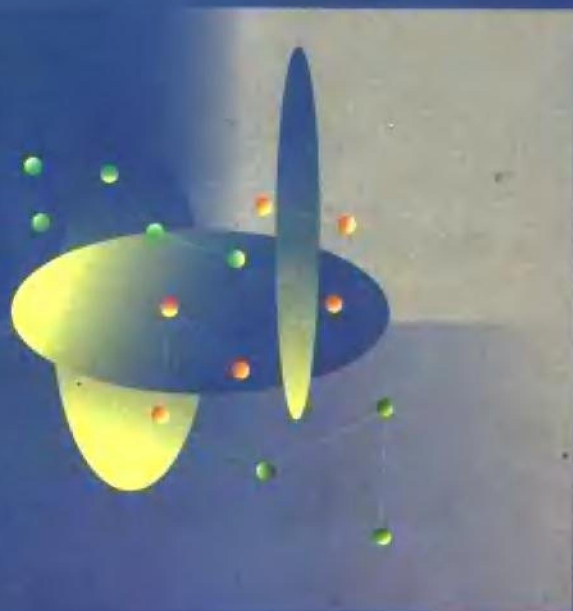


超分子化学导论

孙小强 孟 启 阎海波 编



中国石化出版社

超分子化学导论

孙小强 孟启 阎海波 编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书对超分子化学与主客体化学、生物无机化学、生物有机化学、两亲化合物、液晶、分子器件、物理化学等的相互关系及超分子化合物的合成技术进行了介绍。读者可以通过本书对超分子化学的主要研究内容有比较全面和系统的认识,并对超分子化学领域国内外研究进展和发展前景有一定的了解,以期促进这门新兴学科在我国的进一步发展。另外,本书所列出的参考文献对研究超分子化学也是有益的。

本书供从事化学化工有关领域的科研人员 and 高等院校教师参考,也可作为化学化工类研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

超分子化学导论/孙小强等编. —北京:中国石化出版社, 1997 ISBN 7-80043-669-1

I. 超… II. 孙… III. 超分子结构-高分子化学 IV. 063
中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 00389 号

*

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)64241850

金剑照排厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 32 开本 6 印张 131 千字 印 1—1500

1997 年 6 月 北京第 1 版 1997 年 6 月 北京第 1 次印刷

定价:12.00 元

序

超分子化学是一个新的跨学科的研究领域，近年来发展极快，我国在超分子化学的许多方面已做了大量工作，特别是 1980 年以后连续召开了七届大环化合物学术讨论会，引起了广泛的关注。近两年的国家自然科学基金项目指南中已将超分子化学基础研究列为鼓励研究领域。

本书的目的是对超分子化学的主要研究内容作简要介绍，使读者对超分子化学的范围及其提供的机遇有较全面的理解，书中引用的关键性文献则为进一步探讨提供了重要的线索。

编者孙小强博士等在国内从事超分子化学方面的研究工作十多年，发表了一系列研究论文，又参加过有关的国际学术会议，积累了丰富的知识和工作经验。因此，本书的内容选择和组织有独到之处，所举的例子极富启发性。本书的出版，必将引起更多的科学工作者对超分子化学的注意和兴趣，促进这一门新兴学科在我国的全发展。

胡宏纹

1996 年 8 月 5 日于南京大学

前 言

超分子化学是一个处于近代化学、材料科学和生命科学交汇点的新兴的跨学科的研究领域。它淡化了有机化学、无机化学、生物化学和材料科学之间的界限，着重强调具有特定结构和功能的超分子体系，为分子器件、材料科学和生命科学的发展开辟了一条崭新的道路，是二十一世纪化学发展的一个重要方向。进入九十年代后，有关超分子化学研究进展和成果的国际会议已相当频繁，期刊中有关超分子化学方面的论文数量也明显增加，超分子化学已成为当前公认的化学理论与应用技术的前沿课题。

十多年来，我国在超分子化学的许多方面也做了相当多的工作，国内关于超分子化学研究的论文和综述正日益增多。但到目前为止，国内还没有以超分子化学为题的书籍。我们希望通过本书使读者对超分子化学的主要研究内容有比较全面和系统的认识，并对国内外的研究进展和超分子化学的发展前景有一定的了解，使更多的有志者加入这门新兴学科的研究队伍中，促使我国超分子化学研究取得进一步发展。

本书承南京大学胡宏纹院士和王德汾教授审阅并提出了宝贵的意见。胡宏纹院士还亲自为本书作序，在此深表感谢。

全书共分九章，第一、二、三、四、八、九章由孙小强编写，第五、六章由孟启编写，第七章由阎海波编写。全书由孙小强统稿。

由于作者水平所限，书中缺点和错误在所难免，恳切希望读者批评指正，以利于本书日后不断完善。

目 录

第一章 绪论.....	(1)
第二章 超分子化学与主客体化学.....	(4)
2.1 天然大环配体	(4)
2.2 环糊精	(8)
2.3 冠醚及其类似物.....	(14)
2.4 杯芳烃.....	(40)
第三章 超分子化学与生物无机化学	(46)
3.1 生物无机化学的一些特点.....	(46)
3.2 生物无机模型化合物.....	(47)
3.3 铁离子载体.....	(50)
3.4 生物无机化学展望.....	(55)
第四章 超分子化学与生物有机化学	(60)
4.1 简介.....	(60)
4.2 核酸化学.....	(61)
4.3 蛋白质化学.....	(68)
4.4 糖类化学.....	(71)
4.5 人工酶模拟.....	(75)
4.6 生物膜化学.....	(78)
第五章 超分子化学与两亲化合物	(82)
5.1 单分子层.....	(82)
5.2 双层类脂膜.....	(85)
5.3 胶束、微泡体和其它有序聚集体.....	(88)

5.4	非离子型表面活性剂·····	(94)
5.5	生物表面活性剂·····	(96)
第六章	超分子化学与液晶·····	(99)
6.1	简介·····	(99)
6.2	液晶的结构、性能和应用·····	(102)
6.3	液晶高分子材料·····	(110)
6.4	液晶的发展趋势和展望·····	(112)
第七章	超分子材料与分子器件·····	(114)
7.1	有机半导体、导体和超导体·····	(114)
7.2	C ₆₀ 及富勒烯·····	(121)
7.3	分子器件·····	(125)
7.4	分子计算机·····	(135)
第八章	超分子化学与物理化学·····	(137)
8.1	超分子主客体间的作用力·····	(137)
8.2	超分子的热力学·····	(138)
8.3	超分子的电化学·····	(143)
8.4	超分子的胶体及界面化学·····	(145)
第九章	新型超分子化合物的合成·····	(148)
9.1	模板效应·····	(148)
9.2	索烃·····	(149)
9.3	绳结·····	(155)
9.4	螺旋状分子·····	(158)
9.5	准轮烷和轮烷·····	(160)
9.6	超分子聚合物·····	(163)
参考文献	·····	(166)

第一章 绪 论

超分子化学是一门新兴的处于近代化学、材料科学和生命科学交汇点的前沿学科。它的发展不仅与大环化学(冠醚、穴醚、环糊精、杯芳烃、 C_{60} 等)的发展密切相联,而且与分子自组装(双分子膜、胶束、DNA 双螺旋等)、分子器件和新型有机材料的研究息息相关。到目前为止,尽管超分子化学还没有一个完整、精确的定义和范畴,但它的诞生和成长却是生机勃勃、充满希望的。

为了鼓励和推进超分子化学的深入研究,1987年诺贝尔化学奖已授予超分子化学研究方面的三位科学家:美国的C. J. Pedersen、D. J. Cram教授和法国的J. M. Lehn教授。Lehn教授在获奖演说中^[1]曾为超分子化学作出如下注释:超分子化学是研究两种以上的化学物种通过分子间力相互作用缔结而成为具有特定结构和功能的超分子体系的科学。简而言之,超分子化学是研究多个分子通过非共价键作用而形成的功能体系的科学。

现代化学与十八、十九世纪的经典化学比较起来,它的显著特点是从宏观进入微观,从静态研究进入动态研究,从个别、细致研究发展到相互渗透、相互联系的研究,从分子内的原子排列向分子间的相互作用发展。从某种意义上讲,超分子化学淡化了有机化学、无机化学、生物化学和材料科学相互之间的界限,着重强调了具有特定结构和功能的超分子体系,将四大基础化学(有机化学、无机化学、分析化学和物

理化学)有机地合为一个整体,融会贯通。从而为分子器件、材料科学和生命科学的发展开辟了一条崭新的道路,并且提供了二十一世纪化学发展的一个重要方向。

超分子化学并非高不可攀,有许多超分子结构都出自我们的日常生活。例如西方人把轮烷(Rotaxane)比为东方的算盘;索烃(Catenane)是舞池中的一对舞伴; C_{60} 的结构类似于圆拱建筑;环糊精(Cyclodextrins)和当今风靡一时的激光唱盘有同样的简称和功能——储存和释放信息;DNA 双螺旋则与家喻户晓的早餐佐食麻花多少有点联系。

近年来,超分子化学及其应用已越来越受到各国科学家的重视。进入九十年代后,有关超分子化学研究进展和成果的国际会议相当频繁,期刊中有关超分子化学方面的论文数量也有了明显的增长。国际上一些杰出的超分子化学专家,如德国的 F. Vogtle 教授、法国的 J. M. Lehn 教授、英国的 J. F. Stoddart 教授和美国的 G. W. Gokel 等都相继出版了超分子化学方面的专著或丛书^[2~18]。1992 年底由美国 J. L. Atwood 教授和 G. W. Gokel 教授主编的《超分子化学》杂志也已正式出版发行。超分子化学已成为当前公认的化学理论与应用技术的前沿课题。由 Lehn 教授主编、1996 年出版发行的《超分子化学大全》(共 11 卷,208 章,7000 余页)无疑为超分子化学研究增添新的催化剂,在科技界引起巨大反响。这一发展动态也引起了我国科技界的高度重视^[19~22]。一九九五年全国科学技术大会上宋健同志在题为《肩负起科教兴国的历史使命》的报告^[23]中指出:“超分子的特殊结构和性能,引起科学界广泛关注和重视……这个家族的成员正在迅速发展,它们都有特别诱人的前景”。在近两年的国家自然科学基金项目指南中也已将超分子化学基础理论研究列入无机化学和有

机化学等相关专业的鼓励研究领域。近年来国内关于超分子化学研究的论文和综述已日益增多。

如果说二十世纪是共价键的世纪，那么二十一世纪必将是研究分子间非共价键相互作用的超分子化学的世纪，也是中国科技界在超分子化学领域造福人类、再创辉煌的世纪。

第二章 超分子化学与主客体化学

2.1 天然大环配体

主客体化学又称主宾化学(Host-Guest Chemistry), 1967年, C. J. Pedersen 发现冠醚具有与金属离子及烷基伯铵阳离子配位的特殊性质, 开辟了有机化学研究的新领域。D. J. Cram 把冠醚(Crown Ether)称为主体(Host), 把与它形成配合物的金属离子或其它阳离子称为客体(Guest), 由此产生了“主客体化学”这一名称^[24]。从此, 修饰天然主体和合成主体的研究引起人们的广泛兴趣。

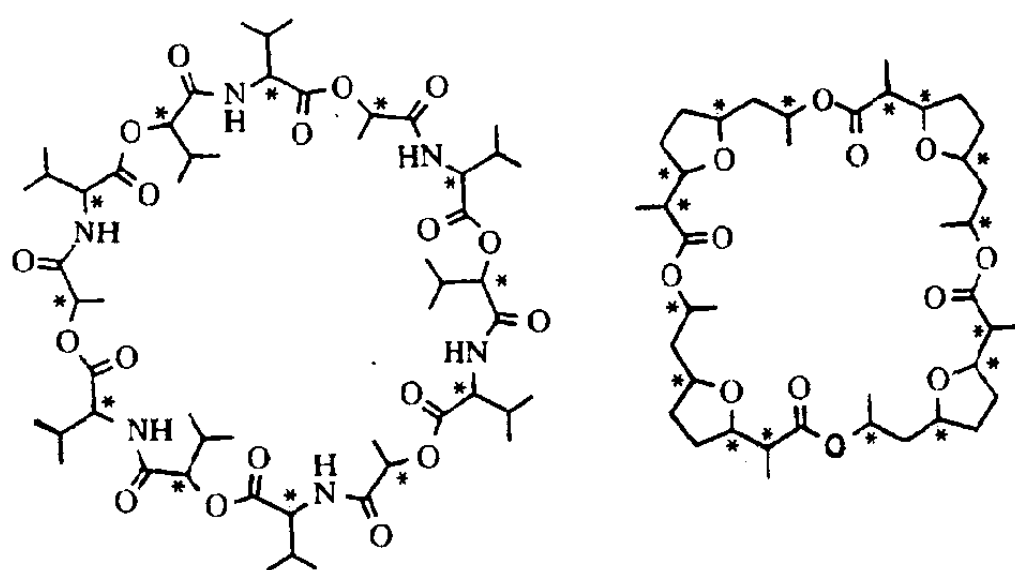
从本质上看, 主客体化学的基本意义源于酶和底物间的相互作用, 这种作用常被理解为锁和钥匙之间的相互匹配关系。通常, 一个高级结构的分子配位化合物至少由一个主体部分和一个客体部分组成, 因此, 主-客体关系实际上是主体和客体分子间的结构互补和分子识别关系。

主客体化学是超分子化学的雏型, 它与超分子化学之间并没有绝对的界限和区分。主客体化学主要研究主体(通常为较大的有机配体)和客体(通常为较小的分子或离子)的结构、性能及相互作用。如果说主客体化学中有“主人”和“客人”之分的话, 那么超分子化学则更能体现“人人平等”; 主客体化学经常是一位主人款待一位客人, 而超分子化学则是更富有时代气息的集体大“派对”(Party)。

事实上，在人们设计并合成数以千计的人造大环化合物以前，自然界早就存在着许多结构复杂、性能各异的大环化合物，人们熟悉的维生素 B₁₂、叶绿素、血红蛋白等都是天然的大环配位化合物。这里我们重点介绍自然界中广泛存在的被称为“离子载体” (Ionophores) 的天然大环配体。这些天然大环配体与超分子化学的发展有着相当密切的关系。

细胞膜是通过选择性透过作用摄取营养和排泄废物的。自然界存在许多种能选择性地识别和运载物质通过细胞膜的载体，如果运载的物质是离子，我们就把这些载体称为离子载体。

传输是生命的主要现象之一，它与信号传递、信息处理、能量传递有非常紧密的联系。模拟细胞传输也是主客体化学研究的主要内容。早在五十年代，人们已发现天然离子载体具有与碱金属配位的能力，图 2.1 是两个离子载体的结构式。



缬氨霉素 (Valinomycin) 单活菌素 (Nonactin)

图 2.1 天然离子载体的结构式

缬氨霉素和单活菌素都具有抗菌活性，它们通过促进细胞组分和膜功能的变化，从而影响细胞的正常工作^[25,26]。缬氨霉素是环状结构的肽链，环中含有交替的 α -氨基酸和 α -羟基酸结构单元。单活菌素的结构特征在于环内分别插入四个醚键和四个酯基。这些天然大环配体与金属离子形成的配位化合物都有一个共同的特征，即环的内部是亲水的，而环的外部则是亲脂的，这样的配位化合物在非极性环境中的性质是很有意义的。

缬氨霉素也许是最令人瞩目的天然大环离子载体，它的主-客体化学分子识别发展的初期起着重要的作用。在天然的肽链大环配体中，缬氨霉素与钾离子形成的配位化合物特别稳定。从配位化合物的晶体结构(参见图 2.2)中可以看到，缬氨霉素的 36 元环排列有序，六个羰基伸向环内与钾离子配位。这些供电子基团以金属离子为中心形成一个八面体，缬氨霉素结构中空腔的内径恰好与钾离子大小相匹配。同时分子内的一些氢键对配位化合物结构也起到了稳定作用。分子的外围是一些疏水亲脂的支链，在非极性环境中增加了配位化合物的亲合力。

细胞膜的厚度大约为 2nm，是一种由脂质和蛋白质按一定规律排列构成的生物膜，它们包裹在细胞的外围。为了保持细胞体内离子浓度不同于周围介质的离子浓度，细胞膜对离子的透过是有选

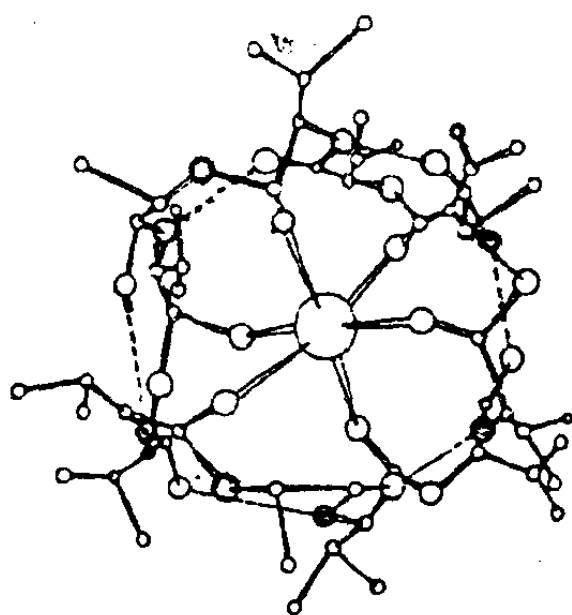


图 2.2 缬氨霉素-钾配合物的晶体结构^[27]

择性的。细胞膜中的脂质部分在排列时极性一侧聚集在膜的表面，非极性一侧朝向膜的内部，在膜中形成了一个疏水层以阻止钾或钠离子自由穿越。离子只有在载体的运载下才能穿过细胞膜，生物体可以通过控制运载过程调节细胞内外的离子浓度。通常情况下细胞内部的钾离子浓度比钠离子浓度要大得多，而在细胞外则恰恰相反。例如在人体血液中，血红细胞内部的钠离子浓度小于细胞外的钠离子浓度(15 : 153)，而钾离子浓度则刚好相反(150 : 5)。细胞内的钙离子浓度近似于细胞外的千分之一。细胞膜两侧不同的离子浓度在细胞内外造成了一个势能差，这个势能差与生理过程密切相关。

用于协助离子穿越生物膜的离子载体主要有以下两种类型：第一种是像缬氨霉素这样的环状离子载体，它们能够包络阳离子，所得配位化合物的外围具有疏水性。整个传输过程可以这样简单地描述：首先缬氨霉素在膜表面与阳离子配位，接着阳离子配位化合物经过膜中间的疏水层扩散到膜的另一边，然后将阳离子释放。由于这类离子载体有较高的配位能力和解离常数，它们的运载效率是非常高的，一个离子载体分子在一秒钟内能运送成千个阳离子“客人”。第二种离子载体是一些开链的肽链衍生物，它们可以在膜中间形成圆筒形的通道，让阳离子快速穿越这种通道从膜的一边扩散到另一边。

自然界中载体协助下的膜迁移过程可以分为两种情况：一种是离子顺着浓度梯度方向迁移，即扩散，这种迁移方式不需要额外的能量输入；另一种是离子逆着浓度梯度方向迁移，这种迁移要消耗一定的能量，所需的能量通常由三磷酸腺苷(ATP)的水解提供。缬氨霉素在生理条件下是中性大环

配体，能促进碱金属阳离子进行前一种迁移。而生物体系中的所谓“钠离子泵”进行的则是后一种形式的迁移。

生物膜是一种高级的组织结构。自从六十年代以来，双分子脂膜(BLM)型的人工膜帮助人们通过较简单的体系了解生物膜的具体功能和作用过程。从仿生学角度看，生物膜和酶密不可分，二者一同成为仿生化学的主要研究内容，不仅对生命科学有重大意义，而且在医药、农业和工业上也有广泛的应用前景。在漫长的生物进化过程中，大自然创造的天然大环配体可以说是千姿百态，奥妙无穷，令人叹为观止。只有当人们逐渐熟悉、理解和掌握了这些结构与功能之间的关系，才能按人类的需要进一步设计和合成大量人造大环配体，用以模拟和仿生研究，达到青出于蓝而胜于蓝的更高境界。

2.2 环糊精

环糊精(Cyclodextrin)是淀粉在淀粉酶作用下生成的环状低聚糖的总称。从结构上看，它们是由 6~8 个 D-(+)-吡喃葡萄糖以 α -1, 4-甙键连接而形成的一类环状低聚糖化合物。在环糊精名称前面冠以 α -、 β -和 γ -分别表示其结构中含有 6、7 和 8 个葡萄糖单元，其结构见图 2.3。

早在 1891 年，Villiers 就从淀粉的降解产物中分离得到了环糊精^[28]。一百多年来，人们对环糊精的结构和性能进行了广泛深入的研究，取得了大量成果，近年来探索、开发环糊精在超分子化学领域中的应用又引起了人们极大的兴趣。

环糊精分子的外形像一个面包圈，环中所有葡萄糖单元

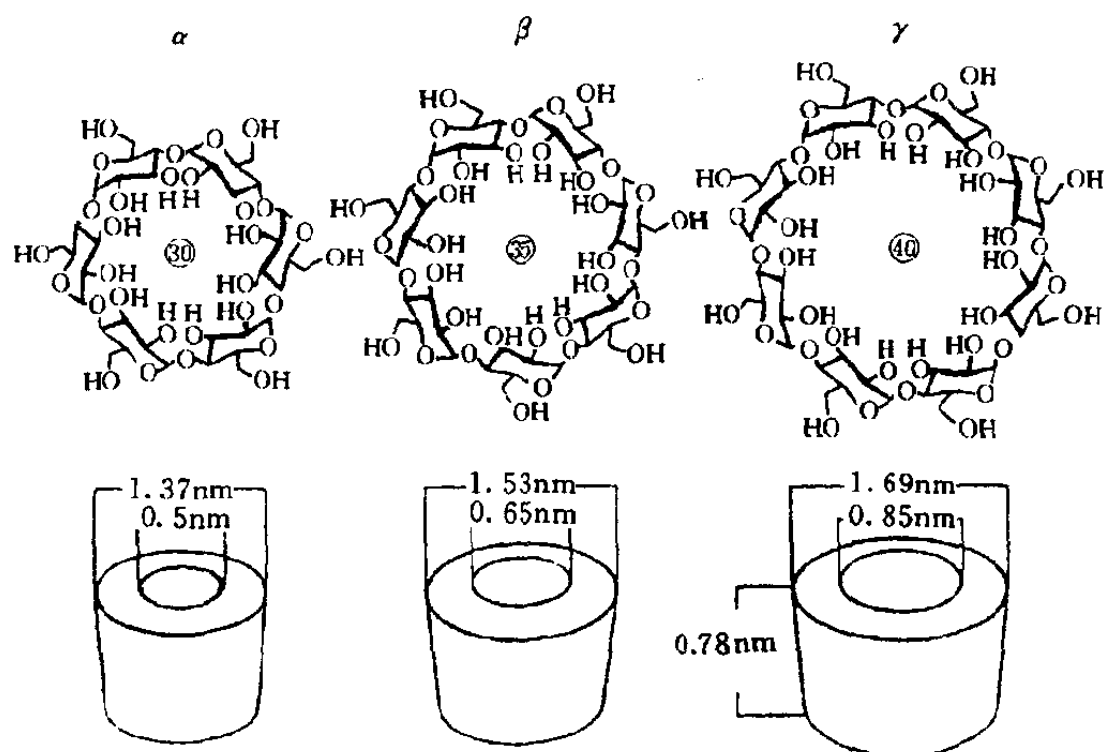


图 2.3 环糊精的结构^[2]

都保持椅式构象，基本上没有发生变形。这个结构特点，使环糊精分子中各个官能团的空间排列具有很好的应用价值。也有人把环糊精形容成一个没底的盘，从侧面看呈倒梯形，即上圈比下圈稍大。整个环糊精分子围成一个空腔，空腔内部除了醚键之外就是碳氢键，所以是疏水性的。环糊精上的羟基向分子外伸展使自身具有亲水性，所以环糊精能溶于水中。 α -、 β -和 γ -环糊精内空腔的直径分别为 0.5nm、0.65nm 和 0.85nm。由于组成环糊精的葡萄糖都是 D-型的，因此环糊精本身也是手征性的。葡萄糖单元的伯羟基可以自由旋转，因而能部分地封住空腔的小口；而仲羟基处于比较刚性的环上，不能旋转。环糊精分子中的每一个葡萄糖单元上的仲羟基与相邻葡萄糖单元上的仲羟基形成氢键。以上这些结构特征都是通过 X-射线结晶分析得出的，其构象经核磁共振谱分析得到证实。环糊精分子在碱性溶液中是相当稳定的，但很易在

酸的催化下发生水解。

环糊精的一个最重要的特点是能与多种化合物形成包合物。在这种包合物中，化合物被包在环糊精的空腔中。通常将环糊精称为主体，而把进入其空腔内的化合物称为客体。例如众多芳香化合物的苯环和脂肪族化合物的高度非极性的烃链都可以进入环糊精的空腔，一般形成的是1：1包合物。显然，作为主体的环糊精与客体分子形成包合物的一个基本要求是尺寸的匹配，即对体积的选择性，如表 2.1 所示。

表 2.1 环糊精空腔与客体分子体积之间的关系

环糊精	葡萄糖单元数	空腔内部直径/nm	环的大小	匹配的客体分子
α -	6	0.5	30	苯，苯酚
β -	7	0.65	35	萘，1-苯胺基-8-磺酸萘
γ -	8	0.85	40	蒽，冠醚，1-苯胺基-8-磺酸蒽

γ -环糊精先与 12-冠-4 形成包合物，而冠醚本身再和一个金属离子配位(参见图 2.4)。如同大盆套中盆，中盆套小盆，盆中有盆。

由于溶剂及主客体类型的不同，配位化合物的形成一般与下列分子间相互作用因素有关：

- (1) 三维空间排列的相互匹配性；
- (2) 范德华力；
- (3) 色散力；
- (4) 偶极-偶极相互作用；
- (5) 电荷转移作用；

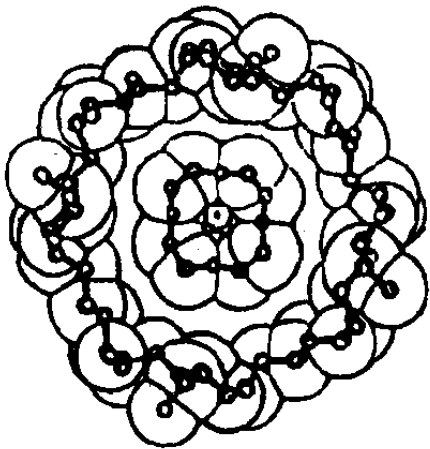


图 2.4 冠醚配位化合物的晶体结构^[29]