

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_密级\_\_\_\_

学 号: 20520140153950

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

发展组装新体系及表征新方法:

面方向性分子多面体及微流控-核磁技术

Developing new assembly systems and new

characterization method: face-rotating molecular polyhedra

and micro-fluidic NMR technology

王 忻 昌

指导教师姓名: 田 中 群 教授

曹 晓 宇 副教授

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2017 年 月

论文答辩时间: 2017 年 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2017 年 月



**Developing new assembly systems and new  
characterization method: face-rotating molecular polyhedra  
and micro-fluidic NMR technology**

**A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of  
the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy**

**By**

**Xin-Chang Wang**

**Supervised by**

**Prof. Zhong-Qun Tian**

**Assoc. Prof. Xiao-Yu Cao**

**Department of Chemistry**

**Xiamen University**

**2017**

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

## 中文目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
1.1 超分子化学 .....	1
1.2 动态共价化学 .....	8
1.3 微流控核磁技术 .....	13
1.4 本论文研究内容及设想 .....	19
参考文献 .....	20
<b>第二章 基于非手性基元的面方向性分子多面体.....</b>	<b>23</b>
2.1 本章前言 .....	23
2.1.1 基于动态共价键的分子多面体简介.....	23
2.1.2 构筑基元三聚茛简介.....	29
2.2 面方向性构筑基元三聚茛衍生物与乙二胺与组装 .....	31
2.2.1 实验仪器及简写说明.....	31
2.2.2 实验结果与讨论.....	32
2.3 三聚茛衍生物与杯芳烃组装 .....	38
2.4 面方向性构筑基元的合成及表征 .....	42
2.4.1 六烷基取代三聚茛.....	42
2.4.2 三溴代六烷基化三聚茛.....	45
2.4.3 三醛基六烷基化三聚茛.....	49
2.5 FRP-1 的合成与表征 .....	55
2.5.1 分子多面体的通用合成步骤.....	55
2.5.2 FRP-1 的核磁谱图 .....	56
2.5.3 FRP-1 的单晶数据 .....	60
2.5.4 EDA-Pr-FRP 的单晶数据 .....	63

2.6 总结与展望 .....	64
参考文献 .....	66
<b>第三章 分子多面体的面方向性调控 .....</b>	<b>69</b>
3.1 手性分子多面体 .....	69
3.2 基于手性顶点构筑基元的分子多面体 .....	73
3.2.1 基于手性环己二胺的分子多面体 .....	73
3.2.2 基于手性二苯基乙二胺的分子多面体 .....	83
3.3 基于环己二胺的分子多面体补充数据 .....	86
3.3.1 基于环己二胺的分子多面体核磁谱 .....	86
3.3.2 基于手性环己二胺的分子多面体的单晶数据 .....	97
3.4 基于二苯基乙二胺的分子多面体 .....	109
3.4.1 基于二苯基乙二胺的分子多面体核磁谱 .....	109
3.4.2 二苯基乙二胺分子多面体的单晶数据 .....	114
3.5 总结与展望 .....	118
参考文献 .....	120
<b>第四章 面方向性分子多面体的手性自整理现象 .....</b>	<b>122</b>
4.1 超分子化学中的手性自整理现象 .....	122
4.2 研究结果与讨论 .....	129
4.2.1 面方向性构筑基元 .....	129
4.2.2 非面方向性构筑基元 .....	134
4.3 手性自整理现象实验数据 .....	138
4.3.1 外消旋笼的单晶结构表征 .....	138
4.4 总结与展望 .....	140
参考文献 .....	141
<b>第五章 微流控核磁技术 .....</b>	<b>143</b>
5.1 微核磁技术简介 .....	143
5.2 实验结果与讨论 .....	149

5.2.1 微流控芯片的设计与制作.....	149
5.2.2 高场核磁探头的改装.....	151
5.2.3 微流控核磁探头的匀场.....	153
<b>5.3 总结与展望 .....</b>	<b>155</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>157</b>
<b>在学期间发表论文 .....</b>	<b>160</b>
<b>致谢.....</b>	<b>161</b>

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Table of contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English.....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
1.1 Supramolecular chemistry.....	1
1.2 Dynamic covalent chemistry.....	8
1.3 Micro-fluidic NMR.....	13
1.4 Research plan and object of this dissertation.....	19
Reference.....	20
<b>Chapter 2 Molecular FRP using non-chiral building blocks.....</b>	<b>23</b>
2.1 Introduction of this chapter.....	23
2.1.1 Molecular polyhedra based on dynamic covalent chemistry.....	23
2.1.2 Introduction of building blocks: truxene.....	29
2.2 Self-assembly of ethylenediamine and truxene derivatives.....	31
2.2.1 Experimental devices and reagents.....	31
2.2.2 Results and discussion.....	32
2.3 Self-assembly of truxene derivatives and calixarenes.....	38
2.4 Synthesis and characterization of molecular face-rotating polyhedra.....	42
2.4.1 Synthesis of hexa-alkyl substituted truxene Tr-a.....	42
2.4.2 Bromination of Tr-a to Tr-b.....	45
2.4.3 Aldehyde reaction of Tr-b.....	49
2.5 Synthesis, separation and characterization of FRP-1.....	55
2.5.1 General synthetic procedure of molecular polyhedra.....	55
2.5.2 NMR spectra.....	56
2.5.3 Single crystal data.....	60
2.5.4 Single crystal data of EDA-Pr-FRP.....	63
2.6 Conclusions and perspectives.....	64



---

Reference.....	66
<b>Chapter 3 Regulation of directional pattern of FRP.....</b>	<b>69</b>
<b>3.1 Chiral molecular polyhedra.....</b>	<b>69</b>
<b>3.2 Molecular polyhedra with chiral vertexes.....</b>	<b>73</b>
3.2.1 Molecular polyhedra with chiral cyclohexanediamine.....	73
3.2.2 Molecular polyhedra with chiral diphenylethylenediamine.....	83
<b>3.3 Supporting Information of FRP using cyclohexanediamine as vertexes..</b>	<b>86</b>
3.3.1 NMR spectra.....	86
3.3.2 Single crystal data.....	97
<b>3.4 Supporting Information of FRP using diphenylethylenediamine.....</b>	<b>109</b>
3.4.1 NMR spectra.....	109
3.4.2 Single crystal data.....	114
<b>3.5 Conclusion and perspective.....</b>	<b>118</b>
Reference.....	120
<b>Chapter 4 Chiral self-sorting of molecular FRP.....</b>	<b>122</b>
<b>4.1 Chiral self-sorting in supramolecular chemistry.....</b>	<b>122</b>
<b>4.2 Results and discussion.....</b>	<b>129</b>
4.2.1 Assembly using directional facial building blocks.....	129
4.2.2 Assembly using highly symmetrical facial building blocks.....	134
<b>4.3 Supporting Information of chiral self-sorting process.....</b>	<b>138</b>
4.3.1 Single crystal data.....	138
<b>4.4 Conclusion and perspective.....</b>	<b>140</b>
Reference.....	141
<b>Chapter 5 Micro-fluidic NMR.....</b>	<b>143</b>
<b>5.1 Introduction to micro-fluidic NMR.....</b>	<b>143</b>
<b>5.2 Results and discussion.....</b>	<b>149</b>
5.2.1 Design and manufacture of microfluidic chips.....	149
5.2.2 Modification of commercial NMR probe.....	151

5.2.3 Shimming of micro-fluidic NMR probe.....	153
<b>5.3 Conclusion and perspective.....</b>	<b>155</b>
<b>Reference.....</b>	<b>157</b>
<b>Published papers.....</b>	<b>160</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>161</b>

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘要

超分子化学是研究分子尺度之上、通过非共价或可逆共价相互作用形成分子组装体的科学，生命体系中的 DNA、蛋白质等都是高度复杂、功能化的组装体。揭示组装基元间相互作用本质、组装过程物理化学性质和组装机理对理解生命体内组装行为、实现分子可控组装及其功能化具有重要意义。本论文分别从构建新组装体系和发展新表征方法两个角度开展工作，一方面采用新组装基元构建新组装体系——面方向性分子多面体，另一方面发展可用于表征复杂组装体系的原位表征方法——微流控核磁芯片技术。

第一部分工作借鉴了数学和生命体系中的面方向性多面体概念，设计合成了一系列具面方向性分子八面体，成功将面方向性构筑基元的二维手性传递至分子多面体的三维手性，并实现分子多面体面方向调控。本论文中采用  $C_3$  对称的三聚茛苕衍生物作为面方向性构筑基元，通过动态共价化学与各种邻位二胺组装成 [4+6] 分子八面体。当乙二胺（非手性）作为分子八面体的顶点构筑基元，经过核磁、手性分离、圆二色光谱和单晶结构确认组装产物中仅存在 (CCCC)-1 和 (AAAA)-1 两种异构体，其摩尔椭圆率是目前文献报道中最大的摩尔椭圆率。若顶点基元换为手性 (1R,2R)-环己二胺，高温下组装反应得到热力学产物；室温下反应陷入动力学势阱，得到动力学产物。实验结果和理论计算均表明，三聚茛苕骨架的丁基链相互作用是导致单方向性异构体 (CCCC 和 AAAA) 结构比其他异构体稳定的主要原因。若三聚茛苕烷基链取代基较短（甲基或乙基），产物为一系列分子八面体异构体的混合物，不存在异构体选择性。

此外，本论文还报道了分子八面体的手性自整理现象，即当顶点构筑基元为消旋手性二胺（环己二胺或二苯基乙二胺）时，与面构筑基元（三聚茛苕衍生物）的组装过程存在高效手性自整理过程，仅得到的  $6R^{AAAA}$  和  $6S^{CCCC}$  两种分子八面体，这两种产物的顶点构筑基元手性相同，不存在相反手性顶点在同一个多面体。手性顶点构筑基元间发生高效“自我识别”，仅与相同手性的顶点基元进行组装。理论计算表明手性自整理过程由热力学驱动。

第二部分内容是发展新的原位表征方法，即微流控核磁技术。此技术采用的

微流控芯片及管路均通过激光刻蚀 PMMA 板得到，厚度小于 1 mm；与商用核磁仪连用的探头通过改装商业探头得到；使用的射频脉冲线圈结构为微带线。采用此装置可实现原位高分辨核磁谱，拟用于表征复杂组装体系及其动力学。

**关键字：**超分子化学；动态共价化学；微流控核磁技术

厦门大学博硕士论文摘要库

## Abstract

Supramolecular chemistry is defined as “chemistry beyond the molecule”, its main focus is molecular assemblies through non-covalent interactions or dynamic covalent bond. Those interactions are also essential in biological molecular assemblies such as DNA or protein, which exhibit sophisticated structures and functionalities. To give deep understanding of interactions, mimic structures and increase our understanding of life, chemists use supramolecular chemistry to study the nature of those interactions, the physicochemical properties of the assembly process and the mechanism of assembling process. There are two fundamental questions in molecular assembly: how to construct complex assembly systems and how to characterize them. This dissertation contributes from two aspects: new molecular assembly strategy and new characterization method.

In the first section of this dissertation, molecular face-rotating polyhedra were assembled using truxene derivatives as facial building blocks. The  $C_3$  symmetric truxene (facial building blocks) and  $C_2$  vertex linkers (vertexes building blocks) were assembled into [4+6] polyhedra using dynamic covalent bond. Three  $sp^3$  carbons in truxene skeleton exhibit certain directionality, forming either clockwise (C) or anti-clockwise (A) patterns. Truxene derivatives thus possess 2D chirality but no 3D chirality in solution due to free rotation. Because rotational pattern of each face of polyhedra can be either C or A, there are five possible diastereoisomers for [4+6] octahedra: AAAA, CAAA, CCAA, CCCA and CCCC. Assembly of achiral vertexes ethylenediamine with truxene derivatives give only CCCC and AAAA conformation, confirmed by nuclear magnetic resonance (NMR) spectra, chiral separation, single crystal structure and circular dichroism spectra. Interestingly, the CCCC or AAAA exhibit the highest molar ellipticity ever reported. Assembly of chiral vertexes, e.g. (R,R)-cyclohexanediamine, with truxene derivatives at high temperature give only AAAA, whereas reactions at room temperature give kinetic products. Both experiments and calculations results showed that van der Waals forces among alkyl groups of different faces are key to diastereoisomer selectivity. When racemic diamine and truxene were assembled into polyhedra, the reaction underwent narcissistic chiral self-

sorting process and gave only homo-chiral, homo-directional molecular polyhedra. Assembly of  $D_{3h}$  symmetric facial building blocks with racemic diamine exhibit no selectivity and gave products of mixture of homo-chiral and hetero-chiral polyhedra.

The second section of this dissertation is developing high resolution micro-fluidic NMR techniques for *in-situ* characterization of complex assembly system. The micro-fluidic chips including channels and NMR sample chamber were cut from thin polymethylmethacrylate (PDMS) board by CO<sub>2</sub> laser cutter, the total thickness of micro-fluidic chips were less than 1 mm. Microstripline were used as radio frequency coil and soldered to the circuits of commercial NMR probes. This device can take high resolution NMR spectra from 2  $\mu$ L sample volume.

**Key words: supramolecular chemistry, dynamic covalent chemistry, micro-fluidic NMR**

## 第一章 绪论

### 1.1 超分子化学

超分子化学 (Supramolecular chemistry) 是一个以化学为主的跨学科研究领域, 融合化学、生物、物理、数学、工程等学科, 研究分子层次以上、基于非共价键或动态共价键的组装体及其组装行为, 分子组装已成为除化学合成之外创造新物质和新材料的重要手段之一。超分子化学的思想最早可追述到 1894 年 Emil Fischer 提出的酶和底物之间特异性识别须满足“钥匙”和“锁”的关系<sup>[1]</sup>。从二十世纪六十年代开始, Donald Cram 教授、Charles Pedersen 教授和 Jean-Marie Lehn 教授先后合成了一系列可选择性识别离子的大环分子, 并因此共同获得 1987 年诺贝尔化学奖, 以表彰他们“发展和使用了可进行高选择性结构特异性相互作用的分子”。Lehn 教授在获奖演讲中, 将超分子化学定义为“chemistry beyond the molecules”。随后三十年, 超分子化学(或分子组装)领域发展迅速, 化学家利用超分子化学系统地研究了多种弱相互作用的物理化学本质, 发展出众多不同尺寸、形貌和功能的组装体。

超分子化学领域的研究目标有两个, 一是揭示复杂组装体的结构和组装过程机理, 组装体通常由多种非共价弱相互作用(或可逆共价键)多位点协同组装而成, 例如 DNA 和蛋白质的组装过程及其多级结构。更重要的是, 组装体涵盖的尺度范围非常广, 从小分子组装体到 DNA, 从酶蛋白到细胞膜, 从细胞到器官, 直至动物和植物都可认为是不同层次的组装体。各尺度的组装过程的规律不同, 如何通过建立模型体系揭示不同层次组装机制、构筑规程多尺度材料是目前组装领域的难题和挑战。二是在理解组装相互作用和机理的前提下, 理性设计并构建多组分、多级次具有复杂结构和功能的材料。目前已经通过组装合成了一系列具复杂功能的材料, 例如自修复材料<sup>[2-3]</sup>、智能响应材料<sup>[4]</sup>、小分子手性分离材料<sup>[5]</sup>、超疏水材料<sup>[6]</sup>等。然而, 目前人工组装体系的基元、组分和结构的复杂度相比生命体系组装体的复杂度还有很大差距, 利用组装手段合成新物质和新材料还有很长的路要走。

对简单超分子模型体系的研究,帮助物理学家和化学家揭示这些作用力的本质,也帮助生物学家理解生命系统的运作。以真核细胞的遗传物质 DNA 为例,它是由两条一维聚合物形成的双链螺旋结构组装体,四种脱氧核苷酸通过酯键与磷酸分子形成一维线状聚合物,糖分子连接的四种含氮碱基通过氢键与另一条链组装形成双链(图 1),其中腺嘌呤(A)与胸腺嘧啶(T)通过双重氢键连接,胞嘧啶(C)和鸟嘌呤(G)通过三重氢键连接,形成 DNA 的一级结构,此一维组装体通过折叠形成 DNA 的双螺旋结构(二级结构),在双螺旋的基础上再盘绕成为麻花状的超螺旋结构(三级结构)。

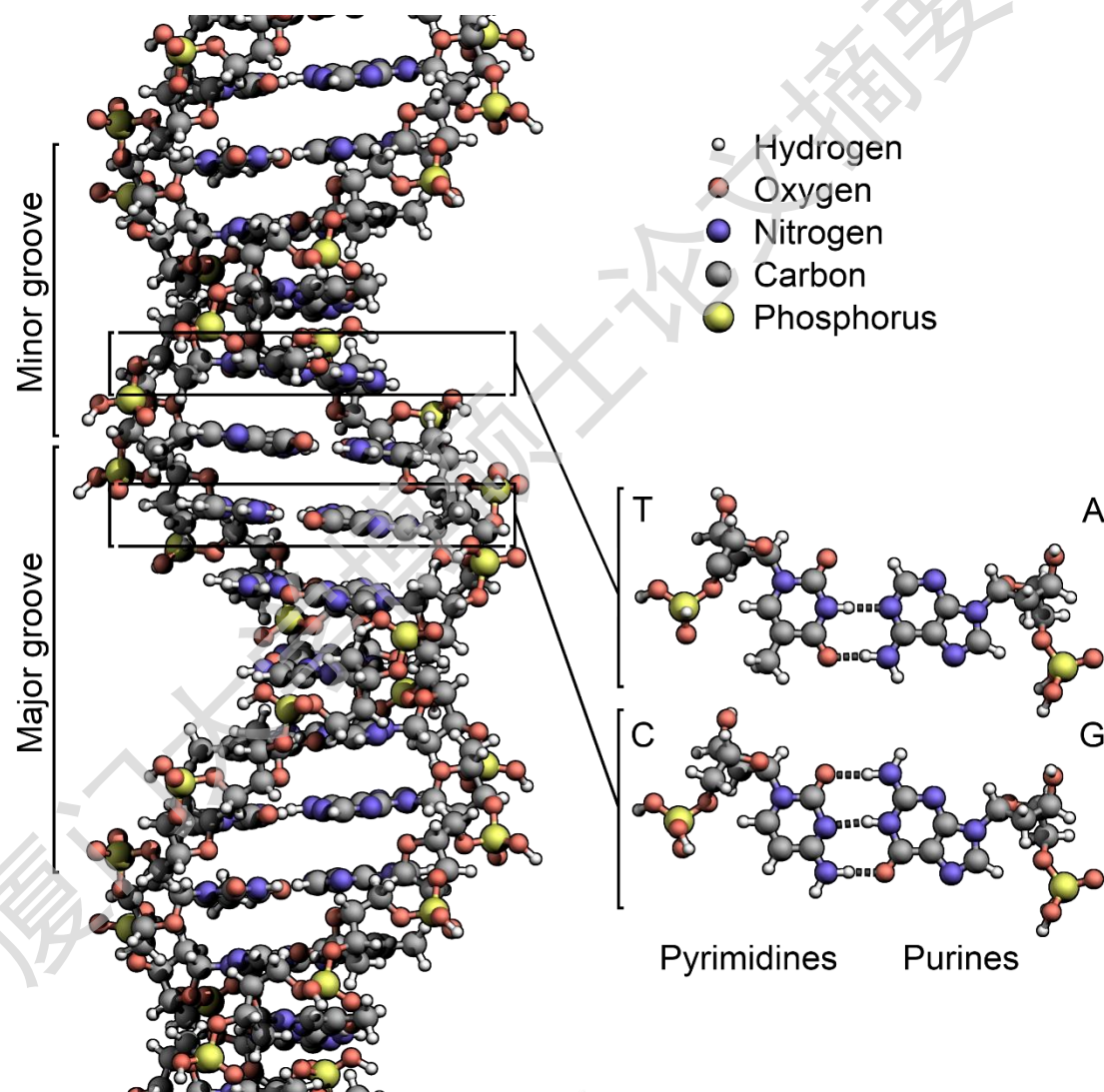


图 1 DNA 双螺旋结构示意图

显然以 DNA 双链这种复杂组装体的结构为起点了解其中存在的相互作用力及其组装驱动力,难度相当大。化学家是通过建立简单的氢键超分子体系,掌握



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库