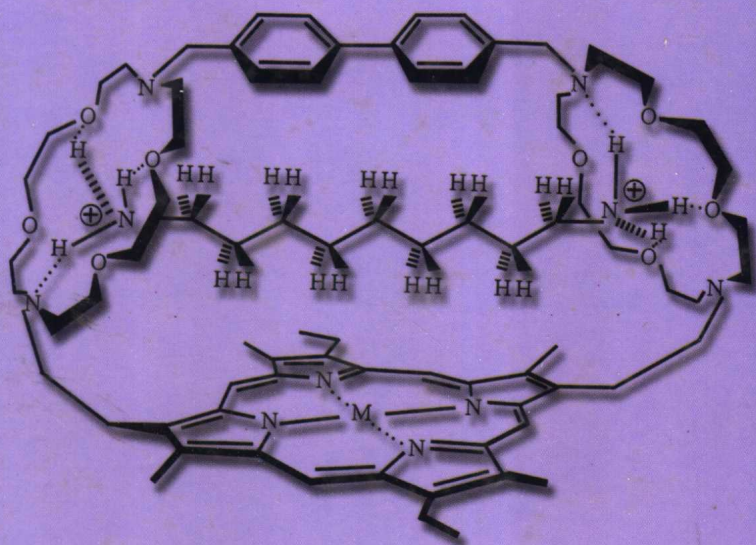


超分子液晶

晏华 编著



科学出版社

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

科地五印刷厂印刷

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〉)

在大自然创造的物种基础上，用自然之物和
与自然之和谐，人类将创造无限的物种。

列奥纳多·达·芬奇

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

目 录

前 言

第一章 从分子到超分子	(1)
1.1 化学合成和物质转化	(1)
1.2 局部和整体	(2)
1.3 超分子术语	(4)
1.4 超分子化学的起源	(5)
参考文献.....	(7)
第二章 超分子化学	(8)
2.1 分子识别	(9)
2.1.1 球型识别	(10)
2.1.2 四面体识别	(12)
2.1.3 铵离子的识别	(14)
2.1.4 阴离子底物的识别	(16)
2.1.5 共受体和多体识别	(18)
2.1.6 外识别	(26)
2.2 自组装.....	(28)
2.2.1 双螺旋金属配合物的自组织	(30)
2.2.2 有序固态结构的分子识别导向的自组织	(34)
2.3 分子和超分子器件.....	(37)
2.3.1 分子光器件	(37)
2.3.2 分子电子器件	(43)
2.3.3 分子离子器件	(45)
2.4 超分子反应和催化.....	(51)
2.4.1 反应性阳离子受体分子的催化	(51)
2.4.2 反应性阴离子受体分子的催化	(52)

4.3.3	超分子“共聚物”和网络	(115)
4.3.4	溶致液晶	(129)
4.4	主链液晶高分子	(130)
4.5	高分子间氢键相互作用的液晶复合物	(133)
4.6	氢键诱导液晶化	(135)
4.6.1	通用高分子的液晶化	(135)
4.6.2	苯乙烯-马来酸酐共聚物的氢键诱导液晶化	(138)
4.6.3	高分子效应	(141)
4.7	氢键诱导侧链液晶高分子的分子理论	(146)
4.7.1	理论模型	(147)
4.7.2	求解和有关参数	(156)
4.7.3	结果与讨论	(157)
4.8	氢键诱导侧链液晶高分子的制备和表征	(160)
	参考文献	(162)
第五章	其他相互作用的超分子液晶	(165)
5.1	电子供体-受体相互作用	(165)
5.1.1	共价键液晶	(165)
5.1.2	碟型电子供体-受体相互作用的共混物	(169)
5.1.3	非离子型电子供体-受体相互作用的共混物	(175)
5.1.4	离子型电子供体-受体相互作用的共混物	(186)
5.1.5	喹啉作为电子供体	(191)
5.2	离子相互作用	(198)
5.2.1	聚丙烯酸盐	(198)
5.2.2	液晶半遥爪聚合物	(201)
5.2.3	双亲性分子	(205)
5.2.4	紫精聚合物	(207)
5.2.5	双嵌段棒状-卷型高分子	(210)
5.3	憎水相互作用	(212)
	参考文献	(215)

第六章 生命中的超分子现象	(218)
6.1 生命的基本化学组成与超分子化学	(218)
6.1.1 蛋白质化学	(218)
6.1.2 核酸化学	(223)
6.2 细胞表面结构与超分子液晶	(225)
6.2.1 溶致液晶与细胞膜	(225)
6.2.2 生物膜的模型及模拟	(227)
6.2.3 人工生物膜对化学反应的控制	(229)
参考文献.....	(230)

2.4.3 共催化剂	(53)
2.5 传递过程和载体设计	(56)
2.5.1 载体为媒介的传递	(56)
2.5.2 耦合传递过程	(58)
2.5.3 通过透过膜通道的传递	(61)
参考文献	(62)
第三章 液晶的本质	(67)
3.1 流动性和有序性	(67)
3.1.1 液体和固体	(67)
3.1.2 相转变和液晶相	(68)
3.1.3 有序性和液晶	(68)
3.1.4 有序参数和指向矢	(71)
3.2 液晶相的形成	(72)
3.2.1 溶致液晶相	(73)
3.2.2 热致液晶相	(75)
3.2.3 感应液晶相	(77)
3.3 液晶的分子结构	(80)
3.3.1 小分子液晶	(80)
3.3.2 溶致液晶	(84)
3.3.3 高分子液晶	(87)
参考文献	(90)
第四章 氢键相互作用的超分子液晶	(92)
4.1 氢键的本质	(92)
4.2 氢键诱导的小分子液晶	(94)
4.2.1 羧基二聚体	(94)
4.2.2 羧基和吡啶环	(94)
4.2.3 双酰胺吡啶衍生物和尿嘧啶	(104)
4.3 氢键诱导侧链液晶高分子	(105)
4.3.1 传统的侧链液晶高分子	(105)
4.3.2 氢键诱导侧链液晶高分子的分子工程	(107)

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。

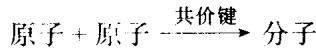
无论是源于生产实践的传统技艺,还是产生于哲学家的抽象思维,从现代化学角度讲,都是统一于这一思想:通过原子和分子这些基本单元的重新排列组合来创造新的物种,按化学语言就是化学合成。前者是在黑暗中摸索,而后者是在理论指导下进行,尽管这些理论是错误的。

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:

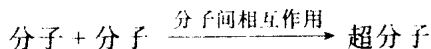


1.2 局部和整体

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。偃师大惧,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!”诏贰车载之以归。夫班输之云梯,墨翟之飞鸢,自谓能之极也。弟子东门禽滑厘,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。

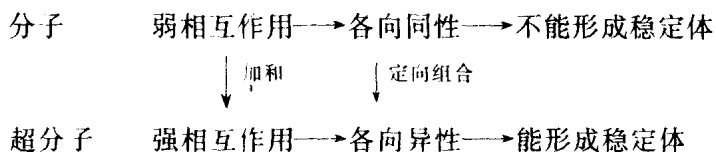
同偃师所造的机器人一样,超分子体系是分子自组装体,它是

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

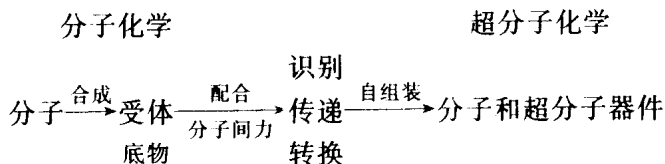
具有超分子的基本思想虽然历史悠久,但超分子化学这门新兴的学科被定义化、概念化和结构化,而成为一门独立的学科还是始于 20 世纪 60 年代。在此期间,碱金属阳离子的配位化学由于发现了几类作用力强、选择性高的配体而得到迅猛的发展,如天然物合成大环(缬氨霉素、冠醚-6、大环穴醚)^[12~17]。正是对碱金属空穴配合物的设计和研究,Lehn 等开始了这一领域的研究,最后发展为超分子化学^[18~21]。

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—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(第三版),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,第三卷,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. Phys. Chem. Abt.*, B36, 17(1937)
- [12] Y. A. Ovchinnikov, V. P. Ivanov, 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. Geerer, J. Liebig, *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