文章编号:1000-7032(2018)08-1163-07

# 用于检测氨基葡萄糖的金属-有机大环化合物的 合成及光谱分析

吴红梅,郭 宇\*,曹建芳,陈强强,张志华

(辽宁工业大学化学与环境工程学院,辽宁锦州 121001)

**摘要:**以5-氨基异酞酸为初始原料,通过酯化、肼解和席夫碱等反应合成了双三齿配体 LD,并通过与锌离子(Zn<sup>2+</sup>)自组装构筑了金属(锌)-有机大环化合物 LD-Zn,利用紫外-可见光谱、核磁、电喷雾质谱等表征手段研究了 LD-Zn 对氨基葡萄糖的识别作用。核磁光谱和电喷雾质谱测试表明,氨基葡萄糖分子能够进入到大环 LD-Zn 内部,并且 LD-Zn 以1:1的比例包合了氨基葡萄糖分子。紫外-可见光谱表明,当向 LD-Zn 中加入氨基葡萄糖后,373 nm 处的吸收峰强度增加,269 nm 和 303 nm 处的吸收峰强度降低,平衡常数 K 达到 4.19×10<sup>3</sup> L/mol,最低检测限为 5.0×10<sup>-6</sup> mol/L。通过对比测试发现,LD-Zn 只对氨基葡萄糖有紫外光谱响应,而对葡萄糖和三乙胺无任何响应,说明氨基葡萄糖的结构与大环化合物 LD-Zn 的空腔更匹配,LD-Zn 对氨基葡萄糖的识别不是单纯羟基(氢键)或者氨基(碱性)引起的,而是由 LD-Zn 限域的空腔效应和氨基的氢键协同作用 实现了对氨基葡萄糖的识别。

**关 键 词:** 氨基葡萄糖; 大环化合物; 光谱分析; 检测 中图分类号: 0433.5 **文献标识码:** A **DOI**: 10.3788/fgxb20183908.1163

# Synthesis and Spectral Analysis of Metal-organic Macrocyclic Compound for Detection of Glucosamine

WU Hong-mei, GUO Yu<sup>\*</sup>, CAO Jian-fang, CHEN Qiang-qiang, ZHANG Zhi-hua (School of Chemical and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China) \* Corresponding Author, E-mail; guoyulnut@163.com

Abstract: Double-tridentate ligand LD was synthesized by 5-aminophthalic acid through esterification, hydrazinolysis and Schiff's base reactions. Then, a novel metal-organic macrocyclic LD-Zn was built by the assembly of LD and zinc ions for the recognition of glucosamine. The detection mechanism of glucosamine with LD-Zn was studied by UV-Vis, <sup>1</sup>H NMR and ESI-MS. The results of <sup>1</sup>H NMR and ESI-MS indicate that the glucosamine molecules could enter the LD-Zn. Moreover, 1:1 stoichiometric host-guest complexation between glucosamine and LD-Zn was formed. UV-Vis spectra show that the intensity of the absorption peak at 373 nm increased significantly after addition of glucosamine into LD-Zn. However, the absorption intensity at 269 nm and 303 nm decreases. The equilibrium constant K reaches 4. 19 × 10<sup>3</sup> L/mol, and the minimum detection limit is 5. 0 × 10<sup>-6</sup> mol/L. For comparison, the detection tests of glucose and triethylamine with LD-Zn were carried out. The UV-Vis spectra do not show any response when glucose and triethylamine are added to LD-Zn. These results indicate that the structure of glucosamine is more compatible with the cavity of the

基金项目:国家自然科学基金(21601075,21606118);辽宁省自然科学基金(2015020249);辽宁省高校基本科研项目(JZL201715403) 资助

Supported by National Natural Science Foundation of China (21601075,21606118); Natural Science Foundation of Liaoning Province (2015020249); Fundamental Research Funds for The Universities of Liaoning Province (JZL201715403)

收稿日期: 2018-01-24;修订日期: 2018-05-20

macrocycle LD-Zn compared to glucose and triethylamine. The recognition of glucosamine by using LD-Zn is not attributed to pure hydroxyl (hydrogen bonding) or amino (alkaline), it is mainly caused by the joint effect of confined cavity of LD-Zn molecular and hydrogen bonds of amino.

Key words: glucosamine; macrocyclic compound; spectral analysis; detection

# 1引言

氨基葡萄糖(Glu)又叫葡萄糖胺,是葡萄糖 的羟基被氨基取代的产物,却与葡萄糖有着不同 的生理活性。氨基葡萄糖是脂类糖基化反应和蛋 白质的前体、关节软骨的营养素,能够帮助维护和 修复软骨,促进软骨蛋白聚糖的合成和软骨细胞 的生长,对骨关节炎具有特殊的治疗作用。而且, 它具有抗衰老、抑菌、促进减肥、吸收体内的自由 基、调节内分泌等多种功能,在医药、保健品、化妆 品和食品等领域有着重要的应用<sup>[15]</sup>。因此,开 发能够高灵敏度、快速检测氨基葡萄糖的技术,将 对靶向性药物开发、新型食品和化妆品等产品添 加剂的合成具有重要的意义。

然而,由于糖类化合物体积大,而且每种糖类 结构间差别细微,仅通过羟基(--OH)或氨基(--NH<sub>2</sub>)活性基团来识别和区分不同糖类化合物具 有很大的难度[6-7]。大环(或笼状)化合物具有花 样繁多的空间结构和稳定、丰富的光(电)信号, 它特定几何形状的空腔及大量的分支和桥联基团 为目标分子提供了弱作用环境,在分子、离子识别 和催化方面具有绝对的优势,是模拟酶催化和生 物分子识别过程的重要模型[89]。国内外科学家利 用大环(或笼状)化合物的特点,在生物分子检测识 别方面做出了诸多有价值的工作<sup>[10-12]</sup>。Davis 等<sup>[13]</sup> 利用富含芳环和酰胺的笼状立体结构和氢键的协同 作用,实现了对二糖和单糖光谱识别。Fujita 等<sup>[14]</sup> 利用球形笼状立体结构研究了对糖类分子的识别; 大连理工大学的段春迎课题组[15]将喹啉基团与酰 胺基团引入到八面体笼状化合物结构中,实现了对 氨基葡萄糖的识别与传感,这些工作充分显现了大 环和笼状化合物的魅力所在。

由于酰胺基团中的羰基和氨基能够分别与富 含氢键位点的客体形成不同类型的氢键,而且在 氢键形成过程中会引起主体分子骨架的电子再分 配,进而产生特征的识别信号,有助于对生物分子 的识别研究。因此,本文首先在有机配体中引入 酰胺基团,以 5-氨基异酞酸为初始原料,通过酯 化、肼解和席夫碱等反应合成含有酰胺基团的双 三齿配体 LD,再通过两侧的三齿(酰胺基团的 O、 席夫碱的 N 和吡啶 N)配位点与 Zn<sup>2+</sup>(六配位)自 组装构筑金属(锌)-有机三元大环化合物 LD-Zn, 通过大环的限域作用及主客体间的氢键作用,并 利用紫外光谱法、核磁、电喷雾质谱等手段研究 LD-Zn 对氨基葡萄糖的识别作用。

# 2 实 验

### 2.1 仪器与试剂

仪器:熔点用 X-6 显微熔点测定仪测定(美 国 SRS 公司);电喷雾质谱使用 HPLC-Q-Tof MS 型质谱仪测定,流动相为甲醇(美国 Agilent 公 司);C、H、N 元素分析使用 Vario EL Ⅲ元素分析 仪测定(德国 Elementar 公司);<sup>1</sup>H NMR 使用 Varian INOVA 400 核磁共振谱仪测定(TMS 为内标, 美国 Varian 公司);红外光谱使用 Nicolet NEXUS 670 FT-IR 光谱仪测定(美国 Nicolet 公司);紫外-可见光谱使用 HP8453 紫外-可见光谱仪测定(美 国 Agilent 公司)。

试剂:5-氨基异酞酸、亚硫酰氯、苄基溴、80% 的水合肼、2-吡啶甲醛、氨基葡萄糖、葡萄糖、碳酸 钾、冰醋酸、乙腈、甲醇、二氯甲烷、无水硫酸镁。 上述试剂均为分析纯。

## 2.2 实验过程

2.2.1 配体 LD 的合成

配体 LD 的合成过程见图 1,具体实验步骤 如下。

化合物 L-1 的合成:向 250 mL 三颈烧瓶中加 入 5-氨基异酞酸(44.2 mmol,8 g)和 160 mL 甲 醇,并用恒压漏斗滴加过量的亚硫酰氯(SOCl<sub>2</sub>), 室温反应 20 h,得到目标产物 L-1(白色固体)。

化合物 L-2 的合成:在乙腈溶液中,化合物 L-1(9.6 mmol,2 g)与苄基溴(24.1 mmol,4.1 g)在 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(19.6 mmol,2.7 g)催化下反应 6 h(反应 温度为 80 ℃),冷却后将乙腈除去后,用 H<sub>2</sub>O/

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取,有机相用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥 24 h,过 滤、旋干,得到化合物 L-2(白色固体)。

化合物 L-3 的合成:称取化合物 L-2(5.1 mmol,2g)放入烧瓶中,分别加入 120 mL 甲醇及 过量的水合肼(80%)回流反应 24 h,得到目标产物 L-3(白色固体)。

配体 LD 的合成:称取 2-吡啶甲醛(11.9 mmol,1.27 g)、化合物 L-3(5.1 mmol,2 g)放入烧 瓶中,向其中加入甲醇溶剂,再加入几滴冰醋酸回 流反应 24 h,得到产物 LD(白色固体)。熔点: 189.1~190.9℃;元素分析(LD(C<sub>34</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N<sub>7</sub>)+ CH<sub>3</sub>OH)计算值:C,70.10%;N,16.35%;H,

5.55%;实验值:C,69.34%;N,16.48%;H, 5.35%。电喷雾质谱:m/z calcd 590.3 归属于物种 [LD + Na<sup>+</sup>],m/z calcd 568.2 归属于物种[LD + H<sup>+</sup>]。<sup>1</sup>H NMR ( $d_6$ -DMSO):4.84 (4H,s),7.28 (7H,m),7.35 (4H,d,J=7.2 Hz),7.43 (3H,t, J=15.6 Hz),7.68 (1H, s),7.90(2H,t),7.97 (2H,d,J=7.6 Hz),8.47 (2H,s),8.62 (2H,d, J=8.4 Hz),12.03 (2H,s,H<sub>CONH</sub>)。IR (KBr 压 片):695 (w),742 (w),1 157 (w),1 246 (w), 1 346(w),1 494 (m),1 579 (s),1 468 (m), 1 661 (s),1692 (m),2 833 (w),2 923 (s),3 434 (m) cm<sup>-1</sup>。



图 1 配件 LD 的 G 成小 息图 Fig. 1 Synthetic route of ligand LD

#### 2.2.2 金属(锌)-有机大环化合物 LD-Zn 的合成

将配体 LD (0. 30 mmol, 170 mg) 溶解在 10 mL 乙腈/甲醇(2:10,体积比)溶液中,再将 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(0. 30 mmol, 89.2 mg)溶解在 2 mL甲醇中,二者混合后在室温下搅拌 30 min, 再向其中加入六氟磷酸铵,得到淡黄色沉淀 (LD-Zn)。元素分析(C<sub>102</sub>H<sub>87</sub>N<sub>21</sub>O<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>· 3H<sub>2</sub>O·3CH<sub>3</sub>CN)计算值:C 48.84,H 3.87,N 12.66; 实验值:C 48.51,H 3.68,N 12.62。IR(KBr 压 片):558(s),845(s),1 085(w),1 156(m), 1 257(m),1 294(m),1 358(s),1 384(s),1 475 (m),1 535(m),1 595(s),1 631(m),3 030(w), 3 434(m) cm<sup>-1</sup>。

#### 2.3 LD-Zn 对氨基葡萄糖的识别

#### 2.3.1 配制溶液

将化合物 LD-Zn 配制成  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的 DMF(N,N-二甲基甲酰胺)溶液,氨基葡萄糖和葡萄糖分别配制成  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L 的水溶液,测 试时用 CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O(9:1,体积比)的溶液稀释到

所需要的浓度。

2.3.2 紫外-可见光谱测试

向比色皿中加入 2 mL 化合物 LD-Zn 溶液 (1.0×10<sup>-5</sup> mol/L),然后分别向其中加入客体分 子(氨基葡萄糖或葡萄糖),由低倍数到高倍数, 直至平衡,测定 LD-Zn 对不同客体分子在 260 ~ 600 nm 之间的紫外-可见吸收光谱。

# 3 结果与讨论

#### 3.1 电喷雾质谱测试

图 2 是 LD-Zn 的电喷雾质谱测试结果。从图 中可以观察到 6 个峰, m/z calcd 632. 350 1 归属 于物种[(LD-H<sup>+</sup>)<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, m/z calcd 680. 691 1 归属于物种[(LD-H<sup>+</sup>)<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, m/z calcd 947. 534 1 归属于物种[(LD-2H<sup>+</sup>)<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, m/zcalcd 978. 526 1 归属于物种[(LD-2H<sup>+</sup>)<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub> + NO<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, m/z calcd 1 021. 027 2 归属于物种[(LD-H<sup>+</sup>)<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, m/z calcd 1 093. 033 9 归属于 物种[(LD)<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>-5H<sup>+</sup> + (PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>,这些数据表 明配体 LD 通过 O、N、N 双三齿配位点与 Zn<sup>2+</sup>(六 配位)形成三元大环结构,如图3所示,该结构在 溶液中能够稳定存在。







图 3 配体 LD 与 Zn<sup>2+</sup> 自组装构筑金属(锌)-有机大环化合物 LD-Zn(LD<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>)及包合氨基葡萄糖示意图 Fig. 3 Formation schematic diagram of zinc-based macrocyclic compound LD-Zn for detection of glucosamine

向大环化合物 LD-Zn 中加入氨基葡萄糖后, 其电喷雾质谱测试谱图如图 4 所示。图中显示了 4 个正电荷峰,其中 m/z 632.350 1,947.534 1, 1 021.027 2为大环化合物 LD-Zn 的谱峰(见图 2), m/z calcd 1 199.767 5 二价正电荷峰归属为物种 [(LD)<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub> + PF<sub>6</sub> + Glu(氨基葡萄糖) + CH<sub>3</sub>OH + 3CH<sub>3</sub>CN + H<sub>2</sub>O]<sup>2+</sup>,说明大环化合物 LD-Zn 以1:1 的比例包合了氨基葡萄糖分子。





## 3.2 核磁光谱测试

大环化合物 LD-Zn 对氨基葡萄糖识别的核 磁光谱测试如图 5 所示,其中(a)为大环 LD-Zn 的<sup>1</sup>H NMR 核磁光谱,(b)为向大环 LD-Zn 中加入 等摩尔氨基葡萄糖的<sup>1</sup>H NMR 核磁光谱,(c)为氨



- 图 5 (a) LD-Zn 的<sup>1</sup>H NMR 谱;(b) 向 LD-Zn 加入氨基葡 萄糖后的<sup>1</sup>H NMR 谱;(c) 氨基葡萄糖的<sup>1</sup>H NMR 谱,溶剂(d<sub>6</sub>-DMSO)。
- Fig. 5 (a)<sup>1</sup>H NMR spectra of LD-Zn. (b)LD-Zn upon addition of glucosamine in a solution of d<sub>6</sub>-DMSO. (c)
  LD-Zn upon addition of glucosamine in a solution of d<sub>6</sub>-DMSO.

基葡萄糖的<sup>1</sup>H NMR 核磁光谱,从图中可以看出 氨基葡萄糖上的 H<sub>C-H</sub>(—O—CH—OH) 明显向低 场移动,说明氨基葡萄糖已经进入大环内部<sup>[14]</sup>。

# 3.3 紫外光谱测试

在 CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O(9:1,体积比) 溶液中,单纯 配体 LD 在 303 nm 处出现较强吸收峰,在 373 nm 处出现较弱吸收峰,当与锌离子配位后在 269 nm 处出现新的吸收峰,同时保留了 303 nm 和 373 nm 处的吸收峰,并且 373 nm 处吸收峰强度增强, 如图 6(a) 所示。图 6(b) 是向配体 LD 中加入氨 基葡萄糖的紫外-可见吸收光谱图,从图中可以看 出 LD 对氨基葡萄糖没有任何响应。当向大环化 合物 LD-Zn 中加入氨基葡萄后,373 nm 处的吸收 峰强度逐渐增加,269 nm 和 303 nm 处的吸收峰 强度逐渐降低,直至平衡,如图6(c)所示,表明客 体氨基葡萄糖进入到大环 LD-Zn 内部。在此基础 上,为了进一步研究 LD-Zn 对氨基葡萄糖的响应是 否来源于糖环结构或者氨基的碱性,分别对葡萄糖 和三乙胺进行了测试。图 6(d) 和图 6(e) 为分别 向 LD-Zn 中加入葡萄糖和三乙胺后的紫外-可见



图 6 (a)单纯配体 LD 和金属(锌)-有机大环化合物 LD-Zn 的紫外-可见吸收光谱图;(b)在配体 LD 中加入氨基葡萄糖的紫外滴定光谱;(c)在 LD-Zn (10 µmol/L)中加入氨基葡萄糖的紫外滴定光谱;(d)在大环 LD-Zn 中加入葡萄糖的紫外滴定光谱;(e)在 LD-Zn 中加入三乙胺的紫外滴定光谱;(f) LD-Zn 包合氨基葡萄糖的 Benesi-Hildebrand 拟合图。

Fig. 6 (a) UV-Vis spectra of ligand LD and LD-Zn. (b) UV-Vis titration spectra of LD. (c) UV-Vis titration spectra of LD-Zn upon addition of glucosamine. (d) UV-Vis titration spectra of LD-Zn by adding glucose. (e) UV-Vis titration spectra of LD-Zn by adding triethylamine. (f) Benesi-Hildebrand fitting of UV-Vis titration upon addition of glucosamine into LD-Zn.

光谱测试结果。从图中可以看出 LD-Zn 对葡萄 糖和三乙胺均没有任何响应,说明相对葡萄糖而 言,氨基葡萄糖的结构与大环 LD-Zn 的空腔更匹 配。这主要是由于 LD-Zn 对氨基葡萄糖的识别 不是单纯羟基(氢键)或者氨基(碱性)引起的,而 是 LD-Zn 限域的空腔和与氨基的氢键等协同作 用实现了对氨基葡萄糖的识别。这与 He 等<sup>[5]</sup>用 富含酰胺氢键的八面体笼状化合物识别氨基葡萄 糖的机理相似,由于酰胺基团与氨基葡萄糖之间 形成氢键,导致大环 LD-Zn 骨架的电子变化,进 而紫外光谱有可视化的识别信号输出。而且该研 究利用更为简单的大环结构实现了对氨基葡萄糖 的识别,最低检测限可达到5.0×10<sup>-6</sup> mol/L。以 氨基葡萄糖加入量与 373 nm 处吸收峰强度的对 应关系,利用1:1包合公式(1)进行 Benesi-Hildebrand 拟合,如图 6(f) 所示,得到 LD-Zn 包合氨基 葡萄糖的平衡常数  $K = 4.19 \times 10^3$  mol<sup>-1</sup> · L<sub>o</sub>

$$\frac{n}{A - A_0} = \frac{1}{KC_0} \cdot \frac{1}{A_1 - A} + \frac{1}{A_1 - A_0}, \quad (1)$$

其中,n为加入氨基葡萄糖的倍数,K为平衡常数, $C_0$ 为LD-Zn的浓度, $A_0$ 为大环化合物LD-Zn(浓度为 $C_0$ )的吸光度值,A为在大环LD-Zn中加入一定量氨基葡萄糖后的吸光度值, $A_1$ 为在大环LD-Zn中加入过量氨基葡萄糖的最大吸光度值。

#### 4 结 论

通过双三齿配体 LD 与锌离子( $Zn^{2+}$ )自组装 构筑了金属(锌)-有机大环化合物 LD-Zn,并研究 其对氨基葡萄糖的识别作用。结果表明,大环 LD-Zn 能够 1:1包合氨基葡萄糖分子,引起 373 nm 处的吸光度逐渐增强,269 nm 和 303 nm 处的 吸光度逐渐减弱,平衡常数 K 达到 4.19 × 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> · L,最低检测限为 5.0 × 10<sup>-6</sup> mol/L,大环 化合物 LD-Zn 通过特定几何性质和尺寸的空腔 和氢键的协同作用实现了对氨基葡萄糖的高灵敏 度检测。

#### 参考文献:

- [1] ZAHEDIPOUR F, DALIRFARDOUEI R, KARIMI G, et al. Molecular mechanisms of anticancer effects of glucosamine
   [J]. Biomed. Pharmacot., 2017, 95:1051-1058.
- [2] ZHANG P, ROYTRAKUL S, SUTHEERAWATTANANONDA M. Production and purification of glucosamine and angiotensin-I converting enzyme (ACE) inhibitory peptides from mushroom hydrolysates [J]. J. Funct. Foods, 2017, 36: 72-83.
- [3] DALIRFARDOUEI R, KARIMI G, JAMIALAHMADI K. Molecular mechanisms and biomedical applications of glucosamine as a potential multifunctional therapeutic agent [J]. Life Sci., 2016, 152:21-29.
- [4] HONG P K, NDAGIJIMANA M, BETTI M. Salty and savory enhancing properties of hydrolyzed poultry protein glycated with glucosamine [J]. *Meat Sci.*, 2016, 112:127-128.
- [5] TSAI W, TSAI H, WONG Y, et al. Preparation and characterization of gellan gum/glucosamine/clioquinol film as oral cancer treatment patch [J]. Mater. Sci. Eng. C, 2018, 82:317-322.
- [6] VONGNAM K, MUANGNOI C, ROJSITTHISAK P, et al. A highly selective turn-on fluorescent sensor for glucosamine from amidoquinoline-napthalimide dyads [J]. Biosens. Bioelectron., 2016, 86:472-476.
- [7] HAN L, LIU S G, ZHANG X F, et al. A sensitive polymer dots-manganese dioxide fluorescent nanosensor for "turn-on" detection of glutathione in human serum [J]. Sens. Actuators B: Chem., 2018, 258:25-31.
- [8] LI X Z, WU J G, CHEN L Y, et al. Engineering an iridium-containing metal-organic molecular capsule for induced-fit geometrical conversion and dual catalysis [J]. Chem. Commun., 2016, 52:9628-9631.
- [9] COHEN S M. Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks [J]. Chem. Rev., 2012, 112(2):970-1000.
- [10] TASHIRO S, KOBAYASHI M, FUJITA M. Folding of an Ala-Ala tripeptide into a beta-turn via hydrophobic encapsulation [J]. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128(29):9280-9281.
- [11] WU H M, HE C, LIN Z H, et al. Metallohelical triangles for selective detection of adenosine triphosphate in aqueous media [J]. Inorg. Chem., 2009, 48(2):408-410.

- [12] HE G J, YANG L, QIAN X L, et al. A coumarin-based fluorescence resonance energy transfer probe targeting matrix metalloproteinase-2 for the detection of cervical cancer [J]. Int. J. Mol. Med., 2017, 39(6):1571-1579.
- [13] FERRAND Y, CRUMP M P, DAVIS A P. A synthetic lectin analog for biomimetic disaccharide recognition [J]. Science, 2007, 318:619-622.
- [14] KAMIYA N, TOMINAGA M, SATO S, et al. Saccharide-coated M12L24 molecular spheres that form aggregates by multi-interaction with proteins [J]. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129(13):3816-3817.
- [15] HE C, LIN Z H, HE Z, et al. Metal-tunable nanocages as artificial chemosensors [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47(5):877-881.



**吴红梅**(1979-),女,辽宁阜新人, 博士,副教授,硕士研究生导师, 2009年于大连理工大学获得博士 学位,主要从事荧光探针的设计及 分子识别的研究。 E-mail; wuhongmei@ lnut. edu. cn



**郭宇**(1981-),男,辽宁沈阳人,博士, 教授,硕士研究生导师,2010年于大 连理工大学获得博士学位,主要从事 功能膜材料和光电材料的设计及应用 的研究。

E-mail: guoyulnut@163.com