



教卡宾打一套表面聚合“组合拳”

■本报记者 张双虎

“稳了！”

在扫描隧道显微镜中看到卡宾聚合物结构的那一刻,国家纳米科学中心研究员任金东不禁脱口而出。

他兴奋地站起来,在实验室转了一圈儿又快速坐下,将图像“扫”下来并保存相关数据。短暂的兴奋过后,他开启另一台办公电脑,尽管已经深了,他还是决定第一时间把消息告诉合作伙伴,迅速制订下一步验证计划。

很快,任金东等人满怀期待地将相关成果论文投到《自然-化学》。但好事多磨,直到 8 月 28 日论文才正式上线。这项前期进展非常顺利的研究,仅补充实验数据就用了一年半时间。

聚合物的“组合拳”

在这项发表于《自然-化学》的论文中,国家纳米科学中心和中国科学院物理研究所及德国明斯特大学的研究人员报道了在氮杂环卡宾表面共价聚合方面取得重要进展。他们通过探索并优化不同表面在位化学方法,首次在表面合成“球形”(Ballbox)吸附的一维共价分子链,为构筑多样化表面直立球形吸附的分子衍生结构提供了清晰的技术路线。

“通过分子表面聚合来合成卡宾聚合物是一项非常有意义的工作。”该论文审稿人评价说。

卡宾又称碳烯、碳宾,是含二价碳的电中性化合物。氮杂环卡宾是一类非常独特的分子催化剂,在有机合成中有重要应用,比如可实现碳基官能团的极性反转。

“分子催化剂亟须发展多位点协同。”任金东告诉《中国科学报》,自组装结构的分子间距离远,作用力弱,催化反应过程中反应底物接触单个分子单元后,不易“遇到”第二个分子单元。而聚合物进行催化时,底物接触第一个催化位点后,能很快转移到第二个活性位点,即催化分子进行反应。如果第二个位点依然催化不成功,还可以转移到第三个活性位点……

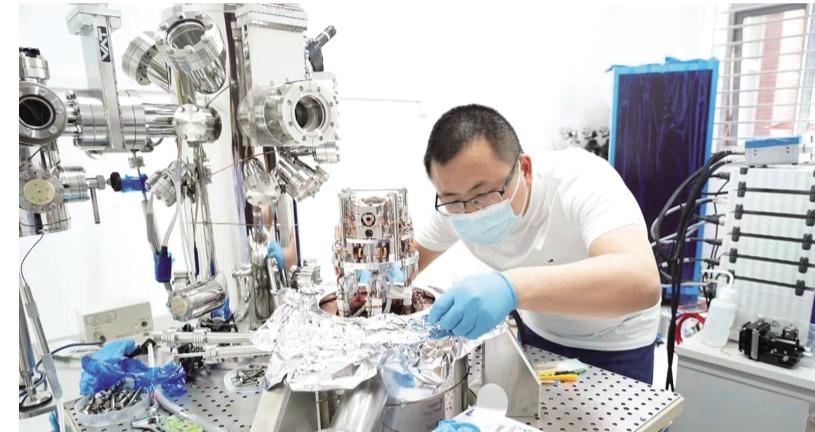
因此,如果将单分子催化看作底物的“一记老拳”,聚合物催化就像对底物打出了一套“组合拳”,其催化速度和效率都大大提高。

此外,相比于单分子,创制分子聚合物是获得高效表面改性剂的有效方法。聚合物强度高,还具有耐久性、柔韧性等优势。研究人员对其在分子电子器件、分子电路设计、光电催化等领域的应用寄予厚望。

科学实验的意义

发展精细化的表面在位化学方法和变革性的高精度表征技术,在原子层次上厘清前驱体分子在表面化学中的吸附、活化和反应机理,是调控功能分子表面化学反应,进而创制新型分子聚合物的关键。

“这项工作有两个创新点,一是探索并优化了不同表面在位化学方法,实现了表面直立吸附分子聚合物的定向合成。”任金东说,“二



任金东在做实验。
受访者供图

是从原子层面入手,用扫描隧道显微镜等手段‘看’到了其分子单元相对表面的精细构型,明确认定了聚合物的空间结构、化学构成,然后结合理论计算分析其界面电子转移情况,并以此解释了催化和表面功能化的作用机理。”

为实现卡宾聚合物的精细研究,研究团队设计了多种分子结构,并尝试用各种方法合成。但他们发现很多理论上能合成的结构在实验中一直不能完成。例如,基于液相法合成的卡宾聚合物在向表面沉积的过程中,高的热蒸

发温度易使聚合物在坩埚中提前碳化。构建球形吸附一维共价分子链的决定性因素是单体结构单元的表面扩散和活化的平衡,决定该平衡的关键是分子官能团种类、表面的活性和结构。

一方面,单体由于其“球形”特性,可以在表面轻松移动;另一方面,反应各方的接触时间要足够长,以便反应发生。表面在位化学反应中,由于卡宾表面呈现中间高、两边低的空间结构,分子内部基团相互排斥的“位阻效应”会阻碍相邻分子间新共价键的形成。

任金东等人致力于研究分子在表界面中的吸附、活化和反应机理,前期已通过精准调控分子中官能团空间构型,实现了卡宾表面定向转子、分子构象的可逆翻转和可控自组装。

经过无数次失败后,任金东偶然通过乌尔曼反应合成了卡宾聚合物。因为习惯了深夜做实验,他已经记不清第一次看到卡宾聚合物结构的具体时间了,只隐约记得是晚上 11 点多。看到这种结构后,他立即整理出数据,马不停蹄地与合作者一起进入新的研究阶段。

“后续怎样设计实验、需要探索哪些界面物性,我们都要讨论一下。”任金东补充说,“当时只是看到了‘一丝亮光’,找到了正确方向,后面要做的事情还有很多,比如要明确分子结构信息、弄清楚形成机理是什么,这些都需要我们马上着手设计实验来证明。真正的挑战是即将到来的实验验证工作。”

一年半改稿,提供四重证据

和研究团队最初的预感一致,尽管该项研究从理论设计到实验合成阶段都非常顺利,从实验到论文投稿只用了半年多,但其后的验证

实验、证据补充却困难重重……

该研究首次实现了一维球形卡宾聚合链。这种球形卡宾结构具备非常高的表面扩散能力,同时分子单元与表面金属原子以碳-金属键相连,在提供高催化活性、抗氧化和热稳定性的同时,还展现出优异的界面电子转移能力及表面扩散能力。该团队又通过精准调控分子中官能团空间构型,探索并优化表面在位化学方法,攻克了空间位阻效应,以及表面化学热力学和动力学平衡等难题。

论文投稿后,审稿专家的质疑随之而来。

“你怎样证明这个结构是‘球形’?”审稿人希望研究团队能给出有说服力的证据。

为此,研究团队用非接触式原子力显微镜的探针“推动”分子进行测量,在埃米尺度内,测量分子内官能团间距、分子-基底作用力、分子相对表面的高度,证明该结构是球形。同时,研究人员还将球形卡宾和非球形卡宾同时沉积在表面,利用其表面明显的高度差异进行佐证。在论文提交后的一年半时间里,他们又提供了上述四重证据。

团队还基于非接触式原子力显微镜、X 射线光电子能谱和第一性原理计算等方法,原位探测了表面卡宾分子链的电导和带隙等电学特性,在原子水平上对卡宾一维分子链的空间几何构象和电子态等物化性能进行了高精度表征和精细调控,分析了卡宾在共价连接后官能团空间构型变化对界面电子转移的影响。

最终,他们的证据得到同行专家的高度认可。论文审稿人评价说:“这篇论文作者所提出的数据质量非常高,结论有充分的依据,并得到了实验和理论的强有力支撑。”

不久前,该论文被正式接收。任金东觉得应该要有“仪式感”,因此和国际、国内合作者约定,各自在实验室开了瓶香槟“云庆祝”了一下。

“一方面是庆祝,另一方面我们要共同讨论下一步的研究方向。卡宾聚合物表面功能化要走向大规模应用,还要解决一些问题,如分子结构优化和合成方法改进方面就有很多工作要做。”任金东说。

相关论文信息:

<https://doi.org/10.1038/s41557-023-01310-1>

用蓝血做药物测试的时代有望结束



本报讯 据《科学》报道,一个美国制药组织发布了一项草案,可能有助于结束数十年来美国东海岸的捕鲨放血行为。人们捕捞鲨鱼是为了获取一种用于药物安全性测试的蛋白,而



被采集血液的鲨。图片来源:TIMOTHY FADEK

这会导致多达 30% 的被捕捞的鲨死亡,危及这一有 4.45 亿年历史的节肢动物物种发展,并影响鲨为食的候鸟。

日前,一个帮助制定行业检测标准的非政府组织——美国药典(USP)发布了关于使用合成替代品代替鲨鱼的指南草案。此举可能有助于减少每年从数十万只鲨身上采血的需求。USP 首席科学官 Jaap Venema 说,该草案的发布是改变相关公司检测产品中危险细菌污染方式迈出的“重要的第一步”。

环保人士对这一草案表示欢迎。鲨恢复联盟联合创始人、生态学家 David Mitzrahi 表示,替代鲨鱼蛋白的行业标准的缺失,是“制药公司转型的最大障碍”。

20 世纪 70 年代,人们发现鲨的蓝色血液在内毒素存在时会凝固。内毒素是一种危险的细菌副产品。这种凝固酶,即鲨变形细胞溶解物(LAL),很快就成为内毒素检测的全球标准,用于起搏器、化疗药物、疫苗等产品的检测。

然而,这种拯救生命的检测代价高昂。由于鲨不能人工饲养,因此人们只能从大西洋沿岸捕捞的鲨身上采血。鲨每年春天会洄游到近海繁殖。

对鲨鱼的需求正在增长。2016 年,估计有 40 万只鲨因其血液而被捕捞。自那以后,这一数字已激增至每年约 60 万。

采血并不一定会置它们于死地,根据环保组织和行业的估计,70% 至 95% 的鲨会存活下来,并被放归海洋。但 Mitzrahi 说,一些被放生的鲨后来无法繁殖,死于失血和相关刺激。尽管美洲鲨的数量正从上世纪 90 年代的数量锐减中恢复,但仍低于历史平均水平。

Mitzrahi 说,不仅鲨处于危险中,其他物种也受到影响。鲨的繁殖期恰逢水鸟的春季迁徙期,水鸟在继续向北迁徙之前以鲨卵为食。这种能量补给非常关键,因此美国一些州已经禁止捕捞鲨鱼。

多年来,环保组织一直在推动制药公司采用合成替代品。自 20 世纪 90 年代以来,被称为重组 C 因子(rFC)的替代品一直存在。但制药行业在使用 rFC 方面进展缓慢,因为它没有得到为 150 个国家的药品生产制定标准的 USP 的认可。目前,公司必须向监管机构证明,合成替代品检测对每种产品都同样有效,而这一过程需要时间和金钱。

据悉,草案将在 11 月和 12 月公开征求意见,并可能在 2024 年最终敲定。

然而,并不是所有人都准备放弃鲨蛋白。“我们很高兴看到 USP 在考虑这一提议。”LAL 的主要来源——查尔斯·里弗斯实验室的高级经理 Nora Blair 表示,不过,这些替代品“可能不适用于生物制药行业生产的所有产品”。

(文乐乐)

未来三年左右 12 万“银龄教师”将参与支教

据新华社电 记者 8 月 30 日从教育部获悉,教育部等十部门近期印发国家银龄教师行动计划,全方位推动退休教师参与各级各类教育工作。

计划提出目标任务:经过三年左右时间,银龄教师服务各级各类教育的工作体系基本健全,服务能力不断提升,政府主导、社会参与的银龄教师发展格局基本形成,数字化赋能银龄教师工作水平不断增强,开放灵活的线上线下支教方式不断完善,全国银龄教师队伍总量达 12 万人左右,在推动建设教育强国、积极应对人口老龄化、建设全民终身学习的学习型社会与学习型大国中发挥明显作用。

教育部教师工作司负责人介绍,我国教育领域将迎来教师退休高峰。实施国家银龄教师行动计划,累计招募 2 万余名中小学退休教师,近 1000 名部属高校、部省合建高校等“双一流”建设高校退休教师开展支教研。

(杨湛菲)

范引领和传帮带作用,助力青年教师和青少年学生发展成长。

据悉,国家银龄教师行动计划主要涵盖普通高等教育、职业教育、基础教育、终身教育和民办教育五大领域,聚焦服务国家战略需求、深化科教融合、基础教育提质扩优、建设强师队伍、各级各类民办学校发展等方面。参与基础教育领域的线下银龄教师年龄一般应在 65(含)岁以下,其他教育领域一般应在 70(含)岁以下,线上银龄教师年龄可适当放宽。

国家银龄教师行动计划前期已有试点探索。教育部于 2018 年启动实施中小学银龄讲学计划,2020 年启动实施高校银龄教师支援西部计划,累计招募 2 万余名中小学退休教师,近 1000 名部属高校、部省合建高校等“双一流”建设高校退休教师开展支教研。

(杨湛菲)

首个感知植物种间竞争的受体蛋白获揭示

本报讯(记者张晴丹)北京大学生命科学院研究员王伟团队与首都师范大学生命科学院教授周冕团队合作,发现了首个感知植物种间竞争的酚酸类化感物质的受体蛋白 RBP47B。相关成果近日发表于《自然-植物》。

植物在生长发育的过程中,通过根系分泌多种化合物,从而影响邻近植物生长发育的现象,被称为植物化感作用。王伟在接受《中国科学报》采访时表示,我国每年产生 9 亿多吨桔杆。桔杆腐殖过程中产生的大量酚酸类化感物质对后一轮作物生长具有显著的抑制作用。由于酚酸类化感物质的结构多样性较高,多年来其受体一直未被发现,植物中是否存在能够直接结合并识别多种酚酸物质的受体蛋白一直是化感领域极具争议的重大科学问题。

该研究建立了酚酸、应激颗粒、相分离、翻译

抑制和物种间生长抑制性互作的关联,解决了领域内尚不清楚的几个关键问题。研究团队鉴定到首个酚酸类化感物质的受体;揭示了酚酸是如何通过促进蛋白的液-液相分离,从而促进应激颗粒的形成;阐明了应激颗粒在植物中如何抑制翻译,从而抑制植物生长的分子机理。该研究一方面揭示了酚酸通过调控翻译抑制植物生长的新机制,另一方面为今后在植物蛋白相分离和应激颗粒领域的相关研究提供了理论基础和技术依据。

目前,除了具有化感作用的作物可以分泌酚酸外,农作物桔杆在发酵后的代谢物质中也含有大量酚酸。王伟认为,该研究将为农业生产中农作物的桔杆还田应用提供指导。

相关论文信息:

<https://doi.org/10.1038/s41477-023-01499-6>

单质磷材料

在能源环境领域应用广泛

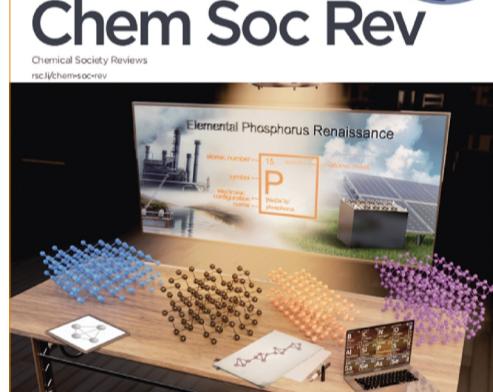
本报讯(记者刁雯蕙)近日,中国科学院深圳先进技术研究院研究员喻学锋、副研究员王佳宏团队与中国科学院生态环境研究中心研究员江桂斌、曲广波团队合作,在国际学术期刊《化学学会评论》以封面文章形式发表综述文章。研究团队系统总结了单质磷材料的发展历史、物化性质、合成策略以及可持续能源与环境应用相关的研究,并展望了单质磷材料的研究趋势,特别是新同素异形体预测、特殊理化性质探索、大规模合成及应用优化等关键领域的发展趋势。

单质磷材料独特的多态性使其在物质科学领域受到越来越多的关注。该综述从磷元素的发现到历史上各单质磷结构的测定,再到近期基于机器学习的结构搜索,系统回顾了单质磷材料的发现过程。论文对白磷、黑磷、非晶红磷等代表性单质磷材料迥异的原子结构、丰富的电声性质、多变的氧化还原活性以及稳定性等进行了总结,从理论和实验角度分析了这些理化特性的结构起源,详细讨论了各种单质磷材料之间的共性与差异。

单质磷材料并非天然产物,需要人工合成,因此高效绿色的合成策略在单质磷材料的发展中起决定性作用。论文梳理了各类单质磷材料不同维度结构的自上而下或自下而上的合成策略,涵盖了从块状晶体到层状薄片,再到纳米带和量子点等的多种形态。同时,论文还简述了针对微纳米结构开发的掺杂、包覆等功能化技术。

近年来,单质磷材料在多种能源环境相关领域的应用场景中崭露头角。首先,单质磷的微纳材料覆盖了从紫外到红外的较宽的光谱范围和明显的富电子特性,因此在水分解、二氧化碳转化、固氮等领域表现出可观的光、电催化性能。其次,单质磷材料的碱金属离子存储容量大、电位适中、层间距大,是储氢、碱金属离子电池、超级电容器等各种储能器件的重要候

研究团队供图



当期封面。

电极材料。此外,单质磷材料在化学分子传感、污染物降解、细菌消毒、土壤修复等领域也受到了越来越多的关注。

研究人员指出,磷是我国关键战略矿产资源,发展单质磷材料新型大规模绿色合成技术及高附加值工业产品具有重要意义。在未来的研究中,我们不仅要寻找性能更优异的单质磷材料、微纳米结构,还应关注其在环境中的回收与再利用。

相关论文信息:

<https://doi.org/10.1039/D2CS01018F>



中国石化供图

8 月 30 日,我国规模最大的光伏发电直接制绿氢项目——新疆库车绿氢示范项目全面建成投产,标志着我国绿氢规模化工业应用实现零的突破。随着配套的光伏电站全部建成、实现全容量并网,该项目可以满负荷生产绿氢以替代炼油加工中使用的天然气制氢,实现现代油品加工与绿氢耦合低碳发展。

图为新疆库车绿氢示范项目制氢厂。

本报记者计红梅报道