

## 国外动态

### 用于集成电路的 先进电镀铜化学品

德国巴斯夫(BASF)公司与美国IBM公司合作开发出一种先进的电镀铜化学品,可满足现今及未来芯片科技的需求。这项创新的化学品解决方案赋予电化学沉积铜工艺迅速、无缺陷的超填充(superfill)能力,以制造更可靠、更优质的芯片。

目前,2家公司正扩展他们的合作计划,以确定使用该技术量产芯片所需的参数。BASF公司指出,相关技术、化学品和材料预计可于2010年中期上市供应。

BASF公司与IBM公司联合于2007年6月开始开发这一项目,并表示该创新的化学品解决方案在性能上超越了市场上现有的其他化学品。

巴斯夫公司全球电子材料业务部研发部门的资深经理兼该项目负责人Mayer Dieter表示:“巴斯夫与IBM团队选择了一种新的方式,通过对沉积铜物理特性的了解来设计分子添加剂系统。并利用巴斯夫与IBM强大的资源,克服了在电镀铜方面的主要挑战,朝着制造更小、更快、更可靠芯片的目标又迈进了一步”。

BASF公司指出,实现无缺陷的电导线沉积是沉积铜工艺成功的最关键条件。在电镀铜沉积工艺中,传统的等向性充填会在形体的上、下、外围产生同样的铜沉积率,形成接缝及缺陷。通过采用巴斯夫公司的化学品可以实现快速地充填,一般称为“超填充(superfill)”,可以将铜快速地充填至细小的通孔及沟槽,制造出无缺陷的铜导线。通过超填充的方式,底部的铜沉积率会比顶部及外围更高。

铜导线可显著改善芯片效能,这种高传导性金属的沉积是建构多层互连结构的关键性工艺。目前最先进的芯片技术被称为32nm技术节点,而下一代的22nm技术预期将于2011年推出。当芯片尺寸越来越小,互连结构日趋复杂,要制造出高性能的芯片就更需要专业的化学知识。同时,纯熟完善的化学工艺解决方案也是必不可少的。

BASF-IBM的电镀铜化学品已经可以应用在32nm和22nm的芯片技术中,能明显改善芯片铜导线的可靠性,提

升芯片的性能和质量。

Chemical Week,2010-04-22

### 微生物快速降解生物柴油

目前,由植物油制取的生物柴油已经成为一种非常受欢迎的燃料,且每年全球产量超过100万t。然而,与所有能源一样,生物柴油也存在缺点。新的研究表明,生物柴油能够加速碳钢的腐蚀,而碳钢通常用于制作燃料基础设施如管道、储罐以及其他组件。

美国俄克拉荷马大学(University of Oklahoma)的合作者及微生物学家Sufli-ta Joseph指出,生物柴油与碳钢作用使钢的强度降低,发生燃料以及其他对环境有害物质泄露的问题。

生物柴油是一类脂肪酸甲酯的混合物。Sufli-ta的研究结果显示,生物柴油本身并不引起钢材腐蚀,但是,细菌及其他微生物可使生物柴油产生水解反应,最终生成硫化氢和有机酸。硫化氢和有机酸一旦进入钢材中,就会导致钢材降解。制造商已经验证了生物材料与燃料基础设施之间的相容性问题,但是燃料在运输和储存过程中的生物稳定性还没有考虑。

为了研究生物降解性能,Sufli-ta 研究组研究了5种海洋和淡水域中的厌氧微生物降解大豆基生物柴油的机理。结果发现,微生物可在不到1个月的时间,在各种环境中对生物燃料进行降解。

生物柴油的降解速率至少是传统石油基柴油的7~8倍。更重要的是,利用GC/MS研究代谢谱发现,生物柴油的降解产物为脂肪酸的复合物,由生物柴油酯骨架降解得到,进一步在环境中降解会产生硫化氢。科学家考察了将碳钢样品放入混有生物柴油的Key West海水中时,上述反应对碳钢腐蚀程度的影响。

当前,大多数柴油燃料都含超过20%的生物柴油,目的是为了减少燃料的摩擦。对于这些燃料用基础设施,腐蚀是一个普遍存在的难题。蒙大拿州立大学(Montana State University)的微生物学家Geesey Gill建议,采用塑料管道和没有反应活性的聚合物衬里,可能会减小微生物降解。但是Sufli-ta推测,这些方面只是在特定领域的应用,更广泛的应用则是将成千上万里长的管道、储罐、压载舱、油水分离器和更多设备都换成塑料管道。 C&EN,2010-05-24

### 多功能酶

许多酶都具有对相似结构底物发生

催化作用的灵活性,但是很少有一种酶能对结构形状完全不同的底物进行催化反应。

研究人员从海洋浮游植物蓝藻中的原绿球藻(Prochlorococcus)中分离并鉴定了一种环化酶。在至少由32个氨基酸残基构成的肽链中,无论氨基酸的位置在肽链何处,这种环化酶均可催化丝氨酸或苏氨酸与半胱氨酸发生环化反应,最终形成含羊毛硫氨酸(lanthionine)的多肽环状产品,可用作抗生素或其基材。

虽然酶可催化类似的环化反应,但是之前报道的大多数酶仅对单一底物具有催化作用。而ProcM可以使尺寸截然不同的环、环中环、重叠环、端环等发生成环作用。

ProcM对由核糖体产生的、基因编码的多肽可发生催化作用,产生2种截然不同的组分:①30种氨基酸组成的保守序列(conserved sequence),这种组分有利于ProcM识别多肽,并使其断裂;②13~32种氨基酸残基的变量选择,有利于ProcM环化形成含羊毛硫氨酸的多肽环状产品。

环化反应需要2步:第一步是苏氨酸或丝氨酸发生脱水反应,去除苏氨酸或丝氨酸上的羟基;第二步将脱水侧链与半胱氨酸中的硫醇基连接,使肽链成环。

目前,研究组正努力解析ProcM酶的晶体结构,弄清ProcM如何产生灵活的催化活性。ProcM的晶体结构可帮助蛋白质工程师弄清ProcM产生多种催化活性的原因,使酶的这种功能能够广泛应用于构建新型抗生素以及基本化学生物学领域。

原绿球藻是目前海洋中已知最小的、含有最丰富光合细胞的自养生物,同时含有一个微小基因组。最重要的是:即使是含微小基因组的微生物也有合成次级代谢物的能力,这可能对原绿球藻特殊的代谢方式非常关键。之前,研究人员一致认为,只有含大基因组的微生物才可产生许多次级代谢途径(如聚酮合成酶(PKS)或非核糖体肽合成酶(nonribosomal peptide synthetase,NRPS)),这些微生物需要比原绿球藻大3~4倍的基因组才能产生特定代谢产物。 C&EN,2010-05-20

### 水制燃料

2个研究小组分别报道了一种新材

料,旨在实现可持续发展的研究目标,即由燃料电池电解水制氢,这是一种清洁燃烧的可持续发展的燃料。

传统水制氢使用的催化剂是铂,这种金属催化剂价格昂贵、全球原料供应有限,并容易引起催化剂中毒反应。为了寻找一种价格低廉的替代性催化剂,美国加州大学伯克利分校(University of California, Berkeley)的化学教授 Chang Christopher J.、Long Jeffrey R. 及其研究生 Karunadasa Hemamala I. 发现了一种钼氧络合物催化剂,配体是 2,6-bis[1,1-bis(2-pyridyl)ethyl]pyridine。与其他催化剂不同,钼氧络合物不需要有机酸或溶剂,可由 pH 呈中性的水甚至海水制氢。

此外,钼氧络合物催化剂所用的配体也比其他催化剂配体易进行化学修饰。埃默里大学的化学教授 Craig L. 指出,该特点将有利于有效评价催化剂几何结构、电子结构及其与催化性能之间的关系,这对进一步改善催化剂的催化速率非常关键。

澳大利亚蒙纳士大学(Monash University)电材料科学研究中心的 Bjorn Winther-Jensen 研究组则完全避免了在水制氢体系中使用金属催化剂。他们利用高聚物多孔膜制备了一种新型电极材料用于电解制氢,其中多孔膜由涂覆了聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(PEDOT)和聚乙二醇(PEG)的聚四氟乙烯构成。

研究人员发现,该系统由酸性电解质溶液产氢,其产氢速率与传统铂基催化剂催化产氢的速率相近,但是两者相比,前者因聚合物价格低廉及毒性小等优点在电解制氢领域更具有优势。

Winther-Jensen 及其同事认为,PEG 可与  $H_3O^+$  配位并在 PEDOT 附近将其捕获,从而使  $H_3O^+$  还原为氢气。多孔膜可提供较大表面积,便于各种组分相互作用。该体系可连续进行 80 天,且催化活性不降低。

罗格斯大学(Rutgers University)的化学教授 Charles Dismukes G. 称, PEDOT-PEG 体系是截至目前为止报道的水制氢工艺中“活性最强、价格最便宜的催化剂”,该工艺开辟了一条完全摒弃金属催化剂的水制氢路线。

C&EN,2010,88(18):11

## 电化学法处理工业废水回收硫酸和金属铁

加拿大蒙特利尔的独立研究员 Car-

darelli François 发明了一项专利,采用电化学法处理含铁硫酸盐废水(如酸洗废水、富矿浸出溶液),回收硫酸和金属铁。Cardarelli 称,目前这些硫酸盐废弃物大多被送往垃圾场填埋或堆置,而采用电化学法处理技术则提供了一种绿色解决方案。

Cardarelli 发明的电化学处理工艺如下:用氢氧化钠等中和试剂将含铁硫酸盐废液的 pH 调至 3 以下,然后将其通入电解槽阳极侧。此处 pH 调节非常关键,可以避免阳极侧生成氢气。另外,为了防止发生氢气竞争反应,阳极材料选用钛。这样可以保证当铁在阳极材料钛表面沉积的同时,硫酸根阴离子可以通过离子交换膜迁移到阴极侧。最初,阴极侧硫酸溶液的质量分数为 10%,当硫酸质量分数达到 30% 时,开始发生脱酸过程。在二氧化钛涂覆的钛阴极附近会产生氧气。

Cardarelli 已经采用  $1\text{ ft}^2$  ( $1\text{ ft}^2 = 0.093\text{ m}^2$ ) 电极对整个电化学工艺进行了测试,目前正与潜在的商业合作伙伴协商拟采用 20 个  $12\text{ ft}^2$  电极进行中试测试,但是还没有得到成本相关性数据。Cardarelli 称,该工艺带来的经济效益取决于处理成本、硫酸及铁屑价格、以及对工艺过程中产生的氧气利用情况。他指出,目前美国铁屑价格为  $300\text{ \$/t}$ ,欧洲则高达  $450\text{ \$/t}$ 。

Chemical Engineering,2010(6):13

## 非浸入式密度和黏度测定装置

Ultimo Measurement 公司开发了一项采用非浸入方式测量工艺流体、疏松固体及其混合物密度和黏度的技术,这是一种安装在处理罐、管道或其他容器外部、根据敲击原理测定流体密度和黏度的装置。该装置通过敲打容器外壁,刺激并感应内部材料由此引发的振动,通过物理规律的复杂组合,建立流体在敲击力作用下产生的振动与测试密度和黏度之间的关系。然后通过专业数据处理软件分析能够反映材料振动特征与密度及黏度之间相关联的振动数据,间接获得被测样品的密度和黏度信息。这种数据处理软件采用的是自适应学习算法,能够区分有效振动与环境激励振动。

由于这种非浸入式测试装置不直接接触被测材料,具有收集来自容器壁外部信息的能力,因此可延长其使用寿命。同时,敲击装置和分析算法的自适应特性使这种测量工具能够非常有效地分

析各种测试样品(如液体、浆料和疏松固体),且适用于各种类型和尺寸的储存容器或管道(如金属、玻璃纤维或塑料)。

Lubrano 指出,该测试装置可以通过处理器获得有关黏度和密度的早期数据,可以减少浪费,节约资源并提高产品质量,同时他还指出,将这种装置用于现场测试轻质粉末和聚合物材料的密度和黏度时,精确度分别为 0.1% 和 0.5%。

该技术最初用于水平测量,现在该公司将这项核心技术用于密度和黏度的测定。Ultimo 公司已经生产出该测试装置的样机,并期望将相关专利技术提供给合作伙伴。

Chemical Engineering,2010(6):13

## 高效水制氢用光催化剂

日本产业技术研究所(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)能源技术部太阳光能转换实验组的 Sayama Kazuhiro 及其同事开发了一种铯处理的氧化钨光催化剂。该催化剂在 420 nm 时量子效率为 19%,是现有光催化剂量子效率的 48 倍。 $Cs-WO_3$  光催化剂的高催化活性可望提升 AIST 开发的低压电解工艺水制氢装置的商业应用前景。

高效光催化剂  $Cs-WO_3$  的制备过程如下:通过向水热处理溶液中加入铯盐,或将  $WO_3$  颗粒浸渍在  $Cs_2CO_3$  中并在  $500^\circ\text{C}$  烧结 2 种方式,对  $WO_3$  光催化剂进行表面改性,增强其光催化活性。随后用强酸或  $FeSO_4$  溶液洗涤  $WO_3$  表面残余的铯离子,形成离子交换位点。利用光催化剂本身可进行离子交换的特性,在  $Fe_2(SO_4)_3$  为电解液时,光催化剂  $Cs-WO_3$  可用作电解槽的离子交换膜。当光照射电解槽时, $Fe^{2+}$  在催化剂位点处可被氧化为  $Fe^{3+}$ ,从而使电解水制氢工艺可在低电压(传统电解超电压的一半)条件下进行。

Chemical Engineering,2010(6):14

## 利用二氧化碳去除硫化氢工艺

美国 Swapsol 公司在 2010 年 5 月 17—19 日荷兰召开的全球炼油峰会上介绍了一种全新的含硫天然气净化工艺,硫化氢通过与二氧化碳反应将含硫天然气中硫化氢的含量降到检测限以下( $<4 \times 10^{-9}$ ),反应产物为水、硫和硫-碳聚合物 carsul(一种硫和碳形成的聚合物)。虽然,目前这项技术还处于实验室开发阶段,但是在净化垃圾填埋气、

烟道气以及硫回收尾气方面,作为硫磺回收替代性技术方面显示出良好的应用前景。Swapso 公司已经申请了美国专利和国际专利,对该技术相关的各个方面进行了专利保护。

该工艺命名为 Stenger-Wasas 工艺 (SWAP),涉及温度范围为 70~200℃、压力范围为大气压到中压条件下的 H<sub>2</sub>S 与 CO<sub>2</sub> 的反应。该放热反应在装填催化剂的管式反应器中进行,产生硫、水和硫-碳聚合物。Koch 说,催化剂为天然矿石,使用前需对催化剂进行预处理,处理方式与加氢处理催化剂类似。简单加热硫-碳聚合物可从硫-碳聚合物中回收硫,残留烷基聚合物可用作建筑材料。

到目前为止,该公司已经用直径为 1 in 和 2 in (1 in = 25.4 cm) 2 种管式反应器中进行了上述反应,而且相信,采用多管式管壳商用反应器放大该反应不是问题。Swapsol 公司计划在 2010 年第 3 季度对中试装置进行测试,并计划将其转变为第 1 商业化装置,将于 2011 年用于净化垃圾填埋气。

Chemical Engineering, 2010(6):14-15

### 采用液化二甲醚 (DME) 从藻类中提取“绿色原油”

最近,藻类成为研制第三代生物燃料的热点,因为这些含油微生物能够快速繁殖甚至可以远离耕地农田。然而,从藻类微生物中提取生物燃料是一种能源密集型工艺。通常,需要先通过挤压或离心过滤将微生物浓缩成浆料;然后以酸水解或粉碎的方式破坏微生物细胞壁;最后利用有机溶剂(如正己烷或丙酮)进行液液萃取得到燃料油,蒸馏回收溶剂。

日本中央电力研究所 (Central Research Institute of Electric Power Industry, CRIEPI) 能源工程研究实验室的首席科学家 Kanda Hideki 开发了一项简便的、由藻类提取生物燃料工艺,使生产过程节能有效。该工艺独特的优势在于所用提取剂液化二甲醚 (DME) 可与油和水(较小程度)混溶。生产过程中,液化二甲醚在室温、0.5 MPa 操作条件下,连续在含藻类浆料的提取柱中循环提取 10 min 后,可将藻类中的燃料物质萃取到液化二甲醚中,然后经相分离从水中分出含油二甲醚,减压回收二甲醚蒸气,可得粗燃料油。

实验室测试时采用蓝绿藻(一种含微囊藻属的微藻)作为原料、液化二甲

醚作为提取剂,所得生物燃料油为传统提取方法的 60 倍。这种“绿色原油”相对分子质量在 200~400,热值为 45.81 kJ/g(低于干燥的木材)。目前,研究人员正对其他藻类燃料油提取工艺进行进一步优化,并计划与商业伙伴合作扩大工艺规模。Chemical Engineering, 2010(6):16

### 集生产、纯化和压缩单元于一体的制氢装置

最近,加拿大 Membrane Reactor Technologies Ltd (MRT) 与其合作伙伴 Ergenics 公司以及 Linde North America Inc. 联合开发了一种集自动升温流化床甲烷重整与金属氢化物压缩单元于一体的制氢装置。该装置除集成了重整器外,还集成了传统制氢装置中的氢气分离和压缩单元。设计该装置的工程师在流化床中示范了钌合金膜的制氢效果,操作单元设计在标准温度和压力下产氢 15 m<sup>3</sup>/h,氢气纯度为 99.99%。该项目最初由美国能源部 (DOE) 资助。

MRT 开发了一种配有 25 钌合金膜的甲烷蒸汽重整器。通过甲烷重整反应产生的氢气能够选择性地通过铝箔扩散重整区,实现氢气的原位分离。MRT 总裁 Boyd Tony 指出,“事实上,氢气的原位分离打破了热力学平衡,促使反应向氢气生成的方向进行,因此,在相对温和的操作条件下(反应器温度为 550℃),可获得高甲烷转化率”。

纯化后的氢气吸附在冷金属氢化物反应床上,然后对其加热在高压下释放出氢气。Ergenics 公司称,通过在各压缩阶段处理氢化物组分,可将负压约 10 MPa 压力条件下的氢气压缩到金属氢化物床中。

Boyd 预见该装置可实现小型工业市场现场制氢,从而避免 H<sub>2</sub> 气瓶的运输。此外,还可用于氢气补给站对未来燃料电池汽车进行氢气补给。目前,该研究小组正努力解决商业化样机设计前的相关技术问题。

Chemical Engineering, 2010(6):14

### 正向渗透膜的商业化

英国 Oasys Water 公司商业化了一种正向渗透膜 (FO),并准备将其引入低成本海水淡化和废水回收再利用工艺。Oasys Water 公司市场与战略部副总裁 Sorgini Lisa 称,该正向渗透膜由耶鲁大学 (Yale University) 化学工程教授 Elimlech Menachem 开发而成,是一种聚酰

胺薄膜复合材料,可用传统生产线生产。Oasys Water 公司称,在脱盐率相当的情况下,Oasys 膜材料比常规反渗透 (RO) 膜薄 60% 多,该特点使水通过渗透膜的阻力大大降低。

正向渗透分离技术与反渗透分离技术类似,即在渗透压梯度驱动作用下,低浓度原料液中的水通过半透性膜进入较高浓度盐溶液(汲取液)中,使得原料液浓缩;稀释后的汲取液通过蒸发可获得纯化水。

Oasys Water 公司的 Engineered Osmosis (EO) 工艺采用了专利保护的碳酸铵汲取液,在高浓度侧,可以产生超过 40 MPa 的渗透压,可处理反渗透技术不能处理的高盐分原料水。通常,反渗透水处理技术的驱动力是外加压力,通过施加外加水压,抵消渗透压,实现分离。与之相比,EO 技术仅在大气压下,采用较为便宜的施工材料,通过 40~50℃ 低温加热蒸发汲取液即可实现水的净化过程。

Oasys Water 公司计划利用专利化的 EO 工艺,引入第 3 个合作伙伴生产的足尺寸渗透膜建造一个水处理系统,处理盐分质量浓度为 10 000 mg/L 甚至超过 150 000 mg/L 的溶解固体。Sorgini 估计 EO 工艺会比常规淡化海水用反渗透体系的成本低 40%~80%。首个商业化体系计划于 2011 年 6 月投产。

Chemical Engineering, 2010(6):14

### 优化淀粉制生物燃料的单反应器发酵工艺

保加利亚科学院 (Bulgarian Academy of Sciences, BAS) 的研究小组设计了一个优化淀粉制生物燃料的单反应器发酵工艺,在该体系中,首先将淀粉转化为糖,然后再转化为乙醇。研究人员指出,在 2 步工艺中使用单反应器可显著降低其生产成本。

BAS 设计的单反应器利用 1 个与反应器内部传感器相连的软件系统,优化淀粉投料量、反应器中淀粉和葡萄糖的浓度。研究人员还建议引入 1 个调控软件传感器的分析程序。

该工艺适合于酿酒酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*) 菌株的发酵。酿酒酵母 YPB-G 是酵母的一种转基因菌株,能够分泌一种酶,将淀粉转化为葡萄糖,该过程被称为糖化过程。与此同时,通过发酵过程,酵母将葡萄糖转化为乙醇。

科学家通过对比控制型间歇生产工

艺和非控制型间歇生产工艺发现,在非控制型生产工艺中,葡萄糖的初始消耗速率比其生成速率高,因此反应器中葡萄糖的浓度下降得非常快。经过 20 h 的发酵后,反应速率基本趋于平衡,并且在反应器中发现葡萄糖浓度处于准平衡态。培养基在自然生理状态下乙醇产率最高。

为了获得最大生产率,这种自然生理状态保持的时间越久越好。为了达到此目的,可通过控制识别器指示 2 个传感器。这种控制器能够自动识别最佳生理状态,并通过提供和停止淀粉供应的方式保持这种最佳生理状态。控制识别器所用的算法称为间接自适应脉冲控制 (IAIC)。当葡萄糖生成速率远远低于其消耗速率时,控制器可在 50 h 后进行自控切换。

与间歇式液相本体相比,通过控制器控制得到的糖浓度平衡状态的持续时间延长了 3 倍多。这使工艺终了时乙醇浓度大大提高。同时,淀粉的转化率大大提高。 Chemical Week, 2010-06-17

### 二氧化碳制聚醚-聚碳酸酯多元醇工艺

拜耳材料科学 (Bayer Material Science) 和拜耳技术服务 (Bayer Technology Services) 公司与 RWE Power 公司、德国亚琛工业大学 (RWTH Aachen University) 合作利用二氧化碳生产聚合物,这就是所谓的“梦生产”项目。

合作伙伴正在 Leverkusen 新建一座试验工厂,利用二氧化碳生产聚醚-聚碳酸酯多元醇 (PPPs), PPPs 经进一步加工可用来生产聚氨酯。作为该工艺核心的催化技术由拜耳技术服务公司开发而成。在最近的实验室测试中,近期试验已经带来“可喜成果”,但是还没在工业生产中验证。

德国联邦教育与研究部 (German Ministry of Education) 计划在未来 3 年投资超过 450 万欧元 (570 万美元) 开展用二氧化碳生产聚合物的试点项目。在工艺中用二氧化碳生产 PPPs, 并进一步用于生产聚氨酯。拜耳材料科学公司的 CEO Thomas Patrick 称,“采用废气二氧化碳生产多用途材料是催化技术带来的了不起的成就”。与常规制备原料及工艺相比,采用 PPPs 制备的超高效有机绝缘材料聚氨酯可节能 80 多倍。

Chemical Week, 2010-06-07

### 合成化学:氧化环化反应合成无金属手性药物支架

日本名古屋大学 (Nagoya University) Uyanik Muhammet 和 Ishihara Kazuaki 研究组提出采用一种环境友好型催化剂催化 ketophenol 的不对称氧化环化反应,合成 2,3-二氢苯并咪唑主体结构。解决方案是使用碘替代有毒重金属合成这种重要的药物主体结构。对映选择反应所用试剂为比碘基催化剂更为绿色的试剂。

该研究组利用过氧化氢或过氧化叔丁醇将碘氧化成次碘酸盐 ( $\text{IO}^-$ ) 或亚碘酸盐 ( $\text{IO}_2^-$ ), 副产物为水。这 2 种阴离子催化剂以手性铵盐阳离子形式存在,不能独自进行不对称反应。该研究组采用芳香取代的铵盐分子进行环醚化反应,对映体过量 85% 或更高,有些高达 96%。美国阿尔比恩学院 (Albion College) 的化学家 French Andrew N. 以专业视角评论该工作时说:“该反应在产率和对映体选择性方面都可与常规的金属催化反应相媲美”。

波士顿马萨诸塞大学 (University of Massachusetts) 的绿色化学家 Zhang Wei 称,该反应之所以为绿色反应,除了没有金属外,更多归功于其原子经济性。超价碘化合物通常由 *m*-氯过氧苯甲酸氧化芳基碘化物得到,副产物为苯甲酸。然后利用这种手性超价碘化合物作为催化剂进行对映体选择氧化反应。由于反应取决于手性碘化铵盐和过氧化氢而不是 *m*-氯过氧苯甲酸,因此,该反应具有更好的原子经济性,并可避免苯甲酸副产物生成。

Ishihara 指出,反应产物 2,3-二氢苯并咪唑为多种生物活性物质的主体结构,包括佩兰毒素,以及 Merck & Co 用于降低胆固醇性能的 PPAR- $\alpha$  兴奋剂。其他具有相同苯并咪唑主体结构的分子如具有抗癌活性的分子以及抗体兴奋剂,均可用作止痛药。

目前,该研究组正采用手性次碘酸铵替代过渡金属催化剂进行氧化偶联反应,特别是分子间的偶联。

C&EN, 2010, 88 (24): 11

### 以病毒为模板制备的具有更高催化活性的催化剂

美国麻省理工学院 (MIT) 的 Belcher

Angela 及其同事利用 M13 噬菌体作为模板制备铑和镍覆盖表面的氧化铈基纳米粒子和纳米线,这种催化剂能够将乙醇转化为氢气,可用于燃料电池。与常规催化剂相比,以 M13 噬菌体为模板制备的催化剂具有显著优点,如长期稳定性、不易表面钝化等。

通过对表面蛋白改性可将 M13 噬菌体用于组装纳米线,使大量材料成核。过去, Belcher 研究组曾用 M13 制备过电池电极、半导体和磁性纳米线。

Neltner Brian 解释说,这种病毒的特点是刚性和长宽比相对较大,因此,能够形成惊人的开放式多孔纳米结构,从而可以提高其表面积,并且改变孔尺寸分布。而表面积和孔尺寸分布是催化剂非常关键的 2 个参数,对其调控有助于提高反应速率和选择性。

研究人员利用生物模板材料制备的催化剂去除了贵金属铑,获得了一种仅有镍覆盖表面的氧化铈催化剂。这种催化材料可在 400°C 左右催化重整乙醇,在更高的温度条件下其催化效果也可以接受,从而制备了一种替代性的廉价催化剂。 C&EN, 2010-06-11

### 具有氧化还原活性的金属-多炔分子导线演示远程电子通讯

苏黎世大学 (University of Zurich) 的无机化学家合成了一种新型、具有氧化还原活性的金属有机分子导线,演示了其在远程电子通讯领域的应用,并获得数据存储的新代码。Berke Heinz、Venkatesan Koushik 及其同事根据他们之前报道的方法以 ditungsten butadiyne 复合物 [ $\text{IL}_2\text{W}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{WL}_2$ , L 是 1, 2-双(二苯基磷)乙烷] 为原料制备分子导线。在用碘电取代丁二炔基团后,他们又向分子中引入了具有氧化还原活性的铁,结果发现共轭多炔分子导线可以有效调控 2 个铁原子之间的单电子传输能力。当在 2 个电极之间引入单根该分子导线后,通过施加高电压能够可逆进行氧化还原反应。氧化态的分子线可以实现数据储存,对其进行还原,可以擦写存储的数据。用多根平行分子导线组成的装置原则上可以用低电压实现分子导线氧化还原状态的查询,以确定分子线是否处于氧化态并读取存储数据。

C&EN, 2010, 88 (22): 51