

饱和碳骨架也能实现氮原子精准换位

在药物分子中,氮原子常常不是“配角”。它所处的位置,可能直接影响分子与靶点的结合方式、溶解性、代谢稳定性和药效强弱。对于许多含有饱和氮杂环的药物候选分子而言,化学家需要把氮原子放在环上不同位置逐一测试,这一过程被称为“氮扫描”。过去,每移动一次氮原子,往往就意味着重新设计一条合成路线,既费时,又限制了先导化合物优化的效率。

芝加哥大学董广彬团队提出一种“羰基—氮原子交换”策略,可在富含 sp^3 杂化碳的饱和骨架中,将羰基所在位置转化为含氮位点,从而更快速地获得一系列氮原子位置不同的饱和氮杂环类似物。2026年4月30日,相关研究成果发表于《Science》。

这项工作的关键在于把“从头搭建分子”变成“直接编辑分子骨架”。饱和碳环中的C—C键较稳定,缺少芳香环那样容易调动的 π 电子体系,因此,要在不破坏整体骨架的情况下精准换入一个氮原子,一直是骨架编辑领域的难题。研究团队选择羰基作为“中继站”:羰基本身可通过羰基转位或C—H键氧化等方法安装到不同位置,再通过后续反应把羰基位置替换为氮原子。

在反应设计上,研究人员利用N'-烷基胍酰胺试剂形成关键中间体,并引入对甲苯磺酰基苯基二氮烯作为氮源和自由基受体。反应通过连续C—C键活化,

把原本的羰基碳从环骨架中移出,同时形成新的C—N键。研究团队表示,该反应可将环状酮转化为环状胺,并表现出较好的官能团兼容性。

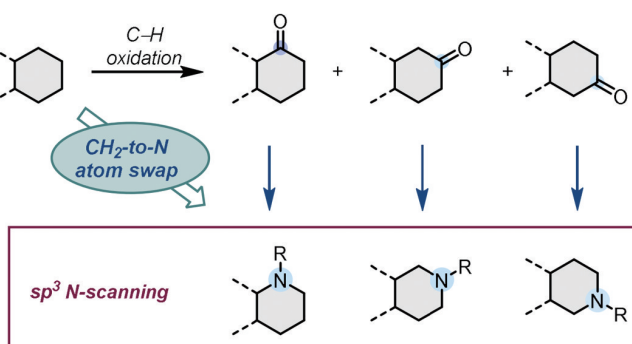
过去,化学家更擅长改变分子边缘的官能团;如今,单原子插入、删除和交换等策略正在让分子核心结构也具备可编辑性。董广彬团队2025年已报道“羰基—硫原子交换”工作,此次进一步实现“羰基—氮原子交换”,显示出以羰基为中介、通过连续C—C键活化进行饱和骨架编辑的可拓展性。

(综合:《Science》、芝加哥大学课题组官网)

“分子弹簧”锁住更多太阳能

太阳能取之不尽,却难以“随用随取”。光伏发电需要电池配套储能,传统太阳能热利用又容易因热量散失而难以跨昼夜、跨季节保存。美国加州大学圣巴巴拉分校 Grace G. D. Han 团队联合加州大学洛杉矶分校 K. N. Houk 等,开发出一种受 DNA 光损伤机制启发的嘧啶酮分子太阳能热储能(molecular solar thermal energy storage, MOST)体系,可将光能储存在高张力化学结构中,并在需要时以热量形式释放。2026年4月23日,相关研究成果以封面形式发表于《Science》。

这类材料的工作方式类似给



将羰基CO-to-N原子交换与C—H氧化结合实现氮扫描的策略

(图片来源:《Science》)

分子“上发条”。嘧啶酮分子在约300 nm紫外光照射下发生光异构化,转变为能量更高的杜瓦异构体(Dewar isomer)。在这一过程中,分子原有6元环被重组为2个紧密耦合的4元环,键角被迫偏离稳定状态,像被压缩的微型弹簧一样把光子能量“锁”进分子结构中。此外,研究团队还在反应位点引入了氮原子,实现了不稳定C—N键的形成与裂解。

融合了高环张力和高化学键能的杜瓦异构体,展现了极大的能量储存密度并实现了可控热释放。与过去依赖降冰片二烯、偶氮苯等体系的MOST材料相比,该研究采用更精简的分子骨架,能量密度提升至超过1.6 MJ/kg(约228 kJ/mol),比现有领先的MOST体系提升了160%以上,且优于许多商业锂电池。

在热释放环节,研究人员利用酸催化触发高能杜瓦异构体回到低能态,快速释放热量。通过在水溶液中添加盐酸作为催化剂,107 mg材料释放的热量1 s内足以使0.46 mL水沸腾,首次实现了分子储热材料驱动水沸腾的宏观演示。红外热成像显示温升达76°C,传递热量153 J。