



纳米科学与技术

超分子组装 结构与功能

陈传峰 杨 勇 等 著



科学出版社



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

纳米科学与技术

超分子组装：结构与功能

陈传峰 杨 勇 等 著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书首先介绍超分子化学的一些基本概念,在此基础上,结合作者课题组的研究工作,选择目前超分子化学领域研究比较热门的几个专题——自组装超分子胶囊、自组装分子笼、自组装有机纳米管、轮烷与索烃、超分子聚合物、芳酰胺螺旋折叠体、多氢键自组装、分子机器、多孔材料与气体吸附,向读者介绍这些领域的最新研究进展。

本书可供超分子化学领域的工作者,以及合成、功能材料、纳米器件、晶体工程和超分子化学等研究方向的研究生和高年级本科生参考。

图书在版编目(CIP)数据

超分子组装:结构与功能 / 陈传峰等著. —北京:科学出版社, 2014
(纳米科学与技术 / 白春礼主编)

ISBN 978-7-03-041654-4

I. 超… II. 陈… III. 超分子结构-结构化学-研究 IV. O641.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 190337 号

责任编辑:张淑晓 张 星 孙静惠 / 责任校对:张小霞

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

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>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 8 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014 年 8 月第一次印刷 印张:31 1/4

字数:610 000

定价:138.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中，及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著，一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段，是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用，离不开知识的传播：我们从事科学研究，得到了“数据”（论文），这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析，使之形成体系并付诸实践，才变成“知识”。信息和知识如果不能交流，就没有用处，所以需要“传播”（出版），这样才能被更多的人“应用”，被更有效地应用，被更准确地应用，知识才能产生更大的社会效益，国家才能在越来越高的水平上发展。所以，数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展，这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中，知识的传播，无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪，我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面，已经大大地落后于科技发达国家，其中的原因有许多，我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同：中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识，将其变成具有系统性的知识结构。所以，很多学科领域的第一本原创性“教科书”，大都来自欧美国家。当然，真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力，更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一，其对经济和社会发展所产生的潜在影响，已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）会刊在 2006 年 12 月评论：“现在的发达国家如果不发展纳米科技，今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此，世界各国，尤其是科技强国，都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技，给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前，各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国，纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此，国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》，力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性，全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标，将涵盖纳米科学技术的所有

领域，全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识；并长期组织专家撰写、编辑出版下去，为我国纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等，提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新，也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台，这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性（这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一），而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好，从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会，感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您，尊贵的读者，如获此书，开卷有益！



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

自 1987 年诺贝尔化学奖授予 C. J. Pedersen、D. J. Cram、J. M. Lehn 三位杰出的超分子化学家，以表彰他们“开发和使用具有高选择性、结构特异性相互作用的分子”以来，现代超分子化学处在爆炸发展的时期。超分子化学的概念和思想与其他学科交叉，产生了一些新的研究领域；在基础研究的基础上，超分子化学成为“自下而上”构筑功能材料的一个重要手段，也是“创造新物质和产生新功能”的重要途径。

过去二十余年间，作者一直在超分子化学领域开展教学研究工作的，深感这个领域发展之快，文献数量呈几何级增长。这对刚进入这个领域的研究者来说，是个巨大的挑战。作者结合自己的研究工作和这个领域的最新进展，尝试撰写本书，为他们提供一本参考性读物，并引导他们迅速进入前沿领域。在介绍超分子化学基本概念的基础上，我们选择了超分子化学领域的几个专题——自组装超分子胶囊、自组装分子笼、自组装有机纳米管、轮烷与索烃、超分子聚合物、芳酰胺螺旋折叠体、多氢键自组装、分子机器、多孔材料与气体吸附，力求向读者全面介绍这些领域的最新研究进展。在内容的选择上，对于超分子化学的一些基本概念，力图引用到最原始和最新的参考文献，避免混淆；对于具体的研究工作，力求收录这些领域最具代表性和最新的研究成果。

本书共 10 章，参与撰写的有：杨勇（第 1、2、4、8 章），江一（第 3 章），薛敏（第 5 章），曾飞（第 6 章），胡志强和胡海宇（第 7 章），孟征（第 9 章），张春（第 10 章）；夏宇祥和李鹏飞分别参与了第 2 章和第 4 章的撰写工作。全书由陈传峰和杨勇审阅定稿。

本书也是作者结合本课题组的研究工作，对超分子化学这一快速发展领域的粗浅总结。在此，我要感谢课题组内所有已毕业学生和在读研究生的辛勤劳动，尤其感谢参与本书撰写工作的所有学生的辛勤付出。此外，还要感谢科学出版社编辑的支持与帮助，同时感谢国家出版基金对本书出版给予的资助。

由于作者水平有限，书中不妥之处在所难免，敬请专家与读者批评指正。

陈传峰

2014 年 6 月

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 超分子化学：从分子识别到自组装	1
1.1 超分子化学的基本概念	1
1.1.1 从分子化学到超分子化学	1
1.1.2 超分子化学概念的提出	1
1.2 分子识别	3
1.2.1 分子识别的定义	3
1.2.2 互补性和预组织	4
1.2.3 协同效应	5
1.3 自组装	5
1.3.1 自组装的定义	5
1.3.2 自组装的特点	6
1.4 超分子化学的未来	7
参考文献	7
第 2 章 自组装超分子胶囊	11
2.1 引言	11
2.2 基于甘脲结构的超分子胶囊	12
2.2.1 引入两个甘脲结构的超分子胶囊	12
2.2.2 引入三个甘脲结构的超分子胶囊	15
2.2.3 引入四个甘脲结构的超分子胶囊	16
2.2.4 引入甘脲和磺酰脲结构的超分子胶囊	18
2.3 基于四脲基杯[4]芳烃的超分子胶囊	20
2.3.1 基于四脲基杯[4]芳烃的超分子胶囊的发现和结构确认	20
2.3.2 基于四脲基杯[4]芳烃和四磺酰脲基杯[4]芳烃的异体超分子胶囊	21
2.3.3 基于四脲基杯[4]芳烃的超分子胶囊的高级互锁结构	21
2.3.4 基于四脲基杯[4]吡咯的超分子胶囊	21
2.4 Rebek 的柱形超分子胶囊	23
2.4.1 柱形超分子胶囊的形成和结构	24

2.4.2	柱形超分子胶囊对客体的包结和调控	24
2.4.3	空腔可拓展的柱形超分子胶囊	27
2.4.4	柱形超分子胶囊作为化学反应的容器	33
2.5	基于雷琐酚杯[4]芳烃和焦酚杯[4]芳烃的六聚体胶囊	36
2.5.1	基于雷琐酚杯[4]芳烃和焦酚杯[4]芳烃的六聚体胶囊的发现	36
2.5.2	六聚体胶囊形成过程中的自分类现象	38
2.5.3	基于雷琐酚杯[4]芳烃和焦酚杯[4]芳烃的六聚体胶囊对多环芳烃类客体的包结	39
2.5.4	基于雷琐酚杯[4]芳烃类似物的六聚体胶囊	41
2.6	疏水作用驱动的超分子胶囊	42
2.6.1	疏水超分子胶囊的构建和对客体的络合	42
2.6.2	疏水超分子胶囊作为分子反应容器的应用	44
2.6.3	疏水超分子胶囊的改性	46
2.7	其他类型的超分子胶囊	47
2.7.1	基于静电作用的胶囊	47
2.7.2	基于UPy四氢键作用的胶囊	49
2.7.3	基于酰肼单元及其类似结构的超分子胶囊	49
2.7.4	基于动态硼酸酯键形成与断裂的超分子胶囊	51
2.7.5	基于多重单氢键作用的超分子胶囊	52
2.8	结语	56
	参考文献	56
第3章	自组装分子笼	65
3.1	引言	65
3.2	金属键连分子笼	65
3.2.1	基于“PdL ₂ (PtL ₂)”构筑基块的纳米分子笼	65
3.2.2	M ₄ L ₆ (M=Ga, Fe, Al)型分子笼	76
3.2.3	基于金属钌(Ru)的分子笼	88
3.3	共价键连分子笼	91
3.3.1	基于酰胺键的分子笼	91
3.3.2	醛胺缩合形成的分子笼	93
3.3.3	炔-炔偶联形成的分子笼	98
3.3.4	其他类型的共价键连分子笼	99
3.4	其他自组装分子笼	101
3.5	结语	106

参考文献	106
第4章 自组装有机纳米管	111
4.1 引言	111
4.2 基于螺旋折叠体的有机纳米管	112
4.2.1 基于胆酸低聚体折叠的纳米管	112
4.2.2 基于间苯乙炔低聚体折叠的纳米管	112
4.2.3 基于高分子折叠的纳米管	114
4.3 基于大环分子堆叠的自组装纳米管	114
4.3.1 基于环肽的有机纳米管	115
4.3.2 基于环脲的有机纳米管	117
4.3.3 基于形状固定的刚性大环的有机纳米管	121
4.3.4 基于自组装的大环堆叠的有机纳米管	124
4.4 基于杯芳烃家族大环的自组装纳米管	125
4.4.1 基于杯芳烃的自组装纳米管	126
4.4.2 基于雷琐酚杯[4]芳烃的自组装纳米管	128
4.4.3 基于柱芳烃的自组装纳米管	129
4.5 基于其他大环分子的自组装纳米管	131
4.6 基于有机小分子的自组装纳米管	132
4.6.1 基于酰亚胺的纳米管	132
4.6.2 基于六苯并蒽的自组装纳米管	133
4.6.3 基于酰胺的自组装纳米管	135
4.6.4 基于其他有机小分子的自组装纳米管	136
4.7 结语	138
参考文献	138
第5章 轮烷与索烃	146
5.1 引言	146
5.2 金属配位模板合成法	148
5.2.1 传统金属模板合成	148
5.2.2 活性金属催化模板合成	151
5.3 π - π 堆积模板合成法	156
5.4 氢键模板合成法	164
5.4.1 内酰胺大环与客体	165
5.4.2 冠醚与铵盐	169
5.4.3 C—H $\cdots\pi$ 氢键模板	178

5.4.4 其他氢键模板	180
5.5 疏水作用模板合成法	181
5.5.1 环糊精主客体识别体系	182
5.5.2 葫芦脲主客体识别体系	185
5.6 阴离子模板合成法	187
5.7 自由基模板合成法	191
5.8 结语	193
参考文献	193
第6章 超分子聚合物	204
6.1 引言	204
6.2 基于氢键作用的超分子聚合物	205
6.2.1 基于三氢键的超分子聚合物	205
6.2.2 基于四氢键的超分子聚合物	208
6.2.3 基于多氢键的超分子聚合物	214
6.3 基于金属配位的超分子聚合物	216
6.3.1 线形超分子聚合物	217
6.3.2 支链和交联型超分子聚合物	219
6.3.3 双螺旋结构超分子聚合物	224
6.4 基于 π - π 堆积作用的超分子聚合物	226
6.4.1 线形超分子聚合物	227
6.4.2 交联型超分子聚合物	232
6.5 基于主客体相互作用的超分子聚合物	234
6.5.1 基于冠醚的超分子聚合物	234
6.5.2 基于环糊精的超分子聚合物	240
6.5.3 基于葫芦脲的超分子聚合物	244
6.5.4 基于杯芳烃的超分子聚合物	249
6.6 结语	254
参考文献	255
第7章 芳酰胺螺旋折叠体	262
7.1 引言	262
7.2 螺旋折叠体概述	262
7.3 芳酰胺螺旋折叠体的构筑	263
7.3.1 基于邻氨基苯甲酰胺的螺旋折叠体	265
7.3.2 基于间氨基苯甲酰胺的螺旋折叠体	266

7.3.3	基于 2, 6-吡啶二甲酰胺的螺旋折叠体	267
7.3.4	基于喹啉甲酰胺的螺旋折叠体	271
7.3.5	基于萘啶甲酰胺的螺旋折叠体	274
7.3.6	基于邻菲罗啉二酰胺的螺旋折叠体	275
7.4	芳酰胺螺旋折叠体的手性诱导和手性控制	280
7.5	芳酰胺螺旋折叠体的功能	286
7.5.1	折叠体螺旋空腔的构筑及识别性能	286
7.5.2	基于芳酰胺螺旋折叠体的反应性能	291
7.5.3	基于芳酰胺螺旋折叠体的分子机器	293
7.6	结语	295
	参考文献	295
第 8 章	多氢键自组装	300
8.1	引言	300
8.2	关于氢键的一些基本问题	300
8.2.1	氢键的历史	300
8.2.2	氢键的定义	300
8.2.3	氢键的键能与二级静电作用	303
8.2.4	氢键的方向性	305
8.2.5	分子内氢键和分子间氢键	305
8.2.6	氢键的图集表示	305
8.2.7	生命体系中的氢键	307
8.2.8	研究氢键的物理方法	307
8.3	三氢键组装体系及其应用	308
8.3.1	ADA · DAD 三氢键体系	309
8.3.2	DDA · AAD 三氢键体系	312
8.3.3	DDD · AAA 三氢键体系	315
8.4	四氢键组装体系及其应用	317
8.4.1	氢键键合单元分离的四氢键体系	317
8.4.2	具有 DADA · ADAD 氢键位点的自补偿四氢键体系	318
8.4.3	具有 DDAA · AADD 氢键位点的自补偿四氢键体系	323
8.4.4	具有 DAAD · ADDA 氢键位点的异体四氢键体系	332
8.4.5	具有 AAAA · DDDD 氢键位点的四氢键体系	336
8.4.6	其他四氢键体系	338
8.5	多氢键双分子带	340

8.5.1	基于芳酰胺低聚体的多氢键双分子带	340
8.5.2	基于“共价浇铸”策略的多氢键双分子带	343
8.5.3	基于酰肼低聚体的多氢键双分子带	345
8.5.4	其他体系	347
8.6	多氢键环形组装体	352
8.6.1	生命体系中环形组装体	352
8.6.2	基于三氢键单元环形组装体	352
8.6.3	基于四氢键键合单元 UPy 和 DeAP 的环形组装体	355
8.6.4	基于酰肼的环形组装体	358
8.7	结语	361
	参考文献	361
第9章	分子机器	374
9.1	分子水平的机器	374
9.1.1	概念、定义及特征	374
9.1.2	基于自组装的分子机器	375
9.1.3	分子机器的分类	376
9.2	化学驱动分子机器	376
9.2.1	pH 驱动的分子机器	377
9.2.2	离子驱动的分子机器	383
9.2.3	溶剂驱动的分子机器	390
9.2.4	其他化学驱动的分子机器	394
9.3	电化学驱动分子机器	397
9.3.1	无机离子氧化还原作为驱动源的分子机器	397
9.3.2	有机分子氧化还原作为驱动源的分子机器	400
9.3.3	其他电化学驱动的分子机器	408
9.4	光驱动分子机器	409
9.4.1	基于偶氮苯的分子机器	410
9.4.2	基于二芳基乙烯的分子机器	415
9.4.3	基于酰胺的分子机器	416
9.4.4	基于钌复合物的分子机器	418
9.4.5	其他光驱动的分子机器	422
9.5	其他形式驱动的分子机器	426
9.6	分子机器的应用	430
9.6.1	逻辑门与分子电子器件	430

9.6.2 负载的运输和释放	434
9.6.3 材料表面性质的转换	436
9.7 结语	438
参考文献	438
第 10 章 多孔材料与气体吸附	447
10.1 引言	447
10.2 有机微孔聚合物	447
10.2.1 超交联聚合物	447
10.2.2 固有微孔聚合物	450
10.2.3 共轭微孔聚合物	455
10.2.4 共价有机框架	458
10.3 多孔有机分子材料	463
10.3.1 具有离散空穴结晶的多孔有机分子	465
10.3.2 具有一维孔道的多孔有机分子晶体	465
10.3.3 具有三维孔道的多孔有机分子晶体	467
10.3.4 非晶态多孔有机分子材料	468
10.4 结语	470
参考文献	470
索引	479

第 1 章 超分子化学：从分子识别到自组装

1.1 超分子化学的基本概念

1.1.1 从分子化学到超分子化学

传统的分子化学以共价键、离子键、金属键三大经典化学键为基础，化学反应以旧化学键的断裂和新化学键的形成作为标志，并且认为“分子是保持物质化学性质的最小微粒”。然而随着认知的深入，人们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。我们有必要在分子以上层次来研究化学，研究分子之间的相互作用。超分子化学应运而生。它以分子之间的相互作用包括离子-离子相互作用 ($100 \sim 350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、离子-偶极相互作用 ($50 \sim 200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、偶极-偶极相互作用 ($5 \sim 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、范德华作用力 (小于 $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、固体中的紧密堆积、疏水效应、氢键 ($4 \sim 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[1]、芳环的 π - π 堆积 ($0 \sim 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[2]、阳离子- π 相互作用 ($5 \sim 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[3]、阴离子- π 相互作用 (小于 $4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[4] 等为研究对象。

徐光宪教授认为，随着学科的发展，化学概念的内涵和外延也在不断拓展：21 世纪的化学是研究泛分子 (pan molecule) 的科学，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^[5]。现代超分子化学处在化学、物理学、生物学、材料科学、纳米科学等学科的前沿交叉领域，并已成为化学学科领域的一个重要拓展和分支。Diederich 估计在 *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Chem. Commun.*, *Chem. Eur. J.* 等顶级化学刊物上发表的有关超分子化学的研究论文，甚至占到了 20% ~ 30%^[6]。

1.1.2 超分子化学概念的提出

现代超分子化学研究发轫于 1967 年 Pedersen 有关冠醚的合成及其对于碱金属离子络合特性的报道^[7,8]。在随后的十多年间，以 D. J. Cram 和 J. M. Lehn 为杰

出代表的化学家通过复杂的有机合成策略，构筑了各种各样对特定客体有高度选择性识别功能的大环主体分子：冠醚、穴醚、球醚、环蕃、环糊精、杯芳烃、卟啉、葫芦脲等^[9,10]。在此基础上，Lehn^[11]于1978年明确提出了超分子化学的概念：超分子化学是关于分子组装体和分子间键的化学（the chemistry of molecular assemblies and of the intermolecular bond）。随后，Lehn^[12]在其诺贝尔奖获奖演说中又将超分子化学定义为“超越分子的化学”，是研究两个或多个化学物种通过分子间作用力键合起来的更复杂的有组织的聚集体的化学（“chemistry beyond the molecule” bearing on the organized entities of higher complexity that result from the association of two or more chemical species held together by intermolecular forces）；他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^[13-19]。他用图1-1来描述分子化学与超分子化学的差异：分子化学的任务，是从结构相对简单的分子出发通过各种合成策略，以共价键的形式生成比较复杂的分子；而超分子化学的研究范畴，则是这个相对复杂的分子与其他分子之间的相互作用。

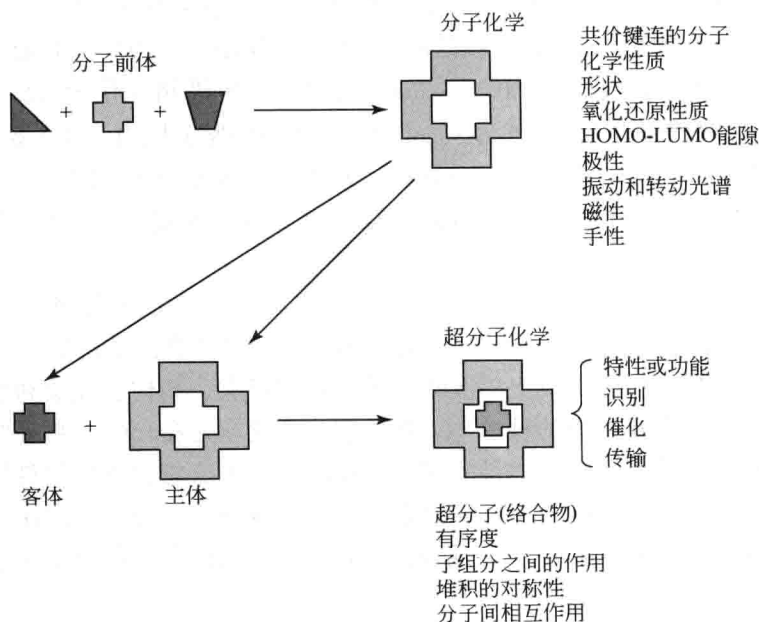


图 1-1 J. M. Lehn 表述的分子化学与超分子化学概念的差别^[14]

从这个概念可以看出，只要涉及分子间相互作用，都可以归结为超分子化学的研究范畴。值得指出的是，这个概念也有其局限性：在超分子光化学领域，往往只涉及同一个分子内部两部分之间的相互作用，如生色团和氧化还原中心之间

光吸收和氧化还原态交换^[20]。但显然，这属于超分子化学的研究范畴。

我们说原子之间以共价键连接形成分子。实际上，原子之间并没有一个真实的“键”，只是电子云在两个原子核之间的分布相对集中；共价键的断裂，并不是像剪刀一样剪开这个“键”，只是电子云的流动和重新分布。两个分子通过非共价相互作用形成超分子体系时，所涉及的依然是电子云的流动和重新分布。例如，在 $A-H\cdots B$ 氢键作用中，电子云从完全局限于 A 和 H 之间，部分流向 B 和 H 之间。从这个层面上说，分子化学所关注的共价键断裂与生成，与超分子化学所关注的非共价键的断裂与生成，两者在本质上是一致的，都是电子云的流动与重新分布。

1.2 分子识别

1.2.1 分子识别的定义

分子识别 (molecular recognition) 是特定主体 (受体) 分子选择性键合客体 (底物) 并产生某种特定功能的过程^[21]。单纯的键合不是分子识别，识别是有目的的键合。这个过程伴随着能量的变化和信息的处理。分子识别不依赖传统的共价键，这个过程所需的能量来自于非共价相互作用；受体的几何结构、电子特性和化学反应等信息存储于其结构中，识别过程意味着超分子化学水平上的信息处理，受体和底物信息达到最佳匹配。因此分子识别既是在超分子水平上进行信息处理的基础，又是组装高级结构的重要途径之一。

从以上的定义可以看出，分子识别的概念是与主客体化学^[22,23] 紧密联系的。主体 (host) 通常指具有收敛的键合位点、一定大小的空腔，像酶和人工合成大环之类的分子或者聚集体^[24]。冠醚^[25]，环糊精^[26,27]，杯芳烃家族^[28] (包括雷琐酚杯芳烃^[29]、环三藜芦烃^[30,31]、杂杯杂芳烃^[32-34]、柱芳烃^[35,36] 等)，葫芦脲^[37,38] 等大环化合物，由于它们优异的性能和广泛的应用，被誉为超分子化学领域的四代主体分子。近年来，Chen 等^[39,40] 成功地把具有独特三维刚性结构的蝶烯基元引入到大环主体分子的构建中，发展了一类具有丰富分子识别性能的新型大环主体分子体系。

客体 (guest) 通常指具有发散键合位点的阳离子、简单的无机阴离子、离子对或者像荷尔蒙、信息素和神经递质等结构复杂的分子^[24]。一些结构新颖、具有特殊性质的分子，如富勒烯、金刚烷、二茂铁、铵盐、百草枯 (紫精) 等，是超分子化学领域的明星客体分子。