2015年化学热点回眸

田恬

《科技导报》编辑部,北京 100081

摘要 化学是现代科学的基础之一,也是化学工业的基石。随着人类社会快速发展,对化学研发的要求也越来越高。本文遴选2015年化学领域涌现的部分重要结果,介绍材料化学、化学生物学、有机化学、分析化学等领域的重要进展。

关键词 化学前沿;研究热点;重大事件

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.01.003

化学是研究物质组成、性能和转化的科学。化学与人类社会发展密切相关,与人类日常生活密不可分。随着人类社会快速发展、生活条件不断改善,对化学研发的要求也越来越高。化学对生命科学、材料学科的发展也发挥着越来越重要的作用,逐步呈现交叉融合创新的趋势。本文遴选2015年化学领域涌现出的部分重要科研结果,回顾2015年化学领域产生的进展[1]。

1 有机化学

有机化学是研究有机化合物及其结构、性质、反应的学科。有机化合物中的种种骨架结构和官能团造就了有机分子千差万别的特性。为使其更好地应用于医药、化工、食品、军事等领域,近年来,以精确合成复杂分子为目的的有机合成化学、金属有机化学蓬勃发展起来。

1.1 有助于化学反应操作的敏感试剂特别包装

2015年8月,麻省理工学院的Sather等[2]提出了利于有机反应操作的新方法,即利用具有防护性能的石蜡胶囊来包装预先测量好剂量的对空气和湿度敏感的化学品,对于那些不得不经常在手套箱中使用各种敏感试剂的化学家来说,这可能是帮助他们进行科学研究的重要方法。

当这些胶囊充满化学品后,可以存储在手套箱外,需要时放入反应容器即可(图1)。当其置于反应混合物中并被加热后,熔化的胶囊会释放出其中的化学品。惰性的石蜡不会干扰反应,且可以通过过滤或色谱法处理除去。创建这种胶囊较为简单,只要用一个简单的玻璃搅拌棒的一端插入熔化的石蜡中蘸几次,就可以制造一个一端密封的空心管。当蜡胶囊冷却后,它就可以从玻璃棒上取下来,在其中放入试剂,再用加热的金属刮刀将另一端蜡管密封。该研究小组发现,该胶囊可以在某些情况下在工作台上放置一年多,甚至能一整夜泡在水里而不会失去其效力。

1.2 能定制合成有机分子的仪器

2015年3月,伊利诺伊大学厄本那-香槟分校的Li等[3]发明了能够定制合成有机分子的仪器,通过的化学反应将模块化的分子组件装配成所需的目标有机分子。

这台合成机器使用的是其研究小组开发出的含有甲基亚氨基二乙酸保护的硼酸(MIDA)的有机砌块,被称为MIDA硼酸化合物。目前有超过100种MIDA硼酸化合物可以在市场上买

图1 石蜡胶囊封装对空气和湿度敏感的试剂(图片来源:ACS C&EN)

到。通过迭代的几轮铃木-宫浦交叉偶联反应,即钯催化的C—C键形成反应,该团队可以将一个硼酸化保护的MIDA模块添加到另一个模块上以装配目标分子。在每一步中,中间化合物通过固定在硅胶上得以纯化,洗去过量的试剂和副产物,并为下一个合成步骤释放该中间体。该研究小组已使用这个系统合成出很多种化合物,包括复杂的大环和多环的天然产物。希望在未来,该平台可以拓展其合成化学品的多样性,从而产生高度复杂的化合物用于药物发现。

1.3　具有突破性进展的镍催化剂和铑催化剂

过渡金属催化在有机合成领域应用非常广泛,特别是用于交叉偶联构造C—C和C—杂原子键。钯催化剂已经普遍应用在这些反应中,但化学家更有兴趣将催化剂拓展到较广阔的金属中,如铁、镍、铑等。在2015年多位科学家也在催化剂领域展开了研究,贡献出了一系列研究成果。

达尔豪斯大学的Borzenko等[4]报道了第1例镍催化的氨的芳基化反应合成胺。利用空气中稳定的Ni(cyclooctadiene)$_2$或$NiCl_2$(dimethoxyethane)与被称为JosiPhos的二茂铁基膦配体以将取代的芳基和杂芳基溴化物、氯化物和甲苯磺酸酯与氨连接起来合成出多种芳基胺和杂芳基胺,初步展示了镍催化剂催化化学反应的潜力。加州大学洛杉矶分校的Hie等[5]开发出了镍环辛/N-杂环卡宾催化剂,可以切割和活化一般比较惰性的酰胺基团。Weires等[6]利用这个技术第一次实现了通过一种酰胺衍生物作为交叉偶联的一部分的镍催化的铃木-宫浦反应。除了镍催化,在铑催化的研发方面,中国科学院大连化学物理研究所Wang等[7]带领金属络合物与分子活化研究团队在铑催化碳氢键活化领域取得系列进展,有关茂基三价铑催化剂对碳氢键活化有着独特的活性、选择性及官能团兼容性等方面工作,分别应用于芳烃底物的活化、sp^3杂化C—H键的活化。

2　分析化学着重创新、信息和成像技术

分析化学是在药品、食品、化工品检测等生产领域中不可或缺的环节。近年来,分析化学的研究热点集中在生物分析上,科学家利用放射学等交叉学科技术对蛋白质晶体的微观结构进行精确分析。

透射电子显微镜(TEM)对于研究原子尺度的结构和组成是一个不可缺少的工具。2015年,TEM为研究人员以前所未见的详细程度提供了复杂的生物分子和胶体粒子的结构。

法国国家科学研究中心的Gutsche等[8]确定了一种包裹和保护麻疹病毒的蛋白质外壳的三维结构,这一结果可能会有利于新型抗病毒药物用于麻疹等疾病。霍华德休斯医学研究所的Rodriguez 等[9]通过基于TEM的micro-ED技术来分析在帕金森氏症中发挥关键作用的α突触核蛋白的两种肽的微小聚集状态。加州大学伯克利分校的Park等[10]发展了为在液体中运动的微小颗粒生成3D图像的方法,这种过程通常很难进行高分辨率成像。该团队将铂粒子的液滴捕获在纳米石墨烯的泡沫中,并记录在单个胶体粒子的短暂曝光图像。然后,采用计算技术来进行随机运动粒子的3D重建。早期纳米粒子的成像依赖于固定样本,由于该方法可以用来研究处于本来状态的胶体粒子,为探测催化和材料合成中的粒子动力学提供了一个直接手段。

3　物理化学

物理化学是以物理学理论和实验成果为基础,探索物质体系中化学行为的基本理论和规律的学科。物理化学的水平在相当程度上反映了化学发展的深度,并且新型高分子材料、催化材料和有机金属催化剂的开发都离不开物理化学的理论支持。其中,化学动力学的进步,可促进对化学反应微观过程的理解,催化化学对催化机理的阐释,为高效催化材料的开发提供了思路。

2015年1月,中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室杨学明院士、张东辉研究员科研团队,在分子反应动力学研究工作上再获进展,有助于提高对化学反应共振态的认识[11,12]。

化学反应动力学研究的一个根本任务,是认识反应过渡态如何控制化学反应速率和产物分布,直接观察反应过渡态长期以来一直被认为是化学研究中的一个“圣杯”。但由于反应过渡态寿命非常短,实验上直接观测这些短寿命化学反应过渡态极其困难。

研究人员对相关反应进行高分辨交叉分子束研究,发现一定的前向散射信号,并在后向散射信号随碰撞能的变化曲线上存在振荡现象。为解释实验发现,张东辉等利用他们提出的势能面多级构造法,构造了该体系目前最为精确的势能面。在新的势能面上,理论与实验取得了高度吻合。进一步分析表明,此类化学键“软化”现象是由于反应过渡态附近的非谐性所导致的,而几乎所有的化学反应的过渡态附近都存在非常大的非谐性,因而往往能在振动激发态绝热势能面上造成一定的势阱,并有可能支持共振态。这一研究揭示了物理化学家长期寻找的化学反应共振态的“新机理”——s化学键软化。这项研究为化学反应共振态研究指明了新方向。

4　材料化学

材料化学是材料科学和化学的交叉学科,重在从材料制备或加工工艺的角度探索材料微观结构与宏观性能之间的关系。近年来,纳米材料、记忆材料、石墨烯等材料的迅速发展,使材料化学成为众多高科技的基石,尤其是催化材料和新能源的研发,为实现高效、绿色、安全的催化体系设计和太阳能电池材料构建做出了重要贡献。

4.1　功能高分子学引领3D打印迈入新维度

高分子化学是研究高分子化合物结构、合成、反应、性质及其加工成型和应用性的科学。工业时代以来,高分子

如棉、毛、丝橡胶、塑料等成为人们生活和生产中不可或缺的原料,高分子化学得到空前的发展。而当前3D打印等新技术的发展和学科融合趋势的增强,为高分子化学赋予了新的内涵。

2015年3月,Carbon3D的Tumbleston等[13,14]公布了一种全新的3D打印技术,能在液体中直接且迅速地打印,将原本逐层堆叠的3D打印方式推翻,不仅提升了3D打印的概念,也增加了其适用范围,更多的几何形状可以被快速直接打印处理,并且打印速度提高了25~100倍(图2)[13]。

传统的3D打印存在速度太慢、表面粗糙等问题,这是由于传统3D打印实际上是液态树脂的逐层堆叠,打印好一层后,等待它固化,再进行下一层打印,然后层间黏合在一起。每层的边缘间往往不能完全光滑过渡,因此整体看起来较为粗糙。而全新的Continuous Liquid Interface Production技术解决了这一问题。

将3D打印机与树脂池相连接,在连续的液面上创建一个聚合反应平面,利用可调控的光化学反应将3D模型变成一个实物模型,如图2中的埃菲尔铁塔。反应过程中通过紫外光可以固化液体树脂,而氧气则会抑制这一聚合反应,通过软件控制这一平衡,设计好的部件就可以从液面中"生长"出来,打印一个埃菲尔铁塔仅需要6 min,同时表面光滑完整,细节清晰可见。这项打印技术不仅是功能高分子学领域的重大飞跃,也是硬件、软件、分子科学相结合的产物。

图2 新型液体3D打印技术

在未来,CLIP技术有望扩展3D打印适用的材料范围,如合成橡胶、硅氧树脂、尼龙、陶瓷和可降解生物材料等。除了可以采用新材料外,CLIP技术还能在很短的时间内打印出强度更高、形状独特的物体。未来人们有可能随时打印出个性化的冠状动脉支架、牙种植体或假肢,从而满足医疗的需求。

4.2 石墨烯"表亲"硅烯晶体管首秀

2015年2月,德州大学奥斯汀分校的Tao等[15]研发出了由单层硅原子作为通道构成的场效应晶体管,该团队在银支持物上制备这种被称为硅烯(silicene,与石墨烯相似)的二维膜,并在其上盖上氧化铝的保护层(图3)[15]。

研究表明,如果这种硅薄层结构能应用于电子设备的制造,可能会推动半导体工业实现终极的微型化。硅烯晶体管首次诞生的时期,刚好是科学家渐渐意识到石墨烯无法适用于晶体管的时候。石墨烯也许是世界上导电性最

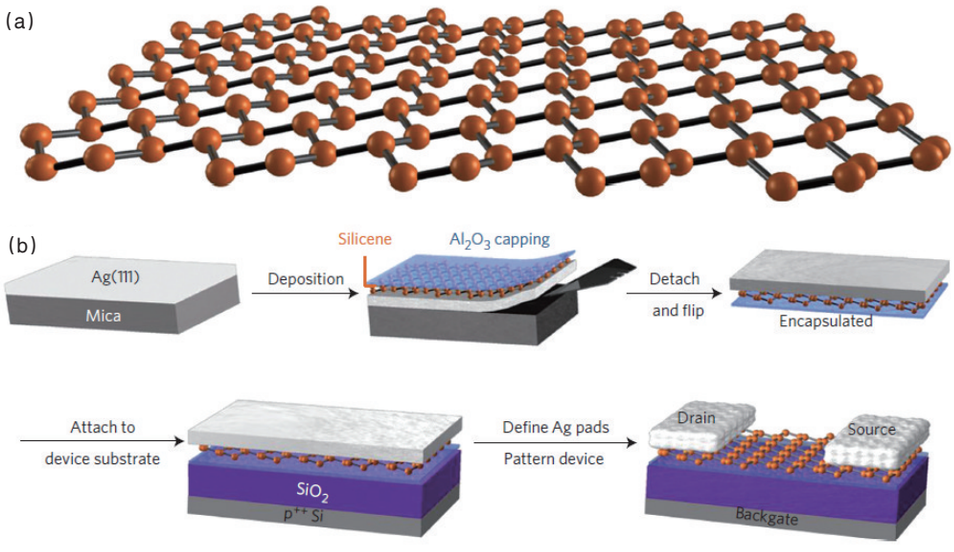

图3 硅烯及其合成—转移—制造流程

强的物质,但在一个重要的特性上,有别于计算机芯片中常用的半导体材料,石墨烯没有带隙(band gap)。带隙是电子在携带电流前必须跨过的能级障碍,它使半导体材料可具有“开”、“关”两种状态,从而可用于二进制逻辑操作。一直以来,都是硅烯的碳基“表亲”石墨烯吸引着更多注意,但硅烯正迎头赶上。

4.3　光催化产氢实现重大突破

氢是一种清洁的、可循环利用的物质,被广泛认为是一种理想的能源载体,可以从化学能直接转换成电能,不污染环境。利用太阳能驱动的水分解产氢是目前最有前景、最洁净的制氢方法之一。但如何实现光能利用效率最大化,成为摆在科学家面前的一道难题。贵金属被广泛认为是提高太阳光光子能量利用效率的高效助催化剂,然而贵金属作为固体催化剂往往接触面积有限,同时高昂的成本也极大地限制了大规模应用。

2015年,中国科学家在光催化产氢领域连续做出重大突破。中国科学技术大学吴长征研究组与张群研究组合作,研制出全新水溶性简单小分子助催化剂,成功将光催化产氢性能提高了32倍,为摆脱目前广泛使用的贵金属助催化剂提供了新途径(图4)[16,17]。

中国科学技术大学熊宇杰课题组设计出一类具有原子精度壳层结构的助催化剂,在降低贵金属铂助催化剂用量的同时,大幅度提高光解水制氢性能,为开发低成本、高性能光催化材料提供了新的途径。基于该技术,光解水制氢效率与无助催化剂的半导体光催化剂相比提高了322倍,比传统纯铂助催化剂的半导体光催化剂体系提高8.2倍。同时,该设计以相对廉价的钯内核替代了金属铂,使材料成本降低了1/3以上[18,19]。

中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室包信和院士和副研究员邓德会带领的研究团队在长期深入研究纳米碳材料催化的基础上,通过创新二维纳米碳材料(类石墨烯材料)的制备策略和合成方法,成功实现了均一的超薄石墨烯壳层(一般为1~3碳层)对3D过渡金属纳米粒子的包裹和封装。基于这一原理制备得到的石墨烯碳层封装的纳米钴-镍催化剂应用于强酸性条件下电解水制氢反应(HER),表现出了优异的催化活性和稳定性(图5)[20,21]。

4.4　具有永久多孔性质的液体有望分离气体混合物或催化化学反应

2015年,超分子化学领域开发出了一种新型材料——具有永久多孔性质的液体,它结合了多孔固体和连续液体的优点。它由贝尔法斯特女王大学的Giri等开发,如果成本合理,有望用于通过大小来分离气体混合物以及催化化学过程[22,23]。

多孔固体(如沸石)在分离分子和催化过程中的作用已被无数实验证明,但它们作为固体缺乏流动性,不能很容易地流过管道或在表面上铺展开来,这限制了它们的应用。液体有流动性,但它们通常不带孔洞。液体有分子间的空隙,但这些空隙很小。大的空隙,比如气泡,一旦被吹入一般液体,就会迅速消散,很难持久。

来自英国的研究人员提出了一个新奇的设想(图6)[22]:将液体与多孔固体材料混合,或许可以将孔洞永久性保留在液体中。但要想将这一想法变成现实,需要克服一个难题,那就是如何阻止溶剂分子进入固体材料的孔洞。研究人员为此选取了一种分子中心有直径约0.5 nm孔洞的有机分子,将其与另一种名为15-冠-5的有机物混合。15-冠-5在室温下是液体,能够溶解这种多孔材料,但是其分子尺寸太大,无法进入孔洞,这样一来孔洞就得以永久性保留在液体中。实验表明,与

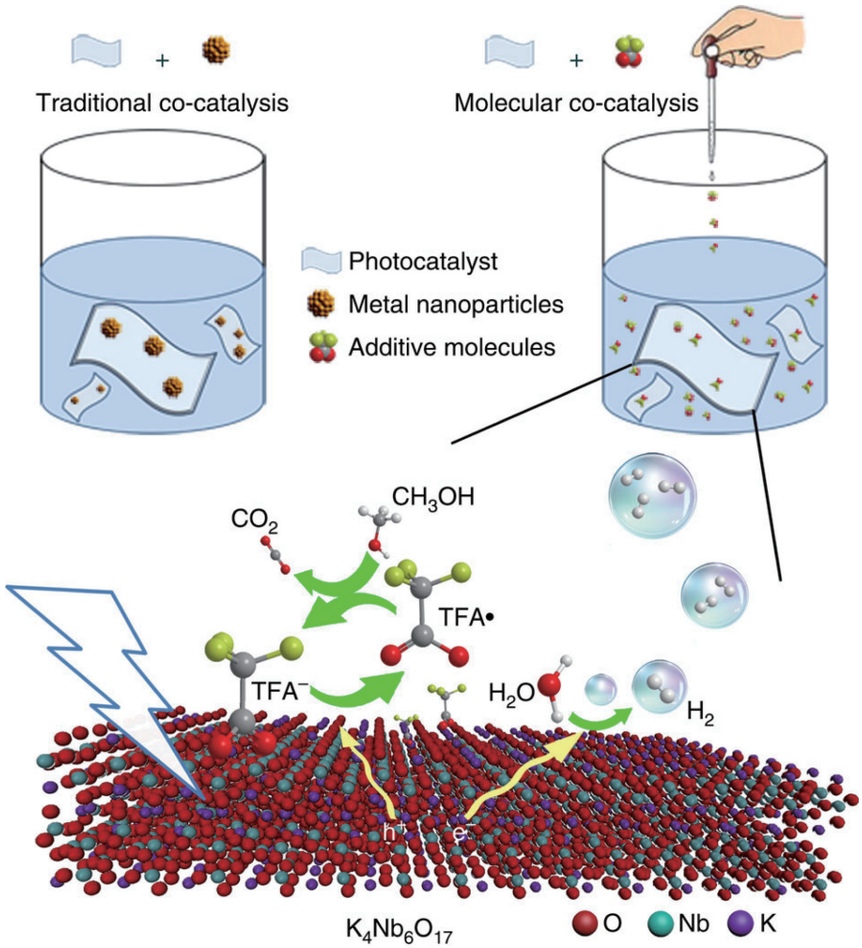

图4　加速孔转移分子共催化剂机理示意

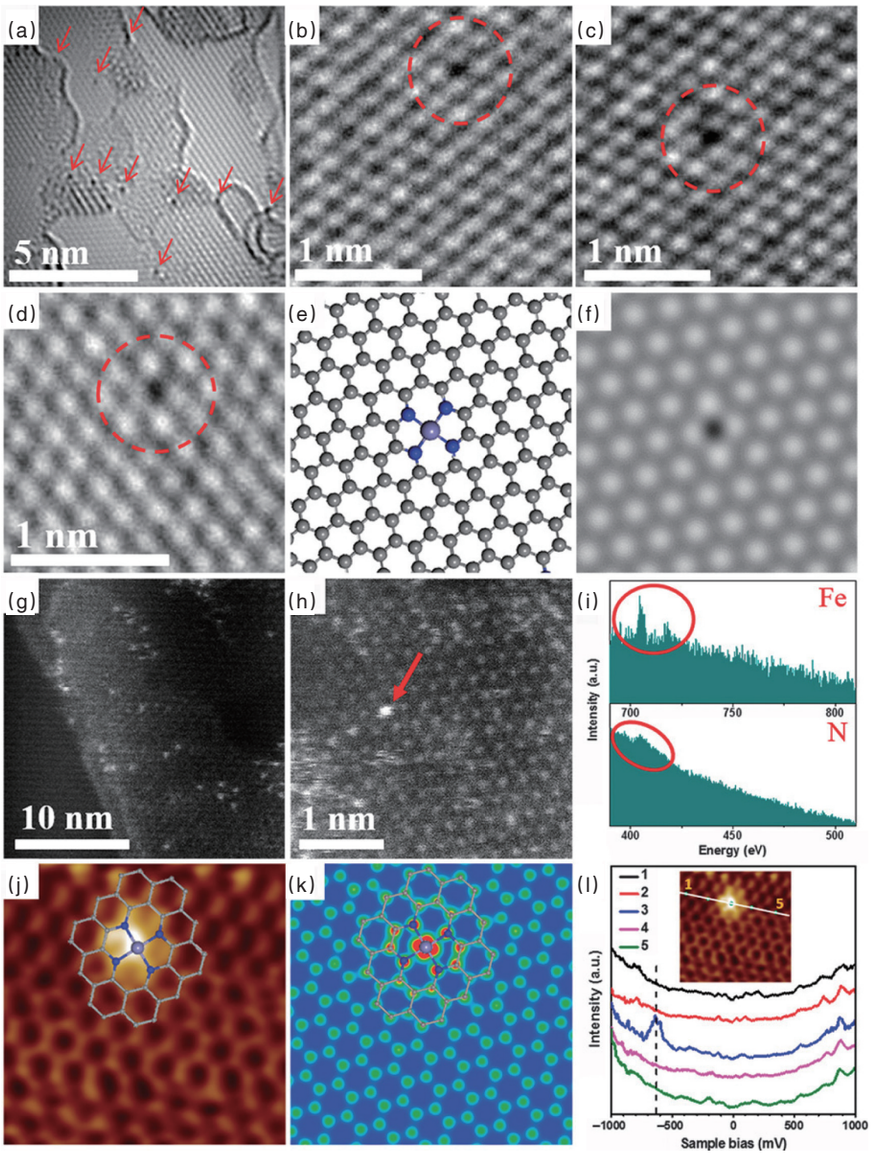

图5 石墨烯嵌入的FeN_4 (FeN_4/GN)催化剂

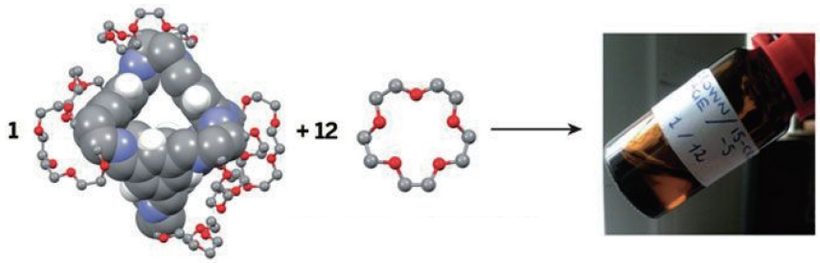

图6 多孔液体的制备流程(图片来源:ACS C&EN)

纯的冠醚相比,溶解多孔材料后液体中孔洞的含量确实明显增加,对甲烷的溶解能力也有显著提高。由于15-冠-5黏度大且不易合成,研究人员随后又改进了制备方法,用更为常见的溶剂得到了黏度更低的多孔液体。

4.5 世界首个自主运动可变形液态金属机器面世

2015年5月3日,刘静研究员带领的中国科学院理化技术研究所、清华大学医学院联合研究小组,报道了世界上首次发现的一种异常独特的现象和机制,即液态金属可在吞食少量物质后以可变形机器形态长时间高速运动,实现了无须外部电力的自主运动,从而为研制实用化智能马达、血管机器人、流体泵送系统、柔性执行器乃至更为复杂的液态金属机器人奠定了理论和技术基础[24,25]。

研究揭示,置于电解液中的镓基液态合金可通过"摄入"铝作为食物或燃料提供能量,实现高速、高效的长时运转,一小片铝即可驱动直径约5 mm的液态金属球实现长达1 h的持续运动,速度高达5 cm/s。这种柔性机器既可在自由空间运动,又能于各种结构槽道中蜿蜒前行;它还可随沿程槽道的宽窄自行作出变形调整,遇到拐弯时则有所停顿,好似略作思索后继续行进,整个过程仿佛科幻电影中的终结者机器人现身一般(图7)[24]。应该说,液态金属机器一系列非同寻常的习性已相当接近一些自然界简单的软体生物,比如能"吃"食物(燃料)、自主运动、可变形、具备一定代谢功能(化学反应),因此研究者将其命名为液态金属软体动物。这一人工机器的发明同时也引申出"如何定义生命"的问题。目前,实验室根据上述原理已能制成不同大小的液态金属机器,尺度从数十微米到数厘米,且可在不同电解液环境如碱性、酸性乃至中性溶液中运动。试验和理论分析表明,此种自主型液态金属机器的动力机制来自两方面:一是发生在液态合金、金属燃料及电解液间的Galvanic电池效应会形成内生电场,从而诱发液态金属表面的高表面张力发生不对称响应,继而对易于变形的液态金属机器造成强大推力;与此同时,上述电化学反应过程中产生的氢气也进一步提升了推力。正是这种双重作用产生了超常的液态金属马达行为,这种能量转换机制对于发展特殊形态的能源动力系统也具重要启示意义。

自驱动液态金属机器的问世引申出了全新的可变形机器概念,将显著提速柔性智能机器的研制进程。当前,全

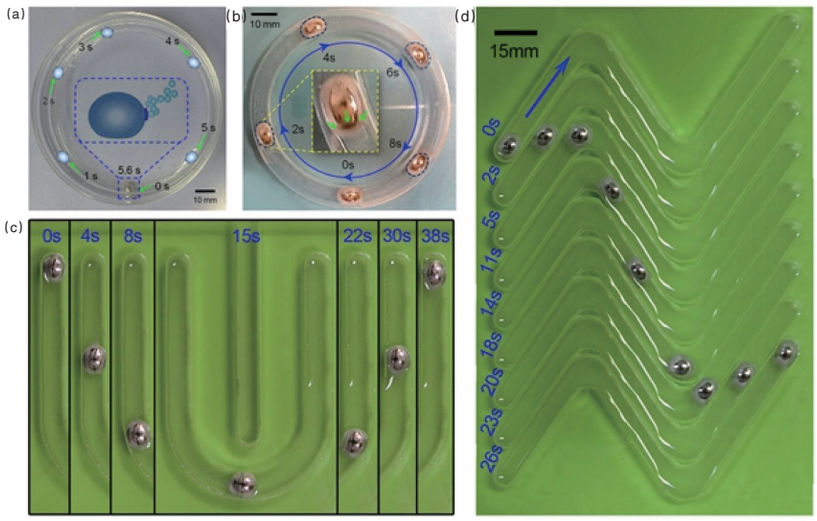

图7　可变形液态金属机器在内含电解液的容器或各种槽道中的自主运动情形

球围绕先进机器人的研发活动正处于如火如荼的阶段,若能充分发挥液态金属所展示出的各种巨大潜力,并结合相关技术,将引发诸多超越传统的机器变革。刘静研究组关于液态金属自驱动效应和相应机器形态的发现,为今后发展高级的柔性智能机器人技术开辟了全新途径,具有十分重要的科学意义和实际应用价值。

4.6　世界首块超大尺寸钙钛矿单晶研发成功

2015年9月28日,中国科学院大连化学物理研究所洁净能源国家实验室研究员刘生忠研究团队利用升温析晶法,首次制备出了超大尺寸单晶钙钛矿 $CH_3NH_3PbI_3$ 晶体,尺寸超过2英寸(大于71 mm),这是世界上首次报道尺寸超过0.5英寸的钙钛矿单晶(图8)[26]。单晶材料是现代半导体工业、电子工业和光电工业的基础,具有优良性能的钙钛矿单晶材料有可能实现对多晶钙钛矿基器件的革新,推动光电器件的新一轮革命[27,28]。

具有钙钛矿晶体结构的甲氨基卤化铅材料,有很高的光吸收系数、很长的载流子传输距离、极少的缺陷态密度等优异性质,成为优异的光伏材料、激光材料和发光材料。目前,经过NREL认证的钙钛矿太阳电池光电转换效率已经达到20.1%,已接近单晶硅太阳能电池的效率。同时,基于钙钛矿材料的激光和发光器件已研发成功,显示出钙钛矿材料在光电领域的广阔应用前景。基于微晶或非晶薄膜的钙钛矿太阳能电池及其他光电器件仍然面临的巨大的挑战。微晶钙钛矿薄膜中存在很多晶粒、晶界、孔隙和表面缺陷会造成载流子的复合,是进一步提高太阳能转换效率及其他光电器件性能需要解决的关键问题。

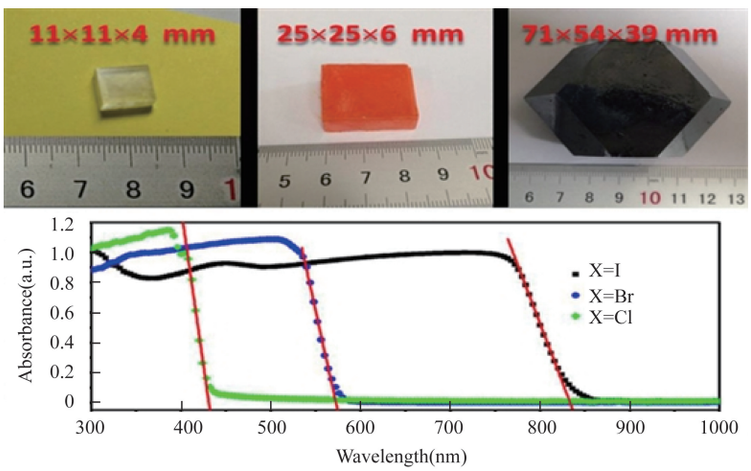

图8　两英寸的钙钛矿晶体

该研究团队发展了大尺寸钙钛矿单晶生长方法,并成功制备出尺寸超过70 mm的单晶晶体。通过在室温下进行的高分辨XRD,光学测试,发现 CH_3NH_3PbX(X=Cl, Br, I)钙钛矿晶体材料具有非常高的结晶质量和更好的光吸收范围(相较于薄膜样品),并首次发现 $CH_3NH_3PbCl_3$ 材料在402 nm处的发光峰。进一步的TGA和DSC表征结果显示出 $CH_3NH_3PbI_3$ 晶体比薄膜材料具有更高的热稳定性。以上研究结果表明,这种超大尺寸的单晶体 $CH_3NH_3PbX_3$(X = Cl, Br, I)在研发高性能光电器件方面具有很大的潜力。

5　化学生物学

化学生物学概念于20世纪90年代由美国学者提出,指利用人工化学小分子或化学手段为工具,干扰或调节生物功能,进而探讨生物体内的分子相互作用和功能机制的研究方向。早期的荧光蛋白、分子探针等研究工具为化学生物学的发展奠定了基础。在近年持续不断的探索中,生物电子学、基因调控的生物合成、转基因调控等技术为实现最终的生物学功能调节或目标分子的合成提供了途径。

5.1　可注射的柔性电子电路可植入大脑进行电信号测量

2015年6月,哈佛大学Liu等[29]报告了一种厘米尺度的网状电极,使这种电极的柔性比之前报道的提高了100万倍。这种网状电极厚0.8 μm,由金线被基于环氧树脂的生物相容的高分子聚合物包裹而成。研究人员很容易地将这种物质吸入注射器中,并将它们注入老鼠大脑里,希望可以通过这种微

创且安全的注射方法在脑组织中植入电子电路,以期待其产生电脉冲,以治疗帕金森氏症和其他神经性疾病。遗憾是的,该研究小组在注射后至少1个月后都未观察到小鼠发生免疫反应的迹象(图9)[29]。

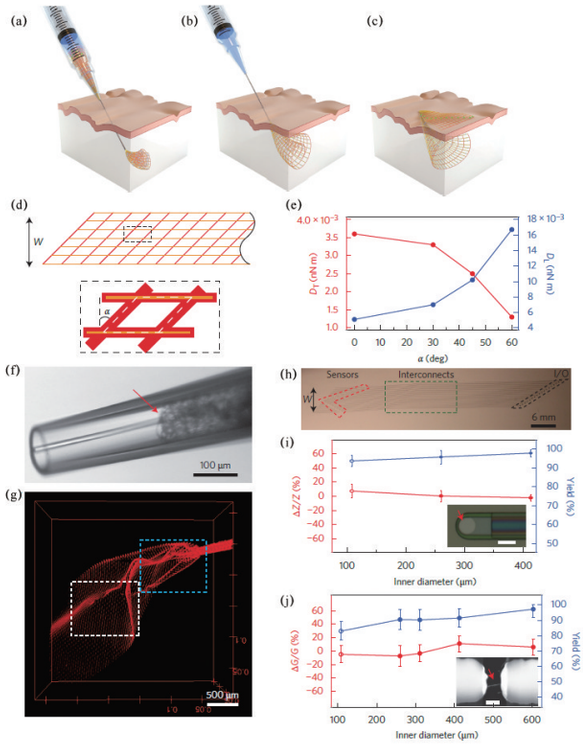

图9 采用注射器注射电子电路

2015年8月,Lieber研究组又报道了一种可控制的注射方法,可以允许这种柔性网状电极在脑组织中展开。而且他们公开了一种方法,利用可打印的导电墨水在脑外连接这些网状电极,以监测和控制脑内的电子设备[30]。这为将电子电路植入大脑中,以测量其电信号或传递激发脉冲并进行相关疾病治疗,展现了更为安全的植入方式。

5.2 给酵母"编程",实现阿片类药物的全合成

对于改造酵母来制造吗啡和相关的生物碱的研究人员来说,2015年是具有里程碑意义的1年,连接先前已知的几条生物合成途径所需的酶终于确定,研究人员实现从葡萄糖到吗啡的完整生物合成路径。首先,康考迪亚大学的Fossati等[31]团队设计的酵母可从该途径的一个中间产物(R)-reticuline生产吗啡的直接前体可待因。DeLoache等[32]继续改造酵母,使之通过一个多步骤过程将葡萄糖转化为(R)-reticuline的前体(S)-reticuline。为实现这一转换,他们需要找到能够有效将酪氨酸转换为L-DOPA以完成从葡萄糖转化为(S)-reticuline的酶。然后就只剩下从(S)-reticuline转化为(R)-reticuline这一唯一未实现步骤了。随后,约克大学的Winzer等[33]确定了罂粟用以转化(S)-reticuline为(R)-reticuline的酶。这个酶具有两个模块:一个是细胞色素P450使(S)-reticuline氧化为1,2-dehydroreticuline,另一个是氧化还原酶,完成这一步转换到(R)-reticuline。2015年8月,斯坦福大学的Galanie等[34]报道了阿片类药物在酵母内的完整的生物合成过程,包括独立地找到一个转换(S)-reticuline为(R)-reticuline的融合蛋白。他们利用了来自植物、哺乳动物、细菌和酵母的超过20种酶组成了整个通路。这个完整合成阿片类药物的途径的建成,使人们对潜在的私下制作此类药物产生了担忧,但目前这项技术还不完整,要达到用酵母有效地生产鸦片类似物,还有许多工作要做。

5.3 非培养性细菌有望在实验室培养,抗生素研发产生重要突破

2015年1月,剑桥大学Ling等[35]开发出一种新的可以诱使非培养性细菌生长的筛选方法。他们将少量细菌加入被称为iChip的一个培养装置中,并将其夹在2个半透膜之间,然后将这一套装置在土壤中放置一两个星期。使用这种方法,研究人员发现了一种被称为teixobactin的抗菌化合物(图10)[35]。

在通常使用的药品中有很大一部分都来自于抗生素,但只有少量的微生物可以在实验室中培养,这一新的培养装置,为实验室培养细菌带来了新的前景。这种大环缩酚酸肽化合物对革兰氏阳性病原体具有很强的杀伤作用,对小鼠体内的耐甲氧西林金黄色葡萄球菌和肺炎链球菌也很有效。从teixobactin的新抗菌机理看来,他使得被杀灭的细菌很难产生耐药性。目前,该化合物处于NovoBiotic Pharmaceuticals公司的临床前开发过程中,该公司也参与了该化合物的发现过程。

5.4 构建荧光蛋白生物探针首次实现细胞膜表面张力变化传递可视化

2015年10月,大连理工大学生物医学工程系刘波团队及其合作者发展了基于荧光蛋白的荧光共振能量转移

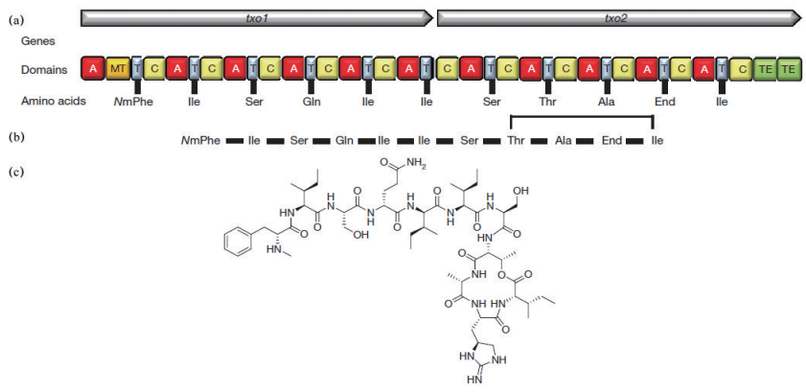

图10 teixobactin的结构和预测的生物合成基因簇

(简称FRET)技术,发现了细胞在外加机械力作用下发生迁移的直接动力,实现了细胞膜上的表面张力变化的可视化,该技术将长期以来在国际上仅仅是理论上的假设变为现实,这一发现对2008年诺贝尔化学奖得主华裔科学家钱永健的研究,作了进一步的拓展。相关成果已有部分发表在《Science Reports》上[36]。

自20世纪60年代人类发现绿色荧光蛋白以来,各种色彩的荧光蛋白逐渐成为生物科学领域最重要的工具之一,其中基于荧光蛋白的FRET技术,通过观察荧光能量的转移效率变化,实现了在活细胞内动态观察某种蛋白的活性变化,帮助在活细胞内观察从前无法看到的生物过程,例如神经细胞的发育、肿瘤细胞的扩散及血管壁细胞的迁移,极大地推动了细胞内的信号变化领域的科学研究。

刘波研究团队运用一个精巧的"分子弹簧"与荧光蛋白对构建了新型的FRET探针,并利用两条特殊的"蛋白铆钉"将该FRET探针铆定到细胞膜内表面上,通过特殊的荧光显微镜观察细胞的荧光颜色与光强变化,在国际上率先实现了细胞膜上的表面张力变化的可视化。

5.5　超小黑磷量子点可应用于肿瘤的光热治疗

2015年8月,中国科学院深圳先进技术研究院研究员喻学锋课题组与香港城市大学教授朱剑豪、深圳大学教授张晗合作,成功研发出新型的超小黑磷量子点,并应用于肿瘤的光热治疗[37,38]。

黑磷是白磷经高温高压后得到的黑色惰性同素异形体,它有着类似但不同于石墨烯片层装结构的波形层状结构,并且具备石墨烯所没有的半导体间隙。更重要的是它的半导体带隙是直接带隙,即电子导电能带(导带)底部和非导电能带(价带)顶部在同一位置。这意味着黑磷和光可以直接耦合。

课题组采用联合探头超声和水浴超声的液态剥离方法,可控制备了二维层状黑磷量子点,得到横向尺寸约为2.6 nm的单原子层厚度黑磷量子点。通过检测这种超小的黑磷量子点的光学属性和对不同细胞系生存率的影响,发现其展示了优异的近红外光学性能,在808 nm的光热转换效率达到28.4%,在近红外激光的照射下能够显著杀死肿瘤细胞,并且在多种细胞系中均展现出良好的生物相容性。

二维层状结构的超小黑磷量子点作为另一种形式的二维材料展现了独特的光学属性,同时因为磷是生物体内必需的元素,使其在生物医学领域的应用具有无可比拟的优势,因此黑磷量子点作为高效光热制剂用于癌症治疗拥有巨大的潜力。

参考文献(References)

[1] 美国化学会C&EN评选出2015年顶级化学成果[EB/OL]. 2015-12-29. http://www.x-mol.com/news/1626?doComment=true.

[2] Sather A C, Lee H G, Colombe J R, et al. Dosage delivery of sensitive reagents enables glove-box-free synthesis[J]. Nature, 2015, 524(7564): 208-211.

[3] Li J, Ballmer S G, Gillis E P, et al. Synthesis of many different types of organic small molecules using one automated process[J]. Science, 2015, 347(6227): 1221-1226.

[4] Borzenko A, Rotta-Loria N L, MacQueen P M, et al. Nickel-catalyzed monoarylation of ammonia[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(12): 3773-3777.

[5] Hie L, Nathel N F F, Shah T K, et al. Conversion of amides to esters by the nickel-catalysed activation of amide CN bonds[J]. Nature, 2015, 524, 79-83 .

[6] Weires N A, Baker E L, Garg N K. Nickel-catalysed Suzuki-Miyaura coupling of amides[J]. Nature Chemistry, 2016, 8(1): 75-79.

[7] Wang H, Xie F, Qi Z, et al. Iridium-and rhodium-catalyzed C-H activation and formyl alkynylation of benzaldehydes under chelation-assistance[J]. Organic Letters, 2015, 17(4): 920-923.

[8] Gutsche I, Desfosses A, Effantin G, et al. Near-atomic cryo-EM structure of the helical measles virus nucleocapsid[J]. Science, 2015, 348(6235): 704-707.

[9] Rodriguez J A, Ivanova M I, Sawaya M R, et al. Structure of the toxic core of [agr]-synuclein from invisible crystals[J]. Nature, 2015, 525(7570): 486-490.

[10] Park J, Elmlund H, Ercius P, et al. 3D structure of individual nanocrystals in solution by electron microscopy[J]. Science, 2015, 349(6245): 290-295.

[11] Yang T, Chen J, Huang L, et al. Extremely short-lived reaction resonances in Cl+ HD (v= 1)→ DCl+ H due to chemical bond softening[J]. Science, 2015, 347(6217): 60-63.

[12] 刘万生, 关佳宁. 中科院大连化物所化学反应共振态研究获重大突破[EB/OL]. 2015-01-04. http://news.sciencenet.cn/htmlnews/2015/1/310755.shtm?id=310755.

[13] Tumbleston J R, Shirvanyants D, Ermoshkin N, et al. Continuous liquid interface production of 3D objects[J]. Science, 2015, 347(6228): 1349-1352.

[14] 汪汪. 登上Science封面的3D打印「黑科技」到底是怎么回事? [EB/OL]. 2015-03-20. http://www.vccoo.com/v/e7a647?source=rss.

[15] Tao L, Cinquanta E, Chiappe D, et al. Silicene field-effect transistors operating at room temperature[J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(3): 227-231.

[16] Bi W, Li X, Zhang L, et al. Molecular co-catalyst accelerating hole transfer for enhanced photocatalytic H_2 evolution[J]. Nature Communications, 2015, 6, 8647.

[17] 杨保国. 中国科大研制出全新水溶性小分子助催化剂[EB/OL]. 中国科学报, 2015-11-12. http://news.sciencenet.cn/htmlnews/2015/11/331527.shtm.

[18] Bai S, Yang L, Wang C, et al. Boosting Photocatalytic Water Splitting: Interfacial Charge Polarization in Atomically Controlled Core - Shell Cocatalysts [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(49): 14810-14814.

[19] 杨保国. 新型光解水制氢助催化剂研制成功[EB/OL]. 中国科学报, 2015-10-27. http://news.sciencenet.cn/htmlnews/2015/10/329444.shtm.

[20] Deng D, Chen X, Yu L, et al. A single iron site confined in a graphene matrix for the catalytic oxidation of benzene at room temperature[J]. Science Advances, 2015, 1(11): e1500462.
[21] 刘万生, 石瑛, 陈晓琪. 纳米石墨烯限域单原子铁催化剂研究取得新进展[EB/OL]. 2015-12-17. http://news.sciencenet.cn/html/showpaper.aspx?id=38178
[22] Giri N, Del Pópolo M G, Melaugh G, et al. Liquids with permanent porosity[J]. Nature, 2015, 527(7577): 216-220. MLA
[23] 嵌段共聚物. 逆天了！科学家首次造出多孔液体[EB/OL]. 2015-11-13. http://www.ikexue.org/archives/36981.
[24] 理化所与清华大学联合研发出世界首个自主运动的可变形液态金属机器引起国际重要反响[EB/OL]. 2015-03-23. http://www.ipc.ac.cn/xwzx/kydt/201503/t20150324_4326108.html.
[25] Zhang J, Yao Y, Sheng L, et al. Self-fueled biomimetic liquid metal mollusk[J]. Advanced Materials, 2015, 27(16): 2648-2655.
[26] Liu Y, Yang Z, Cui D, et al. Two-inch-sized perovskite $CH_3NH_3PbX_3$ (X= Cl, Br, I) crystals: Growth and characterization[J]. Advanced Materials, 2015, 27(35): 5176-5183.
[27] 冯增勤, 陈晶, 张行勇. 世界首块超大尺寸钙钛矿单晶研发成功背后的故事[EB/OL]. 中国科学报, 2015-12-03. http://news.sciencenet.cn/htmlnews/2015/12/333086.shtm.
[28] 张豆豆, 刘万生.中科院大化所大尺寸钙钛矿单晶研究取得进展[EB/OL]. 2015-09-29. http://news.sciencenet.cn/htmlnews/2015/9/327844.shtm.
[29] Liu J, Fu T M, Cheng Z, et al. Syringe-injectable electronics[J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(7): 629-636.
[30] Hong G, Fu T M, Zhou T, et al. Syringe injectable electronics: Precise targeted delivery with quantitative input/output connectivity[J]. Nano letters, 2015, 15(10): 6979-6984.
[31] Fossati E, Narcross L, Ekins A, et al. Synthesis of morphinan alkaloids in Saccharomyces cerevisiae[J]. Plos One, 2015, DOI: 10.1371/journal.pone.0124459.
[32] DeLoache W C, Russ Z N, Narcross L, et al. An enzyme-coupled biosensor enables (S)-reticuline production in yeast from glucose[J]. Nature Chemical Biology, 2015, DOI: 10.1038/nchembio.1816.
[33] Winzer T, Kern M, King A J, et al. Morphinan biosynthesis in opium poppy requires a P450-oxidoreductase fusion protein[J]. Science, 2015, 349(6245): 309-312.
[34] Galanie S, Thodey K, Trenchard I J, et al. Complete biosynthesis of opioids in yeast[J]. Science, 2015, 349(6252): 1095-1100.
[35] Ling L L, Schneider T, Peoples A J, et al. A new antibiotic kills pathogens without detectable resistance[J]. Nature, 2015, 517(7535): 455-459.
[36] 吕东光, 刘万生.刘波等实现首个细胞膜表面张力变化传递的可视化[EB/OL]. 2015-10-19. http://news.sciencenet.cn/htmlnews/2015/10/328917.shtm.
[37] Sun Z, Xie H, Tang S, et al. Ultrasmall black phosphorus quantum dots: Synthesis and use as photothermal agents[J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(39): 11688-11692.
[38] 朱汉斌, 冯春.超小黑磷量子点研发成功[EB/OL]. 中国科学报, 2015-09-22. http://news.sciencenet.cn/htmlnews/2015/9/327398.shtm.

（责任编辑　陈广仁）