

北京大学化学科学译丛-7

超分子化学

——概念和展望

[法] Jean-Marie Lehn 著

沈兴海等 译

叶宪曾 审校

北京大学出版社
北 京

著作权合同登记 图字:01-2001-2162

图书在版编目(CIP)数据

超分子化学:概念和展望/(法)莱恩(Lehn, J.-M.)著;沈兴海等译 —北京:北京大学出版社,2002.7

ISBN 7-301-05471-8

I 超... II. ①莱... ②沈... 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 (2002) 第 014229 号

书 名: 超分子化学

著作责任者: [法]Jean-Marie Lehn 著, 沈兴海等译, 叶宪曾审校

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-05471-8/O·0536

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电 话: 出版部 62754962 发行部 62754140 编辑部 62752021

电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排 版 者: 兴盛达打字服务社 62549189

印 刷 者: 中国科学院印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

850 毫米×1168 毫米 32 开本 11.5 印张 300 千字

2002 年 7 月第 1 版 2002 年 7 月第 1 次印刷

定 价: 20.00 元

Jean-Marie Lehn

Supramolecular Chemistry

Concepts and Perspectives

A Personal Account

Built upon the

George Fisher Baker Lectures
in Chemistry
at Cornell University

Lezioni Lincee
Accademia Nazionale
dei Lincei
Roma



Weinheim • New York
Basel • Cambridge • Tokyo

本书中文版由 VCH Verlagsgesellschaft mbH 授予北京大学出版社出版

Originally published in English under the title: "Supramolecular Chemistry—Concepts and Perspectives" by Jean-Marie Lehn

© VCH Verlagsgesellschaft mbH D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland), 1995

Distribution.

VCH, Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim (Bundesrepublik Deutschland)

Schweiz: VCH, Postfach, CH-4020 Basel (Schweiz)

United Kingdom und Irland: VCH (UK)Ltd , 8 Wellington Court, Cambridge CB1 1HZ (England)

USA and Canada: VCH, 220 East 23rd Street, New York, NY 10010-4606 (USA)

Japan: VCH, Eikow Building, 10-9 Hongo 1-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)

ISBN 3-527-29311-6 (Softcover)

ISBN 3-527-29312-4(Hardcover)

内 容 提 要

本书是诺贝尔化学奖得主、“超分子化学之父”Jean-Marie Lehn 教授的力作。超分子化学是“分子之外”的化学,与生命科学、材料科学等密切相关,被公认为是 21 世纪化学发展的重要方向。本书不是对超分子化学领域的全面综述,而主要是对超分子化学的基本概念作详尽的解释和说明,将五彩缤纷的超分子世界呈现给读者,同时也对作者首先提出的分子信息论、分子智能化这些具有划时代意义的重要概念进行了阐述。读者阅读此书后,可清楚地看到超分子化学的发展线索,并能了解到 Lehn 教授如何从零碎和模糊的概念和思想中发展出概念明确、结构严谨的一门学科。

本书文字精炼,富于启发性,堪称超分子化学的经典。可供化学各学科及物理、材料科学、生命科学等相关领域的学生和专业人员阅读。

译 序

在1999至2000年间,译者有幸受到本书原作者 Jean-Marie Lehn 教授的邀请,在其实验室作访问教授。在此期间,译者与 Lehn 教授及实验室工作人员进行了广泛的学术交流,也亲眼目睹了 Lehn 教授废寝忘食的工作热情和追求科学、追求真理的崇高境界。在这个超分子化学的发祥地,在与这位科学巨人相处的日子里,译者的心灵受到了极大的震撼。在我结束访问工作即将回国的时候,Lehn 教授建议我将这本书翻译成中文。我欣喜若狂,也感到十分荣幸,因为在这之前我早就有翻译此书的想法了。但同时我也有些顾虑。这毕竟是一本由诺贝尔奖获得者,一位享誉全球的大师撰写的力作啊。Lehn 教授一直在关注此书的翻译出版,几个月前访问北京大学时还专门与我讨论了进展情况。这一切都使我感到鼓舞。

我要衷心感谢本书的责任编辑、北京大学出版社的赵学范老师。正是在她的帮助下,这本书的翻译出版最终成为现实。我还要感谢叶宪曾教授在百忙之中为本书审校,感谢高宏成教授不断的鼓励和指导。

本书的中文版序言、原序及第1、3、10章由沈兴海翻译完成;第4~5章由徐同宽完成;第6~7章由姜健准完成;张春芬和李勇分别完成了第8章前半部分(8.1~8.3)和后半部分(8.4~8.5);第9章前半部分(9.1~9.4.3)和后半部分(9.4.4~9.9)分别由陈庆德和李聪敏完成;第11~13章由罗军建完成;附录由罗军建和李健完成;第2章为集体完成。

本书不是对超分子化学领域的全面综述,而主要是对超分子化学的基本概念进行阐述,并对超分子化学的发展趋势作了展望。内

容主要取材于 Lehn 教授自己课题组 1995 年以前的工作。仔细阅读本书后,可以看到超分子化学创立和发展的线索,并对超分子化学领域的认识建立起一个总的框架。希望本书的翻译出版能有益于我国超分子化学的发展,也希望能有更多的青年学者加入到这个引人入胜的领域中来。需要指出的是,Lehn 教授课题组的工作近年来又取得了重要进展。如在组合化学与超分子化学的结合以及分子信息等方面,Lehn 教授提出了一些独到的思想。遵照 Lehn 教授的意愿,我们将反映 Lehn 实验室近期工作的 3 篇综述编排成本书的第 11~13 章。尽管它们在版式等方面与前 10 章不完全一致,然而却使中国读者得以尽早拜读 Lehn 教授的新作。译者在提请读者注意的同时,也再次感谢 Lehn 教授对中国读者的厚爱。

最后要说明的是,本书涉及到大量的新概念。对某些概念的理解,我和我的研究生们可能把握得不太准确,甚至出现错误。恳切地希望读者,尤其是我国超分子化学领域的前辈们能不吝赐教,谢谢!

沈兴海

2002 年 1 月于燕园

中文版序言

我所撰写的《超分子化学》一书已被译成中文出版,将很快与中国的学生、研究人员和教授们见面,为此我感到十分的高兴。中国在超分子化学这一研究领域已付出了极大的努力,且正在做出重要贡献。在我 2001 年 10 月访华期间,分布于全中国的很多的实验室,他们强盛的活力和出色的工作给我留下了极为深刻的印象。在我进行演讲的几所大学里,我对学生们的聪明、热情和投入同样印象颇深。我从中看到了中国研究人员在最高层次上参与超分子科学发展的希望。我尤为高兴的是,这本书的中文版中增加了 3 篇近期的综述性文章,从而使原书的内容得到了重要补充和更新。我热烈地感谢沈兴海教授和他的研究生们应诺负责翻译本书,也感谢北京大学出版社,尤其是责任编辑赵学范女士的大力协助。我希望本书能鼓舞中国化学家,并激发他们的创造性,这对科学是大有裨益的。

Jean-Marie Lehn

法兰西学院教授

2002 年 2 月于斯特拉斯堡

插图致谢

以下作者制作的插图均已先期发表^①。

- Fig. 5 *Pure Appl. Chem.* 1980, 52, 2441.
Fig. 8 *Pure Appl. Chem.* 1979, 12, 1305.
Fig. 9 *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 1819.
Fig. 19 *Supramolecular Photochemistry* (Ed.: V. Balzani), Reidel, Dordrecht, 1987, p. 1
Fig. 22 *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 1991, 1179
Fig. 34 *Helv Chim Acta* 1991, 74, 1843.
Fig. 37 *J. Chem Soc Perkin Trans 2* 1992, 461.
Fig. 41 *Proc. Natl Acad Sci. USA* 1993, 90, 163.
Fig. 43 *Makromol Chem., Macromol Symp.* 1993, 69, 1
Fig. 44 *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1993, 69, 1.
Fig. 45 *J. Chem. Soc., Chem Commun* 1990, 479.
Fig. 46 *J. Chem Soc., Chem Commun.* 1990, 479.
Fig. 47 *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1992, 461.
Fig. 48 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1993, 90, 5394.
Fig. 49 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1993, 90, 5394.

①原文版图号与中文版图号对照关系(见下表):

原文版图号	5	8	9	19	22	34	37	41	43	44	45	46	47	48	49															
中文版图号	4	1	5	3	5	4	8	4	8	7	9	1	9	4	9	8	9	10	9	11	9	12	9	13	9	14	9	15	9	16

原 序

本书旨在描述过去 25 年中发展起来的超分子化学领域的概念、发展方向和前景。全书以我们自己实验室完成的工作为主线,作为补充,也选择性地采用了其他不同课题组的研究结果。本书采用综合的观点并辅以具体的说明描绘了一幅宽广的图像,而并不进行全面的综述。由于超分子化学跨多学科和凝聚力强的特点的吸引,全世界数量可观(且还在不断增加)的相关实验室参与了该领域精彩纷呈的广泛的研究。这从近年来该领域出现的出版物、综述、专题研究报告、讲座、研讨班、课堂教学和讨论会的数量中可见一斑。因此,要对所有这些研究进行评论和全面综述是不可能做到的。

本书中超分子识别、催化及基于分子和超分子器件(第 8 章)和自发过程(第 9 章)的输运过程(第 2~6 章)的研究已得到了相当的延伸。这样做是为了强调最新发展的主题,尽管在较早的一些领域中的工作要多得多,正如在很多文献实例中所描述的那样。第 1~7 章的要点承袭了以前的综述。第 8~9 章将不同方向上的方法汇集在一起。第 10 章则把基本概念放到一个更广阔的前景中,由此使打开的“乐谱”得以终止。

如果能成功地实现作者的意图,即通过组织化的、信息化的功能性超分子建筑的设计和研究所提供的交汇点,来鼓励、激发并挑战不仅是化学界、还有物理和生物界从事基础和应用研究的科学家们的创造性想像力,本书的目的也就达到了。在 Emil Fischer 于 1894 年提出的著名的锁和钥匙图像一百周年的时候,超分子化学为挑战“智能化的”化学提供了肥沃土壤,这似乎是最恰当不过了。

将 1978 年在 Cornell 大学举办的 Baker 讲座,1992 年在 Lincei

国立研究院和 Rome 大学举办的学术讲座记录下来,现在是满足此要求的一个时机,尽管迟了些。时间跨度已很大,但正因为如此,超分子化学领域的基础更坚实、主体更强悍、范围更广阔,这显然是有益的。对我与上述院校的同事相处的日子里,他们所给予的热情款待和耐心,我表示感谢!

我想表达对很多很多的研究小组的感激之情,多年来我与他们进行了友好的合作并乐在其中。我也深深地感谢全世界所有使超分子化学发展到现在这样而作出贡献的人们和所有使超分子化学在将来继续保持活跃并不断壮大的人们。

我感谢 Louis Pasteur 大学、法兰西学院、国家科学研究中心以及欧共体科研项目为我们的工作所提供的学术环境和经济资助。

我也要感谢 Bernard Dietrich 博士在阅读书稿和查对参考文献及说明时独具慧眼,感谢 Doris Biltz 熟练和高效率的文字输入和 Thierry Bataille, Serge Wechsler 和 Robert Weidmann 的绘图工作。

最后,理所当然地要将最高荣誉给 200 位左右来自许多国家的我的合作者们。在过去的岁月里,他们以自己的奉献精神娴熟地开展工作,同时也营造了令人鼓舞的国际多元文化氛围。对一个科学家来说,这是他科学生涯中最具吸引力之处。

Jean-Marie Lehn

法兰西学院教授

1995 年 4 月于斯特拉斯堡

目 录

1. 从分子化学到超分子化学	(1)
2. 分子识别	(12)
2.1 识别, 信息, 互补	(12)
2.2 分子受体——设计原理	(14)
2.3 球形识别——金属阳离子穴状配合物	(18)
2.4 大三环穴醚配合物的四面体识别	(27)
2.5 铵离子和有关底物的识别	(29)
2.6 中性分子的结合和识别	(32)
3. 阴离子配位化学和阴离子底物的识别	(34)
4. 共受体分子和多重识别	(39)
4.1 二核和多核金属离子穴状配合物	(41)
4.2 双位点共受体对分子长度的线性识别	(43)
4.3 多位点共受体——环芳受体, 两亲受体, 大分子笼	(46)
4.4 金属受体的多重识别	(53)
4.5 超分子动力学	(54)
5. 超分子的反应性能和催化作用	(58)
5.1 活性的大环阳离子受体分子的催化	(60)
5.2 活性阴离子受体分子的催化作用	(62)
5.3 环芳类受体的催化	(64)
5.4 超分子金属催化	(64)
5.5 共催化: 合成反应的催化	(65)
5.6 生物分子和非生物催化	(69)

6 传输过程与载体设计	(71)
6.1 载体调节传输	(72)
6.2 阳离子传输过程——阳离子载体	(73)
6.3 阴离子传输过程——阴离子载体	(75)
6.4 耦合传输过程	(77)
6.4.1 氧化还原梯度下的电子耦合传输	(77)
6.4.2 pH 梯度下的质子耦合传输	(79)
6.4.3 光耦合传输过程	(80)
6.5 跨膜通道传输	(82)
7 从超分子到超分子有序体	(84)
7.1 非均相的分子识别, 超分子固体材料	(84)
7.2 从内受体到外受体——表面分子识别	(86)
7.3 分子和超分子成型	(88)
7.4 超分子异相催化	(89)
8 分子和超分子器件	(91)
8.1 分子识别、信息和信号及信息化学	(92)
8.2 超分子光化学, 分子和超分子光器件	(93)
8.2.1 光转化和能量转移器件	(94)
8.2.2 对光敏感的分子受体	(98)
8.2.3 光活性器件中的光诱导电子迁移	(100)
8.2.4 超分子物种的光诱导反应	(102)
8.2.5 超分子物种的非线性光学特征	(103)
8.2.6 光化学空穴氧化中的超分子效应	(106)
8.3 分子和超分子电子器件	(107)
8.3.1 超分子电化学	(108)
8.3.2 电子导电器件和分子导线	(109)
8.3.3 极化的分子导线, 检波器件	(114)
8.3.4 修饰的和可开关的分子导线	(115)

8.3.5	分子磁器件	(115)
8.4	分子和超分子离子器件	(117)
8.4.1	管状中间相	(119)
8.4.2	离子响应单分子层	(120)
8.4.3	“束”形分子和分子通道的“管束”通道	(120)
8.4.4	分子质子学	(124)
8.4.5	离子和分子传感器	(127)
8.5	转换器件和信号,信息化学	(128)
8.5.1	转换器件:信号和信息	(128)
8.5.2	光转换器件	(132)
8.5.3	电转换器件	(136)
8.5.4	离子和分子过程的转变	(138)
8.5.5	机械转换过程	(141)
9.	自发过程——程序化的超分子体系	(144)
9.1	自组装和自组织	(144)
9.2	程序化的超分子体系	(149)
9.3	无机结构的自组装	(150)
9.3.1	双链螺旋和三链螺旋金属复合物的自组装: 螺旋复合物	(152)
9.3.2	多组分的自组装	(161)
9.3.3	金属离子的超分子阵列:书架结构、梯子 结构和栅栏结构	(166)
9.4	有机超分子结构的自组装	(168)
9.4.1	通过氢键自组装 Janus 分子	(169)
9.4.2	分子识别引导的组织化相的组装	(173)
9.4.3	超分子聚合物化学	(181)
9.4.4	有序固态结构中的分子识别引导自组装	(182)
9.4.5	物理化学的研究方法	(188)

9.5	自我识别:智能化体系范例	(189)
9.6	超分子的合成,辅助作用及复制	(194)
9.6.1	超分子合成	(194)
9.6.2	超分子的辅助合成	(195)
9.6.3	复制,自我复制	(197)
9.7	超分子的手性和自组装	(200)
9.8	超分子材料——纳米化学	(203)
9.9	化学离子学	(205)
10	展望	(208)
10.1	从结构到信息——化学智能化的挑战	(208)
10.2	通向复杂化的步骤	(210)
10.3	化学和生物,创造和艺术	(213)
11	动态组合化学和虚拟组合库	(217)
11.1	前言	(217)
11.2	讨论	(218)
11.2.1	成分和过程	(221)
11.2.2	互补形态形成——铸造和成型	(224)
11.2.3	动态组合方法的实施	(226)
11.2.4	动态组合材料	(229)
11.3	结 论	(232)
	参考文献	(233)
12	程序化化学体系——分子信息的多重子程序 和多重处理/表达	(236)
12.1	前言	(236)
12.2	程序化化学体系	(237)
12.3	从相同配体绳股产生两种不同的螺旋物	(238)
12.4	从相同配体绳股产生两种不同的金属大环	(240)
12.5	从相同分子绳股产生两种不同的氢键有序体	(242)

12.6 推测—蕴涵—展望	(243)
参考文献	(246)
13. 超分子化学/科学 ——一些推测和展望	(249)
13.1 前言	(249)
13.2 从凝聚态物质到组织化物质:信息范例	(250)
13.3 动态化学——超分子材料:可编程的, 动态的,组合的材料	(255)
13.3.1 动态化学	(255)
13.3.2 超分子材料,动态材料	(256)
13.3.3 超分子聚合物化学	(257)
13.3.4 纳米化学和纳米材料	(258)
13.3.5 动态器件	(259)
13.4 面向适应化学	(260)
13.5 结论:信息物质科学	(261)
参考文献	(262)
附录	(264)
A. 专论,编辑的书目,专刊	(265)
B. 参考文献	(267)
C. 参考文献中的注释	(319)
D. 汉-英专业词汇对照表	(324)
E. 英-汉专业词汇对照表	(337)

1

从分子化学到超分子化学

在宇宙大爆炸之初,物理占主导地位。当温度较为温和时,化学随之产生。基本粒子形成原子,这些原子组合成越来越复杂的分子,分子接着缔合成聚集体和膜——由此确定了产生生命的原始细胞。

化学是关于物质及其变化的一门科学,而生命是其最高的表现形式。它提供了具有特定性质的结构,并发展了结构合成的方法。化学为我们理解物质现象,并有能力驾驭、改变、控制这些现象,进而发现它们新的表现形式起到了最原初的作用。

化学也是一门关于转化的科学,是信息中心,是简单和复杂、物理定理和生命规律、基础和应用之间的交汇点。因此,如果可以从学科交叉性来定义化学的话,同样也可以从其研究的客体和方法来定义它。

就方法而言,化学是关于(物质)相互作用、变化和模拟的科学。而就其研究客体——分子和材料而言,化学体现出了它的创造力。化学合成具有产生带有新性质的新分子、新材料的威力。之所以说其新,是因为它们在通过原子排列的重组生成各式各样的新组合、新结构,而被创造出来之前是不存在的^[1 1]。

自从1828年Friedrich Wöhler^[1 2]合成出尿素分子150年以来,分子化学已发展了一系列高度复杂、有效的方法来构筑具有前所未有的复杂性的分子结构,而这是在准确无误的被控条件下,通过打破或形成原子间共价键得以实现的。

有机合成以压倒一切的姿态迅速发展,产生了一系列辉煌的成