
通过活性聚合策略精确合成天然多糖

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/23028.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！

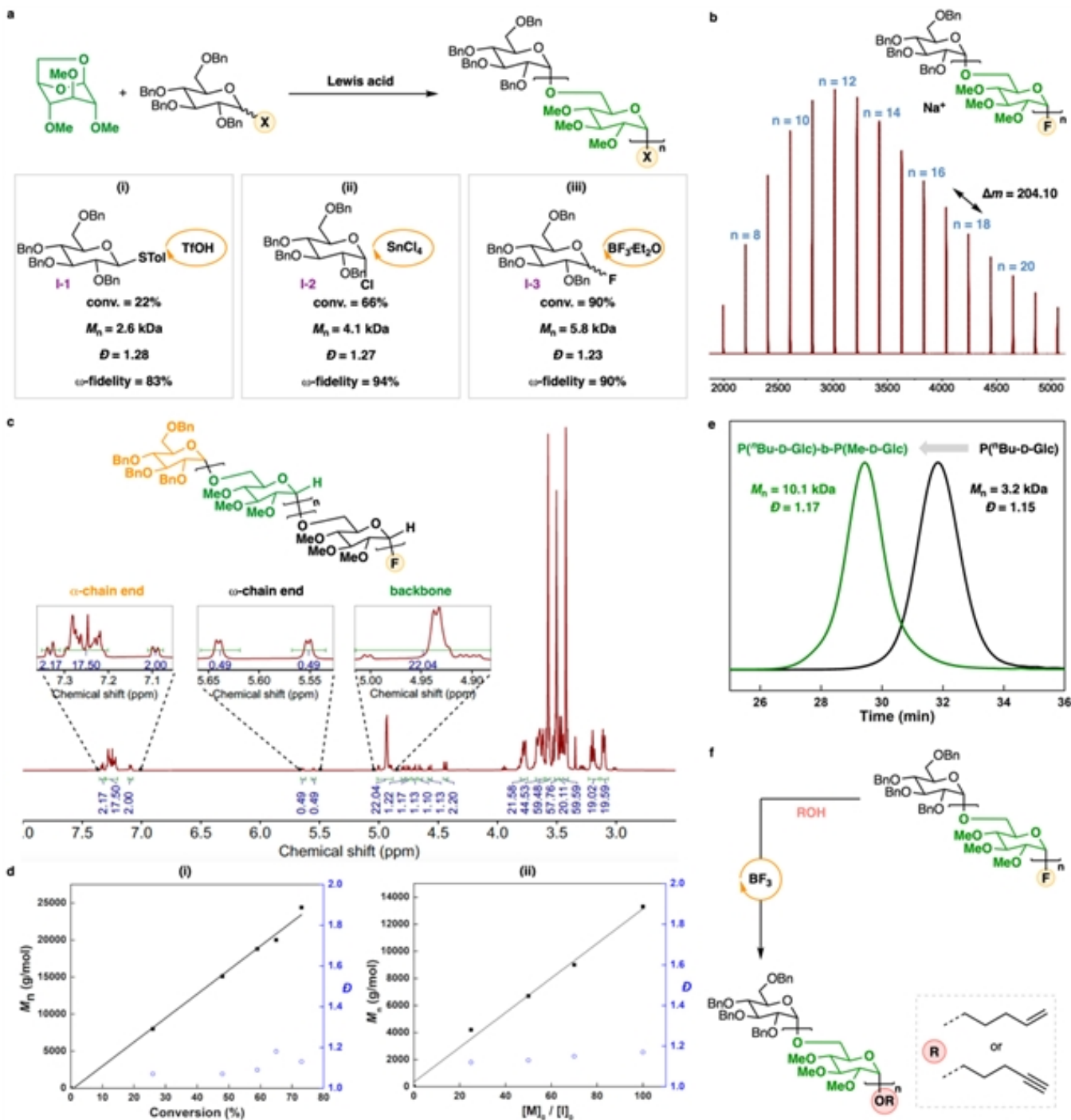
通过活性聚合策略精确合成天然多糖。 2023年4月27日，美国波士顿学院牛嘉团队在Nature Chemistry期刊上发表了一篇题为Precision native polysaccharides from living polymerization of anhydrosugars的研究成果。

该研究实现了1,6-脱水糖这一生物衍生单体的活性阳离子聚合，为多种天然多糖的精确合成提供了新的方法，其中包括 β -D-1,6-葡聚糖， β -D-1,6-甘露聚糖和一种罕见的 β -L-1,6-葡聚糖。同时，所获得的聚糖材料也展现出优异的化学可回收性和可调控的热和机械性能。

论文通讯作者是牛嘉教授;第一作者是吴联谦。

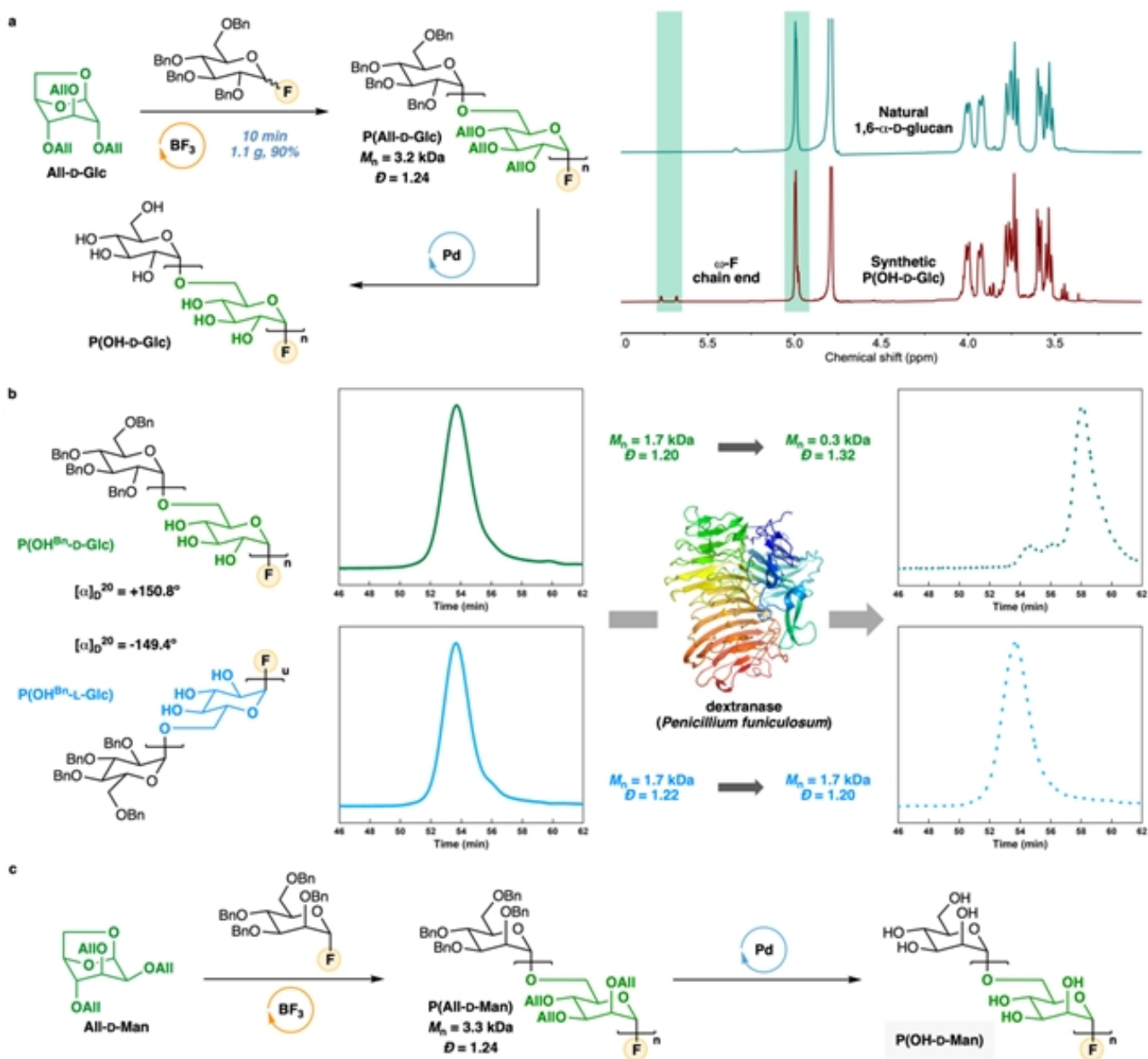
多糖作为地球上最丰富的生物聚合物之一，在生物学、可再生能源和可持续材料中具有广泛的用途。然而，多糖复杂的结构特性使得合成足够数量的精确多糖极具挑战性，而这也极大阻碍了对多糖的结构-功能关系的研究进展。因此，如何实现多糖的精密合成，即控制多糖的组成、序列、长度和糖苷键的连接类型，一直是糖科学领域的研究重点和难点。

多糖可以从丰富的生物资源中分离，然而得到的多糖往往是异质的，这极大限制了多糖的用途。此外，由于酶催化糖苷化反应优异的区域和立体选择性，酶催化合成已成为一种高效的多糖合成方法。然而，由于只有少数的生物酶可用于催化多糖合成，再考虑到酶的高特异性，因此酶催化合成方法只能局限于特定的底物或者反应。近期，基于化学合成的迭代组装策略为制备具有精确序列和长度的多糖提供了新的方法。同时，通过结合固相合成，自动化多糖组装技术也极大提高了复杂多糖的合成效率。化学聚合作为一种高效和规模化的合成策略已被广泛用于多糖或多糖类类似物的制备中。然而，如何实现对这些聚合过程的控制，进而实现多糖的精密合成仍然是一个艰巨的挑战。

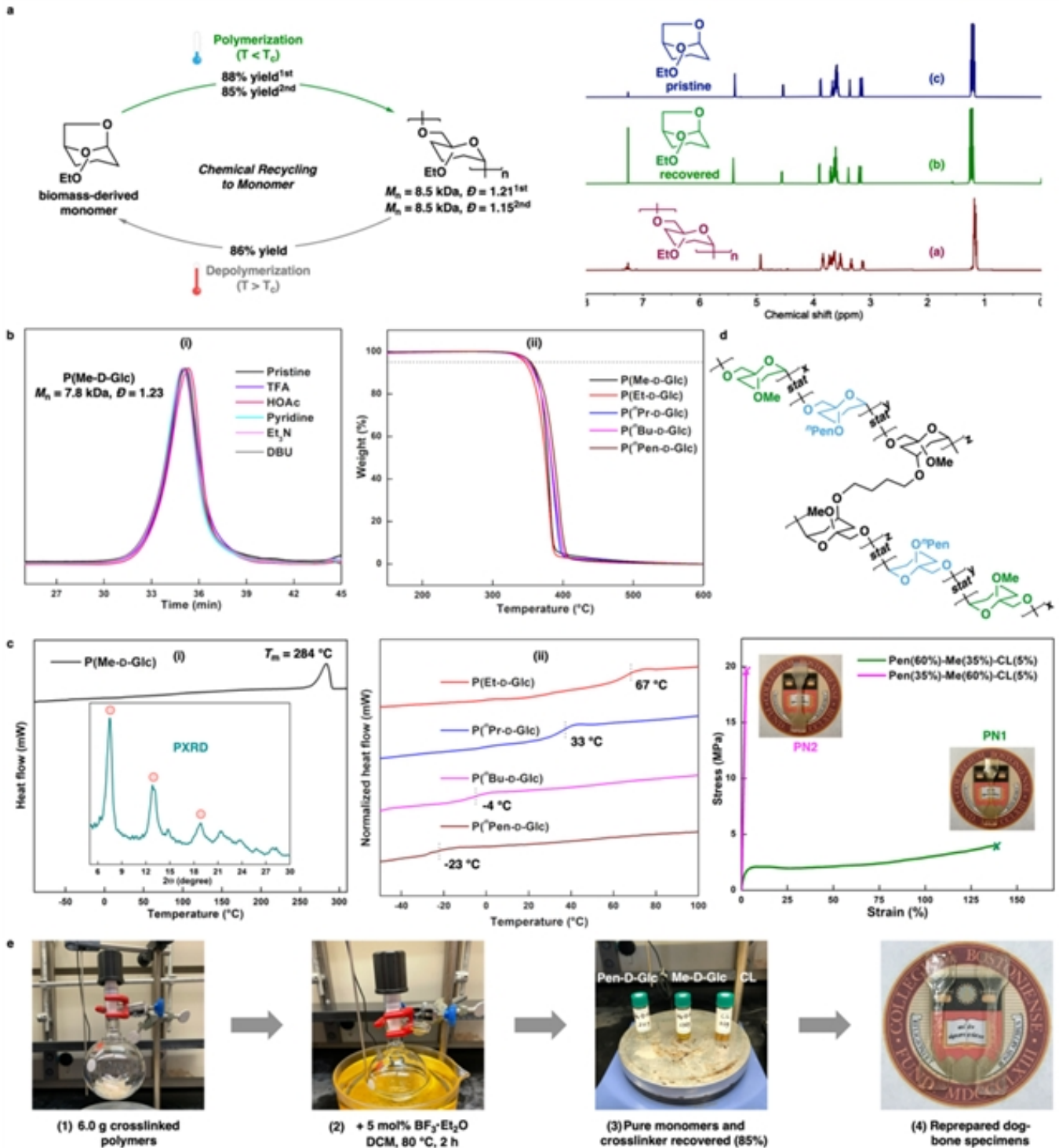


波士顿学院牛嘉团队采用糖基供体引发剂和路易斯酸催化剂的协同作用，首次实现了1,6-脱水糖的活性阳离子开环聚合，合成了一系列分子量可调、分散度低、立体规整的精确多糖。当使用糖基氟化物引发剂和三氟化硼乙醚催化剂时，甲基保护的1,6-脱水葡萄糖单体顺利发生开环聚合，单体转化率高达90%。聚合反应也表现出良好的控制，分子量为5.8 kDa，分散度为1.23，同时端基保真度达到90%。另外，通过 ^1H NMR和MALDI-TOF-MS也对聚糖的链结构进行了表征，其中 α -端基、 ω -端基和葡糖基重复单元均可得到确认。更重要的是，96.34 ppm处单一的碳信号和高达 201.3° 的比旋光值进一步确认了聚糖的立体规整结构。聚合也显示出活性聚合的众多特征，包括一级反应动力学、分子量随转化率线性增长、可控分子量和低分散度。此外，利用该活性聚合策略，研究人员也合成了一种复杂的二嵌段共聚多糖。最后，通过链端基修饰策略，碳碳双键和碳碳三键官能团也可以被引入多糖，为多糖聚合物的后修饰开辟

了全新的路径。



接下来，这一新颖的聚合方法也被用来合成一系列重要的天然多糖。烯丙基保护的1,6-脱水葡萄糖单体首先进行活性聚合，得到分子量控制良好的聚葡萄糖($M_n = 3.2 \text{ kDa}$, $\text{Đ} = 1.24$)。通过后续的钯催化脱保护策略，合成了结构明确的 α -D-1,6-葡聚糖。合成的葡聚糖与天然的葡聚糖具有相同的氢谱和碳谱信号，进一步表明了该聚合方法优异的区域和立体选择性。此外，这一策略也可用于 α -D-1,6-甘露聚糖的合成中，而这种多糖广泛存在于结核分枝杆菌的细胞壁中。最后，当使用L-1,6-脱水葡萄糖单体时，该方法也可用于合成一种罕见的 α -L-1,6-葡聚糖。



除了合成天然多糖，这一方法也适用于制备一系列新型的聚糖材料。首先，该聚合物具有卓越的化学稳定性，当用过量的路易斯酸或路易斯碱处理聚糖时，在室温下其分子量基本保持不变。其次，该聚糖也展现出优异的热力学稳定性，热重分析表明其分解温度高达345 °C。此外，聚糖的形态和热性能可以通过改变侧链取代基实现调控。甲基保护的多糖具有较高的结晶度，其熔点达到284 °C。而带有其他长链烷基的多糖则显示出无定形态的特征。当保护基从乙基延长至正戊基时，其玻璃化转变温度则从67 °C 降至-23 °C。最后，该聚糖材料也显示出了优异的化学可回收性。当加入催化量的三氟化硼乙醚催化剂并将温度提升至80 °C 时，聚糖可以高效发生解聚，以86%的收率回收初始单体。此外，回收的单体也可重新用于聚合，进而得到材料性能相近的聚糖。

该研究通过使用活性阳离子聚合策略，实现了天然多糖的精确合成。聚合反应具有精确的分子量控制、优异的链端基团保真度以及良好的区域和立体选择性控制。另外，制备的聚糖材料也显示出了优异的化学可回收性和可调整的热和机械性能。因此，这一多糖合成新策略将对材料科学和生物工程领域的应用产生重大影响。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-023-01193-2>

作者：牛嘉等 来源：《自然—化学》

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