
化学科学部

“鼓励探索、突出原创”典型案例

一、项目背景（重要性、必要性）的阐述

硫化学在生命科学、材料科学、天然产物、医药农药、乃至我们日常生活的食品、香精香料中都扮演着举足轻重的作用。

2016 年世界排名前 200 名的零售药中，含硫药物就达到 33 个。

然而，含硫结构化合物合成领域目前仍存在诸多瓶颈科学问题：

（1）硫的孤对电子的强配位性极易将金属毒化；（2）硫的多氧化态导致反应可控性差；（3）硫的高活性使得体系兼容性低。

这些都严重制约着硫化学的发展和应用。

二、项目原创性（从无到有）的阐述

该项目针对以上科学挑战，从共轭效应、电子效应、以及面具张力三个方面考虑，设计稳定易转化且无臭的双边过硫试剂，实现从无到有。把原本毒化金属、挥发恶臭、氧化不兼容的巯基硫源转变成无臭稳定、绿色安全的无机硫盐，同时实现“从无机向有机”多样性功能转化。传统非对称过硫化合物的构建方法，都是从构建 S-S 键出发，这必然需要两个反应物都引入硫原子，大大降低了原子经济性和步骤经济性，同时巯基的起始原料取代会带来一系列兼容与环保问题。虽然我们前期的单边过硫试剂“面具效应”策略为解决以上问题提供了可能性，但还存在以下

问题：无法实现“两边”同时灵活改变，构建非对称过硫；无法实现四硫结构的构建（单边过硫最多只能实现三硫结构构建）；无法实现环状、桥状过硫结构的构建；无法对过硫天然产物和药物构建进行更广谱的合成和后修饰衍生。

三、具体阐述该项目符合此属性的理由

1. 该项目拟设计合成的新型双边多硫试剂是一个全新的构想，具有鲜明的首创性。

2. 该项目拟运用全新的“配体向金属中心传递电子的模型”来实现对硫的活化扰动激发自由基，让硫自由基实现可控阶梯氧化。最终将该绿色高兼容的体系应用于复杂药物、生命大分子的调控性合成与修饰。

3. 该项目是该领域独创性的研究工作，课题特色鲜明，是“鼓励探索、突出原创”的典型范例。

“聚焦前沿、独辟蹊径”典型案例

一、该项目所聚焦的前沿问题是什么？

二氧化碳分离属于国际前沿研究课题。二氧化碳是导致全球变暖的主要温室效应气体，现行解决方案是利用有机胺类水溶液对二氧化碳进行分离回收，但该方法耗能巨大；通过发展新型高选择性、高吸附容量的固相材料，实现二氧化碳的高效吸附与分

离是当前的科学前沿问题。

二、该项目中独特的解决方案是什么？

多功能耦合共价有机框架材料为二氧化碳的高效分离与转化提供了独特的解决方案。近年来，大量工作致力于发展基于物理吸附原理的多孔材料开展二氧化碳分离的探索研究，材料体系集中在金属有机框架材料，但其配位键的化学本质影响材料在服役条件下的稳定性；

与之相比，共价有机框架材料具有更高的稳定性、结晶性和高比表面积，更加适用于二氧化碳的吸附分离。该课题组在前期已开展了一些原创研究工作，在此基础上本项目拟通过调控初/高次结构进一步提高选择性和吸附容量，通过在材料中引入光催化活性基团，将二氧化碳变成一氧化碳、甲醇、乙醇等化学燃料，发展新型多功能耦合的共价有机框架材料，为二氧化碳吸附分离转化这一前沿科学问题提供独特的解决方案。

三、具体阐述该项目符合此属性的理由

聚焦二氧化碳分离的前沿问题，通过发展多功能耦合共价有机框架材料，为二氧化碳的高效分离与转化提供独特的解决方案。

本项目利用拓扑学设计初次及高次结构共价有机框架材料，通过分子设计调控孔形状、孔径尺寸以及孔壁界面，为二氧化碳吸附分离提供材料支撑；通过在骨架引入催化位点进一步将二氧化碳变成一氧化碳、甲醇、乙醇等化学燃料；结合特定场景需求创新

过程研究，探索基于模块的固相分离技术。本项目的研究为二氧化碳吸附分离转化这一前沿科学问题提供了独特的解决方案，是“聚焦前沿、独辟蹊径”的典型案列。

“需求牵引、突破瓶颈”典型案例

一、该项目契合国家哪方面需求？

氮氧化物排放控制契合“打好污染防治攻坚战”这一国家重大战略需求。氮氧化物（ NO_x ）是大气污染物 $\text{PM}_{2.5}$ 和臭氧的重要前体物，是造成严重灰霾天气或臭氧污染天气的重要原因之一。氮氧化物（ NO_x ）来源包括机动车尾气、燃煤电厂、工业源（如钢铁、焦化、水泥、玻璃和陶瓷等行业）排放等，且工业源排放是大气 NO_x 的主要来源。虽然近年来机动车尾气和燃煤电厂 NO_x 排放已得到较好控制，但是工业源 NO_x 排放仍未得到有效控制。工业源 NO_x 排放是导致大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 和臭氧浓度居高不下，造成严重灰霾或 O_3 污染天气，对气候、环境和人类健康造成巨大危害的重要原因之一。因此，有效控制工业源 NO_x 排放是大气污染控制的重要组成部分，契合“打好污染防治攻坚战”这一国家重大战略需求。

二、该项目可能解决哪方面科学问题、突破哪方面技术瓶颈？

该项目拟突破工业烟气脱硝中 NH_3 -SCR 催化剂容易发生 ABS 中毒这一技术瓶颈。 NH_3 选择性催化还原 NO_x (Selective

Catalytic Reduction of NO_x with NH₃, NH₃-SCR), 是一种利用脱硝催化剂(比如 V₂O₅-WO₃/TiO₂)将 NO_x 转为 N₂ 和 H₂O 的技术。NH₃-SCR 因具有环境友好、转化高效等特点被广泛应用。值得注意的是, 在工业烟气中, 大量的 SO₃ 及 SO₂ 可与 NH₃ 和 H₂O 反应生成硫酸氢铵 (ABS)。在低于 ABS 露点的工业烟温下, ABS 粘性较大, 覆盖于催化剂表面后容易导致催化剂失活、NH₃-SCR 技术失效。因此, 研发低温下高效分解硫酸氢铵的 NH₃-SCR 催化剂可以突破工业烟气脱硝过程中容易发生 ABS 中毒这一关键技术瓶颈。

三、具体阐述该项目符合此属性的理由

工业烟气脱硝契合大气污染控制国家需求, 低温 ABS 中毒是工业烟气脱硝的关键技术瓶颈。 本项目针对脱硝催化剂(比如 V₂O₅-WO₃/TiO₂) 在工业烟气中容易中毒这一问题, 拟利用 Ti-γ-Fe₂O₃ 替代 V₂O₅, 降低 SO₂ 氧化活性并提高 NO_x 转化效率, 获取有利于控制 ABS 生成的活性组分; 利用 Nb⁵⁺ 或/和 Sb⁵⁺ 掺杂 α-MoO₃, 提高 NH₄⁺ 和 HSO₄⁻ 分离效率, 获取有利于低温高效分解 ABS 的助剂; 利用硫酸化 TiO₂-S, 降低 SO₂/SO₃ 吸附并显著提高 NH₃ 吸附, 获取不利于 ABS 生成的载体。通过活性组分、助剂、载体三管齐下, 形成不易发生低温 ABS 中毒的催化剂 Ti-γ-Fe₂O₃/Nb(Sb)-MoO₃/TiO₂-S; 在此基础上, 通过对催化剂分解 ABS、转化 NH₃ 以及它们之间协同效应分析, 构建低温分解 ABS 的阴阳离子拆分-催化氧化机理和低温 NH₃-SCR 反应机理。催化

剂是 NH_3 -SCR 核心，ABS 中毒是催化剂失效关键，建立新 ABS 转化机理有助于从本质上克服 ABS 中毒，抗 ABS 中毒新型催化剂合成可以推进 NH_3 -SCR 技术在工业烟气脱硝中应用。该项目通过新材料合成和新机理解析，为控制大气污染物 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 前体物 NO_x 排放提供了技术和理论储备，是“需求牵引、突破瓶颈”的典型**案例**。

“共性导向、交叉融通”典型案例

一、该项目的共性科学问题是什么？

化学生物学角度的仿生器件制备，细胞生物学角度的胞外物质摄入机制以及药剂学范畴的纳米药物制剂可以共同导向一个基本问题：如何基于细胞的天然代谢属性设计纳米级的仿生药物载供体系，推进机制与效用的并行研究。当前的纳米药物研发和实践中，细胞及亚细胞水平上纳米材料与细胞屏障的相互作用往往并不明晰；纳米材料如何识别细胞、如何进入或影响细胞、如何参与胞内代谢并释放药物的具体机制研究尚浅。蓬勃发展的 DNA 纳米技术在精确结构组装方面具有独特优势，有望为医学问题的解决提供新工具、新方法。因此，利用 DNA 纳米技术设计的仿病毒结构体系进行细胞侵染和细胞代谢机制研究，将为新型纳米载药给药体系的开发提供更好的指导。

二、该项目所具有的交叉融通特征是什么？

该项目通过设计合成仿病毒的纳米复合体进行细胞侵染,是DNA纳米技术,化学生物学以及细胞生物学的合理交叉。DNA纳米技术的发展使得纳米尺度的各类结构可以精确设计与合成,通过修饰更可以进一步功能化,这为模拟自然界进化而来的纳米级生命分子复合物结构提供了重要的材料与技术基础。病毒侵染宿主的能力与其结构学特性息息相关,而利用它们的侵染特性实现可控靶向的药物输运是当前重要的研究方向。依据DNA纳米技术在结构设计与定制能力上的显著优势,以模拟病毒形貌作为切入点设计开发两类仿病毒DNA纳米复合体,通过复合体与功能蛋白的整合在穿膜和内吞两种细胞侵染方式上研究其作用机制与侵染效率,分析仿病毒复合体侵染细胞过程中关键的生物物理条件与参数,并建立利用人工仿病毒纳米装置实现针对细胞进行基因转染或药物投递的高效方法,为新型纳米载药体系的开发提供依据。

三、具体阐述所选项目符合此属性的理由

该项目拟依据DNA纳米技术在结构设计与定制能力上的显著优势,以模拟病毒形貌作为切入点设计开发两类DNA纳米结构为主体的仿病毒纳米复合体。利用DNA-磷脂膜自组装复合纳米结构模拟天然病毒,构建仿病毒纳米复合体,将DNA组装结构的可设计性和纳米尺度精确调控能力与病毒形貌和功能蛋白决定的细胞识别侵染能力相整合,研究其与人工脂膜可控相互作用的方式,探索其侵染细胞的生理生化过程,以期构建细胞靶向的药

物投递体系,开发精准高效的人工载药工具。因此,该项目是“共性导向、交叉融通”的典型案列。

NSFC四类科学问题属性典型案例库