

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## 基于 *N*-(9-蒽甲基)-*L*-组氨酸的 NOR 荧光逻辑门

宗国强<sup>1,2</sup> 吕功煊<sup>1,\*</sup><sup>1</sup> 中国科学院兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000;<sup>2</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 合成了一个新的组氨酸衍生物, *N*-(9-蒽甲基)-*L*-组氨酸(**1**), 并对其进行了元素分析、电喷雾电离质谱(ESI-MS)、核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)和碳谱(<sup>13</sup>C-NMR)等波谱表征。考查了 pH 值及 15 种不同金属离子对其荧光强度的影响。实验结果表明, 中性水溶液条件下, Zn<sup>2+</sup>和 Cd<sup>2+</sup>能使体系荧光增强, 而 Pb<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>等则使体系荧光有不同程度的猝灭。其中, Cu<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>猝灭能力最强, 它们与化合物**1**均形成了物质的量比为 1:2 的配合物, 络合常数分别为 2.88×10<sup>6</sup> 和 1.12×10<sup>6</sup> L<sup>2</sup>·mol<sup>-2</sup>。Cu<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>对化合物**1**的荧光猝灭为静态猝灭过程。在此基础上, 以 Cu<sup>2+</sup>和 Ni<sup>2+</sup>作为两个输入信号, 以蒽的特征荧光发射作为输出信号, 构建了一个 NOR 荧光分子逻辑门。

**关键词:** 荧光逻辑门; *L*-组氨酸; 蒽; Cu<sup>2+</sup>; Ni<sup>2+</sup>

**中图分类号:** O644

## A NOR Fluorescent Logic Gate Based on *N*-(9-Anthracylmethyl)-*L*-histidine

ZONG Guo-Qiang<sup>1,2</sup> LÜ Gong-Xuan<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, P. R. China; <sup>2</sup>Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

**Abstract:** A new compound, *N*-(9-anthracylmethyl)-*L*-histidine (**1**), was synthesized and characterized by elemental analysis, electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), <sup>1</sup>H-NMR, and <sup>13</sup>C-NMR, etc. The effects of pH values and metal ions on the fluorescent intensity of compound **1** were studied. In neutral aqueous solutions, the fluorescence intensity of compound **1** increased upon addition of Zn<sup>2+</sup> or Cd<sup>2+</sup>, while other metal ions (Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cu<sup>2+</sup>) quenched the fluorescence. Among these metal ions, Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> had the strongest quenching capacity. They both formed a stable complex with compound **1** (1:2 molar ratio), and the complex constants were 2.88×10<sup>6</sup> and 1.12×10<sup>6</sup> L<sup>2</sup>·mol<sup>-2</sup>, respectively. The experimental results showed that static quenching was involved in adding Cu<sup>2+</sup> or Ni<sup>2+</sup> in aqueous solution of compound **1**. On the basis of these studies, a NOR fluorescent molecular logic gate was fabricated with Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> as two inputs and with emission of anthracene as the output.

**Key Words:** Fluorescent logic gate; *L*-histidine; Anthracene; Cu<sup>2+</sup>; Ni<sup>2+</sup>

随着信息技术的高速发展, 电子器件的日益小型化、微型化成为必然, 并正在逼近纳米的数量级。而传统的硅基器件由于受基本物理规律和制造工艺的限制, 其尺寸不可能无限地减小<sup>[1,2]</sup>。近年来大量研究表明, 采用自下而上的路线(即从分子或原子开始

构建纳米结构), 发展分子电子学进而构建分子器件和分子电路, 完全有希望突破传统器件的物理极限, 实现电子学的又一次飞跃<sup>[3]</sup>。逻辑门又称“数字逻辑电路基本单元”, 是执行“或”(OR)、“与”(AND)、“非”(NOT)、“或非”(NOR)和“与非”(NAND)等逻辑运算

Received: April 3, 2008; Revised: June 12, 2008; Published on Web: July 31, 2008.

\*Corresponding author. Email: gxlu@lzb.ac.cn; Tel/Fax: +86931-4968178.

国家自然科学基金(90210027)资助项目

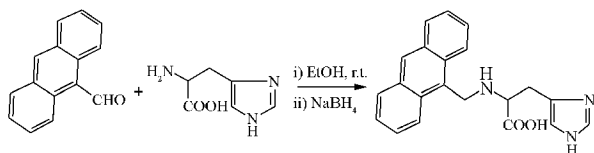
的电路. 分子逻辑门是对分子或超分子实施两个或两个以上的复杂操作, 得到相应的逻辑信号, 适用于 0、1 二进制的逻辑运算, 从而达到数字计算的目的, 其被认为是实现未来分子计算机的基础. 最近, 分子逻辑器件在其它分子器件研究的基础上获得了很多可喜的结果, 各种各样的逻辑门(NOT、AND、OR、NOR、XOR、NAND、INHIBIT 等)<sup>[4-10]</sup>及组合逻辑线路<sup>[11-14]</sup>不断涌现.

近年来, 我们实验室致力于具有生物分子识别功能的荧光分子逻辑器件的研究. 以蒽为荧光报告基团, 设计合成了一系列氨基酸衍生物. 这些化合物对三磷酸腺苷(ATP)或金属离子( $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 等)具有荧光响应, 并据此构建分子逻辑门和逻辑线路<sup>[15,16]</sup>. 这些研究可以使更多地了解生物体系的配位机制, 并为新一代数字电路器件(分子器件)的发展打下基础. 本文在以前工作的基础上, 通过两步合成, 将荧光基团蒽通过亚甲基连接到 L-组氨酸上, 得到一个新的荧光分子器件 *N*-(9-蒽甲基)-L-组氨酸(化合物 **1**, Scheme 1), 在其中性水溶液体系中, 以  $\text{Cu}^{2+}$ 和  $\text{Ni}^{2+}$ 为两输入信号构建了化学“或非”逻辑门(NOR 门). 值得提出的是, 由于其它的逻辑功能都可以通过“或非”逻辑门和“与非”逻辑门(NAND 门)的连续运行来实现, 所以它们在电子学方面具有重要价值<sup>[17]</sup>.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

荧光光谱仪 Hitachi F-4500 荧光分光光度计(激发狭缝宽: 2.5 nm, 发射狭缝宽: 2.5 nm); 核磁共振仪 INOVA-400(以四甲基硅烷作内标, 溶剂为  $\text{CD}_3\text{OD}$ ); 熔点 X-4 数字显示熔点仪(温度未校正, 北京泰克公司); 质谱分析(电喷雾电离)Waters ZQ-4000 质谱仪(Manchester, 英国); 元素分析采用 Vario EL 元素分析仪(Elementar Co., 德国); 在 Markson 6200 pH 计上调节溶液的 pH 值. 9-蒽醛(江苏常余化工有限公司)使用前用无水乙醇重结晶, L-组氨酸(国药集团化学试剂有限公司), 试剂均为分析纯, 实验用水为



Scheme 1 Synthesis of *N*-(9-anthracylmethyl)-L-histidine(compound **1**)

二次蒸馏水.

### 1.2 化合物 **1** 的合成与表征

取 5 mmol(0.78 g)L-组氨酸和 5 mmol(0.28 g)氢氧化钾, 60 °C下搅拌溶于 50 mL 无水乙醇中, 加入 5 mmol (1.0 g)9-蒽醛, 溶液中逐渐出现大量黄色沉淀. 室温搅拌 36 h 反应完全后, 分批加入 25 mmol (1.0 g)硼氢化钠, 室温下再搅拌反应 24 h, 旋转蒸发除去溶剂, 然后加入 50 mL 蒸馏水, 搅拌水解过量的硼氢化钠, 反应液呈黄色透明状, 向反应瓶中缓慢滴加盐酸, 调至溶液 pH 值 6-7, 有大量黄色沉淀生成. 抽滤, 用 95%乙醇(加盐酸至呈强酸性)重结晶两次, 得到黄色晶状的化合物 **1** 的二盐酸盐 0.94 g, 产率 45%. 熔点: 228-229 °C. MS(ESI): 346.4[M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR( $\text{CH}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$ : 8.71-7.57(m, ArH, imidazole-CH, 11H), 5.43-5.34(m, ArCH<sub>2</sub>, 2H), 4.65-4.61(m, CHCOOH, 1H), 3.51-3.30(m, CH<sub>2</sub>, 2H); <sup>13</sup>C NMR( $\text{CH}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$ : 170.3, 135.5, 132.9, 132.5, 132.1, 130.1, 129.0, 128.8, 126.7, 124.6, 122.3, 119.4, 60.7, 44.8, 26.4; 元素分析: C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·2HCl, 测量值(计算值)(%): C, 60.66(60.30); H, 5.12(5.06); N, 10.13(10.04).

### 1.3 金属离子荧光滴定实验

荧光发射光谱在水溶液(甲醇/4-羟乙基哌嗪乙磺酸(HEPES)缓冲溶液, 体积比为 1:99, pH 7.0)中测定. 测定中化合物 **1** 的浓度恒定为 5  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 加入到上述溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$ 或  $\text{Ni}^{2+}$ 储备液为  $2.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 用移液管移取 10 mL 的化合物于试管中, 然后以微量进样器分别取小量体积的  $\text{Cu}^{2+}$ (或  $\text{Ni}^{2+}$ )储备液加入到试管中, 静置数分钟, 使其充分混合,  $\text{Cu}^{2+}$ (或  $\text{Ni}^{2+}$ )浓度在 0-25.0  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  间变化, 测定其荧光光谱. 金属离子溶液的加入量不超过 200  $\mu\text{L}$ , 以保证溶液体积无明显变化. 激发波长为 368 nm, 最大荧光发射位于 418 nm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值对化合物 **1** 荧光强度的影响

从图 1 可以看出, 在强碱性条件下, 化合物 **1**(5  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  的体积比为 1:99)荧光强度很弱. 随着 pH 值的减小, 体系荧光强度逐渐增强, 当 pH 值为 3-4 时, 荧光强度达到最大. 这一现象可以用分子内光诱导电子转移(PET)来解释<sup>[18,19]</sup>. 碱性条件下, 与蒽环相隔一个亚甲基的氨基氮原子上的孤对电子可通过分子内 PET 猝灭激发态蒽的荧光; 在

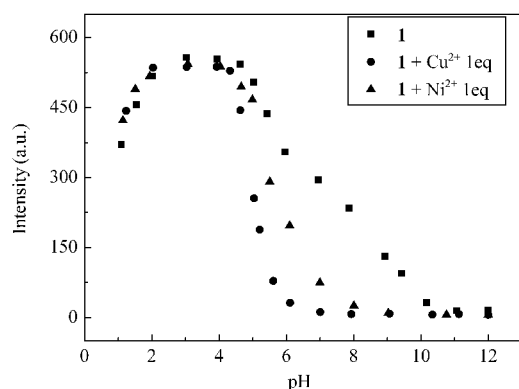


图 1 加入  $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Ni}^{2+}$  前后化合物 **1** 荧光强度随 pH 值的变化  
Fig.1 Fluorescence intensities of compound **1** without or with the addition of  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Ni}^{2+}$  vs pH values

$c(\text{compound } \mathbf{1})=5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Cu}^{2+})=5.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
 $c(\text{Ni}^{2+})=5.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{em}}=418 \text{ nm}$

酸性条件下, 该氨基被质子化, 阻断了分子内的 PET 过程, 因而化合物 **1** 处于强荧光发射态. 然而, 强酸性条件下 (pH 3–1), 化合物 **1** 的荧光强度又逐渐降低, 这可能是由于咪唑环的质子化造成的<sup>[20]</sup>. 因为质子化的咪唑环处于缺电子状态, 可以引起激发态的蒽向其发生电子转移, 从而导致化合物 **1** 的荧光强度降低.

## 2.2 金属离子对化合物 **1** 荧光强度的影响

当溶液处于酸性时, 氨基多以  $-\text{NH}_3^+$  的形式存在, 羧基则以  $-\text{COOH}$  形式存在, 显然不利于与带正电荷的金属离子配位; 但当溶液碱性过强时, 金属离子会生成氢氧化物沉淀, 也不利于配合物的生成. 所以我们在中性条件下考查了金属离子 ( $25.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 对化合物 **1** ( $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ , 体积比 1:99) 荧光强度的影响. 结果表明,  $\text{Zn}^{2+}$  的加入使化合物 **1** 的荧光强度明显增强,  $\text{Cd}^{2+}$  也使其荧光略微增加. 这是由于  $\text{Zn}^{2+}$  或  $\text{Cd}^{2+}$  与化合物 **1** 配位后, 导致氨基氮原子密度降低, 抑制了其到激发态蒽的 PET 过程造成的<sup>[21]</sup>. 当加入  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  时, 化合物 **1** 荧光强度几乎没有受到影响, 而  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  则能猝灭化合物 **1** 的荧光. 其中  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  猝灭能力最强, 在最大发射波长 418 nm 处荧光强度由化合物 **1** 的 302.1 分别猝灭至 12.6 和 5.6 (图 2), 荧光猝灭可能是由于从激发态蒽到这些配位离子空  $d$  轨道的能量转移引起的<sup>[21,22]</sup>.

## 2.3 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 离子荧光滴定

从图 1 可以看出, 在 pH 5–9 间,  $\text{Cu}^{2+}$  的加入能较强烈地猝灭化合物 **1** 的荧光, 强酸及强碱性条件下,

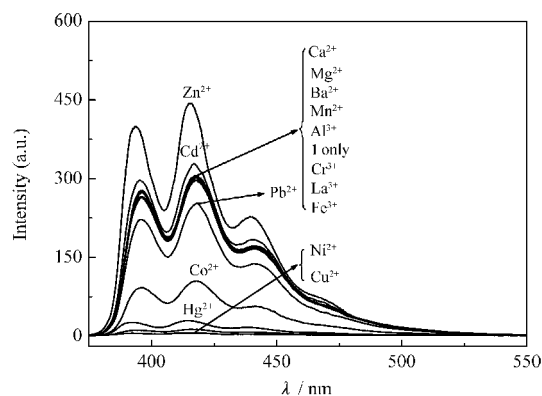


图 2 在 pH 7.0 的缓冲溶液中金属离子 ( $\text{M}^{n+}$ ) 对化合物 **1** 荧光强度的影响

Fig.2 Effect of metal ions ( $\text{M}^{n+}$ ) on the fluorescence spectra of compound **1** in aqueous buffer solution at pH 7.0

$c(\text{compound } \mathbf{1})=5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{M}^{n+})=25.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{em}}=418 \text{ nm}$

则对体系荧光强度几乎没有影响. 我们在 pH 7.0 的 HEPES 缓冲溶液中, 进行  $\text{Cu}^{2+}$  荧光光谱滴定实验. 从图 3(A) 可以看出, 化合物 **1** 在中性水溶液中荧光较强, 随着  $\text{Cu}^{2+}$  的不断加入, 其荧光强度逐渐减小, 直至被完全猝灭. 化合物 **1** 与  $\text{Cu}^{2+}$  的配位比由图 3(B) 所示的 Job 曲线法确定, 从图中可以看出, 曲线在物质的量分数为 0.33 处出现最大值, 证明主体化合物 **1** 与  $\text{Cu}^{2+}$  形成了物质的量比为 2:1 的配合物. 根据荧光光谱滴定实验数据, 计算出了主客体间的配位稳定常数为  $2.88 \times 10^6 \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$ <sup>[23,24]</sup>. 较大的络合

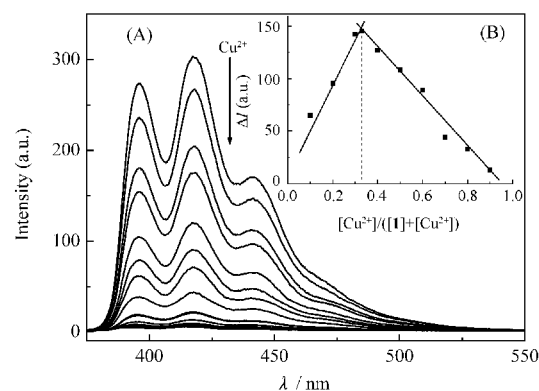


图 3 (A) 在 pH 7.0 的缓冲溶液中化合物 **1** 加入  $\text{Cu}^{2+}$  前后的荧光光谱变化图; (B) 化合物 **1**- $\text{Cu}^{2+}$  体系的 Job 曲线

Fig.3 (A) Fluorescence spectral changes of compound **1** upon addition of  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous buffer solution at pH 7.0; (B) Job plots of compound **1**- $\text{Cu}^{2+}$  system

(A) Concentration of compound **1** is  $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Concentrations of  $\text{Cu}^{2+}$  are 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, and  $25.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  from top to bottom;

(B)  $[\mathbf{1}]+[\text{Cu}^{2+}]=5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

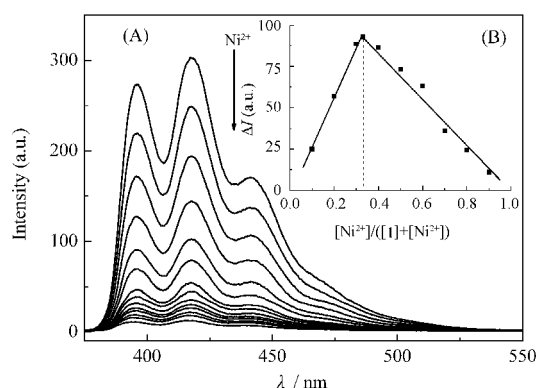


图 4 (A) 在 pH 7.0 的缓冲溶液中化合物 **1** 随  $\text{Ni}^{2+}$  加入前后的荧光光谱变化图; (B) 化合物 **1**- $\text{Ni}^{2+}$  体系 Job 曲线  
**Fig.4 (A) Fluorescence spectral changes of compound 1 upon addition of  $\text{Ni}^{2+}$  in aqueous buffer solution at pH 7.0; (B) Job plots of compound 1- $\text{Ni}^{2+}$  system**

(A) Concentration of compound **1** is  $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Concentrations of  $\text{Ni}^{2+}$  are 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 12.0, 15.0, and  $25.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  from top to bottom; (B)  $[1]+[\text{Ni}^{2+}]=5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

常数进一步说明了化合物 **1** 与  $\text{Cu}^{2+}$  之间形成了稳定的配合物, 从而导致了体系荧光光谱的明显变化. 在 pH 6–9 间,  $\text{Ni}^{2+}$  也能引起化合物 **1** 的荧光较大幅度地猝灭, 但其猝灭能力弱于  $\text{Cu}^{2+}$  (图 1). 同样地, 我们在 pH 7.0 的 HEPES 缓冲溶液条件下, 运用 Job 曲线法确定了主体化合物 **1** 与  $\text{Ni}^{2+}$  形成了物质的量比为 2:1 的配合物 (图 4(B)). 由荧光光谱滴定实验 (图 4(A)), 计算出了主客体间的配位稳定常数为  $1.12 \times 10^6 \text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$ .

#### 2.4 猝灭机理探讨

利用吸收光谱和温度效应实验探讨了  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  对化合物 **1** 体系的荧光猝灭机理<sup>[25]</sup>. 化合物 **1** ( $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HEPES}$  缓冲溶液, 体积比 1:99, pH 7.0) 的吸收光谱在  $\text{Cu}^{2+}$  存在及浓度增加时, 在 255 nm 处的最大吸收峰强度明显减弱, 同时于 243 和 258 nm 处观察到两个等吸收点.  $\text{Ni}^{2+}$  存在时, 亦可引起吸收光谱发生类似变化, 但较  $\text{Cu}^{2+}$  存在时最大吸收峰强度减弱的幅度降低. 温度效应方面, 根据 Stern-Volmer 方程计算出了温度分别为 23、30 和 40  $^\circ\text{C}$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  存在下 ( $0\text{--}25.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的荧光猝灭常数分别为  $6.17 \times 10^5$ 、 $5.96 \times 10^5$  和  $5.54 \times 10^5 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  存在下 ( $0\text{--}25.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的荧光猝灭常数分别为  $3.14 \times 10^5$ 、 $2.59 \times 10^5$  和  $2.49 \times 10^5 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 可以看出, 随着温度的升高猝灭常数逐渐减小. 由上述两实验结果可以推测,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  对化合物 **1** 的荧光猝灭是静态猝灭, 说明受体分子与金属离子在基态时即形

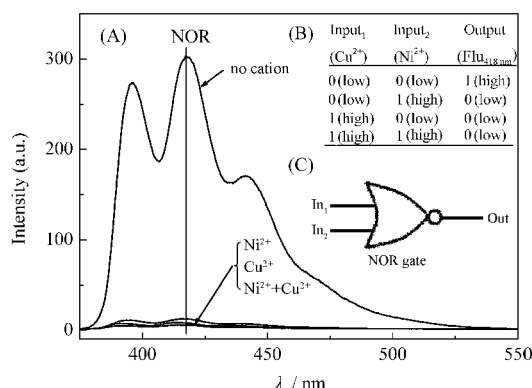


图 5 (A) 化合物 **1** 及其在  $\text{Cu}^{2+}$  和/或  $\text{Ni}^{2+}$  存在时的荧光发射光谱; (B) NOR 逻辑门的真值表; (C) 逻辑电路图

**Fig.5 Fluorescence spectra of compound 1 without or with the addition of  $\text{Cu}^{2+}$  and/or  $\text{Ni}^{2+}$ ; (B) truth table for the NOR logic gate; (C) scheme for NOR logic gate**

(A)  $c(\text{compound } 1)=5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Cu}^{2+})$  or  $c(\text{Ni}^{2+})=25.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 7.0; (B)  $[\text{Cu}^{2+}]$  is  $0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (low, 0) or  $25.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (high, 1),  $[\text{Ni}^{2+}]$  is  $0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (low, 0) or  $25.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (high, 1); (C) In: input

成了稳定的配合物.

#### 2.5 NOR 化学逻辑门的构建

以化合物 **1** ( $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HEPES}$  缓冲溶液, 体积比 1:99, pH 7.0) 中性水溶液作为起始状态, 选取对其荧光猝灭能力最强的  $\text{Cu}^{2+}$  ( $25.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  或  $0 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和  $\text{Ni}^{2+}$  ( $25.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  或  $0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 分别为输入信号 1 (Input 1) (1 或 0) 和输入信号 2 (Input 2) (1 或 0), 以 418 nm 处荧光发射强度 (强或弱) 为输出信号 (Output) (1 或 0), 依据  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  对化合物 **1** 体系的荧光猝灭性质可以构建一个 NOR 分子逻辑门. 图 5(A) 为化合物 **1** 在  $\text{Cu}^{2+}$  和 (或)  $\text{Ni}^{2+}$  存在时的荧光发射光谱. 无任何金属离子加入时, 输入信号为 (0, 0), 系统表现出强荧光, 输出信号为 1; 当只有  $\text{Ni}^{2+}$  存在时, 输入信号为 (0, 1), 系统表现弱荧光, 输出信号为 0; 当只有  $\text{Cu}^{2+}$  存在时, 输入信号为 (1, 0), 系统有弱荧光, 输出信号为 0; 当  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  同时存在时, 输入信号为 (1, 1), 系统为弱荧光, 输出信号为 0. 图 5(B) 和图 5(C) 分别为该逻辑门的真值表及逻辑电路图, 这是一个典型的 NOR 分子逻辑门体系.

### 3 结论

合成并表征了 L-组氨酸衍生物 **1**, 考查了 pH 值及中性水溶液条件下金属离子对化合物荧光强度的影响. 结果发现, 碱性及强酸性条件下, 化合物荧光均能被猝灭. 中性水溶液条件下,  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  使化合物 **1** 荧光增强, 而  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  等离

子猝灭其荧光. 计算出了猝灭能力最强的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  与化合物 **1** 形成配合物的物质的量比及络合常数. 实验表明,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  对化合物 **1** 的猝灭机理为静态猝灭. 在此基础上, 以  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  为两个输入条件, 以葱的特征荧光发射作为输出, 在化合物 **1** 的中性水溶液体系中实现了 NOR 的荧光分子逻辑门.

## References

- 1 Packan, P. A. *Science*, **1999**, **285**: 2079
- 2 Li, R. J.; Li, H. X.; Tang, Q. X.; Hu, W. P. *Physics*, **2006**, **35**(12): 1003 [李荣金, 李洪祥, 汤庆鑫, 胡文平. 物理, **2006**, **35**(12): 1003]
- 3 Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. *Molecular devices and machines*. Trans. Tian, H.; Wang, L. M. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 1-239 [分子器件与分子机器. 田 禾, 王利民译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-239]
- 4 Raymo, F. M. *Adv. Mater.*, **2002**, **14**: 401
- 5 de Silva, A. P.; McClenaghan, N. D. *Chem. Eur. J.*, **2004**, **10**: 574
- 6 Shi, E. X.; Yang, H.; Shen, L.; Du, Y. K.; Li, F. Y.; Huang, C. H. *Acta Chim. Sin.*, **2005**, **63**(10): 952 [石恩嫻, 杨 红, 沈 莉, 杜玉扣, 李富友, 黄春辉. 化学学报, **2005**, **63**(10): 952]
- 7 Wang, H. M.; Zhang, D. Q.; Guo, X. F.; Zhu, L. Y.; Shuai, Z. G.; Zhu, D. B. *Chem. Commun.*, **2004**: 670
- 8 Zhao, Z. J.; Xing, Y. J.; Wang, Z. X.; Lu, P. *Org. Lett.*, **2007**, **9**: 547
- 9 Wang, Z. X.; Zheng, G. R.; Lu, P. *Org. Lett.*, **2005**, **7**: 3669
- 10 Qu, D. H.; Ji, F. Y.; Wang, Q. C.; Tian, H. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**: 2035
- 11 Guo, X. F.; Zhang, D. Q.; Zhang, G. X.; Zhu, D. B. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 11942
- 12 Zhao, L.; Sui, D.; Chai, J.; Wang, Y.; Jiang, S. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 24299
- 13 Sun, W.; Zheng, Y. R.; Xu, C. H.; Fang, C. J.; Yan, C. H. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**: 11706
- 14 Liu, Y.; Jiang, W.; Zhang, H. Y.; Li, C. J. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 14231
- 15 Zong, G. Q.; Xian, L.; Lu, G. X. *Tetra. Lett.*, **2007**, **48**: 3891
- 16 Zong, G. Q.; Lu, G. X. *Sens. Actuators B: Chem.*, **2008** (in press)
- 17 Mano, M. M. *Digital electronics*. 2nd ed. Englewood Cliff, NJ: Prentice-Hall, 1991
- 18 de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E. *Chem. Rev.*, **1997**, **97**: 1515
- 19 Czarnik, A. W.; Desvergne, J. P. Eds. *Chemosensors for ion and molecule recognition*. Kluwer: Dordrecht, 1997
- 20 De Silva, S. A.; Zavaleta, A.; Baron, D. E.; Allam, O.; Isidor, E. V.; Kashimura, N.; Percarpio, J. M. *Tetra. Lett.*, **1997**, **38**: 2237
- 21 Shiraishi, Y.; Tokitoh, Y.; Hirai, T. *Chem. Commun.*, **2005**: 5316
- 22 Hu, J.; Yang, M. N.; Lü, F. T.; Ding, L. P.; Zhang, S. J.; Fang, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(12): 1839 [胡 静, 杨美妮, 吕凤婷, 丁立平, 张淑娟, 房 喻. 物理化学学报, **2007**, **23**(12): 1839]
- 23 Connors, K. A. *Binding constants*. New York: Wiley, 1987
- 24 Pan, B.; Gao, F.; He, R.; Cui, D.; Zhang, Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **297**: 151
- 25 Cao, T. W.; Yang, J. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(4): 715 [曹团武, 杨季冬. 物理化学学报, **2008**, **24**(4): 715]