

超分子功能体系的分子工程学研究*

Study on the Molecular Engineering for the Functional System of Supramolecule

游效曾

(南京大学配位化学国家重点实验室,中国科学院院士 南京 210093)

80年代以来,以电子信息、新能源、生物以及新材料等技术为代表的高技术已成为国际竞争的焦点。高技术的发展以优良的新功能材料及器件作为基础。新技术的应用又向功能材料提出了更高的要求,也促进了相关基础研究的发展。通常功能材料泛指可利用材料自身具有的光、电、热、磁、声等物理特性以及化学和生物等性质、效应,以实现某种功能的材料。由于它是伴随着高技术的发展而产生的,因而其用量虽少附加值却很高。物质的基础是分子,宏观体系的功能是微观分子性质的表现。化学家虽已合成了数千万种新化合物,但由于对新材料永不止息的渴求,人们长期来期望能有一套科学的方法来减少材料研究中的盲目性,增加理论预见性。功能体系的分子工程学正是一门在分子水平上,以结构和性质相关性为指导,进行设计、合成的具有预期功能材料的学科。

功能体系分子工程学是一个涉及物理、化学、生物学以及微电子工程学的边沿学科。化学是研究物质的组成、结构、性质和变化以及相关的现象和规律的科学。它在功能体系的分子工程学中处于核心地位。化学家在变革分子的研究中有其独特的研究方式。但化学学科所开展的分子工程学研究,目前仍处于自发、分散和个体努力的状态。随着科学技术的发展,有意识地、系统地建立分子工程学研究已提到日程上来了。

一、功能体系分子工程学建立的基础

早在50年代美国麻省理工学院就提出了从原子、分子和固体结构出发改进材料和器件的分子设计课题。但化学家仍按传统方法,多以合成一结构一性质的模式进行研究;而要求有意识地对功能体

系的分子工程进行研究时则要求逆向进行,即根据所需的性能对结构进行设计施工。

在功能体系分子工程中人们首先关心的是究竟目前理论计算可以在多大程度上起作用。原则上说,若我们能够精确数学求解,则从量子力学加上电磁理论、热力学和统计力学原理,即可以回答实际的问题。但由于体系的复杂性,目前所基于的Oppenheim近似计算法对研究物质的理论基础还远不够完整和精确。典型的做法是从实验的几何构型及有关参数出发求出体系的能级及波函数,还可以将计算结果和实验比较,对计算参数进行调整以求得更好的结果,进而对体系的光、电、热、磁性质进行预测。由此,量子化学家对理想、孤立态的,由几个原子组成的“分子”的研究,已取得了一定的成果。另一方面对理想化的有序晶体及半导体材料中的所谓“能带工程”研究也较为成功。但是,完全依据理论来对功能体系进行工程设计还有很长一段距离。特别是面对亚微观的分子聚集体、无定形结构和生物体系时会有相当的困难。

多体问题的计算困难导致了目前更多的工作不是由理论化学去预测体系的结构,而是从以物理方法测出的结构去阐明其性质,这多少有悖于分子工程的原旨。对于这些体系,目前只能将其宏观功能和分子事件进行简单的相关。这对结构化学的研究至关重要。

在化学上,早期以元素周期表的原子为基础,从原子的轨道和能级出发,构造出分子的成键及晶体的能带,进而导致元素密堆积至极性晶体的结构规律的发现。晶体和谱学化学家在这方面作了很大的贡献。原子、离子和范氏半径、电离能、亲和势、电负性、偶极矩以及密堆积和多面体骨架等概念的建立,对结构和性质的关系提供了丰富的依据。

对于实际固体体系,诸如掺杂和缺陷引起的电

* 本文受国家科学技术委员会攀登计划资助,并受到该项目顾问唐有祺院士给予的指导。

子和空穴导电、色心的产生和荧光猝灭、位错和离子迁移动力学性质、高能激发过程等和光、电、热、磁物理性质等都有着十分重要的意义。当我们从简单的热活化过程平衡的研究和欧姆定律之类的线性规律进入到光激发的高能态、瞬间诱导的非平衡及非线性规律过程的研究时情况更为复杂。分子工程学中考虑分子结构、晶体缺陷、晶粒间相结合的方式等不同层次结构和类型以及有关原理时,要求更加深入地了解其中给体和受体的作用、电子和能量传递的耗散的控制因素。提出了类氢原子模型、激子、极化子、双极化子、孤子等多种载流子概念。这时分子物理对于能量转换、固体物理对于电子工程有着很强的指导作用。为弥补理论的不足,目前更多的是依靠现代化学和物理的技术,如由Xray 衍射提供的电子密度、用回旋共振研究 Fermi 面的形状和 K 空间的带结构、用 Mossbauer 谱研究 S 电子密度、自旋有序等。

如果我们仅从简单的原子、分子、单胞等结构单元来了解功能体系的结构特征的话,那么面对生物体系将会碰到更复杂的作用机理,并遇到化学中电子结构的某种更奥妙的现象。人们从进化了 30 多亿年的自然界和借助于非生物的研究结果及模拟研究、分子结构和反应活性观点,对生命体系中化学复制和分子进化等本质有了更深刻的认识,但我们目前对其结构和功能仍知之不多。蛋白工程方面的研究,更深入的工作将由分子生物学家来完成。

从目前已有的成果看,进一步建立分子工程学确非指日可待之事,但目前已具备了一定的有利条件。特别是 50 年代以来,化学家已积累了大量的化合物的结构和性质的资料,数学物理及计算机信息处理技术的深入发展,也提供了相当的理论及计算基础。新的技术和设备,也提供了超高温、超高压、超高真空、超高速、超高能、微重力等极端条件的合成技术。新的各种光谱、波谱、能谱以及隧道显微镜、原子力显微镜等在分子水平上进行分析、表征和评估的各种精密仪器和装置的出现,也促使了分子工程学的应运而生。

从上述功能体系分子工程研究建立的基础及现状来看,在实际功能体系的研究中已有一定的规律可循,但仍有一系列困难。开展各种层次功能体系微观键合和空间结构的研究对其分子工程学的建立有着基本的意义。

二、超分子功能体系

当代科学技术发展表明聚集体的尺寸及组合的有序性对体系的功能研究有着重要基础意义,在从微观分子过渡到宏观固体的介微观体系时,物理

学家和化学家有不同的着眼点。例如在进入当前广为关注的纳米尺寸功能体系的分子工程时,物理学家惯于对宏观主体由大到小“向下”(Large downward)进行刻蚀、轰击、溅射分散等物理方法操作,如对纳米材料中采取巧妙的分子束外延法(MBE)、金属有机化学蒸气沉积法(MOCVD)等平面施工沉积法,扫描光学、Xray 离子和电子注入等的侧面施工法。由此可以达到 300 埃直径的序列量子尺寸。而用扫描探针显微镜可以将原子甚至 MoS_2 、 Me_3Ga 等分子在固体表面进行施工。化学家则善于从原子和分子出发,由小到大“向上”(Small upward)应用化学合成和组装的方式进行操作,将分子基块(building block)在较温和的控制条件下一块一块地组装出所需的介微观材料。这些组装成分子材料的基块,可以是无机的简单配合物或金属氧化物多面体,线性或环状的芳香性有机分子或高分子,酞菁、希夫碱之类形成的金属有机化合物,二茂铁或羰基化合物之类的有机金属化合物。

长期以来,化学是研究原子如何结合成分子的。现代化学键理论之父鲍林将化学键分为金属键、离子键及共价键,它们(特别是共价键)成功地解释了原子或离子形成分子时结构和性质的关系。而在实际的应用功能体系中总是研究众多分子的聚集体,它们通过定向的分子间相互作用可以呈现出单个分子所不具有的特性。例如众多单个中性分子本身并不表现出电性能,但它们在按一定的方式有序地发生电荷转移后,就可能呈现导电或超导性。另一方面,我们熟知很多体系中的分子只有采取一定的几何方式取向和排列,并在电子能量匹配下才能在外界光电作用下,发挥一定的信息存储、传递和交换的功能。鉴于这种重要的发现和发展,当我们从化学学科的基础研究出发进入分子有序功能体系的分子设计时,理所当然地须以超分子化学体系及其作用特点作为我们的研究重点。

超分子化学(Supramolecular Chemistry)是研究由多个分子通过分子间弱相互作用而形成的复杂的有组织的体系。早在 30 年代就引入了超分子的名词,它也使用类似于生物学中的底物(Substrate)和接受体(receptor)的概念,其含义对应于配位化学中的受体(acceptor)和给体(donor)、锁和钥匙、主体和客体等概念。1987 年诺贝尔奖得主莱恩(Lehn)在其演讲词中指出,既可以把超分子化学看作是广义的配位化学,也可以把配位化学包括在超分子化学概念中。分子间的弱相互作用可以是范氏引力、氢键、静电作用甚至配位键作用等。这种作用力并不是什么新的未知场,其本质仍是静电的,通过它形成了各种物理、化学和生物中高选择性的识别、变换和易位过程。而正是这些过程使超分子呈现功能和存储信息。如果分子是靠化学键建

构,则超分子的基本构造规则就是靠分子识别,它可以定义为一个具有特殊功能的受体分子对底物的成键和选择作用(一般来说仅仅结合并不一定具有识别作用)。超分子体系范围是相当难以定义的,但我们毕竟不能扩大到无所不包的程度。在当前的研究中通常并不包括已独具研究主题的原子纳米材料、高分子和主要是生物化学特性的核酸之类的分子聚集体,虽然它们之中也存在着氢键等弱相互作用。同样,尽管超分子和配合物有着十分近亲的血缘关系,但也只有某些(例如第二类 Robin-Day 型)多核配合物才可以看作超分子。可见超分子的引入并不改变分子是保持物性的最小单位这一基本观点。

这种有组织的多分子系统和相(层、膜、囊、泡、液晶等)的功能性超分子体系可以是自然界已存在的,也可以用行之有效的固体结晶和 LB 膜,化学自组装和分子识别等技术由人工构造。化学家基于分子识别和自组装特性,可以建造一些从简单的大环化合物直至设计多桥凹面主体(或受体),使其以三维的形式包含金属阳离子和中性凸形客体(或给体)这类的复杂超分子体系。这时不仅要有利用分子基块进行合成的熟练技巧和策略,还需要具有将基块官能团巧妙组装的思维,以实现有效结合,从而使其具有原来自由基块不具有的性质和功能。例如适当地设计线性聚联吡啶配体和铜(I)离子结合后自动组装成的无机双重卷曲螺旋结构就是这方面的一个成就。

分子器件是一种由分子元件组装的体系(即超分子结构),它被设计成为在电子、离子或光子作用下能完成特定功能的体系。除了用熟知的有机分子外,也可以将有机配体和金属离子配位化合物所具有易变的电子构型和花样繁多的空间结构引入这种器件的元件设计。能量传递和光诱导的分子内电子传递和电荷分离两种过程是实现分子器件功能的主要驱动力。这种研究不仅促进了合成技术的发展,而且为功能体系的分子工程提供了一种思路和依据。例如通常可变形的受体分子若不与客体分子结合,就会由自身分子填补其受体结合点而产生自灭现象。用化学修饰的方法增加受体分子的刚性,克服自身的自灭现象,可以和更弱的客体分子形成超分子。

三、分子有序功能体系的研究

目前主要有实用意义的光、电功能材料几乎都是典型的无机离子型化合物。例如非线性光学材料 LiNbO_3 、 KH_2PO_4 , 半导体 GaAs , 离子导体 NASICON , 超导材料 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, 光电转换材料 SrTiO_3 和磁性材料 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等。近十几年来以共轭 π 电子

结构为特征的有机及以其为配体的金属配合物的分子材料显示了特别的电子和光学特性。我们在对功能体系的分子工程学研究一开始就注意到超分子有序组装和分子基功能体系的密切关系,一方面超分子体系本身就常是具有特殊光电功能的体系。另一方面,其识别的原理又提供了组装功能体系的有效途径。下面是这方面几个研究热点的示例。

在进行光、电及信息功能的微结构体系分子工程时,化学家有其熟练的方式。从早期应用的位置选择、模板(template)和模拟(stimulate)方法,直到有选择的超分子识别和组装方法,也开发了一些全周期性的大小、形状各异单通道,以及层状、空穴型的主-客体化学。由此发展了一种在预先指定的平面底物或多孔性固体中合成和自组装出有序及一定空间尺寸功能材料的设计方法。这就要求正确的设计出主体材料及作为客体的前体物(precursors)。正是在这里,化学家可以得心应手地选择各种类型的 5~10 000 埃的一维空道、3~50 埃的二维层状和 6~10 000 埃直径的三维骨架结构的绝缘体、半导体、金属或者超导体作为主体去组装多种功能的客体,以组成类似于外延及二维表面的结构,为设计具有有序纳米尺寸的电、光、热、磁性组合材料提供了一种途径。这类包合物分子工程设计的目标也在于实现同分异构及旋光异构、混合物的分离、气体和液体的固化、不稳定敏感、毒物的稳定、在管道内的拓扑聚合、电池和有机导体的制备和导向结晶等指定的多种功能。

通常有机物质大多为绝缘体,但近十几年来可溶、可塑的有机导体、半导体,甚至超导体的研究有了可观的进展,其组装分子是推动超分子化学发展的一个动力。1973 年就发现了由电子给体 TTF 和电子受体 TCNQ 通过电荷转移所形成的盐具有超导特性,为使这类晶体具有导电特性,对其几何构型及电子结构均有一定设计要求,例如在空间上要求其给体和受体分子呈分离柱状排列,分子间的超分子作用要求其作用原子间距小于范氏半径,超分子轨道要扩展到不同分子之间,以使部分电荷转移而引起导电。在柱状之间也要求一定的作用以抑制不利导电的相变,在对它进行分子施工时对给体或受体的氧化-还原电位和分子的极性也有一定的要求。

1987 年后发展的分子磁体,可以理解为是一种以顺磁性分子作为基块,按某种有序的方式使其自旋在晶格中排列而形成的磁体,和传统的合金或氧化物磁体不同,它具有可剪裁和重量轻的优点。顺磁金属离子间的自旋交换机理十分复杂,通过直接交换或超交换作用所引起的铁磁性和反铁磁性作用与配体桥基金属离子及轨道的结合方式密切相

关,由此发展了“磁体分子工程”。中子衍射及理论计算表明,由于自旋取向对晶格的相互作用,自旋的磁矩有序性并不要求晶格的周期性,自旋可以形成各种自旋的构型。分子磁体的合成实质上也是一个分子组装的问题,例如选择好适当的构造基块,利用铁磁性耦合先形成高自旋链状分子,再将它们在三维空间中适当地组装,对链实行晶体工程,使晶格中链间为铁磁性作用,而通过分子间作用使链间为铁磁性作用排列。通常倾向于直接在三维空间内把几种不同的顺磁基块交替地交联组装以达到自旋有序的目的。

光诱导下分子间的电荷转移、能量转移和结构变化是信息存储和传递的基本途径。在分子间组装的启发下,人们也重新重视了将基块通过刚性非活性基组装在一起的分子内电子和能量的转移体系(有人特称之为 Supermolecule)。这种分子内的转移过程避免了扩散效应而呈现更高效率,这时诺贝尔奖得主马库斯(Marcus)的电荷转移理论有着重要的指导意义;对于光电转移材料及光合作用中心的研究也具有重要实际意义。

将不同基块组合在一起的这种超分子可以实现功能互补。这种在有序体系中分子受限制的性质及反应,不仅在基础研究中具有重要意义,而且其功能对于发展分子电子器件有着重大应用意义。以吡啶盐为珠,以多醚链为线的串珠式(bend-on-thread)结构所构成的分子,可在pH变化或电氧化还原而引起的两种状态间可逆地转换,因而可作为分子开关。光色性希夫碱在光激发下的质子定向转移,及其异构体转化具有光信息存储功能。用固态光化学的规律和理论设计的固态超分子体系(具有高选择分子识别、光电信息处理等特殊功能)正在得到发展。目前欧洲正在发展的,以应用分子替代半导体材料为电子元件的“第六代”分子计算机的计划,则更具科学的魅力。

对这类在高新技术中有潜在应用前景的功能体系进行分子设计的过程中,对基础研究也提出了一系列新思想、新概念和新课题,诸如受体—给体

间的电荷能量传递和转移机理,BCS超导理论在分子材料中的适用性、电荷密度波和自旋密度波的作用、有效的超分子组装技术、界面膜的微结构及其稳定性等都是有待发展的基础研究课题。

上面所讨论的这些超分子工程例子都不涉及共价键的生成和破坏这类传统的化学反应。而自然界的高催化效应的酶就是以这种非共价方式将基质束缚于酶的活性点上的。但这要求在时间、空间和能量上高度合理的有序组合。其设计难度可想而知,估计不是近期可以突破的问题。

四、结束语

任何一种新学科的建立及探索都有一定的风险,功能体系的分子工程学的建立也不例外,各个学科之间的孤立状态已经打破,在分子水平上实施工程设计的想法必将进一步推动各学科之间的关联。

目前纯粹从第一原理出发的理论方法看来还不够成熟,但也不能只停留在“模型”和“半经验”的阶段上。显然,不能等待所有基本原理都得到解决后才去建立分子工程学。目前,通常的做法是先确定目标功能,然后借助于现有工作理论和实践经验结合进行。从基础研究的观点来看,由较有明确结构的简单功能体系出发,深入探讨其指定功能的机理及微观过程可能是一种较好的途径。

功能体系的范围是如此之大,所涉及的学科是如此之广,在工作中必须瞄准一些与高新技术密切相关的前沿课题,实行多学科合作渗透,取长补短,统筹经纬。为了更深入问题的实质,又需要各方面专家立足于其特长,做细致的基础工作;在把握这一国际前沿课题的主攻方向时应根据我国国情,已有的研究积累、需要发展的紧迫课题及可能的基金等作出可行的抉择;对分子基有序功能体系这个有限目标作重点突破,并分片地建立分子工程学。这些就是我们应采取的策略。(责任编辑 蔡德诚)

(上接第21页)

叶后,在进一步讨论化学研究对象时,基于已有的化学研究成果,又将其限于原子—分子层次。然而,这与微观物理学相违。在微观物理学发展强劲、令人注目之时,物理学和化学之间的界限又一次模糊了,在研究对象——特殊的物质结构层次或侧面上,化学仍一贫如洗。这正是生物化学常纳入生物学中,环境科学被纳入地学,天体演化学置于天文

学,材料科学或者归于物理学或者独立的原因。

在科学技术高度发展的今天,基础学科或基础科学均在被“肢解”,这是科学发展规律使然;化学和其它基础学科相比,被“肢解”的幅度更大,而且越来越明显,其原因和意义正是化学工作者们需要思考的。(责任编辑 孙立明)