

以含氨基酸 1,3-桥联杯[4]芳烃为涂层的压电石英传感器对有机胺和有机醇的选择性识别研究

李园园^a 何锡文^{*, a, b} 张国柱^a 何家骥^{a, b} 程津培^{a, b}

(^a 南开大学化学系 天津 300071)

(^b 南开大学元素有机化学国家重点实验 天津 300071)

摘要 分别以三种新型含氨基酸 1,3-桥联杯[4]芳烃衍生物作为压电石英传感器的敏感涂层,测定了一系列相同浓度的有机胺和有机醇蒸气.三种敏感涂层均对正构胺和正构醇表现出明显高的响应值.烷基基支链越多,相应的频率变化就越小,说明涂层膜对气体分子的选择性识别主要是分析物的位阻效应、氢键及空腔疏水力共同作用的结果.含胱氨酸的 1,3-桥联杯[4]芳烃衍生物涂层对各种蒸气的响应值均高于另外两种涂层,桥联杯芳烃的构象和衍生桥环的大小及构成均对涂层识别胺和醇的异构体有重要影响.本文也研究了实验条件的优化.

关键词 含氨基酸 1,3-桥联杯[4]芳烃,压电传感器,选择性识别

Recognition of Organic Amines and Alcohols Using Quartz Crystal Microbalance Coated with Novel Amino Acid-bearing 1,3-Bridged Calix[4]arenes

LI, Yuan-Yuan^a HE, Xi-Wen^{*, a, b} ZHANG, Guo-Zhu^a HE, Jia-Qi^{a, b} CHENG, Jin-Pei^{a, b}

(^a Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(^b State Key Laboratory of Element-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Three kinds of novel amino acid-bearing macrocyclic 1,3-bridged calix[4]arenes are employed as piezoelectric quartz crystal sensor (PQC) coatings for detection of organic amines and alcohols in gas. The results of frequency changes corresponding to the mass of sorbed gas are compared. The frequency shift increases as the molecular weight of the organic vapor increases. The three coatings studied show preferential affinity for the amines and alcohols with normal structure. This is because that the linear alkyl chains have less steric hindrance and can be incorporated probably in the cavity of calix[4]arenes to form endo-calix complexes, or directly interact with the amino acid-bearing derivative cycle by hydrogen bonding. The more branched the structure of the alkyl groups is, the lower the responses are. The results show that the selective absorptions between the coatings and guest molecules are based on steric effect of the analytes, hydrogen bonding and hydrophobic force. The frequency responses of all the analytes on cystine-bearing calix[4]arenes are much greater than on the other two coatings, indicating that conformation of 1,3-bridged calix[4]arenes and the size and the property of the derivative cycles also have influence on the responses when the coatings adsorb isomers. The measuring concentration and temperature are optimized and 2.56×10^{-5} mol/L, 25 °C are selected respectively.

Keywords amino acid-bearing 1,3-bridged calix[4]arene, piezoelectric quartz crystal sensor, selective recognition

压电石英传感器 (Piezoelectric Quartz Crystal Sensor, PQC) 因制作简便、高灵敏度、易微型化等优点故可广泛应用于有

* E-mail: xiwenhe@nankai.edu.cn

Received April 14, 2003; revised and accepted September 16, 2003.

国家自然科学基金(Nos. 20175009, 20375017)、高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20020055002)、国家重点基础研究发展计划基金(No. G20000780)和天津市自然科学基金(No. 033603511)资助项目.

机气体检测、环境监测及化合物性质表征等方面^[1~3]. PQC 的敏感元件一般采用镀金或银的 AT 切型石英晶体. Guibault^[4]在 Sauerbrey 方程^[5]基础上提出对于 AT 切型石英晶体频移与在晶体表面均匀吸附的物质质量之间存在如下关系

$$F = -2.26 \times 10^6 F_0^2 m/A$$

式中 F_0 , A 分别为石英晶体谐振基频和参与晶振的面积,

F 及 F_0 单位相应为 Hz, MHz, m 及 A 单位为 g, cm². 从该式可以看出压电石英晶体是一种非常灵敏的质量检测器,其检测限达到 10^{-12} g^[6], 因此也称为石英晶体微天平 (Quartz Crystal Microbalance, QCM). 除了灵敏的信号转换和采集系统外,在分子识别中,探求兼具专一、灵敏、可逆的主体物质日益成为研究的重点. 杯芳烃 (Calixarene, CA[n], $n=4, 6, 8$) 是苯酚及其衍生物与甲醛经缩合反应而生成的一类低聚物,其杯芳烃空腔形状和大小可以人为控制,也可对杯芳烃上缘的苯环对位,下缘的酚羟基以及连接苯环单元的亚甲基进行各种选择性功能化,得到杯芳烃的酯、酮、酰胺、杯芳冠醚等不同的衍生物,获得多种具有高选择性的主体分子^[7~10],故杯芳烃被称为继冠醚、环糊精之后的第三代超分子化合物. 将杯芳烃及其衍生物作为 QCM 的敏感涂层进行分子识别在近几年也有不少报道^[11~13].

本文设计了三种新型含氨基酸 1,3-桥联杯[4]芳烃,因它们有多合的配位点,故有可能更适于提高识别的选择性. 将其作为压电传感器涂层,以单一压电晶体对系列有机胺和有机醇蒸气的吸附行为进行比对研究,说明了杯芳烃空腔、衍生环性质及大小对气相胺和醇吸附的影响. 本文的工作对今后主体分子的设计、结构与性能的关系作了有益的探讨.

1 实验部分

1.1 敏感涂层和分析物

用作选择性涂层的含氨基酸 1,3-桥联杯[4]芳烃衍生物的结构如图 1 所示,在对叔丁基-杯[4]芳烃的下沿,以桥联环基团名称的首字母的组合来表示化合物. 1,3 位羟基上修饰不同的氨基酸及低聚的乙二醇的桥联体. 化合物 PPG₃, PPG₄ 的合成步骤简单描述如下:二缩聚三乙二醇或三缩聚四乙二醇的两端羟基分别与苯丙氨酸羧基反应生成酯基;对羟基杯[4]芳烃下沿 1,3 位羟基分别乙酰氯化;然后两酰氯端分别与上述基团两氨基端反应,脱去氯化氢生成 1,3-桥联杯[4]芳烃. 化合物 PPC 的合成步骤简单描述如下:胱氨酸二甲酯的二氯化物的两氨基端分别与苯丙氨酸羧基端发生反应,生成三肽(苯丙氨酸-胱氨酸甲酯-苯丙氨酸);该三肽两氨基端再与上述乙酰氯化的杯[4]芳烃两酰氯端反应,生成 1,3-桥联杯[4]芳烃衍生物 PPC. 这三种新合成的化合物通过元素分析, ¹H NMR, AEF-MS 和薄层色谱验证其结构,有关它们的合成数据将另文发表.

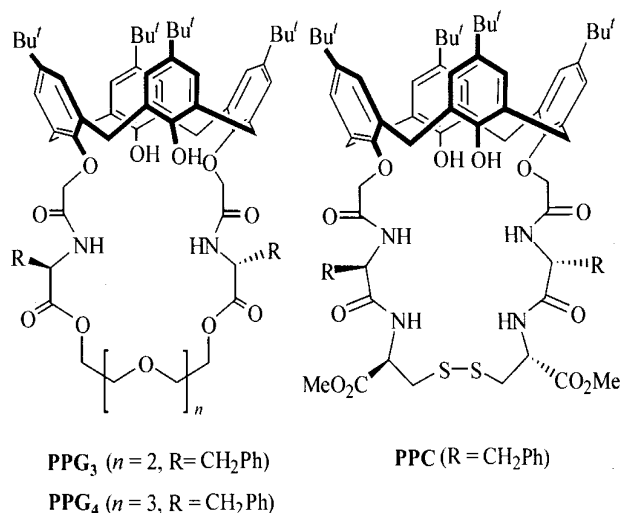


图 1 敏感涂层的化学结构

Figure 1 Chemical structures of sensing coatings

涂膜之前,石英晶体在超声波清洗器中振荡 1 min,用无水乙醇和二次蒸馏水依次冲洗数次;三种杯芳烃衍生物溶解在处理过的氯仿中,配成 1 mg/mL 的溶液;用微量注射器取几微升滴在晶体电极中心,溶液均匀扩散至整个电极表面,待溶液挥发完全,测定涂层引起的频移值. PPC, PPG₃, PPG₄ 涂层引起的频移值分别为:8180, 7980, 8120 Hz,涂膜量依次为: 1.182×10^{-5} , 1.153×10^{-5} , 1.173×10^{-5} g(根据 Sauerbrey 方程计算).

分析物有正丙胺,正丁胺,异丁胺,叔丁胺,二乙胺,正己胺,环己胺,正丙醇,异丙醇,正丁醇,正戊醇,异戊醇,叔戊醇,环戊醇,均为分析纯或化学纯试剂,使用前未进一步纯化.

1.2 实验设备与装置

9.31 MHz 的石英晶体(AT切)双面被银,晶体直径 12 mm,电极直径 6 mm(北京晨晶电子有限公司),自制的实验装置如图 2 所示. 涂杯芳烃衍生物的压电石英晶体置于自制的测定池,测定池置于循环恒温水浴,温度维持在 25 °C. 测定池由一个 500 mL 的四口瓶组成(有效测定池容积 640 mL),中间口放置传感器石英晶片,用同轴屏蔽线连在振荡器上. 四口瓶两侧口用于导入氮气和导出氮气,氮气在进入测定池前进行纯化,并导入恒温水浴进行热交换,使得氮气温度与测定池的温度尽可能一致. 四口瓶的第四口用于注射分析样品. 数据采集系统由本实验室自行设计,采集频率信号输入到计算机. 频率信号每隔 10 s 记录一次.

1.3 测量方法

分析物浓度定义为注入的待测有机溶剂相对于测定池有效测定容积的摩尔浓度. 相同浓度(2.56×10^{-5} mol/L)的有机溶剂通过微量注射器注入封闭的测定池,同时开始记录频率变化. 有机溶剂在测定池中挥发为蒸气,并在压电石英晶体的电极表面吸附,产生频率变化. 频率的响应值(F)为蒸气暴露时的稳定态平衡频率与暴露前初始频率之差. 每一次蒸气暴露后,用纯化氮气通入测定池(流速为 150 mL/

min),吹去残余的有机蒸气,频率值恢复到起始频率.关闭载气同时封闭测定池开始下一个样品的测定.

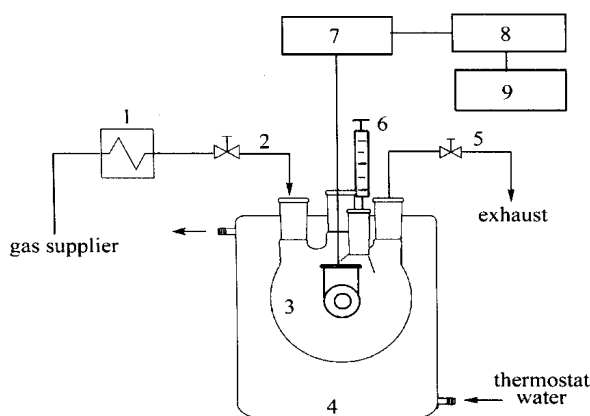


图2 压电传感器的实验装置

1—热交换器,2—进气阀,3—测定池,4—恒温水浴,5—排气阀,6—微量注射器,7—振荡器,8—数据采集系统,9—电脑

Figure 2 Schematic diagram of experimental set-up for QCM sensors

1, Heat exchanger; 2, inlet valve; 3, detecting chamber; 4, thermostat; 5, outlet valve; 6, micro-syringe; 7, oscillator; 8, frequency counter; 9, computer

2 结果与讨论

2.1 分析物结构与响应值的关系

图3是化合物PPC为涂层的QCM对有机胺蒸气的压电响应信号.从图中可以看到,随着有机胺分子量的增大,相应信号增大,如:正己胺>正丁胺>正丙胺.这与压电传感器是质量敏感传感器相符,若换算成吸附的摩尔数也是正己胺>

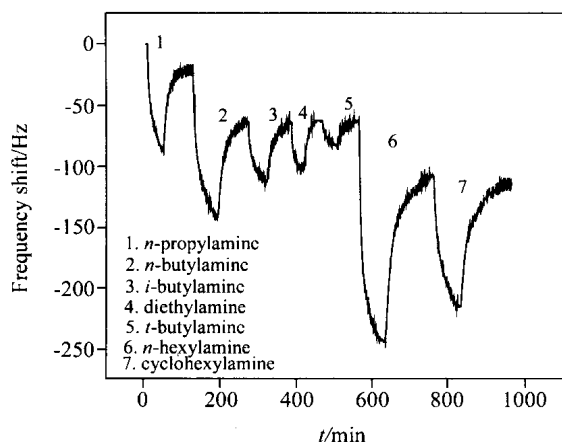


图3 PPC涂层的压电传感器对系列有机胺的蒸气的响应 (2.56×10^{-5} mol/L, 25 °C)

Figure 3 Responses of PPC-coated QCM sensor exposure to series of amines (2.56×10^{-5} mol/L, 25 °C)

正丁胺>正丙胺,暗示了范德华力在气相分子识别中起一定作用. Gutsche等^[14,15]曾报道对位烯丙基杯[4]芳烃与叔丁胺形成内包合物,形成过程被认为分两步:首先是质子转移过程,杯芳烃下沿酚羟基上质子转移到叔丁胺上;第二步是叔丁胺进入杯芳烃空腔形成内包含复合体.在此过程中,丁胺的碱性强弱起主要作用,同时有位阻效应.气相中由于烷基的推电子作用,叔丁胺的碱性强于正丁胺.而本实验结果显示叔丁胺的响应值最小,说明位阻效应在识别过程中起了主要作用.直链胺和直链醇分子位阻效应小,有可能充分接近涂杯芳烃上酚羟基,诱导产生氢键作用.所以正构胺在三种涂层压电传感器上吸附的可逆性较差,而对于有支链的胺,如异丁胺、叔丁胺、二乙胺,吸附则具有较好的可逆性.三种杯芳烃衍生物对有机醇蒸气的响应与对有机胺蒸气的响应一致.

2.2 分析物同分异构体与响应值的关系

分别以PPC, PPG₃, PPG₄为涂层的压电传感器对系列胺和醇的响应如图4和图5所示.对于胺和醇的同分异构体,即具有不同形状的客体分子,三种涂层物质的压电传感器的响应有很大区别:正丁胺>异丁胺>二乙胺>叔丁胺;正己胺>环己胺;正戊醇>异戊醇>环戊醇>叔戊醇.正丁胺和正戊醇在三种涂层上吸附产生的频移值远大于它们的同分异构体,因为线性的烷基链位阻效应小,有较好的柔韧性,有可能诱导杯芳烃下沿酚羟基上质子,产生氢键作用,或者与杯芳烃形成内包含复合体,同时存在氢键作用和烷基链端与空腔的疏水作用;或者直接从1,3-桥联杯芳烃下沿接近,而不形成内包合物.叔丁胺和叔戊醇在三种涂层上吸附的响应信号则要小得多,虽然气相中叔丁胺的碱性比正丁胺大,应该利于诱导酚羟基质子而形成内包合物,但是由于叔丁基的分子体积大,柔韧性低,并且受衍生桥环的影响杯芳烃空腔大小可能发生变化,几乎没有形成内包合物的可能.用作涂层的三种1,3-桥联杯[4]芳烃,其衍生桥环呈弱碱性,从空间位阻和电性两方面对酚羟基有一定的屏蔽作用,从而也影响叔丁胺在涂层上的响应.同时也是由于分子体积大,涂层单位面积上接触到的分子就相对减少,这些原因都会导致响应信号的降低.吴采樱等^[16]将杯[4]芳烃衍生物作为气相色谱固定相对芳烃位置异构体进行分离,说明分离机理是多种因素共同作用的结果,如偶极-偶极作用、氢键作用、CH₂作用、-作用以及杯芳烃下缘取代基与溶质分子的空间匹配程度等.这有别于Dickert等^[17]曾报道的:杯芳烃进行分子识别主要是由于主客体的包容性质.在本工作中,涂层杯芳烃对分析物异构体的区别响应亦是多种因素作用的结果.异丁胺和二乙胺的结构和性质介于正丁胺和叔丁胺之间,响应信号的大小也介于两者之间,而二乙胺的响应信号又稍小于异丁胺,是由于虽然异丁基有支链,表面上好像位阻效应比乙基略大,而实际上二乙胺分子并不是直线型,所以响应信号要略小.

2.3 传感器涂层结构与响应值的关系

从以上两个图中还可以看出,系列胺和系列醇在PPC涂层上吸附产生的频移值明显大于另外两种涂层.原因可能

是因为化合物 PPC 的杯芳烃衍生环中含有脒氨酸,脒氨酸上有类似硫醚的二硫键.其硫原子与压电石英晶片上的银电极表面有较强作用,使得在涂膜过程中,杯[4]芳烃的锥形疏水空腔朝上的趋势较之另两种涂层化合物要大的多,利于分析物充分接近和进入杯芳烃空腔.亦有可能化合物 PPG_3 和 PPG_4 杯芳烃本身羟基与衍生桥环上醚键作用,而引起底物性质和空腔大小的变化,对氢键作用和杯芳烃的包合作用都有减弱的影响,同时也增加了空间位阻.

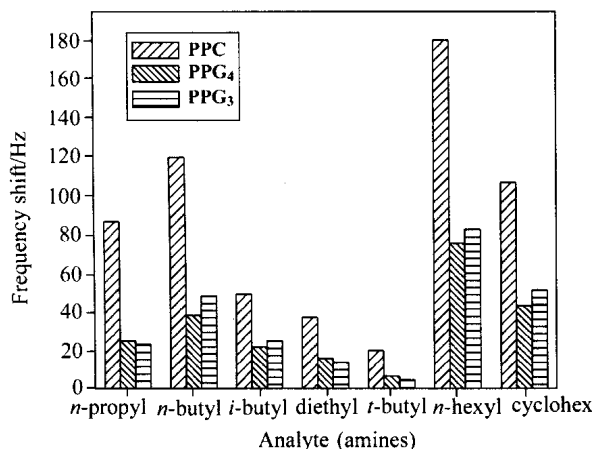


图4 PPC, PPG_3 , PPG_4 涂层的压电传感器对有机胺的响应值比较 ($2.56 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 25°C)

Figure 4 Bar graph comparison of the responses of organic amines on PPC, PPG_3 , PPG_4 -coated QCM sensors ($2.56 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 25°C)

n-propyl: *n*-propylamine, *n*-butyl: *n*-butylamine, *i*-butyl: *i*-butylamine, diethyl: diethylamine, *t*-butyl: *t*-butylamine, *n*-hexyl: *n*-hexylamine, cyclohex: cyclohexylamine

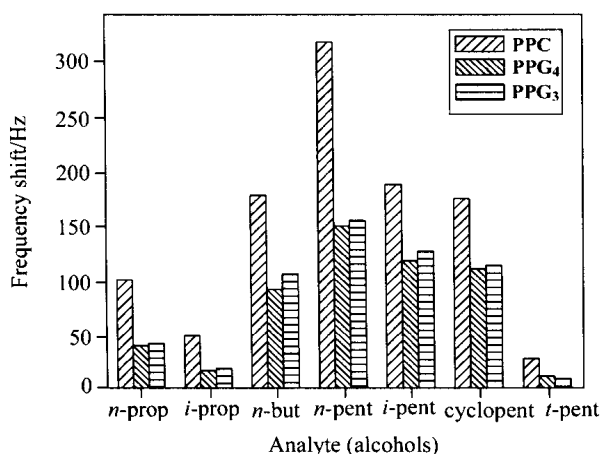


图5 PPC, PPG_3 , PPG_4 涂层的压电传感器对有机醇的响应值比较 ($2.56 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 25°C)

Figure 5 Bar graph comparison of the responses of organic alcohols on PPC, PPG_3 , PPG_4 -coated QCM sensors ($2.56 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 25°C)

n-prop: *n*-propanol, *i*-prop: *i*-propanol, *n*-but: *n*-butanol, *n*-pent: *n*-pentanol, *i*-pent: *i*-pentanol, cyclopent: cyclopentanol, *t*-pent: *t*-pentanol

为了进一步说明杯芳烃的衍生环大小和构成对分子吸附的影响,引入一个新的数量值即“区分系数”,它定义为:正构胺/醇的响应频移值与其同分异构体的响应频移值的比值.分析物测定区分系数的结果如表1所示.从正丁胺与其三个异构体的区分系数看,对涂层 PPG_3 的区分系数要大于对涂层 PPG_4 的,说明在区分同分异构体时, PPG_3 涂层的区分效果要好于 PPG_4 涂层.这可能是由于化合物 PPG_3 的衍生环比 PPG_4 的衍生环少一个乙二醇单元,使得支链胺更不容易产生氢键作用.而对于异构醇来说,除了正戊醇/叔戊醇的区分系数在两种涂层上区别较大外,其余的比值相差得不是很明显,这可能是由于含羟基的醇的柔韧性较之含氨基的胺客体分子要好,使得位阻效应的影响相对减小.比较正己胺/环己胺,正戊醇/环戊醇的区分系数时,它们对涂层 PPG_3 和 PPG_4 都相近,可以认为环己胺和环戊醇的分子都较大,杯芳烃衍生环大小的微小差别对它们的影响很小. Arduini 等^[18,19]的研究表明,只有主体分子构象比较刚性,才有利于形成包合物.对于化合物 PPC,可能正是由于分子构象较另外两种化合物稳定,所以使其主体分子的包含性能在三者中表现最强,但是对异构体的区分(如正丁胺/叔丁胺等比值)它却不是最大值.

表1 三种涂层的压电化学传感器对异构体的区分的比较

Table 1 Comparison of the differentiate coefficients for isomers

异构体	F_i / F_j		
	PPC	PPG_3	PPG_4
正丁胺/叔丁胺	5.95	5.43	9.60
正丁胺/异丁胺	2.43	1.73	1.92
正丁胺/二乙胺	3.22	2.38	3.43
正己胺/环己胺	1.69	1.74	1.61
正丙醇/异丙醇	2.04	2.35	2.21
正戊醇/叔戊醇	11.32	12.42	15.40
正戊醇/异戊醇	1.70	1.27	1.22
正戊醇/环戊醇	1.82	1.35	1.36

2.4 测定实验条件的优化

在设计测定分析物的体系时,考虑到传感器方面,要选择响应值最高的传感器涂层作为优选;考虑到分析物时,要选择灵敏度,又要兼顾选择性,还要考虑分析物与涂层反应的可逆性,以便重复使用.综合上述因素,选择 PPC 涂层的传感器,用来测定分析物异丁胺作为要研究的分析体系.这是由于 PPC 为涂层的传感器的对分析物的响应值最高,而异丁胺在涂层上的吸附又具有较好的可逆性,所以测定了异丁胺在化合物 PPC 涂层的压电传感器上作浓度的校准曲线.如图6所示,在较低浓度范围内,随着分析物浓度增大,频率响应值增大较快,随着分析物浓度进一步增大,响应值升高趋势减缓,吸附将逐渐达到饱和.为了研究不同分子结构的分析物在涂层上的吸附随温度变化的情况,取相同浓度 ($7.68 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) 的正丁胺、异丁胺、叔丁胺在 PPC 涂层的压电传感器上实验,结果如图7所示.在 21.5 到 41

范围内,随着温度升高频移值降低.当升温时分子运动加快,达到吸附平衡时吸附在涂层物质上的分析物分子减少,因为气相分子在涂层膜上吸附一般是放热过程.正丁胺在传感器上的响应值随温度升高而降低的趋势要比异丁胺和叔丁胺强,可能是由于氢键作用的存在使温度对正丁胺的吸附影响更大.由于随着分析物浓度的增大,吸附和脱附的过程都加长,所以综合考虑实验时间和响应值大小,选择分析物的浓度和温度分别为 2.56×10^{-5} mol/L 和 25 $^{\circ}$ C 条件下进行以上识别工作的研究.

为了说明测量精度,25 $^{\circ}$ C 下,分别以浓度为 2.56×10^{-5} mol/L 的正丁胺、异丁胺和叔丁胺在三种涂层压电传感器上做三次平行测试,频率响应值的相对标准偏差 RSD 在 5.9% ~ 9.4% 之间.以 PPC, PPG₃ 和 PPG₄ 为涂层的压电传感器的使用寿命均在 2 个月以上,多次使用后,膜增重依次为原来的 2.3%, 1.4%, 1.5%.

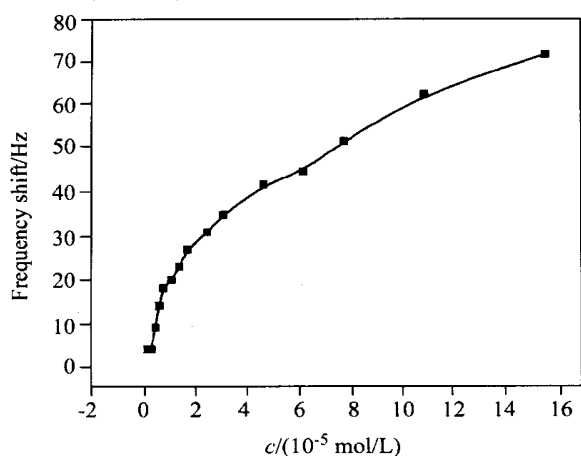


图 6 PPC 涂层的压电传感器对异丁胺的校准曲线 (25 $^{\circ}$ C)

Figure 6 Adsorption isotherm of PPC-coated QCM to *n*-butylamine (25 $^{\circ}$ C)

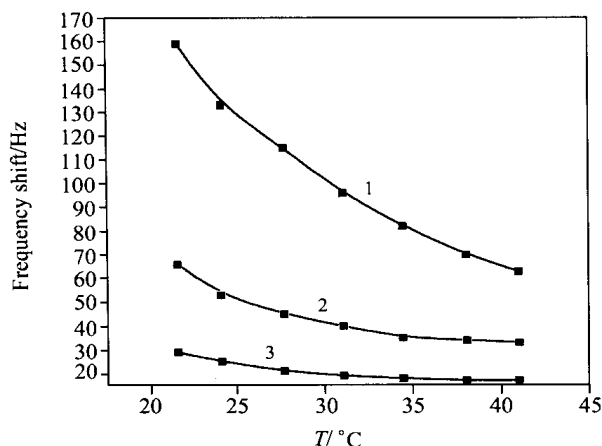


图 7 相同浓度 (7.68×10^{-5} mol/L) 正丁胺、异丁胺、叔丁胺在 PPC 涂层的压电传感器上的响应值随温度的变化

Figure 7 Responses dependent of temperature of butylamine isomers on PPC-coated QCM sensor (7.68×10^{-5} mol/L)

1, *n*-butylamine; 2, *i*-butylamine; 3, *t*-butylamine

3 结论

本文用压电化学传感器作为检测手段,以三种含氨基酸的 1,3-桥联杯[4]芳烃衍生物作为敏感涂层,测定了有机胺和有机醇蒸气.结果说明三种杯芳烃衍生物涂层在进行分子识别时,客体分子的分子构型不同产生的位阻效应起重要作用,它影响着氢键作用和杯芳烃空腔的疏水作用的产生;同时桥联杯芳烃的构象和衍生环的大小及构成也对分子吸附有重要和预期的影响,这些都对超分子主体分子构型的设计提供了一定的信息.这些基础工作为设计高选择性高灵敏度的主体分子作了准备.

References

- Xing, W.-L.; He, X.-W. *Talanta* **1997**, *44*, 959.
- Nabok, A. V.; Hassan, A. K.; Ray, A. K.; Travis, J.; Hofton, M.; Dalley, A. *IEEE Proc. Sci. Meas. Technol.* **2000**, *147*, 153.
- Tan, Y.-G.; Nie, L.-H.; Yao, S.-Z. *Analyst* **2001**, *126*, 664.
- Hlavay, J.; Guibault, G. *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1890.
- Sauerbrey, G. *Z. Physik.* **1959**, *155*, 206.
- King, W. H. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 1735.
- Ikeda, A.; Shinkai, S. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1731.
- Bohmer, V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713.
- Ikeda, A.; Shinkai, S. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1713.
- Dickert, F. L.; Hayden, O.; Zenkel, M. E. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1338.
- Wang, C.; Chen, F.; He, X.-W.; Kang, S.-Z.; You, C.-C.; Liu, Y. *Analyst* **2001**, *126*, 1716.
- Chen, L.-X.; Xu, H.; He, X.-W. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 1084 (in Chinese).
- (陈朗星, 徐华, 何锡文, 化学学报, **2002**, *60*, 1084.)
- Chen, L.-X.; He, X.-W.; Hu, X.-B.; Xu, H. *Analyst* **1999**, *124*, 1787.
- Gutsche, C. D.; Iqbal, M.; Alam, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4314.
- Bauer, L. J.; Gutsche, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6063.
- Su, X.-L.; Lai, X.-H.; Lin, L.; Han, H.-M.; Wu, C.-Y. *J. Instrum. Anal.* **2001**, *17*, 16 (in Chinese).
- (粟学刚, 来祥华, 林琳, 韩惠敏, 吴采樱, 分析测试学报, **2001**, *17*, 16.)
- Dickert, F. L.; Schuster, O. *Mikrochim. Acta* **1995**, *119*, 55.
- Arduini, A.; McGregor, W. M.; Paganuzzi, D.; Pochini, A.; Secchi, A.; Ugozzoli, F.; Ungaro, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1996**, *2*, 839.
- Hossain, M. A.; Schneider, H.-J. *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 1284.

(A0304145 SONG, J. P.; LING, J.)

Study on the Interaction of Lysozyme and Diethyl Flavon-7-yl Phosphate by ESFMS and Fluorescence Method

CHEN, Xiao-Lan; YU, Fei; QU, Ling-Bo; ZHAO, Yir-Fen

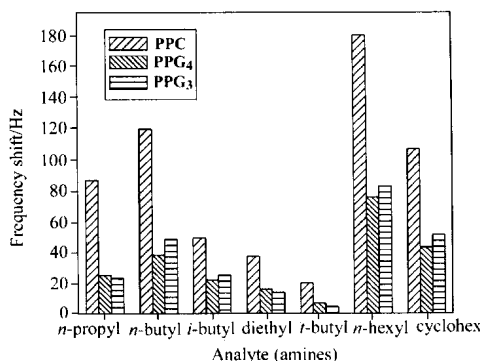
Acta Chimica Sinica **2004**, 62(2), 188

ESFMS and fluorescence methods were used to study the interactions between lysozyme and diethyl flavon-7-yl phosphate and 7-hydroxyflavone. The results showed that the phosphorylated flavonoid could form non-covalent complexes lysozyme and showed higher binding affinity with the protein than 7-hydroxyflavone did. The association constants of lysozyme and diethyl flavon-7-yl phosphate were determined from a double reciprocal Lineweaver-Burk plot. The binding constants were $k_{20} = 1.68 \times 10^4 \text{ L/mol}$ and $k_{37} = 1.06 \times 10^4 \text{ L/mol}$ respectively. Experiments demonstrated that the higher the temperature was, the lower the slopes of quenching curve of lysozyme was in presence of different amounts of diethyl flavon-7-yl phosphate. It was confirmed that the combination for diethyl flavon-7-yl phosphate with lysozyme was a single static quenching process. According to the Förster dipole-dipole energy transfer, the distance of the diethyl flavon-7-yl phosphate and tryptophane was measured. From thermodynamical coordination it could be judged that the binding power between diethyl flavon-7-yl phosphate and lysozyme was static electric power.

Recognition of Organic Amines and Alcohols Using Quartz Crystal Microbalance Coated with Novel Amino Acid-bearing 1,3-Bridged Calix[4]arenes

LI, Yuan-Yuan; HE, Xi-Wen; ZHANG, Guo-Zhu; HE, Jia-Qi; CHENG, Jir-Pei

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(2), 194



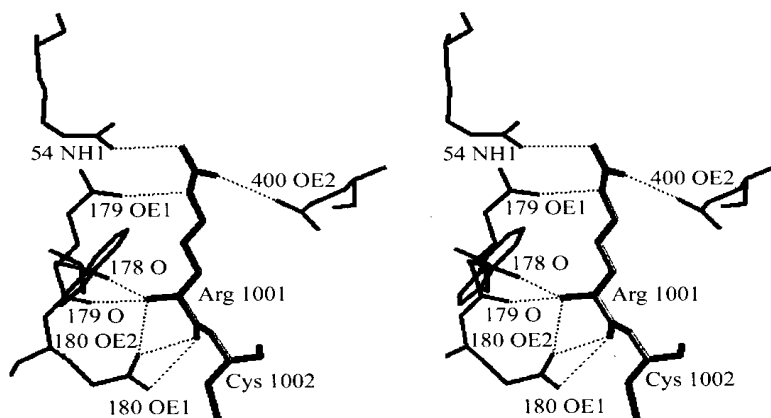
Three kinds of novel amino acid-bearing macrocyclic 1,3-bridged calix[4]arenes PPC, PPG₃, PPG₄ are employed as quartz crystal microbalance (QCM) sensor coatings for detection of organic amines and alcohols in gas. The three coatings studied show preferential affinity for the amines and alcohols with normal structure. The more branched the structure of the alkyl group is, the

lower the responses are. The results show that the selective absorptions between the coatings and guest molecules are based on steric effect of the analytes, hydrogen bonding and hydrophobic force.

Design and Synthesis of Glyco-replica Tripeptides Based on Molecular Modeling

SHAN, Li; XU, Jie-Cheng; XIA, Zong-Xiang; LI, Jia-Da; WANG, Ke-Yi

Acta Chimica Sinica **2004**, 62(2), 199



Based on the molecular dynamics simulation of the interactions between three glyco-replica peptides and glucoamylase, three tripeptides were designed and synthesized by liquid phase synthesis method, which are to be used to prepare the crystals of the complexes with glucoamylase or α -amylase.