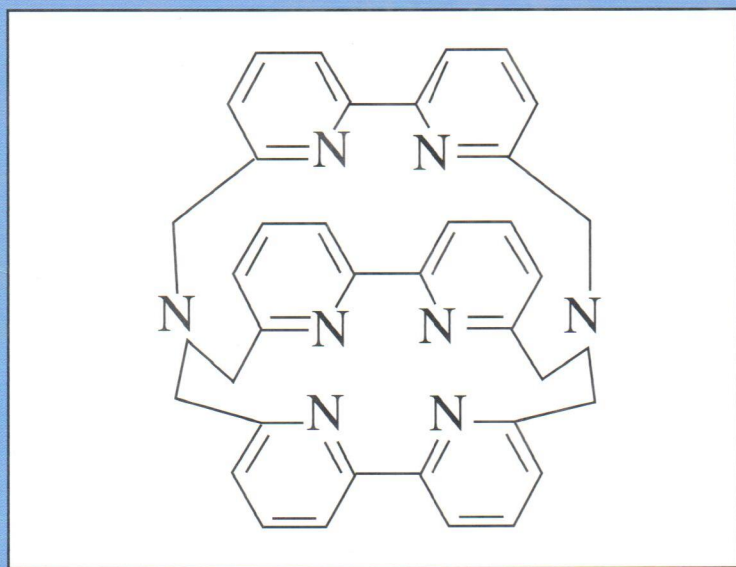


21世纪科学版化学专著系列

# 超分子化学研究中的 物理方法

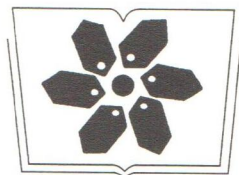
童林荟 申宝剑 著

GH



科学出版社

54.57  
587



中国科学院科学出版基金资助出版

21世纪科学版化学专著系列

# 超分子化学研究中的 物理方法

童林荟 申宝剑 著



科学出版社

北京



700510437

## 内 容 简 介

与信息科学、材料科学、生命科学交汇融合而成的超分子化学,是当今化学科学的前沿。本书较全面地介绍了 Pederson、Lehn 和 Cram 于 1987 年获诺贝尔化学奖后,近 20 年来在超分子化学研究中应用的物理方法,同时列举了最新物理技术应用现状,评述和讨论了可能开发为研究应用的物理方法的发展前景。

本书可供从事化学及相关专业的研究人员、高等院校教师、高年级学生和研究生及化工技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

超分子化学研究中的物理方法/童林荟,申宝剑著. —北京:科学出版社, 2004

(21 世纪科学版化学专著系列)

ISBN 7-03-014153-9

I. 超… II. ①童… ②申… III. 化学物理方法-应用-超分子结构-化学 IV. O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 082580 号

责任编辑:杨向萍 周巧龙 吴伶俐 王国华 / 责任校对:张 琪  
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>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2004 年 12 月 第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2004 年 12 月 第一次印刷 印张: 21 1/2

印数: 1—2 500 字数: 408 000

定价: 55.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈新欣〉)

## 前 言

超分子化学的迅速发展扩大了物理技术的应用,同时也提出了挑战:研究形成的超结构,特别是形成和维持复杂分子聚集体的非共价力和超分子聚集体的稳定性;超分子体系形成过程按分子识别要求发生的构象变化;超分子材料形成过程中自发的、连续的聚集和脱聚;形成纳米材料的表面状态和内部连接以及评价产生新性质的电子、光子、离子的转移和催化效果等。发展新的物理方法以满足上述研究内容的需要已迫在眉睫。

追溯用现代技术研究、表征主-客体系的历史,最早并沿用至今的是用 X 射线结晶学研究固态笼形包合物和以  $\beta$ -氢醌作为主体的包结物。目前,采用强 X 射线源,改进探测器并在低温下测定样品,提高了测定庞大超分子体系的分辨率。计算机的应用和各种软件的出现能有效解释超分子结构,从而可以获得大量信息。粉末衍射技术由于样品制备简单,对于研究小分子包结物仍然是常用的技术,特别是在沸石分子筛结构分析中尤其有用,第 9 章将扼要介绍在解析复杂超分子结构中的最新应用。振动光谱(红外和拉曼)技术在了解固态主-客体系的结构和客体分子在超分子与聚集体中的动态及构型中有关键性作用,文中将举例评述从超分子体系、自集膜和沸石体系的谱图中得到的各种信息(第 7 章)。其他如魔角自旋 NMR 光谱(第 4 章)和电子显微术(AFM、STM、TEM、SEM)都是近期在超分子化学研究中采用的固体分析新技术,在超分子结构、构象、分子动态、超分子聚集体表面结构和反应的研究方面将提供有用的信息。特别是高分辨电子显微技术由于能观察到原子、分子的运动,从而对具有开关性能分子器件的可行性给予了最形象的证实。目前,我国科研人员已在 Nanoscope III A 扫描探针系统上得到清晰的酞菁分子高分辨率 STM 图像(第 6 章)。

与固体超分子体系对应的是溶液中超分子体系的研究,这方面的工作应当说始于冠醚合成和对阳离子的选择性结合。在溶液中超分子聚集体微环境的研究中应用得较多且比较成熟的是电子吸收和发射光谱。可以通过探针分子谱形和吸收强度得到有价值的关于平均微环境的信息。在传统光谱分析基础上发展起来的差谱,在研究微小环境差异和构象变化方面的效果是常规光谱分析难以达到的(第 2 章)。圆二色光谱最初用于研究光学活性化合物,自 20 世纪 80 年代后期环糊精包结有机小分子用于诱导光学活性后,频繁用于超分子、分子聚集体微结构构象变化的探索。与此相应,旋光仪功能不断扩展,与计算机联用,可以测定变温下的谱图和绘制差圆二色谱,第 3 章将着重介绍应用上的最新进展。一维、二维溶液核磁共振

振(第4章)是研究溶液中超分子结构的有力工具。量热法(第5章)通过测定体系自集过程的热力学参数,提供了机理研究的有用数据。超分子化学从本质上说也是动态化学,从简单主、客体结合,到巨大超分子聚集体自组装过程,乃至最细致的构象变化都蕴藏着时态概念。研究各种光谱参数随时间变化是表征超分子物理性质的重要内容,第8章着重介绍了主、客体结合反应的动力学和测定方法。各种研究动态的方法将分别在有关章节中的时间分辨光谱中介绍(第10章及有关章节)。电化学分析、介电常数、溶剂萃取等方法都是表征超分子体系性质简单易行的方法,因受篇幅限制仅在第9章中简要介绍。质谱分析最初只用于确定结构和生成复合物化学量,近年来,各种质谱分析新技术不断问世,由于测定是在无溶剂的气相条件下进行,这些技术成为研究气相中超分子分子识别的重要工具。

在理论研究方面,近10年发展起来的计算机模拟成为实验技术重要的补偿方法。分子力场、分子动态和半经验分子轨道计算等,不论这些方法有什么不同,它们都应回答以下问题:复合现象的驱动力是什么?复合物内主-客体的相对几何学关系是什么?实验中观察到的活性模型的结合能和几何学之间存在什么关系?在第10章中将扼要介绍其目前应用现状。

最后要说明的是,著者力图去概括这些方法的基本理论和实验方法,并介绍最新应用成果,但限于工作经历,本书仍然主要从应用角度出发,介绍在超分子化学研究中正在使用和将来应当积极开拓的最新技术,因此对于从事超分子化学研究的人员,本书是详细导读材料;对于从事技术工作的人员,可从此书得到启发,积极开发现有仪器、技术在超分子化学中的进一步应用。

本书的出版得到中国科学院科学出版基金资助,在此表示感谢。

由于本书涉及范围很广,著者受专业所限,差错之处难免,敬请同仁指正。

中国科学院兰州化学物理研究所 童林荟  
石油大学(北京) 申宝剑

# 目 录

前言	
第 1 章 概述	1
参考文献	4
第 2 章 紫外-可见和荧光光谱	6
2.1 引言	6
2.2 一些基本问题	6
2.2.1 溶剂的选择	6
2.2.2 探针的选择与应用	6
2.3 分析方法	15
2.3.1 紫外-可见吸收光谱	15
2.3.2 发射光谱	25
2.3.3 应用示例	30
参考文献	41
第 3 章 圆二色光谱	48
3.1 引言	48
3.2 基本问题	48
3.2.1 旋光与圆二色性	48
3.2.2 旋转强度	50
3.2.3 影响因素	51
3.2.4 常用规则和方法	52
3.3 应用示例	60
3.3.1 溶液中环糊精复合物的结构	60
3.3.2 手性主体结合非手性有机分子	70
3.3.3 超分子、分子聚集体的构象与性质	75
3.3.4 模拟生物大分子构象	84
参考文献	86
第 4 章 核磁共振波谱	89
4.1 引言	89
4.2 概念·术语·方法	90
4.2.1 一维谱	90

4.2.2	二维谱 .....	95
4.2.3	固体核磁 .....	100
4.3	应用示例 .....	104
4.3.1	确定稳定常数 .....	104
4.3.2	包结复合物结构 .....	112
4.3.3	研究冠醚-阳离子交换机理 .....	119
4.3.4	手性识别机理 .....	122
4.3.5	分子内动态 .....	128
4.3.6	固体核磁应用 .....	132
	参考文献 .....	141
<b>第 5 章</b>	<b>量热法和热分析</b> .....	<b>146</b>
5.1	量热法 .....	146
5.1.1	引言 .....	146
5.1.2	热力学量的概念 .....	146
5.1.3	反应热的获取 .....	149
5.1.4	确定稳定常数和焓变 .....	151
5.1.5	应用示例 .....	152
5.2	热分析 .....	170
5.2.1	热重分析法 .....	171
5.2.2	差示扫描量热和差热分析 .....	171
5.2.3	热分析技术的联合 .....	176
	参考文献 .....	179
<b>第 6 章</b>	<b>电子显微技术</b> .....	<b>184</b>
6.1	引言 .....	184
6.2	表面形态 .....	185
6.2.1	自集单分子层 .....	185
6.2.2	其他类型的自组装体系 .....	188
6.2.3	基底上有机吸附物的超分子式样 .....	192
6.3	膜表面结构和性质 .....	194
6.3.1	单层和多层 .....	194
6.3.2	囊泡 .....	195
6.3.3	固体表面 .....	195
6.4	分子识别 .....	202
6.4.1	超分子主-客体互相作用 .....	202
6.4.2	生物体内的分子识别 .....	204

6.5 分子器件 .....	205
参考文献 .....	210
<b>第7章 振动光谱</b> .....	<b>213</b>
7.1 引言 .....	213
7.2 基本概念 .....	213
7.2.1 原理 .....	213
7.2.2 简正振动 .....	215
7.2.3 基团频率 .....	216
7.2.4 谱带强度 .....	216
7.3 应用示例 .....	216
7.3.1 证明形成包结物 .....	217
7.3.2 有机自集体系 .....	219
7.3.3 沸石体系的研究 .....	226
7.4 振动光谱新技术 .....	230
7.4.1 二维相关谱 .....	230
7.4.2 表面等离子体振子共振 .....	232
7.4.3 时间分辨 IR/Raman 光谱 .....	233
7.4.4 傅里叶变换红外反射-吸收光谱法 .....	234
7.4.5 红外显微镜 .....	236
参考文献 .....	236
<b>第8章 结合动力学</b> .....	<b>239</b>
8.1 引言 .....	239
8.2 概念和基本方程 .....	239
8.2.1 过渡态理论 .....	240
8.2.2 反应速率和速率方程 .....	241
8.2.3 活化能 $E_a$ .....	243
8.3 快反应和反应技术 .....	244
8.3.1 弛豫动力学 .....	244
8.3.2 快速混合法 .....	245
8.4 应用示例 .....	247
8.4.1 弛豫法 .....	247
8.4.2 停-流技术 .....	254
8.4.3 变温变压停-流技术 .....	259
8.4.4 电导停-流法 .....	266
参考文献 .....	269



<b>第 9 章 其他分析方法</b> .....	272
9.1 衍射技术 .....	272
9.1.1 单晶 X 射线衍射技术 .....	272
9.1.2 X 射线粉末衍射 .....	275
9.1.3 中子衍射 .....	276
9.2 电化学技术 .....	278
9.2.1 循环伏安法 .....	278
9.2.2 应用示例 .....	280
9.2.3 电导技术及其他 .....	289
9.2.4 发展趋势 .....	292
9.3 质谱 .....	293
9.3.1 串联质谱 .....	293
9.3.2 电喷雾离子化质谱 .....	294
9.3.3 快原子轰击质谱 .....	296
9.3.4 傅里叶变换离子回旋共振质谱 .....	298
9.3.5 基质辅助激光解吸离子化质谱 .....	299
9.4 介电常数法 .....	299
9.4.1 电磁波和材料的互相作用 .....	300
9.4.2 方法和应用 .....	302
9.5 萃取技术 .....	303
9.5.1 实验方法 .....	303
9.5.2 计算和处理 .....	304
参考文献 .....	306
<b>第 10 章 展望</b> .....	310
10.1 各种光谱新技术 .....	310
10.2 分子模拟与相关计算技术 .....	314
10.3 结束语 .....	323
参考文献 .....	325
<b>英汉对照</b> .....	329