

## 国外动态

### 诱发非豆科植物根瘤固氮的方法

英国诺福克岛 (Norfolk) 的 Giles Oldroyd 所在的研究小组已经发现了如何诱发非豆科植物根瘤固氮的方法, 他们指出, 如果研究成功可以避免在农业生产中使用氮肥, 进而大大增强农业生产的可持续性。

豆科植物不同于其他植物, 原因在于该类植物通过其根部独特的根瘤与一种细菌的关系具有从空气中自己固氮的能力。在自然条件下, 土壤中的细菌释放出一种能够激活根瘤形成的信号。

该研究小组于 2006 年 6 月 27 日在 *Science* 杂志中报道了无细菌存在条件下可以实现诱发豆科类植物根瘤形成的研究结果。他说: “如果激活了细菌正常激活的信号系统, 那么就诱发了整个根瘤的形成过程”。但是通过这种方式产生的根瘤不含有必需的细菌。该研究小组目前正在研究激活基因是否也能在非豆科植物中诱发根瘤的形成, 下一步工作将研究决定如何将固氮细菌引入根瘤中。

氮肥生产是一个能源密集型的工艺过程, 在农业中氮肥的使用导致矿物燃料的利用率达 50% 之多, 而且氮肥的流失会造成河流及水体的污染。

将固氮功能赋予非豆科类植物, 可以降低甚至根除将来农业上对氮肥的需求。Oldroyd 称, 非豆科植物的固氮功能同样会改善农作物的产量, 因为类聚效应能够连续供应作物的氮资源, 这刚好与不时喷洒无机氮肥相反。

Chemistry & Industry, 2006(14):17

### Carbonia 的发现扩展了二氧化碳的用途

固体二氧化碳的常见存在形式是干冰, 可以通过挤压和冷却二氧化碳气体得到, 干冰中原子之间仍旧保持如单分子中原子之间的那种束缚力。意大利佛罗伦萨大学 (University of Florence) 的 Mario Santoro 及其同事通过将常规的干冰在菱形齿形物间挤压, 发现了一种二氧化碳的新型固体存在形式, 即可以将干冰转化为“无定形 carbonia” ( $\alpha$ -CO<sub>2</sub>),

这种物质不再由单独的分子组成, 而是具有如二氧化硅玻璃一样的不规则结构, 这项成就有助于人们理解在高温、高压下发生的化学变化。

碳与氧的反应与其同主族元素相比有很大差异: 硅与氧反应产生二氧化硅, 且玻璃态硅氧化物可以加入到电信领域所使用的二氧化硅玻璃纤维中, 但是碳与氧反应并不产生硬且脆的玻璃态物质, 而是一氧化碳和二氧化碳气体。

无定形 Carbonia 含有新的 C—O 键, 并且具有制备超硬材料和非线性光学材料的潜力。如果能够将其还原到室温条件下并且学会原位使用该材料, 那么这种材料就可以推动新技术的发展。

Santoro 指出, 通过将无定形 carbonia 与二氧化硅混合可以制备一种稳定的固体玻璃, 理论上, 这种混合的玻璃在室温下能够稳定存在, 预期该无定形 carbonia 比二氧化硅的硬度大 1 个数量级。

这种新材料的发现会给二氧化碳温室气体的储存带来新方法。由于高压下得到的压缩材料通常比将其加热到高温需要的能量少, 因此从能源的角度出发, 二氧化碳可以通过这种方式储存。a-CO<sub>2</sub> 的发明同样提供了研究结构与价键的新机遇。Chemistry & Industry, 2006(13):17

### 新型阴极材料为大型锂离子电池生产铺平道路

传统的锂离子二次电池的正极由稀有且昂贵的钴酸锂制成, 这导致其不适用于大型动力单元, 因此, 对稳定供应的、廉价且安全的正极材料的需求正日益增长。

日本三井造船工程 (Mitsui Engineering & Shipbuilding) 公司开发了一种固相烧结工艺用于生产质量可靠的锂铁磷酸盐, 这种锂铁磷酸盐可用作下一代锂离子二次电池的正极材料, 也可用作生产大容量发动机的正极。

产能为 1 t/月的中试装置正在日本千叶县 (Chiba Prefecture) 的千叶工厂 (Chiba Factory) 建造, 并于 2006 年 8 月竣工后试运转 2 年。在运转期间, 还将对锂铁磷酸盐材料用于中型及大型动力机器如混合动力汽车、电车、电动自行车、电动工具和固定动力资源等进行评估测试。JCW, 2006, 47(2376):3

### 稀有糖类适合作杀虫剂和化肥

日本香川大学 (Kagawa University)、三共农业 (Sankyo Agro) 公司、四国综合研究所 (Shikoku Research Institute, Inc.) 的研究人员致力于阐明在自然界仅有微量存在的稀有糖类的生物功能, 并且将其开发用于杀虫剂和化肥。

香川大学研究人员已经发现, 许多稀有糖类可以诱发不受害虫侵害的相关水稻基因的表达, 并开发出新技术确保水稻的产量。合作实验室要求香川大学分析靶向水稻基因的功能, 要求三共农业公司及四国综合研究所利用稀有糖类开发杀虫剂并且实现其作为液体化肥的实际应用。

稀有糖类被定义为自然界仅有微量存在的单糖及其衍生物, 木糖醇就是一例, 它触发了人工甜味佐料工业的迅猛发展。几乎所有已知的稀有糖类都非常昂贵或不能人工生产, 而且人们对其了解甚少。

研究人员相信稀有糖类成功应用于农业化学品领域将会带来更为环境友好、更为安全的农业化学品的创新。这个尝试的成功将同样有助于加强日本农产品的定位, 尽管所得的农产品味美、外观漂亮并且使高附加价值农产品能够稳定生产, 但是仍旧面临一些难题。

日本西部 Shikoku Island 地区的研究人员和商界希望稀有糖类的成功应用有助于地区农业及工业的发展。

JCW, 2007, 47(2377):2

### 用作高频电路板材料的、不含卤化物的聚苯醚

日本 Kyocero Chemical 公司在日本国内首次发明了一种适用于高频印刷电路板的不含卤化物的改性聚苯醚 (PPE) 材料。按照欧盟规定的 RoHS 指令 (Restriction of Hazardous Substance Directive), 目前在电路板和基材中使用的一些产卤化物的阻燃剂被认为是有害的, 该公司希望他们开发的新产品能够满足全球对环境友好产品日益增长的需求。

这种材料有望作为现有电路板材料如陶瓷和聚四氟乙烯 (PTFE) 的替代品。陶瓷和聚四氟乙烯被有机材料替代的趋势日益增长, 原因是有机材料具有良好的可加工性和成本低廉的优点。工业界

将目标转向将 PPE 作为印刷电路板的材料是因为其具有较低的介电常数和耗散因子。

高频电子领域正按照应用需求发展,然而,先进通信系统、手机、无线电通信以及汽车电子收费系统(ETC)等的广泛应用使得电子领域对高频电子器械的需求不断增长。

新型 PPE 具有很高的易燃性,且在燃烧或处理时产生无害气体,这种材料可用在双面和多层电路板中。

JCW, 2006, 47(2374): 3

### 新型不锈钢防腐蚀涂料

大日本涂料(Dai Nippon Toryo)公司开始全面上市销售一种新型不锈钢基材用涂料,这种涂料具有防腐蚀和抗开裂功能。该公司还开发了溶剂含量极少的新型氟烃树脂涂料,该涂料主要用于大型钢构架(如桥梁)和油箱上。

防腐蚀性不锈钢广泛用于制作电力、燃气、化工行业的燃气输配管线以及储液罐体,但是在某些特殊的环境下,如氯化物浓度过高时,不锈钢的腐蚀、开裂可能性将会提高,因此要求使用防腐蚀性不锈钢用涂料。

大日本涂料公司与四国电力(Shikoku Electric Power)有限公司及四国综合研究所(Shikoku Research Institute Inc)通过加入能够吸附并解除氯离子的固化剂的方法,共同开发了不锈钢用抗氯化物防腐蚀涂料,这种涂料可将不锈钢抗氯化物浓度和抗开裂能力提高至原来的 40 倍以上,将迎合日益增长的涂料耐久性的要求,以降低大型钢构架使用周期的成本。

JCW, 2006, 47(2375): 2

### 污泥处理工艺首次商业化

瑞典 Kemitra Kemi AB Kemwater 公司开发了一种名为 Kemicond 的化学工艺,该工艺降低了水中污泥的含量和气味。瑞典 Käppala 协会在 2006 年 4 月首次将该体系商业化应用,用于处理北斯德哥尔摩 9 个城市的污水,利用该处理工艺大约有 4 万 t/a 的脱水污泥被分离。2006 年 6 月底,芬兰 Oulu 水公司选择 Karira's 工艺用于 Taskila 污水处理装置。

在专利的 Kemicond 工艺中,在传统的脱水步骤之前使用 pH 为 4 的硫酸处理污泥,将磷酸铁和氢氧化铁等金属盐

类溶解在硫酸溶液中,破坏其保水凝胶结构,释放出凝胶结构中夹带的水分。向其中加入强氧化物如过氧化氢,将溶解的低价铁( $Fe^{2+}$ )转化为高价( $Fe^{3+}$ ),通过生成磷酸铁捕获溶解的磷酸根离子,这种作用有利于污泥的脱水处理;同时,强氧化环境还对污泥具有灭菌作用。

Kemicond 污泥处理工艺可以在螺旋压力机、离心机、带滤式脱水机或箱式压滤机中进行脱水,脱水之后,相对于未经处理的污泥而言,污泥量降低了 25% ~ 50%。

Chemical Engineering, 2006, 113(8): 13

### 环保型电控离子交换水处理工艺

美国西北太平洋国家实验室(Pacific Northwest National Laboratory, PNNL)的研究人员展示了一种新型水处理工艺,该工艺用来对美国 35 个州中被有毒的高氯酸铁化合物污染的饮用水进行处理。该工艺与传统水处理工艺一样利用离子交换法除去饮用水中的离子,但是在树脂再生时,该工艺不是用酸而是用电流对树脂进行再生,这样就消除了大量的间接污染。

这种新型工艺是基于如聚吡咯的导电高分子材料而开发的,其特点是利用聚合物中的正电荷选择性地吸引带负电的离子,进而除去饮用水中的阴离子。当树脂装载时,开启电流,释放出所捕获的阴离子,使树脂再生。这种树脂通过电沉积和原位聚合方法在碳纳米管上沉积一层很薄的聚合物膜,进而得到一种具有高比面积的导电型纳米多孔复合材料。这项技术同样还可以用来除去饮用水中的阳离子,如铯离子和铬离子。

Chemical Engineering, 2006, 113(8): 14

### 减少储料槽清理工作中人工劳动的装置

石油炼厂和散装化学品公司大型储料槽的内部清理工作通常需要工作人员使用水炮、铁铲甚至微型推土机来完成,这种人工劳动不仅耗时,而且储料槽中可能存在的易燃和有毒蒸气使工作人员处于危险作业状态。澳大利亚墨尔本市的 CSIRO's Fluids 工程实验室开发了一种以更快、更安全以及更廉价的方式保持储料槽清洁的装置——R-Jet 装置。将这种已经专利化的装置放到储料槽中,可使水以高速旋喷进而让沉积物重

新悬浮避免固体聚集形成淤积物,因为目前对淤积物的处理仍需要人工操作。

安全是喷射设计的主题之一,水力发电原理推动了这项设计的进行,从而避免在储料槽内部使用电动机;同时装置中各部分组件的密封可以避免其与侵蚀性浆料的接触。喷射装置像一个草地喷灌器一样慢慢地覆盖尽可能大的面积,它可以永久性地装在储料槽内防止淤泥的形成,或者在使用时临时安装。

R-Jet 装置在澳大利亚炼油厂进行了示范,该装置可以清理 2 个储料槽。

Chemical Engineering, 2006, 113(8): 17

### 合成 $P_2$ 的温和路线

尽管氮的双原子产物容易从空气中得到并且非常稳定,但是元素周期表中位于氮原子下方的磷元素的双原子产物非常难获得,从而阻碍了化学家们利用  $P_2$  制备含磷分子的进程。

美国麻省理工学院(MIT)的化学教授 Christopher C. (Kit) Cummins 及其同事开发了一条温和路线来制备  $P_2$  或者其在溶液中合成的等价物。该方法有望大大扩展含有  $P_2$  的化合物的应用范围,如用作催化剂的磷配位化合物。

磷的稳定分子形式是四面体的白磷( $P_4$ )。  $P_4$  可以分解成  $P_2$ ,但是所需温度超过了 1 100 K,这对有机合成来说是不现实的。

MIT 对其做出的改进涉及用铈复合物直接合成,这种铈复合物是含有  $P=P=NR$  键的配体。在 1,3-环己二烯存在时进行挤出,二烯的 2 个分子可以相继加成到  $P_2$  的 2 个键上,形成一种含有  $P-P$  单键的四环化合物。研究者指出,这种反应以前没有报道过。

当无  $P_2$  捕获剂存在、铈复合物在溶液中加热时,挤出过程跟以前一样,但是 MIT 的化学家们不能预料到  $P_2$  将会发生什么变化,Cummins 推测它可能聚合或者吸附到反应器壁上。

Cummins 及其同事制备了消除剂复合物的模拟化合物,在该模拟化合物中配体端基磷原子与五羰基化钨 [ $W(CO)_5$ ]基团配位。他们发现这种改性复合物在室温下消除了  $(P_2)W(CO)_5$  中间体,因为  $(P_2)W(CO)_5$  中间体被 1,3-环己二烯或其他二烯捕获生成所需的有机二磷产物的加成物  $W(CO)_5$ 。

实验数据表明,尽管这种复合物存在的时间仍然很短暂,但是 $(P_2)W(CO)_3$ 比 $P_2$ 的寿命长。Cummins 研究组正在寻找寿命更长的 $P_2$ 种类。

C&EN, 2006, 84(36):7

### 活性催化剂位点的校正

精确指出固体催化剂活性位点的部位是一项费力的工作。一些分析方法可以原子级分辨率提供表面结构图,但是由于这些技术中的许多都缺乏化学专一性,因此想要阐明精确位点的化学活性时,这些方法就达不到要求。

美国加利福尼亚大学(University of California)的研究人员 Riverside 已经开发了一种确定特定试剂分子键以及理解反应机理关键步骤的选择性位点特征的技术,该项技术结合了滴定法与表面光谱技术。为了介绍新方法,化学教授 Francisco Zaera 和博士后 Hansheng Guo 致力于研究一种用不同含量氧处理过的镍催化剂。研究人员解释说,具有 Ni—O 碎片的晶体可作为一种过渡金属氧化反应的模型催化剂使用。首先,该研究小组在一个实验中将金属暴露于气体一氧化碳反应物中,并且在另外一个实验中将其暴露于氮气中,然后加入氙气,此处氙气充当选择性探针的功能,有助于确定反应物分子所占据的位点。为了揭示这种信息,通过结合光电光谱和程序升温脱附光谱探测基团氙(键接)在镍表面的吸附方式。在这些检测的基础上,该研究小组报道了氮选择性地键接到 Ni—O 末端不饱和氧原子上,和一氧化碳与催化剂表面的键接形式没有区别。Zaera 和 Guo 补充说,在 Ni—O 排末端的氧原子对于夺氢和其他碳氢转化反应的活性特别高。

C&EN, 2006, 84(24):11

### 制备灵敏金属针的方法

超灵敏金属针可以通过新型电场辅助蚀刻技术制得,该技术由加拿大纳米技术国家研究院(Canada's National Institute for Nanotechnology)开发而成。这类金属针在扫描探针显微镜、多探针电气测量以及连续电子束光源方面非常有用。为了制备探针, Mohamed Rezeq, Jason Pit-ters 和 Robert A. Wolkow 建立了一个传统的场离子显微镜实验,在该实验中,

经电化学处理过的钨针顶点的原子易于在高电场下成像;然后,该实验组通过将样品暴露于氮气氛围中激发表面反应,在钨针顶点外围形成微小的钨突出物;变化所用的电场强度,将最大场强范围局限在突出物上并且去掉突出物上的原子(而不是钨针顶点的原子),从而制得超灵敏金属针。

C&EN, 2006, 84(24):34

### 烯烃裂解工艺的工业化

道达尔石化(Total Petrochemicals)公司称计划 5 年内建设首座采用该公司烯烃裂解工艺(OCP)的商业级工厂。该公司主席 Jean-Bernard Lartigue 称,该厂很可能建在该公司位于安特卫普(Antwerp)的精炼和石化基地,但没有透露该项目的进一步细节。

OCP 技术由道达尔石化公司和美国 UOP 公司联合开发并在道达尔石化公司的比利时弗雷(Feluy)建立一个中试车间。该工艺通过转化 $C_4\text{--}8$ 精炼流股和石化流股来生产乙烯和丙烯,采用沸石催化剂,丙烯产量高。Lartigue 指出,这项工艺已经得到验证,并且已经有客户想要这种工艺。Antwerp 是一个首座商业级工厂的理想之地,因为这座工厂可以为当地的精炼流股增值。另外,道达尔石化公司和 UOP 公司正在执行先前宣布的计划,即将 OCP 工艺和一种甲醇制烯烃工艺(MTO)结合起来,这种 MTO 工艺是由 UOP 公司与 Hydro 公司联合开发的。Lartigue 表示,道达尔石化公司将 2007 年开始在 Feluy 运营一座中试工厂,展示 OCP 工艺和 MTO 工艺结合起来的成果,并且这个工厂将一直运营到 2010 年。届时,公司将对结合技术的商业化问题做出决定。Lartigue 表示,MTO 可以生产同等数量的乙烯和丙烯;MTO—OCP 结合工艺可以按 2:1 的比例生产丙烯和乙烯。他还表示,如果原油价格在 30 美元/桶以上,与其他生产烯烃的工艺相比,这种工艺就具有竞争力。Lartigue 拒绝透露首座商业级 MTO—OCP 工艺工厂将建在何处,但表示公司正在讨论在中国建设合资企业的可行性,这个合资企业将基于从煤炭中获取甲醇。他还表示,在中东建厂,从天然气中获取甲醇也是可能的。Lartigue 表示,这个项目是道达尔石化公司计划的一部分,即到

2010 年,公司每年在石化业务投资 5 亿欧元(6.44 亿美元)左右。该公司现在正投资 3 亿美元,进行之前宣布的扩产项目,即对位于韩国大山(Daesan)的合资企业、三星道达尔石化公司进行扩产,该项目预计 2007—2008 年完工。

Chemical Week, 2006, 168(19):25

### 德国巴斯夫将生命科学引入口香糖

一种口香糖含有能够破坏造成牙腐的有害菌的有益菌,这种口香糖很快就能在商店里买到,这是德国化学公司 BASF 基于乳酸菌生产的产品之一。BASF 公司 Stefan Marcinowski 说,乳酸菌的产品将是 2007 年超市受欢迎的产品,但是不是口香糖还不确定。Marcinowski 说,经过很多人的实验证明,口香糖具有大量降低细菌的能力。

BASF 公司和特种微生物开发公司德国 OrganoBalance 公司联合开发的这类新产品中含有一种从酸奶和牛奶中抽取的、称为抗龋齿乳酸杆菌的菌株。这种菌株可以与导致蛀牙的变形链球菌(*Streptococcus mutans*)黏附在一起进而防治蛀牙。变形链球菌会把糖分转为酸性成分,进而分解牙齿表层的珐琅质。

这种被称为 *L. ni-caries* 的乳酸菌可以迫使 *S. Mutans* 丛生于一处,防止它们黏附于牙齿表面,这些团块很容易通过漱口洗净,从而防止有害菌黏附在牙齿上。试验表明,含有该菌的口香糖可以使口中的有害细菌数量减少 50%。

除了用于制作口香糖之外,这种新抗龋齿微生物也可用于新型漱口水和牙膏之中。Marcinowski 说,这种细菌易得而且安全,也可能用于新型除臭剂中。研究发现,另外 2 个菌株 *L. pes-odoris* 和 *L. alaodoris* 能减少导致腋下和脚部产生恶臭的细菌的数量。

BASF 公司希望用 *L. alaodoris* 菌株生产除臭剂。这种菌株可以通过抑制己糖酸的生成达到防止腋臭的目的。

实验表明,含有 *L. alaodoris* 菌株的产品可以将臭味降低到能够接受的程度达 8 h 以上。但是 Marcinowski 称在产品投放市场之前还要进行很多关于产品效果的改善工作。

Chemistry and Industry, 2006(16):8