

具有分子机器、分子开关功能的自组装超分子体系

陈慧兰

(南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210093)

本文介绍了具有分子梭或分子开关性质的新型轮烷和索烃超分子以及具有分子机器功能的其它类型化学和生物分子的国际研究最新动态。

关键词: 轮烷 索烃 超分子 自组装 分子开关 分子机器
分类号: O614

随着 21 世纪 - 高科技知识经济时代的到来, 我国的材料、信息、生命科学及其相关的技术和产业必将获得迅猛发展。但是当前运用光刻技术制造硅基集成电路已逼近其极限, 需要开辟新的途径。纳米科学与技术的发展, 在纳米和分子尺度上快速处理大量信息为计算机、通讯和生物工程展现了新的广阔前景。

通过自组织 (self-organization)、自组装 (self-assembly), 以及自复制 (self-replication) 构筑纳米结构在自然界相当普遍^[1], 生物体系中已有大量分子水平的开关执行着多种生理功能, 例如新陈代谢物质通过细胞膜的迁移, 神经信号的传递, 以及蛋白质组分 (如细胞色素中的血红素、氨基酸) 通过氧化还原发生折叠等。分子发动机或分子机器是将能量转变为可控运动的一类分子器件。它们是多组分体系, 其中某些部分不动, 而另一些部分当提供“燃料”后可以连续运动。分子发动机在自然界中很常见。在人体里, 分子发动机在肌肉收缩、细胞内外物质的传递甚至精子游动等过程中, 都发挥着关键作用。事实上 ATP 合成酶是世界上最小的发动机, 它催化无机磷酸酯与 ADP 反应合成 ATP。最近的研究直接观察到其活性中心部位蛋白由于 pH 梯度驱动的旋转运动^[2]。化学分子的运动通常是绕着单键的转动, 通过化学、光、电信号可以控制这类运动的方向, 据此有可能设计出分子棘轮、分子梭、分子旋转栅门、分子刹车或分子开关^[3-5]。近十年来国际上开始了这方面的研究, 已有不少新的研究成果。本文将从以下几个方面作简要介绍。

1 基于轮烷或索烃超分子的分子梭或分子开关^[6, 7]

自组装方法已广泛运用于有机和无机化学, 并促进了超分子化学的发展^[8]。近十多年来, 通过该方法已构筑了许多复杂却高度有序的功能分子和超分子实体。轮烷 (rotaxane) 类轮烷 (pseudorotaxane) 和索烃 (catenane) 便是其中重要的类型^[9]。它们的结构中都包含了穿入到环状的主体 (bead) 的线状片段 (string) 或交叉连接的环。轮烷呈哑铃形, 其两端有塞子 (stopper), 以防止棒状部分从环中脱出, 类轮烷没有 stopper, 在轮烷或类轮烷中环被穿到一个棒上, 它可以

收稿日期 2000-07-24。收修改稿日期: 2000-10-09。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20071017, 29823001)。

作者: 陈慧兰, 女, 59 岁, 教授 (博导), 研究方向: 生物无机化学和超分子化学。

此为轴发生旋转或平动。同样在索烃中,一个环能够在另一个环中滑动或转动。轮烷、类轮烷或索烃的环状部分大都为冠醚、环酚或环糊精等合成或天然主体^[10], stopper 大多为位阻较大的有机分子,也有以过渡金属配合物^[11]、光电活性卟啉^[12]、葱^[13]、二茂铁^[14]或 C_{60} ^[15]为 stopper。轮烷或索烃中存在离子/偶极、 π -给体(donor)/受体(acceptor)、氢键、或疏水、包结等分子间相互作用。当轮烷或索烃中引进特殊的功能片断或识别位点,在外部光或电信号的刺激或体系化学物质浓度改变的情况下,其内部可能发生相对位置的改变或机械运动,造成两个不同的“态”,通过光谱或电化学等方法可被检测(Fig. 1)。当外界信号去除,又可自组为轮烷或索烃,因此这些轮烷或索烃可能具有分子机器或分子开关(光、电化学、氧化还原、pH)的功能,从而开辟了分子水平上处理信息的新方法。

虽然早在六七十年代已合成了简单的轮烷和索烃,但有关轮烷和索烃超分子体系的分子开关性质方面的研究在九十年代才有报导。1991年,美国加州大学洛杉矶分校的 Stoddart 等^[16]通过模板导向法自组装合成了第一个分子梭轮烷,其中含两个苯醌的有机客体穿入环酚,在室温下每秒可平动 500 次(Fig. 2a)。但它本身的两个简并状态不能作为开关,进一步将不同识别位点引入棒状部分,该轮烷可成为电化学或化学诱导的分子开关^[17](Fig. 2b)。

1994年,美国 Pennsylvania 大学的 Swager 等^[18]报导在 π -donor 中掺入噻吩,制备了第一个导电高分子类轮烷。光诱导的分子梭轮烷也已报导, Benniston 等^[14, 19]合成了以二茂铁为 stopper 穿入环酚的轮烷,在激光诱导下电荷重组造成环酚沿着 thread 移动。1997年日本长崎大学的 Nakashima 等^[20]将 α -环糊精与偶氮苯、联吡啶以及二硝基苯 Stopper 组成了光驱动分子梭轮烷,其光开关性质是基于偶氮苯的光异构化。1998年 Ashton 等^[21]组装了酸碱可控的分子梭,该体系由二苯并[24]冠-8为大环,穿入的棒中含有二烷基铵(NH_2^+)和 4'-联吡啶(bpy)两个不同识别位点。加入碱使胺去质子,则环酚移向 bpy,加入酸则产生相反方向的运动(Fig. 3)。近来法国、意大利和英国的科学家共同设计合成了两个由氢键组装的轮烷^[22],其棒状部分分别以两个硝酮和一个富马酰胺单元为氢键受体。他们发现在交流电场中,环状部分会旋转,这种旋转运动在一定程度上受电场强度的控制。因此这些新型轮烷分子的发现向制作分子机器的目标迈出了新的一步。

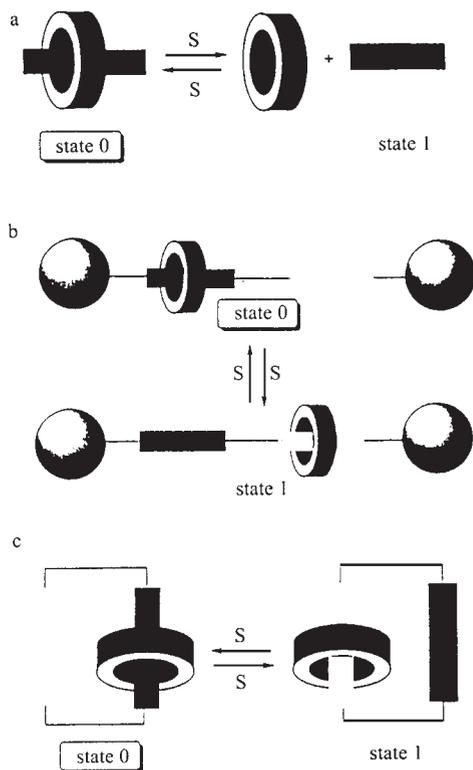


图 1 (a)类轮烷(b)轮烷和(c)索烃中相对于两个状态(0和1)的机械运动,(S)可以是化学、电化学或光能

Fig. 1 Schematic representation of the mechanical movements relating two states (0 and 1) in (a) pseudorotaxanes, (b) rotaxanes, and (c) catenanes: the stimulus (S) can be chemical or electrochemical energy, or it can be light

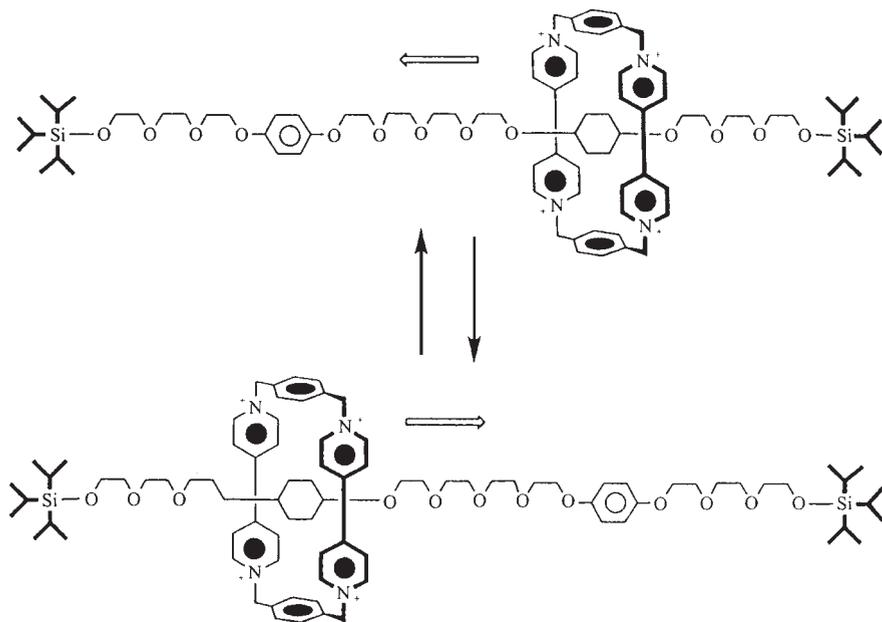


图 2 (a) 第一个分子梭

Fig. 2 (a) First molecular shuttle

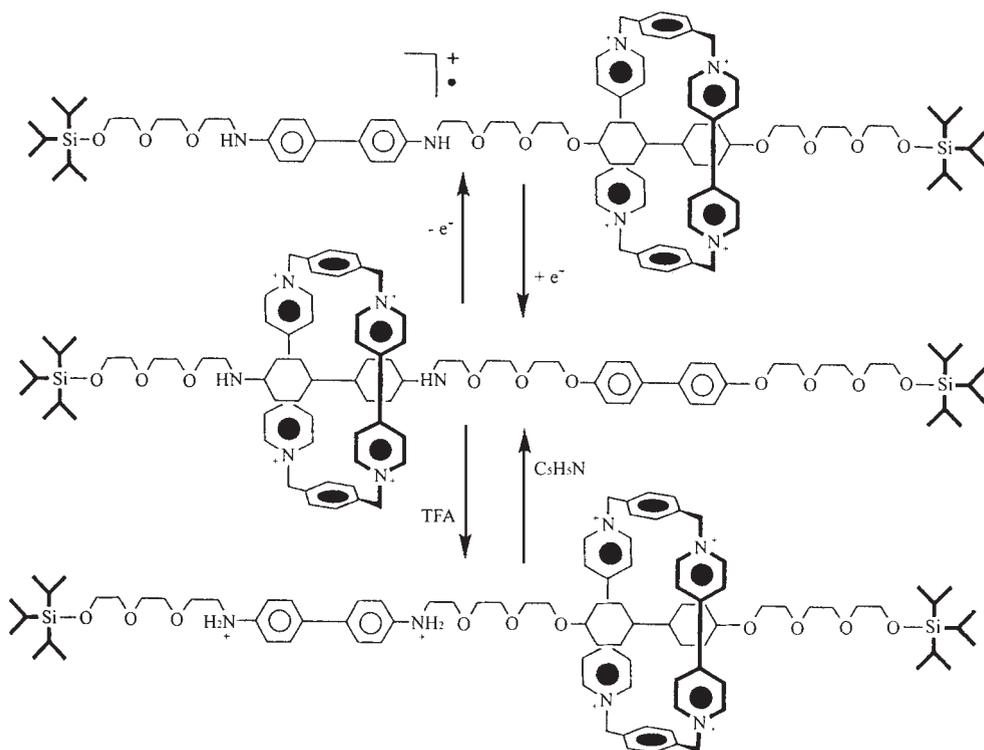


图 2 (b) 电化学和化学诱导的分子开关

Fig. 2 (b) An electrochemically and chemically controllable molecular switch

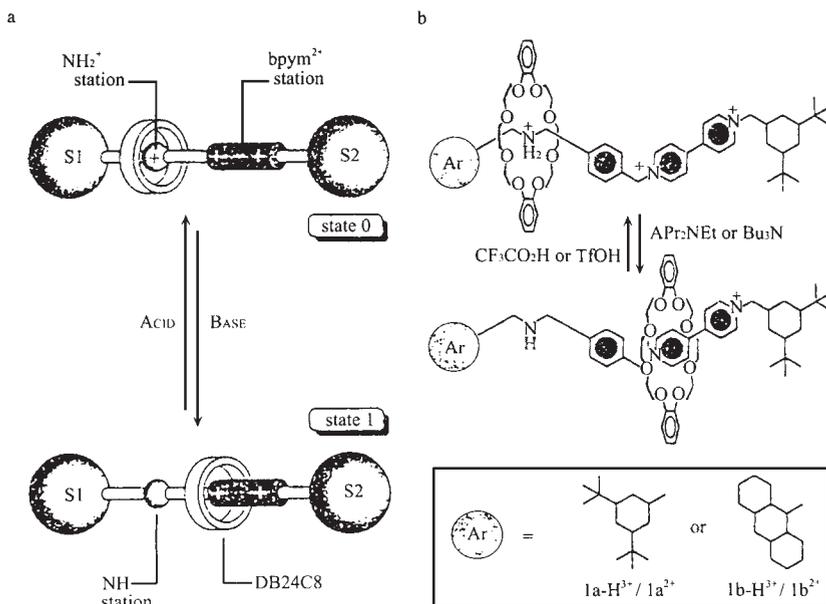


图 3 (a) 酸碱可控的分子梭和 (b) [2] 轮烷的结构

Fig. 3 (a) Acid-base controllable molecular shuttle and (b) Structural formulas of the switchable [2] rotaxanes

2 基于过渡金属及其配合物的分子机器和分子开关^[7]

配位化合物作为分子机器是特别引人注目的。过渡金属离子的配位作用和金属离子价态对配位数和构型的影响以及配合物特殊的光、电、磁性质引起了人们的重视。国际上科学家们也利用金属离子作模板或在轮烷、索烃等超分子体系中引进金属离子及其配合物,合成了金属轮烷、索烃或其它类别的新型超分子。它们不仅结构特殊,而且将具有电子转移、能量转移和光、电、磁、机械运动等多种新颖的性质,对于发展分子器件和仿生研究提供了新的手段和方法。例如美国波士顿学院的 Kelly 等^[51]用金属离子配位在分子的可动位置引起的构型变化,使分子齿轮围绕 C-C 键可逆地旋转,成为第一例分子刹车 (Fig. 4)。

1995 年 Shaner 等^[23]合成了一个三股螺旋金属配合物,其氧化还原分子开关作用是基于配体中包含了两种不同类型的基团,分别适合于氧化态和还原态的金属离子,因此 Fe (II)和 Fe (III)可在配体不同部位间产生平动 (Fig. 5)。法国 Louis Pasteur 大学的 Sauvage 等^[24]利用不同价态的过渡金属离子配位数的不同,从而可选择性配位的原理成功的组装了 Cu (I)的 rotaxane 或 catenane,通过电化学氧化还原或光信号可诱导该轮烷或索烃中分子的运动 (Fig. 6)。Fig. 6 中

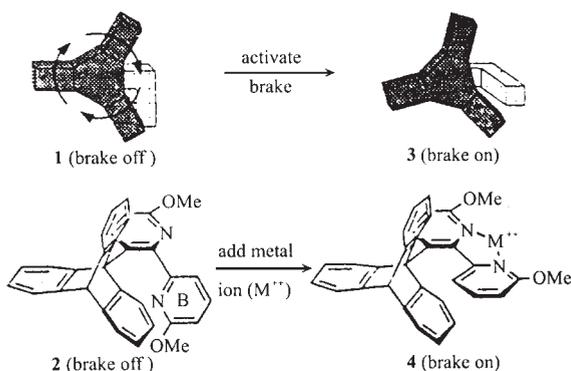


图 4 分子刹车原理示意图

Fig. 4 Conceptual and actual depiction of the operation of a molecular brake

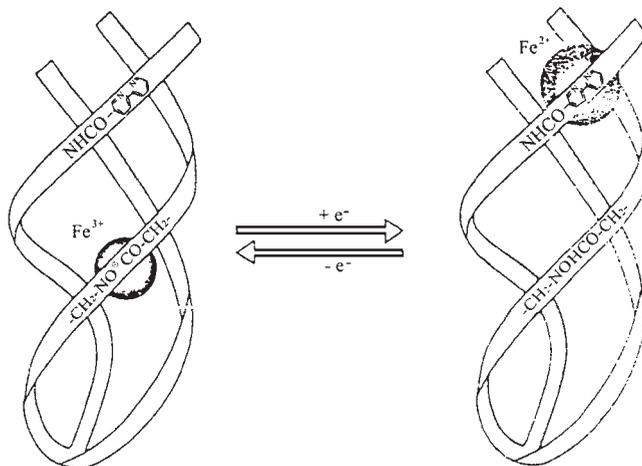


图 5 基于 Fe(II)和 Fe(III)在三螺旋金属配合物内移位的氧化还原分子开关

Fig. 5 Schematic representation of the triple-stranded metal complexes that function as molecular switches by interconverting the light-brown Fe(III)-complex and the purple Fe(II)-complex on exposure to reducing and oxidizing agents, respectively

索烃的一个环具有二齿螯合配体 2, 9-二苯基-1, 10-吡咯啉 (dpp), 而另一个环包含了 dpp 和三齿 2, 2', 6', 2''-三吡啶 (tpy) 配体, 因此金属离子即可与两个 dpp 配体形成四配位或一个 dpp 和一个 tpy 形成五配位配合物。开始时 Cu(I) 与两个 dpp 配位, 电化学氧化导致 Cu(I) → Cu(II), 由于 Cu(II) 四配位中间体不稳定, 它进一步重排形成五配位化合物 (其中 Cu(II) 与一个 dpp 和一个 tpy 配位), 造成了一个环相对于另一个环的圆周旋转。当 Cu(II) 还原为 Cu(I), 最初的 [2] 索烃可以重新产生。

然而, 与其它有机轮烷和索烃相比, 文献中报导的含过渡金属的 rotaxane 和 catenane 较少, 而且具有分子开关或分子机器的功能的更少。

3 基于有机化合物的分子发动机

英国《自然》杂志最近发表了美国和荷兰的两个研究小组在分子发动机领域各自取得的成果, 他们设计的分子发动机, 能分别将化学能和光能转换为机械能, 驱动分子作单方向旋转^[25, 26]。

美国波士顿学院的凯利博士及其同事^[25]研制出的分子发动机由基于取代的三蝶烯和螺烯通过一个单键连接的有机分子组成, 它包括 78 个原子, 工作起来象一个带斜齿的、只能朝一个方向转动的棘轮。凯利等人通过化学能活化, 成功地使该棘轮状分子单向转动了三分之一圆周, 其原理如图所示 (Fig. 7)。图中 1 是三个旋转异构体之一, 通过碳酰氯 (光气) 与该有机分子反应生成异氰酯降低体系顺时针旋转的能垒, 2 通过顺时针旋转使异氰酯根与 OH 靠近反应生成了脲酯 4, 热运动使 4 单向旋转至 5, 再用硼氢化钠使脲酯断裂生成 6, 从 1 至 6 该分子绕轴单向转动了 120 度。这项研究在一定程度上揭示了自然界中化学能转化为受控机械运动的机制, 这在将来有可能为修复不育症、消化或呼吸疾病中所存在的分子发动机故障提供帮助。

荷兰格罗宁根大学的另一个研究小组^[26]设计出的分子发动机采用光能驱动。研究人员使用紫外线激发和温度改变等手段, 通过四个具体的化学步骤, 使一个通过碳碳双键连结的含两

个手性螺烯的有机分子进行了 360 度的单向完整圆周运动 (Fig. 7), 如图所示该分子发动机的工作涉及 4 个不同异构体, 其中两步基于光诱导顺反异构化, 使分子绕碳碳双键转动了各 180 度, 另外两步是受热控制的螺旋性的倒反。他们预计: 类似原理的光敏发动机, 将来可能用作更加复杂的纳米机械的动力装置核心组件。

4 基于生物材料的分子机器

国际上另一个新的研究动向是分子机器的构筑由化学分子拓展到生物材料。如美国纽约城市大学 Seeman 等^[27]设计合成了特殊序列和结构的 DNA 分子, 它们组装的分子机器可通过构型改变使其某个部位发生旋转 (Fig. 8)。图中, 两个较短的 DNA 链缠绕到一个较长的 DNA 链上, 在溶液中当中间 DNA 的构型发生 B \leftrightarrow Z 转变将造成短臂 DNA 的旋转 (位移约 6nm, 加长 0.6nm), 而目前索烃或轮烷的开关体系中的分子平动最大距离只有 1nm。这是第一例由生物大分子组装的纳米机器, 可能在超高密度 DNA 传感器以及分子计算机中得到应用。

最近自然杂志又报道了美国 Bell 实验室和英国牛津大学的科学家用 DNA 构筑的“纳米”镊子^[28]。它由三条 DNA 链组成, 在连接处有一活动的“枢纽”。利用 DNA 基本元件碱基的配对机制, 可通过充当“燃料”的辅助 DNA 链的添加而控制该镊子的开启和闭合。一旦如果能用它钳起分子或原子, 并对它们随意组合, 制造纳米机器就有望实现。

5 展望

自从第一个模板合成的索烃^[29]发表已将近 20 年了, 虽然当时制造这类分子仅仅局限于有机合成, 但是越来越多的功能被引进了这类分子, 它们包括电子或能量的转移, 乃至可控的分子运动; 而且运用过渡金属离子作为模板以及它们的络合物作为电活性和可动的组分构筑了基于配合物的分子开关或分子机器。毫无疑问, 分子发动机或分子机器将在分子信息存储器件或纳米电子学中有实际的应用, 但合成或组装这样的分子体系在今后一段时期仍是十分重要和艰巨的任务, 它涉及多种学科, 是一个新兴的交叉领域, 科学家们将面临着更大的挑战和更多的机遇。

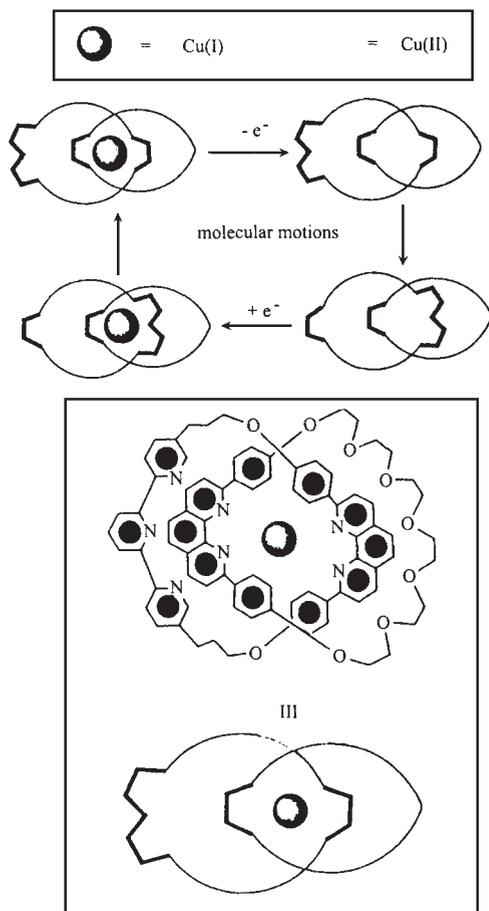


图 6 电化学控制的 [2]索烃中环的运动
Fig. 6 Electrochemically controlled movements of the ring components in a [2]catenane

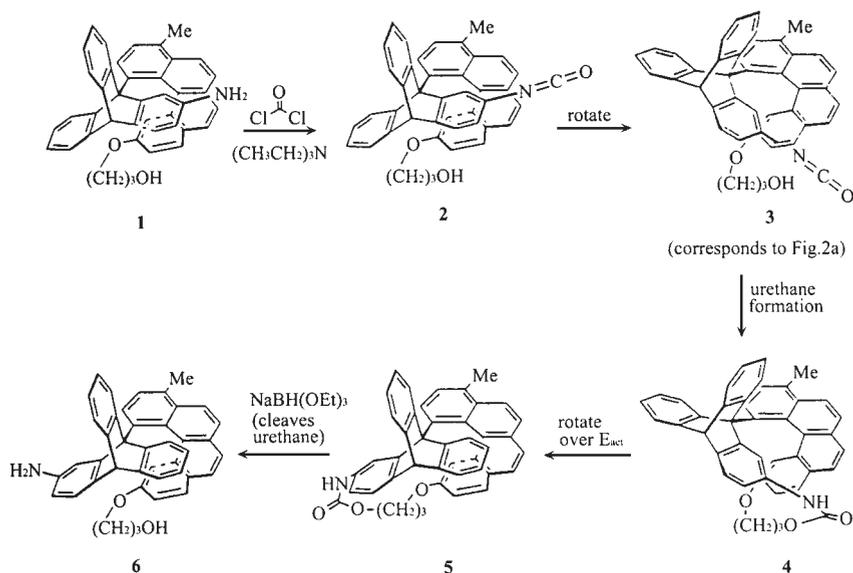


图 7 化学驱动的 2→7 的单向旋转

Fig. 7 Sequence of events in the chemically powered rotation of 2 to 7

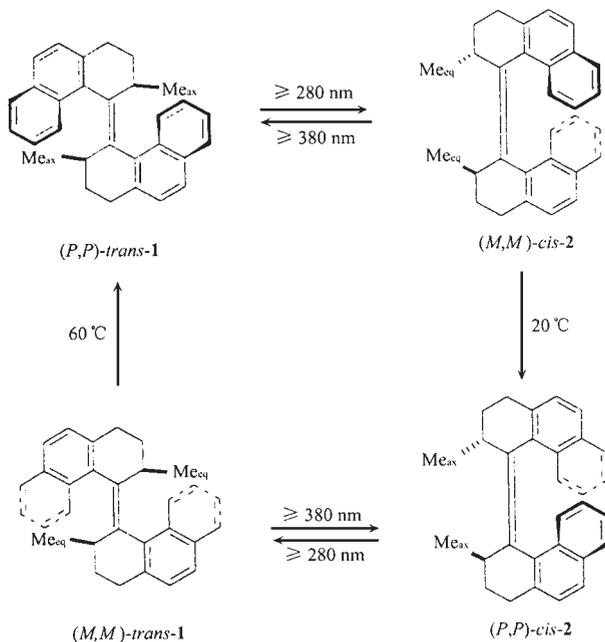


图 8 化合物 1 的光和热异构化过程

Fig. 8 Photochemical and thermal isomerization processes of (P, P)-trans-1

参 考 文 献

- [1] Philp D., Stoddart J. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, **35**, 1155.
 [2] (a) Stock D. et al *Science*, **1999**, **286**, 1700.
 (b) Sambogni et al *Science*, **1999**, **286**, 1722.
 [3] (a) Clayden J., Pink J. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, **37**, 1937.

- (b) Feringa B. L., Jager W. F., Lange B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**, 5468.
- [4] Bedard T. C., Moore J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 10662.
- [5] Kelley T. R. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**, 3657.
- [6] Balzani V., Gomez-Lopez M., Stoddart J. F. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, **31**, 4051.
- [7] Sauvage J. P. *Acc. Chem. Res.*, **1998**, **31**, 611.
- [8] Lehn J. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, **27**, 90.
- [9] Schill G. *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press: New York, **1971**.
- [10] (a) Anelli P. L., Ashton P. R., Ballardini R. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**, 193.
 (b) Ashton P. R., Iqbal S., Stoddart J. F. et al *Chem. Commun.*, **1996**, 479.
 (c) Nepogodiez S. A. *Chem. Rev.*, **1998**, **98**, 1959.
 (d) Loeb S. J., Wisner J. A. *Chem. Commun.*, **2000**, 845.
- [11] (a) Yamanari K., Shimura Y. *Chem. Lett.*, **1982**(12), 1959.
 (b) Ogino H., Ohata K. *Inorg. Chem.*, **1984**, **23**(21), 3312.
 (c) Cardenas C., Gavina P., Sawage J. P. *Chem. Commun.*, **1996**, 1915.
- [12] (a) Ashton P. R., Johnston M. R., Stoddart J. F. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1992**, 1128.
 (b) Chambron J. C., Heitz V., Sauvage J. P. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1992**, 1131.
 (c) Chambron J. C., Heitz V., Sauvage J. P. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 12378.
 (d) Chichak K., Walsh M. C., Branda N. R. *Chem. Commun.*, **2000**, 847.
- [13] Benniston A. C., Harriman A., Lynch V. M. *Tetrahedron Lett.*, **1994**, **35**, 1473.
- [14] Benniston A. C., Harriman A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, **32**, 1459.
- [15] Diederich F., Diehlrich-Bachecker C., Nierengarten J. F. et al *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1995**, 781.
- [16] Anelli P. L., Spencer N., Stoddart J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**, 5131.
- [17] Bissell R. A., Cordova E., Kaifer A. E. et al *Nature*, **1994**, **369**, 133.
- [18] Marsella M. J., Carroll P. J., Swager T. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**, 9347.
- [19] Benniston A. C., Harriman A., Lynch V. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 5275.
- [20] Murakami H., Kawabuchi A., Kotoo K. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, **119**, 7605.
- [21] Ashton P. R., Ballardini R., Balzani V. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**, 11932.
- [22] Bermudeg V., Capron N., Gase T. et al *Nature*, **2000**, **406**, 608.
- [23] Zellkovich L., Libman J., Shanzer A. *Nature*, **1995**, **374**, 790.
- [24] (a) Gavina P., Sauvage J. P. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, **38**, 3521.
 (b) Armaroli N., Balzani V., Collin J. P. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**, 4397.
- [25] Kelly T. R., Silva H. D., Silva R. A. *Nature*, **1999**, **401**, 150.
- [26] Koumura N., Zijlstra R. W. J., Van Delden R. A. et al *Nature*, **1999**, **401**, 152.
- [27] Seeman N. C., Moac, Sun W. et al *Nature*, **1999**, **397**, 144.
- [28] Yärke B., Turberfield A. J., Jr. Mills A. P. *Nature*, **2000**, **406**, 605.
- [29] Sauvage J. P., Kintzinger J. P. *Tetrahedron Lett.*, **1983**, **24**, 5098.

Self-Assembly Supramolecular Systems toward Molecular Machines and Motors

CHEN Hui-Lan

(Department of Chemistry, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Self-assembly, self-organization and self-replication, that are central to nature's forms and functions, are now becoming feasible to construct large and intricate, yet highly ordered functioning molecular and supramolecular entities. This paper introduced the recently new progress for a kind of special rotaxane and catenane supramolecules having functions of molecular shuttle or molecular switch, as well as the chemical and biological systems toward molecular machines and motors.

Keywords: rotaxane catenane supramolecule self-assembly
 molecular switch molecule machine