
中科院福建物构所研制出仿光氧化酶的底物自适应变构分子笼

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15961.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

中科院福建物构所研制出仿光氧化酶的底物自适应变构分子笼。近日，中科院福建物构所结构化学国家重点实验室孙庆福研究员团队报道了首例具有底物自适应特性的动态分子笼及其仿光氧化酶的超分子催化性能。这种具有底物自适应结构转化的超分子催化过程具有类似于生物酶的诱导契合催化机理，不仅丰富了刺激响应性超分子材料的设计原则，并且为高效仿生催化体系的构筑提供了新思路。

相关研究成果以Photooxidase Mimicking with Adaptive Coordination Molecular Capsules为题，于2021年9月23日发表于Journal of the American Chemical Society 上。中科院福建物构所孙庆福研究员为本论文通讯作者，国科大博士研究生严丹妮为本论文第一作者。

1958年，Kosland教授提出，酶催化的一个重要特征是结合底物后发生诱导契合的构象变化，以更好地实现其键合口袋中底物与催化活性中心的预安置与活化。如何从酶催化特性的角度合理设计超分子催化剂，并在分子水平上模拟酶的结构和功能具有重要的研究意义。

启发于酶的结构特性，配位化学家运用金属导向自组装策略已经创制了大量具有纳米空腔特性的分子胶囊。运用不同功能的构筑基元的多组分自组装将产生特定结构和功能的超分子配合物。然而，现有的配位超分子组装体往往是由刚性配体与金属导向组装形成的，其刚性固定空腔的特点造成其缺乏对底物的诱导键合能力或者严重的产物抑制等问题，制约了其高效仿酶催化功能的开发。尽管具有自适应空腔和刺激响应性转化的超分子主体已有大量研究，但是运用这类变构主体作为分子反应器进行化学转化、特别是催化转化的例子鲜有报道。另一方面，合理的设计和集成光活性和氧化还原活性组分到一个三维的超分子主体以实现高效的光化学转化仍具有很大的挑战性。

近年来，孙庆福团队系统研究和发展了一系列具有催化活性和刺激响应性的仿生配位分子胶囊，先后发表了多篇科研论文，例如，吡啶鎓功能化的水溶性分子胶囊负载多酸用于选择性脱硫催化（J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 4869）以及香豆素衍生物的合成（Sci. China: Chem. 2019, 62, 713）；客体反应驱动的一类细胞分裂的胶囊转化（Angew. Chem., Int. Ed. 2020, 59, 23569）以及三个连体双笼的多重刺激响应性结构转化（J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 2016）。这些研究为具有仿酶催化功能的分子胶囊的构筑奠定了坚实的基础。

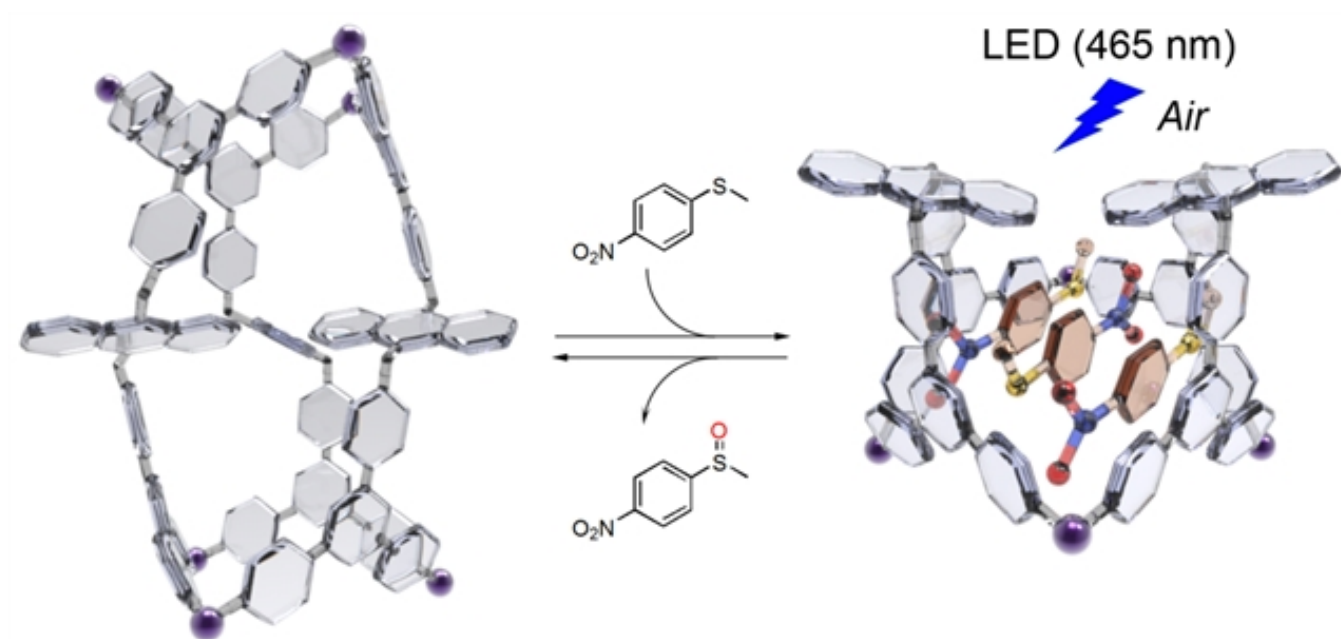
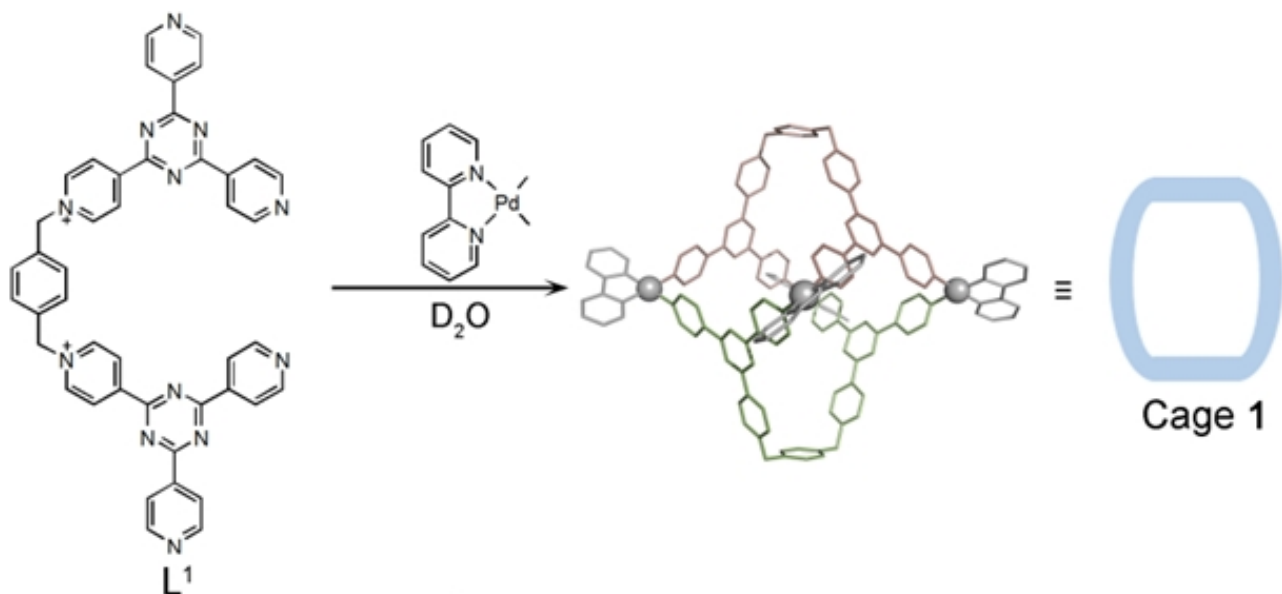


图1：具有诱导契合特征的分子胶囊用于模拟光氧化酶催化。

在前期工作基础上，该课题组设计合成了一例新型的配位分子胶囊2。它由三个蒽单元桥连双TPT（TPT = 2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine）的配体与六个封端Pd盐[(bpy)Pd(NO₃)₂]配位自组装形成，其结构通过质谱、核磁和X射线单晶衍射进行了详细的表征（图2）。桥连刚性TPT面板和蒽单元之间的亚甲基扭转带来了变构可能性，同时蒽环的引入增加了可见光吸收，多个吡啶鎓基团赋予该分子胶囊丰富的氧化还原活性，使得新设计得到的胶囊2成为仿生光催化剂的理想模型。

Previous Work



This Work

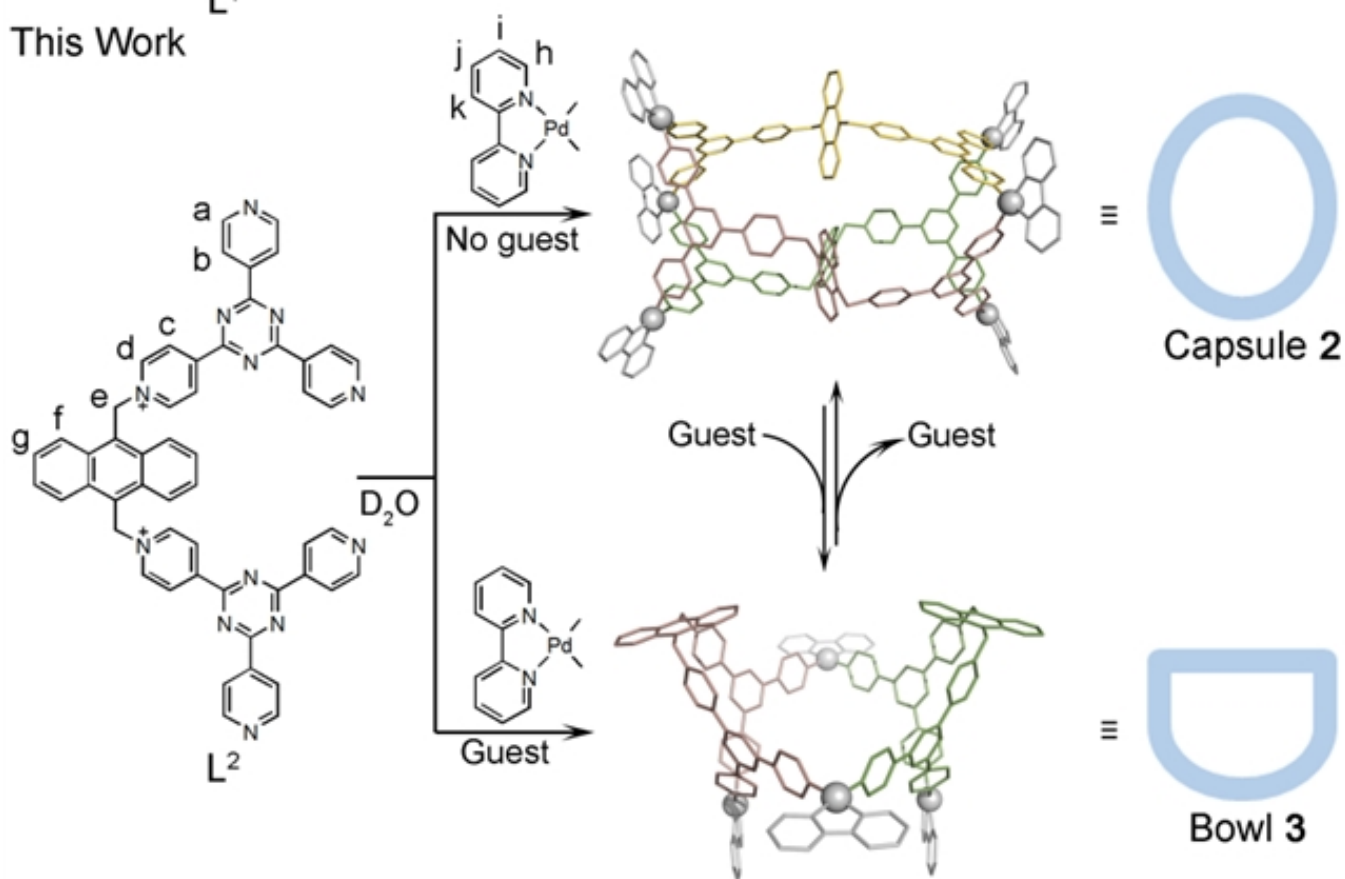
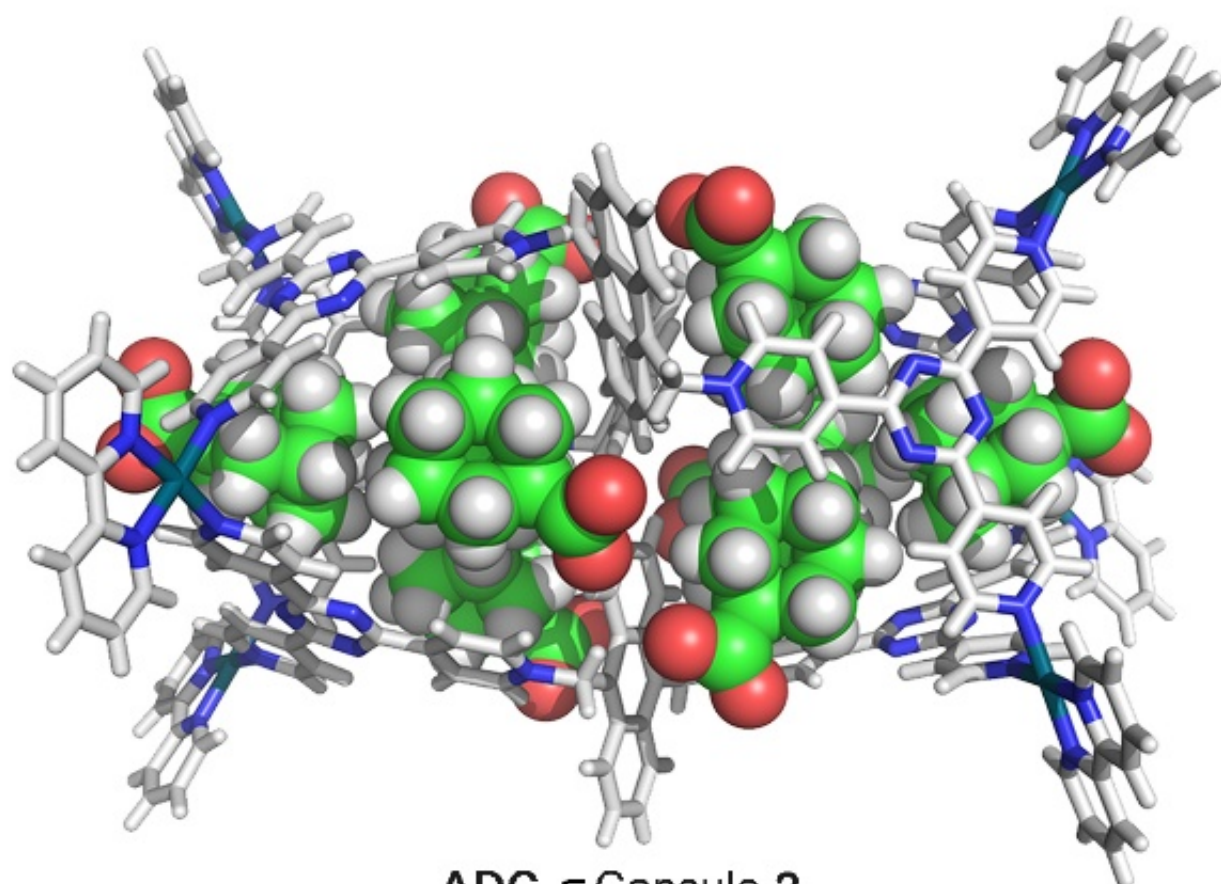


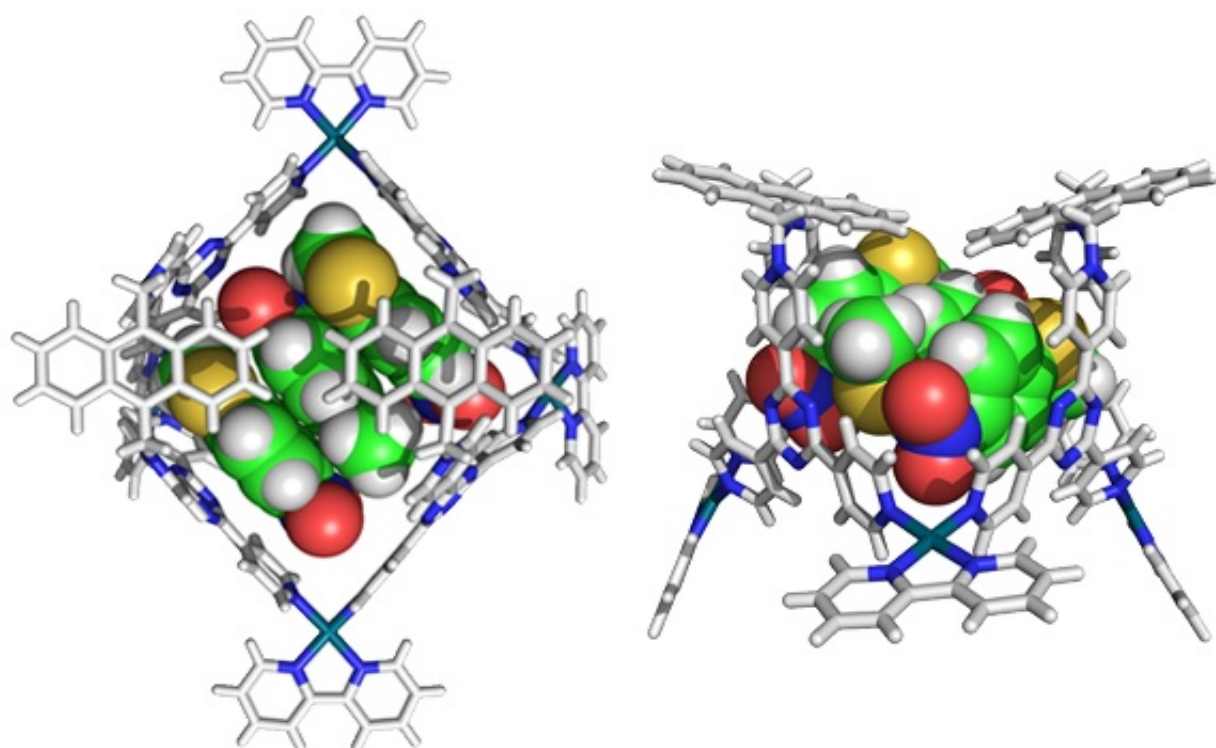
图2：已知的分子笼1和新型分子胶囊2和分子碗3的自组装合成及结构转化。

作者首先对该分子胶囊2的主客体键合行为进行了探究。当选用一系列金刚烷类（1-金刚烷甲酸ADC、1-金刚烷醇ADL和1-金刚烷酮ADO）的客体分子时，主客体键合后分子胶囊2保持其原有的对称性，核磁滴定和晶体衍射数据表明多达8个客体可以封装在它的双空腔中。有趣的是，当选用平面芳香分子（萘NAP、苯并噻THP和4-硝基苯甲硫醚MNS）作为客体时，主客体键合后核磁信号发生了明显的对称性变化。单晶结构表明，分子胶囊2键合这类客体分子后转化成了一个新

的分子碗结构3 (图3)。值得一提的是,三个平面MNS客体分子通过五重 $\pi - \pi$ 堆积作用被限定在分子碗上两个平行的缺电子TPT面板之间。同时可以观察到三个MNS分子呈反平行排列,这是由于缺电子的硝基和供电子的甲硫基之间存在电荷转移相互作用。这一完美的形状互补和多重弱相互作用触发了分子胶囊2到分子碗3的实时定量转化。此外,通过溶剂萃取或者加入对分子胶囊2键合更强的ADC客体,即可以实现分子碗3到分子胶囊2的可逆转化。值得一提的是,此前报道的分子笼1 (J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 4869) 并不具备这种客体自适应的结构转化行为。



$\text{ADC}_8 \subset \text{Capsule 2}$



$\text{MNS}_3 \subset \text{Bowl 3}$

图3：分子胶囊2和分子碗3的主客体单晶结构示意图。

接下来作者通过紫外可见吸收光谱和循环伏安电化学方法测试了分子胶囊2和分子碗3的物理化学性能，表明蒽的引入以及客体键合诱导的结构转化带来了明显的可见光吸收（图4A），并且分子胶囊具有可逆的多电子氧化还原特性。结合分子胶囊的底物自适应特性，可见光吸收以及氧化还原活性，作者进一步深入研究了分子胶囊2对芳香硫醚类客体分子光催化氧化性能。在5 mol%当量催化剂及465 nm的LED光照条件下，苯甲硫醚底物在1.5小时内以几乎定量的产率转化为了亚砷产物。相比于已知的分子笼1，分子胶囊2对所有测试底物均展示出更好的转化率和选择性。为了证实分子胶囊转化行为与光催化性能的内在关系，作者选用与分子胶囊2具有更强键合能力的ADC客体（阻止结构转化）或者蔡作为分子碗3的占位试剂（阻断笼与底物之间的有效电子转移），使得光氧化的转化率明显得到抑制，表明分子胶囊催化剂的原位结构转化对其光催化氧化性能至关重要。通过向反应体系中加入不同的活性氧淬灭剂，作者进一步证实了超氧自由基负离子（ $O_2 \cdot^-$ ）是该光催化氧化过程中主要的活性氧物种。

综上所述，作者提出了该仿光氧化酶的超分子催化过程的可能机理：i) 键合底物之后，分子胶囊2经历自适应的结构转化为碗3，原位产生具有多重 π - π 堆积作用的主客体复合物中间体；ii) 增强的可见光吸收和通过封装促进的有效电子转移有利于可见光照射下产生活性氧物质 ($O_2 \cdot^-$) 对硫醚底物的光氧化；iii) 由于亚砷产物的强亲水性和降低的主客体形状互补性，产物很容易被底物踢出而实现催化循环。iv) 底物完全转化之后，碗3重新回到胶囊2 (图4B)。

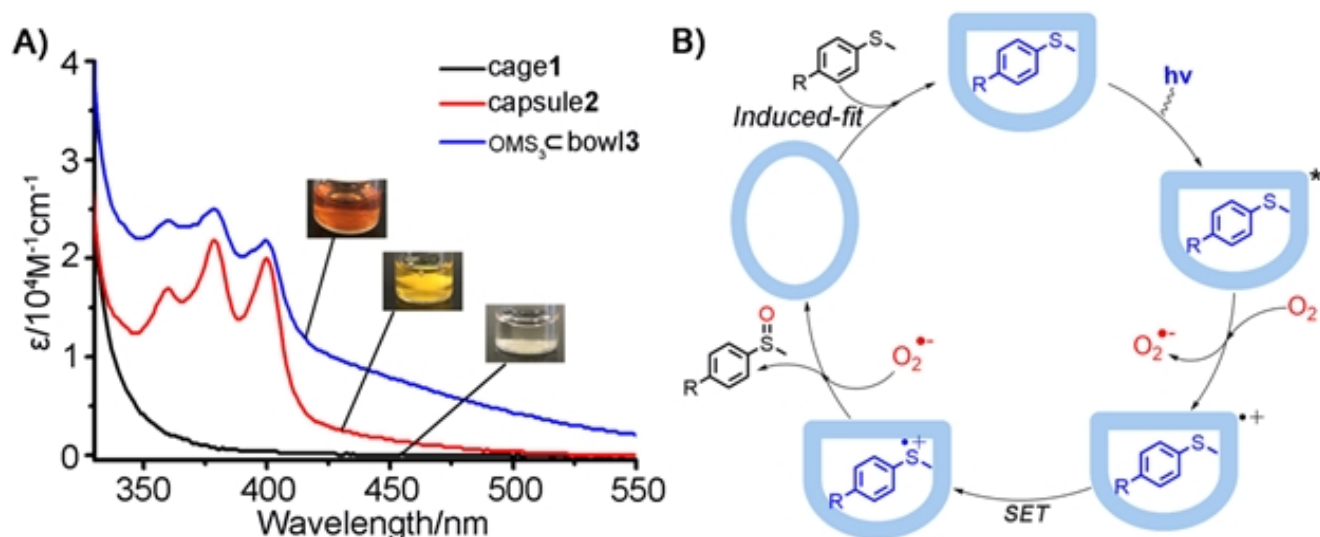


图4：A) 分子笼 1、分子胶囊 2 和 OMS3 分子碗3 在水中的紫外可见吸收光谱；B) 仿光氧化酶的超分子催化机理图。

该研究展示了一个模拟人工光氧化酶的配位分子胶囊，它兼具可见光吸收、氧化还原活性和对底物自适应性诱导契合结构转化等多个特征。这是首例底物变构的分子胶囊用于光催化研究的例子。这种底物自身作为变构因子的动态自适应超分子催化剂的发现，不仅为人工模拟酶仿生催化体系的构筑提供了新思路，同时为未来化学燃料驱动的分⼦机器的设计组装提供了潜在部件。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/jacs.1c06390>

作者：孙庆福等 来源：《美国化学会志》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发