

# 高中化学新教材中超分子、分子识别和自组装的解读和拓展

卓峻峭<sup>1\*</sup> 傅永平<sup>2</sup> 王昀之<sup>1</sup> 杨鑫<sup>1</sup>

(1. 重庆市南开中学校 重庆 400030; 2. 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

**摘要** 超分子是两种或两种以上分子通过非共价键作用形成的分子聚集体,是化学前沿研究的重要内容。2020年,超分子、分子识别和自组装等内容首次走进中学化学教材。解读了新教材中超分子、分子识别和自组装相关内容,并进行了拓展和延伸,为教师深度备课和学生深度学习提供资源,以达到培养学生学习兴趣和学科核心素养的目的。

**关键词** 超分子 新教材 分子识别 自组装

**DOI:** 10.13884/j.1003-3807hxjy.2021100072

教育部颁布的《普通高中化学课程标准(2017年版)》提到对“超分子”的要求:“了解人类探索物质结构的过程,认同‘物质结构的探索是无止境的’观点,了解从原子、分子、超分子等不同尺度认识物质结构的意义”,并要求学生“能举例说明物质在原子、分子、超分子、聚集态等不同尺度上的结构特点对物质性质的影响,能举例说明结构研究对于发现、制备新物质的作用”<sup>[1]</sup>。随后,人民教育出版社于2020年出版的教材《物质结构与性质》(后文中简称“新教材”)中第三章“晶体结构与性质”第四节标题为“配合物和超分子”,其中阐述了超分子的定义,介绍了“杯芳烃+C<sub>60</sub>”和“冠醚+碱金属离子”2种类型的超分子,并指出了超分子的2个重要特征:分子识别和自组装<sup>[2]98-100</sup>。以上是在我国中学化学课程标准和教材中首次介绍超分子、分子识别和自组装。

为了帮助教师们更好地理解超分子的内涵,加深对超分子的认识,做好超分子教学,本文从“超分子化学的诞生”“超分子相关概念的内涵”“几类重要的超分子”和“超分子的应用和发展”等方面对超分子进行全面介绍,作为师生学习和理解超分子的补充素材,以期充分发挥超分子的教学价值和意义,开拓学生科学视野,培养学生学习兴趣,同时进一步落实“微观探析”的化学学科核心素养和强化“结构决定性质”的化学学科核心思想。

## 1 超分子化学的诞生

现代超分子化学的研究是从20世纪六七十年代开始的。数十年后,1987年的诺贝尔化学奖颁发给了创造性地提出超分子化学概念的Jean-Marie

Lehn、发现冠醚的Charles J. Pedersen和提出主客体化学的Donald James Cram<sup>[3]</sup>。超分子化学的诞生在化学发展史上具有里程碑意义,是化学发展的必然:化学早期研究的对象常为天然存在的混合物,随着实验方法,特别是分离提纯技术的进步使研究对象逐渐演变为纯净物,具体到保持物质化学性质的最小微粒——分子,然而这种研究过程往往没有考虑分子间的非共价键的相互作用对物质结构和性质的影响;超分子化学还原了分子所处的真实环境,使化学研究更加接近真实的情况。超分子化学的研究表明,很多情况下体现物质性质和功能的最小基本单位是超分子而不是分子,物质的一些特定功能往往产生于超分子组装体之中,这些新的观点给人们研究微观世界带来了质的飞跃和升华。徐光宪认为,21世纪的化学是研究泛分子的科学,是研究分子层次以及以超分子为代表的分子以上层次的化学物质的组成、结构、性质和变化及其内在联系和外界变化条件的科学<sup>[4]</sup>。

## 2 超分子相关概念的内涵

新教材对超分子的定义是:“超分子是由两种或两种以上的分子通过相互作用形成的分子聚集体”<sup>[2]</sup>。要理解超分子的定义,需要把握3个概念:(1)超分子定义中的分子是广义的,可以是分子,也可以是离子;(2)分子间相互作用,尚无统一的标准,有人概括为非共价键,有人限定为分子间作用力;(3)形成分子聚集体,2个分子将形成有限的聚集体,足够多分子则会形成无限的聚集体。

北京大学本科生教材《中级无机化学》中对超分子的定义是:“超分子通常是指两种或两种以上

\* 通信联系人, E-mail: qq891103@126.com

的物种依靠分子间作用力结合在一起,组成复杂的、有明确微观结构和宏观结构、比分子更高层次的聚集体”<sup>[5]</sup>,这里强调了超分子明确的微观结构和宏观性质,同时强调了超分子的形成过程“由分子间的识别和组装,形成超分子的结构物质”。北京大学周公度认为:由分子到超分子和分子间相互作用的关系,正如由原子到分子和共价键的关系一样<sup>[6]</sup>。这样的描述阐明了“原子→分子→超分子”的结构层次关系和“共价键→分子间相互作用”的相互作用层次关系。

下面从“组成超分子的分子”“超分子内分子间的相互作用”和“分子识别和自组装”等3个方面对超分子的内涵进行详细介绍。

## 2.1 组成超分子的分子

根据超分子中组分分子的结构地位差别,可以将超分子分为2种类型。

第1种类型是组分分子有明显的结构地位差异,如在冠醚-金属离子组成的超分子中,冠醚是超分子结构的主体,金属离子嵌入冠醚空穴,前者是主,后者是客,这种结构也被称为主客结构(也有文献称为“主宾结构”)。在主客结构中主体分子通常具有环状或桶装结构,如冠醚、环糊精、杯芳烃、葫芦脲等;客体分子往往是具有发散键合位点的阴、阳离子,如 $K^+$ ,  $NO_3^-$ 等,或是有特殊结构的分子,如富勒烯、金刚烷等。

第2种类型是组分分子无明显结构地位差异,如DNA双螺旋结构中的单螺旋链,2根地位相同的单螺旋链通过氢键形成双螺旋结构,再如形成索烃的2个大环分子等。组成这类超分子的分子通常具有相似的特殊结构,或是能够形成氢键,或是有特殊拓扑结构等,一般的简单的分子或离子较难通过这种方式形成此类超分子。

## 2.2 超分子内分子间的相互作用

超分子内分子间的非共价键相互作用通常包括库仑力、范德华力、氢键、疏水作用力、 $\pi-\pi$ 堆积作用力等<sup>[5-6]</sup>。这类相互作用通常较弱,约为2~20 kJ/mol,比经典的共价作用小1~2个数量级。尽管如此,由于超分子体系中分子结构特殊,多位点、多方向的非共价键相互作用往往呈现出加和性与协同性,使得分子间的结合力往往不亚于化学键,最终形成较为稳定的高级有序分子组装体。

分子间非共价键的相互作用是普遍存在的,通常条件下往往只影响物质的聚集状态等。如分子间范德华力大小的不同导致卤素单质呈现不同的聚集

状态(如气、液、固三态),而超分子中非共价键的相互作用则会产生一些特殊的结构和功能。

## 2.3 分子识别和自组装

分子间的识别和组装是形成超分子的基础,也是超分子的重要特征。以分子识别为基础、分子自组装为手段、组装体功能为目标,构建了超分子科学研究体系。

### 2.3.1 分子识别

分子识别是指主体分子对客体分子的选择过程,是组装及组装体功能的基础。人和动物对各种气味的感知过程就是最常见的分子识别之一,在生理过程中 $Na^+$ 和 $K^+$ 等离子可以选择性地穿过细胞膜也是分子识别的结果。分子识别对象的范围很广,可以是阳离子、阴离子和中性分子,也可以是有机、无机和生物微粒。

分子识别的原理是主体分子与客体分子之间因为尺寸、电荷、氢键配对、疏水作用等因素而产生强弱不同的相互作用,对客体分子进行选择,从而达到识别的目的。经典的例子是冠醚与金属离子形成超分子时,随着环尺寸的增大,最佳的金属离子半径也在增大:12-冠-4与 $Li^+$ ,15-冠-5与 $Na^+$ ,18-冠-6与 $K^+$ 等(表1)。

表1 部分冠醚空腔直径与其适合的碱金属离子直径对比

Table 1 The diameter of some crown ether cavities compared with the diameter of suitable alkali metal ions

冠醚	冠醚空腔直径/nm	适合的离子(直径/nm)
12-冠-4	0.12~0.15	$Li^+$ (0.152)
15-冠-5	0.17~0.22	$Na^+$ (0.204)
18-冠-6	0.26~0.32	$K^+$ (0.276)

### 2.3.2 自组装

自组装是指结构相对较简单或较小的分子从无序状态出发,在没有外界干预的条件下,通过相互作用自行聚集、组织成规则结构的现象,是形成超分子结构的重要方式。比如新教材介绍的水与甲烷在特定条件自组装形成各种结构的天然气水合物(图1)<sup>[2]380</sup>,又称可燃冰,在海底和冰川底部储量巨大,是一种潜在的能源;再如在冠醚环中嵌入合适的金属离子形成超分子,这些都是常见的通过自组装得到的经典结构。

超分子体系的自组装过程往往还具有内部调整能力以便进行错误校正,比如在DNA复制过程中对错配碱基进行识别并剔除,这是通常纯粹的共价体系无法实现的,因为共价作用通常较强,一旦形成就难修正。

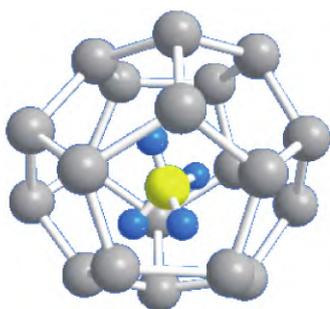


Fig 1 Methane hydrate structure (Hydrogen atoms in the water are not shown)

图 1 一种天然气水合物的结构 ( $\text{H}_2\text{O}$  中的 H 原子未显示)

### 2.3.3 分子识别和自组装的关系

分子识别和自组装的关系是：分子之间先进行识别，识别后如果发现是“正确”的分子，则进行自组装形成超分子；反之则无法进行自组装。即分子识别是自组装的前提，而自组装是分子识别的结果。

## 3 几类重要的超分子

新教材中介绍了“杯芳烃 +  $\text{C}_{60}$ ”和“冠醚 + 碱金属离子”2 种类型的超分子，都是“大环状分子 + 小分子”的主客体系超分子。除杯芳烃和冠醚外，经典的大环状结构还包括环糊精、葫芦脲等结构；客体分子范围更加广泛，从阴阳离子到中性分子，从无机微粒到有机、生物分子，都可与这些环状结构发生相互作用，形成丰富多彩的超分子。现从形成超分子的分子间相互作用进行分类，选择其中具有代表性的超分子进行介绍。需要注意的是，一些复杂的超分子中往往涉及到多种不同的相互作用，如 DNA 中包括氢键、疏水作用、 $\pi-\pi$  堆积作用和静电作用等，是多种非共价键共同作用形成的复杂超分子结构，其中碱基配对形成氢键极具代表性，故将其分类到“通过氢键形成的超分子”。其他超分子的分类亦有相似的情况，本文按照其中主要的或具有代表性的相互作用归类。

### 3.1 通过静电作用形成的超分子

静电作用是化学微粒之间最广泛存在的相互作用之一。冠醚是由多个 -氧-亚乙基- ( $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) 结构单元形成的大环多醚，常见的冠醚有 18-冠-6 (图 2)、15-冠-5、12-冠-4 等<sup>[7]321</sup>。以 18-冠-6 为例，冠醚的命名规则是：“18”表示冠醚成环原子数，“冠”是描述冠醚分子结构如同皇冠，“6”表示冠醚环上的氧原子数。冠醚中的氧原子带负电，可与金属离子产生静电相互作用，从而组装形成超分子 (图 3)。

冠醚的分子结构特点是既有亲水的氧原子，又

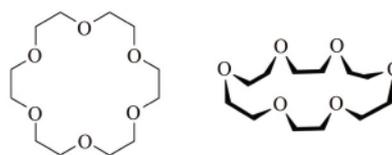


Fig 2 18-crown-6 and the corresponding crown structure

图 2 18-冠-6 结构与其对应的皇冠结构

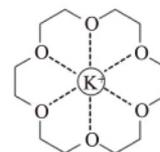


Fig 3 Supramolecule structure formed by 18-crown-6 and  $\text{K}^+$

图 3 18-冠-6 与  $\text{K}^+$  形成的超分子结构

有亲油的亚乙基，因此冠醚的极性可以在亲油和亲水之间进行翻转 (图 4)，这是冠醚具有普遍可溶性的原因。基于此，冠醚成为有机合成中重要的相转移催化剂，可以加速水相-油相反应的速率<sup>[7]327-330</sup>。

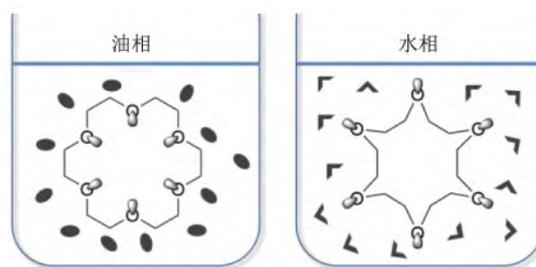


Fig 4 18-crown-6 presents different structures in the oil and water phases

图 4 18-冠-6 在油相和水相中呈现不同的结构

### 3.2 通过氢键形成的超分子

氢键是超分子中最重要的分子间作用之一，其作用较强，涉及范围很广，是生命科学和材料科学研究的重要内容。通过氢键形成的超分子种类繁多，通常结构特殊，功能性强。

#### 3.2.1 DNA 和蛋白质

DNA 是自然界中最常见、最典型的超分子之一：DNA 的双螺旋结构由 2 个聚合缠绕链通过互补碱基对之间的氢键结合在一起 (图 5)。腺嘌呤 (A)-胸腺嘧啶 (T) 碱基对间形成 2 组氢键，鸟嘌呤 (G)-胞嘧啶 (C) 碱基对间形成 3 组氢键<sup>[8]120-121</sup>。这些氢键的取向和距离能使碱基间相互匹配，产生相当强的相互作用，使之具有几何上的固定能力。

由此可见，正是由于嘌呤碱基和嘧啶碱基之间的相互识别、相互配对，2 条单链按照一定方式组装成双螺旋的超分子结构，这是分子识别在生物体系中最精髓的实例之一，氢键在碱基的识别中起到

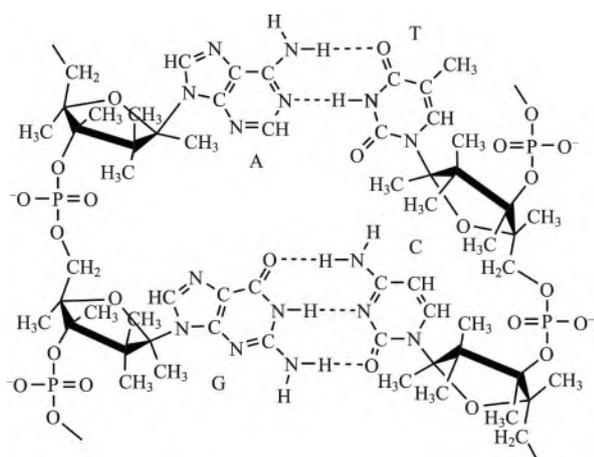


Fig 5 Base pairing in the DNA double helix structure

图5 DNA双螺旋结构中的碱基配对情况

关键作用。此外，DNA链骨架上带负电的磷酸基和 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等金属阳离子间存在静电相互作用，也在一定程度上稳定了DNA的结构。

蛋白质中，多个特定的三级结构通过非共价键排列组装，形成蛋白质的四级结构<sup>[8]111</sup>，因此蛋白质通常都是超分子。由于蛋白质中三级结构体积较大，彼此之间往往能在多个位点发生非共价键的相互作用，这些相互作用的加和和协同使得蛋白质的四级结构相对稳定，保证了正常的生理功能。

### 3.2.2 三聚氰胺和三聚氰酸形成的超分子

三聚氰胺和三聚氰酸都是具有 $C_3$ 轴的平面分子：每个三聚氰胺中有6个氨基氢原子作为氢键的给体，环上3个氮原子作为氢键的受体；每个三聚氰酸中有3个亚氨基氢原子作为氢键的给体，有3个羰基氧原子作为氢键的受体（每个氧原子可与2个氢原子形成氢键）。最终2种分子完美的通过氢键形成二维超分子（图6）<sup>[9]</sup>，其中相邻的三聚氰胺和三聚氰酸之间形成3个氢键，这种二维超分子

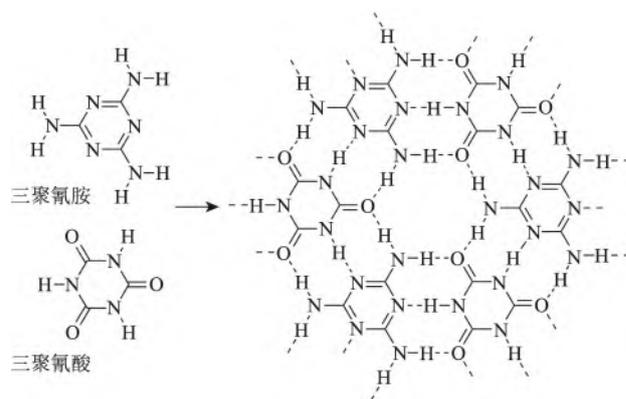


Fig 6 Melamine and cyanuric acid self-assemble to form supramolecule

图6 三聚氰胺和三聚氰酸通过自组装形成超分子

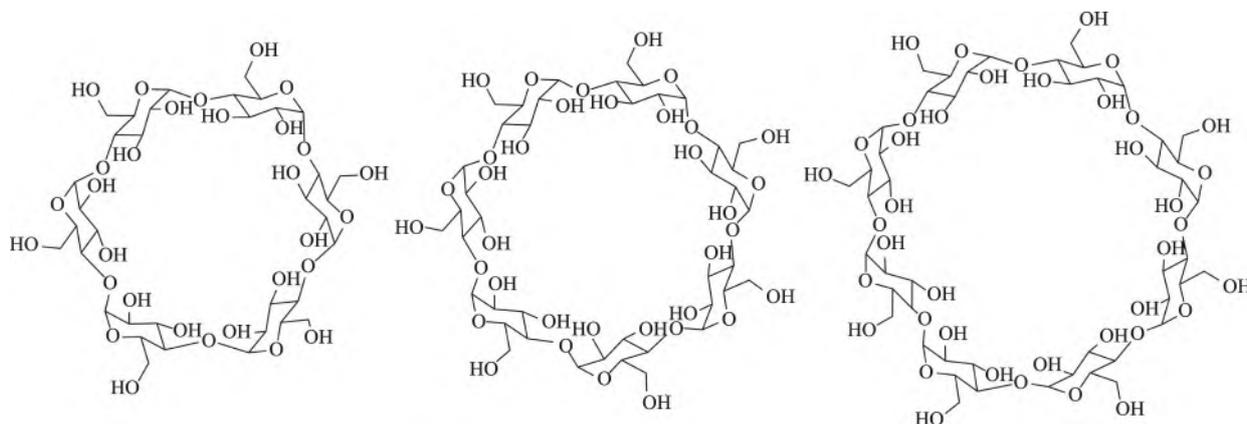
是经典的三重氢键自组装体系。由于该体系稳定性强、合成简单、结构丰富、可识别性强等优点，成为制备功能材料、催化剂等特殊材料的模板<sup>[10]</sup>。

### 3.3 通过疏水作用形成的超分子

疏水作用是指在水溶液中的疏水基团彼此靠近聚集以避开水的现象。疏水作用在自然界中普遍存在，最典型的是在蛋白质折叠过程中，疏水相互作用提供了重要的推动力，使大部分疏水残基处在蛋白质分子的内部，在一定程度上提高了这类蛋白质在水溶液中的稳定性和溶解性。

#### 3.3.1 环糊精与多种分子

环糊精是一类由葡萄糖单元相连形成的闭环低聚糖分子，常见的是 $\alpha$ -环糊精（图7左）、 $\beta$ -环糊精（图7中）、 $\gamma$ -环糊精（图7右），分别含有6个、7个、8个葡萄糖单元。环糊精具有类似截锥状的结构，开口较大一端称为次面，开口较小一端称为主面（图8）<sup>[7]965-967</sup>。同时，特殊的基团分布使得截锥结构的主面和内壁为疏水性区域，次面和外壁为亲水性区域。

Fig 7 Structure of  $\alpha$ -cyclodextrin (left),  $\beta$ -cyclodextrin (middle) and  $\gamma$ -cyclodextrin (right)图7  $\alpha$ -环糊精(左)、 $\beta$ -环糊精(中)和 $\gamma$ -环糊精(右)的结构

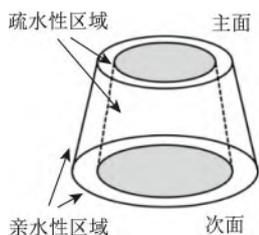


Fig 8 Schematic diagram of truncated cone structure of cyclodextrin

图 8 环糊精的截锥结构示意图

环糊精可从淀粉的降解中获得, 不仅化学性质稳定, 可修饰性强, 而且内腔具有手性的微环境, 可以选择性地与各种无机分子 (如  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$  等)、有机分子 (如烃类、醇类、羧酸类等)、生物分子 (各种氨基酸等) 形成主-客体或超分子, 特别是在色谱中环糊精可用于拆分对映异构体的混合物, 因而受到越来越多科学工作者的关注<sup>[11]</sup>。

### 3.3.2 葫芦脬与多种分子

葫芦脬是一类由甘脬 (尿素和乙二醛的缩合产物) 与甲醛之间通过简单反应制备的大环化合物, 根据结构单元数目不同命名为葫芦 $[n]$ 脬 ( $n \geq 5$ ), 葫芦 $[6]$ 脬结构见图 9。该类大环化合物因形状与葫芦非常相似而得名。葫芦 $[6]$ 脬的内腔直径约为 0.55 nm, 端口直径约为 0.39 nm, 高度为 0.91 nm, 空腔尺寸与  $\alpha$ -环糊精接近<sup>[12]</sup>。与环糊精一样, 葫芦脬的空腔也是疏水的, 可以包容多种疏水的有机分子。相比于环糊精等其他大环化合物, 葫芦脬结构的刚性更强, 很难改变自身形状去适应客体分子, 因此其识别和组装过程具有高度的专一性。比如对位取代的苯的衍生物可以进入葫芦 $[6]$ 脬的空腔, 而邻位取代或间位取代的苯的衍生物则无法进入 (图 10)。

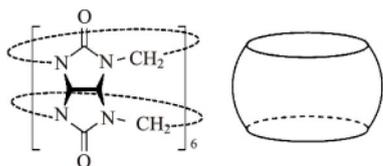


Fig 9 Structure and simplified model of cucurbituril [6]

图 9 葫芦 $[6]$ 脬结构及其简化模型

### 3.3.3 胶束和单/双分子膜

烷基硫酸根离子 (图 11) 是一类重要的表面活性剂, 这类分子一般呈长直链状, 一端为有极性的亲水基团 (含氮、磷、硫、氧等), 另一端为没有极性的疏水基团 (通常为烃基链)。表面活性剂

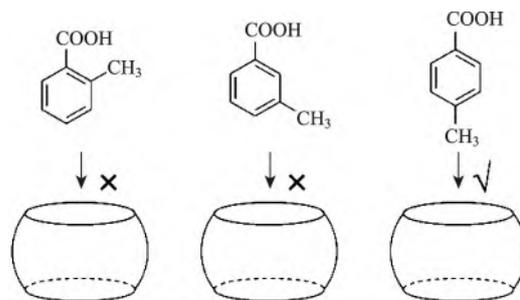


Fig 10 Diagram of interaction between *o/p/m*-methylbenzoic acid and cucurbiturone

图 10 邻/间/对甲基苯甲酸与葫芦脬作用示意图



Fig 11 Structure of sodium dodecyl sulfate (above) and its schematic diagram of simplified model (following)

图 11 十二烷基硫酸钠结构 (上) 和其简化模型示意图 (下)

在水中会因为疏水作用形成表面亲水内部疏水的胶束结构 (图 12 左), 其疏水空腔可以包裹油渍等不溶于水的污垢, 达到去污的目的<sup>[7]600-603</sup>。

在水溶液表面, 表面活性剂则会自组装形成单分子层, 其疏水非极性的一端朝向空气, 以减小水的表面张力 (图 12 右), 这就是肥皂水比纯水更容易形成泡沫的原因。动植物细胞和细胞器的膜是由磷脂分子 (结构与烷基硫酸根离子相似) 自组装形成的双分子膜, 这些分子中疏水的长烃基链因疏水作用自发向内排列, 最终形成两侧亲水的双分子膜<sup>[2]53-54</sup>。

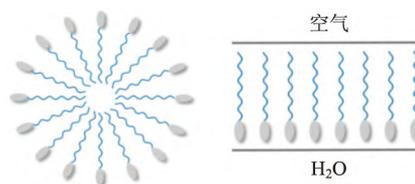


Fig 12 Structure diagram of micelle (left) and monolayer (right) formed by surfactant

图 12 表面活性剂形成的胶束 (左) 和单分子层 (右) 结构示意图

### 3.4 通过 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用形成的超分子

$\pi$ - $\pi$  堆积作用是一种存在于具有特定空间结构关系的 2 个芳香环之间的弱相互作用, 其本质是由原子间的静电作用和分子间的范德华力的共同作用结果<sup>[13]</sup>。 $\pi$ - $\pi$  堆积作用在自然界中普遍存在, 比如在 DNA 双螺旋结构中, 相邻碱基在旋进中彼此堆积在一起相互吸引形成  $\pi$ - $\pi$  堆积作用, 在一定程度上稳定了 DNA 的双螺旋结构<sup>[14]</sup>。

杯芳烃是由苯酚单元通过亚甲基在酚羟基邻位连接而构成的一类环状低聚物(图13),由于该类分子的结构模型与希腊式酒杯相似,故被称为杯芳烃<sup>[15-16]</sup>,也即新教材中介绍的杯酚。图13中是叔丁基杯[4]芳烃的结构,其中“4”表示的是聚合单元个数为4。

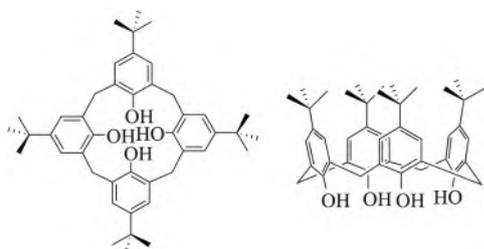


Fig 13 Structure of tert-butyl-calix [4] arene

图13 叔丁基杯[4]芳烃的结构

1992年有科学家报道了对叔丁基杯[8]芳烃能与 $C_{60}$ 组装形成超分子, $C_{70}$ 因体积大而无法与对叔丁基杯[8]芳烃形成类似结构(图14)<sup>[17-18]</sup>。利用这种原理可对 $C_{60}$ 和 $C_{70}$ 进行分离,实现大批量、低成本的 $C_{60}$ 和 $C_{70}$ 的制备。研究表明 $C_{60}$ 中的 $\pi$ 电子体系与杯芳烃的苯环之间发生了电荷转移,即形成了 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用(图15)。



Fig 14 Reaction diagram of calixarene with  $C_{60}$  and  $C_{70}$

图14 杯芳烃与 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 反应示意图

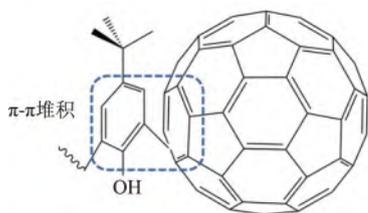


Fig 15 Diagram of  $\pi$ - $\pi$  stacking between calixarene and  $C_{60}$

图15 杯芳烃与 $C_{60}$ 之间 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用示意图

### 3.5 通过机械键形成的超分子

索烃是由2个或2个以上分立的环组成的内锁式结构,分立的环之间的作用力不同于经典的化学键或是分子间作用力,常将这种环之间特殊的内聚力称为机械键或者拓扑键<sup>[7]577-578</sup>。最简单的索烃是[2]索烃,[2]代表由2个环状结构组成,最

早合成[2]索烃的方法如图16所示,该结构的主体是由多个 $-\text{CH}_2-$ 结构单元形成的环状结构<sup>[19-20]</sup>。需要注意的是索烃往往不是烃。

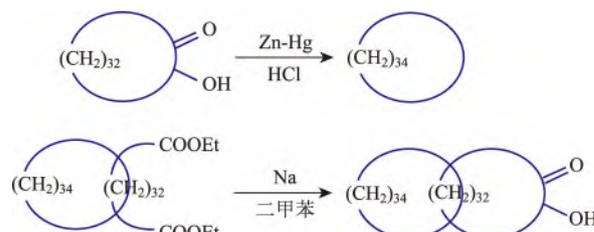


Fig 16 The first synthesis of [2] catenane

图16 最早合成[2]索烃的方法

轮烷是一类与索烃非常相似的机械互锁结构,最简单的轮烷是由一个环状分子套在一个哑铃状的线型分子上形成的(图17),其中环状分子被称为轮,线型分子被称为轴<sup>[19]</sup>。



Fig 17 Diagram of rotaxane structure

图17 轮烷结构示意图

以索烃和轮烷的研究为起点,分子纳米拓扑学迅速兴起,其中很多拓扑分子都是通过机械键形成的超分子(图18)<sup>[19]</sup>。

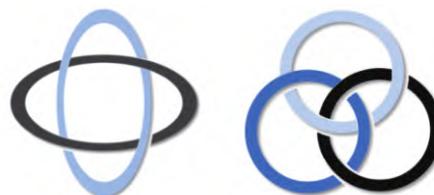


Fig 18 Two complex topological molecular structures

图18 2种较为复杂的拓扑分子结构示意图

## 4 超分子的应用和发展

以DNA和蛋白质等为代表的超分子在自然界广泛存在,是生理活动的物质基础。本文中已经提到,科学家利用冠醚作为相转移催化剂,利用杯芳烃— $C_{60}$ 形成超分子,实现 $C_{60}$ 和其他富勒烯的分离,利用环糊精内的手性环境在色谱中拆分对映异构体的混合物等超分子的应用案例。此外,科学家还模拟生理活动中的分子识别和分子自组装,创造出很多结构新颖、性质奇特的超分子物质<sup>[5]</sup>。可以看出,超分子是化学及相关学科未来发展和研究的重要方向。现选择最具代表性的超分子药物和分子机器进行介绍。

#### 4.1 超分子药物

以环糊精、葫芦脲及它们的衍生物为代表的有机大环化合物,具有“内疏水外亲水”的特殊分子结构,能与疏水药物形成超分子,可以改善药物的溶解性、控制药物的释放速度、消除药物异味,应用前景广阔<sup>[11, 21-23]</sup>。在众多有机大环化合物中,由于环糊精具有廉价易得、生物相容性好、几乎无毒副作用、化学性质稳定等特点,使其成为现代制药中的一种重要辅料。如抗癌药阿霉素与环糊精在水溶液中形成超分子包合物(见图 19),增大了阿霉素的水溶性,控制了阿霉素的释放速度,从而提高其药效<sup>[23]</sup>。

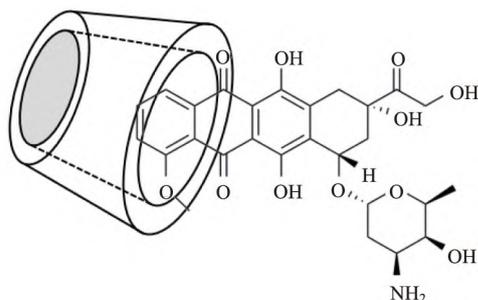


Fig 19 Supramolecule structure of adriamycin and cyclodextrin

图 19 阿霉素与环糊精形成的超分子结构示意图

#### 4.2 分子机器

2016 年度诺贝尔化学奖授予了在分子机器设计和合成领域做出重大贡献的 3 位科学家<sup>[24-26]</sup>。分子机器是一个新兴的研究领域,其研究目的是构建分子水平上的机器,超分子在分子机器的构建中起到至关重要的作用。早在 1959 年,著名科学家 Richard Feynman 就展望了极小尺度操作和控制物体的相关问题<sup>[27]</sup>,这是对分子机器最早的设想。分子机器经历了一个从简单的机械互锁结构(索烃、轮烷等)的设计合成到功能探索的过程<sup>[24-26, 28-30]</sup>。

2016 年诺贝尔化学奖获得者 Fraser Stoddart 在 20 世纪 90 年代基于轮烷结构设计合成了一系列运动可控的分子梭。其中一种分子梭以带正电的紫精环番大环为轮,以含有联苯二酚和联苯二胺的线型分子为轴(图 20)。由于联苯二胺相比联苯二酚更富电子,在近中性环境下紫精环番受静电吸引在联苯二胺上;当加入酸后联苯二胺被质子化变成缺电子基团,紫精环番将移动到联苯二酚上。即可通过调节体系 pH 使得大环分子进行定向移动,这是早期经典的人造分子机器<sup>[31-32]</sup>。

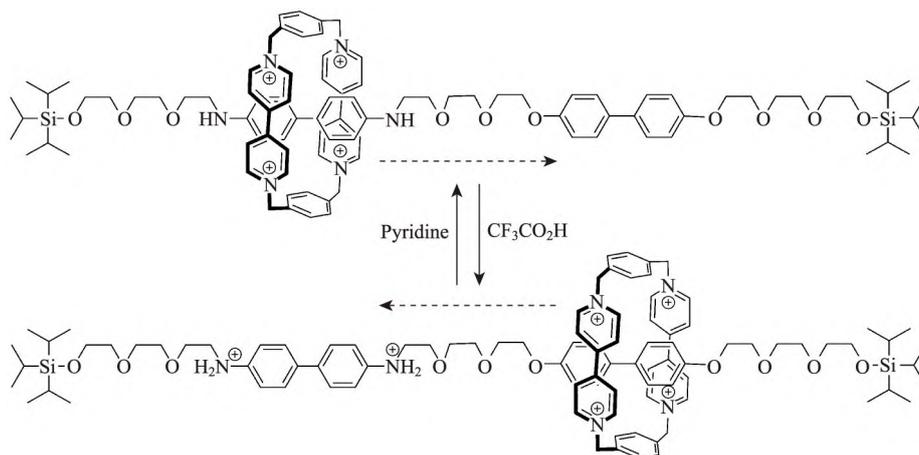


Fig 20 The movement of the ring in the molecular shuttle under the regulation of acid and alkali

图 20 酸碱调控下分子梭上环的移动

在此基础上,科学家们研制了更加复杂的分子机器,分子马达和分子开关就是其中具有代表性的例子。

##### 4.2.1 分子马达

分子马达是指将化学能转化为机械能的分子机器。新教材第二章“分子结构与性质”前言部分介绍了“分子工厂”——ATP 合成酶:“ATP 合成酶像一个会旋转的泵,细胞膜内外  $H^+$  浓度的差别推动了这个泵的旋转,每秒钟旋转 100 圈,每转一

圈,抽入合成 ATP 的原料分子,生产出 3 个 ATP 分子”。ATP 合成酶的结构示意图见图 21<sup>[2]33</sup>,是由多个亚基组成的具有特殊功能的蛋白质,是自然界中最典型的分子马达之一。自然界生物体系精准和高效的运行离不开包括 ATP 合成酶(转动马达)和肌球蛋白(平动马达)等生物分子机器,同时,这些生物分子机器运转的基本原理对设计人工分子机器提供了灵感和思路<sup>[31]</sup>。

2016 年诺贝尔化学奖获得者 Ben Feringa 设计

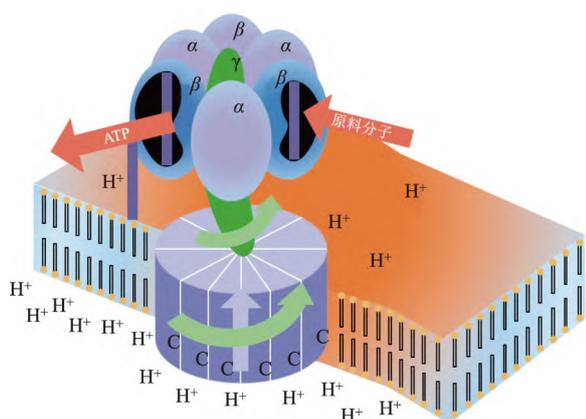


Fig 21 Structure and working principle of ATP synthase

图 21 ATP 合成酶的结构及其工作原理示意图

合成了一系列有趣的分子马达，并利用分子马达构建了可以在平面上移动分子汽车<sup>[24-26, 33-35]</sup>。

#### 4.2.2 分子开关

分子开关是另一类经典的分子机器<sup>[6, 35]</sup>。图 22 中展示了一种分子开关的工作原理：不能产生荧光的分子(1)在  $\text{Na}^+$  和  $\text{H}^+$  的共同作用下转化为分子(2)，分子(2)在光照射下可以产生荧光<sup>[6]</sup>。若除去分子(2)中的  $\text{Na}^+$  和  $\text{H}^+$  使其转化为分子(1)，则在光照射下不再产生荧光。通过控制溶液中  $\text{Na}^+$  和  $\text{H}^+$  浓度即可实现(1)和(2)之间的可逆转化，进而控制分子是否发光，故被称为“分子开关”。

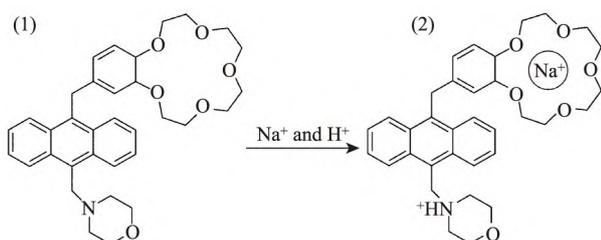


Fig 22 Transformation between non-fluorescent molecule (1) and fluorescent molecule (2)

图 22 非荧光分子(1)和荧光分子(2)之间的转化

各种人造分子机器的制备，展现了合成化学的魅力，体现了人类在分子层面精细的微操控能力，该领域的发展具有不可限量的应用前景<sup>[24-26, 28, 36]</sup>。

## 5 总结

超分子的研究获得了 1987 年诺贝尔化学奖，2016 年诺贝尔化学奖再次青睐以超分子为基础的分子机器，是对超分子研究价值的充分肯定。从自然界中的超分子到人工合成的超分子，从超分子药物到分子机器，超分子已经走进人类生产生活的方

方面，并且引领着前沿科学的发展。在此背景下，新颁布的课程标准要求学生“了解从原子、分子、超分子等不同尺度认识物质结构的意义<sup>[1]</sup>”显得非常及时且必要。因此，超分子进入高中教材，正如超分子进入科学家研究范围一样，是化学科研和化学教育共同进步的必然结果。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国教育部. 普通高中化学课程标准(2017年版). 北京: 人民教育出版社, 2018: 51-52
- [2] 吴国庆, 李俊. 普通高中教科书: 物质结构与性质(化学选择性必修2). 北京: 人民教育出版社, 2020
- [3] 吴成泰. 化学通报, 1988(7): 25-29
- [4] 徐光宪. 中国科学基金, 2002(2): 8-14
- [5] 项斯芬, 姚光庆. 中级无机化学. 北京: 北京大学出版社, 2003: 56-64
- [6] 周公度. 大学化学, 2002, 17(5): 1-12
- [7] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学. 4版. 北京: 北京大学出版社, 2017
- [8] 杜宝山. 普通高中教科书: 有机化学基础(化学选择性必修3). 北京: 人民教育出版社, 2020
- [9] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 5版. 北京: 北京大学出版社, 2017: 364-375
- [10] 裴强, 丁爱祥, 杨明丽, 等. 化工进展, 2020, 39(1): 233-249
- [11] Gregorio C. Chemical Reviews, 2014, 114(21): 10940-10975
- [12] 刘海洋, 王霞, 邹华. 大学化学, 2018, 33(1): 61-68
- [13] Hunter C A, Sanders J K M. J. Am. Chem. Soc., 1990, 112: 5525-5534
- [14] Hunter C A. J. Mol. Biol., 1993, 230: 1025-1054
- [15] 张来新, 陈琦. 应用化工, 2017, 46(5): 995-997, 1001
- [16] 刘娟, 王力元. 化学教育, 2016, 37(4): 1-4
- [17] 陆长元, 姚思德, 章道道. 化学通报, 1998(1): 1-6
- [18] 刘超, 李勇军, 李玉良. 化学通报, 2012, 75(7): 579-591
- [19] Guo Qing-Hui, Jiao Yang, Feng Yuan-Ning, et al. CCS Chem, 2021, 3: 1542-1572
- [20] Wasserman E. J. Am. Chem. Soc., 1960, 82: 4433-4434
- [21] 郝淑燕, 郝莹, 刘宗建, 等. 化学学报, 2020, 78(3): 232-244
- [22] 翟沙沙, 王秀菊, 杜锦阁, 等. 化学研究与应用, 2016, 28(12): 1657-1663
- [23] 周成合, 张飞飞, 甘琳玲, 等. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39(3): 208-252
- [24] 强璐莉, 蒋伟, 飞鹤, 等. 科技导报, 2016, 34(24): 28-33
- [25] 李川. 化学教育(中英文), 2017, 38(8): 1-8
- [26] 黄甫, 赵伟, 车延科, 等. 化学教育, 2016, 37(22): 1-5
- [27] Feynman R P. Eng. Sci., 1960, 23: 22-36
- [28] 李盛华, 张瀛溟, 刘育. 科学通报, 2016, 61(36): 3917-3923
- [29] 王光霞, 车延科, 江华. 化学进展, 2014, 26: 909-918

- [30] 邓超, 韩军, 滕明瑜, 等. 化学进展, 2010, 22: 1021–1034
- [31] Bissell R A, Córdova E, Kaifer A E, et al. Nature, 1994, 369: 133–137
- [32] 张双进, 杨扬, 孙小强, 等. 化学进展, 2016, 28 (2/3): 244–259
- [33] Koumura N, Geertsema E M, van Gelder M B, et al. J. Am. Chem. Soc., 2002, 124: 5037–5051
- [34] Kudernac T, Ruangsupapichat N, Parschau M M. Nature, 2011, 479: 208–211
- [35] 李欠, 朱文娟, 周志青, 等. 化学教育 (中英文), 2018, 39 (20): 35–39
- [36] 梁静, 高宏峰. 化学教育 (中英文), 2018, 39 (6): 1–6

## Interpretation and Expansion of Supramolecule, Molecular Recognition and Self-Assembly in New Textbooks for Senior High School

ZHUO Jun-Qiao<sup>1\*</sup> FU Yong-Ping<sup>2</sup> WANG Yun-Zhi<sup>1</sup> YANG Xin<sup>1</sup>

(1. Nankai Secondary School, Chongqing 400030, China; 2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract** Supramolecule is a molecular aggregate formed by non-covalent interaction of two or more molecules, which is an important direction of chemical research. In 2020, supramolecule, molecular recognition and self-assembly have been introduced into middle school chemistry textbooks for the first time. This paper explains supramolecule, molecular recognition and self-assembly in the new textbook, and expands and extends the related content, in order to provide resources for teachers to prepare lessons deeply and students to learn further.

**Keywords** supramolecule; new textbook; molecular recognition; self-assembly