

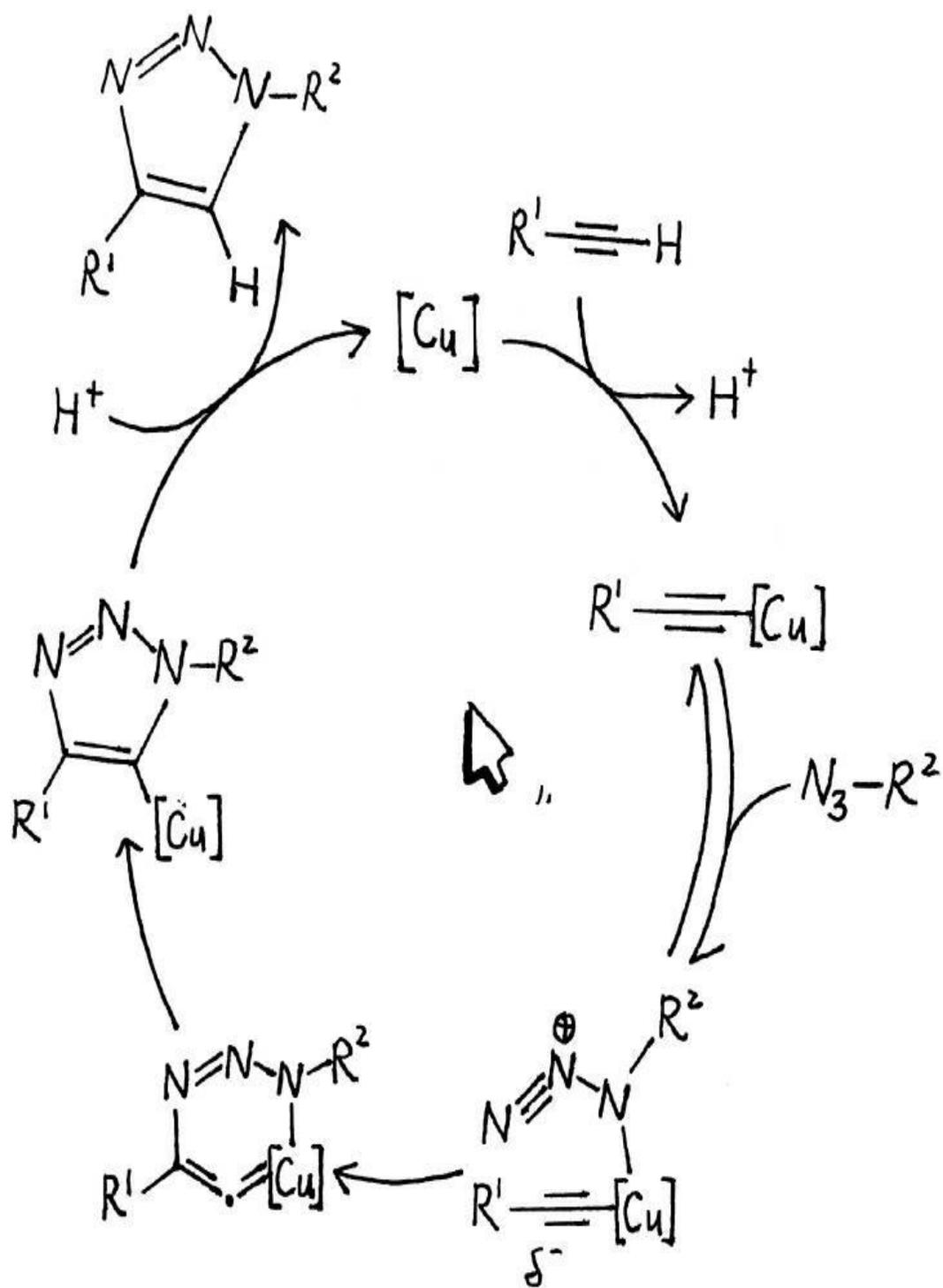


在日常生活中经常遇到的铜，乍一看似乎很平凡。然而科学家们并未忽视铜，莫加在本文中讲述了铜的潜力是如何被发挥出来的。

在芬兰史诗《卡勒瓦拉》（芬兰语：*Kalevala*）的结尾处，男主角维纳莫宁（Väinämöinen）驾驶一条铜船，起航离开凡间前往天堂。现代工程师们似乎对这个故事尤其认真：船只的外壳会敷设铜基材料，以抑制细菌、藤壶和其他不速之客的生长。在整个历史过程中，维纳莫宁的船不过是铜的红褐色光泽激发人类诸多想象之一例。

在古罗马，铜被叫做“cuprum”，这个词来自他们主要的铜矿来源：塞浦路斯岛（Cyprus）。现在，“铜”这个词一般让人联想起硬币、电线或者是自由女神像——后者的绿色肌肤便是来自于二价铜的碳酸盐。尽管铜在日常生活中看起来平平无奇，但因为它在生物体中有着重要而性命攸关的功能，也因为其多样的化学特性，铜一直活跃在科研舞台上。铜的多才多艺主要是因为它能够完成以下三种不同的化学过程：路易斯酸催化，单电子转移过程以及双电子转移反应。

在路易斯酸催化中， Cu^+ 或 Cu^{2+} 离子能让不同的分子聚到一起，并在它们之间引发化学反应。一个著名的例子是铜催化叠氮-炔环加成反应——“点击化学”（click chemistry）。在这个反应中，起始原料之一上带有叠氮基团，而另一种则带有炔基；这两者先配位到铜上，随后互相之间形成共价键，构成一个三唑环^[1]。在催化这一步反应上，没有别的过渡金属能比铜更有效。由于这一反应的可靠性和高选择性，点击化学在从自然产物及其衍生物全合成到聚合物改性的大量领域上获得了广泛的应用。



另一个**铜**离子作为路易斯酸催化的反应是环肽的合成——这类化合物有着极多的生物应用：有像环孢素A和短杆菌肽S这样的抗生素，也有奥曲肽和降钙素这样作用于内分泌系统的，还有依替巴肽这种能辅助预防血栓和中风的。因为带正电， Cu^{2+} （以及其他离子）可以与作为前体的链状多肽的氧、氮或硫原子上的电子对结合，从而将前体多肽进行弯曲，使其更易于闭合形成环状结构^[2]。

铜通过在 Cu^+ 和 Cu^{2+} 之间切换来进行单电子转移，这个机理上比路易斯酸催化更为复杂的过程在生物体内是不可或缺的。在细胞呼吸中，生物组织从葡萄糖摄取能量，这一过程就涉及线粒体膜上的含**铜**酶。这些酶通过逐步的单电子转移过程氧化葡萄糖和还原氧气，同时产生水。

其他利用了**铜**参与的单电子转移的酶还包括超氧化物歧化酶和酪氨酸酶^[3]：它们或许比较少见，但仍然非常重要。含**铜**锌辅基的超氧化物歧化酶会将反应活性强的各种氧转化为毒性较低的过氧化氢分子，以此保护细胞；后者随后会转化为氧气和水。含**铜**的酪氨酸酶会将酪氨酸转化为左旋多巴，后者是肾上腺素的前体，负责调节在剧烈压力下的“战斗或逃跑”反应。左旋多巴也被用于治疗帕金森病，它的代谢产物是多巴胺，负责调节脑神经细胞之间的信息传递。

最后一种常见的**铜**催化是双电子转移反应，也被叫做偶联反应，这种反应分三步进行：氧化加成，金属转移，然后还原消去。第一步是 $\text{Cu}(0)$ 插入碳-卤素键，形成碳-**铜**键和**铜**-卤素键，并被氧化到 Cu^{2+} ；第二步，是金属中心**铜**上的卤素离子被亲核基团或者另一个进攻基团取代；最后一步，则是碳-**铜**键和**铜**-亲核键同时切断，形成碳-亲核基团键，同时 $\text{Cu}(0)$ 催化剂得到再生^[4]。

偶联反应一开始是依靠钯催化剂而流行的，这一工作为理查德·赫克(Richard Heck)、根岸英一(Ei-ichi Negishi)和铃木章(Akira Suzuki)赢得了2010年的诺贝尔化学奖。这些反应如今在药物合成中都获得了广泛的应用，而且在未来会继续引人注目下去。作为催化剂来说，**铜**在温和的反应条件下能有不错的产率，而且对会毒化其他催化剂的成分有一定的抗性，这使得它能成为钯的理想替代品。

从药物合成到设计新的纳米结构^[5]，**铜**一次次地被再发现，作为催化剂和性能全面的基础单位而得到应用。这一趋势仍未有任何消退的迹象，或许这正说明，唯一能限制**铜**的用场的，只有人的想象力。

[1] Adzima, B. J. et al. Nature Chem. 3, 256-259 (2011).

[2] White, C. J. & Yudin, A. K. Nature Chem. 3, 509-524 (2011).

- [3] Lippard, S. J. & Berg, J. M. Principles of Bioinorganic Chemistry (University Science Books, 1994).
- [4] Kar, A. et al. Org. Lett. 9, 3405–3408 (2009).
- [5] Ameloot, R. et al. Nature Chem. 3, 382–387 (2011).

锌的未知价值

原文作者：

安德斯·伦纳特松（Anders Lennartson），瑞典查尔姆斯理工大学化学与生物工程系。