



# 超分子科学研究进展\*

沈家骢 孙俊奇

(吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室 长春 130012)

**摘要** 超分子化学是基于分子间的非共价键相互作用而形成的分子聚集体的化学,在与材料科学、生命科学、信息科学、纳米科学与技术等其它学科的交叉融合中,超分子化学已发展成了超分子科学,被认为是 21 世纪新概念和高技术的重要源头之一。本文介绍了近几年超分子科学研究中的热点和基本问题,愿为我国超分子科学的研究提供参考。

**关键词** 超分子科学,层状组装,高级有序结构,纳米科学与技术,生物超分子体系



沈家骢院士

自然界亿万年的进化创造了生命体,而执行生命功能是生命体中的无数个超分子体系。对超分子的认识一直到 20 世纪中叶,特别是 C. J. Pedersen、J. M. Lehn 和 D. G. Cram 等人合成了大环分子(冠醚、穴状配体等),这些大环化合物能基于非共价键作用选择性地结合某些离子和有机小分子,这一主客体的创新成果获得 1987 年诺贝尔化学奖。1978 年法国科学家 J. M. Lehn 等超越主客体化学的研究范畴,首次提出了“超分子化学”这一概念,他指出:“基于共价键存在着分子化学领域,基于分子组装体和分子间键而存在着超分子化学”<sup>[1]</sup>。超分子化学是基于分子间的非共价键相互作用而形成的分子聚集体的化学,它主要研究分子之间的非共价键的弱相互作用,如氢键、配位键、亲水/疏水相互作用及它们之间的协同作用而生成

的分子聚集体的组装、结构与功能。两个世纪以来,化学界创造了 2 000 万种分子,原则上都可在不同层次组装成海量的、取决于组装体结构具有特殊功能的超分子体系,由此可见,超分子化学开拓了创造新物质与新材料的崭新的无限的发展空间。事实上,自然存在着亿万个超分子体系居于生命体的核心位置,例如,在细胞内的生物化学过程都由特定超分子体系来执行,像 DNA 与 RNA 的合成、蛋白质的表达与分解、脂肪酸合成与分解、能量转换与力学运动体系等。因此超分子科学是研究生物功能、理解生命现象、探索生命起源的一个极其重要的研究领域。经过 20 多年的快速发展,在与材料科学、生命科学、信息科学、纳米科学与技术等其它学科的交叉融合中,超分子化学已发展成了超分子科学,被认为是 21 世纪新概念和高技术的重要源头之一<sup>[2,3]</sup>。

国际上超分子科学的研究开展得如火如荼,发达国家和地区,如欧盟、美国和日本等都投入了大量的人力和物力进行超分子科学方面的研究与开发。在国家自然科学基金委、科技部、教育部、中国科学院等相关部门的大力支持下,我国的科学工作者较早地开展了超分子科学研究,并做出了一大批

\* 收稿日期:2004 年 11 月 5 日



有特色的工作。我们结合今年9月在长春举办的超分子国际香山科学会议及部分国内外同行的研究成果来介绍超分子科学研究的热点和基本问题,供国内同行参考。

## 1 层状超分子组装体

生物膜是细胞的关键组分,又是高效、神奇的超分子体系。它的模拟物就是层状组装体(包括单层膜、多层膜、复合膜等)。层状结构容易表征,是研究分子间作用力及组装方法最好的模型,又是走向实用化的器件原型,所以层状组装超薄膜的构筑与功能化一直是超分子科学研究的热点<sup>[1]</sup>。

1991年,G.Decher及其合作者报道了基于阴阳离子静电作用的聚电解质多层膜的制备,称为静电组装技术,拉开了层状组装薄膜研究的序幕<sup>[2]</sup>。静电组装技术被认为是一种构筑结构和功能可控的有机、无机和有机/无机复合薄膜的有效方法之一。在层状组装多层膜的构筑中,引入含有刚性介晶基团的双头离子能提高多层薄膜的稳定性和改善层间界面的有序度。基于静电组装技术,实现了包容卟啉、酞菁等有机分子,特殊的齐聚物、有机和无机微粒、生物大分子如蛋白质、酶、病毒以及树状分子等在内的物质的多功能较稳定复合薄膜的构筑。一种由金属烷氧基化合物来制备金属氧化物薄膜的组装技术,称为表面溶胶-凝胶技术。这一技术利用金属烷氧基化合物的组装、漂洗和水解活化步骤来制备多层薄膜,这类金属氧化物薄膜能很好地实现对精细纳米结构的复制。层状组装复合膜在化学修饰电极、传感器、微反应器、光电转换器件和电致发光器件等方面具有广泛的应用价值。

层状组装体的成膜驱动力除了静电力之外,还有亲水力/疏水力、配位键、范德瓦尔斯力、偶极-偶极相互作用等等。氢键的强度适中,且有方向性和一定程度的选择性,基于氢键的薄膜组装技术使层状超分子体系的构筑可在非水介质中实现,这种薄膜的结构可以很容易地实现调控。层状插层组装体是另一类有机功能分子插入无机有序层次结构中的性能优异的层状组装体,由于其结构和性能的特殊性与巨大的潜在应用价值,近年引起学术界与企

业界的关注,某些成果已处于实用化阶段。

任何层次结构的体系都是在一定界面组装起来的,表面经过修饰能够适应各种作用力组装的要求。层状结构可分解为Z方向的多层交替膜、XY平面图案化结构和Z方向的沉积与XY平面上组装两者有机结合三个问题。图案化界面的组装通常用特定分子的溶液涂到特定界面上去,溶剂挥发后,分子或微粒借分子间作用力在界面形成特殊的图案。这一看起来很简单过程,实际上包含分子或微粒在溶液中的聚集状态、溶液在界面选择吸附和界面相结构与相分离与后处理效应等。人们希望跟踪分子或微粒及其聚集体从液相转到界面的过程,以达到调控界面图案结构的目的。合成含有介晶基团的双头双亲分子,由于介晶基团对超分子聚集体的稳定作用,借助原位扫描探针技术,可以研究聚集体从液/固界面转移到气/固界面上的过程。表面沟槽结构也可用单分子膜在很低表面压力下,快速转移至云母或硅片上形成。这种微纳级图案界面对纳电子材料与器件的制备具有重要的意义<sup>[5]</sup>。将Z方向与XY平面有机结合的组装方法与技术,有多种途径与创新空间,一个成功的实例是将可光交联基团引入静电沉积的多层复合膜,在特定模板屏蔽下光照诱导层间反应,然后洗去未反应部分形成有图案的层状结构。还有将层状结构与微印刷技术结合的方法和电场定向的层状组装方法等。层状组装薄膜是超分子科学从实验室走向实用化的一个窗口,如用层状复合膜修饰的隐性眼镜、改性保鲜膜、防再堵塞冠脉支架等。

## 2 多维结构与特殊功能

超分子化学是基于非共价键弱相互作用制备具有复杂和高级有序结构及特殊功能的超分子组装体材料的工具。以碳、硅、氧化物与有机分子、齐聚物、共聚物做构筑基元,通过组装可以构筑纳米点、线、管、带及其阵列以及中空胶囊、核壳微粒、螺旋体、多股螺旋体等,并赋予这些材料以特种功能,且不同的结构在特定条件下可以相互转化,其功能也随之变化。随着人们对分子识别过程中各种作用力本质的逐渐深入理解,人们已经从制备具有特定



结构和功能的构筑基元出发来组装具有多维和高级有序结构的复杂超分子体系。以环糊精、大环化合物及其衍生物为构筑基元,可以组装出具有开关功能的套环状组装体。J. M. Lehn 提出,如果超分子组装体在外界信号的刺激下能发生形状变化,从而引起组装体的可逆收缩运动,便能获得一种超分子组装体的线性运动马达。含有杂环(如吡啶、嘧啶)的聚合物在溶液中与铅离子( $Pb^{2+}$ )的可逆络合而产生的螺旋/解螺旋过程证实了上述设想的可行性。合成化学是制备超分子构筑基元的好方法,为超分子组装体制备提供了原材料的保障。超分子自组装的对象不仅仅局限于分子尺度,纳米和微米、甚至厘米尺度的物体在适当的条件下也能通过自组装形成高度有序结构的聚集体。将尺度在几百个纳米的聚合物或无机胶体微粒组装,形成不同方式排列,如六方密堆积的膜材料,能实现对光的调制,这为用组装方法制备光子晶体提供了一条思路。具有纳米尺度的物质通过组装,同样可以形成宏观尺度的超分子组装体材料。

手性是生命体的特征之一。运用超分子科学的方法,以手性化合物为模板,非手性的构筑基元可以组装出具有手性的超分子组装体;运用非手性组分在特定空间的位阻效应,也可以组装出有手性的超分子体系;将手性材料进行组装,可以进一步组装出更为复杂的手性组装体材料,如从含有手性基团的聚合物出发,可组装出具有螺旋手性的组装体。超分子手性组装可以用来模拟生命过程中的手性识别与手性的相互作用。

从上面的例子可以看出,基于分子间的弱相互作用,超分子化学可以构筑复杂和多维的超分子组装体材料,这些材料用传统的共价键有机合成法是很难制备的。由于超分子的自组装是自发进行,所以超分子组装体材料的制备在温和的条件下就可完成。

### 3 生物与仿生的微体系

生物体与生命过程是亿万年进化的产物,各种生物分子通过不同层次的组装,由微观到宏观,自发地形成了复杂但精确的组装体系,执行着与生命

现象密切相关的功能。病毒是生命体最简单的形式之一,其颗粒虽然远小于细菌,结构也比细菌简单,但却对人类生命健康构成了极大威胁。近年来流行的重大传染病,如艾滋病、SARS、禽流感,都是由病毒引起的。人们对病毒的感染与复制等关键问题知之甚少,影响了人们有效地控制与制服病毒。从病毒的组装与解组装,病毒样颗粒的组装与解组装入手,研究组装过程中诱导因子的作用与机理,病毒样颗粒的结构与免疫机理的关系,设计和组装具有高效免疫功能的蛋白质复合体、聚合物-DNA 复合体,研究细胞中生物超分子体系与病毒关键蛋白的作用机制,可为确定新抗病毒方案打下基础。

生物超分子体系是执行特殊功能的机器,这些机器尺寸虽然很小,但高效又神奇,例如,生物马达。天然的生物马达,如驱动蛋白、RNA 聚合酶、肌球蛋白等,在生物体内的诸多生命活动中起着重要作用。以超分子组装的手段来模拟天然的生物马达工作的机制,制备纳米和亚微米尺度的分子马达,可以实现生物体内的血液有害物质清除和细胞修复等工作。以生物分子马达为基础,还可以开发更为复杂的纳米机器,能直接将生物体的生物化学能转换成机械能。如将镍纳米棒制成的螺旋桨连接到 ATP 中轴上,以为细胞内化学反应提供能量的 ATP 为能源,将化学能转化为机械能,制作有价值的分子马达和纳米机器。生物马达仿生研究,可以启发出很多研究思路。在模拟生物方面,通过在纳米与微米尺度实现分子和超分子的组装与复合,可望在模拟酶和分子反应器、新型免疫的微体系——病毒与疫苗、医用仿生表面与界面设计、结构仿生材料、胶囊智能微体系和生物马达仿生等方面取得突破。超分子体系的仿生研究可以为现代科学的发展提供无限的发展空间。

### 4 分子间相互作用力的本质及其协同效应

超分子组装体构筑的驱动力包括氢键、配位键、 $\pi-\pi^*$  相互作用、电荷转移、分子识别、范德瓦尔斯力、亲水/疏水作用等。研究表明,超分子组装体形成的驱动力往往不是单一的,多数情况下是以某一种作用力为主,几种作用力协同作用的结果。正



是由于驱动力具有多样性和协同性的特点,以及每一种作用力的强度都不是很大,才为人们提供了在时间和空间上对组装体结构进行调节、控制的可能性,才有了组装体丰富多样的结构和由结构决定的功能。研究分子间弱相互作用的本质,以及不同层次有序分子聚集体内和分子聚集体之间的弱相互作用是如何通过协同效应组装形成稳定的有序高级结构,是认识超分子组装体结构与功能之间的关系、制备超分子组装体功能材料的关键。

研究上述问题,既需要在理论和实验上独辟蹊径,发展新的方法论,也需要借鉴成熟的方法。基于原子力显微镜技术的单分子力谱是近年来发展的一种测试生物大分子和聚合物链单链力学性质的技术。近来,单分子力谱方法已经被成功地用作一种研究超分子体系中分子间相互作用,进而揭示超分子结构的本质及动态过程的手段<sup>[6]</sup>。另外,近来发展的量子点荧光探针技术可以跟踪生物体的输运与反应过程,研究“分子影像(moleccular image)”以理解分子间的相互作用及其协同效应。分子间相互作用力的理论模拟虽然复杂,但其对于深入认识分子间相互作用力的本质及多种作用力在同一超分子组装体中的协同作用是必不可少的。对于复杂的超分子组装体系,有必要建立一些简化的模型,利用现有的理论分析手段研究其中的弱相互作用力。

## 5 自组装的理论与技术

自组装是一个过程,它遵循能量最低原理,对开放的、远离平衡态的有高度活性的体系可能服从耗散结构的准则。自组装过程的研究将是超分子科学的中心课题之一,深入了解这一过程,将对各种结构的组装有重要启迪作用。超分子体系的自组装有不同层次:如从蛋白质大分子组装成特定功能的多酶组装体可分为五个层次,即氨基酸序列; $\alpha$ 螺旋、 $\beta$ 折叠蛋白结构域;蛋白质三维结构(亚基);亚基缔合体(酶)和多酶组装体。超分子组装体的功能产生于组装之中。生物超分子体系是结构复杂的微纳体系,具有自组装、自完善、自修复的特点。这种组装在开放体系中进行,不仅有物料交换,还有信息交换(组装的程序)、能量交换,是一种耗散体系。

如何模拟生物超分子体系,构筑功能集成的超分子组装体,同时赋予超分子组装体生命物质的一些特征,如自修复功能、自完善和对外界刺激具有感知的功能等;如何实现无界面依托的三维组装;如何通过组装构筑三维的超分子器件和机器,弄清这些问题将有助于自组装理论与技术的突破。同时,在超分子组装体材料的制备中,应该对动态组装给予足够的重视。按照我们的理解,动态组装至少有两个层面上的含义,一方面,处于热力学稳定状态的超分子组装体在动力学上是不稳定的;另一方面,组装体动力学的不稳定性和组装过程的可逆性将赋予组装体纠错功能。未来超分子体系的特征应为信息性和程控性的统一、流动性和可逆性的统一、组合性和结构多样性的统一。

## 6 超分子组装体结构表征及方法学

近些年来,超分子科学的新突破在很大程度上依赖于新的表征手段和研究方法的建立。在纳米尺度上研究超分子组装体的结构与功能的关系,有助于建立超分子组装体结构与功能之间的桥梁。扫描探针技术、高分辨透射电镜和近场光学显微镜等一批纳米表征技术的出现,使人们能够很直观地研究超分子组装体的形貌及拓扑结构,这极大地推动了超分子科学的发展。选区电子衍射可以研究超分子组装体在几个纳米尺度上的晶体结构,高分辨电镜可以提供样品微区组分的分析,这些都可以很好地对超分子组装体的化学组成及结构进行表征。核磁共振技术可以提供超分子组装体在溶液中的结构及其结构变化的信息。如何建立方便的原位表征手段,直观地描述超分子组装体在溶液中的结构与超分子组装体从一种环境转移到另一种环境所引起的结构及其功能的变化,搞清这些将有助于认识超分子组装过程。由于超分子组装体是动态的,研究超分子组装体的动态过程对于认识其结构和性质至关重要。超快光谱技术在超分子结构的表征方面很重要,同时也要注意开发其它探针技术在超分子结构表征中的作用。

表征方法学的建立依赖于表征仪器,于是又对表征仪器提出新的要求,这必将推动新的表征仪器



的出现。目前虽然有很多商品化的仪器,但这些商品化的仪器的出现总是滞后于研究的需要。因此,需要研究者有能力自己动手研制必要的表征仪器,建立新的表征手段。

综上所述,经过 20 多年的发展,超分子化学已经发展成为超分子科学,并成为创造新物质、实现新功能的一种有效的方法。超分子研究已经从基础研究稳步走向高技术的应用,它必将为人类经济的发展做出巨大的贡献。在超分子科学蓬勃发展的今天,我们应该看到,中国超分子科学的研究从开始的模仿、跟踪,已经发展到了自主创新的阶段,在这一领域逐渐形成了具有自己特色的工作,如超分子层状构筑、界面超分子组装、纳米超分子材料、超分子组装体作用力研究等。但同时必须看到我国超分子科学研究与国外的差距。我国的超分子科学的研究缺少顶层设计,各个方面的研究缺少必要的联

系。建议增加投入,协调各方面的力量,组织重大基础项目以推动我国超分子科学的发展。

#### 主要参考文献

- 1 Lehn J M. Supramolecular Chemistry—Concept and Perspectives. Germany: VCH, 1995, 1-9.
- 2 沈家骢等. 超分子层状结构——组装与功能. 北京:科学出版社,2004.
- 3 张希,沈家骢. 超分子科学:认识物质世界的新层面. 科学通报,2003,14: 1 477.
- 4 Decher G. Fuzzy Nanoassemblies: toward layered polymeric Multicomposites. Science, 1997, 277: 1 232.
- 5 Xia Y N, Rogers J A, Paul K E *et al.* Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures. Chem. Rev., 1999, 99: 1 823.
- 6 张文科,王驰,张希. 单分子力谱. 科学通报,2003, 48 (11): 1 113-1 126.

## Research Development of Supramolacular Science

Shen Jiacong Sun Junqi

(Key Lab of Supramolecular Structure and Materials, Jilin University, 130012 Changchun)

Supramolecular chemistry is the chemistry “beyond” molecules, which focuses on architecture and functionalization of molecular aggregates associated with non-covalent interactions. With intercrossing and combination with subjects such as materials science, life science, information science, nanoscience and nanotechnology, etc., supramolecular chemistry has developed to be supramolecular science, which is considered as an important headstream of new concepts and high-tech in the 21 st century. We introduced herein the hot points and basic problems of supramolecular science with the hope of providing references and suggestions for supramolecular research in China.

**Keywords** supramolecular science

沈家骢 高分子化学家,中国科学院院士。曾任吉林大学化学系系主任,吉林大学研究生院副院长,副校长。《高等学校化学学报》副主编,国家教育部科技司化学学部组长。现任吉林大学教授,浙江大学教授。从事聚合反应与共聚反应概率统计理论研究,近年来开展超分子组装体系的研究。已发表学术论文 400 余篇,合著专著 4 部。