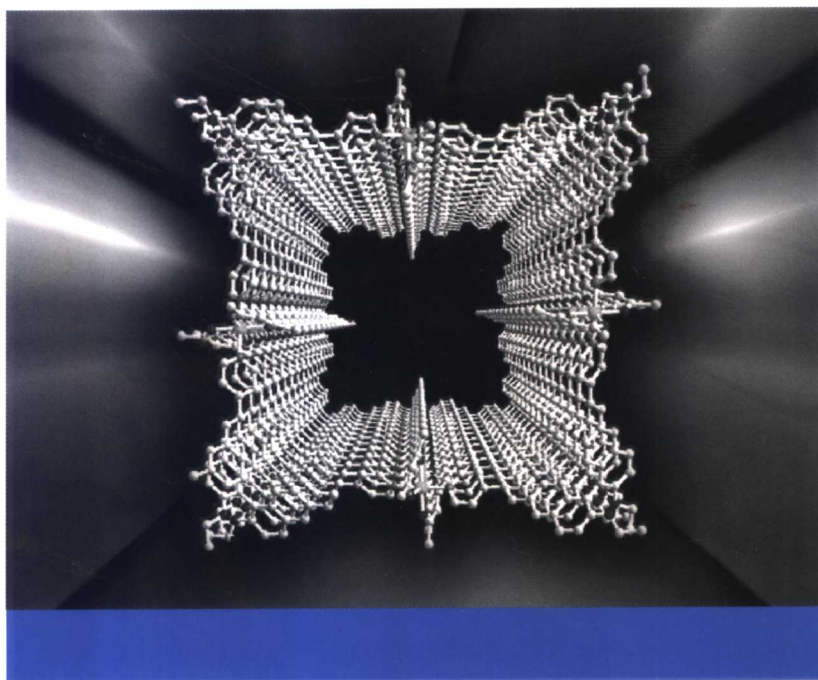


化学前沿应用丛书

纳米超分子化学

——从合成受体到功能组装体

刘育 张衡益 李莉 王浩 编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

化 学 前 沿 应 用 丛 书

纳 米 超 分 子 化 学

——从合成受体到功能组装体

刘 育 张衡益 李 莉 王 浩 编著



化 学 工 业 出 版 社
化 学 与 应 用 化 学 出 版 中 心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米超分子化学: 从合成受体到功能组装体/刘育等
编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 7
(化学前沿应用丛书)
ISBN 7-5025-5581-1

I. 纳… II. 刘… III. 超分子结构-化学-应用-
纳米材料 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 048421 号

化学前沿应用丛书

纳米超分子化学

——从合成受体到功能组装体

刘 育 张衡益 李 莉 王 浩 编著

责任编辑: 梁 虹

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 吴桂萍

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京红光印刷厂印刷

北京红光印刷厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 14¼ 字数 346 千字

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5581-1/O · 53

定 价: 33.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

化学作为一门核心的、实用的创造性科学，为人类认识物质世界和人类社会的文明进步做出了巨大的贡献。化学又是许多其他学科的基础，随着其在不同领域的应用，产生了许多交叉学科，这种交叉与渗透，大大地推动了科技进步，并使化学自身向着更深层次和更高水平发展。我国的化学研究，已从不可控的碰撞反应扩展到定向、可控和高选择性的反应或分子剪裁；研究的对象，已从简单体系扩展到复杂体系，从无机扩展到有机和生命系统，从晶态扩展到非晶态，从正常态扩展到临界和超临界态；研究的化学过程，已从平衡态逐步转向非平衡态，从慢反应发展到快和超快（如飞秒）过程；研究的尺度，已从宏观向下延伸至单分子和单原子，向上延伸至介观（纳米尺度）以及分子、离子聚集体；研究的视界，已从国内扩大到国际，从点扩大到面；研究的指导策略，不仅兼顾了短期目标和学科自身的发展，而且重视重大的影响和国家的需求。面临诸如人口控制问题、健康问题、环境问题、能源问题、资源与可持续发展等方面的挑战，化学家们从化学的角度，通过化学的方法解决其中的问题，为我国可持续发展和中华民族的振兴做出了重要的贡献。上述研究所涉及到的若干基本化学问题及交叉学科领域，将成为 21 世纪我国化学研究的新方向，成为我国化学家在此领域研究的新的突破点。

化学工业出版社密切关注化学学科的发展前沿和动态，邀请一部分院士和专家组织策划了这样一套高水平、高起点、反映学科发展前沿及化学在高新技术领域中的应用方面的丛书，旨在使读者进一步了解化学这一中心学科对科技发展的重要作用。该丛书从化学的视角，重点阐述化学基本原理应用于生命科学、材料科学、信息科学的最新研究进展以及在学科交叉过程中所形成的新方法和新的实验手段。从而为相关领域的科研人员解决问题提供参考。这套丛书最大的特点是选题立足前沿、方法先进实用、内容阐述深入透彻，第一批包括《纳米超分子化学——从合成受体到功能组装体》、《纳米传感技术及应用》、《化学标记与探针技术在分子生物学中的应用》、《酶联免疫分析技术及应用》、《手性分离技术及应用》、《分子印记技术及应用》、《微流控分析芯片的制作及应用》、《介电谱方法及应用》等 8 个分册。相信此套丛书的出版将对我国化学及其交叉学科的研究和发展起到积极的推动作用。

白长礼

2004 年 8 月

前 言

超分子化学是以分子识别为基础、分子组装为手段、组装体功能为目标的一门交叉学科，处于当代化学的前沿，其研究涉及有机、无机、材料、信息和生命科学等诸多科学领域，近年来又得到了长足的发展，已经从研究合成受体的分子识别到分子组装，并由分子组装到纳米分子聚集体。从而，一门新兴交叉学科——纳米超分子化学应运而生了。它不同于传统意义上的主-客体化学和简单的超分子体系，这一类新型的由超分子主体与底物通过非共价相互作用组装而成的分子聚集体往往具有特定的尺度和形状，并因此展示出明显优于母体构筑单元的特殊功能。基于纳米组装体的优势，纳米超分子化学已经成为纳米科学与技术发展的一个重要研究领域。作为国内较早开展超分子化学研究的课题组之一，我们多年来致力于超分子体系的分子识别与组装研究，并于2000年编著了《超分子化学——合成受体的分子识别与分子组装》一书，对合成受体的分子识别与组装的理论基础及其物理性质和化学性质进行了系统的介绍。近年来，我们在开展分子识别与组装的研究基础上，进行了纳米超分子化学的研究。基于国内外纳米超分子化学的发展趋势，我们认为有必要撰写一部这方面的书籍。该书是在前一论著的基础上，着重于有关冠醚、环糊精、杯芳烃等人工合成受体分子组装以及组装体作为分子机器等纳米器件和纳米材料应用方面的描述。作者将自己的工作和国内外的研究成果有机地结合，尝试编著了本书。

本书内容包括纳米超分子化学概述、冠状化合物的分子组装、环糊精的分子组装、杯芳烃的分子组装、其他合成受体的分子组装、分子机器。每一章的重点是介绍合成受体构筑纳米超分子体系的方法以及纳米超分子体系作为分子器件的原理。所有内容均通过文字与图例相结合的方式描述，力求使该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了解纳米超分子化学的基本原理和发展现状以及对从事该领域的科研工作者有所帮助，进而促进我国纳米科学与技术的发展。

本书在编写过程中得到了南开大学化学系刘育教授科研组多位研究生的帮助，尤其是陈湧副教授对许多章节付出了艰辛的劳动，在此表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，其内容难免挂一漏万，甚至一些错误也在所难免，我们在此深表歉意。

编著者

2004年3月于南开园

内 容 提 要

本书基于国内外纳米超分子化学的发展趋势，在超分子化学的基础上重点描述了合成受体构筑纳米超分子体系的方法及纳米超分子体系作为分子器件的原理，并且介绍了冠醚、环糊精、杯芳烃等人工合成受体分子组装以及组装体作为分子机器等纳米器件和纳米材料应用方面的知识。

本书图文并茂，知识性和新颖性相结合，适用于化学、材料科学、生命科学、信息科学领域的科研人员以及高校教师、研究生等。

目 录

第1章 绪论	1
1.1 从合成受体到纳米功能组装体	1
1.2 分子组装的基本方法	2
1.3 纳米组装体的应用	3
参考文献	4
第2章 冠状化合物的分子组装	5
2.1 金属软连接的分子组装	5
2.2 索烃	12
2.3 轮烷和准轮烷	23
2.4 离子通道	42
2.5 其他类型的分子组装	45
2.5.1 纳米线和纳米管	45
2.5.2 单分子膜	51
2.5.3 超分子维菊花环	54
参考文献	56
第3章 环糊精的分子组装	60
3.1 概述	60
3.2 分子软连接的自组装	61
3.2.1 修饰环糊精分子穿插的自组装	61
3.2.2 环糊精与小分子的软连接	66
3.3 分子索烃和轮烷	70
3.3.1 分子索烃	71
3.3.2 分子轮烷	71
3.3.3 分子聚轮烷	82
3.4 单分子膜和多层膜	94
3.4.1 单分子膜	94
3.4.2 多层膜	100
3.5 其他类型的分子组装	103
3.5.1 基于环糊精的分子印迹	103
3.5.2 环糊精在金纳米粒子表面的分子组装	105
3.5.3 具有金属配位的分子组装	107
3.5.4 分子组装体的一些其他功能	108
参考文献	112

第4章 杯芳烃的分子组装	117
4.1 概述	117
4.2 两亲性层状分子的自组装	119
4.3 分子胶囊	120
4.4 纳米线和分子通道的自组装	132
4.5 其他类型的分子组装	134
参考文献.....	145
第5章 其他合成受体的分子组装	148
5.1 葫芦脲的分子组装	148
5.2 卟啉和酞菁的分子组装	160
5.3 环肽的分子组装	178
参考文献.....	182
第6章 分子机器	186
6.1 分子机器的化学构件	186
6.1.1 基于轮烷和索烃的分子机器	186
6.1.2 基于准轮烷的分子机器	190
6.2 分子机器的驱动因素	191
6.2.1 电驱动分子机器	191
6.2.2 光驱动分子机器	193
6.2.3 化学驱动分子机器	196
6.3 分子机器的一些类型	201
6.3.1 分子梭	201
6.3.2 分子锁环	203
6.4 展望	211
参考文献.....	212
结束语	216

第 1 章 绪 论

1.1 从合成受体到纳米功能组装体

自 1987 年 Lehn 等首次提出超分子化学的概念以来,这一领域的研究已经历了从低级结构到高级结构、从相对简单的主-客体包结配合物到复杂有序的组装结构的过程。传统意义上的超分子主体,如环糊精、冠醚、杯芳烃等,尺寸相对较小(约 1nm 以下),这极大地限制了它们在功能材料等领域的应用。因此,通过模板效应、自组装或自组织等方法将相对独立的超分子单元连接为有序分子组装体就成为改善超分子物种功能的有效途径。事实上,合成受体的分子组装正日益成为超分子化学的研究主线。近年来,研究发现当物质颗粒尺寸达到 1~1000nm 范围时,其性质往往会发生显著的变化,特别是在电、光、磁、力学以至生物性能等方面体现得尤为明显,并由此产生了一门新兴的交叉学科——纳米化学。有鉴于此,当今分子组装研究的热点逐步集中到采用适当的调控手段将组装体的规模控制在纳米尺度。图 1.1 所示的方法简单阐述了如何从合成受体到分子组装体。这一类新型物种的优势在于它既兼具了组装体中各个结构单元的优点,但又不是各单元性能的简单叠加,使得科学家能够在较高的分子水平或单分子水平上开发功能材料和分子器件,从而促进信息、能源、材料、环境、医疗卫生、生物和农业等领域的技术革命。

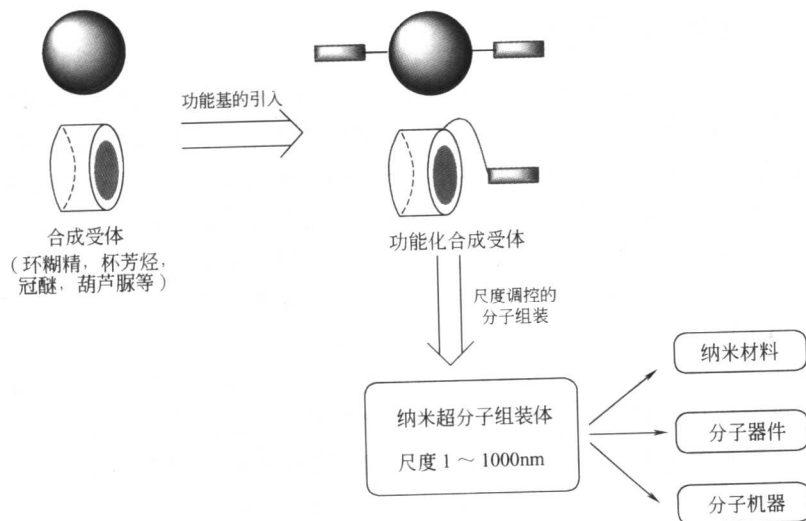


图 1.1 从合成受体到分子组装体的方法

目前国内外已有大量来自于化学、生物学、物理学、材料科学和微电子技术等领域的科学工作者广泛致力于通过自组装的方式得到分子纳米结构并研究其作为纳米材料和分子机器的应用,已经取得了相当大的进展。随着这些领域的飞速发展,超分子化学已经由研究合成的

受体的分子识别和组装到纳米尺度功能聚集体的构筑和调控，这也是主-客体化学向纳米超分子科学发展的必由之路^[1,2]。大量的研究表明，纳米超分子的构筑主要是将尺寸相对较小的超分子结构单元通过金属配位软连接或主-客体间的非共价弱相互作用形成有规则的二维、三维的纳米结构，而纳米超分子材料的功能则存在于这种组装之中。下面的章节中将详细讲述各种合成受体，如环糊精、冠醚、杯芳烃、葫芦脲等分子组装的实例。如图 1.2 所示为几种典型合成受体的结构。

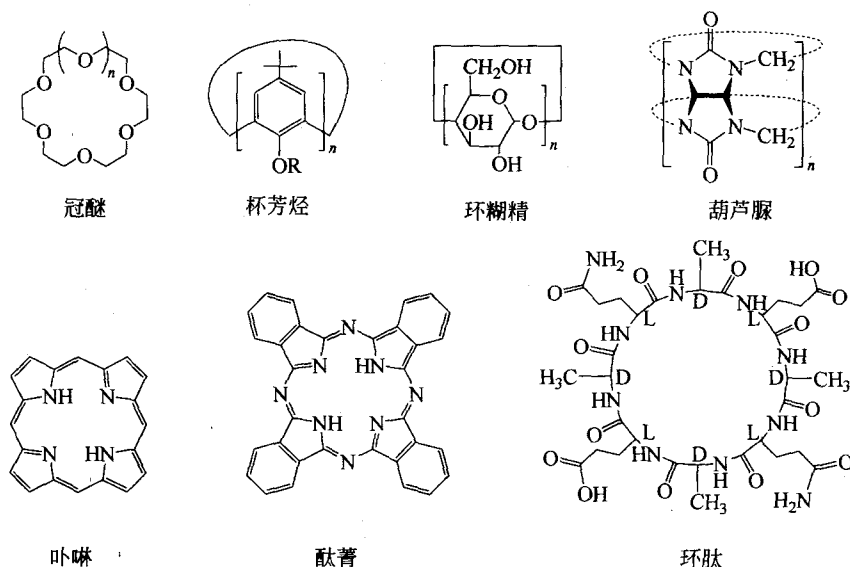


图 1.2 几种典型合成受体的结构

1.2 分子组装的基本方法

纳米科学技术是 21 世纪最重要的高新技术之一，而该技术面临的主要问题之一是纳米物质的合成。组装合成纳米结构是其直接合成的主要手段之一，即在物质结构设计基础上，通过分子间弱相互作用，采取适当组装方法，把不同性质的分子一个一个有规则地组装成为特殊的纳米材料。这种行之有效的办法也正是超分子化学目前的发展方向。因此，应用于超分子化学的分子组装技术在纳米科学技术发展中逐渐成为最重要的方法之一，而分子组装的基本方法就是将简单的人工合成分子受体通过金属软连接和分子间弱相互作用力构筑成为纳米尺度的分子组装体。

在金属软连接的组装过程中，金属离子通过配位键将配体分子组装成高度规整的线状或网络结构，其排列具有明确的方向性。这种纳米超分子组装体拥有大量的金属中心，且它们之间能够形成有规则的排列，因而可以通过彼此相互作用的累积使整个超分子组装体表现出一般金属配位的超分子单元所不具备的特殊性质。此外，在这种受体和金属所组成的整体结构中往往具有一定的自由空间（见图 1.3），这使得利用纳米超分子组装体进行客体离子或分子的吸附或交换成为可能。由于纳米超分子组装体的结构特点，使其在吸附、催化、磁性、非线性光学、发光及纳米材料等诸多领域具有潜在的应用价值。

分子组装的另外一种方式是通过分子间弱相互作用将各个超分子单元相互连接构筑高级结构。在这一过程中，由于弱相互作用（范德瓦尔斯力、疏水、静电、离子-偶极、氢键等）

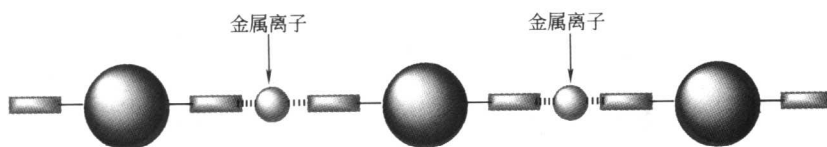


图 1.3 受体和金属所组成的整体结构

种类的不同，可以分别适用于不同的合成受体分子，从而形成不同类型和结构的组装体。这种组装过程又可以称为自组装过程，是各结构单元通过彼此之间的相干性、协同性或某种默契关系形成特定结构和功能的过程。例如环糊精通过彼此之间的氢键形成的自组装体（见图 1.4），芳香化合物通过 $\pi-\pi$ 堆积形成的组装体（见图 1.5）或超分子构筑单元通过与客体分子的相互作用进行组装（见图 1.6）。

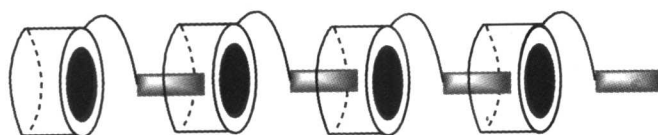


图 1.4 环糊精通过彼此之间的氢键形成的自组装体

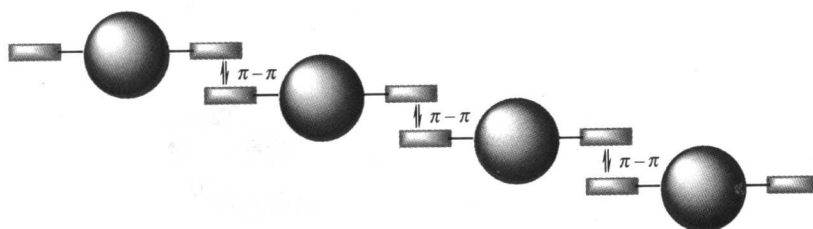


图 1.5 芳香化合物通过 $\pi-\pi$ 堆积形成的组装体

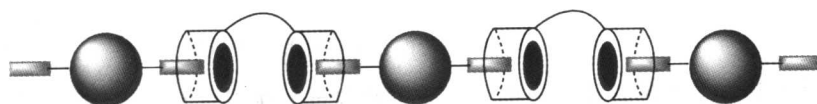


图 1.6 超分子构筑单元通过与客体分子的相互作用进行组装

这种自组装体的特点在于它不是通过系统外部的指令完成的，而是根据各基础构筑单元自身性质的协同作用实现的。这一特点导致了自组装过程往往体现出良好的再现性，所形成的组装体具有很好的稳定性。另外，由于超分子单元上的取代基团和体系中引入的客体分子往往具有对电、光、磁、热等信号的响应能力，造成所形成的组装体能够体现出对外界变化的应答性。由于主-客体的相互作用通常是一种可逆过程，可以通过适当的调控手段平衡方向和进程，从而使组装体能够展示出良好的再生性。

1.3 纳米组装体的应用

自然界的奥秘和神奇不仅仅在于特殊的体系和特殊的结合力，更在于特殊的组装体之中，在于通过组装所形成的稳定结构具有的一些根据个别组件的特征无法预测的新特性之中。纳米超分子组装体这些特性已经被逐渐地开发和应用在纳米科学和技术的诸多研究领

域^[3~5]，作为具有特定功能的分子器件和分子机器（见图 1.7）^[6,7]，如：分子算盘、分子轴承、分子齿轮等，展示出了其在纳米材料中独特具有的魅力。

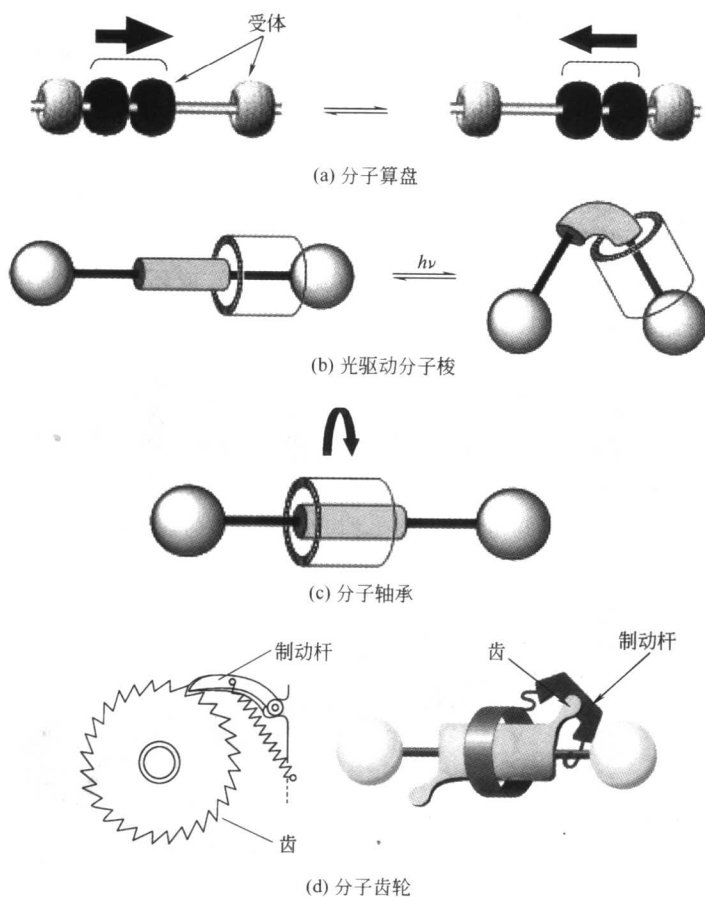


图 1.7 具有特定功能的分子器件和分子机器

天然体系所具有的自组装性、协同性、应答性和再生性正是人工体系所追求的目标，也正是超分子组装体的优势之一。由此可以展望，超分子组装体，尤其是纳米超分子材料的开发使人们有可能创造出能与天然体系媲美甚至优于天然体系的人工体系，实现认识自然和改造自然的目的。

参 考 文 献

- 1 刘育, 尤长城, 张衡益. 超分子化学-合成受体的分子识别与组装. 天津: 南开大学出版社, 2001
- 2 Balzani V, Credi A, Raymo F M, Stoddart J F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39: 3348~3391
- 3 Hong B H, Bae S C, Lee C W, Jeong S, Kim K S. *Science.*, 2001, 294: 348~351
- 4 Reinhoudt D N, Crego-Calama M. *Science.*, 2002, 295: 2043~2047
- 5 Harada A. *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34: 456~464
- 6 Lehn J M. *Science.*, 2002, 295: 2400~2403
- 7 张希, 沈家骢. 科学通报, 2003, 48: 1477~1478

第 2 章 冠状化合物的分子组装

自从 1967 年美国 Du Pont 公司的 C J Pedersen 发表第一篇关于冠状化合物的论文^[1]以来, 由于其具有许多新奇的化学结构和独特的性质, 因此形成了一门吸引多方面重视的新兴边缘学科, 即大环化学。三十多年来, 人们不仅对这类化合物的合成及特性进行了广泛深入的研究, 而且对它在有机合成、高分子合成、化学分析、金属离子的捕集和分离, 以及对光学异构体的拆分、酶模拟、分子催化、生物化学、无机化学、生物物理、医药及农业等方面的应用进行了广泛而深入的研究。随着纳米科学技术的发展, 作为第一代超分子主体化合物的冠状化合物, 进一步以其对金属离子特殊的选择配合作用和分子组装方式而构筑的有序高级结构已成为纳米超分子化学中最重要的一个研究领域。关于冠状化合物的合成和分子识别已有一些专门的书籍, 在此不一一赘述。本章将重点介绍以冠状化合物为受体的超分子自组装。

2.1 金属软连接的分子组装

在涉及这部分的主题之前, 先简单地介绍一下软材料纳米技术。人们已经知道自然界以多种方式利用软材料的自组织来制造细胞膜、生物大分子纤维或病毒。现在, 科学家们可以通过原子与原子或分子与分子(自上而下)以及通过自组织(自下而上)等方式在纳米尺度上设计材料, 其中后一种方式包括软纳米技术。由软材料形成无机(硬)材料是软纳米技术的重要组成部分, 例如, 自然界用来制造骨骼、牙齿和贝壳的技术。尽管软材料纳米技术领域中的生物纳米技术已经被广泛地研究^[2], 但超分子化学是演示分子自组织的一个有力工具^[3], 并已经被认为是制造纳米机器的一种方式^[4]。

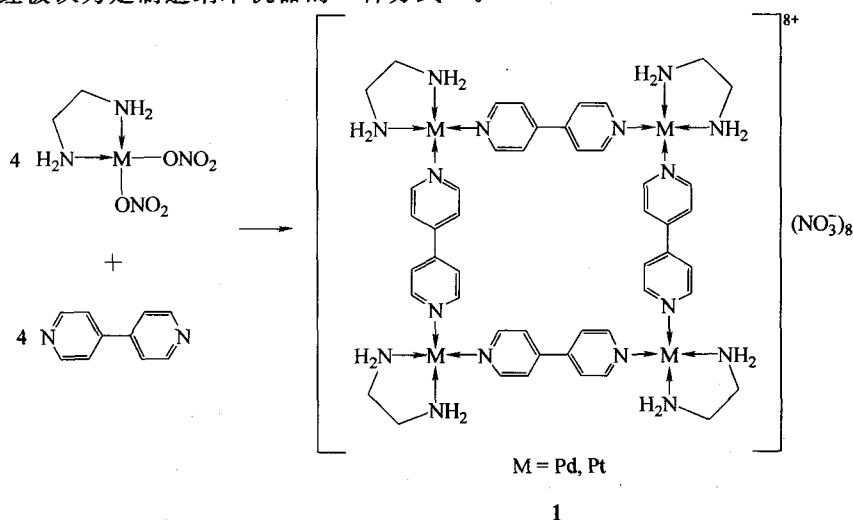


图 2.1 由小分子组分经“自下而上”自组装纳米尺寸“分子方形大环”

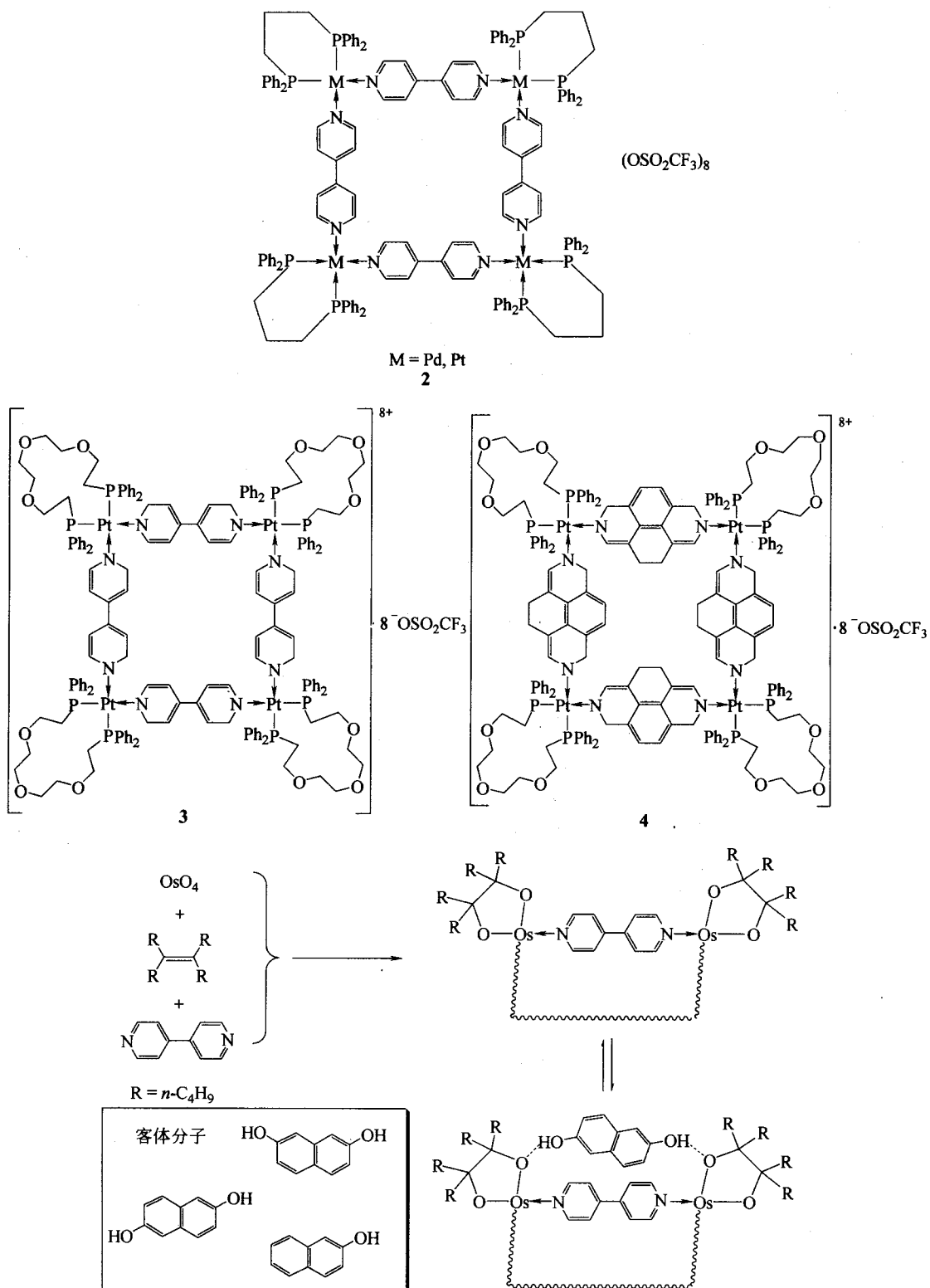


图 2.2 大环组装体的制备及其与客体分子键合模式

众所周知, 冠状化合物的发现奠定了超分子化学的研究基础, 从简单的金属离子识别到分子的多重识别, 并由分子组装向纳米超分子体系方向发展。在纳米超分子的自组装研究中, 冠状化合物是超分子化学中最基本的主体化合物, 通过金属离子的软连接可以使简单的有机超分子体系向复杂的纳米结构发展, 所以用物理和化学的概念和方法来研究它们, 是研究分子识别和分子组装最好的途径之一。可以看到, 以冠状化合物为基体, 通过金属软连接方式构筑的自组装超分子体系, 虽然已显示了一些令人鼓舞的可与天然体系相媲美的功能, 有的已在材料、信息等领域展示了重要的应用前景, 但总体看来尚处于发展阶段, 任重而道远。因此, 金属软连接的超分子自组装研究的繁荣必将推动超分子化学和纳米科学与技术的发展。

1990 年, Fujita 首先自组装出纳米孔径的正方形大环 **1**^[5]。这一工作通过将“分子筛”类固体材料裁剪成单分子的纳米体系的“自上而下 (top-down)”设计原理, 然后在水介质中运用金属配位将小分子组分经过“自下而上 (bottom-up)”的自组装过程得到纳米孔径尺寸的“分子方形大环”, 如图 2.1 所示, 且仍然具有“分子筛”特征的分子识别和包容性, 故这类自组装纳米体系也可称为“分子的分子筛”, 后来被 Stang 命名为“分子方” (Molecular Square)。沿着这种自组装方法, Stang 等自组装了一系列通过钼、铂等金属离子配位而高度对称的多角和多面体的金属软连接的分子方配合物^[6], 如图 2.2 所示组装体 **2~4** 是 3 个典型的分子方。

由于过渡金属-配体间相互作用的键能和定位能力, 使它已经成为构筑多种超分子体系的一个有力工具。如图 2.2 所示, 四氧化锇、烯烃与 4,4'-联吡啶可以自组装形成大环组装体。在这个组装过程中, 八面体配体中心并不需要额外的步骤来为金属中心准备其所需的几何环境, 且电中性的组装体可以排除在以氢键为基础的分子识别中抗阴离子的干扰。研究发现, 大环组装体的分子量随浓度而变: 低浓度的时候小尺寸组装体的相对数量会增多, 反之大尺寸的组装体会增多。有趣的是, 这种组装体可以识别有机分子, 其与 2,6-萘二酚、2,7-萘二酚及 2-羟基萘的键合常数分别为 $4500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $1900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $110 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。令人吃惊的是, 该大环组装体与 2,6-萘二酚形成了一个双环绕六边形的晶体结构 (见图 2.3), 每个 2,6-萘二酚以两个氢键和面对面芳环堆积被键合在大环组装体的每个边上, 由锇-联吡啶-锇所组成的边是凹陷的, 从而导致 4,4'-联吡啶微微弯曲^[7]。该研究为寻求通过客体控制组装体的大小和形状提供了有价值的信息。

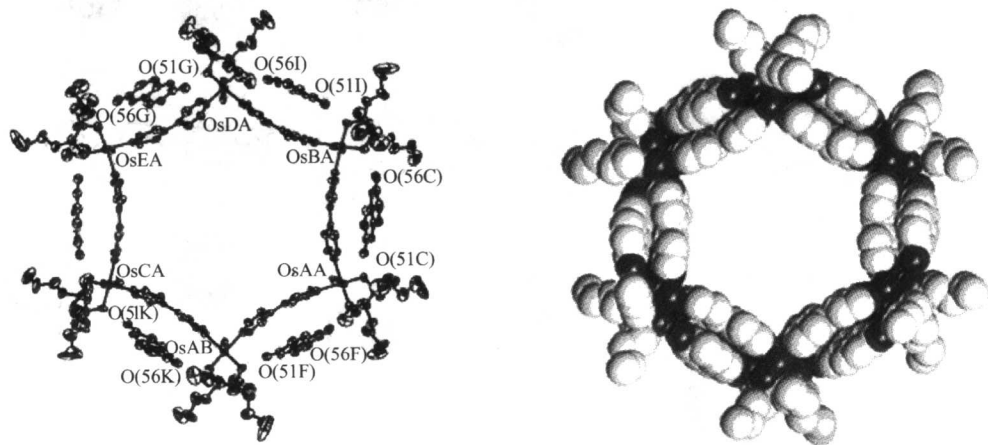


图 2.3 大环组装体与 2,6-萘二酚形成的双环绕六边形的晶体结构

由于金属软连接的超分子组装体结合了其中有机组分和无机组分的性质, 因此必将对化学传感器和接受器的设计产生重大影响。最近, Stang 等^[8]报道了一种对过渡金属离子有响应的组装体 **5** (见图 2.4)。这个含有菲罗啉的超分子传感器对微摩尔级浓度的 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 等金属离子都能产生快速的光学响应。其与这些金属离子的键合常数分别为 $K_{\text{Ni}} = 2.01 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $K_{\text{Cd}} = 3.39 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $K_{\text{Cr}} = 7.53 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

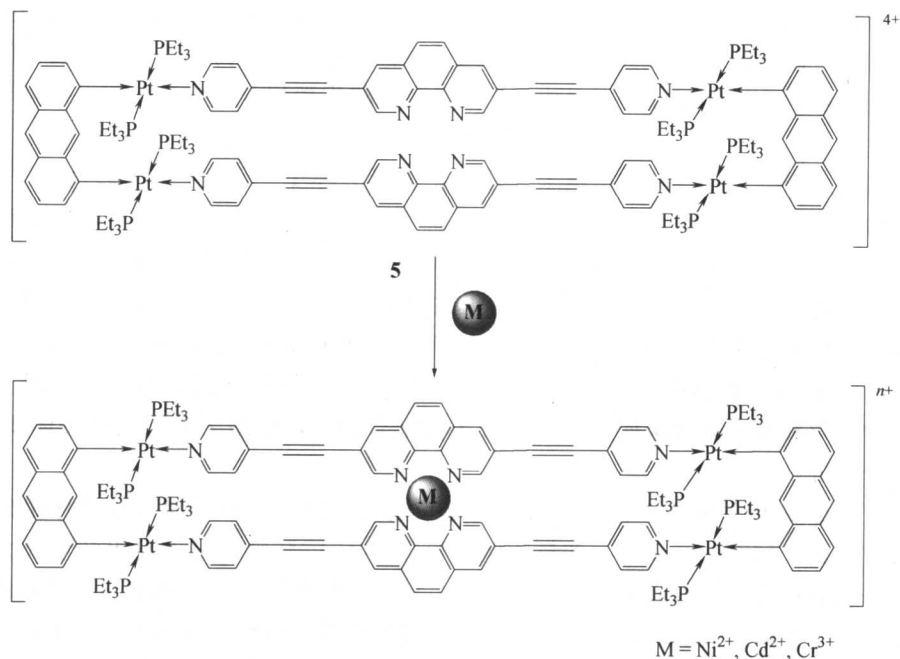


图 2.4 组装体 **5** 的结构及其与金属离子的键合模式

以上这些有限的例子都属于金属离子与杂原子配位形成大环类的超分子, 金属成为大环组装体的组成部分。下面几个例子属于金属软连接的另一个范畴: 金属离子与已有的大环化合物配位而形成的超分子组装体。

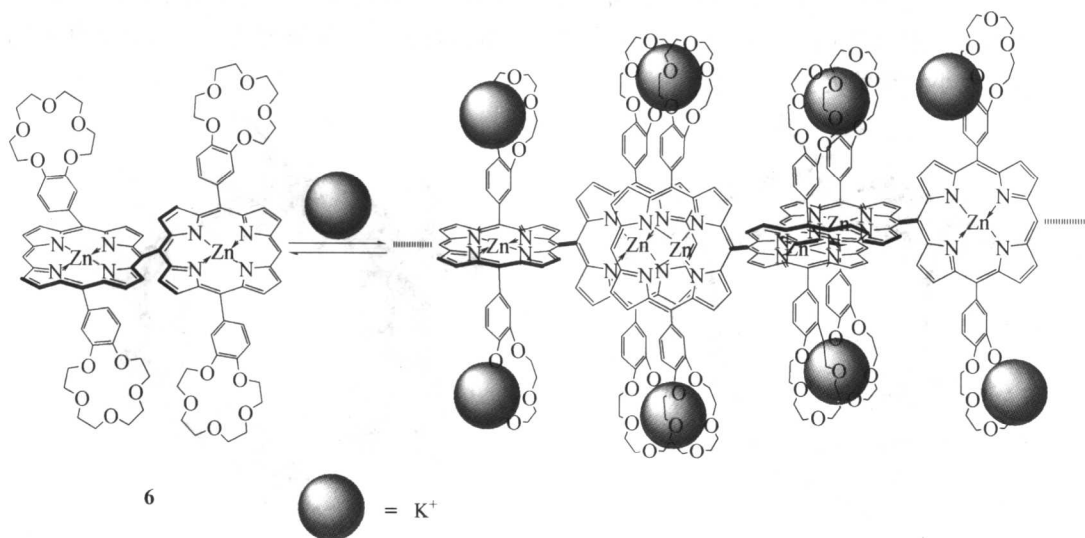


图 2.5 通过 K^+ 配位构筑的线型聚集体的可能结构

众所周知, 15-冠-5 可以与 K^+ 形成稳定的夹心配合物^[9]。Osuka 等^[10] 以二吡啶甲烷与醛基取代的苯并 15-冠-5 反应合成了悬挂冠醚的卟啉二聚体 **6**。当它与 K^+ 作用时, 可以得到相对分子质量大约为 100000, 即 50 个卟啉二聚体- K^+ 单元的线型聚集体, 如图 2.5 所示。

Raston 等^[11] 在 pH 值为 2.5 的水溶液中, 由杯 [4] 磺酸钠、18-冠-6、 $LaCl_3$ 以及水分子通过分子间离子偶极和氢键相互作用得到一个“费累斯转轮”(Ferris wheel) 型的超级阳离子: $\{[La^{3+} \subset (18-crown-6)(OH_2)_3] \cap [(p-sulfonatocalix[4]arene^{4-} + 2H^+)]\}$, 如图 2.6 所示。

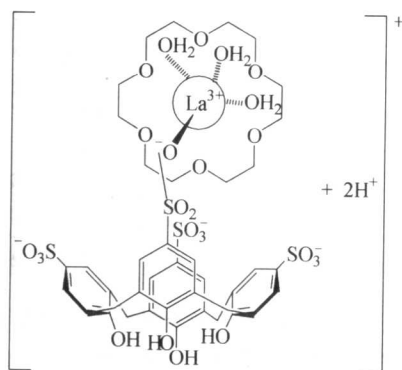


图 2.6 “费累斯转轮”型的超级阳离子

与“费累斯转轮”型的超级阳离子不同的是, 对磺酸钾杯 [4] 芳烃、18-冠-6 以及多核 Cr^{3+} 的水解阳离子在 pH 值为 2 的水溶液中得到结晶的水合配合物是含有铬配合物的阳离子和自组装成的球状超阴离子^[12] (见图 2.7)。以一个 18-冠-6 配合的 Na^+ 及两个反式水分子为中心、两个杯芳烃为上下帽构成了这个离子胶囊。

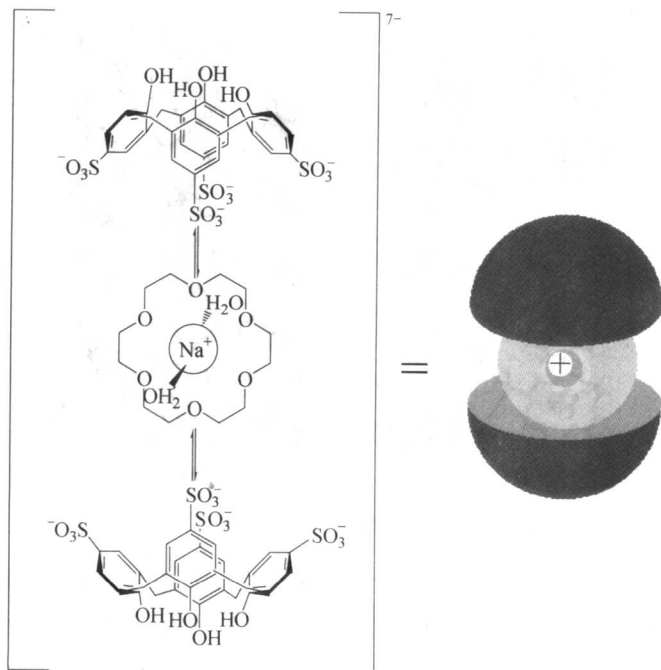


图 2.7 杯芳烃、冠醚组装成的离子胶囊