

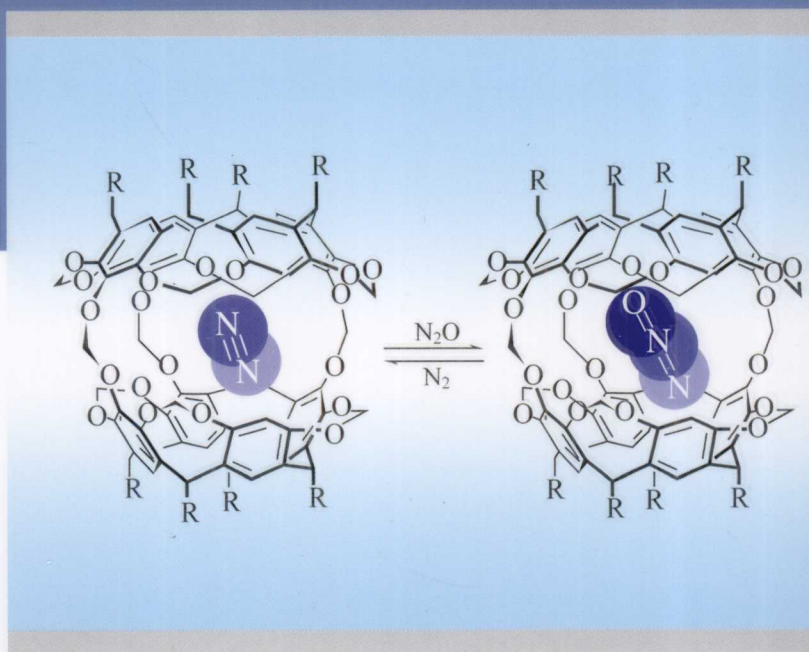
“十一五”国家重点图书出版规划项目

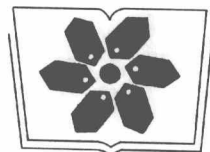
现代化学基础丛书 **19**

大环化学

——主-客体化合物和超分子

罗勤慧 编著





中国科学院科学出版基金资助出版

“十一五”国家重点图书出版规划项目
现代化学基础丛书 19

大环化学

——主-客体化合物和超分子

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以大环化学为纲,结合国际发展趋势,系统地介绍了主-客体化学和超分子化学的基本知识、基本理论和主要研究方法及其在相关领域中的应用。全书共分8章,内容包括:大环化学的发展渊源及其与其他相关学科间的关系;典型的大环化合物、包合物及阴离子配合物的合成原理、结构、成键特性、热力学、动力学等基本性质;生命过程中的大环及超分子;以大环化合物或其配合物为模块组装成具有拓扑学结构的功能性超分子和超分子器件及其在信息科学、材料科学的生长点和应用;有关的部分研究方法。

本书可作为高等院校化学专业研究生和高年级大学生的教材和参考书,也可供相关领域的教师 and 研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

大环化学:主-客体化合物和超分子/罗勤慧编著. —北京:科学出版社,2009
(现代化学基础丛书 19/朱清时主编)

ISBN 978-7-03-023524-4

I. 大… II. 罗… III. 大环化合物 IV. O624

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 186579 号

责任编辑:周巧龙 沈晓晶 / 责任校对:张怡君

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市文林印务有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 11 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2009 年 11 月第一次印刷 印张:34 3/4

印数:1—2 200 字数:655 000

定价:86.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《现代化学基础丛书》编委会

主 编 朱清时

副主编 (以姓氏拼音为序)

江元生 林国强 佟振合 汪尔康

编 委 (以姓氏拼音为序)

包信和 陈凯先 冯守华 郭庆祥

韩布兴 黄乃正 黎乐民 吴新涛

习 复 杨芾原 赵新生 郑兰荪

卓仁禧

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的誕生日,仅 300 多年中,知识以正反馈效应快速增长:知识产生更多的知识,力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲,发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域,化学与人类的日常生活关系最为密切,对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料,把农业生产推到了前所未有的高度,以致人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活,使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到,化学虽然创造了大量人类需要的新物质,但是在许多场合中却未有效地利用资源,而且产生大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时,化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展;二是全方位的“绿色化”,即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变,既满足人们的需求,又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状,科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主,介绍这些学科领域目前发展的重点和热点,并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物,希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

朱清

前 言

自 C. J. Pedersen 发现冠醚以来,大环化学迅猛发展。大环化学引起人们的兴趣可追溯到大环与金属离子的配位化学,在发展过程中经主-客体化学,历时半个世纪形成一门崭新学科——超分子化学。目前,超分子化学已超越了大环化学的内容并成为化学中的一个重要领域。超分子化学独特的分子间弱相互作用的成键概念打破了传统化学的成键模式,使认识过程发生了质的飞跃。超分子化学的出现跨越了无机化学、有机化学间的界限,推动了生命科学、信息科学和材料科学等相关领域的交融,促进了多学科协调发展,开创了化学史的新纪元。

近年来有关大环化学和超分子化学的研究异彩纷呈。在此领域中,国人也有不少贡献。目前,国外已有许多相关书籍问世,而国内有关书籍却屈指可数。为介绍国外先进成果,总结国人贡献,以促进新学科建设,作者不揣浅陋,尝试编写此书,供相关领域的教师和研究人員使用,也可供研究生和大学高年级学生参考。

诺贝尔化学奖获得者 J. M. Lehn 指出:“超分子化学概念的凝聚力和学科交叉特性,已吸引不同化学研究领域的参与者,使原本独立的许多领域逐渐加入进来,为保持其核心地位而不至失去力量,超分子化学领域应注意不要把自己稀释成过大体系。”为此,本书以大环化学为纲,内容包括:①大环化学发展渊源及其与其他相关学科间的关系;②典型大环化合物的合成原理、结构、成键特性、热力学、动力学等基本性质;③以大环化合物或其配合物为模块组装成具拓扑学结构的功能性的超分子和超分子器件;④超分子的属性和在生命科学、信息科学、材料科学的生长点及应用;⑤部分研究方法。

本书力求概念和原理清楚,术语和命名统一,由浅入深,并延伸至当今研究热点、前沿课题和新生长点,望能起到抛砖引玉之效。作者虽有此愿望,但无奈才识有限,加上成稿匆促,不妥之处在所难免,还望国内外专家及读者批评指正。

作 者

致 谢

感谢中国科学院科学出版基金的资助,使本书得以顺利出版。在写作过程中得到江元生院士和胡宏纹院士的关怀,得到郑丽敏教授的大力支持和帮助,此外,还得到王志林教授的帮助,沈孟长教授对全书进行了润色和修改,鲍松松博士、杨廷海博士、马淑芳博士、王俊杰博士和周凯博士不辞辛劳,帮助录入和整理书稿,在此一并致谢。

本书部分内容和图表取自相关文献和以下著作:①J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Oxford: Pergamon, 1996; ②J. L. Atwood, J. W. Steed. *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*. New York: Marcel Dekker, 2004; ③J. W. Steed, J. L. Atwood. *Supramolecular Chemistry*. Chichester: John Wiley & Son, 2000; ④J. M. Lehn. *Supramolecular Chemistry—Concepts and Perspectives*. Weinheim: VCH, 1995。特此致谢。

目 录

《现代化学基础丛书》序

前言

致谢

第 1 章 绪论	1
1.1 大环化学的诞生和发展	1
1.2 从配位化学到大环化学和超分子化学	4
1.2.1 经典配位化学	4
1.2.2 经典配位化学的扩展	6
1.3 主-客体化学	8
1.3.1 主-客体化学概念的建立	8
1.3.2 主-客体化合物	9
1.3.3 主-客体化学的术语和分类	10
1.3.4 主-客体化合物的通俗名	13
1.4 超分子化学	15
1.4.1 超分子的定义	15
1.4.2 超分子的成键本质	21
1.4.3 超分子化学是广义的配位化学	29
1.5 超分子的基本功能	30
1.5.1 识别和互补	30
1.5.2 分子识别和分子信息	32
1.5.3 超分子与生命科学	34
参考文献	34
第 2 章 冠醚及其衍生物	36
2.1 冠醚	36
2.1.1 冠醚的发现及合成	36
2.1.2 冠醚及其衍生物的命名	40
2.1.3 冠醚的结构	41
2.1.4 冠醚的配位性质	42
2.2 冠醚衍生物	49
2.2.1 英醚(开链冠醚)	49

2.2.2 套索型冠醚(臂式冠醚)	50
2.2.3 手性冠醚	52
2.2.4 球醚	55
2.3 几种特殊的效应	56
2.3.1 从螯合效应到大环效应	56
2.3.2 模板效应	59
2.3.3 高稀度效应	61
2.3.4 预组织和互补	62
2.4 含氮大环	67
2.4.1 通性	68
2.4.2 含氮大环的合成	72
2.4.3 有代表性的氮环	75
2.5 穴醚	81
2.5.1 穴醚的合成与性质	81
2.5.2 大二环和大三环穴合物	83
2.5.3 穴合物活化小分子	87
2.6 大环与有机分子	89
2.6.1 冠醚对铵离子的键合	89
2.6.2 穴醚对铵离子的键合	91
2.6.3 二位受体	91
2.7 大环的若干应用	93
2.7.1 相转移催化和阴离子活化	93
2.7.2 碱金属化合物和电子合物	95
2.7.3 模拟细胞膜的传输	97
参考文献	102
第3章 包合物化学	108
3.1 环糊精	108
3.1.1 环糊精的结构	108
3.1.2 环糊精的性质	110
3.1.3 包合物结构及作用机理	112
3.1.4 环糊精与客体的配位	118
3.1.5 环糊精的制备及修饰	122
3.1.6 环糊精对酯酶的模拟和分子反应器	126
3.2 杯芳烃	130
3.2.1 基本概念	130

3.2.2 杯芳烃的合成	132
3.2.3 杯芳烃的构象	135
3.2.4 杯芳烃的性质	138
3.2.5 杯芳烃冠醚及其他杯芳烃大环	142
3.2.6 水溶性杯芳烃	145
3.2.7 萃取和相传输	149
3.3 环芳	152
3.3.1 简介	152
3.3.2 环芳的合成	153
3.3.3 以双苯亚氨基单元为基础的环芳	154
3.3.4 四硫富瓦烯环芳	159
3.3.5 溶剂效应	163
3.4 分子镊子	167
3.5 三维环芳	169
3.5.1 笼状环芳	169
3.5.2 穴芳	173
3.6 囚醚及半囚醚	180
3.6.1 定义及合成	180
3.6.2 囚醚合成的模板效应	182
3.6.3 囚合物与半囚合物	183
3.6.4 分子烧瓶——制备短寿命物种	184
3.7 富勒烯的超分子化学	187
3.7.1 结构和性质	187
3.7.2 富勒烯作为主体	190
3.7.3 富勒烯作为客体	193
参考文献	196
第4章 阴离子配位化学	202
4.1 概述	202
4.1.1 发展	202
4.1.2 阴离子和阳离子配位性质的差别	203
4.2 设计阴离子主体的一般概念	205
4.2.1 主体成键的特殊性	205
4.2.2 主体的预组织	205
4.2.3 主-客体互补	206
4.3 以多胺为基础的主体	206

4.3.1	从阳离子主体到阴离子主体	206
4.3.2	含氧阴离子的接受体	208
4.3.3	以形状和链长为基础的选择性	210
4.3.4	超配合物	213
4.4	以吡咯和胍为基础的受体	215
4.4.1	吡咯为基础的受体	215
4.4.2	胍正离子受体	216
4.5	有机金属受体	219
4.5.1	含金属茂的正离子受体	219
4.5.2	铁茂受体	221
4.5.3	光活性受体	222
4.6	中性受体	225
4.6.1	反冠醚	226
4.6.2	氢化物海绵	228
4.6.3	两性离子受体和氢键受体	231
	参考文献	232
第5章	生命过程中的大环及其对生物体的模拟	234
5.1	总论	234
5.1.1	生命过程中的大环和超分子	234
5.1.2	酶和金属酶的特征	235
5.1.3	四吡咯大环	238
5.2	光合作用的超分子特性	240
5.2.1	叶绿素的结构	240
5.2.2	光合作用的历程	241
5.2.3	锰催化水的氧化	243
5.3	血红蛋白和肌红蛋白	245
5.3.1	血红素的性质	245
5.3.2	血红蛋白与肌红蛋白中 $\text{Fe}(\text{II})$ 和双氧的成键模型	247
5.3.3	氧合过程	248
5.4	辅酶 B_{12}	249
5.4.1	辅酶 B_{12} 和维生素 B_{12} 的结构及生物功能	249
5.4.2	辅酶 B_{12} 的模型	252
5.5	细胞色素 P450	254
5.5.1	细胞色素 P450 的结构和功能	254
5.5.2	金属卟啉作为 P450 的模型	256

5.6 与绿色化学有关的金属酶	260
5.6.1 氯过氧化物酶和辣根过氧化物酶	261
5.6.2 木质素过氧化物酶和锰过氧化物酶	262
5.6.3 锰过氧化氢酶	266
5.7 具有防御功能的超氧化物的歧化酶	271
5.7.1 存在和功能	271
5.7.2 超氧化物歧化酶的结构	273
5.7.3 $\text{Cu}_2\text{Zn}_2\text{SOD}$ 的重组和电化学性质	274
5.7.4 歧化 $\cdot\text{O}_2^-$ 的机理	277
5.7.5 超氧化物歧化酶的模拟	279
参考文献	288
第6章 超分子的自组装	294
6.1 什么是超分子自组装	294
6.1.1 有关自组装的基本概念	294
6.1.2 研究自组装的目的	296
6.2 生物的自组装	297
6.2.1 DNA 和其类似物的自组装	297
6.2.2 烟草病毒的自组装	299
6.3 自组装的类型	301
6.3.1 严格的自组装	301
6.3.2 共价修饰的自组装	303
6.4 自组装的热力学和动力学行为	304
6.4.1 自组装和模板效应	304
6.4.2 自组装的热力学模型	305
6.5 金属配合物的自组装	309
6.5.1 金属配合物作为组装体的特点	309
6.5.2 设计原理	309
6.5.3 立方体的自组装	311
6.5.4 正方形分子的自组装	313
6.5.5 金属阵列的自组装	315
6.5.6 配合物的手性自组装	320
6.6 氢键自组装	321
6.6.1 从葫芦脲到球形分子	321
6.6.2 网球形和垒球形分子	324
6.6.3 瓣状体	327

6.7 纳米反应器	329
6.7.1 氢键组装纳米反应器	330
6.7.2 配合物组装的反应器	331
6.8 索烃和轮烷	333
6.8.1 结构特点	333
6.8.2 合成方法	335
6.8.3 以 π 受体和 π 给体为基础的自组装	337
6.8.4 配位键作为辅助键合成索烃	341
6.8.5 索烃及索合物的性质	343
6.9 螺旋形分子	346
6.9.1 螺旋形分子及其配体的结构特征	346
6.9.2 合成原理	349
6.9.3 金属螺旋配合物	350
6.9.4 自识别和协同效应	354
6.9.5 氢键螺旋	357
6.10 分子结	359
参考文献	362
第7章 超分子器件	365
7.1 概述	365
7.1.1 超分子器件的定义	365
7.1.2 超分子器件研究涉及的范围	366
7.2 光化学基本原理	367
7.2.1 光的吸收和发射	367
7.2.2 光谱的敏化	368
7.3 配合物的光化学	369
7.3.1 配合物的光激发性质	369
7.3.2 以多吡啶为基础的配合物	370
7.3.3 含多吡啶的光电器件的组装	373
7.4 非共价联结的光活性体系	375
7.4.1 弱配位键联结的组分	376
7.4.2 氢键联结的组分	376
7.4.3 疏水和 π 堆积作用的组分	378
7.5 光能的转换	379
7.5.1 镧系离子的发光	379
7.5.2 天线效应	380

7.5.3 典型的配体及其配合物	381
7.5.4 双金属的调控作用	386
7.6 树枝形聚合物	390
7.6.1 合成及物理性质	390
7.6.2 树枝形聚合物的主-客体性质	394
7.6.3 树枝形聚合物的天线效应和能量转移	397
7.7 电子转移和能量转移器件	400
7.7.1 分子插头和插口	400
7.7.2 扩展分子电缆	402
7.8 分子传感器	403
7.8.1 一般介绍	403
7.8.2 阳离子传感器	405
7.8.3 阴离子传感器	411
7.8.4 电化学传感器	417
7.9 分子开关	419
7.9.1 异构化和变构开关	419
7.9.2 以过渡金属为基础的开关	421
7.9.3 光电信息处理体系	424
7.9.4 三极开关	426
7.10 分子机器	428
7.10.1 简介	428
7.10.2 以连锁分子为基础的分	428
子机器	
7.10.3 含过渡金属的连锁分子	436
7.10.4 以过渡金属配合物为基础的分	441
子机器	
7.11 分子导线	445
7.11.1 共轭碳氢分子导线	445
7.11.2 金属分子导线	447
7.11.3 线形共轭卟啉阵列的导线	448
7.11.4 由环糊精构筑的分子导线	449
7.11.5 DNA 分子导线	450
7.12 逻辑门	451
7.12.1 单一逻辑门	451
7.12.2 AND 逻辑门	452
7.12.3 OR 逻辑门	452
7.12.4 XOR 逻辑门	454

参考文献	456
第 8 章 若干研究方法	460
8.1 有关键合常数的基本概念	460
8.1.1 键合常数的表示方法	460
8.1.2 计算键合常数的一般方法	462
8.2 量热滴定研究法	463
8.2.1 滴定量热计及滴定曲线	464
8.2.2 滴定过程中产生热量的计算	465
8.2.3 焓变 ΔH 和键合常数 K 的计算	467
8.2.4 方法的优缺点及应用范围	468
8.3 吸收光谱法	470
8.3.1 化学计量数的测定	470
8.3.2 键合常数测定	474
8.3.3 光谱法研究酸碱平衡	480
8.4 荧光光谱	481
8.4.1 激发光谱和荧光发射光谱	481
8.4.2 荧光参数与结构	482
8.4.3 Stern-Volmer 方程和猝灭机制	486
8.4.4 荧光法测定键合常数	488
8.5 核磁共振谱	490
8.5.1 与超分子有关的基本概念	490
8.5.2 客体交换动力学	493
8.5.3 键合常数测定	495
8.6 pH 电位法和电导法	500
8.6.1 pH 电位法原理和方法	500
8.6.2 用 pH 电位法测定质子化常数	501
8.6.3 用 pH 电位法测定键合常数	502
8.6.4 电导法测键合常数	510
8.7 循环伏安法、极谱法和薄层光谱电化学法	512
8.7.1 循环伏安图	512
8.7.2 循环伏安法的重要参数及其应用	514
8.7.3 循环伏安法测定键合平衡常数	516
8.7.4 极谱法	520
8.7.5 薄层光谱电化学法	521
8.8 快速动力学——脉冲辐解法	523

8.8.1 简介	523
8.8.2 仪器装置	523
8.8.3 实验技术	524
8.8.4 方法举例	525
参考文献	529
索引	532

第 1 章 绪 论

提要 本章介绍大环化学的发展渊源、基本概念、学科交叉及发展。

1.1 大环化学的诞生和发展^[1, 2]

大环是一种多齿配体，配位原子位于环的骨架上，大环的配位原子可以是 O、N、S、Se、P、As，如 1.1 是配位原子为 S 和 As 的大环。大环可以是二维的，也可以是三维的，它既可以人工合成，也存在于生物体中，如血红蛋白和叶绿素的卟啉环 1.2，维生素 B₁₂ 的咕啉环 1.3 以及作为离子载体的抗菌素 1.4 以及它们的类似物 1.5 等。

