

新型分子器件——分子马达*

蔺洪振 杨俊林 白凤莲¹⁾ 朱道本

(中国科学院化学研究所,分子科学中心,有机固体开放实验室,北京 100080)

摘要 分子马达是人们为了得到纳米尺度的机械部件所设计合成的一种新型复合体系.目前化学家们正采用逐渐组装即“自下而上”的方法对其进行探索研究.以分子结构和运动特点为标准可将现有分子马达分为分子转子、分子传动装置、分子开关、分子梭、分子转门、分子棘齿等几类.文章介绍了在双键分子体系的研究中 Koumura 等人的开创性工作以及 Kelly 等人在三叶轮分子体系的研究方面所取得的突破性进展,同时还展望了分子马达的发展前景并指出了此领域所面临的挑战.

关键词 分子马达,分子机械,分子器件

A NEW TYPE OF MOLECULAR DEVICE—MOLECULAR MOTORS

LIN Hong-Zhen, YANG Jun-Lin, BAI Feng-Lian, ZHU Dao-Ben

(Laboratory for Organic Solids, Molecular Science Center, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Molecular motors are a new type of nanoscale complex system which can be used as mechanic components. Nowadays, chemists are exploring the “bottom-up” approach to nanoscale engineering by assembling molecules in their surroundings. So far, molecular motors can be classified into molecular rotors, gears, switches, shuttles, turnstiles, ratchets, etc.. Koumura's creative design of double-bond molecular systems and Kelly's significant achievements, such as triptycyl helicene etc. are introduced. Future challenges and prospects are also presented.

Key words molecular motor, molecular machine, molecular device

1 引言

所谓分子马达即分子机械,是指分子水平(纳米尺度)的一种复合体系,是能够作为机械部件的最小实体^[1].它的驱动方式是通过外部刺激(如采用化学、电化学、光化学等方法改变环境)使分子结构、构型或构像发生较大程度的变化,并且必须保证这种变化是可控和可调制的,而不是无规的,从而使体系在理论上具备对外做机械功的可能性^[1,2].对分子机械体系进行研究时,由于人们关心的只是体系局部的变化而不是其整体的运动,因此可以人为地将一个分子体系的内部结构划分为固定部分和运动部分^[2].

尽管人工合成的真正的分子马达并不多见,但在自然界如生物体中却存在着许多天然的分子马达

或分子机械,并且起着至关重要的作用^[2].例如在肌肉纤维组织、鞭毛组织和纤毛组织^[3]中,只有通过分子机械才能实现将化学能(无规的热运动)转化为动能(协调一致的机械运动).然而,人们对此类过程中分子具体的作用情况还知之甚少,因此,在分子水平上研究生物体系如何实现能量从无规向有规的转化是科学家们关注的一个焦点.目前,这方面的研究主要集中在几类以特殊蛋白质为基体且以 ATP 水解为引发能源(提供分子马达启动所需的能量)的体系上^[4-8].另外, DNA 右手螺旋与左手螺旋互变体系也是人们感兴趣的研究对象^[9].

* 国家自然科学基金、中国科学院留学经费择优支持回国工作基金资助项目

1999 - 12 - 28 收到初稿,2000 - 01 - 31 修回

1) 联系人

研制体积小、信息容量大、反应迅速的电子器件是发展计算机及信息处理技术的关键。要实现此目标,以单晶硅为基础的微型晶体管器件已达到极限^[10]。因此,开发能够快速处理大量信息的纳米器件的研究工作已经越来越被人们所重视^[10]。化学家们采用的是一种“自下而上”(bottom-up)的做法,即直接从分子角度出发,利用化学方法合成具有一定功能的分子,再通过自组装的方法使其与周围环境相耦合,从而得到分子尺度的器件^[1,10]。其中,分子受到外部刺激时运动的可控性(对应于器件接受到外部信号时,反应行为的有规律性)是需要努力解决的一个问题,这也正是人们设计合成分子马达的目的。

2 研究背景

尽管分子机械和分子器件的研究工作受到普遍关注只是近年来的事情,科学家们却早在几十年前就已经认识到了这个问题。1960年,美国科学家 Richard Feynman^[1,10]提出“*There's a plenty of room at the bottom.*”,第一个指明了利用化学方法合成分子机械并组装成器件的可能性。在其鼓舞下,化学家们采取所谓“bottom-up”的探索途径,开始了对分子器件的研究^[10]。

七、八十年代,超分子化学迅速发展,使得对生物大分子的研究已不再是仅停留在测定分子组成的阶段,而是开始侧重于阐述分子空间构象与功能之间的关系,并提出了一些基本概念,如“自组装(self-assembly)”、“自组织(self-organization)”、“自复制(self-replication)”等^[10]。这表明人们已经充分认识到了分子的高级结构对分子性质影响的重要性。进入90年代,设计合成一些复杂的、具有高度组织和功能性的大分子和超分子实体已非难事,一系列分子机械体系被陆续合成出来^[10]。

3 现有分子马达的类型

由于设计思路的多样性以及分子的复杂性,目前还没有明确的对分子机械进行分类的方法。人们习惯上根据体系运动部分的运动特点来命名1种分子机械。文献中使用的名称有:分子转子(molecular rotor)^[1,3,11,12]、分子传动装置(molecular gear)^[12,13]、分子开关(molecular switch)^[1,11,12,14]、分子梭(molecular shuttle)^[1,12,15,16]、分子转门

(molecular turnstile)^[12,17]、分子棘齿(molecular ratchet)^[1,3,12,18,19]等。另外还有3种人们分别称之为分子伪滑环(pseudorotaxanes)^[10,15]、分子滑环(rotaxanes)^[1,2,10,15,16,20]和分子链环(catenanes)^[1,10,20]的体系,它们具有共同的结构特点和运动特点:从结构上看,这3种体系的运动部分都呈环状,而且是环绕于固定部分之上的;从其运动特点上看,它们都属于分子开关或分子梭(分子在2种不同状态之间来回变动的体系),运动部分像1个圆环一样在固定部分的2个不同部位之间来回滑动(见图1)。

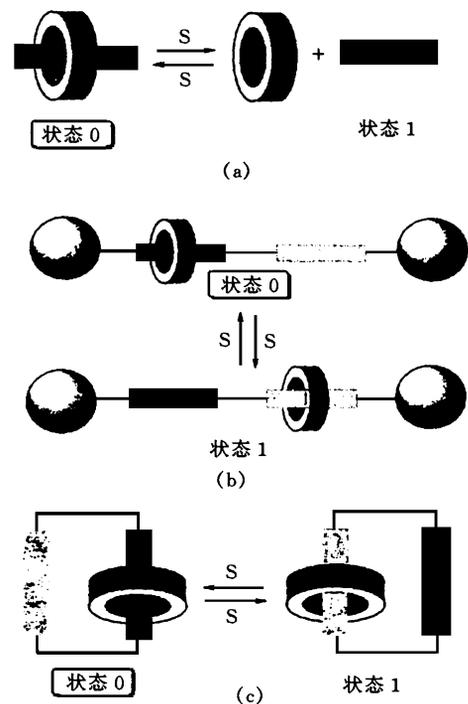


图1 三种滑环类分子机械结构示意图
(a) 伪滑环; (b) 滑环; (c) 链环

图1中S为英文stimulate(刺激)的缩写。即在外部刺激下,分子在状态0和状态1之间来回变动。根据结构特点的不同,将其分为伪滑环、滑环、链环等三种类型。

任何分子机械都需要一定外部能量来驱动和维持运转,驱动方式有光化学、电化学等诸多化学方法^[2,10]。例如利用氧化还原反应、官能团相互作用、配位作用、热学或光学异构反应等均可以向体系中引入能量,引发体系内部运动。

4 最新研究进展

正是由于分子结构和驱动方式的多样性,使得

分子机械的设计合成工作有广阔的探索空间. 在此介绍已经取得突破性进展的两类分子机械体系.

4.1 双键体系

简单且有可能作为分子马达的体系是光诱导下反式与顺式烯烃互变体系. 但当烯烃两端的取代基过于简单时, 在某个规定方向上, 双键顺时针或逆时针扭转的几率是相同的, 因而达不到控制运动单向性的目的. 采用复杂的取代基, 可以引入不对称中心及大的位阻基团, 从而使阻止双键或其他引入键在某个方向上的旋转成为可能. 常见的几种双键体系如下:

(1) Huck^[14]等人设计了如图 2 所示的体系. 由于芳环之间的相互排斥作用, 使两侧取代基很难保持在同一平面上, 因而形成手性分子. 在各自相应的旋偏振光 (CPL) 激发下, 两个对映异构体可以相互转化, 并且在转化过程中, 双键的扭转是单方向的. 若将分子的一端视为固定, 则另一端可看作只能来回作单方向旋转的开关掷柄, 因此文献上将类似的分子体系称为“分子开关”(molecular switch).

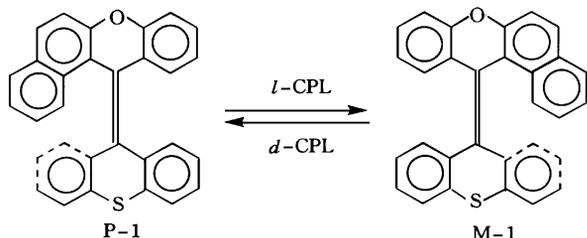


图 2 P-1 与 M-1 分别在 *d*-CPL 和 *l*-CPL 激发下相互转化

图 2 中 P-1 和 M-1 分别指分子 1 的右手螺旋异构体与左手螺旋异构体. *d*-CPL 和 *l*-CPL 分别指左旋偏振光和右旋偏振光.

(2) Schoevaars^[11]等人将一与上述分子结构十分类似的分子片断用于控制单键的旋转, 设计合成了所谓“可开关的分子转子”(图 3).

他们在双键一端芳环上巧妙地引入了 2,6-二甲基苯取代基. 当分子处于顺式构型时, 由于甲基与双键另一端的芳环之间的位阻作用, 使联苯单键的旋转受阻. 而分子处于反式构型时, 该位阻作用消失, 联苯单键可自由旋转. 由此, 可利用光照来控制分子转子的“开”、“关”状态.

(3) 图 2 中 2 个构型的分子互为旋光异构体, 但不是严格意义上的顺反异构体, 因为双键一端是一个对称的双取代基. 如果向一个具有顺反异构的分子中引入不对称中心, 就可能形成多个异构体相互转化的分子马达体系. 最近, Koumura^[12]等人设计

了一个这样的分子转子体系(图 4), 分子转动部分的单向旋转过程是由 4 种异构体之间的相互转化而完成的.

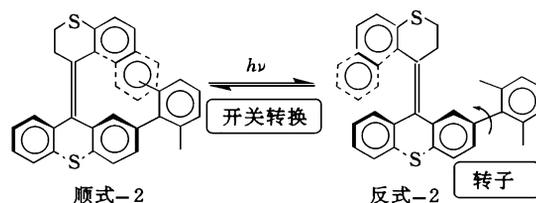


图 3 可开关的分子转子

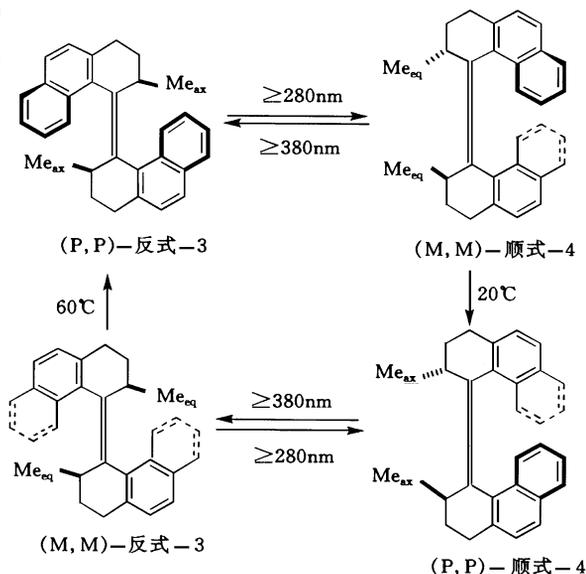


图 4 (P,P)-反式-3 的光异构化和热异构化过程

Me_{ax} 和 Me_{eq} 分别为轴向和径向的甲基取代基, P 和 M 分别为右手螺旋和左手螺旋(相对于双键). 在不同波长范围的光照下, 反式与顺式异构体能快速可逆地转化. 而由 (M,M)-cis-4 向 (P,P)-cis-4 及由 (P,P)-trans-3 向 (M,M)-trans-3 的转化则是不可逆的过程, 是由热力学控制的[Me_{eq} 造成的空间位阻比 Me_{ax} 大, 因而在热力学上 (P,P) 构型比 (M,M) 构型更稳定]. 这样形成了一个分子的一部分作单方向旋转并可持续循环进行的过程.

4.2 叶轮体系

通过空间位阻对单键旋转进行控制是设计分子马达尤其是分子转子时常采用的一种方法(如图 3 所示). Kelly^[21,18,19,3]等人多年来致力于如图 5 所示结构的一类化合物的研究. 芳基基团 (Ar) 满足一定的空间结构时, 就可能对“三叶轮”的旋转造成阻碍(相连单键不能自由旋转). 他们先后提出了分子闸^[21]、分子棘齿^[18,19]和分子转子^[3]的设计思路.

4.2.1 分子闸

如图 6^[21]所示, 在分子 5 中, 杂环芳基对“叶轮

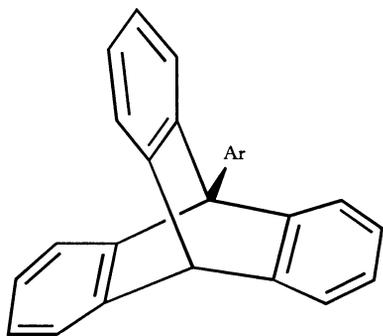


图5 叶轮分子结构

轮”旋转基本不造成阻碍;当加入金属离子(如 Hg^{+})时,金属离子与2个N原子之间形成配位键,芳基构型发生扭转,与“叶轮”苯环产生位阻作用(分子6). EDTA 可以将分子6中的金属离子螯合出来,使分子恢复5的状态.这样,分子的非转动部分可通过构型变化来控制转动部分的运动,起到类似车闸的作用.

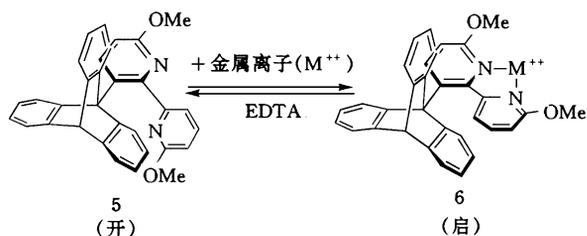


图6 分子闸的关启状态

4.2.2 分子棘齿

尽管上例中分子“叶轮”部分的旋转是可控的,但这种旋转并不具有单向性. Kelly^[18,19]等人合成

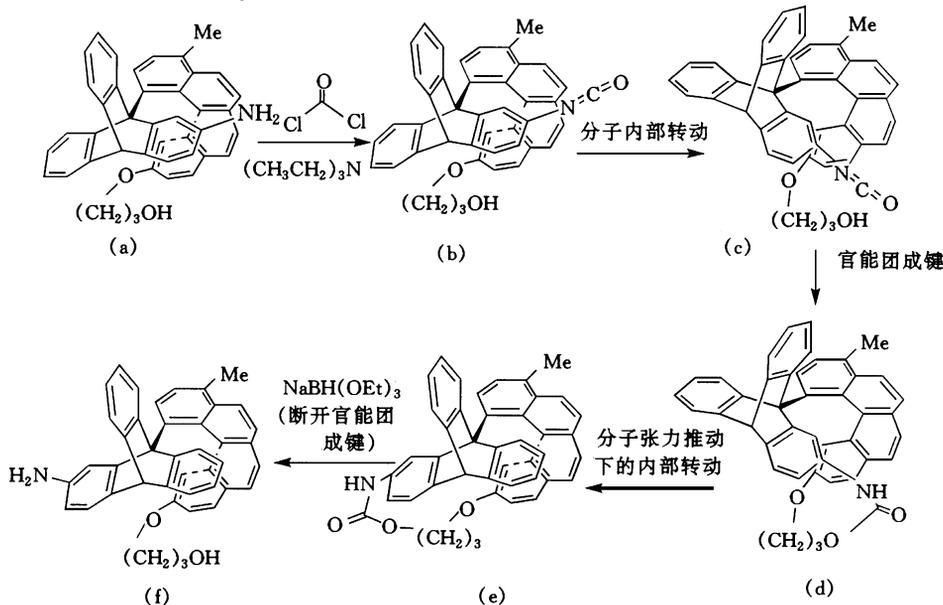


图8 利用化学能推动的分子转子

了图7中的化合物,希望通过弯曲形状的取代基的引入使分子转动部分在某一方向上的旋转比另一方向更有利,从而得到所谓分子棘齿.

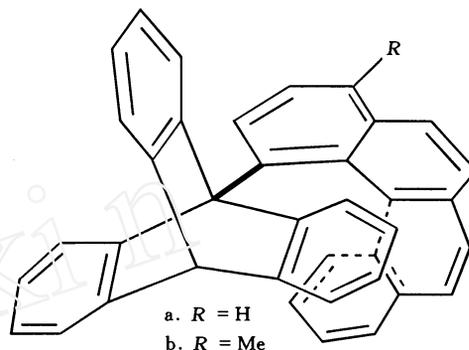


图7 可能的分子棘齿

实验者由一些实验结果推测:分子“叶轮”部分的顺时针方向旋转可能更有利(需要克服的能垒更低).尽管后来证实此推测是不正确的,但这样的设计思路却启发了人们去进一步地改进.

4.2.3 分子转子

事实上,仅依靠分子热运动来克服旋转能垒,得到单方向的旋转是不可能的,因为这违反热力学第二定律^[1].在最近的改进工作中, Kelly^[3]等在分子上引入官能团,利用官能团相互作用产生的化学能推动分子转动部分旋转,使其单向性问题得到了解决(见图8).

在“叶轮”的一个苯环和弯曲取代基的末端引入可以相互作用的官能团,分子本身的热运动使两个官能团相互靠近[见图8(c)],并通过化学键结合形

成具有张力的分子[图 8(d)]. 在这种张力的驱动下,“叶轮”部分进一步旋转,最后用化学手段断开官能团之间的化学键,得到顺时针旋转 120°后的构型[图 8(f)].

5 展望

真正意义的分子马达应该能够进行连续不断的单一方向的运动. 而事实上人们目前合成的分子机械很少能满足这一点,更多的只是作来回的循环运动(例如分子梭、分子开关),或只能进行有限步的单一方向运动(例如图 8 所示的分子转子). 因此,合成像真的马达一样可以连续单方向运转的分子机械体系,是一个非常吸引人的课题.

把分子马达组装成真正有用的器件,还存在许多尚待解决的问题. 例如:分子马达必须与其周围的环境相匹配,以体现器件的功能;分子马达是一种纳米尺度的结构体,如何使它完成自组装过程还需要进一步的研究^[1]. 尽管如此,制作分子尺度的机械器件仍然在逐步向现实靠近.

在分子设计方面,人们也面临着很大的困难,预先设计的分子体系最终需要在实验中合成出来,因此一种设计往往是不确定的,而化学合成工作则可能是艰苦漫长的. Kelly 等人合成的体系[图 8(a)]仅含 78 个原子,得到它却花费了他们 4 年多的时间^[1]. 同时应该注意的是,合成 1 mol 这样的分子,等

于得到了约 6×10^{23} 个独立的纳米器件,这是具有广阔的工业应用前景的^[1].

化学家们进行的“自下而上”的探索是一件非常具有挑战性的工作,最终将产生巨大的经济效益. 对于“分子马达”的发展,人们正拭目以待.

参 考 文 献

- [1] Davis A P. *Nature*, 1999, 401:120
- [2] Armaroli N *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121:4397
- [3] Kelly T R *et al.* *Nature*, 1999, 401:150
- [4] Block S M. *Nature*, 1997, 386:217
- [5] Howard J. *Nature*, 1998, 391:239
- [6] Shingyoji C *et al.* *Nature*, 1998, 393:711
- [7] Howard C B. *Nature*, 1998, 394:324
- [8] Gmzewski J K *et al.* *Science*, 1998, 281:531
- [9] Mao C *et al.* *Nature*, 1999, 397:144
- [10] Baizani V *et al.* *Acc. Chem. Res.*, 1998, 31:405
- [11] Schoevaars A M *et al.* *J. Org. Chem.*, 1997, 62:4943
- [12] Koumra N *et al.* *Nature*, 1999, 401:152
- [13] Clayden J *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, 37:1937
- [14] Huck N P M *et al.* *Science*, 1996, 273:1686
- [15] Ashton P R *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120:11932
- [16] Bissell R A *et al.* *Nature*, 1994, 369:133
- [17] Bedard T C *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117:10662
- [18] Kelly T R *et al.* *J. Org. Chem.*, 1998, 63:3655
- [19] Kelly T R *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36:1866
- [20] Sauvage J P. *Acc. Chem. Res.*, 1998, 31:611
- [21] Kelly T R *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116:3657

信息服务

英国物理学会北京代表处征稿通知(一)

Journal of Optics A: Pure and Applied Optics

是英国物理学会出版的英文科学期刊. 全球公开发行. 每年出版六期. 本刊报道所有经典光学现象, 包括传输, 散射和衍射, 线性和非线性现象, 波谱和干涉, 仪器设计和试验, 薄膜, 光学材料, 光和物质相互作用, 集成光学, 光电子学, 电光和磁光效应, 光通信, 调制, 光计算和光开关, 超快现象, 远、近场模型, 红外, X 射线和极紫外光学, 光学在其他学科中的应用, 大气光学, 光刻, 信息处理, 全息, 相关器, 图像识别, 探测器、传感器和光源, 成像, 激光器, 激光材料, 视觉.

研究文章一般不超过 8500 字. 快讯一般不超过 3500 字.

本刊免收版面费.

来稿请寄:北京 603 信箱 18 号分箱, 邮编 100080

电子邮件: IOPCHINA@APHY. IPHY. AC. CN