

分子机器的设计与合成

——2016年度诺贝尔化学奖成果简介

强璐莉¹, 蒋伟², 黄飞鹤³, 王乐勇¹

1. 南京大学化学化工学院, 南京 210023

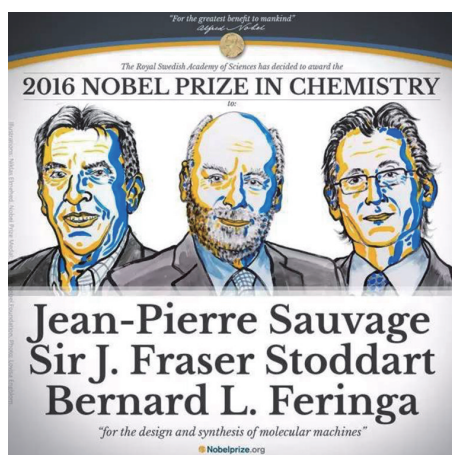
2. 南方科技大学化学系, 深圳 518055

3. 浙江大学化学系, 杭州 310027

摘要 2016年度诺贝尔化学奖授予 Jean-Pierre Sauvage、Sir J. Fraser Stoddart 和 Bernard L. Feringa 3 位科学家, 以表彰他们在分子机器设计与合成方面的重大贡献。分子机器是一个新兴的研究领域, 致力于构建分子水平上的机器。超分子化学在分子机器的研究中起到至关重要的作用, 从一定意义来说, 这是继 1987 年以来, 诺贝尔化学奖第 2 次授予超分子研究领域的科学家。本文简述分子机器的设计理念、合成思路、发展现状和前景。

关键词 2016 年度诺贝尔化学奖; 超分子化学; 分子机器

2016 年度诺贝尔化学奖授予法国斯特拉斯堡大学的 Jean-Pierre Sauvage、美国西北大学的 Sir J. Fraser Stoddart、荷兰格罗宁根大学的 Bernard L. Feringa, 以表彰他们在分子机器合成领域的卓越贡献(图 1)。



从左到右依次为: Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart, Bernard L. Feringa

图 1 2016 年度诺贝尔化学奖获得者

Fig. 1 The laureates of Nobel Prize of Chemistry in 2016
(图片来源: Nobelprize.org)

1 分子机器的起源与发展

机器是设计出来用于实现某一特定功能的元器件按照一定规则的组合。无论是简单的还是复杂的机器都是利用、转换或传输能量的机械装置的组合。例如, 1 个电吹风包含 1 个开关、1 个加热线圈、1 个电扇及电线等元器件。

电子元器件更是被广泛应用于生产和生活的各个领域。设计和制造体积更小、信息处理能力更强的电子元器件是未来信息技术发展的关键。Intel 公司的创始人之一 Gordon E. Moore 曾预言: “集成电路上能被集成的晶体管数目, 将会以每 18 个月翻一番的速度稳定增长, 并在今后数十年内保持着这种势头。”^[1] Moore 指出, 每过 3 年器件的尺寸会缩小 33%, 芯片内存的规模提高 50%。在 1 个芯片上的元件数目将会增加 4 倍。Moore 所做的这个预言, 因后来集成电路的发展而得以证明, 并在较长时期保持了它的有效性, 被人誉为“摩尔定律”。

超大规模电路的集成, 必然要求元器件尺寸的减小。传统的硅基器件由于受基本物理性质和制造工艺的限制, 其尺寸不可能无限地减小。当器件尺寸小于 100 nm 时会受到物理和化学多方面限制, 具体来说: 1) 半导体的限制; 如 p-n 结耗尽区的宽度约为 10~20 nm, 技术难度和成本将大幅度提高; 2) 绝缘体的限制, 如对于 SiO₂, 当小于 4 nm 时, 高电荷区隧道现象不可避免, 这是人们不愿意看到又是不可避免

收稿时间: 2016-11-01; 修回时间: 2016-11-30

作者简介: 强璐莉, 副教授, 研究方向为超分子有机化学、金属有机化学, 电子信箱: jll@nju.edu.cn; 王乐勇(通信作者), 教授, 研究方向为超分子有机化学、药物转运、超分子动态材料, 电子信箱: lywang@nju.edu.cn

引用格式: 强璐莉, 蒋伟, 黄飞鹤, 等. 分子机器的设计与合成——2016 年度诺贝尔化学奖成果简介[J]. 科技导报, 2016, 34(24): 28-33; doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.24.003

的; 3) 对于目前的金属而言, 难以承受大于 107 A/cm^2 的电流密度; 4) 当器件尺寸变小, 开关能量也减小, 极易受到量子效应和热能的影响。如何超越这些极限, 推动电子学的进一步发展, 成为世界范围内所面临的重大科学问题之一。解决上述问题的出路之一在于发展分子器件, 在分子尺度上进行改变。因而人们开始寻求不同于机械加工自大到小(top-down: large-downward)的思维模式, 转而研究积小为大(bottom-up: small-upward)的合成策略。

1959年12月, Richard Feynman(1965年度诺贝尔物理学奖获得者)在美国物理学会年会上指出: 科学技术需要寻求新的途径促进在纳米尺度进行微型化, 在小尺度进行微型化有很大的空间(There is plenty of room at the bottom for further miniaturization, to proceed toward miniaturization at the nanometer scale, science and technology need to find new avenues!)^[2]。Feynman的演讲后来虽然被视为纳米技术的源头, 但是这种想法当时并未引起足够的重视, 因为以当时的科技水平, 这种想法无疑只是一种幻想。

Feynman当时考虑使用原子作为操作基元进行化学合成。但是原子并不是可以简单随意移动的球体。原子与原子之间的作用力通常意味着高反应性化学键, 不管是键形成还是断裂。而与原子不同, 分子是相对稳定的物质, 有确定的形状, 可以执行器件相关的特性, 如被输入光信号和电化学操纵。同时, 分子能自组装成大的聚集体, 或者被连接成大的分子结构体。因而合成化学中, 实验实际操控的基元是分子, 也不是原子。实际上, 大部分情况下, 自然界也是使用分子而非原子来构筑生命活动中众多的分子机器。

分子机器是一种分子水平上的机器, 它是一类通过外部刺激, 如化学能、电能、光照等, 将能量转化为可控运动的分子器件。也就是说, 分子机器是由能完成光、电、离子、磁、热、机械和化学反应的分子和超分子组装排列而成的有序结构, 是在分子或超分子层次上能完成信息和能量的检测、转换、传输、存储与处理等功能的化学及物理系统。简单地说, 分子机器就是在分子水平上具有特定功能的超微型器件。

自然界生物体系运行的精准和高效是令人惊诧的, 生物分子机器作为重要的生物调控工具, 发挥了巨大的作用。例如, ATP合成酶是天然的分子转动马达, 利用质子梯度的能量将ADP和磷酸转化成ATP; 而肌肉中的肌球蛋白则被认为是天然的平动马达, 会拉动粗肌丝向中板移动, 引起肌肉收缩。在人体内, 也正是存在许多独特的分子机器, 才是细胞分裂、肌肉收缩等消耗ATP产生热和功的生理过程成为现实^[3]。师法自然, 从化学的角度设计合成人工的分子机器一直是化学家追求的目标之一。虽然完全地模仿生物分子机器是不可行的, 生物分子机器极其复杂, 但是生物分子机器运转的基本原理还是对人工分子器的设计提供了非常重要的灵感。化学家从生物分子机器看到的大致有3点: 1) 生物分子机器是利用布朗运动; 2) 因为布朗运动不可控, 生物

分子机器一般都有一个运动轨道, 导向布朗运动, 从而实现可控运动; 3) 生物分子机器的各个模块之间是通过超分子相互作用组装起来的, 在运动的过程中涉及到超分子相互作用的断裂与形成。

超分子体系的相互作用力一般较弱, 利用超分子相互作用很难限制其动力学, 因此很难形成有效的运动轨道。然而, 机械互锁结构恰巧能够提供很好的运动轨道, 对分子模块的布朗运动实现很好的限制。同时, 这些互锁的分子模块之间仍然存在超分子相互作用, 通过对其调控, 就有可能实现人工分子机器。目前, 人们已经能够制备诸如轮烷及索烃等机械互锁结构(图2)。并在此基础上, 可以像乐高积木一样组装具有特定功能的分子机器, 如分子马达、分子升降机、分子棘轮、分子连杆和分子推进器等。Jean-Pierre Sauvage、Sir J. Fraser Stoddart 和 Bernard L. Feringa 3位科学家正是因为人工分子器的设计与合成方面的卓越贡献而荣获2016年度诺贝尔化学奖。

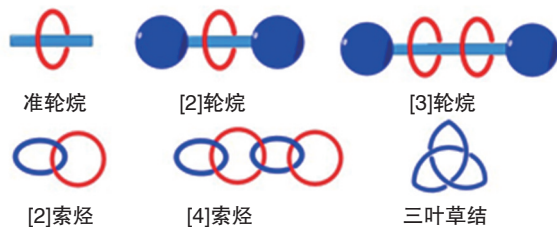


图2 机械互锁结构

Fig. 2 Mechanically interlocked molecules

2 3位获奖者在这一领域的突出贡献

Jean-Pierre Sauvage, 1944年出生于巴黎, 法国化学家。1971年在路易巴斯德大学获得博士学位, 师从著名法国化学家Jean-Marie Lehn(Lehn是1987年度诺贝尔化学奖获得者之一), 现为斯特拉斯堡大学的荣誉退休教授及法国国家科学研究中心的荣誉主任。他作为Lehn的第一个博士生, 博士期间与Dietrich及Lehn一起首次合成穴醚结构的配体^[4]。与冠醚相比, 穴醚具有三维球形空腔结构, 能够更好地结合客体, 从而形成比冠醚等平面大环结合力更强的配合物。此项研究工作也是Lehn获得1987年度诺贝尔化学奖的代表工作之一。

早期轮烷、索烃的合成是随机的且产率较低^[5]。1983年, Sauvage首次使用金属模板法诱导索烃的合成^[6]。如图3所示, 先利用Cu与2个邻菲咯啉单元中的4个氮原子的配位形成四面体的结构, 将准索烃形成的两部分靠配位作用固定在一起。这种方法改变了以前依靠分子随机碰撞成环的思路, 对于分子器的合成发展是至关重要的一步。分子器的设计合成进入人为控制的新阶段。1994年, Sauvage合成了一例可以依靠电化学进行旋转驱动的索烃^[7], 分子器件进入可以像机器一样在能量驱使下“动”起来的新发展期(图4)。

此后, Sauvage 相继合成各种基于金属配位作用的机械互锁结构^[8]。值得注意的是, 奠定 Lehn 和 Sauvage 获得诺贝尔奖的早期工作均发表在《Tetrahedron Letter》上^[4,8]。

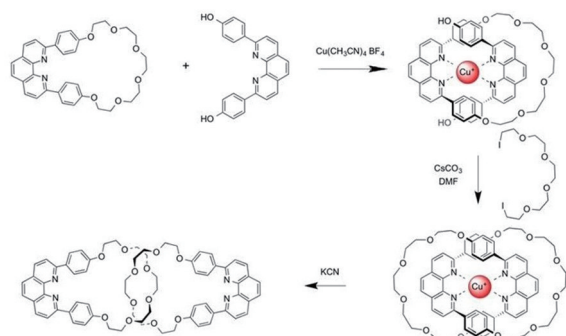


图3 首例金属模板诱导合成的索烃

Fig. 3 The first metal-templated catenane
(图片来源:《Tetrahedron Letter》)

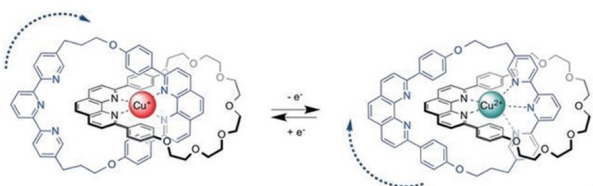


图4 电化学驱动的索烃

Fig. 4 Electrochemically triggered [2]catenane
(图片来源:《Journal of the American Chemical Society》)

Sauvage 与中国颇有渊源, 2010年10月 Sauvage 夫妇访问中国上海、南京、常州、杭州等地(图5)。2013年10月再次访问中国武汉、北京等地, 他也是武汉科技大学客座教授。



左: 强璐莉、Carmen Sauvage、Jean-Pierre Sauvage 及王乐勇
右: 黄飞鹤、Jean-Pierre Sauvage(前排)及课题组成员(后排)

图5 本文部分作者和 Sauvage 夫妇2010年在中国合影
Fig. 5 The authors of this essay with Mr. and Mrs. Sauvage in China during their visiting in 2010

Sir J. Fraser Stoddart, 1942年出生于英国爱丁堡。1966年在爱丁堡大学获得博士学位, 毕业后在英国谢菲尔德大学和伯明翰大学工作, 1997年移居美国, 在加州大学洛杉矶分校(UCLA)从事科学研究工作, 2008年转到美国西北大学工作, 现在为美国西北大学教授。Stoddart 的研究工作使得分子机器可以精准地沿着设计的方向运行。1991年, Stoddart 合成了最早分子机器, 轴分子上连接有2个对苯二酚单元,

缺电子的紫晶环可以在轴上往返运动, 在室温下的往返速度可以达到 1000 次/s, 这种有序运动类似于“分子梭”(图6)^[9]。作为 Stoddart 课题组来自中国的第一位博士后, 常州大学孙小强于 1989—1992 年期间和 Stoddart 一起在英国谢菲尔德大学和伯明翰大学从事该领域的研究工作, 见证了第一例分子机器的诞生。其后在美国工作期间, Stoddart 实验室有许多中国留学生, 为中国培养了许多超分子领域的研究人才。2012年, Stoddart 受聘为吉林大学名誉教授, 2014年受聘为天津大学特聘教授。

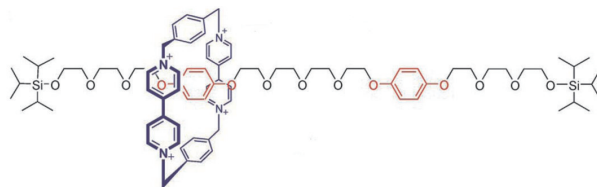


图6 Stoddart 合成的第一例分子机器

Fig. 6 The first molecular machine reported by Stoddart and his coworkers

(图片来源:《Journal of the American Chemical Society》)

Stoddart 将环状分子设计为冠醚分子, 轴分子上面设计二级铵盐以及联吡啶盐两个客体单元, 这些客体单元有一个形象的名字叫做“站点”(station)。如果体系为酸性, 冠醚分子会因为氢键和静电吸引作用与二级铵盐站点有更强的作用; 如果体系为碱性, 冠醚环分子与二级铵盐站点作用力减弱, 而与联吡啶盐站点作用力相对增强, 就会移动至联吡啶盐站点。也就是说, 通过体系 pH 值的调节可以使得冠醚环分子移动至联吡啶盐或者二级铵盐站点。基于这样的运行机理, 2004年 Stoddart 合成了分子升降机(分子电梯)^[10]。分子升降机中3个苯并冠醚分子用1个苯环分子耦合在一起, 而3个轴分子用1个苯分子联接在一起。通过氢键、 π - π 堆积及静电吸引等相互作用进行组装, 组装结构类似于分子升降机, 轿厢的上下移动, 或者说分子的升降, 可以通过调节体系 pH 值进行控制(图7)。

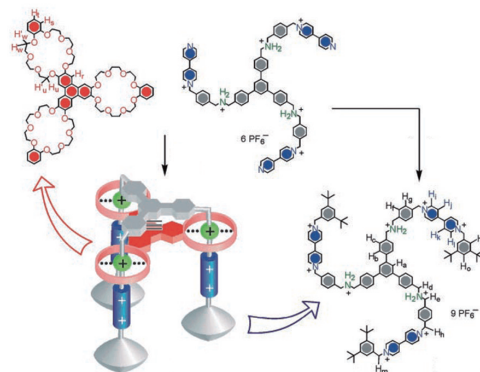


图7 Stoddart 报道的分子升降机(分子电梯)

Fig. 7 A Molecular elevator reported by Stoddart and his workers
(图片来源:《Science》)

分子马达的成功合成将分子机器的研究推进了一大步, Bernard L. Feringa 则是发展分子马达的第一人^[11]。Feringa 在 Hans Wynberg 的指导下, 于 1978 在荷兰的格罗宁根大学获得了他的博士学位, 随后在荷兰皇家壳牌石油公司的实验室担任研究工作, 自 1988 年起至今, 他在格罗宁根大学担任化学教授。在 1999 年, 他发现了光驱动旋转分子马达。

如图 8 所示, 分子马达含有 2 个相同的“叶片”单元, 叶片之间通过碳-碳双键加以固定。当用光能或热能打破叶片间的化学键时, 叶片便可以旋转起来。尤为关键的是, 叶片形状经过特别的设计, 可以保证它们只绕同一个方向旋转。因此, 只要能提供合适的光能和热能, 这台马达便可以持续转动。这是一个能将热能和光能转化成动能的机器, 在分子机器合成史上具有里程碑的意义。从概念上看, 器件与机器是有区别的, 器件是能够实现某一特定功能的装置, 可以是简单的, 也可以是复杂的。机器是由多个简单的器件有机地组合而成的复杂装置, 是能够有效地将能量由一种形式转化成另一种形式, 执行特定的任务, 也就是说, 分子马达已经是严格意义上的分子机器。

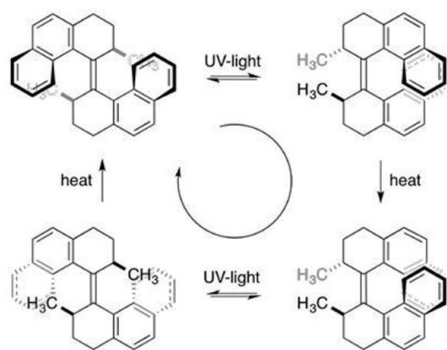


图 8 Feringa 合成的第一代分子马达

Fig. 8 The first generation of molecular motor reported by Feringa and his coworkers
(图片来源:《Nature》)

2006 年, Feringa 将分子马达掺杂在液晶薄膜表面, 在光照情况下, 可以使液晶表面产生足够大的扭曲度, 从而使放置在膜上的玻璃棒缓慢转动。这根玻璃棒长达 28 μm , 是马达尺寸的数千倍^[12]。(图 9)

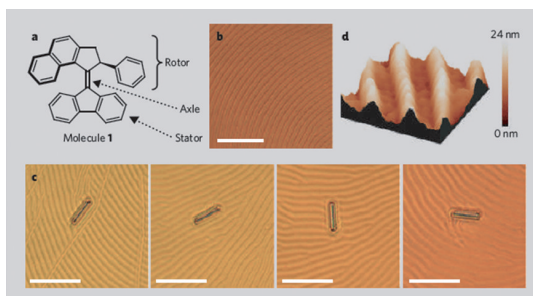


图 9 掺杂在液晶薄膜表面的分子马达

Fig. 9 Molecular motor in the liquid-crystal film
(图片来源:《Nature》)

3 目前国内外科研人员的相关研究情况

许多国内外的学者在分子机器研究领域也做出了卓越的贡献。日本崇城大学的超分子化学家新海征治在 1979 年就报道了第一例光控的“分子纳米机器”^[13]; 美国波士顿大学的 Kelly 致力于利用化学能推动的分子转子研究, 虽然最终没有成功, 但是从概念上做出非常有意义的探索^[14-15]。

英国曼彻斯特大学 David A. Leigh (曾经是 Stoddart 的博士生) 在“分子机器构建”方面卓有建树, 也是国际上分子机器领域研究的大家。继 Feringa 发展第一例单方向旋转分子发动机后, Leigh 利用多站点索烃构筑了第二例单方向控制的分子马达^[16]。美国德州农工大学 John A Gladysz 在分子陀螺仪研究^[17], 美国加州大学洛杉矶分校 (UCLA) Miguel A. Garcia-Garibay 创造性地提出了双亲动态晶体分子机器—分子指南针^[18]。

目前, 分子机器的研究领域已发展到转折点, 除了继续探索新的分子机器, 科学家更关心的是怎样发展它们的潜在应用。加拿大温莎大学 Robert Schurko 和 Stephen Loeb 宣布, 可以在每立方厘米的金属有机骨架材料中嵌入大约 10^{21} 个分子穿梭机^[19]。2012 年, David A. Leigh 介绍了一系列带有氮原子的轮烷系统。这时, 氮原子就可以作为催化剂去选择性地催化某些化学反应^[20-21]。把多种不同的可切换型催化剂投放到同一个溶液体系中, 利用它们各自的催化特点, 使目标分子按照一定的反应顺序生成更加复杂的最终产物, 是人类模拟酶作用机制的终极目标。值得注意的是, 荷兰奈梅亨大学 Roeland J. M. Nolte 构筑分子图灵机器 (Molecular Turing machine) 发展仿生渐进式催化过程^[22]。科学家已经初步证明生物机器与人工合成的分子机器实质上遵守着相同的法则。虽然两个领域在总体上还是相互独立的, 两个领域的研究人员可以取长补短, 相信新的突破终会到来。Leigh 认为, 未来 15 年内, 分子机器领域的研究将成为化学和材料设计领域的核心部分, 组成这些分子机器的基本部件将会在众多的科学领域中得到应用, 有理由相信构造动态化学 (constitutional dynamic chemistry)、自适应化学 (adaptive chemistry) 和系统化学 (system chemistry) 将在未来分子器件的进一步集成组装中扮演重要角色。

在分子机器的设计和合成研究方面, 中国科学家也取得了令人瞩目的成就。华东理工大学田禾团队在分子机器相关领域的研究成果颇为丰硕: 自从 2004 年, 田禾团队陆续报道系列可用荧光信号和室温磷光信号表征的可“锁”的光驱动分子梭, 解决了分子尺度上精确表征分子机器运动的关键问题, 构建了具有多构型逻辑功能的分子机器^[23]。该团队还翻译了意大利 Balzani 团队所著的《分子器件和分子机器》和英国教授 Prasanna de Silva 的《分子逻辑计算》两本书, 为推动在中国分子机器研究做出了贡献。南开大学刘育团队建立了从环状分子出发, 通过“模块组装”策略, 构筑了双轴杂^[7]轮烷等复杂有序的多维多层次组装体的方法, 这种有效

的模块化构筑策略,有利于进一步构筑具有精确结构和功能的复杂互锁分子^[24]。1992年,吴成泰编著的《冠醚化学》和2001年刘育团队编著的《超分子化学:合成受体的分子识别与组装》对超分子化学在中国的传播和发展起到有力的推动作用。中国科学院化学研究所陈传峰团队制备蝶烯衍生的新型合成主体,在分子机器、分子探针、超分子聚合物等方面具有广泛的潜在用途^[25]。北京师范大学江华团队将轮烷的概念引入螺旋折叠体研究中,采用模块设计和动态自组装构筑了运动可调控的螺旋-线型分子主客体类轮烷分子机器,突破合成传统轮烷时需要关环或封端反应的限制^[26]。浙江大学黄飞鹤团队确立了21-冠-7/二级铵盐主客体分子识别机理,并基于这一机理成功制备了准轮烷和轮烷,修正了Stoddart和Harry W. Gibson等持有的“大环需要至少24个环上原子才能形成机械互穿结构”这一传统观点。后来,他们进一步利用主客体络合物几何结构上的特点发展了制备机械互锁超分子聚合物的一种新方法(互穿聚合法,threading-followed-by-polymerization)^[27]。王乐勇、强璐莉团队建立了通过多重氢键等协同相互作用构筑动态索烃和聚轮烷的方法^[28]。中国科学院化学研究所李玉良、李勇军团队在分子轮烷的制备和功能化研究^[29],吉林大学杨英威在利用分子机器构筑纳米阀门用于药物释放^[30]。南方科技大学蒋伟致力发展萘基新型大环主体分子,为基于互锁结构的分子机器与器件提供新的构筑基元^[31]。清华大学张希提出的“超分子双亲体”的概念^[32],以及王梅祥团队发展的新型主体化合物“冠芳烃”^[33],复旦大学黎占亭、侯军利在动态轮烷和离子通道研究做了非常有意义的工作。此外,国内许多团队在超分子组装分子器件的研究领域也各有建树,为未来分子机器的功能化打下了良好的基础。

中国超分子化学研究起步于20世纪80年代,沈家骢、黄志镗、胡宏纹、吴养洁、佟振合、江明、颜德岳、吴成泰、罗勤慧、谢如刚、童林荟等老一辈科学家从不同角度开展了超分子化学的研究。经过几代科学工作者30多年的努力,中国超分子化学研究在经历了最初的模仿和跟踪后,目前已逐步发展到了自主创新的阶段。自1998年在天津南开大学召开的首届超分子化学会议伊始,先后召开了10届全国超分子化学会议。基于国内化学工作者在超分子组装取得的成果,香山国际学术会议先后3次将会议主题定为超分子体系分子组装的研究。国家自然科学基金委员会2010年组织了重大研究计划“可控自组装体系及其功能化”,希望通过学科间的深度交叉,造就一支有国际影响的研究队伍,提升中国在自组装乃至物质科学领域的竞争力。中国在超分子化学为基础的分子机器的研究已经有了良好的人才储备和工作基础,如何凝心聚力,超越于模仿和跟踪国际上的热门研究,出现原始创新、具有中国烙印的、引领世界潮流分子机器,并进一步发现分子器件组装的规律和功能化,则是一个值得深思的和紧迫的课题。

4 结论与展望

回顾今年诺贝尔化学奖的研究工作,分子机器从概念出现到现在时间不算长,这3位科学家的工作可能更多的是一些概念性的分子机器的设计,在实际应用方面几乎还是空白,为什么能最终问鼎今年诺贝尔化学奖呢?究其原因,其一,这些工作从一个全新的视角出发,将化学研究提高到一个崭新的高度;其二,这些研究工作打开了一扇大门,有可能将人类的“机械文明”带入一个全新的分子维度,其中蕴含着无限的应用可能性。

有些化学家认为,分子机器虽然很炫酷,但是却没有什么用处。这次获奖是对分子机器这个前景无限的新兴领域乃至“超分子化学和可控分子组装”领域极大的激励,也是对从事基础科学研究学者最好的鼓励。目前发展的分子开关或机器,或许在最终的应用上会被抛弃,但是这些分子机器背后隐藏的化学原理可能会非常有用。这次诺贝尔奖的工作给人们指明了方向:智能分子机器是可行的。从发展的轨迹来看,分子机器经历了一个从简单的机械互锁结构的设计与合成到功能探索的途径。有理由相信,不远的将来分子机器将会展示实用方面独特的魅力。

瓦特设计出改良蒸汽机带来人类文明进程的工业革命,那么分子机器的出现是否会成为另一场新型的工业革命的推动力?科学总是充满惊喜与各种可能,这也正是科学研究的魅力所在。

致谢 南开大学刘育教授、南京大学陆现彩教授在本文写作过程中提供了富有建设性的意见。

参考文献(References)

- [1] Moore G E. Cramping more circuits on chips[J]. Electronics, 1965, 19: 114-117.
- [2] Feynman R. There's plenty of room at the Dottom[R]. Annualmeeting of the American Physical Society, Caltech, December 29, 1959.
- [3] Chong L, Culotta E, Sugden A. Introduction to special issue on the move [J]. Science, 2000, 288(5463): 79.
- [4] Dietrich B, Lehn J M, Sauvage J P. Les cryptates[J]. Tetrahedron Letters, 1969, 10(34): 2889-2892.
- [5] Harrison I T, Harrison S. Synthesis of a stable complex of a macrocycle and a threaded chain[J]. Journal of the American Chemical Society, 1967, 89(22): 5723-5724.
- [6] Dietrich-Buchecker C O, Sauvage J P, Kintzinger J P. Une nouvelle famille de molecules: les metallo- catenanes[J]. Tetrahedron Letters, 1983, 24(46): 5095-5098.
- [7] Livoreil A, Dietrich-Buchecker C O, Sauvage J P. Electrochemically triggered swinging of a [2]-catenate[J]. Journal of the American Chemical Society, 1994, 116(20): 9399-9400.
- [8] Mobian P, Kern J M, Sauvage J P. Light-Driven Machine Prototypes Based on Dissociative Excited States: Photoinduced Decoordination and Thermal Reoordination of a Ring in a Ruthenium (II)-Containing [2] Catenane[J]. Angewandte Chemie, 2004, 116(18): 2446-2449.
- [9] Anelli P L, Spencer N, Stoddart J F. A molecular shuttle[J]. Journal of

- the American Chemical Society, 1991, 113(13): 5131–5133.
- [10] Badjić J D, Balzani V, Credi A, et al. A molecular elevator[J]. *Science*, 2004, 303(5665): 1845–1849.
- [11] Koumura N, Zijlstra R W J, van Delden R A, et al. Light-driven monodirectional molecular rotor[J]. *Nature*, 1999, 401(6749): 152–155.
- [12] Eelkema R, Pollard M M, Vicario J, et al. Molecular machines: nanomotor rotates microscale objects[J]. *Nature*, 2006, 440(7081): 163–163.
- [13] Shinkai S, Ogawa T, Nakaji T, et al. Photocontrolled extraction ability of azobenzene-bridged azacrown ether[J]. *Tetrahedron Letters*, 1979, 20(47): 4569–4572.
- [14] Kelly T R, De Silva H, Silva R A. Unidirectional rotary motion in a molecular system[J]. *Nature*, 1999, 401(6749): 150–152.
- [15] Kelly T R, Cai X, Damkaci F, et al. Progress toward a rationally designed, chemically powered rotary molecular motor[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(2): 376–386.
- [16] Kay E R, Leigh D A, Zerbetto F. Synthetic molecular motors and mechanical machines[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(1/2): 72–191.
- [17] Skopek K, Hersberger M C, Gladysz J A. Gyroscopes and the chemical literature: 1852–2002[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2007, 251(13): 1723–1733.
- [18] Dominguez Z, Dang H, Strouse M J, et al. Molecular “Compasses” and “Gyroscopes”: I. Expedient synthesis and solid state dynamics of an open rotor with a bis (triarylmethyl) frame[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(11): 2398–2399.
- [19] Zhu K, O’Keefe C A, Vukotic V N, et al. A molecular shuttle that operates inside a metal-Organic framework[J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7(6): 514–519.
- [20] Blanco V, Carlone A, Hänni K D, et al. A rotaxane-based switchable organocatalyst[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124(21): 5256–5259.
- [21] Beswick J, Blanco V, De Bo G, et al. Selecting reactions and reactants using a switchable rotaxane organocatalyst with two different active sites[J]. *Chemical Science*, 2015, 6(1): 140–143.
- [22] Thordarson P, Bijsterveld E J A, Rowan A E, et al. Epoxidation of polybutadiene by a topologically linked catalyst[J]. *Nature*, 2003, 424(6951): 915–918.
- [23] Ma X, Tian H. Bright functional rotaxanes[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(1): 70–80.
- [24] Zhang Z J, Zhang H Y, Wang H, et al. A Twin-Axial Hetero [7] rotaxane[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 123(46): 11026–11030.
- [25] Han Y, Meng Z, Ma Y X, et al. Iptycene-derived crown ether hosts for molecular recognition and self-assembly[J]. *Accounts of chemical research*, 2014, 47(7): 2026–2040.
- [26] Gan Q, Ferrand Y, Bao C, et al. Helix-rod host-guest complexes with shuttling rates much faster than disassembly[J]. *Science*, 2011, 331(6021): 1172–1175.
- [27] Li S, Zheng B, Chen J, et al. A hyperbranched, rotaxane-type mechanically interlocked polymer[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(18): 4067–4073.
- [28] Xiao T, Li S L, Zhang Y, et al. Novel self-assembled dynamic [2] catenanes interlocked by the quadruple hydrogen bonding ureidopyrimidinone motif[J]. *Chemical Science*, 2012, 3(5): 1417–1421.
- [29] 李勇军, 李玉良. 功能分子体系的设计与构建[J]. *中国科学: 化学*, 2011, 41(8): 1271–1285.
Li Yongjun, Li Yuliang. Design and construction of functional molecular systems[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2011, 41(8): 1271–1285.
- [30] Song N, Yang Y W. Molecular and supramolecular switches on mesoporous silica nanoparticles[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(11): 3474–3504.
- [31] Jia F, He Z, Yang L P, et al. Oxatub [4] arene: a smart macrocyclic receptor with multiple interconvertible cavities[J]. *Chemical Science*, 2015, 6(12): 6731–6738.
- [32] Zhang X, Wang C. Supramolecular amphiphiles[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(1): 94–101.
- [33] Guo Q H, Fu Z D, Zhao L, et al. Synthesis, structure, and properties of O6-Corona [3] arene [3] tetrazines[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(49): 13548–13552.

Design and synthesis of molecular machines: Commentary on the 2016 Nobel Prize in Chemistry

JIANG Juli¹, JIANG Wei², HUANG Feihe³, WANG Leyong¹

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

2. Department of Chemistry, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

3. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract The 2016 Nobel Prize in Chemistry was awarded to three scientists (Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart, and Bernard L. Feringa) for the design and synthesis of molecular machines. The field of molecular machines focuses on constructing the machine at the molecular level, and supramolecular chemistry plays an important role in this research area. Therefore, to some degree, it is the second time that the Nobel Prize in Chemistry was awarded to the scientists working on supramolecular chemistry after 1987. In this paper, a summary on the design concept, synthesis strategy, development and outlook of molecular machines is given.

Keywords 2016 Nobel Prize in Chemistry; supramolecular chemistry; molecular machines

(责任编辑 田恬)