

“不对称有机催化”究竟有多神奇

——2021年诺贝尔化学奖成果解读

北京时间10月6日17时45分许,德国科学家本亚明·利斯特和美国科学家戴维·麦克米伦荣膺2021年诺贝尔化学奖,表彰他们对“不对称有机催化的发展”所作出的贡献。

从太阳能电池到轻便跑鞋,再到治疗各种疾病的药物,许多工业产品依赖于化学家合成的能力。然而要让肉眼不可见的化学成分按人类所需的方式合成新分子并非易事。利斯特和麦克米伦的成就是,各自独立开发出一种分子构建工具——不对称有机催化,它广泛用于新药开发,并使化学合成变得更“绿色”。



本亚明·利斯特(左)和戴维·麦克米伦(右)。

1 催化剂可以造就塑料、香水等生活所需品

催化剂是化学合成的一个重要工具,它本身不参与化学反应,但可以改变反应速率,大幅提高合成效率。19世纪的化学家已发现催化现象。1835年,瑞典著名化学家贝尔塞柳斯(也译作贝采里乌斯)首先指出,有一种新的“力量”可以“产生化学活动”,并列举某些物质的存在就可以驱动化学反应,这种现象就是“催化”。

此后,催化剂的广泛应用带来化学合成工业蓬勃发展。在催化剂的帮助

下,人类可以很容易地获得药品、塑料、香水等生活所需品。据估计,目前全球约35%的国内生产总值涉及化学催化。

然而直到2000年,广泛使用的催化剂仅有金属和酶两大类。其中金属催化剂很难用于大型工业生产,因为它们对氧气和水敏感,而大型工业生产中难以创造无氧无水的环境。此外许多金属催化剂是重金属,对环境有害。

另一类催化剂酶是蛋白质。生物体内的酶数以千计,它们驱动生命所必需的反应。许多酶还是不对称催化“专家”,可合成手性分子。手性分子是指与其镜像分子不能互相重合的、具有一定构象的分子。同样的化学组分可以生成互为镜像的手性分子,其特性可能有很大差异。化学家通常只需要其中一种,尤其是生产药品时,另一种手性分子可能作为杂质混入,这就需要不对称催化来控制反应。

2 有机物驱动的不对称催化成“潜力股”

上世纪90年代,开发新型酶催化剂成为热门领域,利斯特的的工作就是从此开始的。在研究抗体酶时,利斯特开始“跳出盒子”思考酶究竟如何工作。酶一般是由数百个氨基酸组成的巨大分子,许多酶还可能含有催化作用的金属组分,然而大量酶催化的反应并不需要这些金属组分参与,而是由酶分子中一个或几个氨基酸驱动。他提出的问题是:氨基酸必须作为酶的

一部分才能发挥催化作用吗?一个单独的氨基酸或类似的简单分子,能做同样的工作吗?

利斯特测试了用脯氨酸催化羟醛反应的效果。之前曾有研究人员测试过脯氨酸的催化效果,但研究没有持续下去,所以利斯特起初没有抱太大希望。然而出人意料的是,脯氨酸立即起作用了!利斯特不仅证明它是一种高效催化剂,而

且还能驱动不对称催化。在两种可能的手性分子产物中,利用脯氨酸催化可以使其中一种占主导。

与金属和酶相比,脯氨酸是一种简单、便宜、环保的分子,因此成为化学家梦寐以求的催化工具。“这类催化剂的设计和筛选是我们未来的目标之一。”在2000年发表这项新成果时,利斯特将有机物驱动的不对称催化描述为一个充满潜力的新概念。

3 不对称有机催化对药物合成产生重大影响

麦克米伦也在朝同样的方向努力。他曾致力于利用金属改善不对称催化,然而因为金属用于工业生产的局限性,最终转向设计有机催化剂。有机物通常有一个稳定的碳原子骨架,上面附着含有氧、氮、硫、磷等元素的化学基团。麦克米伦判断,能形成亚胺离子的有机物具有催化能力,因为亚胺离子含有的氮原子对电子有较强的亲和性。他据此选择了几种有机分子,并测试它们驱动狄尔斯-阿尔德反应的能力。结果如他预料,一些有机分子不仅有效驱动反应,在不对称催化方面也出色,在两种可能的手性分子产物中,其中一种能占产物的

90%以上。

麦克米伦意识到用有机小分子催化是一种可以推广的方法,需要找一个术语来描述。2000年,他在这项成果的相关论文引言中说:“在此,我们介绍了一种‘有机催化’新策略,我们希望它能用于一系列不对称转化。”

2000年以来,有机催化剂的发展堪比“淘金热”,而利斯特和麦克米伦保持领先地位。他们设计了大量廉价而稳定的有机催化剂,可用于驱动各种不对称催化反应,还可以用于级联反应,使化工生产中的多个反应步骤连续执行,减少中间产物浪费,大幅提高反应效率。

不对称有机催化对药物合成产生重大影响。在不对称催化广泛应用之前,许多合成药物中包含两种互为镜像的手性分子,其中一种具有活性,而另一种是杂质,有时会带来不良反应。一个灾难性的例子是,抗妊娠反应药物沙利度胺因混入手性分子杂质,而在上世纪中叶造成数以千计人类胚胎发育畸形。而现在利用有机催化剂就可以简单地获取手性分子。制药企业也利用有机催化剂简化现有药品生产流程,例如治疗焦虑和抑郁的帕罗西汀和治疗呼吸道感染抗病毒药物奥司他韦等。

据新华社

榴莲壳“变身”抗菌绷带 有助加速伤口愈合

据外媒报道,新加坡南洋理工大学的科学家们正在处理食物残渣,他们将被丢弃的榴莲壳变成抗菌凝胶绷带。

报道称,这一过程需要在榴莲壳经过切片和冷冻干燥后从榴莲壳中提取纤维素粉,然后将其与甘油混合。这种混合物变成水凝胶,然后被切成绷带条。

南洋理工大学食品科学与技术项目的负责人威廉·陈(音)教授说:“在新加坡,我们每年要消耗约1200万个榴莲,除了果肉以外,我们对外壳和种子无能为力,而这会造成环境废弃物。”榴莲壳占榴莲的一半以上,通常被丢弃和焚烧。

陈教授还说,这项技术还可以将大豆以及麦糟等其他食物废弃物变成水凝胶,有助于减少该国的食物废弃物。

报道介绍,与传统绷带相比,这种有机水凝胶绷带还能保持伤口部位更凉爽湿润,这有助于加速伤口愈合。

研究人员说,利用废料和酵母生产抗菌绷带比传统绷带的生产更具成本效益,因为传统绷带的抗菌特性来自银或铜离子等更加昂贵的金属化合物。

榴莲批发商陈恩川(音)说,在榴莲季,他每天经手至少30箱榴莲——最多可达1800公斤。他说,能够利用榴莲通常被丢弃的部分是一种创新,这将令享用这种水果变得“更可持续”。

据新华社

全球海平面正以每年3.1毫米“惊人速度”上升

根据日前欧盟哥白尼海洋环境监测中心发布的一份关于全球海洋的最新报告显示,过去两年记录的北极冰层范围已达到历史最低水平,自1979年至2020年以来,平均每10年下降近13%,海冰减少的面积相当于6个德国的面积。

这份发表在同行评审的《运行海洋学杂志》上的年度“哥白尼海洋环境监测中心第5期海洋状况报告”借鉴了来自30多个欧洲机构的120多名科学家的分析,提供了一份关于全球海洋和欧洲地区海洋的当前状况、自然变化和持续变化的全面、先进的科学报告。今年的关键审查显示出气候变化带来的前所未有的影响。

报告显示,海洋正在发生前所未有的变化,这对人类福祉和海洋环境都有巨大影响。世界各地的表层和亚表层海水温度都在上升,海洋变暖和陆冰融化导致海平面继续以惊人的速度上升:地中海每年上升2.5毫米,全球每年上升3.1毫米。

据估计,北冰洋变暖占全球海洋变暖总量的近4%。巴伦支海(北极的一小部分)的平均海冰厚度减少了近90%,这导致从极地盆地进口的海冰减少。

报告认为,在北海,寒潮和海洋热浪的极端变化与比目鱼、欧洲龙虾、海鲈鱼、红鲷鱼和可食用螃蟹的捕获量的变化有关。农业和工业等陆上活动造成的污染正在导致海洋富营养化,影响脆弱的生态系统。

报告还显示,在过去十年中,地中海的海洋变暖和盐度增加加剧。在地中海,威尼斯连续发生了4次创纪录的洪水事件(2019年11月),地中海南部的海浪高度高于平均水平(2019年)。

从1993年到2019年,全球平均海温以每年0.015摄氏度的速度上升,从1955年到2019年,黑海的氧气水平(氧气库存)以每年0.16摩尔/平方米的速度下降。

报告负责人卡琳娜·冯·舒赫曼博士总结了海洋的国际形势,指出除了进行定期监测外,还需要不断改进最先进的海洋知识及开发和提供新产品。

据新华社

神舟十三号近期择机发射 船箭组合体转运至发射区

神舟十三号船箭组合体10月7日转运至发射区,计划近期择机实施发射。

记者从中国载人航天工程办公室了解到,10月7日,神舟十三号载人飞船与长征二号F遥十三运载火箭组合体已转运至发射区。目前,发射场设施设备状态良好,后续按计划开展发射前的各项功能检查、联合测试等工作。

“神十三”都有哪些任务呢?

载人航天工程办公室总体技术局主任设计师周亚强此前接受采访时指出,神舟十三号的航天员按计划将在轨驻留6个月,在这6个月时间里面,主要的工作还是要进一步验证空间站建造和运营的关键技术。“具体来讲,就是要和核心舱、天舟二号、天舟三号一起配合进一步

验证。第一项,航天员长期驻留的技术,验证长时间工作的可靠性。第二项,我们还要开展出舱活动。在出舱活动当中,航天员、航天服,还有机械臂,包括空间站要进一步验证出舱活动的相关技术。第三个,是航天员要在轨开展相关的空间科学实验,进一步为我们空间站建造和运营积累更丰富的经验。”

综合新华网消息