

低价硒代葡萄糖及其衍生物：一种工业硒源与新试剂

肖欣蕊^{1a}, 钱蓉蓉², 张旭^{1b}, 曹洪恩^{*1a}, 俞磊^{*1b}

(1.扬州大学 a.植物保护学院, b.化学化工学院, 江苏 扬州 225002;

2.江苏旅游职业学院, 江苏 扬州 225127)

摘要:硒是生命必需的微量元素, 硒缺乏会导致各种健康问题。然而, 我国约 70% 面积的国土是缺硒地区, 约有 10 亿以上居民需要补硒。发展富硒农业, 是实现大规模补硒的有效途径。低价硒代葡萄糖是近年来刚刚发展起来的有机硒源, 可用于生产叶面硒肥与富硒饲料添加剂。最近的研究表明, 低价硒代葡萄糖及其衍生物, 还具有一定的生物活性, 有望应用于植物病虫害防治及医疗领域。此外, 低价硒代葡萄糖合成工艺简便, 成本低廉, 可以作为一种-2 价硒源用于制备含硒材料, 有着很好的工业应用价值。

关键词:硒; 葡萄糖; 肥料; 农药; 医药

中图分类号: O69 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)03-0024-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0453

Low-Valent-Selenium-Substituted Glucose and the Derivative: An Industrial Selenium Source and New Reagent XIAO Xin-rui^{1a}, QIAN Rong-rong², ZHANG Xu^{1b}, CAO Hong-en^{*1a}, YU Lei^{*1b} (1a.College of Plant Protection, 1b.School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China; 2. Jiangsu Vocational College of Tourism, Yangzhou 225127, China)

Abstract: Selenium is an essential trace element for life. The deficiency of selenium may lead to various health problems. However, about 70% of China's territory is selenium-deficient area and over 1 billion residents need to supplement selenium. The development of selenium-rich agriculture is an effective strategy to achieve large-scale selenium supplementation. Low-valent selenium-substituted glucose is an organic selenium source that has been developed over recent years. It can be used to produce foliar selenium fertilizers and selenium-rich feed additives. Recent studies have shown that low-valent selenium-substituted glucose and its derivatives also have biological activities, which can be applied in disease/pest control and medical fields. In addition, the synthesis process of low-valent selenium-substituted glucose is simple and low-cost, and can be used as a -2 valent selenium source for the preparation of selenium-containing materials, which has promising industrial application.

Key words: selenium; glucose; fertilizer; pesticide; medicine

硒是生命所必需的微量元素^[1-5]。硒缺乏会导致各种健康问题。如人体易衰老、免疫力下降, 并引起癌症、高血压、肝硬化等多种疾病^[6]。然而, 不幸的是, 我国约 70% 面积的国土是缺硒地区, 约有 10 亿以上居民需要补硒^[7]。提高居民膳食中硒的摄入, 有助于提高全民免疫力, 这对抑制传染病流行有积极的作用^[8]。因此, 可以说, 补硒的意义不仅限于改善健康状况, 也有着构筑全民免疫力长城的战略意义。发展富硒农业, 符合我国居民传统认知的补硒方式, 有利于大规模推广。

我国富硒农业发展得较早。早在上世纪 90 年代, 就开始有人通过往农田里增施富硒石煤颗粒来提高作物中硒含量^[9]。该方法可以明显提高农产品中的硒含量水平, 但同时也会引入矿石中的其他元素, 如铅、砷、铬。此外, 该方法使用的

肥料量很大, 高达每亩 1 t 以上。通过将富硒矿物粉碎后活化处理, 可以产生水溶性硒占 30% 左右的活化硒矿粉。该矿粉用作硒肥可以明显减少施肥量。例如, 彭祚全等^[10, 11]报道, 利用活化硒矿粉进行水稻补硒, 每亩仅需施加 50 kg 硒肥, 即可使得所产大米中的硒含量提高 4.4 倍。但是,

收稿日期: 2024-11-13; 修回日期: 2024-11-29

基金项目: 扬州市-扬州大学市校合作基金项目 (YZ2023209); 扬州市重点研发计划——产业前瞻与关键核心技术项目 (YZ2023019); 四川省天府英才项目 (A.2200732); 成都市蓉漂人才项目 (1043); 硒川学者基础研究项目 (2301); 江苏省优势学科项目。

作者简介: 肖欣蕊 (2002-), 女, 江苏泰州人, 硕士生, 主要研究方向为含硒材料生物活性研究。

通讯作者: 曹洪恩, E-mail: hecao@yzu.edu.cn; 俞磊, E-mail: yulei@yzu.edu.cn。

这种技术还是不能解决矿石中其他有害元素的引入问题。

亚硒酸钠是一种廉价的无机硒化合物。使用亚硒酸钠补硒,可通过叶面喷施的方式来实现,减少了肥料用量,且不会引入有害元素。然而,由于其生态毒性,已被逐渐禁用^[12]。最近 10 年以来,人们发展了许多低毒、安全、高效的硒肥,如纳米硒^[13]以及含硒氨基酸^[14]。然而,前者作为纳米材料,在长期存放时有可能团聚,从而影响肥效稳定性,而后者则因复杂的生产工艺导致其价格昂贵。本课题组开发了低价硒代葡萄糖,可以用于富硒种植与养殖。该材料价格稳定、安全、高效,且其合成成本较低,适合推广应用。

与硫相比,硒的原子半径更大,从而使其对外层电子的束缚更松散,更容易被氧化成硒氧双键。然而,硒氧双键较大的杂化轨道和较长的键长导致其 π 键较弱,从而又更容易被还原^[15]。这一独特性质赋予了硒元素特有的载氧功能,从而衍生出其独特的化学与生物活性。因此,低价硒代葡萄糖作为一种含硒材料,在化工、医药、农业等领域,有着广泛的应用范围。本文对该材料及其衍生物的应用进行总结与展望。

1 硒代葡萄糖制备

许多无机硒化合物,例如二氧化硒、亚硒酸钠、硒酸钠,都是高毒的,其半数致死量分别为 4 mg/kg(兔、皮下)、7 mg/kg(大鼠、经口)以及 1.6 mg/kg(大鼠、经口)。相比之下,有机硒化合物的毒性比无机化合物低。例如,依布硒啉是低毒性的,其半数致死量为 109.7 mg/kg(大鼠、腹腔注射)^[16]。因此,要开发安全低毒的硒源用于发展富硒农业,需要从有机硒化合物入手,且这类化合物最好在分子结构上还要接近生物体内的可代谢物质如油脂、糖、氨基酸等。另一方面,考虑到农业应用时常用水作溶剂,这类有机硒源如果是水溶性的,则更便于使用。在这一设计思路的指导下,我们提出利用硒代糖类来做硒源发展富硒农业的思路。

实际上,硒代糖在食品工业中已经被广泛应用。例如,硒化卡拉胶(Se-KAPPA)就是一种常用的食品添加剂。然而,在硒化卡拉胶分子中,硒以亚硒酸酯的形式,通过酯键连接到卡拉胶母体分子上^[17],即硒化卡拉胶中的硒是高价

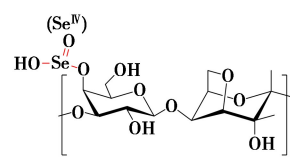


图 1 硒化卡拉胶分子结构

Fig.1 Molecular structure of Se-KAPPA

在应用中,硒化卡拉胶中的硒,能够在酸或碱的作用下脱落,形成较毒的亚硒酸(盐),从而有一定的安全隐患。因此,我们提出一个硒代糖设计的新思路,即通过较稳定的碳-硒键来将硒负载到糖分子中,且其中硒要以低价存在。低价硒代葡萄糖即是在这一思路指导下设计出来的新一代硒代糖。利用-2 价硒的强亲核性和糖分子中羰基(糖苷)碳的电正性,可以通过亲核加成反应,将-2 价硒物种连接到葡萄糖分子上。例如,利用硼氢化钠还原硒粉,可制备硒氢化钠(NaHSe),其硒氢根(HSe^-)是强亲核试剂,可与葡萄糖分子中羰基(糖苷)加成,形成碳-硒键,制备低价硒代葡萄糖 1(图 2,反应式 1)^[18,19]。若是利用甲基氯化镁格氏试剂的插硒反应,则可制备甲基硒镁试剂(已由四川硒川生物科技有限公司商业化,商品名“甲硒精”)。该试剂同样具有较强亲核性,可与葡萄糖加成,制备低价甲基硒代葡萄糖 2(图 2,反应式 2)^[20,21]。

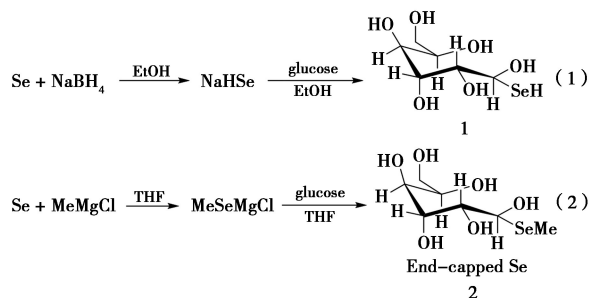


图 2 低价硒代葡萄糖合成方法

Fig.2 Synthetic method of the low-valent selenium-substituted glucose

与低价硒代葡萄糖 1 相比,低价甲基硒代葡萄糖 2 更加稳定。这是由于其中硒被甲基封端,从而不容易被氧化的缘故。研究表明,低价甲基硒代葡萄糖 2 水溶液即使在空气中暴露一个月,其性状也不会有明显的变化^[20,21]。相比之下,低价硒代葡萄糖 1 的水溶液在空气中会迅速因氧化而变色,并发生硒脱落。掉落的高价硒物种会被葡萄糖还原,产生红色的纳米硒,静置一段时间后会团聚,最终产生黑色的硒粉沉淀^[18,19]。从应用

角度来看,产品的稳定性是一个重要指标。因此,目前低价甲基硒代葡萄糖 2 已经取代低价硒代葡萄糖 1,成为低价硒代葡萄糖的主要产品。从有机化学角度与药物化学角度来看,人们都希望拿到纯净的分子。然而,这会大大增加生产成本。对于一些产品,这甚至是不可能实现的。2020 年,我们提出“元素转移反应”理论,即从元素转移的角度来看待应用中的化学反应问题^[22,23]。在这一理论视角下看问题,硒肥应用过程是一个硒转移过程。在设计硒肥时,只需要考虑硒源安全性、载体生物兼容性即可,而无需刻意去合成高纯度化合物。因此,在制备低价硒代葡萄糖时,我们往往使用过量的葡萄糖来吸收低价硒。过量的葡萄糖在反应后无需分离除去,将会留在产品中。一方面,葡萄糖本来就是营养物,对环境无害;另一方面,过量的葡萄糖会形成一个还原性环境,使得其中的低价硒在储存时不易被氧化,而这对第一代低价硒代葡萄糖 1 来说尤其重要。此外,葡萄糖还可以作为肥料助剂,提高肥效,这一点将在后文充分讨论。

实际上,低价硒代葡萄糖的设计,采用类似“榫卯”的思路。在中国传统建筑中,榫卯能够构筑牢固的建筑结构,而化学反应中,亦有类似现象。在低价硒代葡萄糖合成中, -2 价硒和羰基就是分子中的“榫卯”(图 3)。因此,在这一设想的启发下,不仅是葡萄糖,其他含有羰基(或糖苷)结构的分子,都可以与 -2 价硒反应,比如面粉(含淀粉多糖)^[24]、丙交酯^[25]、聚乳酸等^[26]。这些材料,由于采用可食用原料为硒载体负载硒,对环境友好,且对生态安全。例如,低价硒代葡萄糖 1 的半数致死量为 246 mg/kg (小鼠,经口)^[27],而低价甲基硒代葡萄糖 2 的半数致死量为 323 mg/kg (小鼠,经口)^[25]。进一步地,不仅仅是羰基,其他在分子层级带有正电中心的材料,都可以与 -2 价硒反应^[28]实现硒化。用这一思路可以制备硒化

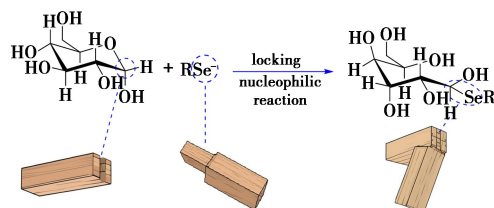


图 3 硒代葡萄糖合成中的“榫卯”思路

Fig.3 “mortise and tenon” approach for the synthesis of selenized glucose

氧化铁^[29-31]、硒化氧化锆^[32,33],甚至硒化聚合物^[34,35]。2022 年,扬州帮杰新材料有限公司购买了低价硒代葡萄糖与低价甲基硒代葡萄糖的两项专利^[19,21],并于 2023 年授权四川硒川生物科技有限公司使用(专利权一般许可)。

2 富硒肥料应用

尽管硒不是植物的必需元素,但却是有益元素。硒在自然界中既有有机形式也有无机形式。有机形式包括硒代半胱氨酸(SeCys)、硒代半胱氨酸(SeCysth)和硒代蛋氨酸(SeMet)等。无机形式主要是元素硒、硒化物(Se^{2-})、亚硒酸盐(Se^{4+})和硒酸盐(Se^{6+})^[36]。硒作为抗氧化剂,可以提高植物对于干旱和盐分胁迫的耐受性^[37,38],并且它能减少有毒金属元素的吸收并降低它们的氧化^[39],这在植物生长和发育中发挥着积极作用,并有助于提高谷物的产量和质量^[40,41]。正因为硒具有上述有益作用,近年来富硒肥料开发与应用越来越普遍。硒肥的种类大致有以下几类:

无机硒肥:无机硒肥主要包括亚硒酸钠和硒酸钠,它们是硒在自然界存在的最主要形式。无机硒通常以矿质肥料的形式存在,成分单纯,有效成分高,易溶于水,属于速效性肥料。无机硒肥的价态主要是硒的 $+4$ 和 $+6$ 价态。

有机硒肥和生物富硒肥:有机硒肥是通过生物转化的方式制备,例如通过酵母对无机硒的转化吸收,使硒与酵母细胞内的蛋白质、氨基酸、多糖等结合,从而转化为有机硒,或通过微生物发酵过程将无机硒转化为生物可利用的硒形态。有机硒肥的种类较多,有腐植酸硒肥、氨基酸硒肥等。腐植酸硒肥一般是在发酵腐熟的有机肥或有机肥发酵液中添加亚硒酸钠,或添加亚硒酸钠后同有机肥一起发酵。

纳米硒肥:纳米硒肥是近年来发展的一种新型硒肥,通过化学或微生物转化的方法,将无机硒转化成零价态,大小在 $100 \sim 500 \text{ nm}$ 左右的硒颗粒。纳米硒具有较高的生物活性,易于被植物吸收和利用,且安全性高。

缓释富硒肥:缓释富硒肥采用特殊的方法对硒源进行加工,施用后有效成分缓慢释放,延长了肥效释放期,减少有效态硒在土壤中被吸附或固定,从而提高硒的利用率。

如前所述,甲基硒代葡萄糖(图 2,分子式 2,亦简称作 MSG)易于制备。最近,Xian 等^[25]使用

0.38 mmol/L 的 MSG 作为肥料,所种植小麦谷物中的硒含量可以达到 6 mg/kg,是用 Na_2SeO_3 、甲基硒半胱氨酸(MSC)或甲基硒丙交酯(MSL)肥料种植的同类小麦谷物的 4~5 倍(或更多)。4 种硒肥硒富集效果优先顺序是:MSG>> Na_2SeO_3 >MSC>MSL(图 4)。

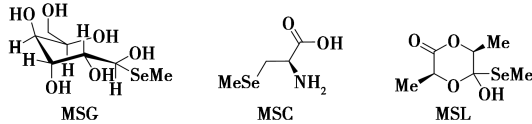


图 4 几种含硒化合物的分子结构

Fig.4 Molecular structures of the selenium-containing compounds

MSG 肥效高的原因一方面是因为它作为低价硒,与生物体内硒的形式相近,从而更易于吸收,而另一方面,该肥料中过剩的葡萄糖存在大量羟基,可以通过氢键等方式与植物叶面的纤维素结构有很好的相互作用,从而增加肥液在植物叶面的黏附能力,使其不易滚落,而便于被植物缓慢吸收(图 5)。由此可见,甲基硒代葡萄糖(MSG)在小麦中硒生物强化效果优于亚硒酸钠等,可以作为潜在的有机硒肥料,为农业生物强化提供理想的硒源。除小麦之外,硒代葡萄糖还可作为一种高效叶面硒肥,用于大米、蔬菜、水果、菌菇等各种农产品的富硒种植中^[18,19,42]。

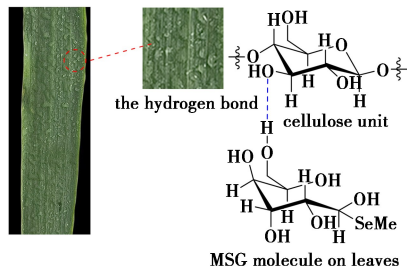


图 5 甲基硒代葡萄糖(MSG)分子与植物叶面的相互作用

Fig.5 Interaction between MSG molecules and plant leaves

3 富硒饲料添加剂应用

全世界包括我国在内有 40 多个国家属于缺硒地区,这些地区人和动物对硒的摄入量普遍偏低,无法满足正常营养需要。此外,人体内存储硒的能力很弱,需要经常食用含硒较高的食品才能获得足够的硒。鸡蛋中的硒为有机硒,其吸收率高达 80%,通过食用富硒蛋补硒方便经济。研究发现,在蛋鸡饲料中补充含硒添加剂,不仅可生产

富硒蛋,为人类提供补硒食品,而且还可以增强母鸡的抗氧化水平和免疫水平,提高生产性能^[43,44]。在畜牧业生产中,缺硒也会导致白肌病、鸡渗出性素质病、蛋鸡产蛋率降低等问题^[45]。因此,补硒对满足人体营养需要、增强疾病抵抗力、保障人体及动物健康和提高畜牧业产值有重要意义。Zhao 等^[46]发现,在蛋鸡饲料中添加低价硒代葡萄糖可以显著提高蛋鸡肝脏、输卵管和脾脏的硒浓度和抗氧化能力。值得注意的是,蛋鸡饲料中添加低价硒代葡萄糖不仅有利于改善蛋鸡的健康水平,能够提高鸡蛋中的硒含量,增加鸡蛋的哈夫单位和抗氧化能力,以延长的鸡蛋新鲜度^[47]。除此之外,Mohammadsadeghi 等^[48]还发现在蛋鸡饲料中添加硒代葡萄糖,与添加亚硒酸钠相比,硒代葡萄糖提高了产蛋率以及鸡蛋的蛋白高度、蛋白指数、蛋黄份额、比重和蛋壳厚度等。说明蛋鸡饲料中添加硒代葡萄糖在提高产蛋量、蛋品质、蛋内硒浓度和抗氧化能力方面具有良好的作用效果。

胚蛋注射能够通过羊膜腔往蛋内注射各种外源性营养物质,而禽类在胚胎发育后期可以通过口腔吞食羊水。因此,营养物质在注射进羊膜腔后,可以随着羊水被胚胎直接吸收利用,从而改善家禽孵化后期及出壳后的生长发育状况^[49]。研究发现,将有机硒酵母、有机羟基硒代蛋氨酸和无机亚硒酸钠 3 种不同硒溶液在孵化第 18 d 分别注射鸡胚羊膜腔中,3 种类型的硒均可显著增加谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px)的活性^[50]。而最新研究数据表示,在胚蛋中注射硒代葡萄糖对促进新生雏鸡空肠硒沉积效果优于硒代蛋氨酸。同时,和注射硒代蛋氨酸相比,胚蛋注射硒代葡萄糖可显著提高雏鸡回肠中的 GSH-Px 与 T-SOD 活性^[51]。Li 等^[52]报道,在胚蛋中注射硒代葡萄糖能够增加硒在雏鸡肝脏中的沉积,并通过增强超氧化物歧化酶(T-SOD)和 GSH-Px 等酶活性,增加谷胱甘肽含量并降低丙二醛含量来提高新生雏鸡的肝脏抗氧化能力。不仅如此,Zhao 等^[53]研究也发现,胚蛋注射硒代葡萄糖可增加初生雏鸡胸肌中的硒含量,并可能通过上调 GSH-Px1 和硫氧还蛋白还原酶 1 等基因 mRNA 表达以及总抗氧化能力,来实现初生雏鸡胸肌抗氧化能力的提高。提示在用作富硒饲料添加剂或营养添加剂时,硒代葡萄糖可促进硒沉积,提高机体抗氧化能力。

总而言之,这些研究可为畜禽新型有机硒饲料添加剂的研究提供参考与数据支撑。值得注意

的是,尽管低价硒代葡萄糖的研究已经取得不错的进展,但仍有许多问题需要解决,如低价硒代葡萄糖作为饲料添加剂应用还需进一步进行安全评价,发掘其更多的应用潜力以期更好的开发应用。

4 植物病害防治

硒可保护植物免受某些病原菌侵害,部分植物病原菌对硒敏感,如镰孢菌、链格孢菌、曲霉菌、灰霉病及核盘菌等的生长均能被硒有效抑制。硒还可通过增强植物抗氧化能力、激活植物免疫系统诱导植物抗病体系的建立,从而提高作物对病原菌的抗性,降低其发病率^[54]。Cao 等^[55]利用廉价、丰富的葡萄糖为碳源制备 Se/C 生物基材料,其对甘蓝黑腐菌(*Xanthomonas campestris* pv. *campestris*, Xcc)有较强的抑制作用,EC₅₀值为 4.74 mg/L,Se/C 通过干扰病原菌细胞膜的形成和增加病原菌细胞内 ROS 的产生发挥抗菌作用。

水稻黄单胞菌(*Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*, Xoo)是导致水稻白叶枯病的罪魁祸首,严重减少了农作物的产量。Cao 等^[26]在乙醇中将硒粉用 NaBH₄ 还原,生成具有优良硒化能力的 NaHSe,其进攻聚乳酸(PLA)上的羰基产生—SeH,低价态的 Se²⁻通过 Se—C 键锚定在 PLA 颗粒表面。合成的 Se@PLA 对 Xoo 显示出优异的抗菌活性,EC₅₀值为 13.38 mg/L,优于市售药剂噻菌铜(EC₅₀=20.07 mg/L)。Se@PLA 诱导 Xoo 产生过量的活性氧,细菌内氧化-抗氧化平衡受到破坏,发生脂质过氧化,影响细菌细胞膜的通透性,最终导致细胞膜破裂与细菌死亡。此外,通过硒化反应制备的 Se@PLA 可显著抑制细菌的游动和群集运动,对土壤和水生生物低毒。

此外,Mao 等^[56]的研究表明,不同浓度不同形态的硒均能够抑制禾谷镰孢菌的菌丝生长和抑制真菌毒素 DON 的积累,效果因硒形态而异。活体植株上接种赤霉菌后立即喷施有机硒溶液可以抑制禾谷镰孢菌在小麦麦穗上的扩展,降低病穗率;对接种后籽粒进行 DON 毒素测定,发现与对照相比喷施 SeMet、MSC 可以显著降低 DON 毒素的含量,其中甲基硒半胱氨酸效果最佳,SeMet 效果次之。值得注意的是,虽然硒代葡萄糖(1)不能够抑制赤霉菌的生长,但却可以完全阻止其分泌 DON 毒素^[27]。含有 DON 毒素的小麦制品对人畜都有毒。因此,这一发现对于保障农产品安全,有着很好的意义,值得进行进一步研究。

5 生物医药应用

硒对免疫反应的影响与 ROS 和 GSH-Px、硫氧还蛋白还原酶(TR)之间的氧化还原平衡有关^[57]。硒纳米粒子能增强免疫细胞的活化,提高 IFN- γ 水平及其与 IL-4 的比值,诱导 Th1 偏向的细胞免疫应答^[58]。Cao 等^[59]通过煅烧硒代葡萄糖制备 Se/C 纳米粒子,并将其加入以 2% m(T80):m(B30)=12:5 囊泡或 1% m(T80):m(PN320)=3:5 混合胶束为佐剂的卵清蛋白(OVA)模型疫苗中,联合滴鼻免疫小鼠,均有良好的协同免疫作用。Se/C 的加入使 T80/B30 和 T80/PN320 组诱导的 OVA 特异性抗体水平均显著高于对照组 OVA($p<0.001$),且 T80/PN320 组的免疫应答更强,其激发的 OVA 特异性 sIgA 抗体水平与阳性对照 CTB 接近,产生的血清 IgG2a 抗体滴度明显提高,介导偏向 Th1 型的混合免疫反应。T80/B30 和 T80/PN320 作为促进鼻腔给药作用的表面活性剂复配体系,可以增加鼻黏膜的渗透性,短暂打开黏膜上皮细胞的紧密连接,使抗原和 Se/C 顺利通过黏膜,并降低鼻黏膜蛋白水解酶的活性,保护抗原不被破坏^[60]。因此,Se/C 与 T80/B30 和 T80/PN320 联用可促进抗原和 Se/C 的吸收,从而发挥佐剂的协同免疫效应。

硒化合物有着很好的抗病毒、抗菌活性。利用硒的这一性能,开发硒化材料,可以应用于医护用品的制造。此外,硒的抗菌活性还可以应用于材料防霉,从而可适用于户外用品的设计与制造中。因此,硒化处理将是赋予纺织品抗菌、抗霉性能的一个重要技术。其中,棉纺织品中含有大量的糖苷结构,可以与低价硒发生亲核加成反应,从而实现硒的负载。这一过程与葡萄糖硒化反应原理类似。可以利用将棉纺织品浸泡于硒氢化钠溶液中直接硒化,在其表面形成硒化层,从而赋予其抗菌活性。研究表明,硒化后的棉纺织品抗菌活性较佳,其对革兰氏阳性菌显示出较高的抑菌活性^[61]。虽然从理论上讲,硒化过程会导致多糖化学键断裂,从而降低其分子量,但由于硒化仅仅发生在材料表面,对其产品的机械性能并无明显影响。材料表征实验结果表明,硒化后的材料与未硒化材料在微观形貌上变化不大。此外,力学性能测试也表明,硒化后材料的机械性能没有太大变化^[61]。与已报道的含硒聚合物合成方法相比,该方法制备简单、成本低、反应效率高,具有较好的应用潜力。

6 用于制备含硒材料

硒元素特有的载氧功能,使得它可用于催化氧化反应^[62-64]。已有大量工作报道了硒催化氧化反应,但其中主要是均相催化反应。从工业应用角度来看,非均相催化剂更容易应用到化工合成工艺中。因此,开发非均相硒催化剂,是一个有意义的课题。实际上,本课题组开发低价硒代葡萄糖的最初目的,就是用于制备非均相硒催化剂。低价硒代葡萄糖在煅烧后生成的硒碳材料,可用于催化 β -紫罗兰酮(β -ionone)环氧化反应^[65,66],其产物是制备植物生长激素脱落酸(Absciscic acid)的关键中间体(图 6)。

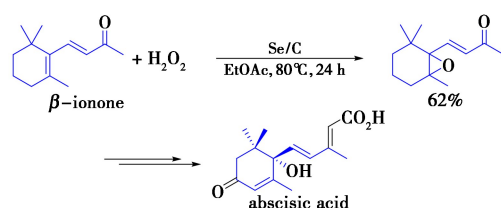


图 6 β -紫罗兰酮环氧化及其在脱落酸合成中的应用

Fig.6 Epoxidation of β -ionone and the application in abscisic acid synthesis

除了直接煅烧制备催化剂外,还可以通过将低价硒代葡萄糖作为硒源掺杂到预烧料里,再通过煅烧来制备含非均相硒催化剂材料^[67]。在制备含硒材料时,也可以直接用硒粉为硒源来煅烧,但硒会因为升华而损失^[68]。在工业级制备时,硒粉还可能被氧化成剧毒的二氧化硒,这将造成严重的环境污染。与之相比,以低价硒代葡萄糖为硒源制备含硒材料,虽然成本较高,但可以避免硒损耗,从而可使得材料制备过程中的硒平衡较好。最近,人们发现,硒催化剂与金属催化剂共用,可以明显提高其催化效果^[69]。通过硒粉与金属粉末共烧,制备非均相的硒-金属复合催化剂材料,从而可充分利用硒-金属协同催化效应来提高催化剂活性^[70]。但这种方法除了硒平衡较低外,还有可能在加工过程中因为硒粉与金属粉末的反应过于剧烈而发生爆炸。例如,我们在共烧硒粉和锌粉时,就发生爆炸,导致管式炉的玻璃炉膛损坏。如果使用低价硒代葡萄糖为硒源来制备硒-金属复合催化剂材料,则可以避免这种安全风险^[71]。硒催化反应有着较好的工业应用价值和战略意义。例如,非石油原料制备己二腈,是一个重要的产业问题^[72]。其中,在硒催化氨氧化制备己二腈的技术中,就涉及许多硒催化的单元反应,如硒催化烯烃氧化裂解、硒催化胺氧化、硒催化醛

肟脱水制腈等^[73]。此外,硒催化烯烃氧化反应可以用于制备二醇^[74],是生产聚酯纤维的重要原料^[75]。这表明,低价硒代葡萄糖作为安全的硒源,用于制备含硒催化材料,有着巨大的工业应用潜力。

7 新教研试剂与实验教学改革

硒作为一种独具特性的硫属元素,其化学与生物性质表现得极为活跃,正因如此,硒科学涵盖了数量众多且极为重要的基础理论知识。在化学这一领域,硒元素化合物以及相关材料的合成与反应,广泛牵涉到自由基反应、离子反应、氧化还原反应、偶联反应、环加成反应等几乎所有的有机反应类型。这些反应类型各具特点,且在化学合成与转化过程中发挥着关键作用。与硫相比,硒的一些性能更为突出。例如,硒负离子有着更强的亲核性,因此,将硒化学引入到有机合成教学实验中,可以更生动鲜明地展现相关基础知识与理论。在生物学范畴,硒元素的应用更是涉及到动植物营养学、植物保护学等多个学科领域。例如,在动植物营养学中,硒元素对动植物的生长发育、代谢调节以及免疫力提升等方面都具有重要影响;在植物保护学中,硒元素可以增强植物的抗病虫害能力,从而保障农作物的产量和质量。

综上所述,以硒科学的学习作为切入点,能够广泛涉猎化学与生物学各个研究方向所涵盖的基础知识。对于大学生的培养而言,这无疑是夯实科学理论的一种极为有效的方式。通过深入学习硒科学,不仅能够系统地掌握相关的基础理论,还能够培养跨学科的思维能力和创新能力,为未来在化学及相关交叉学科领域的深入研究和实践应用奠定坚实的基础。然而,常规的硒试剂多具有毒性、恶臭,且价格昂贵,从而不宜在教学中应用。硒代葡萄糖衍生物,是一种已经实现试剂化的稳定低毒无臭物质,且价格低廉,从而可以应用于实验教学中。生产硒代葡萄糖的中间体甲基硒镁试剂(甲硒精),则可以作为一种预制的甲基硒化试剂,可广泛应用于实验室合成中。未来,随着这类物质的应用拓展,会涌现出更多的含硒衍生物预制剂,从而不断拓展出更多的新教学案例,促进实验教学改革的发展。

8 结论与展望

硒有着独特的化学与生物活性,从而被广泛

应用于多个领域。开发含硒新材料产品,有着广阔的市场应用前景和发展空间。其中,低价硒代葡萄糖是新发展出来的一种-2 价有机硒源。该材料合成工艺简便,成本低廉,可以广泛应用于富硒肥料、富硒饲料添加剂、抗菌剂、医药等产品的生产。在高温下,低价硒代葡萄糖会熔融,并随着温度的升高而碳化,且其中的硒元素较难流失。因此,该材料还可作为高效、安全的硒源,用于掺杂煅烧以合成各种有用的含硒材料。硒元素独特的生物与化学活性,赋予了这些产品广泛的用途。因此,低价硒代葡萄糖是一个有广泛应用前景的新材料,本团队正在对该产品进行深度开发。

参考文献:

- [1] Rayman M P. *Lancet*, 2012, **379**: 1 256-1 278.
- [2] Ding W Q, Wang S, Gu J X, Yu L. *Chin. Chem. Lett.*, 2023, **34**(7): 108 043.
- [3] Qian R R, Yu L. *J. Res. Diet. Sci. Cult.*, 2022, **39**(4): 94-98.
钱蓉蓉, 俞磊. 美食研究, 2022, **39**(4): 94-98.
- [4] Yin Y Q, Quan X L, Cheng Y W, Yang Z F, Zhu J Y, Fang W M. *Food Chem.*, 2023, **426**(15): 136 603.
- [5] Qi Z Q, Duan A, Ng K. *Molecules*, 2024, **29**(1): 136.
- [6] Peng Z Q, Huang J F. An Overview of the Research on Selenium Resources in the World. Beijing: Tsinghua University Press, 2012.
彭祚全, 黄剑锋. 世界硒都恩施硒资源研究概述. 北京: 清华大学出版社, 2012.
- [7] Committee for the Compilation of Atlases of Endemic Diseases and Environment of the People's Republic of China. Atlas of Endemic Diseases and Environment of the People's Republic of China. Beijing: Science Press, 1989.
中华人民共和国地方病与环境图集编纂委员会. 中华人民共和国地方病与环境图集编. 北京: 科学出版社, 1989.
- [8] Khatiwada S, Subedi A. *Curr. Nutr. Rep.*, 2021, **10**: 125-126.
- [9] Mao D J, Xiong C Q, Su Q, Duan Y Q, Lu Z H. *Environ. Sci.*, 1993, **14**: 62.
毛大均, 熊长青, 苏琪, 段玉琴, 陆肇海. 环境科学, 1993, **14**: 62.
- [10] Peng Z Q, Xu X L. *Stud. Trace Elem. Health*, 2009, **26**(1): 34-35.
彭祚全, 胥学良. 微量元素与健康研究, 2009, **26**(1): 34-35.
- [11] Peng Z Q, Chen X H, Zhu H X, Wu D J. *Stud. Trace Elem. Health*, 2009, **26**(6): 59-62.
彭祚全, 陈小华, 朱和绪, 吴代军. 微量元素与健康研究, 2009, **26**(6): 59-62.
- [12] Ren G X, Ali T, Chen W, Han D D, Zhang L M, Gu X L, Zhang S Y, Ding L D, Fan N M, Bo H. *Chemosphere*, 2016, **144**: 2 158-2 164.
- [13] Zhang J, Yang X, Ji T, Wen C T, Ye Z Q, Liu X F, Liang L, Liu G Y, Xu X. *Food Chem.*, 2022, **373**: 131 637.
- [14] White P J. *Ann. Bot.*, 2016, **117**(2): 217-235.
- [15] Hou W, Xu H. *J. Med. Chem.*, 2022, **65**(6): 4 436-4 456.
- [16] Meotti F C, Borges V C, Zeni G, Rocha J B T, Nogueira C W. *Toxicol. Lett.*, 2003, **143**(1): 9-16.
- [17] GB 1903.23—2016. National Food Safety Standard-Food Nutrition Enhancer Carrageenan Selenium, 2016-12-23.
GB 1903.23—2016. 食品安全国家标准——食品营养强化剂硒化卡拉胶, 2016-12-23.
- [18] Zhou W J, Li P Z, Liu J, Yu L. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, **59**(23): 10 763-10 767.
- [19] ZL201610899676.8. Yu L, Chen C. 2018-07-20.
ZL201610899676.8. 俞磊, 陈昌州. 2018-07-20.
- [20] Wang Q Y, Li P Z, Li T, Liu M G, Zuo S M, Liu J, Xu L, Zhang X, Yu L. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, **60**(24): 8 659-8 663.
- [21] ZL202110318009.7. Yu L, Li P Z, Li T, Wang Q Y, Zuo S M. 2022-07-08.
ZL202110318009.7. 俞磊, 李培梓, 李韬, 王琪远, 左示敏. 2022-07-08.
- [22] Chen C, Cao Y T, Wu X X, Cai Y L, Liu J, Xu L, Ding K H, Yu L. *Chin. Chem. Lett.*, 2020, **31**(5): 1 078-1 082.
- [23] Yu L. Elemental Transfer Reactions. Beijing: Guangming Daily Publishing House, 2021.
俞磊. 元素转移反应. 北京: 光明日报出版社, 2021.
- [24] Sun H M, Cao H E, Chen X Y, Liu Y H, Yu L. *Mater. Lett.*, 2023, **335**: 133 720.
- [25] Xian L M, Li Q R, Li T, Yu L. *Chin. Chem. Lett.*, 2023, **34**(5): 107 878.
- [26] Chen X Y, Zhuang S H, Yan W Y, Zeng Z L, Feng J G, Cao H E, Yu L. *Chin. Chem. Lett.*, 2024, **35**(10): 109 635.
- [27] Mao X Y, Li P Z, Li T, Zhao M M, Chen C, Liu J, Wang Z Q, Yu L. *Chin. Chem. Lett.*, 2020, **31**(12): 3 276-3 278.
- [28] Liu Y H, Ling H, Chen C, Xu Q, Yu L, Jiang X F. *Synlett*, 2019, **30**(14): 1 698-1 702.
- [29] Chen X Y, Mao J F, Liu C, Chen C, Cao H E, Yu L. *Chin. Chem. Lett.*, 2020, **31**(12): 3 205-3 208.
- [30] Zhu Z D, Wang W J, Zeng L, Zhang F, Liu J J. *Catal. Commun.*, 2020, **142**: 106 031.
- [31] Liu C, Mao J F, Zhang X, Yu L. *Catal. Commun.*, 2020, **133**: 105 828.
- [32] Yong D M, Tian J, Yang R H, Wu Q C, Zhang X. *Chin. J. Org. Chem.*, 2024, **44**(4): 1 343-1 347.
雍达明, 田杰, 杨瑞洪, 吴启超, 张旭. 有机化学, 2024, **44**(4): 1 343-1 347.
- [33] Yong D M, Zuo T T, Wu Q C, Zhang X. *Chin. J. Org. Chem.*, 2024, doi: 10.6023/cjoc202404022.
雍达明, 左婷婷, 吴启超, 张旭. 有机化学, 2024, doi: 10.6023/cjoc202404022.
- [34] Huang J J, Qian R R, Wang S, Cao H E. *Chin. J. Org. Chem.*, 2021, **41**(4): 1 639-1 645.
黄杰军, 钱蓉蓉, 王爽, 曹洪恩. 有机化学, 2021,

- 41(4):1 639-1 645.
- [35] Jing X B, Chen C Z, Deng X, Zhang X, Wei D, Yu L. *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, **32**(5): e4 332.
- [36] Bodnar M, Konieczka P, Namiesnik J. *J. Environ. Sci. Heal. C*, 2012, **30**(3): 225-252.
- [37] Regni L, Palmerini C A, Del-pino A M, Businelli D, D'amato R, Mairech H, Marmottini F, Micheli M, Pacheco P H, Proietti P. *Scientia Hortic.*, 2021, **278**: 109 866.
- [38] Nawaz F, Zul B, Ahmad K S, Majeed S, Shehzad M A, Javed H M R, Tahir M N, Ahsan M. *South Afr. J. Bot.*, 2021, **138**: 209-216.
- [39] Jiang H, Lin W Q, Jiao H P, Liu J G, Chan L, Liu X Y, Wang R, Chen T F. *Metallomics*, 2021, **13**(7): mfab040.
- [40] Feng T, Chen S S, Gao D Q, Liu G Q, Bai H X, Li A, Peng L X, Ren Z Y. *Photosynthetica*, 2015, **53**: 609-612.
- [41] Andrade F R, Da S G N, Guimaraes K C, Barreto H B F, Souza K R D, Guilherme L R G, Faquin V, Reis A R D. *Ecotoxicology Environ. Saf.*, 2018, **164**: 562-570.
- [42] Xiao X R, Shao Z F, Yu L. *Chin. Chem. Lett.*, 2021, **32**(10): 2 933-2 938.
- [43] Han X F, Shi M, Di K Q, Dai J, Chen H. *Shandong J. Anim. Sci. Vet. Med.*, 2023, **44**(9): 30-33.
韩晓飞, 史萌, 邸科前, 代进, 陈辉. 山东畜牧兽医, 2023, **44**(9): 30-33.
- [44] Wu J B. *Contemporary Animal Husbandry*, 2022, **3**: 16-17.
吴剑波. 当代畜牧, 2022, **3**: 16-17.
- [45] Li Z Y, Li Z Q. *Chin. J. Anim. Sci. Vet. Med.*, 2020, **7**: 169.
李在英, 李在权. 畜牧兽医科技信息, 2020, **7**: 169.
- [46] Zhao M M, Sun Q Y, Khogali M K, Liu L, Geng T Y, Yu L, Gong D Q. *Biol. Trace. Elem. Res.*, 2021, **199**: 1-8.
- [47] Zhao M M, Wen K, Xue Y, Liu L, Geng T Y, Gong D Q, Yu L. *Animal*, 2021, **15**(11): 100 374.
- [48] Mohammadsadeghi F, Afsharmanesh M, Salarmoini M, Bami M K. *Poult. Sci.*, 2024, **103**(5): 103 615.
- [49] El-deep M H, Amber K A, Elgendy S, Dawood M A, Zidan A. *J. Anim. Physiol. Anim. Nutr.*, 2020, **104**(5): 1 392-1 400.
- [50] Rantan K, Yuli R, Tangendjaja B, Mutia R, Jayanegara A, Wina E. *Vet. World*, 2021, **14**(5): 1 109-1 115.
- [51] Shi Q, Chen M, Li J H, Liu L, Gong D Q, Yu L, Huang Y Q, Zhao M M. *Chin. Poult.*, 2024, **46**(9): 54-62.
时乔, 陈梦, 李家惠, 刘龙, 龚道清, 俞磊, 黄应权, 赵敏孟. 中国家禽, 2024, **46**(9): 54-62.
- [52] Zhao M M, Li J H, Shi Q, Shan H S, Liu L, Geng T Y, Yu L, Gong D Q. *Biol. Trace. Elem. Res.*, 2023, **201**: 5 764-5 773.
- [53] Li J, Shi Q, Xue Y, Zheng M D, Liu L, Geng T Y, Gong D Q, Zhao M M. *Chin. Chem. Lett.*, 2024, **35**(6): 109 239.
- [54] Jia W, Ming J J, Zheng Y W, Jia F, Hu C X, Zhao X H. *Curr. Biotech.*, 2017, **7**(5): 457-461.
贾玮, 明佳佳, 郑亚伟, 贾芬, 胡承孝, 赵小虎. 生物技术进展, 2017, **7**(5): 457-461.
- [55] Cao H E, Yang Y F, Chen X J, Liu J, Chen C, Yuan S Z. *Chin. Chem. Lett.*, 2020, **31**(7): 1 887-1 889.
- [56] Mao X Y, Hua C, Yang L, Zhang Y H, Sun Z X, Li L, Li T. *Toxins*, 2020, **12**(9): 573.
- [57] Hoffmann P R. *Arch. Immunol. Ther. Exp.*, 2007, **55**: 289-297.
- [58] Chen Q, Liu T Z, Chen S X, Luo Y, Ma M, Xue F F, Zhang L L, Bao W C, Chen H R. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**(49): 45 404-45 415.
- [59] Cao H E, Ma R N, Chu S N, Xi J Q, Yu L, Guo R. *Chin. Chem. Lett.*, 2021, **32**(9): 2 761-2 764.
- [60] Ghadiri M, Young P M, Traini D. *Pharmaceutics*, 2019, **11**(3): 113.
- [61] Liu M X, Zhang X L, Chu S N, Ge Y Y, Huang T, Liu Y H, Yu L. *Chin. Chem. Lett.*, 2022, **33**(1): 205-208.
- [62] Xiao X R, Guan C, Xu J, Fu W J, Yu L. *Green Chem.*, 2021, **23**: 4 647-4 655.
- [63] Cao H E, Qian R R, Yu L. *Catal. Sci. Technol.*, 2020, **10**: 3 113-3 121.
- [64] Shao L X, Li Y M, Lu J M, Jiang X F. *Org. Chem. Front.*, 2019, **6**: 2 999-3 041.
- [65] Yang Y F, Fan X, Cao H E, Chu S N, Zhang X, Xu Q, Yu L. *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**: 5 017-5 023.
- [66] Li P Z, Qi Z Y, Yu L, Zhou H W. *Catal. Sci. Technol.*, 2022, **12**: 2 241-2 247.
- [67] Cao H E, Li P Z, Jing X B, Zhou H W. *Chin. J. Org. Chem.*, 2022, **42**(11): 3 890-3 895.
曹洪恩, 李培梓, 景峭壁, 周宏伟. 有机化学, 2022, **42**(11): 3 890-3 895.
- [68] Li P Z, Cao K H, Jing X B, Liu Y H, Yu L. *New J. Chem.*, 2021, **45**: 17 241-17 246.
- [69] Chen C, Cao Z C, Zhang X, Li Y M, Yu L, Jiang X F. *Chin. J. Chem.*, 2020, **38**(10): 1 045-1 051.
- [70] Zhou W J, Xiao X R, Liu Y H, Zhang X. *Chin. J. Org. Chem.*, 2022, **42**(6): 1 849-1 855.
周文见, 肖欣蕊, 刘永红, 张旭. 有机化学, 2022, **42**(6): 1 849-1 855.
- [71] Zeng Y, Chen T, Zhang X, Chen Y, Zhou H W, Yu L. *Appl. Organomet. Chem.*, 2022, **36**(6): e6 658.
- [72] Chen Y, Zhou H W, Yu L. *Chin. Sci. Bull.*, 2024, **69**(3): 370-380.
陈颖, 周宏伟, 俞磊. 科学通报, 2024, **69**(3): 370-380.
- [73] ZL201810267865.2. Yu L, Cao K H, Deng X, Yang Y F. 2021-01-26.
ZL201810267865.2. 俞磊, 曹宽宏, 邓鑫, 杨钰帆. 2021-01-26.
- [74] Yu L, Wang J, Chen T, Wang Y G, Xu Q. *Appl. Organomet. Chem.*, 2014, **28**(8): 652-656.
- [75] Jing X, Hu L R, Sun Y J, Wang Y W, Xia W F, Wang J T. *Synth. Technol. Appl.*, 2024, **39**(2): 41-46.
景旋, 胡利如, 孙玉洁, 王余伟, 夏伟峰, 王金堂. 合成技术及应用, 2024, **39**(2): 41-46.