

分子纳米技术与金属有机分子纳米体系

于澍燕^{*}, 黄海平, 李胜辉, 张忠兴, 孟 涛, 焦 庆, 李 慧, 黄 辉
(中国科学院化学研究所分子科学研究中心、高分子物理与化学国家重点实验室、
高分子科学与材料联合实验室, 北京 100080)

摘要:基于超分子自组装的分子纳米技术是一种新兴的高新技术。本文从金属矢量操纵的自组装分子纳米体系、自组装的纳米微反应器与超分子催化和自组装金属超分子高分子纳米材料等三个方面评述了分子纳米技术及其在构筑金属有机分子纳米体系中的发展现状, 进一步阐述了“金属矢量”的概念, 并首次提出建立“自组装工具箱”, 探讨了分子纳米技术的发展方向。

关键词:金属矢量; 自组装工具箱; 分子纳米技术; 自组装

1 自组装与分子纳米技术概述

纳米技术已经成为 21 世纪非常重要的高新技术。纳米材料和技术在工业制造、国防建设、环境监测、医药技术、光学器件、DNA 计算机和量子计算机、微型机器人、微机械和微电机、航天、自动控制、切割工具、涂料、X 射线技术、催化剂、电池、记忆材料、传感器、彩色成像、印刷、平面显示系统、计算机芯片、磁-光盘、光监测器、光电子器件、太阳能电池、分子尺寸的开关和晶体管等方面具有广泛应用前景^[1]。

分子纳米技术(Molecular Nanotechnology)属于当代纳米科技中正在兴起的一种高新技术^[2]。所谓“分子纳米技术”就是在极小规模上直到单个分子规模上操纵原子和分子, 来构筑原子和分子精密程度的纳米材料和体系。通过操纵单个原子和分子可以制造出全新的纳米材料和分子机器。分子纳米技术由三种基本技术(扫描探针技术、生物技术和超分子化学)发展起来, 尤其是“自组装”(Self-Assembly)技术在其中起着非常重要的作用。

迄今为止, 纳米技术主要是循着两条不同的途径发展起来的。一条是由大到小的“从上向下”(Top-Down)的途径; 另一条是由小到大的“从底朝上”(Bottom-Up)的途径^[3]。前一条途径采取刻蚀、轰击、溅射或扩散, 还有分子束外延法(MBE)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)的表面施工, 以及 X 射线离子及电子注入等侧面施工的物理方法。这种施工方法实际上始于石器时代人类打磨工具到现代光刻芯片, 已经发展得相当成熟。微电子技术依靠现代光刻、薄膜和腐蚀技术, 可以将芯片和电子元件集成度做得越来越大。然而这种“从上向下”的方法将受到挑战, 其主要原因是元件尺寸将小于光波波长。根据美国《国家纳米战略计划》, 随之而来将要发展“从底朝上”的纳米技术, 也即一个原子接着一个原子的制造工程(Atom-by-Atom Engineering)。这种原子或分子规模的纳米技术

基金项目:国家自然科学基金(90206013)(纳米科技重大研究计划)和(50373051); 高分子物理与化学国家重点实验室基金的资助;

作者简介:于澍燕(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 中国科学院“百人计划”入选者, 长期从事金属有机纳米结构大分子或超分子的自组装合成;

^{*} 通讯联系人。

由已故著名物理学家、诺贝尔物理奖获得者美国加州理工的理查德·费曼教授在 1959 年底作的一次题为《在底部还有很大空间》(There's Plenty of Room at the Bottom)的著名演讲里最早提出^[4]。从 1982 年 Binnig 和 Rohrer 发明扫描隧道显微镜(STM)并因此发明获得 1986 年诺贝尔物理奖,到 1990 年美国国际商用机器公司公布运用 STM 技术在镍表面移动 36 个氩原子排出“IBM”图案,标志着人类实现了一个原子接着一个原子(Atom-by-Atom)地操纵物质的物理技术。

除了由物理学家发明的 STM 和 AFM 等物理探针技术可以用来在原子分子水平上操纵物质外,化学家和生物学家也在向生物界学习,从上个世纪 90 年代以来发展出了基于自组装(Self-Assembly)的分子纳米技术(Molecular Nanotechnology),从而实现原子分子水平上物质的化学或生物(基因)操纵^[2]。

自从上个世纪 50 年代 DNA 双螺旋结构被阐明以来,人们对生物体系中的自组织和自组装(Self-Organization and Self-Assembly)现象就有了深刻的认识。许多生物大分子如 DNA、病毒分子和酶等都是通过自组装过程,形成高度组织、信息化和功能化的复杂结构。例如,病毒分子 TMV (Tobacco mosaic virus)就是由单一的一种蛋白质分子和基因信息载体 RNA 构成的,通过分子间弱相互作用自组装形成螺旋棒状结构(见图 1),其截面直径达 4nm^[5]。另外,不少病毒分子也是通过自组装形成高度有序对称的多面体球囊,直径范围在一至几百纳米。生物世界在制造生物大分子纳米材料和器件时都采用最节省能量和节约材料并且可以在原子分子水平上自我控制操纵的自组装过程,因而对习惯运用共价键合成物质的化学家是一大挑战。为了模拟生物界,即从化学-物理的观点再现生物过程的功能,运用生命科学已有的知识来操纵原子和分子,制造纳米材料和分子器件,化学家已发展出超分子化学和基于小分子非共价自组装^[6]的分子纳米技术。

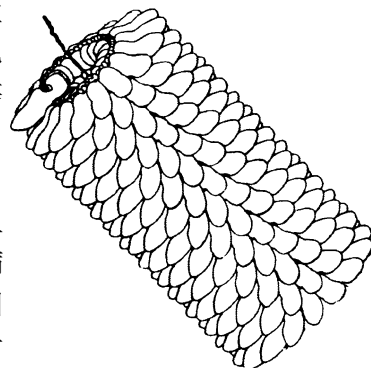


图 1 棒状病毒分子 TMV^[5]
Figure 1 Rod-like virus TMV^[5]

超分子化学和基于小分子非共价自组装^[6]的分子纳米技术。

分子纳米技术建立在人们对分子识别和自组装本质认识的基础上,运用各种有机、无机或生物的小分子组分作为纳米体系的基本构建砖块,在适当的分子间相互作用(包括金属-配体配位键、金属-金属间相互作用或成键、氢键、静电作用、范德华引力、芳香作用、溶剂效应、电荷或空间互补效应等非共价作用),将多个小分子组分构筑成高度组织和结构化的功能纳米体系(材料和器件)。由于既可以将固体或大分子通过分子裁剪成分子基块,也可以将小分子功能化成构筑砖块,既可以采取收敛法,也可采取发散法,或者结合两者,自组装构筑分子纳米体系,因而基于小分子非共价自组装的分子纳米技术是一种兼具“从上向下”(Top-Down)和“从底朝上”(Bottom-Up)的纳米技术^[7]。

自组装是一种由简单到复杂、从无序到有序、由多组分收敛到单一组分的不断自我修正到自我完善的过程。自组装体系是一个高度组织、高度有序、结构化、功能化和信息化的复杂系统。目前,还没有人给“自组装”以明确的定义。Lindoy 定义自组装为“由其组分自发形成超分子物种的过程”^[8]。并且强调自组装远远不止是超分子体系才拥有的特征,自组装在生物化学中无处不在。除了生物体系,在化学中也是非常普遍的,如:晶体生长、液晶形成、人工脂质双层的自发生成、金属配位化合物的合成、分子在表面上的有序排列等等。自组装的一个典型特征就是利用弱的非共价作用力或金属-配体间配位键,在自组装中这些相互作用通常是容易可逆的,以便最终产物同其组分达到热力学平衡(通常通过其相关的局部组装的中间体)。这就是导致大多数超分子体系的一个附加特征,它们具有内部调整能力以便进行错误校正,这是通常纯粹共价体系所达不到的。Lindoy 对

超分子体系的自组装下了一个比较精确的定义。Hamilton 曾定义自组装为“两个或多个分子亚单元的非共价相互作用形成一个聚集体,其新颖的结构和性质由组分的性质和位置决定”^[9]。在生物体系中,自组装^[10]是指分子在平衡条件下自发结合形成稳定的、结构上精确可调的、通过非共价键结合形成的聚集体。自组装过程所涉及的非共价键相互作用包括氢键、金属-配体配位键、能可逆形成和裂解的共价键(如双硫化物等)、静电相互作用、偶极作用、疏水作用、芳香堆积和电荷转移以及范德华作用。最近,人工自组装取得了重要进展,因而对自组装本质的探索已经从狭义的非共价作用溶液分子自组装的范畴扩展到物质世界的各个层次。因此 Whitesides^[11]最近对自组装下了一个非常广泛的定义,即“自组装是组分在没有人为了干涉的条件下自发组装成图案或结构。自组装过程普遍存在于自然界和技术中,涉及到从分子(晶体)到行星层次的组分以及各种相互作用。”

基于小分子非共价自组装的分子纳米技术越来越引起人们的注意。在 2000 年,分子纳米自组装的倡导者之一日本的青年化学家藤田诚(Makoto Fujita,现为日本东京大学教授)主编了“分子自组装从有机到无机的探索”(Molecular Assembly Inorganic versus Organic Approach)的《结构与成键》(Structure & Bonding)国际杂志专辑^[12]。到了 2002 年春季,美国的《科学》(Science)^[13]和《美国国家科学院进展》(PNAS/Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America)^[14]杂志先后都出了“超分子化学与自组装”(Supramolecular Chemistry and Self-Assembly)的专刊。另外,检索最近几年的(从 1997 年至今)国际权威杂志《自然》和《科学》,关于“自组装”的条目都已出现两百多条,并且呈现逐年上升的趋势,内容大都与纳米结构和纳米材料紧密相关。可见自组装作为一种正在兴起的分子纳米技术已经成为当代科学的一大热点。尤其是,自组装探索所带来的纳米技术与纳米材料上的成功更是令人兴奋和鼓舞。正如《科学》杂志“超分子化学与自组装”专刊报道的^[13],如 Jerry L. Atwood(《超分子化学》国际杂志的创刊主编, Missouri-Columbia 大学教授)等化学家所言,可能引起从高分子科学到组织工程等领域的革命。

近年来,国际国内已经有不少来自化学、生物学、物理学、材料科学和微电子学等领域的科学工作者对自组装的分子纳米技术研究做出了贡献,尤其在基于小分子非共价自组装的、金属相关的分子纳米体系方面取得相当大进展,并且一些世界顶级化学家正领导着这一新兴领域迅速发展壮大,包括法国的 Jean-Marie Lehn(超分子化学创始人,1987 年诺贝尔化学奖获得者)、美国的 F. Albert Cotton(科顿,Texas A & M 大学教授,中国科学院外籍院士,著名无机化学家,金属-金属四重键的发现者)和 Peter J. Stang(《美国化学会会志》主编,有机化学家)等。

2 金属矢量操纵的自组装分子纳米体系

金属在材料、蛋白酶、医药以及催化等领域中都起着非常重要的作用,在分子纳米技术中同样也扮演着不可或缺的角色。由于其复杂的物理化学性质,金属参与自组装有利于在材料中引入多种有用的性质(光、电、磁、手征性、氧化还原等)。由于金属在化学反应中具有特殊的方向性,且与金属相关的配位键、金属-金属键和静电作用都是比氢键和范德华作用等强的相互作用,金属在自组装过程中起着主导和决定性的作用,从而提高自组装的可操纵性。

金属纳米体系的自组装建立在金属元素化学的基础上。金属元素化学在 20 世纪得到了重要发展^[15]。首先是 19 世纪末到 20 世纪初,维尔纳(Alfred Werner)创立配位化学(Coordination chemistry),以单金属为中心的金属-配体相互作用也即配位键(Coordination bond)被人们认识,维尔纳因此获得 1913 年诺贝尔化学奖。金属配合物作为催化剂和医药得到了广泛的工业应用,如:齐格勒-纳塔催化剂用于烯烃聚合;金属手性配合物用于催化药物合成;二茂铁等金属有机化合物在工业合成

和材料等方面应用;顺铂等金属配合物已应用于抗癌和其他医药治疗及诊断,等等。从事这些研究的化学家已有多人次获得诺贝尔化学奖。

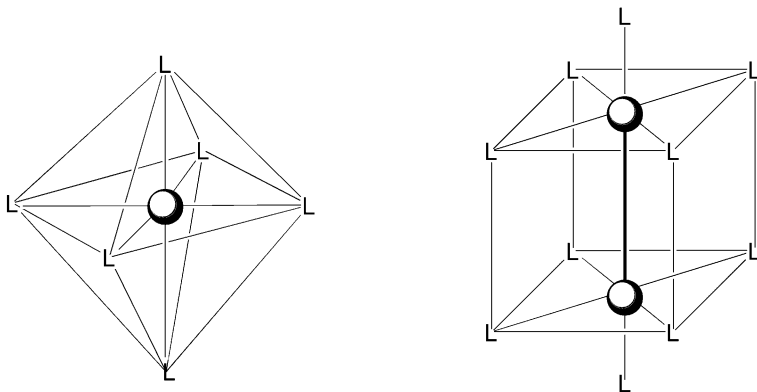


图2 (a)维尔纳型金属配合物 (b)非维尔纳(科顿)型金属配合物

Figure 2 (a)Werner-type metal complexes (b)Non-Werner-type(Cotton-type)metal complexes

维尔纳型金属配合物化学(即以单金属为中心的配位化学)得到了非常广泛的发展^[16]。直到20世纪60年代,Cotton发现了金属-金属多重键,从而创立了非维尔纳型多金属多中心的金属化学,即金属原子簇化学^[17]。金属原子簇是指含有两个或两个以上金属-金属键的分子。金属-金属多重键的发现发展出了非经典的配位化学,在无机化学领域是又一个里程碑。随着金属原子簇的深入研究,金属元素化学研究的层次又被扩展到了“纳米”这个新的维度,即原子团簇(nanoclusters),从而极大地促进和丰富了金属纳米体系与材料的发展。

维尔纳型单金属配位键应用于纳米结构体系的自组装起步于上个世纪90年代前后。自从1987年以来,Lehn用单金属离子自发地同多联吡啶配体形成维尔纳型配合物,自组装成功双螺旋和三螺旋体、圆柱体、梯形和分子栅栏(Grids)^[6]等多种新颖的功能纳米结构超分子。1990年,日本青年化学家Makoto Fujita首先在水介质中自组装出纳米穴径的正方形大环^[18]。这一工作通过将“分子筛”类固体材料裁剪成单分子的纳米体系的“从上向下”(top-down)设计原理,然后在水介质中将顺式配位的金属直角同线形小分子配体经过“从底朝上”(bottom-up)的自组装过程得到纳米穴径尺寸的“分子方形大环”,且仍然具有“分子筛”特征的分子识别和包容性,故这类自组装纳米体系也可称为“分子分子筛”,Stang^[19]将其命名为“分子方”(Molecular Square)。



图3 从固体到分子的“从上向下”探讨

Figure 3 A Top-Down approach from solid to molecular nanosystems

沿着这种自组装方法,Stang^[19]、Lippert^[20]、Lehn^[21]和Hupp^[22]等研究团体分别成功地自组装了一系列高度对称的多角和多面体维尔纳型金属纳米体系。

直到1999年,Cotton等^[23]将金属-金属多重键引入,自组装出了一系列中性的超分子阵列(纳米结构)。当时,于澍燕与Cotton^[24]在“分子方”自组装基础上,首先将超分子配体杯芳烃同含金属-金属多重键的双金属直角自组装出新颖的纳米尺寸超分子笼状结构,预期在超分子催化方面具有应

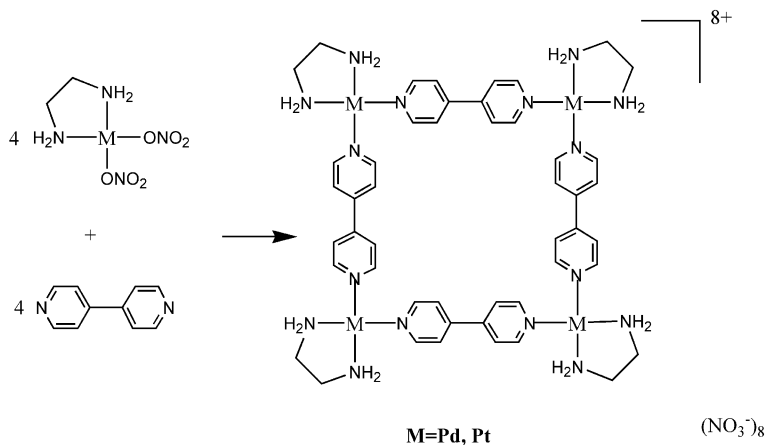


图 4 由小分子组分经“从底朝上”自组装纳米尺寸“分子方”，见 Fujita M. (JACS 1990)^[18]

Figure 4 A Bottom-Up Self-Assembly from small molecular components to a nanosized Molecular Square, See; Fujita M. (JACS 1990)^[18]

用前景。最近该工作由本研究组同 Cotton 实验室继续合作完成。

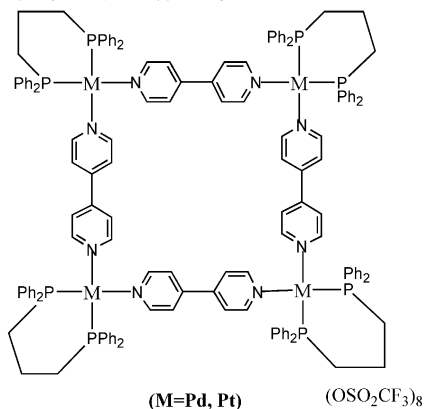
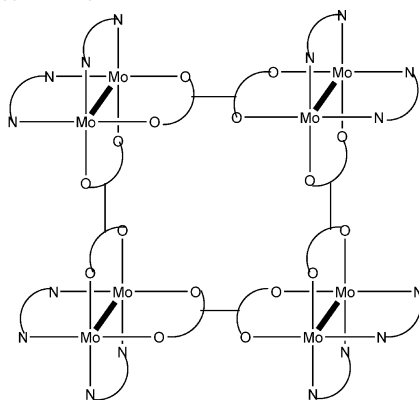


图 5 (a) 单金属组装的高正电荷的“分子方”

Stang et al. (JACS 1994)^[19]



(b) 双金属组装的中性“分子方”

Cotton et al. (JACS 1999)^[23]

Figure 5 (a) A highly positive charged Molecular Square assemble by single-metal moieties. See; Stang et al. (JACS 1994)^[19]

(b) A neutral Molecular Square assembled by di-metal moieties. See; Cotton et al. (JACS 1999)^[23]

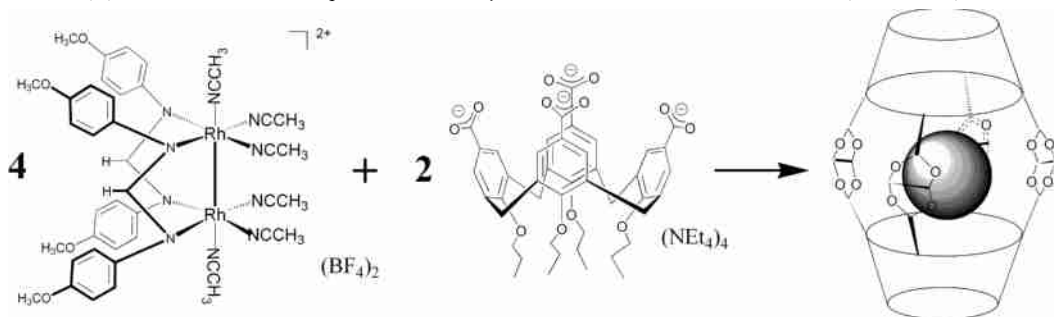


图 6 由杯芳烃同双铑金属-金属键自组装超分子笼状结构

Figure 6 A supramolecular carceplex self-assembled from calix[4] arenes and dirhodium units

对称性在化学和分子纳米自组装中是一个非常重要的问题。“五重对称性”在自然界普遍存在,人类对“五重对称性”的兴趣也是由来已久。我国古代哲学就是建立在“阴阳五行”的基础上,以“金、木、水、火、土”五种元素的相生相克关系对应于“五重对称性”。古希腊人将“地”分为“火、土、气、水”四大元素,分别对应于规则正多面体“正四面体、正立方体、正八面体、正二十面体”;而将“天”定为第五种元素,对应于“正十二面体”(由十二个正五边形构成)。有趣的是“火”对应于“正四面体”,而白磷这一烈性易燃物质正好是正四面体结构。在高对称性金属配位多面体纳米笼的自组装方面,最令人感兴趣的是Stang^[25]他们将铂金属有机化合物和有机配体组分自组装得到的含“五重对称性”的正十二面体纳米球体。该超分子纳米笼含有 5880 个原子,分子式为: $C_{2900}H_{2300}N_{60}P_{120}S_{60}O_{200}F_{180}Pt_{60}$,分子量达 62000,尺寸达 8nm,相当于小蛋白质分子。象这种正多面体纳米尺寸大分子在生物界普遍存在,如一些球囊结构的病毒分子;足球分子富勒烯 C_{60} 就是一类具有五重对称性的纳米球体超分子。另外,上个世纪 80 年代,我国科学家发现的准晶也是一种具有“五重对称性”的金属材料。由此看来,Stang 自组装出的这个由十二个正五边形构成的正十二面体纳米球可能会有非常奥妙的研究意义,这一工作被人们比作纳米界的“天堂”^[26],遗憾的是 Stang 至今没有得到单晶结构的最终证据。



图 7 (a)富勒烯 C_{60} (b)Stang 自组装的金属有机正十二面体球体

Figure 7 (a)Fullerene C_{60} (b)Self-assembling organometallic dodecahedron sphere by Stang

人们在高对称性、封闭结构配位自组装方面确实收获不小,兴趣也是持续不减,大量结果收集在 Stang 最近的综述中^[27]。值得注意的是,最近中国科学院福建物质结构研究所所长洪茂椿研究员等^[28]报道自组装出了大尺寸的维尔纳型金属“纳米球笼”,具有非常罕见的 O_h 对称性,其内部空腔容积达 1nm^3 ,可包容 8 个 DMF 分子。该笼子在 100°C 下稳定并有 12 个较大的可变的窗口,可以同时容纳多种离子和溶剂分子,可以让小分子进出笼子。这是目前已测定单晶结构的容量最大的一个金属-有机纳米笼子。

相对而言,人们在低对称性、开放结构的金属纳米体系自组装方面探索甚少。显然,比起高度对称体系,这类低对称不规则的纳米体系的自组装难度相对要高得多,这也是这类体系发展迟缓的重要原因之一。众所周知,杯芳烃是一类具有开放结构和诱导性质的杯状或碗形结构的有机超分子,在超分子科学的诸多领域,如超分子催化、仿生、人工模拟酶、物质分离与分析以及纳米结构自组装等方面都具有相当诱人的应用前景^[29]。作为有机杯芳烃化学的补充,金属杯芳烃类似物的制备将为有机杯芳烃开拓出更为广泛的功能和应用前景。但是由于异构化和金属的配位对称性畸变,自组装出构型稳定的金属杯芳烃存在一定的困难。最近,作者研究组^[30]成功地设计了“金属矢量”和有机配体“阴阳互补”的模块自组装,得到了全顺式构型、两亲性的金属杯芳烃类似物“纳米碗”和“纳米皇冠”(nanobowls, nanocrowns)。



图 8 金属矢量和有机配体“阴阳互补”的模块自组装

Figure 8 Modular self-assembly through *Ying-Yang Complementarity* between metal vectors and organic ligands

令人感兴趣的是,首次发现这类自组装的分子纳米体可以选择键合阴离子并导致结构畸变,这一发现可能有助于理解路易斯酸催化剂对底物作用的原理。主客体作用极化阴离子导致其结构畸变也可能对开发新型非线性光学材料(NLO)、纳米微反应器和化学传感器有意义。

自组装的“纳米皇冠”可作为杯芳烃的类似物(即:金属杯芳烃),具有全顺式构型,无异构化现象,定量产率,并且通过核磁共振谱跟踪溶液自组装过程和单晶 X 衍射结构分析,表明在液相和固相中全顺式类似杯芳烃的构型都保持一致。这些具两亲性双穴(一个穴亲水另一个穴疏水)的低对称性、开放结构纳米体系可能有实际应用意义,因为可能被用于组装更大尺寸和更多功能的纳米新体系,具有绿色化学意义的水介质微反应器,以及药物输送胶囊等。

最近,作者研究组正在将“纳米皇冠”功能化,如引入冠醚、手性基团、有机长链等以期探索分子器件和传感器方面的应用前景。并正在以全顺式构型的“纳米碗”和“纳米皇冠”作为一个合成平台,开发出更多功能化、更大尺寸的功能纳米新体系,以及超分子聚合物材料的研究。

在总结前人和作者工作的基础上,于澍燕在 2001 年的一次国际会议上首先提出“金属矢量”(Metal Vectors)和“金属原子(簇)的矢量操纵”(Vectorial Manipulation at Metal Atoms/Clusters)的学术思想并成功运用于纳米级分子自组装^[31]。在这里,于澍燕系统地将金属矢量定义为非饱和或不对称的金属配位化合物,其金属中心被惰性配体部分地配位,而剩余的配位位置被激活、或者被键合较弱的易被置换的配体所占有,因而在这些剩余的被活化的配位点上具有特殊的反应性和方向性。金属原子(簇)的矢量操纵包括:第一次操纵是通过设计特征立体构型和配位选择性的配体,在金属中心选择配位构造出配位不饱和或不对称的活性金属配合物;或者,经过特殊配位取代反应,将对称配位的金属配位化合物改造成配位不饱和或不对称的金属配合物(对称破缺),使金属原子的反应性和方向性都变得专一起来,即构造“金属矢量”的过程;第二次操纵是在分子自组装过程中由“金属矢量”定向、定量地操纵和控制组分,经过“对称-对称破缺-对称”的途径自组装纳米新体系。其实,“金属矢量”类化合物早已经被应用于配位催化、配位医药和分子自组装中。例如,顺式配位的平面正方形铂的配合物(顺铂)作为广谱的抗癌药物,而反铂则往往无活性。

自从 1990 年 Fujita 等^[18]首次报道了利用顺式螯合的平面正方形钯或铂的配合物(可看作一个具有直角的二维“金属矢量”)同双极线形桥基配体 4,4'-联吡啶组装成具有纳米孔径和独特的分子识别功能的方形大环“分子方”以来,“金属矢量”操纵的自组装就已经迅速发展成为一项重要的分子纳米技术。Stang^[32]曾提出过“分子库”(Molecular Library)来描述此自组装技术;但由于澍燕提出

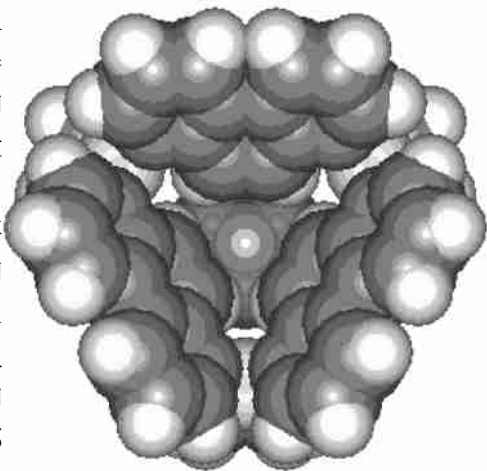


图 9 自组装的“纳米碗”^[30]

Figure 9 A self-assembling nanobowl^[30]

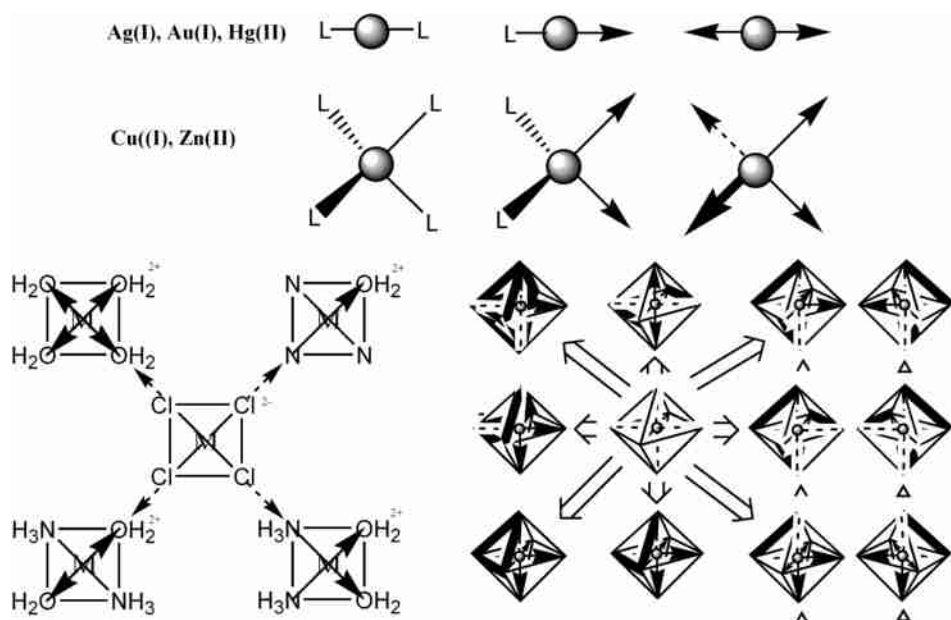


图 10 在一些常见的维尔纳型(上)后过渡金属:(左)平面正方形;

和(右)八面体配位金属原子上的金属矢量的构造(第一次矢量操纵:从对称到对称破缺)^[33]

Figure 10 Constructing metal vectors(the first vector manipulation:from symmetry to symmetry broken)/from common Verner-type coordination metal ions:(top) late transition metals:(left)square planar:(right)octahedral complexes^[33].

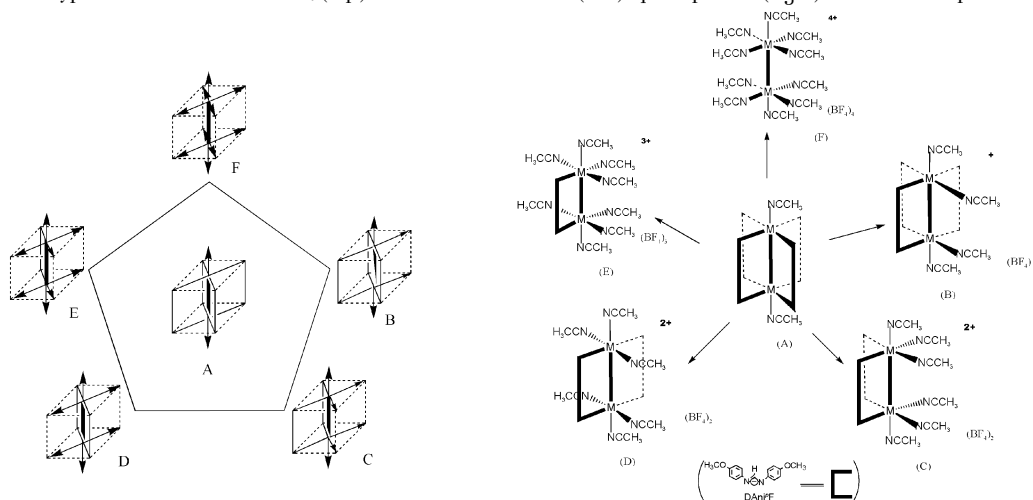


图 11 在科顿型金属-金属键双原子簇上的金属矢量的构造(第一次矢量操纵:从对称到对称破缺)

Figure 11 Constructing metal vectors(the first vector manipulation:from symmetry to symmetry broken)

from Cotton-type metal-metal bonded dimetal clusters^[17]

的“金属矢量”的学术思想主要强调金属在自组装分子纳米技术中的主导地位和可操纵性,可以非常直观地理解金属配位纳米体系的自组装构筑过程。“金属矢量”的构造建立在维尔纳型及非维尔纳(科顿)型两大类金属配位化合物的立体化学基础上^[33]。一些后过渡金属的立体化学比较简单,如:直线型的 Ag(I) 、 Au(I) 、 Hg(II) 和四面体型 Cu(I) 、 Zn(II) 等的矢量构造比较简单,经常被用于一些低维组装。然而,其他金属配位化合物的立体化学非常复杂,尤其是八面体金属螯合物存

在固有的手征性(Λ 或 Δ)。因此仅将几种典型的“金属矢量”构造简单地图示出来,以供参考。迄今为止,人们只是挑选了无数金属化合物分子中的极少几个用于构造“金属矢量”并精确控制操纵金属分子纳米体系的自组装,就已经显示出非常令人鼓舞的前景。正如 Cotton 预言^[23],目前还只是见到“冰山一角”(at the tip of the iceberg),大量宝藏正等待人们去挖掘。

除了如上面所描述的主要由 Fujita、Stang、Cotton 等发展起来的“金属矢量”自组装技术外,还有一种早期发展起来的“对称相互作用”(symmetry interaction)^[32]的金属配位自组装技术。所谓“对称相互作用”方法就是直接采用没有配位的金属离子同多功能有机配体自发地配位组装成金属分子纳米体系,如:多面体笼、金属螺旋体和分子栅栏等。“对称相互作用”和“金属矢量操纵”在金属的自组装分子纳米技术中,相互补充,各有特色,共同创造了丰富多彩的金属有机分子纳米新体系。

从得到的大量可靠的单晶结构数据可以看出,已报道的金属配位自组装体的尺寸一般在 4nm 以内,并且除了主-客体性质很少见到进一步的功能和应用研究。目前存在的主要问题之一:怎样得到更大尺寸、功能化、稳定的自组装体系以满足各种应用需要?人们希望增大有机配体尺寸来得到更大的纳米体系,但往往因空间穿插而变成小尺寸结构。尽管配位自组装创造了大量新颖拓扑结构的金属纳米体系,但是与实际应用还有很远的距离,还有很多难题等待攻克。作者相信随着自组装知识和有关结构数据的积累,人们将可建立“自组装库”(Self-Assembly Library)和“自组装子工具箱”(A Tool Case for Self-Assembly),据作者所知,尚未见有人提出此概念),达到功能化和智能化自组装金属分子纳米体系的目标,其应用领域也将随之展开。

金属超分子自组装的分子纳米技术在许多方面都已取得重要进展,如纳米管^[34]、微孔纳米分子筛材料^[35]、表面层状自组装纳米薄膜材料^[36]、非线性光学(NLO)材料^[37]、以及分子机器和分子器件等^[38],在此不再一一赘述。

值得注意的是,最近中科院化学研究所刘鸣华研究员等^[39]发现当非手性的蔡并咪唑长链衍生物铺展在含银离子的液相时,可以与银离子(180° 的二维金属矢量)原位配位,由于二维截面的限制

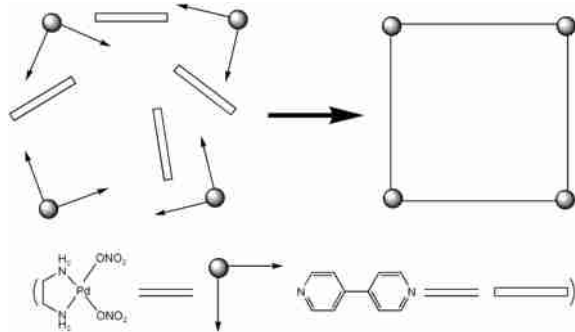


图 12 藤田(Fujita)型“分子方”的金属矢量引导自组装(第二次矢量操纵:从对称破缺到对称)

Figure 12 Werner-type metal vector manipulated self-assembly of Fujita-type Molecular square (the second vector-manipulation; from symmetry broken to symmetry)

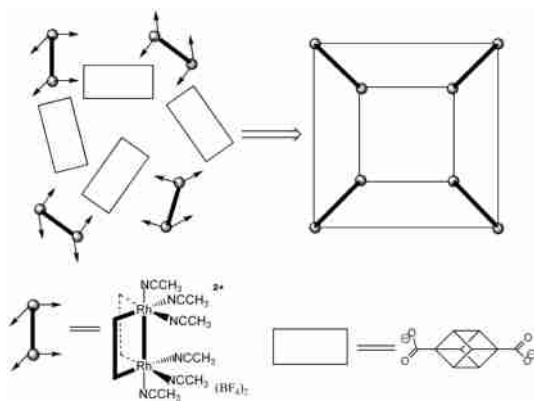


图 13 科顿(Cotton)型“分子方”的金属矢量引导自组装(第二次矢量操纵:从对称破缺到对称)

Figure 13 Cotton-type metal vector manipulated self-assembly of the Cotton-type Molecular Square (the second vector-manipulation; from symmetry broken to symmetry)

和萘并咪唑环的空间影响,所有的芳香分子不能排列在一个平面内,从而相邻的官能团朝一个方向扭曲,产生螺旋手性。

这种通过气液界面金属配位将非手性小分子自组装成手性的有序膜,对于研究手性纳米材料的形成及功能等具有重要意义。作为对照,在溶液体系中,于澍燕等^[40]和吴新涛院士等^[41](中国科学院福建物质结构研究所)曾得到过 Ag(I) 离子矢量配位自组装的穴合物螺旋和手性螺旋配位高分子的结晶体。Aoyama 等^[42]报道 Cd(II) 同非手性噻嘧啶配位得到手性螺旋高分子单晶体。金属矢量配位导致的分子间空间协同效应很可能是螺旋手性形成的重要原因。

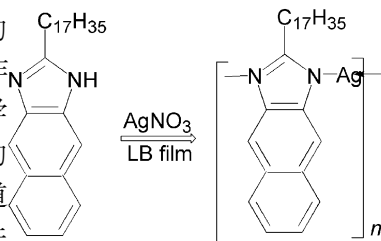


图 14 由非手性分子同金属在表面配位自组装的螺旋手性膜^[39]

Figure 14 Helical chiral film formed by surface metal coordination self-assembly from achiral molecular components^[39]

3 自组装的纳米微反应器与超分子催化

20 世纪 80 年代,随着主客体化学的发展,一些共价合成的笼状结构有机主体分子被用来作分子容器和分子反应器^[43]。分子筛和笼状主体分子由于具有孤立的内空间,可以通过互补作用,包容客体分子,甚至可以永久囚禁客体分子,可以限制客体分子运动的自由度从而提高分子间碰撞反应的机会和控制分子间反应的取向,也可以稳定中间体和储存活泼物质。

90 年代以来,自组装技术的发展,各种尺寸、形状和功能的容器超分子体系通过氢键、静电作用、芳香作用、疏水(溶剂)效应、金属配位、范德华力等弱相互作用自组装形成^[44]。尽管大量的纳米尺寸含金属的容器分子已经配位自组装出来,但是已被成功地用于“微反应器”研究的主要还是由 Fujita 等在水介质中自组装的“纳米笼”^[45]、“纳米碗”和“纳米胶囊”^[46]等分子纳米体系。相对而言,氢键自组装的有机分子容器体系用于“纳米微反应器”研究成功的例子较多,如:美国 Scripps 研究院 Skaggs 化学生物学研究所所长 Julius Rebek, Jr. 教授在这类体系中做出了许多杰出的先驱工作^[44]。

Rebek 等^[47]首先发现其氢键自组装的有机“软球”可以加速一些有机反应,因为包容在“软球”内的两个分子催化双分子反应的机会得到提高,在 Diels-Alder 反应中观察到速率提高近 200 倍。最近,Fujita 等^[46]在金属配位“纳米笼”和“纳米碗”内首先包容反应原料,然后在水介质中光照催化烯烃二聚反应,得到立体专一高产率($>98\%$)的二聚产物。然而在没有微反应容器存在的反应体系中,只能得到低产率的混合物。值得注意的是,Fujita 所研究的体系^[45,46]以及于澍燕研究组最近所研究的“纳米皇冠”金属杯芳烃体系^[30]都具有两亲性,即具有亲水外表面和疏水的孤立内空腔,可以在接近生理条件的水介质下包容有机客体分子,并作为“纳米微反应器”研究化学反应、超分子催化和金属酶的模拟,但是稳定性目前还远远不如共价键合成的有机主体分子容器和分子反应器。改进自组装体稳定性的工作已经开始,如于澍燕与 Fujita 首先引入芳香配体构造出金属矢量^[31],由于芳香配体的质子海绵作用可增加自组装体的结晶性和酸稳定性。后来 Fujita 等发现,可用作一些有机合成的“纳米微反应器”^[46]。

自组装的微反应容器也被用来稳定反应物种。Fujita 等通过“ship-in-bottle”包容过程^[48],将顺式偶氮苯稳定在金属配位“纳米笼”中,即使在可见光下放置数周仍未发现反式异构体。Rebek^[49]最近自组装的有机纳米容器储存活泼的过氧化物(Benzoyl peroxide),可在室温下储存数周,然而通

常 3h 左右就会分解。中国科学院理化技术研究所佟振合院士等^[50]系统研究过由小分子自组装的“微反应器”-Nafion 膜、胶束以及分子筛材料中的光化学催化反应,得到了大量可控制的定向产物。由此看来,在自组装“纳米微反应器”内,可能发展出全新的合成化学来。他们的成功经验对于研究稳定的“金属自组装纳米微反应器”体系值得借鉴。

总而言之,虽然自组装的金属纳米容器体系目前已有不少问世,但极少被用于“纳米微反应器”研究,可能还存在着尺寸不够大,对酸碱、氧化还原或热的稳定性不够高等一些缺陷。怎样自组装稳定的大尺寸金属纳米容器和探讨它们在催化及可控制的绿色化学反应方面的应用,是今后亟待解决的难题。小分子催化剂已经被大量应用,而自组装的金属纳米容器体系是否具备协同催化效应,怎样发挥金属酶类似的功能,高效率、高选择性地催化化学反应都是今后面临的挑战。

4 自组装金属超分子高分子纳米体系

自从 20 世纪 20 年代德国的 Staudinger(1953 年诺贝尔化学奖得主)提出共价聚合的线形高分子概念以来,共价键合的高分子化学得到了充分的发展。然而非共价键合的高分子却直到 20 世纪 90 年代随着超分子化学的重要发展才开始起步。最近几年内,由于人们在运用超分子自组装方法研究非共价键的高分子,进而探索“智能化”可调控性能的新兴材料方面的巨大努力,超分子高分子化学作为一门前沿新兴学科才应运而生^[51]。

将金属引入自组装超分子高分子具有相当优势,一方面金属可提供金属-配体配位键,金属-金属键(或相互作用)以及离子间静电作用等多种作用,从而使自组装体系具有方向性、图案化和多样性;另一方面金属可引入多种物理化学性质(光、电、磁、氧化还原等),从而使自组装的高分子材料功能化。金属组装的体系还兼有软材料和硬材料的特征,并可通过固化或矿化过程由金属杂化的软材料制备出纳米图案的金属功能化无机硬材料。因此,运用自组装工具创制含金属的超分子高分子纳米体系正在受到人们的特别关注^[52]。

主要有以下几类自组装的超分子高分子金属纳米体系已经发展起来。首先是星形或树形的金属超分子高分子(Star or Tree-shaped Metallosupramolecular Polymers = Metallo dendrimers)。所谓树形高分子(dendrimers)就是一类球状的高度枝化且具有精确可控的三维形状、尺寸和分子量的聚合物。这类新型的高分子聚合物已显示出许多应用前景,如仿生催化、自组织和自组装设计材料的构筑基块、化学催化剂的分子载体、输送药物和免疫剂的可能胶束。构筑这类高分子纳米体系的方法主要靠“发散法”和“收敛法”或二者的结合,也即兼具“从上向下”(Top-Down)和“从底朝上”(Bottom-Up)的纳米技术。Newkome 等已经对金属树形高分子进行了专门的综述^[53]。第一个含同金属和异金属分支中心(钌和钌)的树枝大分子是由意大利的 Balzani 等^[54]自组装出来的,并研究了其发光性质,电化学和氧化还原行为,能量转移和电子转移能力。纯 Ru 树形大分子在约 770nm 出现发光谱带,即混合金属 Ru/Os 大分子在 850~1000nm 出现谱带,归属为定域在含钌组分的三重金属-配体电荷

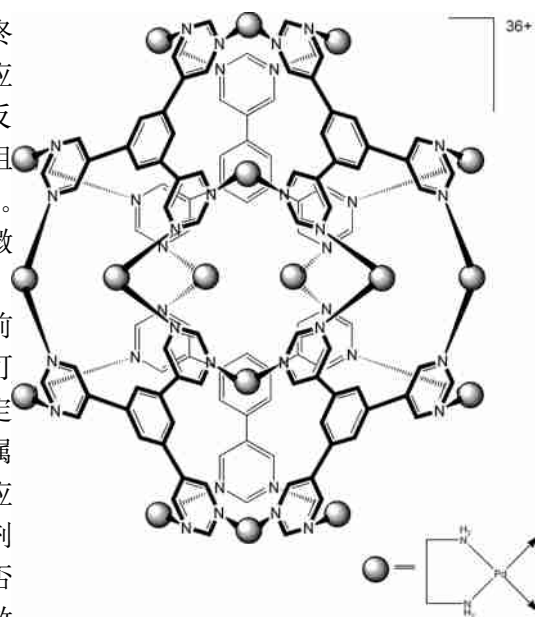


图 15 Fujita 等自组装的“纳米笼”^[45]

Figure 15 A self-assembling Nanocage by Fujita^[45]

转移,且只有钺基荧光被观察到。这类金属树形高分子可能用于分子光器件的研究。大量由金属组装的同核或杂核树形高分子已经被合成或组装出来。但含有多重金属-金属键中心(原子簇或原子团簇)的树形大分子的自组装尚不多见,将含金属-金属键的金属原子簇和团簇自组装成树形大分子聚合物可能会带来更多新奇功能的纳米材料。最近日本东京大学的 Aida^[55] 通过金属-金属弱相互作用将环状树枝形大分子自组装成荧光超螺旋纤维的堆积结构,并可用作液晶材料研究。

具有特殊二维结构的金属超分子高分子也是人们感兴趣的纳米体系之一,因为可能应用在物质分离、催化和光电功能材料方面。Lehn 等^[56] 曾用过渡金属离子同刚性多氮配体自组装出 $\{n \times m\}$ 系列二维多孔结构大分子(“分子栅栏” Grids)。

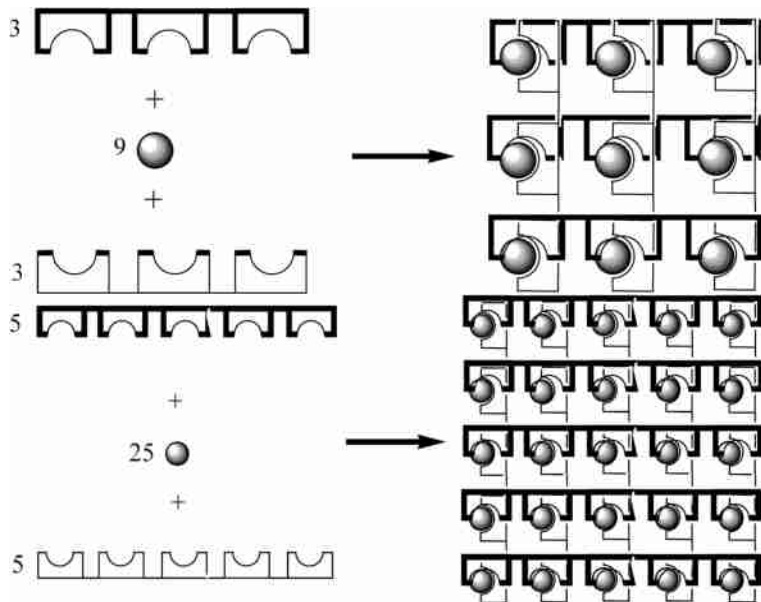


图 16 Lehn 等自组装出 $\{3 \times 3\}$ 和 $\{5 \times 5\}$ 金属“分子栅栏”^[56]

Figure 16 Self-assembling metal-coordinated $\{3 \times 3\}$ and $\{5 \times 5\}$ Molecular Grids by Lehn et al.^[56]

Drain 等^[57] 利用金属卟啉和顺位、反位配体的平面对称性金属配合物分级自组装出 25nm^2 大的二维点阵。由于这种二维点阵(栅栏)纳米结构的金属超分子聚合物同量子点或量子井(quantum dots and wells)在结构上相似,可能被用于信息储存和电子通讯。研究已表明,该类超分子高分子纳米体系具有不寻常的光、电、磁和电子转移性质。

人们已经采用多种策略探讨由金属和小分子间非共价自组装各种可控构型和尺寸的超分子聚合物,除了树形和二维栅栏形大分子以外,还有不少新颖的拓扑结构金属高分子软材料被自组装出来,涉及的金属物种也是花样纷繁,不仅仅有单个的金属,而且有金属原子簇或团簇。

尤其是人们在利用非共价键自组装这一经济节省且温和的“软”分子纳米技术创造了大量的各种图案和功能的“软材料”基础上,同时结合无机合成和生物矿化等过程可以制得新颖的构型和尺寸可控的无机纳米“硬材料”,包括无机纳米管,金属纳米线和无机纳米实心球或空心球壳等等^[58]。纳米到微米尺寸的空心球状胶囊在药物运载控释、催化、吸附和分离、低介电材料等先进材料方面具有重要应用前景。最近,人们通过 Sol-Gel 自组装技术,已经制备出无机、高分子和无机-高分子复合的纳米到微米尺寸空心胶囊材料^[59]。中科院化学所的杨振忠研究员同美国 Tulane 大学卢云峰博士合作,采用该类技术合成了一系列尺寸可调的无机空心球体,所需空心球体尺寸和球壳厚度

仅由一步 Sol-Gel 过程决定^[60]。

金属软连接自组装技术最近也被成功用于高分子纳米材料的自组装,中科院化学所的李林研究员和习复研究员合作,将冠醚功能化的聚苯乙烯(C-PPV)同 K^+ 离子在稀氯仿溶液中通过冠醚的夹心键合作用,自组装出新颖的高分子纳米棒(nanorods)和纳米带(nanoribbons)^[61]。

由于合成上遇到很多挑战,在主链骨架上引入金属-金属多重键单元的金属有机聚合物尚不多见^[62],这类高分子预期具有神奇的导电和光化学性质。通过自组装技术,作者研究组最近将 $Cu \cdots Cu$ 单元同一个多吡啶配体($3-tpt$)组装成螺旋链聚合物^[63]。由于芳香作用和空间效应,螺旋链之间形成一些很大的纳米通道,每个通道的横截面积达到 $2.27 nm^2$,可以从多种混和的有机溶剂中选择包容七个苯分子。有趣的是这类主客体纳米多孔聚合物可以可逆地吸收和释放苯分子,导致在体积较大范围改变的情况下仍然保持单晶状态。这种自组装纳米多孔固体在 $265.5^\circ C$ 以上才开始分解,而前人组装的刚性三维结构的聚合物在 $180^\circ C$ 以上就已分解^[64]。这可能是由链与链之间通过弱的芳香作用而不是刚性的配位键合作用导致这种纳米多孔聚合物具有高的热稳定性和晶体体积记忆性能。这种材料可能在芳香有机溶剂的传感器方面具有的应用前景。

另外作者研究组也通过金属-配体相互作用得到了一系列自组装体,例如“分子纳米碗”和“纳米皇冠”^[30],可以作为功能化纳米聚合物材料的合成平台,进一步组装出更多的金属有机聚合物纳米材料。

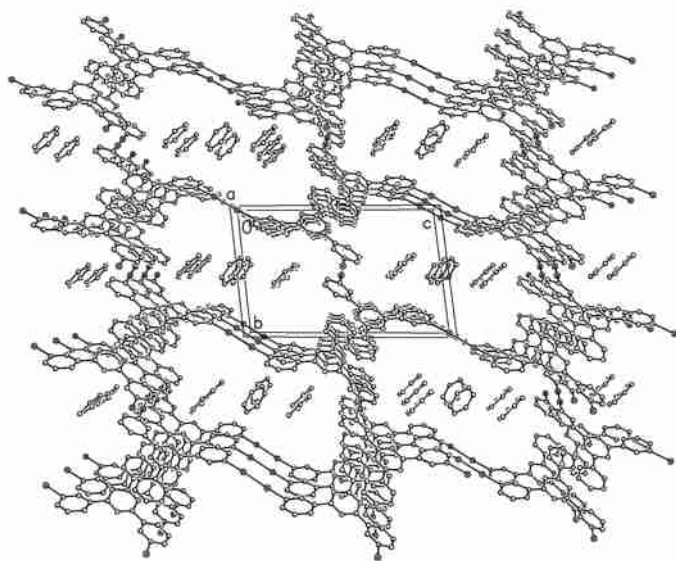


图 17 自组装的(苯 $Cu \cdots Cu$ 金属有机螺旋链)主客体纳米多孔聚合物的单晶结构图^[63]

Figure 17 Crystal structure of the host-guest nanoporous polymer {Benzenes- $Cu \cdots Cu$ metal-organic helical chains}^[63]

最近,中科院长春应用化学研究所的何天白教授和王佛松院士提出“高分子纳米化学”的概念,并指出高分子纳米化学的目的就是实现高分子材料的纳米化,采用自组装、自组合和自合成等方法用来构建具有特殊结构形态的分子聚集体。通过这种精确操作的高分子合成,实现高分子的分子设计。同时他们还指出从化学合成和物理加工两条途径来达到高分子材料的纳米化。基于自组装的分子纳米技术的引入,正在将传统高分子科学从粗放合成与加工、定性表征和宏观操作转变

成为精细加工、精确可控、定量微观操纵的现代科学与技术。随着超分子高分子化学的深入发展,正如《科学》杂志“超分子化学与自组装”专刊报道的,如 Atwood(《超分子化学》国际杂志的创刊主编)所言^[13],可能会发生从高分子科学到组织工程等领域的革命。自组装的金属超分子高分子纳米体系的研究,可以填补无机、有机和生物材料之间的空隙,在超分子高分子化学领域中预期将发挥重要的作用。

5 总结与展望

虽然,人们运用小分子非共价自组装的分子纳米技术已经创造了这么多的新物质,但是我们应该看到,迄今这些自组装的金属有机分子纳米体系大都集中在高度对称结构的自组装和表征阶段,而低对称结构的以及功能化、稳定的有实际应用价值的体系尚不多见。值得注意的是,最近中国科学院化学研究所的刘鸣华研究员通过表面 LB 膜自组装从非手性小分子得到手性膜材料;于澍燕研究员通过“金属矢量”操纵的模块自组装得到了不对称结构(全顺式构型)的象“皇冠”状的纳米尺寸大分子。由此可见,打破对称将会带来新奇的金属纳米体系和材料,如非线性光学材料(NLO)等。我们还应该看到,同生物界的自组装纳米体系相比,人工自组装无论是结构还是功能都相去甚远。因此,我们还将面临巨大的挑战。尤其是如何运用自组装这种“软”分子纳米技术创造功能化有应用前景的金属纳米“软材料”?怎样进一步“智能化”地由自组装的金属纳米“软材料”合成无机的金属纳米“硬材料”,创造出更多更新的功能纳米材料和器件?同时还注意加强同生命科学和生物工程技术交叉,朝着创造出金属相关的具有生物功能的“活材料”来的目标努力。

自组装已经不再是生物学家的专门话题,现在已经成为化学家、物理学家、材料科学家、电子科学家、生命科学家共同探讨的课题,因此要想取得真正的技术上的突破,跨学科间的合作将会愈来愈重要。由于先进的表征手段(扫描探针、X 射线面探测仪、高性能的核磁共振和质谱仪等)和组合化学等先进合成技术的综合应用,自组装分子纳米技术正在爆发性地发展,新的金属有机分子纳米体系和材料也将迅速地被制造和揭示出来,因此我们必须抓住机遇。

参考文献:

- [1] 中国科学院纳米科技中心.《纳米科技发展调研报告汇编》(2000).
- [2] Chow G M, Gonsalves K E. Nanotechnology: Molecularly Designed Materials. ACS Symposium 622, Washington, DC (1996); Nalwa H S (Ed.). Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology. Vol. 5, Academic Press, New York (2000); Rietman E A. Molecular Engineering of Nanosystems. Springer-Verlag, New York (2001).
- [3] 游效曾.《分子材料-光电功能化合物》,上海科学技术出版社(2001).
- [4] Feynman R P. There's Plenty of Room at the Bottom. Miniaturization, (Gilbert H D. Ed.), Reinhold, New York, NY 1961; 282~289; Eng Sci, 1960, 23, 22; reprinted in J Micromech Systems, 1992, 1, 60.
- [5] Klug A. (Nobel Lecture) From Macromolecules to Biological Assemblies. Angew Chem Int Ed, 1983, 22(8), 565~582.
- [6] Lehn J M. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. VCH, Weinheim (1995); Lehn J M. (Chair Ed.). Comprehensive Supramo-

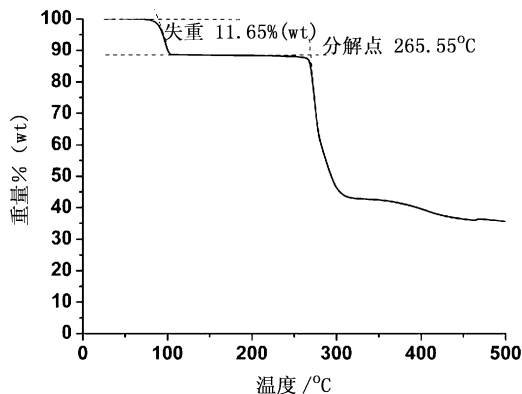


图 18 {苯-Cu...Cu 金属有机螺旋链}主客体纳米多孔聚合物的热失重曲线^[63]

Figure 18 TGA curve of the host-guest nano-porous polymer {Benzenesc-Cu...Cu metal-organic helical chains}^[63]

- lecular Chemistry, Vol. 9, Template, Self-Assembly, and Self-Organization, (Vol. Eds. Sauvage J-P, Hosseini M W) · Pergamon(1996); 刘育, 尤长城, 张衡益《超分子化学-合成受体的分子识别与组装》, 天津:南开大学出版社, 2001, 1~624.
- [7] Lehn J M. Toward Self-Organization and Complex Matter in special issue on Supramolecular Chemistry and Self-Assembly. Science, 2002, 295, 2400~2403.
- [8] Lindoy L F, Atkinson I M. Self-Assembly in Supramolecular Systems. Monographs in Supramolecular Chemistry (series editor Stoddart J F.), Royal Society of Chemistry(2000).
- [9] Tecilla P, Dixon R P, Slobodkin G, Alavi D S, Waldeck D H, Hamilton A D. J Am Chem Soc, 1990, 112, 9408~9410.
- [10] Whitesides G M, Mathias J P, Seto C T. Molecular Self-Assembly and Nanochemistry: A Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures. Science, 1991, 254, 1312~1319.
- [11] Whitesides G M, Grzybowski B. Science, 2002, 295, 2418~2421.
- [12] Fujita M. (ed.) Molecular Self-Assembly Organic Versus Inorganic Approaches, Structure and Bonding, Vol. 96, Springer, Berlin(2000).
- [13] Special issue on Supramolecular Chemistry and Self-Assembly. Science, 2002, 295, 2395~2430.
- [14] Special issue on Supramolecular Chemistry and Self-Assembly. Proc Natl Acad Sci USA, 2002, 78(9), 4755~5750.
- [15] Cotton F A, Wilkinson G, Murilo C A, Bochmann M. Advanced Inorganic Chemistry, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc. New York (1999).
- [16] 戴安邦. 主编《配位化学》, 北京 科学出版社(1992).
- [17] Cotton F A, Walton R A. Multiple Bonds Between Metal Atoms, 2nd. Ed. Clarendon, Oxford(1993).
- [18] Fujita M, Yazaki J, Ogura K. J Am Chem Soc, 1990, 112, 5645~5647.
- [19] Stang P J, Cao D H. J Am Chem Soc, 1994, 116, 4981~4982; Stang P J, Olenyuk B. Acc Chem Res, 1997, 30, 502~518.
- [20] Rauter H, Hillgeris E C, Erxleben A, Lippert B. J Am Chem Soc, 1994, 116, 616~624.
- [21] Drain C M, Lehn J-M. J Chem Soc, Chem Commun, 1994, 2313~2315.
- [22] Nielson R M, Hupp J T, Yoon E I. J Am Chem Soc, 1995, 117, 9085~9086.
- [23] Cotton F A, Daniels L M, Lin C, Murillo C A. J Am Chem Soc, 1999, 121, 4538~4539.
- [24] Cotton F A, Daniels L M, Lin C, Murillo C A, Yu S Y. J Chem Soc, Dalton Trans, 2001, 502~504; Cotton F A, Lei B, Lin C, Murillo C A, Wang X, Yu S Y, Zhang Z X. J Am Chem Soc, 2004, 126, 1518~1525.
- [25] Olenyuk B, Levin M D, Whiteford J A, Stang P J. J Am Chem Soc, 1999, 121, 10434~10435.
- [26] Greenberg A. A Chemical History Tour-Picturing Chemistry from Alchemy to Modern Molecular Science, Wiley Interscience, New York (2000), p. 294.
- [27] Seidel S R, Stang P J. Acc Chem Res, 2002, 35, 972~983.
- [28] Hong M, Zhao Y, Su W, et al. J Am Chem Soc, 2000, 122, 4819~4820.
- [29] Gutsche D. Calixarenes Revisited, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998; Calixarenes 2001, (Eds.: Asfari Z, Bömer V, Harrowfield J, Vicens J), Kluwer Academic Publishers(2001).
- [30] Yu S Y, Huang H, Liu H B, et al. Angew Chem Int Ed, 2003, 42(6), 686~690.
- [31] Yu S Y. Molecular assembly directed by metal vectors from Werner to Cotton system. Eighth International Symposium on Pure and Applied Coordination Chemistry, Beijing, 2001, p. 23; Yu S Y, Fujita M, Yamaguchi K. J Chem Soc, Dalton Trans, 2001, 3415~3416.
- [32] Leininger S, Olenyuk B, Stang P J. Chem Rev, 2000, 100, 853~908; Swiegers G F, Malefetse T J. Chem Rev, 2000, 100, 3483~3537.
- [33] von Zelewsky A. Stereochemistry of Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Chichester(1996).
- [34] Hong M, Zhao Y, Su W, Cao R, Fujita M, Zhou Z, Chan A S C. Angew Chem Int Ed, 2000, 39, 2468~2470.
- [35] Feng S, Xu R. Acc Chem Res, 2001, 34(3), 239~; Davis M. Nature 2002, 417, 813~821.
- [36] Bai C L, et al. J Am Chem Soc, 2000, 122, 5550~; (b) 黄春辉等, 《光电功能超薄膜》, 北京大学出版社(2001).
- [37] Evans O R, Lin W. Acc Chem Res, 2002, 35, 511~522.
- [38] Yam V W-W. Acc Chem Res, 2002, 35, 555~; Molecular Machines Special Issue(Barbara P F, ed.), Acc Chem Res, 2001, 34(6).
- [39] Yuan J, Liu M. J Am Chem Soc, 2003, 125, 5040~5050.
- [40] Yu S Y, Luo Q H, Wu B, et al. Polyhedron, 1997, 16(3), 453~461.
- [41] Wu B, Zhang W J, Yu S Y, Wu X T. J Chem Soc, Dalton Trans, 1997, 1795~1796.
- [42] Ezuhara T, Endo K, Aoyama Y. J Am Chem Soc, 1999, 121, 3279~3283.

- [43] Cram D J. *Nature*, 1992, 356, 29~36; Cram D J, Cram J M. *Container Molecules and Their Guests. Monographs in Supramolecular Chemistry* (series editor Stoddart J F), Royal Society of Chemistry (1994).
- [44] Craig F H S L, Nuckolls C, Rebek J Jr. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41, 1488~1508.
- [45] Fujita M, Oguro D, Miyazawa M, et al. *Nature*, 1995, 378, 469~471; Takeda N, Umemoto K, Yamaguchi K, Fujita M. *Nature*, 1999, 398, 294~296.
- [46] Yu S Y, Kusakawa T, Biradha K, Fujita M. *J Am Chem Soc*, 2000, 122, 2665~2666; Fujita M, Yu S Y, Kusakawa T, et al. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37(15), 2082~2085; Yoshizawa M, Takeyama Y, Kusakawa T, Fujita M. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41(8), 1347~1349 and refs. cited therein.
- [47] Meissner R S, Rebek J Jr, de Mendoza J. *Science*, 1995, 270, 1485~1488.
- [48] Kusakawa T, Fujita M. *J Am Chem Soc*, 1999, 121, 1397~1398.
- [49] K rner S K, Tucci F C, Rudkevich D M, Heinz T, Rebek J Jr. *Chem Eur J*, 2000, 6, 187~195.
- [50] Tung C H, Wu L Z, Zhang L P, Chen B. *Acc Chem Soc*, 2003, 36, 39~47.
- [51] Ciffrri A. (Ed.) *Supramolecular Polymers*, Marcel Dekker, Inc. New York (2000).
- [52] Manners I. *Science*, 2001, 294, 1664~1666; Schubert U S, Eschbaumer C. *Angew. Chem Int Ed*, 2002, 41, 2892~2926.
- [53] Newkome G R, He E, Moorefield C N. *Chem Rev*, 1999, 99, 1689~1746.
- [54] Denti G, Campagna S, Serroni S, Ciano M, Balzani V. *J Am Chem Soc*, 1992, 114, 2944~2950.
- [55] Enomoto M, Kishimura A, Aida T. *J Am Chem Soc*, 2001, 123, 5608~5609.
- [56] Baxter P N W, Lehn J M, Baum G, Fenske D. *Chem Eur J*, 2000, 6, 4510~4517; Baxter P N W, Lehn J M, Fischer J, Youinou M T. *Angew Chem Int Ed*, 1994, 33(22), 2284~2286.
- [57] Drain C M, Nifiatis F, Vasenko A, Batteas J D. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37(17), 2344~2347; Milic T N, Chi N, Yablo D G, Flynn G W, Batteas J D, Drain C M. *ibid*, 2002, 41(12), 2117~2119.
- [58] Hamley I W. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42, 1692~1712.
- [59] Caruso F. *Chem Eur J*, 2000, 6(3), 413~419.
- [60] Yang Z Z, Niu Z W, Lu Y F, Hu Z B, Han C C. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42, 1943~1945.
- [61] Luo Y H, Liu H W, Xi F, Li L, Jin X G, Han C C, Chan C M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125, 6447~6451.
- [62] Nguyen P, G mez-Elipe P, Manners I. *Chem Rev*, 1999, 99, 1515~1548.
- [63] Liu H B, Yu S Y, Huang H, Zhang Z X. *Aust J Chem*, 2003, 56, 671~674.
- [64] Papaefstathiou G S, MacGillivray L R. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41, 2070~2072.

Molecular Nanotechnology and Organometallic Molecular Nanosystems

YU Shu-yan^{*}, HUANG Hai-ping, LI Sheng-hui, ZHANG Zhong-xing,
MENG Tao, JIAO Qing, LI Hui, HUANG Hui

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials,
Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: Molecular nanotechnology, based on supramolecular self-assembly, is emerging high technology. The account comprises three parts such as metal vector manipulated self-assembling molecular nanosystems, self-assembling nano-microreactors and supramolecular catalysis, and self-assembly of metallo-supramolecular polymers. The concept of *Metal Vector* was further interpreted. It is noted that it has been first put forward to establish a tool case for self-assembler for the future development of molecular nanotechnology.

Key words: Metal Vectors; A tool case for self-assembler; Molecular nanotechnology; Self-assembly
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>