

煤直接液化油中吡啶氨基化制 含能材料中间体性能研究

赵雨莹, 杜雪遥, 范鸿霞*

(太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要:以煤直接液化油中碱性氮杂环化合物吡啶通过氨基化制备含能分子单体 2-氨基吡啶为模型反应展开探究。实验与计算表明非极性溶剂十二烷有利于 α 位 C—H 键断裂; 非质子弱极性的 *N,N*-二甲基苯胺作相转移催化剂, 能强化各阶段过渡态与产物的生成, 提高氨基化反应转化率和选择性。为提升循环性能, 将 *N,N*-二甲基苯胺固载于聚苯乙烯树脂小球, 反应 5 h 后, 2-氨基吡啶收率达 54%, 选择性 96%; 经 6 次循环反应, 产物收率为 52%, 选择性仍可稳定在 96% 左右。

关键词:相转移催化剂; 吡啶; 氨基化; 固载化; 循环性能

中图分类号:TQ536.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0074-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.014

Study on properties of energetic materials intermediates produced by pyridine amination from direct coal liquefied oil

ZHAO Yu-ying, DU Xue-yao, FAN Hong-xia*

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024, China)

Abstract: The preparation of 2-aminopyridine, a key monomer of energetic molecules, via the amination of pyridine—a basic nitrogen heterocyclic compound derived from direct coal liquefied oil—was investigated as a model reaction. Experiments and theoretical calculations demonstrate that the nonpolar solvent dodecane facilitates the α -C—H bond cleavage. Moreover, using weakly polar aprotic *N,N*-dimethylaniline as a phase-transfer catalyst enhances the generation of transition states and products at each step, improving the conversion and selectivity of the amination reaction. To improve recycling performance, *N,N*-dimethylaniline was immobilized onto polystyrene resin pellets. After 5 h of reaction, the yield of 2-aminopyridine reached 54% with a selectivity of 96%. After 6 consecutive cycles, the product yield remained at 52%, and the selectivity stabilized at around 96%.

Key words: phase-transfer catalysts; pyridine; amination; immobilization; recycling performance

煤直接液化油中的氮含量为 0.2%~2.0%^[1], 包括碱性氮杂环(六元环)吡啶、喹啉类以及中性氮杂环(五元环)咪唑类、呋唑类等^[2-3]。传统煤基产品生产路线中多采用硫化物催化剂将其加氢脱除^[4], 该类催化剂对中性氮杂环化合物展现出较高的脱除效率, 而碱性氮杂环分子结构中 C=N 键的高键能(615 kJ/mol)导致其直接氢解存在显著能垒^[5], 需经历芳环预加氢饱和过程才能实现 C—N 键断裂, 这一特性使得碱性氮杂环的脱除效率相对受限。此外, 碱性氮杂环化合物易引起催化剂结焦且会与催化剂酸中心结合导致催化剂失活^[6-7], 严重影响煤基油品的品质和整个工艺的经济性。

氮杂环类的新型含能分子通过 N—N 键、C—N 键、N=N 键、C=N 键以及更大的环张力提高能量

密度^[8-10], 其优势在于: 高生成焓及环张力增强爆炸性能、优异的热稳定性、分解产物以环境友好的氮气为主^[11]等煤直接液化油中的氮杂环化合物仅含一个氮原子, 易构成对含能化合物稳定性至关重要的对称性结构。马丛明等^[12]指出: 以氮杂(芳)环代替苯环作为含能化合物的基本结构单元以提高生成热, 有助于改善氧平衡。在氮杂(芳)环分子结构中引入邻位氨基可有效增加氮含量, 且能通过促进分子内/间氢键网络的形成提升能量密度、晶体密度、降低感度并减少界面间或颗粒摩擦引发的热点形成^[13-15]。将煤直接液化油中的碱性杂环化合物转化为高附加值的含能分子, 该方法既有助于实现原料的高效转化, 又能显著增加最终油品的附加效益。

收稿日期: 2026-03-25; 修回日期: 2026-06-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(U24B6018)

作者简介: 赵雨莹(2001-), 女, 硕士生, 研究方向为工业催化, 2023510698@link.tyut.edu.cn; 范鸿霞(1988-), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为碳资源清洁高效转化, 通讯联系人, fanhongxia@tyut.edu.cn。

其中,吡啶的衍生物之一 2-氨基吡啶,被视为重要的化工中间产物,在医药、染料中间体生产^[16-18]、润滑油添加剂^[19]、电化学^[20]、材料等领域广泛应用。此外,2-氨基吡啶也是合成新型钝感含能化合物 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的原料之一^[21-22]。2-氨基吡啶可通过 Chichibabin 反应合成^[23-24]。传统工业生产中使用氨基钠与吡啶在甲苯溶剂中进行反应^[25],所得 2-氨基吡啶收率可达 50%~60%。然而,吡啶氨基化反应过程发生于液-固两相界面^[26],其反应过程中氨基负离子与吡啶的接触因传质阻力而受限。相转移催化剂(PTC)可通过离子交换^[27-28]将氨基负离子从水相跨相传输至有机相中,克服非均相体系下的传质限制,加快异相系统反应速率。

目前,溶剂和相转移催化剂对吡啶氨基化转化为 2-氨基吡啶的作用机制不明确,这导致在选择溶剂和相转移催化剂时存在一定的盲目性。此外,反应后体系中的有机溶剂和相转移催化剂易共存在于疏水性有机层中,导致二者难以分离,在实际应用中往往存在相转移催化剂回收效率低下且循环再生受阻的情况。为此,将相转移催化剂固载化,从而达到相转移催化剂循环再利用的目的。

本文首先分别考察了相转移催化剂与溶剂种类对吡啶氨基化转化为 2-氨基吡啶转化率与收率的影响,并结合密度泛函理论分析其本质原因,其次,将优化的相转移催化剂负载于聚苯乙烯树脂小球,对样品的孔道结构(如比表面积、孔径分布及孔体积)进行了详细表征,同时测试了该催化剂的稳定性能,以提高其回收与循环使用性能,为将来的工业应用提供基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

主要化学试剂:氨基钠(NaNH_2)、苯胺(aniline)、甲苯(toluene)、十氢萘(decahydronaphthalene),分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;吡啶(pyridine)、*N,N*-二甲基苯胺(*N,N*-dimethylaniline)、十二烷(dodecane)、四氢萘(1,2,3,4-tetrahydronaphthalene)、*N,N*-二甲基甲酰胺(*N,N*-dimethylformamide),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;分析仪器所用氢气和氮气纯度均大于 99.999%;无水乙醇购自科密欧试剂公司,其纯度符合色谱级别要求;所有实验步骤均使用去离子水。

1.2 固载型相转移催化剂制备

选取聚苯乙烯树脂小球(crosslinked polystyrene, PS)为载体,致孔剂选用 1,2-二氯乙烷与无水乙醇混合溶剂。具体制备流程为:称量 4.0 g 的 PS 小球倒入三口烧瓶内,倒入致孔剂并维持搅拌 12 h 使其彻底溶胀,然后向反应瓶内投入接枝试剂 *N,N*-二甲基苯胺,在 60℃ 下保持搅拌回流反应 12 h。待反应完成,产物经无水乙醇反复洗涤、抽滤处理后,在常温条件下进行 6 h 的真空干燥处理,即获得目标固载型相转移催化剂。根据树脂颗粒在固载前后的称重对比,求得该相转移催化剂的实际接枝量为 4.8 mmol/g。

1.3 吡啶氨基化的实验条件及装置

有机溶剂和相转移催化剂探究实验在常压, 105℃ 条件下进行。首先加入粉末状氨基钠(NaNH_2)置于三口烧瓶中,接着,将 5.932 7 g 有机溶剂与 0.025 mol 的相转移催化剂先后加入体系。开启搅拌装置并开始程序升温,直至体系平稳升至设定温度,开始缓慢滴注 3.955 1 g 的吡啶,并使其维持加热回流状态持续反应 3~7 h,反应结束后,将混合物冷至 70℃ 加入纯水 20 mL 并恒温水解 0.5 h,最终,反应液经冷却、过滤处理后收集得到反应产物。

1.4 分析与计算方法

使用日本岛津 GC-2014 气相色谱仪分析产物组成、德国布鲁克 TENSOR 27 红外光谱仪定量分析产物。

溶剂化效应计算在 Gaussian 09^[29] 软件中完成,通过 SMD^[30] 模型模拟反应物吡啶在有机相中氨基化的真实反应环境,研究相转移催化剂与溶剂种类对吡啶氨基化为 2-氨基吡啶各阶段过渡态以及产物的影响。

2 结果与讨论

2.1 溶剂与相转移催化剂对氨基化反应的影响

前期研究发现吡啶氨基化反应遵循单电子转移机制,反应路径如图 1 所示,速控步骤为吡啶环 α 位 C—H 键的断裂^[31]。

选取非极性溶剂十二烷和极性溶剂十氢萘、甲苯、四氢萘、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)探究溶剂性质对吡啶氨基化的影响,结果如图 2 所示。采用十二烷和 DMF 作为反应介质时,所得目标产物产率分别为 33% 和 35%。由于 DMF 与 NaNH_2 接触发生反应时会释放气体,发生气体膨胀影响反应平稳运行。因此,后续实验选择十二烷作反应溶剂。

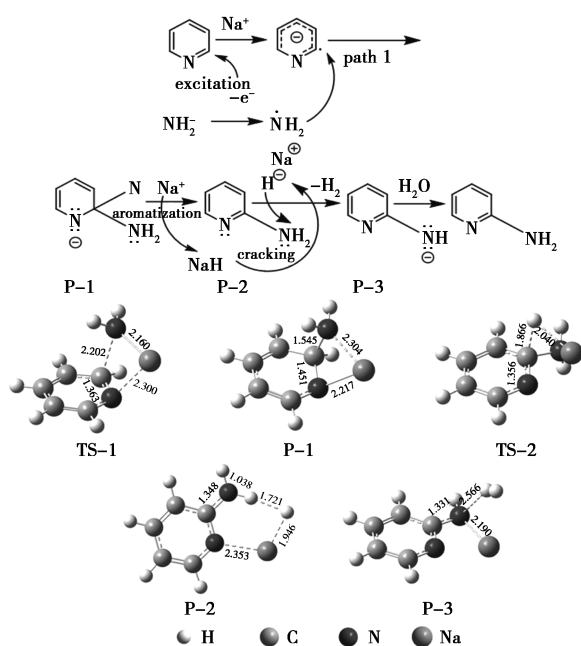


图 1 单电子转移机理下的吡啶氨基化反应路径图

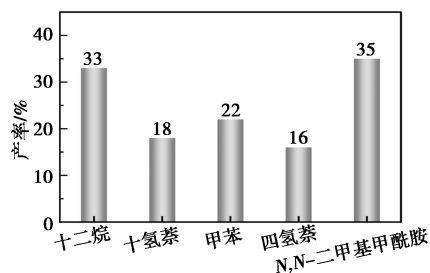


图 2 不同有机溶剂下 2-氨基吡啶的收率

表 1 列出了吡啶氨基化为 2-氨基吡啶过程中所涉及中间体 Meisenheimer σ -加合物(P-1);氢化钠、2-氨基吡啶(P-2);氢气、2-氨基吡啶的钠盐(P-3)以及决速步过渡态 TS-2 的溶剂化自由能。随着溶剂极性的增强,决速步 TS-2 和产物 P-2 与溶剂之间的相互作用逐渐减弱。计算证实,在非极性的正十二烷溶剂中,相互作用最强,有利于促进吡啶环上 α 位碳氢键的解离以及 TS-2、P-2 的形成。

表 1 过渡态 TS-2 和中间产物在不同溶剂中的溶剂化自由能

溶剂	溶剂化自由能 $\Delta G_{\text{sol}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	TS-2	P-1	P-2	P-3
十二烷	10.53	-8.48	13.91	-3.45
十氢萘	9.89	-8.93	13.51	-3.86
甲苯	9.12	-9.69	12.53	-4.31
四氢萘	7.97	-10.89	12.31	-5.04
N,N-二甲基甲酰胺	1.91	-15.75	7.95	-9.33

而强极性溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺有利于产物 P-1 的生成,提高了吡啶的转化率,但不利于向决速步 TS-2 转化。这表明不同溶剂通过与反应中间体之间的相互作用强度不同从而影响产物的分布以及产率。

引入相转移催化剂可有效削弱钠离子(Na^+)与氨基负离子(NH_2^-)之间的相互作用,促使大量氨基负离子以“自由”形态存在于体系中(使游离态 NH_2^- 浓度增加),有效提升其反应活性。而且相转移催化剂能促进固相氨基钠向有机相的迁移,从而解决了该非均相反应固有的传质难题。为探究 PTC 性质对吡啶氨基化反应的影响,选取多种相转移催化剂进行对比实验,结果如图 3 所示。由图可知,在相同反应条件下,相转移催化剂为聚乙二醇和 *N,N*-二甲基苯胺时 2-氨基吡啶的产率较高,均可维持在 58% 左右。但高分子量聚乙二醇在溶解过程中因溶液粘度过大从而影响反应进程,因此后续的反应中,将选择 *N,N*-二甲基苯胺作为相转移催化剂。同时,对比图 2 也可以发现,目标产物的收率在单独添加相转移催化剂时,均高于单独添加溶剂。

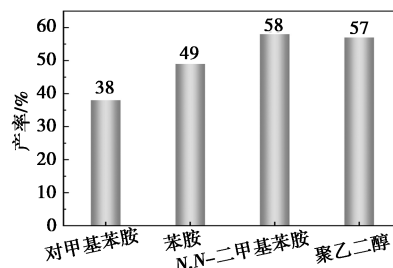


图 3 不同相转移催化剂的 2-氨基吡啶收率

表 2 所示为反应各阶段过渡态及中间体在不同相转移催化剂中的溶剂化自由能。通过对比可知,随着相转移催化剂极性的增大,其对产物 P-1 的相互作用也相应增强,即有利于促进加合过程产物的生成,且能使氨基负离子与吡啶之间具有高配位选择性,从而提高产物选择性。另外,十二烷与 *N,N*-二甲基苯胺等非质子性质的分子对 P-2 的相互作用

表 2 过渡 TS-2 和中间产物在不同相转移催化剂中的溶剂化自由能

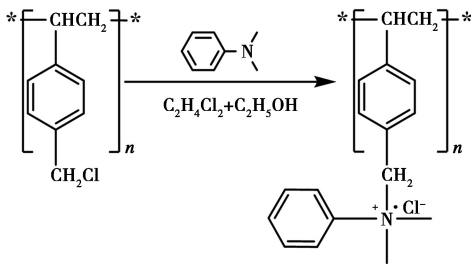
相转移催化剂	溶剂化自由能 $\Delta G_{\text{sol}}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	TS-2	P-1	P-2	P-3
对甲基苯胺	5.91	-14.69	9.94	-7.39
苯胺	5.95	-15.20	9.97	-9.31
N,N-二甲基苯胺	5.97	-15.61	13.04	-9.33
聚乙二醇	3.21	-15.74	7.94	-9.33

用更强,这有利于决速步中过渡态及产物的快速产生,从而提高反应速率。理论计算与实验数据的互证表明选用弱极性、非质子性的 *N,N*-二甲基苯胺作为相转移催化剂,对于提升氨基化速率及稳定各阶段活性物种具有显著优势。

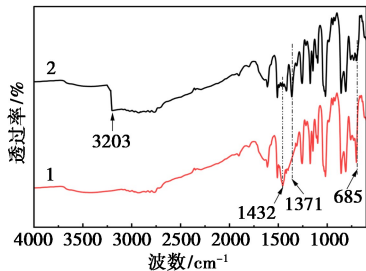
2.2 固载型相转移催化剂的应用

2.2.1 固载型相转移催化剂的性质

图 4(a)是通过实验所制备的固载型相转移催化剂接枝过程中的分子结构变化示意图。相转移催化剂固载前后的对比分析见图 4(b),在 $3\,203\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1\,371\text{ cm}^{-1}$ 附近观测到了归属于 *N,N*-二甲基苯胺中甲基—CH₃ 的特征吸收峰。与此同时,原聚苯乙烯骨架侧链上代表—CH₂Cl 的 $1\,432\text{ cm}^{-1}$ 与 685 cm^{-1} 的特征吸收峰出现显著的降低。上述光谱特征证实了 *N,N*-二甲基苯胺已成功通过季铵化反应接枝到了树脂的氯甲基位点上,证实了目标固载型催化剂的成功合成。



(a) 分子结构

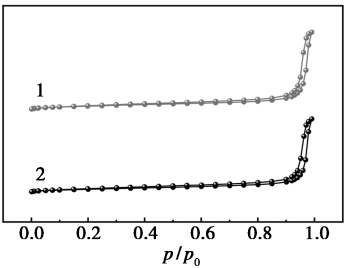


1—固载前;2—固载后

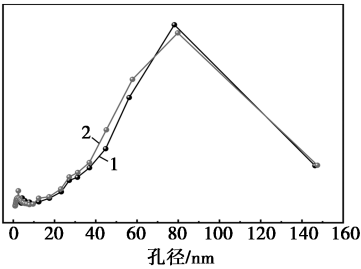
(b) FT-IR 谱图

图 4 固载型相转移催化剂分子结构与固载前后相转移催化剂的 FT-IR 谱图

图 5 的表征结果证实,不论是孔的数量还是孔径分布情况,反应前后的聚苯乙烯树脂均表现出高度的相似性,即活性组分的引入并未破坏载体原有的孔隙数量。对制备出的固载型相转移催化剂进行孔体积、比表面积(S_{BET})等分析,此外,通过表 3 对所制备催化剂的孔结构参数进行比对可以发现,经过固载处理后,其孔体积和比表面积(S_{BET})仅实现了小幅度的增加,整体变化并不明显。



(a) N₂ 吸附-脱附曲线



(b) 孔径分布

1—固载前;2—固载后

图 5 固载前后相转移催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线与孔径分布

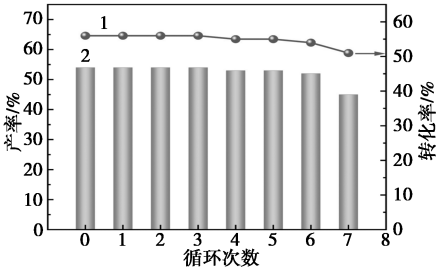
表 3 固载前后相转移催化剂孔体积和比表面积

	孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{BET}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
固载前	0.43	43.41
固载后	0.45	46.88

2.2.2 固载型相转移催化剂的循环使用性能

将制备合成的固载型相转移催化剂进行吡啶氨基化反应考察其催化活性及稳定性。加入固载型相转移催化剂 2 g,反应时长 5 h,其他条件采用前期探究的最佳条件^[31]。所得 2-氨基吡啶的收率为 54%,与未固载催化剂的收率(58%)相近。

反应结束后,对反应体系中分离出的固载催化剂进行再生,依次以无水乙醇及稀盐酸作为洗脱液,分别用于脱除催化剂微孔及表面的有机附着物与金属无机盐,经超纯水多次冲洗至 pH 中性后,在常温下真空干燥 5 h 以完成再生。结合图 6 中 2-氨基吡



1—转化率;2—产率

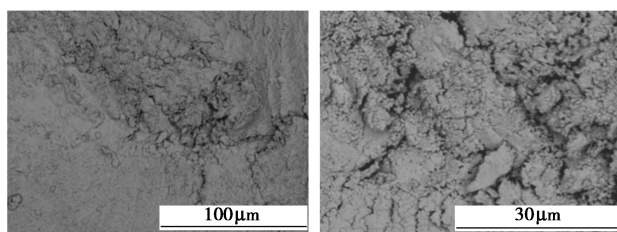
图 6 固载型相转移催化剂的循环使用性能

啉的转化率与收率变化规律可知,再生的催化剂在连续7次的循环评价中展现出良好的循环稳定性。结果表明,前5次循环的产物收率稳定在53%附近,且循环6次后依然能保持约96%的高选择性,催化活性较为稳定。

进一步评估了进行6次循环评价后催化剂的结构稳定性。根据表4所列的数据对比可知,经过多次催化过程后,固载化催化剂的比表面积及总孔容发生了轻微的下降。图7的表征结果表明,该催化微球内部的孔隙形貌基本维持稳定。

表4 循环前后相转移催化剂的孔体积、比表面积

	孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{BET}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
循环前	0.45	46.88
循环后	0.41	44.88



(a) 循环前

(b) 循环前

(c) 循环后

(d) 循环后

图7 相转移催化剂的扫描电镜图

3 结论

通过溶剂化模型,对吡啶氨基化反应体系中涉及的溶剂进行溶剂化自由能计算,以此明确溶剂性质对反应中间体、速控步过渡态以及产物的调控规律。结果显示,在该反应体系中,非极性链烃溶剂的加入有助于吡啶环上 α 位碳氢键的解离从而促进过渡态与产物的产生。苯胺类相转移催化剂因其弱极性和非质子特性,能够优化反应体系的传质效率,促使吡啶转化效率提升。同时,该催化剂还可有效抑制副反应路径,使目标产物的选择性获得显著增强。为解决非均相反应过程中相转移催化剂难回收问题,制备了负载于树脂小球的固载型相转移催化剂显著提高了催化剂的循环利用性能。结果显示,

经6次循环反应,反应产物收率为52%,选择性仍可稳定在96%左右。

参考文献

- [1] 李军,张德祥,蒋子标,等.煤直接液化粗油提质加工工艺研究现状[J].煤化工,2013,41(1):30-33.
- [2] 李伟林,石智杰,张晓静,等.煤直接液化油中硫氮化化合物的类型分布[J].洁净煤技术,2015,(4):45,55-57.
- [3] 王永刚,周建明,王彩红,等.先锋煤和神华煤直接液化油的组成[J].煤炭学报,2006,31(1):81-84.
- [4] 刘娟,李文英,冯杰,等.Ni对 MoS_2 基催化剂活性相及加氢脱氮脱硫性能的影响[J].燃料化学学报,2021,49(10):1513-1521.
- [5] 李伟,黄传峰,焦有军,等.Ni-Mo/ Al_2O_3 催化剂对废轮胎液化油催化加氢特性研究[J].工业催化,2017,25(9):52-56.
- [6] Valavarasu G, Ramachandrarao B. Recent advances in hydrotreating/hydrodesulfurization catalysts; Part II -catalyst additives, preparation methods, activation, deactivation, and regeneration[J]. Catalysis for Clean Energy and Environmental Sustainability, 2021, 2: 35-64.
- [7] 薛怡凡,宋云彩,冯杰,等.煤基液体燃料加氢脱氮催化剂的研究动态[J].化工进展,2021,40(Z2):176-184.
- [8] 阳世清,徐松林,黄亨健,等.高氮化合物及其含能材料[J].化学进展,2008,20(4):526-537.
- [9] Zhang Q H, Shreeve J M. Growing catenated nitrogen atom chains[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(34): 8792-8794.
- [10] 阳世清,徐松林,雷永鹏.氮杂环含能化合物的研究进展[J].含能材料,2006,14(6):475-484.
- [11] Wu R F, Zhang T L, Qiao X J. Synthesis and characterization of an intermediary of new heat-resistant energetic materials[J]. Chinese Chemical Letters, 2010, 21(8): 1007-1010.
- [12] 马丛明,刘祖亮,许晓娟,等.吡啶类含能化合物的合成研究进展[J].有机化学,2014,34(7):1288-1299.
- [13] Millar R W, Philbin S P, Claridge R P, et al. Studies of novel heterocyclic insensitive high explosive compounds: Pyridines, pyrimidines, pyrazines and their bicyclic analogues[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2004, 29(2): 81-92.
- [14] Ali A N, Son S F, Hiskey M A, et al. Novel high nitrogen propellant use in solid fuel micropropulsion[J]. Journal of Propulsion and Power, 2004, 20(1): 120-126.
- [15] Zhang J H, Zhang J H, Vo T T, et al. Energetic salts with π -stacking and hydrogen-bonding interactions lead the way to future energetic materials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(4): 1697-1704.
- [16] Kibou Z, Aissaoui N, Daoud I, et al. Efficient synthesis of 2-aminopyridine derivatives: Antibacterial activity assessment and molecular docking studies[J]. Molecules, 2022, 27(11): 3439.
- [17] 杨凯,姚辰,高娟娟,等.稠杂环吡啶并[1,2-a]苯并咪唑类化合物的合成研究进展[J].有机化学,2020,40(12):4168-4183.

(下转第92页)

- LDHs 催化剂及其催化 Suzuki 反应的研究[J]. 化学与黏合, 2016, 38(6): 405-408, 416.
- [21] Duan K, Chen B, Zhu T, *et al.* Mn promoted Pd/TiO₂-Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x by H₂ [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2015, 176/177: 618-626.
- [22] Peng Z, Li Z, Liu Y Q, *et al.* Supported Pd nanoclusters with enhanced hydrogen spillover for NO_x removal via H₂-SCR: The elimination of "volcano-type" behaviour [J]. Chemical Communications, 2017, 53(44): 5958-5961.
- [23] Xu S, Zhang Y, Hardacre C, *et al.* Enhanced catalytic activity of Pd supported on TiO₂ nanowire for the H₂-SCR of NO_x in the presence of oxygen [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(28): 10453-10461.
- [24] 杨敏, 段新伟, 吴俊宏, 等. Sm₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂的 COS 催化水解性能及失活机制[J]. 化工学报, 2025: 1-15.
- [25] Pan F, Lu X, Wang T, *et al.* Synthesis of large-mesoporous γ-Al₂O₃ from coal-series kaolin at room temperature [J]. Materials Letters, 2013, 91: 136-138.
- [26] 吴春杰. 微波辅助合成 Pd/γ-Al₂O₃ 催化剂用于 α-甲基苯乙烯加氢制备异丙苯的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2025.
- [27] 黄振中, 解从霞, 于凤丽, 等. Pd/C-N@SiO₂ 催化剂的制备、表征及其催化松香歧化反应性能[J]. 林产化学与工业, 2025, 45(1): 107-114.
- [28] Ouyang L, Tian P F, Da G J, *et al.* The origin of active sites for direct synthesis of H₂O₂ on Pd/TiO₂ catalysts: Interfaces of Pd and PdO domains [J]. Journal of Catalysis, 2014, 321: 70-80.
- [29] Hsu C, Huang C, Hao Y, *et al.* Au/Pd core-shell nanoparticles for enhanced electrocatalytic activity and durability [J]. Electrochemistry Communications, 2012, 23: 133-136.
- [30] Yan Q, Xiao J, Gui R, *et al.* Insights into enhancement of NH₃-SCR activity and N₂ selectivity of LDHs-derived NiMnAlO_x catalysts: Combination of experiments and DFT calculations [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2023, 343: 123489. ■
-
- (上接第 78 页)
- [18] Rao R N, Chanda K. 2-aminopyridine-an unsung hero in drug discovery [J]. Chemical Communications, 2022, 58(3): 343-382.
- [19] 范娜娜, 罗伟, 白忠祥. 润滑油添加剂及其发展趋势[J]. 合成材料老化与应用, 2021, 50(1): 140-143.
- [20] 李明, 潘珍, 梁雪梅, 等. 氨氮与 2-氨基吡啶在三维催化氧化降解中的竞争[J]. 化工进展, 2015, 34(1): 273-277.
- [21] 成健, 刘祖亮, 姚其正, 等. 2-氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的氧化胺化反应[J]. 火炸药学报, 2009, 32(5): 5-7, 28.
- [22] 胡琳琳, 张蒙蒙, 王友兵, 等. ANPyO 合成及性能研究进展[J]. 广州化工, 2014, 42(11): 29-31.
- [23] Chichibabin A E, Zeide O A. New reaction for compounds containing the pyridine nucleus [J]. Russian Journal of Physical Chemistry, 1914, 46: 1216-1236.
- [24] 顾可权. 重要有机化学反应 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983: 645.
- [25] Tao J Q, Jia Y J, Bai T Y, *et al.* Study on the catalytic performance of Fe in-situ modified small crystallite silicalite-1 zeolite in chichibabin condensation reaction [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2024, 52(9): 1280-1289.
- [26] Soleymani M, Emamian S. A molecular electron density theory study on the chichibabin reaction: The origin of regioselectivity [J]. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2022, 116: 108240.
- [27] 张在明, 魏玉峰. 相转移催化技术的发展及其在化工领域的应用[J]. 广州化工, 2012, 40(13): 43-44, 51.
- [28] Schettini R, Acocella M R. State of the art of supported phase transfer-catalysts onium salt-based [J]. ChemCatChem, 2024, 16(11): e202301425.
- [29] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 09, Revision D.01 [CP/OL]. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2009.
- [30] Marenich A V, Cramer C J, Truhlar D G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(18): 6378-6396.
- [31] 杜雪遥, 范鸿霞, 李文英. 吡啶氨基化反应及相转移催化剂与溶剂的影响规律研究[J]. 现代化工, 2023, 43(12): 117-122, 129. ■
-

(上接第 85 页)

- [9] 滕木兰, 刘羽, 范飞飞, 等. 固定化芽孢杆菌的制备及苯酚降解性能研究[J]. 山东化工, 2024, 53(8): 49-52.
- [10] Ma Q, Qu Y Y, Zhang X W, *et al.* Systematic investigation and microbial community profile of indole degradation processes in two aerobic activated sludge systems [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 17674.
- [11] 邵栓, 常娟, 王平, 等. 复合微生物制剂的研制及对猪粪便中吡啉的降解作用[J]. 畜牧与兽医, 2019, 51(8): 30-36.
- [12] Yeo C S, Sudheer P, Choi K Y. Co-production of biosurfactant and indigo using wild-type *Acinetobacter* sp. isolated from soil [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2024, 29(6): 993-1002.
- [13] 罗鹏宏, 唐艳葵, 黄怡婷, 等. 石油烃降解菌群构建及其在污染土壤修复中的应用研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(2): 566-572.
- [14] Matu A, Valverde A, Cason E, *et al.* Microbial consortia in mine water bioremediation: Principles, design and practical applications [J]. Water Research, 2026, 289: 124956.
- [15] McCarty N S, Ledesma-Amaro R. Synthetic biology tools to engineer microbial communities for biotechnology [J]. Trends in Biotechnology, 2019, 37(2): 181-197.
- [16] San León D, Nogales J. Toward merging bottom-up and top-down model-based designing of synthetic microbial communities [J]. Current Opinion in Microbiology, 2022, 69: 102169.
- [17] Chen W, Huang S, Song H J, *et al.* Unraveling algae-bacteria synergistic mechanisms in algae-based high phenol wastewater treatment: Carbon emission and economic analyses [J]. Journal of Cleaner Production, 2025, 530: 146881.
- [18] 岳佳怡, 杨兰文, 方柏森, 等. 响应面法优化玉米秸秆生物炭的改性工艺[J]. 现代化工, 2024, 44(S1): 172-178, 184.
- [19] Wang J L, Chen P Z, Li S P, *et al.* Mutagenesis of high-efficiency heterotrophic nitrifying-aerobic denitrifying bacterium *Rhodococcus* sp. strain CPZ 24 [J]. Bioresource Technology, 2022, 361: 127692.
- [20] 徐玲莉, 刘玉香, 董静, 等. 苯酚高效降解菌群的群落结构及其代谢产物研究[J]. 工业水处理, 2024, 44(9): 85-90.
- [21] Drost S M, Rutgers M, Wouterse M, *et al.* Decomposition of mixtures of cover crop residues increases microbial functional diversity [J]. Geoderma, 2020, 361: 114060. ■