โมเลกุลที่สั่งงานได้

ศุวัฒน์ ติ้มศุวรรณ

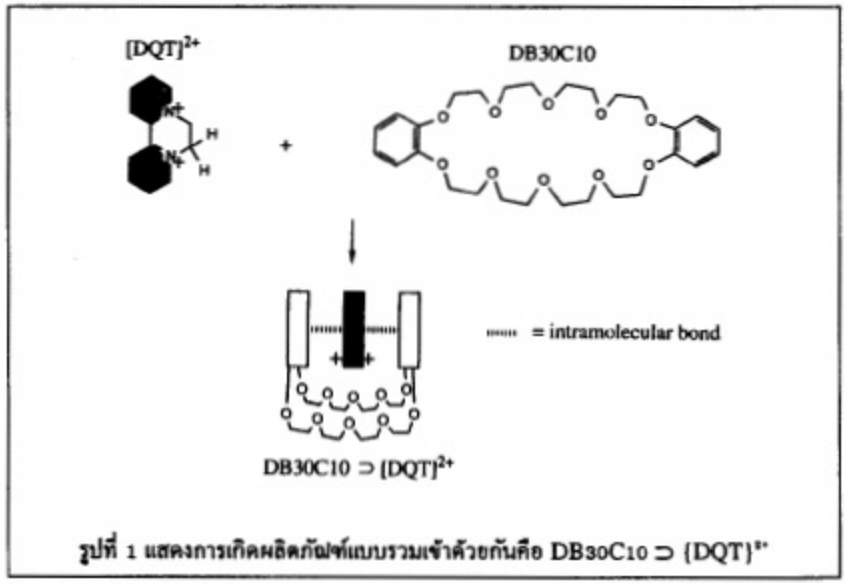
Supramolecular chemistry เป็นเคมีแขนงหนึ่งที่กล่าวถึงพันธะระหว่างโมเลกุล (intermolecular bond) ครอบคลุมถึงโครงสร้างและบทบาทของกลุ่มโมเลกุลที่เกิดขึ้นด้วยกลุ่มโมเลกุลนี้เรียกว่า supramolecular species ซึ่งอาจแบ่งออกได้ 2 พวก คือ molecular receptor กับ substrate P.Ehrlich เคยกล่าวไว้ถึงความสัมพันธ์ของ biological receptor กับ substrate ว่า โมเลกุลต่าง ๆจะไม่เกิดการกระทำใด ๆถ้ามันยังไม่มาชนกลุ่มเข้าด้วยกันก่อน ตัวอย่างที่พบเห็นได้ในทางชีววิทยาได้แก่ปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับเอนไซม์ (enzymatic reaction) การประกอบกันขึ้นเป็นกลุ่มที่ซับซ้อนของโปรตีน (assembling of protein-protein complex) เพื่อทำหน้าที่อย่างใดอย่างหนึ่งระบบภูมิคุ้มกัน การอ่าน การแปรความหมายและส่งผ่านข้อความทางพันธุกรรม เป็นต้น การเกาะกลุ่มกันของ receptor กับ substrate จะเกี่ยวข้องกับความสำนึกจดจำได้ระดับโมเลกุล (molecular recognition) ซึ่งจะขึ้นกับข้อความ (molecular information) ที่สะสมอยู่ในแต่ละส่วน supramolecular chemistry มีหลักการอยู่ที่การจัดระเบียบภายในตัวเอง (self-orgnization) ซึ่งเกิดขึ้นได้เองจากระบบการประกอบกันขึ้นของแต่ละส่วน (self-assembling system) ที่รู้จักกันดีทางชีววิทยา แต่พบน้อยมากในเชิงเคมี เช่น การเกิดเป็นเกลียวคู่ของนิวคลีอิกแอซิด (double helix of nucleic acid)

การพัฒนาของsupramolecular chemistry จะเน้นศึกษาเกี่ยวกับการควบคุมโมเลกุลหรือกลุ่มโมเลกุลมากขึ้นเรื่อย ๆ ถึงแม้ว่าจะมีการศึกษาเกี่ยวกับสสารในทางชีววิทยากันมาก ขณะที่นักเคมีจะเน้นไปยังสารอื่นที่ไม่ได้มีอยู่ตามธรรมชาติ โดยสรรสร้างตามจินตนาการให้มีคุณสมบัติทางเคมี ฟิสิกส์ ชีววิทยา แตกต่างกันไป ต่อไปนี้จะได้เสนอตัวอย่างผลงานสร้างสรรค์ของนักเคมีในแขนงดังกล่าว

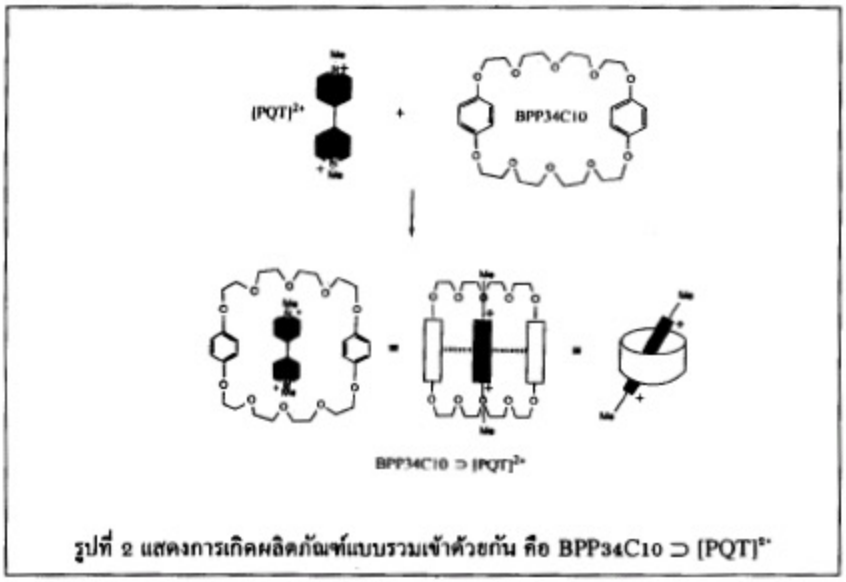
ในราวปีค.ศ.1985J.F.Stoddart และคณะ ได้พบการเกิดผลิตภัณฑ์แบบรวมเข้าด้วยกัน (adduct) ระหว่าง diquat ($\{DQT\}\{PF_6\}_2$) กับ dibenzo-30-crown-10(DB30C10) โดย DB30C10 จะพับตัวเองในรูปแบบคล้ายตัวยู (U-shaped conformation) โอบล้อม $\{DQT\}^{2+}$ dication เอาไว้ โดยแรงยึดเหนี่ยวภายในโมเลกุล (intramolecular bond) ใน 1:1 adduct นี้เป็น hydrogen bonding และπ–π stacking interaction ระหว่างπ-electron rich benzo ring ใน DB30C10 กับ π -electron deficient bipyridinium ring ใน $\{DQT\}^{2+}$ ดังแสดงในรูปที่ 1

ในเวลาต่อมา J.F.Stoddart/ และคณะได้ขยายการศึกษาต่อไปกับสารประกอบที่คล้ายคลึงกัน เช่น bipyridinium herbicide คือ Paraquat ($[PQT]^{2+}$ โดยพยายามหา receptor ที่เหมาะสมกับมัน พบว่า bisparaphenylene-34-crown-10 (BPP34C10) จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (supramolecular complex) กับ paraquat ในอัตราส่วน 1:1 ดังแสดงในรูปที่ 2

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้โดยอาศัยรังสีเอ็กซ์ (X-rar) พบว่า [PQT]2+จะสอดอยู่แบบมีสมมาตรรอบจุดศูนย์กลาง(centrosymmetrical)



รูปที่ 1 แสดงการเกิดผลิตภัณฑ์แบบรวมเข้าด้วยกันคือ DB30C10 ⊃ $\{DQT\}^{2+}$



รูปที่ 2 แสดงการเกิดผลิตภัณฑ์แบบรวมเข้าด้วยกัน คือ BPP34C10 ⊃ $[PQT]^{2+}$

ผ่านกึ่งกลางโมเลกุลของ BPP34C10 โดยมีระยะห่างระหว่างπ-electron rich กับ deficient ring ประมาณ 3.5 Angstrom

คราวนี้ลองพิจารณาการออกแบบที่ให้ substrate เป็น π-electron rich คือ 1:1 supramolecular complex ระหว่าง1,4dimethoxybenzene (1/4DMB)กับ cyclobis(paraquat-p-phenylene) [BBIPYBIXYCY]-[PF6]4 ดังรูปที่ 3

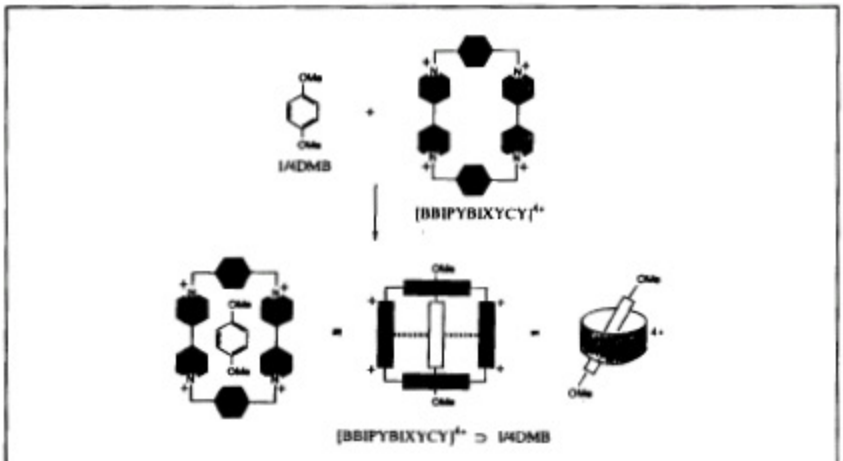
ขบวนการประกอบกันขึ้นได้เองของโมเลกุล (self-assembly process)

ในปี ค.ศ. 1989 J.F. Stoddart/ และคณะ ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ [2]catenane ซึ่งเชื่อว่าเกิดจากขบวนการประกอบกันขึ้นได้เองของโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 4 โดยมีลำดับของขบวนการดังนี้

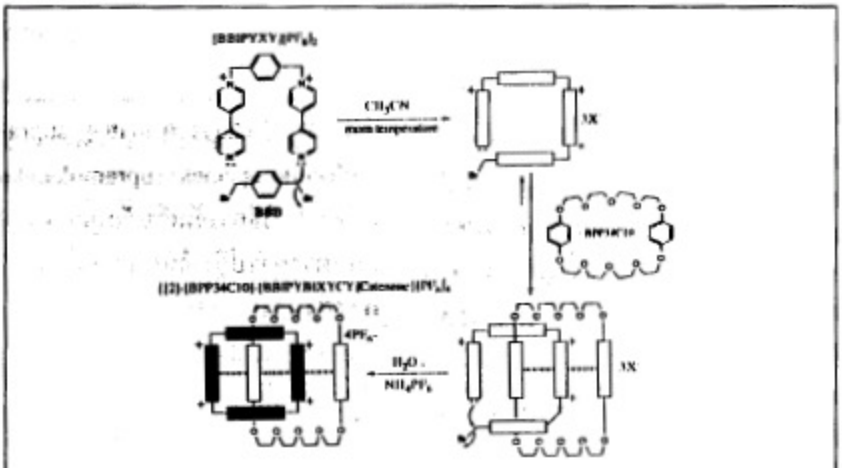
-เกิดพันธะ C-N ระหว่าง $[BBIPYXY]^{2+}$dication กับ bis (bromomethyl)benzene (BBB)

-trication ที่เกิดจะร้อย (thread) เข้าไปใน BPP34C10 macrocycle ขั้นตอนนี้น่าจะเกิดจากความสำนึกจดจำได้ระดับโมเลกุลทั้งสองซึ่งเกี่ยวข้องกับข้อความที่ว่า แรงกระทำระหว่าง electron rich กับ deficient ring บน substrate กับ receptor

-เกิดพันธะC-Nพันธะที่สองอันนำมาซึ่งโครงสร้างแบบยึดซึ่งกันและกันไว้ (interlocked molecular structure) ของ [2]catenane



รูปที่ 3 แสดงการเกิดผลิตภัณฑ์แบบรวมเข้าด้วยกัน คือ $[BBIPYBIXYCY]^{4+}$ 1/4DMB



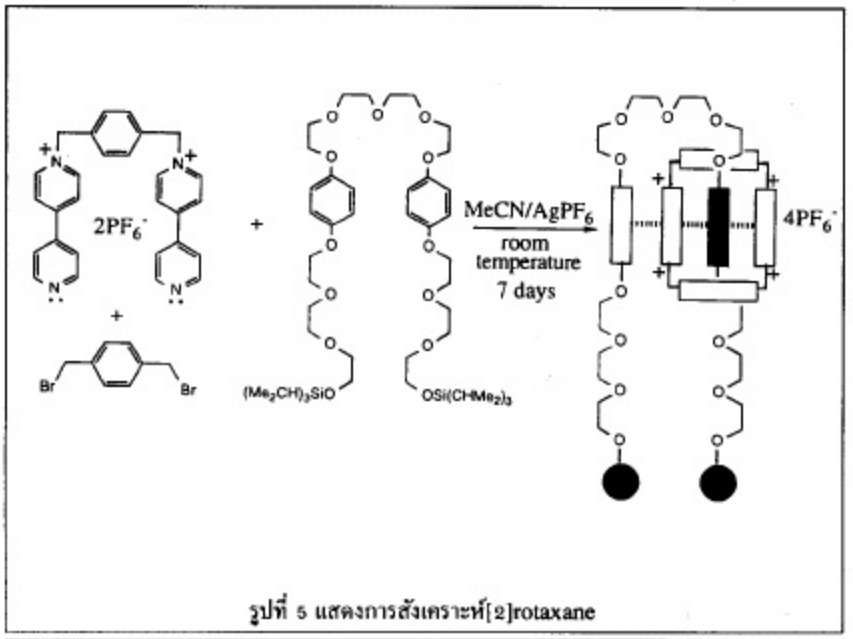
รูปที่4แสดงการสังเคราะห์ [2]catenane

การสร้างกระสวยโมเลกุล (constructing a molecular shuttle)

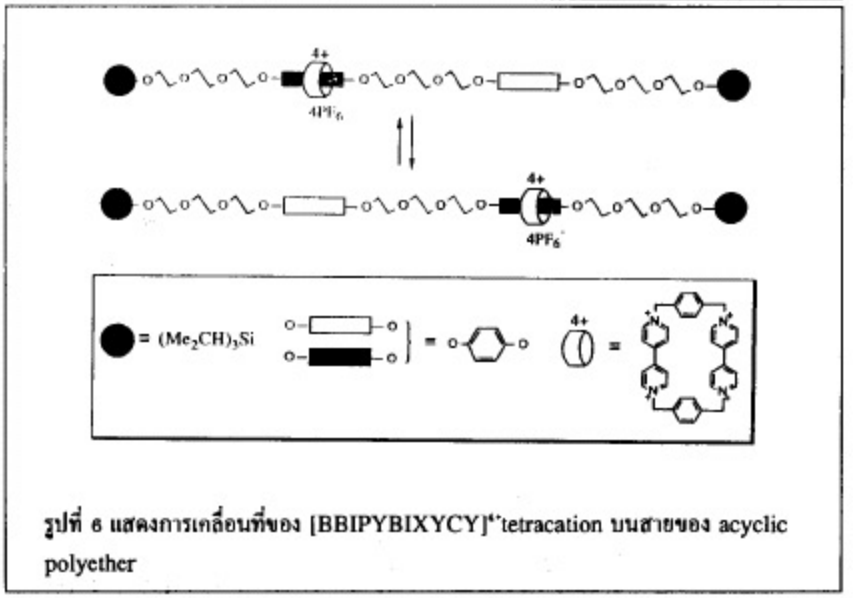
ในปี ค.ศ.1991 P.L.Anelli ทำการสังเคราะห์[2]rotaxaneเป็นผลสำเร็จโดยการกลัด(clip) [BBIPYBIX YCY]$^{4+}$tetracation บนสายของ acyclic polyether คือ bis(silyloxyethoxyethoxyethoxyphenoxyethoxyethoxylether (BSEEEPEEE)ได้{[2]-[BSEEEPEEE]-[BBIPYBIXYCY] rotaxane}$[PF_6]_4$โดยมีtriisopropylsilyl group เป็น stopper ที่ปลาย ดังแสดงในรูปที่ 5 supramolecular species ที่ได้มีพฤติกรรมเสมือนเครื่องจักรเชิงโมเลกุล (molecular machine) คือ การที่ tetracation จะวิ่งไปมา

ระหว่างhydroquinol'stations'ทั้งสองที่อยู่บนสายของ polyether ประมาณ 500 ครั้งต่อวินาที ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 6

การพัฒนาขั้นต่อไปคือ การปรับแต่งให้ stationทั้งหลายบนสายของ polyether เกิดความแตกต่างกันโดยอาศัยวิธีการทางเคมีทั่วๆไป เคมีไฟฟ้า แลเคมีที่กระตุ้นโดยแสง อีกทั้งถ้าสามารถเลือกกระทำที่stationใดstationหนึ่งได้ ผลที่จะได้ตามมาคือความเป็นไปได้ที่จะควบคุมการเคลื่อนที่ของมัน V.Balzan ได้แสดงให้เห็นถึงการออกซิไดส์ hydroquinol ring บน [2]rotaxane ด้วยวิธีการทางเคมีไฟฟ้าได้ radical cation ซึ่งทำให้แรงกระทำระหว่าง tetracation กับ station เปลี่ยนจากแรงดึงดูดเป็นแรงผลัก



รูปที่ 5 แสดงการสังเคราะห์[2]rotaxane



รูปที่ 6 แสดงการเคลื่อนที่ของ [BBIPYBIXYCY]4+tetracation บนสายของ acyclic polyether

การสร้างระบบรถไฟโมเลกุล (producing molecular sets)

C.L.Brown ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์[2]catenane และ [3]catenane ดังแสดงในรูปที่ 7 เขาพบว่า [BBIPYBIXYCY]4+tetracation จะเคลื่อนไปบน TPP68C20 circle line จากstation หนึ่งไปยังstationถัดไป 300 ครั้งต่อวินาที ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อรถไฟโมเลกุล อีกตัวหนึ่งถูกใส่เข้าไป ในกรณี [3]catenaneความเร็วของการเคลื่อนที่จะเปลี่ยนไป โดยรถไฟโมเลกุลทั้งสองจะเว้นว่างให้เกิด free station ระหว่างกันเสมอ การชนกันจะไม่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่8

มุมมองในอนาคต (looking to the future)

ถึงแม้ว่าเราจะยังไม่ได้คำตอบเกี่ยวกับระบบการจัดการข้อมูลของโมเลกุล (molecular information processing system) แต่จากวันนี้เรายังคงต้องค้นคว้าหาวิถีทางในการสังเคราะห์โมเลกุลที่ซับซ้อนมากขึ้น โดยหวังว่าสักวันหนึ่งจะค้นพบวิธีการอ่านข้อมูล(read)จากหลายๆ supramolecular species (supramolecular arrays) วิธีการจัดเก็บข้อมูล(store) แนวทางการปฏิบัติข้อมูล(process) การส่งผ่าน (transfer) ไปยัง supramolecular arrays อื่น ๆ ซึ่งเมื่อถึงวันนั้นคงจะได้เห็นคอมพิวเตอร์เชิงโมเลกุลที่เกิดขึ้นจากฝีมือของมนุษย์

เอกสารอ้างอิง

Anelli PL, Spencer N and Stoddart JF. **J Am Chem Soc.** 1991, 113, 5131.

Ashton PR, et al. **Angew Chem Int Ed Engl.** 1988, 27 : 1550.

Balzani V, et al. **J Am Chem Soc.** 1992, 114 : 193.

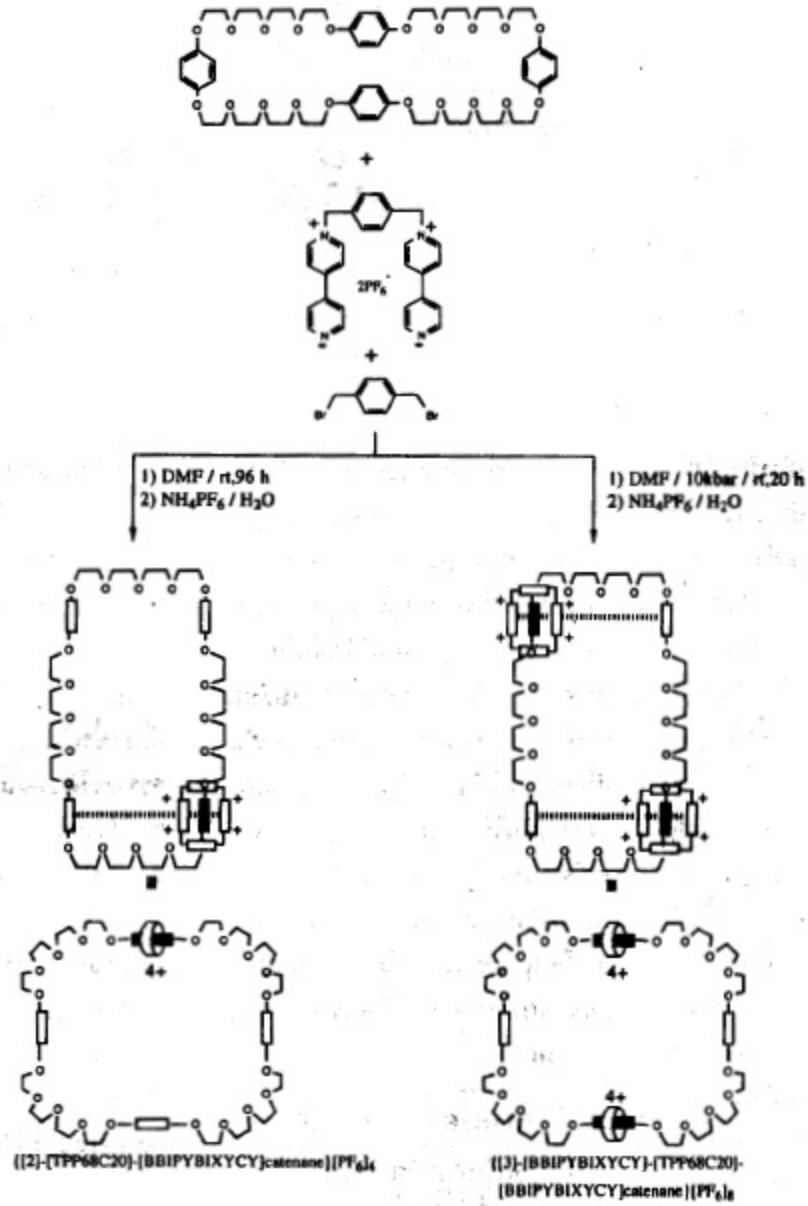
Colquhoun HM, et al. **J Chem Soc.** Perkin Trans II. 1985, 607.

Lehn J, Lehn M. **Angew Chem Int Ed Engl.** 1988, 27 : 89.

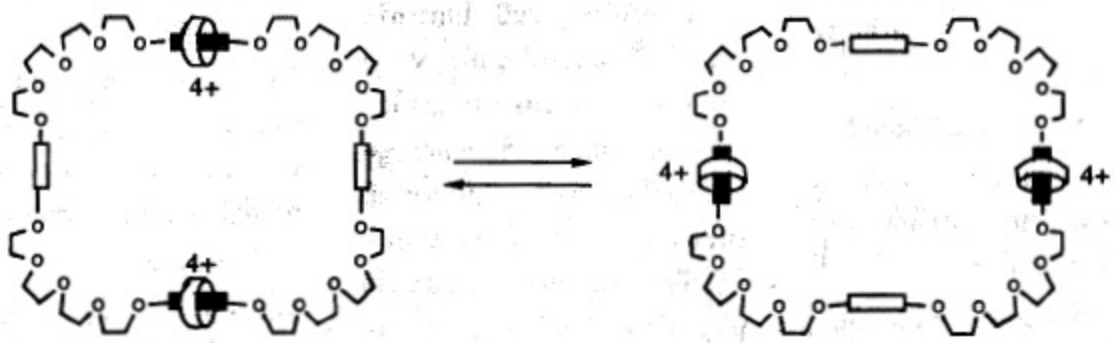
Lehn J, Lehn M. **Angew Chem Int Ed Engl.** 1990, 29 : 1304.

Stoddart JF, et al. **J Chem Soc. Chem Commun.** 1987, 1064.

Stoddart JF, et al. **Angew Chem Int Ed Engl.** 1989, 28 : 1396



รูปที่ 7 แสดงการสังเคราะห์[2]catenane และ [3]catenane



รูปที่ 8 แสดงการเคลื่อนที่ในระบบรถไฟโมเลกุล