

知識天地

從大自然學習奈米科技：以自組裝觀念製造新材料

羅左財研究助理、呂光烈研究員（化學研究所）

師法自然的奈米技術—自組裝

人類製造器物的工藝，近半世紀來有重大進步，從真空管、電晶體、積體電路，乃至奈米元件，越來越精細。傳統的材料製造，講究設備和工具，例如完成一件雕塑品，先從大的粗材下手，再逐步細修成產品。而金屬或塑膠等產品，需製模生產，模具越精密，產品越細緻。這種製造產品的觀念可稱作「由上而下的方法」（top-down approach）。

隨著半導體技術的發展，線寬尺寸愈形細小，達 10^{-7} 公尺（0.1 微米）等級，生產技術已相當複雜。當元件製造要求達奈米（ 10^{-9} 公尺）尺寸時，由於微小物質的性質需遵循量子法則，使得由上而下的製造方式遇到越來越大的困難。^{1,2}

奈米科技的發展提供了製備微小元件的契機，經過幾年的努力，多種物理或化學的奈米級製備法逐漸被發展出來，其中一種可行的方式叫“自組裝”（self-assembly），乃是以原子、分子為小單位，經自我組裝，有序排列形成化合物、薄膜或新材料。這樣的製備方式在觀念上和傳統的工藝不同，是「由小而大」、「由下而上」的方法。

自組裝藉由分子與分子間的弱交互作用力（如氫鍵等），經由相互的分子辨識選擇而互補結合，而使分子依序排列組合成特定的結構，展現一定的性質。然而，看似簡單的自組裝過程，欲加以調控使分子依人的期望組裝排列，卻有極大的困難。一方面是分子有序排列對反應環境的變化極為靈敏，因而自組裝調控的變數太多，另一方面是人類在自組裝這方面研究經驗不多，累積的知識還不夠豐富。因此，欲有所突破，有必要從已存在的成功例子，重新學習找尋靈感。

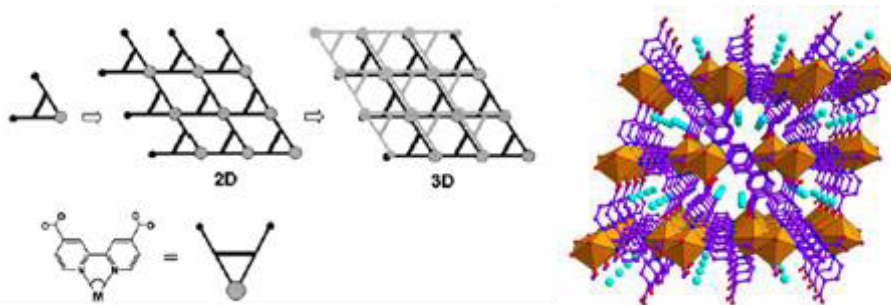
大自然的生命體，無論動物、植物或微生物，豐富而多變。大自然從小分子的聚集、排列、組裝，形成有功能性、有生命，甚至有智慧的生物，常在溫和條件下完成。當人們回歸自然，省思自然，了解生命體由小分子自組裝形成的事實，體會這種能自我控制、自行發生的組裝過程之奧妙。^{3a} 例如 DNA 的複製，其精密、準確、有效的程度令人讚嘆！雖然人類對生命體和生命現象的了解仍屬有限，但如果我們從大自然學習，模仿生物運作的技術，藉由自組裝的概念，精準微調小分子自組裝排列，則可發展出各種有用的新材料。^{3b} 是以本研究室近年致力發展自組裝合成法，謹舉下列三例說明。⁴

自組裝合成孔洞配位聚合物

孔洞材料在催化、氣體儲存、分子辨識、離子交換等方面有相當多的應用價值。近十年來，以金屬離子和適當的有機配子反應形成的孔洞性「金屬-有機配位聚合物」（metal-organic frameworks），因結構易調控、穩定性佳，對小分子具選擇性吸附等優點，有很高的應用前景。

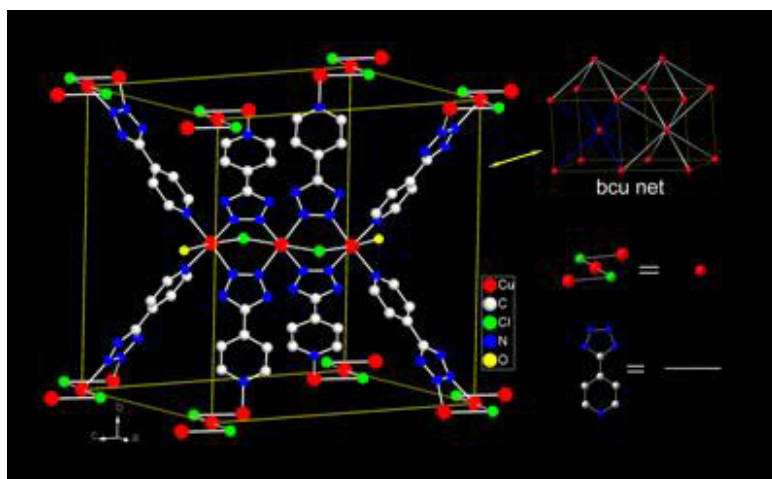
自組裝合成的概念如同堆積木，鋪地磚一般，依建材的形狀依次堆疊組裝。其精髓在於分子能否依設計者的期望相互辨識，自動朝向較安定的狀態組合成特定的結構。產物結構可藉由陽離子配位類型的不同或有機配子幾何形狀及官能基的改變進行控制。

我們曾設計一個具有高熱穩定性的化合物 $[Cd^{II}(bpdC) \cdot H_2O]_n$ ($H_2bpdC = 2,2'$ -bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)，平面型的配子可在三個方向同時與金屬離子配位鍵結，如鋪地磚一般，以金屬離子為節點（nodes），以有機配子為連接器（linkers），組裝形成二維平面的格子狀結構，層與層間又以金屬簇鏈相互接在一起，建構成穩定的三維結構（圖一），水分子可自由進出其一維的孔道系統。^{4c}



圖一：平面的有機配子如地磚一般，可依三個方向和金屬離子鍵結，組裝成三維孔洞結構^{4c}

目前世界上能儲氫或儲存甲烷的材料仍不夠理想，因此孔洞性高、密度低、具三維孔道系統的結構受到相當重視。圖二顯示一個極有趣的金屬-有機配位聚合物 $\{[\text{Cu}_3\text{Cl}_2(4\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{DMF}\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ，是於室溫下，經一步自組裝合成。這個化合物是以三銅金屬簇（ $\text{Cu}_3\text{Cl}_2^{4+} = \text{Cu}_3$ cluster）為連接點，以有機配子 4-ptz（5-(4-pyridyl)tetrazolate）為直線型橋接配子所建構而成的體心立方類型結構。依據文獻的調查，這種以連接點為八的多核金屬簇為單元所構成之體心立方結構相當罕見。本化合物具有三維孔道系統，孔洞體積約佔總體積的 57%。^{4a}



圖二： $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2(4\text{-ptz})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 的結構建構圖^{4a}

環保永續的觀念愈來愈受重視，化學反應若能在室溫下進行，以水或酒精當溶劑，以天然分子為原料，以一步自組裝法反應，則製造新材料不僅成本低廉，且符合綠色化學的環保觀念，具有高經濟價值。以下的例子具有這種特質。例如在室溫下，以水和酒精當溶劑，將天然胺基酸分子甘胺酸、銅離子和銀離子以一步自組裝反應產生一個有趣的配位聚合物 $\{[\text{Ag}_3\text{Cu}_3(\text{L-methioninato})_6(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}\}_n$ （圖三）。這是一個具有單一手性的三維結構，由於天然胺基酸的引入，結構中含有類似蛋白質的 α -螺旋構造，孔道中含有一維水分子鏈。^{4b}



圖三：含甘胺酸分子的配位聚合物具有類似蛋白質的螺旋結構^{4b}

總之，自組裝是製備奈米級材料的可行方式，又是大自然自古以來製備生物體的方法，可說是既先進又最古老的新材料製造觀念。能夠精準控制自組裝合成法，製造新材料可望提昇層次而有突破的發展。

參考資料：

1. Hassan, M. H. A. *Science* **2005**, *309*, 65.
2. Service R. F. *Science* **2002**, *295*, 2398.
3. (a) Lehn, J. M. *Science* **2002**, *295*, 2400. (b) Alper, J. *Science* **2002**, *295*, 2396.
4. (a) Luo, T. T.; Tsai, H. L.; Yang, S. L.; Liu, Y. H.; Yadav, R. D.; Su, C. C.; Ueng, C. H.; Lin, L. G.; Lu, K. L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6063. (b) Luo, T. T.; Hsu, L. Y.; Su, C. C.; Ueng, C. H.; Tsai, T. C.; Lu, K. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1532. (c) Liu, Y. H.; Lu, Y. L.; Wu, H. C.; Wang, J. C.; Lu, K. L. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2592.