

Международный научный фонд
Российский фонд фундаментальных исследований

**Российская
наука**

*Выстоять
и возродиться*



ББК 20
Р76
УДК 50 (023)



Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований по проекту 96-04-62175

Р76 **Российская наука: Выстоять и возродиться** / Международный научный фонд. Российский фонд фундаментальных исследований. — М.: Наука. Физматлит, 1997. — 368 с. — ISBN 5-02-015187-4.

Сборник научно-популярных статей, победивших в конкурсе, который провел Международный научный фонд в 1996 г. Представлены математика и практически все разделы естественных наук: механика, физика, астрономия, химия, науки о Земле, биология. В сорока пяти статьях ученые, получившие гранты Международного научного фонда, рассказывают о своих работах.

Сборник адресован всем, кто заинтересован в судьбе российской науки.

Р 1501000000-007 Без объявл.
053(02)-97

ББК 20

Научно-популярное издание

**РОССИЙСКАЯ НАУКА:
ВЫСТОЯТЬ И ВОЗРОДИТЬСЯ**

Редактирование авторских оригиналов статей выполнено коллективом сотрудников журнала «Природа» РАН.

Ответственный редактор:
доктор физико-математических наук *А. В. Бялко*

Оригинал-макет подготовлен в Издательстве МФТИ.
Компьютерная графика *М. В. Ивановского*

Редактор *Л. А. Панюшкина*

ИБ № 41857

ЛР № 020297 от 27.11.91. Подписано к печати 14.03.97. Формат 70×100/16. Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Усл. печ. л. 29,9. Уч.-изд. л. 32,89. Тираж 2000 экз. Заказ тип. № 1386. С-007.

Издательская фирма «Физико-математическая литература» РАН
117071 Москва В-71, Ленинский проспект, 15

Отпечатано в Московской типографии № 2 РАН
121099 Москва Г-99, Шубинский пер., 6

ISBN 5-02-015187-4

© Международный научный фонд, 1997
© Коллектив авторов, 1997

<i>А. С. Трифонов</i>	
Сжатые состояния света, их получение и применение	119
<i>В. А. Ацаркин, Г. А. Васнёва, В. В. Демидов</i>	
Электронная спин-решеточная релаксация в высокотемпературных сверхпроводниках	126
<i>О. А. Кочаровская, Я. И. Ханин</i>	
Лазеры без инверсии населенностей	133
<i>А. А. Ликальтер</i>	
Металлическая плазма	140
<i>П. П. Беляев, А. Г. Демехов, Е. Н. Ермакова, С. В. Исаев, С. В. Поляков, В. Ю. Трахтенгерц</i>	
Новые электромагнитные ритмы ближнего космоса	145

ХИМИЯ

<i>Е. В. Антипов, С. Н. Путилин</i>	
Сверхпроводящие ртутные сложные оксиды меди	154
<i>Л. Н. Москвин</i>	
Хроматомембранный массообменный процесс	160
<i>Н. Н. Олейников, Е. А. Гудилин, Ю. Д. Третьяков</i>	
«Топохимическая память» в твердофазном синтезе	167
<i>Л. Л. Родина</i>	
Молекулярные комплексы в органическом синтезе	176
<i>В. А. Даванков, М. П. Цюрупа, А. В. Пастухов, Л. А. Маслова, М. М. Ильин, Л. А. Павлова, А. И. Андреева, О. Г. Тарабаева</i>	
Сверхсшитый полистирол: чужой среди своих	182
<i>С. П. Громов</i>	
Фотопереключаемые молекулярные устройства	187
<i>Г. Д. Переходцев, Я. С. Лебедев</i>	
Электронный парамагнитный резонанс в сверхсильных полях	194
<i>Л. А. Жукова, М. А. Спиридонов, С. И. Попель</i>	
С пучком электронов в глубь расплава	200
<i>В. К. Ванаг</i>	
Флуктуации в нелинейных химических реакциях, протекающих в ансамбле взаимодействующих микрообъемов	207

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

<i>А. А. Островский</i>	
Открытие нового тектонического пояса на Балтийском щите	216
<i>А. Б. Герман</i>	
Палеоботанический термометр, или о чем рассказали древние флоры Арктики	229

Фотопереключаемые молекулярные устройства

С. П. Громов

Сергей Пантелеймонович Громов, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института химической физики им. Н. Н. Семенова РАН. Руководитель проекта M8Q000.

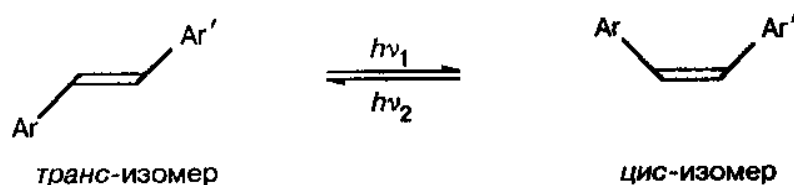
Наиболее совершенный «суперкомпьютер» — человеческий мозг не содержит ни одной, даже самой простой интегральной микросхемы. Он состоит исключительно из органических молекул, которые образуют сложную архитектуру, способную думать и чувствовать. Разве не заманчива идея создать молекулярный компьютер, в котором диоды и транзисторы имеют размер обычной органической молекулы? Управлять таким компьютером удобно было бы с помощью света определенной длины волны. Для этого необходимы фоточувствительные соединения.

Фоточувствительные системы повсеместно встречаются в природе. Типичные примеры этого — фотосинтез растений и зрение животных. В этих системах свет выполняет роль пускового механизма, приводящего в действие целый ряд жизненно важных процессов.

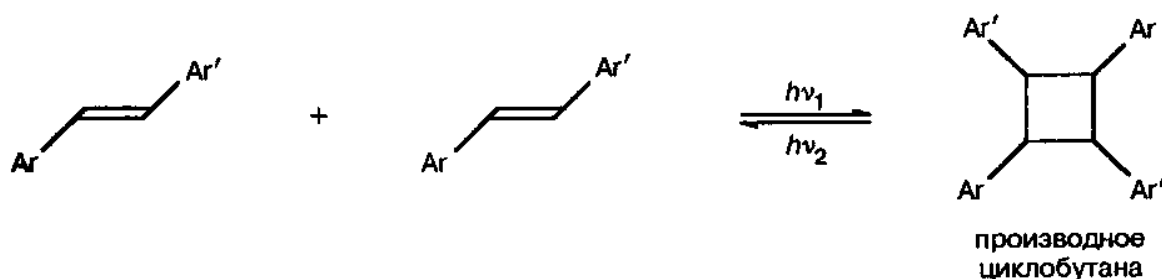
Для выполнения своих основных функций подобные фоточувствительные системы имеют антенну для поглощения фотона и дальнейшего превращения его энергии в структурные изменения молекулы, а также фрагмент, который вследствие этого может менять свою реакционную способность.

Давно делаются попытки создать искусственные фоточувствительные системы различной степени сложности, которые обладали бы наиболее ценными свойствами природных объектов. Среди них в настоящее время наиболее изучены соединения, содержащие в качестве фотоантенны N=N-связь, способную

только к одному типу превращений под действием света — *транс-цис*-фотоизомеризации [1]. Для соединений, в которых роль фотоантенны выполняет С=С-связь (непредельные, или ненасыщенные, соединения), тоже известна *транс-цис*-фотоизомеризация

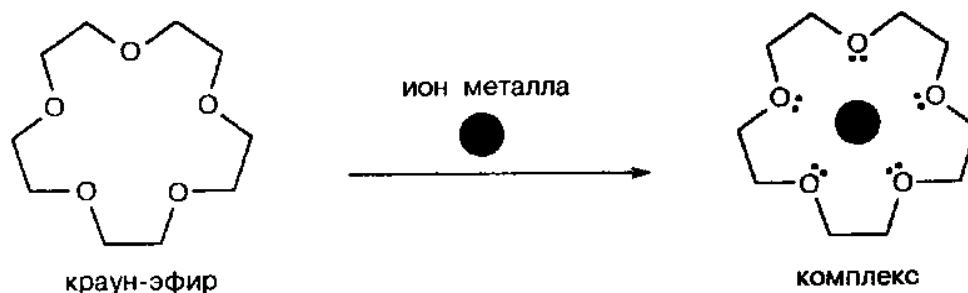


Однако для них обстоятельно исследованы и другие обратимые фотохимические (фотопереключаемые) реакции [2]. Это прежде всего реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана, т. е. соединений, содержащих четырехчленный цикл:



Здесь Ar и Ar' — функциональные группы или фрагменты, $h\nu_1$ и $h\nu_2$ — фотоны. Использование обеих этих реакций дает значительно больше возможностей для построения сложных фоточувствительных систем.

В качестве фрагментов, чутко реагирующих на изменение структуры молекулы при фотопереключении, одними из наиболее перспективных считаются краун-эфиры. Помимо атомов углерода, из которых построен макроцикл, они имеют несколько атомов кислорода, способных отдавать свои неподеленные электронные пары на образование химических связей с ионами металлов:



Соединения с такими свойствами называют комплексонами, а их производные с ионами металлов — комплексами [3, 4].

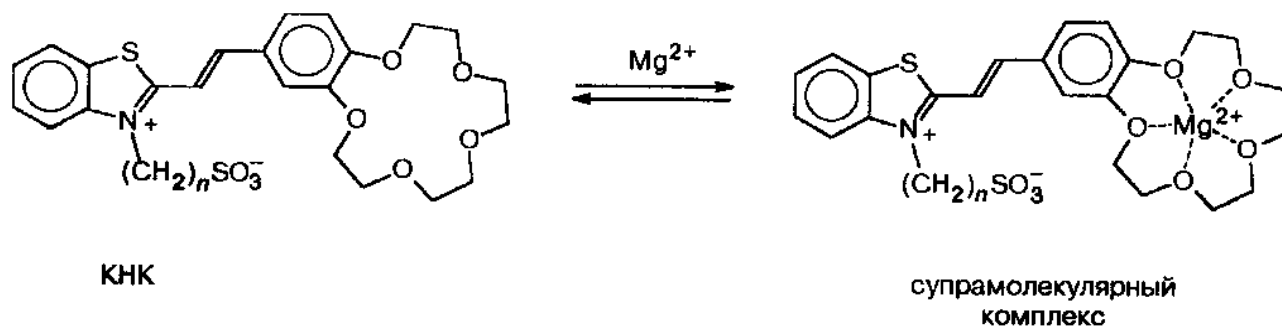
Краун-эфиры достаточно широко используются в фоточувствительных системах [1, 4], так как их способность к образованию комплексов сильно зависит от их строения и пространственной структуры.

Наличие в молекуле С=С-связи и фрагмента краун-эфира позволяет сделать реакцию комплексообразования фотопереключаемой. Однако синтез таких соединений не был описан в литературе.

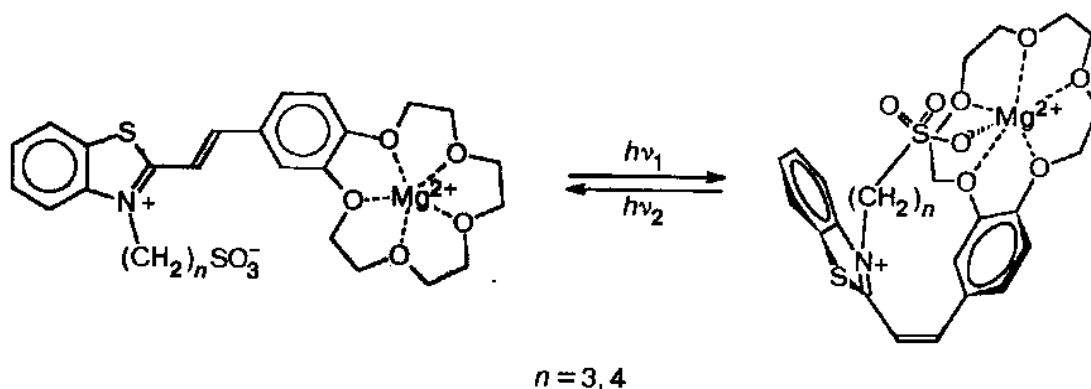
Молекулярные фотопереклюатели и фотопереклюаемые устройства

В Институте химической физики им. Н. Н. Семенова РАН в отделе фотохимии были впервые синтезированы [5] и исследованы [6] краунсодержащие непредельные красители (КНК), имеющие С=С-связь. Это позволяет осуществлять фотопереклюение молекул светом видимого диапазона. Можно было предположить, что в результате самосборки молекул КНК и солей металлов получатся сложные надмолекулярные структуры — так называемые супрамолекулярные комплексы, также обладающие способностью к фотопереклюению.

Действительно, было найдено, а затем подтверждено теоретическими расчетами, что среди полученных соединений наиболее перспективны для создания молекулярных фотопереклюателей КНК с концевой «липкой» анионной группой SO_3^- . Это позволило впервые осуществить синтез наиболее простых представителей КНК и за счет самосборки получить из них и катионов металлов супрамолекулярные комплексы:



Такие комплексы способны под действием света одной длины волны «надевать», а под действием света другой длины волны «снимать» свою анионную «шапочку» (группу SO_3^-), т. е. способны к молекулярному фотопереклюению [7, 8]:



В исследованиях выяснилось, что *цис*-изомер КНК в 500 раз легче образует комплексы, чем *транс*-форма. Более того, с помощью света можно менять это сродство к катиону металла, т. е. управлять процессом образования комплекса.

Полученные КНК обладают высокой селективностью к различным катионам металлов. Так, *цис*-форма КНК не образует устойчивых комплексов с однозарядными катионами. Только с катионами магния и кальция из всех двухзарядных катионов щелочно-земельных металлов *транс*- и *цис*-формы КНК дают наиболее прочные комплексы.

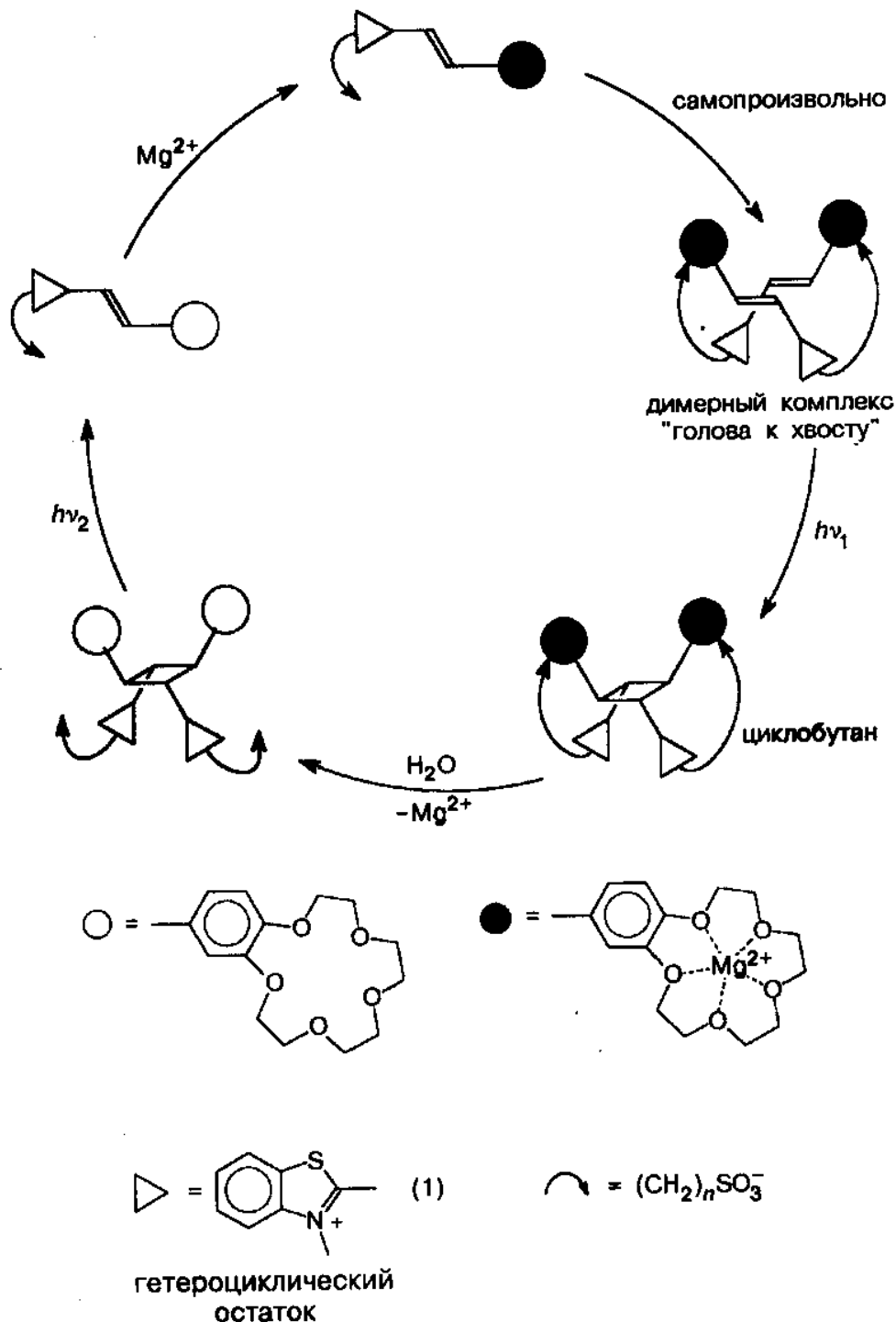


Рис. 1. Цикл превращений КНК при комплексообразовании и облучении светом

Такие супрамолекулярные комплексы из КНК открывают новые возможности для разработки и создания фоточувствительных систем более высокой степени сложности — молекулярных фотохимических и фотофизических устройств. Управлять такими устройствами можно, облучая светом определенной длины волны.

Судя по данным рентгеноструктурного анализа и фотохимическим исследованиям, молекулы КНК в кристалле и в растворе в присутствии катионов металлов способны также к самоорганизации в пары по типу «голова к хвосту» так, что С=С-связи располагаются друг над другом. Если облучать растворы таких супрамолекулярных димерных комплексов, то происходит с высокой эффективностью [2+2]-фотоциклоприсоединение (рис. 1).

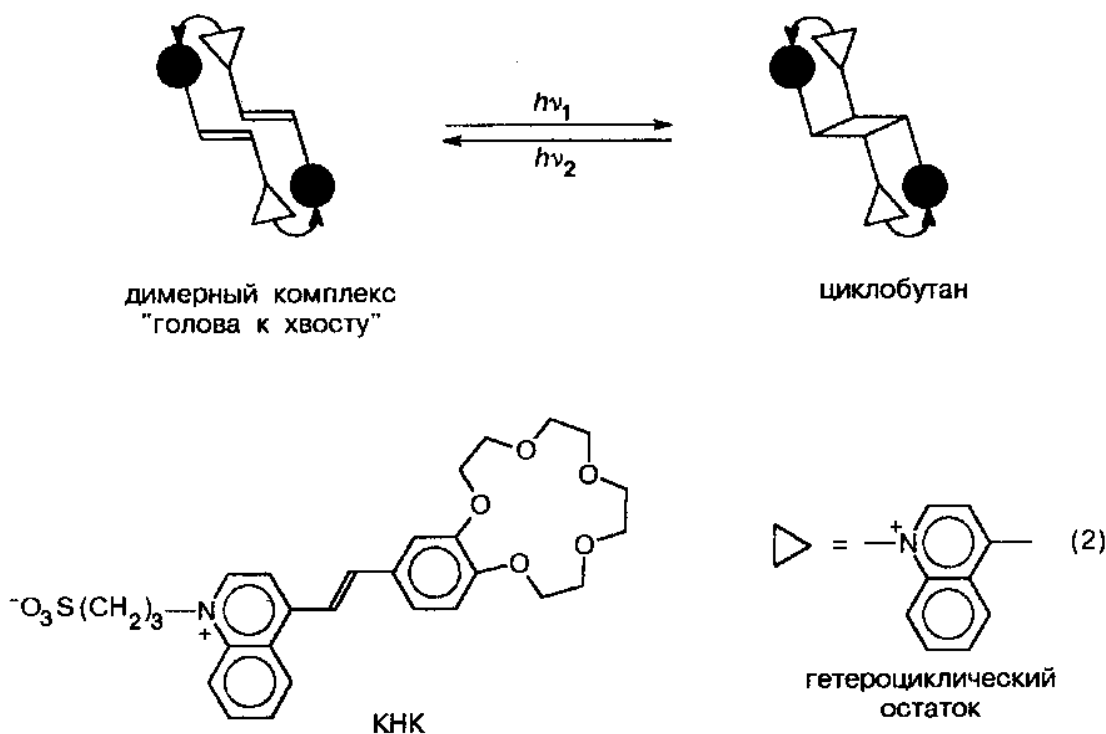


Рис. 2. Димерный комплекс и циклобутан, образующиеся при использовании гетероциклического остатка (2)

В результате образуется единственный из 11 теоретически возможных изомеров циклобутана [9, 10].

Димеризация по типу «голова к хвосту» может давать различный результат, поскольку зависит от строения гетероциклического остатка. Если в КНК содержится гетероциклический остаток (1), то самый устойчивый димерный комплекс тот, который изображен на рис. 1. Наоборот, димерный комплекс такого строения в случае гетероциклического остатка (2) неустойчив из-за пространственных затруднений (рис. 2). Образуется другой димерный комплекс, тоже по типу «голова к хвосту», который вступает в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием также единственного изомера циклобутана, но иного строения, чем в предыдущем случае [11].

Облучение и тех и других производных циклобутана светом с более короткой длиной волны приводит к количественному образованию исходных КНК.

Следует отметить, что оба типа КНК не вступают в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения в отсутствие солей таких металлов, как магний, кальций и барий. Это можно объяснить прежде всего кулоновским отталкиванием положительно заряженных фрагментов молекул, мешающим их пространственному сближению, и низкой реакционной способностью их С=С-связей.

Полученные в настоящее время данные позволяют утверждать, что катионы металлов в димерных комплексах КНК не взаимодействуют с С=С-связями реагирующих молекул и поэтому не могут непосредственно влиять на протекание реакции. По-видимому, катионы металлов выполняют роль «молекулярного клея», сближая молекулы на расстояния, на которых уже может протекать реакция, и ориентируют С=С-связи так, чтобы они находились в одной плоскости и параллельно одна другой, т. е. наиболее благоприятным для реакции образом. Аналогичным способом, толь-

ко в живой природе, в ферментах пространственная структура их белковой части способствует протеканию катализируемой ими реакции.

[2+2]-фотоциклоприсоединение КНК, как и изученная нами *транс-цис*-фотоизомеризация, обладает высокой селективностью к различным катионам металлов. В присутствии солей магния и кальция собираются наиболее прочные димерные комплексы, и именно в них протекает эффективная реакция образования производных циклобутана. Интересно, что если взять соединения, в которых краун-эфирный фрагмент больше и содержит шесть атомов кислорода вместо пяти, то такие КНК в присутствии катионов кальция вступают в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения, а в присутствии катионов магния не вступают [10].

Еще одно удивительное свойство реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения комплексов КНК — ее уникальная стереоспецифичность, т. е. способность давать только один из многих возможных изомеров циклобутана. Это свойство, очевидно, связано с тем, что КНК могут образовывать различные типы супрамолекулярных димерных комплексов, о которых мы уже упоминали, что позволяет целенаправленно создавать фотоперключаемые устройства строго определенного строения.

Полученные краунсодержащие циклобутаны — это новый тип фотоперключаемых комплексов. В них краун-эфирные фрагменты расположены таким образом, что можно представить себе их одновременное участие в комплексообразовании катионов металлов большого ионного радиуса, таких как катионы бария и цезия, или небольших органических катионов с образованием комплексов со структурой типа «сэндвича».

Таким образом, для создания фотоперключаемых устройств с заданными характеристиками из двух молекул КНК и двух катионов металлов можно:

сбирать в растворе супрамолекулярные димерные комплексы;

с помощью света определенной длины волны превращать их в краунсодержащие циклобутаны, обладающие уже иными способностями к образованию тех же или других комплексов;

вновь их разбирать (при необходимости) на исходные соединения с помощью света другой длины волны.

По-видимому, из таких или аналогичных фотоперключаемых молекулярных устройств могут быть построены фотоуправляемые системы еще более высокой степени сложности.

* * *

Конечно, от КНК до молекулярного компьютера еще очень далеко. Однако уже сейчас молекулярные фотоперключатели и фотоперключаемые устройства, созданные на их основе, могут быть, а некоторые уже оказались полезными в самых разных областях науки и техники: например, при диагностике ионов, загрязняющих окружающую среду, и в биологических жидкостях; при создании новых систем оптической записи информации, особенно с использованием фотоперключаемых полимерных пленок и монослоев из КНК (пленки Ленгмюра–Блоджетт); в молекулярной электронике; в качестве переносчиков катионов металлов в фотоуправляемом транспорте ионов через искусственные мембраны и в живой клетке; при создании энергосберегающих экологически чистых технологий очистки воды от примесей токсичных металлов с помощью солнечной энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия — масштабы и перспективы. Сер. Химия. М.: Знание, 1989. № 2.
2. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г. О. Беккера. Л.: Химия, 1976.
3. Давыдова С. Л. Удивительные макроциклы. Л.: Химия, 1989.
4. Химия комплексов «гость-хозяин» / Под ред. Ф. Фегтле и Э. Вебера. М.: Мир, 1988.
5. Громов С. П., Федорова О. А., Фомина М. В., Алфимов М. В. 18(15)-Краун-6(5)-содержащие стироловые красители в качестве селективных реагентов на катионы аммония, щелочных или щелочно-земельных металлов и способ их получения // Патент РФ, № 2012574. БИ. 1994. № 9.
6. Громов С. П., Фомина М. В., Алфимов М. В. Краунсодержащие стироловые красители. Сообщение 9. Соли нитропиридиния в синтезе хромогенных краун-эфиров индолининового ряда // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 9. С. 1625–1633.
7. Громов С. П., Федорова О. А., Ушаков Е. Н., Станиславский О. Б., Леднев И. К., Алфимов М. В. Краунсодержащие стироловые красители. Сообщение 2. Синтез, фотоиндуцированное и темновое комплексообразование бетайна хромогенного 15-краун-5-эфира // ДАН СССР. 1991. Т. 317. № 5. С. 1134–1139.
8. Barzykin A. V., Fox M. A., Ushakov E. N., Stanislavsky O. B., Gromov S. P., Fedorova O. A., Alfimov M. V. Dependence of metal ion complexation and intermolecular aggregation on photoinduced geometric isomerism in a crown ether styryl dye // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114, № 16. P. 6381–6385.
9. Алфимов М. В., Громов С. П., Станиславский О. Б., Ушаков Е. Н., Федорова О. А. Краунсодержащие стироловые красители. Сообщение 8. Катионзависимое согласованное [2+2]-автофотоциклоприсоединение бетайнов фотохромных 15-краун-5-эфиров // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 8. С. 1449–1453.
10. Громов С. П., Ушаков Е. Н., Федорова О. А., Буевич А. В., Алфимов М. В. Краунсодержащие стироловые красители. Сообщение 18. Синтез, анион-«накрытые» комплексы и ион-селективное стереоспецифическое [2+2]-автофотоциклоприсоединение фотохромных 18-краун-6-эфиров // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 3. С. 693–700.
11. Громов С. П., Федорова О. А., Ушаков Е. Н., Буевич А. В., Алфимов М. В. Краунсодержащие стироловые красители. Сообщение 15. Синтез и два пути регио- и стереоспецифического катионзависимого [2+2]-автофотоциклоприсоединения бетайнов хромогенных 15-краун-5-эфиров хинолинового ряда // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 11. С. 2225–2230.