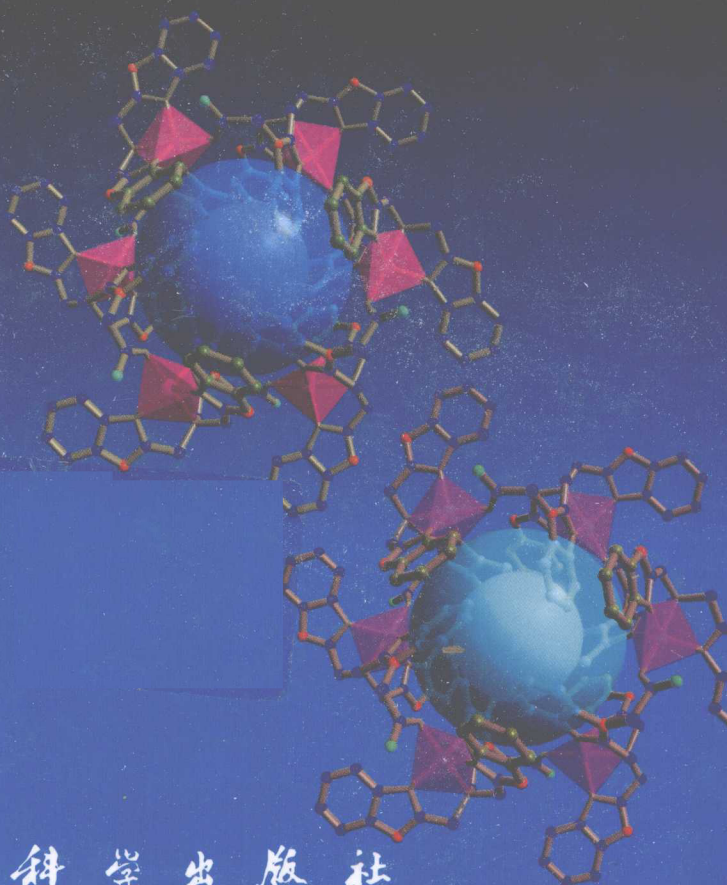


配位超分子结构化学 基础与进展

苏成勇 潘 梅 编著



科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

本书主要介绍了超分子化学发展和概念及分子间弱相互作用等超分子结构化学的基础知识,以及晶体工程、分子工程、网络化学、拓扑结构和穿插、分子器件和分子机器、螺旋结构、超分子异构等相关领域的结构基础与前沿进展。本书结合作者课题组和国内外相关领域的研究成果,介绍了配位超分子化学、超分子结构化学和超分子配位化学的研究热点和最新动态,并提供了若干图表、数据、实例和有关文献资料。

本书可供涉及配位超分子领域的化学工作者,尤其是合成、材料、晶体工程和超分子化学等研究方向的研究生和科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

配位超分子结构化学基础与进展/苏成勇,潘梅编著. —北京:科学出版社, 2010

ISBN 978-7-03-027399-4.

I. ①配… II. ①苏…②潘… III. ①超分子结构-结构化学 IV. ①0641.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 078864 号

责任编辑:任加林/责任校对:王万红

责任印制:吕春珉/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 6 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2010 年 6 月第一次印刷 印张:27 1/2

印数:1—1 500 字数:637 000

定价:78.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈双青〉)

销售部电话 010-62134988 编辑部电话 010-62135517-8202 (BA08)

版权所有, 侵权必究

举报电话:010-64030229; 010-64034315; 13501151303

前 言

超分子化学是基于分子组装体和分子间键的化学,被诺贝尔奖获得者 J. M. Lehn 定义为“超越分子的化学”。它一方面引领着当代化学的前沿,另一方面也正在快速发展中逐渐完善自身的科学体系,并与材料科学、生命科学、信息科学、纳米科学等学科交叉融合,被认为是 21 世纪新概念和高新技术的重要源头之一。超分子结构化学作为超分子化学的基本内容,侧重于超分子体系的结构基础、理论与概念,涉及各类分子间作用力的本质和分类,超分子体系的设计、合成策略与稳定因素,以及超分子的结构特征与功能之间的关系。超分子与无机化学的结合产生了超分子配位化学,这也被称为配位超分子化学,可以看作是继维尔纳配位化学理论之后无机化学的又一次复兴。

作为一门新兴的、发展中的科学,超分子化学显示出蓬勃的生命力和强大的交叉融合能力,已形成多种分支学科并不断涌现新的概念和术语。这一方面赋予化学家发挥创造力和想象力的空间,另一方面也期盼着更加严谨的、系统的命名和专有名词体系的建立。作者课题组多年来致力于超分子结构化学和超分子配位化学领域的研究和教学,深感超分子化学发展的迅速,也了解大量涌现的超分子相关概念、术语对初学者造成的困难。因此,作者认为有必要撰写一部这方面的书籍,旨在介绍超分子结构化学和超分子配位化学的基础知识和前沿进展。本书采取一种开放的态度,对超分子化学领域存在的一些争议和非共识观点尽量做客观的介绍,并结合作者个人的认识,让读者对超分子化学的发展有一个较全面的了解。

本书的前半部分侧重介绍超分子结构化学的基础知识,包括超分子的发展和概念、分子间弱相互作用,后半部分结合晶体工程、分子工程、网络化学、拓扑结构和穿插、分子器件和分子机器、螺旋结构、超分子异构等热点专题介绍各领域的结构基础与前沿进展。由于时间和篇幅所限,本书无法对超分子化学各个领域的重大进展进行全面的综述,对一些重要的前沿领域,如配位超分子磁性、手性、光电性能、催化、多孔结构、动态结构等,也未能作专题详细介绍。同时,由于文献资料浩如烟海,本书的选材和资料引用存在诸多不尽如人意之处,恳请读者多提宝贵意见。所有内容均通过文字与图例相结合的方式描述,力求使本书知识性和新颖性相结合,使我国化学科研工作者和高等院校的学生对超分子结构化学和超分子配位化学的基本原理和研究热点有所了解,希望这能对从事该领域的科研工作者有一点参考价值。

本书是在作者多年从事“结构化学”、“超分子化学与物理”等本科生、研究生课程教学积累的资料基础上,结合作者课题组在相关领域的研究和认识编写而成的。编写过程中得到了众多师生的建议和大力协助,张建勇和刘军民老师及组内的研究生江继军、杨涛、刘煜、何绮婷、杨庆远、余志铨、李垒、熊鹰、李国璧、郑盛润、于琼燕、刘志敏、张倩参与了若干章节的修改补充工作,黄晶、王雪涛、周世鸣、余兴文、严诚、林晓明、李康、王素娟、罗建、相升林、郝利锋、张长河、傅雷也参与了书稿的校订,付

出了艰辛的劳动，在此作者向他们表示衷心的感谢。另外，作者还要感谢国家自然科学基金和中山大学光电材料与技术国家重点实验室对本书出版给予的资助。

由于作者水平有限，书中内容难免挂一漏万，我们在此深表歉意。

作 者

2010 年 1 月于中山大学康乐园

目 录

前言

第 1 章 概述	1
1.1 超分子化学的发展	1
1.1.1 从分子化学到超分子化学	1
1.1.2 超分子化学概念的演化	3
1.1.3 关于超分子化学的表述	7
1.1.4 配位超分子化学	13
1.2 超分子体系稳定因素	22
1.2.1 能量效应	23
1.2.2 熵效应	28
1.2.3 锁和钥匙原理	30
1.2.4 协同效应	33
1.2.5 模板效应	33
1.2.6 热力学和动力学影响	33
1.2.7 晶体自组装	35
1.3 超分子结构化学展望	36
参考文献	40
第 2 章 超分子体系中的弱相互作用——分子间键	43
2.1 氢 键	43
2.1.1 氢键的几何参数和形态	45
2.1.2 氢键的分类和强度	45
2.1.3 氢键的组装形式	46
2.1.4 超分子体系中的非常规氢键	48
2.1.5 氢键的研究方法	50
2.1.6 基于氢键组装的超分子化合物	53
2.2 π - π 堆积作用	63
2.2.1 π - π 堆积作用的本质	63
2.2.2 稠环晶体中 π - π 堆积作用的常见构型	65
2.2.3 基于 π - π 堆积作用的超分子化合物	65
2.3 其他次级键	71
2.3.1 范德华力	71
2.3.2 离子- π 相互作用	72
2.3.3 主客体相互作用 (疏水作用、离子-大环相互作用、主客体识别作用)	75

2.3.4	非金属原子间的次级键	77
2.3.5	金属原子与非金属原子间的次级键	79
2.3.6	金属原子与金属原子间的次级键	81
2.4	分子间键的协同作用	83
2.4.1	氢键和 π - π 堆积作用	84
2.4.2	π - π 堆积作用和静电作用	84
2.4.3	氢键和配位作用	85
2.4.4	疏水作用和配位作用	86
2.5	结语	86
	参考文献	87
第3章	晶体工程	94
3.1	晶体工程的概念	94
3.2	晶体工程的策略	95
3.2.1	结点-连接棒方法	95
3.2.2	超分子合成子和反向合成方法	96
3.2.3	分子组合工具方法	98
3.2.4	分子构筑学	98
3.2.5	次级结构单元策略	99
3.3	无机晶体工程构建实例	100
3.3.1	通过分子间弱相互作用连接的无机超分子晶体	101
3.3.2	通过配位键作用连接的无机超分子晶体	110
3.4	晶体工程的应用	113
3.4.1	多孔材料	113
3.4.2	磁性	115
3.4.3	光学性质	117
3.4.4	导电性	117
3.4.5	自旋交叉配合物	117
3.5	晶体生长与超分子异构	120
3.5.1	晶体生长	120
3.5.2	超分子异构	121
3.6	晶体工程所用的工具	122
3.6.1	单晶 X 射线衍射分析技术	122
3.6.2	粉末衍射法晶体结构解析	123
3.6.3	同步辐射 X 射线粉末衍射技术	125
3.6.4	高分辨率粉末中子衍射技术	125
3.6.5	核磁共振谱技术	126
3.6.6	晶体结构数据库	128
3.7	晶体结构的预测	129

3.8 晶体工程的前景和挑战	131
参考文献	132
第4章 分子工程	139
4.1 分子多边形和分子多面体的分类	139
4.1.1 分子多边形	140
4.1.2 柏拉图多面体	140
4.1.3 阿基米德多面体	142
4.1.4 棱柱体	146
4.1.5 管状体	146
4.2 分子工程的策略	147
4.2.1 对称相互作用模型	148
4.2.2 分子图书馆模型	149
4.2.3 组装描述符方法	151
4.2.4 分子嵌板模型	152
4.2.5 分子夹模型	153
4.3 分子工程的实例	156
4.3.1 分子多边形	156
4.3.2 分子多面体	162
4.4 分子工程的应用	179
4.4.1 手性	179
4.4.2 客体吸附	180
4.4.3 空腔诱导反应和催化	180
4.4.4 水溶性分子笼	183
4.5 分子工程的研究手段	184
4.6 总结与展望	188
参考文献	188
第5章 网络化学与拓扑结构	194
5.1 拓扑学的基本概念及表达法	194
5.1.1 拓扑学的基本概念	195
5.1.2 拓扑表达法	197
5.1.3 高连接网络的表达	212
5.2 一维拓扑结构	214
5.3 二维拓扑结构	216
5.3.1 单节点二维网络结构	216
5.3.2 双节点二维网络结构	219
5.4 三维网络	222
5.4.1 3-连接三维网络	223
5.4.2 4-连接三维网络	228

5.4.3	5-连接三维网络	234
5.4.4	6-连接三维网络	235
5.4.5	高连接网络	236
5.4.6	3,4-连接网络	240
5.4.7	3,5-连接 hms 三维网络	243
5.4.8	3,6-连接网络	244
5.4.9	4,6-连接 cor 三维网络	246
5.4.10	4,8-连接 flu 三维网络	246
5.5	拓扑分析常用软件	247
5.5.1	OLEX	248
5.5.2	TOPOS	250
5.5.3	软件使用小结	258
5.6	网络化学结构数据库	258
5.6.1	拼贴块与拼贴模式	259
5.6.2	周期性网络与拼贴	260
5.6.3	数据库使用	261
5.7	小结	265
	参考文献	265
第6章	穿插与缠绕结构	270
6.1	基本概念	270
6.2	标准穿插网络	275
6.2.1	二维-二维网络穿插	275
6.2.2	三维-三维网络穿插	282
6.3	多聚联锁结构	284
6.3.1	零维网络基元的多聚联锁	284
6.3.2	一维网络基元的多聚联锁	284
6.3.3	二维网络基元的多聚联锁	287
6.3.4	不同维数或不同拓扑网络基元之间的多聚联锁	290
6.4	多聚穿套结构	291
6.4.1	不可拆分体系	291
6.4.2	可拆分体系	292
6.5	多聚打结结构	294
6.5.1	配位键作用的自穿插网络体系	295
6.5.2	弱作用力交叉连接的自穿插网络体系	296
6.6	Borrromean 网络	297
6.6.1	砖墙型 (6,3) 网形成的二维 Borrromean 网络	297
6.6.2	蜂窝状 (6,3) 网形成的二维 Borrromean 网络	298
6.6.3	2D→3D 型三维 Borrromean 网络	299

6.7 一维链的交织网络	300
6.7.1 枕木式交织网络	300
6.7.2 织布式交织网络	301
6.7.3 铁丝网式交织网络	302
6.8 特殊缠绕结构	303
6.8.1 穿插和多聚穿套共存的结构	303
6.8.2 多聚联锁和多重穿插共存的结构	303
6.8.3 多聚联锁和多聚穿套共存的结构	305
参考文献	306
第7章 轮烷和索烃——分子器件和分子机器	310
7.1 轮烷	310
7.1.1 轮烷的组装原理及方法	311
7.1.2 金属轮烷超分子自组装的类型	313
7.1.3 非金属轮烷超分子自组装的类型	320
7.1.4 配位聚合物多聚轮烷超分子自组装	323
7.2 索烃	325
7.2.1 金属离子模板合成法	326
7.2.2 金属离子直接参与成环法	331
7.2.3 阴离子模板法合成索烃	334
7.3 轮烷和索烃结构在分子器件和分子机器中的应用	335
7.3.1 化学驱动	336
7.3.2 电化学驱动或电驱动	336
7.3.3 pH 驱动	337
7.3.4 光驱动	338
7.4 展望	342
参考文献	342
第8章 螺旋结构	347
8.1 基本概念与分类	347
8.2 有限无机螺旋体	350
8.2.1 螺旋体的组装	350
8.2.2 各类无机螺旋体的组装实例	352
8.2.3 无机螺旋体的结构转化	368
8.2.4 无机螺旋体的应用	371
8.2.5 展望	373
8.3 无限螺旋配位聚合物	373
8.3.1 螺旋配位聚合物的组装	373
8.3.2 各类螺旋配位聚合物的组装实例	374
8.4 内消旋螺旋配合物	384

8.4.1 内消旋螺旋体·····	384
8.4.2 内消旋螺旋配位聚合物·····	387
8.5 总结与展望·····	389
参考文献·····	389
第9章 超分子异构·····	402
9.1 超分子异构的概念·····	402
9.2 超分子异构的分类·····	404
9.2.1 结构超分子异构·····	405
9.2.2 构象超分子异构·····	406
9.2.3 缠绕穿插超分子异构·····	407
9.2.4 包合超分子异构·····	409
9.2.5 拓扑超分子异构·····	410
9.2.6 光学超分子异构·····	410
9.3 开环超分子异构·····	413
9.4 单晶到单晶结构转化中的超分子异构·····	418
9.5 同一晶体中的超分子异构·····	424
参考文献·····	426

第 1 章 概 述

1.1 超分子化学的发展

1.1.1 从分子化学到超分子化学

从结构化学的角度来说,化学是研究原子之间化合和分解的科学,是关于物质相互作用、转化、模拟的科学,以生命为其最高表现形式。传统意义上认为分子是保持物质特性的最小微粒,两个或多个原子通过化学键,如共价键、离子键、金属键三种极限键型,以一定次序和空间排列结合成相对独立而稳定的一个核-电子体系,并通过原子之间的化合和分解实现物质的转化。因此,化学的经典定义通常表述为:“化学是一门在原子、分子层次上研究物质的组成、结构、性质与变化规律的科学。”

随着科学的发展,人们对自然界、生命活动的认识逐渐深入,发现传统意义上的分子并不能承载或实现许多特定、高级或复杂的功能,而需要一个有组织的多分子体系来协同完成。如包含构造生物体所必需的能携带所有遗传信息的 DNA 分子,实际上是由两条相同的脱氧核糖核酸链通过氢键形成的双螺旋结构。而 DNA 双螺旋的自组装是通过被称为 Watson-Crick 碱基对(腺嘌呤 A 和胸腺嘧啶 T 之间或胞核嘧啶 C 和鸟嘌呤 G 之间)所提供的高效、专一的氢键对形成特定、唯一的互补氢键来完成的。A—T 和 C—G 氢键对的互补识别决定了 DNA 双螺旋自组装的唯一性,而储存在 DNA 中的信息被用来编码指导所有生物体中具有生理功能的蛋白质的合成,如图 1.1 所示。另外,生物体系中酶的催化反应、免疫抗原-抗体的缔合、神经转换信号的感应、基因编码的翻译和转录等,也是依赖底物和受体之间的高度专一的分子识别来进行的。分子间的相互作用是形成高度专一的识别、反应、传输、转换、易位、调控和自组织等过程的基础。

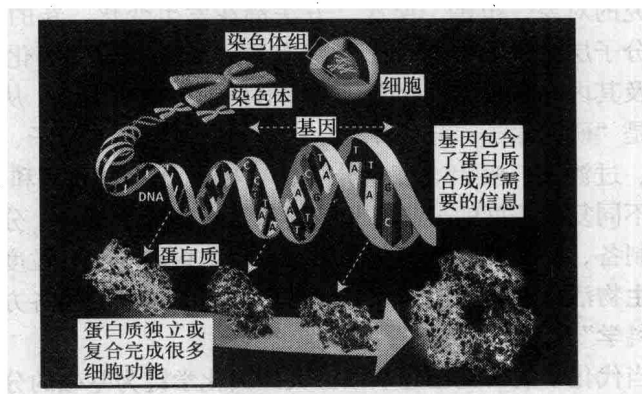


图 1.1 DNA 分子双螺旋结构中的互补氢键与功能示意图

因此,化学的定义和分子的概念也在经历着内涵的发展和外延的交叉。徐光宪教授

在 2002 年提出, 21 世纪的化学是研究泛分子 (pan-molecule) 的科学, 可以分为以下 10 个层次^[1]:

1) 原子层次, 如碱金属原子的 Bose-Einstein 凝聚态。

2) 分子片层次。分子片是指组成分子的碎片, 如一价分子片 $[\text{CH}_3, \text{OH}, \text{Mn}(\text{CO})_5, \text{Co}(\text{CO})_4]$ 、二价分子片 $[\text{CH}_2, \text{NH}, \text{Fe}(\text{CO})_4, \text{Ru}(\text{PR}_3)_4]$ 、三价分子片 $[\text{CH}, \text{Co}(\text{CO})_3, \text{NiCp}]$ 等。

3) 结构单元层次, 如芳香化合物的母核、高聚物的单体、蛋白质的氨基酸、DNA 的核碱 A、C、G、T, 高级结构单元如蛋白质的 α -helix、 β -sheet 等。

4) 分子层次。研究分子层次的问题, 如分子周期律、单分子光谱、单分子监测和控制、分子的激发态、吸附态等。

5) 超分子层次。例如, 环糊精 (CD) 是一个分子, 形似花盆, 它的尺度略大于 C_{60} 的直径, 可以把 C_{60} 包进去, 生成 1:1 和 2:1 的超分子。艾滋病毒 HIV 是一个生物大分子, 其活性部位形似环糊精, 大小与 C_{60} 十分接近, 它们可以形成超分子。因此, C_{60} 可以抑制艾滋病毒 HIV。环糊精分子还可作为主体, 把其他小分子包在里面, 又可作为客体, 插入 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ 晶体的结构层之间, 组装成复杂的超分子体系。

6) 高分子层次。

7) 生物分子 (biomolecules) 层次。

8) 纳米分子和纳米聚集体层次, 如碳纳米管、纳米金属、微乳、胶束、反胶束、气溶胶、纳米微孔结构、纳米厚度的膜、固体表面的有序膜、单分子分散膜等。

9) 原子和分子的宏观聚集体层次, 如固体、液体、气体、等离子体、溶液、熔融体、胶体、表面、界面等。

10) 复杂分子体系及其组装体的层次, 包括: ①复合和杂化分子材料。②分子器件, 又如分子导线、分子开关、分子探针、分子芯片、分子晶体管等; ③分子机器, 如分子马达在 UV 光下, 能通过 4 种同分异构体进行旋转, 又如分子计算机等; ④宏观组装器件如燃料电池, 太阳能电池等。

由于化学研究的对象、范围、层次、方法都在发生变化, 新的化学定义可以表述为: 化学是研究分子层次以及以超分子为代表的分子以上层次的化学物质的组成、结构、性质和变化及其内在联系和外界变化条件的科学。也就是说, 从超分子结构化学的角度来看, 化学是“研究原子、分子片、结构单元、分子、高分子、原子分子团簇、原子分子的激发态、过渡态、吸附态、超分子、生物大分子、分子和原子的各种不同维数、不同尺度和不同复杂程度的聚集态和组装态, 直到分子材料、分子器件和分子机器的合成和反应, 制备、剪裁和组装, 分离和分析, 结构和构象, 粒度和形貌, 物理和化学性能, 生理和生物活性及其输运和调控的作用机制, 以及上述各方面的规律, 相互关系和应用的自然科学”^[1]。

由此可见, 当代化学的研究已经从以三大经典化学键为基础的分子化学上升到超分子化学的层面, 以研究分子之间相互作用、分子聚集体、复杂高级结构和功能特性为目标。超分子化学的先驱者之一、法国化学家莱恩教授 (Jean-Marie Lehn) 在 1987 年诺贝尔奖演讲中明确提出超分子化学 (supramolecular chemistry) 的概念^[2], 认为从分子

到超分子与分子间相互作用的关系,正如从原子到分子与共价键的关系。以共价键为基础,以分子为研究对象的化学,可称为分子化学(molecular chemistry);而以多种弱相互作用力(或称分子间键)为基础,以两个或多个分子通过分子间相互作用组装而成的有组织的复杂体系为研究对象的化学,可定义为超分子化学,即“超越分子的化学”(chemistry beyond the molecule)。超分子化学主要研究超分子体系中结构基元的设计和合成、体系中的弱相互作用、分子的识别和组装、体系的结构和功能以及超分子材料和器件等。超分子化学的出现使科学家们的研究领域从单个分子拓宽至分子的组装体。化学的目的是认识世界、改造世界和保护世界。超分子化学概念的提出,促使我们可以从比分子高一个层次的水平上来认识和改造世界,从事具有有序高级结构和复杂功能的新物质、新材料、新器件的创造工作。从分子化学到超分子化学的过渡(图 1.2),也导致了化学研究的对象和目标从结构与性质的构效关系上升到体系与功能的相关性。

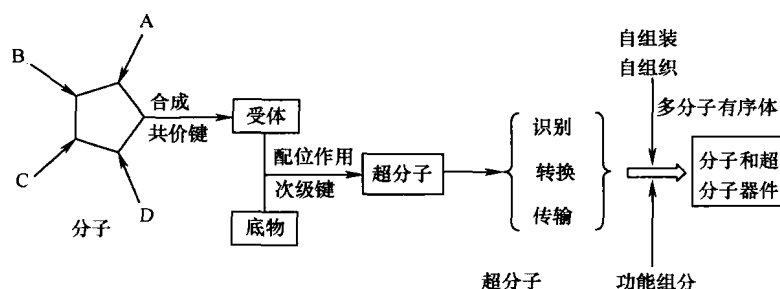


图 1.2 从分子化学到超分子化学：分子、超分子、分子和超分子器件^[3,4]

1.1.2 超分子化学概念的演化

超分子概念的明确化及其研究领域的迅猛发展得益于 1987 年诺贝尔化学奖授予三位超分子化学领域的先驱者(图 1.3), Donald James Cram (1919~2001, 美国)、Jean-Marie Lehn (1939~, 法国) 和 Charles John Pedersen (1904~1989, 美国, 出生于韩国)。三位化学家在 20 世纪 60 年代末和 70 年代初的研究工作奠定了超分子化学发展的基础, 他们由于“开发和使用具有高选择性、结构特异性相互作用的分子”而获得了 1987 年诺贝尔化学奖。

然而, 化学家们对超分子体系的探索, 则可以追溯到更早。从现代化学发展伊始, 就有一些简单的超分子体系被研究。表 1.1 列举的一些与超分子化学相关的代表性研究, 涵盖了很长的历史。追根溯源, 早在 1891 年 Villiers 首次报道了被称为环糊精的大环化合物(cyclodextrins, 简称 CD), 成为后来被广泛研究的主客体化学中一类代表性主体分子。1894 年, 德国早期化学家 Hermann Emil Fischer (1852~1919, 1902 年诺贝尔化学奖获得者) 提出“锁和钥匙”原理, 认为主体和受体之间的结合必须具有选择性, 可以说是形成了超分子化学概念的雏形(图 1.4)。这种“锁和钥匙”几何互补的立体匹配原理, 也就是今天超分子化学中“分子识别”(molecular recognition)概念的最初描述。生物学上受体的概念, 是 1906 年由 Paul Ehrlich 引入的。他认为分子如果没有结合, 就不会起作用。1913 年, 瑞士化学家 Alfred Werner (1866~1919) 因提

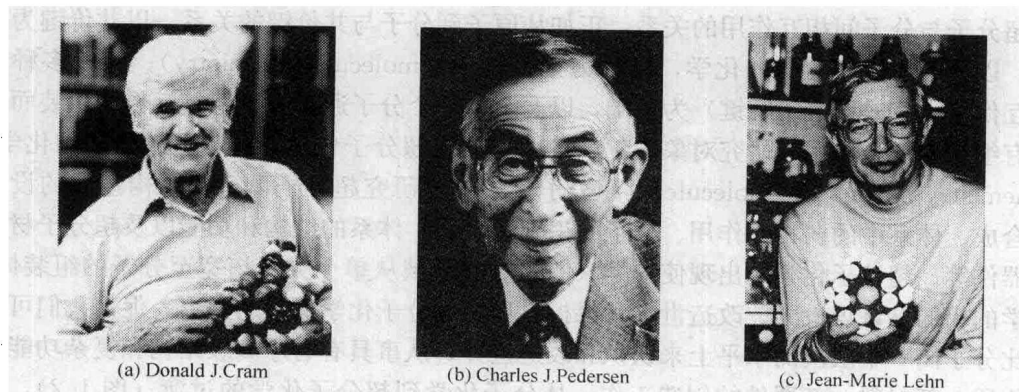


图 1.3 三位获 1987 年诺贝尔奖的超分子化学界的先驱者

出“配位作用”(coordination)的观点而获得诺贝尔化学奖。配位即是指选择性键合所需的相互作用,必须是主体和客体之间具有吸引力或相互亲和力。这种配位化学的“授受”概念,构成了今天超分子化学的基础之一。1937, K. L. Wolf 等人已经开始采用 Übermoleküle 这一术语来描述由配位饱和物种结合而成的有序实体(如乙酸二聚体),超分子组织也早已被发现在生命体系中发挥着重要作用,但是系统的超分子化学领域的研究尚未开展起来。

表 1.1 超分子化学发展史^[5]

年 份	人 物	事 件
1810	Sir Humphrey Davy	发现水合氯
1823	Michael Faraday	水合氯的分子式
1849	C. Schafhäütl	石墨嵌插的研究
1849	F. Wöhler	β -对苯二酚的硫化氢包合物
1891	Villiers 和 Hebd	环糊精包合物
1893	Alfred Werner	配位化学
1894	Emil Fischer	锁和钥匙的概念
1906	Paul Ehrlich	受体概念的引入
1937	K. L. Wolf	用 übermoleküle 来描述配位饱和物种结合而成的有序实体(如乙酸二聚体)
1939	Linus Pauling	在里程碑式的图书《化学键的本质》中引入氢键
1940	M. F. Bengen	尿素形成的通道包合物
1948	H. M. Powell	β -对苯二酚包合物的 X 射线晶体结构,引进术语“clathrate”来描述这样的化合物:其中一个组分被包裹进其他组分所形成的框架内
1949	Brown 和 Farthing	[2. 2] 对环番合成
1953	Waston 和 Crick	DNA 的结构
1956	Dorothy Crowfoot Hodgkin	维生素 B ₁₂ 的 X 射线晶体结构

续表

年 份	人 物	事 件
1959	Donald Cram	尝试合成环番与四氰基乙烯的电荷转移络合物
1961	N. F. Cuttis	用酮和乙二醇首次合成席夫碱大环化合物
1964	Busch 和 Jäger	席夫碱大环化合物
1967	Charles Pedersen	冠醚
1968	Park 和 Simmonds	Katapinand 阴离子主体
1969	Jean-Marie Lehn	第一个穴状配体的合成
1969	Jerry Atwood	由烷基铝盐制得液体包合物
1973	Donald J. Cram	用球形主体来检测预组织的重要性
1978	Jean-Marie Lehn	引入术语“超分子化学”，来定义“分子组装和分子间键的化学”
1979	Gokel 和 Okahara	引进套索醚作为主体化合物的一个分支
1981	Vögtle 和 Weber	莢状主体化合物出现及其命名法的开展
1987	Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn 和 Charles J. Pederson	由于在超分子化学领域的贡献，4 人被授予诺贝尔化学奖
1996	Atwood, Davies, MacNicol 和 Vögtle	出版了 <i>Comprehensive Supramolecule Chemistry</i> ，书中包含了几乎全部重要小组的贡献并总结了超分子化学的整个发展史
1996	Koroto, Smalley 和 Curl	由于在富勒烯方面的贡献被授予诺贝尔化学奖

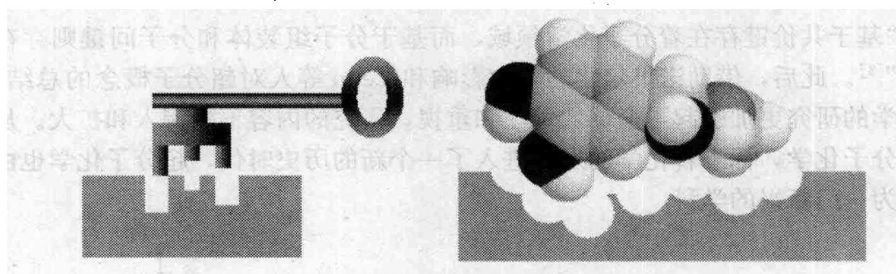


图 1.4 “锁和钥匙”原理示意图

可以说，早期关于分子间化学现象的研究，已经为超分子化学的诞生提供了有效的雏形，并催生了许多新术语。但是，由于人们受到认识水平、接受能力和研究工具等的限制，在很长的一段时间内，这门学科都处于一种模糊、零散的状态。从 20 世纪 60 年代末到 70 年代初，一系列关于天然和人工合成的大环、多环化合物，特别是这些化合物对金属阳离子的选择性结合的研究，被系统开展起来。作为超分子化学领域的先驱者，Cram、Lehn 和 Pedersen 在此期间分别合成了一些不同类型的大环分子（如杯芳烃、冠醚、穴状配体等），发现这些大环分子能基于非共价键作用选择性地结合某些金属离子和有机小分子（图 1.5）。在美国杜邦公司工作的 Pederson 于 1967 年偶然合成了第一个冠醚分子（crown ether）——二苯并 [18] 冠 6。他发现这个化合物可以把无机

盐如 KMnO_4 溶解到有机溶剂中(如苯),产生紫色溶液。他认为在络合钾离子的冠醚配合物中,“钾离子落到分子中心的洞里面”,形状很像王冠,并将这类化合物命名为“冠醚”。这一大胆而富有想象力的结论很快被证明是正确无误的,从而极大地推动了冠醚-阳离子络合化学的发展。通过合成一系列类似化合物发现,冠醚中聚氧乙烯链的数目决定了环腔的大小,进而决定了冠醚尺寸对不同半径的金属阳离子的选择性。在 Pedersen 的工作出现不久,法国斯特拉斯堡的青年化学家 Lehn 设计合成了冠醚的三维类似物——[2, 2, 2] 穴醚(cryptand)。穴醚可以将金属离子完全包裹在冠状主体分子内,提高了对阳离子的识别选择性并产生类似离子载体的传输性质。由于 [2, 2, 2] 穴醚和二苯并 [18] 冠 6 具有相似的尺寸,因而对钾离子显示很好的选择性。并且,由于穴醚具有三维特性,可以发生对金属离子的“球形识别”,使得 [2, 2, 2] 穴醚在甲醇中对钾离子的络合能力比冠醚类似物高 10^4 倍。Cram 对超分子化学的主要贡献在于利用空间填充分子模型(Corey-Pauling-Koltum, 简称 CPK 模型)设计了刚性的三维球醚分子(spherand)。由于球醚分子“预先”布置了给体位点在刚性主体的袋口,呈现八面体的立体排布,因此对金属阳离子显示出很强的络合力和极高的选择性。图 1.5 中的球醚分子是金属离子 Li^+ 最强的络合剂之一,对 Na^+ 离子的络合能力稍差,其他金属离子则因半径太大而不能进入球醚空腔。另外, Cram 最早认识到预组织(preorganization)在主客体化学中的重要性,并在手性识别和分离方面做出开创性的工作。上述研究工作直接导致了分子识别概念的出现和广泛运用,成为主客体化学(host-guest chemistry)的核心内容,并迅速延伸到对分子间相互作用和过程的认识,进一步扩展到化学、生物和物理相关领域的研究,奠定了超分子化学诞生的坚实基础。到 1978 年,作为对先前工作的总结归纳和发展,超分子化学的概念由法国化学家 Lehn 首次提出。他指出:“基于共价键存在着分子化学领域,而基于分子组装体和分子间键则存在着超分子化学”^[3]。此后,借助诺贝尔奖的巨大影响和 Lehn 等人对超分子概念的总结发展,超分子化学的研究更加引起了全球的关注和重视,研究的内容不断深入和扩大。从分子化学到超分子化学,标志着化学的发展进入了一个新的历史时代,超分子化学也由此正式发展成为一门新兴的学科。

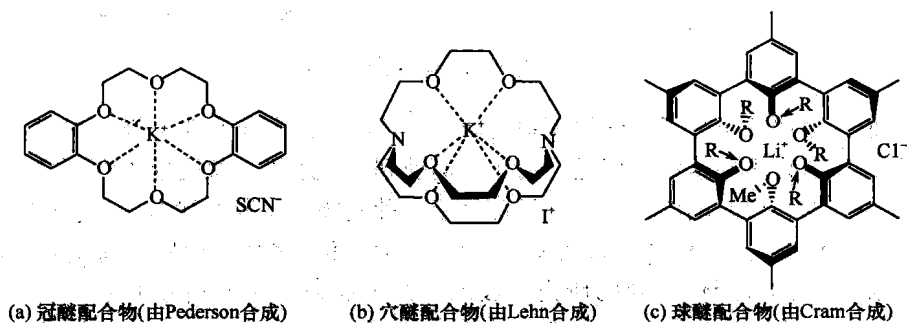


图 1.5 早期合成的代表性大环分子及其对金属离子的选择性结合

1.1.3 关于超分子化学的表述

1.1.3.1 超分子化学的表述与特征

尽管 Lehn 已经给出超分子化学的经典定义,而且超分子化学定义的内涵可以说是明确、清晰的,但是它的外延往往是模糊的,并因为多个领域的广泛交叉而具有灵活性。因此,究竟什么是“超分子”,根据其研究对象和领域的不同往往具有很大的不确定性。同时,超分子化学本身是一门高度交叉和快速发展的学科,它涵盖了比分子本身更复杂的物种的化学、物理、生物、材料和信息特征,并已深入到物质科学、生命科学、信息科学、材料科学、能源科学、纳米科学、信息科学及其交叉领域。因此,超分子化学可以说是一门新兴的、发展的、正在成熟和完善中的学科。在此过程中,新的概念、术语不断涌现,一方面引导了新的研究方向,赋予化学家发挥创造力和想象力的空间;另一方面,也对严谨的、系统的命名和专有名词体系的建立提出迫切的需求,以便于化学工作者进行有效的数据库录入和检索,实现超分子化学领域专业名词的命名统一性、科学性和普适性。

自从 Lehn 提出超分子概念以来,超分子化学的定义在不同领域被赋予不同的表述。常见的表述形式列举如下。

表述之一:超分子化学是超越分子的化学,与两种或两种以上的化学物种依靠分子间力结合在一起而形成的具有更高复杂性的有组织的实体有关。

表述之二:超分子化学是分子间键的化学,涵盖由两种或两种以上的化学物种缔合而成的实体的结构和功能。

表述之三:超分子化学是基于分子组装体和分子间键的化学。

表述之四:超分子化学是非共价键的化学。

由此可见,由于超分子化学所研究的超分子体系的多元化、复杂性与广泛性,其定义的侧重点依据研究对象往往有所不同,术语的规范化缺乏统一的严谨性。在大量的超分子化学文献中,化学家往往根据研究对象的起源或性质,将无论是设计的,还是偶然发现的化学体系,均称为超分子化学。这引起一些化学家的不同见解,甚至提出反对观点。因此,对超分子化学和超分子的定义、认识,同超分子领域的研究工作本身一样,常常取决于从事这个领域的化学家们的目标和思考过程。单从字面来理解,有许多例外的情形。与相对严谨和系统化的分子化学相比,超分子化学领域的许多概念、术语和定义具有明显的弹性,一些专业名词之间存在明显的矛盾或冲突。不同的超分子化学研究领域,有时甚至会采用截然不同的超分子化合物或超分子体系的定义。

从化学的本质来讲,超分子化学领域中的这些歧义,源于分子和超分子、分子化学和超分子化学缺乏严格的界限,实际上是各自定义的外延存在交叠,概念的内涵是否允许包容性的问题。这是新概念完善过程中必然发生的,正像分子化学发展过程中的许多概念和术语一样。如配合物,常常被区分为经典配合物和非经典配合物;金属有机化学被定义为“含金属—碳键的化合物的化学”,但 Wilkinson 化合物 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 不含金属—碳键,却被公认为有机金属转化的最重要的工业催化剂之一;同质多晶 (polymor-