

首 页 | 机构概况 | 机构设置 | 研究队伍 | 科研成果 | 国际交流 | 教育培训 | 院地合作 | 党群园地 | 创新文化 | 信息公开 | 科学传播

新闻动态

- 图片新闻
- 综合新闻
- 学术活动
- 科技动态

ARP 专网

一卡通信息门户

图书馆

邮箱登录

所长信箱

纪检信箱

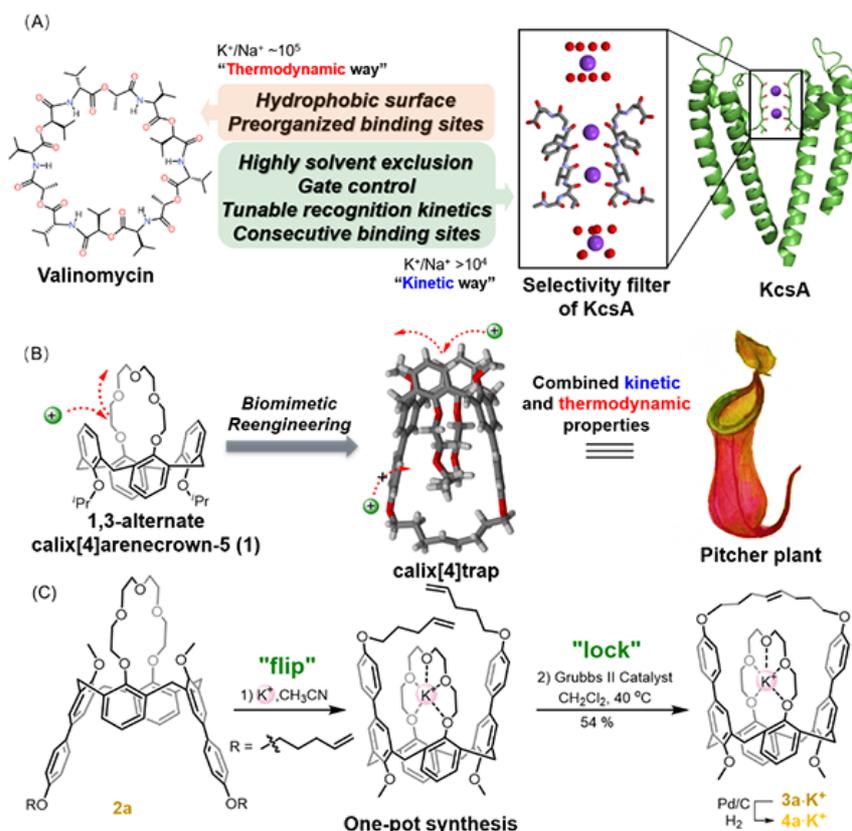
您现在的位置: 首页 > 新闻动态 > 科技动态

上海有机所在基于受限空间设计的仿生超分子受体方面取得进展

2021-02-25 中科院有机化学重点实验室 | 【大 中 小】 【打印】 【关闭】

可控的物质及能量传递对复杂有序体系高效实现多样化功能至关重要。具有较明确边界、在较长时间尺度内,以非平衡态与外界交换物质和能量的体系具有空间受限的特性,而这种体系广泛存在于自然界的各个维度,大到岛屿、行星和星系,小至细胞、细胞器及人造分子笼。空间上的隔离可以有效避免各个功能基元相互干扰;另一方面,对于物质及能量交换速度的精准控制是实现生命活动的基础。自然界极大地利用了空间及时间两个维度来构筑功能复杂的有序系统,而这与快速平衡的均相超分子系统截然不同。

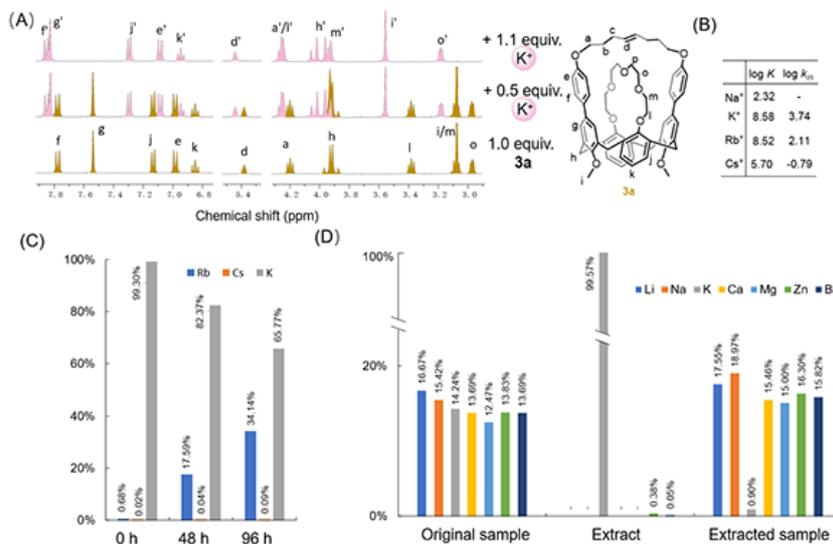
中国科学院有机化学重点实验室赵延川课题组一直致力于研究基于受限空间的有机功能分子,以解决分析、分离、分散及复合组装等领域中的难题。2020年,课题组利用具有手性受限空腔的含氧探针分子精准调控探针与手性分析物的结合速率与结合模式,实现了各类不同手性分子的快速区分检测(*Cell Reports Phys. Sci.* 2020, 1, 100100)。近期,课题组再次利用受限空间的设计理念,设计合成了结构上类似猪笼草的新型仿生超分子受体——杯芳烃离子阱(calix[4]trap)。研究表明,这类超分子受体可以结合强度(热力学)及识别速率(动力学)两种不同机制区分客体金属离子,从而在平衡与非平衡态下实现离子的高选择性分离(*J. Am. Chem. Soc.* 2021, doi: 10.1021/jacs.0c12223)。这一研究揭示了受限空间对主客体行为的独特影响。



图一 超分子calix[4]trap的设计与合成

金属离子在心跳、肌肉收缩及信号传导等生理活动中具有至关重要的作用。在漫长的进化中,生命体发展出多样的功能基元用来控制离子的选择性识别和传输。例如,离子载体缬氨霉素(Valinomycin)通过6个羰基形成离子识别空腔,在热力学上实现对 K^+/Na^+ 的有效区分;钾离子通道则利用具有连续的络合位点受限孔道,控制不同离子的传输速率。仿生设计的超分子体系常常仅模拟单一的仿生结构或者识别机制,将不同的识别机制整合在同一个超分子受体中,即可能实现多样的功能及更高的选择性。在本研究中,研究人员利用“翻转-锁定”的策

略将冠醚结构包裹在受限空间内部。这种设计在可以保持原有离子络合环境的情况下，改变离子络合的路径，迫使离子通过狭长的络合孔道进入受体内部（图一），将经典的冠醚转变成具有连续离子络合位点的离子阱。研究表明，杯芳烃离子阱具有极高的钾钠选择性，离子进入受限孔道需要完全脱离溶剂，这一特性使水合钠离子的络合变得更为不利，而钾离子络合受影响较小，进一步促进钾钠离子的高选择性识别。大小不同的一价金属离子与杯芳烃离子阱的络合速率会随着离子半径的增大而显著变慢，因此对于络合强度相似的离子（e. g. K^+ and Rb^+ ），可以利用络合速度的差异在非平衡态实现离子的高效分离（图二C）。



图二 主客体行为研究及离子分离应用

此外，杯芳烃离子阱与金属离子络合后，可以将其与抗衡离子空间分隔，极大地降低离子之间的静电作用。由于完全破坏二价阳离子与抗衡离子之间的静电力在能量上很不利，二价碱土金属难以进入受限的离子络合孔道，因此利用杯芳烃离子阱可以近乎完美地区分一价和二价金属阳离子。离子分离实验表明，通过络合速率差异，杯芳烃离子阱可以从等量钾、铷、铯离子中高选择性地提取钾离子（钾>99%）。而利用络合强度的差异可以在常见的金属离子混合物（锂、钠、钾、钙、镁、锌和钡）中，以大于99%的纯度选择性分离得到钾离子（图二D）。由于存在多种分离机制，杯芳烃离子阱也可以用于高效分离 Rb^+/Ba^{2+} 、 Rb^+/Cs^+ 、 Rb^+/Na^+ 等不同离子对。



图三 主客体识别机理研究

机理研究表明，离子与杯芳烃离子阱的络合是一个分步过程，即杯芳烃入口起着“守门员”的作用，先对离子进行快速预识别，之后再离子较缓慢地“吞”入内部的络合空腔（图三）。这种独特识别机制有可能用于设计智能分子识别系统。

赵延川研究团队通过模仿空间受限的生物离子通道及缬氨霉素高度预组织的离子络合环境，发展了一类新型的超分子受体—杯芳烃离子阱。这些离子受体同时具备基于动力学和热力学的识别区分机制，可以在平衡态与非平衡态实现对客体分子的高选择性识别。此外，这项研究阐释了受限空间及连续络合位点在分子识别过程中的独特作用，离子络合具有明确的路径，识别过程中实现了离子在空间上的移位。通过将受限空间与正交的识别选择机制相结合的方式，有望设计出多种分子识别过程高效并行的仿生系统。

上述研究得到了国家自然科学基金委、上海有机化学研究所及中科院有机氟化学重点实验室的资助。