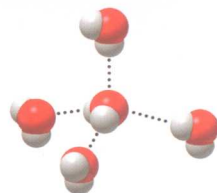




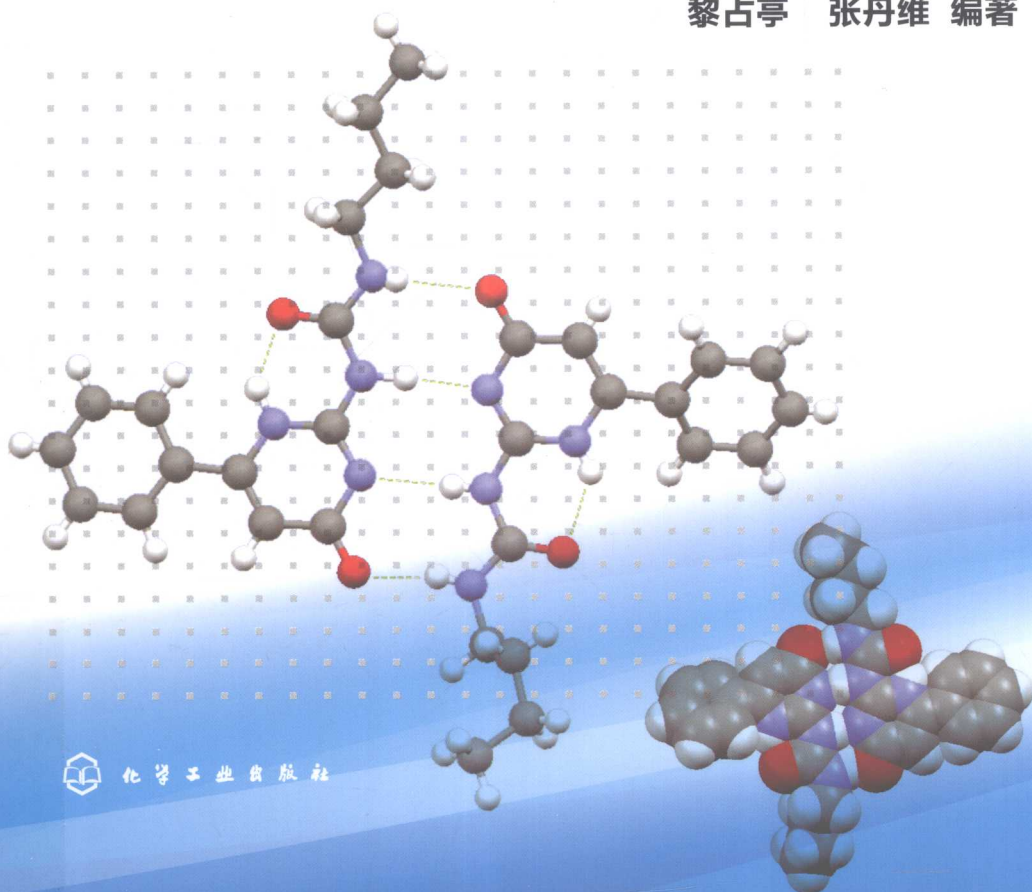
国家科学技术学术著作出版基金资助出版

氢键： 分子识别与自组装



Hydrogen Bond:
Molecular Recognition and Self-assembly

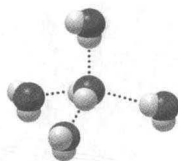
黎占亭 张丹维 编著



化学工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

氢键：



分子识别与自组装

Hydrogen Bond:
Molecular Recognition and Self-assembly

黎占亭 张丹维 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书围绕超分子相互作用中的“氢键相互作用”，全面阐释了氢键相互作用的基本原理、方法、结构与功能及应用。首先引入氢键的定义，阐述了氢键作用的机理、作用方法与模式、分子识别的基本原理及氢键在其中的作用。接下来介绍了 10 个典型的超分子体系，阐释其氢键作用的机制、设计理念、在分子识别中的应用、组装的过程。最后介绍氢键组装的广泛应用，如在材料和能源方面的应用，应用于太阳能电池、光伏发电、发光二极管等。适合高校和科研院所化学、材料、生物等专业的研究生与科研工作者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

氢键：分子识别与自组装 / 黎占亭，张丹维编著. —北京：
化学工业出版社，2017.3

ISBN 978-7-122-28812-7

I. ①氢… II. ①黎… ②张… III. ①氢键 IV. ①O641.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 002003 号

责任编辑：李晓红
责任校对：吴 静

装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 装：三河市航远印刷有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张 24 彩插 6 字数 423 千字
2017 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：128.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

氢键作为一类非共价键作用力，自从 20 世纪 30 年代被化学大师鲍林提出并确定以来，在化学、生物、物理及材料科学研究中一直处于非常重要的地位。由于绝大多数有机分子和大分子、水和大多数有机溶剂以及很多无机化合物和离子等都含有氢原子，氢键几乎可以说是无处不在。从氢键的提出到现在，有关氢键的基础理论研究一直受到化学家的重视。但对于大多数研究人员来说，氢键主要是一类广泛存在的方向性较强的静电作用力，对分子、离子和大分子的物理、化学、生物和材料性质都可以产生很大的影响，被广泛地应用于解释很多重要的物理、化学和生物现象，并被广泛应用于设计新的分子和大分子体系，用于产生和提高需要的性质和功能等。

超分子化学是研究分子以上层次的化学，研究分子聚集体的结构、组分间的相互作用、聚集体形成的过程和综合性质等。分子识别和自组装是超分子化学的主要研究内容，前者强调结合的过程，后者重视集合体的整体结构与性质。超分子化学研究可利用的非共价键作用力包括氢键、配位作用、疏溶剂作用、范德华力、供体-受体相互作用、偶极相互作用及离子对静电作用等。这其中，氢键和配位作用具有较高的方向性，而氢键具有结合基元简单、易于修饰和集成化，能存在于不同溶剂中、结合强度跨越幅度大、结合模式种类多样、可以存在于所有分子和大分子体系中等特点。因此，在超分子化学研究中，以每年发表的论文数计算，以氢键为驱动力的研究约占三分之一，一直占据最大的比例。基于氢键的超分子化学研究范围之广泛，氢键超分子体系功能之复杂多样，应用之广泛，也是其它非共价键作用力所不及的。

目前，国际上已经出版多本以氢键为主题的超分子化学方面的图书，每年都有大量的涉及氢键的综述性文章发表，但国内尚没有专门论述基于氢键的超分子化学方面的著作。我国过去十年来超分子化学研究迅速发展，发表的涉及氢键的研究论文约占整个世界同期发表论文的 32%（2016 年底 SciFinder 数据）。出版一本面向中文读者的关于氢键的分子识别和自组装的专题图书显然是非常必要的。

本书编写的主要出发点是面对超分子化学领域的年轻科研人员、研究生和高校大学生。本书采用的文献以最近十年发表的论文为主。每个章节都尽量简述

研究的背景及重要性，具体内容以代表性的工作为主，并尽量收录我国学者发表的研究成果。重要的专题都给出近期发表的代表性综述文章，以方便读者迅速获得更加详细的文献资料。我们希望提供一本类似教科书功能的参考书，为年轻科研人员迅速了解氢键研究的背景、原理和方法，基于氢键的分子识别现象，氢键驱动的自组装结构和功能等提供一个快速通道。全书共包括 13 章，兼顾了氢键分子识别与自组装研究的基础和应用两个方面，有助于其它领域的科研人员了解氢键控制分子及大分子性质与功能的原理和方法。

黎占亭 张丹维

2017 年 1 月

第 1 章 氢键概论 / 001

- 1.1 背景与定义 / 002
- 1.2 几何参数和定义 / 003
- 1.3 能量参数与定义 / 005
- 1.4 氢键的能量标度和分类 / 006
- 1.5 强氢键和弱氢键的差异 / 007
- 1.6 影响氢键强度的因素 / 008
 - 1.6.1 溶剂化效应 / 008
 - 1.6.2 电负性效应 / 009
 - 1.6.3 极化增强效应 / 009
 - 1.6.4 共振协助效应 / 010
 - 1.6.5 二级相互作用 / 012
- 1.7 氢键振动性与短-强氢键 / 013
- 1.8 氢键的研究方法 / 014
- 1.9 结合常数的测定 / 015
 - 1.9.1 异体 1 : 1 配合物 / 016
 - 1.9.2 同体 1 : 1 配合物 / 017
 - 1.9.3 异体 1 : 2 配合物 / 017
 - 1.9.4 竞争实验方法 / 018

参考文献 / 019

第 2 章 氢键结合模式 / 021

- 2.1 引言 / 022
- 2.2 氢键供体和受体 / 022

2.3 单官能团氢键 / 023

2.3.1 醇和酚 / 023

2.3.2 羧酸 / 024

2.3.3 酰胺 / 025

2.3.4 脲和硫脲 / 026

2.3.5 硝基化合物 / 028

2.3.6 1,2,3-三氮唑 / 028

2.4 分子内氢键 / 029

2.4.1 醇、酚、羧酸 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键 / 029

2.4.2 酰胺、脲和酰肼 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 和 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键 / 030

2.4.3 酰胺、脲和酰肼 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 氢键 / 032

2.4.4 酰胺 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ 氢键 / 037

2.4.5 三氮唑 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 氢键 / 038

2.5 双氢键体系 / 039

2.6 三氢键体系 / 039

2.6.1 DAD·ADA 型二聚体 / 039

2.6.2 DDA·AAD 型二聚体 / 040

2.6.3 DDD·AAA 型二聚体 / 041

2.7 四氢键体系 / 042

2.7.1 ADAD 型同体二聚体 / 042

2.7.2 AADD 型同体二聚体 / 043

2.7.3 DAAD·ADDA 型异体二聚体 / 044

2.7.4 AADA·DDAD 型异体二聚体 / 045

2.7.5 AAAA·DDDD 型异体二聚体 / 046

2.8 六氢键体系 / 046

2.9 寡聚酰胺和酰肼氢键二聚体 / 047

2.9.1 人工 β -折叠体二聚体 / 047

2.9.2 酰胺/脲杂交单体二聚体 / 048

2.9.3 基于脂肪/芳香酰胺和酰肼杂交骨架单体的二聚体 / 049

2.9.4 基于芳香酰胺骨架单体的二聚体 / 052

2.10 基于氨基氮杂环单体的二聚体 / 054

第3章 生命体系中的氢键 / 059

- 3.1 引言 / 060
- 3.2 无机离子 / 060
- 3.3 有机分子 / 061
- 3.4 肽和蛋白质 / 062
 - 3.4.1 氨基酸 / 063
 - 3.4.2 二级结构 / 064
 - 3.4.3 三级结构和四级结构 / 066
- 3.5 核酸 / 066
- 3.6 糖、寡糖和多糖 / 069
- 3.7 生物膜 / 070
- 参考文献 / 071

第4章 人工二级结构：单分子组装体及其功能 / 073

- 4.1 引言 / 074
- 4.2 脂肪氨基酸序列 / 074
- 4.3 氨基酸类肽模拟物 / 078
- 4.4 脂肪脲寡聚体 / 079
- 4.5 芳香酰胺寡聚体 / 079
- 4.6 其它芳香骨架寡聚体 / 082
- 4.7 脂肪-芳香酰胺杂交序列 / 084
- 4.8 折叠体树枝状分子 / 087
- 4.9 配位诱导的折叠与螺旋 / 088
- 4.10 氢键诱导的人工二级结构的功能与应用 / 089
 - 4.10.1 生物功能和药物设计 / 089
 - 4.10.2 分子识别 / 090
 - 4.10.3 自组装 / 092
 - 4.10.4 动态[2]索烃 / 094

4.10.5 调控分子内供体-受体相互作用 / 094

4.10.6 调控聚合物力学性能 / 095

4.10.7 调控分子梭动力学 / 096

参考文献 / 097

第5章 负离子识别 / 103

5.1 引言 / 104

5.2 酰胺和磺酰胺主体 / 104

5.2.1 非环主体 / 104

5.2.2 大环主体 / 107

5.2.3 穴型主体 / 109

5.3 脲及硫脲类主体 / 111

5.3.1 非环主体 / 111

5.3.2 大环和穴型主体 / 120

5.4 吡咯、吡啶及咪唑类主体 / 122

5.4.1 非环主体 / 122

5.4.2 大环主体 / 126

5.5 酚及醇类主体 / 134

5.6 中性 C—H 氢键类主体 / 136

5.7 正离子型主体 / 139

5.7.1 基于胍基正离子的主体 / 139

5.7.2 基于氮杂环正离子的主体 / 141

5.8 多胺类主体 / 146

5.8.1 中性多胺主体 / 146

5.8.2 非环质子化多胺主体 / 147

5.8.3 单环质子化多胺主体 / 147

5.8.4 双环质子化多胺主体 / 148

5.8.5 多环质子化多胺主体 / 149

5.9 其它类型主体 / 149

参考文献 / 151

第6章 晶体工程 / 161

- 6.1 引言 / 162
- 6.2 强氢键和弱氢键驱动的一维堆积 / 164
- 6.3 二维结构、互穿及包结现象 / 168
- 6.4 三维及互穿结构 / 175
- 6.5 光致化学反应选择性控制 / 178
- 6.6 气体吸收与分离 / 184
- 6.7 药物共晶 / 187
- 参考文献 / 191

第7章 水溶液中的分子识别与自组装 / 195

- 7.1 引言 / 196
- 7.2 核酸碱基及模拟结构：配对与识别 / 196
- 7.3 氨基酸及短肽：识别与自组装 / 205
 - 7.3.1 氨基酸和短肽及其衍生物的识别 / 205
 - 7.3.2 基于短肽及其衍生物的自组装 / 206
- 7.4 糖的识别 / 209
- 参考文献 / 213

第8章 互锁和缠结结构与分子机器：轮烷、索烃和分子结 / 215

- 8.1 引言 / 216
- 8.2 模板合成策略 / 217
- 8.3 酰胺和脲氢键模板 / 218
 - 8.3.1 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键驱动制备轮烷 / 218
 - 8.3.2 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ 和 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Br}^-$ 氢键驱动制备轮烷 / 221
 - 8.3.3 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键驱动制备索烃 / 223
 - 8.3.4 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ 和 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}-\text{SO}_3^{2-}$ 氢键驱动制备索烃 / 224
 - 8.3.5 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ (方酸) 氢键驱动制备索烃 / 226
- 8.4 $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键模板制备轮烷和索烃 / 227

8.5 其它模板策略 / 231

8.5.1 二(吡啶鎓)乙烷 $C-H\cdots O$ 氢键模板构筑轮烷 / 231

8.5.2 脒-羧酸 $N-H\cdots O$ 氢键(盐桥)模板构筑轮烷 / 232

8.5.3 脒基嘧啶 DDAA · AADD 四重氢键驱动构筑动态[2]拟轮烷和[2]索烃 / 232

8.6 分子结 / 233

8.7 分子机器 / 235

8.8 轮烷和索烃分子梭 / 236

8.9 其它形式的分子机器 / 242

参考文献 / 245

第9章 自组装有机纳米管 / 249

9.1 引言 / 250

9.2 大环自组装纳米管 / 250

9.2.1 环肽自组装 / 250

9.2.2 双脒大环自组装 / 254

9.3 自组装多组分大环及其堆积形成纳米管 / 257

9.4 箍桶型自组装纳米管 / 261

9.5 肽链修饰柱芳烃单分子管 / 262

9.6 分子和大分子螺旋纳米管 / 264

9.7 两亲分子自组装纳米管 / 268

参考文献 / 269

第10章 超分子胶囊与客体包结 / 273

10.1 引言 / 274

10.2 胶囊结构与包结 / 274

10.2.1 网球型双分子胶囊 / 274

10.2.2 半球型分子二聚体胶囊 / 275

10.2.3 柱型双分子和扩展型多分子组装体 / 280

10.2.4 扩展的柱型组装体 / 281

10.2.5 排球型组装体 / 282

- 10.3 客体进出机理与速率 / 284
- 10.4 分子间相互作用力放大 / 284
- 10.5 反应加速与催化 / 287
- 10.6 底物稳定化及反应中间体捕集 / 288
- 参考文献 / 290

第 11 章 氢键超分子聚合物 / 293

- 11.1 引言 / 294
- 11.2 氢键结合模式 / 295
- 11.3 超分子聚合机理 / 296
- 11.4 主链超分子聚合物 / 297
- 11.5 堆积或簇集型超分子聚合物 / 299
- 11.6 基于多头基单体构建超分子聚合物 / 301
- 11.7 交联超分子聚合物 / 303
- 11.8 其它形式的超分子聚合物材料 / 306
- 参考文献 / 309

第 12 章 氢键促进及催化有机反应 / 313

- 12.1 引言 / 314
- 12.2 氢键促进大环合成 / 314
 - 12.2.1 通过酰胺键形成大环 / 314
 - 12.2.2 通过酰肼键和脲形成大环 / 319
 - 12.2.3 基于 1,3-偶极环加成反应合成大环 / 321
 - 12.2.4 基于形成 C—M 键或配位键合成大环 / 322
 - 12.2.5 通过亚胺键形成大环 / 323
 - 12.2.6 通过腓键形成大环 / 325
 - 12.2.7 通过双硫键形成大环 / 326
- 12.3 氢键促进苯甲醚水解 / 326
- 12.4 氢键促进吡啶氧化 / 327
- 12.5 氢键促进喹啉氯代和溴代 / 327

12.6 氢键介质的自我复制 / 328

12.6.1 寡核苷酸及类似物自我复制 / 328

12.6.2 非核苷类底物反应的自我复制 / 330

参考文献 / 332

第 13 章 氢键介质的有机材料 / 335

13.1 引言 / 336

13.2 分子构象开关 / 336

13.3 超分子液晶 / 339

13.3.1 棒状超分子液晶 / 339

13.3.2 柱状超分子液晶 / 340

13.3.3 其它类型的超分子液晶 / 345

13.4 人工天线和光合作用体系 / 347

13.5 染料敏化太阳能电池 / 349

13.6 有机光伏 (OPV) 材料 / 351

13.7 有机发光二极管 / 355

13.8 有机场效应二极管 / 356

参考文献 / 361

索引 / 368

第1章

氢键概论

1.1 背景与定义

氢键 (hydrogen bond) 是一个独特的非共价键结合现象。它具有一定的方向性和强度, 其形成具有高度可逆性和可重复性, 并且过程快速。形成氢键的单元结构可以非常简单, 并且能比较容易地通过共价键合并在一起, 形成更强的多氢键体系。而其它非共价键作用, 如配位作用、疏溶剂作用和范德华作用等, 只拥有其中的部分特征。供体-受体相互作用也拥有这些特征, 但只存在于共轭分子体系中。在超分子化学中, 氢键能够控制和引导分子聚集体的结构, 它可以发生于整个结构, 也可以作用于局部特定的部位, 其方向性赋予了分子间识别过程的选择性和专一性, 而多氢键体系可以提供必要的高稳定性。因此, 在超分子化学研究中, 氢键作为驱动力始终处于核心的地位。

与氢键相关的非共价键相互作用的概念的提出可以追溯到 20 世纪早期。1935 年, Pauling 首次提出“氢键”这一术语说明冰的残余熵 (residual entropy) [1]。1939 年, Pauling 在他的《化学键的本质》(The nature of the chemical bond) 一书中, 明确提出了氢键的概念 [2], 并提出了氢键是一种静电吸引作用。从此以后, 氢键在化学和生物学领域被广泛接受和运用。但对于氢键的定义, 却是一个长期演化的过程。1960 年, Pimental 和 McClellan 给出了第一个氢键定义为: “当有证据表明形成了一个键, 并且这个键涉及一个已经键联到另外一个原子的氢原子时, 可以被认为形成了一个氢键” [*A hydrogen bond is said to exist when (1) there is evidence of a bond, and (2) there is evidence that this bond sterically involves a hydrogen atom already bonded to another atom*] [3]。但这一定义没有明确氢键供体 $X(H)$ 和受体 A 相对于 H 的电负性。1993 年, Steiner 和 Saenger 提出了另一个氢键定义, 即“当 H 带有正的电荷, A 带有部分或完整的负的电荷, 而 X 所带负电荷较 H 更多时, 氢键代表固有的 $X-H\cdots A$ 相互作用 [*a hydrogen bond is “any cohesive interaction $X-H\cdots A$ where H carries a positive and A a negative (partial or full) charge and the charge on X is more negative than on H ”*] [4]。这一定义强调了氢键的静电特征。2011 年, 一个 IUPAC 工作组给出了有关氢键的最新定义, 即“当 X 较 H 更具负电性, 并且有证据表明有键的形成时, 氢键是一个分子或分子片段 $X-H$ 的一个氢原子和同一或不同分子的一个原子或原子团之间形成的静电吸引” (*The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment $X-H$ in which X is more electronegative than H , and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation*) [5]。这是一个广义的氢键的定义。根据这一定义, 形

成氢键的氢原子一定带有部分正电荷，而氢键受体可以是一个原子、负离子、分子片段或分子，只要它们有一个富电性的区域。而所谓的支持键形成的证据可以是实验性的，也可以是理论性的。

根据上述 IUPAC 的定义，可以认为氢键是涉及 H 原子的偶极-离子（受体为负离子）或偶极-偶极（受体为中性）静电吸引作用。而范德华作用力是分子间或分子内不同区域间静电吸引和排斥力的总和。根据定义，范德华力不包括涉及离子和杂原子上 H 原子的相互作用。但对于 C—H 类分子，其所产生的范德华静电吸引力也可认为是一种弱的氢键作用。另外， $N-H\cdots\pi$ 和 $C-H\cdots\pi$ 相互作用也可认为是弱的氢键作用。

1.2 几何参数和定义

氢键的涵义包括几何和能量两个方面。由供体 $X-H$ 和受体 $A(Y)$ 形成的氢键 $X-H\cdots A-Y$ ，其几何性可以由 d 、 D 、 θ 和 r 定义（图 1-1）。因为 H 的位置常常不能确定，早期文献强调两个重原子的距离 D 。但现在一般使用 d 、 θ 和 r 三个参数，以给出更明确的几何定义。另外一个参数 ϕ 定义了受体分子形成氢键的角度，单原子受体不存在这一参数。对于多原子受体如苯环等芳环， d 值一般是指 H 到多原子几何中心的距离。

H 原子也可以同时形成两个或三个氢键，相应的氢键被称为分叉型（bifurcated）（图 1-2）和三叉型（trifurcated）氢键，也可以用“三中心”（three-centre）或“四中心”（four-centre）表达^[6]。H 原子分叉型氢键的几何定义见图 1-2。受体也可以同时与两个 H 形成类似的分叉型氢键。

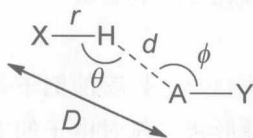


图 1-1 氢键的几何参数 d 、 D 、 θ 和 r 的定义

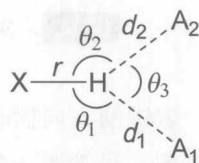


图 1-2 分叉型氢键的几何参数定义

现代 X 射线衍射技术已经可以精确测定 H 原子和与其相连的重原子之间的距离 (r)。这一距离平均较两个原子核之间的距离短 $0.1\sim 0.2\text{ \AA}$ 。这是因为 X 射线被电子散射，通过 X 射线分析衍生的 H 原子的位置实际上接近电子密度的中心，其与原子核中心不相重叠。中子衍射分析可避免这一问题^[7]。尽管中子衍射可以得到更准确的距离，但由于原子的化学行为主要由其外层电子所决定，X 射线衍射

确定的距离可能更具化学意义。当有中子衍射测定的 X—H 键长数据时, X 射线衍射衍生的键长可以进行归一化处理。

在讨论氢键强弱时, 一般强调 H 和受体的距离 d 。在大多数情况下, X—H 键比 $H\cdots A$ 键要强很多。但这并不意味着二者相互之间没有影响。事实上, 不但二者之间相互影响, X 和 A 连接的其它原子或基团也会对其强度施加影响, 从而影响到 r 和 d 。因此, 当讨论一个氢键时, 实际上不但要考虑三个原子, 还需要考虑其所带的取代基, 即需要把供体和受体作为一个基团对 (group-pair) 整体来考虑。

由于氢键是静电作用, 几何因素对氢键的影响不如配位键大。但对于一个三原子氢键, 理想的几何形状是三个原子呈直线形排列, 这样可以最大限度地降低两个重原子之间的静电排斥。但是受体杂原子的孤电子的几何性对氢键的几何形状会产生重要的影响 (图 1-3)。对于球形受体如卤素负离子, 其倾向于形成直线形的氢键。腈、氰基负离子、氨和胺等的 N 原子带有一对孤对电子, 作为受体也形成直线形的氢键。水和醚的 O 原子有两对孤对电子, 与 HF 形成的氢键沿着孤对电子的方向发生, 而羰基 O 的两对孤对电子与分子骨架共平面, 因此在平面内 O 原子的两侧前方形形成氢键。这些不同的几何特征可以通过价层电子对互斥模型 (VSEPR) 加以解释^[8], 因为孤对电子出现的地方电子云密度相对较高。

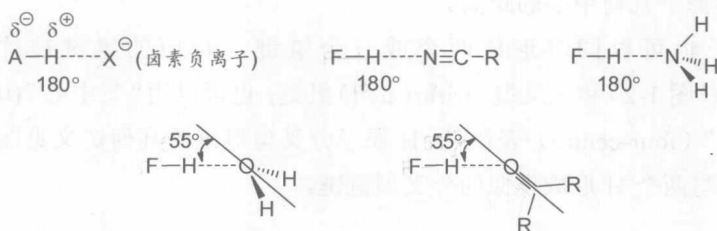


图 1-3 实验确定的几种氢键配合物原型的几何形状

但是, 氢键的方向性有限, 具有明显的扩散性。一个显著的例子是羰基化合物形成的氢键。尽管图 1-3 显示的 HF 形成的氢键形状与孤对电子的方向一致, 对数百个晶体结构中羰基和不同供体间形成的氢键的夹角分析证明了其几何形状的扩散性特征^[9]。图 1-4 显示, $H\cdots O=C$ 角度 ϕ 在 $0^\circ\sim 90^\circ$ 之间, 40° 的数量最多, 这个角度接近于羰基孤对电子的预期角度。但是, 也有相当数量的氢键定位在其它角度上, 包括与 $C=O$ 垂直的方位 ($\phi = 0^\circ$) 和其键轴方向 ($\phi = 90^\circ$)。这主要是因为, 除了受电子云密度的影响, 氢键对于立体位阻效应等也很敏感。由于氢键的方向性不是一个支配性的因素, 很多桥连的分叉型氢键能够形成。而一个 H 原子或受体形成的氢键的数目很大程度上取决于立体位阻效应。