
含有“一价”钙离子的“自带磁性”水凝胶

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/38346.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！

含有“一价”钙离子的“自带磁性”水凝胶。中学时我们都背过口诀：一价氯氢钾钠银，二价氧钙钡镁锌。自然条件下，钙离子的唯一已知价态是+2，其化合物没有磁性且呈现绝缘性。对于（不特别添加铁、钴、镍等已知磁性元素的）水凝胶，主要成分为抗磁性的水和聚合物，因此一般认为只能表现出抗磁性。

然而，华东理工大学／国科温州研究院方海平课题组、中国科学院合肥物质科学研究院张欣课题组、中国科学院物理研究所／国科温州研究院叶方富课题组、以及国科温州研究院张锋课题组合作发现，钙离子与合适的有机物质结合表现出一价特性，相应的水凝胶具有超强顺磁性。近日，相关文章以Unexpected strong paramagnetism of hydrogels containing carbon – oxygen double bonds induced by calcium cations为题，发表在Nature Materials期刊上。

以常见的海藻酸水凝胶为例，常规理论认为，一个钙离子与两个羧基（-COO-）结合，形成经典的蛋盒结构（egg-box，图1c），此时，钙是二价，无净磁矩。但是，当海藻酸的浓度降低，一个钙离子与一个羧基耦合后，形成的复合体周围是受限水，难以遇到另外一个羧基，不能形成蛋盒结构；更重要的是，由于羧基中碳氧双键（-C=O）的 π 电子离域特性，使钙离子与单个羧基的耦合能量极大地提高，一个钙离子与一个羧基复合体得以相对稳定，该复合体（Alg-Ca，图1c）中钙离子只获得一个外层电子，表现为一价，具有 $\sim 1 \mu\text{B}$ 的磁矩。因此水凝胶就表现出超强顺磁性。

图1：(a) 超强顺磁性海藻酸-钙水凝胶示意图；(b) 水凝胶被磁铁吸引；(c) 无净磁矩的经典蛋盒结构和具有净磁矩的Alg-Ca单元结构。

进一步研究证实，该机制普遍存在于各种富含羧基或酰胺基的水凝胶（如羧甲基壳聚糖、聚丙烯酰胺等）及人体内常见的生物分子中。

图2：多种水凝胶质量磁化率：富含羧基/酰胺基的羧甲基壳聚糖、聚丙烯酰胺和N-异丙基丙烯酰胺水凝胶，以及不含羧基/酰胺基的琼脂糖和聚乙烯醇水凝胶。插图显示羧甲基壳聚糖、聚丙烯酰胺和琼脂糖水凝胶在CaCl₂溶液中的M-H曲线。

基于其优异的顺磁性和生物相容性，新发现的顺磁性水凝胶在生物医学领域具有强大的应用前景：

新型核磁共振（MRI）造影剂——目前广泛使用的MRI造影剂以钆（Gd）为核心成分，但其在人体内易累积，可能对肝、脑造成长期影响，已被美国FDA警示对肾功能不全人群存在明确风险。超强顺磁性海藻酸-钙水凝胶造影剂，成功规避了Gd等金属离子的安全隐患。海藻酸是人体友好有机物，钙离子本就广泛存在于人体中，使得该水凝胶具备极高的生物相容性，有望成为未来安全可靠的下一代MRI造影剂。

磁控药物载体——当前含铁磁响应药物载体可能引发安全隐患，如铁离子超过铁过敏人群的自然清除能力，可能导致肺含铁血黄素沉积或接触性皮炎等风险，而超强顺磁性水凝胶用作药物载体则能从源头上避免相关超敏反应与累积风险。

图3：注入肿瘤模型小鼠体内后，顺磁性水凝胶能显著增强肿瘤区域成像对比度，清晰显示肿瘤内部结构。

图4：在模拟人体血液循环系统的微流控通道中，顺磁性水凝胶可受外加静磁场调控实现精准药物靶向递送。

虽然之前已有报道，石墨烯上具有反常阴阳比例的CaCl₂二维晶体中钙离子呈现一价物理特性，相应的CaCl₂二维晶体具有铁磁性[Natl. Sci. Rev. 8, 274 (2021)]；但是，目前这个工作将一价钙离子的存在推广至有机及生物分子，为生物磁性起源提供了新视角，也为生物磁导航和人体磁响应的理解、以及新型磁性生物材料的设计与医学应用提供了新思路。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41563-025-02477-3>

作者：叶方富等 来源：《自然-材料》

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

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