

123

超分子液晶

晏 华 编著

科 学 出 版 社

2000

内 容 简 介

本书在介绍超分子化学的概念和方法的基础上,以分子间相互作用为主线,讨论了超分子和液晶的内在关系,探讨了超分子液晶分子工程和超分子液晶热力学,并介绍了生命现象中的超分子液晶。

本书可供材料科学、分子生物学、液晶科学、超分子化学和高分子科学等领域的科技人员、大专院校教师、高年级学生及研究生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

超分子液晶/晏华编著.-北京:科学出版社,2000
ISBN 7-03-008728-3

I. 超… II. 晏… III. 超分子结构-液晶 IV. O753

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 67030 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

科 地 亚 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000年10月第 一 版 开本:850×1168 1/32

2000年10月第一次印刷 印张:7 1/2

印数:1—2 500 字数:193 000

定价:20.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

前 言

部分相互有关形成整体而表现出特定的功能和状态,这是超分子化学的内涵,也是对液晶科学最好的注释。正是在这一基础上,超分子化学与液晶科学相结合,形成了一个崭新的领域——超分子液晶。这一领域的目标是通过分子识别和自组装,对分子间相互作用加以利用和操控,在更广泛的空间去创造新的液晶材料、了解与液晶态有关的新过程。它的出现和发展不仅对新型液晶的合成和应用具有重要的实用价值,而且对于认识和研究生命现象也具有重要的意义。

超分子液晶在液晶材料的分子设计和合成方面取得了许多成果,如超分子侧链液晶高分子、超分子液晶网络和超分子热塑性弹性体等,这些材料表现出新的特性。超分子液晶解决了侧链液晶高分子作为功能材料时存在的三大问题,并提出了程序化共混和非共价键型高分子等新概念。超分子液晶的发展以生命科学为取向,自组装和液晶是生命发展和细胞产生功能的先决条件,目前利用分子间氢键,形成了与细胞膜的磷脂具有相同结构的超分子液晶。随着超分子液晶的发展和研究的深入,它在光、电、磁等功能材料的分子设计、合成和应用上,将显示出巨大的优势,并对传统的概念和方法提出挑战;同时超分子液晶将涉足生命科学,如人工细胞功能的探索和复制,人工生物膜在化学反应中的控制等。

国内外已有关于液晶和超分子方面的书籍出版,但是有关超分子液晶的研究成果还分散在各个期刊上,目前还没有一本较系统、全面地介绍和讨论超分子液晶这一新兴领域的书籍。

本书在介绍超分子化学的概念和方法的基础上,以分子间相互作用为主线,讨论了超分子和液晶的内在关系,探讨了超分子液晶分子工程和超分子液晶热力学,并讨论了生命现象中的超分子

液晶。全书共分六章,第一章从分子到超分子,主要介绍超分子化学的基本内涵和历史渊源;第二章超分子化学,以分子识别、自组装、超分子器件、超分子反应和催化、传递过程和载体设计为体系,全面地介绍了超分子化学的概念、方法、基本框架、主要成果和应用前景;第三章液晶的本质,本章在介绍液晶的流动性和有序性、分子结构、形成条件和前提的基础上,从超分子化学的角度探讨了液晶的本质;第四章氢键相互作用的超分子液晶,详细讨论了基于氢键相互作用的超分子液晶的分子工程、通用高分子的氢键诱导液晶化、液晶分子理论、超分子液晶的制备和表征;第五章其他相互作用的超分子液晶,这些相互作用有电子供体-受体相互作用、离子相互作用和憎水相互作用等;第六章生命中的超分子液晶,主要介绍了生命的基本化学组成与超分子化学,细胞表面结构与超分子液晶。

本书的前期工作是在浙江大学完成的,在此向我的导师潘祖仁教授和李伯耿教授表示衷心的感谢和崇高的敬意。

本书的内容主要来源是作者所接触的各种国内外文献和我们的研究成果,第六章由江宇同志编写。本书的出版得到了中国人民解放军后勤工程学院科研部和军事油料应用工程系的资助。科学出版社和编辑同志给予了极大的信任、鼓励和帮助。借此向所有关心和帮助过我们的同志们表示衷心的感谢。

最后感谢我的家人,是她们的理解和支持使我能顺利地完成本书的写作。

超分子液晶是一个新兴又十分宽广的领域,由于作者的学识所限,本书在内容和文字上难免存在不妥之处,敬请读者批评指正。

晏 华

2000年6月于重庆

第一章 从分子到超分子

1.1 化学合成和物质转化

化学是在原子和分子水平上研究物质及其相互转化的科学。

化学有两个来源。首先,它来源于传统技艺,如冶金、酿酒、鞣革及印染。它们是从实践中了解物质的行为。这些通过传统工艺来发展化学知识的实践,就是经过反复摸索试验以及通过偶然发现来取得的,这样的发展模式在化学的实验性、经验性和偶然性等特征上得到充分的体现。这种化学的“原始状态”和现代化学虽然存在许多差别,但从转化二字上看,没有本质的区别,取自然之物创造无限的物种是古代人和现代人共同的化学思路^[1]。

化学的另一个来源是古希腊的哲学思想,即物质的本质问题,他们企图在纯粹推理的基础上来了解物质及其变化。希腊人曾提出全部自然界由四种元素,即水、土、空气、火组成。他们相信一种元素可以通过改变其属性而变成任何其他元素。基于这一思想,出现了炼丹术和炼金术。虽然炼金家们在“炼丹”和“点金”上是徒劳的,但他们在实际操作过程中,确实完成了不少化学转变,丰富了人们对物质转化的认识。

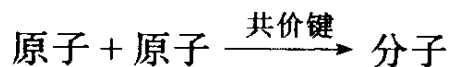
无论是源于生产实践的传统技艺,还是产生于哲学家的抽象思维,从现代化学角度讲,都是统一于这一思想:通过原子和分子这些基本单元的重新排列组合来创造新的物种,按化学语言就是化学合成。前者是在黑暗中摸索,而后者是在理论指导下进行,尽管这些理论是错误的。

从 1828 年人工合成尿素至今的 170 多年中,分子化学已经发展了许多非常复杂和有效的方法,通过精确的模式打开和组成原子间共价键,构造出越来越复杂的分子^[2,3]。其基本思路是通过

连续有序的共价键的形成来排列原子,以形成组成、连结方式和形状都确定的分子,这些分子不同于热力学稳定的原子集合。目前人工合成化合物的数目已达到 2400 万种,通过合成像生物大分子这样复杂的化合物而达到登峰造极的地步^[4~7]。

为了得到高分子量的化合物,20 世纪初出现了聚合反应这一新的合成方法,一些简单的反应性小分子(单体)通过聚合反应形成由共价键相连的聚合物。

以共价键为基础的原子重组是分子化学的一大特征,这些工作可以形象地描述为:

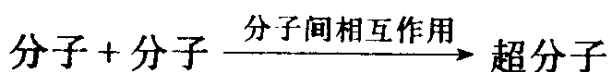


1.2 局部和整体

在客观世界中人们面对的是分子所构成的聚集态,而且物质的性能也是通过这样的分子集合来表现的。从某种意义上讲,分子结构只是间接影响物质的性能,而聚集态才是直接影响其性能的因素。

分子能够聚集在一起形成有用的材料,是由于分子间存在相互作用。人们在长期科学研究中也发现,分子间相互作用力对物质性能影响很大,如它们对物质熔点、沸点、溶解性和表面吸附等的影响。但就那一时期科学和技术的发展水平而言,还仅仅停留在证实其存在,以及它们对物质性质影响这一程度上。

进入 20 世纪 70 年代,由于大环化学、胶体化学、单分子膜和液晶等方面的研究,人们重新对分子间相互作用产生了兴趣,当然关心的不再是分子间相互作用的存在以及它们对材料性能的影响,而是利用存在于不同分子中的“信息”,即分子间相互作用,实现分子间的识别和自组装,形成具有一定功能的超分子。这些工作可表示为^[8]:



物质自组织产生某种功能的概念并不是现代自然科学的创造发明,亚洲及欧洲古代哲学家的基本思想就是部分相互有关而形成整体并产生功能^[9,10]。两千多年前的庄子曾在《列子·汤问第五》中用寓言的形式将这一思想生动地表达出来。

周穆王西巡狩,……反还,未及中国,道有献工人名偃师。穆王荐之。问曰:“若有何能?”偃师曰:“臣唯命所试。然臣已有所造,愿王观之。”穆王曰:“日以俱来,吾与若俱观之。”翌日,偃师谒见王。王荐之曰:“若偕与来者何人邪?”对曰:“臣之所造能倡者。”穆王惊视之,趋步俯仰,信人也。巧夫颌其颐,则歌合律;捧其手,则舞应节。千变万化,惟意所适。王以为实人也,与盛姬内御并观之。技将终,倡者瞬其目而招王之左右侍妾。王大怒,立欲诛偃师。偃师大慑,立剖散倡者以示王,皆傅会革、木、胶、漆、白、墨、丹、青之所为。王谛料之,内则肝、胆、心、肺、脾、肾、肠、胃,外则筋骨、支节、皮毛、齿发,皆假物也,而无不毕具者。合会,复如初见。王试废其心,则口不能言;废其肝,则目不能视;废其肾,则足不能步。穆王始悦而叹:“人之巧乃可与造化者同功乎!”诏貳车载之以归。夫班输之云梯,墨翟之飞鳶,自谓能之极也。弟子东门贾禽滑厘,闻偃师之巧,以告二子,二子终身不敢语艺,而时执规矩。

这一寓言跨越了生命与机械的鸿沟,器件通过组装形成的机械表现出人的本性和功能,翻译成化学语言是分子的自组装导致超分子体系,从而产生相应的功能。在分子晶体、液晶、胶体、胶束、LB膜等自组织体系中,分子或离子利用非共价键(离子键,氢键,范德华力等)来直接自发调节它们的位置达到热力学平衡。在上述体系中没有化学家的干预,而进入超分子状态,化学家介入其中,便使人类对物质及其变化的认识从必然王国走向自由王国。

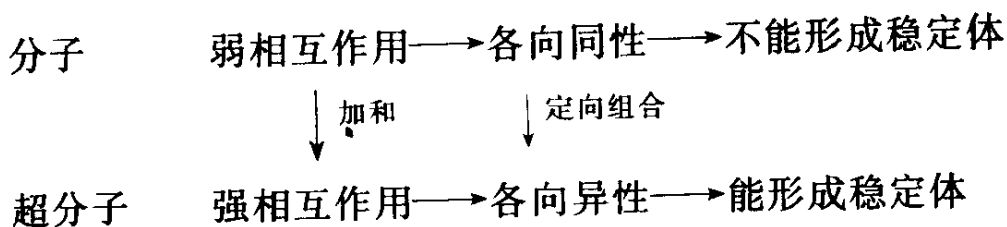
同偃师所造的机器人一样,超分子体系是分子自组装体,它是

分子通过非共价键结合,形成结构确定、体系稳定的集合。它是一种分子社会,非共价键的分子间相互作用决定这个社会成员之间的键合、作用和反应,即分子个体和群体的行为。分子间相互作用组成了超分子体系中的许多重要过程,如高度选择性的识别、传递和调控。在设计具有高度有效性和选择性的超分子体系时,需要对给定分子结构中的分子间相互作用、能量及立体化学特性有一个正确的理解,其最高表现形式就是生命现象。所以在这样的工作中化学家和材料科学家受到生命化学中许多巧妙新颖例子的启发,认识到这种高度的选择性及有效性确实可以通过化学的方法来达到,但不仅仅局限于类似于生命科学中的体系,他们基于对分子相互作用的认识及操控,在更广阔的空间去创造新的物质,发现新的过程。

1.3 超分子术语

超分子(supermolecule)这一术语是1937年Wolf^[11]提出来的,它是用来描述由配合物种所形成的高度组织的实体。一个超分子由分子受体和底物组成,底物一般是小分子化合物,与目的物相键合是超分子化学研究的最终目标。

从普遍的意义讲,任何分子的集合都存在相互作用,所以人们常常将物质聚集态这一结构层次称为“超分子”,但这与超分子化学中的超分子存在区别。在20世纪中,人们花了很大的力气把大千世界内各种物质的运动都还原为原子、分子的运动和性质这一层面上。但是,在人们企图将现代科技再推进一步时,遇到了极大的障碍,这是因为人们在认识上存在盲区,或者说人类知识的大厦存在一个裂缝。在裂缝的一边是以原子和分子为主体的微观世界,而另一边是人类活动的宏观世界。两个世界不是一般人们所想象的那样直接而简单的联系,而是存在一个过渡区,这个领域就是超分子科学。



从上面的关系式可以看出,如果仅有相互作用并不能形成结构确定的超分子,一方面是其作用力弱,其次是无选择性。由弱相互作用加和形成强相互作用,由各向同性通过定向组合(选择性)形成各向异性,这是分子化学和超分子化学的分界线。超分子化学的目标在于通过一个分子或材料表达出需要的性质,也就是说决定超分子或材料性质的,不仅仅是组成它的分子,更大程度上取决于这些分子所经过的自组装过程,性质和功能寓于自组装过程中。类似计算机程序设计,人们需要做的工作就是通过传统的化学合成将信息(相互作用)存贮于分子中,使分子按所编制的程序进行分子间相互作用的加和和定向组合而形成超分子。

1.4 超分子化学的起源

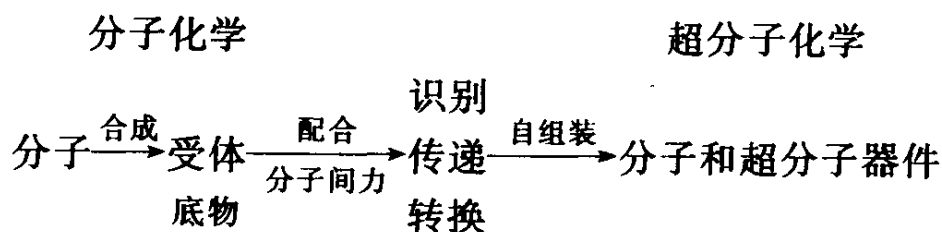
具有超分子的基本思想虽然历史悠久,但超分子化学这门新兴的学科被定义化、概念化和结构化,而成为一门独立的学科还是始于 20 世纪 60 年代。在此期间,碱金属阳离子的配位化学由于发现了几类作用力强、选择性高的配体而得到迅猛的发展,如天然物合成大环(缬氨霉素、冠醚-6、大环穴醚)^[12~17]。正是对碱金属空穴配合物的设计和研究,Lehn 等开始了这一领域的研究,最后发展为超分子化学^[18~21]。

1966 年,Lehn 等对发生在神经系统中的过程产生了兴趣。神经细胞中的电子过程依赖于通过膜的钠、钾离子分布的变化,而环化缩肽缬氨霉素能调节通过线粒体的钾离子^[14,22,23]。按这一思路适当地设计和合成环肽或类似的物质就能提供一种检测方法,从而测定阳离子分布和通过膜的传输。含恩镰孢菌素和肌动

蛋白基团的其他中性抗菌素也显示了这些性质,它们能选择性地与碱金属阳离子复合,使这些物质成为离子载体。但是,由于阳离子复合可能增加阴离子活性,所以要求设计的分子比环肽具有更低的化学活性^[24,25]。当大环聚醚(冠醚)的阳离子键合性报道后,人们发现这些物质具有大环抗菌素的配合能力和醚官能团的化学稳定性,同时,也清楚了这类化合物具有立体结构,能形成空穴,将键合离子包围,比平面大环更容易形成稳定的复合物,从而出现了大双环配体的设计思想。

这些工作从 1967 年 10 月开始,在 1968 年秋天合成了大双环配体,它对钾离子具有非常强的键合能力,形成空穴配合物,在阴离子活性化和阳离子传输上具有潜在的应用。空穴配合物的形成涉及分子识别,其中最简单的就是球形识别,它是从一系列相同电荷、不同半径的离子中选择一个特定的球形离子。通过球形识别不同大双环空穴与空穴尺寸相匹配的阳离子形成高度稳定性和选择性的配合物,如与 Li^+ , Na^+ , K^+ 形成空穴配合物。其他大双环配体对于碱土阳离子也表现出高度选择性,其识别特征等于或高于天然大环配体。而球形大四环空穴能与如 Cs^+ 等大尺寸离子形成稳定的空穴配合物^[26~28]。由于在超分子化学方面的贡献,Lehn 于 1987 年同 Pedersen, Cram 一起获得诺贝尔化学奖。

超分子化学是分子间键合的化学,它包括两个或两个以上化学物种缔合所形成的实体的结构和功能。基于分子互补原理,受体和底物的键合在超分子中形了分子识别,催化,反应,转换和传递等功能。多分子组织、受体、载体和催化相结合,可导致分子和超分子器件。



参 考 文 献

- [1] 唐有祺、王夔,化学与社会,高等教育出版社,北京,1997
- [2] 江明、府寿宽,高分子科学的近代论题,复旦大学出版社,上海,1999年
- [3] 恽魁宏,有机化学(第二版),高等教育出版社,北京,1990年
- [4] P. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.*, 1973, 33,145
- [5] A. E. Eschenmoser, C. E. Winter, *Science*,1977,196,1410
- [6] Y. Kishi, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989,111,7525
- [7] G. N. Whiteside, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science*,1991,252(29),1312
- [8] 沈家骢,浙江大学百年校庆院士报告会,杭州,1997年
- [9] 李约瑟,中国科学技术史,第二卷,北京,科学出版社/上海,上海古籍出版社,1990, 58
- [10] 闻建勋,化学进展,1996,8(2),87
- [11] K. L. Wolf, F. Frahm, H. Harms, *Z. Phy. Chem. Abt.*, B36, 17(1937)
- [12] Y. A. Ovchinnikov, V. T. Ivamov, A. M. Skrob, *Membrane Active Complexes*, Elsevier, New York, 1974
- [13] B. C. Pressman, *Annu. Rev. Biochem.*, 1976,45,501
- [14] M. M. Shemyakin, N. A. Aldanova, E. I. Vinogradova, et al., *Tetrahedron Lett.*, 1963,1921
- [15] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 7017
- [16] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1972, 11,16
- [17] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, 25,1039
- [18] J.-M. Lehn, *Science*,1985, 227(4689), 849
- [19] J.-M. Lehn, *Pure & Appl. Chem.*, 1978, 50, 8719
- [20] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, 27, 89
- [21] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, 29, 1304
- [22] H. Brockmann, H. Geeren, *Jusius Liebig's, Ann. Chem.*, 1957,603,217
- [23] C. Moore, B. C. Pressman, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1964, 15,562
- [24] J.-M. Lehn, *Acc. Chem.*, 1978,11,49
- [25] J.-M. Lehn, *Pure & Appl. Chem.*, 1980,52,2303
- [26] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, 1969,2885
- [27] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 29,1647
- [28] B. Metz, D. Moras, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1970,217

第二章 超分子化学

超分子化学定义为“超越分子的化学”。它是研究两种或两种以上化学物种通过分子间相互作用形成的有高度组织、结构确定,并且具有一定功能的超分子的科学。它的发展不仅要求所有分子化学的知识,更重要的是要操控分子间相互作用力以形成超分子。相对于分子化学中的原子和共价键,在超分子化学中则是分子和分子间的相互作用。

组成超分子的两部分,分别叫受体和底物。其中包含了由分子间相互作用而结合和组织在一起的各个化学物种的化学、物理和生物特征。这一相当年轻的领域正在被定义化、概念化和结构化而形成一门完整的学科。超分子化学涉及有机化学和合成过程,配位化学和金属离子配合物,物理化学和相互作用的实验和理论,生物化学和生物过程,它是一门集化学、物理学和生物学的交叉学科,这正是其生命力所在。

由于超分子体系的化学、物理和生物特征,使这一学科形成新的研究路线和方法,由此产生的体系表现出一些特殊行为和功能。其中贯穿所有超分子研究领域的一条主线就是存贮在分子和超分子结构中的信息,即分子间相互作用,所以人们又称超分子化学为分子信息化学。

分子间相互作用是形成高度选择性识别、反应、传递、调节以及发生在生物中过程的基础。这些过程如底物键合到一个受体蛋白上,酶反应,蛋白质-蛋白质配合物的组装,免疫抗原-抗体的缔合,基因密码的读入、转译、转录,由神经传递质诱导信号,细胞识别等。具有高度有效性和选择性的受体分子的设计,要求正确地操控分子间作用力的能量和空间特征。

一个底物键合到相应的受体时就产生超分子。这里涉及到一

个分子识别过程。除了键合位置外,如果受体还具有反应性官能团,它就可以对底物的化学转化产生影响,其行为等同于超分子试剂或催化剂。如一个亲脂性且溶于膜的受体可作为一个载体,影响键合底物的传递。所以分子识别、转化和传递代表超分子物种的基本功能。

更复杂的功能可以由几个键合亚单元和多个共受体的协同作用来实现。在有组织的多分子组装体和相(多分子层、膜、囊、液晶)的缔合中,功能超分子会导致分子器件的产生和发展。分子间相互作用的设计化学,即超分子化学,将迅速延伸到具有物理和生命现象的分子科学的前沿。

2.1 分子识别

分子识别可定义为这样一个过程,对于一个给定的受体或者一个特殊功能,底物选择性地与之键合。仅有键合并不是识别,因为识别和目的键合连在一起^[1]。

底物(σ)和受体(ρ)键合形成超分子,它具有热力学和动力学的稳定性和选择性,这里涉及到能量和信息。所以分子识别在本质上是一个在超分子水平上信息存贮和读出的问题。信息可能存贮在配合物的结构中或在其键合位置(包括性质,数目和排列),在包围键合底物的配合体中,以超分子的形成和缔合的速率来读出信息。对于给定的底物,分子识别相当于受体的最佳信息内容。这是一个延伸了的 lock(锁)和 key(钥匙)原理,即能量特征和几何特征的互补。由单一平衡步骤提供的识别可以通过多步识别与一个不可逆过程耦合来实现^[2]。

分子识别和受体化学的思想也深入到化学中,即它们的生物有机意义,但更普遍的是它们在分子间化学和化学选择性上的重要性。

人工受体分子的化学,可以认为是产生缔合的化学,但不仅限于键合金属离子,而是延伸到所有类型的底物:有机、无机和生物

特性的阳离子、阴离子和中性分子。为了获得高度的识别,要求 ρ 和 σ 具有更大的接触面积。当 ρ 能包含其客体,以建立许多非共价键相互作用,并对其分子尺寸、形状和结构等因素都十分敏感时,就产生了高度识别。如果受体分子所含分子内空穴对底物适宜,就产生了配合,称为空穴配体(cryptate)。

大环结构满足了人工受体的要求,它们很大,是具有合适尺寸和形状的空穴。它们拥有许多分支、桥和关联,可以构造所要求动力学特征的给定结构,以一定方式排列官能团、键合位和反应性官能团。

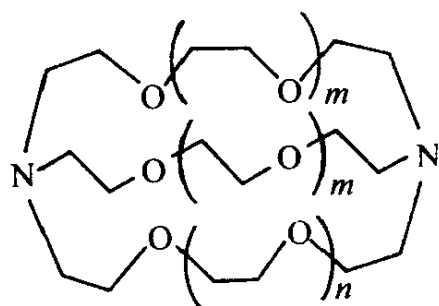
刚性和柔性的平衡对 ρ 和 σ 的动力学特征是十分重要的。虽然刚性有序的受体可以达到高度识别,但交换过程、调节、协同和改变构象要求一定的柔性,以使 ρ 对变化进行调整和响应。柔性在生物受体-底物相互作用中是十分重要的,因为其中的调整是经常发生的。所以要求的动力学特征比刚性更难控制。最近由于计算机辅助分子设计方法的发展,使人们能同时探索结构特征和动力学特征。受体设计包含大环结构的静态和动态特征,它源于 ρ 中相互作用位置的设定,并在结构上形成凝聚和取向,即把键合位集中起来,再以一定方式排列它们。不同几何尺寸的 $(\text{NH}_3)_n$ 簇的模型计算表明,凝聚比取向在能量上有更大的变化。

2.1.1 球型识别

最简单的识别过程就是球型底物的识别,这些底物可以是带正电荷的金属阳离子(碱、碱土、稀土金属离子),也可以是带负电荷的卤素阴离子。

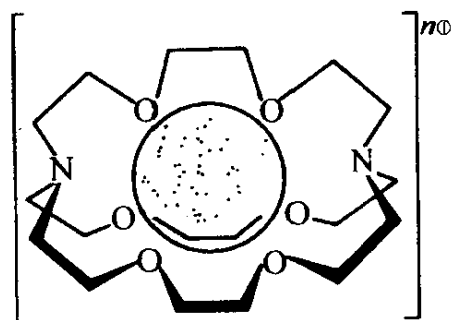
球型识别就是从具有相同电荷但半径大小不同的球的集合中选择一给定的球型离子。大双环空穴配体 1~3(如图所示)能与空穴尺寸相匹配的离子形成稳定的空穴配合物,配体 1,2,3 分别与 Li^+ , Na^+ , K^+ 形成配合物^[3,4],如 4a 所示。其他配体对碱金属离也显示高度的选择性^[5],其识别特征等于或高于天然大环配体,其结构由晶体结构测定所证实,见 4b,并表征了其稳定常数。

球形大四环 **5** 对 Cs^+ 等大尺寸的球形阳离子表现出强的键合性和选择性, 见 **6**^[6]。

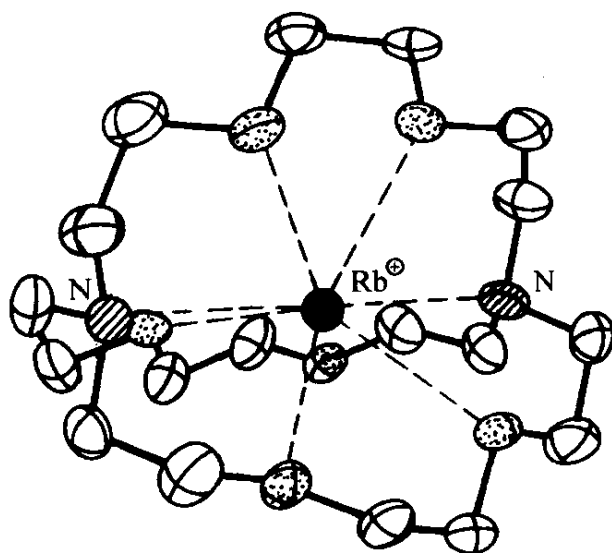


1 $m=0, n=1$ **2** $m=1, n=0$

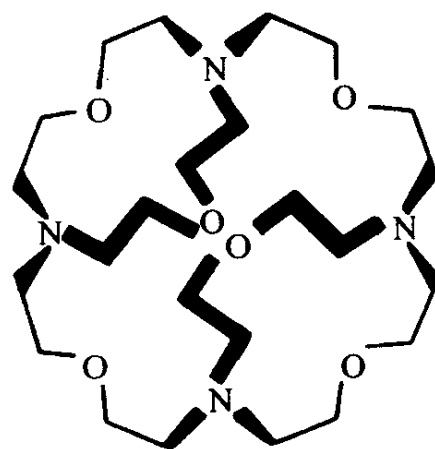
3 $m=n=1$



4a



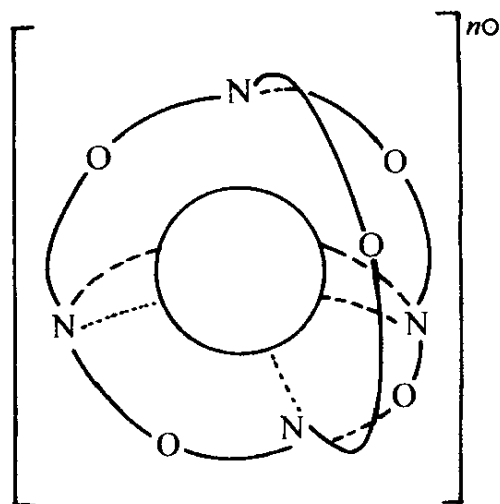
4b



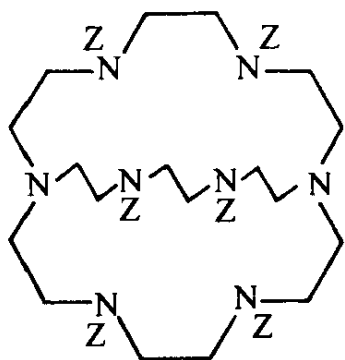
5

阳离子空穴配体由质子化聚胺 **7,5** 和球型卤素阴离子 F^- , Cl^- 形成^[7]。 $5-4\text{H}^+$ 对 Cl^- 键合比起对 Br^- 或其他阴离子具有更强的结合力和选择性, 见 **8**。无氧的大四环四氨基衍生物对球型阴离子也具有键合能力^[8]。

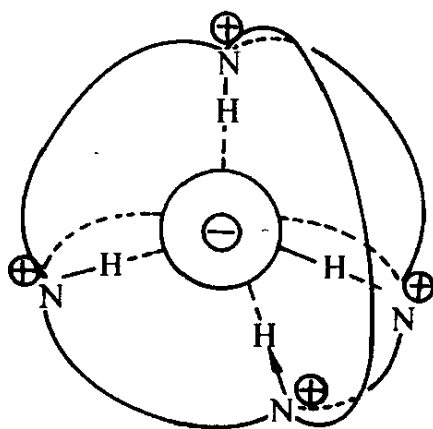
空穴配体 **1~3,5** 和其他化合物对适当的阳、阴离子显示了球型识别。它们配合物性质源于大环特征, 称为空穴效应 (cryptate effect)。这一效应由高度稳定性和选择性、慢的交换速率和对环境中键合底物的屏蔽效应来表征。



6



7



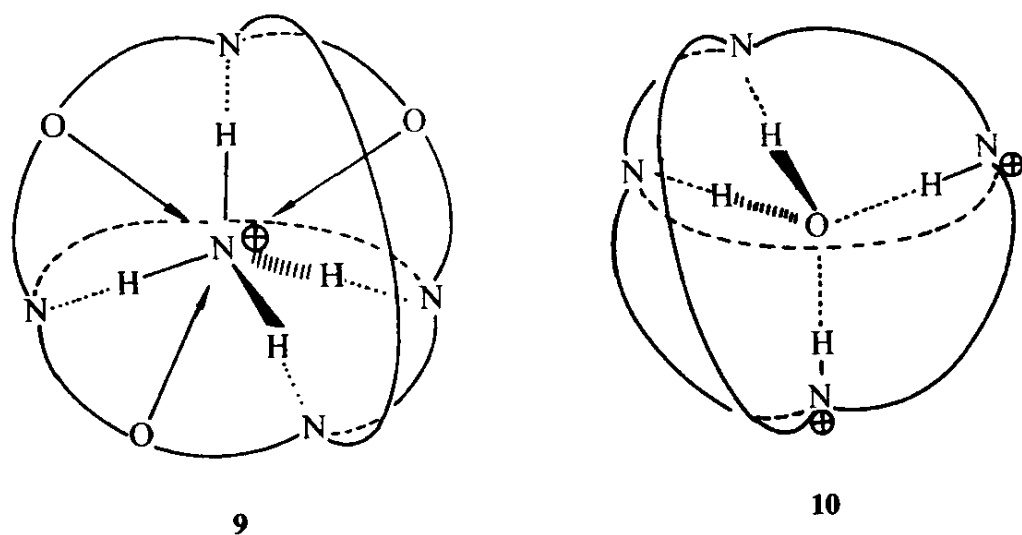
8

由于这些特征,空穴配合体的形成影响了物理性质和化学反应活性,导致的许多效应还有待于详细研究,如离子对的缔合、阴离子活化、同位素分离、毒性金属离子的键合等^[9,10]。

2.1.2 四面体识别

选择性键合一个四面体底物要求构建一个具有四面体识别位置的受体分子,如大四环 **5**,它在四面体和八面体的角上分别含有四个 N 和六个 O 的键合位置。由于在结构和能量上的高度互补, **5** 与四面体 NH_4^+ 离子形成具有稳定性和选择性的配位体 **9**。 NH_4^+ 的尺寸和形状与 **5** 的空穴相匹配,通过四个 N 形成

$^+N-H\cdots N$ 的氢键而成为四面体排列。由于键合能力强, NH_4^+ 配合物的 pK_a 比游离的 NH_4^+ 的 pK_a 高 6 个数量级, 这意味着强的键合影响底物的性质。在酶活化位和生物底物-受体的键合中也存在相似的效应。



^{17}O NMR 研究发现 **5** 在水溶液中不同寻常的质子化特征(对双质子化的高 pK_a 值、非常低的交换)导致水与双质子化大四环形成水的空穴配体, $[H_2O(5 - 2H^+)]$ 见 **10**。 **5** 容易二次质子化, 显示了一个正的协同效应, 其中第一质子和作为增效剂的水分子固定第二质子, 在结构和能量上为键合提供了场所^[11]。

对于 $[NH_4^+(5)]$ **9**, $[H_2O(5 - 2H^+)]$ **10**, $[Cl^-(5 - 4H^+)]$ **8**, 球型大四环 **5** 是一个具有四面体识别位置的受体分子, 其中氢键的四面体排列将底物键合。它是涉及受体化学的分子工程的一个例子。由于在无质子化、双质子化和四质子化时, 它能键合一个四面体阳离子 NH_4^+ , 一个弯曲的中性水分子或球型阴离子 Cl^- , 大四环配体 **5** 就像分子指示剂一样, 对介质的 pH 值作出响应。

大双环 **3** 同样可以键合 NH_4^+ , 形成配合物 **11**。但从反映在受体-底物键合互补上看, **11** 和 **9** 的动力学特征不同: 在 **9** 中 NH_4^+ 被固定在空穴中, 而在 **11** 中 NH_4^+ 可以在内部旋转。