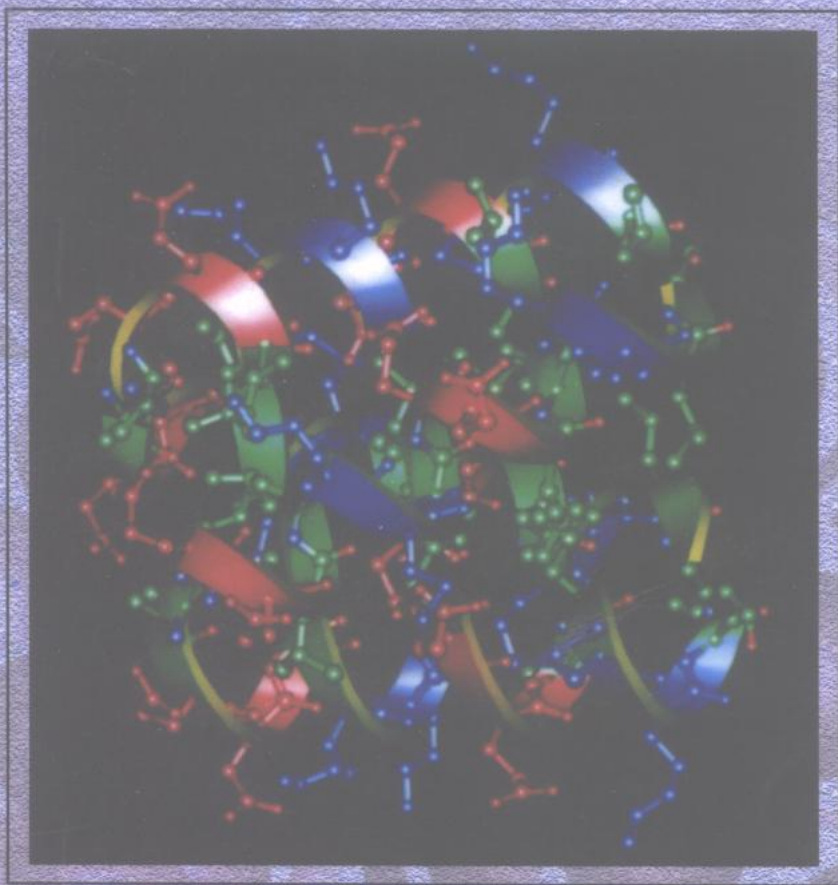




超分子建筑

——从分子到材料

徐筱杰 编著



科学技术文献出版社

0631.1
X89

461380

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

超分子建筑

——从分子到材料

徐筱杰 编著

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北 京

(京)新登字 130 号

DW 59/29 07

内 容 简 介

超分子建筑是分子工程学的延伸及重要组成部分,是从分子过渡到材料的重要过程。它的目标是根据分子间的相互作用及识别机制,设计并合成具有所希望的结构、功能及稳定性的超分子、超分子组装体及特殊功能的材料。它同化学、材料科学、生命科学、医药、石油、精细化工及信息科学等都有密切关系。

本书将从超分子建筑角度探讨超分子科学的基本原理、方法及进展。本书共分十章,第一章至第五章涉及超分子化学的基本原理、超分子模拟方法等方面的内容,第六章至第十章涉及超分子体系的构筑方法及性能控制。

本书可供化学、生物、医药、材料科学、精细化工等有关领域的学生、教师及科研工作者参考。

我们所有的努力都是为了使您增长知识和才干

科学技术文献出版社是国家科学技术部所属的综合性出版机构,主要出版科技政策、科技管理、信息科学、农业、医学、电子技术、实用技术、培训教材、教辅读物类图书。

序

自然科学中的每个学科都是在不断开拓领域中发展的。其中有一个重要的开拓是由单一层次的研究,逐渐扩展到其他层次。这既是解决实际问题的需要,也是学科发展的需要。化学在过去 300 多年中,也曾经历过层次的开拓。但是比生物学、物理学、天文学要慢。差不多 300 年的化学都是分子层次的研究。通过化学认识和改造自然界已有的物质和创造新物质,满足了人类生存的需要。通过化学认识物质世界的种种变化规律;利用这些规律控制和影响它们使其适应人类的需要。这些认识和手段都是在分子层次上的。合成的是分子,研究的是分子的结构和性质,改变的是原子与原子间的化学键,研究的变化是分子的重组。由于 20 世纪物质科学的总趋势是想用微观理论统一解释宏观事物,化学跟随物理学向微观层次发展。量子化学的发展代表了从分子层次向电子层次的突破。虽然在量子化学方面有了很多成就,但是距离解决诸如材料和生物等现实问题不远。后来出现了两个重要突破。在化学里发展起来的主-客体化学,特别是笼包化合物、冠醚、穴醚等的化学提示分立的分子通过弱相互作用可以结合成分子聚集体,而且具有空间结构的选择性。自此以后,超分子化学便迅速发展成为热点。另外,在生物学里,积累了越来越多的事实说明生物分子(受体、酶、核酸、磷脂等)的功能不能只用分子的结构来解释,必须考虑这些分子的有序聚集状态。因而在 20 世纪后期,关于蛋白质的折叠和聚集、蛋白质-核酸的结合、分子间的位点识别、生物膜结构和膜分子功能的关系等也成为研究热点。尽管超分子化学在化学领域中有了很大发展,但是从主客体化学发展出的超分子化学和生物学要求化学提供解决分子聚集体结构和性能关系的理论基础相差还远。一是生物体系中的分子都是大分子;二是参与构筑分子聚集体的是很多分子。如果要想给生物学提供解释生物结构与功能关系的理论基础,必须向大分子、多分子、有序聚集等方面努力。徐筱杰教授撰写的这本书刚好提示了这方面工作的基本理论和方法,也提出了一些问题。显然,上述问题的研究刚刚起步,希望通过本书使人对于衔接生物学和化学的这个重要环节感到兴趣。

王 夔

中科院院士

北京医科大学药学院教授

前言

分子通过分子间的相互作用(非共价键)而形成的分子聚集体称为超分子,超分子化学的概念是诺贝尔奖获得者 J. M. Lehn 于 1987 年在他的获奖演说中首次提出的,迄今已引起广泛的关注,取得了重大的进展。它发展并深化了两个重要概念,一是分子间弱的相互作用力通过加和及协同效应而形成强的分子间作用力,其强度可以达到或接近共价键的水平,因此可以得到稳定的超分子体系。另一个重要概念是通过组装过程可使超分子体系具有新的禀性。由于每一种分子间作用力是弱的,这使其具有丰富的动力学特征,蕴藏着丰富的信息内容。这种结构易变性使其具有新奇的光敏、热敏、开关等可控的特征,可用于分子器件、新型磁性材料等多种功能材料,在生命过程也广泛存在具有各种独特功能的自组装体,因此分子已不再是保持物性的最小单位。

原子、分子、超分子三个不同层次的物质存在形式,其关系很像英语中字母、单词及句子三者的关系,也像建筑业中的砖块、预制板及建筑物之间的关系。

正像 26 个英文字母可以构造数以万计的英语单词及组成难以胜数的英语句子,从砖块及预制板可以构造形形色色、千姿百态的建筑物一样,目前已发现的数千万个化合物构造的超分子数目将是极大的数字,但这仅是沧海一粟,因此超分子是一个极其广阔的处女地。

超分子建筑(Supramolecular Architecture)是分子工程学的重要组成部分,是从分子过渡到材料的重要过程,它的目标是根据分子间的相互作用及识别机制,设计并合成具有所希望的结构、功能及稳定性的超分子(Supramolecules),超分子组装体(Supramolecular assembly)及特殊性能的材料。它包括两个层次的含义,第一层次是通过控制分子间的相互作用,设计、合成具有欲想结构和功能的超分子,第二层次是从超分子过渡到材料。超分子科学的发展,同上个世纪染料工作的发展及前 50 年药物工业发展的进展相比,只有过之而无不及。现在可能通过合成含数千原子的超分子组装体,奇妙的分子梭,分子火车,环与环相套的类似奥林匹克标志的六环、七环索烃,高支叉的高聚物及各种具有新奇性质及特殊功能的超分子体系,可用于分子器件、新型催化剂等。DNA 的合成, RNA 的转录、调控,及蛋白质的合成及折叠都是高水平的自组装,它们是生命过程中的关键体系。自组装还涉及到细胞膜、神经传导等重要生命过程,有助于揭示生命过程及生命起源的奥妙,对于药物开发、蛋白质工程及基因工程都有重要意义及价值。在组成、结构、性质不同的超分子中存储丰富的信息,超分子体系将是一个程序化的分子体系,涉及信息的储存、检出及传递,同信息科学有密切的关系。

我国超分子化学研究已有相当的基础。早在 70 年代唐有祺院士就提出了分子工程学。90 年代,沈家聪院士等在我国组织了多次超分子化学国际学术会议及大量的科研工作,王夔院士提出了“分子以上层次的化学”的概念及游效曾院士在超分子方面的工作等都积极推动了

我国超分子化学的发展。

本书从超分子建筑角度探讨了超分子科学的基本原理、方法及进展。本书共分为十章,前五章主要探讨了超分子建筑的基本原理及方法,由于篇幅所限本书没有包括一些重要的实验方法如 X-射线衍射等。本书后五章涉及某些超分子建筑领域的有关内容。由于作者水平所限,本书定有许多遗漏、不足之处及错误,希望读者多提宝贵意见。

感谢中科院化学所的徐广智教授,本实验室的王凯旋、侯廷军、李有勇、廖宁等同志对本书的关怀和帮助。感谢我的妻子陈丽蓉教授给予我的帮助、支持和鼓励。特别感谢王夔院士在百忙中为本书写序。

本书的写作取材于许多专著及文献。其中主要参考专著如下。

- [1] J. M. Lehn, Comprehensive Supramolecular Chemistry, Pergamon.
- [2] J. M. Lehn, et al., Supramolecular Chemistry, VCH, 1995.
- [3] J. P. Beth, The Lock-and-Key Principle, Wiley & Sons Ltd, 1994.
- [4] J. Bein, Supramolecular Architecture, American Chemical Society, 1992.
- [5] J. S. Siegel, Supramolecular Stereochemistry, Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [6] A. D. Hamilton, Supramolecular Control of Structure and Reactivity, John Wiley and Sons, 1996.
- [7] A. Blanchi et al., Supramolecular Chemistry of Anions, Wiley-VCH, 1997.
- [8] G. Wipff, Computational Approaches in Supramolecular Chemistry, Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [9] G. R. Desiraju, The Crystal As Supramolecular Entity, John Wiley & Sons, 1995.
- [10] L. Echegoyen and A. E. Kaifer, Physical Supramolecular Chemistry, Kluwer Academic Publishers
- [11] A. J. Stone, The Theory of Intermolecular Forces, Clarendon Press Oxford, 1996.
- [12] S. Scheiner, Molecular Interactions, Wiley, 1997.
- [13] W. Gans and J. C. A. Bolyens, Intermolecular Interactions, Plenum Press, 1998.
- [14] T. Ando et al., Mesoscopic Physics and Electronics, Springer, 1998.
- [15] A. R. Leach, Molecular Modeling, Longman, 1996.
- [16] J. Michi, Modular Chemistry, Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [17] B. Y. Yancer, Dynamics of Complex Systems, Addison-Wesley, 1997.

徐筱杰于北京大学承泽园

目 录

第一章 从分子到材料	(1)
§ 1.1 从分子到超分子.....	(1)
§ 1.2 超分子化学的基本概念.....	(3)
§ 1.3 从分子到材料.....	(4)
§ 1.4 分子构造学.....	(11)
§ 1.5 分子制造学.....	(19)
第二章 分子间的相互作用	(22)
§ 2.1 引言.....	(22)
§ 2.2 分子间相互作用力的分类.....	(24)
§ 2.3 势能面.....	(25)
§ 2.4 坐标系统.....	(26)
§ 2.5 在静电场中的分子.....	(28)
§ 2.6 分子间的静电相互作用.....	(30)
§ 2.7 范德华相互作用.....	(37)
§ 2.8 氢键.....	(40)
§ 2.9 疏水相互作用.....	(42)
第三章 分子识别原理及机制	(49)
§ 3.1 基本概念.....	(49)
§ 3.2 受体设计原则.....	(54)
§ 3.3 分子识别的热力学特征.....	(56)
§ 3.4 化学体系中的分子识别.....	(62)
§ 3.5 生物体系中的分子识别.....	(71)
第四章 超分子模型的构造	(80)
§ 4.1 引言.....	(80)
§ 4.2 分子模型的表达.....	(82)
§ 4.3 量子力学方法.....	(87)
§ 4.4 分子力学方法.....	(91)
§ 4.5 能量优化及研究势能面的有关方法	(105)
§ 4.6 过渡态及反应途径的确定	(110)

§ 4.7	分子动力学模拟	(115)
§ 4.8	多体动力学模拟技术	(120)
§ 4.9	自由能的计算	(122)
第五章	介观模型方法及其在超分子化学中的应用	(126)
§ 5.1	引言	(126)
§ 5.2	介观模型方法的理论基础	(128)
§ 5.3	介观模型方法的应用与研究现状	(138)
§ 5.4	介观模型方法的发展预测	(143)
第六章	超分子体系中的电子及能量转移反应	(146)
§ 6.1	基本理论	(146)
§ 6.2	模型体系	(147)
§ 6.3	光活性超分子组装体	(156)
§ 6.4	研究热点	(159)
第七章	基于金属配位作用的超分子建筑——自组装的金属模板控制	(163)
§ 7.1	引言	(163)
§ 7.2	超分子结构的金属模板控制	(163)
§ 7.3	功能聚集体的金属模板形成	(178)
第八章	两亲分子聚集体的活性控制	(186)
§ 8.1	前言	(186)
§ 8.2	聚集体的结构	(186)
§ 8.3	聚集体的活性	(189)
§ 8.4	活性控制	(191)
§ 8.5	聚集体作为微反应器	(204)
第九章	基于自组织的超分子建筑	(208)
§ 9.1	前言	(208)
§ 9.2	蛋白酶聚集与功能化的模型膜体系的相互作用	(210)
§ 9.3	光导盘状液晶	(217)
第十章	固态超分子体系的构筑——晶体工程	(234)
§ 10.1	前言	(234)
§ 10.2	分子间相互作用	(236)
§ 10.3	晶体工程策略	(241)

第一章 从分子到材料

§ 1.1 从分子到超分子

化学是研究物质及其转换的科学,而生命过程是它的最高形式。化学能提供具有特定结构及性能的化合物,并能进行力所能及的改造、修饰及控制这些化合物并把它们改变为新的形式。化学对于认识材料的性质起着决定性的作用,对阐明生命过程的机制也起着重要作用,对环境科学、能源科学都有重要的意义及作用。化学是处于简单与复杂体系之间、处于物理定律与生命规律之间、处于基础及应用之间的科学。

从方法角度看,化学是相互作用的科学,转换及模拟的科学。从对象角度看,化学表现出极大的创造力,从无机、有机及生物分子到材料,已合成数以千万计的化合物,从它们又研制出五花八门的材料,提供具有新性质的分子及材料。

自从 Friedrich Wöbler 于 1928 年合成尿素以来,化学合成已显示出巨大创造能力及高度的精确性,通过旧共价键的断裂及新共价键的形成构筑出千姿百态,结构复杂的新化合物。从尿素的合成到维生素 B₁₂ 经历了一个很长的过程^[1,2],1989 年哈佛大学的一群化学家计划合成最毒的天然产物之一,也是目前人工合成的产物中最毒的化合物,水螅毒素。如图 1-1,图 1-2 所示。

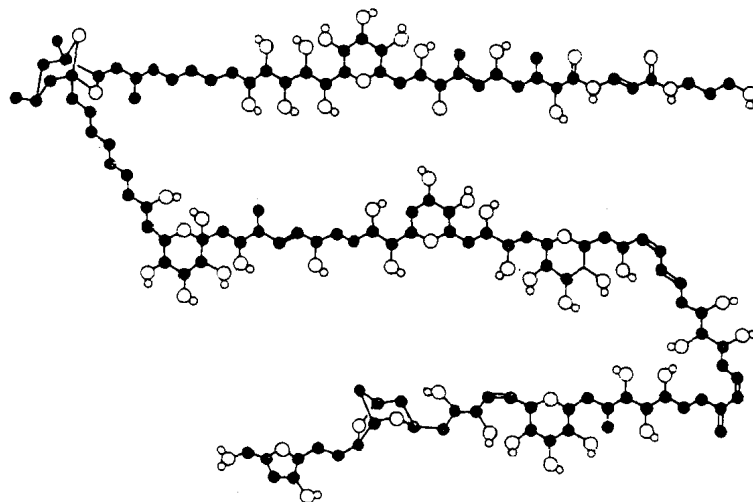


图 1-1 水螅素的分子结构

分子化学已经有能力超过共价键的范围,发展到超分子化学,即考虑分子间的弱相互作用,在基于共价键的分子化学之外形成一个新的基于分子间相互作用的超分子化学领域。当务之急的任务是增加超分子结构的复杂性及多样性,提高构筑超分子体系的能力。

非共价相互作用决定组分间的相互作用、反应,分子的个体及整体的行为。关系到它们的稳定性,它们的缔合或分离,它们的选择性,有“选择性的亲和性”,相互识别的能力,它们的动力学、柔性及刚性、张力、组分间的彼此间的转换。

分子间相互作用是形成高专一性识别的基础,它同反应、转换、调控等过程密切相关。如底物跟受体蛋白的结合、酶反应、多蛋白质的组装、免疫学的抗原与抗体的结合、分子信息的读出、翻译、基因编码的转译、DNA 结合蛋白的基因表达的调控、神经转换信号的产生、细胞识别等等都同分子间相互作用有密切的关联。人工的无生命体系的高效率、高选择性过程要求立体化学特征及能量的合适的互补及匹配(静电、氢键、范德华力等)。化学家从生物体系的高选择性、高效率及高速率得到启发及鼓励。但化学家仍在探索新化合物及新过程、新途径。因此,化学需要从物理及生物等相关学科吸收新的概念,新的方法及技术,向纵、深及更高层次发展,开创一个新的局面。

超分子化学是化学、物理、生物学的交叉科学。它比分子本身复杂得多,它通过分子的非键互相作用形成分子的聚集体。这个相对年轻的领域已被明确定义,概念化,及构造为一个确定的体系。它涉及到有机化学、配位化学(金属离子配体配合物)、物理化学、相互作用的理论及实验研究,生物化学及生物过程、材料科学及固体的机械性质。物理、化学及生物学的进展使超分子化学发展为超分子科学、信息成为具有挑战性及创造活力的前沿领域^[3]。

Paul Ebrlich 最早认识到:“如果分子不结合的话,就没有它的作用”,由此引入受体的概念。后来 Fisher 又提出著名的锁与钥匙的原理,即几何互补原理。这种结合必须有一种“确定”,即有一定的稳定的对接几何构象及亲和力,这同配位化学的概念相关。因此,“确定”(fixation)、识别及配位是超分子化学三个最基本的概念。

在 30 年代中,人们就已经发现分子间的结合,而且在生物学中这种结合起着非常重要的作用,但超分子化学成为超分子科学却是近年的事,这是因为一个学科的形成需要对概念内容、数据之间的联系有深入的认识,须要有较高的检测及有关实验水平,同时要有其他相关学科的配合。一个有趣的例子是 60 年代德国 Max-Plank 研究所的 F. Cramer 博士在研究索烃,他一直无法从实验证实得到的化合物是否索烃,一次他的朋友带一头狗来实验室看他,当他多次摇动烧瓶时,每次狗都狂吠,这使他预感到他已得到了索烃,但真正得到证实是 10 多年后,核磁共振测定证实了索烃的存在^[4]。

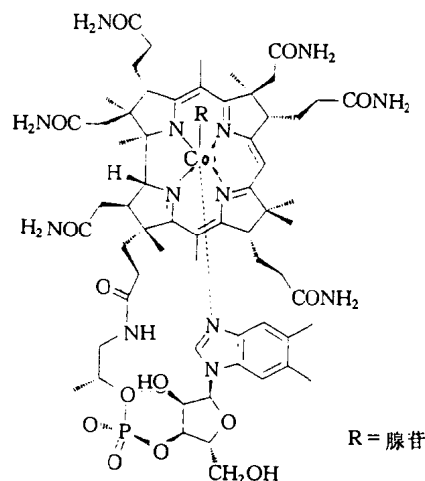


图 1-2 从尿素到 B₁₂ 的合成

§ 1.2 超分子化学的基本概念

80 年代,冠醚、穴烃、球状配位体、杯芳烃、索烃等化学的发展提供了不同分子之间多种作用力协同作用的证据,使分子识别研究进入一个新的水平,由此,克拉姆(D. J. Cram),莱恩(J. M. Lehn),彼得森(C. J. Pedersen)等人获得 1987 年诺贝尔奖。莱恩在 1987 年的获奖演讲中,超越了冠醚范围,提出了超分子化学科学的概念。虽然超分子概念早在 30 年代就已经出现,Lehn 在 1978 年提出超分子化学的概念,作为一门学科的概念是在 Lehn 获诺贝尔奖演讲中得到最系统地阐明^[5]。

对应于由原子与原子通过共价键联结起来而形成分子的分子化学,超分子化学是基于分子间非共价键相互作用而形成的分子聚集体。图 1-3 概述了从分子到超分子的发展。超分子化学也许可以称为“分子以外的化学”,它是高复杂性的有组织的实体,是通过一个或更多个化学单体通过分子间的力而形成的。

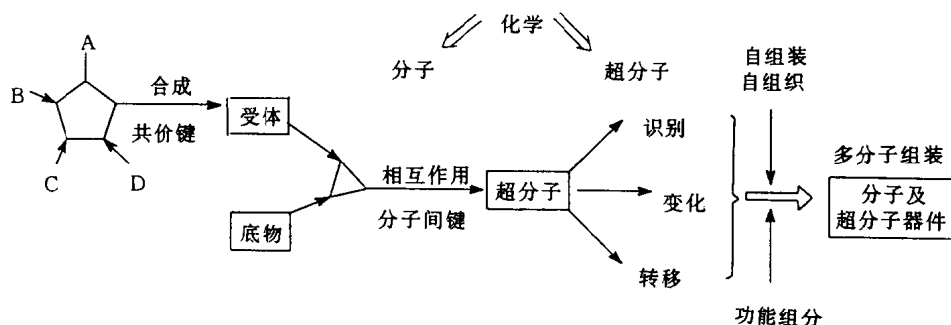


图 1-3 从分子到超分子

超分子化学的概念很快被化学家所接受。近年来从事超分子化学研究的实验室愈来愈多,这个概念也广泛被引用,有关的论文及有关的学术会议也愈来愈多,并已出版专门的杂志及多种专著。超分子化学已成为一个有吸引力的、系统的、有前景的学术领域。我们可以把一个结构片段定义为超分子整体的一个组元,超分子整体的结构及性质取决于组元,连接组元键的性质及空间(几何及外形)特征。超分子化学取决于分子与分子之间的键,就像分子取决于原子与原子间的键一样。超分子比分子更高一个层次。原子、分子、超分子就像英文中字母,单词及句子一样。超分子整体可以由组元、组元的空间安排,结构及联结这些组元的键的性质所表征。超分子整体具有确定的结构、构象,热力学、化学动力学及分子动力学性质。不同类型的相互作用取决于强度与方向及其对键长、键角的依赖性。金属离子的配位、静电力、氢键、范德华相互作用,给体与受体相互作用等。就强度而言,氢键属于弱或中等强度的键,金属离子配位键属于强的键的范围。分子间作用力一般弱于共价键。因此超分子体系在热力学上不如分子稳定,但它的柔性大于分子,因此具有更多的动力学特征。超分子化学可以考虑为软键结合,也称为软化学。

超分子化学的发展改变了化学家两个传统的观念,即弱的相互作用在一定条件下可通过加和与协同转化为强的结合力,及通过组装可使超分子体系具有新的禀性,分子不再是保持物性最小的单位。

在配位化学中常用配体的概念,而在超分子化学中常用受体(ρ)及底物(σ)的概念。常把大的组元称为受体,小的组元称为底物。这两个名词类似于生物学的受体与底物。一些包含化合物以及某些主-客化合物(常称笼形包合物)是仅在固态中存在,而且严格讲不是离散的超分子,但是常常称它们为超分子固态样品。

专一性底物同它的受体的选择性结合产生超分子 $\rho\sigma$ 涉及分子识别过程。对于受体键合位置,及其周围环境决定受体反应功能。因此,分子识别、转移及转换代表了超分子样品的基本功能。更复杂的功能是由 n 个键合的亚单元相互作用引起的。功能超分子的研究及发展导致了分子及超分子器件的发展。近期的研究涉及自过程(自组装、自组织、自复制)以及程序化的超分子体系的设计。从所有这些特征可以看出分子信息的存在。

超分子化学可以分为两类:(1)Supramolecular 超分子是很好确定的,分离的寡分子样品,它是由于 n 个组元根据分子识别原理分子间结合形成的;(2)Supramolecular assemblies, 超分子组装体,多分子整体。它是由大数组元(数目可能不确定)的特殊的状态的样品,例如薄膜、膜、层、囊泡、胶束、微观相、固态结构等。

分子识别的高选择性过程体现了超分子立体化学性质。因此,超分子组元间的不同的空间分布导致超分子立体对映体。对映体间的转换依赖于相互作用的性质,即相互作用能量是距离与角度的函数。因此,需要超分子构象分析去确定超分子的构象,这构成了理论超分子化学的内容。

§ 1.3 从分子到材料^[6,7]

过去,化学家习惯把分子变大,合成很大分子量的分子或高分子使其具有某些材料性能,另一种方法是分子通过自组装形成分子聚集体,如分子构造学(Molecular Tecton)。而物理学家习惯于从大变小,小到一定的尺寸。于是,人们要问,是否存在一个分子尺度,它标志着分子到材料的过渡。

物理学家对这种尺寸早有觉察。在 1959 年 12 月,著名物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·费曼在美国物理学年会上的讲演中,他首次对微小颗粒可能会有特殊性质作了精彩的预言。他认为“物理学的原理并不排斥用一个一个地安排原子来造东西。这样作并不违反任何定理,因而在原则上是可以实现的。它在实践中未实现,是因为我们太大了”。在 60 年代初,日本学者久保良吾从理论上说明微小原子团在原子数有限时会具有量子力学特性。化学家从自己的实践中总结了分子的尺寸效应。如在高分子溶液中,高分子链的增长时在分子量及粘度之间存在一定的关系。如图 1-4 所示,在分子量与粘度之间存在一个拐点,分子量的临界值是同高分子本身的性质及溶剂的性质有关。一般地说,这个临界分子量约为 10^4 左右。在玻璃态也存在类似情况,如图 1-5 所示。当分子的尺寸增大时引起性质的转折,我们也许可以讲这时分

子已向材料过渡。

对于金属原子来说,从非常活泼的原子行为过渡到块体金属的化学行为是同原子簇的大小有关,在原子簇中,某一金属原子在中心,其他金属原子在其周围。

分子向材料过渡不仅同它的尺寸(分子量)有关,而且也同温度有关。正像我们所知道的,如果把橡皮管浸泡到液氮中,它会变为像陶瓷那么硬的材料。一些有机高分子、派莱克斯玻璃及金属钋,在冷却时会从流动液体变为无序的玻璃态,其转变可由下列公式描述:

$$\log a_T = \frac{-8.86 \cdot (T - T_s)}{101.6 + T - T_s}$$

a_T 是在温度 T 时机械及电的弛豫时间的比例。 T_s 是参考温度。

这个方程称为 WLF 方程,它是由 Williams 于 1955 年提出的,后经 Landel 以及 Ferry 等进一步完善。这个方程能预测温度对材料性质(动态的机械及电的弛豫等)的比例的依赖关系,对于不同的材料参考温度是不同的,但有一个统一的模式。这个方程最早应用体系是橡胶高分子,硅酸盐玻璃及 π -异丙醇(m.p. -127°C)等。图 1-6 描述了高分子及无机玻璃的曲线。当我们考虑在无机玻璃中离子间的吸引力,在 π -异丙醇中氢键,在碳氢高分子中范德华相互作用

力为主要作用力时,我们可深化对这些曲线的认识。很清楚,分子性质影响参考温度,对于分子间相互作用力也是灵敏的。对于某些体系,分子转换为材料可以通过降低温度。

合成化学家致力于复杂的大分子的合成。Woodward 及其 18 位合作者经过几年的努力完成了叶绿素的全合成,如图 1-7 所示。

仔细考察叶绿素的结构可以看出对称特征,围绕金属的吡咯,周边的基团促进了生物合成。从吡咯及苯甲醛在酸催化剂的作用下很容易合成叶绿素的对称结构。图 1-8 所示两个例子是两个复杂的结构,但是能通过简单的方法合成得到。

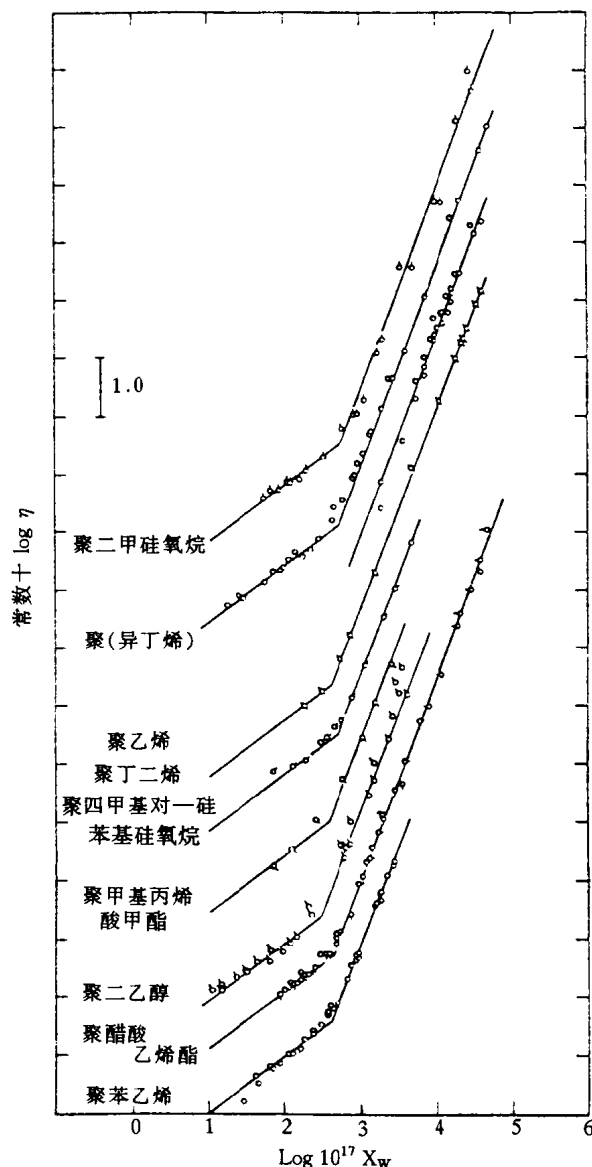


图 1-4 系列高分子的粘度对分子量图

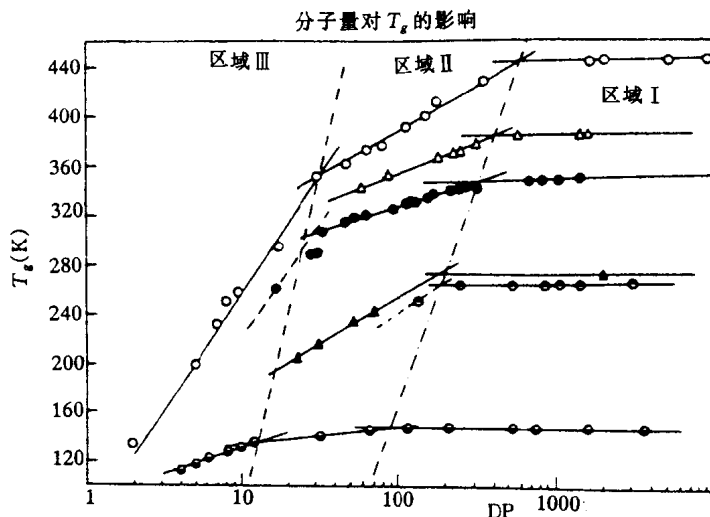
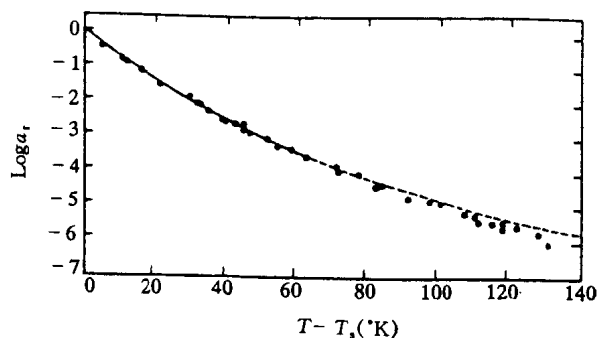
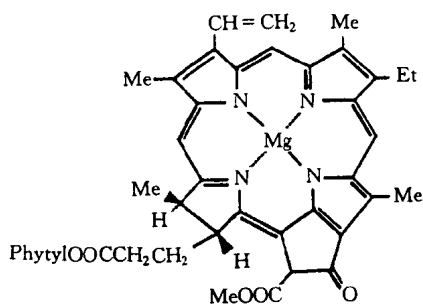
图 1-5 系列高分子的 T_g 对分子量图图 1-6 根据 WLF 方程 $\log a_T$ 对 $T - T_g$ 图

图 1-7 叶绿素 a 的结构

“野餐篮子”卟啉的合成是把卟啉带有一个功能化的带,一个铁原子在其中心,是细胞色素 P-450 及金属卟啉的模拟物。树枝状,富勒烯,索烃,氢键网络等的合成,自组装方法的发展使我们逐步掌握使合成的化合物带有计划的特征。

Pedersen 在一篇非常精彩的综述性文章中描述了他如何扩充整合的概念到二维环、冠醚,它能大大增加离子晶体在有机溶剂中的溶解度^[8]。Lehn 及其合作者大大扩充了离子对单一分子结构的络合的范围^[9]。Cram 及其合作者修饰了传统的杯芳烃的结构使其具有酶的功能^[10]。一个相对简单得多的杯芳烃衍生物,它来自间苯二酚选择性地键合,像简单的糖那么大的分子(图 1-9)。

通过互补氢键设计合成的大分子包括分子“带”以及能识别多种样品的分子,如能识别 2-氨基嘧啶, p-硝基苯酚,单磷酸腺苷等。稳定的自组装能使分子结构的内表面俘获另一分子即

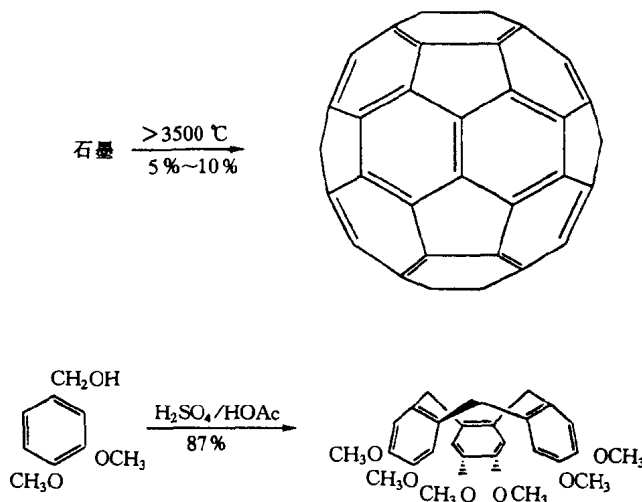


图 1-8 两个容易合成的复杂分子

客体分子。可以设计主体分子使其同客体分子结合后伴随着荧光的增加或颜色的改变。

已经发现一些大分子能结合形成复杂性液晶多分子超分子组装体,由脂双层构成的流体或固体纤维,脂导管以及离子通道,非线性光学材料,可选择的电子转移,以及能进行“信号处理”的分子。

非共价相互作用,特别是氢键是同生物分子的动力学行为相联系的。氢键把病毒结合到抗体以及细胞上专一性位置有助于病毒抑制剂的设计及合成。最近,一个澳大利亚研究小组借助于计算机及结构知识已经成功地设计了同流感 A 病毒结合的分子。Spaltenstein 等已经构筑了含有结合病毒的活性位点的模拟物(见图 1-10)。

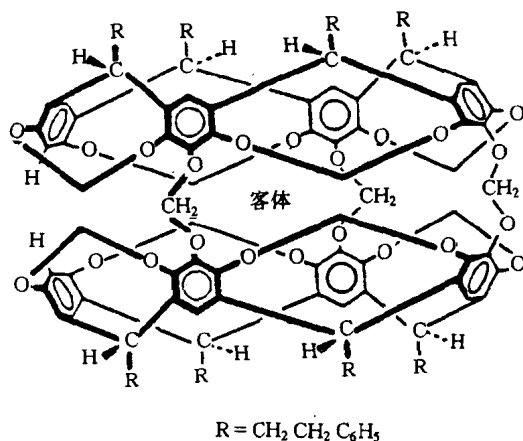


图 1-9 适合于客体分子占据的合适的杯芳烃

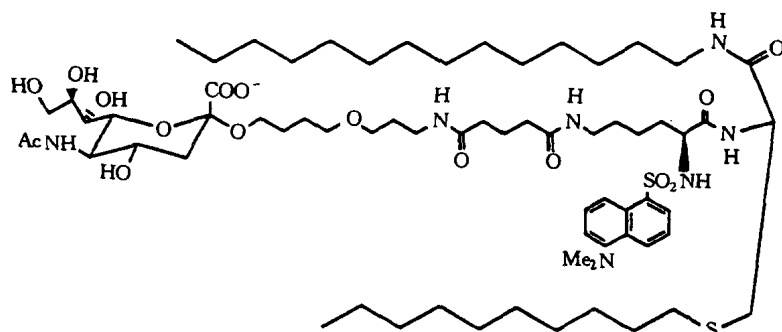


图 1-10 键合流感病毒的荧光 Sialicide

一个有关的概念是使用大分子对于立体异构体的立体定向合成。如图 1-11 所示。

Goodwin 及 Lynn 最近报道,含有两个核苷的西夫碱的形成速率可以通过底物跟模板的结合而得到加强,是一种自催化过程(图 1-12)。

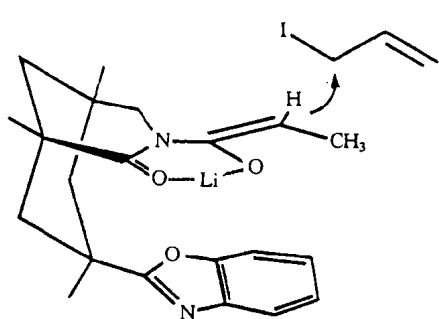


图 1-11 Kamp 酸衍生物的立体专一的烷化作用

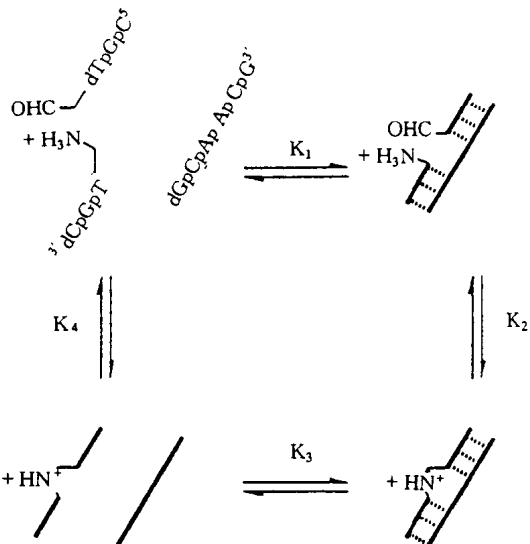


图 1-12 催化自复制

分子间也可以通过非共价键形成打结的链,如图 1-13 所示。这个概念不是新的。但过去合成这类化合物需要较长的时间而且产率很低。Dietrich-Buchecker 及 Sauvage 等发展了一种使用金属同链络合形成双螺旋,随着金属的除去,分子会形成相互盘绕的链,通过自组装方法比较容易获得这类结构。

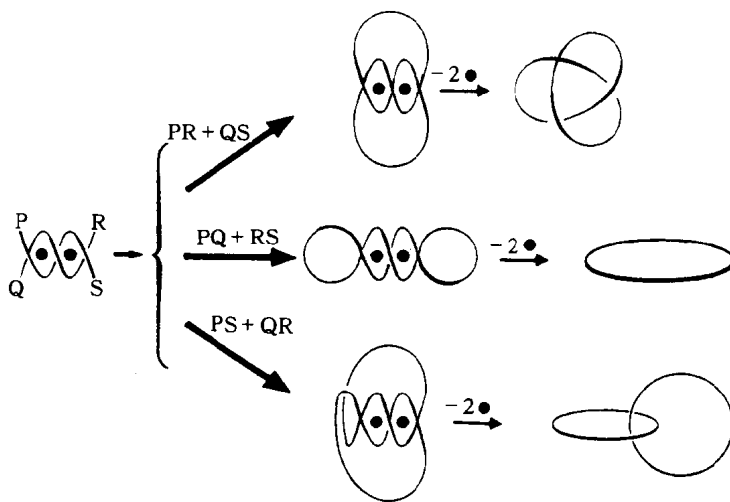


图 1-13 从络合过程得到的结状衍生物

线状分子经过自组装形成环糊精高产率地给出纺织的圆环。这种方法已用于合成许多种化合物,如分子“火车”,“火车”沿着脂肪族轨道从一个芳环“站”移动到另一站。

Chen 以及 Secman 指出,DNA 天然形式中的一种是直角式结构,他们发展了大几何结构的合成包括立方结构等。这种方法的特点是能除去副产品并且可以利用 Merrifield 固相载体

(如图 1-14 所示)。

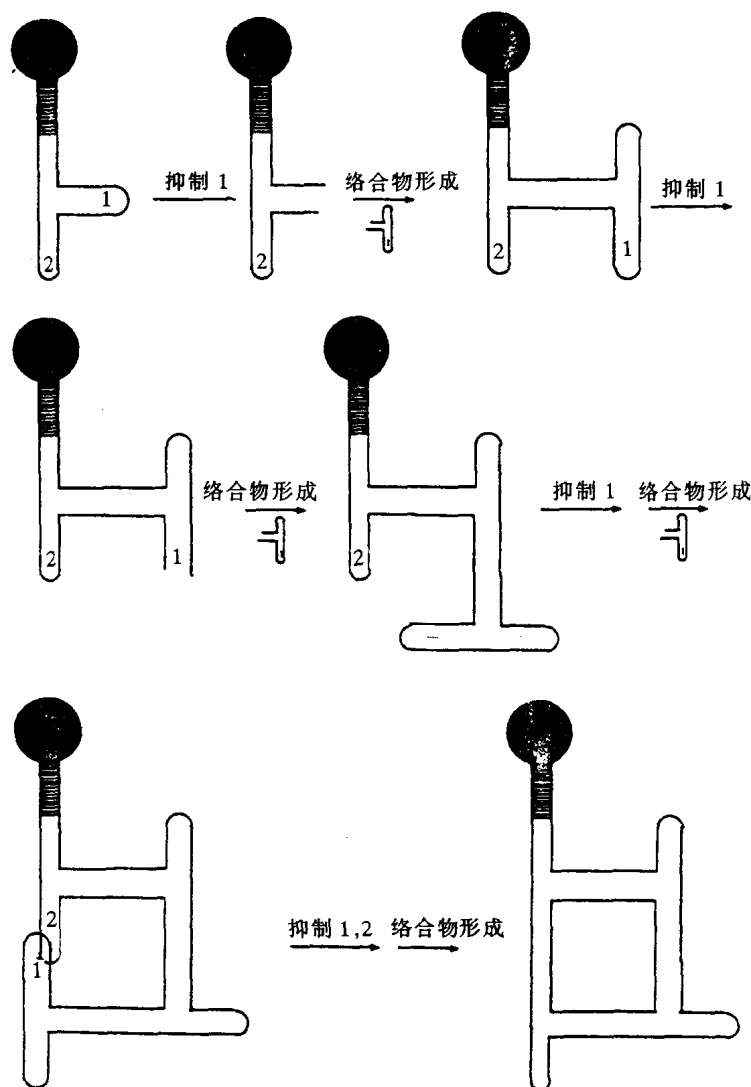


图 1-14 DNA 模拟物的几何结构

分子堆积在一起可以形成胶束,双层组装体以及液晶等。这类工作已经比较成熟,但仍是
非常活跃的领域。最近的进展反映在如带有多重离子头基的长的脂肪链,含有流星球类双亲
分子的冠醚样品的制备。近年已经报道了在液晶介质中染料的光学性质作为一种信息存贮的
研究。

介观动力学方法应用于超分子体系的自组装体的形成及性质的计算机模拟,将在第五章
中予以介绍。

有机化学是以共价连接的结构为主,有机化合物的导电性质同金属及无机盐溶液的高导
电性质是有差别的。事实上,许多有机高分子显示绝缘性质。近年来,有机导体及超导体虽有
进展,但由于高温超导的发现而被冷落。有机的半导体以及超导体是基于小分子的给体—受
体络合物,受体有很强的电负性,例如四氰乙烯(TCNE)。已经制备了一些高分子给体,例如聚