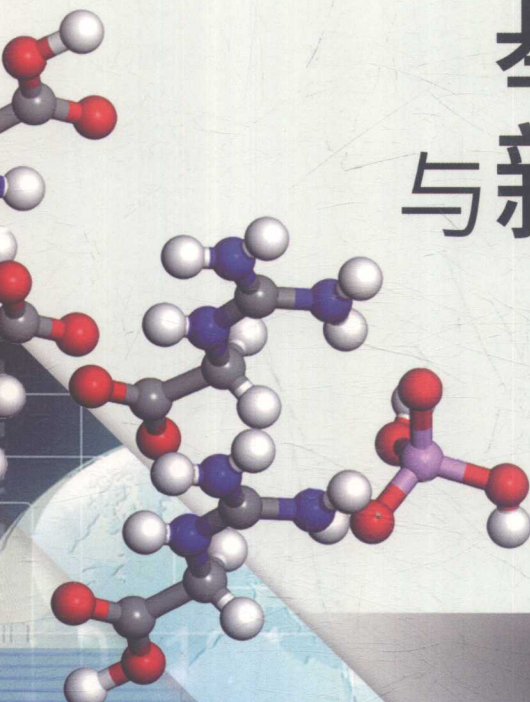




基团间作用 与新晶体设计

王磊◎著

INTERACTION BETWEEN GROUPS
AND NEW CRYSTAL DESIGN

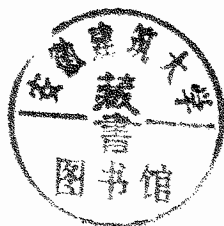


中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

基团间作用与新晶体设计

王磊 著



中国石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

基团间作用与新晶体设计 / 王磊著.
—北京: 中国石化出版社, 2018. 11
ISBN 978-7-5114-5093-7

I. ①基… II. ①王… III. ①非线性光学晶体—
晶体结构 IV. ①O7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 243619 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者
以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区吉市口路 9 号
邮编: 100020 电话: (010) 59964500

发行部电话: (010) 59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

710×1000 毫米 16 开本 8.5 印张 204 千字
2018 年 11 月第 1 版 2018 年 11 月第 1 次印刷
定价: 50.00 元

前言

FOREWORD

分子间作用在新药的合成与设计、晶体材料工程和功能材料的性质等各方面有重要作用,已引起了越来越多的理论和实验工作者的广泛关注,并逐渐成为材料、物理、化学、生命科学等学科研究领域中最活跃的前沿热点之一。在生物体内的能量存储和传递过程中,磷酸化合物占有重要地位,含有磷酸与胍基的磷酸精氨酸(PA)分子就是无脊椎动物体内主要的磷源和能量存储单元,PA分子实现其生化功能的主要机制在于其分子中磷酸与精氨酸胍基间特殊的静电作用。在很多其他生物分子生化功能中,磷酸与胍基间特殊非共价键作用也扮演着重要角色。

自20世纪70年代起,晶体结构中磷酸与胍基间氢键就被作为生物体中该类非共价键作用的模型进行研究。与PA分子组成类似的L-精氨酸磷酸盐(LAP)晶体在紫外区具有良好的透过性,有效非线性光学系数约为磷酸二氢钾(KDP)晶体的2~3.5倍,并且可以实现高达90%以上的转化效率,是一种性质优异的非线性光学材料。其氘化晶体曾被认为是可以取代KDP晶体用于激光惯性约束核聚变等领域的首选材料,并在1988年获得国家技术发明一等奖。相比同类晶体,其非一般的高激光损伤阈值更是受到众多关注。

同时,LAP晶体具有远高于石英玻璃的受激布里渊散射(SBS)反射率以及较低SBS阈值。此外,在LAP晶体激光损伤过程中,磷酸四面体的畸变;变温过程中特殊的可逆相变;质子固态核磁中超长的

自旋晶格弛豫时间等现象也相继被报道。与 PA 分子组成类似的 LAP 分子表现出的这些特异性, 目前还没有得到合理解释。因此, 研究磷酸胍基间作用, 对阐明 LAP 分子特殊性具有重要意义, 也是探索 LAP 晶体能量作用过程与生物分子能量传输相关性的重要途径。

本书结合国内外基团间作用与非线性光学晶体研究进展, 探讨了分子间作用在多学科中的研究现状与意义, 采用多种手段详细探索了 LAP 晶体中的基团间作用, 并以此设计制备了几种新晶体, 对新晶体的结构与性质进行了表征。此外, 采用第一性原理密度泛函理论与量子化学从头算方法对几种典型晶体的结构与性质进行了理论研究, 从理论方面详细讨论了晶体分子中的基团间作用。希望本书能够为揭示 LAP 晶体特异性开辟新途径, 为设计制备高性能电光晶体提供理论依据。

本书在写作过程中得到了山东大学许东教授、张光辉副教授和王新强教授的悉心指导和大力支持, 在此表示衷心感谢。

本书的出版得到西安石油大学优秀学术著作出版基金资助并获得国家自然科学基金青年科学基金(项目编号 51702257)、陕西省自然科学基金基础研究计划项目(项目编号 2018JQ5123)和陕西省高校科协青年人才托举计划(项目编号 20160221)的联合资助。

本书主要物理符号

a, b, c	晶胞基矢长度
α, β, γ	晶格基矢夹角
c	光速
D	密度
E	光电场, 能量
e	电子电荷
F	力, 自由能, 几何结构因子
h	普朗克常数
$\hbar$	$h/2\pi$
K	消光系数
k	玻尔兹曼常数, 波矢
N	晶胞中分子数
m	质量
n	折射率
P	电极化矢量
s, p, d, f	原子轨道
T	温度
V	体积
v	速度
ε	介电常数
λ	波长
ω	角频率
μ_i	偶极矩
α_{ij}	极化率
β_{ijk}	一阶超极化率
δ	化学位移, 分布系数
θ	角度

目 录

CONTENTS

第 1 章 分子间作用	1
1 基本概念	1
2 分类	1
3 应用与发展	5
4 磷酸胍基作用	9
参考文献	13
第 2 章 磷酸-胍基间作用研究	18
1 溶液中分子聚集体	18
2 LAP 溶液中的特殊分子间作用	33
参考文献	47
第 3 章 新晶体结构与性质	55
1 制备与结构表征	55
2 性质表征	66
参考文献	77
第 4 章 基团间作用理论研究	79
1 计算理论与软件	79
2 量子化学从头算研究	82
3 密度泛函理论研究	106
参考文献	129

第 1 章 分子间作用

1 基本概念

物质是由分子组成的，每一个单分子的化学性质通常由共价键决定，但是分子间作用决定了分子组成物质的结构，更决定了分子结构的稳定性、分子的几何排列、物质的稳定能，甚至物质的存在状态。

如果分子能够凝聚在一起形成液态或固态，表明分子间具有吸引力；物质的不易被压缩，则表明了分子间的排斥力。分子间的这种相互作用(也称分子间弱相互作用， $2 \sim 10 \text{ kJ/mol}$)，是除共价键、离子键和金属键之外的分子间相互作用力的总称。

在许多物理现象中可以看到，分子间作用主要表现为吸引力和排斥力。而吸引力和排斥力的根源，又被分为“长程效应”与“短程效应”两种类型，“长程效应”的能量与分子间距离成逆幂关系，而“短程效应”的能量随分子间距离呈指数递减。

2 分类

在 1930 年，London 就把分子间相互作用力分为了 4 个组成部分：静电相互作用能、诱导能、色散能和交换排斥能。其中，静电相互作用能、诱导能、色散能属于“长程效应”，而交换排斥能属于“短程效应”。这四种作用力的综合效应又被统称为范德华力，范德华力不但存在于不同分子之间，而且存在于同一分子内的非键合原子之间。而范德华力的引力与距离的 6 次方成反比，排斥力与距离的 12 次方成反比。

氢键作用也是分子间作用研究不可忽视的组成部分。

除了范德华力以及氢键这些最常见和最重要的形式以外，许多新的分子间作用已经被提出。诸如双氢键、反氢键、卤键和弱共价作用等。

2.1 静电相互作用

静电能来自永久偶极矩之间的相互作用，即两个分子的静态电荷分布之间的

相互作用。静电相互作用是严格地成对增减，它可以是吸引的，也可以是排斥的。

由于极性分子的电荷分布不均匀，一端带正电，一端带负电，形成偶极子。因此，当两个极性分子相互接近时，由于它们偶极的同极相斥、异极相吸，两个分子必将发生相对转动。偶极子的互相转动，使偶极子相反的极相对。这时由于相反的极相距较近，同极相距较远，结果引力大于斥力，两个分子靠近，当接近到一定距离之后，斥力与引力达到相对平衡。静电能的大小与偶极矩的平方成正比，通常发生在极性分子与极性分子之间。

2.2 诱导力

当一个特定分子处于由其周围分子产生的电场中时，它的电荷分布可能会发生畸变，由此产生诱导能，通常表现为吸引力。由于诱导能来自永久偶极矩和诱导偶极矩之间的相互作用，在极性分子和非极性分子之间以及极性分子和极性分子之间都存在诱导力。

在极性分子和非极性分子之间，由于极性分子偶极所产生的电场对非极性分子的影响，使非极性分子电子云畸变（即电子云被吸向极性分子偶极的正电的一极），结果使非极性分子的电子云与原子核发生相对位移，本来非极性分子中的正、负电荷重心是重合的，相对位移后就不再重合，使非极性分子产生了偶极。由于周围电场的影响，电荷重心发生相对位移而产生的偶极，叫做诱导偶极，以区别于极性分子中原有的固有偶极。

诱导偶极和固有偶极就相互吸引，这种由于诱导偶极而产生的作用力，叫做诱导力。同样，在极性分子和极性分子之间，除了静电相互作用外，由于极性分子的相互影响，每个分子也会发生变形，产生诱导偶极。其结果使分子的偶极矩增大，既具有静电相互作用又具有诱导力。在阳离子和阴离子之间也会出现诱导力。诱导力的大小与非极性分子极化率和极性分子偶极矩的乘积成正比。

2.3 色散力

非极性分子之间也有相互作用。传统理论来看，非极性分子不具有偶极，它们之间似乎不会产生引力，然而事实上却非如此。例如，某些由非极性分子组成的物质，如苯在室温下是液体，碘、萘是固体；又如在低温下， N_2 、 O_2 、 H_2 和稀有气体等都能凝结为液体甚至固体。这些都说明非极性分子之间也存在着分子间的引力。

当非极性分子相互接近时，由于每个分子的电子不断运动和原子核的不断振动，经常发生电子云和原子核之间的瞬时相对位移，也即正、负电荷重心发生了

瞬时的不重合,从而产生瞬时偶极。而这种瞬时偶极又会诱导邻近分子也产生和它相吸引的瞬时偶极。虽然,瞬时偶极存在时间极短,但上述情况在不断重复着,使得分子间始终存在着引力,这种力可从量子力学理论计算出来,而其计算公式与光色散公式相似,因此,把这种力叫做色散力。色散力的平均效应是使分子系统能量降低,因为当分子相互接近时,其相关效应变强,色散里也通常表现为吸引力。

由于静电相互作用、诱导力和色散力在分子距离较大时依然存在,因而被归结为“长程效应”。然而,它们仍然存在于短距离,即使当分子强烈重叠时。

2.4 交换排斥能

交换排斥能是基于 Pauli 原理的排斥效应,由于分子波函数的重叠,使分子之间电子交换成为可能。这种现象被描述为交换排斥或交换。

它可以被认为包括两个效应:吸引力的部分,来源于电子在两个分子上自由移动而不是仅仅在一个分子上移动,增加了电子位置的不确定性,从而导致的多分子系统动量和能量降低;排斥力的部分,因为电子波函数必须遵守 Pauli 反对称原理,具有相同自旋的电子在空间中互相回避,不会在同一位置出现,平均距离增加,如同产生了排斥力。后者占主导地位时,会导致整体表现为排斥效应。

2.5 氢键

氢键作用是人们研究得最早的分子间弱相互作用,是分子间相互作用研究的一个重要组成部分。

氢键作用广泛存在于分子间。它影响着许多物质的存在状态以及许多重要的物理性质如熔点、沸点、溶解度等。水、甲醇、乙醇等的分子缔合现象,蛋白质和核酸等生物大分子的立体结构,许多超分子体系等,都含有氢键,存在着多氢键的协同作用。氢键也是生命系统中分子间的一类重要的相互作用,发生于质子给予体和质子接受体之间,是一种在流动的氢原子和电负性很强的杂原子(F、O、N、Cl 和 S)之间起作用的键。

在许多研究领域都涉及因氢键而发生的结构效应,它在分子化学、物理性质等改变中起着重要的作用,氢键形成原因和特点是分子结构研究的基础。

1. 氢键的形成原因

当电负性很强的元素 X 与氢原子形成共价键时,共用电子被强烈的吸向元素,而使原子显正电性。而且 H 只有一个电子,这样原子核几乎裸露出来,近乎于质子状态。此时原子的半径很小,因而无内层电子且带部分正电荷的氢原子,和附近另一个电负性很大、含有孤对电子并带有部分负电荷的原子有可能充

分靠近,从而产生静电吸引作用,即产生氢键 $X-H\cdots Y$ 。

2. 氢键形成的条件

- (1) 要有一个与电负性很大的元素 X 形成强极性键的氢原子。
- (2) 要有一个电负性很大,含有孤电子对并带有部分负电荷的原子 Y 。
- (3) X 和 Y 的原子半径要小。这样空间位阻碍小。一般来说能形成氢键的元素为 N 、 O 、 F 。

3. 氢键的特点

(1) 氢键的键能只有几十 kJ/mol ,大于通常的范德华力,但要远小于一般的化学键能,即氢键是一种很弱的键。

(2) 氢键具有方向性和饱和性,但本质上与共价键的方向性和饱和性不同。氢键方向性的特点是形成氢键 $X-H\cdots Y$ 的三个原子在同一方向上。这是由于这样的方向使得成键两原子电子云之间的排斥力最小,形成的氢键最强,体系也更稳定。氢键具有饱和性的特点是指每一个 $X-H$ 只能与一个 Y 原子形成氢键。这是由于原子的半径很小,若再有一个原子接近时,会受到 X 、 Y 原子电子云的强烈排斥。

(3) 分子内也存在氢键。除了上面讲的分子间可以形成氢键外,像 HNO_3 分子,苯酚的邻位上有一 NO_2 、一 COOH 、一 CHO 、一 CONH_2 等基团也可以形成分子内的氢键。

4. 氢键的形成对物质性质的影响

(1) 分子间有氢键,必须额外提供一份能量来破坏分子间的氢键,一般物质的熔点、沸点、熔化热、汽化热、黏度等都会增大,而蒸汽压则减小。另外,分子间氢键还是分子缔合的主要原因。

(2) 分子内氢键则使物质的熔点、沸点、熔化热、汽化热减小,还会影响溶解度。

2.6 其他分子间作用

除了范德华力和氢键这两种最重要的形式以外,一些新的分子间作用相继被提出。

随着对氢键的不断研究,氢键的范围也在不断扩大。研究发现,在特殊的化学环境下, C 、 I 、 S 、 Se 、 Te 这些原子半径大、电负性小的原子、过渡金属原子、烯、炔、芳香族化合物等都能形成氢键。从经典强氢键 $O-H\cdots O$ 到非经典 $C-H\cdots Y$ 氢键,再到过渡金属原子直接参与的 $M-H\cdots O$, $O-H\cdots M$, $N-H\cdots M$ 及 $H\cdots H$ 双氢键等体系,使氢键的研究内容大大丰富。这些 $X-H\cdots Y$ 相互作用的本质是有方向性的、弱相吸的。它们的确在晶体结构中出现了,并且不同程度

地决定了晶体的结构,影响了化合物的物理和化学性质。

尽管早在 1954 年 Hassel 就第一次对卤键做了描述,但是直到 2007 年卤键的性质才被首次得到解释:卤键指的是卤族原子的亲电子区域和路易斯碱的亲核区域之间的相互作用。卤键在某种程度上和氢键是相类似的,它们都属于比较弱的相互作用。当氢原子被卤素原子取代后,卤键就形成了。和氢键的描述方式相似,卤键也可以表示为 $D-X\cdots A$, 其中 X 可以是氯原子、溴原子或者碘原子。实际上,当氟原子遇到强的吸电子基团或者非常强的路易斯碱的时候,氟原子也可以参与形成卤键。卤键在晶体设计、超分子结构、新高值材料、药物设计、超分子化学和物理有机化学等领域中同样扮演着重要的角色。

锂元素与氢元素都位于元素周期表中第 IA 族,锂原子的电子结构与氢原子极为相似,也可以形成与氢键相似的相互作用,Shigorin 称之为“锂键”。

第 V 族元素(O、S、Se、Te、Po)与卤原子有一定的相似性,在形成共价键时硫属原子的一端也能够产生静电势正值区域,形成非共价作用。

Kiefer 等在研究有机汞卤化物时观察到分子内卤素原子与汞原子之间存在长距离弱的共价相互作用力,引入二级价键力的概念,二级化学键是既存在于分子内部,又存在于分子之间的“弱共价作用力”,分子间的弱共价作用力是与范德华力(弱静电相互作用)不同的分子间作用力,该作用力是分子间普遍存在的,是分子间作用力的重要组成部分,而且这种作用力在一定条件下可以转化为化学键。

$X-H\cdots\pi$ 是一种缺电子的 H 原子与多重键的 π 电子或是共轭体系的 π 电子之间形成的一种分子间弱相互作用。早在 1946 年, Dewar 就提出 π 型体系化合物也可以作为 π 型质子受体,但直到 1971 年, Morokuma 和他的合作者才第一次对这种分子间弱相互作用进行了理论计算。Mons、Micheal 等将它称为 π 型氢键。

$\pi-\pi$ 相互作用是分子间配键作用的一种。配合物由分子与分子结合而成。通常由容易给出电子的分子(电子给予体或路易斯碱)与容易接受电子的分子(电子接受体或路易斯酸),两个或多个分子结合而成,称为分子间配合物。具有成键 π 轨道的给予体分子,与具有反键 π 轨道的接受体分子间的作用,此即 $\pi-\pi$ 相互作用。

3 应用与发展

近年来,由于分子间作用在分子识别、离子载体的选择性、晶体的自组装、分子簇的形成等各方面所起的决定性作用,分子间弱相互作用已引起了越来越多的理论和实验工作者的广泛关注,并逐渐成为材料,物理,化学,生命科学等学

科学研究领域中最为活跃的前沿热点之一。在过去的几十年中,分子间相互作用的研究得到了快速的发展。

分子间相互作用虽然比共价键、离子键等化学键的作用力要弱得多,但却是许多化学、生物和物理现象发生的主要原因。在新药的合成与设计、晶体材料工程和功能材料的性质等研究中,分子间相互作用的地位举足轻重。

3.1 生命科学相关研究

1988 年的《化学评论》专题中指出“分子间相互作用力以及分子间复合物对于生物体系的结构和反应性来说,就像化学学科中的共价键一样”。在生物分子体系中,分子间弱相互作用是一类普遍存在的重要角色,在许多生物结构和生物反应中起着关键作用。

在蛋白质多肽主链上的羰基氧和酰氨基之间形成的氢键作用,便是维持蛋白质二级结构的主要作用力。而在维持其三级结构的作用力中,分子间相互作用也起着非常重要的作用,大多数蛋白质所采取的折叠方式便是使主链肽之间形成最大数目的分子内、分子间相互作用(如 α -螺旋、 β -折叠),与此同时,保持大部分有可能形成分子间相互作用的侧链处于蛋白质分子的表面,使之尽可能地可与水等分子形成分子间相互作用。

此外,在另一类重要的生物大分子——核酸中,也是由于分子间相互作用,使四种碱基形成特异的配对关系,从而为核酸包含生物体的遗传信息、参与遗传信息在细胞内的表达、促成并控制代谢过程等提供了可能。

可以说,分子间相互作用是维持生物系统的结构的重要作用力之一。而且,对于许多生物反应过程,如复杂生物大分子的“自我装配”;酶的催化过程,以及一些生物分子的分子识别等过程中,分子间相互作用也是一种重要的作用力。

通过分子间弱相互作用可以形成生物超分子体系。所谓超分子体系是指由两个或两个以上的分子单元通过分子间作用力而不是化学键结合的复合体系,如 DNA 的双螺旋结构、酶与底物的复合物及药物与受体的复合物等。DNA 和 RNA 中碱基对的堆积作用及生物大分子二级、三级和四级结构的稳定作用,蛋白质的折叠,酶与底物的识别及底物对酶的激活作用,药物和受体的结合等各方面都与分子间相互作用有关。

超分子体系的研究已经形成了一门新的分支学科——超分子化学。有关超分子体系的理论和实验研究现已成为化学、生命科学、材料科学和信息科学等领域研究的热点。

3.2 物理与化学相关研究

在物理学科中,分子间相互作用在原子、离子和分子的弹性及非弹性碰撞以

及它们伴随的挥发和离子化现象的研究中也具有十分重要的角色。一般而言,在一定大气压下,物质的熔点与有机分子的对称性以及分子间的弱相互作用力密切相关。分子的对称性越好,在固体状态下其堆积密度越高,产生的晶格能也越高,有利于熔点的升高;此外,分子间的作用力增大,也有利于熔点的升高。另一方面,在一定大气压下,有机化合物的沸点在很大程度上取决于分子间的弱相互作用的大小。在特定温度下,有机分子自身拥有一定的动能,它总是试图让自身摆脱其他分子的束缚,成为气相中的自由分子。分子间的弱相互作用力越大,分子由液相进入气相所需要的能量将越高,即沸点越高。

在 Lehn, Cram 和 Pederson 由于对冠醚类化合物的工作而获得了诺贝尔化学奖之前,分子间弱相互作用力的研究对象就已经拓展到了分子识别和主客体作用,诞生了超分子化学。超分子化学被定义为“研究分子组装和分子间作用力的化学”。它的研究更侧重于研究两个或更多的化学分子组成的复杂大分子,以及组成这些大分子所依赖的分子间作用力。

超分子化学涵盖了比分子本身更复杂得多的化学物种的化学、物理和生物学特征,主要包括以下两个方面:分子识别和自组装。分子识别的早期研究起源于冠醚对金属离子的络合研究,早期也称为主体—客体化学。分子识别是一种人工受体和小分子之间的选择性相互结合,而不是单纯的分子间相互作用。

自组装是指分子与分子在一定条件下,依赖非共价键分子间作用力自发连接成结构稳定的分子聚集体的过程。自组装是超分子化学中极为重要的一个研究内容,这不仅是因为为数众多的生物超分子结构来源于自组装,更是因为分子器件、超分子材料的构筑都是以自组装为基础的,利用具有不同功能的单体来组装结构复杂的多功能材料已经成为材料研制的一个新方向。

另外一方面,疏水亲脂相互作用是一种对溶剂性质依赖很强的分子间作用力,有机分子溶解于水后,水分子要保持原有的结构而排斥有机分子的倾向称为疏水作用,而有机分子之间的范德华吸引力称为亲脂作用。一般情况下,疏水作用和亲脂作用同时并存,很难将二者分开来定量分析,通常认为两者中疏水作用具有相对的重要性,然而在一定条件下它们也可以独立存在。疏水亲脂相互作用驱动的簇集和自卷曲是非极性或弱极性有机分子普遍存在的一种物理现象,也是形成聚集体、胶束、囊泡、生物膜,甚至细胞等更高级结构或体系的基础。

在水或水-有机溶剂混合体系中,中性长链有机分子由于受到疏水亲脂相互作用,发生“自我簇集”,即碳氢链像发夹一样自卷起来,这一现象称为分子自卷曲。分子发生自卷曲后,分子中原来相距较远的部分被拉近,这一现象已被成功运用于大环的合成。

3.3 材料科学相关研究

长期以来,光/电功能材料及其器件与应用受到人们的广泛关注,如何运用物理化学的基本原理从分子/原子及其聚集体(或团簇)的尺度上进行结构识别研究和相互作用调控从而实现材料特殊功能是材料物理化学研究的特色。

氢键的稳定性、方向性和饱和性,使分子间氢键作用在材料科学上的研究倍受关注。近年来,人们将氢键的导向性应用于晶体工程中,把一定的结构单元或功能单元按照某种所希望的方式组装起来,试图得到有用的光、电、磁材料。

基于西佛碱类化合物在催化、光电和液晶方面的应用前景,孙迎辉等设计合成了一种双吡啶基双西佛碱化合物。该化合物分子中的烯氨和吡啶中的N原子作为氢键的受体,C—H作为氢键给体,形成了C—H $\cdots$ N弱氢键,通过这种分子间弱氢键的协同作用形成该化合物的超分子网络结构。

基于分子间作用的超分子自组装在光电材料、人体组织材料、高性能高效率分离材料及纳米材料中发挥着重要作用。分子自组装的天然例子就是蚕丝的自组装。蚕丝的丝蛋白单元长度大约是1 μ m,但是单根蚕丝可通过单元的自组装生成超过1km长的丝质材料,这大约是蚕丝蛋白单元的两百万倍。如此惊人的自组装工程是目前人类技术无法实现的。又如每个核苷酸单元约是0.34 nm,人体内的第22条染色体通过自组装能延伸至大约1.2 cm,是单体的3500万倍。新型的超分子组装体如轮烷(rotaxanes)、索烃(catenanes)、分子结(knots)、螺旋体(duplexes)、分子拉链(molecularzippers)、分子折叠体(foldamers)、超分子微球体(supramolecularcapsules)、玫瑰型聚集体(Supramolecularrosettes)、氢键纳米管(nanotubes)等不断的被报道发现。

电荷迁移复合物(CTC)是由电子给体(D)和电子受体(A)之间通过电荷迁移形成的分子间化合物,有基态电荷迁移复合物、激发态电荷迁移复合物及接触电荷迁移复合物。这种通过分子间电荷迁移而成的复合物的条件比较温和,常在室温或低于室温时即能迅速生成。有研究表明,过渡金属酞菁与C₆₀可形成荷移复合物,并对这种荷移复合物在半导体GaAs上构成复合电极的光伏效应进行研究,发现比金属酞菁有更为良好的光生电压与光生电流。

近年来,镧系离子正被研究为发光镧系超分子材料,其中有以多个联吡啶(或邻菲咯啉)与镧系离子构成穴状超分子,是发光镧系超分子研究进展中 fastest、成果最多的新领域,该超分子体系在紫外区强吸收,能有效地传递能量,可在生命科学中用作识别生物分子,探测生物大分子结构的探针及荧光标记。

在水热合成制备纳米材料中,反应温度与时间对产物形貌及晶体生长过程有重要影响,研究者采用一种简单的水热合成方法,利用分子弱相互作用控制制备

出了氧化铁纳米线、微胶囊和刻蚀微胶囊，并得到了两种具有不同电催化活性的钡纳米颗粒聚集体。以水和丙酮的混合物作溶剂得到的钡纳米颗粒的平均尺寸约为 9nm，比以纯水作溶剂制备的平均尺寸为 14nm 的颗粒要小。

伍山平按照摩尔比 1:1 自组装合成了一种新型双钼超分子加合物，晶体结构中存在 C—H…F 氢键、F…F 弱作用、氧与五氟苯环间的静电吸引作用以及苯环间的 π — π 堆积作用和五氟苯环与苯环间的 π — π 堆积作用。这些弱作用对超分子的构筑起着举足轻重的作用，其中五氟苯环与苯环间的 π — π 堆积作用决定着加合物中双钼分子间的堆积方式。

4 磷酸胍基作用

在生物体内的能量存储和传递过程中，磷酸化合物占有重要地位，三磷酸腺苷(ATP)是高能磷酸化合物的典型代表，其分子中的酸酐键水解时能释放出大量自由能，是生命活动能量的直接来源，ATP 水解释放能量后产生二磷酸腺苷(ADP)和游离的磷酸根离子。生物体内 ATP 的含量很低，在一般细胞中浓度为 $1 \sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，当生物体剧烈运动、受环境应激因素影响时，则需要水解大量 ATP，这意味着 ATP 分子会被不断地消耗和补充。

在无脊椎动物体内，精氨酸磷酸(Phosphate Arginine，简称“PA”)作为主要的磷源和能量存储单元而广泛存在。当无脊椎动物生命活动能量消耗引起 ATP 含量降低时，PA 在精氨酸激酶的作用下，以转移磷酸基团的形式，将其分子内含有的生物能传递给 ADP，ADP 得到磷酸基团及其能量成为 ATP，从而生命体内 ATP 含量得到维持。图 1-1 是描述无脊椎动物体内 PA 在 ATP 与 ADP 转换中作用的示意图。

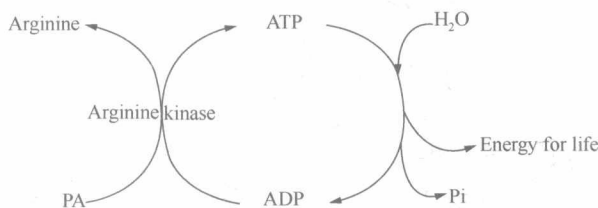


图 1-1 ADP-ATP 转化及 PA 作用

多方面的研究表明，PA 对生物能量的存储与传递功能机制，主要在于两点：PA 分子中磷酸与胍基间超强的相互作用形成的高能 N—P 键，基团间作用的变化使分子能量存储或释放；PA 分子精氨酸部分的分子构象，存在不同能量之间的转变。如图 1-2 所示，在能量输入时，精氨酸分子构象由伸展型转变为弯曲型，分子含有较高能量，能量转移之后，分子构象则有复原为伸展型的趋势，通

过不同自由能的分子构象间转换实现能量的传递，而精氨酸分子胍基与磷酸基团之间的相互作用是驱动精氨酸分子构象在伸展型和弯曲线之间转变的关键因素。

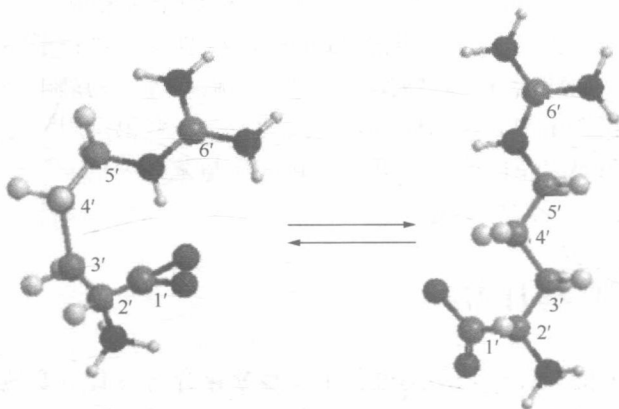


图 1-2 精氨酸在生物体内传递能量过程中分子构象变化的示意图

4.1 生物化学中的磷酸胍基作用

在生物环境中的分子生化功能中，磷酸与胍基间特殊非共价键作用扮演着重要角色。

A. S. Woods 等在采用质谱研究蛋白质相互作用中发现，不同蛋白质分子上的精氨酸残基上胍基和磷酸残基间会形成类似共价键的静电相互作用，如图 1-3 所示，并且该静电引力在调制蛋白质分子磷酸化及去磷酸化中具有重要作用，该作用最有可能代表蛋白质分子间作用机制。

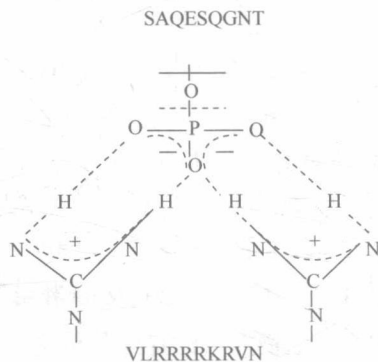


图 1-3 精氨酸上胍基与磷酸化丝氨酸上磷酸基团间的静电相互作用

D. J. Mandell 等对比研究了几种蛋白质氨基酸边链的磷酸化情况，发现精氨酸边链上胍基与磷酸更加容易产生稳定的相互作用，形成更强的盐桥连接。