

分子開關

台灣大學化學系 邱勝賢

一、前言

所謂“分子開關”(molecular switches)，顧名思義乃是運用外加的光、電、化學甚至力學能，使分子產生電荷分布或構形上的穩定變異，進而引起特定分析儀器上訊號的差異變化，再根據需要而定義其中之一為“開”(on)而另一為“關”(off)。由於分子的開關狀態可適當地類比至計算機運算中 0 與 1 的二進位表達，近年來，有關分子開關的研究方向有漸漸朝向製造分子電子元件(molecular electronics)的應用領域移動之趨勢。

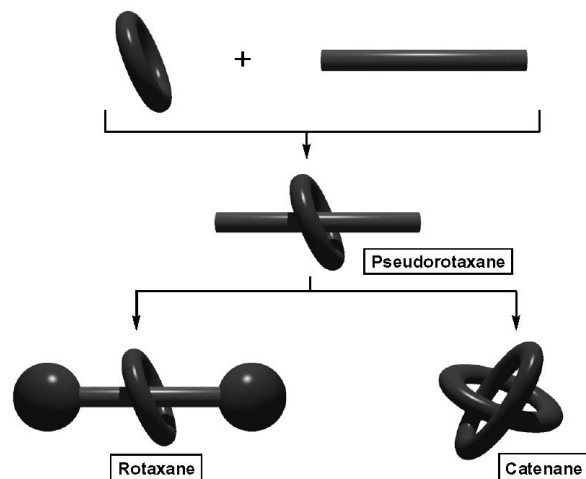
由於分子電子元件具有體積小、低耗能及得以採取分子自組裝(self-assembly)之簡易製程等優點，被認為是具有挑戰甚至取代現今半導體矽器時代的黑馬。因此，開發具有在室溫下可重複多次開關、低操作位能及高開關訊號差的分子開關似乎有其急迫之需求。有鑑於此，各式利用不同化學、物理及生物機制所製成的分子開關亦應蘊而生。由於篇幅有限，在此我們將只討論利用分子自組裝所構成的內鎖型(interlocked)分子開關系統及其在現階段在分子電子元件上的可能應用。

二、內鎖型分子

內鎖型分子(interlocked molecules)主要包含了兩大類，分別是車輪烷(rotaxanes)及環連體(catenanes)。這一類分子的合成，主要是應用大環分子和桿狀結構上辨識中心(recognition site)間的非共價作用力(noncovalent interaction)來形成一個準車輪烷(pseudorotaxane)的錯合結構並藉由後續的化學反應將大環分子內鎖在分子中以形成車輪烷及環連體等內鎖型分子(圖一)。

三、內鎖型分子開關

透過適當的設計，一個車輪烷或環連體的

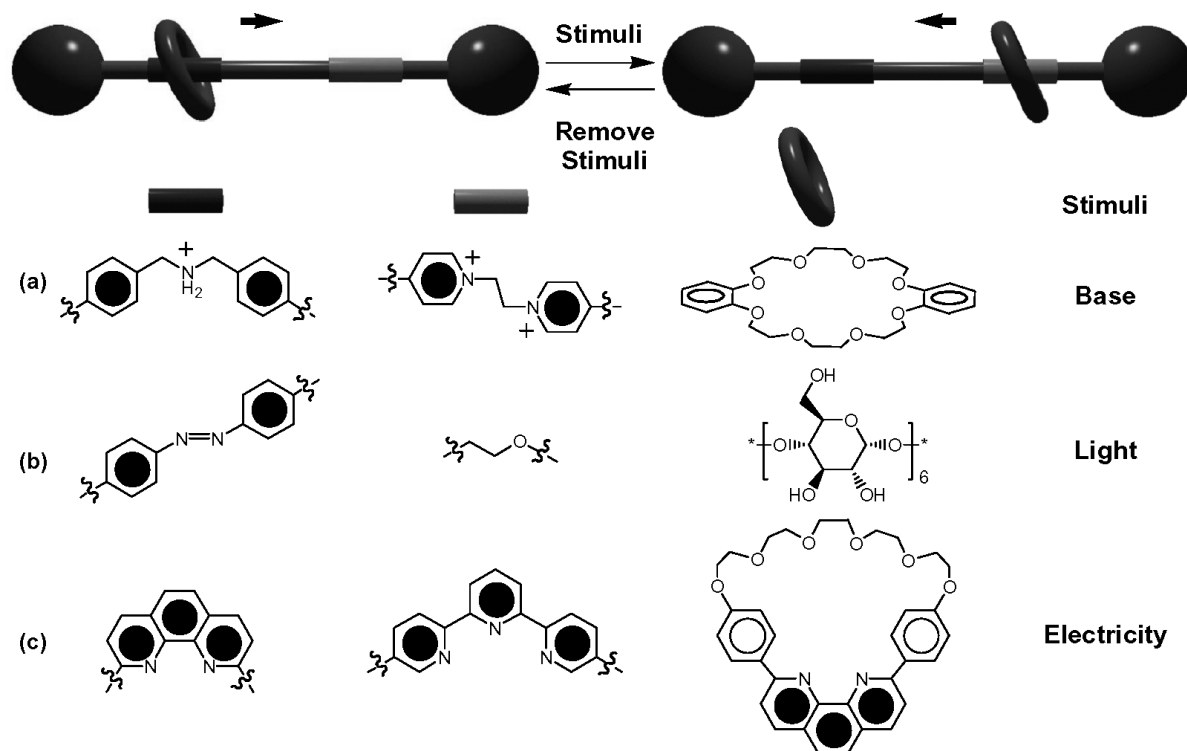


圖一 藉由分子辨識構築準車輪烷及內鎖型分子。

分子中，可配備有兩種不同的分子辨識中心。透過大環組成部分和不同辨識中心間非共價作用力強度的差異，可驅使大環組成選擇性地圍繞在具較強非共價作用力的辨識中心上。然而，大環部分和不同辨識中心間作用力的強弱可透過適當的外加刺激予以改變，進而顛倒其與大環組成部分相互間非共價作用力強度的強弱關係，從而促使大環組成移動至另一辨識中心上(圖二)。由於大環的移動將造成分子構形上的改變，自然地伴隨著光譜分析上可讀取各種訊號差異。因此，內鎖型分子開關可藉由光、電或化學方法將其重複地轉換於“開”及“關”的兩種狀態中。

(一) 利用酸鹼控制的分子開關

由於 DB24C8 之類的冠醚(crown ether)和二級銨離子間的[N—H \cdots O]氫鍵作用力大於其與吡啶陽離子之間的[C—H \cdots O]氫鍵作用力，當冠醚被內鎖在具有以上兩種辨識中心的桿狀組成內時，冠醚分子將傾向圍繞在二級的銨離子上(圖二(a))。加入適當的鹼(如二異丙基乙胺)將會脫去銨離子上之質子並導致冠醚與原二級



圖二 可利用化學(a)、光(b)及電能(c)控制之內鎖型分子開關及其部分化學構造。

銨離子間氫鍵作用力的消失。此時，冠醚將會移動至吡啶陽離子周圍以藉其相互間的[C—H...O]氫鍵作用力來穩定整個分子於較低的能量狀態。同樣的，藉由加入三氟醋酸來質子化因加鹼所產生之二級胺，可使新生的二級胺再度轉為二級銨離子而恢復與冠醚分子形成[N—H...O]氫鍵的能力。此時，冠醚將會由吡啶陽離子附近移回二級銨離子周圍。藉由重複加入定量的酸鹼試劑，此分子開關便可連續地利用化學能予以操作及控制[1]。

由於利用化學能控制的分子開關其操作多半需在溶液中進行而在其操作過程中將會持續在反應溶液中累積大量無用的副產物進而干擾整個分子開關的開關過程或稀釋光譜訊號的輸出，也因此，這類分子開關在分子電子元件上的應用明顯有其侷限。

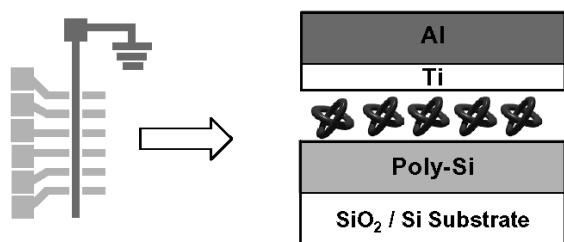
(二) 利用光能控制的分子開關

由於水溶性的 α -環糊精(α -cyclodextrin)其疏水(hydrophobic)的中空部分可裝填或錯合水溶性較差的有機分子並將其帶入水溶液中。相關的內鎖型分子開關即可利用此種特性輕易地在水溶液中來合成(如圖二(b))。由於立體障礙

的因素， α -環糊精雖可和反式的偶氮化合物形成一定強度的錯合物，卻無法和順式的偶氮化合物形成準車輪烷的結構。利用反式偶氮部分和 α -環糊精間的疏水作用力而合成的車輪烷可藉由照射波長為360nm的光線而將反式偶氮部分轉化為順式。此時，由於立體上的斥力， α -環糊精將被迫離開順式偶氮而移居於長鍊烷基附近。利用波長為430nm的光線可將順式偶氮轉化回反式偶氮。此時反式偶氮部分和 α -環糊精間的疏水非共價作用力將促使 α -環糊精再次圍繞在反式偶氮上。因此，這類的分子開關在不同的波長的光線照射下可以轉換兩種截然不同的分子構形[2]並在“開”和“關”的兩種狀態中重複轉換。

(三) 利用電能控制的分子開關

如圖二(c)所示，利用一價銅離子和二價銅離子喜好配位數的不同，一個利用電化學操控的分子開關可順利地被構成。由於一價銅離子喜好四配位，大環部分的雙牙基將傾向與分子桿狀部分的另一個雙牙基聯手來錯合此一價銅離子。當運用外加電壓來氧化一價銅離子成為二價時，大環部份將會移動至桿狀部分的三牙



圖三 利用內鎖型分子開關構築電子記憶元件示意圖。

基處，以配合環上的雙牙基來提供經由氧化生成之二價銅離子所需之五配位環境。當然，二價銅離子亦可藉由外加電壓還原而回到一價，此時大環部分將再次地移動回桿狀組成的的雙牙基部分，並和一價銅離子形成原先四配位的錯合狀態[3]。二種狀態間的差異可藉由其不同的循環伏安(cyclic voltammetry)曲線及核磁共振光譜予以分辨。

四、從分子開關到分子電子元件

在最近的研究中顯示[4]，利用電能控制的環連體分子開關可藉由 LB 膜的方式排列並置放於兩垂直的電極中(圖三)。導入適當的外加電壓，將會氧化原先富含電子的辨識中心並使其帶正電，此時，原本藉由苯環 π - π 疊合作用力而圍繞於此辨識中心上之正電大環分子將會與其互斥並轉動圍繞在另一個辨識中心上。同樣的，當加入電子還原先所氧化的辨識中心時，正電的斥力將會消失而原先存在的 π - π 疊合作用力將可恢復，進而驅使此大環部分移回原先的辨識中心上。由於氧化還原過程所生成的兩種不同分子構形具有不同的導電度，造成開關前後利用固定電壓所讀取的電流值存在顯著之差異。若令高電流為 1 而低電流為 0，則

可藉由氧化還原之過程將 1 寫為 0 或將 0 寫為 1，合併固定電壓下的電流值判定，便可輕易地讀取運用此分子開關所記載下的資料[4]。值得注意的是：儘管經過數以千次的紀錄和讀取操作，電流輸出強度和原始值並無顯著的差異，這樣的結果，強烈地肯定此類分子開關在構築未來分子電子記憶體上的發展潛力。

五、未來展望

綜觀以上之範例，具有穩定開關重複性，高輸出開關訊號比及低耗能等獨特性質之分子開關確有其多方面的應用價值。我們一方面期待類似的分子開關或可在適當外加電場下成為未來構築電晶體(transistor)的材料，更希望此類分子開關能在分子機械的應用上大放異彩，以求在未來的奈米世界中提供一個穩定而多樣的動力來源。

參考文獻

- [1] A. M. Elizarov, S. H. Chiu and J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.*, **67**, 9175 (2002).
- [2] H. Murakami, A. Kawabuchi, K. Kotoo, M. Kunitake and N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7605 (1997).
- [3] N. Armaroli, V. Balzani, J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage and B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4397 (1999).
- [4] (a) C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Liu, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart and J. R. Heath, *Science*, **289**, 1172 (2000). (b) A. R. Pease, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Liu, C. P. Collier and J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 433 (2001).