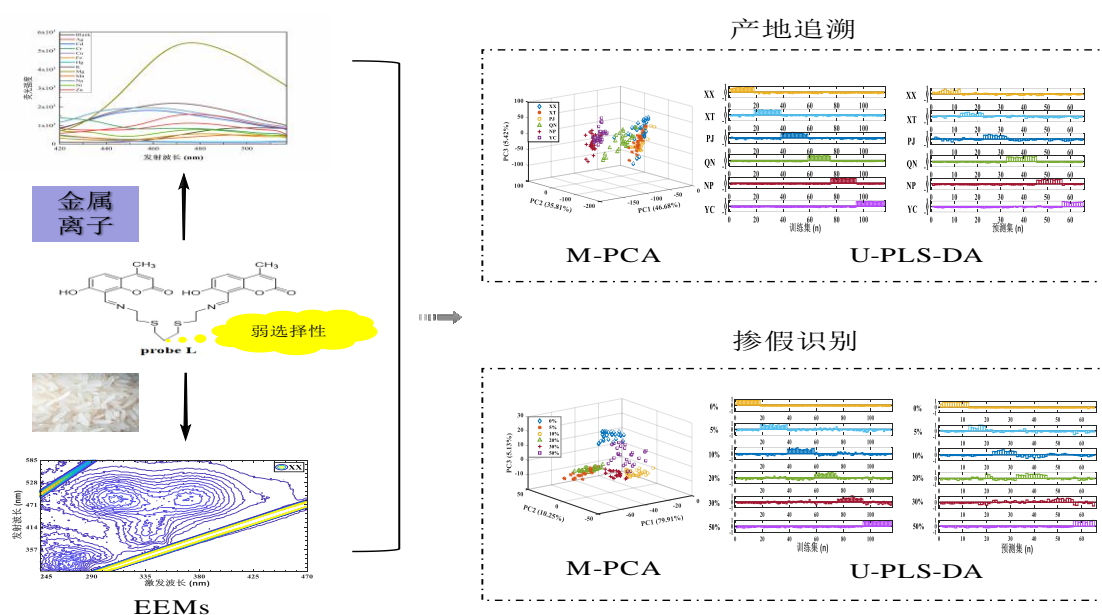


图 1 通过弱选择荧光探针与化学计量学结合对大米进行产地追溯和掺假识别

关键词: 大米, 荧光探针, 化学计量学, 激发-发射荧光光谱, 产地追溯, 掺假识别

参考文献

- [1] Xu, F., Kong, F.-Z., Peng, H., Dong, S.-F., Gao, W.-Y., Zhang, G.-T. *npj Sci. Food*, **2021**, 5(1).
- [2] Hu, L.-Q., Yin, C.-L., Ma, S., Liu, Z.-M. *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.*, **2018**, 205, 207-213.

具有 pH 响应的磁性离子液体吸附剂在水净化中的应用研究

孙亚明, 满勇, 李景娜, 郭炳志, 杨欢, 何丽君*

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450000

* E-mail: lijunhe@haut.edu.cn

摘要

¹ 现代工业的快速发展以及废水处理技术的落后, 导致水体中大量存在着各类阴阳离子污染物, 环境水体中污染物超标将会对人类健康造成严重威胁。² 如何高效、简便的同时净化水体中的阴阳离子污染物已经成为国内外科科研人员持续攻关的难关。因此, 制备具有 pH 响应性的磁性离子液体吸附剂是同时去除水体中阴阳离子污染物的重要手段。本文将弱酸基团修饰在离子液体结构中, 并将其键合在磁性硅胶表面, 制备磁性离子液体吸附剂。该吸附剂表现了较强的 pH 响应性能够同时吸附水体中的金属阳离子和阴离子染料 (图 1)。该磁性离子液体吸附剂为水净化的研究发展提供了新途经。

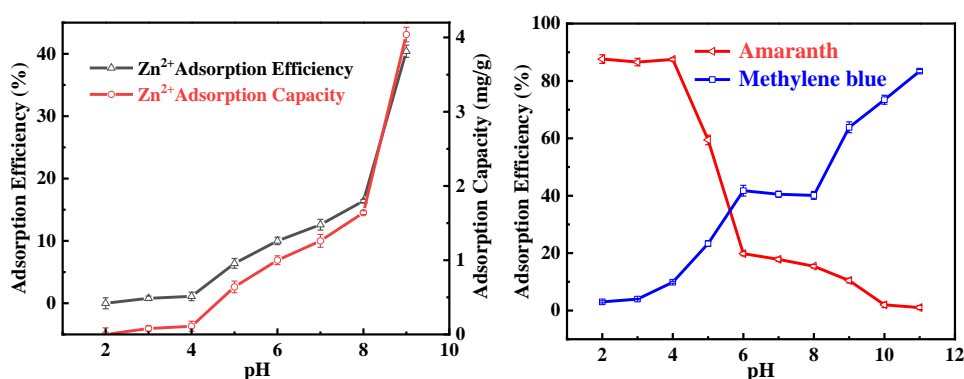


图 1 磁性离子液体吸附剂的 pH 响应性考察

关键词: 吸附剂, 磁性离子液体, pH 响应, 水净化

参考文献

- [1] Verrecht, B.; Maere, T.; Benedetti, L.; Nopens, I.; Judd, S. *Water Res.* **2010**, 44, 4047-4056.
- [2] Wang, J.J.; Cao, M.S.; Jiang, C.Y.; Zheng, Y.X.; Zhang, C.S.; Wei, J. *Mater. Lett.* **2018**, 229, 160-163.

Synthesis of iron-based single atom for the detection of GA in honey

Wanqing Zhang*, Xijiao Li, Xiaoman Ding, Xinin Hu, Kang Hua

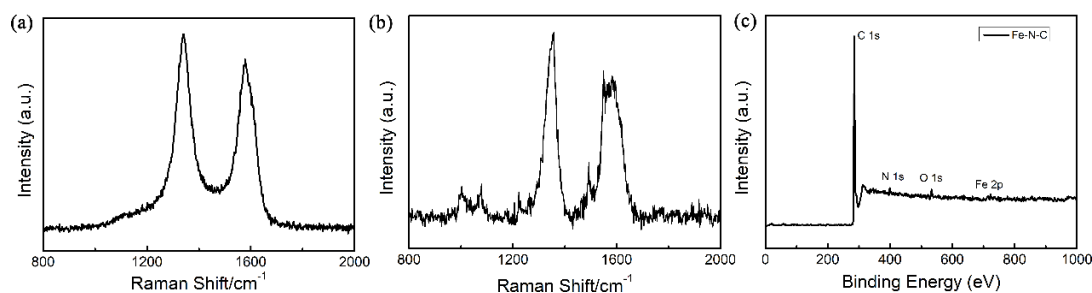
School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science and Technology

Xinxiang, 453003, China

*E-mail: zhangwqzzu@163.com

Abstract

The determination of gallic acid (GA) is essential due to their anti-mutagenic and anti-aging properties. Various methods have been reported for the determination of GA in honey. However, finding suitable modifiers to achieve high-performance GA detection remains a challenging task. Here, a Fe-N-C nanocomposite was combined with GCE to fabricate Fe-N-C/GCE sensor. The synthesized product was investigated by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), Raman and X-ray photo spectroscopy (XPS). Fe-N-C nanocomposite has the potential to serve as an electronic transmission channel for GA detection¹, according to calculations using density functional theory (DFT). Excellent catalytic activity and more active sites were benefits of the Fe-N-C nanocomposite²⁻³. Different pulse voltammetry (DPV) was used for determination of GA applying the Fe-N-C/GCE electrode. Under optimum experimental conditions, the current response of GA was linear with its concentration in the range of 5-500 μM with low detection limit of 1.284 μM (S/N=3). It had good selectivity, excellent reproducibility and desirable stability. The fabricated sensor was successfully applied to detect GA in honey with satisfactory recoveries (98.84 %-102.28 %). This study has explored a novel modified electrode material for construction of electrochemical sensor.



(a) Raman spectra of MWCNT, (b) Raman spectra of Fe-N-C, and (c) XPS survey of Fe-N-C nanocomposite

Keywords: Fe-N-C; sensor; gallic acid; honey; recovery

References

- [1] Vilian, A. T. E.; Song, J. Y.; Lee, Y. S.; Hwang, S. K.; Kim, H. J.; Jun, Y. S.; Huh, Y. S.; Han, Y. K., *Biosens. Bioelectron.* **2018**, *117*, 597-604.
- [2] Stachowiak, A.; Kędzierski, K.; Barszcz, B.; Kotwica, K.; Wróbel, D., *J. Mol. Liq.* **2021**, *341*, 116800.
- [3] Zhan, Y.; Ding, Z.-B.; He, F.; Lv, X.; Wu, W.-F.; Lei, B.; Liu, Y.; Yan, X., *Chem. Eng. J.* **2022**, *443*, 136456.
- [4] Candia-Onfray, C.; Bollo, S.; Yáñez, C.; Escalona, N.; Marco, J. F.; Menéndez, N.; Salazar, R.; Recio, F. J., *Electrochim. Acta.* **2021**, *387*, 138468.

超高效液相色谱-串联质谱技术快速检测酵米面中的毒黄素

张伟¹、苏永恒¹、张榕杰¹、张书胜²

(1.河南省疾病预防控制中心 郑州 450016; 2.郑州大学化学学院 郑州 450001)

E-mail: zwzzu@163.com

摘要

近些年来, 椰毒假单胞菌引起的食物中毒事件屡有报道, 其致死率之高、造成危害之大令社会谈之色变^[1]。文献报道, 该菌在霉变的食物中代谢会产生一种毒素: 毒黄素。毒黄素是一种水溶性黄色素, 分子式为 $C_7H_7N_5O_2$, 分子量 193.17, 化学名称为 1, 6-二甲基-5, 7-二氧-1, 5, 6, 7-四氢嘧啶基 (5, 4e) 非对称三嗪, 对人和动物具有毒性, 主要为急性中毒, 中毒后表现为呼吸急促, 全身震颤、抽搐, 血尿等, 造成多脏器损害甚至死亡^[2,3]。本文建立酵米面中毒黄素的超高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱串联质谱测定方法, 样品前处理采用 QuEChERS 方法进行净化, 色谱分离采用低密度键合 C_{18} 色谱柱, 同时优化质谱采集参数, 降低了液质分析中基质效应影响, 保证了分析结果的灵敏度和准确性; 在 MRM 多反应监测的基础上, 利用线性离子阱技术, 对毒物的二级碎片离子进行 EPI 增强扫描收集, 建立 MS2 比对谱库, 大大提高了毒素筛查的选择性和确证性。结果表明: 毒黄素在 0.05 ng/ml~5.0 ng/ml 范围内线性关系良好, 相关系数为 0.999 3。平均加标回收率为 82.0%~99.2%, 相对标准偏差(RSD)为 0.7%~2.9%, 方法检出限为 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。可为酵米面食品安全风险监测检测提供一种可靠方法。

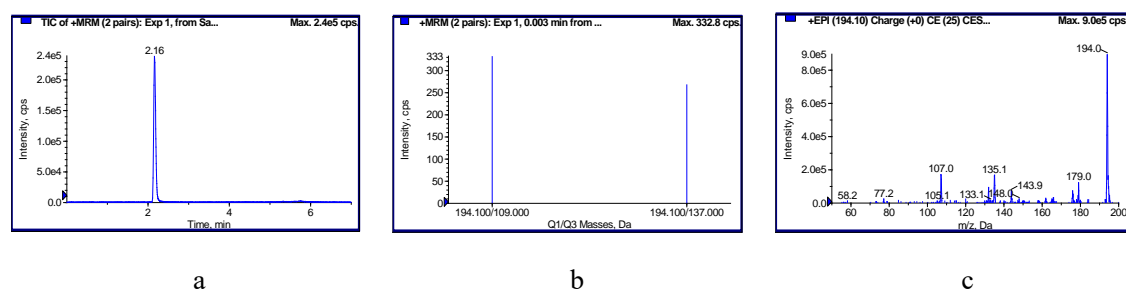


图 1 毒黄素 TIC 总离子流图 (a)、毒黄素 MRM 质谱图 (b) 及 MS2 扫描图(c)

关键词: 毒黄素、酵米面、串联质谱

参考文献

- [1] 陈兴乐, 梁玉裕, 黄兆勇, 等. 一起椰毒假单胞菌酵米面亚种中毒的调查[J]. 中华流行病学杂志, 2004, 25(7): 574.
- [2] 田凤丽, 马麦生, 钱震震, 等. 椰酵伯菌毒黄素的研究进展[J]. 医学综述, 2007, 13(23): 1822-1823.
- [3] 赵乃昕, 王春德, 李在连, 等. 酵米面中毒病原菌的毒黄素[J]. 中国公共卫生, 1987, 6(4): 65-67.

浅析串联高分辨液质联用仪定量分析的准确性

谢增瑞^{1*}，杜建平²，郑中锋²

(¹河南省郑州市公安局物证鉴定所，河南郑州 450000)

(²河南一诚司法鉴定中心，河南郑州 450000)

*E-mail: zz007xZR@sina.com

摘要

液相色谱-质谱联用(HPLC-MS)技术，是当今化学领域最热门的分析方法之一。特别是串联高分辨液质联用仪凭借其高质量精度、高分辨率和极强的选择性，一举成为化学分析领域中对复杂基质样品中目标化合物或未知化合物进行准确定性、筛查和确证的利器，而备受广大化学分析者的青睐，但是，其性能卓越的定量功能却未能引起人们的注意，甚至出现了悖论和误区，为了消除这一误区，本文从色谱法定量的基本原理出发，讨论了影响串联液质联用仪定量分析准确度的因素。

众所周知，串联液质联用仪定量分析依据的是组分的色谱峰面积与其浓度的相关性，而峰面积测量的准确度和重复性往往与峰形和积分方法有关，若想提高色谱峰面积测量的准确度，就必须要有足够的采样点数^[1]，而影响采样点数量的因素是循环时间，循环时间越短单位时间内采样的点数就越多，反之循环时间越长单位时间内采样的点数就越少，形成的色谱峰峰形平滑度降低，峰面积计算误差增大，定量难以准确。而决定循环时间的关键是驻留时间及通道之间的切换时间^[2]，即：

$$\Delta t(\text{sec}) = \frac{\sum_{i=1}^n Dwell_i(\text{msec}) + \sum_{i=1}^n Pause_i(\text{msec})}{1000}$$

Δt ——循环时间，单位：秒(sec)

$Dwell$ ——驻留时间，单位：毫秒(msec)

$Pause$ ——通道切换时间，单位：毫秒(msec)

尤其是通道之间的切换时间，虽然体现的是碰撞池的反应能力^[3]，即碰撞池是否具有足够快的速度将前一个母离子产生的子离子尽快“赶”出碰撞池，并允许下一个母离子进入碰撞池的能力，但它决定了MRM或PRM模式的工作效率，直接关系到采样点的采集速度和串联质谱法定量的准确与否。

由此不难看出，色谱峰面积是影响串联液质联用仪定量分析结果准确性的重要因素，而色谱峰面积积分的好坏依赖于组分流出色谱的采样点数，而决定采样点数的关键是循环时间，而循环时间的长短仅与所有监测通道的驻留时间之和与通道之间的切换时间有关，与串接的质量分析器类型无关。换言之，无论何种类型的质量分析器，只要能够满足循环时间的要求，均可进行准确的定量分析。

关键词：串联高分辨液质联用仪 定量分析 循环时间 驻留时间

参考文献

[1] 中国计量科学研究院，液相色谱-质谱联用仪校准规范(JJF1317-2011)[S]，2011，6.

[2] AB SCIEX 公司，SCIEX 液相色谱串联三重四级杆质谱使用手册[M]，2017，57.

[3] AB SCIEX 亚太区技术支持中心，SCIEX TripleQuad 系列液相色谱质谱联用系统基础应用培训[M]，2017，26.

苯并吡喃腈类荧光染料的构建及在光动力治疗中的应用

杨柳 陈粤华 仇华*

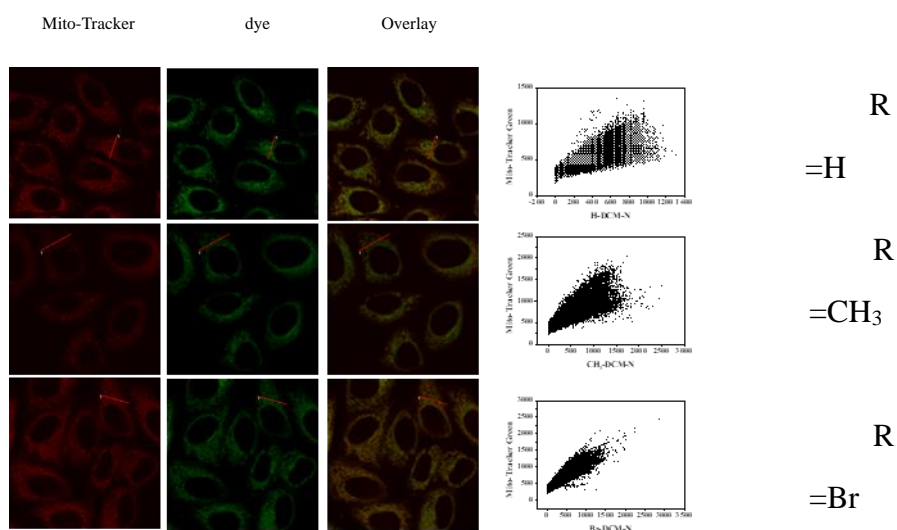
河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

*Email: zhanghua1106@163.com

摘要

在光动力治疗过程中, 通过光敏染料产生活性氧 (ROS) 诱导线粒体损伤进而导致细胞死亡是目前治疗癌症的一种有效手段。¹ 然而, 光敏剂产生的活性氧寿命极短, 扩散距离有限, 它只能与邻近生物大分子结合并对其造成损伤²。综上, 本工作以苯并吡喃腈为母体, 通过在母体上修饰不同的取代基 (-H, -CH₃, -Br) 合成了三种靶向线粒体的光敏染料。在光照下, 三种光敏染料均可以产生 ROS, 且 Br 取代的光敏染料效果最佳。细胞实验表明, 三者均能够特异性靶向线粒体, 限定其作用位点, 实现高效 PDT 治疗。该类光敏染料的设计策略为更多高效光敏剂的开发提供了思路。

关键词: 光动力治疗 线粒体 荧光染料



参考文献

- [1] B. M. Luby, C. D. Walsh, G. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 2558-2569; *Angew. Chem.* 2019, 131, 2580-2591.
- [2] Zhang, Y. et al. A fluorescent photosensitizer with far red/near-infrared aggregation-induced emission for imaging and photodynamic killing of bacteria. *Dyes Pigments* 2019, 165, 53-57.

功能型的三苯胺类荧光染料的设计合成与生物应用

屈维维, 杨怡婷, 仇华*

河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

* E-mail: zhanghua1106@163.com

摘要

肿瘤缺氧是现在临床光动力治疗 (PDT) 的一大阻碍, 因此开发不依赖氧气的光动力疗法是目前研究的热点。本文以三苯胺为母体, 利用其空间扭曲的结构特点进行修饰改进其荧光性质, 设计了一例染料分子 TPA-NH₂,¹ 并通过连接 ROS 响应基团苯硼酸频那醇酯对其进行进一步修饰得到 TPA-NH₂-B, 提高其肿瘤靶向性。² 该分子可以在肿瘤部位特异性响应, 并在光照条件下不依赖氧气产生超氧自由基, 用以杀死癌细胞。实验证明, TPA-NH₂-B 在体内外对过氧亚硝酰均能够很好地特异性识别, 并释放出 TPA-NH₂ 用于不依赖氧气的 PDT 治疗。该类染料的发展有望为乏氧肿瘤靶向治疗提供有效工具。

关键词: 三苯胺, 光动力疗法, 肿瘤

参考文献

- [1] 杨怡婷. 激活型三苯胺类荧光染料及其光生物活性研究[D]. 河南:河南师范大学, 2021.
- [2] Dandan Li, Shangfeng Wang, Zuhai Lei, Caixia Sun, Ahmed Mohamed El-Toni, Mansour Saleh Alhoshan, Yong Fan, and Fan Zhang. Peroxynitrite Activatable NIR-II Fluorescent Molecular Probe for Drug-Induced Hepatotoxicity Monitoring. *Anal. Chem.* **2019**, 91, 4771-4779.

一种生物硫醇触发的光动力疗法协同策略

王钰淇, 刘欣, 仇华*

河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

* E-mail: zhanghua1106@163.com

摘要

肿瘤乏氧是光动力疗法 (PDT) 进程主要阻碍之一。¹ 另外, 肿瘤内部高水平的生物硫醇也会在一定程度上消耗光敏剂产生的活性氧(ROS),^{2,3} 从而减弱 PDT 治疗效果。⁴ 针对上述问题, 本工作筛选了性能良好的 I 型光敏剂, 并在其结构中引入生物硫醇响应位点, 在提高乏氧肿瘤下 ROS 产生的同时降低生物硫醇对 ROS 的消耗, 达到协同提高治疗效果的目的。体内外实验表明, ST-DNBS 分子与生物硫醇具有良好的响应性能, 可在肿瘤部位特异性释放光敏剂 ST, 在光照条件下选择性的杀死肿瘤细胞。剂量实验表明, ST-DNBS 分子在低剂量浓度下(0.5 $\mu\text{mol/L}$)即可杀死细胞, 具有较高的 PDT 效率(图 1)。本工作开发的光疗试剂具有应用于乏氧肿瘤 PDT 的巨大潜力。

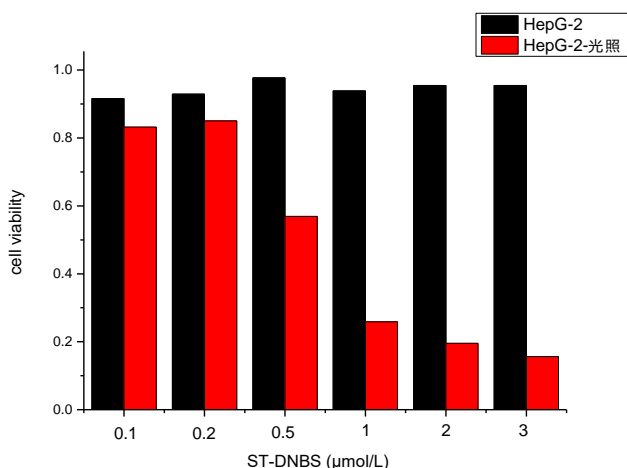


图 1 ST-DNBS 的细胞毒性及光毒性

关键词: 生物硫醇, 光动力疗法, 活性氧

参考文献

- [1] Henderson, B. W.; Dougherty, T. J. *Photochem. Photobiol.* **1992**, *55*, 145-157.
- [2] Kwiatkowski, S.; Knap, B.; Przystupski, D.; Saczko, J. *Biomed. Pharmacother.* **2018**, *106*, 1098-1107.
- [3] Fan, W.; Huang, P.; Chen, X. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6488-6519.
- [4] Ju, E.; Dong, K.; Chen, Z.; Liu, Z.; Liu, C.; Huang, Y.; Wang, Z.; Pu, F.; Ren, J.; Qu, X. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 11467-11471.

金-羟基磷灰石-有机小分子荧光染料复合纳米材料及其 光热性能评价

刘艳杰, 牛慧玉, 刘俊维, 王魁, *仇华
河南师范大学化学化工学院, 新乡, 453007
*E-mail: 1278448265@qq.com

摘要

羟基磷灰石 (HAP) 因其优异的物理、化学和生物性能及其表面功能化的特性¹, 且在酸性环境下可解离释放大量钙离子进而杀死细胞, 已被广泛应用于肿瘤治疗²。但是, 由于肿瘤环境的复杂性往往导致其在治疗过程中治疗效果不佳。在各种癌症治疗方式的过程中, 通常伴随着巨大的附带损害³, 而光热疗法 (PTT) 通过可控制剂量的外部激光照射精确定位病灶, 从而最大限度地减少对周围健康组织的损害⁴。基于此, 本文创新性的将羟基磷灰石与光敏染料结合, 采用羟基磷灰石作为纳米载体, 设计制备了一种负载荧光染料的纳米材料 (图 1), 将羟基磷灰石与光热治疗联合, 达到有效消融肿瘤的目的。实验表明, 负载染料分子的羟基磷灰石在金纳米颗粒的修饰下有较小的粒径, 并对肿瘤细胞具有很好的光热消融效果。本文通过将金纳米颗粒修饰的羟基磷灰石与染料分子结合的双模式治疗, 实现了对肿瘤组织的治疗, 有望成为一种高效治疗肿瘤疾病的有效工具。

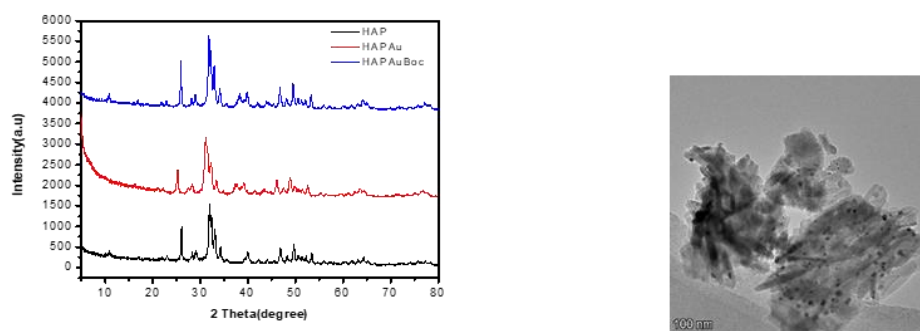


图 1 纳米材料的表征

关键词: 光热治疗, 羟基磷灰石, 纳米颗粒

参考文献

- [1] Das, A.; Pamu, D. A comprehensive review on electrical properties of hydroxyapatite based ceramic composites. *Mater. Sci. Eng., C* **2019**, 101, 539-563.
- [2] Kurkuri, M. D.; Driever, C.; Johnson, G.; McFarland, G.; Thissen, H.; Voelcker, N. H. Multifunctional polymer coatings for cell microarray applications. *Biomacromolecules* **2009**, 10 (5), 1163-1172.
- [3] Li, Z.; Tan, S.; Li, S.; Shen, Q.; Wang, K. Cancer Drug Delivery in The Nano Era: An Overview and Perspectives (Review). *Oncol. Rep.* **2017**, 38, 611-624.
- [4] Chen, Y.; Jungsuwadee, P.; Vore, M.; Butterfield, D. A.; St. Clair, D. K. Collateral Damage in Cancer Chemotherapy: Oxidative Stress in Nontargeted Tissues. *Mol. Interventions* **2007**, 7, 147-156.

苯并咪唑离子液体修饰的嵌段聚合物用作气相色谱固定相的研究

黄秋晨, 陈若男, 巴梦怡, 孙涛*

洛阳师范学院, 化学化工学院, 洛阳, 471934

* E-mail: suntao2226@163.com

摘要

在本工作中, 我们设计、合成了一种含有苯并咪唑离子液体单元的新型两亲性三嵌段聚合物(TCP-Bim), 并将其用作毛细管气相色谱(GC)的固定相。我们采用静态涂渍法制备了 TCP-Bim 毛细管色谱柱。TCP-Bim 的柱效为 3280 板/米, 是极性固定相。TCP-Bim 柱能够分离宽极性的脂肪族和芳香族分析物, 尤其适合分离苯胺类异构体, 其分离性能远好于常见的商品柱 (HP-35 和 PEG-20M)。此外, 我们又考察了 TCP-Bim 柱的日内, 日间, 以及柱与柱之间的重复性, 结果表明该柱具有良好的重复性。总之, 苯并咪唑离子液体修饰的嵌段聚合物具有独特的分子结构和优良的物化性质, 有望成为一种新型的具有特殊选择性的气相色谱固定相。

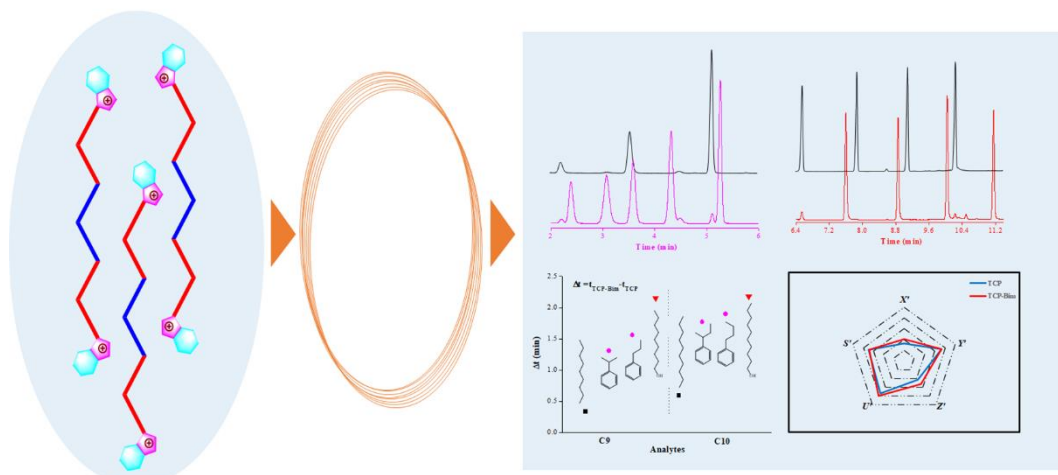


图 1 TCP-Bim 毛细管色谱柱用于 GC 分离

关键词: 气相色谱, 固定相, 嵌段聚合物, 离子液体, 分离性能

嵌段聚合物用作气相色谱固定相的研究

陈若男, 黄秋晨, 巴梦怡, 孙涛*

洛阳师范学院, 化学化工学院, 洛阳, 471934

* E-mail: suntao2226@163.com

摘要

本工作合成了溴封端的三嵌段聚合物(Br-PCL-PDMS-PCL-Br), 并将其用作毛细管气相色谱(GC)的固定相(图 1)。通过静态涂渍法得到的 Br-PCL-PDMS-PCL-Br 色谱柱是中等极性, 柱效为 2260 板/米。我们以多种不同类型的位置和顺反异构体来考察 Br-PCL-PDMS-PCL-Br 色谱柱的分离性能。此外, 通过 23 组分混合物该色谱柱的保留行为和作用机理, 并选用商品化 HP-35 和 PEG-20M 色谱柱作对照。值得注意的是, 与 HP-35 和 PEG-20M 色谱柱相比, Br-PCL-PDMS-PCL-Br 色谱柱对氯苯胺和溴苯胺异构体实现了基线分离, 而商品柱出现某两个组分的色谱峰重叠的现象。研究表明, Br-PCL-PDMS-PCL-Br 色谱柱能够分离不同类型的分析物及其它们的异构体。该固定相与分析物之间存在着丰富的分子识别作用, 包括氢键、偶极-偶极、 $\text{CH}\cdots\pi$ 、色散力和卤键作用。本工作证明嵌段聚合物材料在色谱分析领域具有很好的应用前景。

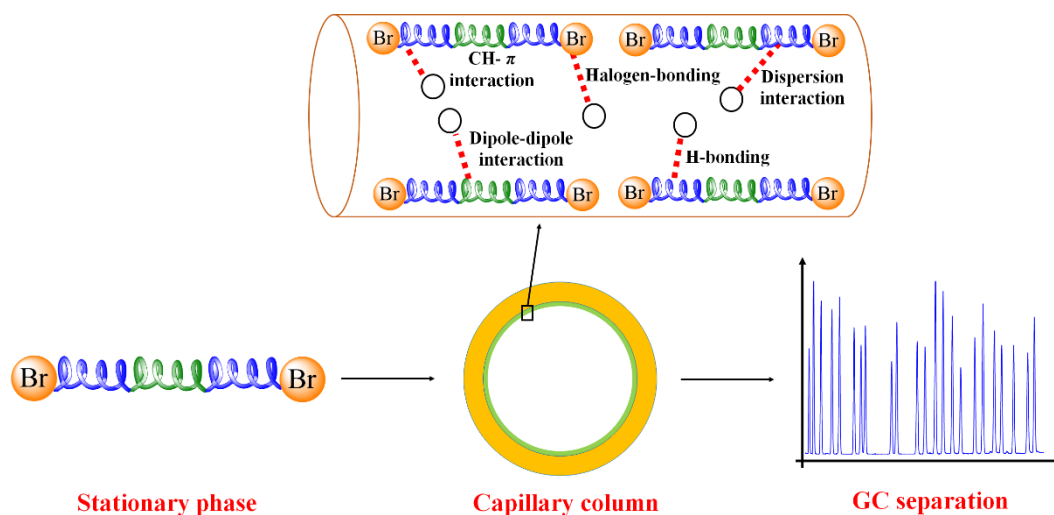


图 1 Br-PCL-PDMS-PCL-Br 毛细管色谱柱用于 GC 分离

关键词: 嵌段聚合物, 分离性能, 固定相, 气相色谱

基于发卡 DNAzyme 的 S1 核酸酶活性分析新方法

高梦莹¹, 程生娟¹, 程昆淇¹, 王文芳¹, 刘学国^{2*}, 邢小静^{1*}

¹ 南阳师范学院 化学与制药工程学院, 南阳, 473061

² 南阳理工学院 生物与化学工程学院, 南阳, 473001

* E-mail: huanliu1987@126.com; xjxing@hnu.edu.cn

摘要

DNAzyme 是一种具有特殊催化功能的人工酶, 合成和修饰相对简单, 具有较高的热稳定性, 价格也相对较低。¹ 其中由 G-四链体和 hemin 形成的 G-四链体 DNAzyme 表现出类过氧化物酶 (HRP) 催化活性, 在传感器设计中的适用性较广。^{2,3} 本文研究发现末段分别修饰有劈开 G-四链体序列的发卡 DNA 仍具有很好的 HRP 活性 (发卡 DNAzyme), 基于此发现, 构建了一种用于 S1 核酸酶活性分析新方法 (图 1)。当 S1 核酸酶不存在时, 发卡 DNAzyme 将底物 3,3',5,5'-四甲基联苯胺 (TMB) 催化氧化成, 溶液变为蓝色; 加入 S1 核酸酶后, 由于 S1 核酸酶对发卡末端劈开的单链 G-四链体序列的降解作用, 阻碍了 G-四链体的形成, 无法将 TMB 催化氧化。因此, 通过监测溶液颜色的变化即可实现 S1 核酸酶活性的检测。结果表明, 本传感器对 S1 核酸酶的检测线性范围为 1.6~17.6 U/mL, 检出限为 1.458 U/mL, 且具有良好的选择性, 对血清样品检测的回收率在 95%~105%之间。

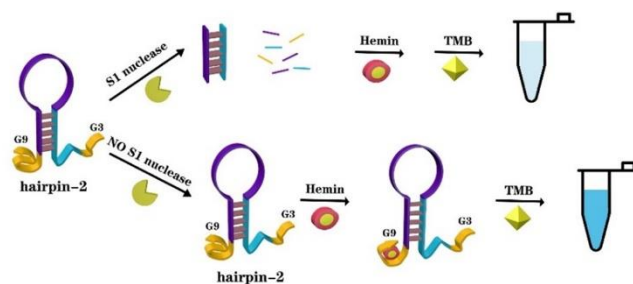


图 1 基于发卡 DNAzyme 的 S1 核酸酶活性分析新方法原理图

关键词: 发卡 DNAzyme, G-四链体, S1 核酸酶

参考文献

- [1] Willner, I.; Shlyahovsky, B.; Zayats, M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37(6), 1153-1165.
- [2] Zhou, X.-H.; Kong, D.-M.; Shen, H.-X. *Anal. Chem.*, **2010**, 82(3), 789-793.
- [3] Wu, Y.; Chen, Q.; Liu, S. *Chin. Chem. Lett.* **2019**, 30(12), 2186-2190.

Ni NPs@TiO₂@Co₃O₄ 复合材料催化发光传感器快速检测正己烷

史朝霞* 刘怡露 张银堂 周艳丽 徐茂田
商丘师范学院 化学化工学院, 商丘, 476000
* E-mail: shizhaoxia0620@163.com

摘要

Co₃O₄ 由于其较好的催化性能和较低的成本, 作为有潜力的应用材料, 在许多领域都得到了广泛的研究。并且, 作为 p 型半导体材料, Co₃O₄ 已被广泛用作催化剂, 以改善多种挥发性有机物 (VOCs) 的选择性氧化。金属有机骨架材料是一种具有高孔隙度、多功能、结构多样、化学成分可调等优点的功能材料。本文中, 我们通过煅烧 MOF-on-MOF 结构前体制备了双层纳米材料, 其内部为 TiO₂ 壳层, 外层为 Co₃O₄ 中空壳层, 表示为 TiO₂@Co₃O₄。并通过后修饰的方法, 在复合材料的表面负载一层镍纳米颗粒 (Ni NPs)。基于该催化剂构建催化发光 (Cataluminescence, CTL) 气体传感器, 探究其在快速检测正己烷领域的应用。

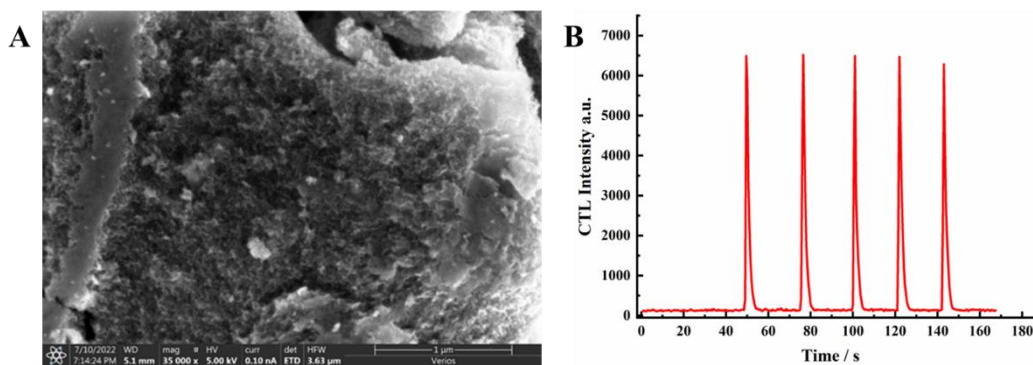


图 1 (A) TiO₂@Co₃O₄ 的扫描电镜图; (B) 正己烷的催化发光曲线

关键词: TiO₂@Co₃O₄; 催化发光; 快速检测; 正己烷

参考文献

- [1] Yang, X.; Wang, Y., Hu, Y.Y.; Zhao, H.S.; Sun, Y.Y.; Hua, K.; Chen, G. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 3657-3666.
- [2] Lorber, K.; Zavasnik, J.; Arcon, I.; Hus, M.; Terzan, J.; Likozar, B.; Djinovic, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 28, 31862-31878.

电化学发光和电化学双模式传感器的构建及在 BACE1 活性检测中的应用

范界, 董辉, 周艳丽, 张银堂, 韦秀华*, 徐茂田*
商丘师范学院 化学化工学院, 商丘, 476000

* E-mail: weixiuhua@squ.edu.cn; xumaotian@squ.edu.cn

摘要

阿尔兹海默症是发病率最高的老年神经退行性疾病。目前普遍认可的主要病理特征为 β -淀粉样肽(A β)聚集并形成老年斑。¹ β 位淀粉样前体蛋白裂解酶 1 (BACE1) 对淀粉样前体蛋白的裂解是形成 A β 的一个关键步骤。因此, 对于 BACE1 活性的灵敏检测和有效抑制剂的筛选是我国乃至全人类亟需解决的重大课题。² 基于我们课题组在 BACE1 活性检测的系列工作, 本工作成功构建了一种电化学发光和电化学双模式传感器, 用于高灵敏检测 BACE1 的活性(图 1)。该传感器以鲁米诺功能化的银纳米粒子作为信号探针, 通过大环聚合物葫芦脲将信号探针与底物肽连接, 从而进行信号标记与信号放大。在最佳条件下, 双模式检测的检测范围分别为 0.05nM-100nM(电化学发光模式, 检出限为 17pM)和 0.1nM-100nM(电化学模式, 检出限为 33pM)。与单模式检测传感器相比, 多重检测策略显示出高选择性与分析精度, 这将为 BACE1 传感设备的开发开辟一条新途径。

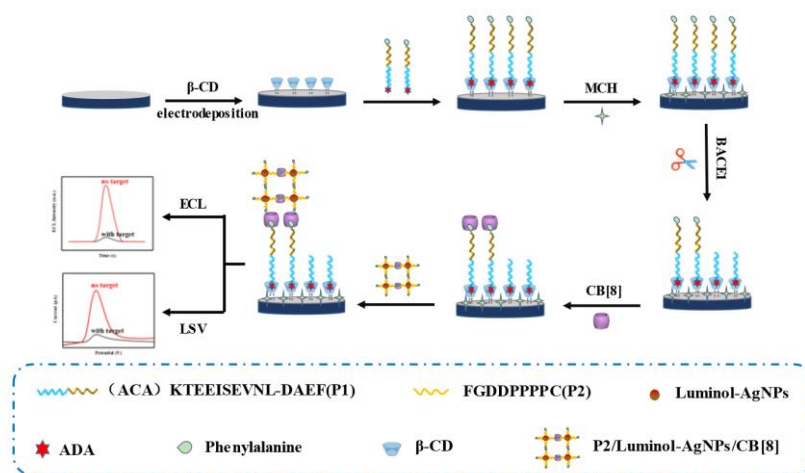


图 1 通过电化学发光-电化学双模式检测 BACE1 活性的示意图

关键词: BACE1, 双模式传感器, 电化学发光, 电化学

参考文献

- [1] Hampel, H.; Vassar, R.; De Strooper, B.; Hardy, J.; Willem, M.S. et.al. *Biol. Psychiat.* **2021**, 89, 745.
- [2] a) Vergallo, A.; Lemercier, P.; Cavado, E.; Lista, S.et.al. *Alzheimers Dement.*, **2021**, 17, 629. b) Xia, Y.Y.; Wang, Z.-H.; Zhang, Z.-T.; Liu, X.-Y.; Shan P.; Wang, J.-Z.; Wang, X.-C.; Ye, K.-Q. *Prog. Neurobiol.* **2021**, 204, 102113.

毛细管电泳研究紫外诱导糖与离子液体的光催化反应

陈芳, 余风雨, 董辉, 朱旭, 周艳丽, 张银堂*, 徐茂田*

商丘师范学院 化学化工学院, 商丘, 475000

* E-mail: zhangyintang@squ.edu.cn; xumaotian@squ.edu.cn

摘要

糖是自然界中丰度最高的一类有机化合物,是维持生命活动所需能量的主要来源。多糖中单糖组成的分析方法有薄层色谱法、高效液相色谱方法、离子交换色谱法、气相色谱法和毛细管电泳法等。¹毛细管电泳融合了电泳和高效液相色谱的诸多特点,具有分析速度快、消耗小、易于自动化等优点,在生物、医药、环境、化工等领域得到了广泛的应用。由于糖的非紫外活性,给毛细管电泳的直接分析带来了一定的挑战。²⁻⁴

离子液体是室温下由阴阳离子组成的液体,可用作电解液、反应介质和催化剂。⁵本文利用毛细管电泳和紫外可见光度法研究紫外诱导糖与离子液体的光催化反应。首先优化毛细管电泳的分离条件为 1 mol/L NaOH 溶液、KCl-NaOH 缓冲溶液 (pH 13.0)、1 g/L 离子液体动态修饰毛细管柱,进样时间 3 秒,进样压力 0.5 psi,分离电压 16 kV。进一步通过紫外可见光度法研究了糖与离子液体的反应动力学。

关键词: 毛细管电泳, 紫外诱导, 离子液体, 糖

参考文献

- [1] Liu D, Tang W, Yin J-Y, et al. *Food Hydrocolloid*, **2021**, 116: 78-96
- [2] Mantovani V, Galeotti F, Maccari F, et al. *Electrophoresis*, **2018**, 39: 179-189.
- [3] Lu G, Cuihfield C L, Gattu S, et al. *Chem Rev*, **2018**, 118: 7867-7885
- [4] Schmid T, Himmelsbach M, Oliver J D, et al. *J Chromatogr A*, **2015**, 1388: 259-266.
- [5] Castner E W, Jr. Margulis C J, Maroncelli M, et al. *Annu Rev Phys Chem*, **2011**, 62: 85-105.

基于银纳米簇/掺氮碳片的自校准电化学传感器用于亚硝酸盐的测定

殷贺文^{1,2}, 张永亚¹, 董辉¹, 刘澜涛¹, 王晓兵², 张银堂², 周艳丽^{1*}, 徐茂田

¹ 商丘师范学院化学化工学院河南省生物分子识别与传感重点实验室;

² 河南师范大学化学化工学院

*Email: zhouyanli2017@163.com

摘要

在这项工作中, 利用 *N*-乙烯基功能化咪唑离子液体 (ILs) 作为稳定剂和碳前体, 开发了原位限域聚合技术形成均匀分布在氮掺杂碳 (NCS) 上的银纳米团簇 (AgNCs)。由于其可控的结构和形态、碳载体的独特层状结构以及限域效应, 所制备的 AgNC@NCSs 表现出了优异的电化学性能和催化性能^[1-3]。AgNC@NCS 材料被进一步制作成印刷电极, 其中 Ag 也作为内部参照物用于比率测量和精确检测。以亚硝酸盐为检测目标, 以验证在 AgNC@NCS 印刷电极上进行自我校准检测的可行性。本论文的电化学传感器表现出优异的亚硝酸盐检测性能, 具有宽的线性范围 (1.12-1400 μ M), 低检测限 (0.38 μ M), 高稳定性和强抗干扰能力。重要的是, 这种自我校准检测在食品样品的硝酸盐测定中表现出高可靠性。我们的工作为电化学传感领域的自我校准电极的设计提供了一个有效可行的策略。

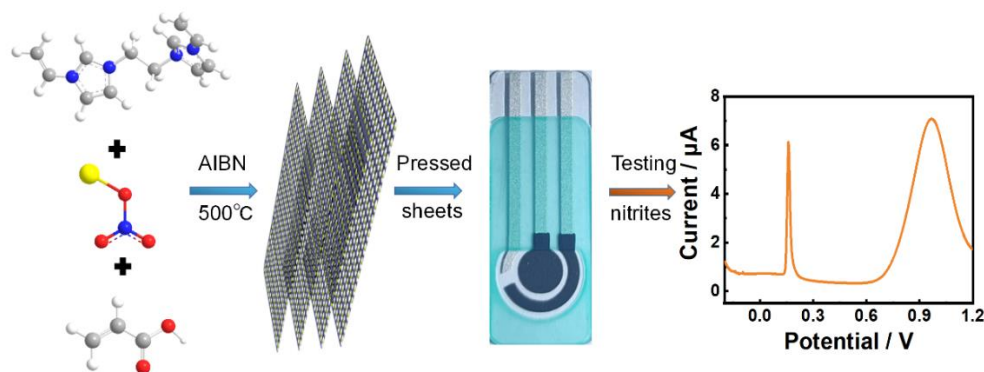


图 1 ILs-AgNO₃ 均匀混合溶液的原位限域聚合和随后碳化形成的 AgNC@NCS 以及它在亚硝酸盐自我校准电化学传感中的应用

关键词: 银纳米团簇、氮掺杂碳、原位限制聚合、亚硝酸盐、电化学传感器、自我校准

参考文献

- [1] Wei, W.; Zhang, Y. Y.; Liang, L.; Wang, K. F.; Zhou, Q. F.; Zhou, Y. L.; Wang, H. *Mater. Chem. Front.* **2021**, 5, 7778-7786.
- [2] Pan, C. T.; Qiu, L. H.; Peng, Y. J.; Yan, F. *J. Mater. Chem. A* **2012**, 22, 13578-13584.
- [3] Zhang, Y. Y.; Zhang, N.; Peng, P.; Wang, R.; Jin, Y.; Lv, Y. K.; Wang, X.; Wei, W.; Zang, S. Q. *Small Methods* **2021**, 5, e2100505.

同时检测过氧化氢、多巴胺和抗坏血酸的比率型非酶电化学传感器

杨玉杰^{1,2}, 董辉¹, 殷贺文^{1,2}, 张银堂¹, 周艳丽^{1*}, 徐茂田¹, 王晓兵²

¹ 商丘师范学院化学化工学院河南省生物分子识别与传感重点实验室;

² 河南师范大学化学化工学院

*Email: zhouyanli2017@163.com

摘要

在这项工作中, 开发了一种新型的硼酸频那醇酯类化合物 (BP) 修饰碳纳米管 (CNT) 耦合亚甲基蓝 (MB) 的电化学平台, 用于超灵敏同时测定过氧化氢 (H_2O_2)、多巴胺 (DA) 和抗坏血酸 (AA) (图1)。^{1,2} 亚甲基蓝和碳纳米管分别用作内部参考和信号放大介质, 用于复杂环境中过氧化氢、多巴胺和抗坏血酸的准确快速检测。³ 当同时检测过氧化氢、多巴胺和抗坏血酸时, 电极上三种化合物的氧化峰电位可以很好地分离, 电化学平台对这三种成分显示出良好的线性范围和超灵敏响应, 过氧化氢、多巴胺和抗坏血酸的检测限分别低至 0.62、0.15 和 $3.8\mu\text{M}$ ($\text{S/N}=3$)。所制备的传感器还表现出优异的稳定性和再现性。更重要的是, 我们已成功地将此策略用于实际样品中三种分析物的检测, 并获得了令人满意的结果。

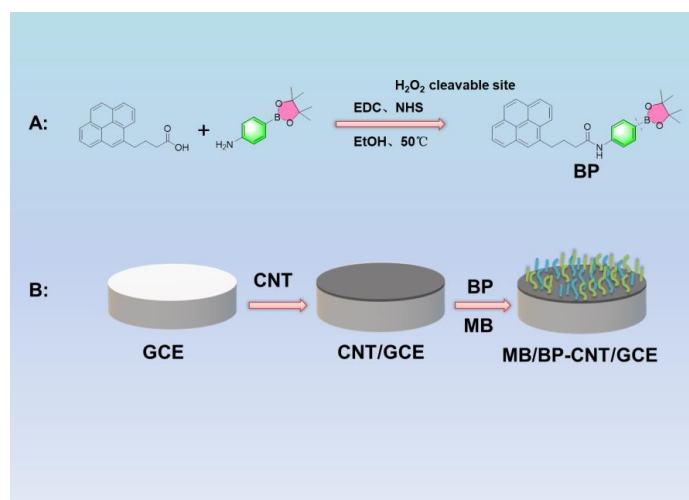


图 1 A: 探针分子 BP 的合成。B: 比率同时检测型电化学传感器的构建

关键词: 比率型, 同时检测, 电化学传感器

参考文献

- [1] H. Dong, Y. Zhou, Y. Hao, L. Zhao, S. Sun, Y. Zhang, B. Ye, M. Xu, *Biosens. Bioelectron.* **2020**, 165, 112402.
- [2] Y. Cui, F. Chen, X.-B. Yin, *Biosens. Bioelectron.* **2019**, 135, 208-215.
- [3] T. Iranmanesh, M.M. Foroughi, S. Jahani, M. Shahidi Zandi, H. Hassani Nadiki, *Talanta*, **2020**, 207, 120318.

基于构造“热点”策略的高性能 SERS 探针的制备及应用

刘会俏*, 付金金, 曹康哲
信阳师范学院 化学化工学院, 信阳 464000
*Email: liuhq@xynu.edu.cn

摘要

表面增强拉曼散射 (SERS) 是一种能够准确测定贵金属 (金、银、铜等) 粗糙表面样品结构信息的检测手段, 具有半峰宽窄、“指纹特征”显著且不会发生光漂白, 在高灵敏、多靶标同步分析方面相对传统光学分析方法具有显著优势。尤其是将拉曼报告分子修饰到贵金属颗粒表面作为 SERS 探针, 在生物分子检测及成像领域展现出了广阔的应用前景^[1-2]。金纳米粒子 (AuNPs) 具有独特的物理和化学性质, 相互靠近的金纳米粒子会在“热点”位置产生很强的电磁场。根据电磁场增强原理, 处于“热点”处的分子的拉曼信号会有极大的提升^[3]。本文中, 我们采用 4,4'-联苯二硫醇 (DBDT)、四 (3-巯基丙酸) 季戊四醇酯 (PTMP) 和 1-巯基己烷 (1-HMA) 作为交联剂, 对金纳米粒子进行可控组装, 制备了一系列具有丰富“热点”的 SERS 探针 (如图 1 所示)。本研究进一步证明, 在基底中构筑“热点”可以极大地提高 SERS 探针的亮度, 进而有效提高癌症相关 miRNAs 分子检测的灵敏度, 为疾病的早期精确诊断提供了一种新方法。

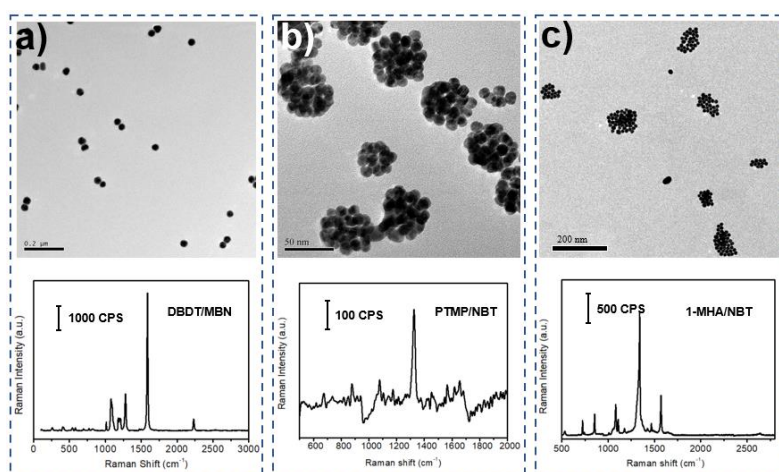


图 1. 基于(a) DBDT, (b) PTMP 和(c) 1-HMA 的金纳米粒子组装体的 TEM 和拉曼光谱表征

关键词: 表面增强拉曼散射, 热点, 自组装, SERS 探针

参考文献

- [1] Langer, J.; de Aberasturi, D.; J. Aizpurua, J.; et al. *ACS Nano* **2020**, *14*, 28.
- [2] Laing, S.; Jamieson, L.; Faulds, K.; et al. *Nature Reviews Chemistry* **2017**, *1*, 0060.
- [3] Zeng, Y.; Ren, J.; Shen, A.; et al. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 10649.

Ru@SiO₂ 荧光纳米球-三角形银纳米粒子猝灭体系的构建及谷胱甘

肽灵敏检测

吴思斐, 张红定*, 方林霞, 王海波*

信阳师范学院 化学化工学院, 信阳, 464000

*E-mail: zhanghongding0606@163.com; wanghaiboh@163.com

摘要

近年来, 基于谷胱甘肽切换 (GSH) 信号的荧光分析方法由于快速检测的优点而引起了广泛关注。¹ 然而, 在复杂的生物环境中, 荧光探针会面临泄露或者光漂白的问题, 导致较低检测灵敏度。本文设计合成了包裹联吡啶钌的二氧化硅纳米颗粒 (Ru@SiO₂) 和三角形银纳米粒子 (T-AgNPs), 以 Ru@SiO₂ 作为荧光探针, T-AgNPs 作为猝灭剂, 构建 Ru@SiO₂-T-AgNPs 猝灭体系, 用于 GSH 的高灵敏检测。将联吡啶钌荧光探针包裹在 SiO₂ 纳米球中, 可以有效避免探针泄露。² GSH 与 T-AgNPs 可以形成 S-Ag 键, 刻蚀 Ru@SiO₂-T-AgNPs 猝灭体系中的 T-AgNPs, 使 Ru@SiO₂ 荧光恢复, 进而实现 GSH 的检测。以 T-AgNPs 作为猝灭剂, 可以极大降低分析背景。³ 在优化实验条件下, 该方法对 GSH 的检测可以低至 2.8 nM, 可以用于复杂生物样品中 GSH 含量的分析。

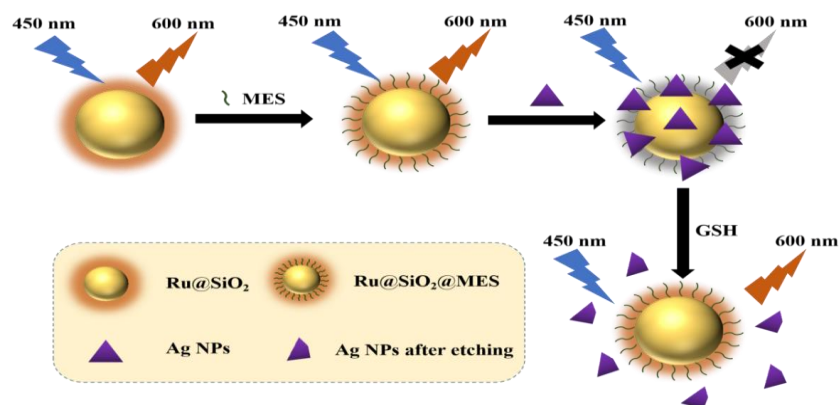


图 1 Ru@SiO₂-T-AgNPs 猝灭体系用于谷胱甘肽检测

关键词: Ru@SiO₂ 探针; 三角形银纳米粒子; GSH 检测; 荧光传感

参考文献

- [1] Zhu, S.; Wang, S.; Xia, M.; Wang, B.; Huang, Y.; Zhang, D.; Zhang, X.; Wang, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 31693.
- [2] Zhang, H.; Wu, S.; Sun, M.; Wang, J.; Gao, M.; Wang, H.-B.; Fang, L. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2022**, *283*, 121724.
- [3] Gao, X.; Dong, S.; Fu, L.; Zhang, B.; Hsu, H.-Y.; Zou, G. *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 3295.

基于 MXene 负载中空 Zn-N-C 单原子催化剂的电化学传感器研究

刘娟, 甘甜*

信阳师范学院 化学化工学院, 信阳, 464000

*E-mail: gantianxynu@163.com

摘要

金属氮碳单原子催化剂具有极高的原子利用率、独特的配位结构、优异的催化性能以及良好的稳定性, 已然成为电催化领域的后起之秀。^{1,2}MXene 材料是一类具有二维层状结构的金属碳/氮化物 (transition metal carbide/nitride), 其化学通式为 $M_{n+1}X_nT_x$ 。MXene 独特的理化性质使其近年来在能源存储与转换、传感器、多功能聚合物复合材料等多个领域受到学界广泛关注。³ 本文以中空 ZIF-8 为前驱体经过高温热解得到中空结构的 Zn-N-C 单原子催化剂, 再将该催化剂与二维 MXene 材料复合, 构建了同时检测两种磺胺类抗生素酞磺醋胺和磺胺脒的电化学传感器。研究表明金属 Zn 以单原子形式分散在氮掺杂碳骨架当中, 高度分散的金属活性位点提高了材料的催化性能, 使得磺胺类抗生素在电极表面的响应信号增强。和 MXene 复合后, 电化学响应信号进一步增强。在优化条件下, 检测磺胺脒和酞磺醋胺的线性范围较宽, 检出限较低。将其应用于食物和生物样品中磺胺脒和酞磺醋胺的分析, 加标回收率介于 99.3-107% 之间。

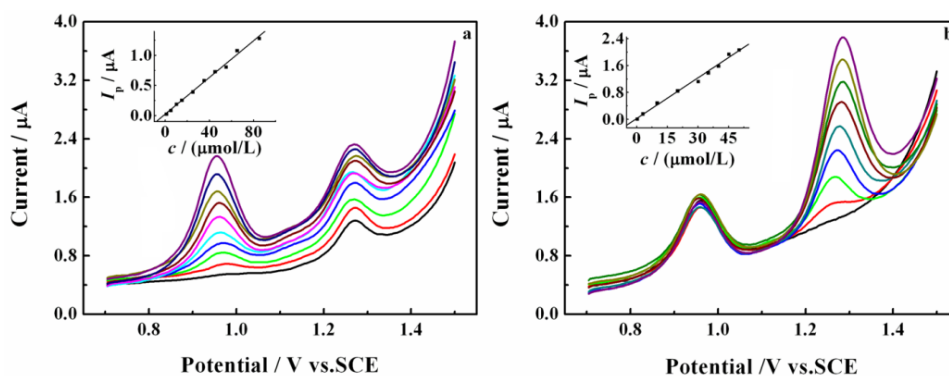


图 1 pH 4.8 NaAc-HAc 缓冲溶液中不同浓度酞磺醋胺和 50 $\mu\text{mol/L}$ 磺胺脒 (a) 以及不同浓度磺胺脒和 35 $\mu\text{mol/L}$ 酞磺醋胺 (b) 在中空 Zn-N-C@MXene/GCE 上的 DPV 曲线, 内插

图为 I_p 与 c 的线性关系

关键词: 金属氮碳单原子催化剂, MXene, 电化学传感器, 磺胺类抗生素

参考文献

- [1] Tang, T.; Ding, L.; Jiang, Z.; Hu, J.-S.; Wan, L.J. *Sci. China Chem.* **2020**, 63, 1517.
- [2] Zhao, C.X.; Li, B.Q.; Liu, J.N.; Zhang, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 60, 4448.
- [3] Zhang, Y. Y.; Zhang, X.L.; Cheng, C.; Yang, Z.X. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, 31, 931.

基于两极端协同放大效应构建灵敏检测的闭合式双极电极- 电化学发光传感器

陈晨, 王玉玲, 曹俊涛*, 刘彦明*
信阳师范学院, 化学化工学院, 信阳, 464000
*E-mail: liuym9518@sina.com; jtcao11@163.com

摘要

双极电极-电化学发光 (BPE-ECL) 对低丰度生物分析有极大的前景。¹ 闭合式 BPE 的 ECL 信号同时受到阳极和阴极氧化还原反应的调节,² 分别在两极使用不同策略进行协同信号放大对提高分析灵敏度有着重要作用, 但目前此研究较少。基于此, 本工作在 BPE 的两极端分别采用多种信号策略进行协同放大, 构建灵敏检测的高性能 ECL 传感器。阳极设计多功能纳米复合物 Cu-MOFs/GOx, 促进 H₂O₂ 分解为活性中间体提高 ECL 强度。阴极利用 K₃Fe(CN)₆ 较低的还原电位降低驱动电压并加快反应速率, 进一步提高 ECL 强度。³ 基于两极端的协同放大效应, 实现了对 PSA 的高灵敏检测。该工作有望拓宽功能纳米探针在 BPE-ECL 生物分析中的应用。

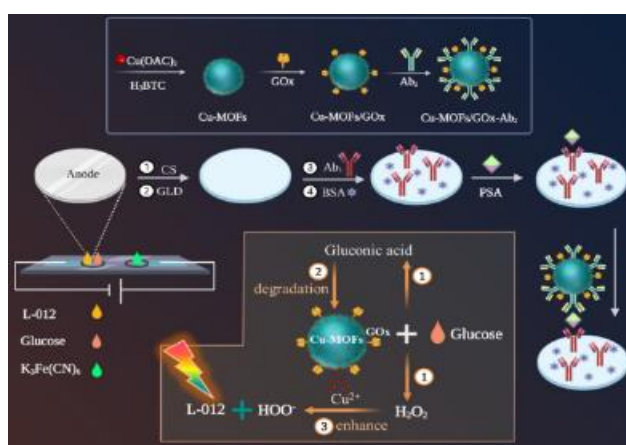


图 1 基于两极端协同放大效应构建闭合式 BPE-ECL 传感器的流程图

关键词: 协同放大效应, 多功能纳米复合物, 还原电位, 双极电化学发光

参考文献

- [1] Zhang, X. W.; Chen, C. G.; Li, J.; Zhang, L. B.; Wang, E. K. *Anal. Chem.* **2013**, 85, 5335-5339.
- [2] Zhang, N.; Gao, H.; Xu, C. H.; Cheng, Y. X.; Chen, H. Y.; Xu, J. J. *Anal. Chem.* **2019**, 91, 12553-12559.
- [3] Cao, J. T.; Wang, Y. L.; Zhang, J. J.; Dong, Y. X.; Liu, F. R.; Ren, S. W.; Liu, Y. M. *Anal. Chem.* **2018**, 90, 10334-1033.

基于多模式协同猝灭策略的“Signal-off”型电化学发光生物

传感器的构建

马金鑫, 王玉玲, 陈晨, 曹俊涛*, 刘彦明*
信阳师范学院, 化学化工学院, 信阳, 464000
*E-mail: liuym9518@sina.com; jtcao11@163.com

摘要

“Signal-off”型电化学发光 (ECL) 传感器因其灵敏度高、易操作等优点引起了广泛关注。目前, 多数的“signal-off”型 ECL 传感器都是基于能量共振转移 (RET)、增大空间位阻或引入外源猝灭剂等单一的猝灭形式实现的, 具有一定的局限性。¹ 为了实现更高效的传感分析, 我们设计了多模式协同猝灭策略并构建灵敏检测肌红蛋白的“signal-off”型 ECL 免疫传感器。首先, 新型纳米材料间苯二酚甲醛树脂 (RF) 与发光体 MoS_2 QDs 发生 RET 后, 其催化性能被激活, 可催化溶解氧生成 H_2O_2 。² 然后, H_2O_2 又会与共反应剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 反应, 减少共反应剂中间体的生成, 再次降低发光强度。³ 最后, RF 较差的导电性会增大电极界面的空间位阻, 进一步猝灭 ECL 信号。该工作的多模式协同猝灭策略为新型“signal-off”型 ECL 传感器的构建提供了新思路。

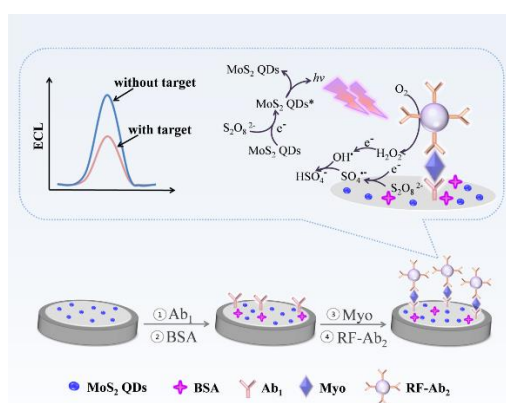


图 1 多模式协同猝灭策略的“Signal-off”型 ECL 传感平台的构建过程

关键词: 多模式协同猝灭策略, “Signal-off”型, 能量共振转移, 电化学发光

参考文献

- [1] Zhuo, Y.; Wang, H.-J.; Lei Y.-M.; Zhang, P.; Liu J.-L.; Chai, Y.-Q.; Yuan R. *Analyst*. **2018**, *143*, 3230-3248.
- [2] Kong, X.-K.; Wang, C; Pu, L.; Gai, P.-P.; Li F. *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 12441-12446.
- [3] Yang, X.-Y.; Wang, Y.-Z.; Wang, L.-L.; Zhu, J.-W.; Zhao, J., Zong, H.-L., Chen, C.-X. *Biosens Bioelectron.* **2021**, *191*, 113393.

基于铁单原子光活性材料构建新型光电化学免疫传感平台用于肌红蛋白的灵敏检测

肖惠锦, 任书伟, 曹俊涛*, 刘彦明*
信阳师范学院, 化学化工学院, 信阳, 464000
*E-mail: liuym9518@sina.com; jtcao11@163.com

摘要

光电化学免疫传感作为一种新兴的传感技术, 具有灵敏度高、响应速度快、背景信号低等优点。¹ 在构建光电化学传感平台时, 寻找高效的光电子转移材料来实现生物分子的高灵敏检测至关重要。² 本工作将 Fe 原子掺杂在层状 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 中合成光电性能优异的 Fe 单原子光活性材料 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe SAs}$,³ 再利用 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2\text{-Fe SAs}$ 与 Ag^+ 的离子交换反应, 构建了一种新型且高效的光电化学免疫传感平台。其中, Fe 单原子的引入有效地调节了 $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ 的能带和电子结构, 从而改善其光捕获和电荷输运行为, 展现出优异的光电性能。以此, 实现了肌红蛋白的灵敏检测, 检出限低至 $3.5 \times 10^{-12} \text{ g mL}^{-1}$ 。单原子基光活性材料的发展及应用为高性能光电化学免疫分析提供了新的前景。

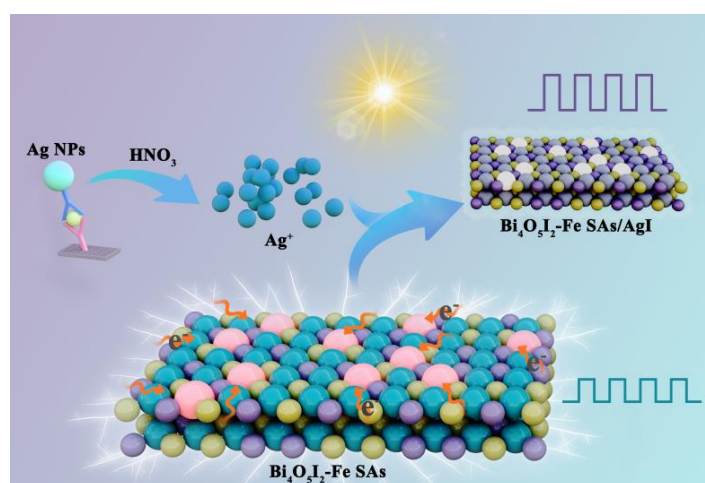


图 1 基于铁单原子光活性材料的光电化学免疫传感平台的构建过程

关键词: Fe 单原子光活性材料, 离子交换反应, 高性能光电化学, 肌红蛋白

参考文献

- [1] Long, D.; Tu, Y.-P.; Chai, Y.-Q.; Tu, Y.-P.; Yuan, R. *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 12995.
- [2] Jin, X.-L.; Xu, Y.-X.; Zhou, X.; Lv, C.-D.; Huang, Q.-Z.; Chen, G.; Xie, H.-Q.; Ge, T.; Cao, J.; Zhan, J.-Q.; Ye, L.-Q. *ACS Mater. Lett.* **2021**, *3*, 364.
- [3] Yu, S.-Y.; Mei, L.-P.; Xu, Y.-T.; Xue, T.-Y.; Fan, G.-C.; Han, D.-M.; Chen G.-X.; Zhao W.-W. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 3800.

基于新型三元异质结构的双光电极体系构建灵敏检测的自供能

光电化学传感器

肖惠锦, 任书伟, 曹俊涛*, 刘彦明*

信阳师范学院, 化学化工学院, 信阳, 464000

*E-mail: liuym9518@sina.com; jtcao11@163.com

摘要

自供能光电化学传感体系相较于传统的光电化学体系更易实现传感器的小型化、便携化和低成本, 受到了广泛关注。¹ 为了提高传感器的灵敏度, 制造性能优异的光电极十分必要。² 本工作构建了一个双光电极体系, 首先合成了 Br 掺杂的 g-C₃N₄ (Br-CN) 并构建 Ag₃PO₄/Br-CN 异质结作为光阳极材料, Br 元素的掺杂以及异质结的构建有效抑制了光生电子空穴对的复合, 提高了电子转移效率。通过 Ag⁺与 Ag₃PO₄/Br-CN 的离子交换反应, 在光阳极原位生成高光电性能的 Ag₃PO₄/AgBr/Br-CN 三元异质结, 显著增强光电流信号;³ 其次, CuInS₂ 基光阴极可以大大提高光利用率; 此外, 利用脂质体的高负载性能可进一步提高传感器的灵敏度。基于这种双光电极体系的多重信号放大策略实现了前列腺抗原 PSA 的灵敏检测。该体系中三元异质结构的巧妙原位生成为自供能光电化学免疫分析提供新思路。

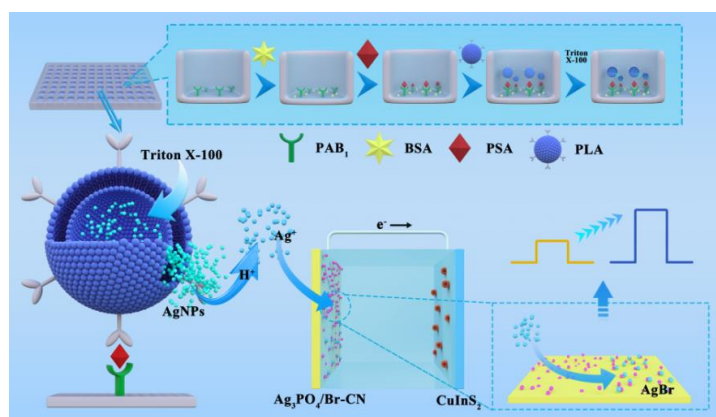


图 1 基于新型三元异质结构的双光电极体系构建自供能光电化学传感器示意图

关键词: 自供能光电化学传感, 三元异质结构, 离子交换反应, CuInS₂ 基光阴极

参考文献

- [1] Huang, M.-j.; Zhou, C.-H.; Tian, J.-Y.; Yang, K.; Yang, H.; Lu, J.-S. *Biosens. Bioelectron.* **2020**, *165*, 112357.
- [2] Lan, Z.-A.; Zhang, G.-G.; Wang, X.-C. *Appl. Catal. B.* **2016**, *192*, 116.
- [3] Wei, J.; Hu, Q.; Gao, Y.; Hao, N.; Qian, J.; Wang, K. *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 12995.

双模式同步检测：基于双极电极-电化学发光和比色法构建的新型双传感体系

陈晨, 王玉玲, 曹俊涛*, 刘彦明*
信阳师范学院, 化学化工学院, 信阳, 464000
*E-mail: liuym9518@sina.com; jtcao11@163.com

摘要

双模式检测可对目标物实现准确及多响应分析。¹然而, 目前的双模式检测大多在各自独立的反应系统中完成, 无法实现双模式同步检测, 相关性差且效率低。基于此, 本工作将不同的传感原理引入到双极电极-电化学发光 (BPE-ECL) 中, 设计一个双模共建的双传感体系, 实现 PSA 灵敏且准确的检测。²先将 ECL 和比色法集成在一个闭合式 BPE 上, 再以普鲁士蓝 (PB) 和 L-012 为比色和 ECL 试剂, 分别修饰在 BPE 的阴阳极。在单次电压扫描中, 阴性的 PB 转化为普鲁士白, ³同时阳性的 L-012 发射出强的 ECL 信号, 实现了 ECL 和色度的双模式同步检测。该工作为双模式检测的发展提供新方向。

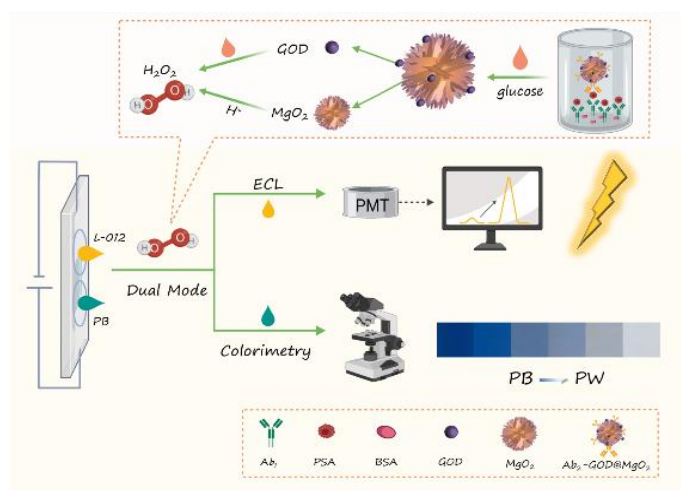


图 1 基于 BPE-ECL 和比色法的新型双传感体系的构建示意图

关键词：双模式同步检测，双极电极-电化学发光，比色法，L-012

参考文献

- [1] Qian, J.; Ren, C. C.; Wang, C. Q.; An, K. Q.; Cui, H. N.; Hao, N.; Wang, K. *Biosens. Bioelectron.* **2020**, 166, 112443.
- [2] Han, L.; Zhuo, Y.; Chai, Y. Q.; Yuan, R. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 3367.
- [3] Yu, X.; Liang, J. Y.; Yang, T. G.; Gong, M. J.; Xi, D. M.; Liu, H. Y. *Biosens. Bioelectron.* **2018**, 99, 163-169.

基于阳离子交换反应构建灵敏检测 Hg^{2+} 的无标记电化学发光传感器

马金鑫, 王玉玲, 陈晨, 曹俊涛*, 刘彦明*
信阳师范学院, 化学化工学院, 信阳, 464000
*E-mail: liuym9518@sina.com; jtcao11@163.com

摘要

电化学发光 (ECL) 又称电致化学发光, 是一种以电化学手段为动力的化学发光现象, 因其背景信号低、灵敏度高优点受到了广泛关注。¹ 目前, 利用 ECL 传感方法对汞离子 (Hg^{2+}) 进行检测不仅要适配体作为识别元件, 还需要一些标签来调控信号, 花费高且过程复杂。² 为了构建简便、低成本的灵敏检测平台, 我们利用硫化镉 (CdS) 和硫化汞 (HgS) 在沉积平衡常数上的巨大差异引发的 Hg^{2+} 和 CdS 之间的阳离子交换反应, 开发了一种用于检测 Hg^{2+} 的猝灭型、无标记 ECL 传感器。³ 在该体系中, Hg^{2+} 和 CdS 之间的反应破坏了发光体 CdS 纳米线 (CdS NWs) 的结构, 降低了发光强度。此外, Au 纳米颗粒 (Au NPs) 的引入, 有效地实现了信号放大。在该工作中, 沉积平衡常数的策略的应用为构建其他离子检测的 ECL 传感平台提供了一种新思路。

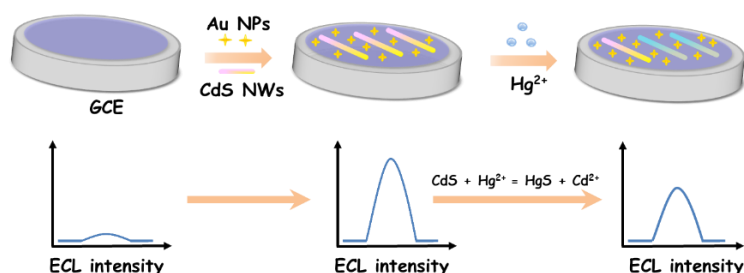


图 1 基于汞离子和硫化镉纳米线间阳离子交换反应的 ECL 传感平台的构建过程

关键词: 电化学发光, 沉积平衡常数, 阳离子交换反应, 硫化镉纳米线

参考文献

- [1] Che, Z.-Y.; Wang, X.-Y.; Ma, X.; Ding, S.-N. *Coord Chem Rev.* **2021**, *446*, 214116.
- [2] Xue, Y.; Han, Y.-C.; Xia, H.-Y.; Fan, Y.-C.; Peng, C.; Xing, H.-H.; Li, J.; Wang, E.-K. *Chemelectrochem.* **2020**, *7*, 4343-4348.
- [3] More P. V.; Hiragond, C.; Bhanoth, S.; Khanna, P. K. *J Nanosci Nanotechno.* **2018**, *18*, 242-250.

新型柔性电极在多菌灵电化学传感中的应用研究

陈莉珂, 甘甜*

信阳师范学院 化学化工学院, 信阳, 464000

* E-mail: gantianxynu@163.com

摘要

柔性石墨烯电子产品正迅速获得人们的关注, 但油墨制备、油墨印刷和打印后退火过程阻碍了它的广泛应用。¹2014 年, James M. Tour 团队发现了激光诱导石墨烯 (laser-induced graphene, 简称 LIG)。具体制备方法是在大气环境条件下, 用 CO₂ 红外激光在 PI 衬底上进行扫描, 激光为 PI 衬底提供了局域高能量, 由于激光辐照引起的光热效应使得 C=O 和 N-C 键断裂, 剩余的碳原子进行重组, 最后生成的黑色物质被称为 LIG。² 本文以 PI 为原材料制备激光诱导石墨烯电极 (LIGE, 图 1 内插图), 并以单原子 Mg-氮-碳催化剂 (MgNC) 和多孔碳@N 掺杂多孔碳 (PC@NPC) 一维中空纳米线为增敏材料构建高灵敏检测多菌灵的电化学传感器 (图 1)。对测定条件进行优化后, 该传感器检测多菌灵的线性范围较宽, 检出限较低。此外, 该修饰电极具有良好的选择性, 可用于实际样品中多菌灵的测定。

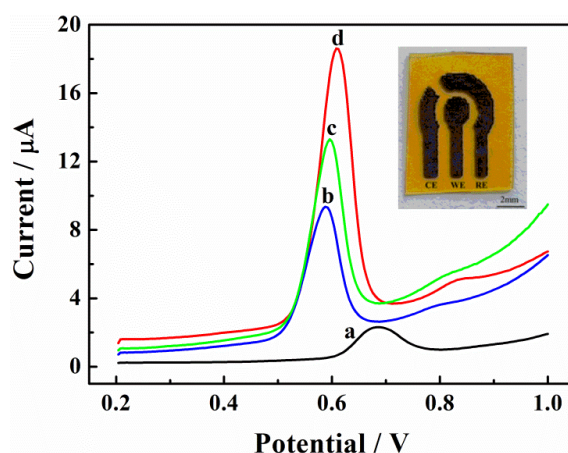


图 1 pH 2.36 B-R 溶液中 25 μM 多菌灵在 LIGE (a)、MgNC/LIGE (b)、PC@NPC/LIGE (c) 和 MgNC/PC@NPC/LIGE (c) 上的 DPV 图。内插图为单片 LIGE 的照片

关键词: 激光诱导石墨烯电极, 多菌灵, 电化学传感

参考文献

- [1] Garland, N.T.; McIlmore, E.S.; Cavallaro, N.D. Smith, E.A. *ACS. Appl. Mater., Int.* **2018**, *10*, 1.
- [2] Lin, J.; Peng, Z.W.; Liu, Y.Y.; Ruiz-Zepeda, F.; Ye, R.Q.; Samuel, E.L.G.; Yacaman, M.J.; Yakobson, B.I.; Tour, J.M. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5714.

基于双发射荧光碳点的比率型汞离子传感策略

何梦媛*, 寇利鑫, 郑波

信阳师范学院 化学化工学院, 信阳, 464000

*E-mail: myhe@xynu.edu.cn

摘要

荧光碳点 (Cdots) 以其优异的光学性能、良好的生物相容性及低毒性等优点在分析传感、荧光成像等领域得到广泛应用。¹ 大部分荧光碳点以单一发射波长作为检测信号, 容易受到激发光源、测量环境及探针浓度等外界因素的影响, 而比率型荧光传感器利用两个不同波长的荧光强度比值的变化情况进行检测, 可以有效克服上述干扰, 提高检测结果的准确度。^{2,3} 本文中, 我们将采用以柠檬酸和尿素作为原料, 采用热溶剂法制备了双发射 (466 nm 和 630 nm) 荧光碳点。Hg²⁺ 可以选择性的猝灭 630 nm 处的荧光, 而基本不影响 466 nm 处的荧光强度, 根据二者荧光强度比值的变化情况可以实现 Hg²⁺ 的检测, 线性范围为 0.5-50 μM。该方法对 Hg²⁺ 的具有优良的选择性, 有望应用于实际样本中重金属离子的检测。

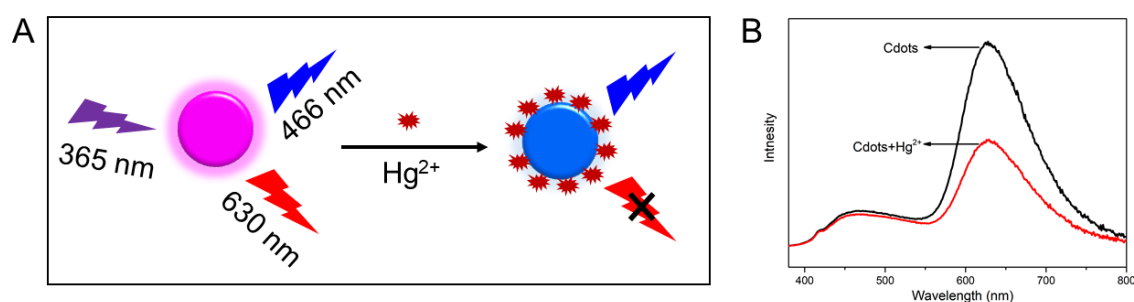


图 1 (A) 双发射荧光碳点检测 Hg²⁺机理图; (B) 双发射荧光碳点加入 Hg²⁺前后的荧光光谱图

关键词: 碳点, 双发射, 比率型, 汞离子

参考文献

- [1] Ji, C.Y.; Zhou, Y.Q.; Leblanc R.M.; Peng, Z.L. *ACS Sensors*, **2020**, 5(9): 2724-2741.
- [2] Gui, R.J.; Jin, H.; Bu, X.N.; Fu, Y.X.; Wang, Z.H.; Liu, Q.Y. *Coordination Chemistry Reviews*, **2019**, 383: 82-103.
- [3] Song, W.; Duan, W.X.; Liu, Y.H.; Ye, Z.J.; Chen, Y.L.; Chen, H.L.; Qi, S.D.; Wu, J.; Liu, D.; Xiao, L.H.; Ren, C.L.; Chen, X.G. *Analytical Chemistry*, **2017**, 89(24): 13626-13633.

基于 G4/hemin 模拟酶构建超灵敏无标记光电化学适配体传感器

王寒潇, 李改平, 冶保献, 邹丽娜*

郑州大学, 化学学院, 郑州, 450001

E-mail: zoulina@zzu.edu.cn

摘要

G-四链体/hemin (G4/hemin) 是一种 DNAzyme, 具有较高的过氧化物模拟酶活性。在 H_2O_2 的存在下, 其可催化 4-氯-1-萘酚 (4-CN) 的氧化生成苯并 4-氯己二烯酮 (4-CD) 沉淀。产生的不溶物 4-CD 会严重阻碍电子转移, 导致光电流信号明显猝灭, 可轻松实现在电极表面免标记的信号放大。本工作以 $Au NPs@SIS-GR$ 为光电活性材料, 将其滴涂到电极表面得到较大的初始光电信号后。通过 Au-S 将捕获 DNA S1 固定到电极表面, 以链置换反应将一定量的目标物氨苄青霉素 (AMP) 转化为可以与 S1 杂交的引物链 P1。P1 可在末端脱氧核酸转移酶 (TdT) 的作用下形成大量且随机排列的富 G 序列, 随后与 hemin 形成过氧化物模拟酶 DNAzyme, 催化 4-CN 生成不溶性的 4-CD, 在电极表面形成一个绝缘层抑制光电流。该光电适配体传感器稳定性好、灵敏度高, 可用于 AMP 的定量分析, 线性范围为 10 fM – 30 nM, 检出限为 4.97 fM。

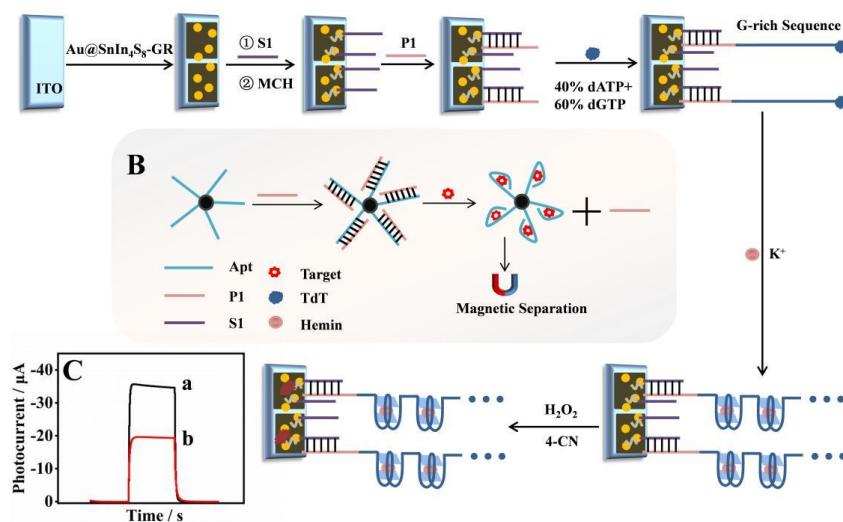


图 1 光电适配体传感器检测 AMP 示意图

关键词: G4/hemin; 光电传感器; 适配体; 氨苄青霉素

参考文献

- [1] Wang Z Y, Zhao J, Bao J C, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(1): 827-833.
- [2] Xu M D, Gao Z Q, Wei Q H, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2015**, 74: 1-7

MOFs 基纳米酶的合成及在人血清磷酸盐检测中的应用研究

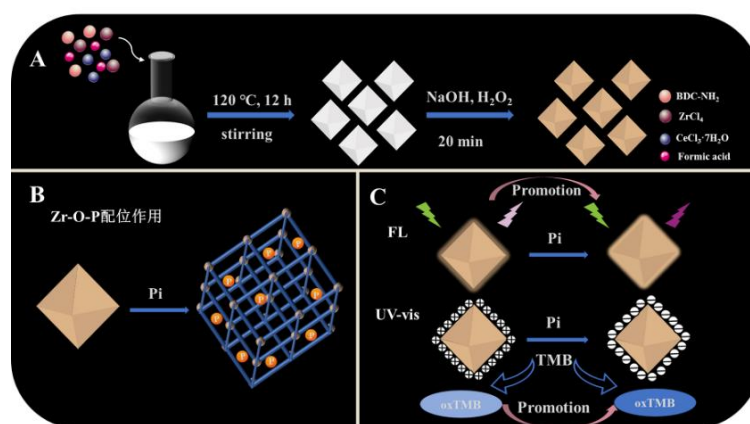
解明月 赵迪 孟红敏* 李朝辉*

郑州大学 化学学院, 郑州 450001

*Email: hmmeng2017@zzu.edu.cn; zhaohui.li@zzu.edu.cn

摘要

基于金属有机框架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 的纳米酶因具有尺寸和孔径可调、易功能化修饰及金属活性位点丰富等优点而在生物分析、催化及肿瘤治疗等领域得到广泛关注。¹ 然而, 现阶段虽然已经制备了多种基于 MOFs 的纳米酶, 但发展活性高、稳定性强的 MOFs 纳米酶仍具有很大挑战。UiO-66(Zr) 是一类高稳定性 MOFs,² 但其纳米酶活性却很低。本文采用金属中心调控策略, 通过溶剂热法合成了 UiO-66 (Zr, Ce)-NH₂ 双金属 MOFs, 实现了对类氧化酶活性的可控调节。在该工作中, Ce⁴⁺ 的引入赋予了 UiO-66 更高的类氧化酶活性, 而 Zr⁴⁺ 不仅增加了双金属 MOFs 的稳定性还提高了其氧化活性和反应动力学;³ 此外, 由于配体中-NH₂ 的引入, 使得 UiO-66 (Zr, Ce)-NH₂ 在 435 nm 处有较强的荧光发射。为了进一步探究其在生物分析中的应用潜力, 本工作选取小分子尿毒症毒素-磷酸盐为研究对象, 基于 Zr-O-P 之间的特异性配位作用实现了对磷酸盐的高灵敏、高特异性检测。



关键词: 金属有机框架, 模拟酶, 磷酸盐, 特异性检测

参考文献

- [1] Ma, L.; Jiang, F.; Fan, X.; Wang, L.; He, C.; Zhou, M.; Li, S.; Luo, H.; Cheng, C.; Qiu, L. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (49), 2003065.
- [2] Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13850-13851.
- [3] Ronda-Lloret, M.; Pellicer-Carreño, I.; Grau-Atienza, A.; Boada, R.; Diaz-Moreno, S.; Narciso-Romero, J.; Serrano-Ruiz, J. C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Ramos-Fernandez, E. V. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (29), 2102582.

基于内滤效应的二硫化钨量子点检测碱性磷酸酶活性的荧光传感器

王炜霞, 翟芷瑶, 马得苗, 葛佳*, 孟红敏, 朱倩倩, 李朝辉*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

*Email: jiage@zzu.edu.cn; zhaohui.li@zzu.edu.cn

摘要

碱性磷酸酶(ALP)作为一种重要的信号转导酶, 其水平的异常与许多病理过程密切相关, 目前, ALP 已被认为是许多人类疾病诊断的关键生物标志物之一, 如骨病、乳腺癌、前列腺癌、肝功能障碍、代谢综合征等。二硫化钨量子点(WS_2 QDs)是一类具有类似石墨烯独特二维结构的过渡金属二硫化物纳米材料, 具有量子产率高和易功能化等优点, 而且由于无重金属离子表现出良好的生物相容性, 现已广泛用作催化剂、荧光探针等。在存在 ALP 的情况下, 对硝基苯基磷酸酯(PNPP)被催化水解为 p-硝基苯酚(PNP)。由于 PNPP 的吸收光谱与 WS_2 QDs 的发射光谱很好地重叠, 因此 WS_2 QDs 的荧光通过内部滤光作用而减弱。在这项工作中, 基于 p-硝基苯酚对 WS_2 QDs 荧光的内部过滤作用, 开发了一种简单而灵敏的测定碱性磷酸酶(ALP)的新方法, 其检测限低至 0.005 U/L 。此外, 开发的传感方法已成功应用于研究血清样品中的 ALP 抑制剂和 ALP 测定。

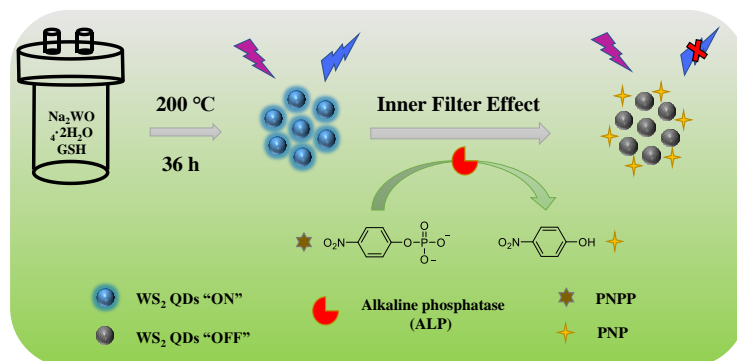


图 1. 基于内滤效应的二硫化钨量子点选择性检测灵敏碱性磷酸酶活性的原理示意图

关键词: 二硫化钨量子点, 碱性磷酸酶, 荧光传感器

参考文献

- [1] Han, Y. X.; Chen, J.; Li, Z.; Chen, H. L.; Qiu, H. D. *Biosensors and Bioelectronics* **2020**, *148*, 111811.
- [2] Yan, Y. H.; Zhang, C. L.; Gu, W.; Ding, C. P.; Li, X. C.; Xian, Y. Z. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 12170.
- [3] Dong, H.; Tang, S.; Hao, Y.; Yu, H.; Dai, W.; Zhao, G.; Cao, Y.; Lu, H.; Zhang, X.; Ju, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 3107-3114.

基于电子媒介体的石墨烯杂化生物膜用于微生物燃料电池

阳极的研究

樊孝奇, 周云, 王雨欣, 宋荣斌*, 李朝辉*

郑州大学 化学学院 (绿色催化中心), 郑州, 450001

* E-mail: rbsong@zzu.edu.cn; zhaohui.li@zzu.edu.cn

摘要

微生物燃料电池 (MFC) 因其在生物发电和环境修复领域的具有广阔的应用潜能。¹然而, 较低的性能仍然是限制 MFC 实际应用的主要瓶颈。²构建高效的杂交生物膜提高其性能的有效途径之一。³在这项工作中, 我们开发了一种基于双功能电子媒介体 (Mediator) 的还原氧化石墨烯/细菌 (G/M/B) 杂化生物膜, 并将其用作 MFC 的阳极。该电子媒介体带有正电荷, 可以促进带负电的细菌与带负电的氧化石墨烯之间的相互作用, 从而增加杂化生物膜内的细菌负载量。同时, 该电子媒介体还具有适宜的氧化还原电位, 可以充当电子梭, 使团聚体内部细菌产生的电子能够得到有效传递, 进一步提高杂化生物膜内的胞外电子转移效率 (图 1)。实验结果表明, 配备 G-M-B 杂化生物膜阳极的 MFC 获得了高达 $2237.0 \pm 67.3 \text{ mW/m}^2$ 的最大功率密度, 远高于天然细菌生物膜阳极 ($305.9 \pm 5.9 \text{ mW/m}^2$)。

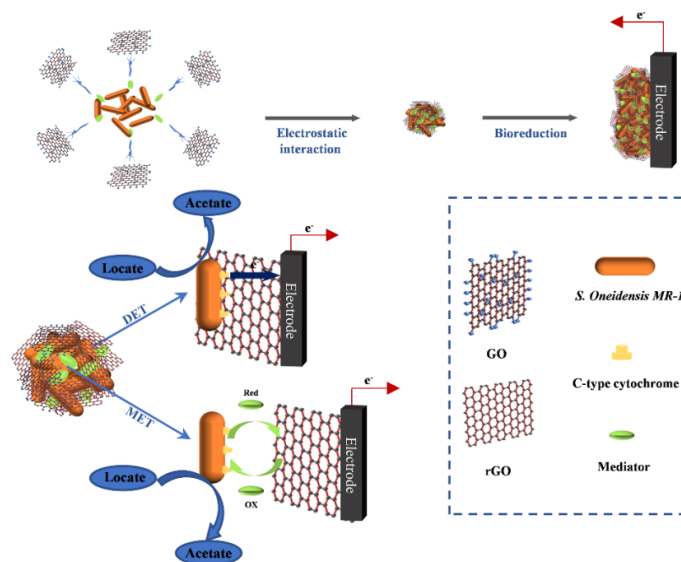


图 1 基于电子媒介体的石墨烯杂化生物膜的构建及电子传递机制示意图。

关键词: 微生物燃料电池, 杂交生物膜, 电子媒介体, 生物负载量, 胞外电子转移

参考文献

- [1] Logan, B.E.; Rabaey K. *Sci.* **2012**, *337*, 686.
- [2] Mukherjee, M.; Zaiden, N.; Teng A.; Hu, Y.-D.; Cao, B. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2020**, *59*, 84.
- [3] Lin, T.; Ding, W.-Q.; Sun, L.-M.; Wang, L.; Liu, C.-G.; Song, H.; *Nano Energy* **2018**, *50*, 639.

基于半导体聚合物的比率型纳米探针用于 H₂S 生物传感

王星, 赵迪, 贺雅婷, 孟红敏*, 李朝辉*

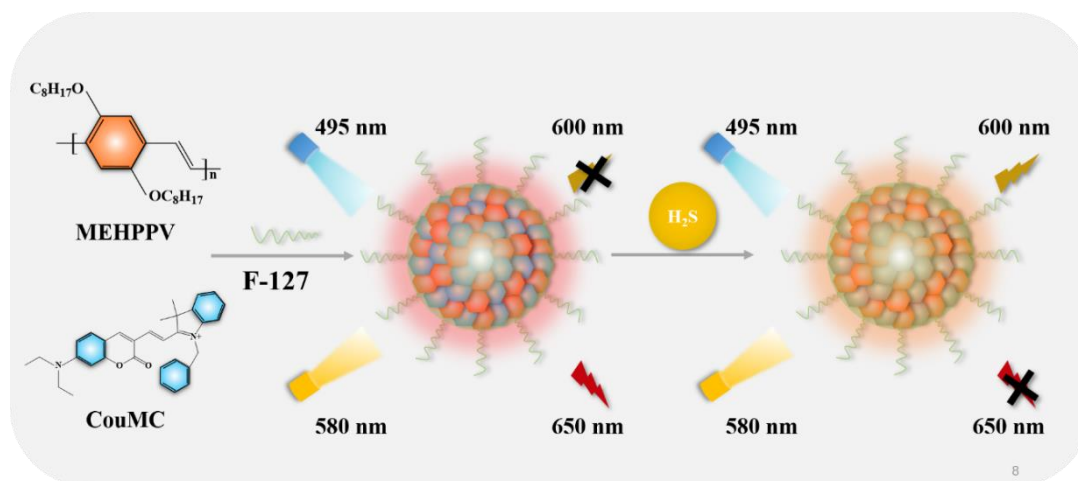
郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* Email: hmmeng2017@zzu.edu.cn; zhaohui.li@zzu.edu.cn

摘要

基于半导体聚合物的纳米粒子是由疏水性的半导体聚合物通过共沉淀法制备, 并能均匀分散在水溶液中的一种新型纳米材料。由于其合成简单, 同时具有较好的光稳定性、高生物相容性和易降解性、较高的量子产率以及表面易改性等优点, 近年来在生物传感、细胞成像、药物递送等方面得到广泛关注。¹H₂S 是一种高活性的信号分子, 在多种生理功能中发挥重要作用。H₂S 浓度、组织分布异常与多种疾病(如肝脏炎症、高血压、糖尿病和癌症)密切相关。²虽然已经开发了多种 H₂S 检测探针,³但由于激发光源和光漂白效应引起的干扰, 容易导致假阳性结果。本工作以 H₂S 为研究模型, 以半导体聚合物纳米颗粒为发光单元, 以有机小分子探针为识别单元构建了一种比率型的荧光纳米探针。该探针对 H₂S 检测展现出优良的选择性和较高的可信度, 检测下限为 15.89 μM。该策略也为开发其他生物活性分子的荧光比率型探针开辟了新途径。

关键词: 半导体聚合物, H₂S, 比率型纳米探针



参考文献

- [1] Teng, L.; Han, X.; Liu, Y.; Lu, C.; Yin, B.; Huan, S.; Yin, X.; Zhang, X.; Song, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26142.
- [2] Wu, D.; Si, W.; Wang, M.; Lv, S.; Ji, A.; Li, Y. *Nitric Oxide* **2015**, *50*, 38.
- [3] a) Dou, K.; Fan, C.; Feng, W.; Kong, Y.; Xiang, Y.; Wang, Z.; Liu, Z. *CCS Chem* **2021**, *3*, 3567.
b) Montoya, L. A.; Pluth, M. D. *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 5769.

多金属掺杂铈基纳米酶的合成及其在检测食品中亚硝酸盐的应用研究

魏思敏, 王宁宁*, 李朝辉*
郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* E-mail: ningningwang@zzu.edu.cn; zhaohui.li@zzu.edu.cn

摘要

二氧化铈 (CeO_2) 是一种重要的纳米酶, 具有过氧化物酶, 氧化物酶, 碱性磷酸酶等多种酶活性, 它的催化性能主要来自于其表面同时存在的 Ce(III)/Ce(IV) 以及补偿性的氧空位。但是纯 CeO_2 纳米酶催化活性低不能够满足实际应用中的需要, 针对这一问题目前已有文献报道,¹⁻³ 通过金属掺杂可以提高 Ce(III)/Ce(IV) 比例, 增加氧空位浓度, 提高氧迁移率进而实现对 CeO_2 纳米酶活性调控。基于此, 本文报道一种多金属掺杂的二氧化铈纳米酶的合成及其在食品检测中的应用。通过低温水热法合成的锰、镱、铒共掺杂的二氧化铈纳米酶相较于单纯二氧化铈其氧化物酶活性显著提高, 在无过氧化氢条件下可以更大程度氧化 TMB, 氧化态 TMB(TMBox)可以进一步与亚硝酸盐发生重氮化反应, 从而实现对食品中亚硝酸盐的检测。

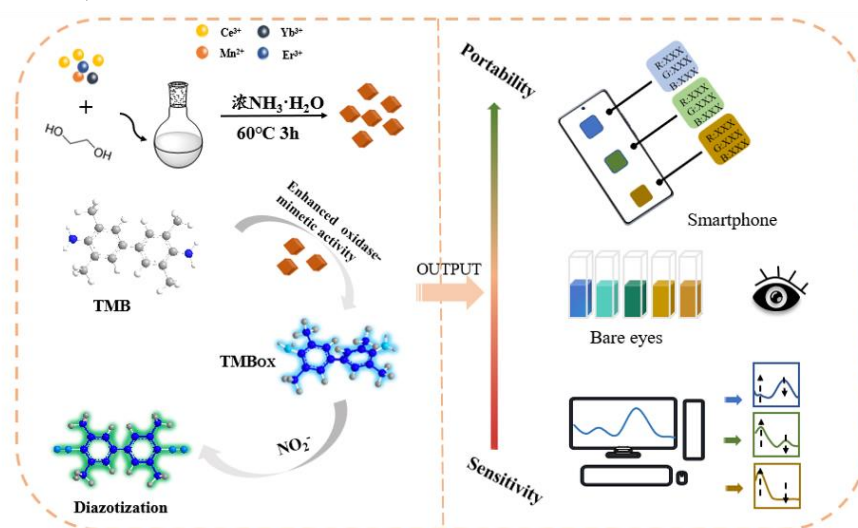


图 1 多金属掺杂二氧化铈纳米酶用于亚硝酸盐检测原理图

关键词: 二氧化铈, 纳米酶, 亚硝酸盐

参考文献

- [1] Li, Y.; Li, Y.; Wang, H.; Liu, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (12), 13968-13977.
- [2] Yang, Z.-H.; Ren, S.; Zhuo, Y.; Yuan, R.; Chai, Y.-Q. *Anal. Chem.* **2017**, *89* (24), 13349-13356.
- [3] Zhang, S.; Liu, Y.; Sun, S.; Wang, J.; Li, Q.; Yan, R.; Gao, Y.; Liu, H.; Liu, S.; Hao, W.; Dai, H.; Liu, C.; Sun, Y.; Long, W.; Mu, X.; Zhang, X.-D. *Theranostics* **2021**, *11* (6), 2806-2821.

石墨烯量子点敏化的高发射上转换纳米传感器用于面粉中偶氮二甲酰胺的高灵敏检测

酰胺的高灵敏检测

杨雅晴, 王宁宁*, 李朝辉*
郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* E-mail: ningningwang@zzu.edu.cn; zhaohui.li@zzu.edu.cn

摘要

面粉中的偶氮二甲酰胺 (ADA) 易分解为氨基脒和联二脒, 具有较强的毒性和致癌性。^{1,2} 荧光法具有响应快、可视化等优点, 是实时检测的有力工具。³ 然而, 背景干扰限制了其在生物传感中的应用。⁴ 基于此, 本文设计了一种基于高发射上转换发光的纳米传感器用于 ADA 的高灵敏检测。通过石墨烯量子点 (GQDs) 的咪唑基团与上转换纳米颗粒 (UCNPs) 的镧系元素的配位作用合成高发射的 GQD-UCNPs 纳米材料。此外, Cu^{2+} 可以与 GQDs 表面的氨基配位, 并通过能量转移猝灭 GQD-UCNPs 的发射。GSH 可以还原 Cu^{2+} 使 GQD-UCNPs 的发射恢复。但在加入 ADA 后, ADA 可以氧化 GSH, 使 GSH 失去还原 Cu^{2+} 的能力, 进而改变 GQD-UCNPs 的发射强度。在 $0.1 \mu\text{M}$ - $1 \mu\text{M}$ 范围内, GQD-UCNPs 的发射强度与 ADA 浓度呈良好的线性关系, 检出限为 $0.055 \mu\text{M}$ 。此外, 在加标后的样品中, 回收率在 90-103% 之间, 表明该纳米传感器具有实际应用价值。

关键词: 上转换纳米颗粒; 偶氮二甲酰胺; 石墨烯量子点

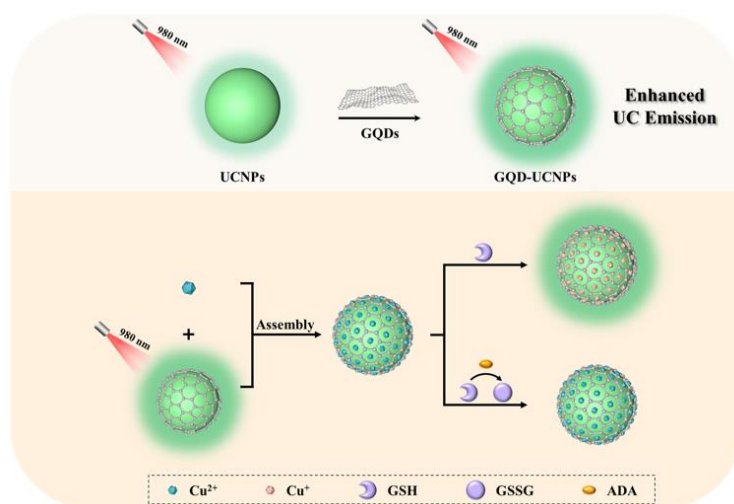


图 1 用于 ADA 检测的上转换纳米传感器原理图

参考文献

- [1] Chen, Z.; Chen, L.; Lin, L.; Wu, Y.; Fu, F. *ACS Sens.* **2018**, 3 (10), 2145–2151.
- [2] Liu, T.; Chen, S.; Ruan, K.; Zhang, S.; He, K.; Li, J.; Chen, M.; Yin, J.; Sun, M.; Wang, X.; Wang, Y.; Lu, Z.; Rao, H. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, 426, 128091.
- [3] Chen, J.; Wang, M.; Su, X. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, 296, 126643.
- [4] Zhu, J.; Shen, J.; Hu, B.; Yang, L.; Jiang, C. *Anal. Chem.* **2022**, 94 (2), 1126–1134.

苯并双噻唑-葫芦[8]脲类氧化酶的制备及其高效光控杀菌

武姣, 孙远强, 屈凌波, 杨冉*, 李朝辉*

郑州大学, 化学学院, 郑州, 450000

*Email: yangran@zzu.edu.cn; zhaohui.li@zzu.edu.cn

摘要

¹光控类氧化酶在对抗细菌方面有着巨大的应用潜力。²然而, 目前的光控纳米酶在活性氧 (ROS) 产量、可见光吸收能力、ROS 有效作用距离等方面存在不足, 使抗菌效果受到限制。³本工作通过自组装的策略合成了一种高活性苯并双噻唑-葫芦[8]脲 (1-CB[8]) 类氧化纳米酶。该纳米酶在 2.5 μ M 可见光照射 1 分钟即可产生大量 ROS, 杀死 100% 金黄色葡萄球菌和 70% 的大肠杆菌。同时该复合纳米酶具有较低的细胞毒性, 且抗菌过程不需要额外添加过氧化氢。本工作为新型高催化活性、无毒类氧化酶的构建提供了参考和依据。

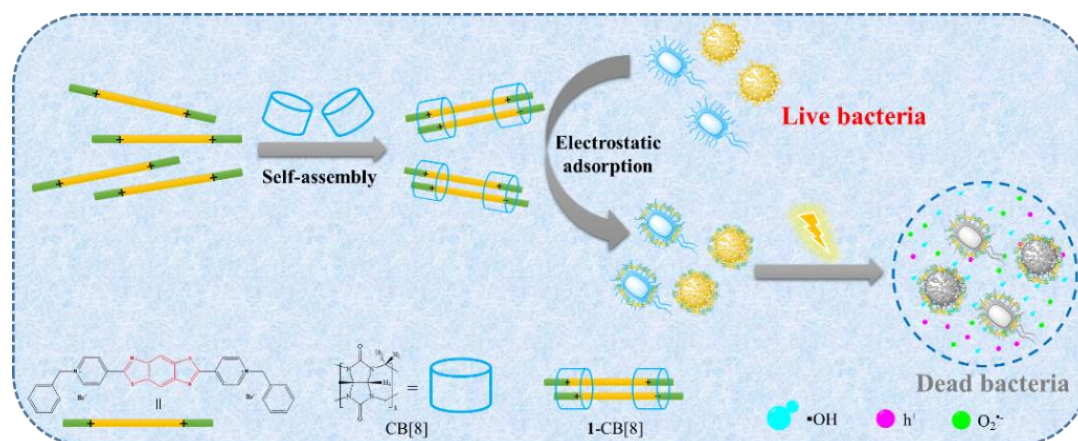


图 1 1-CB[8]的制备流程图及其在光控抗菌中的应用

关键词: 光控纳米酶, 1-CB[8], 抗菌

参考文献

- [1] G.-P. Yang, X.-L. Meng, S.-J. Xiao, Q.-Q. Zheng, Q.-G. Tan, R.-P. Liang, L. Zhang, P. Zhang and J.-D. Qiu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14, 28289-28300.
- [2] M. Chen, J. Zhang, J. Qi, R. Dong, H. Liu, D. Wu, H. Shao and X. Jiang, *ACS Nano*, **2022**, 16, 7732-7744.
- [3] B. Tang, W. Xu, J.-F. Xu and X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, anie. 202100185.

基于荧光碳点的光气实时监测与脱毒试纸条

张杰, 李莹莹, 孙远强, 杨冉, 李朝辉*, 屈凌波*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* Email: zhaohui.li@zzu.edu.cn; qulignbo@zzu.edu.cn

摘要

光气的现场快速检测对于光气的工业生产生产和保护公众安全具有重要意义。¹ 本文基于光气与苯胺的特异性识别反应, 以 4-(4-氨基苯基)硫代吗啉-1,1-二氧化物为前体, 制备了对光气具有灵敏快速响应的碳点, 并通过聚丙烯熔喷布的负载作用, 制备了光气检测试纸条, 该试纸条不仅可以实现光气的实时快速(1 min)高灵敏(2 ppm)可视化检测, 而且对光气具有较大容量的吸附清除作用(图 1)。本研究对于光气的实时监测和脱毒提供了新的方法策略。

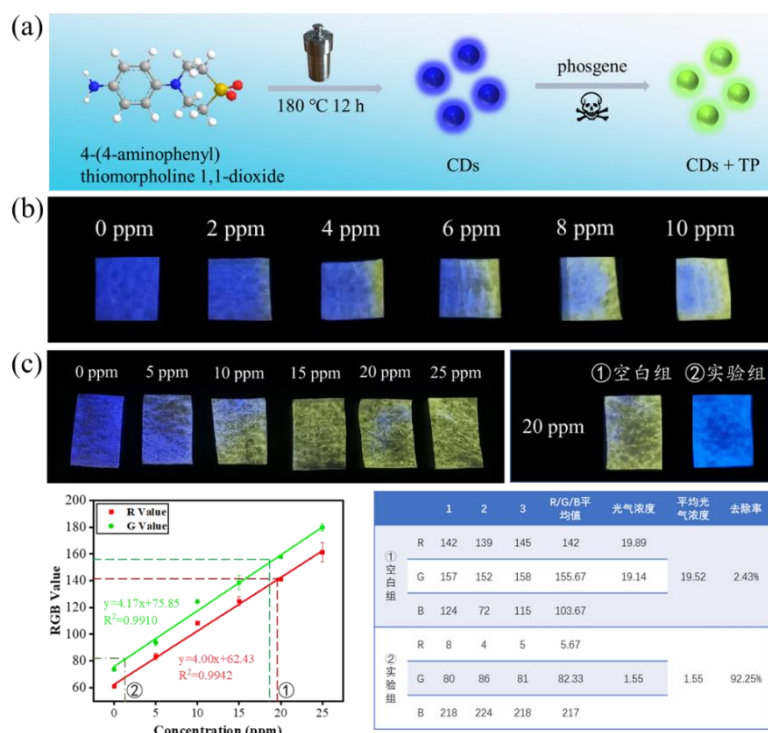


图 1.(a)碳点的制备及其应用示意图。(b)碳点/聚丙烯熔喷布用于光气的检测。(c) 碳点/聚丙烯熔喷布对 20 ppm 光气的去除。

关键词: 碳点, 光气, 实时检测, 脱毒

参考文献

1. Babad, H. & Zeiler, A. G. Chemistry of phosgene. *Chem. Rev.* **1973**, 73, 75-91.

荧光碳点检测珠的构建及其在快速循环检测鱼肉中孔雀石绿的应用

蔡硕, 李金泉, 孙朋娟, 李朝辉, 杨冉*, 屈凌波*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

*Email: yangran@zzu.edu.cn; qulingbo@zzu.edu.cn

摘要

孔雀石绿是一种高效低廉且被广泛使用的水产养殖抑菌剂,^[1-3]但其会对人体造成不可逆的伤害。构建便携、准确且快速的孔雀石绿快速检测方法和技术具有重要意义。本文中,我们基于孔雀石绿对制备碳点的内滤光吸收效应以及亚硫酸氢钠与孔雀石绿的特异性亲核加成反应,建立了特异、超灵敏、可循环使用的荧光快速检测方法。同时结合吸水微球的探针吸附固载,设计了可回收再利用的荧光检测珠,结合手机 RGB 颜色分析系统,构建了基于荧光碳点检测珠的孔雀石绿高灵敏可视化准确检测方法和技术,为新型便捷快检器件的设计提供了新的思路和策略。

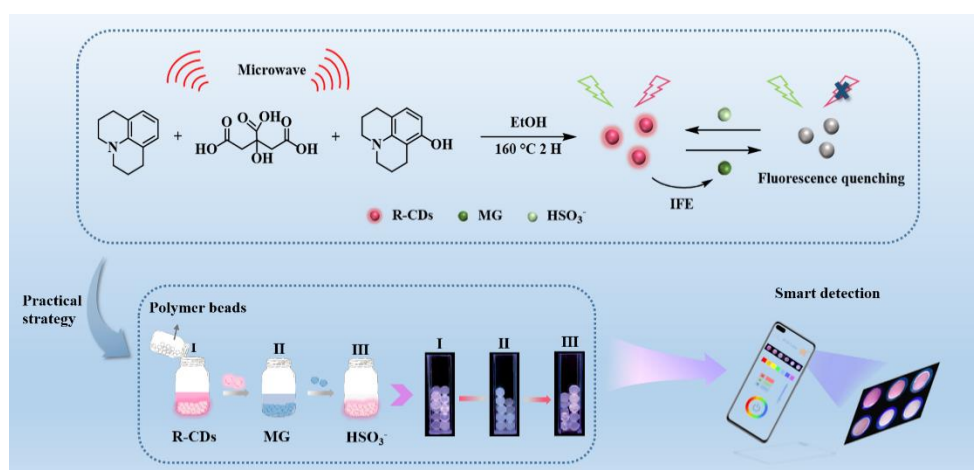


图 1 荧光碳点的合成及其检测孔雀石绿的示意图

关键词: 荧光碳点, 孔雀石绿, 循环检测, 检测珠

参考文献

- [1] Yang, M.; Wang, C.; Wei, Y.; Liu, C.; Lei, F.; Zhao, X.; Li, Z.; Zhang, C.; Yu, J. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2022**, 352, 131056.
- [2] Wu, J.; Jing, X.; Liu, Y.; Zhao, L.; Ji, X.; Fu, H.; Zhang, B.; Zhang, Y.; Wang, S. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2022**, 361, 131748.
- [3] Wang, Y.; Liao, K.; Huang, X.; Yuan, D. *Anal. Methods* **2015**, 7 (19), 8138–8145.

新型高选择即时响应汞离子荧光探针的设计构建及分析应用

代秀秀, 孙远强*, 李朝辉, 杨冉, 屈凌波*

* Email: sunyq@zzu.edu.cn; qulignbo@zzu.edu.cn

摘要

[1]如何实现汞离子的高灵敏、高选择检测是高毒性汞离子监测领域需要解决的关键问题。[2]基于硫代缩醛或缩酮的脱保护反应是实现汞离子高选择识别的重要策略,引起了大家的广泛关注。[3]然而该反应存在速度慢,难以实现快速实时的检测。本文中,我们首次提出将硫代缩醛或缩酮的硫原子换成氧原子的探针设计策略(图1),获得了高灵敏、高选择 and 即时反应的汞离子荧光探针,为优异性能汞离子荧光探针的设计提供了新的设计活性位点和策略。

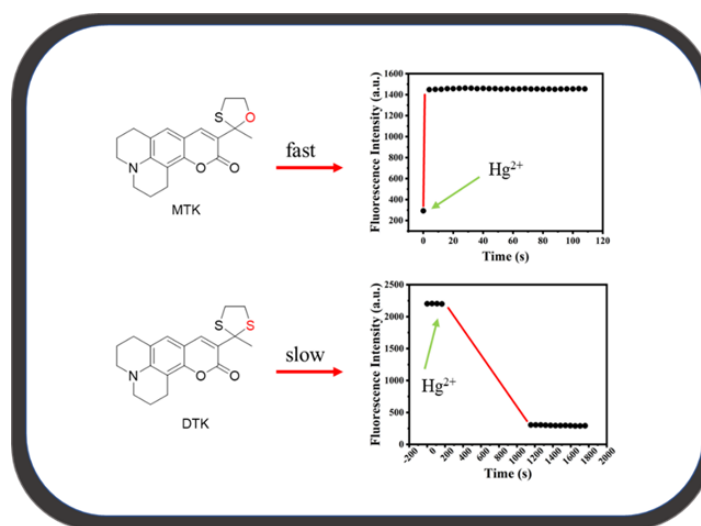


图1 探针分子微妙结构的变化检测汞离子的示意图

关键词: 荧光探针, 脱保护反应, 微妙结构变化, 超快速检测, 汞离子

参考文献

- [1] Y. Guo, Y. Sun, Z. Li, S. Feng, R. Yang, L. Qu, *Journal of Hazardous Materials*. **2022**, 423, 127242. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127242>.
- [2] S.-L. Pan, K. Li, L.-L. Li, M.-Y. Li, L. Shi, Y.-H. Liu, X.-Q. Yu, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 4955-4958. <https://doi.org/10.1039/C8CC01031E>.
- [3] S. Erdemir, S. Malkondu, *Food Chemistry*. **2022**, 376, 131951. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131951>.

基于多级质谱的碎片离子对应用于二糖异构体的快速鉴定

陈芳雅, 张蒙, 马姗姗, 于丹丹, 赵无垠, 袁航*, 张书胜*

郑州大学, 化学学院, 郑州, 450001

*Email: hangyuan@zzu.edu.cn, zsszz@126.com

摘要

碳水化合物在自然界的生物生命过程中发挥了重要作用。二糖作为寡糖的最小组成单元, 在单糖组成、连接模式和异头构型方面的结构存在细微差异, 从而导致了二糖的生物功能多样化。¹ 因此, 发展快速区分鉴定二糖异构体的方法对于寡糖的结构解析具有非常重要的意义。² 本文中, 我们将以 1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮(PMP)与二糖的衍生产物在质谱上的加氢峰为目标, 通过多级质谱对 16 种二糖异构体的多级质谱碎片进行分析, 发现二糖异构体的结构不同, 产生的碎片离子类型及相应的碎片质谱峰强度也不同。结合统计学数据分析方法 PCA 和 OPLS-DA, 筛选出相应的 3 对离子对, 可以直观高效地实现 16 种二糖异构体快速区分。

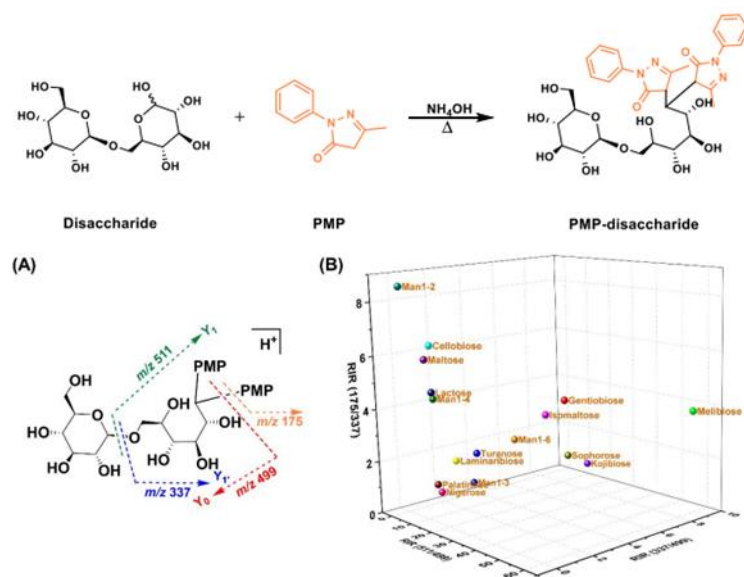


图 1 三对碎片离子对用于二糖异构体的快速区分

关键词: 吡唑啉酮试剂, 二糖异构体, 衍生化, 多级质谱

参考文献

- [1] Crotti, S., Menicatti, M., Pallecchi, M., Bartolucci, G. *Mass Spectrom. Rev.*, **2021**, 21757.
- [2] Galermo, A. G., Nandita, E., Barboza, M., Amicucci, M. J., Vo, T.-T. T., Lebrilla, C. B. *Anal. Chem.*, **2018**, 90, 13073.

杯吡啶毛细管整体柱的制备及色谱性能研究

郭云¹, 代书宇¹, 谢正坤^{1,2}, 赵无垠^{1,2}, 张文芬^{1,2*}, 张书胜^{1,2*}

¹ 郑州大学, 化学学院, 郑州, 450001

² 郑州大学 现代分析与基因测序中心, 郑州, 450001

*Email: zhangwenfen1998@126.com; zsszz@126.com

摘要

杯杂芳烃是超分子化学中新一代的大环主体分子的代表, 具有可调的空腔结构、特异的识别能力和丰富的吸附亲和性。然而, 现有的杯杂芳烃色谱柱很难同时具备高选择性和高稳定性, 而且制备过程十分耗时繁琐。本文通过简单的烯烃加成反应成功制备了一种杯吡啶整体柱。该整体柱具有杯吡啶的选择识别性能, 表现出良好的分离效率高和高的色谱选择性。采用扫描电镜、X 射线光电子能谱等分析手段对整体柱的物理化学结构和性能进行了表征。色谱评价结果表明, 杯杂芳烃与不同性质的靶标物可引发疏水相互作用、 π - π 相互作用、氢键、电荷转移相互作用和包结作用等多重相互作用力, 由此保证了整体柱良好的色谱分离行为。此外, 分析物在杯吡啶整体柱上的最高柱效为 62368 塔板/米, 6 个月连续进样得到的烷基苯的保留时间的 RSDs 均小于 5.63%。杯吡啶整体柱在实际样品中有害成分分析中展现出了优异的分​​离能力, 为高效电色谱分离提供了良好的应用前景。

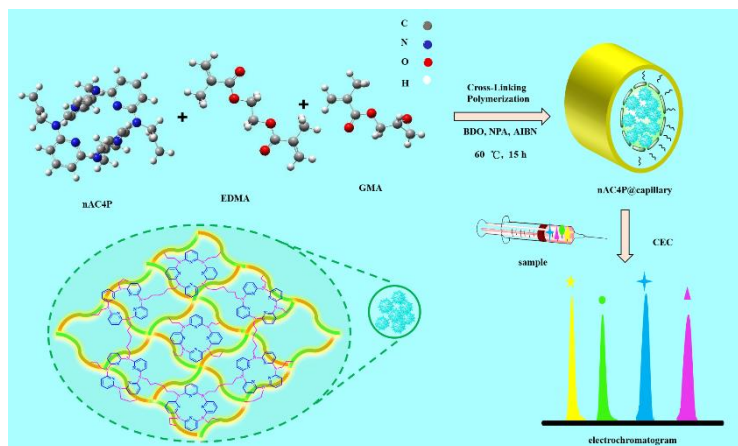


图 1 杯吡啶整体柱的制备流程图

关键词: 毛细管电色谱, 整体毛细管柱, 杯吡啶, 多重相互作用

参考文献

- [1] Ghamat, S. N., Talebpour, Z., Mehdi, A. *Trends Anal. Chem.*, **2019**, 118, 556-573.
- [2] Zhang, E. X., Wang, D. X., Huang, Z. T., Wang, M. X. *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 8595-8603.

反蛋白石光子晶体水凝胶快速测定水中多环芳烃应用研究

黄云欢¹, 宋琛琛¹, 罗亚珂¹, 于阿娟¹, 张书胜^{1,2}, 赵无垠^{1,2*}

¹ 郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

² 郑州大学 现代分析与基因测序中心, 郑州, 450001

*E-mail: zsszz@126.com zhaowuduo@163.com

摘要

多环芳烃 (PAHs) 作为一种持久性有害污染物, 其化学结构稳定, 生物利用率低, 普遍存在于环境中。此外, 多环芳烃可通过食物链进入人体并积累, 增加人体各种器官 (如肾脏、肺、胃、胰腺和皮肤) 发生癌变的风险¹。因此, 多环芳烃的测定及去除引起广大科研工作者的关注。基于我们课题组在光子晶体研究的系列工作, 本研究将开发一种测定水中多环芳烃的高效分析检测技术^{2,3}。通过二氧化硅纳米颗粒自组装得到排列有序的光子晶体, 加入丙烯酰胺和 N-(3-氨丙基) 甲基丙烯酰胺盐酸盐等组分经固化可得到光子晶体水凝胶。将二氧化硅纳米颗粒去除则得到高度有序的反蛋白石结构光子晶体水凝胶, 可通过颜色变化及反射光谱的变化测定水中多环芳烃的含量 (图 1)。反蛋白石结构光子晶体水凝胶具有比表面积大、孔径均匀、热稳定性和机械稳定性, 通过此法测定水中多环芳烃具有线性范围宽、颜色变化快、检测限低、响应时间短等优点, 在环境有机污染物检测方面具有极大应用潜力和价值。

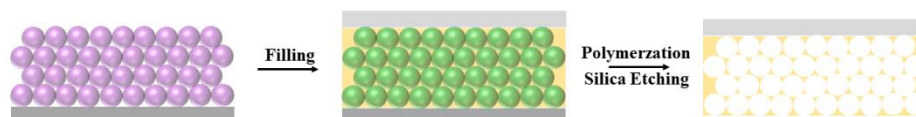


图 1 制备反蛋白石光子晶体水凝胶的示意图

关键词: 反蛋白石结构, 光子晶体, 多环芳烃, 水凝胶

参考文献

- [1] Pathak, S.; Sakhiya, A.S.; Anand,A.; Pant, K.K.; Kaushal, P. *J. Water Process. Eng.* **2022**, 47, 102674.
- [2] Chen,H.; Song, C.-C.; Peng, Z.-F.; Mao, J.; Zhang, Y.-H.; Chen,S.; Zhang, W.-F.; Zhang, S.-S.; Zhao, W.-D.; Ouyang, G.-F. *Adv. Mater. Interfaces.* **2022**, 9, 2102178.
- [3] Balati, A.; Shahbazi, A.; Amini, M.M.; Hashemi, S.H. *J. Water Reuse Desalination.* **2015**, 5, 50.

富氮多孔有机聚合物功能化固相微萃取探针的制备及其在生物样本

中甲基苯丙胺检测中的应用研究

裴晓丹¹, 张路源¹, 王源成², 赵无垠³, 张书胜^{2,3}, 张文芬^{1,2,3*}

¹ 郑州大学 生态与环境学院, 郑州, 450001

² 郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

³ 郑州大学 现代分析与基因测序中心, 郑州, 450001

* E-mail: zhangwenfen1988@126.com

摘要

¹ 甲基苯丙胺(methamphetamin, MA)是一种被广泛滥用的中枢神经兴奋剂,
² 当用量过多时, 具有易兴奋、强刺激、内源性和致幻性, 可导致成瘾者的中枢神经系统功能受到损害, 出现精神异常等一系列精神问题, 已列入我国第一类精神药品管理范围。因此, 建立灵敏准确且简单快速的检测方法用于测定生物样本中痕量毒品及其代谢物对于毒品检测和管理具有重要的研究意义。结合固相微萃取(SPME)技术操作时间短、操作简单、检材用量少, 以及多孔有机聚合物(POPs)比表面积高、孔径尺寸可调、可功能化、吸附效果优异等优点, 我们成功制备了一种富氮多孔有机聚合物功能化固相微探针, 通过优化萃取条件, 结合气相色谱质谱技术建立了生物样本中甲基苯丙胺测定的新方法。该方法的 LOD 为 0.34 ng/mL, LOQ 为 1.02 ng/mL, 在 10 ng/mL-500 ng/mL 的浓度范围内该方法呈现良好的线性关系 ($R^2=0.999$), 同时具有良好的精密度和准确度。将其用于实际样品的甲基苯丙胺检测中, 由表 1 结果可以看出, 该方法的回收率在 83.5%-112% 之间, RSD 值均小于等于 5.8%。由此说明该方法具有广阔的应用前景。

表 1 实际样品加标回收率结果

生物样本	低 (%)		中 (%)		高 (%)	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
毛发	93.6	5.6	94.5	4.2	92.1	3.6
尿液	112.1	4.8	103.2	5.3	99.8	4.3
血液	87.4	3.4	93.2	5.8	83.5	5.1

关键词: 甲基苯丙胺, 多孔有机聚合物, 固相微萃取

参考文献

- [1] Shahrokh, K.; Maryam, SK.; Gholam-Reza, M. *Journal of Chemical Neuroanatomy*. **2020**,107, 101802.
[2] Hansen, Elizabeth, R.; Carvalho, Shelby.; McDonald, Madelyn.; Havens, Jennifer, R. *Drug and Alcohol Dependence*. **2021**, 229, 1-3.

基于球形磁性反蛋白石光子晶体 SERS 基底高灵敏检测水中的亚硝酸盐

潘茂庚¹, 张路阳¹, 袁航¹, 张文芬¹, 张书胜^{1,2}, 赵无垠^{1,2*}

¹ 郑州大学 生态与环境学院, 郑州, 450001

² 郑州大学 现代分析与基因测序中心, 郑州, 450001

* E-mail: zsszz@163.com zhaowuduo@163.com

摘要

亚硝酸盐作为与各种无机和有机化合物结合的氮氧化学单元,是环境和生物条件下氮循环的一部分,即使是微量的亚硝酸根离子也可能对人体健康有害。因此,准确、早期检测环境、生物和食品样品中的亚硝酸根离子具有重要意义^[1]。球形磁性反蛋白石光子晶体(PCMs),它不仅具有独特的再生性和周期性介电结构,而且基于其强磁性,窄粒度分布和均匀孔结构可以轻松实现富集与分离检测。作为 SERS 活性底物表现出高活性的拉曼增强效应,具有高灵敏度、高重现性和宽的检测线性范围^[2]。本文中通过利用微流控技术合成球形磁性光子晶体,然后高温煅烧并表面掺杂金纳米粒子制备大孔磁性反蛋白石光子晶体微球,并用 4-氨基苯硫酚(4-ATP)进行功能化。图 1 是亚硝酸根在酸性介质中触发芳香胺形成的偶氮键原理图。PCMs 基于 SERS 可以高灵敏特异性检测新形成的化学键,从而实现准确定量分析检测水中存在的痕量亚硝酸盐。

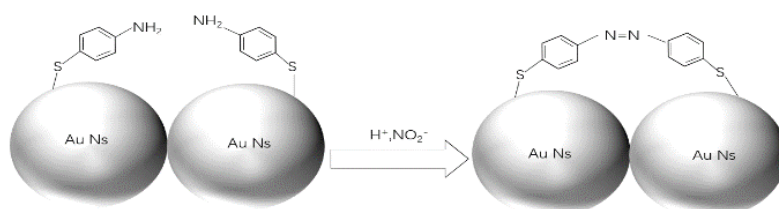


图 1.NO₃⁻在酸性介质中触发芳香胺形成偶氮键原理

关键词: 球形磁性反蛋白石光子晶体, 偶氮键, 特异性检测

参考文献

[1] Chen, J.-H.; Pang, S.; He, L.-L.; Sam R. N.; *Biosens Bioelectron.* **2016**, 85, 726 -733.

[2] Zhuo, S.-Q.; Liu, Y.; Li, W.; Ding, Z.; Li, M.-D.; Li, Q.-J.; Wang, X.; Liu, J.; Shao, R.; Ling, Q.-Q.; Zheng, T.-S.; Li, J.-L.; *J Chromatogr A.* **2020**, 1626, 461379.

D 物理化学

离子液体溶解纤维素纺丝制备再生纤维素纤维过程研究

高红帅, 魏嘉, 王斌琦, 李鑫鑫, 聂毅*
郑州中科新兴产业技术研究院, 郑州, 450000
* E-mail: ynie@ipe.ac.cn

摘要

随石油资源日益枯竭及“双碳”目标深入实施, 以天然纤维素为原料生产再生纤维素纤维对资源高效利用/生态环境改善/可持续发展具有重大意义。由于纤维素分子内存在大量由分子间和分子内氢键形成的致密网络结构, 使得它难以溶解于常规的有机溶剂中, 因此, 开发溶解能力显著且环境友好的绿色溶剂是纤维素高值化利用的关键。

近年来, 离子液体作为一种新型可设计性溶剂已广泛应用于纤维素、头发角蛋白等的溶解性能研究^{1,2}。我们团队也设计合成了一系列高效溶解纤维素的离子液体, 同时对纤维素再生过程的热力学和凝固浴参数进行了系统研究, 优化了纤维素溶解-再生-纺丝工艺参数; 在实验室设计建立了溶解釜 1 L 的干喷湿法纺丝成套装置, 成功制备出性能良好的再生纤维素纤维³。我们开发的离子液体法绿色纺丝技术, 具有工艺简单、无三废排放、产品性能优异等优势, 对世界绿色纺丝技术的变革将产生深远的影响。研究发现离子液体对木浆纤维聚合度下降解影响顺序: [Amim]Cl > [Emim]DEP > [Beim]DEP > [Emim]DMP, 纤维素降解产生的小分子糖对再生纤维素纤维的结构和热稳定性没有影响, 但造成再生纤维素纤维的断裂强度和伸长率有所降低, 另外, 离子液体法纺丝制备的抗菌再生纤维素纤维对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌分别具有 92.3% 和 90.2% 的抑菌率。基于上述研究基础, 我们与新乡化纤股份有限公司合作建立了国内第一条离子液体法绿色纺丝吨级示范线, 百吨级生产线正在调试。

关键词: 离子液体, 纤维素, 再生纤维素纤维

参考文献

- [1] Feng, J.-Q.; Gao, H.-S.; Zeng, S.-J.; Zhang, S.-J.; Zhang, X.-P. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4341.
- [2] Hu, K.-B.; Gao, H.-S.; Nie, Y.; Dong, H.-F.; Zhang, X.-P. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *269*, 118774.
- [3] a) Wei, J.; Gao, H.-S.; Li, Y.; Nie, Y. *J. Mol. Liq.* **2022**, *356*, 119071. b) Xie, Y.-Y.; Gao, H.-S.; Zhang, P.-Y.; Nie, Y. *ACS Applied Polymer Materials* **2022**, *4*, 3598. c) Li, X.-X.; Gao, H.-S.; Zhou, L.; Nie, Y. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 15525. d) Zhou, L.; Li, X.-X.; Kang, Z.-Q.; Liu, X.; Ma, L.-Y.; Gao, H.-S.; Nie, Y. *ACS Applied Polymer Materials* **2022**, DOI: 10.1021/acsapm.2c01018.

原位电沉积 CdCO₃/Cd-CP 催化剂将 CO₂ 电催化还原为 CO 的研究

杨洁, 杨得鑫*, 杨晗, 周广颖, 李宏平*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

*E-mail: yangdx@zzu.edu.cn; lihongping@zzu.edu.cn

摘要

将温室气体 CO₂ 电化学转化为高价值化学产品或替代燃料是实现碳中和能源循环目标的可行策略之一。在众多 CO₂ 电还原产物中, 一氧化碳 (CO) 作为一种特别重要的原料, 可与氢气 (H₂) 混合通过费托合成生产更多高附加值的化学品和燃料。^[1] 尽管贵金属电催化剂、非贵金属电催化剂和碳基电催化剂等在 CO₂ 电还原为 CO 方面取得了很大进展, 但在提高催化效率、选择性和降低过电位方面仍存在挑战。^[2] 因此, 设计具有高电流密度和高选择性的催化剂是 CO₂ 电还原实现工业化应用的关键步骤。镉 (Cd) 作为一种廉价且储量丰富的金属有利于抑制析氢反应和防止 CO 中毒, 其氢氧化物及硫化物等已被用于 CO₂ 还原高效电合成 CO。^[3] 本文利用原位电沉积法将 CdCO₃/Cd 纳米结构沉积在碳纸 (CP) 基底上, 制备了一系列 CdCO₃/Cd-CP-x 电催化剂 (x 代表 Cd(NO₃)₂·4H₂O 的浓度) 以提高电催化还原 CO₂ 的催化性能。结果表明, 当 CdCO₃/Cd-CP-2 作为电催化剂时, CO 的法拉第效率 (FE) 在较宽的电位窗口内可保持在 90% 以上, 电流密度可达 203 mA cm⁻² (-2.4 V vs. Ag/Ag⁺)。此外, CdCO₃/Cd-CP-8 电催化剂在低 CO₂ 浓度下也表现出高 CO 生产能力, 具有较高的 CO₂ 转化率 (34%), 这为实现低浓度 CO₂ 转化提供了机会。

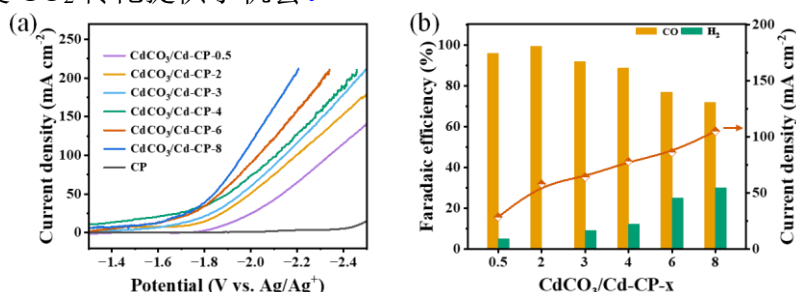


Fig. 1 The catalytic performance for CO₂ electroreduction on CdCO₃/Cd-CP-x electrocatalysts. (a) LSV curves for different CdCO₃/Cd-CP-x electrocatalysts (b) CO FE and current density over different CdCO₃/Cd-CP-x electrocatalysts.

关键词: CO₂ 电还原, CdCO₃/Cd-CP-x 电催化剂, CO, 子液体

参考文献

- [1] Zheng, T.; Jiang, K.; Ta, N.; Hu, Y.; Zeng, J.; Liu, J.; Wang, H. *Joule* **2019**, 3, 265-278.
- [2] Zhang, W.; Hu, Y.; Ma, L.; Zhu, G.; Wang, Y.; Xue, X.; Chen, R.; Yang, S.; Jin, Z. *Adv. Sci.* **2018**, 5, 1700275.
- [3] Shi, J.; Shao, D.; Zhang, J.; Tan, D.; Tan, X.; Zhang, B.; Han, B.; Zhang, F.; Liu, L.; Cheng, X. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 5450-5453.

本工作获国家自然科学基金 (No. 22003058, 21773215)、河南省自然科学基金 (No. 202300410434)、中国博士后科学基金 (No. 2020M682331) 资助。

三乙酸甘油酯-盐溶液中少层碘化铋纳米片的液相剥离

彭瑞, 王慧勇*, 宋韬, 王键吉*

河南师范大学化学化工学院, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 新乡, 453007

*Email: hywang@htu.edu.cn; jwang@htu.edu.cn

摘要

碘化铋纳米片表现出的独特性能使它在探测器、传感器、电容器和光伏材料等领域得到了广泛的应用^[1-2]。在现有的制备方法中, 液相剥离法是被认为能够大规模制备碘化铋纳米片的最有效方法之一。但是, 关于碘化铋的液相剥离研究甚少, 所用的溶剂有毒, 剥离得到的纳米片厚度难以控制^[3]。因此, 在本文中, 我们以绿色溶剂三乙酸甘油酯为分散剂, 以六氟硅酸钠、六氟硅酸钾、六氟硅酸铵、乙二胺四乙酸二钠、酒石酸钠和柠檬酸钠为插层剂, 在超声波的辅助下对碘化铋进行液相剥离。研究了盐的浓度, 碘化铋的起始量和超声时间等因素对碘化铋剥离产率的影响。利用 XRD、Raman、XPS、SEM、HR-TEM、和 AFM 等方法对碘化铋纳米片进行表征, 获得了碘化铋纳米片的形貌、晶态以及厚度等, 得到如下主要结论:

1、最佳实验条件下, 在六氟硅酸钠, 六氟硅酸钾, 六氟硅酸铵, 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 或酒石酸钠存在的三乙酸甘油酯中制备的碘化铋纳米片分散液的浓度分别为 1.36、0.92、0.64、1.26 和 1.16 mg/mL, 产率分别为 27.2、18.4、12.8、25.2 和 23.2%。与纯三乙酸甘油酯相比, 铋纳米片分散液的浓度分别提高了 7.5、5.1、3.5、7.0 和 6.4 倍; 产率分别提高了 7.2、5.0、3.3、6.8 和 6.2 倍。这就说明盐对碘化铋剥离产率的提升有着重要的作用。

2、在六氟硅酸钠-三乙酸甘油酯, EDTA-三乙酸甘油酯, 酒石酸钠-三乙酸甘油酯溶液中剥离得到的碘化铋纳米片的厚度主要集中在 0.8-1.4nm, 为两层碘化铋纳米片; 而在六氟硅酸钾-三乙酸甘油酯和六氟硅酸铵-三乙酸甘油酯中制得的纳米片的厚度分别为 10-15nm, 为多层碘化铋纳米片。在所有盐-三乙酸甘油酯溶液中制备的纳米片结构完整且纯度较高。

3、机理研究表明, 盐-三乙酸甘油酯中的碘化铋的剥离效率与阴离子的 pKa 有关, pKa 越小的阴离子与碘化铋的层间作用力越强, 剥离效率就越高。此外, 剥离产率随着盐的阳离子的半径增大而减少。

参考文献

[1] P. Chang, C. Li, F. Fu et al., *Adv. Func. Mater.*, **2018**, 28(23): 1800179-1800188.

[2] H. Wang, T. Song, Z. Li et al., *ACS Appl. Mater. Interface*, **2021**, 13(22): 25918-25925.

[3] H. Wang, T. Song, X. Su et al., *ACS Sustainable. Chem. Eng.*, **2020**, 8(2): 1262-1267.

脞类刺激响应型强发光有机盐的设计合成及应用研究

郑昕*, 谢普会, 牛草原, 刘立杰, 刘国星

河南农业大学理学院, 郑州, 450000

* E-mail: zhengxin@henau.edu.cn

摘要

刺激响应型有机荧光材料能够在外界刺激下发生可控的弯曲、跳跃、爬行、荧光变色等光物理变化, 在智能仿生、荧光探针、能量存储、光学器件以及分子开关等领域具有重要的理论意义和实际应用价值。在实际应用中, 需要刺激响应材料能够在固态下受到外界刺激后具有荧光增强、抗疲劳性、易于合成、生物相容性好、稳定性高和低毒性等特点, 然而符合上述条件甚至能够兼具多种特性的荧光材料非常少, 从而严重阻碍了其推广应用。

为了解决上述问题, 亟需充分理解荧光材料的刺激响应机理, 而单晶分子具有结构明晰的特点, 有利于理解刺激响应的变化机理, 因此, 开发刺激响应型且具有荧光变化的分子单晶成为发展智能响应材料的关键。近年来, 我们以芳香基团或灵活脞键为桥, 两端分别连接供电子基团和有机阳离子吸电子基团, 设计合成了一系列强发光智能响应荧光有机盐, 同时对它们在外界刺激下的光物理变化进行了系统研究, 优化了分子结构, 使液体发光效率接近 100%, 单晶分子的发光量子效率接近 60%, 在塑性弯曲和弹性弯曲过程以及机械压力刺激下均伴随荧光增强。

关键词: 荧光, 刺激响应, 单晶

参考文献

- [1] Zheng X.; Liu, X.; Liu, L.; Li, X.; Jiang, S.; Niu, C.; Xie, P.; Liu, G.; Cao, Z.; Ren, Y.; Qin, Y.; Wang, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202113073.
- [2] Xie, P.; Zhou, Y.; Li, X.; Liu, X.; Liu, L.; Cao, Z.; Wang, J.; Zheng, X. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.06.005>.
- [3] Wang, J.; Li, H.; Song, N.; Wang, D.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 1144–1163.

卟啉基金属有机框架物(MOF)的合成及其在光催化还原二氧化碳中的应用

程明杰, 鄢欣颖, 郑晓莉*, 许群*

郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州, 450000

*E-mail: xzhengab@zzu.edu.cn; qunxu@zzu.edu.cn

摘要

使用清洁和可再生的太阳能将 CO_2 光催化转换为高附加值的化学品对于解决能源危机和环境问题是非常有前景的。¹ 卟啉基 MOF 材料不仅对于 CO_2 具有良好的捕获能力, 并且可以通过有机连接体或金属氧化物节点的光吸收对 CO_2 进行有选择性的高效催化。²⁻³ 因此设计结构合理的 MOF 材料对于光催化还原 CO_2 具有重要意义。在本工作中, 我们使用溶剂热法合成了基于四(4-羧基苯基)卟啉(TCPP)的 Bi-MOF, 并系统的探究了反应条件对于其形貌和性能的影响。催化研究表明, Bi-MOF 材料表现出优异的光催化耦合性能, 可同时产生 CO ($37.04 \mu\text{mol h}^{-1}$) 和 CH_4 ($9.16 \mu\text{mol h}^{-1}$), 希望这项工作能够为高效卟啉基 MOF 催化系统的设计和开发提供重要的见解。

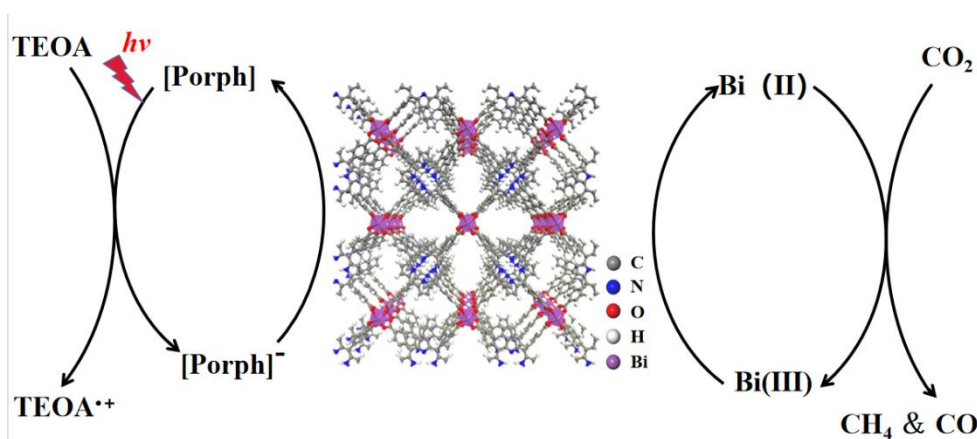


图 1 Bi-MOF 内电子转移和 CO_2 光还原过程的机制

关键词: MOF, CO_2 , 光催化

参考文献

- [1] Li, D.-D.; Kassymova, M.; Cai, X.-C.; Zang, S.-Q.; Jiang, H.-L. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 412, 213262.
- [2] Dhakshinamoorthy, A.; Asiri, A.M.; García, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55., 5414.
- Yang, D.; Zuo, S.-W.; Yang, H.-Z.; Zhou, Y.; Lu, Q.-C.; Wang, X. *Adv. Mater.* **2022**, 34, 2107293.

CO₂/N₂ 驱动无表面活性剂离子液体微乳液可逆的乳化-破乳

裴晓燕*, 李志勇, 王慧勇, 周秋菊, 刘作冬, 王键吉*

信阳师范学院, 化学化工学院, 河南信阳, 464000; 河南师范大学, 化学化工学院, 河南新乡, 453007

*Email: peixy@xynu.edu.cn

摘要

无表面活性剂微乳液 (SFME) 在化学反应和材料制备等方面显示出了巨大的潜力^[1]。基于离子液体的 SFME 在这一领域具有广阔的应用前景^[2,3]。本文开发了一种由季铵盐 IL、二甲基亚砜 (DMSO) 和乙酸乙酯 (EA) 组成的 CO₂ 响应型 SFME。研究发现, 在常压下, 通过向体系中交替地鼓入 CO₂ 和 N₂, 可以实现微乳液由乳化到完全相分离的可逆切换。同时, 通过相图、电导率、动态光散射、光学显微镜和原子力显微镜等方法对鼓入 CO₂ 前后体系的微观结构和相行为进行了系统的研究。结果表明, CO₂ 驱动微乳液的可逆转换是由于 CO₂ 与 IL 阴离子发生反应生成了亲水性的铵盐, 从而导致离子液体在非水体系中的溶解度变差, 导致微乳液破乳并发生相分离。当向体系中鼓入 N₂ 排除 CO₂ 后, 离子液体又回到原来的状态, 微乳液又重新形成。基于这一独特的相行为, 将该 CO₂ 可切换的 SFME 作为室温合成锌基金属有机骨架(MOF)的微反应器, 实现了 MOF 材料的可控制备和微乳液的循环利用。本研究为反应、分离和回收一体化提供了一种新的策略, 以获得可持续的化学过程。

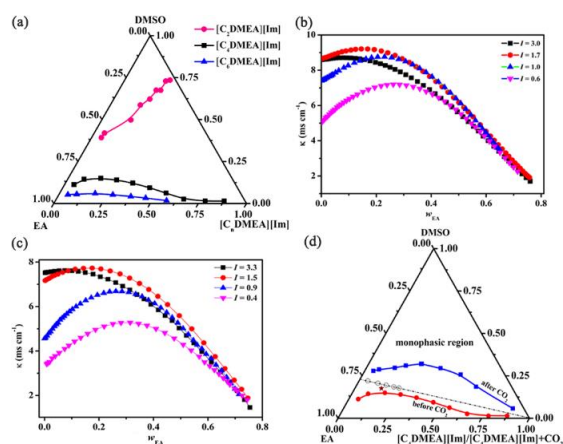


图 1 IL/DMSO/EA 三元体系的相图(a); [C₂DMEA][Im]/DMSO/EA(b); [C₄DMEA][Im]/DMSO/EA (c)和[C₆DMEA][Im]/DMSO/EA 微乳液的电导率随 EA 的变化情况。

关键词: 离子液体, 微乳液, 乳化-破乳, 材料合成

参考文献

- [1] Ganguli, A. K.; Ganguly, A.; Vaidya, S. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39(2): 474-485.
- [2] Wolf, S.; Feldmann, C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(51): 15728-15752.
- [3] Min, K.; Gao, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(38): 15680-15683.

本工作获得国家自然科学基金青年项目 (NO.22003055) 资助。

Na_xMnO_{2+z} 正极材料的制备及储钠性能研究

陈秋寒^a, 徐静^a, 韩庆^a, 朱利敏^{a,*}, 曹晓雨^{a,*}

^a 河南工业大学化学化工学院, 郑州, 450001

* E-mail: lmzhu@haut.edu.cn; caoxy@haut.edu.cn

摘要

近年来, 锰基 Na_xMnO_{2+z} 材料因其独特的结构特点和优异的循环稳定性用作钠离子电池正极, 受到研究者的青睐¹。目前, Na_xMnO_{2+z} 材料的制备方法主要为溶胶-凝胶法或固态反应结合溶胶-凝胶法, 但这些合成工艺较为复杂, 耗时长且收率较低²。此外, 锰离子价态多变, 不同钠锰比的 Na_xMnO_{2+z} 材料表现出不同的结构特点和电化学性能。

基于以上问题, 本研究通过流变相法制备了几种 Na_xMnO_{2+z} 前驱体, 经退火后得到五种不同钠锰比的 Na_xMnO_{2+z} 材料, 分别记为 NMO-0.44、NMO-0.54、NMO-0.67、NMO-0.78 和 NMO-0.91, 并分别对其电化学行为进行探究。XRD(图 1a)结果表明, 不同钠锰比对 Na_xMnO_{2+z} 材料的晶体结构有较大的影响, NMO-0.44、NMO-0.54 和 NMO-0.67、NMO-0.78、NMO-0.91 分别对应于不同的标准卡片, 表明 NMO-0.44、NMO-0.54 主要表现为隧道型结构, 而 NMO-0.67、NMO-0.78、NMO-0.91 主要表现为层状结构。电化学循环性能如图 1b 所示, 五种材料的初始放电比容量分别为 105、118.8、163.6、126.8 和 108 mAh g⁻¹, 循环 50 周后的容量保持率为 77%、80.2%、94.8%、94.3%和 93.7%。可见, 随着钠锰比的增加, 材料的循环稳定性先升高后趋于稳定, 初始比容量先升高后降低, 这可能是材料钠锰比过高时有杂质相 Na_{0.91}MnO₂ 出现, 影响了其电化学性能。因此, NMO-0.67 在容量和循环稳定性方面的表现较为突出, 在锰基钠离子电池正极材料的研究方面较有前景。

本研究得到了国家自然科学基金(Nos. 52071132, 21773057, U1904216 和 U21A20284)、中原青年拔尖人才(自然科学和工程技术类)(ZYQR201810139)、河南工业大学创新基金计划(No. 2020ZKCJ04)和河南省高等院校基础研究基金(No. 2018RCJH01)资助。

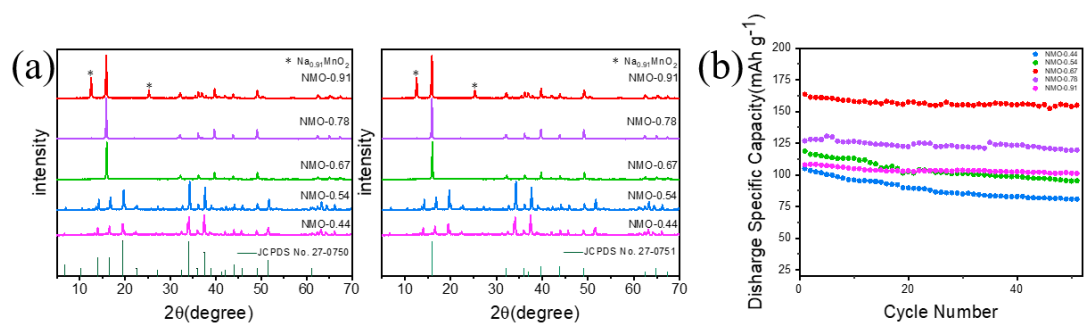


图 1 (a) $\text{Na}_x\text{MnO}_{2+z}$ 材料的 XRD 图, (b) $\text{Na}_x\text{MnO}_{2+z}$ 材料在 60 mA g^{-1} , 2-4 V 电压范围的循环性能图

关键词: $\text{Na}_x\text{MnO}_{2+z}$, 正极材料, 钠锰比, 电化学性能

参考文献

- [1] Lu, D.; Yao, Z.; Zhong Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2019**, 11, 15630-15637.
 [2] Dally, R.L.; Heng A.J.R. *Physical Review Letters*. **2020**, 124, 197203-197208.

丁香酸小檗碱盐与牛血清白蛋白之间的相互作用

胡刘洋 吕亚敏 颜振宁*

郑州大学化学学院, 河南郑州, 450001

*yanzzn@zzu.edu.cn

摘要

盐酸小檗碱是植物黄连的主要成分, 具有显著的抗炎和抗菌作用。由于其来源丰富, 价格相对适中, 在现代制药行业中被广泛应用。然而长期摄入过量的盐酸小檗碱对人体健康是不利的, 并且其在水中的溶解度很小, 使其口服的治疗效果差。为了改善盐酸小檗碱的性质, 我们选用来自于自然界的可生物降解的有机酸丁香酸与小檗碱相结合形成有机酸盐, 并采用多种方法研究了丁香酸小檗碱 ([BBR][SA]) 与牛血清白蛋白 (BSA) 之间的相互作用, 该研究结果为此类药物的设计和改造, 以及探索此种药物的作用机制可以提供重要信息。本文所得主要结论如下:

1. 测定了 [BBR][SA] 与 BSA 水溶液的电导率, 得到了 [BBR][SA] 在 BSA 水溶液中的临界胶束浓度 cmc, 发现 cmc 值随温度和蛋白质浓度的增大而增大, 说明随温度的升高以及与蛋白质之间的相互作用, 不利于 [BBR][SA] 在水中的聚集。

2. 测定了 [BBR][SA]+BSA+水三元体系的密度, 进而计算出 BSA 的特性体积及偏摩尔膨胀系数, 发现随着温度的升高和 [BBR][SA] 溶液浓度的增大, 特性体积增加, 并且温度的升高使偏摩尔膨胀系数增大, 表明 [BBR][SA] 和 BSA 之间存在亲水作用和疏水作用。

3. 紫外光谱研究结果表明, [BBR][SA] 和 BSA 之间的结合计量比为 1: 1, 结合常数随着体系 pH 值的增大而减小。说明随着 pH 值的增大, [BBR][SA] 和 BSA 之间的静电相互作用的程度降低。

4. 荧光光谱研究结果表明, BSA 水溶液中加入 [BBR][SA] 后, BSA 在 334 nm 处发生荧光猝灭; 并且随着 [BBR][SA] 浓度的增大, BSA 的荧光强度减小且产生较小蓝移, 表明 BSA 色氨酸残基的微环境发生变化, 同时在 360 nm 左右产生一个新的峰, 形成了一个新的复合物, 也说明二者之间发生了相互作用。

5. 由分子对接结果可知, [BBR][SA] 主要结合在 BSA IIA 位点的疏水腔处, 结合方式为非共价键结合。通过疏水作用力、范德化作用力和氢键作用力进入 BSA 蛋白活性位点。并且氢键的形成增加了 [BBR][SA] 靶向蛋白的能力。

关键词: [BBR][SA]; 电导; 体积; 紫外光谱; 荧光光谱; 分子对接

参考文献

- [1] Kaur A.; Kaur K.; Banipal P. K.; Banipal T. S. *J. Chem. Thermodyn.* **2021**, *152*, 106269.
- [2] Kaur A.; Banipal P. K.; Banipal T. S. *J. Mole. Liq.* **2017**, *243*, 91-101.
- [3] Shekaari H.; Zafarani-Moattar M. T.; Mirheydari S. N. *Thermochimica Acta*, **2016**, *637*, 51-68.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (编号 22173084)

乙二胺桥接的氮掺杂 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /石墨烯复合材料在离子液体基电解质中的电化学性能研究

孙莉, 苏晓, 陈玉娟, 卓克垒*

绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 河南师范大学化学化工学院, 河南 新乡, 453007

*E-mail: kzhuo@htu.cn

摘要

大规模利用清洁、可再生的能源可以满足我们日常生活的需求, 同时解决化石能源的储量危机及其所造成的环境危害^[1, 2]。然而, 可再生能源的不稳定性输出以及燃油汽车对环境的危害要求我们开发高效清洁的能源转换或储存设备。超级电容器, 因其高的功率密度、超快的充电速率, 高的安全性以及优异的循环稳定性恰好填补了电化学储能系统的空白^[3]。2011 年首次报道的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 是迄今为止研究最多的 MXene 材料, 由于其亲水表面、优良的导电性、丰富的表面官能团和高的化学稳定性, 在电化学应用中引起了极大的关注^[4]。目前, 许多工作致力于开发 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在基于水系电解质的超级电容器中的应用。然而, 与非水电解质(有机或离子液体)相比, 水系电解质较窄的电化学稳定窗口导致能量密度较低。因此, 开发 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 用于基于宽电化学稳定窗口的非水电解质的高能密度超级电容器势在必行。

本文通过简单的方法合成了具有典型的三维交联开放结构的乙二胺桥接的氮掺杂 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /石墨烯复合材料($\text{N-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{RGO-y}$, y 为 GO 的浓度)。在水热过程中, 乙二胺的氨基与 $\text{N-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 和 RGO 纳米片表面含氧基团共价连接, 形成了三维互联的花状结构, 同时抑制了纳米片层材料的团聚。物理表征结果显示, 通过调节反应物料比, 得到了具有更高的比表面积以及高的电导率的 $\text{N-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{RGO-5}$ 复合材料。电化学性能研究结果显示, $\text{N-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{RGO-5}$ 电极在 1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰)亚胺/乙腈/双(三氟甲烷磺酰)亚胺锂 ($\text{EmimTFSI}/\text{ACN}/\text{LiTFSI}$) 电解质中显示出 188 F g^{-1} 的高电容, 同时展现出高的倍率性能。随着电流密度的增加 ($1-10 \text{ A g}^{-1}$), $\text{N-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{RGO-5}$ 电极的电容保持率为 78%。 $\text{N-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{RGO-5}$ 电极高的电化学性能源于其特殊的三维互联结构以及与离子液体基电解质的匹配。此外, 将 $\text{N-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{RGO-5}$ 电极作为负极, 石墨烯作为正极, 组装了不对称超级电容器。电化学测试显示 $\text{N-Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{RGO-5}/\text{N-RGO}$ 超级电容器拥有优异的电化学性能。

关键词: MXene, 离子液体, 超级电容器, 石墨烯

参考文献

- [1] P.F. Smith, K.J. Takeuchi, A.C. Marschilok, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50, 544.
- [2] C. Steven, M. Arun. *Nature*, **2012**, 488, 294.
- [3] L. Sun, K. Zhuo, J. Wang, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32, 2203611.
- [4] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, et al. *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 4248.

Er:SrF₂ 上转换发光材料的合成及其光谱性能调控

曹悦, 李思雅, 王嘉顺, 陈雪, 沈启龙, 刘作冬*, 井强山, 刘鹏*
信阳师范学院 河南省豫南非金属矿高效利用重点实验室, 信阳, 464000
* E-mail: d069024362@163.com; liupeng1621@163.com

摘要

上转换发光可将长波长的近红外光转变为短波长的可见光, 在生物标记、光通信及防伪等领域具有重要的应用价值。稀土元素铒离子 (Er³⁺) 具有丰富的能级结构, 其上转换发光性能受到研究者广泛关注^[1]。氟化锶(SrF₂)晶体具有大量的空隙, 允许杂质离子高浓度掺杂, 是稀土离子发光体系理想的基质材料。然而在 Er³⁺ 高浓度掺杂下, 因离子之间的交叉弛豫等过程, 使体系发光呈现红色^[2,3]。本研究采用共沉淀法合成铒掺杂氟化锶(Er:SrF₂)纳米粉体, 并通过共掺杂钇离子 (Y³⁺) 调控 Er:SrF₂ 粉体的上转换发光性能。研究发现, 随着 Y³⁺ 掺杂, Er:SrF₂ 纳米粉体的发光逐渐由红色向绿色转变, 如图 1 所示。

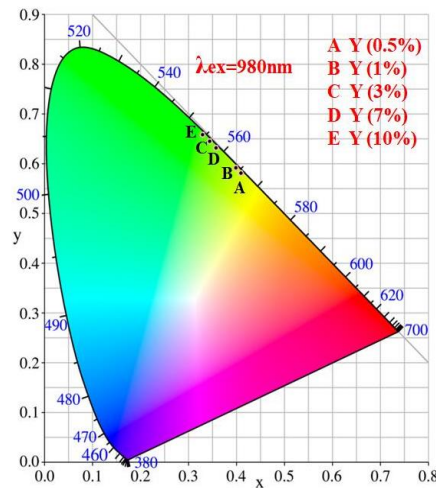


图 1 Er:SrF₂ 粉体共掺杂不同 Y³⁺ 浓度下的上转换发光色度坐标

关键词: 氟化锶, 铒, 钇, 上转换发光

参考文献

- [1] Wei Y, Zhong L, Li D, Ma Q, Dong X, *Opt. Mater.* **2019**, 95, 109261.
- [2] Liu Z, Ji Y, Xu C, Wang Y, Liu Y, Shen Q, Yi G, Yu Y, Mei B, Liu P, Jing Q, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2021**, 41, 4907-4914.
- [3] Ge W, Shi J, Xu M, Chen X, Zhu J, *J. Alloys Compds.* **2019**, 788, 993-999.

氨水修饰合成多级孔叶状氧化铝-碳纳米片用于乙醇脱水制乙烯

郝燕^{a,*}, 赵大杰^a, 周阳^a, 尹茂锐^a, 王志强^a, 席国喜^a, 宋世理^a, 汤清虎^a, 杨敬贺^b

^a河南师范大学 化学化工学院, 河南新乡, 453007

^b郑州大学 化学工程学院, 河南郑州, 450001

*E-mail: yanhao@htu.edu.cn

摘要

乙醇脱水制乙烯反应具有原子经济性高、反应条件温和、产物易于分离等优点, 符合绿色化工技术的要求^[1,2]。结合氧化铝的酸活性位点和碳的惰性表面特性, 制备均匀分散的氧化铝-碳复合催化剂为乙醇脱水提供了一条新途径。本工作首次基于氨水的化学刻蚀作用, 采用螯合辅助共组装法制备分级孔叶状氧化铝-碳纳米片催化剂, 以改善乙醇脱水反应的催化行为。与未经氨水处理的催化剂(63.2%的转化率和46.7%的乙烯选择性)相比, 该催化剂在450 °C和常压条件下获得更高的催化性能(98.3%的转化率和97.0%的乙烯选择性)。氨水的添加对叶状纳米片结构的形成和B酸活性位点的产生起到了至关重要的作用, 显著促进了乙醇脱水反应的进行^[3]。另外, 随着铝含量的增加, 纳米片厚度也随之增加, 相应的催化性能也存在差异。在Al负载量为13.9 wt.%时, 片层厚度约为20 nm, 催化剂表现出最佳催化活性, TOF最高可达361.8 h⁻¹。这归因于适当平衡的弱/中酸性活性位点比例, 经计算约为4.37。乙醇脱水反应的In-situ FTIR光谱清楚地证实了乙醇首先转化为中间产物乙醚, 然后在更高温度下进一步分解为乙烯。该催化剂在450 °C下经过144 h的运行时间也保持了良好的稳定性。这项工作提供了一种开发非贵金属催化乙醇脱水制乙烯的替代方法。

关键词: 氧化铝-碳, 乙醇脱水, 纳米片

参考文献

- [1] D. Yang, M. Ortuño, V. Bernales et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 3751-3759.
- [2] Q. Wu, J. Yan, M. Jiang et al., *Appl. Catal. B*, **2021**, *286*, 119949-119961.
- [3] H. Zhu, A. Ramanathan, J. Wu et al., *ACS Catal.*, **2018**, *8*, 4848-4859.

番茄红素淬灭活性氧的分子模拟研究

吕庆章*

河南师范大学化学化工学院，新乡，453007

*E-mail: lvqz@htu.cn

摘要

番茄红素具有抗衰老有益于健康的作用，原因在于能够有效地消除人体内多余的具有强氧化能力的单线态氧分子。利用密度泛函理论方法 B3LYP 在 6-311+(d,p)基组水平计算了番茄红素淬灭活性氧分子的过程。图 1 中的两条势能曲线，蓝色曲线是单线态氧分子逐渐靠近番茄红素的势能曲线，红色是基态氧分子逐渐远离三线态番茄红素分子的势能曲线。曲线表明：单线态氧分子在距离番茄红素较远时倾向于靠近番茄红素，势能曲线有一个最低点，该点时两者之间的最近距离约为 2.70Å，继续接近时能量将快速增加；基态氧分子与三重态番茄红素的势能曲线显示两者之间的距离越远能量越低。两条势能曲线交叉，交叉点时氧分子与番茄红素的距离约为 2.84Å，该距离大于单线态氧与番茄红素势能曲线最小点对应的距离。势能曲线相交点就是可能的状态转变点，整个番茄红素淬灭单线态氧分子的过程就可以理解为：在基态番茄红素的吸引下，激发态的单线态氧分子逐渐靠近，总能量不断下降，当两者接近到一定程度时（势能曲线交叉处），两个分子交换了一个自旋相反的电子后，变成了基态氧分子和三重态番茄红素分子，然后两者相互排斥又不断的远离，实现基态番茄红素对活性氧分子的淬灭，整个作用完成后双分子体系的总能量降低了约 100.6KJ/mol。图 2 是两个分子最接近时的双分子共同的分子轨道，表明了两分子的轨道作用。

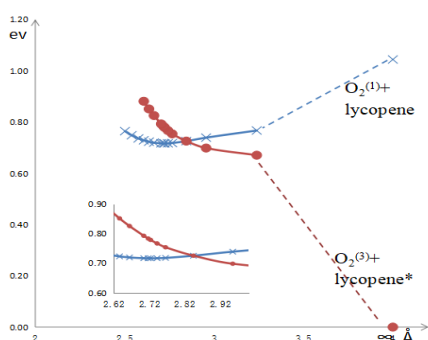
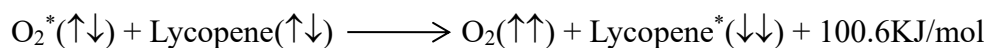
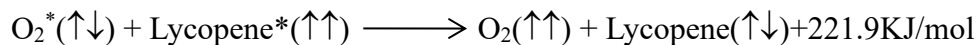


图 1. 氧分子与番茄红素分子作用势能曲线 图 2. 单线态氧分子与番茄红素双分子体系的最高占有分子轨道图

作用过程可表示为：



三重态的番茄红素更加容易淬灭单线态氧分子，两者作用后都变成了均回到基态状态。



关键词：番茄红素，活性氧，密度泛函，抗氧化

参考文献

- [1] Huang, D. J.; Ou, B. X.; Hampsch Woodill, M.; *et al. J. Agricult. Food Chem.* **2002**,50,1815.
- [2] Rodrigues, E.; Mariutti, L.R.B.; Chiste, R. C.; *et al. Food Chem.* **2012**, 135, 2103.
- [3] 黄若安, 贺延苓, 赵明霞, 陈桂香, 张慧, 陈杉杉, *药物生物技术*, **2022**, 29,217。

*河南省研究生教育优质课程项目（hnyjs2018kc34）

离子液体杂化 MOF 对 NH₃ 的高效捕集**

李志勇*, 陈玉, 王惠, 王真真, 翟利勇, 王键吉*

河南师范大学化学化工学院, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 河南新乡, 453007

*Email: yli@htu.edu.cn, jwang@htu.edu.cn

摘要

NH₃ 是清洁可再生的无碳能源材料, 是未来清洁能源的重要组成。同时氨也是一种有毒的腐蚀性气体, 其大量排放不仅造成资源浪费而且危害人类身体健康和生存环境。从资源节约和环境保护的角度, NH₃ 捕集与存储具有重要意义。将离子液体均匀地分散在大比表面积、高稳定性的 MOF 材料的孔道中, 制备出具有多吸附位点和高效吸附性能的稳定 ILs@MOF 杂化材料, 是提高 NH₃ 吸附性能的有效策略。利用离子液体和 MOF 材料的协同作用, 有望显著提高杂化材料对 NH₃ 的吸附性能。

本工作在将与氨作用适中的金属 Zn²⁺ 引入离子液体中, 制备了 9 种具有不同数量金属中心阴离子的 Zn 基离子液体, 并将其浸渍到 MOF (UiO-66, UiO-67 和 Al-fum) 中, 设计合成了 25 种 ZnILs@MOF 杂化材料, 用于 NH₃ 的高效捕集与选择性分离。研究表明, ZnILs 与 MOF 发生主客作用, 这是离子液体浸渍到 MOF 中的主要驱动力。浸渍离子液体后的 ZnILs@MOF 杂化材料对 NH₃ 的吸附性能均有显著提高, 并且 NH₃ 吸附量随着金属中心数量和浸渍量的增加而增大。当离子液体相同时, 杂化材料的吸附量顺序为 ZnILs@UiO-67 > ZnILs@UiO-66 > ZnILs@Al-fum, 表明载体 MOF 比表面积的增加也有利于 NH₃ 吸附。合成的 ZnILs@MOF 杂化材料在低浓度 NH₃ (100000 ppm) 和高温 (100 °C) 条件下, 具有优秀的 NH₃ 吸附能力。机理研究表明, 杂化材料对 NH₃ 的吸附主要归因于 NH₃ 和 Zn²⁺ 之间的配位作用和离子液体与 NH₃ 的氢键作用, 并且, MOF 本身与 NH₃ 之间的氢键作用对氨气的高效吸附也有贡献。

参考文献

- [1] Z. Wang, Z. Li, X. Zhang, et al., *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2021, **13**(47): 56025-56034
- [2] F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, et al., *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**(4): 6278-6289
- [3] X. Tian, J. Qiu, Z. Wang, et al., *Chem. Commun.*, 2022, **58**: 1151-1154

**国家自然科学基金(U1704251, 21803017)和河南省高校科技创新人才项目(21HASTIT003)资助

商业铝微米球负极储锂活化机制及性能研究

曹康哲*, 何亚楠, 刘会俏
信阳师范学院化学化工学院, 信阳 464000
*E-mail: caokangzhe01@xynu.edu.cn

摘要

金属铝 (Al) 储锂理论容量大、嵌/脱锂电位低、电子导电性高、储量丰富, 被认为是一种极具应用前景的锂离子电池负极材料^[1-3]。然而, Al 表面天然的氧化物钝化膜 (Al_2O_3) 和 Al 负极在充放电过程中剧烈的体积变化 (97%) 导致其储锂可逆容量小、循环稳定性差。为解决上述问题, 我们发展了一种室温下用 Sn 原位置换 Al_2O_3 层激活 Al 负极储锂性能的策略。该方法不需要任何酸/碱试剂, 没有复杂的设备、冗长的反应处理步骤, 简单易行、绿色低能耗。得益于 Al_2O_3 钝化层的祛除和 Sn 的高电化学活性, 我们构建的 Al@Sn 微米球电极在 0.1 A g^{-1} 电流密度下的可逆容量为 959.5 mAh g^{-1} , 接近该材料的理论储锂容量, 远大于商业铝微米球电极的可逆容量 (395.7 mAh g^{-1})。值得注意的是, Al@Sn 微米球电极的电压降从 0.1 V 减小至 0.03 V 。当进一步将氧化石墨烯 (GO) 引入该体系以缓解电极体积膨胀时, 所构筑的 Al@Sn@GO 微米球电极在锂离子半电池和全电池中均表现出优异的储锂性能。我们的研究表明, Al_2O_3 钝化层的祛除和缓冲基质的添加协同提升了商业铝微米球负极的锂离子存储性能, 为高性能 Al 基负极的设计、开发和应用提供了科学依据和新的思路。

关键词: 锂离子电池, 负极材料, 铝负极, 活化机制

参考文献

- [1] Jiang, M.; Fu, C.; Meng, P.; Ren, J.; Wang, J.; Bu, J.; Dong, A.; Zhang, J.; Xiao, W.; Sun, B., **2022**, 34, 2102026.
- [2] Wang, H.; Tan, H.; Luo, X.; Wang, H.; Ma, T.; Lv, M.; Song, X.; Jin, S.; Chang, X.; Li, X., **2020**, 8, 25649.
- [3] Liu, H.; He, Y.; Cao, K.; Jiang, Y.; Liu, X.; Jing, Q.-S.; Jiao, L., **2022**, 433, 133572.

电还原法制备 M@CuOx/C 用于氨硼烷分解反应的研究

段英*^a, 郭盼^b, 随东^a, 邓冬生^a, 芦天亮^b, 杨艳良*^a

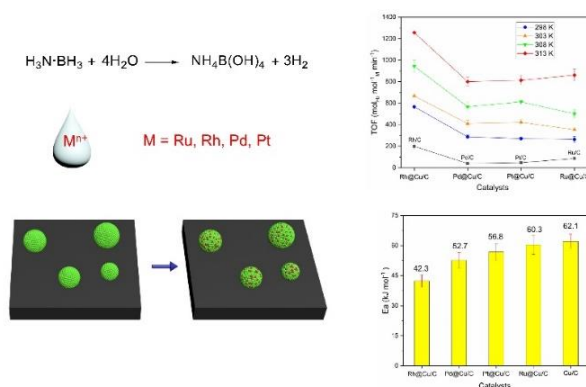
^a洛阳师范学院 化学化工学院, 洛阳, 471934

^b郑州大学 化学工程学院, 郑州, 450001

* duanying@mail.ustc.edu.cn; yangyli@mail.ustc.edu.cn

摘要

氨硼烷(NH₃BH₃, AB)是一种典型的化学储氢材料,其氢含量达到19.6%,因此受到了人们的广泛关注。^[1-3]AB在正常条件下是稳定的固体。在催化剂存在下,它可以释放可直接使用的高纯度氢气。开发高活性和低成本的催化剂是AB作为储氢材料应用的核心问题。^[4-6]本文通过电还原法制备了一系列贵金属催化剂M@CuO_x/C(M=Ru, Rh, Pd和Pt)。通过XRD、TEM、EDS面和线扫描、XPS、XRD、XRD、HAADF-STEM和ICP-OES等表征方法对催化剂进行了详细表征。贵金属高度分散在Cu纳米颗粒表面。贵金属引入后铜纳米颗粒的形貌根据贵金属种类发生不同程度的变化。贵金属和Cu之间存在相互作用。将M@CuO_x/C用于AB的水解。在298 K下,M@CuO_x/C的活性比相应的M/C增加约3-7倍。



关键词: 贵金属催化; 电还原; 氨硼烷分解; 产氢

参考文献

- [1] S. Akbayrak, S. Özkar, *Int. J. Hydrogen. Energ.* **2018**, *43*, 18592-18606.
- [2] C. Yüksel Alpaydın, S. K. Gülbay, C. Ozgur Colpan, *Int. J. Hydrogen. Energ.* **2019**, *45*, 3414-3434.
- [3] J. Chen, B. Long, H. B. Hu, Z. Q. Zhong, I. Lawa, F. Zhang, L. W. Wang, Z. H. Yuan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 2976-2991.
- [4] C. Y. Alpaydin, S. K. Gulbay, C. O. Colpan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 3414-3434.
- [5] Z. G. Huang, S. N. Wang, R. D. Dewhurst, N. V. Ignat'ev, M. Finze, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8800-8816.
- [6] A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8848-8872.

国家自然科学基金(21902071, 21801110); 河南省教育厅(2021GGJS133)。

直接/嫁接法合成介孔分子筛 TiSBA-15-SO₃H

吕艳琪, 郑高燕, 魏成振, 李惠云*

(安阳师范学院 化学与化工学院, 河南 安阳 455002)

摘要

以三嵌段共聚物 P123 为表面活性剂, 正硅酸乙酯 (TEOS) 为硅源, 钛酸四丁酯 (TBOT) 为钛源, 在酸性环境条件下直接合成出介孔分子筛 TiSBA-15。用有机硅烷 (三巯基丙基) 三甲氧基硅烷 (MSDS) 对 TiSBA-15 进行表面修饰, 将巯基嫁接在 TiSBA-15 内外表面, 得到中间产物 TiSBA-15-SH, 后经氧化、酸化, 得到目的产物 TiSBA-15-SO₃H, 合成路线见图 1。图 2 为样品的红外光谱图。

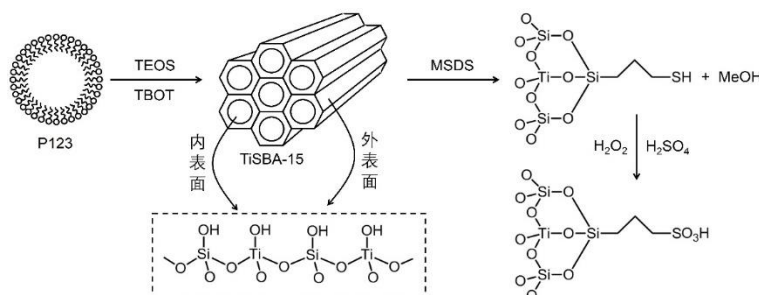


图 1 TiSBA-15-SO₃H 合成路线图

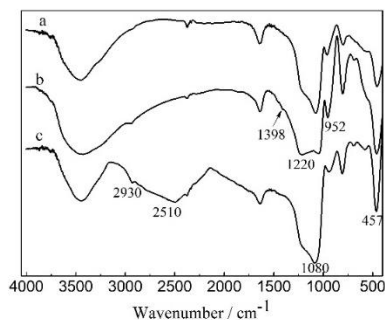


图 2 样品的 IR 图

TiSBA-15(a); TiSBA-15-SO₃H(b); TiSBA-15-SH(c)

对比图 2 (a) 与图 2 (c) 可以看出, 图 1 (c) 上出现了新的位于波数 2930 cm^{-1} 和 2510 cm^{-1} 附近的吸收峰, 分别对应亚甲基-CH₂-的伸缩振动和巯基-R-SH 的特征吸收, 这说明带有亚甲基和巯基的有机硅烷已经成功嫁接在介孔分子筛 TiSBA-15 的表面。

对比图 2 (b) 与图 2 (c) 可以看出, 图 2 (b) 上 2510 cm^{-1} 附近巯基-R-SH 的吸收峰消失, 2930 cm^{-1} 亚甲基吸收峰仍然保留, 且在 1398 cm^{-1} 和 1220 cm^{-1} 附近出现了两个新的属于硫氧双键 O=S=O 反对称和对称伸缩振动吸收峰, 说明巯基已经成功被氧化、酸化成为磺基团。

基金项目: 河南省科技攻关资助项目 (222102230022)

作者简介: 吕艳琪(1999-), 女, 本科生; 李惠云, 教授, 通讯联系人, E-mail:hyli739@sina.com

多级孔碳固载 Ru 纳米团簇的合成及催化 NH_3BH_3 水解释氢性能

蒋仁锋, 刘家鑫, 杨世龙, 刘蒲*, 张晓丽, 郑修成*

郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

*E-mail: zhxch@zzu.edu.cn; liupu@zzu.edu.cn

摘要

能源需求的显著增加导致了化石燃料的快速消耗及严重的环境恶化问题。因此, 开发对环境友好的新能源成为人们的共识。氢气具有资源丰富、环保、能量密度高等优点, 被认为是最有潜力的可再生清洁能源。但当下氢能利用存在着储存及运输不便等问题, 阻碍了其大规模应用。研究表明, 固态化学储氢材料水解释氢有望在一定程度上解决上述问题。¹ 其中, 氨硼烷 (NH_3BH_3 , AB) 具有氢含量高 (19.6 wt%)、在极性溶剂中溶解度大、稳定性高等优点, 因而备受关注。然而, 常温下 AB 自水解反应在动力学上几乎不可行, 亟需适宜催化剂的参与。² 与 Pt、Rh 等贵金属相比, Ru 成本较低且催化 AB 水解性能不俗, 而单纯 Ru 粒子极易发生团聚。因此, 发展分散性良好且性能优异的 Ru 基催化剂对实现温和条件下的 AB 水解释氢极有意义。

本文中, 我们将以葡萄糖为碳源、 K_2CO_3 为活化剂, 采用化学活化法制备一系列 N、O 共掺杂的多级孔碳, 进而以其为载体, 采用室温下吸附-化学还原工艺制备相应的固载型 Ru 催化剂, 基于催化 AB 水解释氢活性及诸多表征分析结果, 分别考察不同 K_2CO_3 用量、不同焙烧温度及不同 Ru 固载量对相应催化剂结构及催化性能的影响, 最终筛选出最佳催化剂 Ru@PC-5-700。得益于 PC-5-700 适宜的孔结构 ($S_{\text{BET}} = 1356 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_{\text{total}} = 0.762 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $V_{\text{micro}}/V_{\text{total}} = 56.0\%$) 和较高的杂原子掺杂量, Ru 以平均粒度为 1.3 nm 的团簇形式在其中得以均匀分散。在 Ru@PC-5-700 催化作用下, 相应转化频率 (TOF) 和释氢速率 (r_{B}) 分别高达 1143.77 min^{-1} 和 $298400 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}_{\text{Ru}}^{-1}$, 优于诸多已报道结果。另外, 本文中, 我们还将报道相应的反应动力学特征、催化机理 (图 1) 以及不同强碱用量对 AB 水解的影响规律。本文结果有望在一定程度上促进固态储氢材料的液相释氢的理论研究与实际应用。

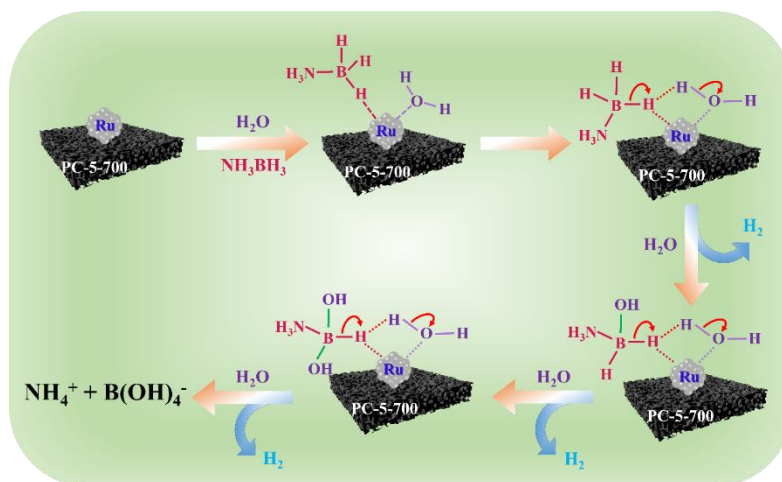


图 1 Ru@PC-5-700 催化 AB 水解释氢的可能机理

关键词：杂原子掺杂多级孔碳，Ru纳米团簇，多相催化剂；氨硼烷水解

参考文献

- [1] Li, R.T.; Zhang, X.L.; Peng Z.K.; Liu, P.; Zheng, X.C. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 8458.
- [2] Liu, J.X.; Yang, M.; Jiang, R.F.; Zheng, X.C.; Liu, P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 17708.

不同催化体系下花生壳加氢液化行为研究*

陈清泰*, 沈红旗, 张玉, 李丽, 贾惠文, 袁紫怡, 刘彤
黄淮学院化学与制药工程学院, 河南 驻马店, 463000;

*E-mail: 20191909@huanghuai.edu.cn

摘要

农林废弃物是自然界中的一种廉价且可再生的碳基生物质资源, 高压临氢液化可将其转化为能够缓解化石能源枯竭的高值化学品和生物油。¹ 因此, 探究催化剂促进农林废弃物加氢液化的作用机制具有重要的研究意义。² 本文研究了不同种类催化剂对花生壳液化的作用性能; 通过往镍催化剂中引入离子液体 [Amim]Cl, 并且基于液化产物的官能团结构、元素组成及含量、组分分布质量损耗率, 探究离子液体提升镍催化剂活性的作用机制。结果发现, 与无催化剂参与的液化反应相比, 镍催化剂加氢转化经酸(或碱)预处理后的花生壳, 得到液相产物收率增加, 所剩残渣减少; 引入的离子液体 [Amim]Cl, 能够与 NiCl₂ 配位, 具有 Lewis 酸性的金属活性中心 Ni²⁺ 还可与离子液体的 [Amim]⁺ 阳离子产生协同作用, 共同提升了镍基催化剂的液化能力, 使得花生壳的裂解更为彻底, 且得到液相产物中的 N 和 O 元素含量显著降低(表 1), 这为农业废弃物的定向裂解奠定理论基础。

表 1 不同催化剂作用下所得液相产物的元素组分及热值

种类	元素组成 (%)					H/C	O/C	N/C	热值 (MJ/Kg)
	C	H	N	S	O ^a				
无催化剂	64.19	7.90	9.13	0.32	18.46	1.48	0.22	0.12	30.49
镍基催化剂	66.92	8.79	8.99	0.32	14.98	1.58	0.17	0.12	32.86
[Amim]Cl/镍基催化剂	69.74	10.96	7.80	0.30	11.20	1.88	0.12	0.10	36.10

备注: ^a 指代氧元素含量依据差减法计算得出。

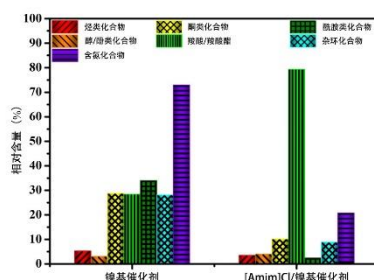


图 1 基于官能团对不同催化剂作用下制得液相产物的分类。

关键词: 加氢液化, 金属基离子液体催化剂, 花生壳

参考文献

- [1] D. Liu, Q. Y. Li, A. Z. Zhao, et al., *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 279: 921-928.
- [2] Q. Y. Li, S. Zhang, Y. Wang et al., *Renewable Energy*, **2021**, 175: 296-306.

* 河南省高等学校重点科研项目应用研究计划 (21B530005)

功能化共价有机框架膜的设计、制备及分子分离性能**

赵扬*, 杨莹莹, 高帅其, 李志勇, 王键吉*

河南师范大学化学化工学院, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 河南新乡, 453007

*Email: zhaoyang@htu.edu.cn, jwang@htu.edu.cn

摘要

膜分离技术在现代工业中具有重要地位。作为一类新兴的多孔材料, 共价有机框架(COFs)具有结构可预设计、结晶网络有序和永久孔隙率等优点, 同时共价键的连接赋予其良好的化学稳定性。这些特性使 COFs 成为水处理膜的理想材料之一, 但目前大多数 COFs 为粉末状态, 因此将 COFs 制备成膜有重要的意义。但是如何通过单体的功能化, 制备成结晶度高、稳定性好、渗透性与选择分离性能优异的膜材料, 仍是 COFs 应用于膜分离领域尚未解决的问题。

本文利用不同的功能化基团对单体分子进行修饰, 通过液-液界面聚合法制备了自支撑 COFs 膜, 并用于有机溶剂纳滤与分子分离。研究了 COFs 膜的溶剂渗透性能和分子筛分能力, 考察了分离过程中材料的循环性与稳定性, 主要内容如下:

1. 通过单体分子的预设计, 合成了 DHTA 膜和三种烷基功能化的疏水性 COFs 膜, 命名为 C_x -TAPB-COF 膜 ($x=4, 6, 8$), 测定了 COFs 膜的溶剂渗透性和染料截留能力。结果表明, C_x -TAPB-COF 膜结晶度高, 具有适合于纳滤的表面形貌、膜厚度和孔径尺寸。 C_x -TAPB-COF 膜具有高渗透性与优异的染料截留性能, 其中 C_8 -TAPB-COF 膜的乙腈和丙酮通量分别为 $137.2 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 和 $146.1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, 对刚果红和亮蓝 R250 的截留率达到 99% 以上。

2. 通过单体分子的预设计, 将亲水性的烷氧链官能团引入 COFs 单体, 合成了烷氧基功能化的亲水性 COFs 膜, 命名为 O_x -TAPB-COF 膜 ($x=1, 2, 3$), 测定了 COFs 膜的溶剂渗透性和染料截留能力。通过亲水性基团的修饰, 既能调节 COFs 膜的微孔尺寸, 实现精确的分子分离; 又能改善膜的表面润湿性, 促进水的渗透。与 C_x -TAPB-COF 膜相比, O_x -TAPB-COF 膜具有更大的比表面积, 更高的纯水通量。其中 O_2 -TAPB-COF 膜的纯水通量高达 $291.8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, 对染料亮蓝 R250 的截留率达到 99% 以上, 孔径筛分机制决定了该类膜对染料的截留。并且 O_2 -TAPB-COF 膜具有长期运行稳定性, 对亮蓝 R250 水溶液的分离实验经过 48 h 运行后, 截留性能仍未降低, 渗透通量稳定在 $190.2 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 左右。

参考文献

- [1] Q. Gao, Z. Li, Y. Yang, et al., *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2021**, 13(30): 36507-36516
- [2] A. Xiao, Z. Zhang, X. Shi, et al., *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2019**, 11(47): 44783-44791
- [3] H. Fan, J. Gu, H. Meng, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(15): 4083-4087

原子级调控石墨烯基单分子卟啉结的层间电输运

赵世强^{1,2*}, 常春^{1,2}

¹郑州大学化工学院, 郑州 450001; ²河南省杰出外籍科学家工作室, 郑州 450001

*Email: shiqiangzhao@zzu.edu.cn

摘要

基于弱相互作用的石墨烯基分子异质结的构筑和研究为构筑异质结器件和研究其电输运提供了新的机遇^[1]。层间输运作为一种新型的输运方式, 与常规金属电极的面内输运展现出显著不同的电输运规律^[2], 且层间输运体系中客体分子两端无需修饰基团即可与电极连接^[3]。在此, 以四苯基卟啉(Tetraphenylporphyrin, TPP)及其金属配合物为客体分子, 基于范德华作用利用层间裂结(Cross-plane break junction)技术构筑三明治夹层结构的石墨烯基单分子卟啉结并表征其电输运性能。实验结果表明, 单分子结的电导能够通过不同金属原子进行调控, 其中四苯基卟啉镍(NiTPP) > 四苯基卟啉铜(CuTPP) > 四苯基卟啉锌(ZnTPP) > 四苯基卟啉(TPP)。这项研究为实现原子级精细调控层间输运中单分子结电输运性质提供了新的策略。

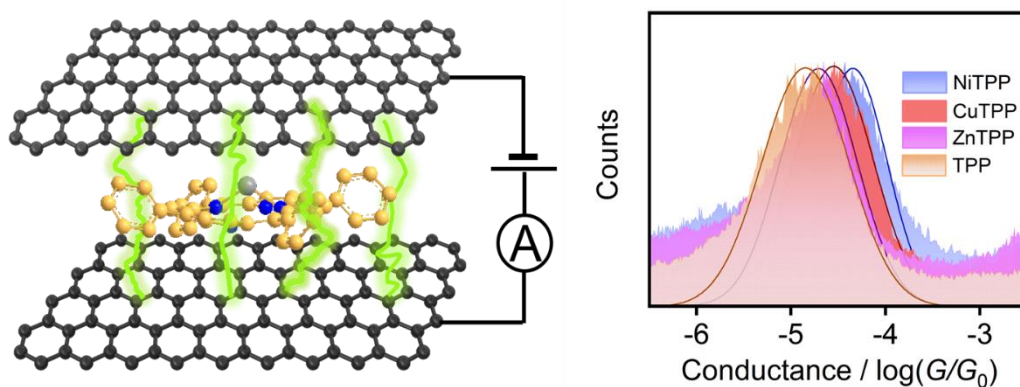


图1 卟啉单分子结示意图及其电输运表征

关键词: 层间输运, 裂结技术, 卟啉, 电输运, 分子电子学

参考文献

- [1] Zhao, S.; Chen, H.; Qian, Q.; Zhang, H.; Yang, Y.; Hong, W., Non-covalent interaction-based molecular electronics with graphene electrodes. *Nano Research* **2021**, DOI: 10.1007/s12274-021-3687-2.
- [2] Zhao, S. et al. Cross-plane transport in a single-molecule two-dimensional van der Waals heterojunction. *Science Advances* **2020**, *6*, eaba6714.
- [3] Zhao, S. et al., Charge transport through single-molecule bilayer-graphene junctions with atomic thickness. *Chemical Science* **2022**, *13*, 5854-5859.

水相/油相界面介孔分子筛 TMCS-TiKIT-1 的合成

牛艺, 郑高燕, 魏成振, 李惠云*

(安阳师范学院 化学与化工学院, 河南 安阳 455002)

摘要

以纯硅介孔分子筛 KIT-1 为载体, 钛酸四丁酯为钛源, 用合成后嫁接法合成了含钛介孔分子筛 Ti-KIT-1, 再将 Ti-KIT-1 分子筛经三甲基氯硅烷改性得到了 TMCS-Ti-KIT-1 介孔分子筛。利用 XRD、DRS、FT-IR 和低温 N₂ 吸附-脱附、TG 等手段对其进行了表征, 并通过观察样品在水和油相中的分布, 研究了样品的亲水亲油性。与改性前的 Ti-KIT-1 相比, 制备出的 TMCS-Ti-KIT-1 介孔分子筛保持了原来的介孔结构, 其 BET 比表面积和 BJH 孔容稍有下降, FT-IR 和 DRS 结果说明合成的分子筛骨架中存在四配位的钛, 从而有可能成为催化烯烃环氧化的活性中心。由于分子筛内外表面部分覆盖有憎水性的硅烷基团, 而其它部分呈现亲水性, 使该分子筛表现很好的两亲性。这类两亲性分子筛能很好的分布在水油两相的界面处, 有可能成为相界面反应良好的催化剂。样品 TMCS-Ti-KIT-1 的两亲性见图 1。所有样品的介孔结构表征见图 2。

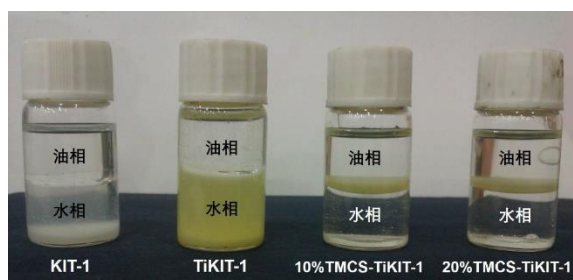


图 1 样品的亲水亲油性

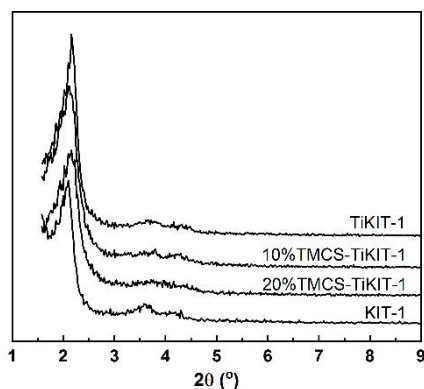


图 2 样品的 XRD 图谱

基金项目: 河南省科技攻关资助项目 (222102230022)

作者简介: 牛艺 (2000-), 女, 本科生; 李惠云, 教授, 通讯联系人, E-mail:hyli739@sina.com

氮掺杂碳负载 Pd 单原子催化剂的制备及其催化甲醛产氢性能

陈文婕, 张欣, 刘小刚*

信阳师范学院 化学化工学院, 信阳, 464000

*E-mail: lxxg133298@163.com

摘要

氢能具有能量密度高、无污染等特点, 被誉为新时代的“能源货币”, 但其存在存储困难和安全运输等问题, 开发液态储氢技术对未来氢能的高效利用至关重要。基于我们课题组的前期研究基础,¹⁻³本文中, 我们制备氮掺杂碳负载 Pd 单原子催化剂, 评价了其在碱性甲醛水溶液中的产氢性能。结果表明, 所制备的催化剂 (Pd₁/CN) 在 30 min 内的产氢量可以达到 56.26 mL, 是纯 Pd 纳米颗粒(Pd NPs)产氢性能的 2 倍 (图 1a), 而且所制备催化剂具有优异的循环稳定性 (图 1b)。该工作为高活性单原子 Pd 基负载型催化剂的开发和设计提供了新的思路, 也为从液态有机氢载体制氢提供了相应的实例参考。

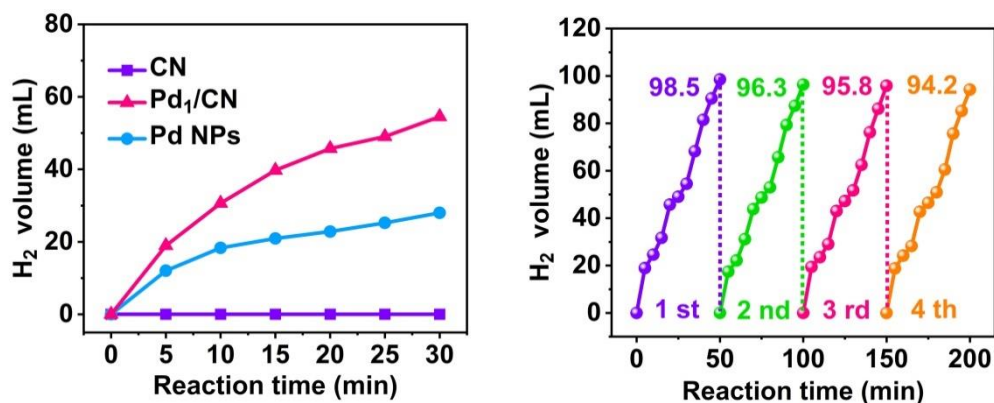


图 1. (a)所制备催化剂产氢量随时间变化曲线; (b) 催化剂的循环稳定性测试。

关键词: 单原子, 甲醛, 氢能

参考文献

- [1] X. Liu, W. Chen and W. Wang, *Catalysis Science & Technology*, **2021**, 11, 7545-7551.
- [2] X. Liu, W. Chen, W. Wang, Y. Jiang and K. Cao, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2021**, 46, 33429-33437.
- [3] X. Liu, W. Chen and X. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2022, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.147>.

有机分子复合石墨烯材料用于离子液体基超级电容器

丰如梦, 张娜, 荆梁琪, 陈玉娟, 卓克垒*

绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 河南师范大学化学化工学院, 河南 新乡, 453007

*E-mail: klzhuo@263.net

摘要

能量存储技术是有望解决不断增长的能源消耗和全球变暖等严重问题的关键技术之一。在多种储能器件中, 超级电容器因其高的功率密度、良好的倍率性能和优异的循环稳定性而备受关注。然而超级电容器较低的能量密度限制了其在储能领域的进一步应用。^[1]因此, 设计和提高能量密度和功率密度的电极材料和电解质是提升超级电容器器件性能的关键。

在各种电极材料中, 石墨烯具有良好的导电性, 大的比表面, 优良的机械强度等优点。^[2]由于强烈的范德华相互作用, 石墨烯纳米片堆叠在一起, 导致电荷存储效率低下, 从而减弱其作为超级电容器电极的性能。石墨烯可以通过四个结合力(包括氢键, π - π 相互作用, 离子相互作用和范德华力)与有机分子非共价官能化。^[3]非共价官能化不会破坏石墨烯中的 π - π 共轭体系, 从而保持其良好的导电性。使用氧化还原活性小分子对石墨烯片进行表面功能化可以帮助存储更多的电荷, 增加其赝电容。

离子液体(ILs)是一种在室温下可熔化的有机盐, 具有宽的电化学窗口, 低蒸气压, 不可燃性和高热稳定性, 因此展现出作为制备高能 SC 的电解质的潜力^[4]。EmimBF₄ 离子液体因其可以提供较宽的电化学窗口和电导率高的优点作为电解液。本文报道了一种紫精阳离子与石墨烯的复合材料 (EV²⁺-RGO), 由于 EV²⁺ 阳离子的氧化还原反应, 该复合材料可以作为离子液体电解质中超级电容器的负极材料, 在充放电过程中最大限度的发挥双电层电容和赝电容贡献。通过 SEM、TEM、XRD、XPS 等表征手段对合成的材料进行分析, 该有机分子的引入扩大了石墨烯的层间距, 薄纱状的石墨片卷曲形成三维互连网状结构, 这有利于电解质离子的快速扩散。电化学测试表明该复合材料拥有较好的能量密度和较高的比电容, 该工作采用的制备方法简单, 条件温和, 能够实现比电容大, 能量密度高的优点。

关键词: 超级电容器, 有机分子, 氧化还原, 赝电容

参考文献

- [1] Zhu, Q. C.; Zhao, D. Y.; Cheng, M. Y.; Zhou, J. Q.; Owusu, K. A.; Mai, L. Q.; Yu, Y. *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 9, 1901081.
- [2] Rasul, S.; Alazmi, A.; Jaouen, K.; Hedhili, M. N.; Costa, P. M. F. J. *Carbon.*, **2017**, 111, 774.
- [3] Yang, L. F.; Zhuo, K. L.; Xu, X. C.; Zhang, Z. Z.; Du, Q. Z.; Bai, G. Y.; Wang, J.J. *Electrochimica Acta.*, **2021**, 393, 139057.
- [4] Bi, S.; Banda, H.; Chen, M.; Niu, L.; Chen, M.; Wu, T.; Wang, J S.; Wang, R X.; Feng, J M.; Chen, T. Y.; Dinca, M.; Kornyshev, A. A.; Feng, G. *Nat. Mater.*, **2020**, 19, 552.

N、S 自掺杂多孔碳在离子液体基超级电容器中的性能研究

胡晓东, 张娜, 荆梁琪, 陈玉娟, 卓克垒*

河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007, * E-mail: klzhuo@htu.cn

摘要

由于不可再生化石燃料急剧枯竭导致的环境污染和能源危机的不断加剧, 开发超级电容器和锂离子电池等高性能储能系统以满足日益增长的可持续发展的需求势在必行^[1]。与锂离子电池相比, 超级电容器作为一种有前景的能源备受关注^[2]。

碳基超级电容器 (CSCs) 因其快速的反应动力学、优越的功率密度和显著的循环稳定性而被认为是最有前途的储能器件候选者之一^[3]。然而, 由于静电荷聚集在电极/电解质的界面而不是转化反应, 相对较差的能量密度限制了 CSCs 的广泛应用^[4]。为了实现碳基超级电容器的高能量密度和优异的倍率性能, 大比面积、分级多孔结构和丰富的杂原子掺杂的集成被认为是一种强大的策略。然而, 合成这种具有多种协同作用的多孔碳材料通常需要较高的成本和复杂的过程。

因此, 本文提出了一种操作简单且成本低廉的方法通过直接热解有机碱金属盐安赛蜜一步合成了具有丰富杂原子掺杂量的分级多孔碳, 用于高性能超级电容器。并通过调节反应温度和时间来调控孔结构及杂原子掺杂量。其中, 安赛蜜作为单一前驱体既充当碳源, 也可作为 S、N 的掺杂剂, 同时内部的钾离子也能充当模板和活化剂。通过 SEM、TEM、BET 等表征表明合成的 N/S 共掺杂多孔碳 (AKC) 均显示为具有互联交错的奶酪状、微孔主导的分级多孔结构, 其中最优化条件下制备的 AKC 具有较大的比表面积 ($1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 和孔体积 ($1.389 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)。同时通过 XPS 表征显示出硫、氮原子成功掺杂进入碳骨架, 并有较高的杂原子掺杂量 (N 为 1.65%, S 为 6.32%)。电化学测试结果表明, 在 1-乙基-3-甲基咪唑-四氟硼酸盐离子液体作为电解质时, 用于超级电容器的 AKC-x-y 电极材料在 1 A g^{-1} 时具有 214 F g^{-1} 的高比电容, 组装后的对称超级电容器在功率密度为 958.5 W kg^{-1} 时具有 $107.3 \text{ W h kg}^{-1}$ 的优异能量密度。该工作为开发具有高能量密度的超级电容器的新型多孔碳材料提供了指导。

关键词: 分级多孔碳, N、S 自掺杂, 超级电容器

参考文献

- [1] Y. Zhang, X. Liu, S. Wang, et al.. *Adv Energy Mater.* **2017**, 7, 1700592.
- [2] W. Younas, M. Naveed, C. Cao, et al. *J. Colloid Interf. Sci.* **2022**, 608, 1005–1014.
- [3] G. Zhang, T. Guan, N. Wang, et al. *Chem. Eng. J.* **2020**, 399, 125818,
- [4] J. Liu, J. Wang, C. Xu, et al. *Adv. Sci.* **2018**, 5, 1700322.

碳量子点修饰小分子醌盐作为钠离子电池正极材料

丁囿池^a, 王晨岩^a, 邱雪景^b, 朱利敏^{a,*}, 曹晓雨^{a,*}

^a 河南工业大学化学化工学院, 郑州, 450001; ^b 河南工业大学环境工程学院, 郑州, 450001

* E-mail: lmzhu@haut.edu.cn; caoxy@haut.edu.cn

摘要

有机化合物因其在自然界中的广泛存在、低成本和可持续性而被认为是未来钠离子电池中较有前景的电极材料¹。然而, 这些有机化合物的固有缺点, 如低电导率和高溶解度, 限制了它们的大规模应用²。本课题组为了解决这些问题, 我们创新地将碳量子点(CDs)与活性物质四羟基苯醌邻二钠盐(*o*-Na₂THBQ)以不同的质量比结合在一起。优化后的 *o*-Na₂THBQ/CDs-2(*o*-Na₂THBQ 与 CDs 的质量比为 10:2)表现出优异的电化学性能, 首次循环放电比容量为 410 mAh g⁻¹, 之后保持在 182 mAh g⁻¹; 在 500 次循环后, 库仑效率接近 100%(图 1)。这项工作为设计碳点(CDs)和有机物的最佳复合比以制备高性能钠离子电池正极材料提供了参考。

本研究为国家自然科学基金(Nos. 52071132, 21773057, U1904216 和 U21A20284)、中原青年拔尖人才(自然科学和工程技术类)(ZYQR201810139)、河南工业大学创新基金计划(No. 2020ZKCJ04)和河南省高等院校基础研究基金(No. 2018RCJH01)资助项目。

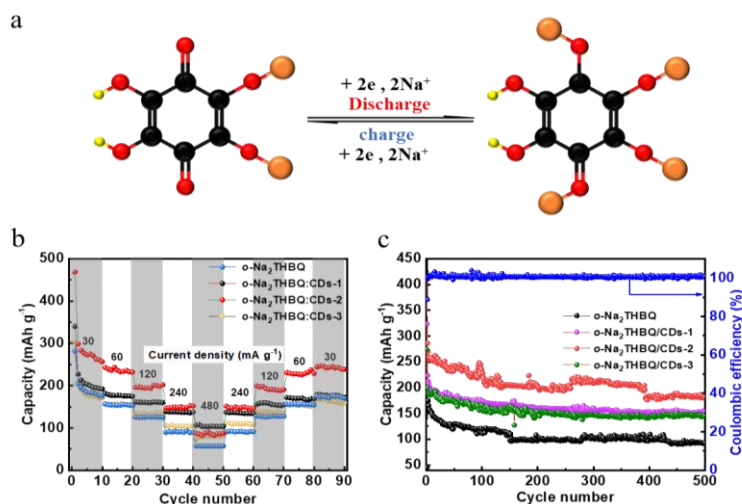


图 1 (a) *o*-Na₂THBQ/CDs-2 复合材料的氧化还原机理图, (b)倍率性能图, (c) *o*-Na₂THBQ/CDs 复合材料在 50 mA g⁻¹ 下的长循环性能图

关键词: *o*-Na₂THBQ/CDs, 正极材料, 钠离子电池, 电化学性能

参考文献

- [1] Zhu, L.; Ding, G.; Xie, L.; Cao, X.; Liu, J.; Lei, X.; Ma, J. *Chem. Mater.* **2019**, 31(21), 8582–8612.
- [2] Wang, Y.; Deng, Y.; Qu, Q.; Zheng, X.; Zhang, J.; Liu, G.; Battaglia, V.; Zheng, H. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 2140–2148.

微米球结构的 NiCo-MOF 作为锂离子电池负极材料的性能研究

关键儒^a, 徐静^a, 韩庆^a, 朱利敏^{a,*}, 曹晓雨^{a,*}

^a 河南工业大学化学化工学院, 郑州, 450001

* E-mail: lmzhu@haut.edu.cn; caoxy@haut.edu.cn

摘要

锂离子电池(LIBs)因具有高能量密度、循环寿命长和维护成本低等优点而被广泛关注¹。同时金属-有机框架(MOF)因为其高比表面积和可控的孔径等优点被认为是 LIBs 的优秀前驱体²。当 MOF 直接作为电极材料时其电化学性能不够理想。因此通过寻找具有稳定的结构、带有储存和转移电荷能力的官能团的有机配体与金属进行配位, 得到在储锂过程中其结构基本不发生改变 MOF, 从而有效提高其电化学性能。基于此, 我们采用溶剂热法, 将 Ni、Co 与双齿桥连配体进行螯合反应, 得到 NiCo-MOF 并将其用于锂离子电池负极材料以探究其电化学性能。图 1(a)-(d)为 NiCo-MOF 的 SEM 图, 其形貌为光滑的纳米球结构, 球体大小及分布较为均匀。电化学性能如图(e)所示, 在 0.5 A g^{-1} 的电流密度下, NiCo-MOF 的首次放电比容量为 $1279.5 \text{ mAh g}^{-1}$, 首次库伦效率仅为 43.30%, 第二周后上升到 91.5%, 且在之后的循环中一直保持在 99%左右, 充放电循环 317 次后, 其放电比容量维持在 375.9 mAh g^{-1} , 表现出了优异的电化学循环性能, 展现了双金属 NiCo-MOF 直接作为锂离子电池负极材料的巨大潜力。

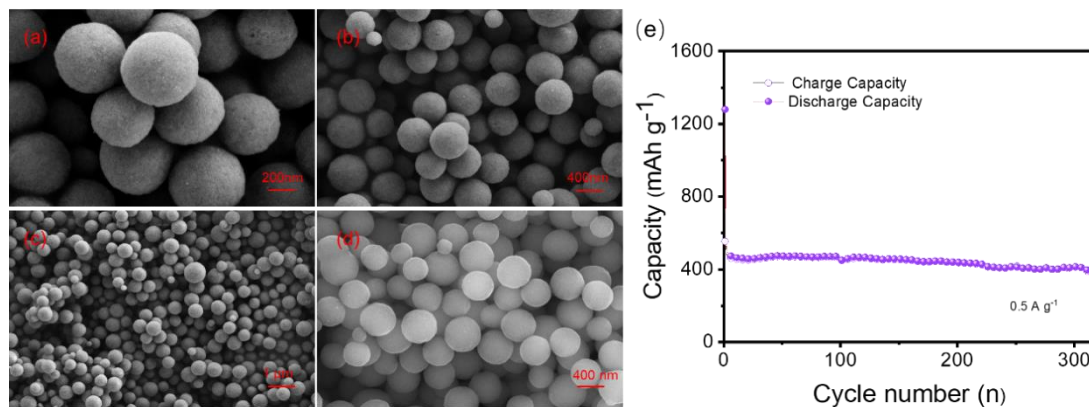


图1(a)-(d) NiCo-MOF的SEM图; (e) NiCo-MOF在 0.5 A g^{-1} 下的循环性能图

本研究为国家自然科学基金(Nos. 52071132, 21773057, U1904216 和 U21A20284)、中原青年拔尖人才(自然科学和工程技术类)(ZYQR201810139)、河南工业大学创新基金计划(No. 2020ZKCJ04)和河南省高等院校基础研究基金(No. 2018RCJH01)资助项目。

关键词: 金属有机框架; 负极材料; 微米球; 锂离子电池

参考文献

- [1] Yao, L.; Lin, J.; Li, S.; Wu, Y. J. *Colloid Interface Sci.* **2021**, 596(11), 0021–9797.
- [2] Rajini P.; Antony, Ashis K. *Small.* **2017**, 13(11), 1603102.

过渡金属 Zr 掺杂 LiV_3O_8 作高性能储钠正极材料

牛玉^a, 申高洋^a, 韩庆^a, 谢玲玲^b, 朱利敏^{a,*}, 曹晓雨^{a,*}

^a 河南工业大学化学化工学院, 郑州, 450001; ^b 河南工业大学环境工程学院, 郑州, 450001

* E-mail: lmzhu@haut.edu.cn; caoxy@haut.edu.cn

摘要

近年来, 改性的钒基材料作为钠离子电池正极得到广泛的探索¹。其中, 离子掺杂是在 LiV_3O_8 晶格内引入其他离子, 使晶格参数发生一定程度的改变来优化材料的离子传输速率, 从而使得电化学性能得到明显提升²。本文中, 我们通过流变相法合成不同比例 Zr 掺杂的 $\text{LiV}_{3-x}\text{Zr}_x\text{O}_8$ ($x=0.01, 0.02, 0.03$) 作为钠离子电池正极材料, 并探究其电化学性能。图 1(a) 为 $\text{LiV}_{3-x}\text{Zr}_x\text{O}_8$ 的 XRD 谱图, 通过与标准卡片对比, 可以看出, 当 Zr 的掺杂比例为 0.03 时, 在 $2\theta=33^\circ$ 附近有杂峰出现, 经过分析为 ZrO_2 , Zr 的掺杂比例为 0.05 时该峰更加明显, 可能由于 Zr 掺杂过量从而产生更多的 ZrO_2 杂质。图 1(b) 为材料合成机制示意图, 柠檬酸为络合剂与三种离子(Li、V、Zr)结合, 进一步形成前体。流变相法使各种离子的充分接触, 便于引入 Zr。图 1(c) 为 $\text{LiV}_{2.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_8$ 的 SEM 及 mapping 图, 可以看出材料形貌为片状堆积而成的团聚体, mapping 图证实了 Zr 掺杂成功。图 1(d) 为不同 Zr 掺杂比例的循环性能图, 在 50 mA g^{-1} 的电流密度, 1.8–4.0 V 的电压区间下, 三种比例掺杂材料均表现出了优异的循环性能, 其中 $\text{LiV}_{2.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_8$ 的循环性能最为优异, 在循环 300 次后依然具有 97.1 mAh g^{-1} 的较高可逆放电比容量, 证明 Zr 掺杂量为 0.02 时是最佳掺杂比例。

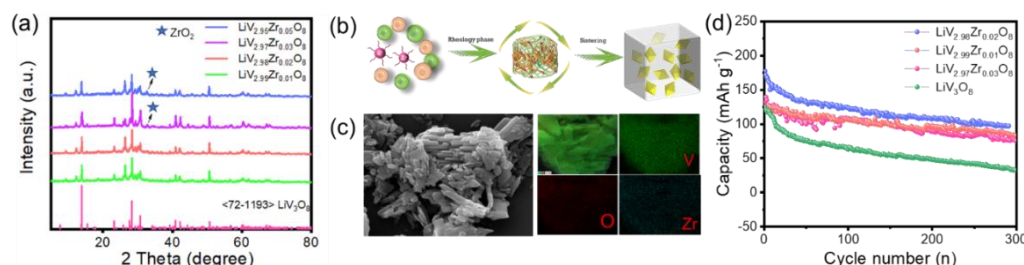


图 1 (a) XRD 图; (b) 材料合成机制示意图; (c) SEM 及 mapping 图; (d) 50 mA g^{-1} 的循环性能图

本研究得到国家自然科学基金(Nos. 52071132, 21773057, U1904216 和 U21A20284)、中原青年拔尖人才(自然科学和工程技术类)(ZYQR201810139)、河南工业大学创新基金计划(No. 2020ZKCJ04)和河南省高等院校基础研究基金(No. 2018RCJH01)资助。

关键词: LiV_3O_8 , 正极材料, Zr 掺杂, 钠离子电池, 电化学性能

参考文献

- [1] Wang, Q.; Xu, J.; Zhang, W.; Mao, M.; Wei, Z.; Wang, L.; Cui, C.; Zhu, Y.; Ma, J. *J. Mater. Chem. A*. **2018**, *6*, 8815-8838.
- [2] Wang, L.; Deng, L.; Li, Y.; Ren, X.; Mi, H.; Sun, L.; Zhang, P.; Gao, Y. *Electrochim. Acta*. **2018**, *284*, 366-375.

大蒜茎衍生碳材料的制备及储锂性能的研究

申高洋^a, 徐静^a, 谢玲玲^b, 韩庆^a, 朱利敏^{a,*}, 曹晓雨^{a,*}

^a 河南工业大学化学化工学院, 郑州, 450001; ^b 河南工业大学环境工程学院, 郑州, 450001

*E-mail: lmzhu@haut.edu.cn; caoxy@haut.edu.cn

摘要

锂离子电池具有无记忆效应、循环寿命长、能量密度高以及功率密度高等优点, 是目前最优异的电化学储能技术之一¹。源自生物质衍生碳材料具有来源丰富、价格低廉和电化学性能优异等优点, 可以用做锂离子电池负极材料²。本研究通过简单的碳化路线, 以大蒜茎为前驱体直接热解来制备优异的锂离子电池负极材料。为了得到性能优异的碳负极, 我们对前驱体的碳化温度(700 °C、800 °C、900 °C)、碳化时间(1 h、2 h、3 h)进行了探究。

如图 1 所示, 图 1(a)和(c)分别为不同碳化温度和碳化时间得到的材料的 XRD 图, 从图中可以看出材料的衍射峰无明显差别, 材料在 2θ 约为 23 °C 和 43 °C 时出现两个衍射峰, 分别对应于典型无定形碳的(002)和(101)晶面。将合成的材料在 0.01~3 V 的电压区间, 100 mA g^{-1} 的电流密度下进行充放电测试, 如图 1(b)和(d)所示, 对比可知, 在 800 °C 碳化 2 h 的材料电化学性能最为优异, 循环 50 周后仍保持 392.2 mAh g^{-1} 的放电比容量。

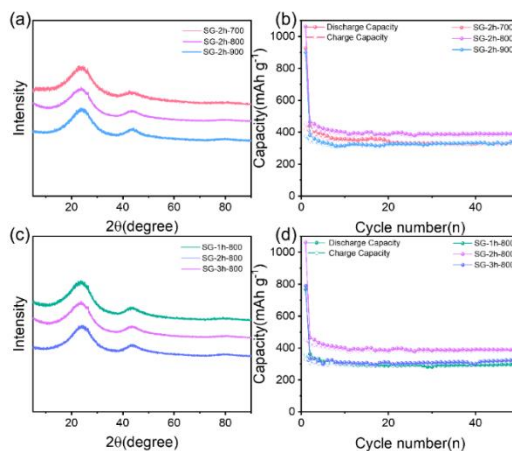


图 1 不同温度(a)、不同时间(c)下碳化的 XRD 图; 不同温度(b)、不同时间(d)碳化的材料在 100 mA g^{-1} 下的循环性能曲线

本研究为国家自然科学基金(Nos.52071132, 21773057, U1904216 和 U21A20284)、中原青年拔尖人才(自然科学和工程技术类)(ZYOR201810139)、河南工业大学创新基金计划(No.2020ZKCJ04)和河南省高等院校基础研究基金(No.2018RCJH01)资助项目。

关键词: 生物质衍生碳; 负极材料; 锂离子电池; 电化学性能

参考文献

- [1] Muruganantham, R.; Wang, F.M.; Yuwono, R.A.; Sabugaa, M.; Liu, W.R. *Energy & Fuels*, **2021**, 35(13), 10878–10889.
- [2] Wang, J.; Nie, P.; Ding, B.; Dong, S.; Hao, X.; Dou, H.; Zhang, X. *Journal of Materials Chemistry A*, **2017**, 5(6), 2411–2428.

化学协同浸出法用于 LiFePO₄ 正极材料的回收及循环利用

王晨岩^a, 陈秋寒^a, 邱雪景^b, 李晶晶^{a,*}, 曹晓雨^{a,*}

^a 河南工业大学化学化工学院, 郑州, 450001; ^b 河南工业大学环境工程学院, 郑州, 450001

* E-mail: killyli2008@163.com; caoxy@haut.edu.cn

摘要

随着大量废旧锂离子电池的退役, 对其进行合理的回收循环利用已成为环境和经济可持续发展的迫切问题。目前废旧锂离子电池的回收技术主要分为三大类, 包括直接再生、火法冶金和湿法冶金¹。从分子配位的角度来看, 有机酸的加入有利于有价金属的快速浸出, 从而降低浸出过程的成本²。因此, 本工作摒弃了氧化浸出的方法, 利用具有协同效应的萘二磺酸体系实现了废旧 LiFePO₄ 粉末的高效浸出, 然后通过水热合成法直接利用浸出液再生 LiFePO₄ 正极材料。适当调整浸出条件后, Li 和 Fe 的浸出效率分别达到 99.3% 和 97.7%。通过热力学和动力学分析阐明了配合物的浸出机理, 表明废旧正极材料的快速浸出是由内部扩散和化学反应共同控制的。再生的 LiFePO₄ 正极材料表现出优异的电化学性能和循环稳定性。如图所示, 在 1 C 条件下, 可逆容量达到 121 mAh g⁻¹, 300 次循环后容量保持率为 99%。该研究可有效减少化学品消耗, 缩短回收路线, 为废旧锂电池的清洁、经济回收提供新的方向。

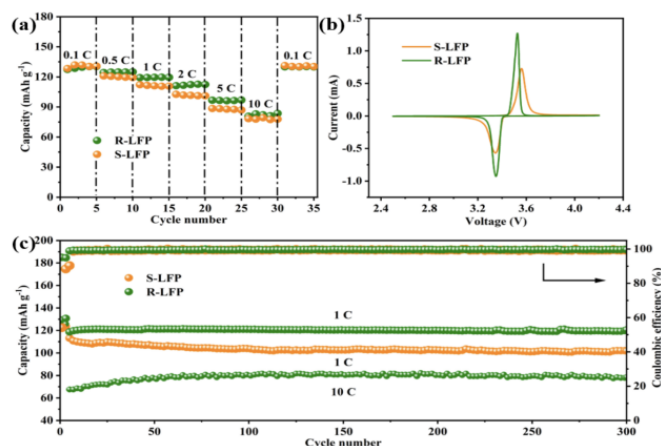


图 1: (a) R-LFP 和 S-LFP 的倍率性能图, (b) 扫描速率为 0.1 mV s⁻¹ 时, R-LFP 和 S-LFP 的 CV 曲线, (c) R-LFP 和 S-LFP 在 1 C 和 10 C 下的循环性能图

本研究为国家自然科学基金(Nos. 52071132, U1904216 和 U21A20284)、中原青年拔尖人才(自然科学和工程技术类)(ZYQR201810139)、河南工业大学创新基金项目(No. 2020ZKCJ04)和河南省高等院校基础研究基金(No. 2018RCJH01)资助项目。

关键词: 废旧锂离子电池, LiFePO₄ 正极材料, 协同浸出, 回收再利用

参考文献

- [1] Bai, Y.; Muralidharan, N.; Sun, Y.-K.; Passerini, S.; Stanley Whittingham, M.; Belharouak, I. *Mater. Today*. **2020**, 41, 304–315.
- [2] Xing, L.; Bao, J.; Zhou, S.; Qiu, Y.; Sun, H.; Gu, S.; Yu, J. *Chem. Eng. J.* **2021**, 420, 129593.

多金属氧酸盐 $K_7MnV_{13}O_{38}$ 作为水系锌离子电池正极材料的性能研究

肖浩然^a, 周涛^a, 韩庆^a, 谢玲玲^b, 朱利敏^{a,*}, 曹晓雨^{a,*}

^a 河南工业大学化学化工学院, 郑州, 450001; ^b 河南工业大学环境工程学院, 郑州, 450001

* E-mail: lmzhu@haut.edu.cn; caoxy@haut.edu.cn

摘要

可充电水系锌离子电池(ZIBs)因具有高理论比容量 820 mAh g^{-1} 和体积容量 5855 mAh cm^{-3} , 低氧化还原电位 $Zn^{2+}/Zn(-0.76\text{V vs. SHE})$, 离子直径小且对环境友好等优势而受到广泛关注¹。然而, 由于多价金属离子和主体正极材料之间存在很强的静电相互作用, 因此开发合适的正极材料仍然是水系锌离子电池的重大挑战²。多金属氧酸盐(POMs)是由金属氧化物多面体以角、边或面共享方式缩合形成的一类阴离子金属氧簇, 具有灵活的分子和电子结构, 在储能系统中显示出优异的电化学性能³。

基于此, 本工作对 $K_7MnV_{13}O_{38} \cdot 18H_2O$ 正极材料进行纳米化处理, 以期改善正极材料的循环性能。首先, 通过简单的液相方法合成 $K_7MnV_{13}O_{38} \cdot 18H_2O$ 正极材料, 然后通过加入极性溶剂, 磁力搅拌, 离心等实验步骤对正极材料进行重结晶。检测结果如下图所示, 图 1(a)为 $K_7MnV_{13}O_{38} \cdot 18H_2O$ 正极材料的 XRD 图, 表明成功制备了目标产物, 且具有良好的结晶度。图 1(b)为重结晶前后电极材料的循环性能的对比, 在充放电电流密度为 0.1 A g^{-1} , $0.2-1.9 \text{ V}$ 的充放电范围内, 重结晶后正极材料的充放电比容量以及循环稳定性均优于原始电极材料。

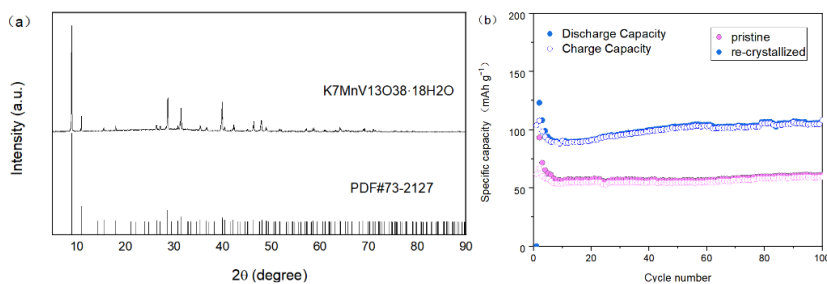


图 1 (a) $K_7MnV_{13}O_{38} \cdot 18H_2O$ 正极材料的 XRD 图, (b) 重结晶前后 $K_7MnV_{13}O_{38} \cdot 18H_2O$ 正极材料的循环性能对比图

本研究为国家自然科学基金(Nos. 52071132, 21773057, U1904216 和 U21A20284)、中原青年拔尖人才(自然科学和工程技术类)(ZYQR201810139)、河南工业大学创新基金计划(No. 2020ZKCJ04)和河南省高等院校基础研究基金(No. 2018RCJH01)资助项目。

关键词: 多金属氧酸盐, 水系锌离子电池, 正极材料, 电化学性能

参考文献

- [1] Song, M.; Tan, H.; Chao, D.; Fan, J. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1802564.
- [2] Zhou, T.; Zhu, L.; Xie, L.; Han, Q.; Yang, X.; Cao, X.; Ma, J. *Small.* **2022**, 18(12), 2107102.
- [3] Hu, J.; Ji, Y.; Chen, W.; Streb, C.; Song, Y. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 776–789.

NiCoSe₂/NC 微米花结构复合材料的合成及储锂性能研究

徐静^a, 关键儒^a, 韩庆^a, 朱利敏^{a,*}, 曹晓雨^{a,*}

^a 河南工业大学化学化工学院, 郑州, 450001

* E-mail: lmzhu@haut.edu.cn; caoxy@haut.edu.cn

摘要

金属基硒化物具有理论比容量高、氧化还原可逆性好、安全性高等优点, 但其实际应用仍受限于首次不可逆的高容量损失和活性材料在长期循环过程中的容量的快速衰减¹。由 MOFs 衍生出的金属硒化物能继承 MOFs 高比表面积和多孔性等优点², 为 Li⁺穿梭提供足够的空间和活性位点, 提升活性物质的储锂性能和电化学性能³, 从而有效缓解上述金属基硒化物在实际应用中存在的问题。

基于此, 我们通过 MOFs 模板法在不同煅烧温度下成功制备了三种 NiCoSe₂/NC 复合材料, 如图 1(a、b)所示, 三种 NiCoSe₂/NC 复合材料的尺寸均约为 10 μm, 且结晶度良好。NiCoSe₂/NC-700、800、900 的比表面积分别为 8.2406、5.8993、7.2566 m² g⁻¹ (图 1(c)), 同时孔径分布曲线表明三种材料均具有微孔和介孔结构, 且孔径均主要集中于 2 nm 附近, 这将有利于其在储锂过程中的电解质渗透和接触。在 0.5 A g⁻¹ 的电流密度、0.01–3 V 的电压范围下进行充放电测试, 结果如图 1(d), 三种复合材料均表现出了优异的循环性能, 其中 NiCoSe₂/NC-800 材料的循环性能最为优异, 在循环 500 次后依然具有 1265.3 mAh g⁻¹ 的较高可逆放电比容量, 有望成为新一代高性能锂离子电池负极材料。

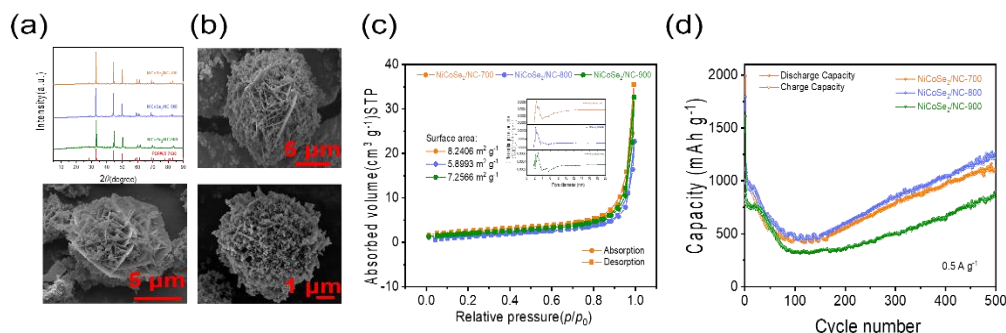


图 1 (a) XRD 图, (b) SEM 图, (c) N₂ 吸脱附曲线 (内嵌图为孔径分布曲线), (d) 0.5 A g⁻¹ 的循环性能图

本研究为国家自然科学基金 (Nos. 52071132, 21773057, U1904216 和 U21A20284)、中原青年拔尖人才 (自然科学和工程技术类) (ZYQR201810139)、河南工业大学创新基金计划 (No. 2020ZKCJ04) 和河南省高等院校基础研究基金 (No. 2018RCJH01) 资助项目。

关键词: NiCoSe₂/NC 微米花复合材料, 负极材料, 锂离子电池, 储锂性能和电化学性能

参考文献

- [1] Miao, Y.; Sui, Y.; Zhang, D.; Qi, J.; Wei, F. *Chin. Sci. Bull.* **2020**, 65(32), 3562–3584.
- [2] Ke, F.; Wu, Y.; Deng, H. *J. Solid State Chem.* **2015**, 223, 109–121.
- [3] Xie, Z.; Xu, W.; Cui, X.; Wang, Y. *ChemSusChem.* **2017**, 10, 1645–1663.

基于 POVs 衍生的 $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ 正极材料的快速储锌性能研究

周涛^a, 肖浩然^a, 韩庆^a, 朱利敏^{a,*}, 曹晓雨^{a,*}

^a 河南工业大学化学化工学院, 郑州, 450001

* E-mail: lmzhu@haut.edu.cn; caoxy@haut.edu.cn

摘要

近年来, 水系锌离子电池凭借较低的氧化还原电位(-0.76 V vs. 标准氢电极)、较高的理论体积容量(5855 mAh cm^{-3})以及高安全特性等优点而备受青睐¹。然而, 由于二价锌离子电荷密度大, 其与正极材料晶体结构之间的静电相互作用远强于锂离子, 因此寻找合适的锌宿主材料是一个很大的挑战²。鉴于我们课题组在多金属钒酸盐(POVs)材料作为水系锌离子电池正极的部分研究工作³, 本文中, 我们将报道 $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (NVO-18)的液相合成以及经过脱水处理后的 $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ (NVO)的电化学储锌行为研究(图 1)。如图所示, NVO/Zn 电池在电流密度为 0.05 、 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1.0 和 2.0 A g^{-1} 时, 其可逆放电比容量分别为 227.9 、 189.1 、 156.9 、 117 、 92.8 和 60 mAh g^{-1} ; 此外, 即使在 2.0 A g^{-1} 的高电流密度下循环 2000 次, 体系的放电比容量仍未出现明显的衰减。因此, 该 NVO 材料具有优异的电化学性能以及快速的锌离子储存能力, 且材料制备过程简单, 这在设计和开发新型正极材料上具有较好的指导意义。

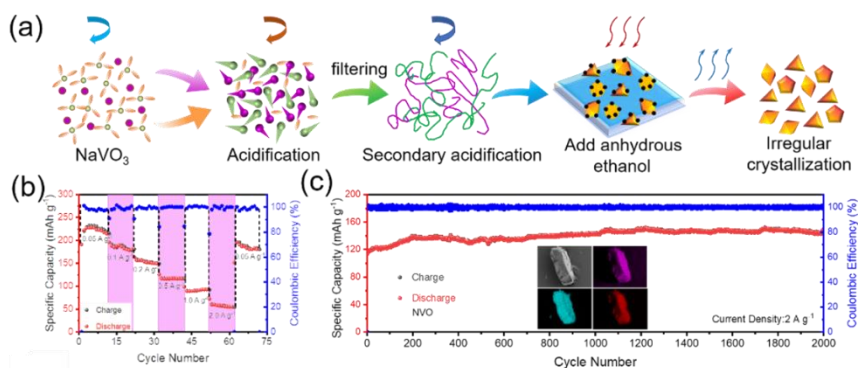


图 1 (a) NVO-18 材料的合成示意图, (b)倍率性能图, (c) NVO 材料在 2.0 A g^{-1} 下的长循环性能图(内插图为 NVO-18 材料的 EDS Mapping 图)

本研究为国家自然科学基金(Nos. 52071132, 21773057, U1904216 和 U21A20284)、中原青年拔尖人才(自然科学和工程技术类)(ZYQR201810139)、河南工业大学创新基金计划(No. 2020ZKCJ04)和河南省高等院校基础研究基金(No. 2018RCJH01)资助项目。

关键词: $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, 正极材料, 水系锌离子电池, 电化学性能

参考文献

- [1] Yu, P.; Zeng, Y.; Zhang, H.; Yu, M.; Tong, Y.; Lu, X. *Small*. **2019**, 15(7), 1804760.
- [2] Zhou, J.; Shan, L.; Tang, B.; Liang, S. *Chin. Sci. Bull.* **2020**, 65(32), 3562–3584.
- [3] Zhou, T.; Zhu, L.; Xie, L.; Han, Q.; Yang, X.; Cao, X.; Ma, J. *Small*. **2022**, 18(12), 2107102.

仙人球状氧化铁/碳多孔微球/氮掺杂碳纳米管复合物的制备及其作为锂离子电池负极材料的电化学性能研究

陈明*, 刘凤鸣, 万榕
信阳师范学院 化学化工学院, 信阳, 464000
*chenming19830618@126.com

摘要

转换型金属氧化物因其理论容量高、成本低、储量丰富及环境友好等优点被认为是一种极具发展前景的锂离子电池负极材料。然而,其在充放电循环过程中出现严重的体积膨胀和较低的电导率显著地降低了电池的循环稳定性与倍率性能。¹⁻²为了突破上述瓶颈问题,本工作开发出了一种具有高稳定性和高活性的新型结构过渡金属氧化物基复合物,即 Fe₂O₃/C 仙人球状多孔微球均匀分布在氮掺杂碳纳米管簇中的复合材料 (Fe₂O₃/C@NCNT),作为锂离子电池负极用高性能储锂电极材料。这种新型结构通过二步法高效制备,首先通过金属催化石墨化与氮化驱动的碳纳米管顶端生长机制在 700 °C 氮气保护下反应 3 h,得到一端嵌入有碳化铁纳米颗粒的氮掺杂碳纳米管复合物;其次将制备的产物在空气中 450 °C 氧化 1 h,利用空气诱导的 Kirkendall 扩散反应制备出目标产物 Fe₂O₃/C@NCNT。该新型复合负极材料在 100 mA g⁻¹ (0.1 C) 的电流密度下循环 30 周后放出 994.9 mA h g⁻¹ 的高可逆容量,具有优异的循环稳定性 (在 1 A g⁻¹ 电流密度下循环 600 周后的容量保持在 944.7 mA h g⁻¹) 和良好的倍率性能 (在 5 C 下循环 30 周后的可逆容量达到 768 mA h g⁻¹),显示出其作为高能量密度锂离子电池负极储锂材料的巨大潜力。这种良好的电化学性能可归因于其独特的多级微-纳结构、开放的孔道体系、丰富且暴露的纳米片和双功能 NCNTs 基底骨架 (结构支撑和导电网络),这些优异的结构特性促进了电子与离子传输,增大了电极-电解质的接触面积,且能够承受在循环过程中由于锂化与去锂化所产生的巨大体积变化。此外,我们还提出了一种新的通过氧化嵌入有金属碳化物纳米颗粒的碳纳米管的末端打开 NCNTs 封闭的一端来制备结构性能更优异的金属氧化物基锂离子电池负极材料的有效方法。该制备方法工艺简单、能耗低、经济环保,具有一定的实际应用前景与市场经济效益。

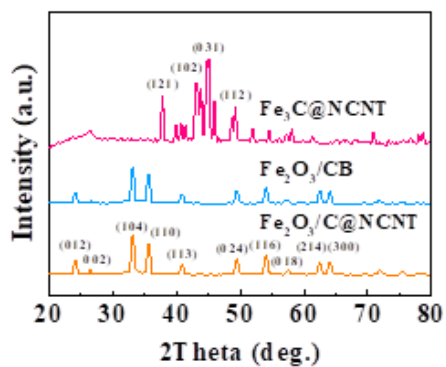


图 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C@NCNT}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CB}$ 与 $\text{Fe}_3\text{C@NCNT}$ 的 XRD 谱图

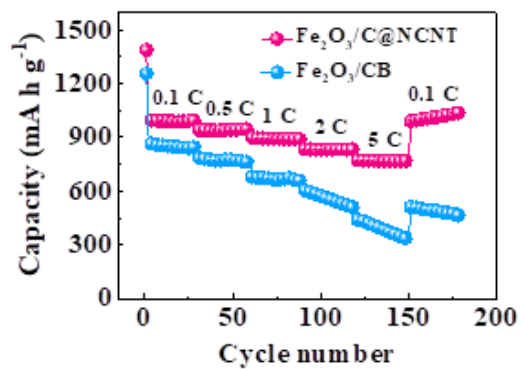


图 2 电流密度从 0.1 C 增大到 5 C 时

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C@NCNT}$ 与 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CB}$ 负极材料的倍率性能

关键词： 锂离子电池；负极材料；氧化铁/碳@氮掺杂碳纳米管；金属催化石墨化与氮化；电化学性能。

参考文献

- [1] Chen, R. S.; Li, Q. H.; Yu, X. Q.; Chen, L. Q.; Li, H., *Chem. Rev.* **2020**, 120 (14), 6820-6877
 [2] Li, J. L.; Fleetwood, J.; Hawley, W. B.; Kays, W., *Chem. Rev.* **2022**, 122 (1), 903-956.

CO₂ 膨胀甲苯中嵌段共聚物与荧光分子自组装行为的理论研究—

DPD 模拟协同 DFT 计算

周广颖, 杨洁, 万宵绮, 李宏平*
郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

* E-mail: lihongping@zzu.edu.cn

摘要

两亲性嵌段共聚物在选择性溶剂中可以自发地组装为球形、棒状、囊泡等多种结构¹, 这些形貌使其在药物释缓、生物成像等领域具有潜在的应用价值²。目前, 刺激响应聚合物的自组装行为虽然已经进行了大量的实验研究³, 但对自组装结构的形成机理的探究往往受到实验及表征技术的制约。与实验研究相比, 计算机模拟和理论计算已经成为揭示胶束微观/介观结构信息的重要工具。基于我们课题组对嵌段共聚物 PS-*b*-P4VP 与荧光分子 4 在 CO₂ 膨胀甲苯中所形成的自组装荧光复合物 (SAFCs) 自组装行为的系列实验探索⁴, 本文中, 我们将使用耗散粒子动力学 (DPD) 方法, 从微/介观尺度进一步揭示影响 SAFCs 形貌和发光性能的主要因素; 并通过密度泛函理论 (DFT) 计算来辅助确定影响 SAFCs 发光性能的关键的竞争性氢键。DPD 模拟结果表明, 随着膨胀液体压力的增加, SAFCs 的形貌由溶解状态(0.1 MPa) 经由球形(3.0 MPa)、棒状(5.0 MPa) 逐步过渡到囊泡(6.0 MPa), 与实验的相应 TEM 结果吻合较好。DFT 结果支持氢键(a) 对 SAFCs 的发光性能贡献更大。本工作帮助我们从小观/介观尺度上揭示了膨胀液体的压力及竞争性氢键对 SAFCs 的自组装结构及荧光性能的调控机理, 对研发新型功能聚合物探针有重要指导意义。

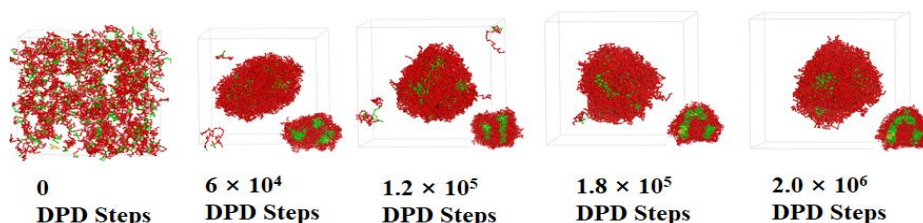


Fig 1 The morphologies of PS-*b*-P4VP/4 blend in CO₂-expanded toluene as a function of DPD time at 6.0 MPa. The images right-below are the section views. Red, green and yellow denote the S, 4VP and 4 beads, respectively. Solvent beads are hidden.

关键词: DPD 模拟; 绿色自组装; DFT 计算; 嵌段共聚物; 荧光探针。

参考文献

- [1] Y. Kimura, M. Takenaka, M. Ouchi and T. Terashima, *Macromolecules*, **2020**, 53, 4942-4951.
- [2] S. R. Mane, A. Sathyan and R. Shunmugam, *ACS Appl Nano Mater*, **2020**, 3, 2104-2117.
- [3] M. Roy, P. R. Rajamohanan, S. Ravindranathan and A. Sk, *ACS Appl Polym Mater*, **2020**, 2, 805-816.
- [4] X.-M. Cheng, S.-S. Huang, H.-P. Li, A. Na, Q. Wang and Y. Li, *RSC Adv*, **2016**, 6, 4545-4551.

本工作得到国家自然科学基金 (No. 21773215) 的资助。

环十肽对新冠候选药物异构体手性拆分的理论研究

杨俭¹, 王新庆², 朱艳艳^{1*}

¹ 郑州大学化学学院, 郑州, 450001

² 郑州大学-西格玛研究生联合培养基地, 郑州, 450001

*E-mail: zhuyan@zzu.edu.cn

摘要

手性药物的异构体往往具有各种不必要的副作用, 因此手性药物的识别拆分在制药工业非常重要^[1]。环肽作为一种识别手性化合物的主体分子, 近些年来, 越来越多的化学家对环肽的结构与性质进行了理论研究^[2]。在之前工作的基础上^[3], 我们选环十肽为主体分子, 以布西拉明、莫那比拉韦、阿兹夫定和 VV116 四种与治疗新冠的候选药物作为客体分子, 采用理论计算密度泛函方法研究环十肽对四种客体分子及其异构体进行拆分识别的可能性。结果表明, 布西拉明和莫那比拉韦及其异构体可以被环十肽有效拆分, 阿兹夫定和 VV116 的部分异构体可以被环十肽识别拆分。一系列弱相互作用分析进一步揭示了环十肽对手性药物异构体识别拆分的原因。这些发现或可为医药工业领域手性化合物的识别和分离提供理论参考。

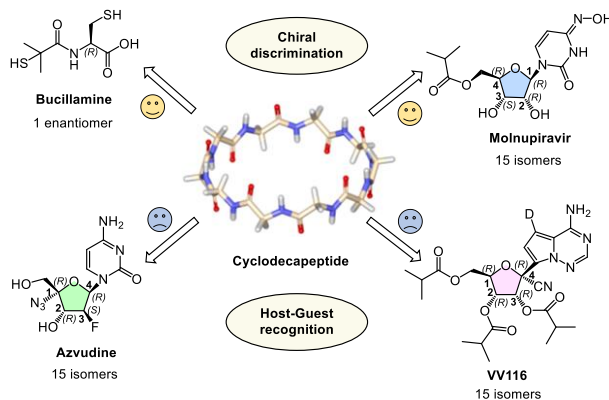


图 1 环十肽对布西拉明、莫那比拉韦、阿兹夫定、VV116 四种客体的识别拆分

关键词: 主客体识别、手性拆分、环十肽、Covid-19 药物

参考文献

- [1] Rajasekar, P.; Jose, C.; Sarkar, M.; Boomishankar, R., Effective Enantioselective Recognition by Chiral Amino-Phosphonium Salts**. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 4023-4027.
- [2] Takeuchi, J.; Takeda, K., Theoretical study on application of peptide nanoring to chiral recognition of amino acid. *Japanese Journal of Applied Physics* **2016**, 55, 03DF09.
- [3] Li, X.; Zhu, Y.; Liu, C.; Lin, X.; Zhang, W.; Tang, M., Molecular recognition of cyclodecapeptides to ibuprofen and naproxen enantiomers: a theoretical study. *Struct. Chem.* **2017**, 28, 1631-1644.

质子化多环芳烃 $C_{11}H_9^+$ 异构体电子光谱的理论研究

宋巧鸽, 李俊峰*

洛阳师范学院 化学化工学院, 洛阳, 471934

*E-mail: junfenl@foxmail.com

摘要

$C_{11}H_9^+$ 异构体的电子光谱在星际弥散带的指认上有非常重要的意义。¹ 我们利用密度泛函理论对 $C_{11}H_9^+$ 异构体的电子光谱进行了理论模拟。² 我们计算出的 2-NyMe⁺ 的 0-0 带能量与实验光谱的指认有近 200 nm 的偏差。我们进一步发现模拟吸收光谱的轮廓与实验光谱的指认符合的也非常不好。因此, 我们认为 $C_{11}H_9^+$ 异构体介于 500-670 纳米之间的吸收和发射光谱在实验报告中被错误鉴定, 不应该被指认给 2-NyMe⁺。我们对另外一个光谱候选物 1-NyMe⁺ 的电子光谱进行了理论模拟。结果显示, 计算出来的光谱只需要进行 420cm^{-1} (0.07eV) 的红移就能够与实验光谱很好的符合, 可以认为计算出来的 0-0 过渡能量是非常准确的。我们也发现吸收和发射光谱的峰形都与实验光谱有很好的一致性, 这证明 500-670 纳米之间的吸收和发射光谱应该被指认给 1-NyMe⁺ 的电子跃迁。

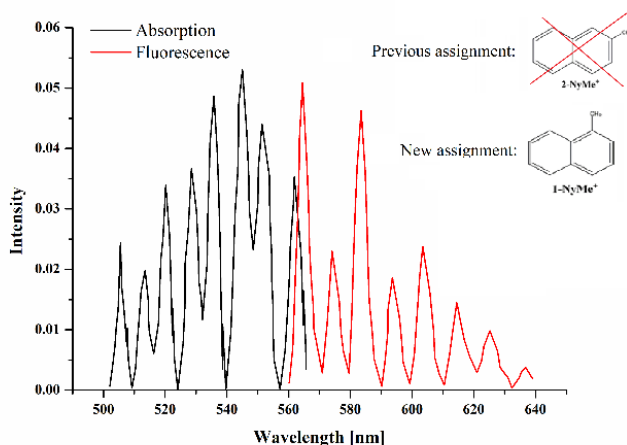


图 1 $C_{11}H_9^+$ 异构体电子光谱的指认

关键词: 星际分子, 光谱学, 理论计算

参考文献

- [1] Freivogel, P.; Fulara, J.; Maier, J. P. *The Astro. J* **1994**, 431, L151.
- [2] Nagy, A.; Fulara, J.; Maier, J. P. *J. Am.Chem.Soc* **2011**, 133, 19796-19806.

多酸负载水滑石复合材料的合成及其电催化水氧化性能的研究

喻莉*, 梁钦

信阳师范学院 化学化工学院, 信阳, 464000

*E-mail: yulisunshine@163.com

摘要

利用分解水制氧是解决能源危机的策略之一。多金属氧酸盐(多酸, POMs) 由于其显著的稳定性和可调控性已被广泛应用于电催化水氧化¹。但是由于产氧活性低、不易回收、催化机理不明确等缺点, 使得 POMs 在水氧化领域经历了一个快速发展阶段之后, 逐渐进入瓶颈期²。本文中, 我们将合成 POM 为活性中心、水滑石(三羟甲基氨基甲烷修饰, Tris-LDH) 为载体的多相插层纳米复合材料(POM/Tris-LDH), 并将其用于电催化水氧化。通过改变杂原子和中心金属原子的种类而调变 POMs 的结构特性, 提出 POMs 结构与 POM/Tris-LDH 产氧能力的构效关系, 为可控合成高效的基于 POMs 的多相产氧催化剂提供理论基础。同时利用多种测试技术及理论计算揭示该催化体系可能的产氧机理, 为深入研究 POMs 的催化水氧化过程提供理论参考。

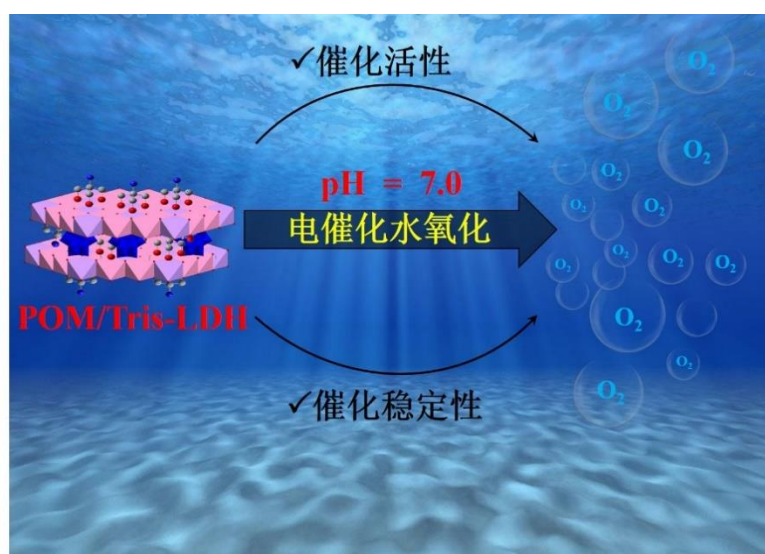


图 1 POM/Tris-LDH 电催化水氧化示意图

关键词: 电催化; 水氧化; 多金属氧酸盐; 水滑石

参考文献

- [1] Azmani, K.; Besora, M.; Soriano-López, J.; et al. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 8755.
- [2] a) Paille, G.; Gomez-Mingot, M.; Roch-Marchal, C.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3613.
b) Mulikapuri, S.; Ravi, A.; Das, S. K. *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 3624. c) Yu, L.; Liang, Q. *New J. Chem.* **2022**, *46*, 3073.

杂原子掺杂调节 ZnO 本征电子特性和中间体结合能用于高效电催化

CO₂ 还原

崔晓敏, 郑晓莉*, 许群*

郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州, 450001

* E-mail: xzhengab@zzu.edu.cn; qunxu@zzu.edu.cn

摘要

通过元素掺杂来设计催化剂的电子性质¹, 以获得适当的结合能, 是设计高效电催化 CO₂ 还原反应 (CO₂RR) 催化剂的一种很有前景的策略。² 在此, 我们用具有不同外部电子活性和电负性的杂原子 (Bi、Mn、Co) 掺杂 ZnO, 制备的催化剂呈现不同的 CO₂RR 性能(图 1)。在 ZnO 中引入 Bi 元素 (具有稳定外部电子和相对高电负性的 p 区金属) 可提高 CO₂RR 性能。密度泛函理论 (DFT) 计算表明, Bi-ZnO 可以调节 ZnO 的局部电荷分布, 减弱 *H 和 *COOH 的结合能, 增加 *OCHO 的结合能, 从而显著抑制析氢反应 (HER) 并加速 CO₂RR。这项工作充分证明了通过调节催化剂电子特性来优化 CO₂RR 选择性和活性的可行性。

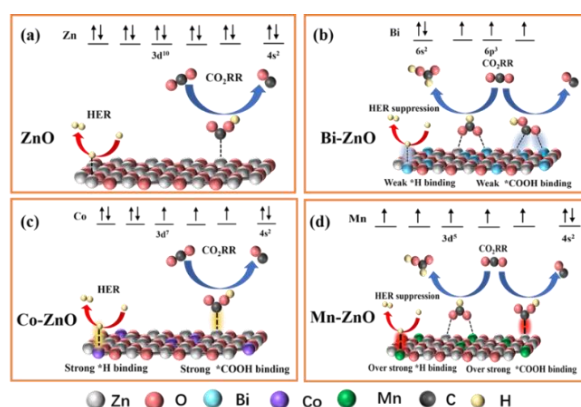


图 1(a)ZnO、(b)Bi-ZnO、(c)Co-ZnO 和(d)Mn-ZnO 不同催化剂的 CO₂RR 示意图

关键词: 电催化 CO₂ 还原、杂原子掺杂、中间体结合能、局部电子性质、选择性

参考文献

- [1] Jin, S.; Hao, Z.; Zhang, K.; Yan, Z.; Chen, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 2-24.
[2] a) J. Wang, G. Wang, J. Zhang, Y. Wang, H. Wu, X. Zheng, J. Ding, X. Han, Y. Deng, W. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7602-7606; b) Zhang, A.; Liang, Y.; Li, H.; Wang, S.; Chang, Q.; Peng, K.; Geng, Z.; Zeng, J., *Nano Lett.* **2021**, 21, 7789-7795; c) Zhang, A.; Liang, Y.; Li, H.; Zhao, X.; Chen, Y.; Zhang, B.; Zhu, W.; Zeng, J., *Nano Lett.* **2019**, 19, 6547-6553.

工科类专业课程思政建设路径研究与实践—以河南工业大学化学工程与工艺物理化学为例

杨喜平^{1*}, 曹晓雨¹, 卢明霞¹, 杨新丽¹, 郭丽红¹, 杨柳², 买文鹏²

¹河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001, ²河南工程学院 材料工程学院, 郑州, 450001

*E-mail: yangxiping72@163.com

摘要

2016年12月, 习总书记在全国高校思想政治工作会议上的讲话开启高校“课程思政”建设高潮。开展课程思政建设, 践行立德树人根本使命, 提高课程育人成效, 已经成为广大高校教师的行动指南。

工科专业基础课程逻辑性强、数学推理多、体系完整, 内容相对成熟, 在做好知识传授的同时突出价值引领, 是颇具挑战性的问题。

本文以河南工业大学物理化学课程团队面向国家一流专业、一流课程建设目标, 化学工程与工艺专业基础课程“物理化学”为例, 结合专业特点和课程性质, 进行了课程思政的建设与实践, 制定详细的课程教学目标, 包含思政目标及具体考核方式, 建设了丰富的物理化学课程思政案例库(含一般元素、重点元素、典型核心元素等), 分析和实践思政育人元素融入工科专业基础课程的方法途径: 一般元素与课程知识点直接融合、重要思政元素根据物理化学课程教学模块化设计, 重点和典型核心思政元素的开发和案例拓展, 例如在标准摩尔燃烧热、卡诺热机、可逆电池热力学、化学电源等内容有大量与能源相关的知识, 教学过程中设计绿色新能源知识、能源化学及其最新研究进展, 相关专家教授参与备课授课, 形成思政教学案例, 提高了课程教学和思政育人效果。这也是工科专业课程值得重点关注的领域。经过多年建设, 河工大的物理化学获批河南省本科教育思政样板课程。

关键词: 课程思政 工科类课程 物理化学 一流课程

参考文献

[1]董桂伟, 王协彬, 管延锦等.工科基础课程的课程思政建设路径—以材料物理化学为例, *大学化学*, 2021, 36, 1-4。

*教改项目: 河南省思政样板课程建设项目; 河南省一流课程建设项目; 河南工业大学本科教育教学改革研究与实践项目(GJYJ-202005):工科类专业课程思政教学模式研究

以学为中心的物理化学教学模式研究

杨喜平*, 曹晓雨, 卢明霞, 杨新丽, 朱利敏, 郭丽红, 苗永霞

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001

*E-mail: yangxiping72@163.com

摘要

物理化学系统阐述化学学科的基本理论和基本方法, 是化学、化学工程、应用化学专业的专业核心课程, 在振兴经济、增强国力、科技腾飞及人才培养等诸方面, 物理化学课程教学始终占有极为重要的战略地位。本文介绍以学为中心的物理化学创新教学模式的研究与实践的具体实施。

第一、制定四位一体的教学大纲;

第二、结合学校和专业特色对课程资源进行精选、优化及拓展; 深入挖掘课程蕴含的思政元素, 构建课程思政与教学内容有机融合的教学资源;

第三、在超星学习通平台建设物理化学课程六库, 其中, 试题库, 题型多样、难易程度级别合理、题量分布类型广泛, 编制了参考答案及详细的思路解析, 便于学生学习和检验学习效果。

第四、紧密结合现代教育技术, 运用学习通智慧教学平台, 以学生为中心混合式智慧化教学。

第五、有效融入思政元素。课程思政教学应用多种教学方法, 和知识点渗透融合, 寓德于教。

第六、完善物理化学考核及成绩评定方式, 实现全过程包含思政元素考核评价。

“以学为中心的物理化学教学模式的研究与实践”成果有力地支撑我校的物理化学获批河南省线下一流课程和河南省思政样板课程。

关键词: 以学为中心 课程思政 物理化学 一流课程

参考文献

- [1] 魏光, 曾人杰, 马召海, 等. 高等理科教育, **2001**, 01, 6.
- [2] 王旭珍. 大道至简, 润物无声—物理化学课程思政的实践[J], *大学化学*, **2019**, 34(11):77-81
- [3] 张树永, 朱亚先. 在课程建设中落实国标的思路与举措[J], *中国大学教学*, **2018**(10): 68-73.

*教改项目: 河南省一流课程建设项目; 河南省思政样板课程建设项目; 河南工业大学本科教育教学改革研究与实践项目(GJYJ-202005): 工科类专业课程思政教学模式研究

工科类专业课程思政教学新模式—河南工业大学物理化学

思政小讲堂

杨喜平*, 曹晓雨, 卢明霞

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001

*E-mail: yangxiping72@163.com

摘要

为充分开展以学为中心的教学范式改革,推进和实践课程育人的目标,应用信息化教育教学方面的基础和优势,创新工科类专业课程思政教学模式,探索课堂教学的新范式,结合时事热点和科学精神,“点燃学习激情,呈现物化魅力”课前五分钟思政小讲堂为物理化学的课程教学和学习提供了一种新视角。

思政小讲堂让学生真正成为课程思政学习的主体,通过学生汇报物理化学课程涉及的物理化学家及其精神、物理化学的学科前沿、以及应用展现物理化学学科的魅力,以学生介绍讲解为主,老师补充解释为辅,思政小讲堂贯穿在物理化学课程讲授的过程中。物理化学思政小讲堂的举办,通过科学发展史、中外物理化学家、优秀传统文化、学科交叉与创新等方面,把思政元素与学科知识有机地融合,“润物细无声”,使同学们收获颇丰、反响热烈、受益匪浅。



图1 思政小讲堂示例

过去两年物理化学思政小讲堂,为学生搭建了展示才华的舞台.通过对物理化学精神的感悟、学习和讲述,使学生能够以昂扬的姿态前行,砥砺前行。同时也实现了课堂生动翻转和师生融合互动,激发了学生学习兴趣,提高了课堂教学效果。

关键词: 课程思政 物理化学 思政教学模式

*教改项目: 河南省思政样板课程建设项目; 河南省一流课程建设项目; 河南工业大学本科教育教学改革研究与实践项目(GJYJ-202005): 工科类专业课程思政教学模式研究

高等学校物理化学在线试题库建设

杨喜平*, 曹晓雨, 卢明霞

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001

*E-mail: yangxiping72@163.com

摘要

物理化学系统阐述化学学科的基本理论和基本方法, 理论性强, 基本概念多, 学生认为玄幻难学, 抽象难懂。物理化学所有问题包括计算, 最终基本都落在对基本概念理解上, 基本概念的内化和吸收应该采用促进注意策略、知识链接、恰当复习的策略, 在此过程中进行必要的甚至是大量的练习是必须的, 高水准试题库的建设意义重大。

在财政部文资办 2014 年国有资本经营预算项目《化工专业内容资源库》的支持下, 笔者参加了化学工业出版社组织参加物理化学试题库的建设。核心编写人员由山东省教学名师、安徽省教学名师和河南省教学名师等组成。物理化学试题库入选 4736 题, 试题质量、题型、难易程度级别、题量分布等科学合理, 并配有详细解析, 2019 年通过验收, 2021 年在化学工业出版社易测平台上线。

题型包含单选题、填空题、判断题、简答题、计算题, 在内容上涵盖了“物理化学”课程教学大纲, 可供国内理工科开设“物理化学”课程的学校利用该题库完成课后练习、习题答疑、自动组卷及手工组卷进行考试。



易测
在线评测教学平台

《物理化学》 在线题库

www.cipece.com

试题数量	4736道试题
支持题型	选择题、填空题、判断题、简答题、计算题
主编院校	山东科技大学、中国石油大学、南京工业大学、河南工业大学、安徽理工大学

适用专业:
本题库在内容上涵盖了物理化学课程教学大纲, 可供国内理工科开设物理化学课程的学校利用该题库完成课后练习、习题答疑、自动组卷及手工组卷进行考试。适合开设化学、应用化学、化学工程、材料化学、地质学、环境保护、材料科学与工程、石油工程、资源勘查工程、药学、制药、生物工程、新能源等专业的高等院校。

关于易测:
易测是提供专业在线评测功能的教育工具。

- 帮老师教: 智能组卷、在线考试、课后作业;
- 帮学生学: 课堂练习、课下刷题、错题专练;
- 学情分析: 多维度、可视化的教学分析报告。

关键词: 物理化学 在线题库 省级教学名师团队

*教改项目: 河南省思政样板课程建设项目; 河南省一流课程建设项目; 河南工业大学本科教育教学改革研究与实践项目(GJYJ-202005): 工科类专业课程思政教学模式研究

Ni²⁺掺杂 Bi₄O₇ 纳米棒的合成及宽光谱响应光催化性能

田娅楠^{1,2}, 刘荐慧^{1,2}, 郑涵¹, 关新新^{1*}, 李俊^{2*}, 郑修成^{1*}

¹ 郑州大学 化学学院, 郑州, 450001

² 郑州大学 先进技术研究院, 郑州, 450052

*E-mail: zhxch@zzu.edu.cn; guanxin@zzu.edu.cn; junli2019@zzu.edu.cn

摘要

水体中的有机污染物污染问题日益引起人们的关注, 它们稳定性高、耐降解, 寻找高效去除这些污染物的方法已迫在眉睫。¹ 光催化技术具有经济、清洁、可再生、反应条件温和等特点, 在净化水中污染物领域具有广阔的应用前景。然而, 半导体受自身带隙所限, 对太阳光利用不足, 同时, 其光生电子-空穴对复合较快, 严重影响光催化反应效率。² 因此, 研发高效光催化剂对光催化降解水体污染物具有重要意义。本文中, 我们将以 NaBiO₃·2H₂O 和 Ni(NO₃)₂·6H₂O 为原料, 采用水热工艺合成 Ni²⁺掺杂 Bi₄O₇ 纳米棒光催化材料, 基于诸多表征分析和光催化降解有机染料罗丹明 B (RhB) 和抗生素环丙沙星 (CIP) 性能, 考察不同 Ni²⁺掺杂量 (0、2%、4%、6%、8%)、不同光源 (模拟可见光及近红外光) 等因素对所制材料结构和光催化性能的影响。本文结果将证实 Ni²⁺的掺杂能有效增大所制光催化材料的比表面积、降低其带隙并抑制光生载流子的复合, 因而可以提升其光催化活性, 其中 4% Ni/Bi₄O₇ 最佳。在 4% Ni/Bi₄O₇ 作用和可见光照射下, RhB 和 CIP 的净化率分别可达 97%和 96%。我们还将揭示不同光催化反应条件 (不同染料底物浓度、不同光催化剂量、不同阴阳离子等) 对 4% Ni/Bi₄O₇ 光催化降解 RhB 的影响规律, 并通过实验手段验证其光催化降解 RhB 和 CIP 可能途径与机理 (图 1)。本文结果有望在一定程度上促进半导体基光催化材料在环境修复领域的理论研究与实际应用。

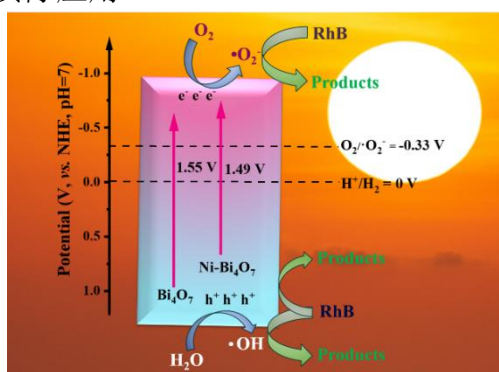


图 1 4% Ni/Bi₄O₇ 光催化降解 RhB 的可能机理

关键词: Bi₄O₇, Ni²⁺掺杂纳米棒, 宽光谱响应, 光催化降解, 有机污染物

参考文献

[1] Liu, J. H.; Liu, Q. Y.; Li, J.; Zheng, X. C.; Liu, Z. Y.; Guan, X. X. *J. Clean. Prod.* **2022**, 363, 132527.

[2] Tian, Y. N.; Li, J.; Zheng, H.; Guan, X. X.; Zhang, X. L.; Zheng X.C. *Sep. Purif. Technol.* **2022**, 300, 121898.

DL-扁桃酸小檗碱在水中的溶剂化性质

卢欢欢 颜振宁*

郑州大学化学学院, 河南郑州, 450001, *yanzzn@zzu.edu.cn

摘要

盐酸小檗碱作为一种抗菌药物在现代制药行业中被广泛使用。然而, 其在水中的低溶解度极大地限制了其临床应用。通常可选用降解性较好且来自于自然界的有机酸根离子与小檗碱形成盐来改善盐酸小檗碱的性质。DL-扁桃酸是一个很好的选择, 它从杏仁中获取, 可用作抗生素, 将 DL-扁桃酸结合小檗碱来制备药物盐 DL-扁桃酸小檗碱 ([BBR][MAN]), 不仅可以改善小檗碱的理化性质, 还可以增加其生物降解性。药物在生物体中不可避免地与水相互作用, 研究药物盐在水中的溶剂化行为有利于我们了解其在水中的结构和性能, 为其实际应用提供有价值的信息。本文采用电导和体积方法研究了[BBR][MAN]在水溶液中的性质, 得到如下主要结论:

1. [BBR][MAN]在水溶液中可以簇集, 利用测定的电导值, 通过 Williams 法计算了[BBR][MAN]在水中的临界簇集浓度 CAC, 结果表明 CAC 随温度的升高而增大, 说明温度的升高, 不利于溶质的簇集, 亲水基团的去水化作用占主导作用。

2. 采用质量作用模型计算了[BBR][MAN]簇集过程的热力学性质, 胶束化过程的吉布斯自由能变和焓变均为负值, 即此簇集过程是自发放热过程, 并且主要由熵驱动。

3. [BBR][MAN]水溶液的密度随其浓度的增加而增大, 说明[BBR][MAN]促进了水的结构, 密度随温度的升高而减小。其在水中的标准偏摩尔体积 $V_{2,\phi}^0$ 可以由表观摩尔体积 $V_{2,\phi}$ 利用公式 $V_{2,\phi} = V_{2,\phi}^0 + a\sqrt{m} + bm$ 拟合得到, 负的 b 值说明水溶液中存在较强的疏水相互作用, 标准偏摩尔体积随温度的升高而增加, 表明离子-溶剂相互作用减弱。

4. [BBR][MAN]在水溶液中的偏摩尔膨胀系数和热膨胀系数为正值, 且随温度的升高而增大, 说明溶剂结构的变化以及温度的升高对溶质-溶剂之间相互作用的影响较大, Hepler's 常数为正值说明[BBR][MAN]在水中为结构促进型溶质。

关键词: 小檗碱; DL-扁桃酸; 电导; 体积

参考文献

- [1] Sakka, N.E.; Gould, I.M. *Expert Rev. Clin. Pharmacol.* **2016**, *9*, 1047-1056.
- [2] Huang, C.H.; Huang, Z.W.; Ho, F.M.; Chan, W.H. *Environ Toxicol.* **2018**, *33*, 280-294.
- [3] Kumar, D.; Rub, M.A. *J. Mol. Liq.* **2017**, *238*, 389-396.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (编号 22173084)

一种以可生物降解脂肪酸为阴离子的小檗碱药物盐的合成、表征及其物理化学性质

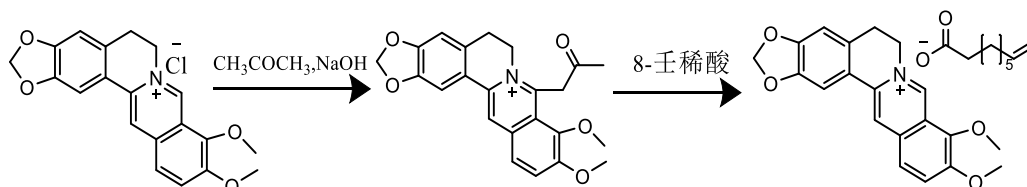
吕亚敏 颜振宁*

郑州大学化学学院, 河南郑州, 450001, *yanzzn@zzu.edu.cn

摘要

小檗碱是从黄连中提取的异喹啉类生物碱, 常以盐酸小檗碱的形式在临床上应用, 表现出抗菌、抗炎、抗疟疾、抗病毒等多种药理活性。尽管小檗碱具有令人满意的药理作用和安全性, 但其较低的水溶性导致口服生物利用度差, 限制了它在临床上的应用, 因此有必要生产新型小檗碱类化合物以改善其药物性能。盐的形成经常被用作修饰生物制药性质的一种方法, 本文设计合成了一种以小檗碱为阳离子, 可生物降解的壬稀酸为阴离子的药物盐即壬稀酸小檗碱 [BBR][NA], 这种方法不仅可以提高小檗碱的溶解度, 改善小檗碱的理化性质, 还有助于降低小檗碱盐中卤素离子的毒性和刺激作用。实验中研究了[BBR][NA]的热物理行为, 测定了其在水/模拟体液中的溶解度、辛醇-水分配系数、抗菌性及在不同温度下水中的溶剂化行为, 得到如下主要结论:

1. 采用两步法合成了[BBR][NA], 并通过 $^1\text{H NMR}$ 和 $^{13}\text{C NMR}$ 进行了表征, 产率在 80% 以上, 合成方法如下:



2. 热重测定结果表明[BBR][NA]的热分解温度为 $115.4\text{ }^\circ\text{C}$, 表明其具有良好的热稳定性。在低温 DSC 热循环曲线中出现玻璃态转变温度, 为 $-5.88\text{ }^\circ\text{C}$, 表明[BBR][NA]的无定形特征。
3. [BBR][NA]的溶解度随 pH 值和温度而发生变化。随温度的升高而增大, 在 $\text{pH}=7.0$ 的水中溶解度最大, 在 $\text{pH}=1.2$ 时溶解度最小; $37\text{ }^\circ\text{C}$ 时[BBR][NA]的溶解度大约是盐酸小檗碱的 40 倍。辛醇-水分配系数随温度的升高而减小, 且在 $\text{pH}=7.0$ 的水中分配系数最大。
4. [BBR][NA]对金黄色葡萄球菌、枯草芽孢杆菌、白色念珠菌和变异链球菌四种菌株具有抗菌作用, 最低抑菌浓度和最小杀菌浓度的结果表明其与盐酸小

槲碱有相似的抗菌活性。

5. 通过低浓度化学模型计算了[BBR][NA]在水中的极限摩尔电导率和离子缔合常数，发现随着温度的升高，极限摩尔电导率逐渐升高而缔合常数减小。正的离子缔合常数说明阴阳离子之间存在着相互作用，而温度的升高会破坏离子间的相互作用。
6. 测定了[BBR][NA]在水溶液中的密度并进一步计算得到了表观摩尔体积，发现表观摩尔体积为正值，且随药物盐浓度的增大而减小，随温度的升高而逐渐增大。结果说明随着浓度的增大离子-离子相互作用占优势，而温度的升高降低了这种相互作用。

关键词：小槲碱脂肪酸盐；合成；溶解度；分配系数；极限摩尔电导率；表观摩尔体积

参考文献

- [1] Stańczyk, M.; Boruń, A.; Józwiak, M. *J. Mol. Liq.* **2019**, *292*, 111370.
- [2] Jisha, K. J.; Singh, D.; Sharma, G.; Gardas, R. L. *J. Mol. Liq.* **2017**, *231*, 213-219.
- [3] Malhotra, B.; Kulkarni, G. T.; Dhiman, N.; Joshi, D. D.; Chander, S.; Kharkwal, A.; Sharma, A. K.; Kharkwal, H. *J. Herb. Med.* **2021**, *27*, 100433.

基金项目：国家自然科学基金资助项目（编号 22173084）

聚己内酯对油包水型 Pickering 乳液稳定性影响规律研究

段栖园, 范嫚嫚, 张海斌, 袁浩然, 程景涛, 孙涛洋, 刘会影, 李荣强*

黄淮学院化学与制药工程学院, 驻马店, 463000

*E-mail: rqli@iccas.ac.cn

摘要

皮克林 (Pickering) 乳液是利用颗粒作为稳定剂的液液分散系统。与传统表面活性剂形成的乳液相比, 皮克林乳液具有环境友好、结构可控可调及稳定性相对较好等优点, 在材料制备、生物医药及食品加工领域得到了广泛应用^[1]。在应用过程中需要特别注意不同因素对其稳定性的影响, 虽然很多学者深入研究了皮克林乳液的稳定机理和影响因素^[2], 但到目前为止, 还很少有文献报道外加聚合物对皮克林乳液稳定性的影响研究。本文在开展皮克林乳液催化高分子合成的基础上^[3], 探讨聚己内酯分子量大小及浓度对皮克林乳液稳定性的影响。研究发现, 利用辛基三甲氧基硅烷(OTMS)表面改性的二氧化硅纳米颗粒 (40 nm) 作为稳定剂形成的油包水型皮克林乳液 (甲苯/水=7:3), 在外加聚己内酯质量浓度 0.5% 时, 随着分子量 Mn 从 2000、10000 到 45000 Da 的增加, 皮克林乳液的粘度随之增加。在相同分子量时, 随着聚己内酯浓度的增加, 乳液的粘度显著增加 (图 1a)。界面张力测试表明 (图 1b), 当聚己内酯的分子量不同而浓度相同时, 随着分子量的增大, 油水界面张力值逐渐降低; 当聚己内酯的分子量相同而浓度不同时, 随着浓度增大, 油水界面张力值也降低。这是因为聚己内酯能够与纳米粒子在界面形成吸附层, 从而增加了界面膜的强度, 有效降低了界面张力, 进而提高了乳液的稳定性。

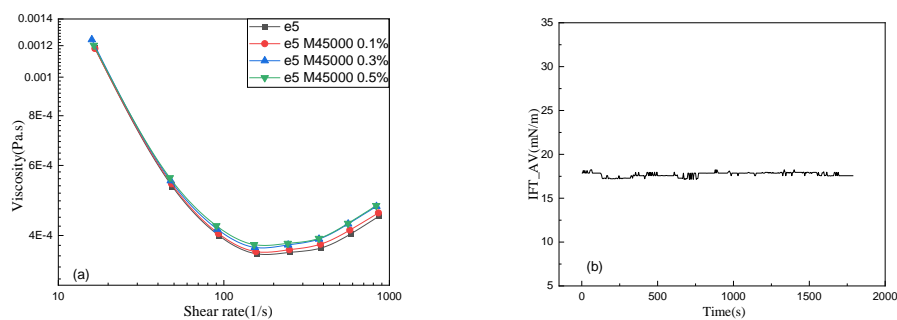


图 1 聚己内酯 (Mn = 45000) 对皮克林乳液粘度(a)和界面张力(b)的影响

关键词: Pickering 乳液; 稳定性; 界面张力; 乳液粘度

参考文献

- [1] a) Lu, Y; Qian, X; Xie, W; Zhang, W; Huang, J; Wu, D. *Food Hydrocoll.* **2019**, 94, 114-127. b) Guan, X; Sheng, Y; Jiang, H; Binks, B.P; Ngai, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, 632, 476-486. c) Zhang, X; Hou, Y; Ettelaie, R; Guan, R; Zhang, M; Zhang, Y; Yang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 5220-5230.
- [2] Jiang, H; Sheng, Y; Ngai, T. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2020**, 49, 1-15
- [3] Shahnawaz, N; Sherazi, T. A; Li, R. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2022**, 642, 128-715.

新型冠状病毒抑制剂的理论设计

孙瑜嘉¹, 赵博迪¹, 王贇淇¹, 陈梓桐¹, 张怀玉², 屈凌波¹, 赵媛^{3*}, 宋金帅^{1*}

¹ 郑州大学化学学院绿色催化中心, 郑州, 450001

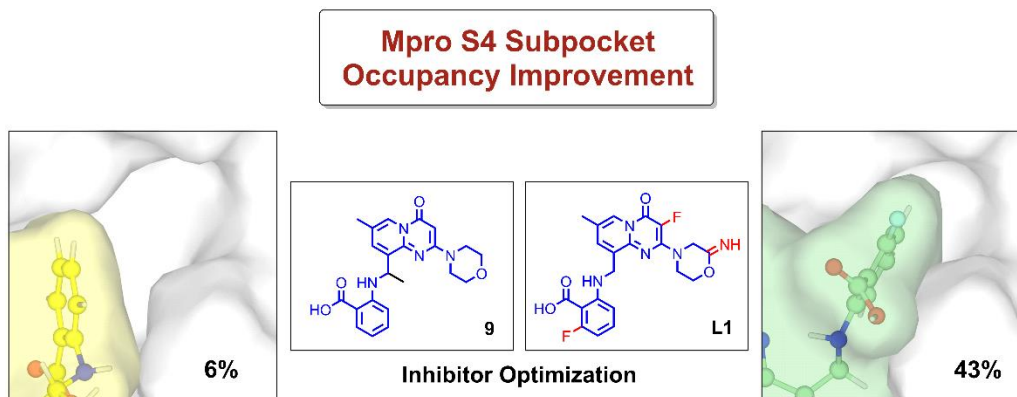
² 河北师范大学化学与材料科学学院计算量子化学研究所, 石家庄, 050024

³ 河南大学工程系自然医学与免疫重点实验室, 开封, 475000

* E-mail: jssong@zzu.edu.cn; zhaoyuan@henu.edu.cn

摘要

新型冠状病毒至今仍在全球范围内传播, 其中主要蛋白酶(Mpro)已经成为治疗新型冠状病毒病的重要的药物研究靶标。本次工作通过分子对接、分子动力学模拟和 MM-PB(GB)SA 结合能计算, 对 13 种上市药物进行了研究。结果表明, Fusidic Acid、polydatin、SEN-1269、AZD6482 和 UNC-2327 具有高于 23 kcal/mol 的结合能。为了考察抑制剂与活性口袋的结合情况, 我们根据能量分解定义了抑制剂与蛋白子口袋的能量占据描述符, 发现 13 个抑制剂在 S4 口袋的平均占用率低于 10%。为此, 通过强化学习算法对 AZD6482 进行了分子优化, 筛选出三个先导化合物。尽管分子结构发生了轻微地变化, 与 Mpro 的结合能却得到了显著地提高, 并且在 S4 子口袋占据提高达到了 43%。ADME 分析表明, 三个先导化合物均符合 Lipinski 定律, 并具有与 AZD6482 相似的成药性。本研究提出的口袋能量占据可以作为评估药物设计局部结合亲和力的描述符。



关键词: 新型冠状病毒, 主要蛋白酶, 非共价抑制剂, 口袋占据, 强化学习

参考文献

- [1] Banerjee, R.; Perera, L.; Tillekeratne, L. M. V., *Drug Discov. Today* **2021**, *26*, 804-816.
- [2] Günther, S.; et al., *Science* **2021**, *372*, 642-646.
- [3] Luttens, A.; et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2905-2920.
- [4] Sun, Y.; Zhao, B.; Wang, Y.; Chen, Z.; Zhang, H.; Qu, L.; Zhao, Y.; Song, J. *Phys Chem Chem Phys.* **2022**. Submitted.

硼掺杂金属 Ru 纳米材料制备及电催化性能研究

吴宝凡, 付玉英, 范柳青, 曹灿灿, 孙旭镗*

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001

* E-mail: sunxuzhuo@126.com

摘要

电催化水裂解是目前生产清洁、可再生氢能最有效的技术之一。^[1]然而, 阴极析氢反应 (HER) 动力学缓慢, 阻碍了水分解的应用, 开发一种高效、经济有效的电催化剂来克服析氢反应 (HER) 的能量障碍仍然是科研工作者面临的一个挑战。^[2]根据 Sabatier 原理, 铂 (Pt) 被列为是最佳的 HER 电催化剂。遗憾的是, 高昂的成本和有限的铂储量阻碍了该技术的可扩展性。钌 (Ru) 作为最便宜的贵金属, 具有与 Pt 相近的金属-H 结合能, 展现出优异的析氢活性而受到广泛关注。^[3,4]本文利用自组装策略通过大环分子葫芦[6]脲(CB6)和 3D 类芳香烃 *clos*o-[B₁₂H₁₂]²⁻形成的超分子组装(BOFs)作为前驱体, 制备了钌纳米颗粒负载在硼、氮双掺杂碳纳米棒 (BCN) 的析氢催化剂 (Ru/BCN)。不同电负性的 B 和 N 掺杂剂产生协同耦合效应, 增加了 Ru 纳米颗粒和 BCN 载体之间的电荷转移, 加强了金属-载体相互作用, 这有助于降低 Ru NP 的电子密度和 d 带能级, 平衡反应中间物种的吸附/解吸过程, 优化反应动力学, 从而提高 Ru/BCN 电催化析氢反应活性。

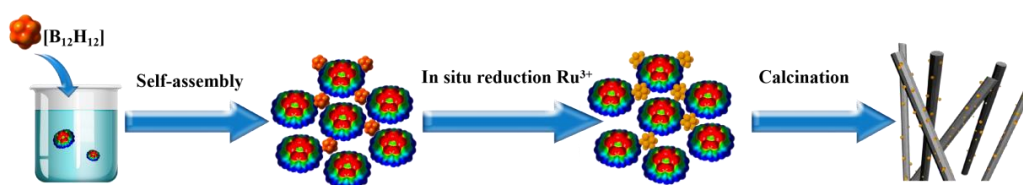


图 1 Ru/BCN 的合成途径示意图

关键词: 析氢反应, 钌纳米颗粒, BCN

参考文献

- [1] Anantharaj S, Ede S R, Sakthikumar K, et al. *Acs Catalysis*, **2016**, 6 (12) : 8069-8097.
- [2] Li Y, Liu H, Li B, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, **2021**, 9 (20) : 12196-202.
- [3] Su J, Yang Y, Xia G, et al. *Nature Communications*, **2017**, 8 (1) : 16029.
- [4] Wang D, Li Q, Han C, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2019**, 249: 91-7.

金属有机框架材料对饮料中咖啡因和烟酸的吸附**

王惠, 李志勇*, 王键吉*

河南师范大学化学化工学院, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 河南新乡, 453007

*Email: yli@htu.edu.cn, jwang@htu.edu.cn

摘要

功能饮料中富含兴奋剂和添加剂, 例如咖啡因、牛磺酸、烟酸、葡萄糖内酯和复合 B 族维生素。但是在功能饮料过期之后, 咖啡因、烟酸这些高价值化合物仍然保持着生物活性。如果直接将功能饮料排放到水体中, 会造成水体的污染。因此, 从过期的能量功能饮料中回收和再利用咖啡因、烟酸等化合物具有重要意义。金属-有机框架 (Metal-Organic Framework, MOF) 是由有机配体与金属离子/金属簇通过配位键连接而成的具有周期性网络结构的晶态材料, 具有孔隙率高、比表面积大、功能多样化和结构灵活性等优点, 在吸附分离领域具有重要的应用前景。

本工作在合成、表征 9 种结构不同的 MOF 材料 (UiO-66、UiO-67、UiO-68、ZIF-8、ZIF-67、ZIF-68、MOF-303、MOF-808 和 MOF-253) 的基础上, 测定了它们对咖啡因和烟酸的吸附性能。研究表明: 在相同的条件下, 锆基 MOF UiO-66、UiO-67 和 UiO-68 对咖啡因具有更高的吸附能力, 其中 UiO-67 对咖啡因的吸附容量可达 498 mg/g; 当增大目标化合物溶液的体积到 15 mL 时, UiO-67 对 5000 mg/L 咖啡因和烟酸的最大吸附量分别为 827 mg/g 和 795 mg/g。在低浓度情况下, UiO-67 对 320 mg/L 咖啡因的萃取率高达 96%, 对 80 mg/L 烟酸的萃取率为 74%。

在上述研究的基础上, 利用高效液相色谱法测定了 UiO-67 对模拟实际样品中咖啡因和烟酸的吸附性能, 结果表明, UiO-67 能够有效地从混合水溶液中高效吸附咖啡因和烟酸, 它们的一步萃取率分别为 93% 和 85%。机理研究表明 UiO-67 对咖啡因和烟酸具有较高的吸附性能归因于配体和目标分子之间的 π - π 相互作用, N 原子与 -COO- 之间的 p - π 作用对它们的吸附也有重要作用。

参考文献

- [1] A. Dimitrijević, P. Tavares, R. Mafalda, et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, **8** (14): 5683-5692.
- [2] J. Fonseca, T. Gong, J. Li, et al., *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**(17): 10562-10611.
- [3] Z. Chen, K. O. Kirlikovali, P. Li, et al., *Acc. Chem. Res.*, 2022, **55**(4): 579-591.

**国家自然科学基金(U1704251, 21803017)和河南省高校科技创新人才项目(21HASTIT003)资助

离子液体杂化 MOF 材料对水中碘的高效吸附**

李毅龙, 李志勇*, 王键吉*

河南师范大学化学化工学院, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 河南新乡, 453007

*Email: yli@htu.edu.cn, jwang@htu.edu.cn

摘要

人类对能源的依赖已经从传统的高污染能源转变为新型的清洁能源。核能是清洁能源的重要组成, 在全球能源结构中占据重要地位。目前, 全球有 300 多座核电站在运行。但是核废料的泄露会对环境带来潜在的风险。在福岛核事故的发生之后, 人们更加重视对放射性废物的处理、处置和管理。在放射性废料中, ^{129}I 和 ^{131}I 会被释放到海水中造成核污染, 其半衰期分别为 1570 万年和 8.02 天。 ^{129}I 在环境中可流动, 造成致命影响; ^{131}I 虽然半衰期较短, 但它的挥发性很高, 能够穿透细胞进而引起细胞的突变和死亡, 对人体损害极大。因此, 开发一种能够从水中高效去除碘的新型功能材料成为人们关注的重点。

本工作在合成一系列具有水稳定性的离子液体([Emim][NTf₂],[Bmim][NTf₂],[Hmim][NTf₂],[HOEtMim][NTf₂],[Amim][NTf₂],[Cho][NTf₂])的基础上, 优选了对碘离子吸附性能较好(1.04 g·g⁻¹)且分子尺寸合适的[Emim][NTf₂]作为客体材料, 使用浸渍法将其负载到 MOF 材料(UiO-66、UiO-67、UiO-68、MOF-808、DUT-5、MOF-253、MOF-867、PCN-223)的孔道中, 制备了一系列离子液体杂化 MOF 材料。基于此, 考察了多种因素对杂化材料捕集碘离子性能的影响, 优选了[Emim][NTf₂]@UiO-67-30%为最佳吸附剂。研究表明, [EMIM][NTf₂]@UiO-67-30%对水溶液中碘的吸附量最高可达到创纪录的 4.30 g·g⁻¹。同时在低浓度(1×10⁻⁴ mol·L⁻¹)条件下, [Emim][NTf₂]@UiO-67-30%对碘离子的萃取率达到了 83.7%, 表明该材料能有效的去除水中的碘离子。在吸附碘最初的 6h 内, 吸附量几乎成线性增加, 且在 12h 内就能达到吸附平衡, 动力学拟合结果更符合准一级动力学模型, 表明吸附过程的限速步骤主要为物理吸附。机理研究表明, [Emim][NTf₂]@UiO-67 杂化材料对碘离子具有较高的吸附性能归因于离子液体中咪唑阳离子环上的 C-H 键以及阴离子上的 CF₃ 键、O=S=O 键和 S-N-S 键与水中碘离子的作用, 浸渍了离子液体后的 UiO-67 本身具备的高孔容(0.49 cm³·g⁻¹)和其苯环上丰富的 π 电子也促进了碘离子的吸附, 使得杂化材料吸碘性能得到显著提升。

参考文献

- [1] Y. Wang, Y. Chen, C. Liu, et al., *Chem. Eng. J.*, 2017, **316**: 936-950.
- [2] F.C. Kuepper, M.C. Feiters, B. Olofsson, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50(49)**: 11598-11620.
- [3] A. Gogia, P. Das, S. K. Mandal, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2020, **12(41)**: 46107-46118.

**国家自然科学基金(U1704251, 21803017)和河南省高校科技创新人才项目(21HASTIT003)资助

螺吡喃离子液体的合成及在分子溶剂中的光异构**

赵留芳, 李志勇*, 王键吉*

河南师范大学化学化工学院, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 河南新乡, 453007

*Email: yli@htu.edu.cn, jwang@htu.edu.cn

摘要

近年来, 刺激响应离子液体表现出许多独特的性能, 在智能溶剂、智能催化剂等领域展示出了重要的应用前景。与其他外部刺激相比, 光刺激具有操作简单、对体系无污染、信号稳定等优点^[1]。在离子液体的结构上植入光响应基团, 能制备具有光响应特性的离子液体。螺吡喃官能团是一种可逆的光致异构基团, 在光照下会发生可逆的开环与闭环。若将其植入离子液体结构中, 有望通过光照显著改变离子液体的性能。

本文在制备具有羧基螺吡喃化合物的基础上, 通过离子交换-中和法合成了一种新型螺吡喃光响应离子液体 $[N_{1,1,1}C_2OH][SP-COO]$, 研究了这种离子液体在分子溶剂(四氢呋喃、乙酸乙酯、丙酮、乙醇、乙腈)中的光异构行为。研究表明, 紫外光照射下, 螺吡喃离子液体发生异构, 从疏水的闭环结构(SP)转变为亲水的部花青结构(MC)。随着光照时间的增加, 在 558nm 处的 MC 结构特征吸收峰的吸光度逐渐增加, 在四氢呋喃中, 266 s 达到光异构平衡。在可见光的照射下又从 MC 结构转变为 SP 结构, 随着可见光照射时间的增加, 558 nm 处的吸光度逐渐降低, 表明溶液中的 MC 形式逐渐减少, SP 结构逐渐增加, 13 s 达到平衡。当离子液体浓度为 0.1 mM 时, 随着溶剂极性的增大, 紫外光照射后 MC 结构的特征吸收峰从 568 nm 蓝移至 554 nm, 平衡异构化率从 99%降低到 96%。在相同的条件下, 异构速率随溶剂极性的增大而减小。

参考文献

- [1] Z. Li, Y. Shi, A. Zhu, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, **60**: 3928–3933.
- [2] Z. Li, X. Yuan, Y. Feng, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**:12808-12816.
- [3] S. Coleman, R. Byrne, N. Alhashimy, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**:7009-7017.

**国家自然科学基金(22273016)和河南省高校科技创新人才项目(21HASTIT003)资助

离子液体功能化 COFs 的构筑及其在 CO₂ 化学转化中的应用

仇记宽*, 赵玉灵, 王键吉*

河南师范大学化学化工学院, 绿色介质与反应教育部重点实验室, 河南, 新乡, 453007

*Email: qiujikuan@htu.edu.cn; jwang@htu.edu.cn

摘要

共价有机框架 (COFs) 是继金属有机框架 (MOFs) 之后新兴的一类多孔晶体聚合物材料。因具有密度低、比表面积大、稳定性好和易功能化修饰等特点, COFs 材料在气体吸附与分离、异相催化、光电器件、药物输送等领域展示了广泛的应用前景。^[1-4] COFs 的制备一般采用传统的溶剂热合成法, 即在密闭的反应管内通过高温反应合成。由于该方法需要较苛刻的反应条件, 操作繁琐、反应时间长, 且常常使用有毒有害的有机溶剂, 这在一定程度上影响了它们的广泛应用。因此, 开发简便、绿色的 COFs 合成方法具有重要的意义。

作为一种新型的“绿色”溶剂, 离子液体 (ILs) 和低共熔溶剂 (DESs) 具有蒸汽压低、溶解能力强和电化学窗口宽等独特的物理化学性质, 在许多领域具有广阔的应用前景。鉴于此, 我们分别利用 ILs 和 DESs 为介质设计并在温和条件下合成了一系列二维 (2D) 和三维 (3D) 功能化 COFs 材料, 研究了这些 COFs 材料在有机微污染物的吸附/分离和 CO₂ 化学转化等方面的应用性能, 主要研究内容如下:

1) 根据 ILs 结构和功能的可调性, 以离子液体 1-烷基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐为介质, 在温和条件下合成了一系列具有分级孔结构的 COFs 材料 (HP-COFs)。研究发现, 合成的材料除了其固有的微孔结构外, 还产生了大的介孔结构, 并且可以通过调节 ILs 的烷基链长度进行调控这些孔的大小。与单一孔径的 COFs 相比, 这些 HP-COFs 在有机污染物吸附和 C-C 键的形成, 特别是对大分子参与的 C-C 偶联反应表现出了很好的催化性能。

2) 依据 DESs 结构可设计性, 以氯化胆碱-丙三醇、氯化胆碱-乙二醇、氯化胆碱-尿素等低共熔溶剂为反应介质, 开发了一种简便、温和、绿色合成 2D 和 3D COFs 材料的新方法。系统研究了 DESs 的种类、用量和反应时间对 COFs 晶态结构的影响。采用 X 射线衍射、红外光谱、扫描电镜、热重以及 N₂ 吸附-脱附等手段对材料结构进行了详细表征。结果表明, 利用 DESs 合成的 COFs 材料具有较高的结晶度、比表面积和良好的稳定性。且该方法具有较好的普适性, 对不同

结构的 COFs 材料均可在温和的条件下实现快速制备。

参考文献

- [1] J. Qiu, Y. Zhao, Z. Li, H. Wang, M. Fan, J. Wang, *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 1120.
- [2] J. Qiu, P. Guan, Y. Zhao, Z. Li, H. Wang, J. Wang, *Green Chem.*, **2020**, *22*, 7537.
- [3] Y. L. Zhao, Y. Zhao, J. Qiu, Z. Li, H. Wang, J. Wang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, *8*, 18413.

报告人照片、简介



仇记宽，男，河南师范大学化学化工学院副教授，主持国家自然科学基金项目 1 项，主要研究兴趣为离子液体与多孔材料的设计合成、构效关系及其在催化、微污染物吸附分离中的应用。

二硫化锆纳米片的液相剥离及其电催化固氮性能

王慧勇*, 李阳硕, 常冰, 郭莹莹, 王键吉*

河南师范大学化学化工学院, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 新乡, 453007

*Email: hywang@htu.edu.cn; jwang@htu.edu.cn

摘要

过渡金属二硫化物因其优异的物理和化学性质受到人们的广泛关注。二硫化锆(ZrS_2)是 IVB 族过渡金属二硫化物之一,它在室温下具有比二硫化钼(MoS_2)更高的载流子迁移率,已经被广泛应用于场效应晶体管、传感器、激光纤维的制备^[1]。然而,由于缺乏简单高效的制备方法来大量生产单层或少层 ZrS_2 ,影响了 ZrS_2 纳米片的大规模应用^[2]。液相剥离被认为是一种简便、低成本、大规模、高产率制备二维材料的方法。但是,目前关于 ZrS_2 的液相剥离研究甚少,且在已报道的文献中, ZrS_2 纳米片的横向尺寸较小,前驱体制备过程复杂。因此,开发低成本、高产率、高质量和绿色制备 ZrS_2 纳米片的液相剥离方法显得尤为重要。鉴于此,本文开发了脂肪胺-N-甲基吡咯烷酮(NMP)、酰亚胺-乙醇两种剥离体系对 ZrS_2 进行液相剥离,获得了高产率、高质量的单层和少层 ZrS_2 纳米片,主要结论如下:

1. 在 NMP 中,以 15 种脂肪胺为插层剂对 ZrS_2 进行液相剥离,成功制备了产率高达 27.3% 的少层和单层 ZrS_2 纳米片,且主要厚度为 1-2 nm,横向尺寸达到微米级。脂肪胺的加入显著提高了 ZrS_2 纳米片的产率,且脂肪胺的分子尺寸和碱性强度是影响剥离效果的重要因素。剥离机理研究表明,脂肪胺中的氨基与 ZrS_2 之间的酸碱作用促进其进入 ZrS_2 晶体层间,在超声波的作用下扩大其层间距,进而造成 ZrS_2 纳米片的剥离。

2. 以邻苯二甲酰亚胺做插层剂,在绿色、低成本的乙醇溶剂中采用液相剥离法制得了少层 ZrS_2 ,产率高达 43.1%。邻苯二甲酰亚胺上甲基、羟基、氨基等基团的加入不利于 ZrS_2 纳米片的剥离。剥离机理研究表明,邻苯二甲酰亚胺中的酰亚胺基与 ZrS_2 的 Zr 原子之间的酸碱相互作用,促进邻苯二甲酰亚胺分子进入 ZrS_2 晶体层间,在超声波的作用下,破坏 ZrS_2 晶体层间范德华力,从而形成 ZrS_2 纳米片。

3. 将 ZrS_2 纳米片用于电催化氮气还原制氨反应中,其生成氨气的产率($57.75 \mu\text{g h}^{-1}\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$)是块状 ZrS_2 的 3 倍($19.3 \mu\text{g h}^{-1}\text{mg}_{\text{cat}}^{-1}$),这可能是由于较薄的 ZrS_2 纳米片具有较大的表面积和较多的活性位点。此外,经过 5 次循环利用后, ZrS_2 纳米片的催化性能没有明显的减弱。

参考文献

- [1] M. Zhang, Y. Zhu, X. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(22): 7051-7054.
- [2] Y. Li, H. Wang, B. Chang et al., *Green Energy Environ.*, **2020**, 7: DOI: 10.1016/j.gee.2022.01.009.

氯化胆碱与苯酚类化合物之间的氢键作用研究

刘嘉鸽, 王慧勇*, 王键吉*

河南师范大学化学化工学院, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 新乡, 453007

*Email: hywang@htu.edu.cn; jwang@htu.edu.cn

摘要

低共熔溶剂 (DESs) 除了具有较低的熔点和蒸汽压、溶解能力强及导电性能优良等优点外, 还具有无毒或低毒、价格低廉等优点, 有望成为传统有机溶剂的优良替代品。正是这些优良的性质使其在催化反应、萃取分离、酸性气体捕集等方面展现出广阔的应用前景^[1-2]。然而, 在这些应用过程中, 缺乏对于 DESs 组分之间的相互作用及微观结构的认识, 这在一定程度上影响了新型 DESs 的设计和开发。

本文中, 我们利用衰减全反射傅里叶变换中远红外光谱、¹H NMR 和 ³⁵Cl NMR 等方法来研究氯化胆碱 (ChCl) 分别与苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚等四种苯酚类化合物之间的氢键相互作用, 分析苯酚类化合物中羟基的位置对其与 ChCl 之间氢键相互作用的影响, 讨论组分之间相互作用强度与其物理化学性质之间的关系。研究结果表明:

1、苯酚、邻甲酚、间甲酚和对甲酚与 ChCl 之间均存在氢键作用, 且二者形成的氢键作用均强于二者自身的分子间氢键作用。四种苯酚类化合物与 ChCl 形成氢键的能力顺序为: 苯酚 > 对甲酚 > 间甲酚 > 邻甲酚。该顺序与四种苯酚的酸性强弱大小顺序相一致, 也与形成 DESs 之后熔点的大小顺序相反。这说明 DES 组分之间的氢键相互作用愈强, 愈能够更有效地破坏单组份自身分子间的氢键作用, 进而造成 DES 的熔点愈低。

2、苯酚类化合物与 ChCl 不同比例混合后, 随着混合物中 ChCl 含量的升高, 两种组分之间的氢键作用先增强后减弱, 且苯酚类化合物/ChCl 摩尔比为 2:1 时形成氢键作用最强, 此时混合物中两种组分之间形成的氢键作用与单组分自身的氢键作用达到平衡, 二者形成的 DESs 具有最低的熔点。

参考文献

- [1] Q. Zhang, O. V. K. De, S. Royer, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(21): 7108-7146.
- [2] E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder. *Chem. Rev.*, **2014**, 114(21): 11060-11082.

阳离子结构及烷基链长度对离子液体在水中囊泡结构的调控

庞超杰, 王慧勇*, 李晓辉, 郭莹莹, 王键吉*

河南师范大学化学化工学院, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 新乡, 453007

*Email: hywang@htu.edu.cn; jwang@htu.edu.cn

摘要

囊泡是一种具有特殊结构的簇集体, 已在机合成、萃取分离、材料制备和催化应用等方面得到了广泛的应用^[1]。离子液体因其独特的结构可以在水溶液中形成囊泡^[2]。这为囊泡的创制提供了新的机遇。然而, 关于阳离子结构和烷基链长度对离子液体在水中囊泡形成的影响规律还未见报道。

基于此, 本章中我们以 1,2,3-苯并三唑 ([1,2,3-Ben]⁻) 为阴离子, 三丁基十四烷基磷 ([P₁₄₄₄₄]⁺)、1-十四烷基-2,3-二甲基咪唑 ([C₁₄MMim]⁺)、1-十四烷基三甲基铵 ([N₁₄₄₄₄]⁺)、N-甲基十四烷基哌啶 ([PP₁₄₄₄₄₄]⁺)、十四烷基吡啶 ([C₁₄py]⁺) 等为阳离子组成的离子液体, 以及含有不同烷基链长度的 N-烷基-3-甲基咪唑 1,2,3-苯并三唑盐 [C_nmim][1,2,3-Ben] (n=6, 8, 10, 12, 14) 等 10 种离子液体研究对象, 采用表面张力、低温冷冻电镜、小角 X 射线散射等技术研究了阳离子结构和烷基链长度对离子液体在水溶液中囊泡结构的影响。然后, 利用 2D H-H Noesy 核磁光谱研究了离子液体囊泡结构形成的机制, 得到了如下主要结论:

1、阳离子的结构和烷基链长度对离子液体囊泡的形成有着重要的影响。阳离子具有较长烷基链、疏水性强和芳香性的离子液体更容易在水中发生簇集, 并能生成多种簇集结构 (胶束和囊泡)。

2、[C₁₄MMim][1,2,3-Ben]、[C₁₄py][1,2,3-Ben] 以及 [C_nmim][1,2,3-Ben] (n=8, 10, 12, 14) 这 6 种离子液体在水中可以形成球形胶束和囊泡两种簇集结构, 而 [C₆mim][1,2,3-Ben]、[N₁₄₄₄₄][1,2,3-Ben]、[PP₁₄₄₄₄₄][1,2,3-Ben]、[P₁₄₄₄₄][1,2,3-Ben] 只能形成球形胶束。随着烷基链的变长, 离子液体在水中形成囊泡的能力增强。

3、机理研究表明, 离子液体在溶液中形成囊泡时单个分子的头基除了和相邻分子的头基相互作用外, 还会与烷基链发生相互作用。当烷基链的长度较短时, 头基和烷基链之间相互作用强度减弱, 不利于囊泡形成。疏水性强和具有芳香性的阳离子有利于头基之间发生 π - π 相互作用以及阳-阴离子之间疏水相互作用的增强, 造成相邻分子间头基部分之间的斥力减弱, 促进了囊泡的形成。

参考文献

[1] X. Li, Y. Guo, H. Wang et al., *J. Mol. Liq.*, **2022**, 352: 118699.

[2] H. Wang, L. Zhang, J. Wang et al., *Chem. Commun.*, **2013**, 49(45): 5222-5224.

钴修饰硅酸镍催化剂的氨硼烷水解制氢性能

张燕菲, 李华博*

河南科技学院 化学化工学院, 新乡, 453003

* E-mail: hbli@hist.edu.cn

摘要

氨硼烷具有储氢量高和室温稳定的特性, 是目前最具潜力的固态储氢材料之一。¹ 氨硼烷水解制氢过程存在放氢速度缓慢和不稳定等问题, 高效金属催化剂的研发是解决氨硼烷温和条件下可控制氢的关键。² 本研究采用蒸氨水热法合成了一系列钴修饰的硅酸镍材料, 对氨硼烷可控放氢过程表现出较好的催化活性。研究表明, 钴修饰硅酸镍催化剂的形貌为边缘卷曲的层状结构, 具有较高的比表面积 ($342.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), X-射线衍射图谱中可观察到结晶较好的硅酸镍水合物物相, 同时未出现金属钴的衍射峰 (图 1b), 钴物种在硅酸镍表面高度分散, 钴镍双金属的协同作用有助于氨硼烷分子中氢活化过程。 $\text{Co}_x\text{-NiSiO}_3$ 催化剂的氨硼烷水解放氢速度随钴修饰量的增加呈现先升高后下降的趋势, 修饰量为 2% 时达最大值 ($27.1 \text{ mLH}_2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), 并且催化剂的稳定性良好。

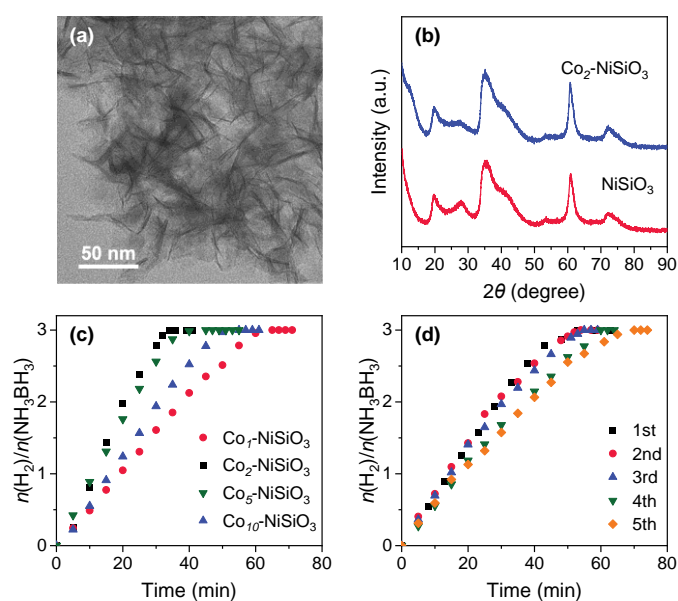


图 1 (a) $\text{Co}_2\text{-NiSiO}_3$ 催化剂的透射电镜图; (b) NiSiO_3 和 $\text{Co}_2\text{-NiSiO}_3$ 的 X-射线衍射图谱; (c) 不同钴修饰量催化剂的氨硼烷水解制氢性能; (d) $\text{Co}_2\text{-NiSiO}_3$ 催化剂氨硼烷水解制氢循环利用性

关键词: 硅酸镍, 钴, 氨硼烷, 制氢

参考文献

- [1] Chen X.; Zhao J.; Shore S. G. *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 2666.
- [2] Li, J.; Guan, Q.; Wu, H.; Liu, W.; Lin, Y.; Sun, Z.; Ye, X.; Zheng, X.; Pan, H.; Zhu, J.; Chen, S.; Zhang, W.; Wei, S.; Lu, J. *J. Amer. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 14515.

E 高分子化学

生物可降解两亲性超支化聚己内酯的构建及自组装行为研究

张宪硕*, 牛文旭, 宋文婧, 刘茹茹, 石云峰

安阳师范学院化学化工学院, 安阳, 455000

*E-mail: zhangxianshuo2010@163.com

摘要

聚己内酯(PCL)是一类具有良好生物相容性和生物可降解性的大分子, 在农业生产、生物医药等领域具有广阔的应用前景。研究表明基于己内酯构建的梳形、超支化、星形等具有高级拓扑结构的两亲性共聚物具有优异的药物负载和释放性能。¹ 因此, 己内酯基高级拓扑结构聚合物的合成、降解及自组装行为吸引了科研工作者的关注。基于前期我们聚己内酯合成方面的研究基础,^{2,3} 本文我们报道了一种基于己内酯基大分子单体(HSEMA-g-PCL)制备生物还原降解性超支化共聚物的合成方法。利用荧光光谱、动态光散射、投射电子显微成像等技术探究了聚合物的组成、结构对其自组装行为影响规律; 研究结果表明所制备的瓶刷形聚合物形成的自组装体不仅在 PBS 盐溶液中具有优异稳定性而且在肿瘤微环境下能够快速去稳定化。体外药物释放的结果表明, 基于上述瓶刷形聚合物构建的纳米药物对 MCF-7 肿瘤细胞具有有效的抑制作用。

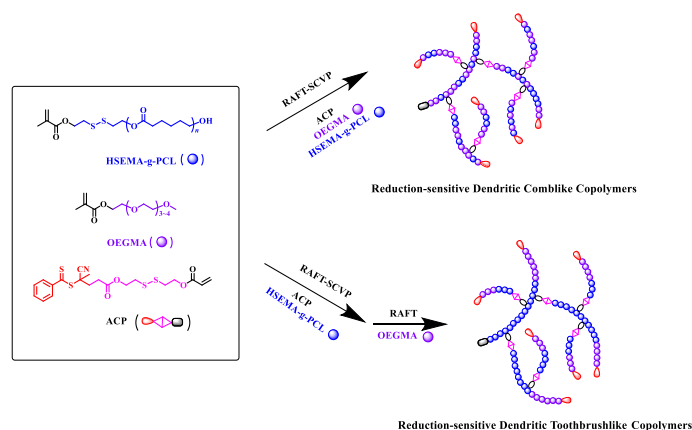


图 1. 己内酯基两亲性超支化共聚物的合成路线

关键词: 超支化共聚物, 降解, 自组装

参考文献

- [1] Yang, J.; Li, Y.; Hao, N.; Umair, A.; Liu, A.; Li, L.; Ye, X. *Macromolecules* **2019**, *52*, 1173.
- [2] Zhang, X.; Zhang, X.; Sun, L.; Liu, F.; Wang, M.; Peng, J.; Wang, Y.; Ma, L.; Wang, B.; Wei, H. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13495.
- [3] Zhang, X.; Liu, F.; Li, X.; Tian, Y.; Ma, L.; Yu, C.; Wei, H. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 4529.

一种高透明高机械强度气凝胶的制备方法

孙志方, 夏宁, 刘林*

安阳师范学院化学化工学院, 安阳, 455000

*Email: liulin@aynu.edu.cn

摘要

气凝胶是以气体代替凝胶中的液体的一种凝胶衍生多孔固体材料,它具有诸多优良特性,包括超高的比表面积、极低的密度和低导热系数等等^[1]。因此,气凝胶材料应用领域十分广泛,特别是在催化剂、载体、药物释放等领域具有巨大的应用潜力^[2]。但是目前可以直接应用的气凝胶材料十分有限,机械强度是衡量气凝胶应用的一个重要参考指标,本论文以异丙醇为溶剂,甲基三甲氧基硅烷为原料,报道了一种高透明度和高机械强度的气凝胶的制备方法。结果显示,在异丙醇浓度大于 50%时,甲基三甲氧基硅烷缩聚过程中的宏观相分离得到了明显抑制,形成的骨架网络十分牢固。通过剂交换法去除异丙醇后,可以得到透明的高机械强度的气凝胶。

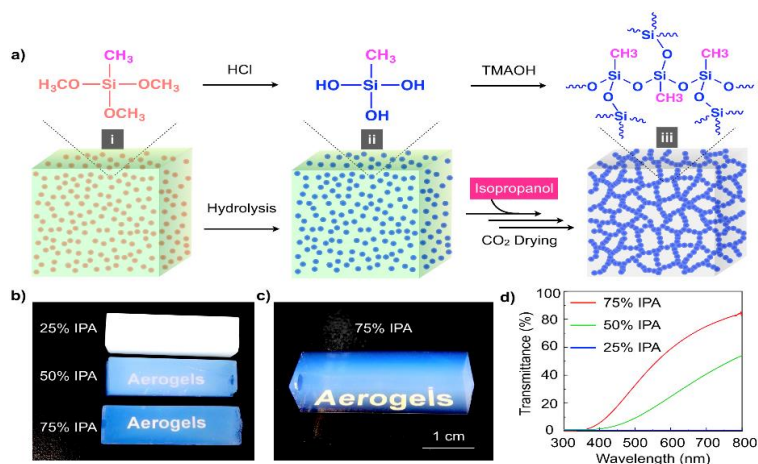


图 1 (a) 高透明高机械强度有机硅气凝胶的制备方法: 甲基三甲氧基硅烷经酸催化水解后除去甲醇和一部分水, 再加入一定量的异丙醇, 经四甲基氢氧化铵催化缩合, 得到有机硅湿凝胶。进一步通过乙醇交换和超临界干燥, 得到有机硅气凝胶。(b) 通过添加不同用量异丙醇得到的气凝胶照片。(c) 以 75% 异丙醇为溶剂得到的高透明度有机硅气凝胶照片。(d) 通过添加不同用量异丙醇得到的气凝胶的透明度曲线。

关键词: 气凝胶, 有机硅, 透明度, 机械强度

参考文献

- [1] Pierre, A.C.; Pajonk, G.M. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 4243; Lu, X.; Arduini-Schuster, M.; Kuhn, J.; Nilsson, O.; Fricke, J.; Pekala, R. *Science*, **1992**, *255*, 971.
- [2] Leventis, N. *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 874.

一种热定型壳聚糖水凝胶的制备方法

夏宁, 邓德华, 孙志方, 刘刚, 刘林*
安阳师范学院化学化工学院, 安阳, 455000
Email: liulin@aynu.edu.cn

摘要

水凝胶是一种能够吸收并保持大量水分的三维网络结构交联物, 它具有良好的生物相容性、刺激响应性和易于功能化等特点, 在生物化学、医药卫生、农业和环保等领域有着广泛的应用¹。热可逆凝胶是一种可以根据温度进行融化和改造的凝胶。大多数热可逆凝胶的特点是随着温度的降低, 从溶胶变成凝胶, 再次加热时, 又从凝胶转化为溶胶, 具有热可逆性²。然而, 通过加热形成凝胶、降温变成溶胶的热可逆凝胶的报道较少。壳聚糖是由天然甲壳素通过去乙酰化反应而形成的一种碱性氨基多糖, 在自然界中广泛存在。本论文以天然的壳聚糖为原料, 以乙酸为溶剂, 在一定 pH 下加入金属离子后, 通过升高溶液温度制备得到了完全可逆的热定型水凝胶。结果表明, 当温度升高后, 壳聚糖分子中质子化的氨基能够解离出氢离子, 从而导致 pH 降低, 游离的氨基可以和金属离子络合, 从而交联形成高弹性水凝胶。该热定型凝胶澄清透明, 可以循环 100 次以上。

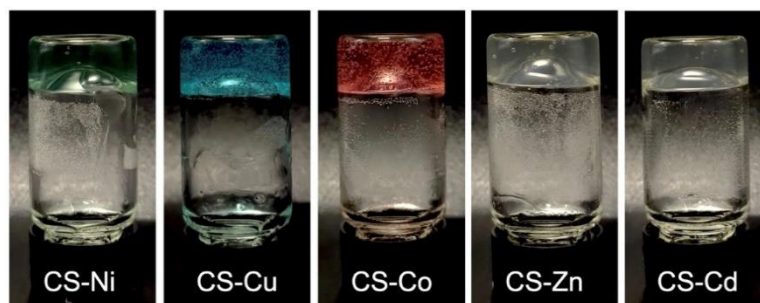


图 1 制备得到的不同水凝胶的照片。从左到右依次是: 壳聚糖-镍离子水凝胶、壳聚糖-铜离子水凝胶、壳聚糖-钴离子水凝胶、壳聚糖-锌离子水凝胶、壳聚糖-镉离子水凝胶。

关键词: 水凝胶, 壳聚糖, 金属离子, 热定型

参考文献

- [1] Sun, Z.; Lv, F.; Cao, L.; Liu, L.; Zhang, Y.; Lu, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7944–7948.
[2] Zhao, D.; Li, D.; Quan, F.; Zhou, Y.; Zhang, Z.; Chen, X.; He, C. *Biomacromolecules* **2021**, 22, 3522–3533.

液晶相中的反铁手性案例-反向旋转螺旋结构

李亚馨^{1*}, 薛轶男², 程晓红³, Xiangbing Zeng⁴, Goran Ungar²

¹ 河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 465000

² 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安, 710049

³ 云南大学 化学科学与工程学院, 昆明, 650091

⁴ 英国谢菲尔德大学 材料科学与工程学院, 谢菲尔德, S1 3JD

* E-mail: yaxinli@haut.edu.cn

摘要

DNA 双螺旋和蛋白质中 α -螺旋等例子引发了人们的灵感以及对螺旋结构的兴趣。大多数聚合物通过扭曲来缓解空间位阻冲突, 同时保持分子形状以进行有序排列, 最终结晶为螺旋结构。柱状液晶相通常具有光电特性, 整体结构的手性可以通过引入手性化学基团或加入掺杂剂以诱导得到螺旋结构; 这些分子向左或向右扭曲, 类似于在顺磁体中自旋的磁场。在这项工作中, 我们展示了不包含任何手性成分的情况下, 具有长程螺旋柱状结构的液晶相可以通过棒状分子或弯曲型棒状分子自组装而成。这种"反铁手性"结构具有 $Fddd$ 对称性, 每个晶胞内有八个柱(4 个左旋, 4 个右旋)。在直线型棒状分子中, 分子的荧光基团排列紧密, 这降低了能隙, 并赋予它们发光的特性¹。

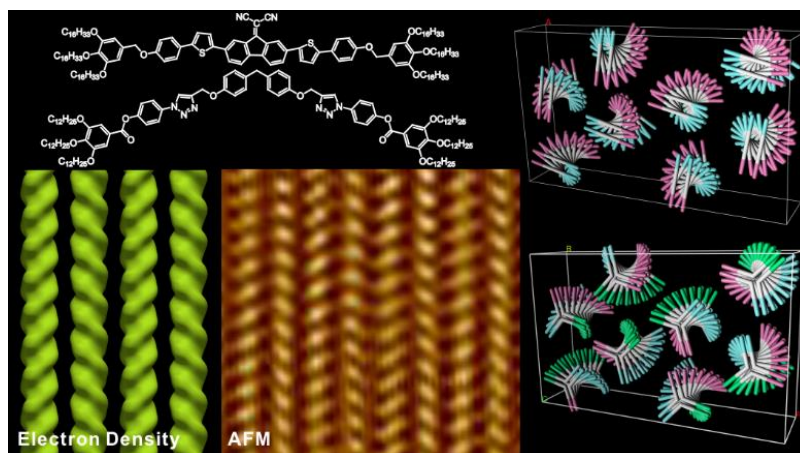


图 1. 左上: 具有 $Fddd$ 液晶相的化合物。左下: (110)平面的电子密度图(绿色)和 AFM 图像, 显示交替的左右螺旋柱。右图: 直链分子(上图)和弯曲型分子(下图)的分子排列示意图。

关键词: 液晶, 螺旋, 柱状结构

参考文献

[1] Li, Ya-xin, et al. *Nat. Comm.* **2022**, *13*, 384.

基于改性海藻酸钠的 pH 敏感半互穿网络水凝胶的制备及其在亚甲基蓝吸附中的应用

华冰艳, 胡春旺, 张雅琦, 杨帅, 魏宏亮*, 李晶晶*

河南工业大学化学化工学院, 郑州, 450001

*E-mail address: weihl68@126.com (Hongliang Wei); nicoleljj@tju.edu.cn (Jingjing Li)

摘要

近年来,以天然高分子多糖为基质的水凝胶的制备及应用备受关注¹⁻³。本研究以苯乙烯磺酸钠、丙烯酰胺为单体,聚乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂,引入磺化海藻酸钠,通过光聚合制备了半互穿网络水凝胶 (SSA/PSPSA)。该水凝胶有良好的吸水性和 pH 敏感性,溶胀度可达 4000%,对亚甲基蓝的最大吸附量可达 1624 mg/g,有望成为一种可用于水处理领域的理想吸附剂。

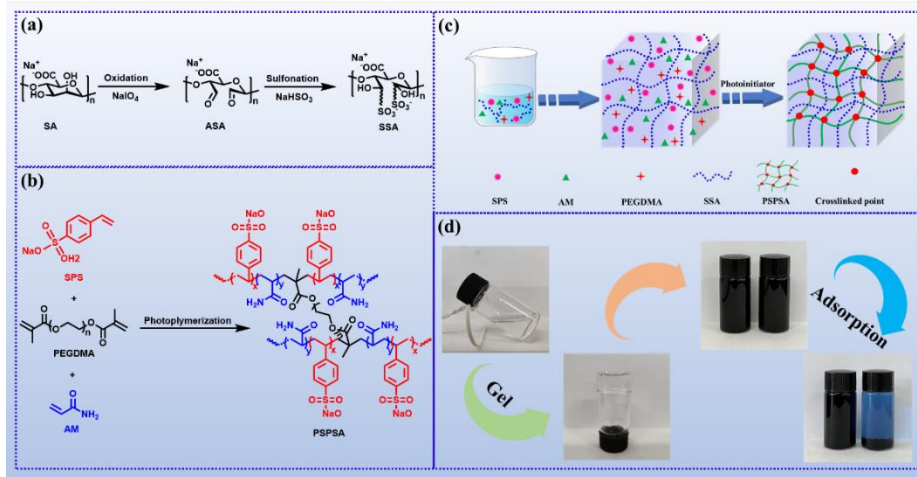


图 1 SSA、PSPSA 以及水凝胶的制备和吸附过程

关键词: 水凝胶, 半互穿, pH 响应, 染料吸附

参考文献

- [1] Bashir S.; Hina M., Iqbal J.; Rajpar A. H.; Mujtaba M. A.; Alghamdi N. A.; Wageh S.; Ramesh K.; Ramesh S., *Polymers (Basel)* **2020**, *12*, 2702.
- [2] Khattab T. A.; Kamel S., *J. Mol. Liq.* **2022**, *352*, 118712.
- [3] Yilmaz E.; Guzel Kaya G.; Deveci H., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2019**, *57*, 1070-1078.

基于双点击反应的 pH/温度敏感的互穿网络水凝胶的制备及应用

胡春旺, 张雅琦, 华冰艳, 魏宏亮*

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001

* E-mail: weihl68@126.com

摘要

水凝胶由于其特殊的性能,而被广泛应用于污水处理、组织工程、药物缓释等领域¹。如何在温和条件下快速、高效地制备绿色、经济、环境响应性的智能水凝胶备受关注²。本研究通过一步法利用双点击反应在水中制备了互穿网络(IPN)水凝胶(图1)。一个网络通过 N,N-二甲基丙烯酰胺-马来酸酐二元共聚物与聚(α -L-赖氨酸)之间的氨基-酸酐点击反应制备;另一个网络通过叠氮基修饰的淀粉与含有炔基的二元共聚物之间的叠氮基-炔基点击反应得到。通过单因素实验对 IPN 水凝胶的制备条件进行了优化,并对其温度与 pH 敏感性进行了研究。最后探讨了其对阴离子染料与阳离子染料的吸附行为。结果表明,该 IPN 水凝胶具有良好的循环再生性和广谱吸附效果,且制备条件温和,该制备方法在环境友好型吸附剂领域具有很好的应用前景。

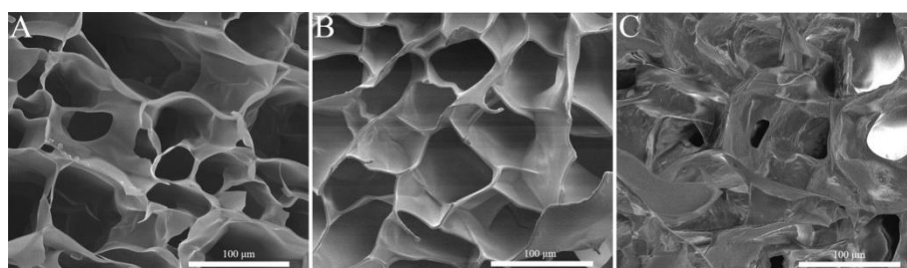


图 1 IPN 水凝胶(C)及相应单网络水凝胶(A, B)的扫描电镜图

关键词: 水凝胶, 点击反应, 互穿网络, 吸附

参考文献

- [1] Trombino, S.; Servidio, C.; Curcio, F.; Cassano, R. *Pharmaceutics*. **2019**, 11(8), 407.
- [2] Akhtar, M.F.; Hanif, M.; Ranjha, N.M. *Saudi. pharm. J.* **2016**, 24(5), 554-559.
- [3] Liu, Y.; Wei, H.; Li, S.; Wang, G.; Guo, T. Han, H. *Int. J. Biol. Macromol.* **2022**, 207, 622-634.

基于 Schiff-base 反应及光聚合的双网络水凝胶的制备及应用

张雅琦, 胡春旺, 华冰艳, 魏宏亮*

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001

* E-mail: weihl68@126.com

摘要

目前, 水资源短缺和水污染逐渐引起了人们的注意, 制备一种可回收的高效吸附剂用于去除废水中的染料离子, 对于绿色生态和用水安全至关重要¹⁻³。本文利用壳聚糖、醛基淀粉之间的 Schiff-base 反应合成了第一个网络。然后以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸为单体, 以聚乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂, 通过紫外光聚合形成第二个网络, 从而制备出双网络水凝胶。对该双网络水凝胶的性能进行了表征, 探讨了其对阳离子染料亚甲基蓝的吸附行为, 结果表明, 该水凝胶具有良好的 pH 和温度敏感性。25°C 时, 在 1000 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 平衡吸附量为 846 mg/g。该方法条件温和, 在环境友好型吸附剂领域具有很好的应用前景。



图 1 双网络水凝胶吸附亚甲基蓝的图片

关键词: 光聚合, 点击反应, 壳聚糖, 互穿网络, 吸附

参考文献

- [1] Mei, J.; Mo, S.; Zhang, H.; Zheng, X. *Int J Biol Macromol* **2020**, 163, 1097-1105.
- [2] Cao, J.; He, G.; Ning, X. *Int J Biol Macromol* **2021**, 174, 89-100.
- [3] Ibrahim, A. G.; Elkony, A. M.; El-Bahy, S. M. *Int J Biol Macromol* **2021**, 186, 268-277.

超疏水聚苯乙烯-马来酸酐-丙烯酸丁酯/纤维素/聚乙烯醇气凝胶复合材料 的制备与应用

李松茂, 陈恩光, 魏宏亮*
河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001
* E-mail: weihl68@126.com

摘要

纤维素基气凝胶在油水分离领域具有广泛的应用, 对其疏水改性可以改善其分离性能。^[1]目前多用有机硅试剂对其疏水性改性, 不仅成本较高还会污染环境。^[2]因此, 本课题组先通过化学交联和冷冻干燥制备了高孔隙的纤维素/聚乙烯醇气凝胶, 然后与聚苯乙烯-马来酸酐-丙烯酸丁酯三元共聚物发生酸酐-羟基酯化交联,^[3]从而在该气凝胶表面引入烷基, 得到超疏水超亲油的聚苯乙烯-马来酸酐-丙烯酸丁酯/纤维素/聚乙烯醇气凝胶复合材料, 对该气凝胶的制备条件进行了优化, 对其油水分离效果进行了研究。

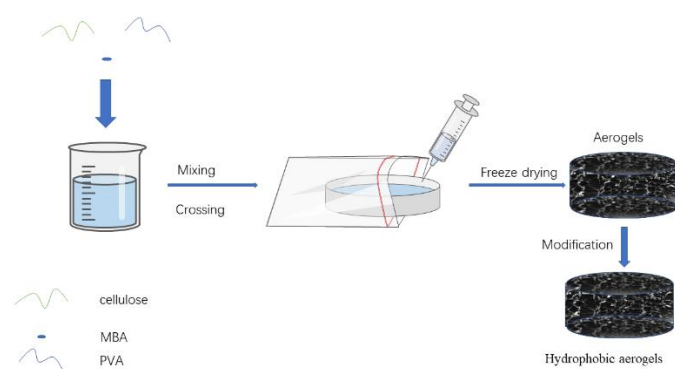


图 1 超疏水复合气凝胶的制备过程

关键词: 气凝胶 油水分离 疏水改性

参考文献

- [1] Yu, Y.; Shi, X.; Liu, L.; Yao, J. *Journal of Materials Science*, **2020**, 56(3): 2763-76.
- [2] Meng, G.; Peng, H.; Wu, J.; Wang, Y.; Wang, H.; Liu, Z. *Fibers and Polymers*, **2017**, 18(4): 706-12.
- [3] Wang, Q.; Asoh, T-A.; Uyama, H. *Chem. Letters*, **2021**, 50(1): 14-6.

2, 5-呋喃二甲酸二辛酯的合成及增韧聚乳酸的研究

朱浩霖, 康菡子, 杨柳, 周文欣, 侯静, 陈杰英, 陈璿*

河南省科学院化学研究所有限公司, 450002

*E-mail: chenjin715@163.com

摘要

增塑剂是广泛应用于聚合物产品加工过程中的主要助剂之一, 目前邻苯二甲酸酯类增塑剂占据着国内近 90% 的市场份额, 但其对人体健康和生态环境具有危害作用¹。2,5-呋喃二甲酸酯是生物质平台化合物 2,5-呋喃二甲酸 (FDCA) 的一类衍生物, 具有与邻苯二甲酸酯类似的刚性结构和理化性质², 兼具易于降解、无毒及相容性好等优点, 有望成为可替代邻苯二甲酸酯的新型绿色生物基增塑剂³。本文以 2, 5-呋喃二甲酸和辛醇为主要原料, 采用无机酸作为催化剂, 以甲苯为带水剂, 合成得到了 2, 5-呋喃二甲酸二辛酯(DOF), 并考察了 DOF 对聚乳酸 (PLA) 的增塑性能。物理机械性能测试结果表明, DOF 可显著提高 PLA 的断裂伸长率; 差示扫描量热法 (DSC) 测试结果表明, DOF 可明显降低 PLA 的玻璃化转变温度 (T_g)。环保型 DOF 增塑剂未来有望替代传统邻苯二甲酸酯增塑剂用于 PLA 制品的工业生产。

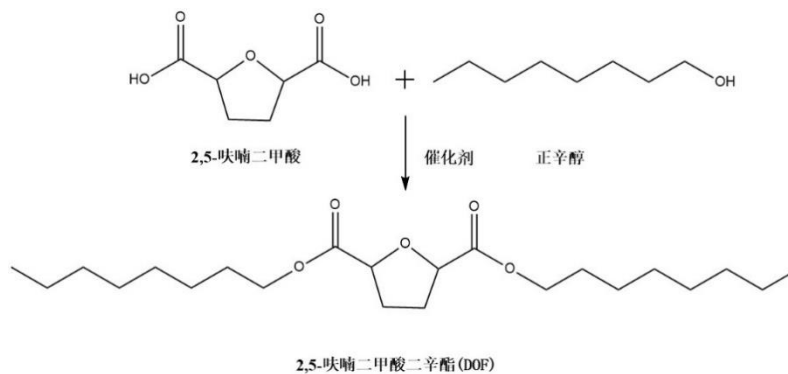


图 1 DOF 的合成路线

关键词: 2, 5-呋喃二甲酸, 生物基, 聚乳酸, 增塑剂

参考文献:

- [1] Yang, Y.; Huang, J.; Zhang, R.; Zhu, J. *Mater. Des.* **2017**, 126, 29-36.
- [2] Yu, Z.; Zhou, J.; Zhang, J.; Huang, K.; Cao, F.; Wei, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, 1366-1373.
- [3] dos Santos, T. P.; Dias, K. B.; Bischoff, E.; Mauler, R. S. *J. Polym. Res.* **2022**, 29, 1-16.

亲水聚乙烯醇缩丁醛的制备与研究

康菡子*, 周文欣, 杨柳, 陈璿, 朱浩霖
河南省科学院化学研究所有限公司, 郑州, 450002

*E-mail: zhaoh2019@126.com

摘要

聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 拉伸强度高、透明性良好、附着力强, 具有优异的耐光、耐热、耐寒、耐水性、成膜性等性能¹, 在夹层安全玻璃、印刷油墨、胶黏剂等领域得到了广泛应用²。目前国内 PVB 产品主要集中于中低端市场, 因此开发高端产品得到了科研工作者的关注³。本文以聚乙烯醇 (PVA)、正丁醛为原料, 二甲基亚砜为溶剂, 对甲苯磺酸为催化剂, 采用溶解法制备 PVB (图 1), 以聚乙二醇 (PEG) 为添加剂, 与 PVB 共混制备亲水 PVB。考察了催化剂用量、反应时间、反应温度等对 PVB 缩醛度的影响, 探究了 PEG 添加量对 PVB 亲水性能和缩醛度的影响。通过红外光谱等手段确定了亲水 PVB 的结构, 采用万能材料试验机、差示扫描量热仪等对其性能进行研究。结果表明, 添加 PEG 提高了 PVB 的亲水性。

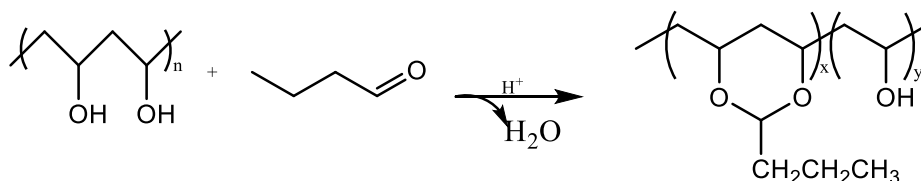


图 1 溶解法制备 PVB

关键词: 溶解法, 亲水性, 聚乙烯醇缩丁醛

参考文献

- [1] Lin, X., Wang, K., Zhou, B., & Luo, G. *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 383, 123181.
- [2] Zhou, B. Y., Lin, X. Y., Wang, K., & Luo, G. S. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2017**, 56(49), 14463-14470.
- [3] Lin, X., Yan, S., Zhou, B., Wang, K., Zhang, J., & Luo, G. *Green Chemistry*, **2017**, 19(9), 2155-2163.

Polymerization-induced self-assembly of poly(3-hexylthiophene)- block-poly(phenylisocyanide) copolymers with Val-based solvophilic side chain

Xiao-Juan Wang, Gao-Wei Li*, Si-Yu Li, Xin-Yi Liu, Lan-Tao Liu

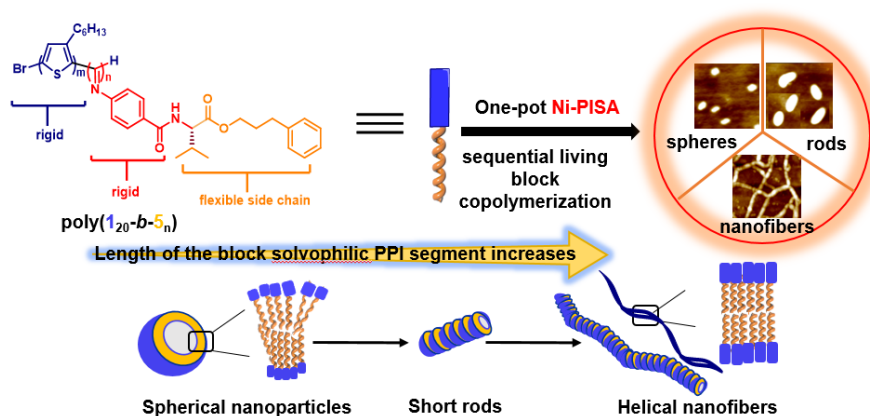
College of Chemistry and Chemical Engineering, and Henan Engineering Laboratory of Green Synthesis for Pharmaceuticals, Shangqiu Normal University, Shangqiu 476000, China.

Abstract

Solution-based self-assembly of block copolymers (BCPs) comprising a hydrophilic and a hydrophobic block in appropriate selective solvents has attracted significant attention for last decades, and supramolecular aggregates with different morphologies formed by amphiphilic block copolymers can be obtained *via* changing solvent medium and external conditions (photo, temperature or pH, etc.)^{1,2}. It is well-known that block copolymers can self-assemble into functional nanostructures with various morphologies, which have been used in a broad range of applications including organic (semi)-conductors, catalysis, coating, bioimaging, nanoreactor, biomineralization, and drug delivery³⁻⁵.

Herein, polymerization-induced self-assembly of diblock copolymer using nickel-catalysed coordination cascade polymerizations is reported. The valine-based solvophilic phenylpropyl ester was successfully introduced into the nano-object cores as verified by NMR and FT-IR spectroscopy and SEC analysis. With this system, P3HT-*b*-poly(peptidomimetic phenylisocyanide) copolymers were formed and chain extended at the same time to form polymer nano-assemblies with two main morphologies (spheres, rod-coil and intermediate mixed species) were obtained. The existence of valine-based solvophilic attachments endues the block copolymer with the ability to accomplish judicious self-assembling processes. The assembled π -conjugated copolymers were optically active, the results indicated the chirality of copolymers could be induced and transmitted via self-assembly. Moreover, the fluorescent intensity increased with the lengths of the block copolymers, and these readily-synthesised and solvophilic peptidomimetic aggregates are valuable scaffolds for use in applications of

circularly polarised luminescence.



Notes and references

- [1] D. Chen, and M. Jiang, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 494-502.
- [2] Y. Mai, and A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 5969-5985.
- [3] F. Xu, J. Zhang, P. Zhang, X. Luan and Y. Mai, *Mater. Chem. Front.*, **2019**, 3, 2283-2307.
- [4] L. R. MacFarlane, H. Shaikh, J. D. Garcia-Hernandez, M. Vespa, T. Fukui and I. Manners, *Nat. Rev. Mater.*, **2021**, 6, 7-26.
- [5] G. I. Peterson, S. Yang and T. L. Choi, *Polym. Chem.*, **2021**, 12, 1393-1403.

E-mail: goowaylee@126.com (G.-W. Li); orcid.org/0000-0003-1510-6804

This work is supported by the National Natural Science Foundation of China (NNSFC, Nos. 21804086 and U1504207). We are also grateful for the Young Core Instructor Project from the Higher Education Institutions of Henan Province (2020GGJS203).

丁苯酞智能药物输送系统的构建及其在缺血性脑卒中治疗中的应用研究

张弛, 邵梅玲, 李忠义, 张付力, 杨晓燕, 翟滨*
商丘师范学院 化学化工学院, 商丘, 476000
* E-mail: nju_zhc@163.com; zhaibin_1978@163.com

摘要

脑卒中是世界范围内主要致残和致死原因之一, 脑卒中在溶栓治疗后, 组织恢复供血产生过量的活性氧物质 (ROS), 产生缺血再灌注损伤。¹ 因此, 神经保护治疗是脑卒中治疗的重要方面并受到广泛重视。近年来, 研究人员开发了多种抗氧化或阻断特定信号通路的药物来进行神经保护治疗,² 然而在临床应用中并没有显示出良好的效果。开发一种具有靶向性和多种治疗途径联合的药物输送系统具有重要的理论意义和实用价值。基于我们课题组在聚合物基因/药物载体材料的系列工作,³ 本文中, 我们设计合成一种具有 ROS 响应和 ROS 清除作用的高分子药物载体, 高效负载神经保护药物丁苯酞, 在靶向基团转铁蛋白的作用下穿过血脑屏障并富集于脑部病灶区, 在低剂量情况下提高药物的局部浓度; 同时, 高分子载体与病灶区 ROS 反应, 消耗掉 ROS 并使药物输送系统解离, 释放出丁苯酞。生物实验显示通过高分子药物载体构建的丁苯酞输送系统显示出更好的治疗效果。

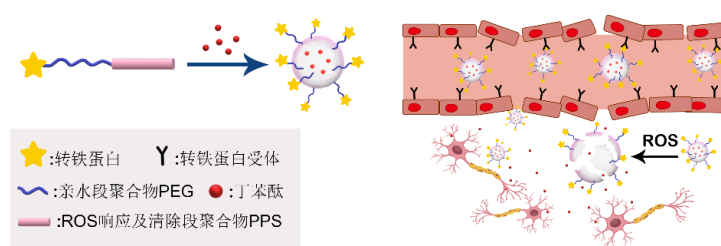


图1 丁苯酞药物输送系统的构建及作用机制

关键词: 高分子载体, 脑卒中, 丁苯酞, ROS 响应

参考文献

- [1] Saeideh, N.; Ali, E.S.; Bhuvaneshwar, V.; Thomas J.A. *Drug Discovery Today* **2020**, *25*, 535.
Lv, W.; Xu, J.; Wang, X.; Li, X.; Xu, Q.; Xin, H. *ACS Nano* **2018**, *12*, 5417.
[2] a) Zhang, C.; Ji, J.; Shi, X.; Zheng, X.; Wang, X.; Feng, F. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 4519. b) Zhang, C.; Du, K.; Zhang, X.; Zheng, X.; Feng, F. *Dyes and Pigments* **2019**, *170*, 107581. c) Chen, F.; Hao, Y.; Zhang, X.; Shao, M.; Zhang, C. *Sensors and Actuators B Chemical*, **2018**, *330*, 129327.

Cyanine Probes with ESIPT-ICT Synergistic Enhancement for NIR

Fluorescence Response of Mitochondria

Ge Ge, Xiaoman Bi*, and Shaokui Cao*

Zhengzhou University, Zhengzhou, 450001

*E-mail: bxm@zzu.edu.cn; caoshaokui@zzu.edu.cn

Abstract

Mitochondria are closely related to adenosine triphosphate (ATP) production, central metabolism, apoptosis, production of free radicals, and synthesis of some vital biological macromolecules.¹⁻² To investigate photophysical properties and selectivity to mitochondria in living cells of 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (HBT)-based fluorescent probes containing quaternary ammonium salt fragments, a series of mitochondrial targeted cyanine fluorescent probes (1a-c and 2a-c) with ESIPT-ICT synergistic effect have been synthesized by connecting pyridinium salt fragments with HBT at ortho or para position of phenol hydroxyl group. Probes have excellent photophysical properties including long wave emission ($\lambda_{em} = 588-741$ nm) and large Stokes displacement ($\Delta\lambda = 178-318$ nm). Although the para-substituted probe exhibits higher fluorescence intensity, lower cytotoxicity, and better cytocompatibility, the ortho-substituted probe exhibits near-infrared fluorescence emission ($\lambda_{em} = 659$ nm), larger Stokes displacement ($\Delta\lambda = 257$ nm), and excellent mitochondrial targeting effect (Pr = 0.91). On the basis of the above facts, the pyridinium group extended by 2-phenyl conjugation is expected to be used in the further fine molecular design of biological fluorescent probes, which enriches the selection of living cell mitochondrial detection.

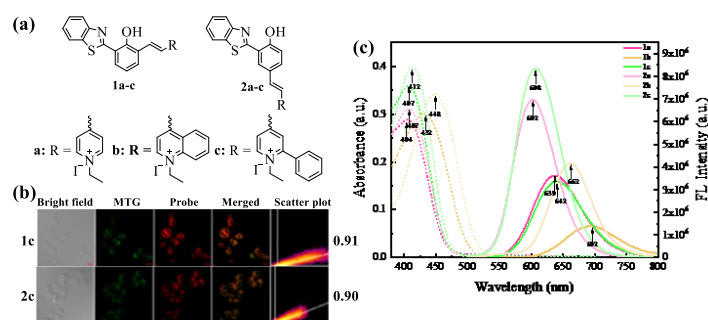


Fig. 1 (a) Probe structures; (b) Confocal microscope images of probes 1c and 2c (1 μ M, 30 min) co-stained with MTG (200 nM, 30 min) in living HeLa cells. Scale bar = 20 μ m; (c) Absorbance (broken line) and fluorescence (solid line) of probes (10 μ M) in CH_2Cl_2 .

Keywords: fluorescent sensor, cyanine, ESIPT-ICT, near-infrared fluorescent probe

Reference

[1] Y. L. P. Ow, D. R. Green, Z. Hao and T. W. Mak, *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, **2008**, 9, 532-542.

[2] M. Tian, J. Sun, B. Dong, Y. Ma and W. Lin, *Anal Chem*, **2021**, 93, 3493-3501.

星状嵌段共聚物纳米反应器在聚合物复合材料制备中的应用

何彦洁*, 史歌, 张晓滕, 崔喆, 付鹏, 刘民英*, 庞新厂*

郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州, 450001

* E-mail: he_yanjie@zzu.edu.cn; lmy@zzu.edu.cn; pangxinchang1980@163.com

摘要

基于活性可控自由基聚合所得到的嵌段共聚物具有较低的分散度、高度可控的分子量和化学成分以及精准可调的分子结构。近年来嵌段共聚物在可控药物释放、光子晶体、电化学等领域具有广阔的应用。¹ 星状嵌段共聚物是一种非线性多臂高分子。² 相较于传统线性嵌段共聚物, 星状嵌段共聚物具有热力学稳定的特点, 因此近年来在有机无机杂化材料的制备方面表现出显著优势。³ 本文中, 我们将报道本课题组近期基于星状嵌段共聚物为纳米反应器, 通过对纳米反应器的精准设计, 合成功能纳米晶体材料的进展, 深入阐明星状共聚物纳米反应器在精准合成结构、形貌复杂的无机纳米晶体材料上的独特优势。着重介绍利用纳米反应器制备的新型液态金属纳米晶体(图1)以及基于嵌段共聚物纳米反应器, 制备的功能有机-无机杂化材料在能量存储和转换方面的应用。

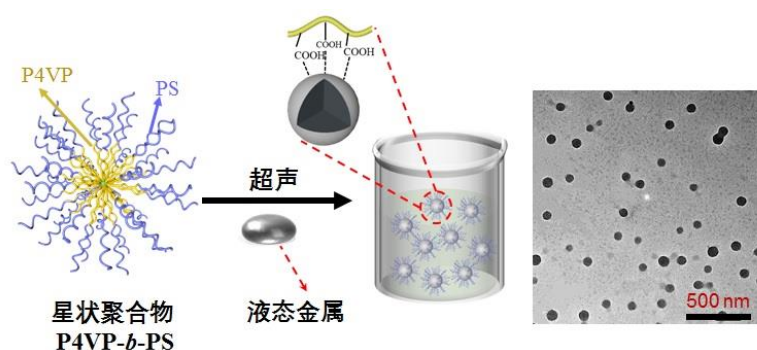


图1 通过星状聚四乙烯基吡啶-b-聚苯乙烯纳米反应器可控制备液态金属纳米颗粒

关键词: 星状共聚物, 可控/“活性”聚合, 有机高分子复合材料

参考文献

- [1] Lu, Y., Lin, J., Wang, L., Zhang, L., Cai, C. *Chem. Reviews* **2020**, *120*, 9, 4111-4140.
- [2] Pang, X., Han, W., Xin, X., Lin, Z. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 426-431.
- [3] Leermakers, F., Léonforte, F., Luengo, G. *Macromolecules* **2020**, *53*, 17, 7322-7334.

热塑性聚酰胺弹性体的水致动形状记忆性

陈啸寅, 梅树翔, 雪冰峰, 理思远, 罗璐, 余慧, 付鹏*, 刘民英*

郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州, 450001

* E-mail: fupeng@zzu.edu.cn; lmy@zzu.edu.cn

摘要

热塑性聚酰胺弹性体(TPAE)是由尼龙硬段与聚醚软段组成的。TPAE 是一类既有塑料的可加工性, 又具有橡胶的高弹性与耐磨性的弹性体。本文中, 我们所用到的聚合物就是以 PA1212 为硬段、ED2003 和 ED900 为软段合成的。经研究发现, 基于 ED2003 与 ED900 的亲水性, 合成后的 TPAE 都具有较之 PA1212 更好的吸水能力。¹ 因此, 我们试图通过水溶剂对其刺激响应, 以期待其响应能力。其中, 以 1000 分子量 PA1212 与 ED2003 合成的 T1-2 表现得尤为突出。不仅吸水率最高, 达到 73%, 且伴随有 17% 的形变。并且, 在制样过程中通过控制成型温度, 更是可以调节吸水后材料形变的取向。这些形状上的变化都是可逆的, 具有形状记忆性。当我们将材料置于潮湿环境中时, T1-2 也能做出良好的湿度响应性。但是, 由于 T1-2 吸水率较高, 吸水后材料的承载能力并不强。我们将同类中吸水率最低的 T2-1 对其进行复合。意外的发现, 复合后的材料不仅有更高的承重能力, 还有更丰富的形状变化。这对于该材料在形状记忆²、生物医学³ 和软体机器人⁴ 等领域的应用有着积极的影响。

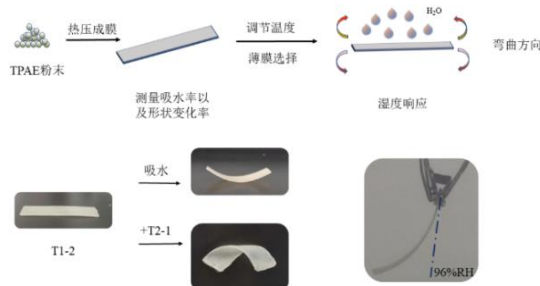


图 1 TPAE 的成膜制备与湿度响应

关键词: 热塑性聚酰胺弹性体, 水致动, 形状记忆, 湿度响应

参考文献

- [1] Ensing B, Tiwari A, Tros M, et al. On the origin of the extremely different solubilities of polyethers in water[J]. *Nature Communications*.
- [2] Aksoy B, Besse N, Boom R J, et al. Latchable microfluidic valve arrays based on shape memory polymer actuators[J]. *Lab on A Chip*, **2019**.
- [3] Ald A, Vlk A, Jbb C, et al. Humidity responsive actuation of bioinspired hygromorph biocomposites (HBC) for adaptive structures - ScienceDirect[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2019**, 116:36-45.
- [4] Bioinspired Soft Robots Based on the Moisture - Responsive Graphene Oxide[J]. *Advanced Science*, **2021**.

FDM 4D 打印形状记忆 TPAE

理思远, 梅树翔, 李震, 雪冰峰, 陈啸寅, 余慧, 罗璐, 刘民英*, 付鹏*

郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州, 450001

* E-mail: fupeng@zzu.edu.cn; lmy@zzu.edu.cn

摘要

4D 打印技术为智能材料的进一步发展带来了新的机遇, 具有广阔的应用前景,¹ 广泛应用于航空航天、软体机器人、柔性电子、生物医疗等高新领域。² 目前市场上可使用 FDM 技术 4D 打印的材料主要为 PLA、PVA、PA、TPU 等, 发展新型的可 4D 打印的形状记忆材料有很大的前景。³ 基于我们课题组在 TPAE 合成 (图 1) 的系列工作中, 本文中, 我们将报道对形状记忆 TPAE 进行挤出线材工艺的探究, 然后进行 FDM 打印形状记忆 TPAE 工艺的探究, 成功打印出具有较好力学性能和形状记忆性的试样。

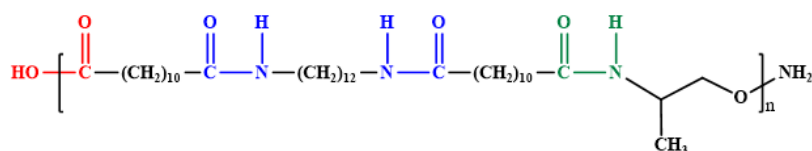


图 1 实验室所合成 TPAE 产物

关键词: FDM, 4D 打印, 形状记忆

参考文献

- [1] Fu, P.; Li, H.; Gong, J.; Fan, Z.; Smith, A. T.; Shen, K.; Khalfalla, T. O.; Huang, H.; Qian, X.; McCutcheon, J. R.; Sun, L., 4D printing of polymers: Techniques, materials, and prospects. *Progress in Polymer Science* **2022**, *126*.
- [2] Mehrpouya, M.; Vahabi, H.; Janbaz, S.; Darafsheh, A.; Mazur, T. R.; Ramakrishna, S., 4D printing of shape memory polylactic acid (PLA). *Polymer* **2021**, *230*.
- [3] Ding, B.; Zhang, Y.; Wang, J.; Mei, S.; Chen, X.; Li, S.; Zhao, W.; Zhang, X.; Shi, G.; He, Y.; Cui, Z.; Fu, P.; Pang, X.; Liu, M., Selective laser sintering 3D-Printed conductive thermoplastic polyether-block-amide elastomer/carbon nanotube composites for strain sensing system and electro-induced shape memory. *Composites Communications* **2022**, *35*.

PA1111 基热塑性聚酰胺弹性体的合成及其形状记忆行为探究

梅树翔, 李震, 理思远, 余慧, 罗璐, 陈啸寅, 张袁铨, 付鹏*, 刘民英*

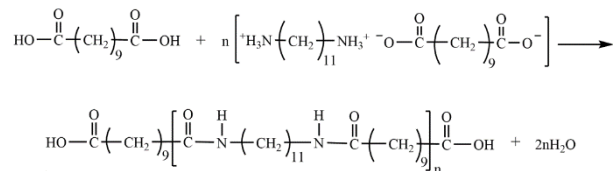
郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州, 450001

* E-mail: fupeng@zzu.edu.cn; lmy@zzu.edu.cn

摘要

热塑性聚酰胺弹性体 (TPAE) 由聚酰胺硬段和聚醚软段组成, 表现出良好的耐化学性、耐磨性、加工性、抗静电性能和低温机械性能, 在汽车、电极、建筑和医疗等领域具有广阔的应用前景。^{1,2} 本文中, 采用一种简便、高效、成本低的“两步法”熔融聚合方法, 制备了由长碳链聚酰胺 1111 (PA1111) 和端胺基聚醚 (ED2003) 组成的热塑性弹性体。³ 经红外和核磁结构测试, 表明成功制备了 PA1111 基 TPAE; 经 DSC 和 TG 热性能测试, PA1111 基 TPAE 的熔温度、结晶温度和最大热分解温度分别为 167°C、120°C 和 410°C, 表明其具有优异的抗热降解性能; 经机械性能测试, 热压制件的拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率分别达到 9.4 MPa、47.2 MPa 和 373%, 表明 PA1111 基 TPAE 具有良好的力学性能。此外, PA1111 基 TPAE 表现出优异且稳定的形状记忆行为。这项工作不仅能为长碳链尼龙基热塑性聚酰胺弹性体的合成提供一定的研究基础, 而且拓宽了聚酰胺基弹性体材料的应用领域。

① PA1111 预聚体的反应方程式



② PA1111 弹性体的反应方程式

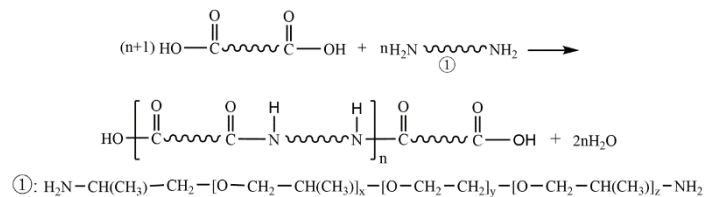


图 1 PA1111 基热塑性聚酰胺弹性体的合成路线图

关键词: 热塑性聚酰胺弹性体 (TPAE), PA1111, 形状记忆

参考文献

- [1] Gong, S.; Zhao, S.-K.; Chen, X.-Y. *Macromol. Mater. Eng.* **2021**, 306, 2100568.
- [2] Tang, S.; Li J.; Wang R.-G. *SusMat.* **2022**; 2: 2-33.
- [3] Daniel, J. B.; Joseph M. D.; Timothy E.L. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, 45, 1-22.

A triphenylene-coumarin dimer for fluorescence sensing of ferric ion

Wenjie Bi^a, Shaokui Cao^a, Kunlun Wang^{a*}

^aSchool of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou

*Email: wangkunlun206@zzu.edu.cn

Abstract

Discotic liquid crystals (DLCs) are capable of self-organizing into highly ordered one dimensional columnar molecular structures that exhibit promising charge carrier property in the field of optoelectronics^[1]. Recently, fluorescent DLC oligomers have attracted considerable attention for the combination of stable mesomorphic property and good fluorescence^[2]. In this work, a new fluorescent DLC dimer **HAT4-7CM** containing a triphenylene core and a coumarin unit was synthesized and structure characterized by NMR and MALDI-TOF (Fig. 1a and 1b). Photoluminescence spectroscopy (PL) indicated that **HAT4-7CM** exhibits a strong emission at 386 nm. The metal ion detection property of **HAT4-7CM** was investigated and addition of Ag⁺, Na⁺, Mg²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ and Fe³⁺ led to the varying fluorescence quenching phenomena (Fig. 1c). The fluorescence was completely quenched in presence of as low as 0.6 mM Fe³⁺ with slightly red shift (Fig 1d), which attributes to efficient binding between **HAT4-7CM** and Fe³⁺. The study of potential UV responsive property of **HAT4-7CM** derived from the dimerization of coumarin unit is in process.

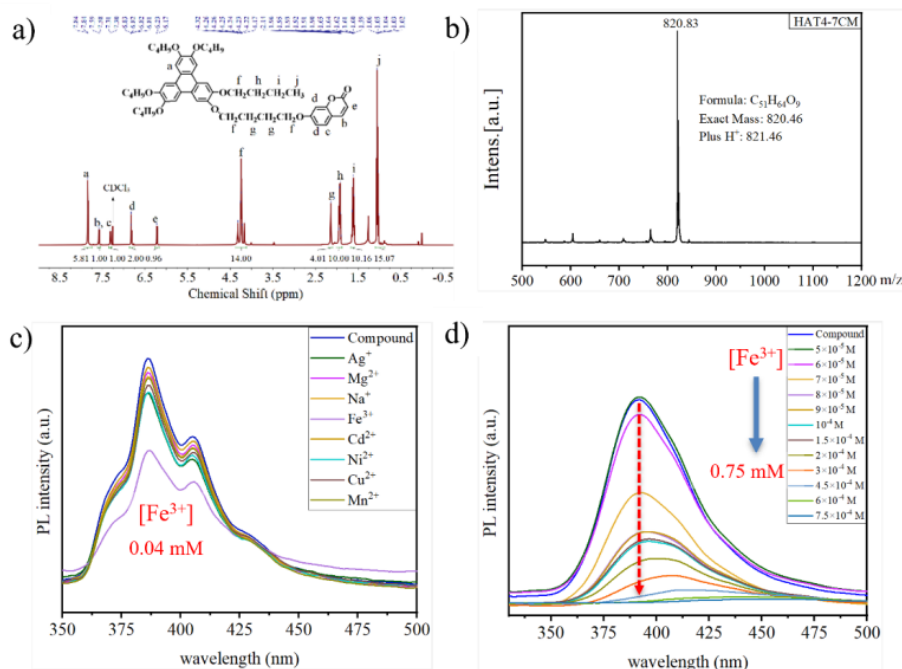


Figure 1. The ¹H NMR spectrum (a) and MALDI-TOF MS spectrum (b) of **HAT4-7CM**. (c) The PL spectra of **HAT4-7CM** (10⁻⁵ M) in DMF-H₂O in presence of metal ions in 4:1 molar ratio. (d) Emission spectra by the gradual addition of a Fe³⁺ aqueous solution.

Key words: Discotic liquid crystals; fluorescence sensing; ferric ion

References:

- [1] H. K. Bisoyi and Q. Li. *Prog. Mater. Sci.* 2019, 104, 1–52.
- [2] Liu Y, Li W, Zhou X, et al. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(10): 3555-3561.

可溶液加工型 TADF 超结构分子红光材料的合成与性能探究

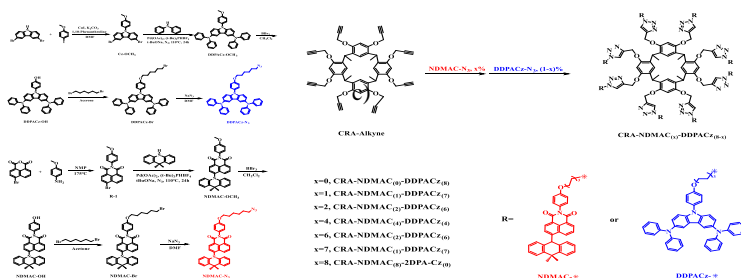
卢玉飞, 尹小玉, 王昆仑, 毕晓漫, 刘应良, 徐慎刚*, 曹少魁*

郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州, 450001

*E-mail: xusg@zzu.edu.cn; caoshaokui@zzu.edu.cn

摘要

热活化延迟荧光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 材料因其可实现理论上 100% 的内量子效率以及不含贵金属等优点被广泛应用于有机发光二极管 (Organic light-emitting diodes, OLEDs)。¹ 相较于有机小分子 TADF 材料, 树枝状 TADF 材料具有优异的热稳定性和良好的溶解性, 可使用溶液旋涂法大面积制造器件。在 OLEDs 中, 红光是显示三基色之一, 由于能隙定律的约束使得非辐射发光速率较大, 很难得到高效的红光 TADF 材料。因此, 开发高效、可溶液加工的红光材料是当前研究的热点之一。² 本文以带有 8 个端炔基的间苯二酚杯芳烃衍生物 (CRA-Alkyne) 为核, 设计合成了一系列超结构红光 TADF 材料 (Scheme 1)。将带有叠氮基团的 TADF 功能单元 NDMAC-N₃ 和主体单元 DDPACz-N₃ 与带有端炔基的核体 CRA-Alkyne 通过叠氮-炔基的“点击”反应合成了 7 个含不同比例红光 TADF 单元的目标产物, 并从 UV-Vis、PL 光谱、循环伏安以及器件等方面进行了表征。



Scheme 1 Synthetic routes of (a) DDPACz-N₃, (b) NDMAC-N₃ and (c) CRA-NDMAC(x)-DDPACz(8-x).

关键词: 热活化延迟荧光 (TADF), 可溶液加工, 红光材料, 超结构分子

致谢: 感谢 NSFC-河南联合基金 (U2004173) 和河南省高等学校重点科研项目计划 (21A430041) 的资助。

参考文献

- [1] Feng, Z. J.; Cheng, Z.; Jin, H. X.; Lu, P. J. *Mater. Chem. C*. **2022**, 10: 4497-4520.
- [2] Puttock, E. V.; Ranasinghe, C. S. K.; Babazadeh, M.; Jang, J.; Huang, D. M.; Tsuchiya, Y.; Adachi, C.; Burn, P. L.; Shaw, P. E. *Macromolecules*. **2020**, 53: 10375-10385.

聚酰亚胺半导体光催化材料高效降解有机污染物

张俊格, 马香港, 刘应良, 张丽, 王昆仑, 徐慎刚*, 曹少魁*

郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州, 450001

* E-mail: xusg@zzu.edu.cn; caoshaokui@zzu.edu.cn

摘要

聚酰亚胺 (PI) 作为一种新型聚合物半导体光催化材料, 具有出色的可见光响应能力、优异的化学稳定性以及结构易于调控等优点, 在光催化领域展现出了极大的发展潜力。¹ 在已报道的均苯四甲酸二酐 (PMDA) 和蜜勒胺 (三聚氰胺为前驱体) 酰胺化制备聚酰亚胺的工作基础上,² 本文以尿素作为前驱体制备的蜜勒胺 (U-MeIm) 作为氮源, 以 PMDA 和四种不同酸酐作为酐源, 通过固相热聚合法制备了四种新型的基于共缩聚聚酰亚胺晶体结构的聚合物光催化材料 (图 1), 其中氮源和酐源的摩尔比为 1:2, 参与共缩聚的酸酐占总酸酐摩尔比的 0.5%。结果表明 PMDA 和 PTCDA (茈四甲酸二酐) 与 U-MeIm 聚合得到的 UP-TD-PI 具有最佳的光催化降解四环素的能力, 在 15 min 内可将四环素 (30 mg/L) 几乎完全降解, 其降解速率常数为 0.1756 min^{-1} , 分别为单种酸酐聚合制备的 UP-PI (0.0752 min^{-1}) 和 U-MeIm (0.0256 min^{-1}) 的 2.3 和 6.9 倍。

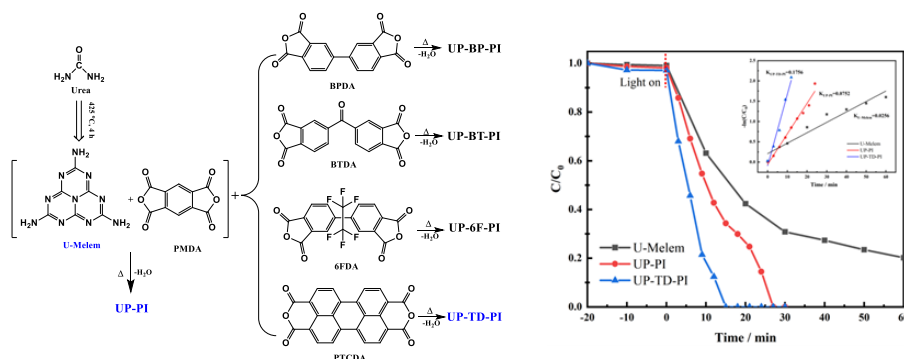


图 1, (左) 固相热聚合法制备聚酰亚胺和共缩聚型聚酰亚胺的路线图; (右) U-MeIm、UP-PI 和 UP-TD-PI 降解四环素性能图及对应的准一级动力学常数(小图)

关键词: 固相缩合, 共缩聚聚酰亚胺, 光催化, 降解, 四环素

致谢: 感谢 NSFC-河南联合基金 (U2004173) 和河南省高等学校重点科研项目计划 (21A430041) 的资助。

参考文献

[1] Chu, S.; Wang, Y.; Guo, Y.; Feng, J.-Y.; Wang, C.-C.; Luo, W.-J.; Fan, X.-X.; Zou, Z.-G. *ACS Catal.* **2013**, 3, 912-919.

[2] Meng, P.; Heng, H.; Sun, Y.; Huang, J.-H.; Yang, J.-P.; Liu, X. *Appl. Catal. B.* **2018**, 226, 487-498.

“自主体”型红色 TADF 聚合物发光材料的分子设计与合成

赵璟然, 武艺, 王昆仑, 毕晓漫, 刘应良, 徐慎刚*, 曹少魁*

郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州, 450001

* E-mail: xusg@zzu.edu.cn; caoshaokui@zzu.edu.cn

摘要

热活化延迟荧光 (TADF) 材料因其不需要贵金属, 利用小的单线态-三线态能级差, 三线态激子可以通过反向隙间穿越跃迁到单线态发出荧光, 实现 100% 的内量子效率而受到人们的广泛关注。¹ 目前的红光 TADF 器件中, 基本上都是红光小分子与主体材料进行掺杂来制备器件的发光层, 但这种掺杂法容易出现相分离。TADF 聚合物不仅可有效避免相分离, 且可以溶液法成膜, 有利于制备大面积器件。² 本文先合成带有叠氮基团的共轭聚合物骨架 PCzF-N₃、带有端炔基的 TADF 红光分子 PXZNAI-Alkyne 和主体单元 mCP-Alkyne; 然后通过叠氮-炔基之间“点击”反应将功能单元挂接到聚合物侧链上, 从而制备出一系列“自主体”型红光 TADF 聚合物 PCzF-mCP-PXZNAI-X (X=0, 5, 15, 25, 35) (图 1)。聚合物在薄膜状态下发红光, 其 PL 光谱的峰值波长在 600 nm-625 nm 之间。

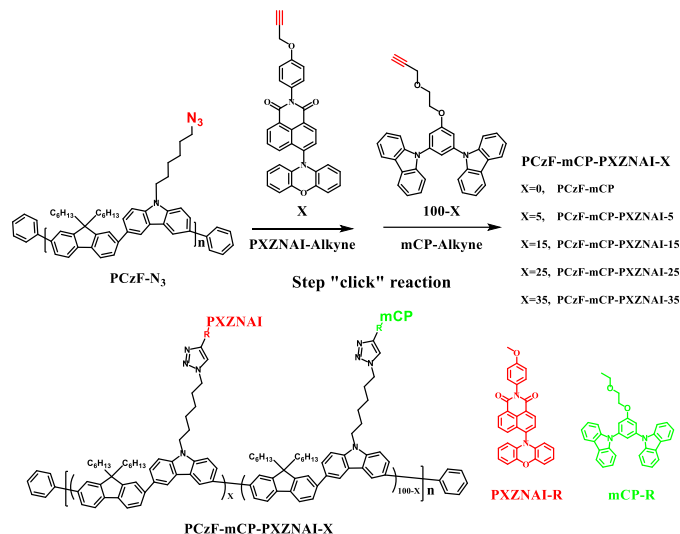


图 1 通过点击反应合成的侧链型红光 TADF 聚合物

关键词: 热活化延迟荧光 (TADF), 红光, 聚合物, “点击”反应

致谢: 感谢 NSFC-河南联合基金 (U2004173) 和河南省高等学校重点科研项目计划 (21A430041) 的资助。

参考文献

- [1] Huang, T.;Jiang, W.Duan, L. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6: 5577-5596.
- [2] Jou, J.-H.;Sahoo, S.;Dubey, D. K.;Yadav, R. A. K.;Swayamprabha, S. S.Chavhan, S. D. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6: 11492-11518.

TPAE/BaTiO₃ 压电复合材料的制备

余慧, 梅树翔, 雪冰峰, 理思远, 罗璐, 陈啸寅, 付鹏*, 刘民英*

郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州, 450001

* E-mail: fupeng@zzu.edu.cn; lmy@zzu.edu.cn

摘要

柔性、可穿戴、生物相容的可穿戴传感器装置近年来由于其其在机器人、人机界面和运动检测等方面的潜在应用引起了大家的广泛关注。¹ 要使纳米发电机对复杂机械能有更好的匹配度和稳定性, 更有效地收集环境中的机械能, 需要实现压电纳米发电机的柔性化。² 将压电材料填充到柔性聚合物材料中是一种构建柔性压电纳米发电机的简单方法。³ TPAE 是本实验室利用结晶性硬段(聚酰胺)和非结晶性软段(聚醚)合成的热塑性弹性体, 它具有优良的弹性和耐磨性、生物相容性好、易加工等优点。BaTiO₃ 是一种典型钙钛矿型结构晶体, 其具有优异的压电和铁电性能, 高介电常数、低介电损耗、高耐压强度和优异的绝缘性能等优点。本文旨在用溶液改性法将两者复合制备一种新型压电复合材料。通过改变钛酸钡的添加量探究其对压电输出性能的影响, 得出输出电压可达 15V, 且在 1000 个循环下具有较好的稳定性。因此, 本实验制备的复合材料具有较好的压电性能。

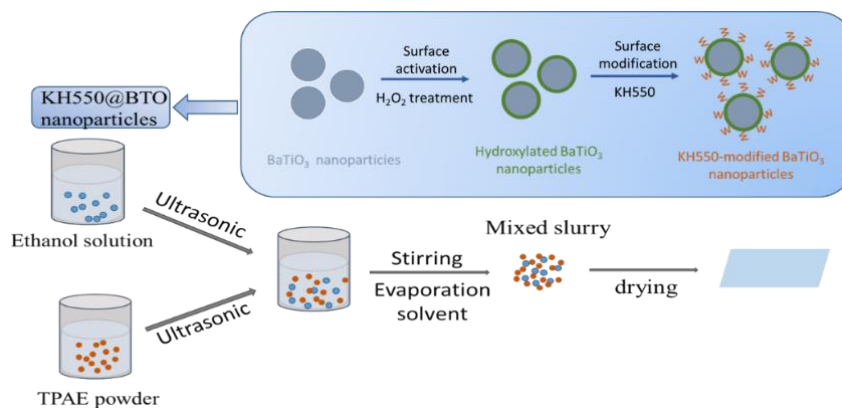


图 1 TPAE/BaTiO₃ 压电复合材料的制备流程图

关键词: TPAE, 压电效应, 压电复合材料, 柔性纳米发电机

参考文献

- [1] V. Cacucciolo, J. Shintake, Y. Kuwajima, S. Maeda, D. Floreano, H. Shea, Stretchable pumps for soft machines, *Nature* **2019**, 572, 516–519.
- [2] L. Jin, B.B. Zhang, L. Zhang, W.Q. Yang, Nanogenerator as new energy technology for self-powered intelligent transportation system, *Nano Energy* **2019**, 66, 104086.
- [3] W. Zhang, H. Yang, L. Li, S. Lin, P. Ji, C. Hu, D. Zhang, Y. Xi, Flexible piezoelectric nanogenerators based on a CdS nanowall for self-powered sensors, *Nanotechnology* **2020**, 31, 385401.

含氟聚（氨酯-脲-酰胺）弹性体的制备及性能研究

罗璐, 付鹏*, 张袁诚, 赵蔚, 刘民英, 崔喆, 赵清香

郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450052

*E-mail: fupeng@zzu.edu.cn

摘要

以氨基封端的尼龙 1212 为硬段 (OPA1212)、异氰酸酯封端的聚醚和全氟聚醚为软段, 通过改变全氟聚醚的添加比例, 制备不同含氟量的含氟聚(氨酯-脲-酰胺)弹性体 (FPUUA), 通过核磁共振和红外光谱确定了聚合反应的合成, 并 X 射线电子能谱 (XPS) 确定了 F 元素的加入和含量, 热重分析 (TG) 测试显示含氟聚醚二元醇加入摩尔比为 20% 时, $T_{d5\%}$ 从 293 °C 增加到 321 °C, T_{max1} 从 321 °C 增加至 343 °C, 氟元素的引入提高了 FPUUA 的热稳定性。并且对其水接触角进行测试, 随着全氟聚醚二元醇加入量的增大, 水的接触角也在增大, FPUUA 的疏水性能逐渐升高, 在添加量为 20% 时水接触角达到 99°, 水接触角增加了 30.5°, 此时的 FPUUA 膜已是一种疏水性材料。

关键词: 含氟 聚酰胺 弹性体

参考文献

- [1] Sheth JP, Xu JN, Wilkes GL. Solid state structure-property behavior of semicrystalline poly(ether-block-amide) PEBAX® thermoplastic elastomers[J]. *Polymer*, **2003**, 44(3): 743-756
- [2] Wongwirat T, Wang M H, Huang Y F. Mesophase structure-enabled electrostrictive property in nylon-12-based poly(ether-block-amide) copolymers[J]. **2019**, 304(9): 1900330
- [3] Barzegari M R, Hossieny N, Jahani D. Characterization of hard-segment crystalline phase of poly(ether-block-amide) (PEBAX®) thermoplastic elastomers in the presence of supercritical CO₂ and its impact on foams[J]. *Polymer*, **2017**, 114: 15-27

环糊精-聚乙二醇 pH 响应性水凝胶的制备和研究

段冰潮, 王岚, 张玲丽, 晁全超, 王敏, 卢奎*
郑州工程技术学院 化工食品学院, 郑州, 450044
* E-mail: duanbc100@163.com

摘要

水凝胶是一类具有特殊网络结构、亲水性极强的高分子材料, 其具有高度可塑、柔软和良好的生物相容性等特点, 可以应用于人造肌肉、药物载体、生物传感器、伤口敷料、防污涂料、海水淡化等领域。¹⁻³ 本文基于环糊精独特的分子结构及其物理化学性质, 通过高碘酸钠对环糊精进行氧化制备得到氧化环糊精, 然后通过氧化环糊精与聚乙二醇 衍生物之间希夫碱的反应, 制备了具有 pH 响应性的环糊精基水凝胶, 并通过红外、核磁等手段进行表征 (图 1)。本论文为多糖基刺激响应性水凝胶的发展提供了学术价值和实验基础。

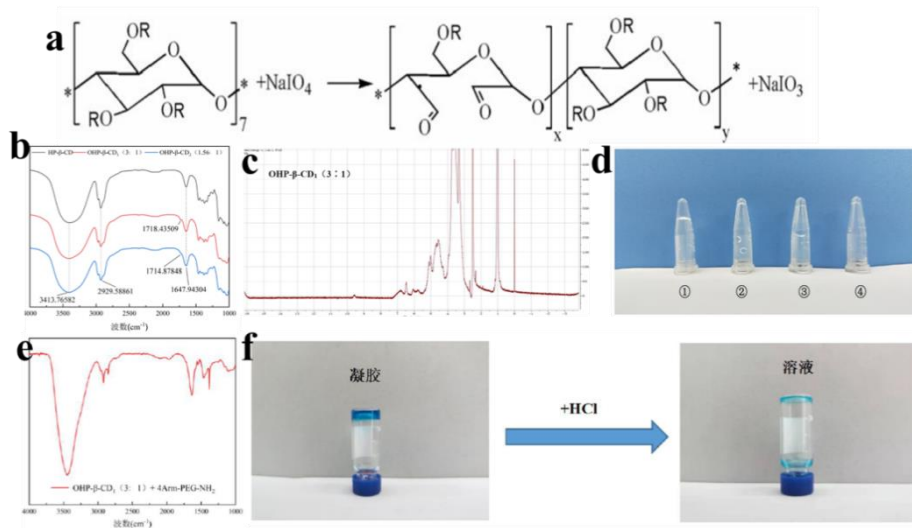


图 5. (a) 环糊精的氧化方程式; (b) 氧化环糊精的红外光谱; (c) 氧化环糊精的核磁图谱; (d) 氧化环糊精-聚乙二醇水凝胶形成; (e) 氧化环糊精-聚乙二醇水凝胶的红外光谱; (f) 氧化环糊精-聚乙二醇水凝胶的酸响应特性。

关键词: 环糊精, 水凝胶, pH响应

参考文献

- [1] Duan B.; Li M.; Sun Y.; Zou S.; Xu X. *Adv. Healthcare Mater.* **2019**, *5*, 1801389.
- [2] Pei Y.; Wang L.; Tang K.; et al. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2008552.
- [3] Cai L., Zhang L., Xu X. *Chem. Eng. J.* **2022**, *442*, 136114.

L-苹果基旋光性聚酰胺 PA6LMT 的制备

张玲丽*, 段冰潮, 谢华凯, 常英杰, 晁鹤, 王雪

郑州工程技术学院, 化工食品学院, 郑州, 450044

*E-mail: lilyzhang2003@163.com

摘要

手性是自然界的基本特征之一, 手性高聚物的设计合成与性能研究是认识和模拟生物大分子手性结构和手性识别功能的重要手段。旋光性聚酰胺在手性应用领域具有非常好的应用价值, 已有许多寡聚酰胺在手性色谱柱方面实现了商业化。¹ 以天然醛糖基二元酸和脂肪族二元胺为单体制备的手性聚酰胺材料, 兼具了多重手性位点, 包括酰胺基、亲水羟基、疏水亚甲基、以及由分子链螺旋构象提供的手性空位等, 具有构筑高性能手性选择剂的结构特征。² 本研究以 L-苹果酸衍生物和己二元胺为单体, 合成了具有旋光活性的手性酰胺 PA6LMT, 合成路线见图 1。并表征了两种聚酰胺的化学结构和旋光活性, 其中 PA6LMT 的 FTIR、H-NMR 和 UV-CD 图见图 2。

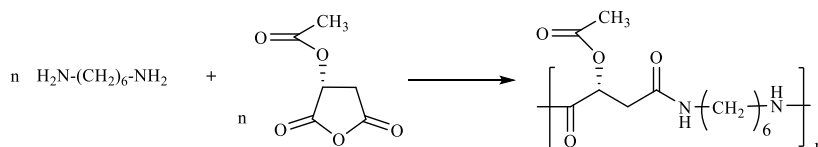


图 1. PA6LMT 的制备流程图

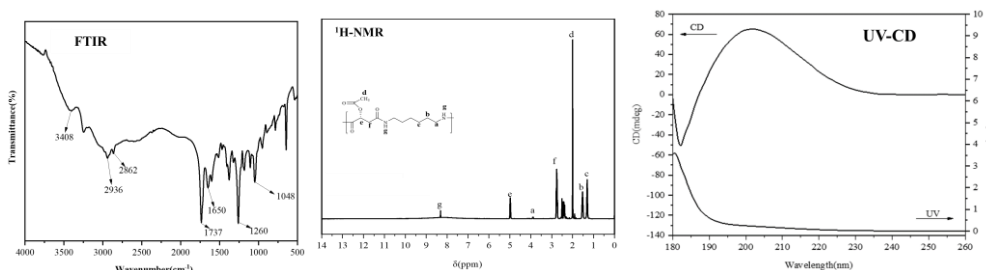


图 2. PA6LMT 的 FTIR、¹H-NMR 和 UV-CD

关键词: 手性聚合物, 旋光活性, 聚酰胺

项目支持: 河南省自然科学基金 (NO.212300410293); 河南省高等学校重点科研项目计划 (NO.20A430030)

参考文献

- [1] Shen J.; Okamoto Y. *Chem. Rev.* **2015**, 116: 1094.
- [2] a) Zhang L.; Jin Q.-X.; Kai L.; Long Q.; Liu M.-H. *Chem. Commun.* **2015**, 51: 4234. b) Li S.-L.; Yu C.-Y.; Zhou Y.-F. *Sci. China Chem.* **2019**, 62:226. c) Zhang L.-L.; Fu P.; Wang B.-Y.; Liu M.-Y.; Zhao Q.-X.; Pang X.-C.; Cui Z. *React. Funct. Polym.* **2018**, 131: 326. d) Zhang L.-L.; Zhang C.-X.; Zhang W.-J.; Cui Z.; Fu P.; Wang B.-Y.; Liu M.-Y.; Zhao Q.-X.; Pang X.-C. *ACS Omega* **2018**, 3: 2463.

PA6DAT@SiO₂ 纳米复合材料制备及其手性拆分性能研究

张玲丽*, 薛枫, 孟瑞龙, 谢华凯, 孙家臻, 崔涵

郑州工程技术学院化工食品学院, 郑州, 450044

*E-mail: lilyzhang2003@163.com

摘要

聚合物基手性复合材料由于具有一定的机械强度、化学稳定性、分子链的螺旋构象等特点,在手性拆分领域具有广阔的应用前景。^[1] 本研究以廉价易得的 D-酒石酸和己二胺为原料,制备了手性聚酰胺 PA6DAT,采用化学接枝法将 3-氨丙基三乙氧基硅烷改性的纳米二氧化硅和聚酰胺 PA6DAT 复合,制备了 PA6DAT@SiO₂ 纳米复合材料,制备流程图见图 1,纳米复合材料的扫描电镜 (SEM) 图见图 2A。研究发现所制备的复合材料可以通过结晶的方法拆分外消旋丙氨酸,利用光学显微镜 (POM) 可观察到 D-丙氨酸优先结晶,见图 2B。

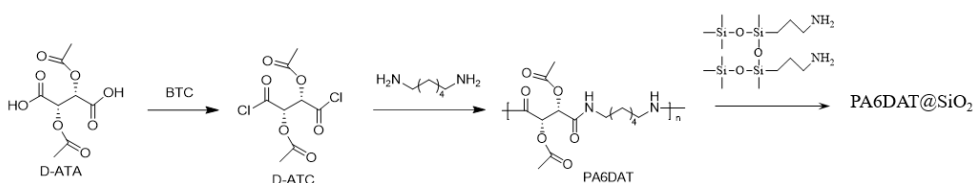


图 1 PA6ADT@SiO₂ 制备流程图

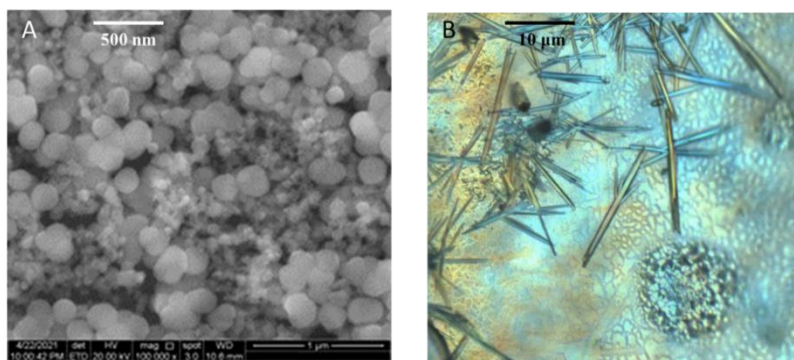


图 2 PA6DAT@SiO₂ 复合材料 SEM 图 (A), 诱导 D-丙氨酸结晶的 POM 图 (B)

关键词: 旋光性聚酰胺, 手性拆分, 纳米复合材料

项目支持: 河南省自然科学基金 (NO. 212300410293); 河南省高等学校重点科研项目计划 (NO. 20A430030)

参考文献

[1] a) Shen J.; Okamoto Y. *Chem. Rev.* **2015**, 116: 1094. b) Zhang L.-L.; Fu P.; Wang B.-Y.; Liu M.-Y.; Zhao Q.-X.; Pang X.-C.; Cui Z. *React. Funct. Polym.* **2018**, 131: 326. c) Zhang L.-L.; Zhang C.-X.; Zhang W.-J.; Cui Z.; Fu P.; Wang B.-Y.; Liu M.-Y.; Zhao Q.-X.; Pang X.-C. *ACS Omega* **2018**, 3: 2463.

苯并噁嗪基分级多孔炭材料的制备与性能

李圆圆*, 李玉玲, 闫慧兵, 李靖靖
郑州工程技术学院 化工食品学院, 郑州, 450044
* E-mail: 20181010@zzut.edu.cn

摘要

炭材料具有比表面积大、耐化学腐蚀、结构稳定等优点, 广泛应用于储能、催化、吸附等领域。其中, 多孔炭材料由于孔结构可调、导电性好, 在超级电容器领域具有巨大的应用潜力。^[1,2] 苯并噁嗪是一种新型热固性树脂, 具有分子结构设计灵活, 热稳定性好, 碳含量高等特点, 适宜作为多孔炭材料的前驱体。^[3] 本文将苯并噁嗪树脂经高温炭化和活化处理, 得到具有分级孔结构的多孔炭材料, 分级孔结构不仅有利于比表面积的提高, 还利于离子的运输和存储。将其作为超级电容器的电极材料使用, 比电容可达 216 F g^{-1} (电流密度为 0.5 A g^{-1}), 且具有优良的循环稳定性。

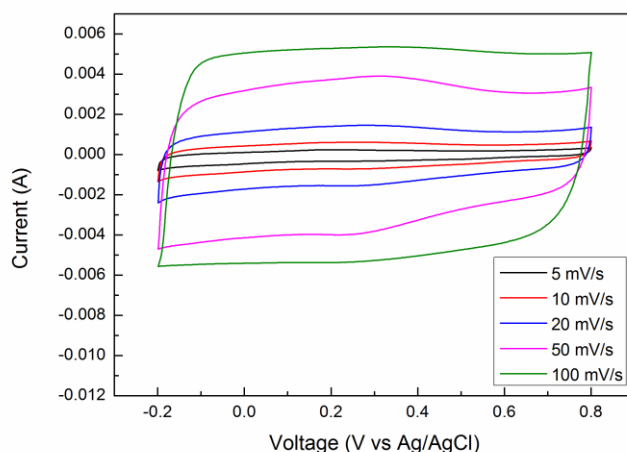


图 1 多孔炭材料在不同扫描速率下的循环伏安曲线

关键词: 苯并噁嗪, 炭材料, 电化学

参考文献

- [1] Athanasiou, M.; Yannopoulos, S. N.; Ioannides, T. *Chem. Eng. J.* **2022**, *446*, 137191.
- [2] Akdemir, M. *Int. J. Energy Res.* **2022**, *46*, 1.
- [3] Zhang, M.; He, L.; Shi, T.; Zha, R. *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, *266*, 118652.

项目: 2021 年度郑州市科技局基础研究及应用研究项目 (zkz202109), 郑州工程技术学院博士后创新实践基地项目 (210007), 郑州工程技术学院高层次人才科研启动基金项目 (22072), 郑州工程技术学院大学生创新创业训练计划项目 (202111068006)。

酸性废水中铁离子回收用树脂的研制

周秀苗^{1,*}, 李靖靖¹, 唐志敏², 李铭功^{1,2}, 李炎²

郑州工程技术学院 化工食品学院, 郑州, 450044

鹤壁海格化工科技有限公司, 鹤壁, 458030

* E-mail: zhxmcut@126.com

摘要

^{1,2}随着钢铁的使用量日益增大,在钢铁的表层会因锈蚀而形成一层氧化层,这层氧化层使用酸洗的方式去除,但是去除后的废水却不易被处理,用树脂类来去除,去除效果显著,成本较低且可回收再生。本研究以聚苯乙烯白球为母体骨架,通过氯甲醚氯化,六次甲基四胺为胺化剂合成的伯胺树脂,再通过与亚磷酸和甲醛溶液的反应,成功的制备含有磷酸基团的氨基磷酸螯合树脂。研究结果表明:所制备的树脂的含水量、湿视密度以及质量全交换交换容量等性能均达到了相应的标准。并对其所制备的树脂进行了应用测试,氨基磷酸螯合树脂在 pH 等于 3 时吸附效果最好,随着 pH (1~3) 不断增加,铁离子的吸附量逐渐增加,特别是 pH 在 2~2.5 之间,铁离子的吸附量迅速增加。当 pH 等于 3 时,吸附效果最好,因此在进行氨基磷酸螯合树脂除铁的过程中,一般将废水的 pH 调至在 2.5-3 之间,这样的效果最为明显。

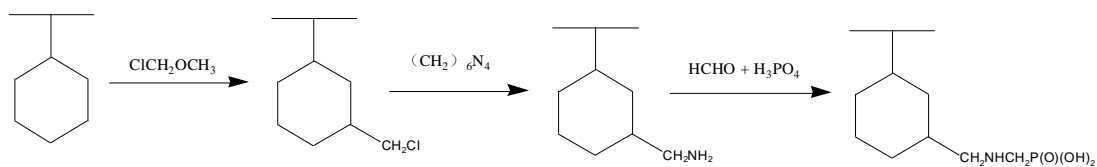


图1 氨基磷酸螯合树脂的制备反应方程式

关键词: 氨基磷酸螯合树脂, 酸性废水, 铁离子, 回收

参考文献

- [1] 郭为磊, 陈动, 毛进池, 等. CN111111792A[P]. 2020.
- [2] Elféghe, S ; Sheng, Q.; Zhang, Y. *ACS. Omega.* **2013**, 7, 13042.

基于蚕丝蛋白的可穿戴汗液葡萄糖传感器的研究

刘笑天^{1*}, 陈晓云², 唐仲丰¹

¹河南工程学院, 材料工程学院, 郑州, 451191;

²南开大学, 材料科学与工程学院, 天津, 300350

*Email: lxt102425@126.com

摘要

蚕丝蛋白是一种具有生物相容性和生物可降解性的材料^[1]。在可穿戴传感器领域具有较好的应用前景^[2]。蚕丝蛋白能够通过与其它高分子材料共混成膜, 进行电极的加工, 制备具有良好生物相容性的可穿戴电极。本文中, 如图 1 所示, 在蚕丝蛋白薄膜上构建可穿戴汗液传感器, 并且在电极的构建中, 使用石墨烯作为电极的功能材料, 其次, 对于酶的固定上, 蚕丝蛋白和酶共同介观杂化后能够利用蚕丝蛋白内部的纳米级结构化固定酶分子, 并且通过蚕丝蛋白分子与酶分子之间的模板结晶化来“固定”酶的空间结构, 长时间保存酶的活性, 能够构建长时间稳定的含酶型可穿戴汗液传感器。

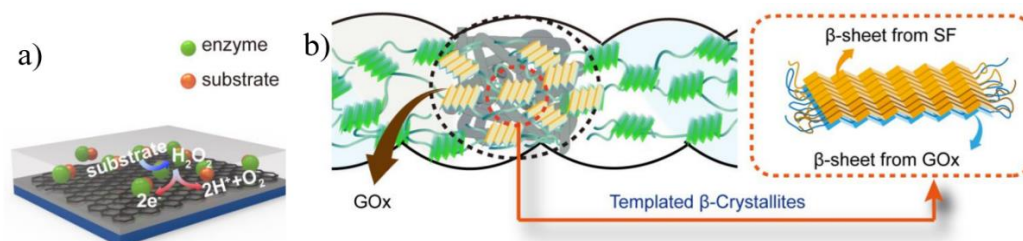


图 1. a) 基于蚕丝蛋白复合薄膜的可穿戴汗液传感器工作机理; b) 蚕丝蛋白与酶的介观杂化。

关键词: 蚕丝蛋白; 汗液传感器; 可穿戴

参考文献

[1] Yao, H. B.; Ge, J.; Wang, C. F.; Wang, X.; Hu, W.; Zheng, Z. J.; Ni, Y.; Yu, S. H. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 6692-6698.

[2] Liu, X., Zhang, W., Lin, Z., Meng, Z., Shi, C., Xu, Z., Yang, L., Liu, X. Y. *Small Methods* **2021**, 2000926.

空心介孔硅球负载固体磺酸的制备工艺研究

冯丹丹^{1,2*}, 郑丽萍^{1,2}, 秦小转¹, 段紫薇¹, 高天增³

¹ 郑州工程技术学院 化工食品学院, 郑州, 450044

² 郑州工程技术学院 博士后创新实践基地, 郑州, 450044

³ 河南广安生物科技股份有限公司, 郑州, 450000

*E-mail: 20171010@zzut.edu.cn

摘要

介孔二氧化硅空心球在化工、医疗、农业、吸附、催化等领域具有潜在的应用价值,介孔空心的结构有利于容纳客体分子,是制备催化剂的优良载体。在催化方面,由于液体酸毒性高、易腐蚀设备,而固体酸催化剂低毒、可重复利用、易于从反应体系中分离,采用空心介孔二氧化硅作为载体负载磺酸,可以充分发挥两者优点,从而获得性能优良的固体酸。本文采用双模板法,以聚苯乙烯为硬模板,十六烷基三甲基溴化铵为介孔模板,利用含巯基的混合硅源引入巯基官能团,最后氧化巯基制得空心介孔硅球负载固体磺酸。实验中对制备工艺条件进行筛选和优化,通过扫描电镜、红外光谱和元素分析等表征,对其形貌、粒径和结构等进行详细研究,优化后空心介孔硅球负载固体磺酸的形貌如图1所示,整体形貌规整,有利于固体酸催化。

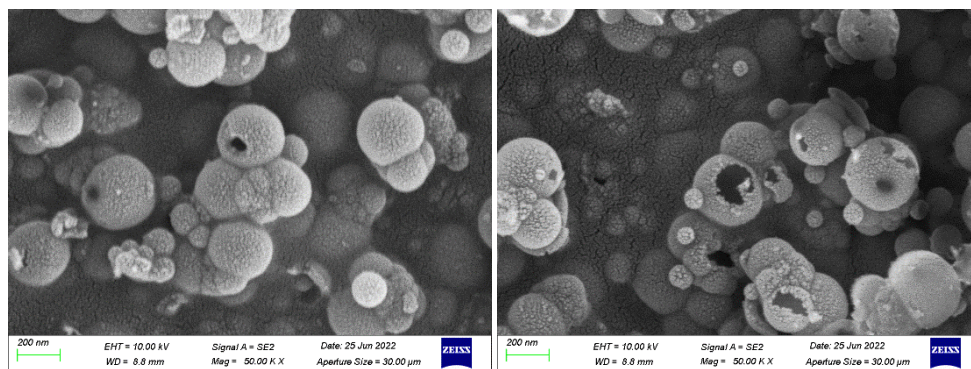


图1 空心介孔硅球负载固体磺酸的 SEM 图谱

关键词: 双模板法, 空心介孔硅球, 固体磺酸

参考文献

- [1] Choi J H, Kumari N, Koo J H, et al. *Nano letters*, **2022**, 22, 1159-1166.
- [2] Kasinathan P, Lang C, Radhakrishnan S, et al. *Chemistry*, **2019**, 25, 6753-6762.

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(20B150027), 郑州市科技局基础研究及应用基础研究项目(zkz202107), 郑州工程技术学院博士后创新实践基地项目(210005)。

n-型电极材料的制备与电化学性能研究

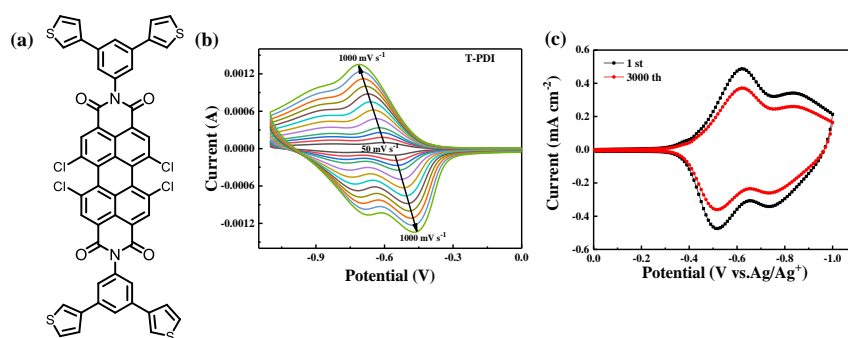
王海龙*, 张文敏, 姜爱菊, 韩盛, 黄钰博, 晁鹤, 汪炳岩, 王晓蕊, 李佳灿

郑州工程技术学院 化工食品学院, 河南 郑州, 450044

*Email: 20211017@zzut.edu.cn

摘要

光电功能聚合物作为电极材料在超级电容领域具有重要的应用前景^[1-3]。本论文首先设计、合成和表征了一种电化学聚合单体分子 (T-PDI), 通过核磁共振氢谱、红外光谱、通过紫外光谱和荧光光谱研究聚合单体的分子结构和光物理性质。本文通过原位电化学聚合的方法制备交联薄膜, 系统研究了该薄膜的光物理性质和氧化还原性质。研究表明该薄膜在 n-型掺杂过程中, 在施加 0 到-1.12 V 的外加电压的条件下, 在循环伏安曲线上出现两个可逆还原峰, 分别对应于茚酰亚胺得到一个电子形成的负一价阴离子和得到两个电子形成的负二价阴离子态。当 n-型掺杂时, 交联薄膜在 50-1000 mV s⁻¹ 不同扫速下, 均可清晰观察到有一对可逆氧化还原峰, 而且不同扫速下的峰电流和扫速之间呈现出线性关系, 说明该薄膜电极反应不受离子的扩散控制, 氧化还原反应过程具有良好的可逆性。交联薄膜在 0 V 到-0.98 V 的电压窗口范围内循环 5000 圈次后保留了 81% 的电化学活性, 表明该薄膜具有良好的电化学稳定性, 适合用作 n-型电极材料。本研究为稳定 n-型电极材料的设计提供一种新颖策略。



(a) T-PDI 单体的结构式, (b) 不同扫速下的循环伏安曲线, (c) 循环伏安稳定性

关键词: 茚酰亚胺; 电化学聚合; 电极材料

项目支持: 河南省科学技术厅科技攻关项目 (No. 222102230107)

参考文献

- [1] Ma W. T., Qin L. Q., Gao Y., et al. *Chemical Communications*, **2016**, 52(93): 13600-13603.
- [2] Qin L. Q., Ma W. T., Hanif M., et al. *Macromolecules*, **2017**, 50(9): 3565-3572.
- [3] Zhang J., Li Y., Huang J., et al. *Journal of the American Chemical Society*, **2017**, 139(45): 16092-16095.

F 应用化学

Cu 颗粒修饰 S 型 Cu₂O/WO₃ 异质结的构筑及光催化

CO₂ 选择性转化

乔秀¹, 王蓓蓓², 王吉超^{1,2*}, 史维娜^{3*}

¹河南科技学院 化学化工学院, 新乡, 453003

²郑州大学 生态与环境学院, 郑州, 450000

³新乡学院 材料与化学工程学院, 新乡, 453003

* E-mail: wangjichao@hist.edu.cn; shiweina516@163.com

摘要

工业废气中大量的二氧化碳(CO₂)虽然具有明显的温室效应,但其也是一种储量丰富、廉价易得的可再生碳资源,因此,人们提出利用太阳能将 CO₂ 转化为化工原料或碳氢燃料。由于 CO₂ 分子有着较高的热力学稳定性,其还原转化过程较为复杂,高效光催化 CO₂ 转化技术仍然面临着巨大挑战。¹ S 型电子传输异质结既可延长光生载流子寿命和氧化还原位点的空间分离,又能分别提供具有强还原能力的电子和强氧化能力的空穴,进而耦合还原 CO₂ 反应和氧化 H₂O 反应。² 在本研究中,我们设计并在 FTO 基底表面合成了 Cu 修饰的 Cu₂O/WO₃ 纳米薄膜材料,探究了其在水蒸气气氛中,可见光照射下催化还原 CO₂ 性能。³ 结果表明,复合材料具有良好的光催化活性,并且 Cu 颗粒的修饰有效调控催化产物 CO 和 CH₄ 的选择性,使 CH₄ 选择性提高到 96.7%,CO 的选择性基本降至 0%。可见光照射 24h 后,主要产物 CH₄、H₂ 和 O₂ 的产率分别达到 2.43、0.32 和 3.45 mmol/g_{cat}。通过原位 XPS 和其他实验证实,光催化性能的提高主要源于异质结中高效的 S 型异质结电荷转移和 Cu 颗粒修饰表面的质子转移。

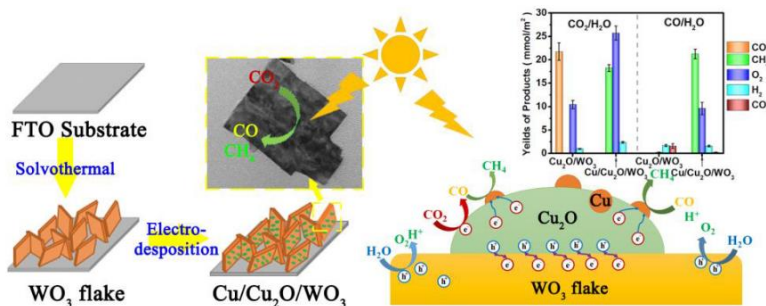


图 1 光催化性能与电子转移机理及制备示意图

关键词: 还原 CO₂, 选择性, Cu/Cu₂O/WO₃, 光催化, S 型异质结

参考文献

- [1] Shi, W.; Guo, X.; Cui, C.; Jiang, K.; Li, Z.; Qu L.; Wang, J.-C. *Appl. Catal. B, Environ.* **2019**, *243*, 236-242.
- [2] Shi, W.; Guo, X.; Wang, J.-C.; Li, Y.; Liu, L.; Hou, Y.; Li, Y.; Lou, H. *J. Alloys Compd.* **2020**, *830*, 154693.
- [3] Shi, W.; Wang, J.-C.; Chen, A.; Xu, X.; Wang, S.; Li, R.; Zhang, W.; Hou, Y. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 12132284.

溶剂热法合成 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ 纳米线的研究

邓帅磊, 陈静*

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450000

* E-mail: 13939651402@163.com; chenjing0504@haut.edu.cn

摘要

在固体氧化物燃料电池 (SOFC) 研究中, CeO_2 作为重要的稀土氧化物备受关注, 可被用作催化剂、尾气吸收剂、陶瓷材料等^[1]。研究发现 CeO_2 的掺杂及其小尺寸效应能够提高氧空位浓度, 增大氧还原活性^[2, 3]。本文通过溶剂热法一步回流, 不使用任何表面活性剂和模板合成了 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) 纳米线^[4, 5] (图 1), 探究了不同的制备条件如: 烧结温度、回流时间、乙醇与水的体积比、氨水用量 (pH) 等, 对 GDC 纳米线形貌及结构的影响。通过 XRD、SEM 表征发现溶液 pH 值对纳米线的形成影响较大; 借助 TEM 可知纳米线暴露的主要晶面为 CeO_2 的低指数晶面: (111) 晶面, 说明稳定性更高, 氧缺陷形成能更大, 能够形成更多的氧空位; 由 O_2 -TPD、TG 曲线可知, GDC 纳米线相比 GDC 纳米颗粒具有更多的氧空位, 氧还原活性更高, 拥有更好的催化性能。

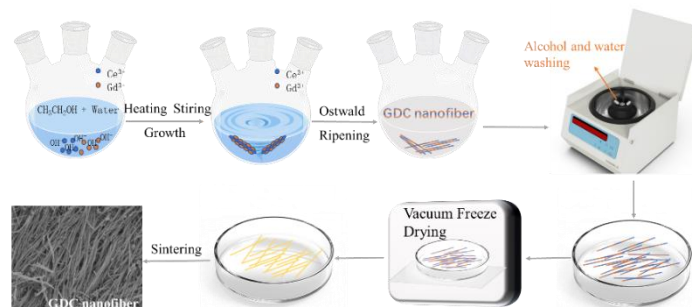


图 1 Synthesis of GDC nanofiber

关键词: CeO_2 小尺寸效应 溶剂热法 纳米线

参考文献

- [1] Rambabu B, Ghosh S, Jena H. Novel wet-chemical synthesis and characterization of nanocrystalline CeO_2 and $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ as solid electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) applications [J]. *Journal of Materials Science*, **2006**, 41(22): 7530-6.
- [2] Lucid A K, Keating P, Allen J P, et al. The Structure and Reducibility of CeO_2 Doped with Trivalent Cations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2016**, 120(41).
- [3] He H, Yang P, Li J, et al. Controllable synthesis, characterization, and CO oxidation activity of CeO_2 nanostructures with various morphologies [J]. *Ceramics International*, **2016**, 42(6): 7810-8.
- [4] 于晓芳. 二氧化铈超细纳米线及其复合材料的制备与性能研究 [D]; 中国科学技术大学, **2016**.
- [5] Yu X F, Liu J W, Cong H P, et al. Template- and surfactant-free synthesis of ultrathin CeO_2 nanowires in a mixed solvent and their superior adsorption capability for water treatment [J]. *Chem Sci*, **2015**, 6(4): 2511-5.

酸刻蚀法修饰钙钛矿表面以提高电化学性能

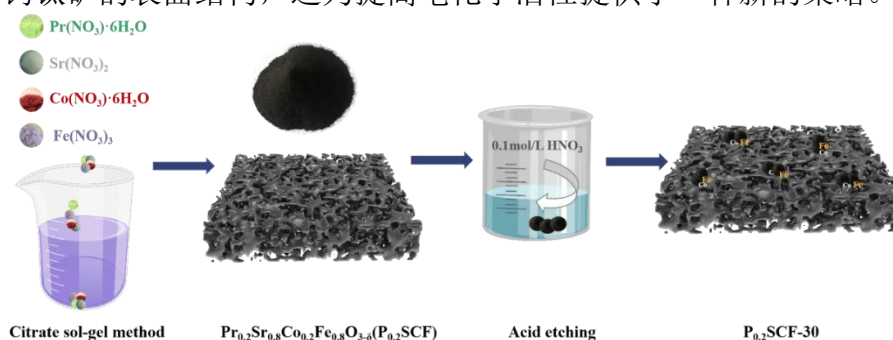
夏云云, 陈静*

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450000

*E-mail: yunyun-xia@foxmail.com; chenjing0504@haut.edu.cn

摘要

对称固体氧化物燃料电池(SSOFC)因其具有独特的结构, 大大降低了电极的生产成本、减少了电池的界面种类, 而且对碳氢燃料具有显著的优势。使用柠檬酸溶胶-凝胶法制备的单钙钛矿氧化物 $\text{Pr}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{P}_{0.2}\text{SCF}$) 作为 SSOFC 电极材料, 表现出良好的电催化性能, 其阴极和阳极的极化电阻低至 0.0322 和 $0.0574 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 并且在 800°C 的热还原环境中处理 100 h , 其仍然能够保持着钙钛矿结构。随后, 对 $\text{P}_{0.2}\text{SCF}$ 用稀释的 HNO_3 ($\text{P}_{0.2}\text{SCF-30}$) 进行简单处理^[1-4], 通过 XRD、XPS、SEM 和 EDS 研究其结构和表面组成。研究表明, 酸刻蚀后的氧化物并没有改变钙钛矿结构, 具有优异的结构稳定性, 此外, 酸刻蚀使 B 位 Co 和 Fe 金属暴露在钙钛矿结构的表面, 提高了电催化活性, 其阴极和阳极极化阻抗值分别降低至 0.0224 和 $0.0364 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。并且在长达 100 h 的长期稳定性测试中, 不管其作为阴极还是阳极都保持着较好的稳定性。因此, 使用酸刻蚀的方法修饰了钙钛矿的表面结构, 这为提高电化学活性提供了一种新的策略。



关键词: 对称固体氧化物燃料电池, 酸刻蚀, 钙钛矿

参考文献

- [1] Si W, Wang Y, Peng Y, et al. Selective Dissolution of A-Site Cations in ABO_3 Perovskites: A New Path to High-Performance Catalysts[J]. *Angewandte Chemie*, **2015**, 127(27):8065-8068.
- [2] Huang K, Chu, et al. Engineering the surface of perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ for catalytic activity of CO oxidation[J]. *Chemical Communications Royal Society of Chemistry*, **2014**, 50(65):9200-3.
- [3] Ding Y, Wang S, Zhang L, et al. A facile method to promote LaMnO_3 perovskite catalyst for combustion of methane[J]. *Catalysis Communications*, **2017**, 97:88-92.
- [4] Yue P, Si W, Luo J, et al. Surface Tuning of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ Perovskite Catalysts by Acetic Acid for NO_x Storage and Reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, **2016**, 50(12):6442-8.

稻壳制备纳米多孔生物炭吸附亚甲基蓝

党丹*, 闫改萌, 余晗, 王若茵, 张冰洋, 郭逸晨, 陈静

河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001

*E-mail: dangdan0607@163.com

摘要

以稻壳为原料, 以 KOH 和 KOH-NaOH 为活化剂制备了活性生物炭, 对亚甲基蓝的吸附表现出优异的性能。研究了单独用 KOH 活化和 KOH-NaOH 联合活化时, 碱碳比、活化温度和活化时间的影响。结果表明, 当 KOH 和生物炭的质量比为 1:1, 活化温度为 900°C, 活化时间为 1 h 时, 活化后的生物炭的吸附能力为 314.571 mg/g。而采用 KOH-NaOH 联合活化 (稻壳: KOH: NaOH 的质量比为 1: 0.3: 0.7), 活化温度为 800°C, 活化时间为 1 小时, 在相同的吸附条件下, 活化生物炭的吸附容量为 350.287 mg/g (图 1)。采用扫描电子显微镜、比表面积分析仪和红外光谱对两种活化生物炭进行表征。结果表明, 它们的化学成分相似, 都具有丰富的孔隙结构, 但通过 KOH-NaOH 联合活化制备的稻壳炭以微孔为主, 孔径分布更均匀 (图 2), 这被认为是其高吸附能力的主要原因。

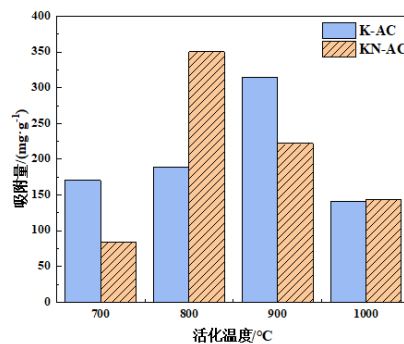


图 1 活化温度对生物炭吸附性能的影响

(K-AC: 单独用 KOH 活化制备的活性炭; KN-AC: KOH-NaOH 联合活化制备的活性炭)

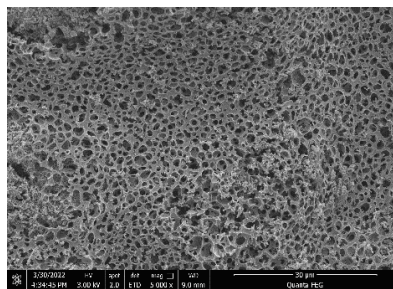


图 2 KOH-NaOH 联合活化制备的活性炭扫描电镜图

关键词: 活化生物炭; 吸附; 稻壳; 亚甲基蓝

ZIF-8@ZIF-67 衍生的 Co/NPHC 催化剂用于芳香硝基化合物的高效加氢

杨伟闯, 李晓蒙, 邴万珍, 赵建波*
郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 郑州, 450000
E-mail: zhaojianbo@zzuli.edu.cn

摘要

芳香硝基化合物选择加氢制备芳香胺在学术界和工业界都具有十分重要的意义。¹ 探索简便的方法合成高效的非贵金属催化剂一直是研究人员关注的核心问题, 但仍具有挑战性。本文报告了一种简便有效的自我牺牲模板策略, 通过预先设计的核壳 ZIF-8@ZIF-67 热解制备空心的多孔氮掺杂碳限域的 Co 催化剂 Co/NPHC。ZIF-8@ZIF-67 在 900°C 下热解赋予 Co/NPHC-900 高比表面积、中空结构和分级的中孔结构, 从而产生丰富的 Co-N_x 活性位点, 促进了底物/产物的扩散和传质。因此, Co/NPHC-900 催化剂在硝基苯加氢反应中表现出优异的催化活性和选择性, 其性能远远超过由单一的 ZIF-67 和 ZnCo-BMZIF 制备的 Co/NPC-900 和 ZnCo/NPC-900 催化剂。此外, 它还具有较广泛的底物普适性和良好的重复使用性能。表征和控制实验表明, Co 单原子是 Co/NPHC-900 的催化活性位点。该结果为研究用于选择加氢反应的替代贵金属催化剂提供了一个很好的候选材料, 并有助于研究加氢反应的反应机理。

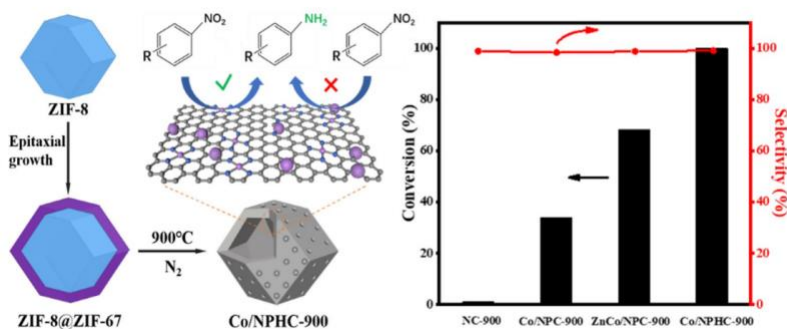


图 1 Co/NPHC 合成示意图及催化加氢性能

关键词: ZIF-8@ZIF-67, Co/NPHC, 芳香硝基化合物, 选择加氢

参考文献

[1] Zhao JB.; Jin RC. *Nano Today*. 2018, 18, 86.

F127 辅助制备氮掺杂碳包覆 FeCo 纳米合金用于高效氧还原反应

邴万珍, 李晓蒙, 杨伟闯, 张梦, 韩莉峰, 贾晓东, 赵建波*

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 郑州, 450000

*E-mail: zhaojianbo@zzuli.edu.cn

摘要

铂是目前广泛使用的氧还原反应 (ORR) 催化剂, 但其价格昂贵、储量有限和耐用性差等问题使开发替代非贵金属电催化剂备受关注。¹ 直接热解沸石咪唑酯骨架结构材料(如 ZIF-67)可获得 ORR 催化剂 Co-N-C, 但所得电催化剂存在结构坍塌、活性位点减少等问题, 因而活性不高。² 本文首次报道了一种新颖的 F127 辅助 ZIF-67 热解策略, 即通过热解 ZIF-67-F127 然后吸附铁盐制备氮掺杂碳包覆的 FeCo 纳米合金电催化剂 $\text{Fe}_x\text{Co}@NC\text{-F127}$ (x 是 Fe/Co 摩尔比)。研究发现, 在合成 ZIF-67 过程中引入 F127 后, 所得的 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}@NC\text{-F127}$ 具有高比表面积、丰富的中孔和缺陷结构, 从而有利于活性位点的分散和底物的传质, 同时也调变了 M-N 位点的电子结构。与之对应, $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}@NC\text{-F127}$ 催化剂具有比 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}@NC$ 、 $\text{Co}@NC\text{-F127}$ 、 $\text{Fe}@NC\text{-F127}$ 更高的 ORR 活性, 并可与商业上 Pt/C 催化剂相媲美。它还具有良好的耐用性和耐甲醇中毒性能。该研究为制备高效的无铂 ORR 催化剂提供了一种新颖而简便的策略。

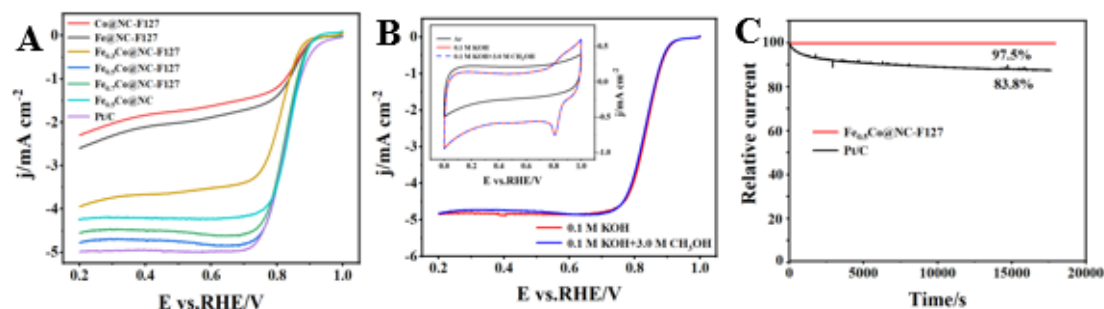


图 1 $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}@NC\text{-F127}$ 的 ORR 性能

关键词: 氧还原反应(ORR), ZIF-67, ZIF-67-F127, $\text{Fe}_x\text{Co}@NC\text{-F127}$

参考文献

- [1] Gewirth A. A.; Varnell J. A.; DiAscro M. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 2313.
- [2] Wang H.; Yin F.; Li G.; Chen B.; Wang Z. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39, 16179.

整体式 SS-fiber@HZSM-5 分子筛不同硅铝比对蓖麻油催化裂化性能影响

任浩天, 刘苗苗, 张巧飞*, 谢文磊
河南工业大学 化学化工学院, 郑州, 450001
* E-mail: qiaofeifay@163.com

摘要

非食用植物油脂催化裂化生产生物液态燃料是保障我国能源安全的有效手段。传统微孔分子筛不仅在宏尺度下受限于催化床层内流动与传递过程, 而且在微纳尺度下受限于活性位利用效率和传质扩散速率, 从而普遍面临目标产物分布调控难和催化剂稳定性差的难题。本文通过“晶种涂覆-水热合成”策略合成了一系列不同硅铝比的整体式 SS-fiber@HZSM-5 核-壳结构催化剂 (图 1A-D), 并用于蓖麻油催化裂化反应, 具有压降小、传质传热迅速、积炭少、结构可控等优点¹。随着硅铝比升高, 裂化程度降低, 液态产物逐渐增加, 汽油馏分呈降低趋势, 而柴油馏分呈升高趋势 (图 1D)。在硅铝比为 300, 反应温度为 510 °C, 载气流速 20 mL/min, WHSV=3.9 g/h 的条件下连续反应近 70 h 仍能保持 30% 以上的汽油收率和 40% 以上的柴油收率, 活性无明显下降, 积炭较少 (图 1E,F), 为高活性高选择性高稳定性非食用植物油脂催化裂化催化剂的研制提供了有效支撑。

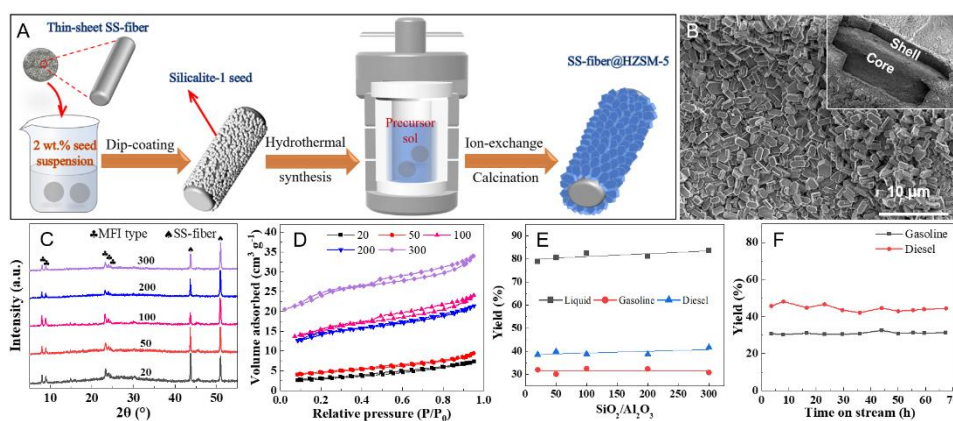


图 1 整体式 SS-fiber@HZSM-5 催化剂(A) 制备策略、(B) SEM 图、(C) XRD 图谱、(D) 不同硅铝比催化剂的 N₂ 吸脱附等温线、(E, F) 反应性能

关键词: 整体式催化剂, 催化裂化, 生物质转化, HZSM-5

参考文献

[1] Zhao G.; Liu Y.; Lu Y. *Sci Bull.* **2016**, 61, 745.

水杨酸镍配位超分子纳米棒阵列的制备及其在水系镍锌电池中的应用

张峰*, 马金金, 刘闯军, 李洋*

黄淮学院 化学与制药工程学院, 驻马店, 463000

* E-mail: zhangfenghuaxue@sina.com; liyang@huanghuai.edu.cn

摘要

水系镍锌电池具有高比容量、高安全性和高工作电压等特点, 在电化学储能领域具有很强的竞争力, 并成为该领域的研究热点之一。¹ 目前, 开发与锌负极相匹配的高容量正极材料仍面临巨大挑战。² 基于我们课题组在功能配合物方面的系列工作,³ 本文中, 我们设计合成了一种利用水杨酸配体直接和泡沫镍反应制备的自支撑水杨酸镍配位超分子纳米棒阵列电极材料, 并将其作为正极与锌箔负极组装成镍锌电池(Ni-Sal//Zn)。该电池器件在 3 mA/cm^2 的电流密度下表现出 0.37 mAh/cm^2 的高面积容量, 在 15 mA/cm^2 的高电流密度下仍能保持原始容量的 78%, 说明其良好的倍率性能。此外, 该器件在 10 mA/cm^2 的电流密度下循环 5000 圈, 容量保持率在 90% 以上, 说明其优异的循环稳定性。本工作为探索与开发新型的储能材料提供了一个思路。

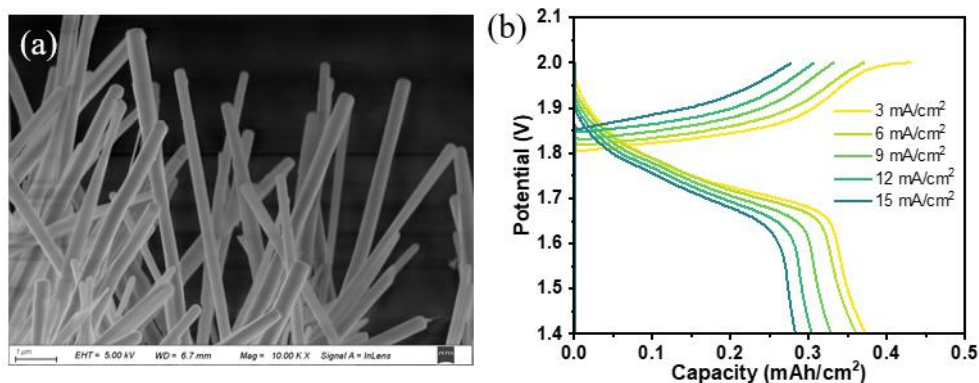


图 1 (a) 水杨酸镍配位超分子扫描电镜图; (b) Ni-Sal//Zn 电池的充放电曲线图

关键词: 配位超分子, 锌离子电池, 储能

参考文献

- [1] Chen, T.; Wang, F.; Cao, S.; Bai, Y.; Zheng, S.; Li, W.; Zhang, S.; Hu, S.-X.; Pang H. *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2201779.
- [2] Zhou, K.; Wang, S.; Zhong, G.; Chen, J.; Bao, Y.; Niu L. *Small* **2022**, 2202799.
- [3] a) Zhang F.; Ma, J.; Bai L.; Xie, W.; Wang X.; Zhang R. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *601*, 154219. b) Zhang, F.; Zhang, J.; Ma, J.; Zhao, X.; Li, Y.; Li R. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *593*, 32.

单原子 Fe-N 位点配位环境调控助力氧还原反应

王敏杰, 王莉, 李青彬*, 李松田, 韩永军, 田刚
平顶山学院, 化学与环境工程学院, 平顶山, 467000
*E-mail: LqbUSTB@163.com

摘要

单原子分散的 Fe-N-C 催化剂在碱性聚合物电解质膜燃料电池(AEMFCs)与锌空气电池(ZABs)中的氧还原反应(ORR)具有优异的活性和稳定性,但决定于单原子 Fe 位点的配位环境。因此,作者通过碳化富铁聚吡咯前驱体,基于球差矫正电镜与同步辐射表征,精确构筑 FeN₃、FeN₄ FeN₅ 不同配位结构的单原子 Fe 位点催化剂。电化学测试表明,高配位结构 FeN₅ 催化剂自组装的锌空电池开路电位 1.629 V,功率密度 159 mW cm⁻²,展现出优异的 ORR 性能。密度泛函理论(DFT)验证 FeN₅ 结构优化了氧还原(ORR)含氧中间体的吸附/-解吸过程,降低了决速步(*OH + e⁻ → OH⁻ + *)解吸能垒,增强了 ORR 本征活性,与态密度、巴德电荷结果吻合。

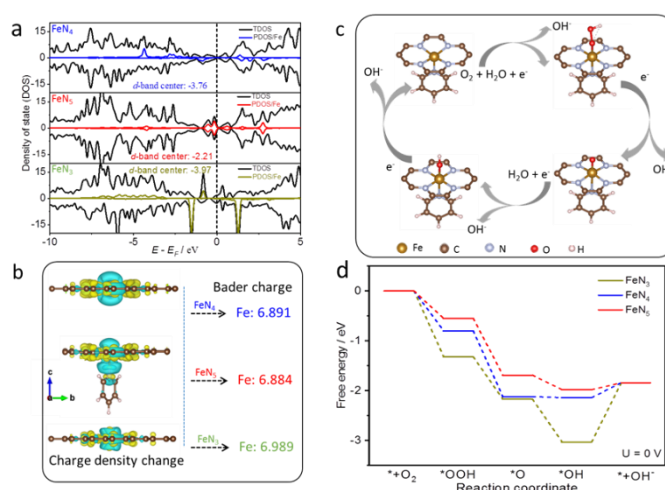


图 1 催化剂 (FeN₃、FeN₄、FeN₅) 的态密度 (a)、差分电荷与巴德电荷 (b)、吉布斯自由能图 (d) 与 FeN₅ 催化剂 ORR 反应中间物种机制。

关键词: 单原子, 氧还原反应, FeN₅, 密度泛函理论

参考文献

- [1] Jiang, H.; Xia, J.; Jiao, L.; Meng, X.; Wang, P.; Lee, C.-S.; Zhang, W. *Appl. Catal. B-Environl.* **2022**, 310, 121352.
- [2] Song, Y.; Zhang, X.; Cui, X.; Shi, J.; *J. Catal.* **2019**, 372, 174-181.
- [3] Li, J.; Xia, W.; Tang, J.; Gao, Y.; Jiang, C.; Jia, Y.; Chen, T.; Hou, Z.; Qi, R.; Jiang, D.; Asahi, T.; Xu, X.; Wang, T.; He, J.; Yamauchi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 9280-9291.

MXene-MoS₂@C 的构筑及其储钠性能研究

刘贵龙, 郭东磊, 毋乃腾, 刘献明*

洛阳师范学院 化学化工学院, 洛阳, 471934

*E-mail: myclxm@163.com

摘要

二硫化钼具有较高的理论容量和较大的层间距而备受关注。¹ 然而, 其作为钠离子电池负极时, 实际容量较低、循环稳定性差。² 研究者通常将高导电性骨架材料与 MoS₂ 复合, 以期改善其导电性和电化学性能。³ MXene 具有较高的导电性、较高的化学稳定性和丰富的表面官能团, 被广泛用于电极材料、电极材料添加剂或导电剂。⁴ 基于此, 本文通过耦合二维 MXene、碳和 MoS₂, 为 MoS₂ 构筑三维导电网络和应力缓冲空间。研究发现, MXene 的引入, 不仅降低了 MoS₂ 尺寸, 缩短了离子扩散路径; 还诱导产生了大量的 S 空位, 增强了碳的石墨化程度, 产生了较多的活性位点并提高了复合材料的导电性。因而, 该复合材料用于钠离子电池负极时, 具有稳定的储钠容量和优越的倍率性能。本文为高性能异质结构电极材料的设计提供了新的思路。

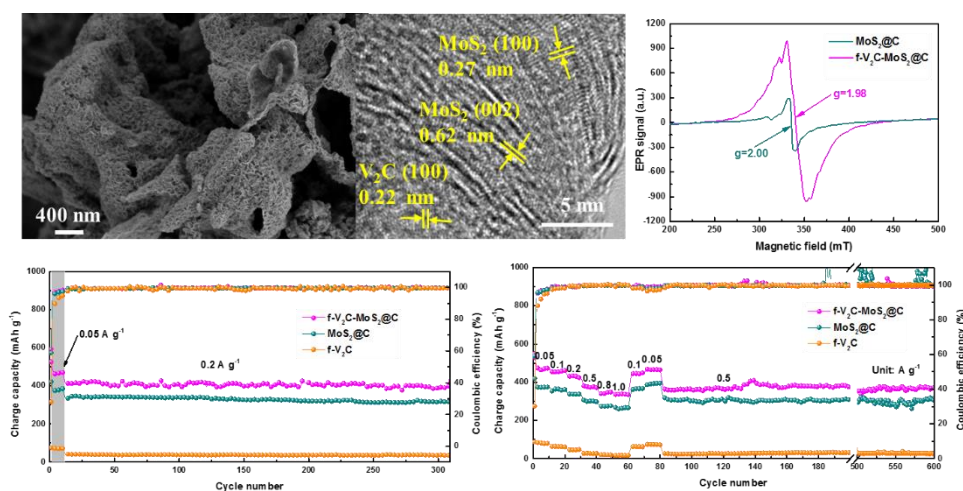


图 1 MXene-MoS₂@C 的形貌、结构表征及储钠性能

关键词: MoS₂; 钠离子电池负极; 异质结构

参考文献

- [1] Yun, Q.; Li, L.; Hu, Z.; Lu, Q.; Chen, B.; Zhang, H. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1903826.
- [2] Yuan, Z.; Cao, J.; Valerii, S.; Xu, H.; Wang, L.; Han, W. *Chem. Eng. J.* **2022**, 430, 132755.
- [3] Naguib, M.; Halim, J.; Lu, J.; Cook, K.M.; Hultman, L.; Gogotsi, Y.; Barsoum, M.W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, (43), 15966-15969.
- [4] Yuan, Z.; Wang, L.; Li, D.; Cao, J.; Han, W. *ACS Nano* **2021**, 15, (4), 7439-7450.

FeP₄/WO₃ 空心纳米棒的电解水制氢催化性能调控

张卡, 张恒, 李文强*, 冯勋*

洛阳师范学院化学化工学院, 471934

*E-mail: lwq63383788@126.com; fengx@lynu.edu.cn

摘要

电解水制氢是一种有效的绿色制氢方法。迄今为止, 贵金属铂 (Pt) 基材料仍然是最佳的 HER 电催化剂。¹ 然而, 其高成本和稀缺性的缺点严重限制了电解水制氢的大规模发展。因此, 我们寻找新的非贵金属电催化剂来推动其发展。^{2,3} 在制备 FeW 纺锤体材料的基础上, 利用磷源, 制备 FeP₄/WO₃ 异质结构纳米材料。由于 FeP₄ 与 WO₃ 之间的界面作用, 使该催化剂暴露了大量的活性位点, 提升材料的电解水催化活性。因此, 在 1.0 M KOH 溶液中, FeP₄/WO₃@C 在 45 mV 的低过电位下输出了 20 mA cm⁻² 的电流密度。除此之外, 由于碳包覆在 FeP₄/WO₃ 外面, 避免了纳米材料在长时间电化学测试中的刻蚀, 因此 FeP₄/WO₃ 在长达 90 h 的析氢稳定性检测中表现良好。

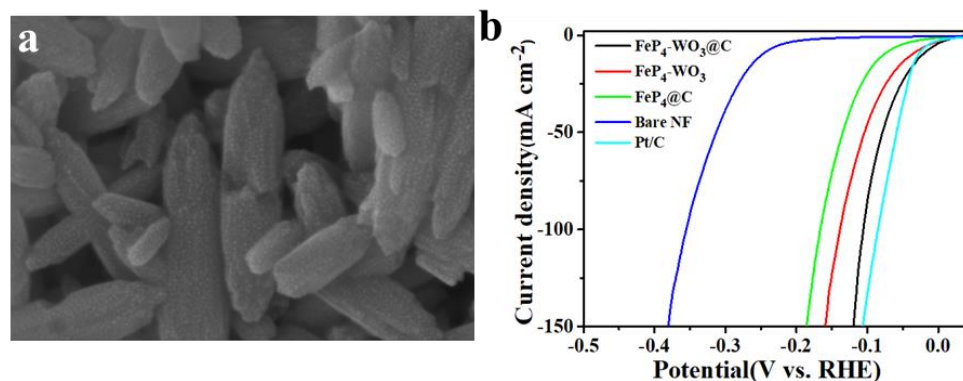


图 1 a) FeP₄/WO₃@C 的 SEM 扫描图, b) FeP₄/WO₃@C 和各对比样的 HER 极化曲线

关键词: 异质结构, FeP₄/WO₃ 纳米棒; 析氢反应

参考文献

- [1] W. Li, H. Zhang, K. Zhang, W. Hu, Z. Cheng, H. Chen, X. Feng*, T. Peng*, Z. Kou*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2022**, 306, 121095
- [2] W. Li, H. Zhang, M. Hong, L. Zhang, X. Feng*, M. Shi, W. Hu, S. Mu*, *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 431, 134072
- [3] P. Wang, J. Zhu, Z. Pu, R. Qin, C. Zhang, D. Chen, Q. Liu, D. Wu, W. Li, S. Liu, J. Xiao, S. Mu. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2021**, 296, 120334.

温度调控光致变色晶态材料的合成与性质研究

李召好*, 邓冬生, 吴越, 刘思蕊, 赵邦屯*

洛阳师范学院化学化工学院 河南省功能导向多孔材料重点实验室, 洛阳, 471934

*Email: lylich@126.com; zbt@lynu.edu.cn

摘要

由于光致变色晶态材料在光敏器件、光学存储器、智能窗材料、装饰品、光电开关以及非线性光学等领域有潜在的应用, 具有光致变色晶态材料的合成及其性能研究一直是变色材料领域研究的热点与挑战。¹ 设计和合成适宜的紫精类衍生物配体是有效的构筑光致变色材料的方法。² 最近我们课题组将紫精功能基团引入到氨基吡啶羧酸中合成了系列紫精类衍生物配体, 利用此类配体组装得到了一系列的光致变色晶态材料。³ 本文中, 我们基于 N-(3-羧基-5-吡啶基)-4,4'-联吡啶和 1,4-苯二甲酸在不同的温度下合成了两例具有不同结构的 Zn(II)晶态材料。该研究明确了温度在光致变色晶态材料构筑中的调控作用。

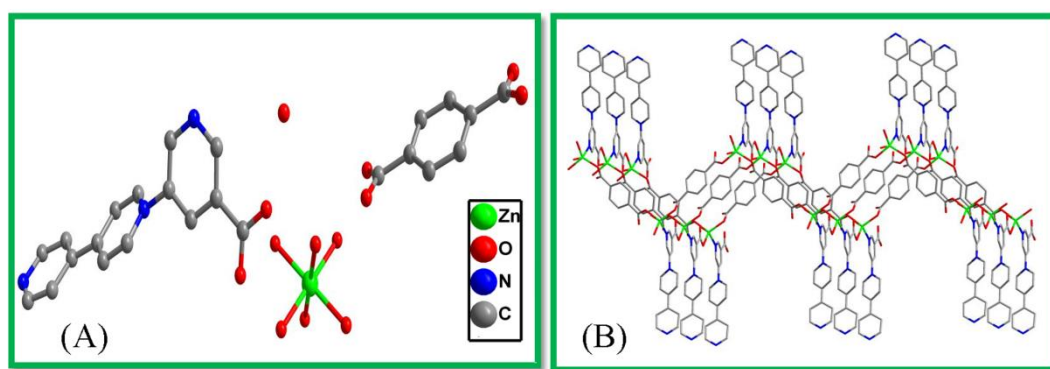


图1 化合物 1 的离散结构(A) 和化合物 2 的二维结构(B)

关键词: 温度, 紫精, 晶态材料, 光致变色

参考文献

- [1] Sun, J.; Yang, X.; Yang, G.; Zhang, J. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 378, 533.
- [2] Han, S.; Hu, J.; Wang, G. *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 452, 214304.
- [3] a) Li, Z.-H.; Xue, L.-P.; Li, S.; Zang, P.-F. *Dyes and Pigments*, **2022**, 200.110129. b) Li, Z.-H.; Xue, L.-P.; Mu, Y.-J.; Zhao, B.-T. *CrystEngComm*, **2021**, 23, 1019. c) Li, Z.-H.; Xue, L.-P.; Wu, Y.; Wang, Q.; Zhao, B.-T. *Dyes and Pigments*, **2021**, 195, 109743.

二氧化钛基自支撑电极制备及电催化析氢性能研究

李进*, 闫硕, 刘献明*

洛阳师范学院, 化学化工学院, 洛阳, 471934

*Email: mzyr888@126.com; myclxm@163.com

摘要

一维纳米材料具有定向的电子离子传导方向、较强的应变能力以及短的轴向电子离子传输路径等诸多优点, 基于一维纳米材料的电催化剂已成为研究热点。¹⁻³ 然而许多纳米材料需要通过粘结剂与集流体相连, 从而增加电极内阻且可能掩盖活性位点。直接在导电衬底上生长纳米结构的自支撑材料无需粘结剂, 为电子传输提供直接快速通道, 其坚实结构为电极的稳定性提供保障。⁴⁻⁶ 本文通过在钛基底上制备具有一维结构的纳米管阵列, 并在其上负载电催化剂, 所制备的自支撑电极对电解水制氢和电催化析氢具有优异的催化活性和稳定性。通过电沉积在阳极氧化制备的二氧化钛纳米管上负载金属铂, 得到 Pt/TiO₂ 自支撑电极。一维纳米管阵列的高比表面积和 Pt 的协同作用使得其具有优异的电催化析氢活性, Pt/TiO₂ 在 0.5 M H₂SO₄ 溶液中, 在 10 mA cm⁻² 的电流密度下的过电位为 19 mV, Tafel 斜率为 20.1 mV dec⁻¹, 其催化性能优于大多数析氢反应催化剂。在电流密度为 10 mA cm⁻² 时连续测试 20 h 后其析氢活性几乎没有降低, 表明 Pt/TiO₂ 具有良好的稳定性。

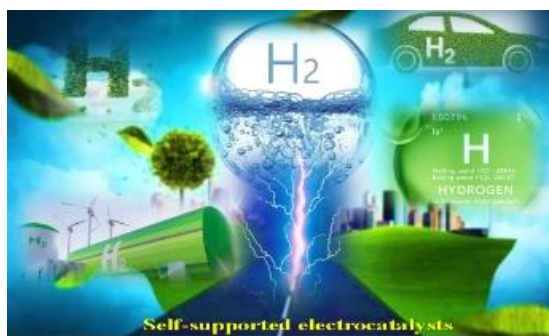


图 1. 自支撑电极的应用

关键词: 二氧化钛, 电催化, 自支撑电极, 铂, 电解水

参考文献

- [1] Ji, Y.; Xie, J.; Yang, Y.; Fu, X.; Sun, R.; Wong, C. *Chinese Chem. Lett.* **2020**, 31, 855.
- [2] Wang, L.; Tang, G.; Liu, S.; Dong, H.; Liu, Q.; Sun, J.; Tang, H. *Chem. Eng. J.* **2022**, 428, 131338.
- [3] Wu, J.; Wang, D.; Wan, S.; Liu, H.; Wang, C.; Wang, X. *Small* **2020**, 16, 1900550.
- [4] Hu, Z.; Zhang, L.; Huang, J.; Feng, Z.; Xiong, Q.; Ye, Z.; Yu, Z. *Nanoscale* **2021**, 13, 8264.
- [5] Ma, S.; Deng, J.; Xu, Y.; Tao, W.; Wang, X.; Lin, Z.; Zhong, W. *J. Energy Chem.* **2022**, 66, 560.
- [6] Yao, M.; Wang, B.; Sun, B.; Luo, L.; Chen, Y.; Wang, J.; Hu, W. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, 280, 119451.

借助原位电化学活化构建 Ni₃Se₄/Ni 高性能析氢电催化剂

郭凯璐, 马录芳, 徐彩玲*

洛阳师范学院 化学化工学院, 洛阳, 471934

* E-mail: xucl@lzu.edu.cn

摘要

金属-硫属化物复合材料是一类高效的碱性析氢电催化剂, 这类材料中的金属位点往往具有合适的氢吸附自由能, 而硫属化物则能够加速水分子的解离。¹ 基于我们课题组在镍硒化物材料的合成与原位电化学方面的系列工作,² 本文中, 我们采用一步高温硒化的方法将商用泡沫镍转变为了 Ni₃Se₄/NiSe₂ 电极。电化学测试及后续的一系列原位/非原位表征证实这种 Ni₃Se₄/NiSe₂ 电极在碱性析氢过程中存在明显的活化现象, 同时伴随着 NiSe₂ 结构的破坏和 Se 的溶解, 而且随着 NiSe₂ 结构的破坏会原位生成纳米金属 Ni。因此, Ni₃Se₄/Ni 是真正的电催化析氢活性物种, 尽管这种纳米金属 Ni 在空气中极易被氧化为 NiO。由于 Ni₃Se₄/Ni 复合物能够平衡碱性析氢过程中的 Volmer 步骤和 Heyrovsky/Tafel 步骤, 因此展现出了良好的析氢活性。

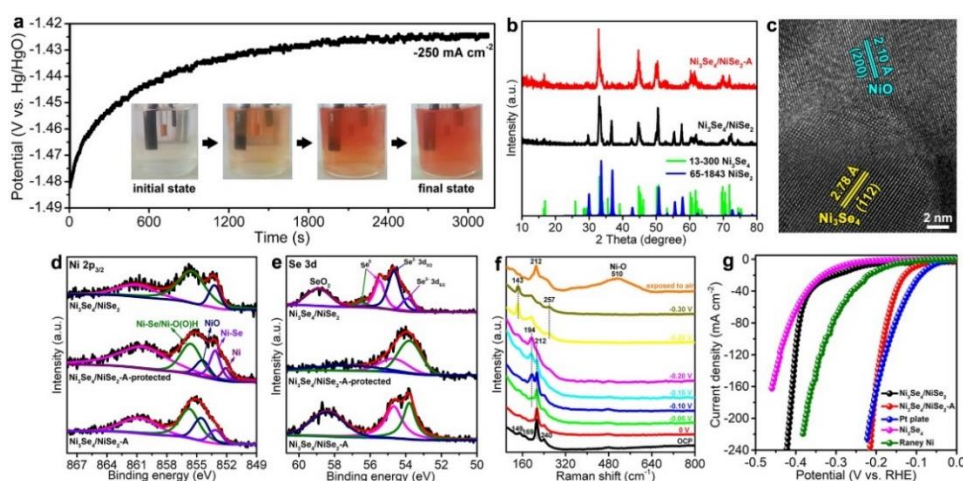


图 1 (a) 计时电位曲线, 插图是电解液在此过程中的图片。(b) XRD 谱图。HER 测试后的 Ni₃Se₄/NiSe₂ (Ni₃Se₄/NiSe₂-A) 的 (c) HRTEM 照片。(d) Ni 2p_{3/2} 和 (e) Se 3d 的高分辨 XPS 谱图。(f) Ni₃Se₄/NiSe₂ 电极在不同电位下的原位拉曼光谱。(g) LSV 曲线。

关键词: 原位重构, 镍硒化物, 析氢反应

参考文献

- [1] Chen, Z.; Duan, X.; Wei, W.; Wang, S.; Ni, B.-J. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 14971-15005.
- [2] a) Guo, K.; Li, H.; Huang, J.; Wang, Y.; Peng, Y.; Lu, S.; Xu, C. *J. Energy Chem.* **2021**, 63, 651-658. b) Guo, K.; Wang, Y.; Huang, J.; Lu, M.; Li, H.; Peng, Y.; Xi, P.; Zhang, H.; Huang, J.; Lu, S.; Xu, C. *ACS Catal.* **2021**, 11, 8174-8182.

Na_{0.67}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O_{2-x}F_x 正极材料的制备及其储钠性能研究

申金鏖, 曹丽红, 毋乃腾*, 刘献明*

洛阳师范学院 化学化工学院, 洛阳, 471934

* E-mail: wunaiteng@gmail.com; myclxm@163.com

摘要

P2 型层状锰基氧化物具有成本低和理论容量高的优势, 被认为是高性能钠离子电池 (SIBs) 理想的正极材料。层状锰基氧化物相变与结构不稳定导致的反应动力学差、容量衰减快和倍率性能差等问题仍然是锰基材料实际应用中面临的巨大挑战。通过阴/阳离子共掺策略可以调节锰基材料氧化还原中心的电化学活性, 从而提高材料的比容量和结构稳定性。基于此, 本文采用草酸盐共沉淀法来制备复合金属盐前驱体, 然后通过高温处理合成出一系列具有层状结构的 P2-Na_{0.67}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O_{2-x}F_x 正极材料。与阳离子掺杂的 Na_{0.67}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₂ 进行比较, F 掺杂会影响 P2-Na_{0.67}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O_{2-x}F_x 的晶格参数和氧化还原中心。研究表明, Na_{0.67}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O_{2-x}F_x 中 F 的最佳掺杂量为 0.02%, Na_{0.67}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O_{1.98}F_{0.02} 在第一次循环中容量为 127.4 mAh g⁻¹, 并具有明显改善的循环稳定性, 是 SIBs 正极材料的潜在选择之一。

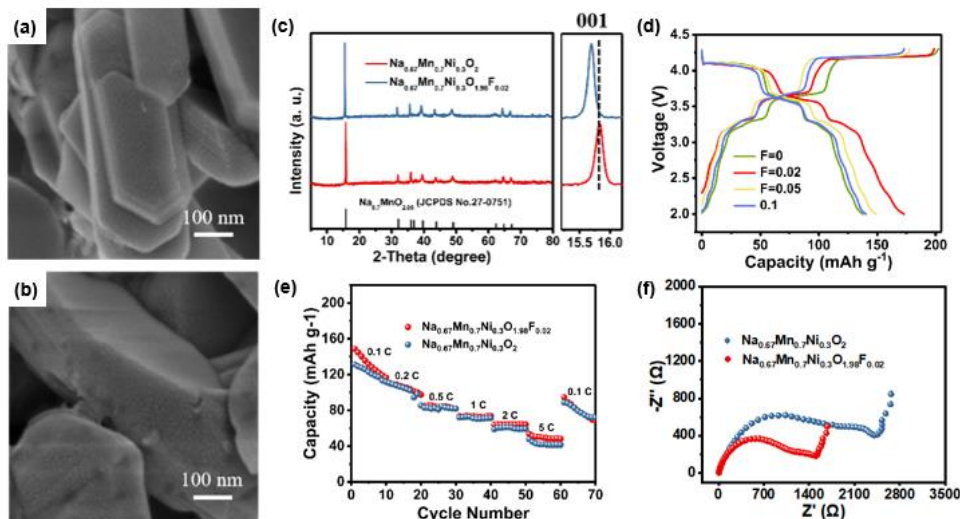


图 1 Na_{0.67}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O₂ 和 Na_{0.67}Mn_{0.7}Ni_{0.3}O_{1.98}F_{0.02} 的 (a 和 b) SEM 照片、(c) XRD 图谱以及 (d-f) 电化学性能

关键词: 钠离子电池、层状锰基材料、掺杂改性

Na₂VTi(PO₄)₃/G 对称电极的设计制备及其储钠性能研究

郭东磊*, 刘贵龙, 毋乃腾, 刘献明*

洛阳师范学院, 化学化工学院, 洛阳, 471934

* E-mail: gdl0594@163.com, myclxm@163.com

摘要

Na₂VTi(PO₄)₃ 电极材料作为一种新型的钠离子电池 (SIBs) 对称电极材料, 因其具有高的理论比容量、稳定的晶体结构和较高的工作电压而引起人们的关注。^{1,2} 且因其含有 V⁴⁺/V³⁺ 和 Ti⁴⁺/Ti³⁺ 两对氧化还原电子对可同时作为 SIBs 的正极与负极, 从而在实际应用中简化了制备过程并且降低生产成本。³ 然而, 由于其较差的钠离子动力学及本征较低电子导电性, 在极大程度上限制其实际应用。本文对其结构进行优化设计, 将具有卓越的力学性能和良好的电子导电性能的石墨烯 (G) 引入体系, 以优化 Na₂VTi(PO₄)₃ 复合材料的电化学性能。采用水热合成水凝胶及随后的高温煅烧方法, 制备 G 与 Na₂VTi(PO₄)₃ 复合的 SIBs 对称电极材料 (Na₂VTi(PO₄)₃/G)。当其作为 SIBs 的正负极时表现出良好的倍率和循环性能。此外, 在探讨其潜在的实际应用价值, 组装成对称全电池时, 依然表现出良好的倍率和循环性能。

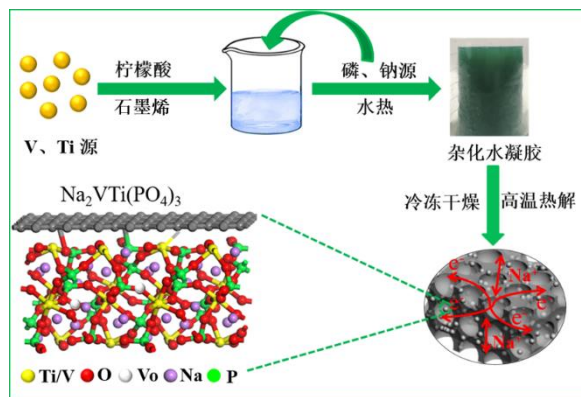


图 1 Na₂VTi(PO₄)₃/G 复合电极材料的制备示意图。

关键词: 钠离子电池, Na₂VTi(PO₄)₃/G, 对称电极

参考文献

- [1] Lalere, F.; Seznec, V.; Courty, M.; Chotard, J. N.; Masquelier, C. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 6654-6659.
- [2] Wang, D. X.; Bie, X. F.; Fu, Q.; Dixon, D.; Bramnik, N.; Hu, Y. S.; Fauth, F.; Wei, Y. J.; Ehrenberg, H.; Chen, G.; Du, F. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15888.
- [3] Wang, H. B.; Zhang, T. R.; Chen, C.; Liang, M.; Lin, Z.; Zhang, S. Q.; Pan, F.; Liang, C. D. *Nano Research* **2017**, *11*, 1-9.

高倍率储锂性能的火龙果 SnO_2/N 掺杂碳复合纳米球的可控制备

刘肖, 李奇*

洛阳师范学院 化学化工学院, 洛阳, 471934

*E-mail 2464328907@qq.com

摘要

作为最重要的储能装置之一, 锂离子电池因其相对高的能量密度和长的循环寿命而被广泛地应用于各种便携式电子设备中。然而, 对于以石墨为负极材料的锂离子电池, 一个致命的缺点是其理论比容量值相对较低 (372 mAh g^{-1})。为了解决这个问题, 有效的策略之一是开发具有高理论比容量的负极材料。其中, SnO_2 因其具有较高的理论容量 (1494 mAh g^{-1})、低毒性和天然丰度, 作为锂离子电池有前途的替代负极材料被广泛研究。然而, SnO_2 低的电导率以及在充放电过程中的粉化和聚集, 导致其容量衰减快, 倍率性能差。在这里, 我们设计合成了均匀分散在多孔碳纳米球中的 SnO_2 纳米颗粒 ($\approx 10 \text{ nm}$), 并且在碳纳米球表面包覆连续的氮掺杂碳层 ($\text{SnO}_2/\text{C}@\text{NC}$) (图 1)。当用作锂离子电池的负极材料时, 这种结构表现出更高的容量保持率和优异的倍率性能, $\text{SnO}_2/\text{C}@\text{NC}$ 在 100 mA g^{-1} 循环 100 次后可提供 936.8 mAh g^{-1} 的高可逆容量, 即使在 3.2 A g^{-1} 的高电流密度下, 也可以实现 $460.0 \text{ mA h g}^{-1}$ 的平均容量。

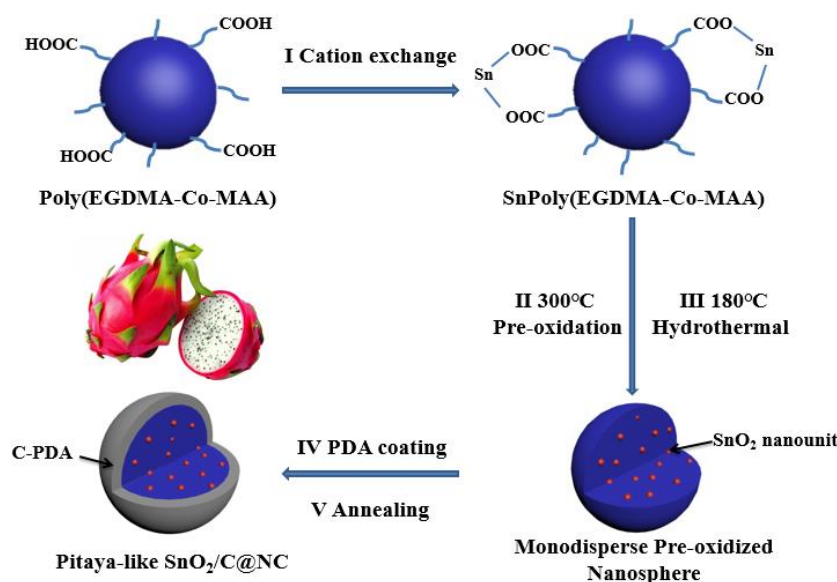


图 1 类火龙果 SnO_2/N 掺杂碳复合纳米球的合成步骤

关键词: 锂离子电池, SnO_2 , 火龙果结构, 碳纳米球, 高倍率

超浸润泡沫金属的制备及其油水分离性能研究

薛莹莹, 段胜阳, 王筠, 李全良, 陈泳兴, 陈光莹, 陈亚红*

周口师范学院 化学化工学院, 周口, 466001

*Email: chen-yh75@163.com

摘要

基于界面科学和仿生学思想调控材料的特殊浸润性, 获得超疏水超亲油表面, 在含油废水处理领域应用广泛。¹ 泡沫金属不仅机械强度高、能够批量生产、表面易被加工处理, 同时可以作为过滤型和吸附型基材使用, 因此开发具有工业应用前景的超浸润泡沫金属材料备受关注。采用水热合成法在泡沫金属表面构筑三维纳米阵列微纳粗糙结构生长层, 结构单元与泡沫金属基材晶格匹配度高, 接触紧密牢固, 同时结合低表面能物质修饰使其暴露的长碳链与泡沫金属基材表面的生长层化学键合,² 形成稳定的表面疏水层。制备的超浸润泡沫金属材料用于多种类型的油水混合物分离, 30 次分离效率均维持在 95%以上, 并且具有优异的循环使用性能。该工艺过程简单, 环境友好, 易于工业放大, 制备的泡沫金属材料机械稳定性强, 适合应用于大规模的油水分离场合。

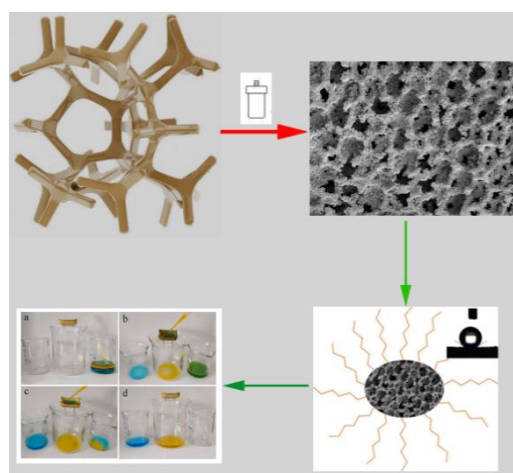


图 1 超浸润泡沫金属的制备工艺流程

关键词: 泡沫金属, 超疏水, 油水分离

参考文献

- [1] Ma, Q.; Cheng, H.; Fane, A. G.; Wang, R.; Zhang, H. *Small*, **2016**, 12, 2186.
- [2] Xue, Y.-Y.; Duan, S.-Y.; Du, T.-L.; Chen, Y.; Chen, H.-K.; Li, M.-T.; Chen, J.-G., *Colloid. Surface. A*. **2022**, 636: 128152.

帕博昔布化学抑制 MCF-7 的代谢分子研究

徐耀瑜*, 任静, 李刚

安阳师范学院, 化学化工学院, 安阳, 455000

*E-mail: yaoyu.xu@aynu.edu.cn

摘要

Palbociclib 是一种吡啶并嘧啶衍生化的 CDK 抑制剂, 在乳腺癌临床治疗上取得了显著的疗效。但大多数靶向治疗剂会在临床上引发获得性耐药, 目前较为普遍的降低耐药性的临床用药思路是进行多种抑制剂联用。本文从细胞代谢组学角度研究帕博昔布在 MCF-7 细胞内的代谢产物, 分析肿瘤细胞对帕博昔布的代谢反应。将所得的数据经过高分辨质谱分析代谢样本, 并比对标准库中的 150 个标准物质的分子表征, 选用 t-test 的检验方法选取数值在 0.5 与 2 之间, 并运用统计学的相关知识统计 P 小于 0.05 的代谢物, 并对代谢小分子进行了质谱分析。

关键词: 帕博昔布; 细胞代谢组学; 乳腺癌细胞

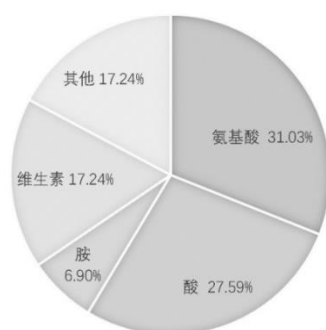


图 1. 代谢物种类分布



图 2. Adenosine 结构式

参考文献

- [1] SUNG H, FERLAY J, SIEGEL R L, et al. Global cancer statistics 2020: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries[J]. *CA Cancer J Clin*, **2021**.
- [2] Siegel R L, SCH A, WINER E P, COATES A S, et al. Personalizing the treatment of women with early breast cancer: highlights of the St Gallen international expert consensus on the primary therapy of early breast cancer 2013[J]. *Ann Oncol*, **2013**, 24(9): 2206-2223.

Palbociclib 化学抑制 T47D 的代谢分子研究

徐耀瑜*, 袁帅权, 李刚

安阳师范学院, 化学化工学院, 安阳, 455000

*E-mail: yaoyu.xu@aynu.edu.cn

摘要

全球人类所患的癌症中, 乳腺癌的发病率近年来正在逐步升高, 2020 年取代了肺癌, 成为全球的第一大癌症。现在乳腺癌在女性所患的癌症中达到了 24.2%, 是女性所患癌症发病率的最高病症。中国是世界第一人口大国, 因此患上癌症的人数也是远远超过了世界上的其他国家。寻找出有关于癌细胞可能的代谢通路是十分重要的。通过帕博西尼药物作用 T47D 细胞, 收集细胞上清代谢物, 寻找差异代谢物可能参与的代谢路径。通过统计学数据分析、质谱分析以及生物信息挖掘, 发现牛磺酸和 L-谷氨酸可能是影响 T47D 的重要代谢物, 并对该两种代谢分子进行了结构分析和鉴定, 并研究代谢分子的含量改变对 T47D 的作用情况。

关键词: 帕博西尼; T47D 细胞; MTT 法; 代谢; CDK4/6

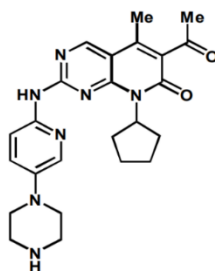


图 1 帕博西尼结构式

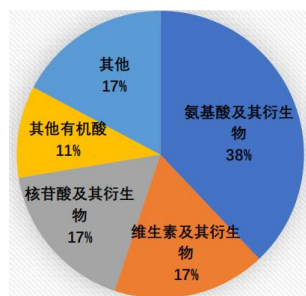


图 2 代谢物分子的作用比例

参考文献:

- [1]. 乳腺癌相关基础研究最新动态及发展方向[J]. 金颖, 刘振宇, 高品, 李诗恒, 范志民. *中国实用外科杂志*, 2021 (01);
- [2]. 姜黄素对大鼠肝星状细胞的作用研究[J]. 吴雄健, 郑虹, 朱海燕, 毛忠懿, 谢军. *中国当代医药*, 2017 (33);
- [3]. 细胞存活和生长的检测方法探讨[J]. 张哲. *广东微量元素科学*, 2016 (11).

疏水性金属-有机框架材料对痕量苯的吸附

刘小龙, 吕文超, 田稼越, 张帅, 张治红, 杜淼*

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 郑州, 450001

*E-mail: dumiao@zzuli.edu.cn

摘要

苯因其高危性已被 WHO 指定为优先管控的有毒物质之一, 但针对其高效高选择性吸附剂的开发一直缺乏导向性精准构筑。金属-有机框架 (MOFs) 材料因其结构的可设计性, 易于实现对分子结构、空腔尺寸和孔道表面环境的调节, 使其可以作为苯吸附剂的设计平台, 并通过同步引入多重吸附作用进行精细调控。针对痕量苯的高效捕获, 我们利用具有疏水性官能团修饰的 V 型有机配体和高价金属离子 Zr^{4+} 构筑了一例具有疏水性空腔的 Zr-MOFs 材料, 该材料在低饱和蒸汽压环境下, 表现出优异的苯吸附能力 (图 1), 可用于痕量苯的高效捕获。

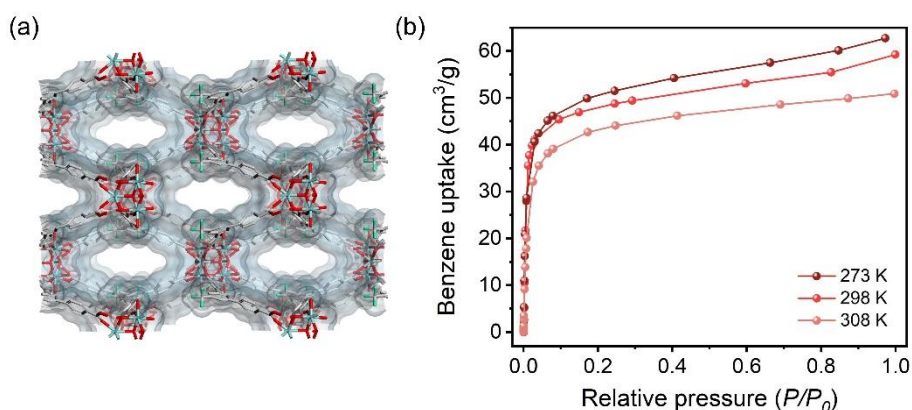


图 1 (a) Zr-MOF 的结构示意图及其 (b) 在不同温度下对苯蒸汽的吸附等温线图

关键词: 金属-有机框架, 苯吸附, 疏水性

参考文献

- [1] Barea, E.; Montoro, C.; Navarro, J. A. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5419-5430.
- [2] Lai, C.; Wang, Z.; Qin, L.; Fu, Y.; Li, B.; Zhang, M.; Liu, S.; Li, L.; Yi, H.; Liu, X.; Zhou, X.; An, N.; An, Z.; Shi, X.; Feng, C. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 427, 213565.
- [3] He, T.; Kong, X. J.; Bian, Z. X.; Zhang, Y. Z.; Si, G. R.; Xie, L. H.; Wu, X. Q.; Huang, H.; Chang, Z.; Bu, X. H.; Zaworotko, M. J.; Nie, Z. R.; Li, J. R. *Nat. Mater.* **2022**, 21, 689-695.

基于 Zn-air 电池自供电生物传感器痕量检测链霉素

李思转, 王梦菲, 党昊, 胡丽军, 何领好, 张治红*
郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 郑州, 450001
*E-mail: mainzhzh@zzuli.edu.cn

摘要

链霉素 (Streptomycin, STR) 是一种氨基糖苷类抗生素, 常作为临床药物用于抗结核治疗症。然而, 大量 STR 的使用可能会引起人体免疫系统障碍, 增加患癌风险。因此, 对于痕量 STR 的快速检测成为研究的热点^[1,2]。例如, 采用高效液相色谱、电化学发光、分子印迹量子点、光电化学免疫传感和荧光检测等传统的方法检测 STR, 它们面临高成本、耗时长和不便携带等问题, 不利于 STR 的快速检测^[2, 3]。近年来, 自供电生物传感器具有能源自供给、检测灵敏度高和稳定性, 因而能够用于有毒污染物、免疫分析和葡萄糖检测等^[4]。我们课题组利用生物质姜黄素作为配体, 合成 ZnCo-MOF, 并将其作为前驱体, 经高温热解能够形成 CoO/C-900 并将其用于 Zn-air 电池阴极催化剂, 进一步将检测 STR 的核酸适体固定在催化剂表面, 通过检测电池输出功率密度和开路电压的变化, 建立与 STR 浓度间的线性关系, 实现 STR 的高灵敏性检测。基于此, 本文对 STR 的检测浓度范围为 1 pg mL^{-1} 至 500 pg mL^{-1} , 灵敏度低至 0.01 pg mL^{-1} , 并且该自供电核酸适体传感器具有优异的稳定性和实用性。

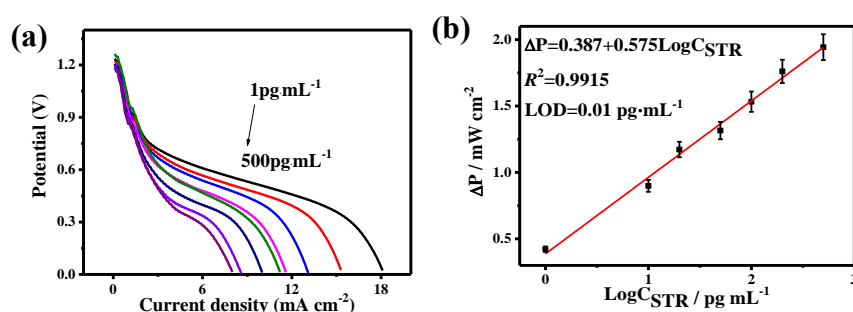


图 1 (a) 基于 CoO/C-900 阴极催化剂 Zn-air 的电池极化曲线检测不同浓度的 STR, (b) 功率密度与不同浓度 STR 的线性拟合曲线图。

关键词: 链霉素, 自供电生物传感器, 锌-空气电池

参考文献

- [1] Q. Li, T. Sun, G. I. J. Salentijn, B. Ning, D. Han, J. Bai, Y. Peng, Z. Gao, Z. Wang, *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 432, 128692.
- [2] T. Wu, T. Yan, X. Zhang, Y. Feng, D. Wei, M. Sun, B. Du, Q. Wei, *Biosens. Bioelectron.*, **2018**, 117, 575-582.
- [3] F.-T. Wang, J. Xu, Y.-Y. Hou, K.-J. Huang, X.-M. Yu, X. Zhou, X. Tan, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2022**, 10, 2673-2680.
- [4] X. Li, D. Li, Y. Zhang, P. Lv, Q. Feng, Q. Wei, *Nano Energy*, **2020**, 68, 104308.

金属氧化物@多孔碳催化剂合成及其电催化制备过氧化氢应用

丁俊役, 边恒, 程芳, 李艳霞, 刘嘉梦, 张帅, 杜淼*

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 郑州, 450001

*E-mail: dumiao@zzuli.edu.cn

摘要

工业合成过氧化氢主要采用蒽醌法, 生产过程污染和能耗较高。电催化氧还原反应可绿色合成过氧化氢^[1], 然而该反应多使用贵金属催化剂, 成本高、稳定性差、易毒化, 不利于过氧化氢的大量合成^[2]。通过高温热解金属有机框架(MOFs)所制备的衍生碳催化剂可有效催化氧还原反应^[3], 但大部分 MOFs 在热解过程中发生结构坍塌和活性中心聚集现象。我们近期研究结果表明, 将聚合物作为配体合成 polyMOF, 再经高温热解可形成多孔碳均匀负载的金属活性中心, 并可保持 MOFs 的本征形貌。本文中, 我们利用聚醚配体与金属盐通过水热合成得到 polyMn-MOF。在不同温度下热解, 可形成一系列多孔碳均匀负载的 MnO_x 催化剂。电催化实验表明, 氧还原反应经历了 $2e^-$ 的还原过程, 其中 $\text{MnO}_x@mC-700$ 催化剂的极限电流为 2.3 mA cm^{-2} , 在 $0-0.7 \text{ V vs RHE}$ 电位范围内, 过氧化氢选择性均在 90% 以上, 并可稳定催化反应 10 h 以上。

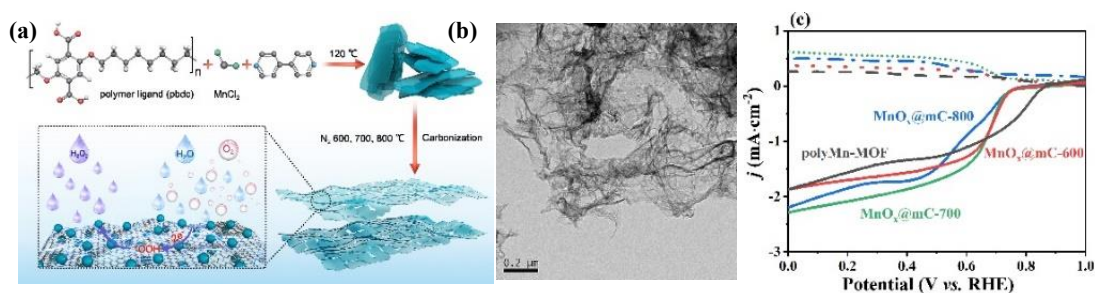


图 1 (a) 催化剂制备及电催化氧还原合成过氧化氢示意图, (b) $\text{MnO}_x@mC-700$ 的透射电镜图, (c) 催化剂在 0.1 M 饱和氢氧化钾电解质中的线性扫描伏安图

关键词: 金属有机框架, 复合催化剂, 电催化, 氧还原反应, 过氧化氢

参考文献

- [1] Y. Bu, Y. Wang, G.-F. Han, Y. Zhao, X. Ge, F. Li, Z. Zhang, Q. Zhong, J.-B. Baek, *Adv. Mater.*, **2021**, 33, 2103266.
- [2] C. Liu, H. Li, J. Chen, Z. Yu, Q. Ru, S. Li, G. Henkelman, L. Wei, Y. Chen, *Small*, **2021**, 17, 2007249.
- [3] N. Wang, S. Ma, P. Zuo, J. Duan, B. Hou, R. *Adv. Sci.*, **2021**, 8, 2100076.

不对称价态氧化锡构建分级层状纳米花 n-n 异质结用于

高性能甲醛传感

杨玄宇, 史雅童, 张永辉*

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 郑州, 450002

*Email: yonghui.zhang@zzuli.edu.cn

摘要

¹ 由于甲醛从室内装饰材料中缓慢释放, 是一种重大的健康风险, 因此及时检测甲醛对人们的日常生活至关重要。本文采用简单的一步水热退火工艺(图 1), 成功构建了一种基于分级 Sn₃O₄-400 纳米花的高响应甲醛气体传感器。在工作温度 120 °C 时, 与所有样品相比, Sn₃O₄-400 纳米花具有良好的选择性, 响应值更高($R_a/R_g = 637.94$), 稳定性更好。² 气体传感性能的增强主要是由于分级纳米花的结构和 n-n 异质结的形成, 最终增加了气体分子在传感材料表面的吸附和扩散过程。本研究表明, 正确设计混合价锡氧化物 Sn₃O₄ 构建 SnO₂-Sn₃O₄ n-n 异质结可以显著提高效率, 并为构建其他混合价锡氧化物如 Sn₂O₃、Sn₃O₄ 和 Sn₅O₆ 等甲醛器件铺平了道路。

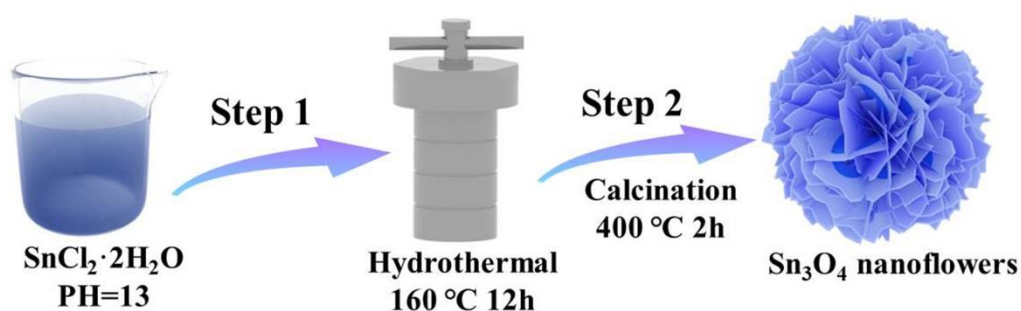


图 1 分级 Sn₃O₄-400 纳米花的合成路线

关键词: 甲醛, 气体传感器, 分级纳米花, n-n 异质结, 混合价

参考文献

- [1] Zhang, S.; Zhao, L.; Huang, B.; Li, X. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2020**, 319, 128264.
- [2] Li, X.; Yang, H.; Hu, X.; Wu, Q.; Xiong, W.; Qin, Z.; Xie, C.; Zeng, D. *J. Hazard Mater.* **2022**, 429, 128270.

金属有机框架衍生的 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 异质结构筑及低温下

TEA 增敏研究

李盈盈, 杨玄宇*, 张永辉*

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 郑州, 450002

*Email: yonghui.zhang@zzuli.edu.cn; kfyxyymhp@163.com

摘要

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 异质结由于 La^{3+} 在 In_2O_3 晶格中析出需要更苛刻的条件, 常规的浸渍和热处理都难以获得。¹⁻² 然而, 金属和配体形成骨架化合物可以避免金属离子从异质结晶格中直接析出。本文采用 MOF 衍生合成方法合成 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 异质结, 在 450 °C 退火后得到均匀的中空 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 纳米管。此外, 进一步制备了 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 异质结作为气体传感器, 以准确监测 TEA 分子浓度。与原始 In_2O_3 和 La 掺杂 In_2O_3 ($\text{La-In}_2\text{O}_3\text{-RW}$) 样品相比, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 异质结在 120 °C 时对 50 ppm TEA 表现出最佳的传感性能 ($R_a/R_g=458.13$), 分别是原始 In_2O_3 和 $\text{La-In}_2\text{O}_3\text{-RW}$ 的 4.8 倍和 1.9 倍 (图 1a-b)。此外, 该传感器还表现出良好的高选择性和长期稳定性 (图 1c-d)。详细的结构分析表明, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 异质结电子结构的修饰、电子耗尽层的形成、酸性位点的广泛分布以及 $\text{O}_2^-(\text{ad})$ 和 $\text{O}^-(\text{ad})$ 物种的广泛分布是其对 TEA 具有优良传感性能的原因。

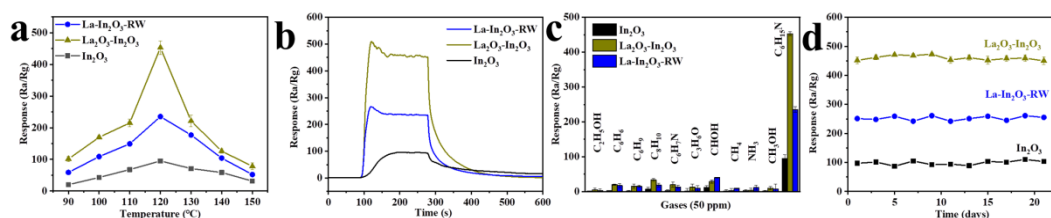


图 1 原始 In_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 和 $\text{La-In}_2\text{O}_3\text{-RW}$ 在不同温度下对 50 ppm TEA 的 (a) 传感响应, (b) 电阻变化。120 °C 时原始 In_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 和 $\text{La-In}_2\text{O}_3\text{-RW}$ 对 50 ppm TEA 的 (c) 选择性, (d) 稳定性。

关键词: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ 异质结, MOF 衍生合成, 气敏, TEA, 空心纳米管

参考文献

- [1] J.S. Jang, J.K. Kim, K. Kim, W.G. Jung, C. Lim, S. Kim, D.H. Kim, B.J. Kim, J.W. Han, W. Jung, I.D. Kim, Dopant-Driven Positive Reinforcement in Ex-Solution Process: New Strategy to Develop Highly Capable and Durable Catalytic Materials, *Advanced Materials*, **2020**, 32, 2003983.
- [2] D. Neagu, G. Tsekouras, D.N. Miller, H. Menard, J.T. Irvine, In situ growth of nanoparticles through control of non-stoichiometry, *Nature Chemistry*, **2013**, 5, 916-923.

三维结构 Ni-N-C 纳米片用于高选择性电还原 CO₂ 生成 CO

平丹, 黄思光, 易峰, 张逸飞, 吴诗德*, 方少明*
郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 郑州, 450001
*E-mail: wushide@zzuli.edu.cn

摘要

电催化还原 CO₂ 反应因反应条件温和、可控且转化效率高等优势吸引了全球科学家们的广泛关注^[1,2]。在众多还原产物中, CO 的生成仅涉及两电子和两质子转移, 受阻较少, 被认为是化学工业中最有希望的候选反应之一。但迄今为止, 大部分电催化剂在反应过程中都表现出明显的火山峰电位, 对 CO 具有高选择性的电位窗口较窄且稳定性较差, 不利于实际应用。鉴于此, 本工作以来源广泛且价格低廉的生物质壳聚糖为外限域层, 以 g-C₃N₄ 为内层, 通过“限域热解”构建得到了三维结构 Ni-N-C 纳米片电催化剂, 表现出优异的电还原 CO₂ 反应选择性和稳定性, 在-0.55 至-0.95 V vs. RHE 宽的电压范围内, FE_{CO} 均高于 90%, 并且表现出极其出色的循环稳定性(>100h)。

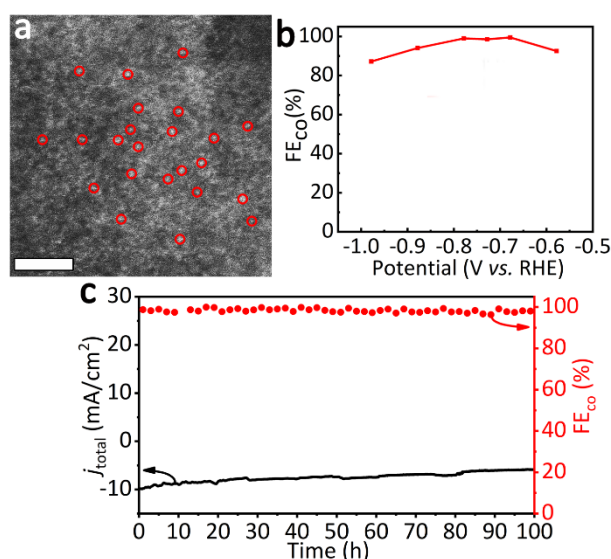


图 1 所制备催化剂的 AC-HAADF-STEM 图(a)和反应性能图(b, c)

关键词: CO₂; 电催化剂; 纳米片

参考文献

- [1] Shide Wu, Feng Yi, Dan Ping, Siguang Huang, Yifei Zhang, Lifeng Han, Shiwen Wang, Heng Wang, Xuzhao Yang, Dongjie Guo, Guoji Liu, Shaoming Fang. *Carbon*, **2022**, 196, 1-9.
- [2] Dawei Xi, Jiayi Li, Jingxiang Low, Keke Mao, Ran Long, Jiawei Li, Zehui Dai, Tianyi Shao, Yuan Zhong, Yu Li, Zibiao Li, Xian Jun Loh, Li Song, Enyi Ye, Yujie Xiong. *Advanced Materials*, **2022**, 34, 2104090.

NH₄Cl 辅助热解制备 Ni-N-C 纳米管用于电还原 CO₂ 生成 CO

吴诗德, 易峰, 平丹, 黄思光, 张逸飞, 方少明*

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 郑州, 450001

*E-mail: wushide@zzuli.edu.cn

摘要

二氧化碳(CO₂)的资源化利用是实现“碳达峰, 碳中和”的重要手段。在众多 CO₂ 转化技术当中, 电催化 CO₂ 还原反应因反应条件温和、工艺过程简单等优点, 被认为是极具应用前景的减碳技术之一, 其关键在于高效、高稳定性电催化剂的开发^[1,2]。过渡金属-氮-碳(M-N-C)材料是电还原 CO₂ 生成 CO 的有效催化剂, 针对其高温热解制备过程中活性金属原子容易聚集且氮原子流失严重, 进而使得活性位密度降低, 催化性能下降等问题, 本文提出以双氰胺(DCDA)为碳源和氮源, 以乙酰丙酮镍(Ni(acac)₂)为金属源, 以氯化铵(NH₄Cl)为第二氮源和造孔剂, 采用简单的 NH₄Cl 辅助热解-酸刻蚀的方法制备得到所需镍-氮-碳纳米管(Ni-N-CNTs)电还原 CO₂ 催化剂。在电压为-0.65 V (vs. RHE)时, CO 法拉第效率最高达 92%, 此时 CO 部分电流密度为 8 mA·cm⁻²。此外, 该催化剂还表现出良好的催化稳定性, 连续恒电位电解 12 h, 催化性能基本不变。

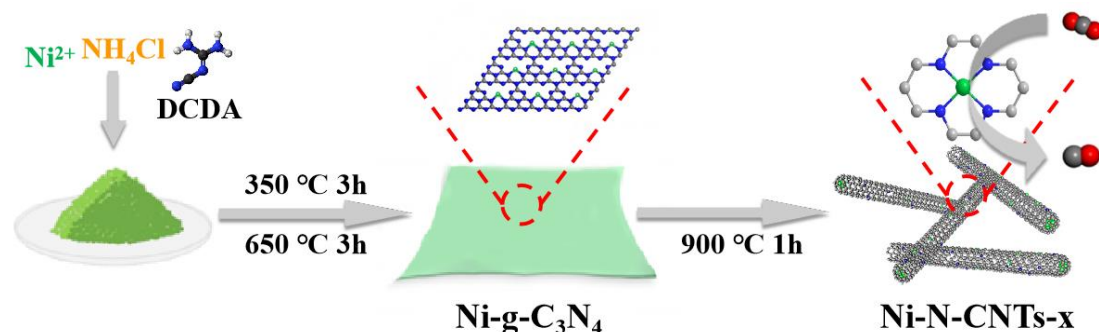


图 1 Ni-N-CNTs-x 催化剂制备流程图

关键词: CO₂; 电催化剂; 纳米管

参考文献

- [1] Shide Wu, Feng Yi, Dan Ping, Siguang Huang, Yifei Zhang, Lifeng Han, Shiwen Wang, Heng Wang, Xuzhao Yang, Dongjie Guo, Guoji Liu, Shaoming Fang. *Carbon*, **2022**, 196, 1-9.
- [2] Shide Wu, Xining Lv, Dan Ping, Guiwei Zhang, Shiwen Wang, Heng Wang, Xuzhao Yang, Dongjie Guo, Shaoming Fang. *Electrochimica Acta*, **2020**, 340, 135930.

龟背竹状 MoO₂/MoS₂/C 杂化材料可控制备及钠离子电池性能研究

姚翠杰, 刘钰恒, 弓丽华*, 巩飞龙*

郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 河南省表界面科学重点实验室, 郑州, 450001

(*Email: glh@zzuli.edu.cn, gfl@zzuli.edu.cn)

摘要

锂离子电池在新能源储能系统中应用广泛, 然而, 有限的锂资源阻碍了其进一步发展。钠资源储量丰富、价格低廉, 同时钠离子电池与锂离子电池有相似的电化学储存机制, 使得钠离子电池成为新能源电池系统的重要补充¹。钠原子直径大, 充放电过程中离子脱嵌更易引起不可逆的结构变化, 导致电池容量低且大电流下稳定性差², 亟需开发出新的电极材料来解决上述问题。MoS₂基材料因其价格低廉、储量丰富、层间距较大、较高的理论容量引起了研究者关注, 但其可逆钠离子存储的常规途径为扩散控制, 受到缓慢动力学的限制, 易导致较差的倍率性能和稳定性。本文通过控制室温下棒状 MoO₃ 与 L 半胱氨酸的表面反应以及后续梯度热处理工艺, 可控得到龟背竹状 MoO₂/MoS₂/C 杂化材料。储钠性能测试结果表明: 电流密度为 0.5 A g⁻¹ 时, 平均放电电容为 1046 mAh g⁻¹, 电流密度为 5 A g⁻¹ 时, 平均放电电容为 809 mAh g⁻¹, 且 0.5 和 5 A g⁻¹ 下循环 500 次后容量保持率均高于 95%。

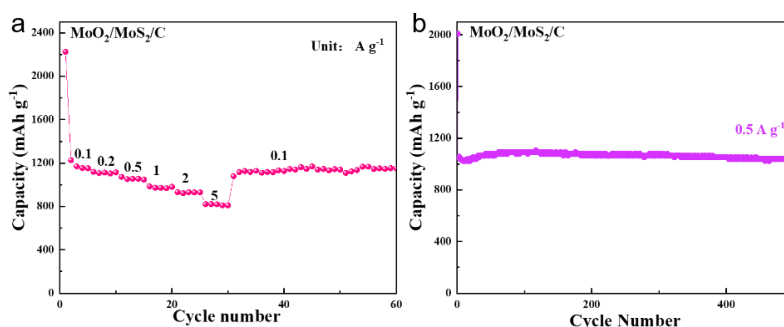


图 1 MoO₂/MoS₂/C 电极的倍率性能图 (a) 和循环性能图 (b)

关键词: MoO₂/MoS₂/C, 杂化材料, 钠离子电池

参考文献

- [1] Wu, D.; Yang, Y. G.; Zhu, P.; Zheng, X. M.; Chen, X. L.; Shi, J.; Song, F.; Gao, X. Y.; Zhang, X. A.; Ouyang, F. P.; Xiong, X.; Gao, Y. L.; Huang, H., Epitaxial growth of highly oriented metallic MoO₂@MoS₂ nanorods on C-sapphire. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (3), 1860-1866.
- [2] Huang, L. C.; Yang, Y.; Zhang, C. X.; Yu, H.; Wang, T. T.; Dong, X. T.; Li, D.; Liu, Z. L., A nanostructured MoO₂/MoS₂/MoP heterojunction electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Nanotechnology* **2020**, *31* (22).

超薄 WS₂ 纳米片锚定在 Co 基配合物表面的复合材料协同催化析氢

王芳^{1*}, 夏梁彬², 赵妮¹, 潘昆明^{2*}, 魏世忠^{2*}

¹洛阳理工学院, 洛阳, 471023; ²河南科技大学, 洛阳, 471000

*E-mail: wangfang1116@163.com; pankunming2008@haust.edu.cn

摘要

二维过渡金属硫化物 (TMDs) 已广泛应用于电催化析氢 (HER) 领域。¹ 然而单一的金属硫化物作为催化剂往往表现出导电性差、活性位点不足等缺陷, 为此本文以 WS₂ 为代表, 引入 Co 基有机框架合物 (Co-N-CN) 可以有效解决 WS₂ 在生长过程中容易团聚的问题, 并提升 WS₂ 的本征催化活性。² 液相中正负离子的静电效应可以使 WS₂ 的前驱体高度分散于 ZIF-67 (Co-based zeolite imidazole framework) 表面, 在高温热解后可获得超薄的 WS₂ 纳米片生长于 Co 基框架合物表面的 3D 复合材料 (WS₂/Co-N-CN) (图 1)。重要的是, 在高温热解的同时, 可将不饱和的 Co 硫化得到 Co₉S₈, 所具有的金属特性有利于电子向 WS₂ 的传递。WS₂/Co-N-CN 适用于全 pH (0-14) 溶液中, 并表现出优异的析氢性能和稳定性, 主要原因有: (1) WS₂ 和 Co₉S₈ 的协同作用提高了 HER 反应动力学; (2) Co-N-CN 特有的多通道的多孔结构, 缩短了电子传输路径并促进了离子扩散; (3) 超薄的 WS₂ 纳米片极大暴露了边缘活性位点。该 WS₂ 复合金属有机配合物来制备的 3D 多孔材料也可应用于其他电催化反应。

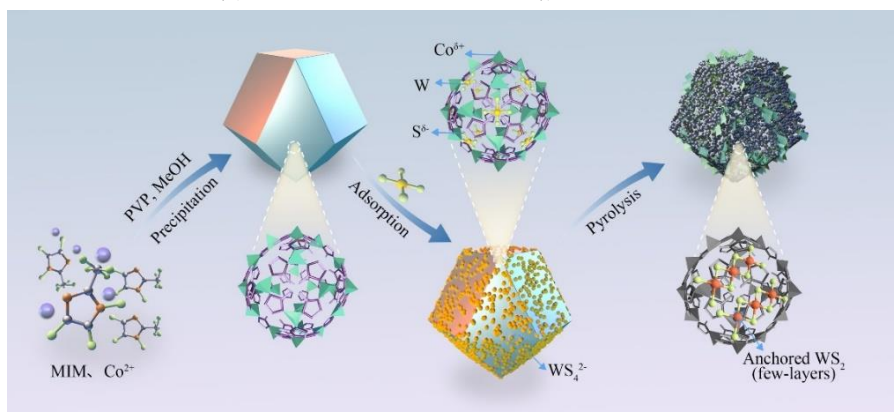


图 1 WS₂/Co-N-CN 复合材料的合成路线

关键词: WS₂, Co 基配合物, 复合材料, 电催化

参考文献

- [1] L. Lin, P. Sherrell, Y. Liu, W. Lei, S. Zhang, H. Zhang, G.G. Wallace, J. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1903870.
- [2] a) W.-T. Koo, J.-H. Cha, J.-W. Jung, S.-J. Choi, J.-S. Jang, D.-H. Kim, I.-D. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802575. b) L. Xia, K. Pan, H. Wu, F. Wang, Y. Liu, Y. Xu, Z. Dong, B. Wei, S. Wei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 22030-22040.

洗涤方法依赖的富钠普鲁士蓝合成及储钠性能研究

李永浩, 王培远*, 孙淑敏, 张永辉*

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 郑州, 450002

*Email: peiyuanwang@zzuli.edu.cn; yonghui.zhang@zzuli.edu.cn

摘要

普鲁士蓝类似物 (PBAs) 由于其开放的骨架结构可以容易地容纳 Na^+ 并使其能够快速运输, 作为钠离子电池 (SIBs) 的正极材料引起了极大的关注¹⁻²。然而在普鲁士蓝类似物 (PBAs) 的制备过程中, 用水冲洗会发生 Na^+ 损失和 Fe^{2+} 氧化, 从而影响其电化学性能。本文以抗坏血酸钠水溶液为洗涤剂制备普鲁士蓝, 可有效抑制 Na^+ 流失和 Fe^{2+} 氧化, 得到富钠普鲁士蓝类似物³ (图 1a-b)。作为 SIBs 的正极, PW-H 显示出良好的比容量、倍率容量 (0.1C 下为 140 mAh/g, 1C 下为 90 mAh/g) 和长期寿命 (0.5C 下 100 次循环后容量保持率为 83%) (图 1c-d)。

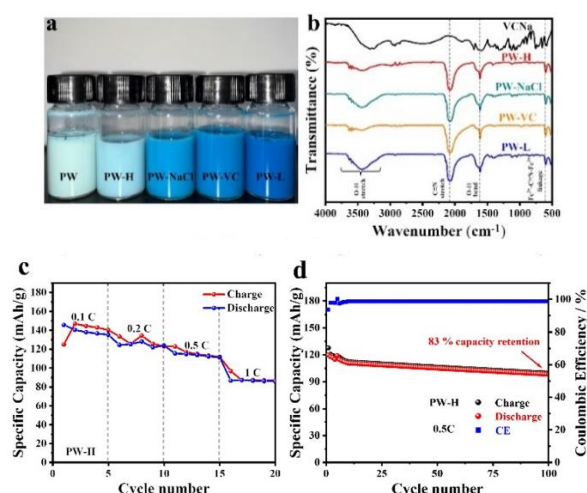


图 1 普鲁士蓝材料使用不同溶液进行洗涤后的(a)数码照片, 其中 PW 为未洗涤, PW-H 为抗坏血酸钠溶液洗涤, PW-NaCl 为氯化钠溶液洗涤, PW-VC 为抗坏血酸溶液洗涤, PW-L 为纯净水洗涤; (b) 傅里叶变换红外光谱图。PW-H 的 (c) 倍率性能, (d) 0.5 C 下的长期循环稳定性。

关键词: 普鲁士蓝, 抗坏血酸钠, 钠离子电池, 正极材料

参考文献

- [1] P. K. Nayak, L. Yang, W. Brehm and P. Adelhelm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 102-120.
- [2] X. J. Pu, H. M. Wang, D. Zhao, H. X. Yang, X. P. Ai, S. N. Cao, Z. X. Chen and Y. L. Cao, *Small*, **2019**, 15, 1805427.
- [3] Wang, P., Li, Y., Zhu, D., Gong, F., Fang, S., Zhang, Y., Sun, S., *Dalton Trans*, **2022**, 51 (25), 9622-9626.

新型抗菌纤维的改色工艺和改色后抗菌性能研究

陈继红^{1,2*}, 田振邦^{1,2*}, 毕广旭³, 黄做华^{1,2}, 王俊^{1,2}, 顾甜¹, 侯益民¹

¹河南省科学院化学研究所有限公司, 河南 郑州 450002; ²中白(沁阳市)环保设备制造
有限公司, 沁阳 454550; ³郑州天之蓝环保科技有限公司, 河南 郑州 450002

* E-mail: tianzhenbang@163.com; 493547607@qq.com;

电话: 15038168293; 18937101586

摘要

随着人们环保意识和健康意识的提高, 抗菌技术在纤维纺织市场的需求日益增长^[1]。后新冠病毒疫情时代, 抗菌材料的研究与应用更是受到了各领域的高度重视^[2,3]。预防病毒和细菌会成为人们未来生活中的常态, 这也对具有抗菌功能的纺织品提出了更高的要求^[4]。因此, 开发抗菌谱系广、效果持久、色彩多样化的新型抗菌纤维材料备受科研工作者的关注。

本项目基于课题组关于功能纤维研究的基础^[5,6], 以酸性染料、活性染料为染色剂, 在一定条件下对多胺基抗菌纤维进行改色。探索优化了改性条件, 并对改性后抗菌纤维结构、抗菌性能进行表征^[7,8]。结果表明, 最佳染色工艺为: 浴比 1: 40, pH 值 4~5, 温度 90℃, 反应时间 1h, 染料 0.5% (o.w.f.), 醋酸 1% (o.w.f.), 匀染剂 1227 0.5% (o.w.f.), 在此条件下改色后的抗菌纤维表观色深值 (K/S) 3.26-4.16, 上染率 87.15-96.68%、各项色牢度指标均达到甚至高于四级; 抗菌纤维对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、肺炎克雷伯氏菌和白色念珠菌的抗菌率分别达到 90.12%、86.15%、90.05%和 75.13%, 抗菌性能较改性前没有明显变化。色彩多样的抗菌纤维材料的开发, 将对抗菌纤维的市场推广和应用普及起到巨大的推动作用。

关键词: 抗菌纤维, 染色, 酸性染料, 活性染料

参考文献

- [1] 周乐, 王斌琦, 聂毅. 人工抗菌纤维的研究现状和发展趋势[J]. *化工学报*, 2020, 71(10): 4395-4408.
- [2] 杨涛, 靳高岭, 王永生, 靳昕怡. 抗菌功能纤维机理及研究进展[J]. *高科技纤维与应用*, 2021, 46 (05): 17-22.
- [3] 刘伟时. 抗菌纤维的发展及抗菌纺织品的应用[J]. *化纤与纺织技术*, 2011, 40(03): 22-27.
- [4] 常丽. 季磷盐改性聚丙烯腈纤维及其抗菌性能与机理研究[D]. 湖南大学, 2016.
- [5] Li Chang, Wenjie Duan, Siqi Huang, et.al. Improved antibacterial activity of hemp fibre by covalent grafting of quaternary ammonium groups[J]. *Royal Society Open Science*, 8: 201904.
- [6] Li Chang, Wenjie Duan. Preparation of polyacrylonitrile-based fibres with chelated Ag ions for antibacterial applications[J]. *Royal Society Open Science*, 7: 200324.
- [7] 赵酒泉. 阳离子染料可染改性涤纶纤维染色的研究[J]. *染料与染色*, 2011, 48(06): 23-25.
- [8] 黎小磊. 基于葫芦脲超分子作用的印染废水中酸性染料的吸附研究[D]. 武汉纺织大学, 2017.

辅料对吸入用喷雾干燥沙丁胺醇富马酸盐制剂的物理和稳定性影响

刘文举*, 张皓晴, 鲍泽华, 申艳敏, 赵培侠

河南工业大学化学化工学院, 郑州, 450001

* E-mail: wenjuliu@haut.edu.cn

摘要

作为治疗支气管哮喘的药物,沙丁胺醇(SAL)一般以肺部给药方式发挥作用,因此微粉化不仅可以增加SAL的溶解度,还是制备超细SAL及其盐微粒的主要方法¹。药物经过微粉化后大多为无定形,易转化为稳定的晶体状态,辅料的加入可以有效增加药物的稳定性²。本工作通过添加不同比例的辅料(β -环糊精、 α -乳糖),采用喷雾干燥法制备了不同药载比的沙丁胺醇富马酸盐(SAL-FUA)微粒,对微粒的吸湿性、流动性、干粉吸入性能进行了测定。结果表明,辅料 β -环糊精可以增加药物在低湿常温下的稳定性;然而以 α -乳糖为辅料时,药物微粒并不耐湿,且只有在干燥常温条件下才可以增加药物的稳定性。药物吸入性能测定实验表明,当辅料为 β -环糊精且药载比为2:1时,制剂的释放剂量达到90.56%,有效部位的沉积率达到10.35%,满足干粉吸入要求,但以 α -乳糖为辅料的制剂整体释放剂量较差,这与其在低湿度条件下易粘附于DPIs壁有关。因此辅料为 β -环糊精且药载比为2:1,更适合制备超细SAL-FUA微粒。

关键词: 沙丁胺醇; 喷雾干燥; 药物辅料

参考文献

- [1] Beck-Broichsitter M, Schweiger C, Schmehl T, et al. Characterization of novel spray-dried polymeric particles for controlled pulmonary drug delivery[J]. *Journal of Controlled Release*, **2012**, 158 (2): 329-335.
- [2] Martino P D, Magnoni F, Peregrina D V, et al. Formation, Physicochemical Characterization, and Thermodynamic Stability of the Amorphous State of Drugs and Excipients[J]. *Current Pharmaceutical Design*, **2016**, 22, 32.

ZIF-67@SiO₂ 衍生的 Co-N-C 催化剂增强糠醛加氢性能

李晓蒙, 张梦, 赵建波*

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 郑州, 450000

*E-mail: zhaojianbo@zzuli.edu.cn

摘要

糠醛是合成树脂、纤维和粘合剂等化学品的重要原料, 目前工业上主要通过铜铬催化剂催化糠醛加氢反应得到。铜铬催化剂高效稳定, 但 Cr 的毒性会造成严重的环境污染。¹ 开发高活性、高选择性、高稳定性的无铬、非贵金属催化剂尤为迫切。已有文献报道, ZIF-67 热解衍生得到的 Co-N-C 能够用于催化糠醛加氢反应, 但 Co 颗粒的团聚造成的活性位的降低以及微孔影响传质等限制了其催化性能。这里采用简便的包覆-热解法, 以二氧化硅 (SiO₂) 包覆的有机框架材料 (ZIF-67) 为原料, 通过调控 SiO₂ 的厚度和热解温度, 制备了中空核壳介孔结构 Co-N-C@mSiO₂-20-700 (SiO₂ 的厚度是 20 nm, 热解温度为 700°C)。结果表明, Co-N-C@mSiO₂-20-700 的活性、选择性和稳定性远高于直接热解 ZIF-67 得到的 Co-N-C。增强的性能与其丰富的 Co-N_x 活性位点、良好的传质扩散和 SiO₂ 壳层保护有关。本工作为制备用于糠醛高效加氢的不含铬的非贵金属催化剂提供了一种简便而有效的策略。

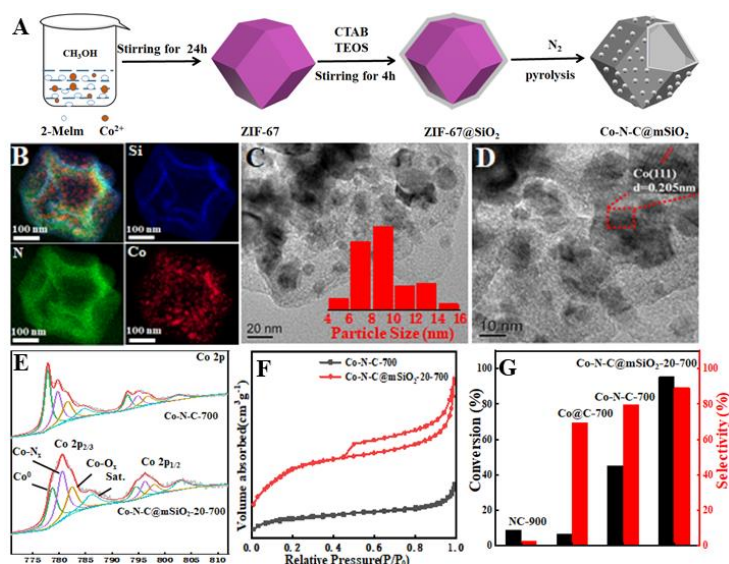


图 1 (A) Co-N-C@mSiO₂ 的合成示意图; Co-N-C@mSiO₂-20-700: (B) HAADF-STEM, (C) TEM, (D) HRTEM, (E) XPS, (F) N₂ 吸附脱附曲线, (G) 催化糠醛加氢性能

关键词: ZIF-67; Co-N-C@mSiO₂; 糠醛; 选择加氢; 糠醇

参考文献

[1] D. Liu, D. Zemlyanov, T. Wu et al., *J. Catal.*, **2013**, 299, 336-345.

酶膜反应器生产菊粉低聚果糖

刘露轲*, 王惠峰, 曹长青, 樊燕鸽, 薛宝玉, 韩南丰

河南省科学院化学研究所有限公司, 郑州, 450002

*E-mail: lukeliuhn@163.com

摘要

酶作为一种绿色高效的生物催化剂, 具有专一性强、催化效率高、反应条件温和等优点。与常规化学催化剂相比, 酶促过程更符合当今绿色高效、无污染、可持续发展的产业发展模式。酶膜反应器将酶催化反应与膜分离系统相结合, 利用酶、底物和产物的尺寸、性质差异, 在截留酶和底物的同时实现产物的选择性分离, 降低产物抑制、提高转化率的同时实现酶的重复利用^[1]。然而, 游离酶对环境敏感, 在使用过程中易失活且难以回收。通过酶固定化可以显著提高酶的稳定性和重复使用性, 大幅降低生产成本^[2]。因此, 本研究以菊粉酶解制备低聚果糖反应体系为研究对象, 利用单宁酸(TA)接枝聚电解质对大孔树脂进行改性, 分别通过静电吸附及化学共价法固定菊粉酶, 考察了接枝聚电解质、涂敷时间对固定化酶性能的影响, 选择最佳酶固定化方法。随后, 通过选取合适的纳滤膜, 截留固定化酶及未完全酶解的菊粉, 同时实现对产物分子量的调控, 将低聚果糖纯度提高至90%以上。

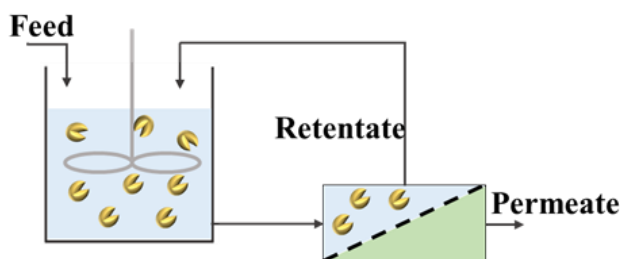


图 1: 酶膜反应器生产菊粉低聚果糖示意图

关键词: 酶固定化, 膜分离, 低聚果糖

参考文献

- [1] JOCHEMS P, SATYAWALI Y, DIELS L, DEJONGHE W. Enzyme immobilization on/in polymeric membranes: status, challenges and perspectives in biocatalytic membrane reactors (BMRs)[J]. *Green Chemistry*, **2011**, 13(7): 1609-1623.
- [2] SHELDON R A and VAN PELT S. Enzyme immobilisation in biocatalysis: why, what and how[J]. *Chem Soc Rev*, **2013**, 42(15): 6223-6235.

菊芋全粉的醚化及应用研究

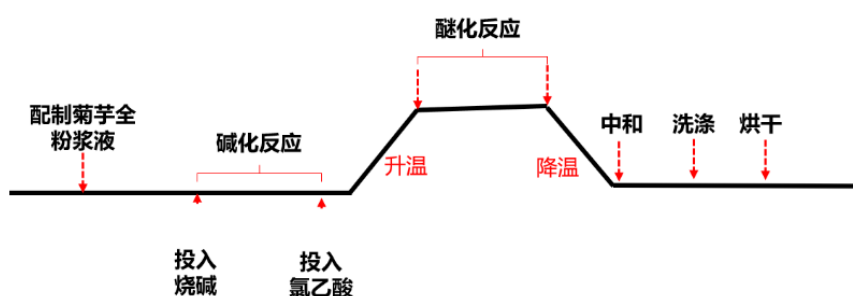
曹长青*, 王惠峰, 刘露轲, 樊燕鸽, 赵俊宏, 薛宝玉, 韩南丰

河南省科学院化学研究所有限公司, 郑州, 450002

*E-mail: changqing311@163.com

摘要

菊芋, 俗称洋姜, 菊科向日葵属, 是不可多得的生态型生物资源, 具有较高的研究价值^[1-4]。目前, 国内对菊芋资源的利用不够重视, 市场仅存在少量的菊芋初级加工产品 (大多仅利用块茎腌制酱菜), 而由菊芋衍生出的高端加工产品尚不多见, 对于菊芋改性类产品的开发, 国内几乎是空白, 因此高附加值的菊芋高端产品开发很有必要。本研究以菊芋全粉为原料, 突破传统干法/半干法或水媒法等工艺缺陷, 采用新溶剂法^[5]制备不同取代度的羧甲基菊芋全粉, 对不同取代度 (DS_t) 的羧甲基菊芋全粉螯合金属离子的能力进行研究。实验结果表明, 当理论取代度在 0.1~1.3 范围内 ($0.1 \leq DS_t \leq 1.3$) 时, 羧甲基菊芋全粉对金属离子的螯合效果呈现先增加后缓慢下降的趋势。该研究内容为菊芋改性类产品在食品及其他工业领域的广泛应用提供数据参考。



图一: 合成工艺路线

关键词: 菊芋, 醚化反应, 金属离子螯合剂

参考文献

- [1] 满丽莉, 向殿军, 牛墨, 等. 菊芋的功能及其在食品中的应用[J]. *畜牧与饲料科学*, 2014, 35(5): 3.
- [2] 谭秀环, 张文英, 王腾, 史海慧, 王严超. 菊芋在食品中的应用研究进展[J]. *粮食问题研究*, 2019 (06): 31-34.
- [3] 周立坤, 葛庆峰, 滕厚开. 能源植物菊芋制备生物基化合物研究进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(07): 2612-2623. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2019-1611.
- [4] 王腾, 张勇, 徐静, 等. 菊芋全粉生产工艺研究进展[J]. *江西饲料*, 2019 (5): 3.
- [5] 张言献. 离子液体中羧甲基淀粉和羟丙基淀粉的合成与性能研究[D]. 河南工业大学, 2011.

苯甲酸二甘醇酯复合材料的性能研究

任梦倩, 鲁郑全*, 王勇, 徐燕峰, 李华, 付长亮

郑州工程技术学院

*E-mail: lzq450002@qq.com

摘要

苯甲酸二甘醇酯 (DEDB) 是一种绿色环保增塑剂^[1], 毒性低, 市场应用潜力很大。但作为增塑剂使用时, 由于凝固点太高, 约 26°C 左右。在冬季使用时凝固成固体, 造成使用不方便, 应用受到限制^[2]。邻苯二甲酸二丁酯(DBP)凝固点在-35°C左右。本研究与苯甲酸二甘醇酯(DEDB)以不同比例复合配比进行实验。旨在降低常温下 DEDB 的凝固点, 使之在常温下也可使用的目的。本研究实验配比方案, DEDB:DBP=16:4、12:8、10:10、8:12、4:16 (mL)。通过步冷曲线法测试纯 DEDB 及混合后不同比例下的凝固点, 绘制出步冷曲线及相图, 探究它们的结晶行为, 运用红外图谱, 判定他们的共混体系为物理共混, 并分析其理化性质。

用步冷曲线法确定了苯甲酸二甘醇酯(DEDB)的凝固点为 26°C。最终探究出能降低苯甲酸二甘醇酯凝固点最合适的比例为 DEDB:DBP=8:12, 4:16(mL), 降低后的凝固点分别为-10.12°C, -19.27°C。论证了运用邻苯二甲酸二丁酯(DBP)简单复合配比可大幅降低苯甲酸二甘醇酯(DEDB)的凝固点。

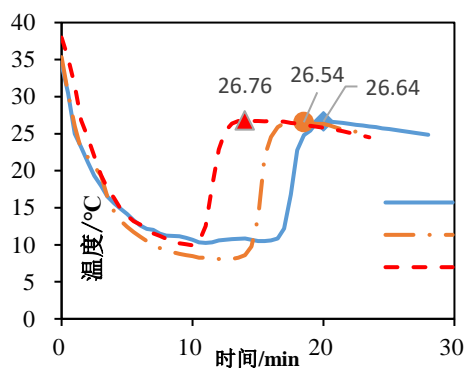


图 1 DEDB 的凝固点

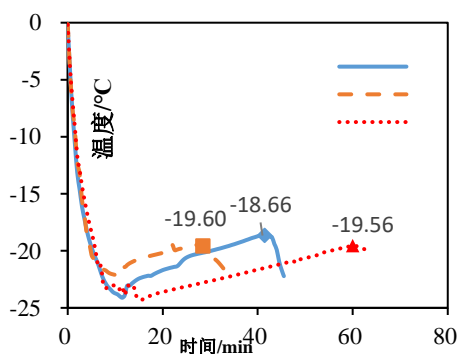


图 2 DEDB:DBP=4:16(mL)的凝固点

关键词: 苯甲酸二甘醇酯, 复合材料, 增塑剂, 凝固点, 步冷曲线

参考文献

- [1] 王正平, 张含平. 新型增塑剂二甘醇二苯甲酸酯的合成[J]. *应用科技*, 2004, (9): 53-55.
- [2] 蒋平平, 张书源, 冷炎, 等. 催化合成环保增塑剂的研究及其应用进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(5): 953-964.

柠檬酸三乙酯绿色增塑剂的改性和性能研究

何显, 王勇, 李华, 裴东旭, 付长亮, 鲁郑全*

郑州工程技术学院

*Email: lzq450002@qq.com

摘要

聚乳酸^[1]做为新型的可生物降解高分子材料被广泛应用于各个行业,但由于聚乳酸的脆性大、耐热性不佳以及不易制膜,所以使用聚乳酸必须需要加入增塑剂进行改性^[2]。因此寻找安全稳定的增塑剂是目前研究的重点。柠檬酸三乙酯是一种胶黏剂和密封剂的增塑剂,其溶解能力强与许多树脂有良好的相容性,用它增塑的制品有良好的耐油性、耐光性和抗霉性。二乙烯酮易燃、易爆,其蒸气具有催泪性,能使人中毒。由于其分子结构中含有两个双键,使其具有高度的不饱和性,化学性质极为活泼。可与醇、胺、卤素、醛、酮、酸等发生加成、分解、硝化、聚合等反应,生成多种精细化工中间体。

以柠檬酸三乙酯为原料,通过与二乙烯酮的反应^[3]可以消除活泼羟基,得到稳定的乙酰乙酰柠檬酸三乙酯——一种绿色增塑剂。通过利用不同的催化剂(浓H₂SO₄、三乙胺、甲醇钠)催化反应体系发现,柠檬酸三乙酯与二乙烯酮反应时,催化剂选择为三乙胺,且按相对于二乙烯酮的用量为0.2%-0.5%(v/v)时催化效果最高,为93.26%。并对乙酰乙酰柠檬酸三乙酯的增塑性能做进一步研究。

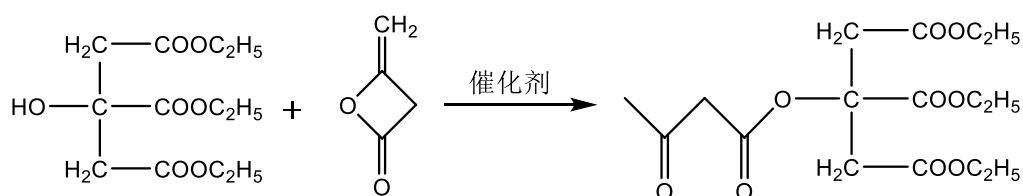


图1 柠檬酸三乙酯与二乙烯酮的反应

关键词: 聚乳酸, 增塑剂, 柠檬酸三乙酯, 二乙烯酮

参考文献

- [1] 孙永利, 邓林, 肖晓明, 等. 聚乳酸的合成及催化剂研究进展[J]. *化学工业与工程* **2016**, 33(6): 19-25.
- [2] Jiménez-Bonilla P, Salas-Arias J, Esquivel M, et al. Optimization of microwave-assisted and conventional heating comparative synthesis of poly (lactic acid) by direct melt polycondensation from agroindustrial banana (*Musa AAA Cavendish*) and pineapple (*Ananas comosus*) fermented wastes[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, **2014**, 22(3) : 393-397.
- [3] 姚俊生, 丁扬, 石春明. 双乙烯酮法合成乙酰丁内酯的研究[J]. *精细与专用化学品*, **2012**, 20(02): 13-16.

四氢邻苯二甲酸二丁酯绿色增塑剂的合成与性能研究

赵迪, 王勇, 李华, 景龙, 付长亮, 鲁郑全*

郑州工程技术学院

*Email: lzq450002@qq.com

摘要

聚氯乙烯 (PVC) 是世界上产量巨大的通用塑料, 具有良好的耐冲击性、耐腐蚀性、耐磨性、及加工成本低等优点, 在工业制品、日用品、农业、建筑材料、医疗器械、电子器件等方面均有广泛应用¹。目前使用聚氯乙烯 (PVC) 最广泛使用的增塑剂是邻苯二甲酸酯类增塑剂, 约占整个增塑剂总量的 80%以上²。邻苯二甲酸酯类增塑剂具有相容性好、塑化效率高、价格低廉等优点, 但是近年来越来越多的研究发现其对人体健康和环境具有安全隐患, 还有一定的致癌风险³, 因此, 绿色环保型增塑剂的研究及开发受到学术界及工业企业的重点关注重视, 绿色环保型增塑剂的研究非常活跃。

我们小组以四氢酸酐为原料, 通过酯化、环氧两步反应, 合成目标产物为环氧环己烷二羧酸二丁酯的物质。对于酯化反应, 利用正交实验探究各因素对酯化率的影响, 最佳反应条件为四氢邻苯二甲酸二丁酯的最佳制备条件是 $n(\text{正丁醇}): n(\text{四氢苯酐})=3:1$, 在浓硫酸的催化下 160°C 反应 2h 可得到产率为 95% 的产物。对于环氧反应, 采用单因素实验探究了反应温度、反应时间、原料配比、催化剂用量对产率的影响, 最佳反应条件为原料配比 $n(\text{四氢邻苯二甲酸二丁酯}): n(\text{甲酸})=1:1$, 反应温度在 70°C , 反应时间为 3h, 催化剂的量为四氢邻苯二甲酸二丁酯质量的 44% 下反应, 可得到产率为 96% 的产物。此增塑剂合成工艺简单, 反应条件温和, 并且由于此增塑剂含有环氧基团且不含苯环结构, 是一种公认的多功能绿色的增塑剂。

关键词: 增塑剂, 四氢苯酐, 环氧环己烷二羧酸酯

参考文献

- [1] 高中峰. PVC 改性和加工应用工艺研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(06): 150-153.
- [2] 韩利锋. 不同增塑剂增塑 PVC 性能对比及耐迁移抗菌 PVC 材料制备[D]. 北京化工大学. 2022, 000817.
- [3] B elinda Crobeddu. Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) increases proliferation of epithelial breast cancer cells through progesterone receptor dysregulation[J]. *Environmental Research*, 2019, 173.

G 环境化学

Monitoring thiophenols in environmental water samples

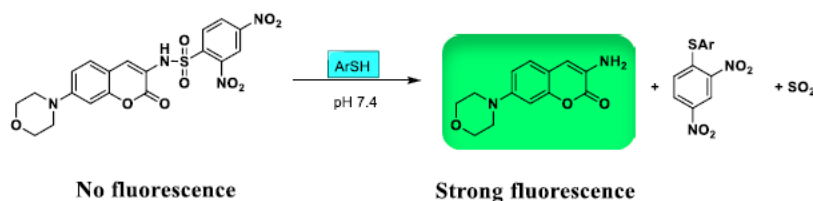
Zhenxing Zhang, Junyan Ma*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Anyang Normal University, Anyang 455000, P. R. China

*E-mail: zzx1982@pku.edu.cn

Abstract

Thiophenol, which is a highly toxic sulfhydryl compound widely used in chemical industry, is an environmental pollutant that threatens human health significantly^{1,2}. It is of great importance to detect highly toxic thiophenols in both environmental and biological system. Thus, the need to develop rapid response, selective and sensitive probes is urgent. In this study, a novel probe was presented for the detection of thiophenols based on an intramolecular charge transfer (ICT) mechanism. This probe exhibits rapid response, broad pH adaptation ($2 \leq 10$), highly selectivity, a large Stokes shift (131 nm) and 40-fold enhancement in fluorescence. Besides, this probe showed low toxicity towards human cell HEK293 and could be applied to detect thiophenol both in living cells, zebrafish and environmental water samples with good recovery (over 94%). All the results indicated that this probe could be a promising sensor for applications for thiophenol derivatives detection in both environmental and biological sciences.



Reference

- [1] Luo, X., Wang, R., Lv, C., Chen, G., You, J., Yu, F., 2019. Detection of selenocysteine with a ratiometric near-infrared fluorescent probe in cells and in mice thyroid diseases model. *Anal. Chem.* 92, 1589–1597.
- [2] Zou, Y., Li, M., Xing, Y., Duan, T., Zhou, X., Yu, F., 2019. Bioimaging of glutathione with a two-photon fluorescent probe and its potential application for surgery guide in laryngeal cancer. *ACS Sens.* 5, 242–249.

APTES 接枝改性褐煤对水中 Cu^{2+} 的吸附研究

魏孝荣, 常志显, 种瑞峰, 祁志冲, 李德亮*

河南大学 化学化工学院, 开封, 475400

*E-mail: lideliang@henu.edu.cn

摘要

随着工业的快速发展, 国内外水体重金属 Cu^{2+} 污染严重,¹ 人体中铜含量超出一定值会对身体造成很大的伤害, 引发相关的疾病。² 在处理重金属污染的修复技术中吸附法具有操作简便、快速、修复效果好等优点。³ 褐煤表面有发达的孔隙结构、丰富的含氧官能团和吸附活性基团, 是一种潜在开发的吸附剂。为提高褐煤的吸附能力, 对褐煤进行氧化、接枝氨基改性。通过波姆滴定法测定氧化后褐煤中含氧官能团含量, 在氧化剂过氧化氢浓度为 6%, 氧煤比 9: 1, 55 °C 氧化 3 h 的反应条件下得到的氧化褐煤的含氧官能团量最高。为增加褐煤表面有效吸附金属离子的官能团含量, 进一步对氧化褐煤进行接枝改性, 以乙醇为溶剂, 将氨基硅烷偶联剂与氧化后褐煤混合, 60 °C 下反应 6 h, 将氨基接枝到褐煤表面。对改性褐煤分别进行 SEM、BET 和 FT-IR 表征, 并以改性褐煤为吸附剂, 研究了其对水中 Cu^{2+} 的吸附行为, 探讨了吸附时间、溶液的 pH、 Cu^{2+} 初始浓度值和温度对吸附量的影响。吸附过程拟合数据显示, EDTA 改性褐煤对 Cu^{2+} 的吸附过程符合准二级动力学, 吸附等温线可用 Langmuir 模型描述。

关键词: 过氧化氢, 褐煤, 氨基硅烷偶联剂, 吸附

参考文献

- [1] Yao, G.-Y.; Zhang, X.-Y.; Sun, Z.-M. J. Polym. High adsorption selectivity of zeolite X in the binary ionic system of Cu(II) and Zn(II)[J]. *Sci.* **2019**, 26, 1197–1207.
- [2] Praneeth, S.; Zameer, A.; Zhang, N.; Dubey, B.-K.; Sarmah, A.-K. Biochar admixture cement mortar fines for adsorptive removal of heavy metals in single and multimetal solution: Insights into the sorption mechanisms and environmental significance. *Sci. Total Environ.*, **2022**, 839, 155992.
- [3] Jellali, S.; Azzaz, A.-A.; Jeguirim, M.; Hamdi, H.; Mlayah, A. Use of Lignite as a Low-Cost Material for Cadmium and Copper Removal from Aqueous Solutions: Assessment of Adsorption Characteristics and Exploration of Involved Mechanisms. *Water*, **2021**, 13, 16.

EDTA 改性褐煤吸附水中 Ni²⁺ 的研究

魏孝荣, 常志显, 种瑞峰, 祁志冲, 李德亮*

河南大学 化学化工学院, 开封, 475400

*E-mail: lideliang@henu.edu.cn

摘要

¹ 镍主要以二价离子的形式存在于废水中, 其在污水中不能被生物降解, 吸附法是处理 Ni²⁺ 污染的首选方法之一。² 褐煤表面具有丰富的孔隙结构和含氧官能团, 同时由于其储量丰富, 成本低廉, 在废水处理中的应用前景十分广阔。³ 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 是一种优良的螯合配体, 具有良好的螯合作用, 在重金属离子的去除中有较多应用。本文以 EDTA 为改性剂, 在超声波辅助下对褐煤改性以提高其吸附性能, 在温度为 298 K, EDTA 浓度为 0.3000 mol/L, 超声功率为 40 KHZ 条件下超声两小时制备的改性褐煤吸附效果最好。对改性后的褐煤进行 SEM、BET 和 FT-IR 表征, 结果表明 EDTA 改性后褐煤孔隙更加丰富, 酸性官能团含量明显增加, 吸附位点增多。研究了 EDTA 改性褐煤对水中 Ni²⁺ 的吸附行为, 探讨了吸附时间、溶液的 pH、初始浓度值和温度对吸附量的影响。吸附过程拟合数据显示, EDTA 改性褐煤对 Ni²⁺ 的吸附过程符合准二级动力学, 吸附等温线可用 Langmuir 模型描述。

关键词: 褐煤, EDTA, 吸附

参考文献

- [1] Rahim, S.S.; Chelsea, B.; Mohamed Gamal, E.D.; Junboum, P. High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms. *Chem*, **2021**, 264, 128455.
- [2] Jellali, S.; Azzaz, A.A.; Jeguirim, M.; Hamdi, H.; Mlayah, A. Use of Lignite as a Low-Cost Material for Cadmium and Copper Removal from Aqueous Solutions: Assessment of Adsorption Characteristics and Exploration of Involved Mechanisms. *Water* **2021**, 13, 16.
- [3] Ni, S-J.; Ge, Q.; Yu, H-T.; Zhang, L.; Wu, W-J.; Song, C-Mi.; Huang, K. EDTA Modified Hollow Microporous Organic Nanospheres for Enhancing Adsorption of Metal Ions. *ChemistrySelect*, **2022**, 7, 9.

TiO₂ 光催化界面上水分子吸附的原位红外研究

魏彤, 范智勇*

河南工业大学化学化工学院, 郑州, 450001

* E-mail: fzy2021129@haut.edu.cn

摘要

在 TiO₂ 光催化降解污染物领域, 水分子在催化界面上的吸附是产生氧化活性物种的关键步骤, 我们研究了水分子在 {001}-TiO₂ 晶面上的吸附动力学过程。首先研究了游离水分子在 {001}-TiO₂ 表面上吸附解离的过程, 发现了游离态的羟基吸附于 TiO₂ 光催化界面上的步骤, 这些羟基可在光催化过程中转化为羟基自由基, 参与光催化降解过程。^[1]除此之外, 更多的水分子在 TiO₂ 光催化界面上以氢键的形式逐渐发生缔合作用, 堆积在催化剂表面, 并降低了水分子的能级。但是, 在形成缔合氢键以后, 水分子的弯曲振动能级升高。这是由于形成了交联的缔合水分子后, 整个水分子的刚性增大, 导致水分子的面内弯曲振动能级变高。

[2]

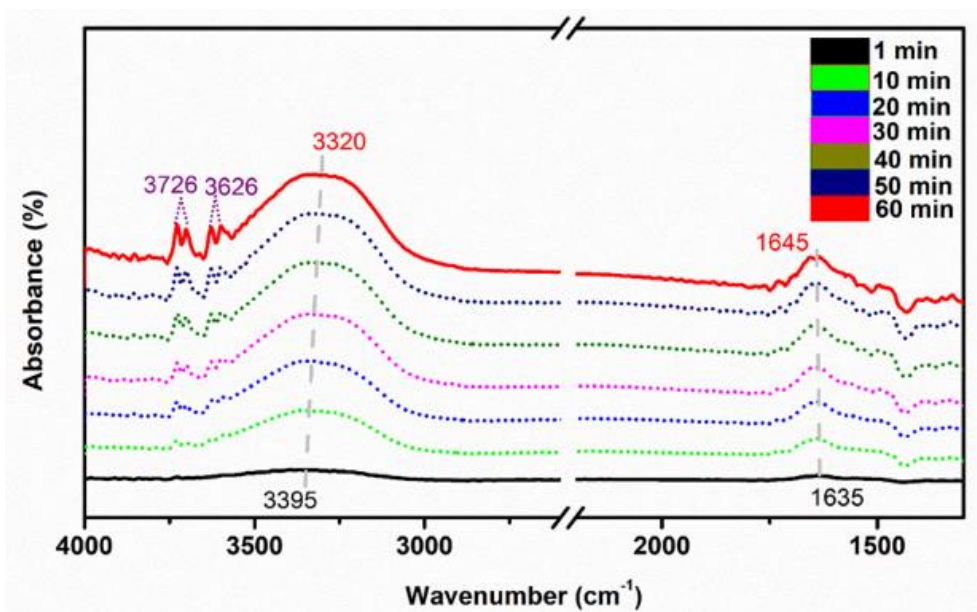


图 1 水分子在 {001}-TiO₂ 表面上的动力学原位红外吸收光谱

关键词: TiO₂ 光催化, 水分子吸附, 原位红外

参考文献

- [1] Chen H.; Nanayakkara C. E.; Grassian V. H. *Chemical Reviews*, **2012**, 112, 5919.
[2] Yilmaz N.; Mizukami M.; Kurihara K. *Langmuir*, **2007**, 23, 6070.

Zn-Cu-Ni 复合金属硅酸盐非均相催化臭氧氧化去除水中环丙沙星

郭榕^{1,2}, 刘玥², 王俊^{1*}, 田振邦¹, 黄做华¹

¹河南省科学院化学研究所有限公司, 河南 郑州, 450000; ²中原工学院 能源与环境学院, 河南 郑州, 451191

*E-mail: 13526690978@163.com

摘要

近些年来, 随着国民经济及科学技术的快速发展, 作为饮用水水源的地下水和地表水受到许多种微量有机物的污染和威胁。值得大家更加关注的是, 在水环境中特别是饮用水水源中, 发现大量的新型微量污染物——药品和个人护理品 (Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs), 其主要包括抗生素、油脂调节剂、抗糖尿病药物、降血脂药、洗涤剂、沐浴露、化妆品等^[1]。我国人口众多, 畜牧业发达, 使得 PPCPs 的生产和消费总量位于世界前列, 对于生态环境的稳定以及人体的健康存在巨大的潜在隐患。近年来, PPCPs 这类新型污染物已经成为国际上研究学者关注的热点之一。

基于医疗水平的高速发展, 大量的抗生素被用于人类和家畜的疾病治疗, 从而导致水体、土壤以及地下水等环境污染。其中, 氟喹诺酮类(Fluoroquinolones, FQs)抗生素——环丙沙星 (CIP) 具有优秀的杀菌能力, 并且毒副作用小, 是最常用的抗生素之一^[2]。

非均相催化臭氧氧化技术作为高级氧化技术 (AOPs) 新形式的一种, 能很好的去除水体中人工合成的抗生素类难降解有机物。本文采用沉淀法, 以硝酸锌、硝酸铜、硝酸镍、九水硅酸钠及氢氧化钠为原料, 制备了复合 Zn-Cu-Ni 硅酸盐催化剂, 利用扫描电镜、X 射线电子能谱分析 (XPS)、傅里叶红外、x射线衍射分析 (XRD) 等手段对所制得的催化剂进行了表征。并采用非均相催化臭氧氧化技术对水中的环丙沙星进行去除研究, 考察了在不同反应条件下 (pH、催化剂投加量、环丙沙星初始浓度、臭氧投加量、及阴阳离子) 对环丙沙星的去除效果。结果显示: 当 pH 为 8、催化剂投加量为 500mg/L、臭氧投加为 1.5mg/L、环丙沙星初始浓度为 3.0mg/L 时, 反应 15min, 环丙沙星的去除率约为 84.7%、TOC 的去除率 40.6%。随着反应体系 pH 的升高, 环丙沙星的去除率有提升的趋势, 但随着反应体系的碱度增加, 或水体中碳酸根、碳酸氢根离子浓度增加, 会明显抑制环丙沙星的降解。一定浓度的腐殖酸会促进环丙沙星的降解, 但随着腐殖酸浓

度的升高，会对环丙沙星的降解存在一定程度的抑制作用。

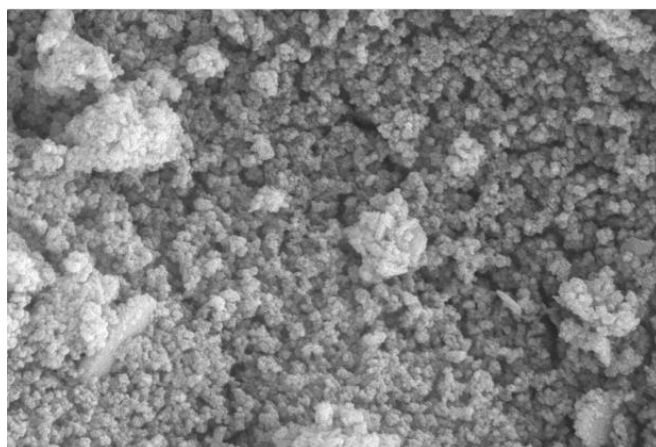


图 1. Zn-Cu-Ni 硅酸盐催化剂的 SEM 图

关键词：新型污染物，催化臭氧氧化，抗生素，环丙沙星

参考文献

- [1] Chen W, Xu J, Lu S, et al. Fates and transport of PPCPs in soil receiving reclaimed water irrigation [J]. *Chemosphere*, **2013**, 93(10):2621-2630.
- [2] RIAZ L, MAHMOOD T, KHALID A, et al. Fluoroquinolones (FQs) in the environment: A review on their abundance, sorption and toxicity in soil [J]. *Chemosphere*, **2018**, 191: 704-720.

微孔活性炭纤维的制备和硫化氢吸附性能研究

赵可江, 黄伟庆, 黄做华, 王俊, 崔俊峰, 贾俊俊, 段文杰

河南省科学院化学研究所有限公司, 郑州, 450002

*Email: 18203696695@163.com

摘要

过量硫化氢排放对人体健康和生产生活主要危害如下:(1)硫化氢是一种弱酸性、高度刺激的气体,具有强烈的臭鸡蛋气味,是恶臭气体的主要组成成分。(2)剧毒性。我国对环境大气、车间空气及工业废气中硫化氢浓度有严格规定,居民区环境大气中硫化氢的最高浓度不得超过 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$,车间工作地点空气中硫化氢最高浓度不得超过 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 。(3)气体中硫化氢的存在会引起设备和管路腐蚀、催化剂中毒。(4)对酸雨形成贡献。微孔类材料对硫化氢气体具有吸附和氧化作用¹,且微孔氧化产物主要为硫酸,易于再生和循环使用。本研究以腈纶为原料,按照预处理-碳化-活化制备活性炭纤维,通过穿透吸附测试其硫化氢气体吸附性能。结果表明,所制备碳纤维比表面积 $1300\text{-}1600\text{m}^2/\text{g}$,孔径 0.58nm ;穿透吸附容量 $90.50\text{mg}/\text{g}$;通过湿法-干法再生,循环吸附5次, $q/q_0=0.82\text{-}0.95$ 。该研究对微孔类纤维状吸附材料的进一步开发研究提供了基础数据。

关键词: 微孔, 碳纤维, 吸附, 硫化氢, 再生

参考文献

[1] Chen Q-J; Wang Z, Long D-H, Liu X-J, Zhan L, Liang X-Y, Qiao W-N, Ling L-C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 3152-3159.

金属螯合态阴离子交换纤维对氨气的吸附研究

黄伟庆, 崔俊峰, 赵可江, 黄做华, 王俊, 贾俊俊
河南省科学院化学研究所有限公司, 郑州, 450002
*Email: 18538259700@163.com

摘要

氨是一种重要化工原料, 被广泛应用于化工、轻工、化肥、制药、冶金、合成纤维等领域。但氨的无序、大量排放, 结合其本身的刺激、腐蚀、碱性特性, 对人类的健康构成威胁、生产设备耐久性的危害、雾霾天气形成具有一定贡献¹。吸附法具有设备简单、操作简便的优点。本研究以腈纶为原料制备多胺基阴离子交换纤维, 采用吸附法以 CuCl_2 、 NiCl_2 、 MnCl_2 、 CaCl_2 进行螯合态转换, 通过静态吸附测试其氨气吸附性能。结果表明, 室温条件 $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 体系氨气吸附容量 $\text{PAN-N} < \text{Ca} < \text{Mn} < \text{Ni} < \text{Cu}$, 其中 Cu 螯合态吸附容量最大, 达到 145mg/g 。采用湿法再生, 循环吸附 5 次, Cu 螯合态吸附剂 $q/q_0=0.96-1.0$ 。通过 FT-IR、XPS、元素分析、SEM 对 Cu 螯合态吸附机理进行研究, 其中物理吸附态氨占 22%, 化学吸附态氨占 78%。该研究对纤维状氨气吸附材料的开发和实际应用具有重要意义。

关键词: 金属, 螯合, 阴离子交换纤维, 氨气, 吸附, 再生

参考文献

[1] Bai Z; Winiwarer W; Klimont Z; Velthof G, Misselbrook T; Zhao Z-P; Jin X-P; Oenema O; Hu C-S; Ma L. *Environmental Science & Technology*. 2019, 53:10542-10544.

市政污水中微塑料来源及其对环境的影响分析

张京京^{1,2}, 王俊^{1*}, 龚为进², 田振邦¹, 黄做华¹

¹河南省科学院化学研究所有限公司, 郑州, 450002; ²中原工学院 能源与环境学院, 郑州, 451191

*E-mail: 13526690978@163.com

摘要

随着塑料制品对环境影响的日益加剧, 微塑料 (<5mm)^[1]这种新兴的持久性有机污染物, 近年来已引起广泛关注。微塑料已被证实存在于各种环境介质中, 如海洋、湖泊、土壤、污水、污泥, 甚至极地地区的冰川中。尽管现有的市政污水处理工艺可以去除污水中大部分的微塑料, 但由于市政污水排放量极大, 市政污水排放仍被认为是微塑料进入水环境的重要途径之一^[2, 3]。市政污水中微塑料主要来源于人们的日常生活活动及工业生产, 如个人护理产品中添加的微塑料, 化纤衣物洗涤脱落的微纤维, 汽车轮胎的磨损^[4]以及工业生产中产生的微塑料等。微塑料比表面积大, 易吸附有毒有害物质, 易被水生生物误食, 一方面使生物产生假性的饱腹感, 另一方面吸附的有毒有害物质在生物体内解吸, 对其产生化学毒害作用。另外, 污水处理厂去除的微塑料大部分残留于污泥中, 并有可能通过资源化利用等途径进入土壤环境^[5], 对生态环境造成潜在的威胁。追溯市政污水中微塑料的来源, 探究微塑料对生态环境的影响, 可为微塑料污染防治及市政污水处理工艺优化提供参考。

关键词: 市政污水; 微塑料; 污染防治; 环境影响

参考文献

- [1] Arthur C, Baker J, Bamford H, et al. Summary of the international research workshop on the occurrence, effects, and fate of microplastic marine debris [M]. *NOAA Technical Memorandum*, **2009**.
- [2] Mason S A, Garneau D, Sutton R, et al. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent [J]. *Environ Pollut*, **2016**, 218: 1045-1054.
- [3] Ruffell H, Pantos O, Northcott G, et al. Wastewater treatment plant effluents in New Zealand are a significant source of microplastics to the environment [J]. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, **2021**: 1-17.
- [4] Carr S A, Liu J, Tesoro A G. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants [J]. *Water Res*, **2016**, 91(Mar.15): 174-182.
- [5] Bayo J, Olmos S, López-Castellanos J, et al. Microplastics and microfibers in the sludge of a municipal wastewater treatment plant [J]. *International Journal of Sustainable Development and Planning*, **2016**, 11(5): 812-821.

构建 S-型 BiOBr/Zn₂In₂S₅ 异质结用于吸附-光催化协同降解四环素

董淑英*, 杜翠伟, 禹崇菲, 李怡帆, 孙剑辉*

河南师范大学环境学院, 新乡, 453007

*Email: dongsy@htu.edu.cn, 13839079621; sunjhhj@163.com, 13937305268

摘要

本文构建了一种 S-型自组装 BiOBr/Zn₂In₂S₅ (BZS) 纳米花异质结构, 通过形成内电场来促进吸附和光催化的协同作用。结果表明, 7% wt% 的 BiOBr/Zn₂In₂S₅ (BZS-7) 对四环素(TC)的吸附量最高, 约为 34.85 mg·g⁻¹, 符合准二级和 Langmuir 等温线模型。在可见光条件下照射 40 min 后, BZS-7 的吸附-光催化协同降解率可达到 97.52%, 是纯 Zn₂In₂S₅ 的 1.34 倍。BZS-7 在模拟海水和连续流反应器中对 TC 的降解也表现出良好的吸附-光催化协同效果, 去除效率分别为 81.11%和 34.35%。其性能的提升主要是因为引入 BiOBr 后, 其独特的结构、形貌和高的比表面积可有效提升性能。此外, 通过对 TC 降解过程中副产物的抑菌活性和生态毒性进行评价, 得到降解过程中 TC 中间体的急性和慢性毒性均有所降低。因此, 该 S-型异质结光催化剂的协同作用为实际废水修复提供了研究基础。

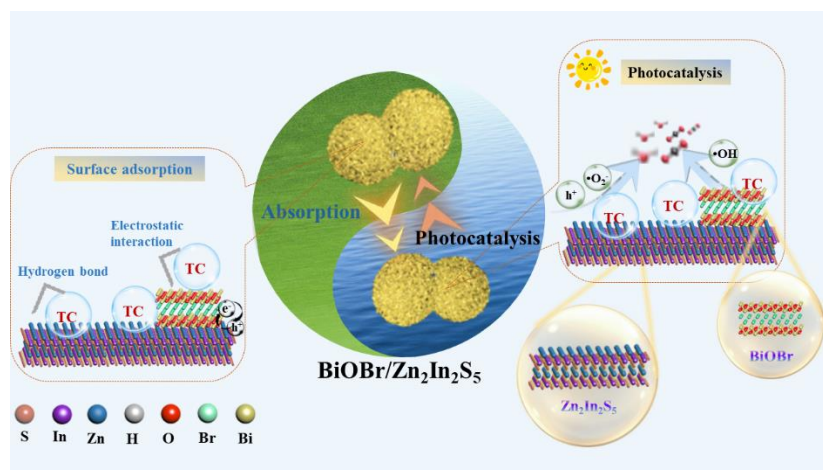


图 1 BiOBr/Zn₂In₂S₅ 吸附-光催化降解图

关键词: S-型异质结; 吸附-光催化协同作用; 生物毒性和生态毒性评价

参考文献

- [1] H. Wang, Y. Sun, Y. Wu, W. et al, *Appl. Cataly. B-Environ.* **2019**, 245, 290-301.
- [2] W. Fang, J. Liu, Y. Zhang, X. et al, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 530, 147241.
- [3] S. Gong, X. Teng, Y. Niu, et al, *Appl. Cataly. B-Environ.* **2021**, 298120521.

冷辅助固相微萃取装置的设计及其在环境分析中的应用

李慧敏¹, 徐生瑞^{1*}, 王苗苗¹, 冯素玲¹, 樊静^{2*}

¹河南师范大学 化学化工学院, 新乡, 453007

²河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

*E-mail: xushengrui@126.com; fanjing@htu.edu.cn

摘要

复杂基质环境样品分析中的绿色样品前处理技术研究一直是分析工作者的研究热点之一。土壤、食品中有机污染物分析过程中常规样品前处理技术普遍存在步骤繁琐、溶剂用量大、易造成二次污染等问题, 迫切需要研究高效、快速的无溶剂绿色样品前处理技术。虽然顶空固相微萃取技术(HS-SPME)可以实现样品中挥发性有机物的无溶剂萃取分析, 但是对于复杂基质样品的萃取难以达到满意结果。冷辅助固相微萃取技术(CA-SPME)可同时实现样品基质加热和涂层冷却, 弥补了常规 HS-SPME 的不足, 有效促进了复杂基质样品中挥发性、半挥发性物质的萃取效率, 进而实现了复杂基质样品的无溶剂萃取分析。鉴于其独特的优势, 本课题组自主研发了 CA-SPME 装置(图 1), 并结合基质固相分散技术, 成功应用于土壤中 8 种多环芳烃组分的无溶剂直接萃取分析, 取得了令人满意的结果, 其检出限可达 $4.2\text{-}8.5\text{ ng g}^{-1}$ 。此外, 鉴于近年来食用油的安全不断受到“地沟油”、掺假油等劣质油的威胁, 本文采用 CA-SPME 技术研究了食用油的真伪鉴别(图 2), 结果表明相对于常规 HS-SPME, CA-SPME 技术具有更高的萃取效率, 结合 GC-MS 成功鉴定出 38 种食用油中挥发性、半挥发物质。在此基础上, 结合主量成分分析和聚类分析手段, 成功应用于花生油、橄榄油、菜籽油、大豆油的真伪鉴定。CA-SPME 技术解决了常规 HS-SPME 萃取过程中的不足之处, 在一定程度上实现了复杂基质样品中挥发性、半挥发性有机污染物的无溶剂萃取分析, 为复杂基质样品的绿色分析技术研究提供了一种新途径。

关键词: 冷辅助固相微萃取, 复杂基质, 环境分析, 土壤, 食用油

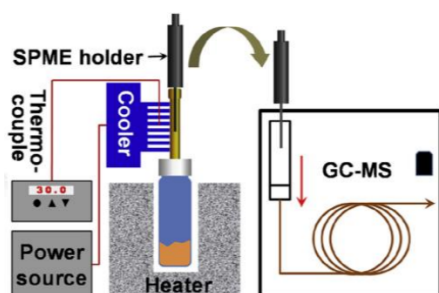


图 1 CA-SPME 装置设计示意图

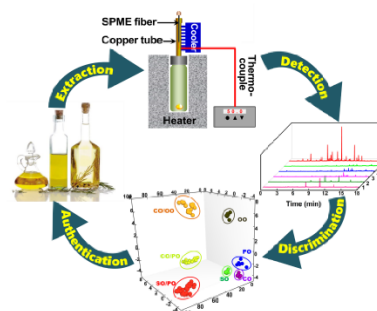


图 2 CA-SPME 技术鉴别食用油掺假流程图

本研究受国家自然科学基金 (21976052, 21705017) 项目资助。

参考文献:

1. S. R. Xu*, H. M. Li, H. W. Wu, L. Xiao, P. L. Dong, S. L. Feng, J. Fan, *Anal. Chim. Acta*, **2020**, 1115: 7-15.
2. N. D. Spadafora, S. Mascrez, L. M. Gregor, G. Purcaro*, *Food Chem.*, **2022**, 383, 132438.
3. K. Goeury, S. V. Duy, G. Munoz, M. Prévost, S. Sauvé*, *Talanta*, **2022**, 241, 123216.

侧链磺化聚苯并咪唑阳离子交换膜的合成及其性能研究

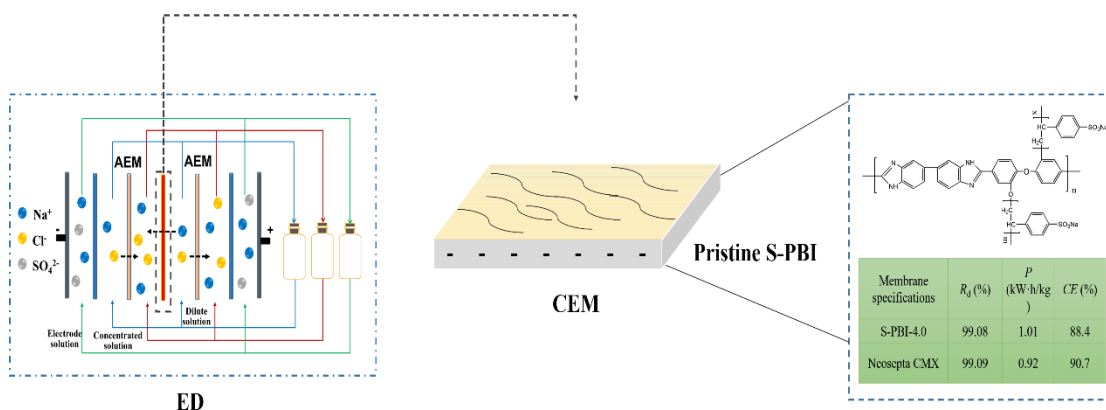
李陈*, 宋克通

河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

* E-mail: chlihtu@126.com

摘要

电渗析 (ED) 能够实现有机物和无机盐的分离、浓缩,¹ 在高盐有机废水“零排放”处理中具有重大的应用前景。² 然而膜污染限制了 ED 的应用, 合成高性能阳离子交换膜是推动 ED 发展的关键。本文中, 我们使用聚合物本体接枝改性技术合成了一种新型抗污染阳离子交换膜--磺化聚苯并咪唑 (S-PBI)。实验结果表明, S-PBI-4.0 膜的面电阻为 $4.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 离子交换容量为 2.3 meq/g。使用 S-PBI-4.0 膜的 ED 系统表现出了较高的脱盐率和电流效率以及较低的能耗。更重要的是, 由于其良好的亲水性, S-PBI-4.0 膜具有比商品膜 (Neosepta CMX) 更优异的抗污染能力。S-PBI-4.0 膜有助于扩展 ED 在高盐有机工业废水处理领域的应用。



关键词: 侧链磺化聚苯并咪唑, 阳离子交换膜, 电渗析, 膜污染

参考文献

- [1] Babilas,D.; Dydo,P. *Sep. Sci. Technol.* **2020**, 55(12), 2250-2258.
- [2] Mikhaylin,S.; Bazinet,L. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, 229, 34-56.

N、P、S 掺杂碳材料可控构筑及其电芬顿降解印染废水中研究

陈晨, 华朋朋, 师天雨, 武大鹏*, 蒋凯*

河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

* E-mail: jk@htu.cn; dapengwu@htu.edu.cn

摘要

电芬顿 (electro-Fenton, 简称 EF) 作为重要的高级氧化技术之一, 因其对顽固目标污染物具有显著的降解效果, 广泛用于废水处理^[1]。在 EF 反应中, 催化剂的性能直接决定了降解性能, 特别是催化剂的选择性、O₂ 的传质和阴极反应界面的电子转移, 这也是制约 H₂O₂ 生成的三个重要因素^[2]。杂原子掺杂不仅可以创造丰富的缺陷位点, 还可以有效的提高电子的选择性, 从而提高材料的催化活性^[3]。基于此, 以六氯环三磷腈 (HCCP) 和双酚硫 (BPS) 作为碳前驱体和杂原子掺杂剂, 三乙胺 (TEA) 为缚酸剂, 碱式碳酸锌为致孔剂, 通过一步简单的聚合反应, 成功制备 N、P、S 掺杂碳材料 (NPS-x), 并将其应用于 EF 降解污染物体系, 实现有机污染物的高效降解。

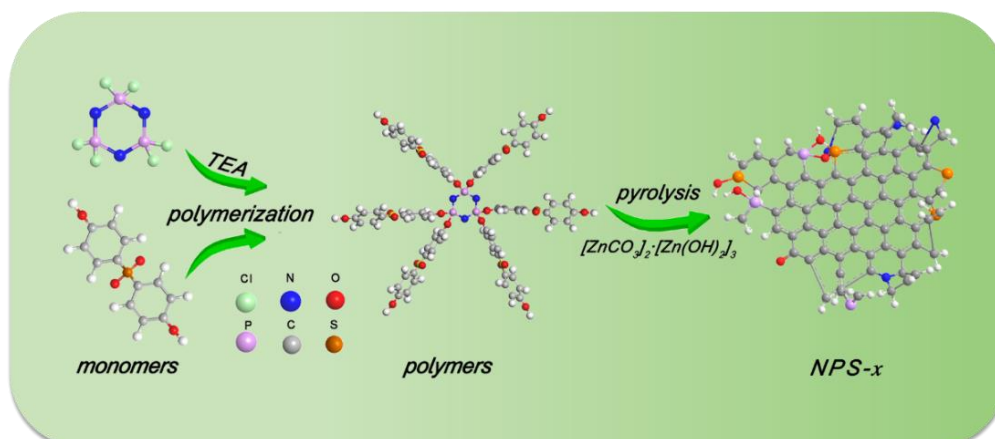


图 1 NPS-x 的合成过程

关键词: 电芬顿, 缩合反应, 选择性

参考文献

- [1] Rezgui S., Amrane A., Fourcade F., et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2018**, 266: 346-359.
- [2] Ding D., Yang S., Qian X., et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2020**, 263: 118348.
- [3] Tian Q., Xiao F., Zhao H., et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, **2020**, 272: 119039.

不同天气下大气中溴代阻燃剂呼吸和皮肤暴露差异研究

胡鹏转, 刘东海, 钟诗敏, 张帅锋, 曹治国*

河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

*E-mail: wq11ab@163.com

摘要

溴代阻燃剂 (BFRs) 具有毒性、持久性和生物累积性, 广泛存在于大气环境中并可进行长距离迁移。¹ 因此, 大气中 BFRs 对人类健康造成的危害收到了普遍关注。² BFRs 在大气环境中以颗粒相和气相的形式同时存在, 且在两相中的分布比例受温度和颗粒物浓度影响。由于气相和颗粒相 BFRs 经呼吸和皮肤两种方式进入人体的机制存在差异, 直接影响不同天气下大气 BFRs 的人体摄入量。基于本课题组人体外暴露研究工作, 发现在冬季雾霾天气下人体摄入大气 BFRs 最高 (49.6 pg/(day·kg)), 其次分别是夏季晴朗天 (32.8 pg/(day·kg)) 和冬季晴朗天 (21.2 pg/(day·kg)), 呼吸暴露是三种天气下的主要暴露途径。夏季高浓度的低分子量 BFRs, 主要贡献于呼吸暴露途径, 对皮肤暴露途径几乎无贡献。

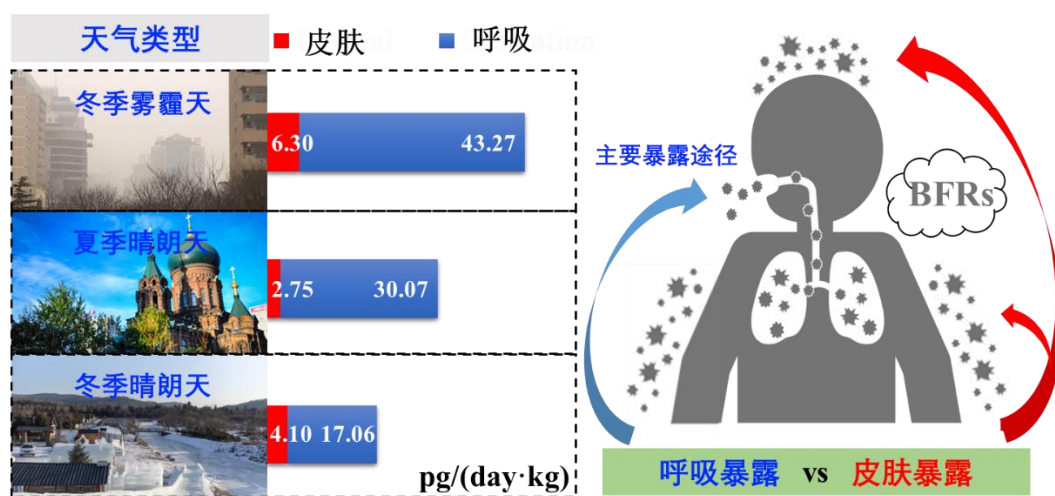


图 1 不同天气下大气中 BFRs 皮肤和皮肤暴露摄入量差异

关键词: 呼吸暴露; 皮肤暴露; 溴代阻燃剂; 不同天气

参考文献

- [1] Kuramochi H, Takigami H, Scheringer M, Sakai S. *Sci Total Environ*, **2014**, 491-492,108.
- [2] Hu P T, Ma W L, Zhang Z F, Liu L Y, Song W W, Cao Z G, Macdonald R W, Nikolaev A, Li L, Li Y F. *Environ Sci Technol*, **2021**, 55(22), 15236.

天然有机质介导的聚酰胺微塑料光转化行为及微观机制

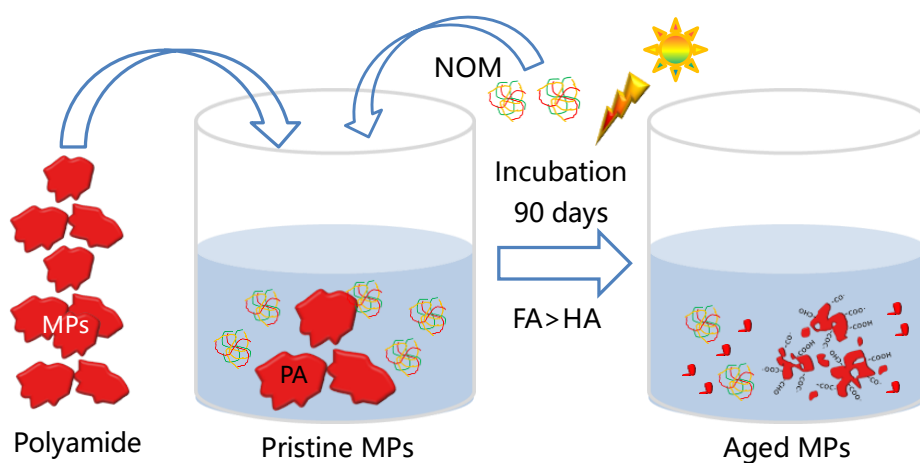
邹威*, 赵静宜, 张杏丽

河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

* Email: zouwei@htu.edu.cn

摘要

微塑料 (MPs) 是环境中的一类新污染物, 其生态风险及健康效应备受关注^[1]。在实际水环境中, 生物和非生物因子介导的 MPs 光转化会显著影响其形貌、粒径和疏水性等性质, 改变其生态效应^[2]。基于课题组在 MPs 环境转化方面的前期工作^[3], 本文中, 我们将探究天然有机物 (NOM) 介导的聚酰胺 MPs 光老化过程及微观机制。将 MPs 在含黄腐酸 (HA) 和富里酸 (FA) 水体中光照处理 3 个月后发现, 聚酰胺 MPs ($\sim 32.5 \mu\text{m}$) 发生明显的降解, 表面出现大量裂纹和孔洞, 粒径明显降低 (分别为 $24.3 \mu\text{m}$ 和 $19.8 \mu\text{m}$), 生成纳米塑料, 且 FA 诱导的 MPs 光老化反应和氧化作用更显著; HA 老化的 MPs 表面形成大量羟基和羧基官能团, FA 老化后 MPs 表面形成酮和醛基官能团, 这主要是 HA (以 $\bullet\text{OH}$ 为主) 和 FA (以 $^1\text{O}_2$ 和 $\bullet\text{O}_2^-$ 为主) 产生活性氧种类不同; 表面含氧官能团的增加显著增强聚酰胺 MPs 的亲水性。相关研究结果可为全面理解水体 MPs 环境行为、预测其生态风险提供重要科学依据。



关键词: 新污染物, 微塑料, 环境转化, 天然有机质

参考文献

- [1] Isobe, A.; Iwasaki, S.; Uchida, K.; Tokai, T. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 417.
- [2] Kokalj, A. J.; Kuehnelt, D.; Puntar, B.; Gotvajn, A. Z.; Kalcikova, G. *Environ. Pollut.* **2019**, *254*, 112980.
- [3] Zou, W.; Xia, M. L.; Jiang, K.; Cao, Z. G.; Zhang X. L.; Hu, X. G. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 13888–13898.

环保型碳点对环境样中 2,4,6-三硝基苯酚的高效检测

刘永丽*, 葛国蓓, 刘桓嘉, 苏晓燕, 周鹏辉, 朱桂芬*

河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

*Email: liuyongli@htu.edu.cn; gfzhu617@163.com

摘要

2,4,6-三硝基苯酚广泛应用于炸药生产、化工等领域, 且其毒性严重威胁着人类健康和生态环境。¹ 因此, 环境中 2,4,6-三硝基苯酚的灵敏性检测至关重要。² 基于课题组在基于荧光材料碳点检测污染物的工作, 本文中报道利用松果制备的环保型碳点为荧光探针, 构建了一种灵敏性检测 2,4,6-三硝基苯酚的新方法 (图 1)。在最佳检测条件下, 碳点的荧光淬灭响应与 2,4,6-三硝基苯酚浓度在 0-20 mg L⁻¹ 范围呈现出良好的线性关系 ($R^2=0.9995$), 检测限低至 0.0085 mg L⁻¹。该方法对 2,4,6-三硝基苯酚的检测具有高灵敏度和选择性, 并成功应用于实际环境样品中痕量 2,4,6-三硝基苯酚的检测, 其加标回收率为 95.6-99.7%。该方法对环境样品中 2,4,6-三硝基苯酚的灵敏性检测具有潜在的应用价值。

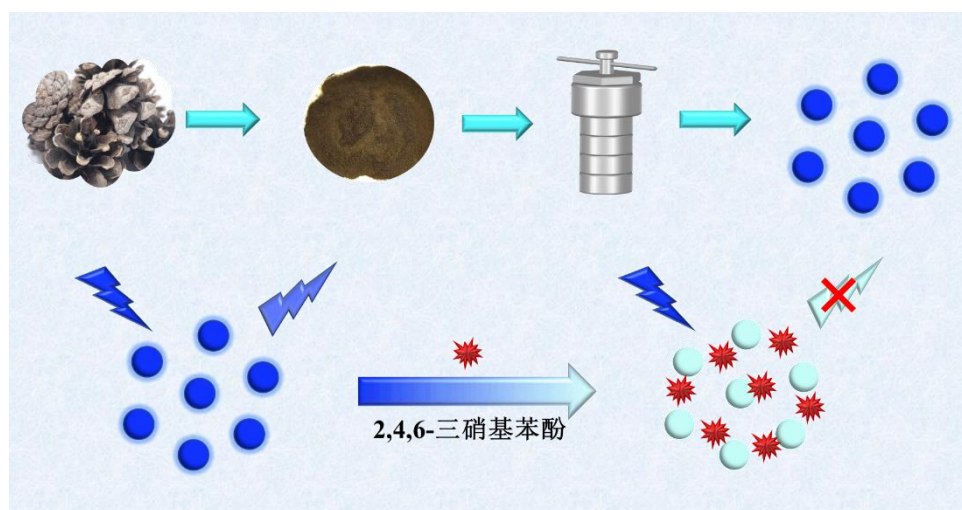


图 1 环保型碳点的制备及其对 2,4,6-三硝基苯酚的检测示意图

关键词: 碳点, 松果, 荧光淬灭, 2,4,6-三硝基苯酚

资助项目: 国家自然科学基金 (No. 22106039; 21876045)

参考文献

[1] Wang, X.; Liu, Y.; Zhou, Q.; Sheng, X.; Sun, Y.; Zhou, B.; Zhao, J.; Guo, J. *Sci. Total Environ.* **2020**, 720, 137680.

[2] Liu, Y.; Su, X.; Chen, L.; Liu, H.; Zhang, C.; Liu, J.; Hao, J.; Shanguan, Y.; Zhu, G. *Environ. Res.* **2021**, 198, 111279.

激光诱导的三维多孔花状 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{rGO}$ 修饰泡沫镍电极用于增强电容去离子脱盐

李瑞歌, 宋靖珂*, 武大鹏*, 职松松, 蒋凯*
河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

* E-mail: jiangkai6898@126.com; dapengwu@htu.edu.cn; songjingke@htu.edu.cn

摘要

电容去离子(CDI)作为一种新兴的脱盐技术, 其脱盐性能主要由电极材料决定^[1,2]。为提升电极材的脱盐性能, 基于课题组在电极材料制备上的相关工作^[3], 本研究将氧化石墨烯 (GO) 原位还原在泡沫镍集流体上生成还原氧化石墨烯 (rGO), 以花球状氧化铁对 rGO 表面进行修饰, 而后以激光在材料表面刻蚀形成三维多孔网络结构(图 1)。将得到的电极用于 CDI 装置, 最优材料在进水 NaCl 溶液为 250 mg/L , 工作电压为 1.2 V 条件下, 盐吸附量可达 95.07 mg/g (图 1)。该研究为 CDI 装置的电极制备提供了一种新的思路。

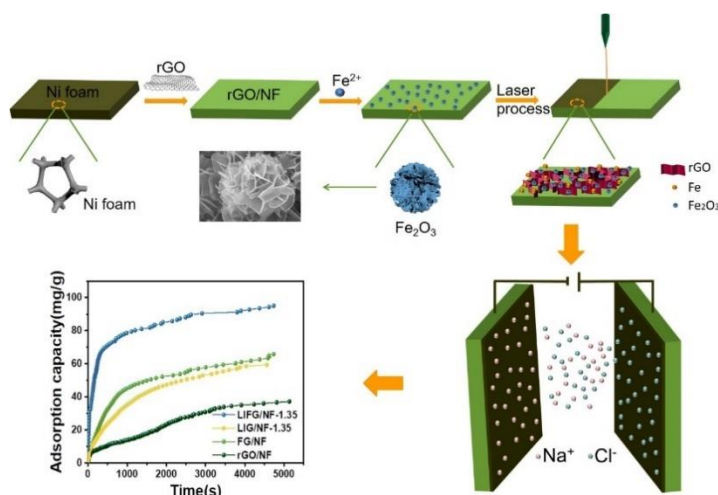


图 1 电极材料的制备及其在 CDI 装置中的应用

关键词: 花状; 激光诱导; Fe_2O_3 ; rGO; 电容脱盐

参考文献

- [1] X. Shen, Y. Xiong, R. Hai, F. Yu, J. Ma, *Environmental Science & Technology*, **2020** 54, 4554-4563.
- [2] W. Tang, P. Kovalsky, B. Cao, T.D. Waite, *Water Res.*, **2016** 99, 112-121.
- [3] R. Li, D. Wu, J. Song, Y. He, W. Zhu, X. Wang, L. Wang, N.M. Dube, K. Jiang, *Desalination*, **2022** 540, 115990.

绿色安全环糊精-金属有机骨架纳米片的制备及其在细胞 H₂O₂ 检测中的应用

谭冰*, 张莎莎

河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

*E-mail: tanbing@htu.edu.cn

摘要

过氧化氢(H₂O₂)是生物体内含量最丰富的活性氧自由基(ROS)之一。正常水平的 H₂O₂ 在多种生物过程中至关重要,例如伤口愈合和细胞信号转导等^[1]。然而, H₂O₂ 的异常产生或积累会对细胞造成不同程度的氧化损伤,并导致各种身体疾病的发生^[2]。迄今为止,研究人员已经建立了多种分析方法用于细胞水平的 H₂O₂ 检测,例如比色法、化学发光法、荧光法、表面增强拉曼散射法和电化学方法等^[3]。其中,基于纳米酶催化性能的比色传感方法因其操作简单和能够实现原位检测而备受关注。然而,传统的纳米酶材料如石墨烯、金属氧化物等,与生物体的相容性较差,可能会导致组织或细胞损伤,限制了其在体内诊断中的进一步应用。

本研究利用反溶剂合成法制备了绿色安全的环糊精-金属有机骨架纳米片,并进一步通过原位交联技术提高了纳米片的水稳定性^[4]。实验表明该纳米片同时具有类过氧化物酶(POD)和类氧化酶(OXD)的性质。基于该纳米片优异的 POD 性质,构建了无标记的比色传感平台实现了过氧化氢(H₂O₂)和葡萄糖的高灵敏检测。体外细胞毒性实验表明该纳米片即使在高达数 mg/mL 的浓度下仍能保持优异的生物相容性。此外,基于该纳米片优异的生物相容性,实现了 HepG2 细胞内 H₂O₂ 的原位比色检测。本研究制备的交联环糊精-金属有机骨架纳米片具有成本低廉、绿色安全、生物相容性好等优点,解决传统纳米酶存在的潜在毒性等问题,进一步扩展了金属有机骨架材料在食品及生物医学分析领域的应用。

关键词: 环糊精-金属有机骨架, 类过氧化物酶, 类氧化酶, 比色传感, 细胞 H₂O₂

参考文献

- [1] Aviello, G.; Knaus, U. G *Mucosal. Immunol.* **2018**, 11: 1011-1023.
- [2] Niedzielska, E.; Smaga, I.; Gawlik, M.; Moniczewski, A.; Stankowicz, P.; Pera, J.; Filip, M. *Mol. Neurobiol.* **2016**, 53: 4094-4125.
- [3] Zong, L. P.; Ruan, L. Y.; Li, J.; Marks, R. S.; Wang, J. S.; Cosnier, S.; Shan, D. *Biosens. Bioelectron.* **2021**, 184, 113216.
- [4] Bello, M. G.; Yang, Y.; Wang, C.; Wu, L.; Zhou, P.; Ding, H.; Zhang, J. *Part. Part. Syst. Char.* **2020**, 37, 2000147.

纳米二氧化锰生物炭吸附去除地下水中砷的研究

孟祥君, 李亚茹, 贺旭阳, 韩淑月, 张鑫*, 樊静*

河南师范大学环境学院, 新乡, 453007

*Email: xinzhang@htu.edu.cn

摘要

国土资源部调查数据显示, 2015 年全国 202 个地市的 5118 个地下水监测点中, 较差级和极差级的水质监测点占的比例超过 60%。部分水质存在 As、Pb、Cr(VI)、Cd 等重金属超标。调查发现, 黄河故道地区浅层地下水砷浓度高达 260 $\mu\text{g/L}$, 远高于 WHO 的标准 10 $\mu\text{g/L}$, 高砷地下水灌溉农田, 直接影响粮食安全, 通过食物链影响人体健康。开发地下水污染物去除与滴灌一体化技术, 对地下水安全和节水利用, 保障粮食安全, 实现黄河流域生态保护和高质量发展, 具有重要意义。

主要探索了 5 种不同材料吸附去除地下水中的 As。分别为: Fe/Mn 改性生物炭、Cu/Mn 改性生物炭、 MnO_2 改性生物炭(等体积浸渍)、纳米 MnO_2 改性生物炭以及 FFA-1 纤维(郑州大学提供)。实验结果表明, 纳米 MnO_2 改性生物炭吸附效果最好, 且在较短时间内达到吸附平衡, 溶液中总 As 浓度降为 20 $\mu\text{g/L}$ 以下。

筛选出最佳吸附材料后, 未来将继续探索与滴灌技术结合, 优化重金属去除装备的结构, 研究重金属去除模块水体传质过程, 优化滴灌过程参数, 开发高砷地下水修复和滴灌结合的一体化技术, 降低修复和灌溉成本, 选取典型应用场景建设示范工程。

关键词: 纳米二氧化锰, 生物炭, 地下水, 砷, 滴灌技术

分子印迹聚合物功能化 UiO-66-NH₂ 的制备及其对环境样品中磺胺

甲恶唑的高效快速去除

焦亚, 李贤, 赵开心, 刘永丽, 朱桂芬*

河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

*Email: gfzhu617@163.com

摘要

磺胺甲恶唑是一种广谱抗菌抗生素, 被广泛应用于消炎、抑制细菌生长等疾病的防治。¹ 研究发现, 长时间接触低浓度抗生素会导致耐药菌出现, 不利于生态环境中菌落之间的平衡。² 因此, 有效去除环境中磺胺甲恶唑的有效去除至关重要。自组装而形成的新型多孔材料金属有机骨架具有超大比表面积和易修饰等特点, 但多数基于 MOF 的吸附剂选择性差。表面分子印迹聚合物具有选择性好、印迹位点均一等优点, 可以克服自身选择性差的缺点。³ 本研究以 UiO-66-NH₂ 为载体, 1-烯丙基-3-乙烯基咪唑溴化物作为功能单体, 制备了一种具有快速、高选择性吸附去除磺胺甲恶唑的分子印迹功能化 MOF (MIP)。通过扫描和透射电子显微镜、红外光谱仪、X 射线光电子能谱仪 (图 1)、X 射线衍射仪 (图 2)、热重分析仪、接触角分析仪和 Zeta 电位计对上述材料的形貌和结构进行了表征。吸附实验表明 MIP 对磺胺甲恶唑表现出优异的选择性, 且 30 min 内即可达到吸附平衡。将 MIP 应用于河水、鸡肉等实际样品中磺胺甲恶唑的高效去除, 其回收率在 90.58–99.60%。

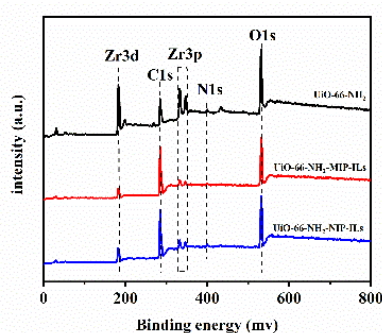


图 1. UiO-66-NH₂、MIP 和 NIP 的 X 射线光电子能谱图

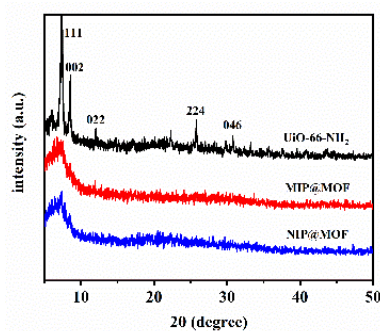


图 2. UiO-66-NH₂、MIP 和 NIP 的 X 射线衍射图

关键词: 印迹聚合物; UiO-66-NH₂; 磺胺甲恶唑; 吸附

资助项目: 国家自然科学基金 (No. 21876045)

参考文献

- [1] Kechagia, M.; Samanidou, V.; Kabir, A.; Furton, K. G. *J. Sep. Sci.* **2018**, 41 (3), 723-731.
- [2] Versporten, A.; Bruyndonckx, R.; Adriaenssens, N.; Hens, N.; Monnet, D. L.; Molenberghs, G.; Goossens, H.; Weist, K.; Coenen, S.; group, E. S.-N. s., *J. Antimicrob. Chemother.* **2021**, 76 (12 Suppl 2), ii45-ii59.
- [3] Cheng, G.; Zhao, J.; Wang, X.; Yang, C.; Li, S.; Lu, T.; Li, X.; Wang, X.; Zhu, G. *Food Chem.* **2021**, 347, 129013.

三苯甲基封端嵌段共聚物气相色谱固定相研究

卫朋坤, 朱桂芬, 齐美玲, 段瑞娟*
河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007
*E-mail: 879883378@qq.com

摘要

气相色谱 (GC) 分析技术以其分析速度快、灵敏度高和准确性好等特点使其在环境样品分析中得到了广泛的应用。¹ 固定相的选择性是 GC 色谱分离性能的核心。目前, 开发新型高选择性固定相, 以实现复杂样品中难以分离组份的基线分离, 对 GC 在环境领域的发展至关重要。^{2,3} 因此, 本文设计合成了三苯甲基封端嵌段共聚物 PEO₁₁-PPO₁₆-PEO₁₁ (TEPE) 固定相, 并采用静态涂渍法制备 TEPE 色谱柱。研究表明, 该色谱柱在 120 °C 下对萘的最高柱效可达 4255 plates/m, 且对难以分离的烷基苯、卤代苯和氯苯胺异构体等均表现出很好的峰形和选择性 (图 1)。本研究还将该色谱柱用于环境样品多环芳烃的分离分析并展现出优异的分​​离效果, 表明该固定相在环境领域的应用具有巨大的潜力。

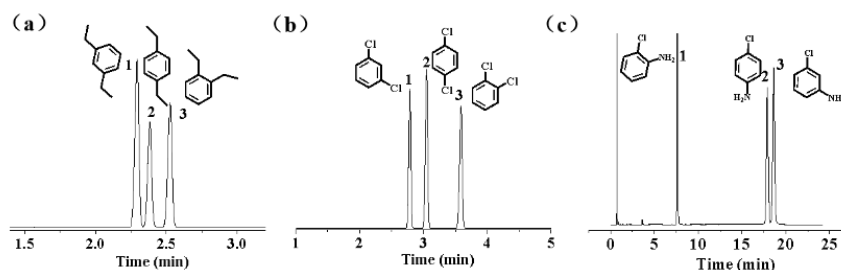


图 1 TEPE 色谱柱分离 (a) 二乙苯; (b) 二氯苯和 (c) 氯苯胺的异构体

色谱分离条件: (a)、(b) 为 100 °C, (c) 为 120 °C, 载气流速: 0.8 mL/min

关键词: 气相色谱固定相, 高选择性, 三苯甲基和嵌段共聚物

参考文献:

- [1] Mobasser, S.; Wager, Y.; Dittrich, T.M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, 61, 6791–6801.
- [2] Sun, T.; Huang, Q.-C.; Zhang, W.; Chen, R.-N.; Li, W.; Chen H.-P.; Hu, S.-Q.; Cai, Z.-Q. *J. Chromatogr. A* **2022**, 1671, 463008.
- [3] Shi, T.-T.; Qi, M.-L.; Huang, X.-B. *J. Chromatogr. A* **2019**, 1614, 460714.

Green synthesis of surface-group-tunable red emissive carbon dots and their applications for Fe³⁺ and pyrophosphate detection

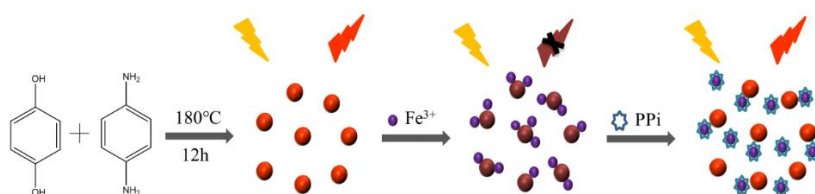
Yi Jiang, Yunxiao Ma, Xiu Yan, Xiang Li*, Jing Fan*

河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

E-mail: xli2011@163.com (X. Li); fanjing@htu.cn (J. Fan)

Abstract

Red emission carbon dots (R-CDs) have great potential applications in optical and electronic devices, but few studies have focused on one-step synthesis routes for R-CDs with tunable functional groups. 1-3 In this study, p-phenylenediamine and hydroquinone were selected as precursors with specific hybridized carbon structures for synthesizing R-CDs with tunable functional groups by a one-pot hydrothermal method. The proportion of precursors in the reaction system were adjusted to successfully synthesize R-CDs with various contents of oxygen and amino groups. Experimental results showed that the fluorescence of the R-CDs was effectively quenched by Fe³⁺ through the formation of a R-CDs/Fe³⁺ complex. By selecting R-CDs with oxygen-containing surface groups (R-O-CDs) as nanoprobe, an “on-off-on” fluorescent sensor has been developed for dual-detection of Fe³⁺ and pyrophosphate (PPi). A detection limit of 0.527 μM for Fe³⁺ and 0.24 μM for PPi were achieved. The as-developed R-O-CDs/Fe³⁺ nanoprobe was also successfully used to detect PPi in synovial fluids. Furthermore, an IMPLICATION logic gate was designed.



Scheme 1. Synthesis of R-O-CDs and the detection mechanism for Fe³⁺ and PPi.

Key words: Red emissive carbon dots, Tunable functional groups, Fe³⁺, pyrophosphate, IMPLICATION logic gate

References

- [1] Li, W.; Zhang, Z.; Kong, B.; Feng, S.; Wang, J.; Wang, L.; Yang, J.; Zhang, F.; Zhao, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 52, 8151.
- [2] Lim, S.-Y.; Shen, W.; Gao, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 362.
- [3] Lu, S.; Sui, L.; Liu, J.; Zhu, S.; Chen, A.; Jin, M.; Yang, B. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1603443.

砷-水铁矿转化为赤铁矿过程中磁性和结构特征研究

张国庆^{1*}, 唐诣绚¹, 许家幸¹, 王少锋², 贾永锋²

¹河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

²大连理工大学 环境科学与技术学院, 大连, 116024

*E-mail: zhangguoqing@htu.edu.cn

摘要

土壤中亚稳态水铁矿向稳定态赤铁矿的转化程, 可引起磁性变化, 并对砷的环境行为有重要影响。然而, 砷(As(V))对水铁矿重结晶过程和磁性变化的影响机制尚不清楚。本研究报道了新鲜和老化的 As-Fe 共沉淀结构和磁性特征。磁化率结果表明, 高 As(V)负载条件下($Fe/As \leq 40$), Fe-AsO₄ 配合物的形成导致新鲜 As-Fe 共沉淀的磁性降低。低 As(V)负载体系中($Fe/As \geq 40$), 随着 As(V)浓度的增加, 赤铁矿晶体的生长速度加快, 晶格间距 c 和 d 增大。穆斯保尔谱结果表明, 在赤铁矿形成过程中, 砷的加入可以改变赤铁矿晶体的表面和内部晶格排列, 从而导致产物的磁性增强。在较高的 As(V)负载体系($Fe/As \leq 20$)中, 水铁矿的结晶速度大大降低, 磁赤铁矿的形成显著增强了产物的磁化率。本研究结果为铁(氢)氧化物的磁性增强提供了新的见解, 对于开发运用铁氧化物对砷的高效固定和长期存储至关重要。

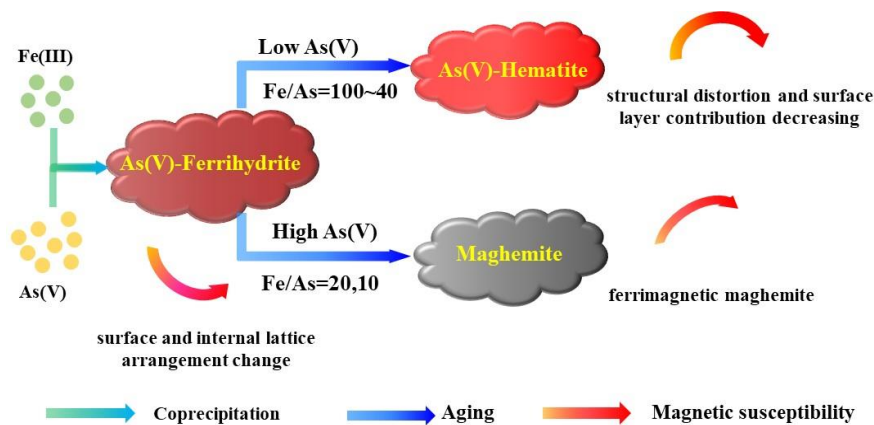


图 1 As-Fe 共沉淀磁性变化机制

关键词: 磁性, 晶体结构, 铁(氢)氧化物, 砷

Fe₃O₄/NC 多位点驱动过硫酸盐自由基/非自由基活化降解 DOX-H

朱凯若*

河南师范大学环境学院，新乡，453007

*E-mail: zhukairuo@htu.edu.cn

摘要

设计具有多活性位点的铁-碳催化剂用于过硫酸盐活化净水是一项具有挑战性的工作，引起了广泛关注¹。基于以前的研究工作²，本文中，通过热解法制备氮掺杂碳微球负载四氧化三铁纳米颗粒材料（Fe₃O₄/NC）用于活化过一硫酸盐（PMS）降解盐酸强力霉素（DOX-H）。通过淬灭实验和电子顺磁共振波谱证实自由基（SO₄^{·-}、·OH 和 O₂^{·-}）和非自由基（¹O₂ 和电子转移）过程协同促进降解 DOX-H。由于具有多活性位点，该体系可快速实现降解 DOX-H，对 pH 范围有较宽适应性，对共存物质有较强的抗干扰能力，对各种水基质均有较好的应用表现。

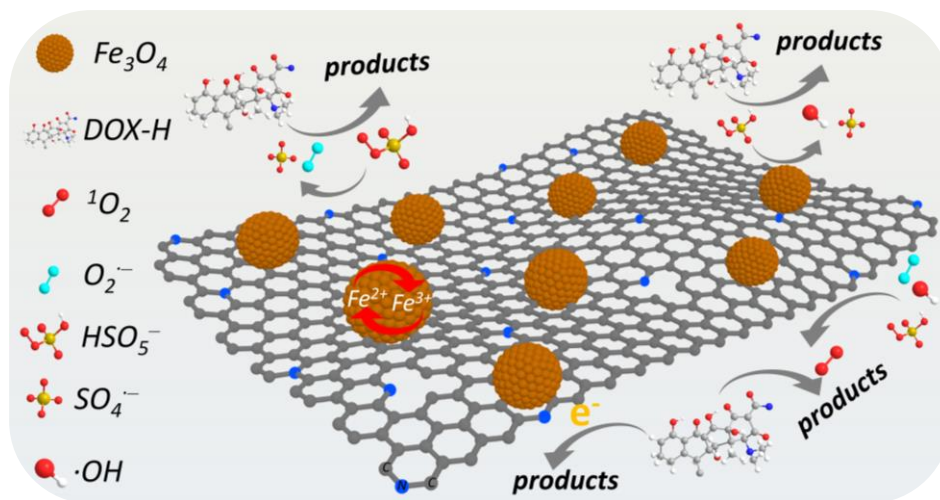


图 1 Fe₃O₄/NC 活化 PMS 降解 DOX-H 机理图

关键词：多位点，自由基和自由基氧化，过一硫酸盐

参考文献

- [1] Qu, J.-H.; Xu, Y.; Zhang, X.-B.; Sun, M.-Z.; Tao, Y.; Zhang, X.-M.; Zhang, G.-S.; Ge, C.-J.; Zhang, Y.; *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, 316, 121639.
- [2] Zhu, K.-R.; Xu, H.; Chen, C.-L.; Ren, X.-M.; Alsaedi, A.; Hayat, T.; *Chem. Eng. J.*, **2019**, 372, 304–311.

漂浮光催化泡沫自然光下高效光催化去除水体抗生素

张哲, 张诗澜, 王红菊, 宋亚丹, 武大鹏*, 郭静, 孙伟浩, 蒋凯*

河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

*E-mail: kaijiang6898@126.com

摘要

固定相光催化技术是一种应用前景广泛的光催化工艺, 具有催化剂可重复利用性好, 不易向环境中释放纳米光催化剂, 生态风险小等优点。¹ 对于固定相光催化剂, 催化剂内的传质过程是决定光催化降解过程中接触、吸附和降解效率的重要过程。² 本文中, 我们设计了一种以 TiO_2 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为光催化剂, 聚氨酯泡沫为基底, 一侧为氧化石墨烯, 另一侧为还原氧化石墨烯的具有泵吸作用的漂浮光催化泡沫。在光催化过程中, 氧化石墨烯/还原氧化石墨烯膜形成的亲水/疏水界面, 同时利用氧化石墨烯和还原氧化石墨烯优异的光吸收能力, 在光照射下, 自下而上建立温度梯度, 提升待降解污染物的传质过程, 将水中的抗生素分子传递、富集到光催化剂表面。这种内置的“泵吸效应”可以有效促进目标抗生素分子的传质效率, 加快光催化反应过程。催化剂在太阳光下可以对诺氟沙星, 土霉素等抗生素几乎完全降解, 且矿化率高, 可以多次重复使用。

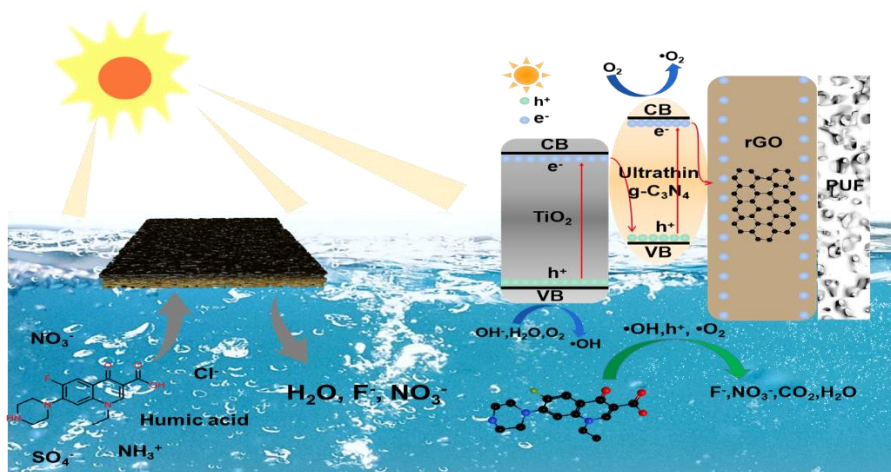


图 1 PRTCN 光催化剂光催化过程及机理示意图

关键词: 光催化, 固定相催化剂, 聚氨酯, 抗生素

参考文献

- [1] a) Rajeswari A.; Vismaiya S.; Pius A. *Chem. Eng. J.* **2017**, 313, 928-937. b) Pham T. D.; Lee B. K.; Lee C. H. *Appl. Catal. B-Environ.* **2016**, 182, 172-183.
- [2] Wang Z. Z.; Zhao Y. J.; Zhou Y. J.; Wang X.; Huang H.; Liu Y.; Shao M. W. ; Kang Z.H. *Chem. Eng. J.* **2022**, 427, 131972.

激光辅助快速合成功能微区锐钛矿/金红石二氧化钛异质材料用于环境水体磺胺甲恶唑光氧化去除

张诗澜, 职松松, 王红菊, 郭静, 孙伟浩, 蒋凯*, 张霞光, 武大鹏*

河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

*E-mail: dapengwu@htu.edu.cn

摘要

磺胺甲恶唑是一种新型的持久性污染物, 其稳定性高、生物可降解性低, 常规水处理工艺无法有效去除, 因此引起科研工作者的关注。¹ 这项工作首次证明了通过固体激光扫描处理(SLST)在片状锐钛矿 TiO₂ 上原位生成金红石相, 引入了功能特定的微区和良好的表面缺陷。² 基于精心设计的微区, 优化后的催化剂的光降解效率可达 99.3%, 比原始 TiO₂ 的性能提高了约 7 倍, 并且在环境条件下具有良好的稳定性。在结构表征和 DFT 模拟计算的基础上, 详细研究了磺胺甲恶唑可能的光降解中间体和途径, 为进一步探究磺胺甲恶唑的降解机制提供了新的思路。此外该 SLST 技术可用于在不同的催化剂上创建特定的功能区域, 以满足不同的应用目的。

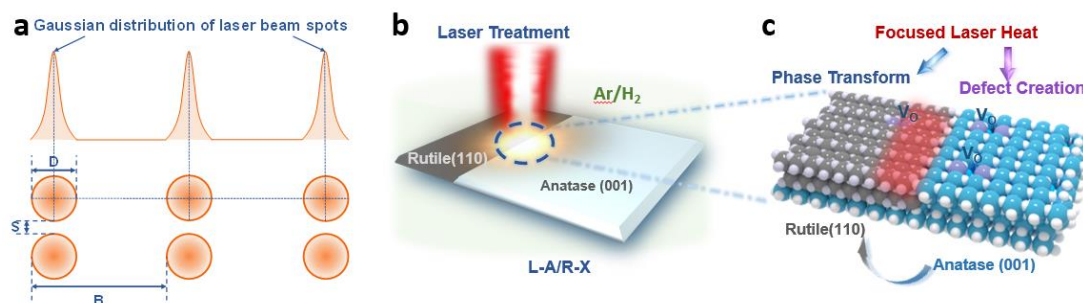


图 1 通过 SLST 制备具有功能特定的微区和良好的表面缺陷的

锐钛矿/金红石 TiO₂ 光催化剂

关键词: TiO₂, 激光处理, 异质结, 光催化, 抗生素降解

参考文献

- [1] a) Prasannamedha, G.; Kumar, P.S.; Mehala, R.; Sharumitha, T.J.; Surendhar, D. *J. Hazard. Mater.* **2021**, 407, 124825. b) Zhu, W.; Sun, F.; Goei, R.; Zhou, Y. *Appl. Catal. B-Environ.* **2017**, 207, 93-102.
- [2] a) Wang, B.; Wang, C.; Yu, C.; Cao, Y.; Gao, L.; Wu, C.; Yao, Y.; Lin, Z.; Zou, Z. *Nat. Synthesis.* **2022**, 1, 138-46. b) Forsythe, R.C.; Cox, C.P.; Wilsey, M.K.; Muller, A.M. *Chem. Rev.* **2021**, 121, 7568-7637. c) Balati, A.; Tek, S.; Nash, K.; H. Shipley. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2019**, 541, 234-248.

新乡市 2019 年度 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征、季节变化 及来源解析

刘桓嘉*, 贾梦珂, 李岚清, 许梦源

河南师范大学环境学院, 黄淮水环境污染与防治教育部重点实验室, 河南省环境污染控制
重点实验室, 新乡 453007

*Email: liuhuanjia@htu.edu.com

摘要

为了解新乡市 PM_{2.5} 中水溶性无机离子的污染特征, 本研究从 2019 年 3 月至 2021 年 2 月对新乡市 PM_{2.5} 中水溶性无机离子进行连续观测。结果表明: PM_{2.5} 中二次无机离子 (SNA) 是最主要的水溶性无机离子, 占总水溶性无机离子 (TWSIIs) 的 80% 以上。TWSIIs 的浓度表现为冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季的季节变化特征。硫酸化率 (SOR) 表现为夏季 (0.37) 最高, 春季最低的特点, 氮氧化率 (NOR) 则是冬季最高四个季节的阳离子当量浓度 (CE) / 阴离子当量浓度 (AE) 值由大到小顺序为冬季 (1.17) > 春季 (1.06) > 秋季 (0.98) = 夏季 (0.98); 不同污染程度下, 颗粒物的酸碱度表现出不同的特征, 当 PM_{2.5} < 100 μg/m³ 时, CE/AE 比值大于 1, 表明此时 PM_{2.5} 偏碱性; 当 PM_{2.5} 介于 100 μg/m³ 和 200 μg/m³ 时, PM_{2.5} 中水溶性无机离子阴阳离子基本平衡, 此时 PM_{2.5} 显中性。

关键词: PM_{2.5}; 水溶性无机离子; 在线观测; 来源解析; 二次转化

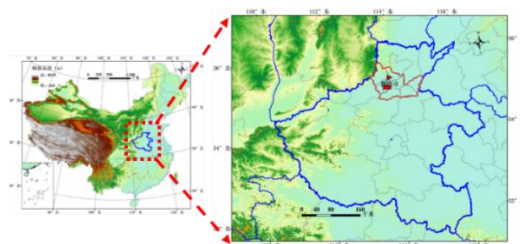


图 1 采样点地理位置

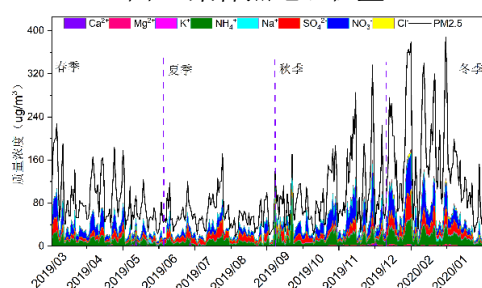


图 2 新乡市 PM_{2.5} 水溶性离子季节变化

参考文献

- [1] 赵鹏, 解静芳, 王淑楠, 刘瑞卿. 太原市采暖季 PM_{2.5} 中水溶性无机离子污染特征及来源解析[J]. 环境化学, 2021, 40(11): 3482-3490.
- [2] 闫广轩, 雷豪杰, 张靖雯, 唐明双, 张佳羽, 曹治国, 李云蓓, 王思, 樊静, 李虎. 新乡冬季 PM_{2.5} 中金属元素与水溶性离子年际变化及其来源解析[J]. 环境科学, 2019, 40(03): 1071-1081.
- [3] 崔宏, 平丽蓉, 刘肖, 秦巧燕. 临汾市 PM_{2.5} 中水溶性离子季节变化特征及来源解析[J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3764-3773.

羧基功能化固载离子液体固相萃取牛奶中痕量双氯芬酸钠

杨红瑞, 王晨, 朱文娟, 靳平宁, 李菲, 樊静*

河南师范大学环境学院, 黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室,

河南省环境污染控制重点实验室, 新乡, 453007

* E-mail: fanjing@htu.cn

摘要

高效、简单的样品前处理技术对于准确测定食品中痕量药物残留, 确保食品安全具有重要意义^[1, 2]。本文报道了一种新型羧基功能化固载离子液体 (PS-IL-COOH) 作为绿色样品前处理吸附剂高效萃取牛奶样品中残留的痕量的双氯芬酸钠。通过对 PS-IL-COOH 的理化性质和吸附条件系统研究后发现, PS-IL-COOH 对 ppb 水平双氯芬酸钠的萃取效率在 93.0% 以上, 富集因子为 620.0, 吸附量为 934.1 mg/g。高浓度的盐对萃取效率影响较小。PS-IL-COOH 吸附-再生 16 次后对双氯芬酸钠的回收率可达 90% 以上。吸附机理的研究表明, 静电引力、氢键和离子交换的协同作用是提高吸附效率的主要因素 (见图 1)。该方法成功应用于实际牛奶样品中双氯芬酸钠的萃取和检测, 相对回收率为 88.2~103.0%。

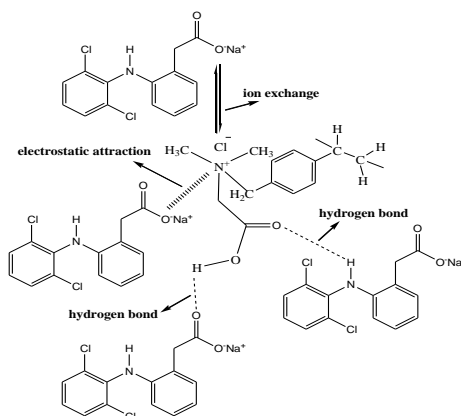


图 1 PS-IL-COOH 对双氯芬酸钠可能的吸附机理

关键词: 羧基功能化固载离子液体, 固相萃取, 双氯芬酸钠, 牛奶样品

参考文献

[1] L. Huang, R. Shen, R. Liu, S. Xu, Q. Shuai, *Food Chemistry*, **2021**, 347, 129002.

[2] S.B. Qin, Y.H. Fan, X.S. Li, Y. Zhang, S.H. Qi, *Journal of Separation Science*, **2018**, 41(3): 669-677.

资助项目: 国家自然科学基金(No.21777038)

2D/2D BiOIO₃/Ti₃C₂ 复合材料对水中多种有机污染物的降解研究

刘冰, 张霞*, 楚佳龙, 樊静*

河南师范大学 环境学院, 黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室, 新乡, 453007

*E-mail: fanjing@htu.cn; zhangxia27@126.com

摘要

安全用水是人类社会稳定及可持续发展的重要需求。¹随着水供需矛盾的日益突出, 消除污染物, 对净化污水进行资源化利用, 无疑是解决水资源短缺问题的有效途径。而高效降解水中难降解有机污染物已成为水污染控制领域的一个重要课题。²本研究采用简单的原位水热法合成了 2D/2D BiOIO₃/Ti₃C₂ 复合材料, 采用多种技术手段对材料的组成、形貌结构和光电性能等进行表征及分析。光催化性能测试结果表明, BiOIO₃/Ti₃C₂ 复合材料能有效降解多种有机污染物。经模拟太阳光照射 180 min, 目标污染物降解率依次为盐酸四环素 (90.8%) > 双氯芬酸钠 (84.0%) > 盐酸左氧氟沙星 (77.1%) > 4-硝基苯酚 (42.6%)。一方面, 少层 Ti₃C₂ MXene 为反应物提供较多的反应活性位点; 另一方面, 由氧取代 Ti₃C₂ MXene 末端氟所致的高费米能级可促进光生载流子在界面处的分离和传输, 其接收的电子进一步与氧分子反应形成超氧自由基, 这是 2D/2D BiOIO₃/Ti₃C₂ 活性提高的重要原因。自由基俘获实验证实超氧自由基是 2D/2D BiOIO₃/Ti₃C₂ 降解有机污染物的主要活性物质。此外, BiOIO₃/Ti₃C₂ 降解水中有机污染物的良好循环使用性及稳定性预示其具有潜在的实际应用前景。

关键词: BiOIO₃/Ti₃C₂; 可见光; 光催化; 难降解有机污染物

参考文献

- [1] L. Wang, Y. Liu, Y. Lin, X. Zhang, Y. Yu, R. Zhang, *Chem. Eng. J.* **2022**,13,1704.
- [2] T. Jia, K. Xu, J. Wu, Q. Liu, Y. Lin, M. Gu, F. Tian, W. Pan, J. Wu, Y. Xiao, J. *Colloid Interface Sci.* **2020**, 429-443.

资助项目: 国家自然科学基金(No.21777038)

基于原位形成疏水性低共熔溶剂检测食品包装材料中抗

氧化剂的迁移

朱文娟, 靳平宁, 杨红瑞, 李菲, 王晨, 樊静*

河南师范大学环境学院, 黄淮水环境与污染防治教育部重点实验室,

河南省环境污染控制重点实验室, 新乡, 453007

*Email: fanjing@htu.cn

摘要

食品包装材料中添加的抗氧化剂在与食品接触过程中有向食品中迁移的风险, 从而对人体健康造成一定的危害,¹ 因此有必要对包装材料中的抗氧化剂向食品中的迁移量进行测定。² 本研究建立了一种基于原位形成疏水性低共熔溶剂的抗氧化剂检测方法, 该方法可用于分析食品接触材料中 BHA, BHT 和 TBHQ 三种合成酚类抗氧化剂的迁移情况。利用绿色低毒的脂肪醇和食品样品中的抗氧化剂原位形成疏水性低共熔溶剂的同时, 抗氧化剂被选择性萃取分离, 该方法避免了萃取过程中两相间的传质阻力, 简化了操作过程。实验测定了形成的低共熔溶剂的熔点、粘度、密度和疏水性等物理性质, 并通过核磁共振和红外光谱验证了低共熔溶剂的形成。对萃取剂的用量、萃取温度、样品溶液的 pH、萃取平衡时间及离子强度的影响进行了优化, 结果表明, 萃取过程 2 分钟内即达到平衡, BHA 和 TBHQ 的检出限为 0.15 μg/L, BHT 为 0.25 μg/L, BHA 和 TBHQ 的定量限为 0.5 μg/L, BHT 为 1.0 μg/L。该方法成功地用于检测五种塑料包装材料及四种塑料瓶装饮料的抗氧化剂的迁移量。

关键词: 疏水性低共熔溶剂, 食品包装材料, 酚类抗氧化剂, 迁移

参考文献

- [1] Felter, S. P.; Zhang, X.; Thompson, C., Butylated hydroxyanisole: Carcinogenic food additive to be avoided or harmless antioxidant important to protect food supply? *Regul Toxicol Pharmacol* **2021**, 121, 104887.
- [2] Dopico-Garcia, M. S.; Lopez-Vilarino, J. M.; Gonzalez-Rodriguez, M. V., Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants. *J Chromatogr A* **2003**, 1018 (1), 53-62.

资助项目: 国家自然科学基金(No.21777038)

放电等离子体对剩余污泥的破解效果及其机制研究

李腾飞^{1,2*}, 王铁成², 祝凌燕²

¹河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

²西北农林科技大学 资源环境学院, 杨凌, 712100

*E-mail: litengfei@htu.edu.cn

摘要

在污水生物处理过程中,不可避免地产生大量剩余污泥,如果不能对其合理地处理处置,将给环境造成严重污染。传统的末端处理处置策略已无法满足社会发展的需求,从源头进行污泥减量化受到广泛关注,而高效污泥破解是实现污泥减量的关键。本研究采用放电等离子体高级氧化技术处理剩余污泥,实现了污泥的高效破解^[1]。研究结果显示在 20 kV 放电电压下处理 60 min,污泥破解率达到 18.22%,结合水含量从 2.66 降至 0.73 g g⁻¹;大肠菌群数削减了 89.04%,相对乳酸脱氢酶含量增加了 1516%;溶解型胞外聚合物含量从 1.60 DOC mg/g TSS 显著升至 31.34 DOC mg/g TSS。放电等离子体产生的活性物种主导了污泥絮体结构的破坏、微生物的溶胞及胞外聚合物的变化,促使絮体和微生物细胞内的有机质和结合水大量释放(图 1)。本研究工作的开展为剩余污泥的高效破解提供了理论依据和技术支撑。

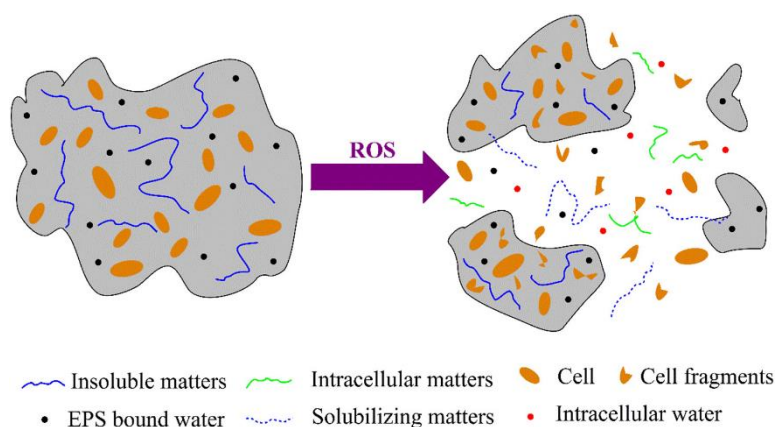


图 1 放电等离子体破解污泥机理图

关键词: 剩余污泥, 放电等离子体, 污泥破解

参考文献

[1] Li, T.F.; Fan, Y.H.; Li, H.; Ren, Z.Y.; Kou, L.Q.; Guo, X.T.; Jia, H.Z.; Wang, T.C.; Zhu, L.Y. *Sci. Total Environ.* **2021**, 774, 145127.

紫外/氯氧化降解氟康唑的反应机制研究

蔡稳稳^{1,3}, 彭涛^{2,3}, 杨滨², 应光国^{2*}

¹河南师范大学 环境学院, 新乡, 453007

²华南师范大学 环境学院, 广州, 510006

³中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640

* Email: guangguo.ying@m.scnu.edu.cn

摘要

三唑类抗真菌剂氟康唑被大量使用在个人护理品中。由于其疏水性, 传统的污水处理工艺去除效率较低, 绝大部分随着二级出水进入到受纳水体中¹。紫外/氯氧化体系中的次氯酸在紫外照射下产生氧化能力强的羟基自由基和活性氯自由基等, 它们能够与污染物的许多基团反应从而达到降解污染物的目的²⁻³。本研究探讨了氟康唑在紫外/氯氧化条件下的降解动力学及降解机制。

与单独的紫外光解或氯氧化相比, 紫外氯氧化联合作用可显著增加氟康唑的降解效率, 且在一定的初始氯浓度范围内, 降解速率随着初始次氯酸浓度的增大而增大(图 1)。通过对降解体系内自由基的研究, 利用稳态动力学模型计算各个组分对氟康唑降解的贡献率发现, 羟基自由基和活性氯自由基是氟康唑降解的主要活性物种(图 2)。通过对反应前后样品溶液的 TOC 以及氟离子浓度的测定, 表明通过投加合适比例的次氯酸, 氟康唑在紫外/氯氧化体系可被完全矿化。

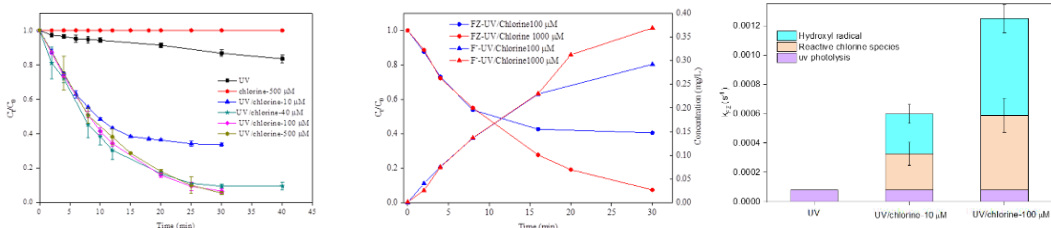


图1 氟康唑在紫外光解, 氯氧化及紫外/氯氧化体系的降解动力学 (左)

图 2 紫外/氯氧化体系, 紫外光解, 羟基自由基及活性氯自由基对氟康唑降解的贡献率 (中)

图3 不同氯浓度条件下, 氟离子浓度变化及去除率 (右)

关键词: 紫外/氯氧化; 氟康唑; 活性自由基; 矿化

参考文献

- [1] W.R. Liu, et al. Biocides in wastewater treatment plants: Mass balance analysis and pollution load estimation, *J Hazard Mater.*, **2017**, 329, 310-320.
- [2] C. Sichel, et al. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants, *Water Res.*, **2011**, 45, 6371-6380.
- [3] M. Li, et al. Trace Organic Pollutant Removal by VUV/UV/chlorine Process: Feasibility Investigation for Drinking Water Treatment on a Mini-Fluidic VUV/UV Photoreaction System and a Pilot Photoreactor, *Environ Sci Technol*, **2018**, 52, 7426-7433.

TiO₂/Cu 纳米复合材料的光催化活性和抗菌性能研究

徐启杰*, 柳准, 张莉莉, 王康康

黄淮学院化学与制药工程学院, 河南 驻马店, 463000

摘要

自 1970 年发现二氧化钛 (TiO₂) 具有光催化分解性能以来, 该方向的研究受到了广大科研工作者的关注。利用 TiO₂ 特有的光学特性, 在光催化氧化、催化降解、光电转换等方面显示出巨大的应用前景, 作为光催化剂降解污染物已经有很多报道, 主要体现在对印染废水、农药废水、含油废水、表面活性剂废水等。然而, TiO₂ 较大的禁带宽度和较高电子-空穴复合几率造成了 TiO₂ 的光催化效率较低, 并且光响应范围仅限于太阳光中的紫外光区。学者们通过多种形式的掺杂改善 TiO₂ 的光响应范围, 其中, 金属掺杂是非常有效的一种方式, 不仅拓宽了 TiO₂ 的光响应范围还降低了激发电子和空穴的复合几率。基于此, 本文将钛酸丁酯的水解物与铜离子复合, 利用超声水热法制备了 TiO₂/Cu 复合材料。利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见分光光度计(UV-vis)、热重分析仪(TGA)、激光粒度分布仪(LPSA)、X-射线衍射仪(XRD)对 TiO₂ 和 TiO₂/Cu 复合材料的粒径、热稳定性、晶型和分散行为等性能进行测试。研究了 TiO₂ 和 TiO₂/Cu 复合材料对有机污染物的光催化降解性能, 结果显示, 在模拟太阳光、自然光和无光照环境下的光催化活性, TiO₂/Cu 复合材料对有机污染物有很好的光催化降解效率; 其中, TiO₂/Cu 复合材料对亚甲基蓝的降解率达到 100%, 明显高于 TiO₂(72%)。TiO₂ 和 TiO₂/Cu 复合材料对大肠杆菌也具有较好的抗菌和抑菌性能, 抑菌率均达到 98%以上, 其中, TiO₂/Cu 复合材料的抑菌率为 99.75%略高于 TiO₂(98.63%)。利用 ESR 和 TPR 测定了 TiO₂ 和 TiO₂/Cu 复合材料的自由基量和钛元素还原温度, 结合 TP 法计算两种材料的狭缝宽度可知, 铜元素掺入 TiO₂ 材料中能够提高其自由基量, 降低钛元素的还原温度, 减小 TiO₂ 的狭缝宽度, 从而提高 TiO₂ 的光催化活性和抑菌性能。

关键词: TiO₂; 光催化; 降解; 抗菌性能; 复合材料; 抗菌性能

*通讯作者. Email: qjje001@163.com

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目(21B150012), 河南省青年骨干教师培养计划项目(2017GGJS172), 河南省科技计划项目(182102311053 和 192102310492)

MAX 相 Ti_2AlC 衍生 TiO_2 复合材料的制备及其吸附亚

甲基蓝性能研究

许艳杰*, 韩朝卿, 吴春来, 常美佳, 张拦, 李娟, 王芳*

洛阳理工学院 环境工程与化学学院, 洛阳, 471023

*E-mail: xuyj1223@163.com; wangfang1116@163.com

摘要

吸附技术因其高性价比已成为染料废水处理的重要方法, 开发新型高效的吸附材料, 对解决水体有机染料污染问题具有重要意义¹。MAX 相是一类三元层状碳化物和氮化物陶瓷材料的统称, 具有明显的微观层状结构, 其中 Ti_2AlC 材料为 211 相的典型代表物²。本研究以 Ti_2AlC 为原料, 采用温和的水热氧化法, 在不同温度及不同浓度 NaOH 溶液中进行氧化处理, 制备出 Ti_2AlC 衍生 TiO_2 纳米级复合材料, 其形貌如图 1 a-c 所示。通过氮气吸脱附测试实验发现, 该复合材料具有大的比表面积, 其最大数值可达到 $238.49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 约是纯 Ti_2AlC 的 120 倍 (图 1d), 在有机染料吸附方面具有很好的应用潜力。将制备出的 TiO_2 纳米线复合材料作为吸附剂, 用于有机染料亚甲基蓝的吸附, 对比不同条件下得到的复合材料的吸附性能, 可以发现, 用 20 mol/L NaOH 在 140°C 下水热处理得到的 TiO_2 复合材料具有最佳的吸附性能, 反应 2 h 时对亚甲基蓝的吸附率可达到 99.89%。本课题将为 MAX 相材料在有机染料吸附中的应用提供了一定的思路。

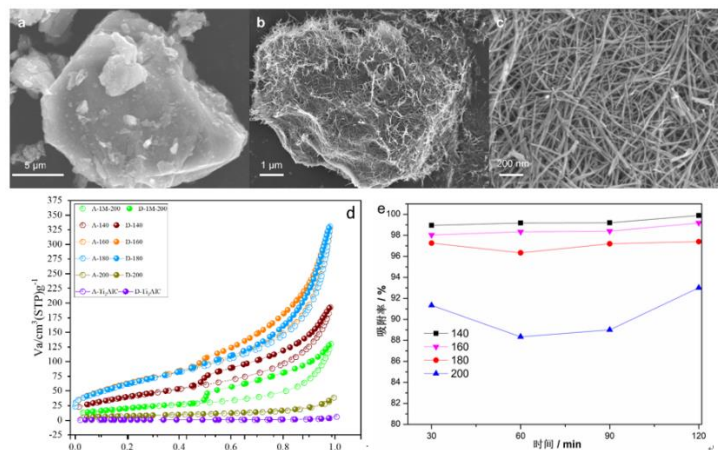


图 1. 扫描电镜图: (a) Ti_2AlC , (b, c) Ti_2AlC 衍生 TiO_2 复合材料; (d) 氮气吸脱附曲线和 (e) 不同温度下制得的复合材料吸附亚甲基蓝性能曲线

关键词: MAX 相 Ti_2AlC , TiO_2 纳米线, 亚甲基蓝, 吸附性能

参考文献

- [1] W. Zhou, J. Deng, Z. Qin, R. Huang, Y. Wang, S. Tong, Construction of MoS_2 nanoarrays and MoO_3 nanobelts: Two efficient adsorbents for removal of $Pb(II)$, $Au(III)$ and Methylene Blue, *Journal of Environmental Sciences*, **2022**, 111:38-50.
- [2] 余赟, 活性炭和 MXene 材料的制备及其染料吸附性能研究[D]. 北京化工大学, **2019**.

空心 $g\text{-C}_3\text{N}_4@C$ 材料用于光热催化降解有机污染物

张丽雷*, 胡佳敏, 乔雨蒙, 冯勋*

洛阳师范学院 化学化工学院, 洛阳, 471934;

*E-mail: zhanglilei@outlook.com; fengx@lynu.edu.cn;

摘要

利用太阳能进行光催化降解水体有机污染物是一种具有广阔应用前景的水体净化方法。¹ 然而, 设计和开发同时具有高活性、低成本、无毒的光催化剂仍然是一项具有挑战性的任务。² 在此, 本文设计并合成了一种新型的无金属空心 $g\text{-C}_3\text{N}_4@C$ 光催化材料。材料具有优异的光热转换能力, 可实现罗丹明 B、亚甲基蓝和甲基橙等染料的高效光热催化降解。通过 SEM、TEM、EIS、光生电流等表征分析手段发现, 材料优异的光催化性能主要是由于材料的高比表面积、 $g\text{-C}_3\text{N}_4@C$ 形成的异质界面、光生载流子良好的分离性能和低复合率、以及宽波长范围内太阳光的吸收和利用。

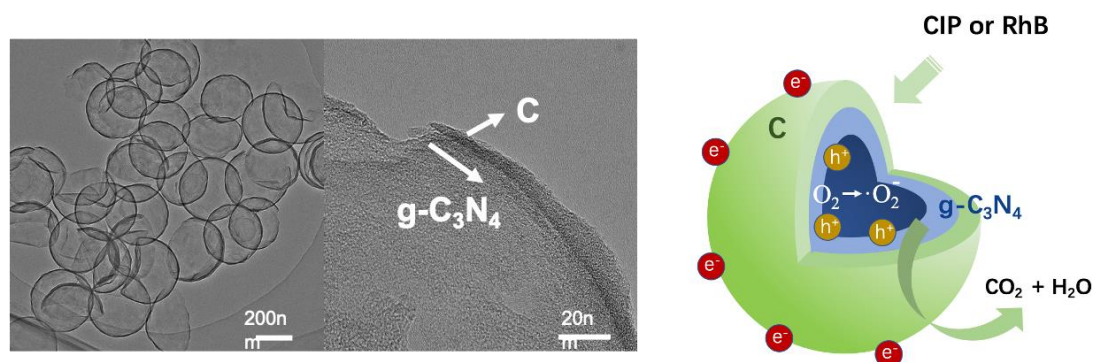


图 1 空心 $g\text{-C}_3\text{N}_4@C$ 材料的结构与光热催化降解有机物机理

关键词: 光热催化; 有机物降解; $g\text{-C}_3\text{N}_4$

参考文献

- [1] Akpan U G, Hameed B H. *Journal of hazardous materials*, **2009**, 170(2-3): 520-529.
- [2] a) Zhao W, Adeel M, Zhang P, et al. *Environmental Science: Nano*, **2022**. b) Xie K, Fang J, Li L, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, **2022**: 163589.

S 型 $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{WO}_3$ 异质结构筑及可见光驱动 CO_2 转化研究

史维娜^{1*}, 王诗翔¹, 王吉超^{2*}

1 新乡学院 材料与化学工程学院, 新乡, 453003

2 河南科技学院 化学化工学院, 新乡, 453003

*E-mail: shiweina516@163.com; wangjichao@hist.edu.cn

摘要

过去的两个世纪, 工业发展为经济快速增长提供了有力的保障, 但快速消耗的碳基燃料和大量产生的二氧化碳 (CO_2) 也带来了气候变化、环境恶化、能源安全等问题。 CO_2 虽然具有明显的温室效应, 但其也是一种储量丰富、廉价易得的可再生碳资源, 因此, 人们提出利用太阳能将 CO_2 转化为化工原料或碳氢燃料。S 型电子传输异质结既可延长光生载流子寿命和氧化还原位点的空间分离, 又能分别提供具有强还原能力的电子和强氧化能力的空穴, 进而耦合还原 CO_2 反应和氧化 H_2O 反应。¹ 在本研究中, 我们设计并合成了一系列板状 $\text{WO}_3/\text{CuBi}_2\text{O}_4$ (WO/CBO) 复合材料。² 研究发现, 其在可见光照射 9 h ($\lambda > 400 \text{ nm}$) 后, CO_2 还原产物主要为 CO 和 CH_4 , 产率分别达到 1115.8 和 67.2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, 明显高于单一组分催化剂催化活性。并且复合材料在多次循环中, 产物产量下降较小。此外, 我们通过 DRS 和 VB-XPS 探寻了异质结的能带结构, 并利用原位 ESR 和 XPS 技术, 证实了检测 WO/CBO 复合材料中 S 型电荷转移机制异质结的存在。这项工作可能有助于合理设计用于光催化 CO_2 转化的 S 型光催化剂, 并为电子转移机理的探索提供一些实验借鉴。

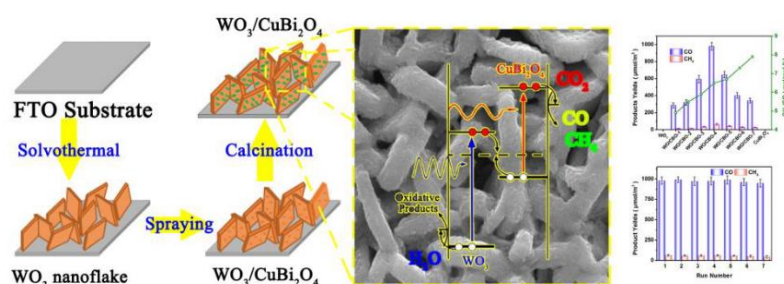


图 1 光催化性能与电子转移机理及制备示意图

关键词: 还原 CO_2 , 板状 WO_3 , CuBi_2O_4 , S 型异质结, 光催化剂

参考文献

[1] Shi, W.; Wang, J.-C.; Guo, X.; Tian, H.-L.; Zhang W.; Gao, H.; Han H.; Li, R.; Hou, Y. *J. Alloys Compd.* **2021**, *890*, 161919.

[2] Shi, W.; Wang, J.-C.; Guo, X.; Qiao X.; Liu, F.; Li, R.; Zhang, W.; Hou, Y.; Han, H. *Nano Res.* **2022**, *15*, 5962-5969.

钒掺杂优化氧化铋的晶体和电子结构用于高效电催化还原 CO₂

张高翔, 郑晓莉*, 许群*

郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州, 450001

*Email: xzhengab@zzu.edu.cn; qunxu@zzu.edu.cn

摘要

电催化还原二氧化碳 (CO₂) 生成具有高活性和选择性的甲酸盐是解决大气中 CO₂ 持续增加的有效方法。¹⁻² 因此, 开发具有优异活性、高选择性和稳定性的 CO₂ 还原反应 (CO₂RR) 电催化剂是十分必要的。³⁻⁴ 本文中, 我们报道了一种通过简单的一步水热法合成的钒 (V) 掺杂氧化铋 (Bi₂O₃) 电催化剂, 用于高效地将 CO₂ 电化学还原为甲酸盐。V 掺杂可以调整 Bi₂O₃ 的晶体和电子结构, 引起 Bi₂O₃ 纳米片的部分非晶化并降低 Bi 活性位点周围的电子密度。非晶区域可以提供更多的反应活性位点, 而 Bi 周围的缺电子环境增强了 CO₂ 在催化剂上的吸附 (图 1)。制备的 V 掺杂 Bi₂O₃ 具有优异的电催化还原 CO₂ 性能, 在 -1.1 V (vs. RHE) 下具有 94.2% 的高甲酸盐选择性和 45.03 mA cm⁻² 的高甲酸盐部分电流密度。

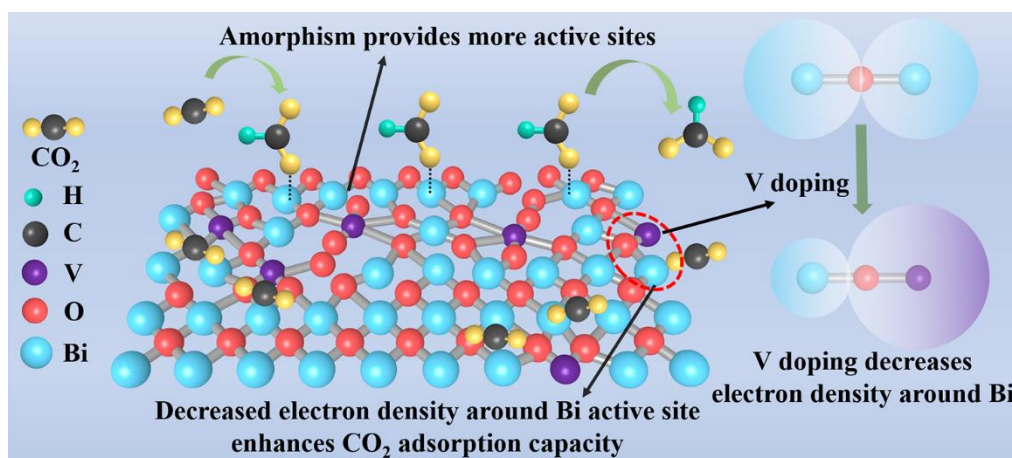


图 1 V 掺杂 Bi₂O₃ 电催化还原 CO₂ 生成甲酸盐的机理示意图

关键词: 钒掺杂, 氧化铋, 非晶结构, 电子结构, 二氧化碳还原

参考文献

- [1] Wang, G.; Chen, J.; Ding, Y.; Cai, P.; Yi, L.; Li, Y.; Tu, C.; Hou, Y.; Wen, Z.; Dai, L. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4993.
- [2] Zhu, S.; Delmo, E. P.; Li, T.; Qin, X.; Tian, J.; Zhang, L.; Shao, M. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005484.
- [3] Wang, J.; Tan, H.-Y.; Zhu, Y.; Chu, H.; Chen, H. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17254.
- [4] Duan, Y.-X.; Zhou, Y.-T.; Yu, Z.; Liu, D.-X.; Wen, Z.; Yan, J.-M.; Jiang, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8798.

恶臭分子无味化处理的探索

杨俭¹, 王新庆², 何占航^{1,2}, 朱艳艳^{1*}

¹ 郑州大学化学学院, 郑州, 450001

² 郑州大学-西格玛研究生联合培养基地, 郑州, 450001

*E-mail: zhuyan@zzu.edu.cn

摘要

对人类来说, 感知气味是评价环境的重要手段。生活或工作场所的异味会引起压力、皮肤电导率的增加、交感神经系统的激活等生理变化^[1]。此外, 各种恶臭化合物可以在人体内源性产生, 比如丁二酮、2-壬烯醛等^[2]。无论是环境的外源性因素, 还是人体的内源性因素, 都给人们的生活带来不便^[3]。本工作中我们采用光电作为触媒的方法, 对一些恶臭性气体进行理论和实验研究, 研究的异味分子包括氨气、硫化氢、丁二酮等。结果表明, 光或电作为催化媒介的方法, 可以很好地将多种异味分子分解为无色、无味、无毒的且对环境友好的小分子。这些发现或可为空气环境治理领域提供参考。

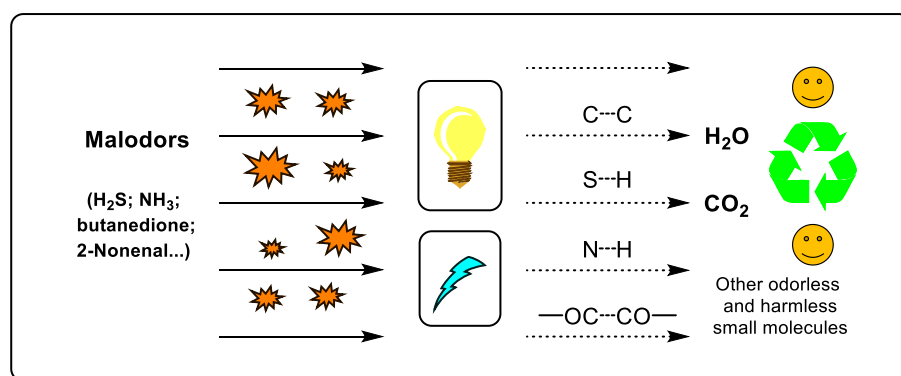


图 1 以光或电为媒介对空气中异味分子进行分解示意图

关键词: 光电分解、异味分子、空气环境治理

参考文献

- [1] Nakanishi, S.; Makita, M.; Denda, M., Effects of trans-2-nonenal and olfactory masking odorants on proliferation of human keratinocytes. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2021**, *548*, 1-6.
- [2] Azuma, K.; Ikeda, K.; Kagi, N.; Yanagi, U.; Osawa, H., Evaluating prevalence and risk factors of building-related symptoms among office workers: Seasonal characteristics of symptoms and psychosocial and physical environmental factors. *Environ. Health Prev. Med.* **2017**, *22*, 38.
- [3] Hirasawa, Y.; Shirasu, M.; Okamoto, M.; Touhara, K., Subjective unpleasantness of malodors induces a stress response. *Psychoneuroendocrinology* **2019**, *106*, 206-215.

Na-RPFC-I纤维对水体中铅离子的吸附去除

林清^{2*}, 田振邦¹, 王俊¹, 黄做华¹

¹河南省科学院 化学研究所有限公司, 河南郑州, 450000; ²中原工学院 能源与环境学院, 河南郑州 451191

*E-mail: 276192985@qq.com

摘要

RPFC-I是河南省科学院化学研究所有限公司自主研发的离子交换纤维。田振邦等^[1]采用 RPFC-I纤维吸附 As³⁺等重金属, 去除率可达 98%。因此, RPFC-I纤维在水体重金属治理中有很好的应用前景。RPFC-I纤维经 NaOH 改性成 Na-RPFC-I纤维(图 1), 从而, 探究 Na-RPFC-I纤维对 Pb(II)的吸附性能。经过静态实验可知 Na-RPFC-I纤维吸附 Pb(II)的最佳 pH 值为 3.0~9.0, 适宜温度范围为 10~30 °C; 用吸附动力学模型^[2]和吸附等温线模型^[3]都能很好的进行拟合; 此外, Na-RPFC-I纤维还具有良好的再生使用性能。通过小柱实验可知, 在流速 30 ml/min、Pb(II)溶液浓度 0.21 mg/L、温度 20 °C和 10 °C时, 吸附柱穿透时间分别为 817 min 和 475 min。因此, 吸附柱与 Pb(II)之间的接触时间较长, 吸附床层的利用率较高; 与 Thomas 吸附动力学模型^[4]和动态吸附 Yoon-Nelson 模型^[5]都能进行较好的拟合; 经过再生后的吸附柱, 吸附能力基本不变, 表明吸附柱可以重复利用。在面对大水量水体 Pb(II)的治理时, 采用 Na-RPFC-I纤维吸附 Pb(II)无需调节水体 pH 和温度, 均可在冬季或夏季使用; 吸附效率高, 可达到痕量处理; 而且吸附时间长和可循环使用。所以探究 Na-RPFC-I纤维吸附 Pb(II)的特性, 为研发一套针对城镇污水等大水量低浓度的重金属去除工艺是非常重要的。

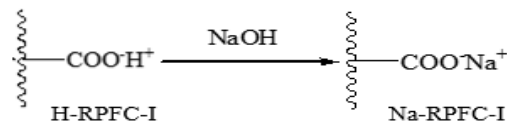


图 1 Na-RPFC-I纤维的改性机理

关键词: 离子交换吸附; Na-RPFC-I纤维; 含 Pb(II)废水

参考文献

- [1] 张小转, 黄伟庆, 田振邦, 等. 离子交换纤维吸附去除As(III)[J]. *化学研究*, **2007**, (04): 48-51.
- [2] Jiayi Zheng, He Xianda, Cai Chilian, et al. Adsorption isotherm, kinetics simulation and breakthrough analysis of 5-hydroxymethylfurfural adsorption/desorption behavior of a novel polar-modified post-cross-linked poly (divinylbenzene-co-ethyleneglycoldimethacrylate) resin[J]. *Chemosphere*, **2020**, 239(C).
- [3] J Wang, Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods[J]. *J Hazard Mater*, **2020**, (390): 122156.
- [4] 章结兵, 任秀彬, 柳娜, 等. 动力学模型在固定床吸附过程中应用研究进展[J]. *山东化工*, **2016**, 45(21): 57-60.
- [5] Faraj-Samara Saad, Salah Alkizwini-Rasha, F Al-Juboury-Maad. Simulate permeable reactive barrier by using a COMSOL model and comparison with the Thomas, Yoon-Nelson and Clark models for CR dye remediation by composite adsorbent (sewage and waterworks sludge)[J]. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, **2020**, 82(12).

CoxMn_{3-x}O₄ NCs/g-C₃N₄ 活化过氧单硫酸盐降解抗生素

张慧, 杨质斌, 常开文, 葛春波, 刘冬, 杨志军*, 倪天军*

新乡医学院 基础医学院, 新乡, 453003

*E-mail: zjyang@xxmu.edu.cn; tjni@xxmu.edu.cn

摘要

抗生素滥用导致的生态环境和生物安全问题, 已引起广泛关注^[1]。目前活化过硫酸盐高级氧化技术是降解抗生素的一种有效手段, 其中, 开发高效催化剂在光催化中起着至关重要的作用^[2]。基于我们课题组在增效活化 PMS 体系的构建与环境光催化应用研究的系列工作^[3], 本文中, 我们通过原位合成在 3D 多孔 g-C₃N₄ 上锚定 CoMnO_x 纳米簇成功制备了 CoMnO_x/g-C₃N₄ 催化剂。在黑暗中 30 分钟内对 MNZ、TC、OTC、OFX 和 MO 表现出高降解效率。DFT 计算表明, CoMnO_x 纳米簇的负载可以通过催化剂中 Co 和 Mn 位点的协同作用促进 PMS 吸附和活化。此外, Co³⁺/Co²⁺、Mn³⁺/Mn²⁺和 Mn⁴⁺/Mn³⁺氧化还原循环产生丰富的反应中心, 促使 PMS 活化效率的提高。根据捕获实验和 ESR 实验, 提出了以 ¹O₂ 为主要活性物质的非自由基催化机制, SO₄^{-•}、•OH 和 O₂^{-•} 自由基主要有助于 ¹O₂ 的生成。本研究阐明了双金属氧化物纳米团簇在 PMS 活化中有效降解抗生素的协同作用所起的关键作用。

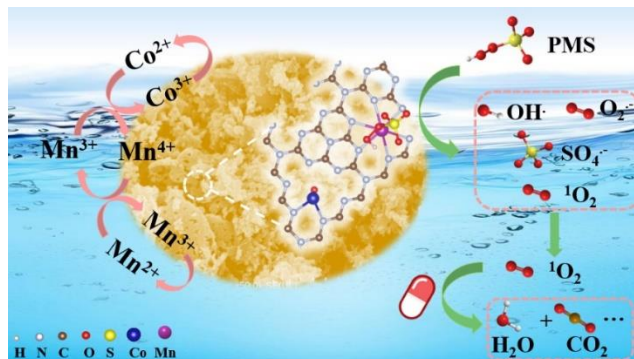


图 1 原位合成 CMCN-6/PMS 体系降解 MNZ 的机理示意图

关键词: 抗生素, 降解, 过一硫酸盐, g-C₃N₄, CoMnO_x 双金属纳米团簇

参考文献

- [1] S.K. Girijan, R. Paul, R.K. V.J, D. Pillai, *Science of The Total Environment*, **2020**, 748, 141538.
- [2] X. Li, Z. Ao, J. Liu, H. Sun, A.I. Rykov, J. Wang, *ACS Nano*, **2016**, 10(12): 11532-11540.
- [3] a) D. Liu, C. Li, J. Ge, C. Zhao, L. Pan, F. Zhang, T. Ni, *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 438, 135623. b) T. Ni, H. Zhang, Z. Yang, L. Zhou, L. Pan, C. Li, Z. Yang, D. Liu, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2022**, 625, 466-478. c) T. Ni, Z. Yang, H. Zhang, L. Zhou, W. Guo, D. Liu, K. Chang, C. Ge, Z. Yang, *Applied Surface Science*, **2022**, 604, 154537.

非均相催化单过硫酸盐降解水中苯酚及机理研究

张菁森, 曹永, 周佩, 李国亭, 刘秉涛*

华北水利水电大学 环境与市政工程学院, 郑州, 450011

* E-mail: liubingtao@ncwu.edu.cn

摘要

采用共沉淀法得到磁性催化剂铁酸锰 (MnFe_2O_4), 对该催化剂活化过一硫酸盐 (PMS) 去除目标污染物苯酚进行了探究。考察了催化剂投加量、PMS 浓度、苯酚溶液初始浓度和初始 pH、共存阴离子等因素对苯酚去除效果的影响。结果表明, 在一定条件下, 当 MnFe_2O_4 投加量为 1.2 g/L、PMS 浓度为 0.8 mmol/L 时, 对苯酚的去除率在 40 min 即可达到 98% 以上, 且去除所需时间随 pH 的增加而减小。自由基淬灭实验表明在 MnFe_2O_4 /PMS 体系中参与降解的主要活性物质是 $^1\text{O}_2$ 和空穴。

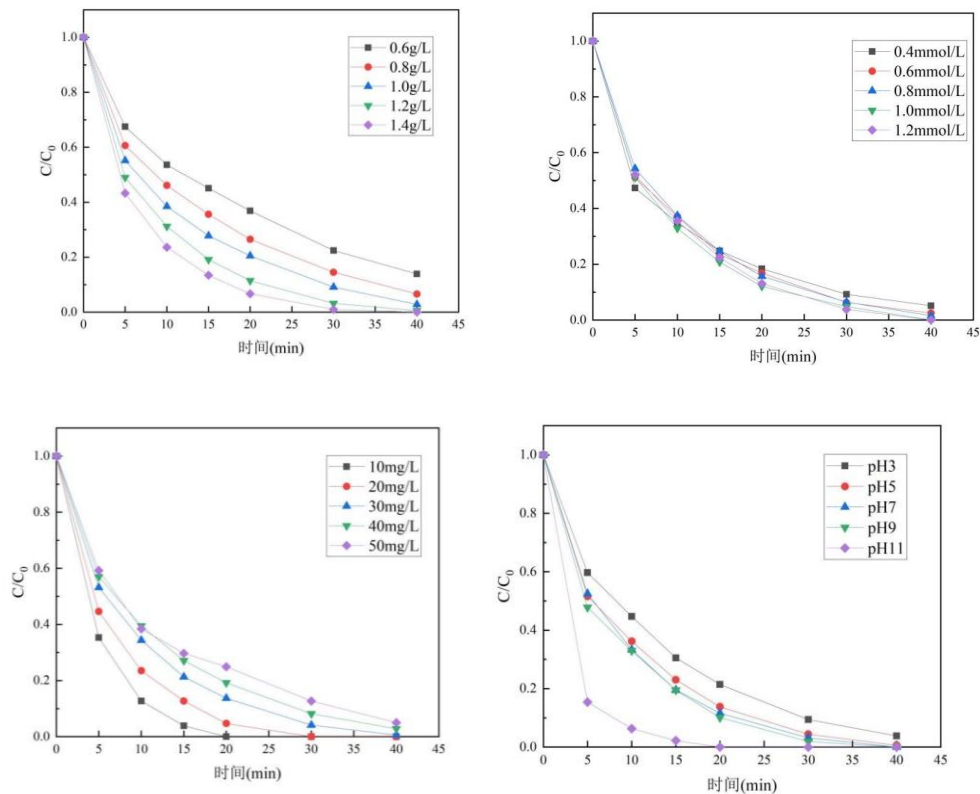


图 催化剂投加量、PMS 浓度、苯酚初始浓度和 pH 对苯酚去除效果的影响

关键词: 铁酸锰; 过一硫酸盐; 苯酚; 高级氧化技术

参考文献 (略)

H 工业化学

生物质醛糖定向催化转化制备 C2 小分子

翁育靖*, 张玉龙, 范云场

河南省煤炭绿色转化重点实验室, 河南理工大学化学化工学院, 河南 焦作 454003

*Email: wengyj@hpu.edu.cn

摘要

纤维素以及糖类衍生物的高值化利用是生物质化工中重要的研究方向。纤维素乙醇是我国燃料乙醇的最佳方案之一, 也有利于解决能源、环境、“三农”等问题; 乙二醇是重要的基础有机化工原料, 广泛应用于聚酯合成、有机溶剂、防冻液等领域; 乙醇酸甲酯(MG)作为革命性生物可降解塑料聚乙醇酸(PGA)的单体原料, 其高效绿色合成受到国内外的广泛关注^{1,2}。因此, 开发纤维素及其醛糖衍生物制备乙醇、乙二醇和乙醇酸甲酯等 C2 小分子是一个极具潜力的绿色合成路线, 具有重要的科学意义和应用前景。首先, 本研究针对纤维素及其醛糖制备 C2 小分子多步骤反应-传质耦合的特点, 围绕着关键步骤的定向催化和耦合调控的科学问题, 以仿生结构的三维介孔富氧缺陷纳米钨催化剂和醛糖可逆断键的平衡调控、分子氧活化为切入点, 通过孔的限阈效应、高活性的催化结构设计以及亚超临界的氧化还原体系结合, 实现纤维素及其醛糖衍生物定向转化分别制备乙醇、乙二醇和乙醇酸(酯)的研究方案。

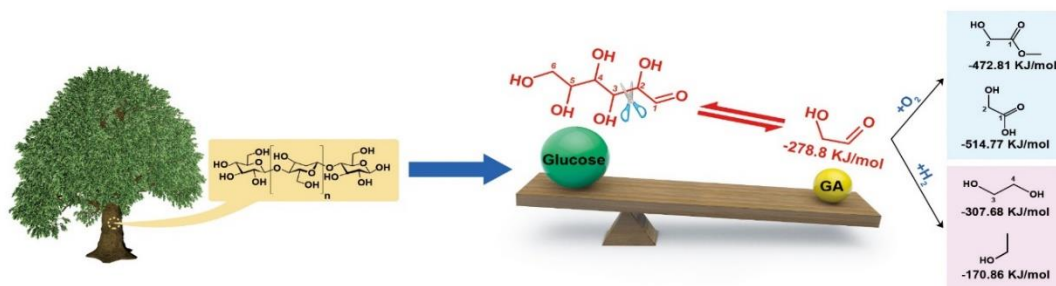


图 1 生物质醛糖定向催化转化制备 C2 小分子

关键词: 醛糖, 逆羟醛缩合, 加氢, 氧化, 乙醇, 乙醇酸甲酯

参考文献

- [1] Weng Y.; Wang X.; Zhang Y. *Trends in Chem.*, **2022**, 10.1016/j.trechm.2022.02.001.
- [2] Weng Y.; Wang Y.; Zhang M.; Wang X.; Sun Q.; Mu S.; Wang H.; Fan M.; Zhang Y. *Catal. Today*, **2022**, 10.1016/j.cattod.2022.02.008.

铁碳化物表面碳-碳偶联反应的理论研究

王晨玮, 刘晨磊, 申嘉淼, 王幽娇, 徐杲, 陈海鹏*, 冯勋*

洛阳师范学院 化学化工学院, 洛阳, 471934

* E-mail: chenhaipeng@lynu.edu.cn; fengx@lynu.edu.cn

摘要

¹ 费托合成反应 (FTS) 是煤、天然气和生物质等非油基资源间接转化为高品位液体燃料和化工原料的关键步骤。² 铁基费托合成具有操作温度范围广、氢碳比对产物选择性影响小、烯烃时空收率高和水煤气变换反应活性高等优点。³ 在 FTS 反应条件下, 活性相铁碳化物具有多相结构 (ϵ -Fe₂C、 ϵ -Fe_{2.2}C、Fe₇C₃、 χ -Fe₅C₂ 和 θ -Fe₃C), 难以确定催化反应机理。本文借助密度泛函理论第一性原理计算, 对比 Fe₂C(111)表面和 Fe₃C(111)表面 CO 的不同吸附活化行为和 C-C 偶联的不同方式, 阐明不同 Fe-C 结构对于 FTS 反应的影响。研究表明, 在 Fe₂C(111)表面, 表面 C 氢化可分别形成 -CH、-CH₂、-CH₃ 结构。-CH₂ 结构与吸附的 CO 分子偶联形成表面乙烯酮结构 (-CH₂CO), 从而形成初始的 C-C 键, 其总势垒和反应热相对较低。形成的乙烯酮可以脱氧, 在 Fe₂C(111)表面形成 -CH₂C 结构, 可以继续和表面 C 进行耦合。在 Fe₃C(111)表面, CO 分子具有较少的吸附位点。由于 Fe₃C(111)表面的原子饱和度过高, 不利于 H 原子的吸附, 仅有极少数的表面 C 原子和 H 原子键合形成 C-H 键, -CH 结构和吸附在表面的 CO 分子偶联形成表面 -CHCO 结构, 从而形成初始的 C-C 键。

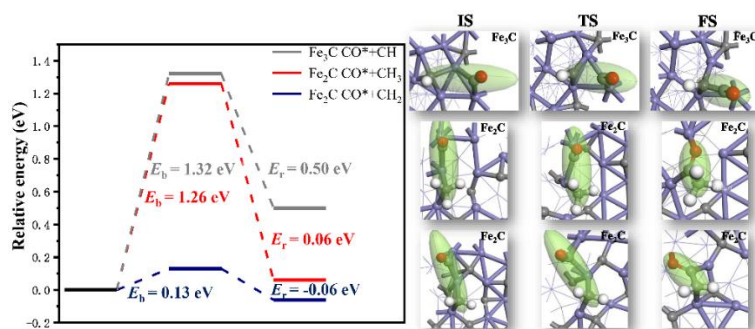


图 1 Fe₂C(111)和 Fe₃C(111)表面碳-碳偶联反应能垒与结构

关键词: 费托合成, 铁碳化物, 碳-碳偶联反应, 密度泛函理论

参考文献

- [1] Yang, X.; Wang, R.; Yang, J.; Qian, W.; Zhang, Y.; Li, X.; Huang, Y.; Zhang, T.; Chen, D. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3797.
- [2] Han, X.; Zuo, J.; Wen, D.; Yuan, Y. *Chin. J. Catal.* **2022**, *43*, 1156.
- [3] Chang, Q.; Zhang, C.; Liu, C.; Wei, Y.; Liu, X.; He, Y.; Qing, M.; Zheng, L.; Yun, Y.; Yang, Y.; Li, Y. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3304.

呋喃基衍生醇高效催化剂的可控构筑

林伟, 林月敏, 王科, 聂仁峰*
郑州大学化工学院, 郑州, 450001
*邮箱: rnie@zzu.edu.cn

摘要

利用多相催化技术将可再生生物质转化为高附加值化学品, 不仅可以摆脱化石资源的依赖, 而且碳排放更低, 对实现双碳目标具有重要的现实意义。纤维素、半纤维素是生物质的重要组成单元, 其下游呋喃醛可经加氢、氧化、氨化等方式实现高值化利用。其中, 通过催化加氢将呋喃醛转化为一系列 C5/C6 醇, 在精细化学品制备合成中极具应用前景。然而现行体系多存在以下难题: 1) C-O 键的键能较高, 反应过程常伴随高温、高氢压, 常规金属催化剂活性差; 2) 呋喃醛反应性化学键多, 反应选择性控制难, 伴生副产物杂, 原子经济性差; 3) 催化剂易因原料聚合积碳而失活, 大大推高生产成本。因此, 设计合成兼顾活性、选择性和稳定性的高效多相催化剂, 实现呋喃醛加氢反应过程的经济、安全、绿色、温和简单易行, 是科研工作者面临的巨大挑战。本工作利用非贵金属-载体、金属-金属、金属-氧化物的强相互作用, 设计合成系列多功能非贵金属-酸催化剂, 通过精确调控金属的形貌结构, 载体的孔道、物种分布与组成, 借助溶剂效应, 调节催化剂的催化活性、选择性和稳定性, 实现目标反应物的定向、绿色和原子经济转化。

关键词: 呋喃醛, 呋喃基衍生醇, 加氢, 非贵金属催化剂, 构效关系

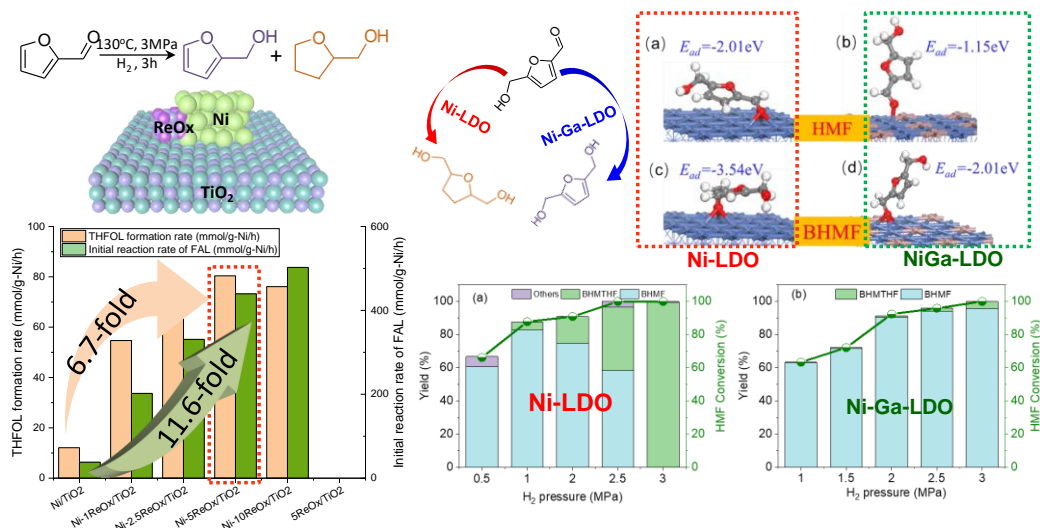


图. 多功能非贵金属-酸催化剂催化糠醛及 5-羟甲基糠醛的选择性加氢转化

参考文献

- [1] Z. Luo, R. Nie, et. al. *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 4091.
- [2] G. Li, R. Nie,* et. al. *ACS Catal.*, **2018**, 8, 8396.
- [3] R. Nie, et. al. *Green Chem.*, **2017**, 19, 3126.

Brønsted 酸催化乙醇/有机溶剂体系中葡萄糖降解的实验和理论研究

贾宇¹, 赵浩然¹, 王世杰¹, 陈一航¹, 梁轩宇¹, 宋亚星², 徐桂转^{1*}

(¹河南农业大学 机电工程学院, 郑州, 450002; ²牧原食品股份有限公司, 南阳, 473000)

*E-mail: xuguizhuan@henau.edu.cn

摘要

葡萄糖在 Brønsted 酸的存在下可以被转化为 5-羟甲基糠醛 (5-HMF)、左旋葡萄糖酮 (LGO) 和乙酰丙酸乙酯 (EL) 等高价值化学品¹。溶剂体系下 Brønsted 酸催化葡萄糖降解的机理尚未明确, 本文使用量子化学计算方法在 B3LYP/6-31G(D) 水平下研究了不同温度下 Brønsted 酸催化溶剂体系中葡萄糖降解的反应途径和机制, 使用 Gromacs 在 gromacs_54a7 立场下对溶剂分子在葡萄糖分子周围的分布和排列进行了分子动力学模拟 (MD), 通过与 GC/MS 实验验证相结合, 揭示了 Brønsted 酸催化葡萄糖在乙醇/溶剂体系中转化的机理和反应途径。研究表明, 葡萄糖降解的主要反应路径有三条: 葡萄糖到左旋葡萄糖酮 (G/L), 葡萄糖到乙基葡萄糖苷 (G/EG) 以及葡萄糖经由果糖到乙酰丙酸乙酯 (G/F/EL), 温度会影响葡萄糖对降解路径的选择。研究结果对葡萄糖的定向转化具有参考意义。

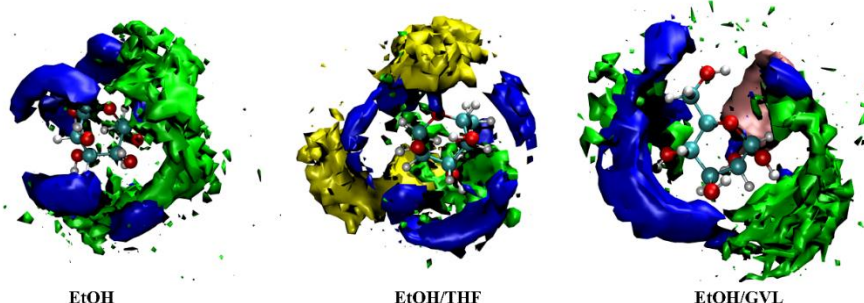


图 1 Brønsted 酸催化溶剂体系中葡萄糖醇解的空间密度函数 (SDF)

关键词: 葡萄糖, 醇解, Brønsted 酸, 分子动力学

参考文献

[1] S. Wang, Y. Chen, Y. Jia, G. Xu, C. Chang, Q. Guo, H. Tao, C. Zou and K. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23, 19729-19739.

国家自然科学基金 (U1904122) 项目资助

粉煤灰与粗甘油基多元醇制备聚氨酯复合材料

张琳达¹, 陈玮², 李攀^{1,3}, 胡俊豪^{1,3}, 赵肖玲^{1,3}, 马秋林^{1,3}, 常春^{1,3*}

¹ 郑州大学 化工学院, 郑州, 454001; ² 河南省生物基化学品绿色制造重点实验室, 河南 濮阳 457000; ³ 河南省杰出外籍科学家工作室, 河南 郑州 450001

*E-mail: chunchang@zzu.edu.cn

摘要

粉煤灰(CFA)是煤燃烧产生的工业废弃物, 可用作高分子材料的填料使用。
¹ 粗甘油是生物柴油生产过程中的副产物, 可用于生物基聚氨酯泡沫材料的合成。
² 本研究考察了不同粒度的粉煤灰填料对聚氨酯泡沫/粉煤灰复合材料制备的影响(图 1)。当粗甘油基泡沫中加入I、II、III级粉煤灰时, 复合材料的压缩强度分别提高到 0.2186 MPa、0.2284 MPa 和 0.2149 MPa, 不同级别粉煤灰对应复合材料的导热系数分别为 0.0373 W/(m·K)、0.0356 W/(m·K)和 0.0356 W/(m·K)。随着粉煤灰含量的增加, 复合材料的极限氧指数由 21.5%提高到 23.7%, 表明粉煤灰的加入能够提高复合材料的强度和阻燃性能。

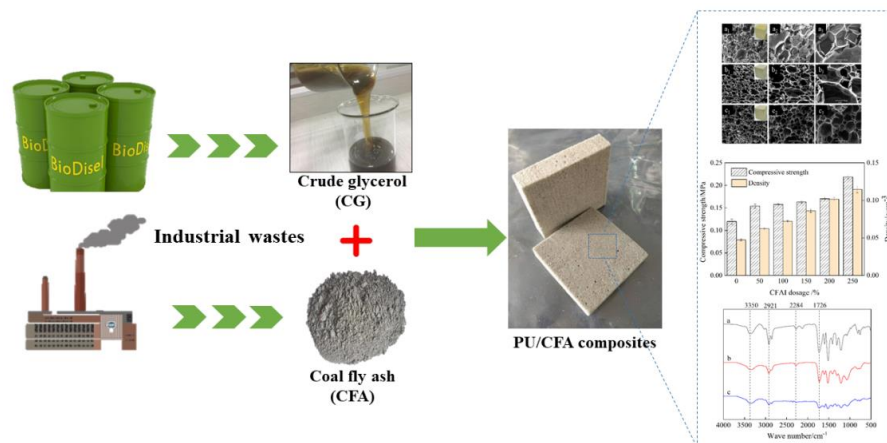


图 1 粉煤灰/聚氨酯泡沫复合材料的制备

关键词: 粉煤灰, 粗甘油, 聚氨酯硬泡, 复合材料

参考文献

- [1] Kuznia, M.; Magiera, A.; Pielichowska, K.; Ziabka, M.; Benko, A.; Szatkowski, P.; Jerzak, W. *Waste Manag.* **2019**, 92, 115-123.
- [2] Hu, S.; Wan, C.; Li, Y. *Bioresource Technol.* **2012**, 103(1), 227-233.

生物质资源加工与高效利用杰出外籍科学家工作室 (GZS2022007) 和南阳市协同创新重大专项 (郑
大学南阳研究院) (21XTCX12002) 项目资助

基于钾盐添加剂作用下的碱木素热解特性研究

王小茹^{1,3,4}, 方书起^{1,3,4}, 李攀^{1,3,4*}, 胡俊豪^{1,3,4}, 陈俊英^{2,3,4}, 韩秀丽^{2,3,4}, 白净^{1,3,4}
¹郑州大学 机械与动力工程学院, 河南 郑州, 450001; ²郑州大学 化工学院, 河南 郑州, 450001; ³河南省生物基化学品绿色制造重点实验室, 河南 濮阳 457000; ⁴河南省杰出外籍科学家工作室, 河南 郑州 450001

*E-mail: lipan@zzu.edu.cn

摘要

生物质所存在的金属元素中, 钾对生物质的热解、燃烧等热转化过程影响较大¹。钾的存在会显著改变生物质的热解特性, 影响热解产物的分布, 促进热解油中大分子产物的二次裂解反应。生物质中存在的钾大部分以水溶态和有机结合态存在, 在生物质的热利用过程中钾元素还将在水溶态和有机结合态间相互转化²。本文研究了钾盐添加剂 (KCl、K₂CO₃、CH₃COOK) 对糠醛渣碱木素热解产物的综合影响。结果表明, 在 500 °C 的热解温度下, 这三种添加剂在降低生物油产量的同时增加了焦炭和气体产量。钾盐在碱木素热解过程中有去甲基作用, 2-甲氧基苯酚含量显著下降, 其中 K₂CO₃ 影响效果最为显著, 其脱甲基能力比其他两种添加剂高 57.00%。另一方面, KCl 导致碱木质素产生大量的愈创木酚。在生物炭中, CH₃COOK 具有良好的融合效果。添加钾盐对固体产物的影响主要是加速焦炭中苯环的缩合和环化, 从而提高焦炭产率, 而对气体的影响很小。

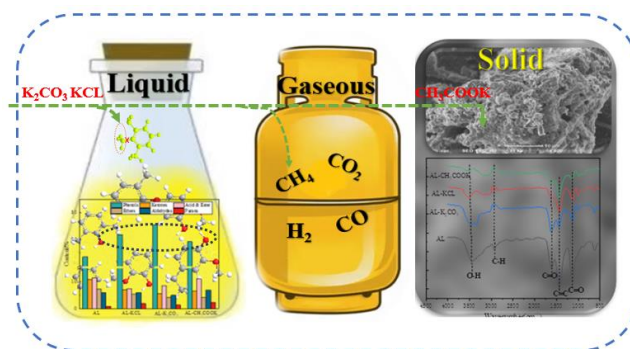


图 1 钾盐添加剂对碱木素热解产物影响特性

关键词: 碱木素, 钾盐添加剂, 催化热解, 产物分析

参考文献

- [1] Fang Y, Yin L, Yang H, et al. *Proceedings of the Combustion Institute* **2020**, 9, 28.
- [2] Song Y C, Li Q T, Li F Z, et al. *Fuel* **2019**, 239: 365-372.

超低酸水解小麦 B 淀粉浆制糖实验研究

杨蕊楠¹, 阎振丽^{2*}, 杜朝军³, 赵子高², 陈玉洁³, 常春^{1,4*}

¹ 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001; ² 车用生物燃料技术国家重点实验室, 河南 南阳 473000; ³ 南阳理工学院郑州大学南阳研究院, 河南 南阳 473004; ⁴ 河南省杰出外籍科学家工作室, 河南 郑州 450001

*E-mail: chunchang@zzu.edu.cn

摘要

小麦 B 淀粉浆是一种重要的生物基化学品, 可通过酶水解或酸水解制备葡萄糖 (Glu)。¹ 为了降低生产成本, 本研究以小麦 B 浆为原料, 采用超低酸水解工艺, 考察了超低酸水解制糖的工艺条件。² 实验结果显示: 超低酸水解具有良好的催化水解效果, 在超低酸浓度 (0.07 wt%)、170 °C 条件下, 水解液的葡萄糖浓度最高能够达到 88.42 g/L。在此基础上考察了不同温度 (150 °C~170 °C) 条件下 Glu 生成的规律, 超低酸水解能够实现高温条件下的短时间内高效水解。150 °C、160 °C 和 170 °C 条件下 Glu 浓度最高分别可达到 75.60 g/L、82.09 g/L 和 88.42 g/L, 与酶水解工艺相比, 达到相同 Glu 浓度时的水解时间由 40 h 分别缩短到了 2 h、1.5 h 和 1 h (图 1)。

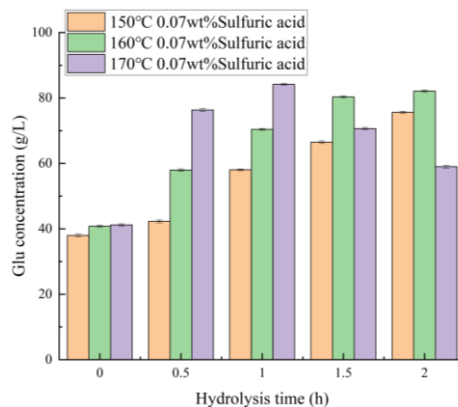


图 1 不同水解时间的葡萄糖浓度

关键词: B 淀粉; 葡萄糖, 超低酸, 葡萄糖浆

参考文献

- [1] Harni, Putri, Gusmalini, et al. *Earth and environmental science*, **2021**,757(1): 12064.
- [2] Yu, Du, Shang, et al. *Industrial Crops and Products*, **2018**, 124: 555-562.

南阳市协同创新重大专项 (郑大学南阳研究院) (21XTCX12002) 和生物质资源加工与高效利用杰出外籍科学家工作室 (GZS2022007) 项目资助

高浓度葡萄糖分批补料水解制备乙酰丙酸

桂港¹, 张卫宏², 赵世强^{1,3*}, 常春^{1,3*}

¹郑州大学 化工学院, 郑州, 454001; ²焦作市华康糖醇科技有限公司, 河南 焦作 454150; ³河南省杰出外籍科学家工作室, 河南 郑州 450001

*E-mail: chunchang@zzu.edu.cn

摘要

乙酰丙酸(LA)是一种重要的生物基平台化学品,可通过酸水解碳水化合物制备获得。¹目前大多数研究为了获得较高的LA产率,多采用低底物浓度(≤10%)的间歇水解工艺,导致水解液中LA浓度低,不利于LA的分离提纯。²为了实现高底物浓度和高LA产率的工艺过程,本研究以葡萄糖为原料,分别考察了一次补料和两次补料策略对LA制备的影响,结果表明:采用补料水解工艺,能够实现高底物浓度葡萄糖(20%)条件下的高效水解。与间歇水解工艺相比,一次补料和两次补料所得LA的产率分别提高了38.8%和46.0%,LA浓度也分别提高了39.1%和46.1%(图1)。在此基础上,对水解过程产生的腐殖质残渣(SR)进行了高值化利用探索,SR能够做为聚氨酯泡沫材料的增强剂,有效提升材料的压缩强度和热稳定性。

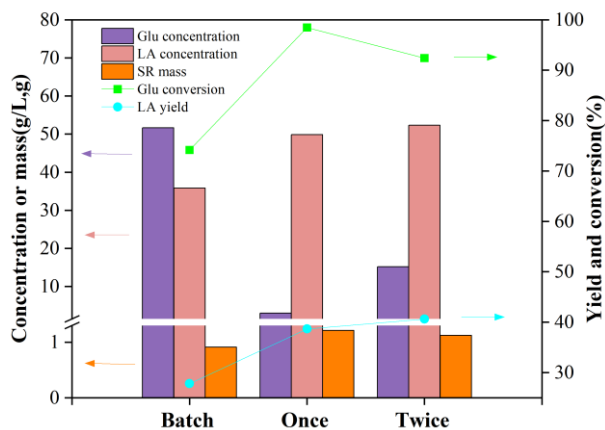


图1 间歇水解与分批补料水解(1次和2次)比较

关键词: 乙酰丙酸, 葡萄糖, 分批补料, 聚氨酯

参考文献

- [1] Valles, A.; Alvarez, H. J.; Capilla, M.; San, V. P.; Gabaldon, C. *Bioresource Technol.* **2021**, 342, 126020.
- [2] Ramirez, N.; Ubilla, C.; Campos, J.; Valencia, F.; Aburto, C.; Vera, C. *Bioresource Technol.* **2021**, 341, 125769.

河南省科技攻关(222102320059)和生物质资源加工与高效利用杰出外籍科学家工作室(GZS2022007)项目资助

玉米秸秆预处理及高固酶解的实验研究

王圆圆¹, 韩秀丽¹, 阎振丽^{2*}, 杜朝军³, 赵子高², 陈玉洁³, 常春^{1,4*}

¹ 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001; ² 车用生物燃料技术国家重点实验室, 河南 南阳 473000; ³ 南阳理工学院郑州大学南阳研究院, 河南 南阳 473004; ⁴ 河南省杰出外籍科学家工作室, 河南 郑州 450001

*E-mail: chunchang@zzu.edu.cn

摘要

预处理是生物质转化制备高值化工产品的关键步骤。¹ 本研究以玉米秸秆为原料, 采用甲酸、亚氯酸钠和过氧化氢三种方法进行预处理, 对比分析了玉米秸秆预处理前后化学组成、微观结构及酶解率的变化规律,² 在此基础上进行了高固酶解糖化实验研究。实验结果显示: 甲酸、亚氯酸钠和过氧化氢三种方法预处理后秸秆木质素去除率分别为 66.71%、97.12%和 91.88%, 表明过氧化氢处理样品预处理效果较优。进一步利用响应面实验设计优化了纤维素酶的酶解工艺条件, 在纤维素酶 19.6 FPU/g、木聚糖酶 35.44 FPU/g、Tween 80 20.96 mg、酶解 120 h 条件下, 酶解率达到 87.57%。

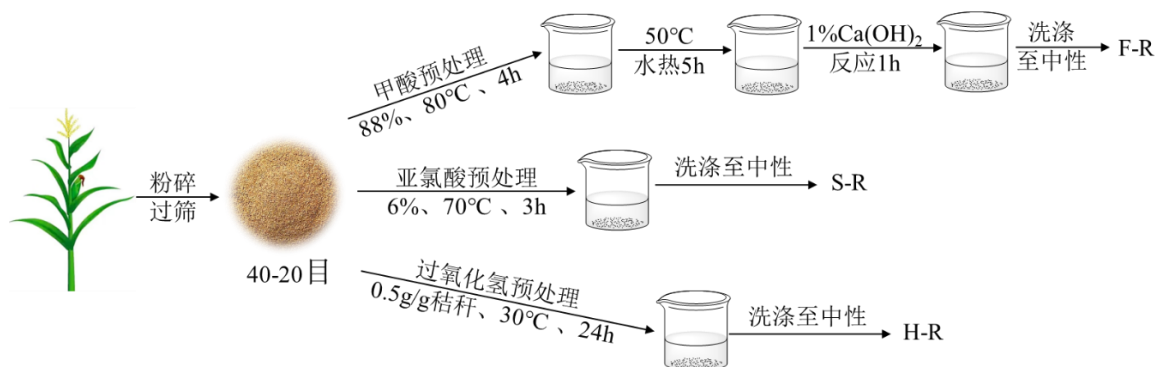


图 1 不同预处理工艺流程

关键词: 玉米秸秆, 预处理, 高固酶解, 响应面法

参考文献

- [1] Tan, J.; Li, Y.; Tan, X. *Front Chem.* **2021**, 9: 696030.
[2] Dai, L.; Gu, Y.; Xu, J. *Industrial Crops and Products.* **2022**, 179: 114662.

南阳市协同创新重大专项 (郑大学南阳研究院) (21XTCX12002) 和生物质资源加工与高效利用杰出外籍科学家工作室 (GZS2022007) 项目资助

生物基活性炭对水体中四环素的吸附特性研究

何玉远, 王小庆, 武宏阳, 于天龙, 田文杰*
洛阳理工学院 环境工程与化学学院, 洛阳, 471023
*E-mail: twj7210@126.com

摘要

^{1,2} 抗生素的使用虽然在一定程度上有益身体健康, 但是通过身体代谢部分产品引起的水体污染也已成为人类健康的一大威胁。³ 炭质材料具有良好的生物相容性、可持续性和环境友好性, 被认为是去除水体污染物的理想材料。本文以牡丹茎为原料, 通过物理活化法制备生物基活性炭, 同时以乙二醇对其表面改性。考察了吸附剂浓度、吸附时间、pH 值等因素对污染物四环素的去除影响。结果表明四环素的吸附过程符合 Freundlich 吸附等温模型和准二级动力学模型, 生物基活性炭对四环素的去除率达到 84.4% (图 1), 本研究进一步拓宽了生物基原材料的范围, 同时对有机污染物的去除具有重要意义。

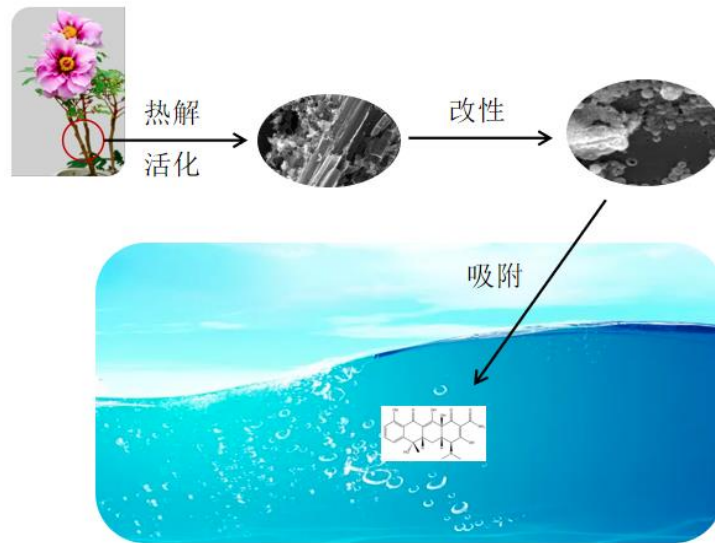


图 1 生物基活性炭制备及吸附四环素过程

关键词: 牡丹茎, 活性炭, 四环素

参考文献

- [1] Khan, S.; Naushad, M.; Govarathanan, M.; Iqbal, J.; Alfadul, S.M. *Environ. Res.* **2022**, *207*, 112609.
- [2] Zhu, W.; Yang, D.; Chang, L.; Zhang, M.; Zhu, L.; Jiang, J. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *425*, 127968.
- [3] Pan, X.; Gu, Z.; Chen, W.; Li, Q. *Sci. Total. Environ.*, **2021**, *754*, 142104.

利用改性分子筛催化果糖醇解制取 5-乙氧基甲基糠醛研究

赵浩然¹, 宋亚星², 陈一航¹, 贾宇¹, 梁轩宇¹, 徐桂转^{1*}

¹河南农业大学 机电工程学院, 郑州, 450002; ²牧原食品股份有限公司, 南阳, 473000

*E-mail: xuguizhuan@henau.edu.cn

摘要

5-乙氧基甲基糠醛 (5-Ethoxymethylfurfural, EMF) 是一种高能量密度化合物, 具有广阔的应用前景。超稳 Y 型分子筛 (简称 USY) 因其优异的性质在化工生产中得到广泛应用, 通过改性 USY 可有效提高催化性能⁰。本研究选用磷酸二氢铵对 USY 进行体积浸渍改性, 以果糖为原料, 进行“一锅法”制备 EMF。分别对温度、时间、底物浓度和催化剂用量进行了单因素实验, 并通过响应面优化确定了 EMF 制备的优化反应条件, 在反应温度 127 °C, 反应时间 32 min, 催化剂用量 1.35 wt%, EMF 的优化产率为 74.3 mol%, 在此基础上通过 GC-MS 分析提出了反应路径。

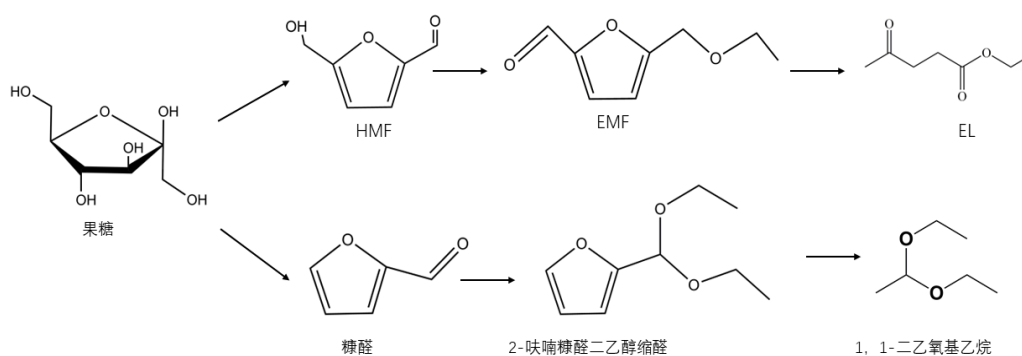


图 1 改性 USY 催化果糖制备 EMF 假设反应路径

关键词: 果糖, 5-乙氧基甲基糠醛, 改性 USY, GC-MS, 响应面优化

参考文献

[1] J. Wei, T. Wang, H. Liu, Y. Liu, X. Tang, Y. Sun, X. Zeng, T. Lei, S. Liu and L. Lin, *J. Catal.*, **2020**, 389, 87-98.

生物质基平台化合物乙酰丙酸制备工艺模拟及技术经济分析

刘雪丽¹, 陈玮², 李攀^{1,3}, 胡俊豪^{1,3}, 赵肖玲^{1,3}, 马秋林^{1,3}, 常春^{1,3*}

¹ 郑州大学 化工学院, 郑州, 454001; ² 河南省生物基化学品绿色制造重点实验室, 河南 濮阳 457000; ³ 河南省杰出外籍科学家工作室, 河南 郑州 450001

*E-mail: chunchang@zzu.edu.cn

摘要

乙酰丙酸 (LA) 是一种新型生物质基平台化合物。¹ 工业上提取 LA 普遍存在提取能耗高的不足。² 为了探寻更加合理的 LA 制备工艺路线, 本文尝试利用 Aspen Plus 模拟建立生物质玉米芯制备 LA 的工艺流程, 提出以糠醛和 2-甲基四氢呋喃 (2-MTHF) 为萃取剂的两种萃取分离方案, 并与传统 LA 提取工艺一起进行工艺对比分析。结果表明: 糠醛和 2-MTHF 萃取分离方案能够有效分离硫酸催化剂, 实现硫酸的循环使用 (图 1)。三种工艺路线对比显示, 2-MTHF 萃取分离方案具有更好的应用潜力, 过程能耗减少约 28%。灵敏度分析结果表明产品单价及经营成本对其经济可行性影响较大。

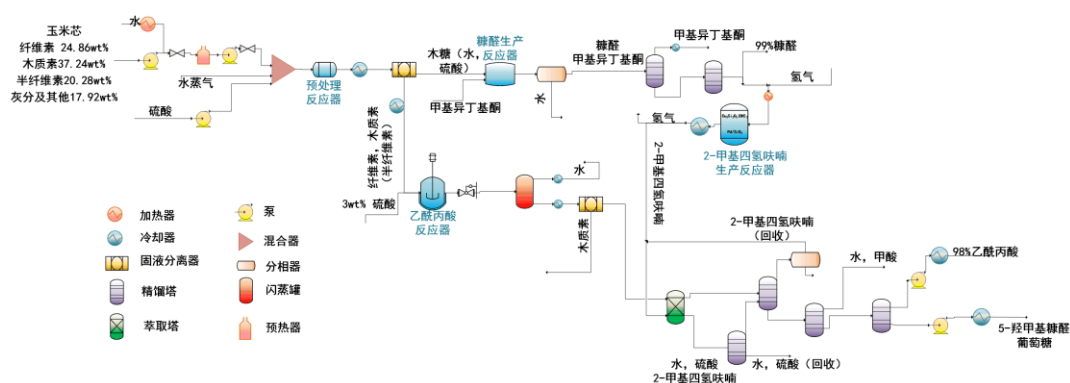


图 1 2-MTHF 萃取生产 LA 工艺流程

关键词: 乙酰丙酸; 流程模拟; 萃取; 经济技术分析

参考文献

- [1] Santana, M.D.P.; Lavrador, R.B.; Pessoa, P. D. *Separation Science and Technology* **2022**, 57 (10), 1575-1584.
- [2] Hurtado, S. I. M.; Puello, P.; Cabarcas, A. *Acs Omega* **2021**, 6 (8), 5627-5641.

国家自然科学基金 (22178328) 和生物质资源加工与高效利用杰出外籍科学家工作室 (GZS2022007) 项目资助

改性分子筛催化葡萄糖醇解制备 5-乙氧基甲基糠醛

陈一航¹, 赵浩然¹, 梁轩宇¹, 邹彩虹¹, 宋亚星², 徐桂转^{1*}

¹河南农业大学机电工程学院, 郑州, 450002; ²牧原食品股份有限公司, 南阳, 473000

* E-mail: xuguizhuan@henau.edu.cn

摘要

5-乙氧基甲基糠醛 (5-Ethoxymethylfurfural, EMF) 因具有高能量密度、低碳烟排放等诸多优良燃烧性质,¹ 被认为是一种潜在的燃料, 具有广阔的应用前景。² 分子筛具有较高的热稳定性和化学稳定性, 在化学工业中被广泛使用³。本研究使用磷酸二氢铵对超稳 Y 型分子筛 (USY) 进行改性, 对改性分子筛 P0.2-USY 进行 FT-IR、XRD、BET、NH₃-TPD 等表征测试, 探讨了 P0.2-USY 的晶相、官能团、比表面积、酸含量等物理化学性质的变化, 利用 P0.2-USY 对葡萄糖醇解催化过程进行单因素实验, EMF 产率达到 39.6 mol%。

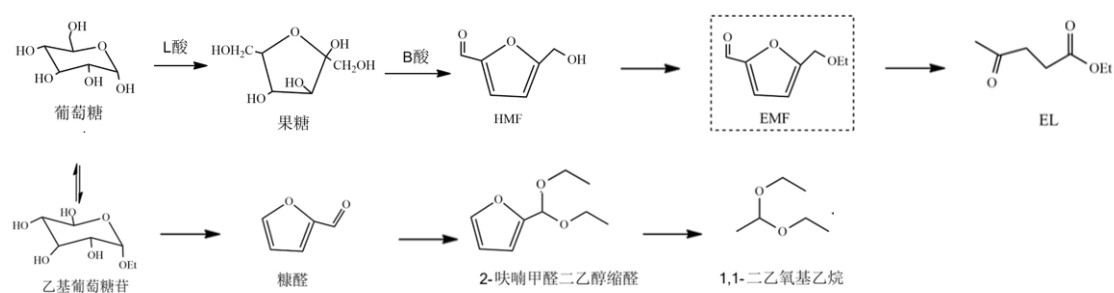


图 1 葡萄糖制备 EMF 的假设反应途径

关键词: 5-乙氧基甲基糠醛, 催化剂改性, USY 分子筛

参考文献

- [1] Xu, G.; Zhan, S.; Zheng, Z. *BioResource*, **2020**, 15(2), 3621-363.
- [2] Chen, B.; Xu, G.; Zheng, Z. *Industrial Crops and Products BioResources*, **2019**, 129, 503-511.
- [3] Xu, L.; Li, Y.; Zhu, J. *Transactions of Tianjin University*, **2019**, 25(04), 312-321.

国家自然科学基金 (U1904122; 22178328) 项目资助

双相体系中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 催化葡萄糖制备 5-羟甲基糠醛

毋晋生¹, 陈玮², 吴浩然^{1,3*}, 常春^{1,3*}

¹ 郑州大学 化工学院, 郑州, 454001; ² 河南省生物基化学品绿色制造重点实验室, 河南 濮阳 457000; ³ 河南省杰出外籍科学家工作室, 河南 郑州 450001

*E-mail: chunchang@zzu.edu.cn

摘要

5-羟甲基糠醛 (HMF) 是重要的生物基平台化学品, 可用来合成高附加值化学品及生物质燃料。¹ 以葡萄糖和果糖等碳水化合物为原料制备 HMF 一直备受关注。² 由于葡萄糖较果糖价格低廉, 因此以葡萄糖为原料制备 HMF 有利于降低生产成本。³ 本文研究了以金属盐 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 催化葡萄糖一锅法制备 HMF 的工艺条件。反应体系采用水-甲基异丁基酮 (MIBK) 两相体系, 水相中进行反应, 有机相进行原位萃取, 实现了葡萄糖的高效转化与 HMF 合成 (图 1)。研究通过 Box-Behnken 响应面法优化了工艺条件, 在 166 °C、96 min、催化剂用量 80 wt% 条件下, HMF 产率为 45.6%, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 重复使用 5 次以上仍保持良好的催化活性。

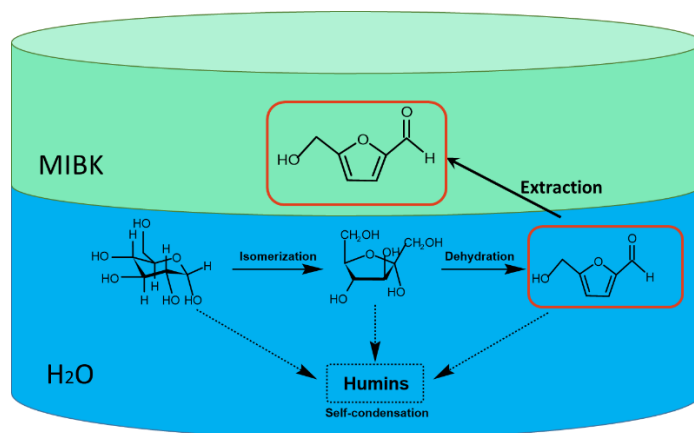


图 1 两相体系原位萃取制备 HMF

关键词: 硫酸盐, 一锅法, 双相体系, 响应面

参考文献

- [1] Slak, J.; Pomeroy, B.; Kostyniuk, A.; Grilc, M. *Chem. En. J.* **2021**, 13, 2325
- [2] Liu, Y.; Kerton, F. M. *Pure and Applied Chemistry*, **2021**, 93(4), 463-478.
- [3] Qiu, G.; Huang, C.; Sun, X.; Chen, B. *Green Chemistry*, **2019**, 21(14), 3930-3939.

生物质资源加工与高效利用杰出外籍科学家工作室 (GZS2022007) 和南阳市协同创新重大专项 (郑大学南阳研究院) (21XTCX12002) 项目资助

亲水-亲油性 ZSM-5 基环己烯直接水合催化剂的制备及性能研究

吴懿波*, 冯云晓, 曹云丽, 王莉, 潘自红, 冯洋洋, 韩永军, 李松田, 李青彬*

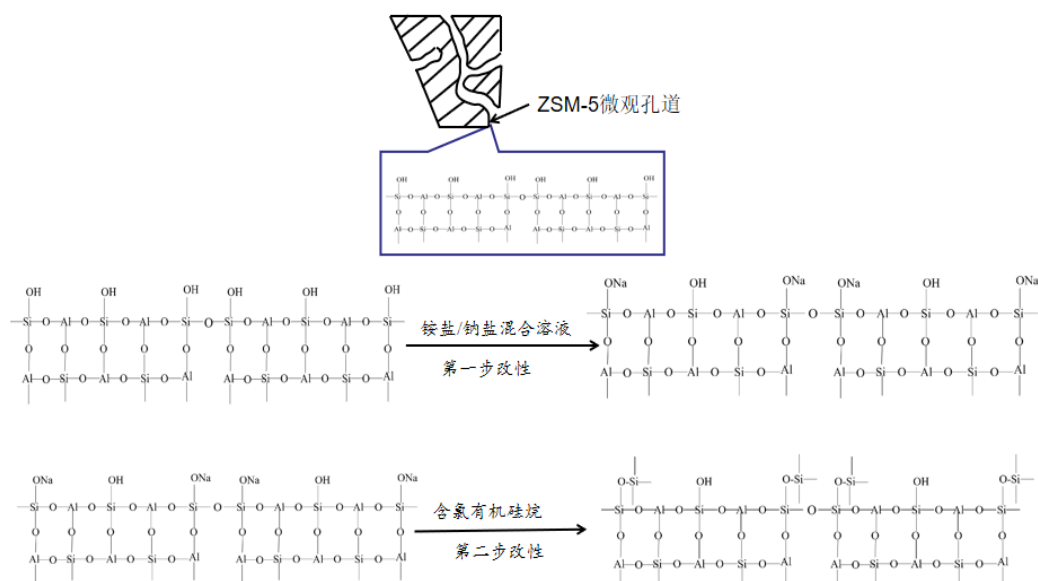
平顶山学院化学与环境工程学院, 平顶山, 467000

*E-mail: wuyibo19920123@163.com; lqbustb@163.com

摘要

环己烯直接水合制备环己醇是现今主流环己醇生产工艺,但其过程中环己醇收率偏低^[1-3]。因此,开展新型环己烯直接水合催化剂的研究及进一步提升环己醇收率具有重要意义。本文中,我们将报道以 HZSM-5 和 3-氯丙基甲基二乙氧基硅烷为原料,使用 NaNO_3 和 NH_4NO_3 混合溶液处理 HZSM-5 表面,得到 Na/H-ZSM-5, 然后对其表面进一步接枝 3-氯丙基甲基二乙氧基硅烷。在反应温度为 100-150°C, 环己烯与水的质量比为 1/3, 催化剂占总物料量的 30% 的条件下,合成亲水-亲油性 ZSM-5 基环己烯直接水合催化剂的环己烯转化率最大值是 13.3%, 环己醇选择性最大值是 99.2%。通过调控 $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$ 的摩尔比,进而调整 ZSM-5 表面含氯有机硅烷有效接枝率,用于下一代高性能亲水-亲油性 ZSM-5 基环己烯直接水合催化剂的制备。

关键词: 环己烯; 环己醇; 催化剂



参考文献

- [1] Liu, H.; Jiang, T.; Han, B.; Liang, S.; Zhou, Y.; *Science* **2009**, 326, 1250.
- [2] Zhao, R.; Ji, D.; Lv, G.; Qian, G.; Yan, L.; Wang, X.; Suo, J.; *Chemical Communications* **2004**, 7, 904.
- [3] Steyer, F.; Freund, H.; Sundmacher, K.; *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47, 9581.
- [4] Zhu, Y.; Gao, L.; Wen, L.; Zong, B.; Wang, H.; Qiao, M.; Cyclohexene esterification-hydrogenation for efficient production of cyclohexanol. *Green Chemistry*, **2021**, 23, 1185.

5-羟甲基糠醛的还原反应研究

徐永燕^{1,2*}, 毋晋生², 常春², 陈泳兴¹, 陈光莹¹, 殷留义¹

¹ 周口师范学院 化学化工学院, 河南 周口, 466001

² 郑州大学 化工学院, 河南 郑州, 450001

*E-mail: yongyanxu@163.com

摘要

生物质转化为液体燃料及高值化学品对实现“碳中和碳达峰”目标具有重要意义。¹ 5-羟甲基糠醛经还原反应制备高附加值化学品备受关注。² 基于课题组在生物质资源化利用方面的研究基础, 本文主要研究在温和条件下催化 5-羟甲基糠醛制备 5-甲基糠醛的方法, 通过对催化反应优化条件的系列实验结果得出, 异丙醇作为氢供体时, 氧化铜和活性炭协同催化效果最佳 (图 1), 5-甲基糠醛的收率最高, 原料 5-羟甲基糠醛完全转化。与一般需要金属催化剂的参与和苛刻的反应条件相比, 该方法较为经济安全, 可为生物质转化制备高附加值的化学品提供理论依据和技术支撑。

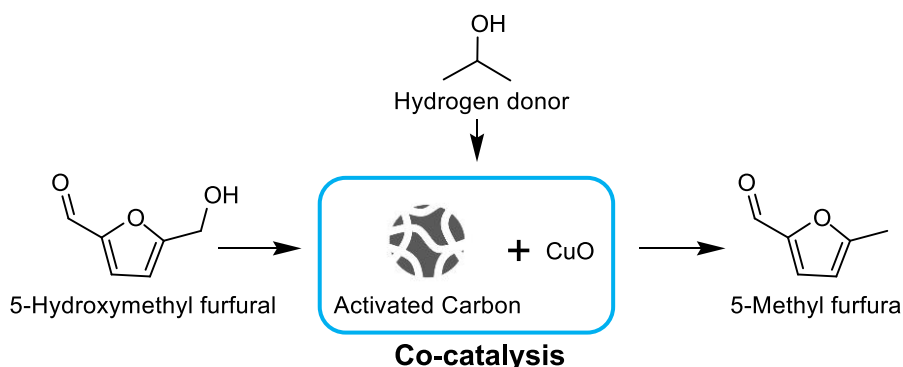


图 1 协同催化合成 5-甲基糠醛

关键词: 5-羟甲基糠醛, 还原, 协同催化

参考文献

- [1] C Xu, E Paone, D Rodríguez-Padrón, R Luque, F Mauriello, *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, 49, 4273.
[2] S Xiang, L Dong, Z Q Wang, X Han, L L. Daemen, J Li, Y Q Cheng, Y Guo, X H Liu, Y F Hu, A J. Ramirez-Cuesta, S H Yang, X Q Gong, Y Q Wang, *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 3657.

Design of novel phenothiazine-based push-pull photoinitiators for visible light with good solubility and low migration

Lin Deng^{1*}, Jinqing Qu^{2*}

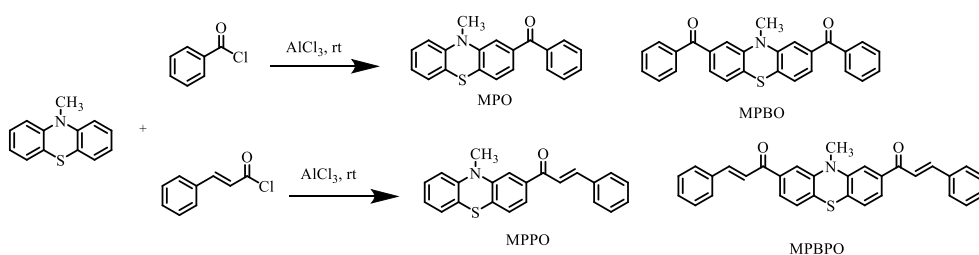
¹ Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang, Henan, 410300, China

² School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong, 510641, China

*Email: 15038106219@163.com; cejqqu@scut.edu.cn

Abstract

Using phenothiazine as electron donor group, four novel visible light photoinitiators (10-methyl-phenothiazin-2-yl) (phenyl)methanone (MPO), (10-methyl-phenothiazine-2,8-diyl) bis(phenylmethanone) (MPBO), (E)-1-(10-methyl-phenothiazine-2-yl)-3-phenylprop-2-en-1-one (MPPO) and (2E,2'E)-1,1'-(10-methyl-phenothiazine-2,8-diyl) bis(3-phenylprop-2-en-1-one) (MPBPO) with D-A structure were synthesized by one-step method. The effect of conjugated structure and C=C bond on the photophysical properties, solubility and migration ratio was discussed. As the degree of conjugation increased, the maximum absorption wavelength red-shifted from 385 nm (MPO) to 414 nm (MPBO) and 400 nm (MPPO) to 430 nm (MPBPO) respectively. The charge transfer between the two-component photoinitiator system (Iod as co-initiator) can significantly improve the photopolymerization efficiency, the final C=C double bond conversion can reach to 80%, and the drying time of coatings was within 5-20 s. Moreover, MPO, MPBO, MPPO and MPBPO all have good solubility in different solvents and monomers. In addition, MPO, MPBO, MPPO and MPBPO shown low migration ratio and low cytotoxicity performance.



Scheme 1 The synthetic routes of photoinitiators

Keywords: phenothiazine, visible light, good solubility, low migration, low cytotoxicity

References

- [1] Guo X., Wang W., Wan D., et al. *European Polymer Journal*, **2021**, 156: 110617.
- [2] Busaidi I. J., Haque A., Rasbi N. K., et al. *Synthetic Metals*, **2019**, 257: 116189.
- [3] Jia X., Zhao D., You J., et al. *Dyes and Pigments*, **2021**, 184: 108583.

5-氨基乙酰丙酸检测方法分析比较

胡殿丽, 吴鸣建*

郑州大学化工学院, 郑州, 450000

*E-mail: wumj@zzu.edu.cn

摘要

5-氨基乙酰丙酸(5-aminolevulinic acid, 简称 5-ALA)是生物体内合成四吡咯化合物的前体物质,广泛存在于动植物以及微生物细胞中^[1]。作为新一代光动力学剂,可作为光动力疗法的光敏剂,用于肿瘤的诊断、治疗和辅助手术过程及治疗其他疾病等,在农业领域,5-ALA 被广泛用作环境友好无残留的除草剂和杀虫剂、以及植物生长促进剂等,具有良好的发展应用前景,使之逐渐成为生化与农业生产研究的关注热点之一。

早期 5-ALA 的检测方法普遍采用分光光度法进行检测,但所用试剂较不常见,样品处理方法也比较复杂。2001 年, Kim 等^[2]对毛细管电泳法测定发酵液中的 5-ALA 进行了探索,但毛细管电泳在国内实验室的普及程度远不及 HPLC。2006 年,范理等^[3]建立了反相 HPLC 柱前衍生法测定发酵液中的 ALA 建立了反相 HPLC 柱前衍生法测定发酵液中的 ALA 的方法,常用的柱前衍生试剂有异硫氰酸苯酯(PITC)、2,4-二硝基氟苯(FDNB)、丹磺酰氯(DABS-Cl)、邻苯二甲醛(OPA),在 0.8~23 mmol/L(即 105~3018.75 mg/L)范围内线性关系良好,但未确定该方法的最低定量限,限制了其应用范围。检测方法的局限对制备研究造成了一定的影响。

5-ALA 原药可采用柱前衍生法测定,也可采用 HPLC 梯度洗脱法,用 WelChrom®Plus C18 色谱柱,紫外检测器,流动相:先配置 A:乙腈:水=70:30; B:水:0.1%TFA 水=90:10,检测波长:256nm;外标法确定原药含量。或者采用 HPLC 等梯度洗脱, G13150 二极管阵列检测器, Inertsill ODS-SP 色谱柱,流动相由离子对溶液和乙腈构成,体积比为 82:18,流速 1mL/min,检测波长 205 nm,可有效分离 5-ALA 盐酸盐及其杂质^[4]。

随着 5-ALA 在医药和农业上的广泛关注与大量应用,对于 ALA 的快速检测技术将有更高的需求,主要包括通过参数优化,使 HPLC 对样品的检测限大大降低,丰富完善了 ALA 的检测方法。关于 ALA 的检测技术也必定会向着快速、廉价、简单,可针对其物质特性生产特异性检测试剂盒或试纸条等,将促进相关产业的应用与发展。

关键词: 5-氨基乙酰丙酸, 发酵液: 衍生法, 梯度洗脱

参考文献

- [1] 朱章玉,俞吉安,林新志,等. 光合细菌的研究及应用[M].上海:上海交通大学出版社, 1991: 28-189.
- [2] Kim J N, Yun J S, Ryu H W. Simultaneous determination of 5-aminolevulinic acid, porphobilinogen, levulinic acid and glycine in culture broth by capillary electrophoresis[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 938(1):137-143.
- [3] 范理,林建平,刘晓侠,等. 反相高效液相色谱柱前衍生法测定发酵液中的5-氨基乙酰丙酸[J]. *分析化学*, 2006, 34: 937-940.
- [4] 李海春,高赛男,蒋蕾,等. HPLC 方法分析工业 5-氨基乙酰丙酸盐酸盐杂质[J]. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)* 2016, 32(4):429-431.

生物质和塑料的共热解特性及协同作用分析

陈颜^{1,2}, 王志伟^{1,2*}, 孙堂磊³, 张孟举⁴, 陈高峰⁵, 吴梦鸽^{1,2}, 郭帅华^{1,2}, 雷廷宙^{3*}
(¹河南工业大学环境工程学院, 河南 郑州 450001; ²河南工业大学碳中和研究院, 河南 郑州 450001; ³常州大学城乡矿山研究院, 江苏 常州 450001; ⁴河南省科学院, 河南 郑州 450008; ⁵厦门大学能源学院, 福建 厦门 410004)

摘要

生物质与塑料共热解技术是获取高品质热解油、可燃气及焦炭的重要手段,为解决环境污染、实现资源高效清洁利用提供了新途径。本文使用 TGA、TG-FTIR 和 Py-GC/MS 对生物质(杨树、油菜秆)和塑料(PET、PP)的单个样品及其混合物(混合物的质量比为 1:1)进行了共热解特性分析。采用 Flynn-Wall-Ozawa (FWO)法和 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)法计算生物质与塑料的混合物共热解动力学和热力学参数,结果显示具有较高拟合度($R^2 > 0.980$)。TGA 结果表明:生物质(杨树、油菜秆)和塑料(PET、PP)混合物表现出明显的协同作用。TG-FTIR 结果表明:共热解过程促进了碳氢化合物和醛衍生物的释放,减少了 H₂ 和 H₂O 的生成。Py-GC/MS 结果表明:在 700 °C 的温度下,共热解提高了生物油品质,增加了生物油的产率,抑制了焦炭的生成。

关键词: 生物质; 塑料; 共热解; 协同作用; 生物油品质

通讯作者:

王志伟(1980-),男,博士,研究员,主要研究方向为生物质热化学转化技术、固体废弃物高效处理技术。E-mail: bioenergy@163.com

雷廷宙(1963-),男,博士,研究员,主要研究方向为生物质能源与材料。E-mail: leitingzhou@163.com

新型肥料与化学助剂进展

吴鸣建*, 胡殿丽

郑州大学化工学院, 郑州, 450000

*E-mail: wumj@zzu.edu.cn

摘要

我国既是人口大国, 又是农业大国。肥料, 特别是化学肥料为保障人类的粮食安全起到了不可替代的作用, 2021 年我国的化肥产量仍达到 5446 万吨。化肥的使用一方面保证了粮食安全和农产品的有效供给, 另一方面, 也给环境造成了巨大压力^[1]。因此, 减肥增效是近年来保证我国粮食安全, 促进农业和肥料生产发展的主题, 新型肥料的研制, 以及相应的肥料助剂研究应用均具有重要意义。

新型肥料是相对于传统肥料而言, 采用了新配方或新技术制备的, 能够显著提高或增加肥效的肥料新品种。一般可分为: 缓控释肥料 (主要包括包膜 (裹) 缓控释肥料、稳定性肥料、脲醛类缓释肥料等)、水溶性肥料、增效肥料 (主要包括腐植酸类肥料、海藻酸类肥料、氨基酸类肥料和其他添加增效剂的肥料)、中微量元素肥料以及其它新型肥料 (主要包括微生物有机肥、复合微生物肥料、具有土壤调理功能类肥料、功能性肥料等)。亦可根据新型肥料的内在特性可以将其分为功能型、营养型和时效型三种类型^[2]。

肥料助剂是为了提高作物产量、改善肥料产品品质、提高肥料利用率或者赋予肥料某些特殊功能等而添加的辅助材料, 在改善肥料的理化性状、提高利用率、刺激植物生长、改良土壤、减排增效等方面起着特殊的作用^[3]。通常分为三大类: 第一类是改善肥料理化性状的物质, 如防结块剂、防潮剂、包裹剂、分散剂等; 其作用是在氮磷钾肥以及各类复合肥料等生产过程中以提高生产效率、降低能耗、保证生产需要; 第二类是优化肥料理化性质的助剂, 提高养分利用率的物质, 用于使肥料产品提高养分含量、拥有更好的稳定性或具有缓慢释放、调控释放等功能, 如各类悬浮剂、螯合剂、缓控释剂、脲酶抑制剂、硝化抑制剂、表面活性剂等; 第三类为改善植物生长状况的物质, 如生物刺激素等, 包括赋予各种肥料产品功能的助剂, 主要为提供生物刺激、调理植物生长、土壤微环境等功能的助剂^[4], 如: 作用于植物与土壤微环境的生物刺激素类助剂: 如腐植酸类、木醋液等复杂有机物, 海藻酸、海藻多糖、甲壳素、花粉多糖等, 以及游离与聚合氨基酸类、微生物菌剂等; 人工合成且与植物内源激素具有类似生理和生物学效应的

植物生长调节剂类；其它植物生物活性物质；作用于微环境的土壤调理类，如：矿物源、有机源、化学源土壤调理剂以及农林保水剂。它们可以与肥料混合一体化后使用，亦可单独喷施、灌根或滴灌与肥料协同使用^[5]。

新型肥料的发展趋势与农业发展密切相关，专用化、功能化、复合化、高效化、绿色环保是其发展的主要方向。同时对于助剂的需求也将由以前的功能性助剂向营养型助剂、引领性助剂的方向发展。且随着对植物生理和植物营养机理研究的不断深入，一些可以改善植物根际微生态环境、能够调节、增强作物抗逆性、提高作物产量与品质并能培肥地力的助剂而日益受到关注。

关键词：新型肥料，助剂

参考文献

- [1] 自由路,肥料产业面临的挑战与发展机遇[J]. *植物营养与肥料学报*, **2017**, 23 (1): 1-8.
- [2] 赵秉强, 许秀成, 武志杰, 等.新型肥料[M]. 北京: 科学出版社, **2013**.
- [3] 赵秉强, 张福锁, 廖宗文, 等.我国新型肥料发展战略研究[J]. *植物营养与肥料学报*, **2014**, 10 (5): 536-545.
- [4] 张雪峰, 周 龙, 王云江, 等.肥料助剂的探讨[J]. *化肥工业*, **2019**, 46 (5): 16-22.
- [5] HALPERNM, BAR-TALYA, OFEK M, et al. The use of biostimulants for enhancing nutrient uptake[J]. *Advances in Agronomy*, **2015**, 130: 141-174.

基于 Py-GC/MS 的油菜秆与 PET、PP、PVC 共热解产物分布分析

吴梦鸽^{1,2}, 王志伟^{1,2*}, 张孟举³, 陈高峰⁴, 孙堂磊⁵, 郭帅华^{1,2}, 陈颜^{1,2}, 雷廷宙^{5*}
(¹河南工业大学环境工程学院, 河南 郑州 450001; ²河南工业大学碳中和研究院, 河南 郑州 450001; ³河南省科学院, 河南 郑州 450008; ⁴厦门大学能源学院, 福建 厦门 410004; ⁵常州大学城乡矿山研究院, 江苏 常州 450001)

摘要

共热解技术是处理农业生物质废弃物与废塑料的有效手段, 有助于解决环境污染、缓解能源危机, 具有广阔的应用前景。为测定塑料组分对共热解产物分布的影响, 在恒温 700℃下, 采用热裂解-气相色谱/质谱联用技术(Py-GC/MS), 分别对油菜秆(RS)和富氧塑料聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、富氢塑料聚丙烯(PP)、含氯塑料聚氯乙烯(PVC)进行共热解, 并取峰面积前 50 物质进行 GC/MS 分析。结果表明, RS 与 PP 共热解时产物质量相对较高; 与 PET 共热解时, 产物含大量酸类与 CO, 且单环芳烃与醛类含量也均为最高; 与 PP 共热解时, 产物主要以烃类为主, 而醛类与酸类的含量却相对较低, 且未检测到多环芳烃存在; 与 PVC 共热解时, 产物含大量 H₂O、CO 与 CO₂, 且多环芳烃与酚类有机物含量较高。通过分析 RS 与 PET、PP、PVC 共热解产物分布, 为农业生物质废弃物与不同种类的废塑料共热解技术提供理论依据和参考。

关键词: 油菜秆; 废塑料; 共热解; Py-GC/MS; 产物分布

通讯作者:

王志伟 (1980-), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为生物质热化学转化技术、固体废弃物高效处理技术。E-mail: bioenergy@163.com

雷廷宙 (1963-), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为生物质能源与材料。E-mail: leitingzhou@163.com

秸秆成型燃料外热式连续热解系统试验研究

王志伟^{1,2*}, 李在峰³, 陈高峰⁴, 孙堂磊⁵, 郭帅华^{1,2}, 吴梦鸽^{1,2}, 陈颜^{1,2}, 雷廷宙^{5*}
(¹河南工业大学环境工程学院, 河南 郑州 450001; ²河南工业大学碳中和研究院, 河南 郑州 450001; ³河南省科学院, 河南 郑州 450008; ⁴厦门大学能源学院, 福建 厦门 410004; ⁵常州大学城乡矿山研究院, 江苏 常州 450001)

摘要

秸秆等农业剩余物的热化学利用是生物质能源的重要组成部分, 秸秆成型燃料热解转化是减少秸秆资源浪费、提高能源安全和促进农村经济发展的重要途径之一。本文构建了秸秆成型燃料外热式连续热解系统, 对系统中的外热式连续热解装置、热解气高温裂解装置和生物质炭沸腾燃烧装置等三个主要部分进行了设计和研究, 并进行了智能控制系统匹配实验, 实现了秸秆成型燃料的慢速热解、焦油高效脱除和能量梯级利用, 最终得到了洁净的生物质合成气。该研究为农业剩余物的规模化、能源化利用提供了重要参考。

关键词: 秸秆成型燃料; 外热式连续热解; 高温裂解; 沸腾燃烧; 智能控制

Experimental study on external heating continuous pyrolysis system with straw briquetting fuel

Zhiwei Wang^{1,2*}, Zaifeng Li³, Gaofeng Chen⁴, Tanglei Sun⁵, Shuaihua Guo^{1,2}, Mengge Wu^{1,2}, Yan Chen^{1,2}, Tingzhou Lei^{5*}

(¹School of Environmental Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, Henan, China; ²Institute for Carbon Neutrality, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, Henan, China;

³ Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450008, Henan, China;

⁴ College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, Fujian, China;

⁵ Institute of Urban and Rural Mining, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract

Thermal utilization of agricultural residues such as straw is one of biomass energy technology direction. Pyrolysis of straw briquetting fuel is one of important method to reduce waste of straw resources, improve energy security and enhance rural economic development. In the paper, external heating continuous pyrolysis system with straw briquetting fuel was set up for a pilot. The main three components of external heating pyrolysis equipment, high temperature gas cracking equipment and bio-char fluidized-bed combustion equipment were designed and experimented. Combined with

intelligent control system, clean gas was gotten under slow pyrolysis, tar removal and cascade utilization of energy using straw briquetting fuel. It provides reference for agricultural residues utilization in large-scale.

Keywords: Straw briquetting fuel; external heating continuous pyrolysis; high temperature gas cracking; fluidized-bed combustion; intelligent control

通讯作者:

王志伟 (1980-), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为生物质热化学转化技术、固体废弃物高效处理技术。E-mail: bioenergy@163.com

雷廷宙 (1963-), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为生物质能源与材料。E-mail: leitingzhou@163.com

基于 TGA、FTIR 和 Py-GC/MS 的农林废弃物与废塑料共

热解特性研究

郭帅华^{1,2}, 王志伟^{1,2*}, 陈高峰³, 孙堂磊⁵, 张孟举⁵, 陈颜^{1,2}, 吴梦鸽^{1,2}, 雷廷宙^{4*}
(¹河南工业大学环境工程学院, 河南 郑州 450001; ²河南工业大学碳中和研究院, 河南 郑州 450001; ³厦门大学能源学院, 福建 厦门 410004; ⁴常州大学城乡矿山研究院, 江苏 常州 450001; ⁵河南省科学院, 河南 郑州 450008)

摘要

共热解技术是实现有机固体废弃物高效资源化利用的重要途径。本研究采用热重分析仪 (TGA)、傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 和热裂解-气相色谱/质谱联用 (Py-GC/MS) 等方法, 对农林废弃物 (杨树和油菜秆) 和废塑料 (聚氯乙烯和聚苯乙烯) (PVC 和 PS) 的单独物质及混合物 (质量比 1:1) 进行了热分解行为、热解机理和产物分布等研究。TGA 结果表明, 与杨树、油菜秸秆等农林废弃物的综合热解指数相比, 与废塑料的混合物综合热解指数较高, 混合物共热解过程的热解性能较好。FTIR 分析结果表明, 共热解过程中产物官能团主要包括酮、醛、酯和酸。Py-GC/MS 分析结果表明, 与单独生物质热解相比, 生物质与废塑料共热解中芳烃产量增加, 油相产物品质提升。

关键词: 农林废弃物; 废塑料; 共热解; 产物特性

通讯作者:

王志伟 (1980-), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为生物质热化学转化技术、固体废弃物高效处理技术。E-mail: bioenergy@163.com

雷廷宙 (1963-), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为生物质能源与材料。E-mail: leitingzhou@163.com

碱改性 HZSM-5 催化环己烯水合制备环己醇研究

王孟康, 李亚坤*, 杨许召, 辛留旗, 张建强, 张盈盈, 韩敬莉, 刘聪, 周立明*

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院, 郑州, 450001

*Email: yakunli@zzuli.edu.cn; chxy_dzb@163.com

摘要

环己醇是生产尼龙 6 和尼龙 66 的关键原料, 现有工艺中环己烯水合法逐渐成为环己醇主要生产工艺, 但面临环己烯单程转化率较低 (小于 10%) 的困扰。¹ 因此通过现有催化剂改性提高环己烯单程转化率的方法正引起科研工作者的关注。^{2,3} 本文中, 我们将报道碱改性 HZSM-5 分子筛催化剂强化过程传递的有效方法, 通过正交实验法, 考察碱种类、碱浓度、处理温度和处理时间等对环己烯水合反应的影响, 并进行 N₂ 吸脱附、XRD、NH₃-TPD、SEM、FT-IR 等表征分析。实验结果表明 0.4 mol/L NaOH 在 50 °C 下处理 3 h 所得 HZSM-5 分子筛催化剂催化效果最优, 环己烯单程转化率可达 12.98%, 表征结果表明 HZSM-5 分子筛催化活性的提高与分子筛多级孔道结构和酸性质有关。

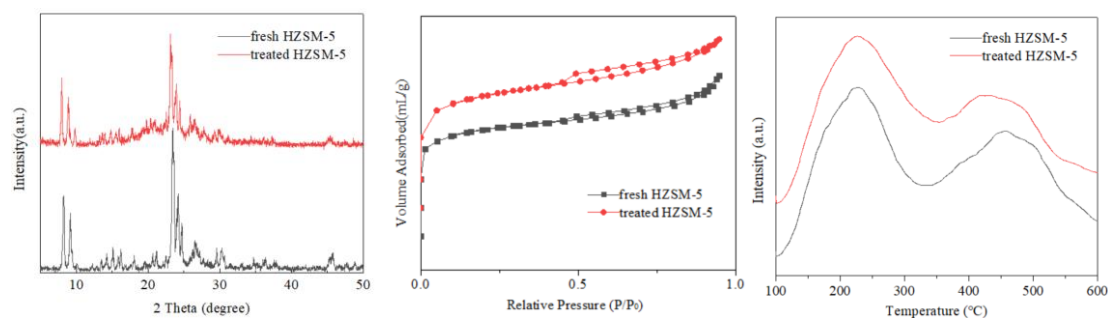


图 1 碱改前后 HZSM-5 催化剂 XRD (A)、N₂ 吸脱附 (B) 及 NH₃-TPD (C) 谱图

关键词: 环己醇, 水合反应, HZSM-5, 碱改性

参考文献

- [1] Jin, Y.-Z.; Zong, L.-K.; Wang, X.-Y.; Wei, H.-J. *ACS Omega* **2022**, 7, 26289.
- [2] Tian, H.; Liu, S.; Liu, Q. *RSC Adv.* **2022**, 12, 24654.
- [3] Groen, J. C.; Zhu, W.-D.; Brouwer, S.; Huynink, S. J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Javier P.-R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 355.

郑州工程技术学院

学校简介

郑州工程技术学院是在原中州大学的基础上,经国家教育部批准建立的一所公办全日制普通本科高等学校。时任中共中央副主席陈云同志为学校题写校名。学校全面贯彻党和国家的教育方针,坚持社会主义办学方向,不断深化教育教学改革,已成为“新中国成立70周年河南人民满意的高校”“新中国成立70周年河南最具国内就业竞争力的高校”“改革开放40周年最具有国内影响力的河南高校”。

学校重视师资队伍建设和,建立了一支结构合理、素质优良、锐意进取的师资队伍。现有教职工1288人,专任教师818人,其中副高级及以上专业技术职务教师409人,硕士及以上学位教师830人。有享受国务院特殊津贴专家1人,中原千人-基础研究领军人才1人,全国优秀教师3人,全国科研优秀教师1人,省优秀专家2人,省优秀教师11人,省模范教师1人,省级学术技术带头人2人、省教育厅学术技术带头人30人,市级教学名师7人,获省科技创新杰出人才、省科技创新杰出青年、省高校科技创新人才、市科技创新领军人才、省教育厅青年骨干教师30余人。省级优秀教学团队1个,省级创新型科技团队3个,市级技术技能名师工作室1个。一大批享誉社会各界的专家、学者在校长期任教。

学校现有工学、经济学、管理学、艺术学、文学、教育学6个学科门类。本科专业34个,专科专业31个。建有省级工程实验室、工程中心等6个,市级重点实验室5个。有“电子信息工程”“特殊教育”和“智能科学与技术”三个省级一流专业建设点。校内实验实训场所256个,面积15.17万平方米。有校内外本专科实习实践实训基地104个,3个国家级实训基地、5个省级示范性实训基地。学校毕业生就业工作保持良好水平。

郑州工程技术学院不断增强服务经济社会发展能力,建有电动汽车电池网络组合与维护技术河南省工程实验室、河南省大数据双创基地、河南省博士后创新实践基地、中国行为法学会国家与地方治理研究会学术研究基地、中原绿色发展研究院等各级研究平台35个;与企业联合建立省工程技术研究中心2个,涉及食品、新能源汽车、电子信息、新材料等郑州市工业主导产业。

学校有效推进“一校四区”建设,英才校区、金河校区、航海校区、龙子湖校区融智慧化、人文化、生态化为一体,占地面积1537亩的航空港新校区将现代科技与传统文化完美结合,为学校今后的发展提供更大更好的发展空间。

化工食品学院简介

化工食品学院前身是 1980 年的郑州大学河南医学院郑州分校的化学班，1989 年组建了化工食品系，2002 年成立了化工食品学院。四十多年来，在全院师生的共同努力下，学院取得了长足发展，形成了培养化工、食品类高素质高技能专门人才的完整体系，为社会输送了大批优秀毕业生，许多毕业生已成为各行业的精英和骨干。尤其近几年来，学院各专业的发展与社会对人才的需求相结合，使各专业毕业生一次就业率保持在 95%以上，近三年考研录取率保持在 40%以上，赢得了良好的社会声誉。

学院拥有一支素质优良、治学严谨、业务精湛、充满活力的高水平师资队伍，现有专任教师 89 人，其中副高级及以上职称教师 34 人，硕士以上学位教师 77 人(博士 39 人)，团队中有国务院政府特殊津贴 1 人、新中国成立 70 周年“突出贡献教育人物”1 人、全国优秀教师 1 人、中原千人-基础研究领军人才 1 人、河南省优秀专家 1 人、河南省教学团队带头人 1 人，河南省教学名师 2 人，河南省职业教育专家 2 人，河南省跨世纪学术和技术带头人 1 人，河南省教育厅学术带头人 4 人，河南省青年骨干教师 4 人，。

化工食品学院现开设有食品科学与工程、化学工程与工艺、高分子材料与工程、食品质量与安全、应用化学五个本科专业。其中，郑州工程技术学院应用化学重点学科培育学科是依托化工食品学院重点建设的省级重点学科培育学科；应用化学学科入选第九批河南省重点学科培育学科，河南省高性能有机功能材料研究与开发创新团队被授予省级科技创新团队。

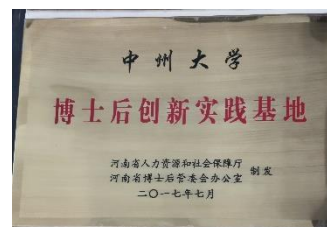
目前，学院建设有河南省吡啶类化合物工程技术研究中心、河南省离子交换与吸附树脂工程技术研究中心、河南省速冻食品工程技术研究中心、郑州工程技术学院陈庆云院士工作站暨高性能有机功能材料郑州工程研究中心。此外，学院建有三个郑州市重点实验室，分别为郑州市气体净化重点实验室、郑州市有机光电材料重点实验室和郑州市速冻面食食品安全重点实验室。

学院十分注重科研活动和技术开发，在教学研究和科技开发中取得了丰硕成果，近十年在 *Ceramics International*, *Journal of Molecular Structure*, *Nanoscale*, *Polymer*, *Org. Biomol. Chem.* and *Materials* 等国内外各类期刊上发表学术论文 287 篇（其中 SCI 60 篇、EI 7 篇、中文核心 50 篇），授权国家发明专利 44 项，制定企业标准 21 项，出版教材 46 本（其中主编和副主编 29 本），承担科研课题 100 余项，获部、省、市各级成果奖 50 余项。2018 年以来，省部级以上项目立项 22 项，1 项中原千人计划项目立项，获批河南省高校科技创新团队 1 项。

学院在长期的教学过程中，注重理论基础教育和学生能力的培养，其中，化学工程与工艺教研室和精细化工教研室分别被河南省教育厅授予河南省高等学校优秀基层教学组织和河南省合格基层教学组织，综合教研室党支部被评为河南省第二批高校样板党支部；《普通化学》与《食品微生物学》被认定为第二批河南省一流本科课程；《无机化学》《食品质量与安全控制综合社会实践》被认定为第三批河南省一流本科课程；《化工原理》、《有机化学》被认定为河南省课程思政样板课程；“化工与食品类专业课程思政教学研究特色化示范中心”入选第三批河南省本科高校课程思政教学研究特色化示范中心建设项目；《分析化学》被认定为河南省研究性示范课程。在学生培养方面，实行学历证书和国家技能资格证书相结合的“双证书”制度。近五年学生主持国家级大学生创新创业项目 30 余项，有多项学生科技作品在全国“挑战杯”和河南省大学生课外学术科技作品竞赛中获奖，先后在 2019 年和 2021 年分别获得全国化工原理大赛三等奖和二等奖，2021 年获得化工设计大赛国家级二等奖和省级二等奖各一项，2022 年再次获得化工设计大赛国家级二等奖。

教学科研平台

序号	平台名称	批准时间
1	郑州市速冻面米食品与安全重点实验室	2013
2	郑州市有机光电材料重点实验室	2015
3	河南省博士后创新实践基地	2017
4	河南省高性能有机功能材料研究与开发创新型科技团队	2017
5	河南省应用化学重点学科培育学科	2018
6	河南省离子交换与吸附树脂工程技术研究中心	2018
7	河南省吡啶类化合物工程技术研究中心	2018
8	河南省速冻食品工程技术研究中心	2019
9	郑州市功能型有机材料院士工作站	2019
10	郑州市降解高分子环保新材料工程研究中心	2021



河南省科学院化学研究所有限公司简介

河南省科学院化学所，创建于 1958 年，原隶属于中国科学院，1980 年后归属于河南省科学院，2006 年根据国家科研体制改革政策进行了产权制度改革，改制为河南省科学院化学研究所有限公司。

化学研究所有限公司现有职工 130 余人，其中，具有高级专业技术职称 40 余人，享受国务院政府特殊津贴专家 1 人，享受河南省政府特殊津贴专家 2 人，中原青年拔尖人才 2 人，河南省优秀专家 3 人，河南省学术技术带头人 9 人，河南省特聘研究员 6 人（含院士 1 人）。

化学研究所有限公司拥有 7600 平方米的实验大楼和占地 65 亩的科研中试基地。设立有河南省电子化学品工程技术研究中心、河南省高性能粘结与密封材料工程技术研究中心、河南省木质素工程技术研究中心、河南省环境功能材料国际联合实验室、河南省植物活性物修饰改性工程技术研究中心、河南省绿色合成与资源高效利用院士工作站六大创新平台，研究方向涉及高分子化学、有机合成化学、精细化工、复合材料、化工新材料、环境功能材料、污水处理等领域。两大国际合作平台：国家引才引智示范基地、河南省杰出外籍科学家工作室。两大科技服务平台：中科院文献情报中心查新合作单位，河南省科技厅和河南省科协双重认定的河南省科普基地。是国家高新技术企业，河南省化学学会的挂靠单位，2022 年被中国科协评为“科创中国”产学研创新基地。

化学研究所有限公司重视科研成果的转化，创建有“郑州绿野高新技术实业公司”、“郑州百事特化工科技有限公司”、“河南省德利科技发展公司”、“郑州市奇创化工有限公司”四个高新技术企业，生产农用腐植酸化学品、聚氨酯、改性聚乙烯醇、氯醋树脂等。

化学研究所有限公司与中国科学院、北京大学、南京大学、中国科技大学、中山大学、兰州大学、郑州大学、河南大学和河南师范大学等高等院校在人才培养、科学研究与技术开发等方面有紧密的合作关系。与河南大学、河南师范大学、河南工业大学联合拥有化学专业研究生培养权，培养出了一大批在国内外具有较高知名度的专家学者。同日本、美国、瑞典、韩国、英国、德国、加拿大、澳大利亚、白俄罗斯等国家及台湾地区高校科研院所开展广泛的科技交流与合作，和北京、上海、广东、江苏、河北、湖北、海南等省内外企业在技术创新、人才培养和成果转化方面展开合作，取得了显著的经济和社会效益。

改革开放以来，共承担完成国家和河南省重大科技攻关项目、自然科学基金、国家重点实验室和开放实验室基金、国际合作项目、河南省杰出人才创新基金等各类科技计划项目和产学研合作项目 500 余项，发表论文 4000 多篇，取得科研成果 400 余项，获授权发明专利 200 多项，出版专著 10 余部，其中，获国家科技进步奖、国家发明奖 9 项，河南省科技进步一等奖 5 项，省部级科技进步二、三等奖 120 多项，为国家和河南省国民经济建设和社会发展做出了重大贡献。

河南工程学院简介

河南工程学院地处河南省省会郑州市，是经国家教育部批准设立的一所省属公办普通本科院校，是河南省重点建设的“示范性应用技术类型本科院校”、国家发改委立项建设的产教融合实训基地、河南省整体转型发展试点院校、河南省硕士学位授予重点立项培育单位、河南省首批“装配式”建筑人才培养基地、河南省首批“中华优秀传统文化传承基地”、河南省文明校园，荣获河南省高校先进基层党组织，河南省脱贫攻坚先进集体、全国煤炭教育工作先进单位、中国纺织服装行业人才建设先进单位、河南省“大美学工”十佳优秀学生工作先进单位、河南省五四红旗团委等称号。

学校大力实施科研强校战略，现有教育部创新团队1个，河南省高校科技创新团队11个，校级创新团队8个，电子陶瓷材料与应用省级重点实验室1个，纺织新产品开发、纺织大数据关键技术等省级工程实验室7个，智能控制与机器人技术、涂装生产线仿真与测试等省级工程技术研究中心9个，国际联合实验室2个，是河南省优秀博士后研发基地。近年来，共承担省级以上科研项目700余项，其中国家973前期研究专项2项、国家社会科学基金重大项目1项、国家自然科学基金重点项目1项、国家自然科学基金面上项目、青年项目、联合基金项目、应急管理专项和国家社会科学基金项目共70余项；荣获省部级以上科研成果奖60余项，其中国家科技进步二等奖3项、教育部科技进步一等奖1项、河南省科技进步二等奖5项、三等奖3项。

01 纺织工程学院

纺织工程学院是河南工程学院历史最悠久的学院之一，主要从事纺织科学与工程领域的人才培养和科学研究。现有纺织工程和非织造材料与工程两个本科专业，纺织工程学科为河南省重点学科，专业为河南省一流本科专业建设点，拥有河南省服用纺织品工程技术研究中心、纺织新产品开发河南省工程实验室两个省级平台，雄厚的师资力量和先进的教学、科研条件为本科生的培养提供了有力的保证。

02 化工与印染工程学院

化工与印染工程学院源于1954年创建的河南纺织工业学校的染化学科，现有轻化工程、化学工程与工艺、印刷工程三个本科专业，轻化工程专业是河南省一流本科专业建设点和河南省特色专业，化学工程与工艺专业有河南省教学团队和河南省一流本科课程，印刷工程专业有河南省高校精品在线开放课程和河南省一流本科课程。学院拥有河南省功能多肽生物活性及应用工程研究中心、河南省高校重点实验室培育基地两个科研平台，雄厚的师资力量和先进的教学、科研条件为本科生的培养提供了有力的保证。

03 材料工程学院

材料工程学院现有高分子材料与工程、新能源材料与器件、功能材料三个本科专业，在校本科生900余人，教职工48人。高分子材料与工程专业为河南省高等学校特色专业、河南省一流本科专业。学院拥有河南省电子陶瓷材料与应用重点实验室、河南省稀土复合材料国际联合实验室、河南省纤维制备与改性工程技术研究中心三个省级科研平台，形成了三个本科专业与三个省级科研平台相互支撑、协同发展的格局。