综合评述

卟啉及其衍生物对生物分子的识别研究进展

侯长军[a*]　张玉婵[a]　黄　舜[a]　刘　振[a]　沈才洪[b]　张宿义[b]　霍丹群[a]
([a] 重庆大学生物工程学院"生物流变科学与技术"教育部重点实验室(重庆大学)　重庆 400044;
[b] 泸州老窖股份有限公司　泸州)

摘　要　卟啉及其衍生物作为主体分子对生物分子的识别具有独特的优点:分子结构多样、形状选择、稳定性好和敏感性高等。本文着重介绍了国内外关于卟啉对 DNA、氨基酸、醌和胺等的分子识别研究进展。

关键词　卟啉,分子识别,生物传感器,研究进展
中图分类号:O626　　文献标识码:A　　文章编号:1000-0518(2011)09-0977-09
DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00579

生物传感器自 20 世纪 70 年代出现以来,得到了迅猛发展。目前提高传感器的选择性,寻找新的具有高选择性的生物分子识别材料已成为现代传感技术研究领域的前沿课题。卟啉及其衍生物种类繁多,自身结构特殊,不仅具有丰富的电化学和光化学性质,还具有十分有趣的分子识别现象。卟啉及其衍生物尤其是金属卟啉化合物含有金属离子及氨基或羟基,可与氨基酸等生命物质结合组成主客体分子进行有效的分子识别。在生物化学中也常用于分子识别,如金属卟啉能对多种有机和生物分子进行识别。本文综述了卟啉作为生物分子识别材料的研究进展。

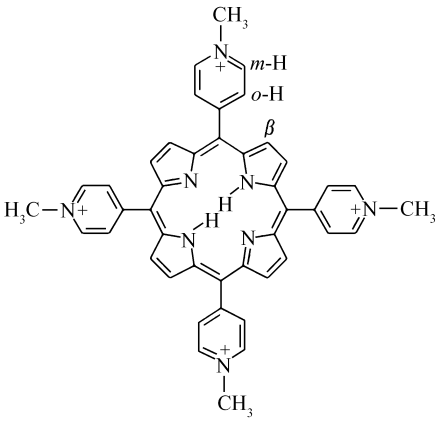
1　卟啉分子识别

1.1　卟啉对 DNA 的识别

从 1979 年 Fiel 等[1]证实水溶性四-(4-甲基吡啶基)卟啉及其金属衍生物能嵌入 DNA 的碱基以后,人们开始以水溶性卟啉为模型化合物,利用物理和化学手段研究它们与 DNA 或 RNA 的相互作用。研究发现,在适当条件下,金属卟啉可形成具有氧化活性的 Fe═O 中间体,或通过分子内氢键,甚至其它非共价键的方式与 DNA 结合,这对 DNA 定位断裂、癌症的基因治疗、大片段基因的分子识别和基因免疫印迹分析等均具有重要意义[2-3]。DNA 和有机化合物之间相互作用的特征,对进一步洞悉分子识别的机制相当重要[4-6]。光学研究[4]表明,TMPyP(5,10,15,20-四(*N*-甲基吡啶酮-4-烃基)-21*H*,23*H*-卟啉,Scheme 1)与自身互补双链 DNA 的 d(GCTTAAGC)$_2$的 TTAA 区域结合,结合常数为 2.5×10^6 L/mol,化学计量比为 1∶1。通过 Soret 带红移(422 ~ 440 nm)和同时产生的高的减色效应(约 50%)表明了卟啉 TMPyP 的∏-体系与 d(GCTTAAGC)$_2$的相互作用。分子间核欧沃豪斯(NOE)效应连接性观察进一步证实 TMPyP 与 d(GCTTAAGC)$_2$富含 AT 区域大沟处的分子结合模型。这种分子识别机制与药物设计高度相关。

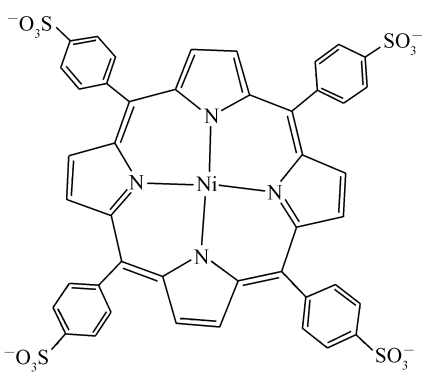
有报道[7]称 NiTPPS(一种带有 4 个阴离子的镍(Ⅱ)中位-四(4-磺酸基苯基)卟啉,Scheme 2)能对 Z-DNA 识别检测。用聚(dG-dC)$_2$作为右手螺旋的 B-DNA 转换成左手螺旋的 Z-DNA 的可调节骨架,把精胺作为诱导剂诱导 Z-DNA 构象的形成。圆二色谱(CD)检测发现,当右旋 B-结构存在时,约 400 nm 处观察不到诱导循环二向色性(ICD)的信号;而左旋 Z-结构存在时,出现了一个强的负激发偶联的 CD

2010-10-06 收稿,2010-12-29 修回
国家自然科学基金(30770568,30070569)资助项目,重庆市科委攻关项目(2008AC7037),重庆大学研究生创新团队(200909B1008),重庆大学研究生科技创新基金(201005B1A0010337)资助项目,国家大学生创新基金(CQUCX-G-2007)资助项目
通讯联系人:侯长军,教授;Tel:023-65112673;Fax:023-65102507;E-mail:houcj@cqu.edu.cn;研究方向:生物材料、生化传感器等



Scheme 1 Molecular structure of TMPyP[4]

信号,且 Z-DNA 存在时 ICD 的强度随着 NiTPPS 的浓度增加而增强。共振光散射(RLS)研究表明,B-到 Z-的转换导致了鸟嘌呤的 N7 位的暴露,提供了 Z-DNA 和 NiTPPS 的中心 Ni(Ⅱ)之间的轴向配位作用,并且增加了结合的稳定性。约 300 nm 下的 CD 特征也不影响验证 Z 型构像的存在。此方法十分成功的实现了对 Z-DNA 的识别检测。



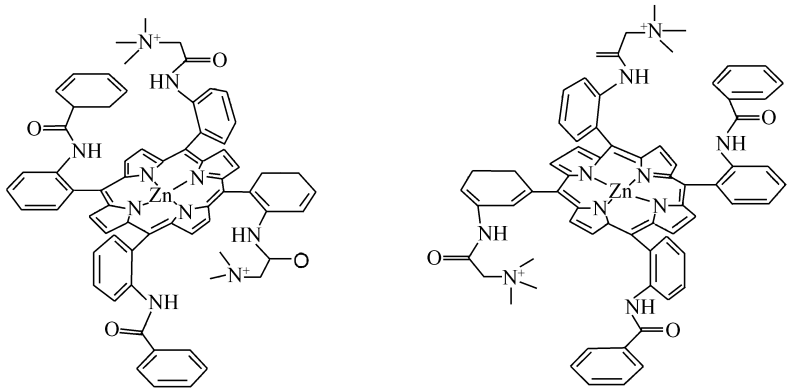
Scheme 2 Molecular structure of NiTPPS[7]

随着基因组计划的发展,灵敏而准确的 DNA 浓度测定对诸如基因定位、分子克隆、自动操作 DNA 序列和电泳分析法的生物应用是非常重要的。尽管现在对卟啉与 DNA 的作用机理还不是十分清楚,探针技术还不完善,仍需进一步的研究,但是前景巨大。并且由于卟啉具有抗病毒(包括 HIV-1)和抗癌活性,以及它对 DNA 分子具有的识别功能,它与生物大分子作用可用于作为研究复杂生理过程的良好模型,人们研究它的兴趣正日渐浓厚。

1.2 卟啉对氨基酸的识别

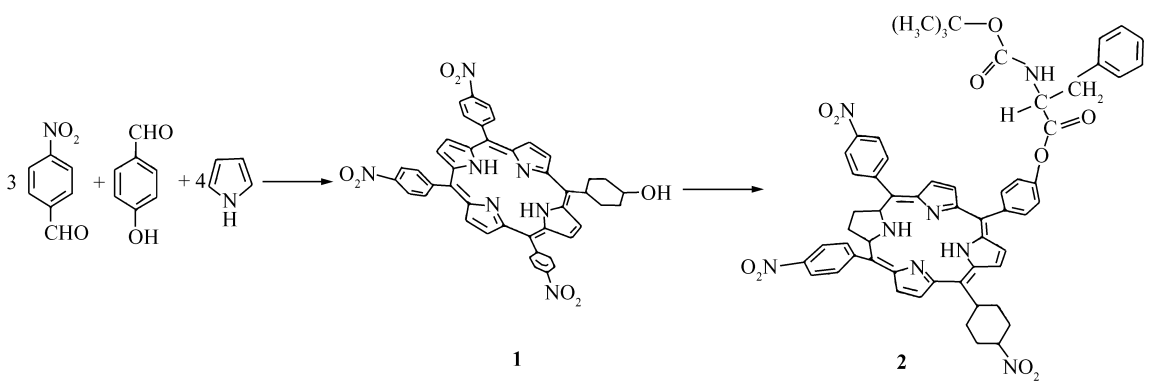
氨基酸是组成蛋白质的基本单位,对氨基酸及其衍生物的分子识别是蛋白质合成的关键步骤。有研究[8]通过水溶性锌卟啉((TPP)·Zn)与一系列氨基酸及多肽结合的平衡常数,得出结论:水溶液中的手性识别主要是通过弱的相互作用(配位效应、库仑效应和空间立体效应)来实现的。热力学函数熵与焓的研究表明,水存在的环境中它们作用焓变为 1.6 kJ/mol,这说明在水中锌卟啉对氨基酸的识别是焓驱动的经典相互作用而非熵驱动效应。结合常数显然证明了锌卟啉对氨基酸类和二肽类的手性选择性识别。另有报道[9-11]通过紫外-可见光谱滴定法,进一步对手性锌卟啉配合物(Zn(*L*-BocTyr)TAPP 和 *p*-(*L*-Leu)C_2O-TPPZn)分子识别行为进行了研究。实验表明,分子识别过程中,缔合常数顺序均为 *D* 型略大于 *L* 型,且以 K(PheOMe) > K(AIaOMe) > K(ValOMe) > K(LeuOMe)、K($PheOCH_3$) > K($LeuOCH_3$) > K($ValOCH_3$) > K($AlaOCH_3$)的顺序依次减小。圆二色光谱(CD)研究的手性分子识别过程表明,当不同客体分子配位于主体后则产生作用程度不同的手性环境。采用模拟退火的方法理论计算发现,在主体与客体之间存在着 π-π^* 堆积弱相互作用。此种分子复合物可以提高主体分子的识别效率。Scheme 3

为水溶性锌卟啉的 2 个手性对映体结构式。



Scheme 3　Molecular structures of chiral zinc porphyrin[11]

本课题组[12]利用四苯基卟啉 meso 位的可调性,设计并合成一种新型不对称卟啉(Scheme 4),通过酯键连接叔丁氧羰基(BOC)保护的 *L*-苯丙氨酸(*L*-BOC-Phen-OH)而使卟啉具有手性识别的能力,通过紫外-可见光谱滴定法和圆二色光谱法,研究了该手性卟啉对 *L*-丙氨酸甲酯和 *D*-丙氨酸甲酯分子识别能力的不同。



Scheme 4　Synthetic route of tailed chiral amino acid porphyrin[12]

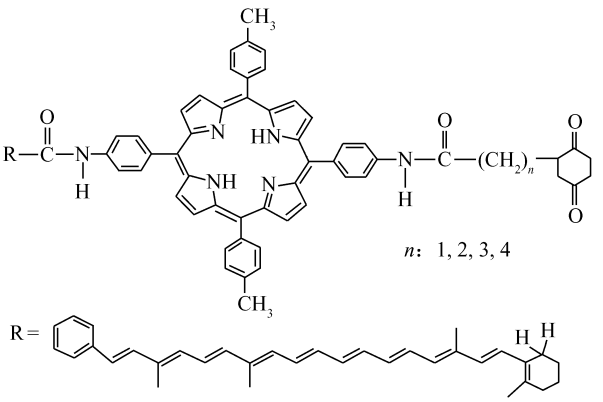
实验数据表明,随着氨基酸浓度增加,在 Soret 带 425 nm 处紫外-可见吸光度逐渐降低,而在 465 nm 处出现一个新峰的吸光度逐渐增强,并于 440 nm 处出现两峰交叉点,表明主客体之间是按 1∶1 的比例进行配位。通过计算卟啉与 *D* 型及 *L* 型丙氨酸酯的配位常数(分别是 K_D = 9 526 和 K_L = 3 834)可见,*D* 型氨基酸酯的配位常数比它的光学异构体大,表明 *D* 型异构体分子能较好地与主体卟啉结合,而 *L* 型异构体由于主客体之间的空间排斥而不能很好地结合。所以该手性卟啉对 *D* 型氨基酸甲酯的识别能力较强。虽然目前只研究了该主体对 *D* 型氨基酸的成功识别,但能预见,若将卟啉复合物结构中分子间烃基长度进行调整,就可以有效识别 *L* 型氨基酸等。

这些实验结果有利于加深人们对生物分子对映选择性识别的认识,对进一步从理论上阐述生命过程的化学本质和生物传感器应用方面均具有一定的参考意义,在生物大分子构型识别(蛋白质等)中有着潜在的应用前景。由于天然卟啉是脂溶性的,而水溶性卟啉的合成及卟啉在水溶液相互手性识别功能的相关报道甚少,因此对水溶性卟啉合成及功能性质的研究仍是值得探索的。而蛋白质分析一直是生命科学中的重要课题。蛋白质的定量测定是研究蛋白质的基础,对蛋白质结构和功能研究、人体健康研究、疾病诊断以及药物、食品及临床分析中具有重要的意义。因此发展准确、稳定、灵敏度高和保持其活性的蛋白质检测方法是当前蛋白质组学中的一个研究方向。

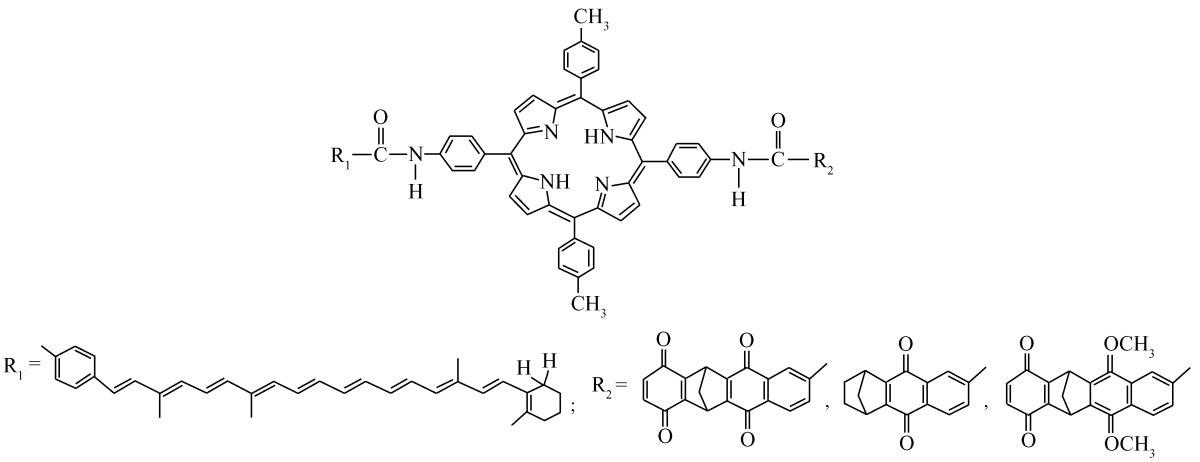
1.3　卟啉对醌类的识别

醌类衍生物在绿色植物光合作用中心的电子转移过程中扮演重要角色。现已制备出许多共价键连接的卟啉-醌类多元化合物体系,这些多元化合物的设计和合成均是想获得较稳定的电荷分离态和高量

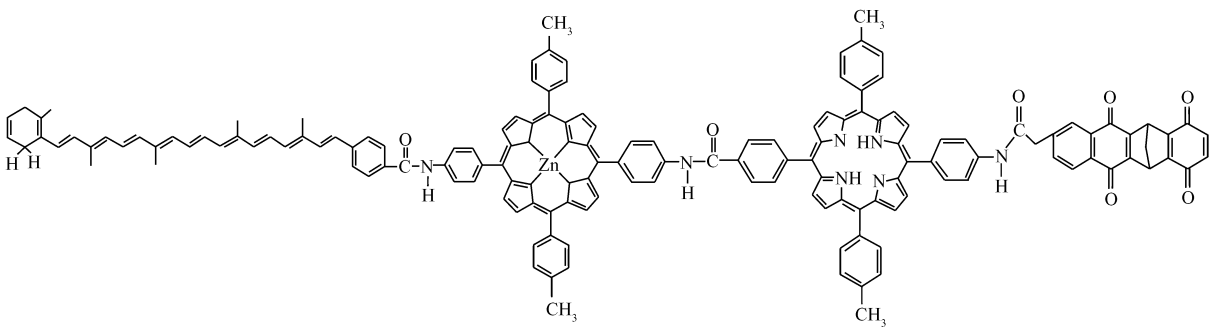
子效率,如:从最初简单的二元化合物卟啉-醌,到合成胡萝卜素-卟啉-醌三元化合物(Scheme 5)、胡萝卜素-卟啉-萘醌-苯醌四元化合物(Scheme 6)和胡萝卜素-卟啉锌-卟啉-萘醌-苯醌五元化合物(Scheme 7)[13-14],使得电荷分离态的寿命从最初的几百皮秒逐渐延长至55 μs,量子效率从20%左右提高到了83%,使利用这些稳定的电荷分离态的氧化和还原电势来探索和控制其它物理和化学过程成为可能。



Scheme 5 Molecular structures of carotene-porphyrin-quinone triad[14]



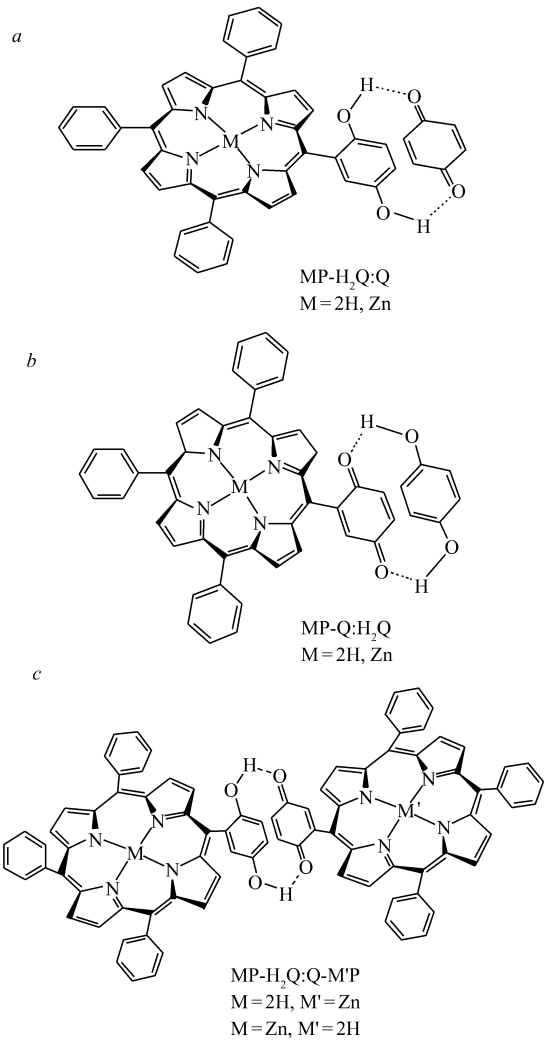
Scheme 6 Molecular structures of carotene-porphyrin-quinone-quinone tetrad[14]



Scheme 7 Molecular structure of carotene-Zn porphyrin-porphyrin-naphthoquinone-benzoquinone pentad[14]

利用卟啉环芳香取代基上酚基的二重和四重氢键作用也可进行醌类分子的识别。卟啉对醌分子具有特殊的结合效果,理论上[15]用DFT前沿轨道计算预测卟啉对醌、氢醌以及醌氢醌自组装超分子复合物(Scheme 8)的共价连接作用。通过B3LYP/3-21G和PBEPBE/6-31G对HOMO和LUMO的计算优化了探测卟啉或者醌中心位点氧化反应电子转移位点的基态结构,并把计算预测结果与实验测得的电子转移位点进行比较,研究显示实验结果与计算预测相符。实验结果反映了醌氢醌超分子的这种优化结

构是由醌-氢醌整体以 0.31 nm 平面间距相互叠加而成的。O—H—O 距离的计算也证明有氢键存在。研究表明,DFT 前沿轨道计算预测可为卟啉对醌类物质的分子识别机理研究奠定基础。



Scheme 8　Molecular structures of self-assembled supramolecular complexes of porphyrin-quinhydrone[15]

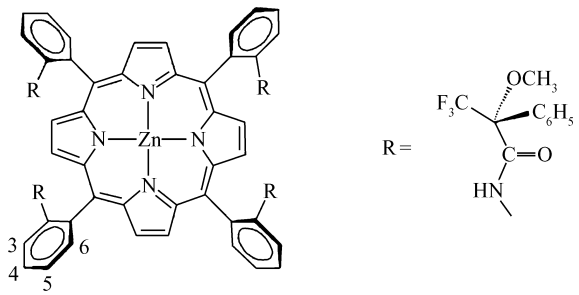
以上报道阐明了醌-卟啉复合物能有效的通过光诱导卟啉而接受电子。卟啉对醌的识别功能研究,一方面有助于更深入地理解自然界中生物光合作用及呼吸链中的电子转移;另一方面也为关注和从事卟啉光电器件研究的科研工作者改进和创新卟啉生物传感器提供参考。

1.4　卟啉对胺类的识别

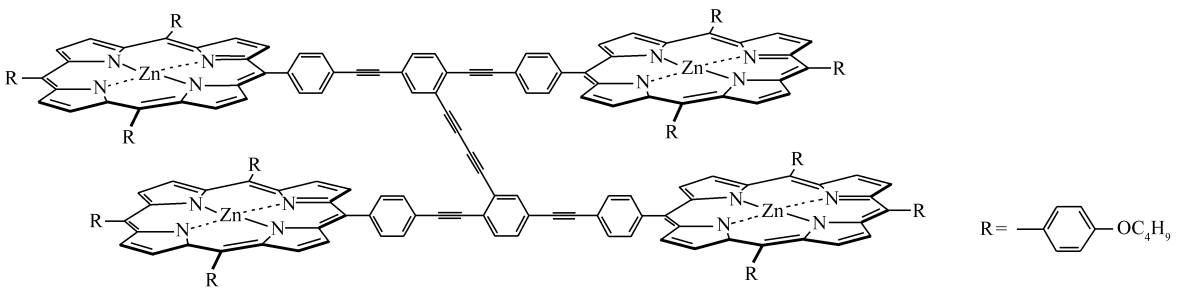
锌卟啉复合物对胺分子具有很好的亲和力[16-17]。Inamo 等[17]报道了手性 Zn(Ⅱ)卟啉复合物(Scheme 9)对胺进行分子识别。研究了具有旋光性的栅栏型 Zn(Ⅱ)卟啉复合物与手性胺的反应平衡。在二氯甲烷中,通过分光光度滴定观察到胺与化合物 $\alpha,\beta,\alpha,\beta$-同分异构体配合形成 1-(1-萘基)乙胺的手性识别,识别结合常数为 $K_S/K_R=2.4$。

Kubo 等[18]新设计和合成了一种卟啉四聚体(Scheme 10)。用此卟啉四聚体构造了一种新的同位变构效应客体配合系统。卟啉四聚体具有二炔基旋转轴,在客体配合中起信息传递作用。在氯仿中,卟啉四聚体可配合二齿螯合物胺,如 1,3-双(4-派啶基)丙烷(DPP),以变构效应方式生成 Hill 系数为 1.9 的卟啉四聚体与二胺(摩尔比为 1:2)的复合物从而实现对二胺的识别。

Macagnano 等[19]利用卟啉石英晶体微天平传感器,通过用 BET 等温线建模并与实验数据对比,研究了固态丁氧苯锌卟啉和庚氧苯锌卟啉及 2 种卟啉的不同膜厚对胺类(如丁胺和三乙胺)、碳氢化合物



Scheme 9 Molecular structure of chiral Zn(Ⅱ) porphyrin complex[17]



Scheme 10 Molecular structure of a porphyrin tetramer[18]

(如苯、甲苯和环戊烷)等挥发性有机化合物(VOC_S)的检测。BET 模型里的半饱和浓度参数(c_1)描述了卟啉传感膜与被测气体分子间的亲和力,即 c_1 越小,分子间亲和力越强,且实验结果进一步说明被测气体分子是通过与金属卟啉的中心金属核发生配位作用进行结合。用化学当量因子 n(即每个结合位点吸附分子数)表示被测气体分子与卟啉传感膜的结合形态:$n<1$ 时,被吸附分子与传感膜表面是平行排列,如苯; 而 $n>1$ 时,被吸附分子与传感膜表面是垂直排列,如胺类、有机酸和甲苯。这样的排列方式使得这些化合物分子可以同时结合到相同的金属卟啉分子上。通过控制卟啉的 2 种膜厚(30 和 60 nm)对传感器的响应,研究了传感器的灵敏度。实验结果表明卟啉传感膜膜厚增加 2 倍,则灵敏度也增加 2 倍,其中对丁胺和乙酸的灵敏度最高,表明 2 种卟啉不同长度的功能化碳链上含氧位点的氢键的重要性。研究结果得出基于 BET 等温线的数学模型与实验数据相符,此传感器成功实现了对胺类等 VOCs 的识别检测。

目前一些重大疾病(如肺癌等)的早期诊断是临床上一直未能解决的一大难题。现有传感器的传感材料,特别是金属氧化物材料,其基本原理仍然是非特异性作用(分子间吸附或范德华力),针对重大疾病患者呼出的 VOCs 标志物,其敏感性和重现性不理想,传感材料与 VOCs 标志物间作用的相关传感机制不明确,因此,为揭示与 VOCs 相关的重大疾病分子机制,开展基于 VOCs 分子识别的传感材料与新方法研究成为该领域的热点。随着薄膜技术的不断发展,卟啉传感薄膜的化学组成及物理结构对传感器的灵敏度有显著影响,卟啉光学传感器的敏感膜制备工艺已成为提高灵敏度的另一途径。

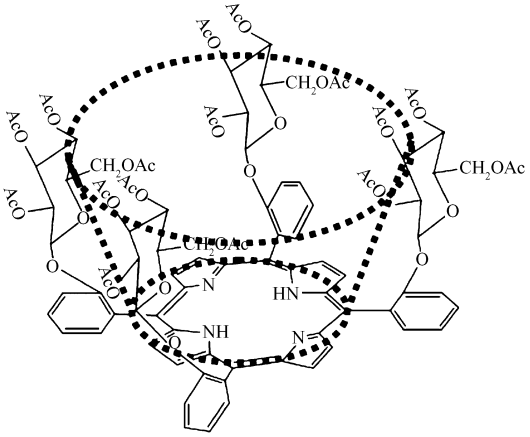
1.5 卟啉对其它分子的识别

除了卟啉对以上生物分子的研究之外,卟啉对其它分子的识别研究也取得很大的进展,并且依据卟啉对不同分子的特性设计了生物传感器,获得了丰硕的成果。

Kirby 等[20]通过脒基-羧酸盐键形成卟啉供体-受体复合物。脒基卟啉通过脒基-羧酸盐键与羧酸作用实现对羧酸分子识别。此系统提供了一种新的质子配对电子传递(PCET)的探针机理,其活性部位是二氢叶酸还原酶。Podbielska 等[21]研究了将卟啉掺杂在 SOL-GEL 中,制成光纤探针,可以检测不同环境中不同 pH 值的液体或气体中的锌离子浓度。另有研究[22]发明了一种利用铜卟啉有机溶液制成的预防哮喘的一氧化氮传感器,检测 NO 的浓度范围为 $1.6\times10^{-9}\sim200\times10^{-9}$。该传感器具有灵敏度高、专一性强和可重复使用等优点。

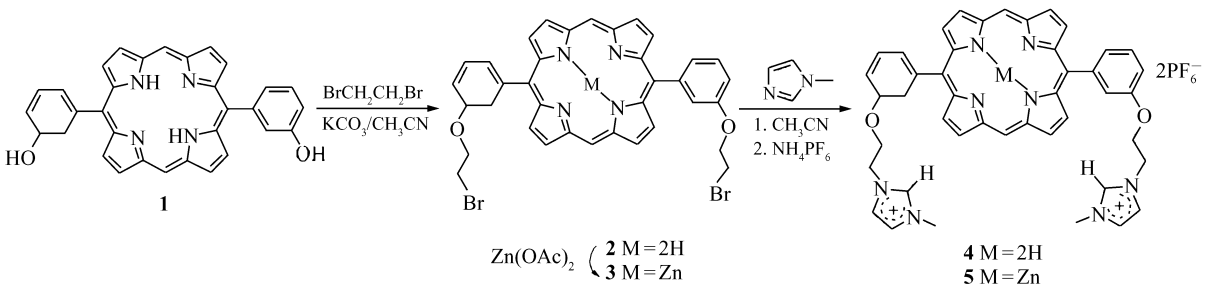
Gong 等[23]对糖基化的金属卟啉识别左旋咪唑的荧光传感器进行了研究。由于中心原子抑制电子

转移使固定化的糖基化金属卟啉(Scheme 11)表现出很微弱的荧光。当有干扰物存在的条件下,糖基化金属卟啉对左旋咪唑表现出很好的选择性和稳定性。



Scheme 11　Molecular structure of glycosylated metalloporphyrin[23]

有研究[24-25]通过构造分子电子转移系统使锌卟啉受体的双芳香尿素侧链对双吡啶氯化物进行分子识别。谢朝阳等[26]设计合成了以卟啉为分子"探针"的咪唑修饰的卟啉化合物(Scheme 12),通过核磁共振氢谱、紫外-可见光谱及荧光发射光谱的研究结果表明,卟啉化合物通过卟啉环中心的锌及 2 个咪唑环上的活性氢与卤素离子形成 1∶1 的三点键合超分子配合物,并能选择性识别氟离子和氯离子。通过对卟啉化合物在 411 nm 处吸光度变化值随氟离子或氯离子浓度增大的变化图进行非线性拟合,求出它们的键合常数 K_{abs} 值及 R^2 值[分别为 F^-:(5.95 ± 0.67) × 10^4 L/mol,0.997;Cl^-:(7.17 ± 0.19) × 10^4 L/mol,R^2:0.999]。



Scheme 12　Synthetic route of imidazolium branched zinc porphyrin[26]

2　展　望

以上通过大量实验结果揭示了利用卟啉的特殊性能发挥卟啉对有机和生物等分子识别的功能,为卟啉对 DNA、氨基酸、醌和胺等生命物质分子识别功能的研究在理论和实验方面奠定了基础。大量实验验证了卟啉类物质作为传感材料在理论与技术方面已趋成熟,为建立卟啉类物质作为传感器敏感材料的光电子性能与分子识别功能关系,揭示其传感机制奠定了坚实基础。而研究卟啉类物质对生命物质的识别方法多种多样,从成熟的核磁共振、吸收光谱及圆二色谱等,到数学建模、分子力学及分子动力学计算、量子化学计算等,实现了实验研究结果与分子识别模拟预测较好地结合,推动了识别研究的快速进展。但仍有许多难题亟待解决,如在真实的生物体环境中卟啉对生命分子的实际识别反应过程还不十分清楚。卟啉生物传感器在生物、医学、医疗及生化工业领域的实际应用,如设计和创造性能更优越的传感器,使生物传感器小型化、家用化,开发出更方便、及时和准确的生物传感器方面还需取得重大突破。结合多种科研方法,伴随多交叉学科和新实验领域的发展,卟啉类物质对生物分子的识别反应将成为未来卟啉研究的一个重要方向,并将为卟啉生物传感器的发展开创更广阔的前景。

参 考 文 献

[1] Fiel R J, Howard J C, Mark E H, *et al*. Interaction of DNA with a Porphyrin Ligand: Evidence for Intercalation[J]. *Nucl Acids Res*, 1979, **6**(9): 3093-3118.

[2] Meunier B. Metalloporphyrins as Versatile Catalysts for Oxidation Reactions and Oxidative DNA Cleavage[J]. *Chem Rev*, 1992, **92**(6): 1411-1456.

[3] Armitage B. Photocleavage of Nucleic Acids[J]. *Chem Rev*, 1998, **98**(3): 1171-1200.

[4] Ohyama T, Mita H, Yamamoto Y. Binding of 5, 10, 15, 20-Tetrakis(*N*-methylpyridinium-4-yl)-21*H*, 23*H*-porphyrin to an AT-Rich Region of a Duplex DNA[J]. *Biophys Chem*, 2005, **11**(3): 53-59.

[5] Craver E, McCrate A, Nielsen M, *et al*. Tris-Ruthenium (Ⅱ)/Copper (Ⅱ) Multimetallic Porphyrin: Synthesis, Characterization, DNA Binding and Supercoiled DNA Photocleavage Studies[J]. *Inorg Chim Acta*, 2010, **363**(2): 453-456.

[6] ZHU Longyi, SUN Yu, WANG Qian, *et al*. Progress in Binding Affinities of Metal Porphyrins to Heterocycles and DNA[J]. *Chinese J Org Chem*, 2009, **29**(11): 1700-1707. (in Chinese)
朱隆懿, 孙羽, 王倩, 等. 金属卟啉对杂环及 DNA 分子识别的研究进展[J]. 有机化学, 2009, **29**(11): 1700-1707.

[7] D′Urso A, Mammana A, Balaz M, *et al*. Interactions of a Tetraanionic Porphyrin with DNA: from a Z-DNA Sensor to a Versatile Supramolecular Device[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(6): 2046-2047.

[8] Imai H, Munakata H, Uemori Y, *et al*. Chiral Recognition of Amino Acids and Dipeptides by a Water-Soluble Zinc Porphyrin[J]. *Inorg Chem*, 2004, **43**(4): 1211-1213.

[9] WANG Shujun, RUAN Wenjuan, LUO Daibing, *et al*. Study on Molecular Recognition of Amino Acid Esters by Novel Tetraphenylporphinatozinc Complex Modified with Chiral Tyrosine[J]. *Acta Chim Sin*, 2004, **62**(21): 2165-2170 (in Chinese).
王树军, 阮文娟, 罗代兵, 等. 新型手性酪氨酸修饰的锌卟啉对氨基酸酯的分子识别研究[J]. 化学学报, 2004, **62**(21): 2165-2170.

[10] WANG Shujun, ZANG Na, RUAN Wenjuan, *et al*. Molecular Recognition of Chiral Zinc Porphyrin with Amino Acid Ester Derivatives[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2008, **24**(3): 507-512 (in Chinese).
王树军, 臧娜, 阮文娟, 等. 手性锌卟啉与氨基酸酯的分子识别性能[J]. 物理化学学报, 2008, **24**(3): 507-512.

[11] WANG Shujun, PENG Yuling. The Function of Chiral Metalloporphyrin Complex[J]. *Prog Chem*, 2009, **21**(7/8): 1515-1522 (in Chinese).
王树军, 彭玉苓. 手性金属卟啉配合物的性能研究[J]. 化学进展, 2009, **21**(7/8): 1515-1522.

[12] FA Huanbao, YIN Wei, ZHENG Wenqi, *et al*. Synthesis and Recognition of a New Chiral Porphyrin[J]. *J Jilin Univ* (Sci Edn), 2008, **46**(4): 761-764.
法焕宝, 尹伟, 郑文琦, 等. 新型手性卟啉的制备与识别[J]. 吉林大学学报(理学版), 2008, **46**(4): 761-764.

[13] Moore T A, Gust D, Mathis P, *et al*. Photodriven Charge Separation in a Carotenoporphyrin-quinone Triad[J]. *Nature*, 1984, **307**(5952): 630-632.

[14] YANG Xinguo, SUN Jingzhi, WANG Mang, *et al*. Research Progress in Porphyrin and Its Derivatives as Organic Photoelectric Materials[J]. *J Funct Mater*, 2003, **34**(2): 113-117 (in Chinese).
杨新国, 孙景志, 汪茫, 等. 卟啉类光电功能材料的研究进展[J]. 功能材料, 2003, **34**(2): 113-117.

[15] Karr P A, Zandler M E, Beck M, *et al*. Predicting the Site of Electron Transfer Using DFT Frontier Orbitals: Studies on Porphyrin Attached Either to Quinone or Hydroquinone, and Quinhydrone Self-assembled Supramolecular Complexes[J]. *J Mol Struct*, 2006, **765**(1/3): 91-103.

[16] Hayashi T, Nonoguchi M, Aya T, *et al*. Molecular Recognition of α,ω-Diamines by Metalloporphyrin Dimer[J]. *Tetrahedron Lett*, 1997, **38**(9): 1603-1606.

[17] Inamo M, Yoneda I. Molecular Recognition of Amines by a Chiral Zn(Ⅱ) Porphyrin Complex[J]. *Inorg Chem Commun*, 1999, **2**(8): 331-333.

[18] Kubo Y, Ikeda M, Sugasaki A, *et al*. A Porphyrin Tetramer for a Positive Homotropic Allosteric Recognition System: Efficient Binding Information Transduction Through Butadiynyl Axis Rotation[J]. *Tetrahedron Lett*, 2001, **42**(42): 7435-7438.

[19] Macagnanoa A, Sgreccia E, Paolesse R, *et al*. Sorption and Condensation Phenomena of Volatile Compounds on Solid-state Metalloporphyrin Films[J]. *Sens Actuators B*, 2007, **124**(1): 260-268.

[20] Kirby J P, Dantzig N A, Chang C K, *et al*. Formation of Porphryn Donor-acceptor Complexes *via* an Amldiniumcarboxylate Salt Bridge[J]. *Tetrahedron Lett*, 1995, **36**(20): 3477-3480.

[21] Podbielska H, Ulatowska-Jarza A, Muller G, *et al*. Silica Sol-Gel Matrix Doped with Photolon Molecules for Sensing and Medical Therapy Purposes[J]. *Biomol Eng*, 2007, **24**(5): 425-443.

[22] Vilar M R, El-Beghdadi J, Debontridder F, *et al*. Development of Nitric Oxide Sensor for Asthma Attack Prevention[J]. *Mater Sci Eng C*, 2006, **26**(2/3): 253-259.

[23] GONG Fuchun, WU Daoxin, CAO Zhong, *et al*. A Fluorescence Enhancement-Based Sensor Using Glycosylated Metalloporphyrin as a Recognition Element for Levamisole Assay[J]. *Biosens Bioelectron*, 2006, **22**(3): 423-428.

[24] Shao Xuebin, Jiang Xikui, Zhu Shizheng, *et al*. Strapped Porphyrin Rosettes Based on the Melamine-cyanuric Acid Motif. Self-assembly and Supramolecular Recognition[J]. *Tetrahedron*, 2004, **60**(41): 9155-9162.

[25] Ezoe M, Yagi S, Nakazumi H, *et al*. Molecular Recognition of Viologen by Zinc Porphyrinic Receptors with Diarylurea Sidearms Toward Construction of a Supramolecular Electron Transfer System[J]. *Tetrahedron*, 2006, **62**(11): 2501-2510.

[26] XIE Zhaoyang, OUYANG Qin, ZHU Yizhou, *et al*. Synthesis of a Novel Bisimidazolium Branched Zinc Metalloporphyrin and Its Recognition for Halide Anion[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2009, **30**(7): 1332-1336(in Chinese).
谢朝阳,欧阳勤,朱义州,等. 咪唑修饰的卟啉化合物的合成及其对卤素离子的选择性识别[J]. 高等学校化学学报, 2009, **30**(7): 1332-1336.

Research Progress of Biomolecular Recognition Based on Porphyrins and Porphyrin Derivatives

HOU Changjun[a*], ZHANG Yuchan[a], HUANG Shun[a],
LIU Zhen[a], SHEN Caihong[b], ZHANG Suyi[b], HUO Danqun[a]
([a]*Key Laboratory of Biorheological Science and Technology of Ministry of Education, Bioengineering College, Chongqing University, Chongqing* 400044;
[b]*Luzhou Laojiao Co. Ltd, Luzhou*)

Abstract Porphyrins generally exist in the natural world and living things. They are the significant protoplasm. As the bulks of biomacromolecules, porphyrins and their derivates have the distinct quality for biomolecular recognition: molecular structure diversity, shape selectivity, good stability, high sensitivity and so on. The recent development on porphyrins' molecular recognition for DNA, amino acids, quinine, amine, *etc* is reviewed in this paper.

Keywords porphyrin, molecular recognition, biosensor, research progress