

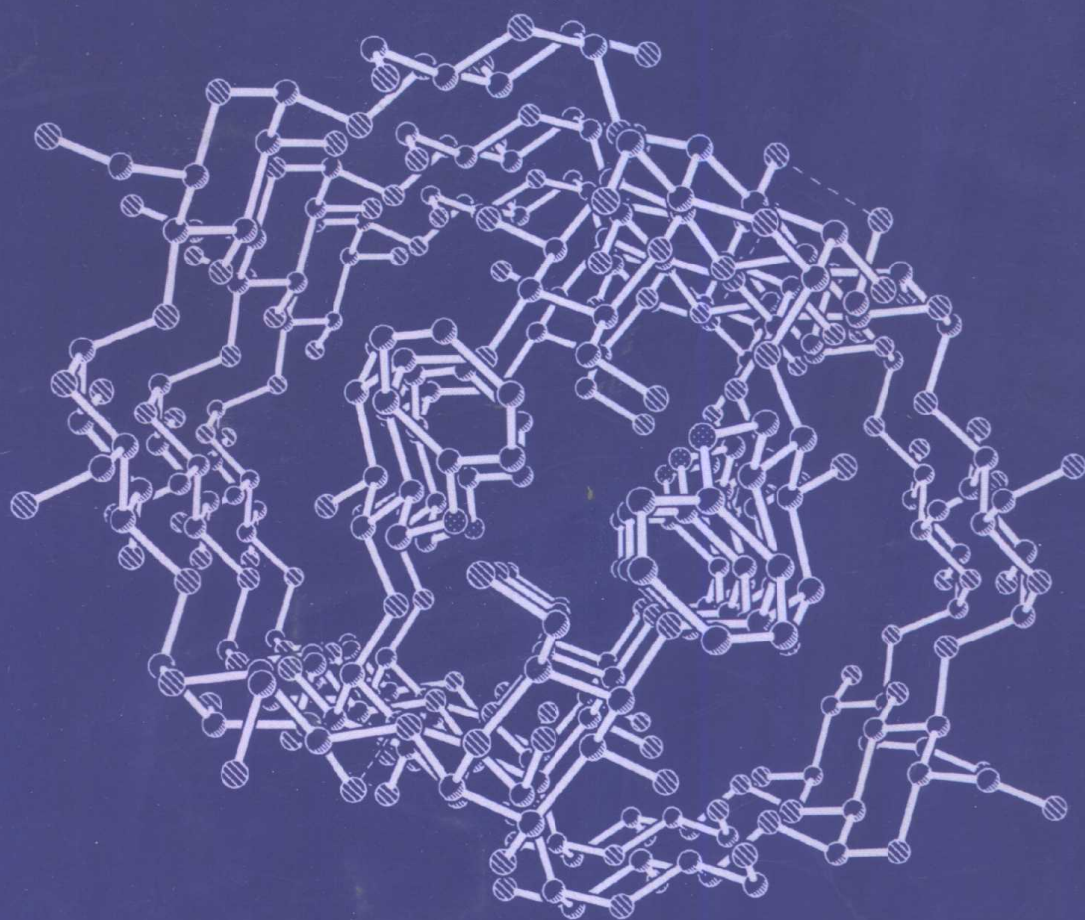
超分子化学

——合成受体的分子识别与组装

刘育 尤长城 张衡益 编著

MOLECULAR RECOGNITION AND ASSEMBLY OF SYNTHETIC RECEPTORS

PRAMOLECULAR CHEMISTRY



南开大学出版社

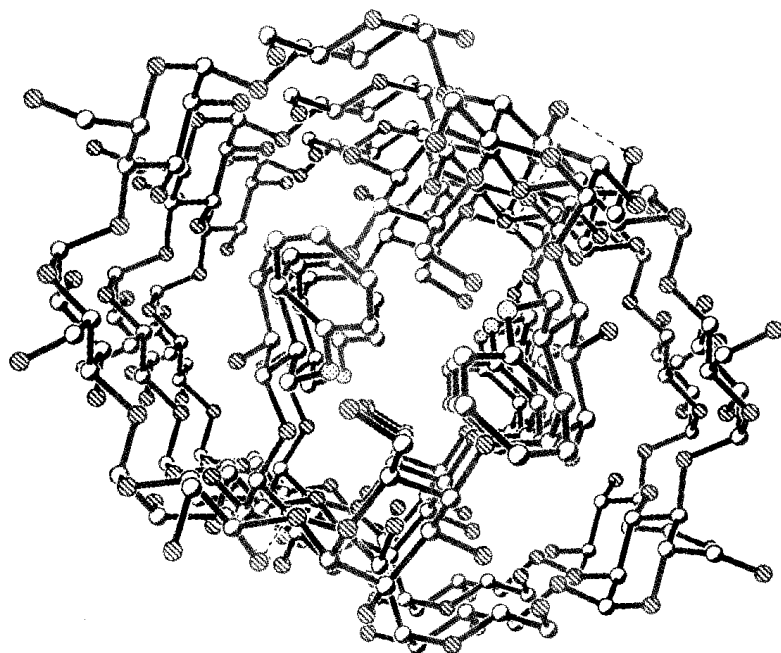
超分子化学

——合成受体的分子识别与组装

Supramolecular Chemistry

Molecular Recognition and Assembly of Synthetic Receptors

刘 育 尤长城 张衡益 编著



南开大学出版社

天 津

图书在版编目(CIP)数据

超分子化学:合成受体的分子识别与组装 / 刘育, 尤长城, 张衡益编著. — 天津:南开大学出版社, 2001.12

ISBN 7-310-01641-6

I. 超... II. ①刘...②尤...③张... III. 超分子结构—化学—研究 IV. 0631.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 073872 号

出版发行 南开大学出版社

地址:天津市南开区卫津路 94 号

邮编:300071 电话:(022)23508542

出版人 肖占鹏

承印 南开大学印刷厂印刷

经销 全国各地新华书店

版次 2001 年 12 月第 1 版

印次 2001 年 12 月第 1 次印刷

开本 787mm×1092mm 1/16

印张 39.75

插页 4

字数 1009 千字

印数 1 — 2000

定价 64.00 元

0281

前言

超分子化学是化学领域的一门交叉学科，与材料科学、信息科学、生命科学等学科紧密相关，处于当代化学前沿。1987 年 Nobel 化学奖授予了 C. J. Pedersen、D. J. Cram 和 J.-M. Lehn 三位科学家，标志着化学的发展进入了一个新的时代，发轫于 Pedersen 对冠醚的基本性发现，分别由 Cram 和 Lehn 发展起来的主-客体化学和超分子化学的重要意义也因此才被人们真正认识到。近 10 年来，超分子化学研究得到了长足的发展，国际上已有几本有影响的专著问世，国内也积极开展这方面的研究，并且已进入了一个由分子到分子以上层次有序聚集体的高层次研究。为了进一步促进我国超分子化学的发展和反映我国科学工作者在此领域的贡献，我们感到有必要有一本介绍超分子化学——分子识别与组装的应用书籍。我们多年来一直从事这一领域的研究工作，已有许多研究成果报道，并已进行了大量文献搜集工作，因此，我们希望把自己的研究成果与文献结合起来，尝试撰写了本书。然而，有关文献浩如烟海，不可能一一收入本书，我们只是选择了一些与我们研究内容相关的研究成果汇编到本书。本书包含如下 7 章：1. 超分子化学概述；2. 冠状化合物为受体的分子识别与组装；3. 以环糊精为受体的分子识别与组装；4. 杯芳烃为受体的分子识别与组装；5. 其他类型大环化合物为受体的分子识别与组装；6. 超分子体系中分子识别的热力学起源；7. 超分子体系的稳定常数测定。重点将介绍合成受体的设计原理、分子识别与组装的理论基础以及所表现的物理化学性质。所有介绍均通过典型实例直观地加以描述，整体内容力求具有前沿性、新颖性和知识性，并期望对我国化学研究领域的教学和研究内容的丰富有所促进。

众所周知，超分子化学是涉及内容非常广泛的一门边缘学科，由于作者水平的限制，本书所包含的内容难免挂一漏万，甚至出现一些错误也是在所难免，我们在此深表歉意。

我们高兴的是，本书脱稿之际正值南开大学化学学院八十华诞，我们谨以此表示衷心的祝贺。我们希望该书的出版对我国化学学科的发展有所贡献。

编著者

2001 年 5 月于南开园

作者简介



刘育, 1954年生于内蒙古呼和浩特。1991年获日本姬路工业大学博士学位, 同年回国在中国科学院兰州化学物理研究所从事博士后研究工作。1993年, 进入南开大学任教授。1996年获国家自然科学基金委员会杰出青年基金资助, 现在是天津市授衔专家、教育部“长江学者奖励计划”特聘教授, 并入选人事部“百千万人才工程”。曾在1997、1998和2000年三次作为客座教授访问日本大阪大学。在冠醚、环糊精和杯芳烃等人工受体的超分子化学研究方面作了大量工作, 目前在该领域发表论文150余篇, 参编论著三部, 1990年获中国科学院自然科学二等奖, 1998年获教育部科技进步二等奖, 2000年获天津市自然科学一等奖。



龙长城, 1975年出生于辽宁清原。1996年毕业于南开大学化学系。随后, 在导师刘育教授的指导下开展超分子化学方面的研究工作。曾于1998年赴日本大阪大学进行合作研究, 并于2001年获博士学位。主要研究兴趣是新型大环人工受体的合成及其分子识别与组装研究, 目前已发表论文20余篇, 并在2000年获天津市自然科学一等奖。



张衡益, 1965年出生于安徽无为。2000年于南开大学获理学博士学位, 同年留校任教。在主体-客体化学和超分子化学研究方面做了许多研究工作, 目前已发表论文20余篇。

目 录

第 1 章 超分子化学概述	(1)
1.1 从分子化学到超分子化学	(1)
1.2 分子识别的基本概念	(2)
1.3 分子组装的基本概念	(3)
参考文献	(5)
第 2 章 冠状化合物为受体的分子识别与组装	(6)
2.1 冠状化合物的合成	(6)
2.1.1 概述	(6)
2.1.2 冠状化合物的命名	(7)
2.1.3 冠状化合物的合成	(8)
2.2 冠醚化合物的分子识别	(38)
2.2.1 概述	(38)
2.2.2 一般对称性冠醚	(40)
2.2.3 低对称性冠醚	(48)
2.2.4 臂式冠醚	(57)
2.2.5 双冠醚	(90)
2.2.6 穴醚	(104)
2.2.7 其他类型冠醚	(114)
2.3 以冠醚为受体的分子组装	(123)
2.3.1 由单一分子形成的组装体	(123)
2.3.2 由两种分子形成的组装体	(128)
2.3.3 由多种分子形成的组装体	(132)
2.3.4 索烃(Catenanes)	(137)
2.3.5 轮烷(Rotaxanes)和准轮烷(Pseudorotaxanes)	(143)
参考文献	(150)
第 3 章 以环糊精为受体的分子识别与组装	(166)
3.1 环糊精的基本结构特征	(166)
3.1.1 环糊精研究的历史背景	(166)
3.1.2 环糊精的制备	(167)
3.1.3 环糊精的结构和物理性质	(168)
3.2 环糊精衍生物的合成方法	(171)
3.2.1 6 位单取代环糊精的制备	(172)
3.2.2 2 位和 3 位单取代环糊精的制备	(180)
3.2.3 多取代环糊精的制备	(187)
3.3 环糊精及其衍生物的分子识别研究	(191)
3.3.1 环糊精包结配位过程中的分子间力相关分析	(191)
3.3.2 天然环糊精的包结配位作用	(193)
3.3.3 拥有电荷中心的简单修饰糊精的分子识别	(207)

3.3.4 拥有生色基的简单修饰环糊精的分子识别·····	(215)
3.3.5 桥联环糊精的分子识别·····	(239)
3.4 环糊精及其衍生物的模拟酶研究·····	(249)
3.4.1 水解酶的模拟·····	(250)
3.4.2 转氨酶的模拟·····	(255)
3.4.3 核糖核酸酶的模拟·····	(258)
3.4.4 氧化还原酶的模拟·····	(262)
3.4.5 其他类型的人工酶·····	(267)
3.5 以环糊精为受体的分子组装·····	(270)
3.5.1 拥有疏水性取代基环糊精衍生物在溶液和固态中的自组·····	(270)
3.5.2 通过小分子桥在水溶液和固态中的自组装·····	(273)
3.5.3 分子索烃·····	(275)
3.5.4 轮烷与准轮烷·····	(277)
3.5.5 单分子膜和多层膜·····	(286)
3.5.6 其他类型的环糊精组装体·····	(288)
参考文献·····	(291)
第4章 杯芳烃为受体的分子识别与组装·····	(306)
4.1 杯芳烃的合成与制备·····	(308)
4.1.1 一步合成法·····	(308)
4.1.2 多步合成法·····	(311)
4.1.3 片段缩合法·····	(313)
4.1.4 其他类型杯状化合物的合成·····	(317)
4.1.5 杯芳烃的衍生化·····	(320)
4.2 杯芳烃的构象·····	(328)
4.3 杯芳烃的分子识别和离子识别·····	(333)
4.3.1 对中性分子的识别·····	(333)
4.3.2 对有机阳离子的识别·····	(338)
4.3.3 对金属阳离子的识别·····	(340)
4.3.4 对阴离子的识别·····	(351)
4.4 杯芳烃为受体的分子催化和模拟酶研究·····	(356)
4.4.1 相转移催化·····	(356)
4.4.2 模拟酶·····	(358)
4.5 以杯芳烃为受体的分子组装·····	(361)
参考文献·····	(372)
第5章 其他类型大环化合物为受体的分子识别与组装·····	(385)
5.1 葫芦脲·····	(385)
5.1.1 分子识别·····	(387)
5.1.2 超分子催化·····	(393)
5.1.3 分子组装·····	(394)
5.2 卟啉和酞菁·····	(400)
5.2.1 分子识别·····	(401)
5.2.2 超分子催化·····	(420)
5.2.3 超分子自组装·····	(429)

5.3 环肽	(439)
5.3.1 离子识别	(439)
5.3.2 环肽构筑的有机纳米管道	(443)
参考文献	(448)
第6章 超分子体系中分子识别的热力学起源	(454)
6.1 大环化合物离子识别的热力学性质	(454)
6.1.1 离子-配体络合作用的热力学参数	(455)
6.1.2 焓熵补偿	(500)
6.1.3 结论	(510)
6.2 大环化合物分子识别的热力学性质	(510)
6.2.1 环糊精分子识别的热力学起源	(511)
6.2.2 卟啉分子识别的热力学起源	(573)
6.2.3 环番和杯芳烃分子识别的热力学起源	(579)
6.3 结论	(583)
参考文献	(585)
第7章 超分子体系的稳定常数测定	(597)
7.1 量热滴定法	(598)
7.1.1 基本原理	(598)
7.1.2 量热数据的处理和计算方法	(598)
7.2 溶剂萃取法	(604)
7.2.1 电中性萃取剂对金属离子及有机离子的溶剂萃取	(604)
7.2.2 可质子化萃取剂对金属离子的溶剂萃取	(609)
7.3 光谱滴定法	(613)
7.3.1 化学计量比的确定	(613)
7.3.2 光谱滴定法测定配合物稳定常数	(616)
7.3.3 竞争包结法测定超分子配合物的稳定常数	(620)
参考文献	(621)
结束语	(624)

CONTENTS

Chapter 1 Brief introduction of supramolecular chemistry	(1)
1.1 From molecular chemistry to supramolecular chemistry	(1)
1.2 Fundamental concept of molecular recognition	(2)
1.3 Fundamental concept of molecular assembly	(3)
References	(5)
Chapter 2 Molecular recognition and assembly with crown compounds as receptors	(6)
2.1 Synthesis of crown compounds	(6)
2.1.1 Introduction	(6)
2.1.2 Nomenclature of crown compounds	(7)
2.1.3 Synthesis of crown compounds	(8)
2.2 Molecular recognition of crown ethers	(38)
2.2.1 Introduction	(38)
2.2.2 Symmetric crown ethers	(40)
2.2.3 Crown ethers of low symmetry	(48)
2.2.4 Lariat ethers	(57)
2.2.5 Bis(crown ether)s	(90)
2.2.6 Cryptands	(104)
2.2.7 Hybrid crown ethers	(114)
2.3 Molecular assembly of crown ethers	(123)
2.3.1 Assembly by single component	(123)
2.3.2 Assembly by double components	(128)
2.3.3 Assembly by multiple components	(132)
2.3.4 Catenanes	(137)
2.3.5 Pseudorotaxanes and rotaxanes	(143)
References	(150)
Chapter 3 Molecular recognition and assembly with cyclodextrins as receptors	(166)
3.1 Structural feature of cyclodextrin	(166)
3.1.1 Historical background of cyclodextrins	(166)
3.1.2 Preparation of cyclodextrins	(167)
3.1.3 Structure and physical properties of cyclodextrins	(168)
3.2 Synthetic strategy of cyclodextrin derivatives	(171)
3.2.1 Mono modification on the primary side	(172)
3.2.2 Mono modification on the secondary side	(180)
3.2.3 Multiple substituted cyclodextrins	(187)
3.3 Molecular recognition of cyclodextrins and their derivatives	(191)
3.3.1 Intermolecular forces analysis of the inclusion complexation by cyclodextrins	(191)
3.3.2 Inclusion complexation of native cyclodextrins	(193)
3.3.3 Molecular recognition of positively charged cyclodextrins	(207)

3.3.4	<i>Molecular recognition of chromophoric cyclodextrins</i>	(215)
3.3.5	<i>Molecular recognition of bridged bis(cyclodextrin)s</i>	(239)
3.4	Cyclodextrins and their derivatives as enzyme models.....	(249)
3.4.1	<i>Mimics of hydrolyse</i>	(250)
3.4.2	<i>Mimics of transaminase</i>	(255)
3.4.3	<i>Mimics of ribonuclease</i>	(258)
3.4.4	<i>Mimics of oxido reductase</i>	(262)
3.4.5	<i>Other enzyme mimics</i>	(267)
3.5	Molecular assembly with cyclodextrins as receptors.....	(270)
3.5.1	<i>Self-assembly of cyclodextrin derivatives with hydrophobic substituent in solution and solid state</i>	(270)
3.5.2	<i>Self-assembly with small molecules as bridge in solution and solid state</i>	(273)
3.5.3	<i>Catenanes</i>	(275)
3.5.4	<i>Pseudorotaxanes and rotaxanes</i>	(277)
3.5.5	<i>Mono layers and multiple layers</i>	(286)
3.5.6	<i>Other assembly of cyclodextrins</i>	(288)
	References.....	(291)

Chapter 4 Molecular recognition and assembly with calixarenes as receptors

4.1	Synthesis and preparation of calixarenes.....	(308)
4.1.1	<i>One-pot procedures</i>	(308)
4.1.2	<i>Stepwise synthesis</i>	(311)
4.1.3	<i>Fragment condensation</i>	(313)
4.1.4	<i>Synthesis of other related macrocycles</i>	(317)
4.1.5	<i>Derivation of calixarenes</i>	(320)
4.2	Conformations of calixarenes.....	(328)
4.3	Molecular and ion recognition of calixarenes.....	(333)
4.3.1	<i>Neutral molecule recognition by calixarenes</i>	(333)
4.3.2	<i>Organic cation recognition by calixarenes</i>	(338)
4.3.3	<i>Metal ion recognition by calixarenes</i>	(340)
4.3.4	<i>Anion recognition by calixarenes</i>	(351)
4.4	Molecular catalysis and artificial enzyme with calixarenes as receptors.....	(356)
4.4.1	<i>Phase transfer catalysis</i>	(356)
4.4.2	<i>Mimic enzymes</i>	(358)
4.5	Molecular assembly with calixarenes as receptors.....	(361)
	References.....	(372)

Chapter 5 Molecular recognition and assembly with other macrocycles as receptors

5.1	Cucurbituril.....	(385)
5.1.1	<i>Molecular recognition</i>	(387)
5.1.2	<i>Supramolecular catalysis</i>	(393)
5.1.3	<i>Molecular assembly</i>	(394)
5.2	Porphyrins and phthalocyanines.....	(400)
5.2.1	<i>Molecular recognition</i>	(401)

5.2.2 <i>Supramolecular catalysis</i>	(420)
5.2.3 <i>Supramolecular self-assembly</i>	(429)
5.3 <i>Cyclopeptides</i>	(439)
5.3.1 <i>Ion recognition</i>	(439)
5.3.2 <i>Organo nanotube constructed by cyclopeptides</i>	(443)
References.....	(448)
Chapter 6 Thermodynamic origin of molecular recognition	
in supramolecular system	(454)
6.1 Thermodynamics of ion recognition by macrocycles.....	(454)
6.1.1 <i>Thermodynamic parameters for cation-ligand complexation</i>	(455)
6.1.2 <i>Enthalpy-entropy compensation</i>	(500)
6.1.3 <i>Conclusions</i>	(510)
6.2 Thermodynamics of molecular recognition by macrocycles.....	(510)
6.2.1 <i>Thermodynamic origin of molecular recognition</i> <i>by cyclodextrin</i>	(511)
6.2.2 <i>Thermodynamic origin of molecular recognition by porphyrin</i>	(573)
6.2.3 <i>Thermodynamic origin of molecular recognition</i> <i>by cyclophane and calixarene</i>	(579)
6.3 <i>Conclusions</i>	(583)
References.....	(585)
Chapter 7 Determination of stability constants in supramolecular system	(597)
7.1 <i>Calorimetry</i>	(598)
7.1.1 <i>General principle</i>	(598)
7.1.2 <i>Data analysis and calculation method for calorimetry</i>	(598)
7.2 <i>Extraction Techniques</i>	(604)
7.2.1 <i>Solvent extraction of metal ions and organic cations with</i> <i>electrically neutral extractants</i>	(604)
7.2.2 <i>Solvent extraction of metal ions with proton-dissociable</i> <i>extractants</i>	(609)
7.3 <i>Spectroscopic methods</i>	(613)
7.3.1 <i>Determination of stoichiometric quality</i>	(613)
7.3.2 <i>Measurement of complex stability constant by spectroscopic</i> <i>titration</i>	(616)
7.3.3 <i>Measurement of complex stability constant by competitive</i> <i>inclusion</i>	(620)
References.....	(621)
Concluding remarks	(624)

第1章 超分子化学概述

1.1 从分子化学到超分子化学

1987年 Nobel 化学奖授予了 C. J. Pedersen、D. J. Cram 和 J.-M. Lehn 标志着化学的发展进入了一个新的时代,发轫于 Pedersen 对冠醚的基本性发现^[1]而分别由 Cram 和 Lehn 发展起来的主-客体化学^[2]、超分子化学^[3]的重要意义也因此才被人们真正认识到。对以非共价键弱相互作用力键合起来的复杂有序且具有特定功能的分子集合体,即超分子化学的研究,可以说是共价键分子化学的一次升华、一次质的超越,被称为是“超越分子概念的化学”,它不仅在材料科学和信息科学,而且在生命科学中也均具有重要的理论意义和潜在的广阔应用前景。例如,小分子和生物大分子之间高度特异的识别在生命过程中的调控、生物体内反应、输送和生物体中受体-底物相互作用等,从化学角度看,其基本现象都是分子间的相互作用。

超分子化学的产生、发展是历史的必然,是符合人类的认识规律的,是应人类认识自然的需要而产生的。化学发展的历史告诉我们:早期的化学研究的是天然存在的具体的物质(多数为混合物),实验方法的引入与实验技术的发展使化学的研究对象逐渐演变成单一的物质,进一步的研究表明物质是由分子构成的,分子是物质保持化学性质的最小单位。一百五十多年来,由于有机化学研究对象是分子通过共价键的断裂与形成而发生转变,而始终没有重视分子间的非共价键的相互作用。这正如在物理学上没有发现万有引力之前,认为星球乃至任何物体之间彼此独立,没有相互作用;也正如物理化学中抽象出来的基于以下两条基本假设的理想气体模型:(1) 气体分子的体积忽略不计;(2) 不考虑分子间的相互作用力。由此理想模型得出很多科学原理,如气体状态方程等,然后再对这些原理或公式进行一定的修正以解释各种各样的实际情况。只有当人们对理想情况研究比较透彻时,才有能力去解决实际的情况。超分子化学的产生与发展正是在共价键分子化学的研究进行了一百五十多年后才发生的。

在 1992 年,已有专门的学术刊物——超分子化学(Supramolecular Chemistry)创刊,足见超分子化学在化学中的重要地位。它不仅涉及无机化学、有机化学、物理化学、分析化学和高分子化学,而且涉及材料、信息和生命科学。1996 年,由 J.-M. Lehn 教授任总编, J. L. Atwood、J. E. D. Davies、D. D. MacNicol 和 F. Vögtle 任主编,组织世界各国的超分子化学专家共同编著的鸿篇巨著——十一卷本的《超分子化学大全》(Comprehensive Supramolecular Chemistry^[4])的出版面世,进一步推动了超分子化学的发展。《超分子化学大全》主要包括以下研究内容:分子识别,分为离子客体的受体和分子客体的受体;环糊精;生物有机体系和生物无机体系的超分子反应性及传输;固态超分子化学、分为晶体工程、二维和三维的无机网络;超分子化学中的物理方法;模板、自组装和自组织;超分子技术(分子器件及分子技术的应用)。从以上内容我们可以大致领略到超分子化学研究领域的广袤与交叉。

与分子化学相对照，分子化学基于原子间的共价键，而超分子化学则基于分子间的相互作用，即是两个或两个以上的构造块依靠分子间键缔合。图 1.1 中简介了从分子化学到超分子化学的基本特征^[5]。运用在特定的结构区域内的非共价键，即多种分子间的相互作用(如静电力、氢键、范德华力等)的能量和立体化学方面特性的知识能够设计出人工受体分子，它们可以通过形成超分子结构，即具有明确结构和功能的“超分子”，选择性地与底物结合。

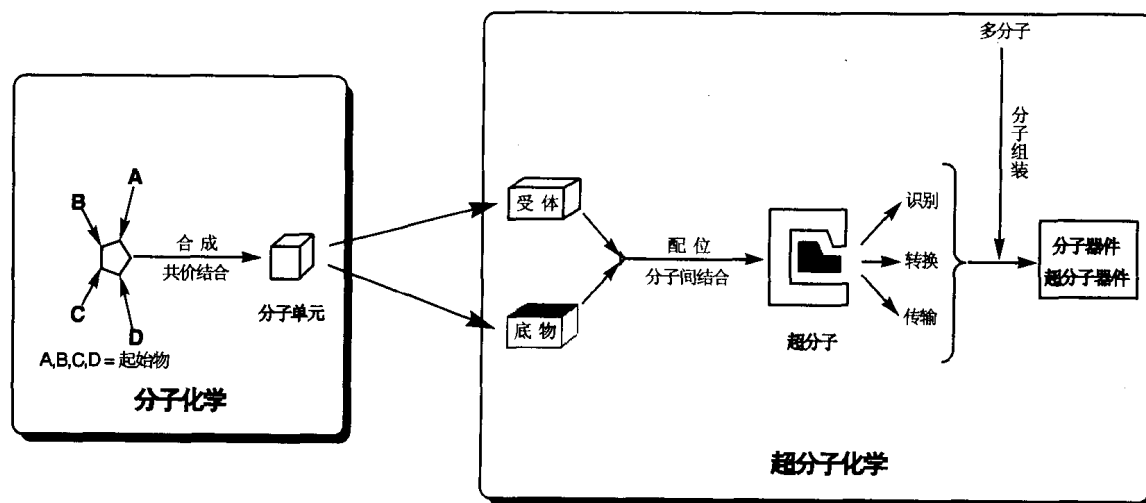
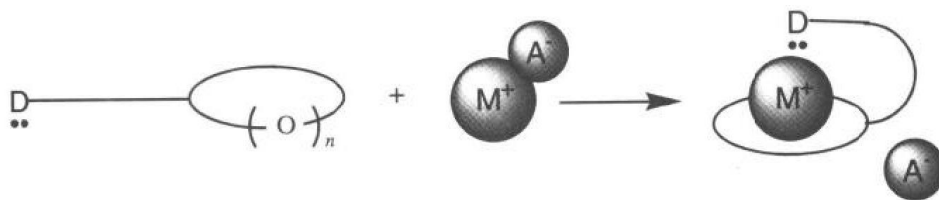


图 1.1 从分子化学到超分子化学的基本特征

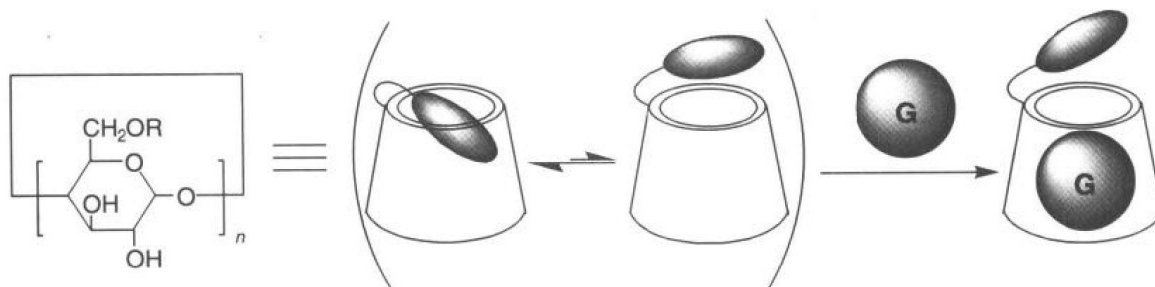
1.2 分子识别的基本概念

分子识别这一概念最初是被有机化学家和生物化学家用来在分子水平上研究生物体系中的化学问题而提出。人们从酶与核酸的研究认识到生化系统巧妙的特异性，开始设计和合成一些比较简单的分子来模拟天然化合物的性质。在这些底物(主体)与受体(客体)结合的超分子体系中，维系分子之间作用力是几种弱相互作用力的协同作用，其强度不次于化学键，而发生在分子之间的选择性结合过程为分子识别，发生在实体局部之间称之为位点识别，它们既是分子组装体信息处理的基础，又是组装高级结构的重要途径之一。因此，分子识别是超分子化学的核心研究内容之一。所谓分子识别即是指主体(受体)对客体(底物)选择性结合并产生某种特定功能的过程。它们不是靠传统的共价键力，而是靠称为非共价键力的分子间的作用力，如范德华(van der Waals)力(包括离子-偶极、偶极-偶极和偶极-诱导偶极相互作用)、疏水相互作用和氢键等。分子识别主要可分为对离子客体的识别和对分子客体的识别，而以人工合成受体的分子识别主要包括冠醚、穴醚、臂式冠醚、双冠醚、环糊精、化学修饰环糊精、桥联环糊精、杯芳烃、环番、卟啉等大环主体化合物选择性键合客体(离子或分子)形成超分子体系的过程。下面给出了几个典型的离子/分子识别过程示意图。

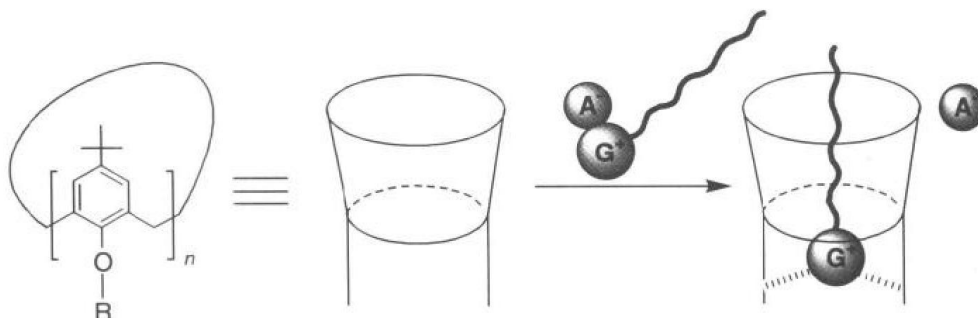
冠醚的分子识别模式：



环糊精的分子识别模式：



杯芳烃的分子识别模式：



可以相信，在 21 世纪，化学家和生物化学家将运用分子识别方面的某些知识来解决面临的诸如在分析和分离、催化和药物控制释放等方面的问题。我们将在下面的各个章节中介绍合成受体的选择性键合客体分子的一些具体实例，以便更好地了解分子识别的普遍性。

1.3 分子组装的基本概念

在讨论分子组装时，涉及两个基本概念：组织和自组织。组织就是一个系统的要素按着特定的指令，形成特定的结构或功能的过程；而自组织是指系统的要素按彼此的相干性、协同性或某种默契形成特定结构与功能的过程。组织和自组织的区别在于有无外界特定干预或信息来源的不同，自组织不是按系统内部或外部的指令完成的，而是根据事物运动变化的规律和特定条件完成的。超分子化学的重要目标是研究组装过程以及组装体，并且通过分子组装形成超分子功能体系。图 1.2~图 1.4 给出了几个典型的分子组装过程示意图。从这几个简单组装的例子当中，我们可以看到分子建筑单元的巧妙设计和组装技巧，对开发功能组装体具有重要的意义。

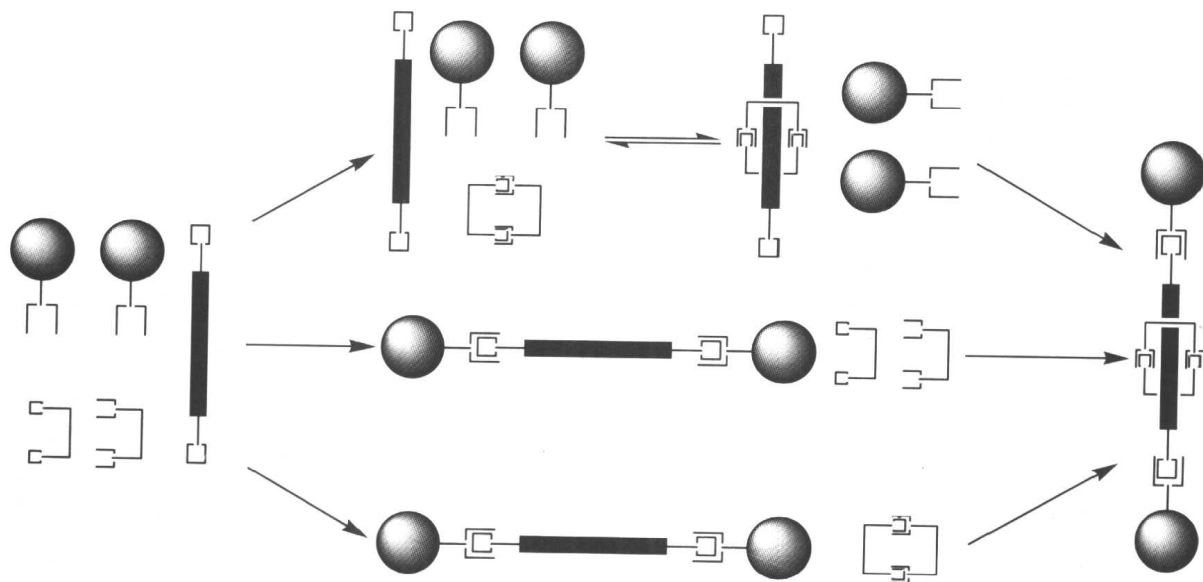


图 1.2 轮烷的三种自组装途径

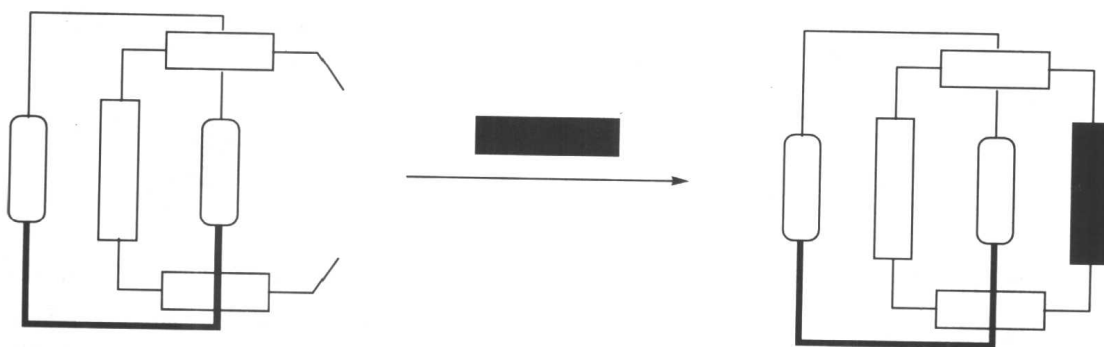


图 1.3 索烃的自组装

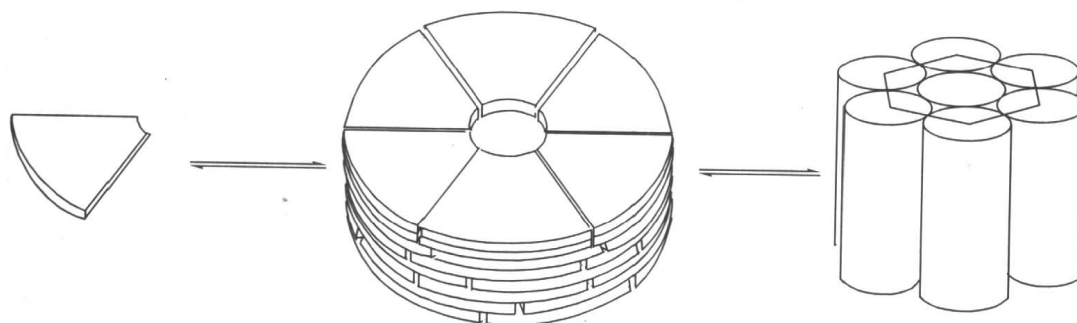


图 1.4 自组装成的离子通道

生物的奥秘和神奇不是由于特殊的结合力和特殊的分子与其体系，而是在于特殊的组装体之中，这种通过组装所形成的稳定结构具有一些根据其个别组件的特征无法预测的新特性。天然体系所具有的自组装性、应答性、协同性与再生性，也正是人工体系所追求的目标。因为大自然并没有穷尽化学的所有可能性，我们可以依照自然法则去开发与创造具有新的功能且能与天然体系媲美甚至优于天然体系的人工体系，如超分子功能材料及智能器件、分子器件与机器、DNA 芯片、导向及程控药物释放与催化抗体、高选择性催化剂等等。它们在诸多科学和技术的领域已经展示了良好的应用前景。从后面介绍的章节中，我们可以看到超分子化学从低级结构向高级结构、从环状分子向多种功能结构的超分子方向发展的趋势。

参考文献

- [1] Pedersen, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1021.
- [2] Cram, D. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1009.
- [3] (a) Lehn, J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89. (b) Lehn, J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304.
- [4] *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Ed Lehn, L.-M.; Atwood, J. L.; Davies, L. E. D.; MacNicol, D. D.; Vögtle, F. Vol. 1-11. Pergamon, 1996.
- [5] (a) Lehn, J.-M. *Science* **1985**, 227, 849. (b) Lehn, J.-M. *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2441.

第2章 冠状化合物为受体的分子识别与组装

冠状化合物是1967年以后出现的一类中性有机化合物，其中包括以氮、硫、磷、硒等替换氧杂原子的大环化合物和以氮原子为支点的大二环、大三环多元醚（即所谓穴醚）的一大类化合物。由于冠状化合物具有许多新奇的化学结构和独特的性质，因此形成了一门引起多方面重视的新兴边缘学科——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也进行了广泛而深入的研究。作为第一代超分子主体化合物的冠状化合物，以其对金属离子特殊的选择络合作用和分子组装方式而成为分子识别和超分子化学的典型体现。

本书的核心是分子识别和组装，然而超分子化学离不开化学的母体，更离不开合成化学，因此在这一章中，我们首先介绍冠状化合物的合成，然后重点讨论冠醚的分子识别和以冠醚为受体的超分子组装。

2.1 冠状化合物的合成

2.1.1 概述

第一个冠醚的发现纯属偶然，正是由于科学家的敏锐洞察力奠定了它的发展基础。1967年美国 du Pont 公司的 C. J. Pedersen 为了合成双酚 I (图 2.1)，用四氢吡喃将邻苯二酚的一个羟基保护起来和二氯乙醚进行缩合时，发现除了得到 I 以外，还得到了极少量的白色纤维状结晶性副产物。对分离的副产物进行研究，发现是原料中混存的少量游离邻苯二酚和二氯乙醚闭环缩合成的大环多元醚化合物 II。

Pedersen 发现此化合物在甲醇中的溶解度随着氢氧化钠的存在而显著地增大，这一不同寻常的溶解行为引起了他的兴趣，促使 Pedersen 对大环多醚的性质作进一步研究，发现此类大环多醚能和各种碱金属盐及碱土金属盐等形成稳定且能溶于有机溶剂的络合物，进而根据这些物质的化学结构的形状和特征而称之为“冠醚”^[1-6]。