

一门新兴的科学——超分子化学与光化学

Supramolecule Chemistry and Actinchemistry

吴世康

(中国科学院感光化学研究所 研究员)

近代科学的一个重要特征是不同的学科间的互相渗透和促进。生物化学家运用化学原理研究生物学问题和生命的基本过程,以及化学家从分子、原子水平来探讨生物科学,发展分子生物学,以及研究生物系统中分子和大分子在不同结构层次上的功能特征等,使我们对影响活的有机体的种种因子有了较深入的认识,有力地推动了生物科学的发展。生命科学中涉及范围最广的三个基本问题:受体与底物间的相互作用、生物膜的向量化学以及基因工程,都需要生物学家和化学家的密切配合方能从分子水平取得透彻的了解。受体与底物间的相互作用是生物过程中的一重要步骤,也是生物过程所以具有专一选择性的原因。受体分子对底物的识别是相互作用的基础。如酶、抗体以及细胞内的某些受体等,能十分精确地对一种或数种酶底物、抗原、激素以及某些特定的分子或离子加以识别并与之结合,进而发生相互作用。对这一过程的精确了解,包括弄清受体与底物的结构、构象、相互作用力的种种因子,显然是十分重要的。生物膜的向量化学涉及反应物在活体组织内的空间分布和体内传输,这是生命过程得以持续的另一重要步骤。其中如反应物运输的驱动力问题以及输运方式和不同的影响因子等都是普遍重视的研究题目。基因工程是分子生物学家随研究酶催化的特殊作用能力而发展起来的新研究领域。它表明生物体内存在着高效的、特殊专一性的化学反应,这是生物过程另一重要的特征功能,它显然和生物体内特殊的化学环境有关。详细研究这类高效化学反应的细节和动态学问题,弄清反应机理和它所以具有高效和高选择性的原因,其意义的重要性是不言而喻的。

在对上列三个相互联系的基本问题简短的讨论中可注意到下列事实,即生物体内大量底物的化学过程都是在一特定的化学环境(受体)中发生

的。因此,不同底物如何能有选择地和某种专门环境相结合,它们间是如何作用的,如何将底物有目的地向确定方向输运,以及如何促进和提高处于特定环境中底物的反应能力,或发生某种有选择的特定化学反应等,就成为化学家研究生命科学以及通过研究将获得的知识前沿服务于人类的重要方向。本文要讨论的超分子化学和超分子光化学就是化学家从上述认识出发,通过简化了的模型体系来模拟复杂的生化过程,通过研究进而对生命过程的某些基本问题能有更深入的认识。又由于这类化学体系的特殊性,通过研究也必然能进一步丰富化学科学本身。

由于多数底物和受体间并非如构成分子化合物那样以化学(共价)键相结合,相反,它们是通过超出于化学键之外的其它相互作用力(如范德华力、氢键等)而发生作用,因此这种由不同底物 and 不同受体相互结合形成的新化学品类被称为超分子化合物,又因自然界生物体内许多化学反应都是在某种有组织的不同结构层次内发生,如细胞膜、类囊体、叶绿体等,后者可看作是一种特殊的受体结构,可容纳一定数量的底物,这类体系则被称为在有组织集合内的超分子。

超分子化学的出现也为光化学的进一步发展提供了新的机遇。它不仅为光化学家提供了一类新的研究体系和对象,提供了底物分子在有组织环境内的光化学反应工作条件,因而扩充了人们对光化学另一类基本现象知识的积累,而且如前述,它还为我们研究自然界复杂的光生物过程,如光合作用、视觉机理等,提供了良好的模型体系,加深对它们的研究和了解。

要特别提到的是近年来受到广泛重视的分子电子学研究的兴起和光电子功能材料的出现,对这类涉及器件和材料问题的研究,不仅要求阐明其机理,而且还要求获得具体的可用材料,而超分

子光化学正是光化学基础研究和光功能材料应用研究间的重要桥梁。众所周知,所谓分子器件可看作是一种在结构上有组织的、功能上集成化的化学体系,超分子化学所研究的恰恰就是将不同的分子组分有目的的组装起来,使之具有一定的功能。因此,将某种具有光响应能力的分子加以组装,就可以获得所谓的光化学分子器件,它能在光的诱导下完成某种特定任务。

超分子化学中存在着三大基本问题:分子的识别,输运过程,超分子的化学转换——催化和抑制。

关于分子的识别。一个受体分子能有选择地和某种特定底物相结合,就是一分子识别过程。因此在对受体分子进行设计时就要求它满足和有关底物在立体化学和电子特性上的互补性,同时还要考虑在结合时分子刚性和柔性间的合理平衡,以利于它们所具功能的充分发挥。应当指出,一系列不同的用于识别各种不同底物(如球形的、四面体的、线形及支化型的、荷电或中性的,以及无机、有机,以至生物的各种不同底物)的受体均得到了设计上的研究,包括如一系列不同的穴状配位体(cryptands)、环状嵌入形配位体(cyclointercalend)等,要指出的是一些能对外来因素(如光、电场等)给以响应的基因也已引入到受体分子之中,这就使受体分子的识别功能受到某些外来微扰的控制,实现所谓的光敏识别或光敏控制,这就在实际上为信息贮存打下结构基础。如某些光异构化反应,在光照下可引起分子构象发生变化,进而引起识别对象的改变即是一例。

关于输运过程所涉及的包括:被输运的底物、运载用受体以及底物所要跨越的膜等三方面的问题。这里要讨论的是受体传递式的输运方式(见图1)而不是通道式的,即输运的底物在驱动力作用

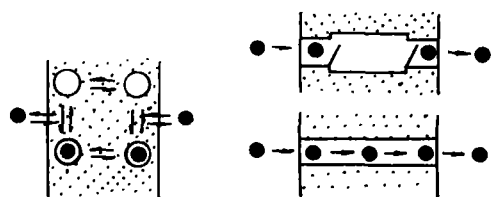


图1 左: 受体传递式输送;右: 通道式输运(上)及闸门通道式输运(下)

● 底物, ○ 运载用受体, ⊙ 络合物。

下,和膜内的受体(运载体)相结合,由运载体将底物输运到“彼岸”。可以看到,在这一问题中,对运载受体的设计不仅要注意对底物的选择性,还应考虑受体与底物间的适当的交换速度,以及它和底物及膜间的亲水憎水平衡等,使之有利于底物

的输运。在输运过程中还应考虑输运的驱动力问题,即要求在膜的两侧建立起某种势能梯度,诸如电位梯度(氧化还原梯度),质子梯度(pH梯度)及浓度梯度等,以便使底物向着指定的方向输运。在输运中被输运的底物可以是各式各样的,如对阳离子的输运、阴离子的输运以及阴、阳离子的共输运。对共输运,受体的设计就要求既有对阳离子的络合部分,也要有对阴离子的络合部分。如图2列出的受体化合物即是一例。通过光诱导的电子转移反应也可以引起由光驱动的输运过程。例如前黄素(proflavine)光敏化电子转移使甲基紫精还原为 MV^+ ,于是作为电子中继体的 MV^+ 可进一步将电子转移给含于膜中的醌型运载体,使电子转移至膜的另一方。此外,被光还原的甲基紫精不仅提高了它的电子转移能力,而且由于还原增大了它的亲水性,因此也改善了它进行相转移的能力。由光控制的离子萃取、输运以及由光控制的分子释放都是因光照而引起结构变化和改变离子亲合能力的结果。

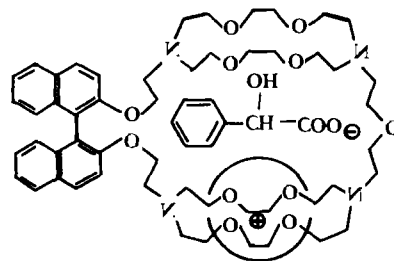


图2 能同时络合阳离子及阴离子的受体化合物。
上部络合阳离子,中间络合阴离子

关于超分子的化学转换问题是超分子体系诸多功能性中最为重要的行为。在这类研究中所设计的受体化合物除带有能结合底物分子所需的结合部位(binding site)外,还应带有某些适当的反应基团。它能促进或和被络合的底物分子发生反应,然后释放出产物,而受体本身又回复到其原初状态或通过另一再生过程回复,进行新的下一轮循环。可以看出超分子的反应问题包括两个阶段:即识别阶段,实现受体与底物的结合;反应阶段,实现底物的化学变换。因此这种反应首先要求有正确的分子信息使之结合,然后在特定条件下实现高效的化学反应。我们知道“酶”的催化功能不仅具有强的选择能力,而且它能在温和的条件下使反应得以顺利进行。选择性可看作是由于已赋予某些“指令”的结果,而催化功能则是因反应参加物、反应分子在能量上、空间上均处于十分有利的相互接近的形式,即所谓的“接近效应”所致。此外,受体与底物间也可能存在着某种特殊的相互

(下转第22页)

恒星层次的研究在20世纪中成果辉煌。宇宙原始气体是一切恒星的原材料。在演化过程中气体局部聚结,积聚成云。有的气体云含的是原始物质,有的则掺杂着恒星抛射出来的气体以及聚结的微尘。引力作用使气体云愈积愈密,最终坍缩成“原恒星”。原恒星继续吸积周围气体,直到中心温度达1 000万℃左右,产生了原材料中最丰富的氢转换成氦的核聚变,开始了恒星生涯。核聚变的辐射顶住了引力收缩的压力,并提供恒星发光所需的能量。恒星一生中的大部分是在“氢燃烧”的过程中度过的(太阳已在这种情况下过了50亿年,它的氢燃料还足以支持它再过50亿年)。在气体云收缩成恒星的阶段,云的自转会有一部分物质形成围绕着中心体的气体盘,盘上的物质最终集聚为行星系统。

现代物理理论可以精细地计算出不同初始质量的恒星以内部核燃烧为线索的整个演化过程,可以给出它们不同时期的外部表征和内部演变。由此描述的外部表征可以解释观测到的所有恒星的表面特性,而内部演变中最重要的一个结果是在不同阶段的核燃烧中形成了愈来愈重的原子核(氢燃烧形成氦,然后氦燃烧形成碳……)。这结合到许多星体在演化末期的大爆发(所谓的“超新星爆发”)中合成更重的元素,并把大量的内部物质抛射到了空间,就可以全面解释元素周期表中所有元素的来源。这样,在物质演化的意义上,可以把恒星演化看成是把宇宙原始物质“加工”成全部化学元素的过程。

从恒星演化理论可以推算出不同质量的各类恒星演化到末期时的归宿,即成为密度高得出奇的“白矮星”(那里一汤匙的物质重约5吨),或比白矮星还要密100万倍的“中子星”,或引力强到连光都“逃脱”不出的“黑洞”。目前,白矮星已经有了成批的实测资料;20余年来测到的近500颗“脉冲星”可说是中子星的样本;对于黑洞,目前正通过探测“X射线双星”来搜索。

“近处”星系层次的研究,目前集中了一系列重大的前沿课题。如:(1)不同形态的星系(旋涡,椭圆,不规则),它们结构上的区别的起因是一个仍须研究的基本问题。(2)星系内的恒星运动以及星系团内的星系运动都表明,恒星以及星系的整体引力远远不足以维持相应系统的聚结。这就是说至少有90%的“隐物质”在施加引力。这些隐物质的性质,其对整个演化过程的影响,以及如何进一步探测,是当前大自然对我们的一大挑战。(3)近年来研究星系的大尺度空间分布发现它们往往结成丝状或片状,有的在空间中留下“巨洞”。这种很不均匀的分布在尺度大达2亿光年时仍然非常显著。对比最近“COBE”卫星测量到的微波背景辐

射的各向同性均匀度非常之高(起伏少于几十万分之一),两者之间的矛盾可能隐伏着大爆炸宇宙学的危机。(4)超出“近处”到早期宇宙之间是长达100多亿光年的空档。在这个空间中,60年代以来探测到的为数不多的高红移、大光度的天体——类星体,活动星系……一直处在天文研究的前沿。它们演示出宇宙间极大的能量转移和物质抛射,被认为是星系早期的过渡现象。但是对它们的真正理解还有待于更多的取样和研究。

今天我们可以认为,对天文世界的认识已经有了一个连贯的科学描述。由此带来的一连串“再认识”的要求,已经又把观测能力的“再加强”提到议事日程。90年代将迎接一批空间设施,使所有波段的“聚光、感光”能力提高1至几个量级,地面上一批10米级口径的光学望远镜将接替目前4米级的任务。射电天文设备也将相应提高。同样重要的是,当前天文学开拓的巨大吸引力正在推动各种新颖思想和方法(往往并不依靠望远镜的口径)的发展,它们中突起的异军将一如以往历史所表明,使“意料之外”的进展与“意料之中”的并驾齐驱。

(责任编辑 宋义荣)

(上接第28页)

作用,能有效地改进反应途径或放松某些不利于反应的限制。因此,通过设计具有良好选择性的、能促进反应进行的超分子“试剂”,将能对催化反应的基本步骤和机制有进一步的了解,从而逐步揭开酶催化机理的奥秘。

在超分子条件下的光化学反应也同样因反应物处于特殊环境而发生变化。例如在水相中的钴离子(Co^{3+})在光照下有较大的光水合化量子产率,但当钴离子作为一底物与大环多胺接受体相络合后,其光水合化量子产率大大降低,即受体对底物起到了抑制作用。因此可以设想,通过有选择的结合可改变许多光化学反应的行为。显然这对于光电子功能材料和光化学分子器件的研究具有特别重要的意义。

从上面简要的讨论中可以看到,这门从现代生物科学进展而逐步发展起来的新兴学科,不仅为化学学科开辟了一个崭新的研究领域,丰富了化学学科,而且反过来又为生物科学中许多未能解决的重大问题提供新的解决思路,促进生物科学的发展,同时它还是新兴学科——光电子材料及分子器件的重要基础。三位对此学科作出了卓越贡献的化学家,美国的克拉姆、法国的莱恩和美国的彼德森,于1988年荣获诺贝尔化学奖。这是说明了超分子化学不仅已趋于成熟,而且还表明这一领域已在化学学科中占有重要的地位,值得引起我们的重视。

(责任编辑 宋义荣)