

Тема 2

Органические фотохромы и люминофоры

Чл.-корр. РАН, проф.
Громов Сергей Пантелеймонович

<http://suprachem.photonics.ru>

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАШИНЫ

Молекулярными устройствами называют структурно-организованные и функционально интегрированные химические системы.

К молекулярным машинам относят устройства, в которых реализация функции происходит в результате механического перемещения компонентов относительно друг друга.

Ж.-М. Лен

Они могут быть использованы :

“Для создания механизмов и машин для генерации, преобразования и передачи энергии и движения на наноуровнях, для создания наноинструмента для контроля, диагностики нанокolicеств материалов и веществ.”

Критические технологии РФ

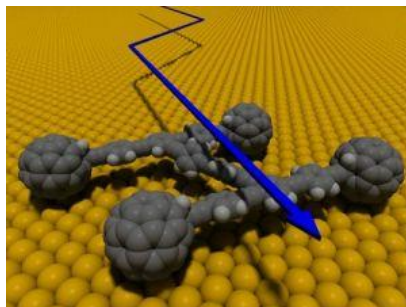
Способы управления молекулярными устройствами и машинами

§ Фотопереключение - $h\nu$

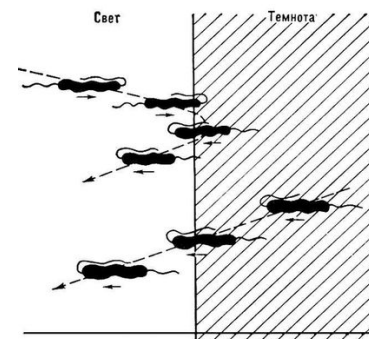
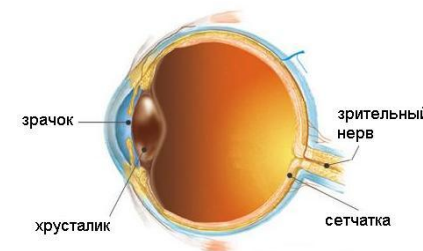
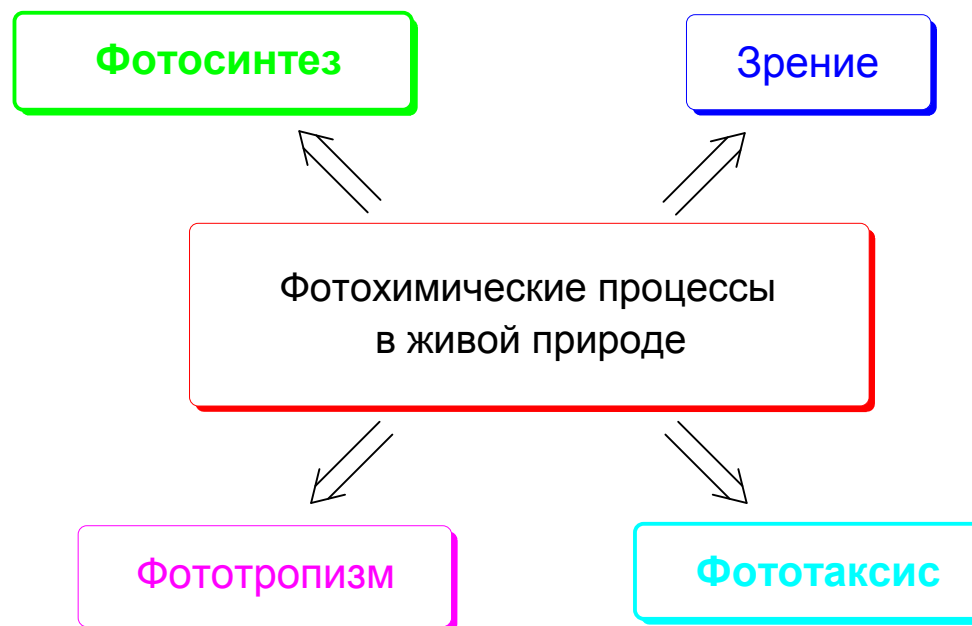
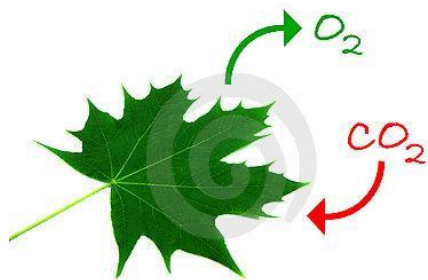
§ Электрохимическое переключение - e^-

§ Химическое переключение - H^+ , M^{n+}

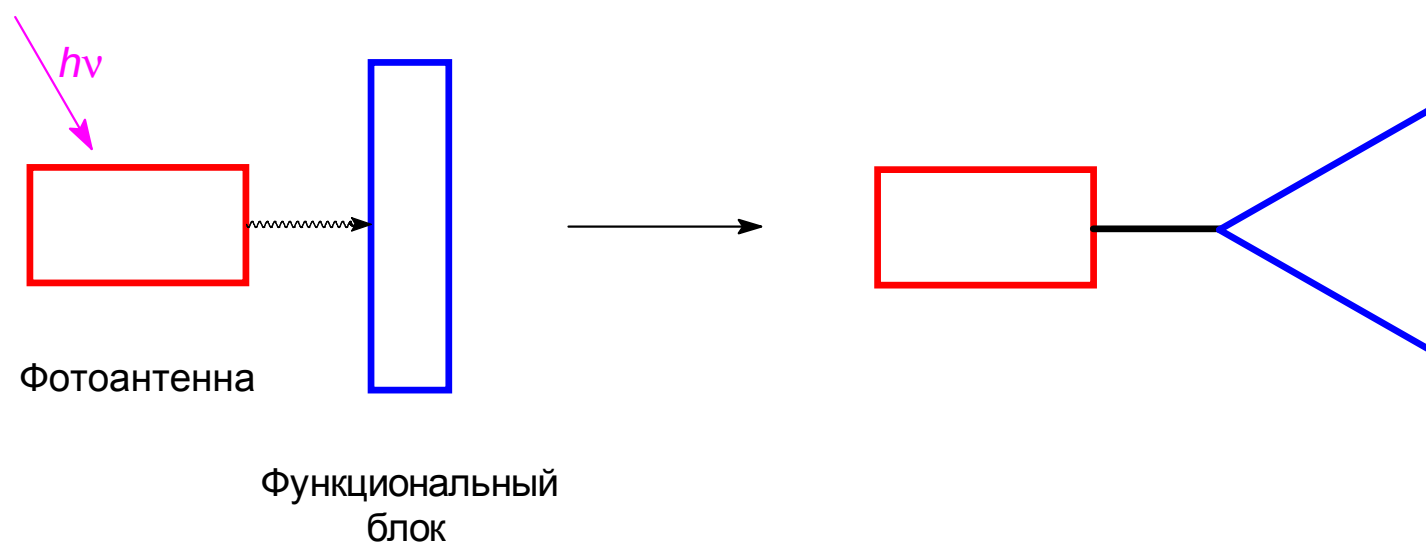
§ Термическое переключение - D



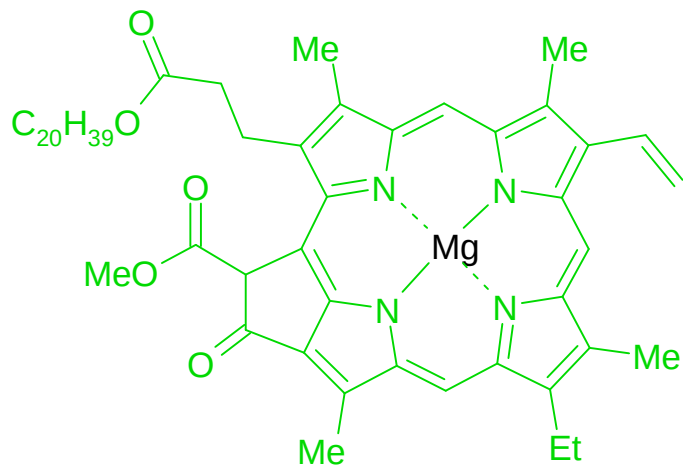
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ В ПРИРОДЕ



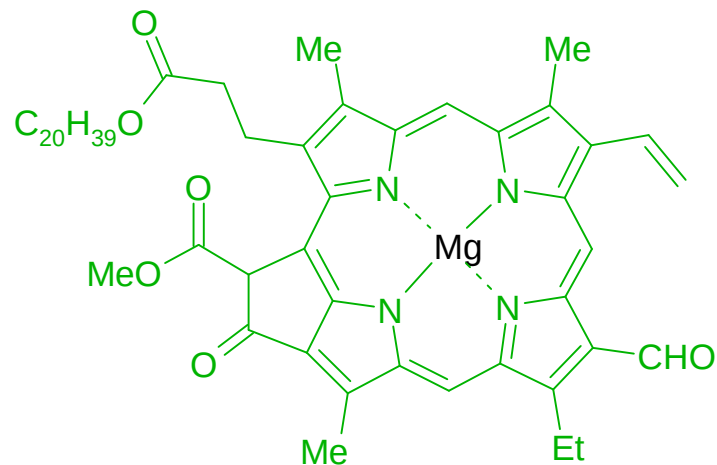
Основные структурные блоки светочувствительной системы



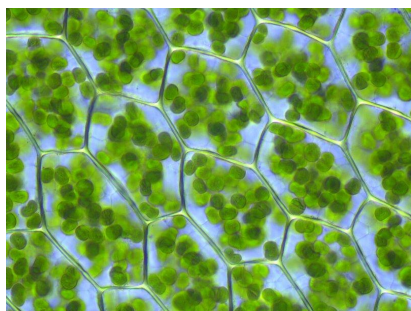
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ В ПРИРОДЕ



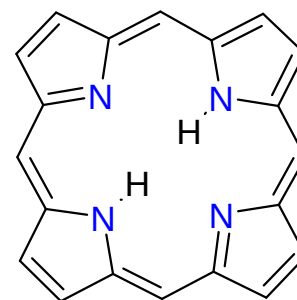
Хлорофилл *a*



Хлорофилл *b*



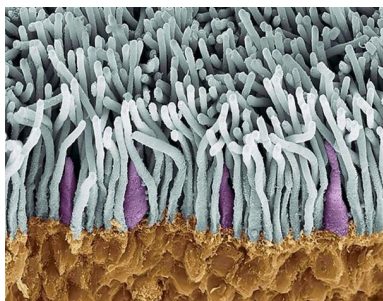
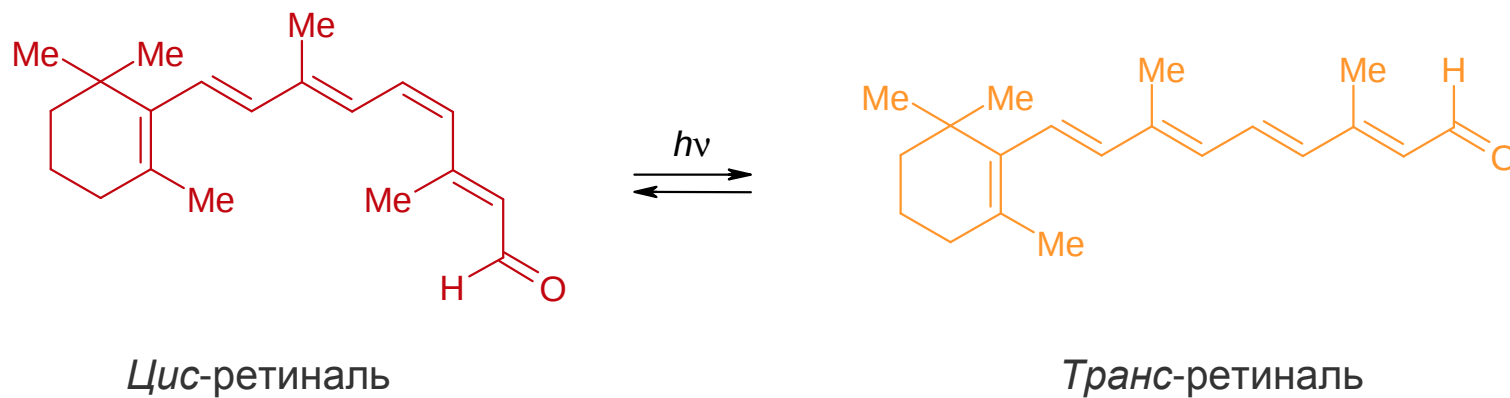
Хлоропласты
в клетках листа



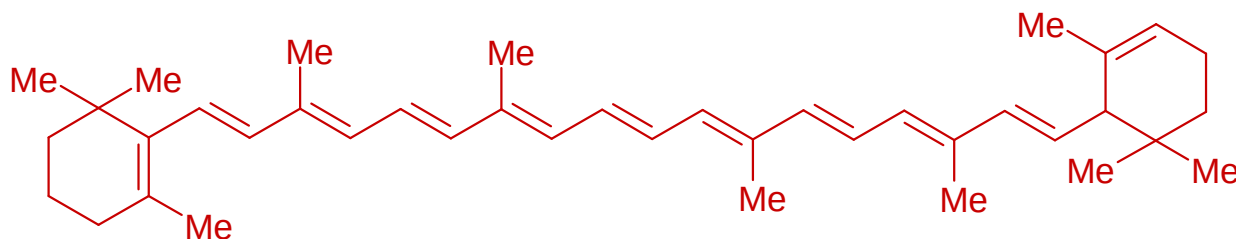
Порфин

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ В ПРИРОДЕ

Родопсин $\longrightarrow$ *транс*-ретиаль + Опсин



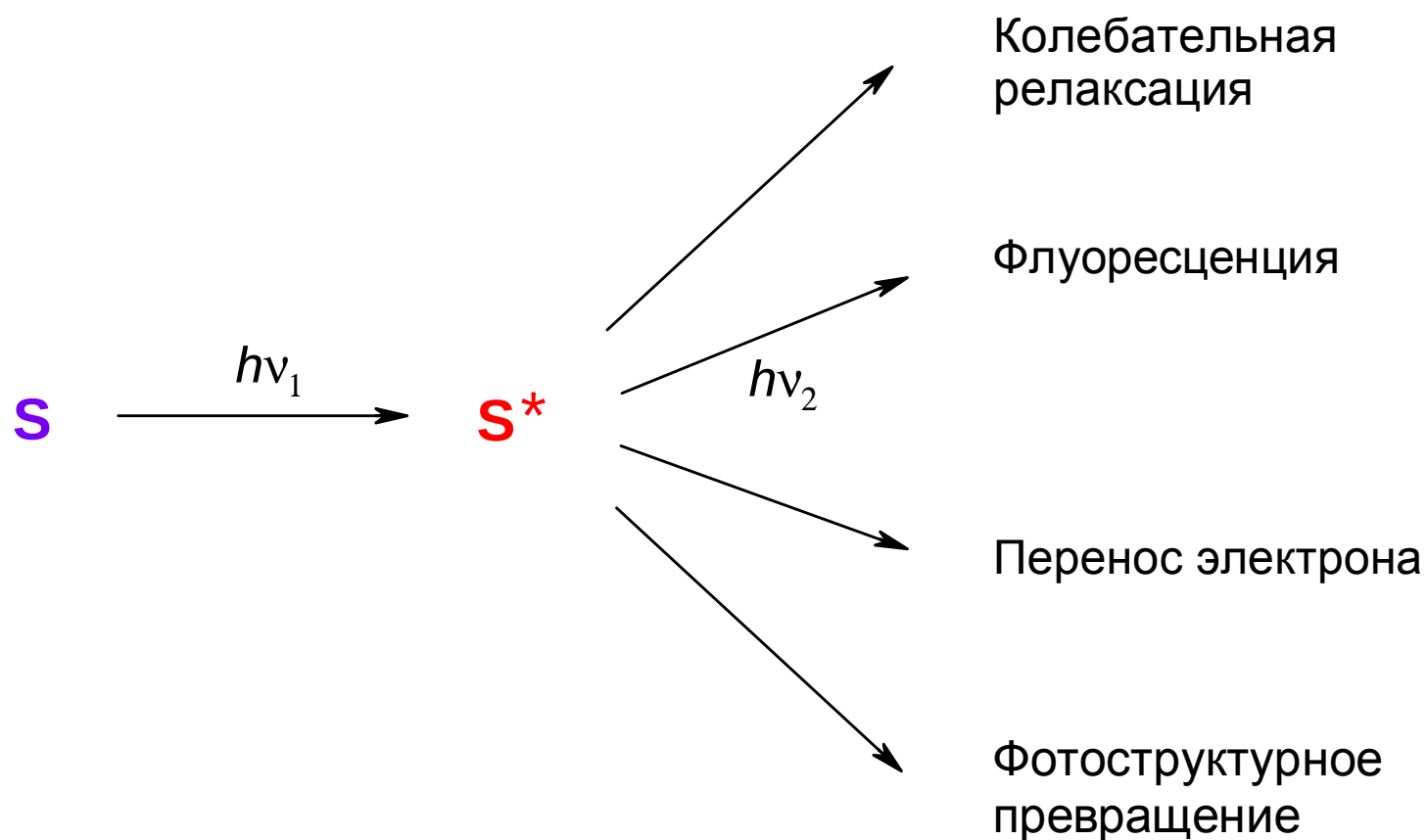
Палочки (серые) и колбочки (фиолетовые) в сетчатке



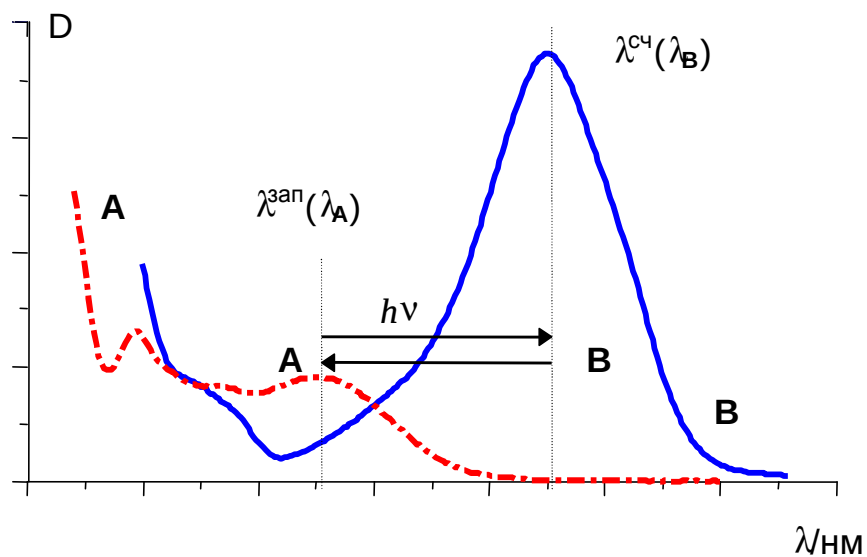
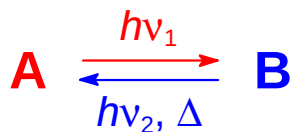
α -каротин

ПУТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$



Органические фотохромные системы



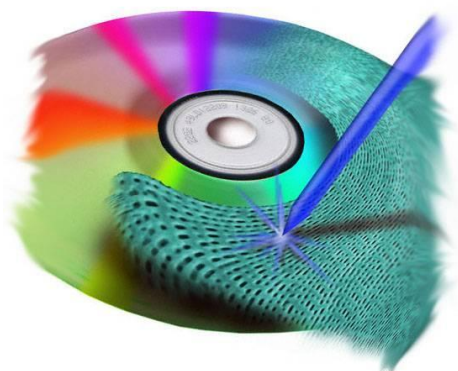
Фотохромизм – это обратимое, вызванное светом (УФ, видимый, ИК) изменение спектра поглощения соединения, которое обусловлено переходом соединения из формы **A** в форму **B** и обратно.

Органические фотохромные системы

Фотохромные очки



Оптические диски

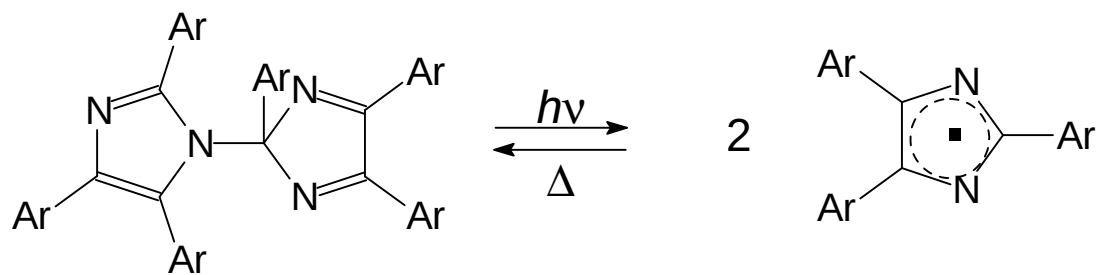
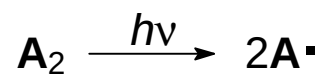


Фотохромный камуфляж



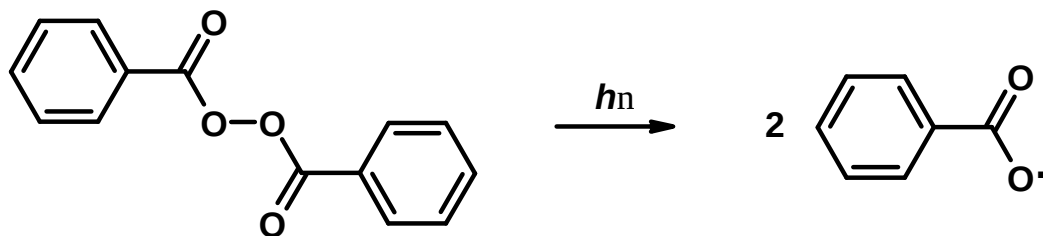
Фотодиссоциация

а) Гомолитическая фотодиссоциация



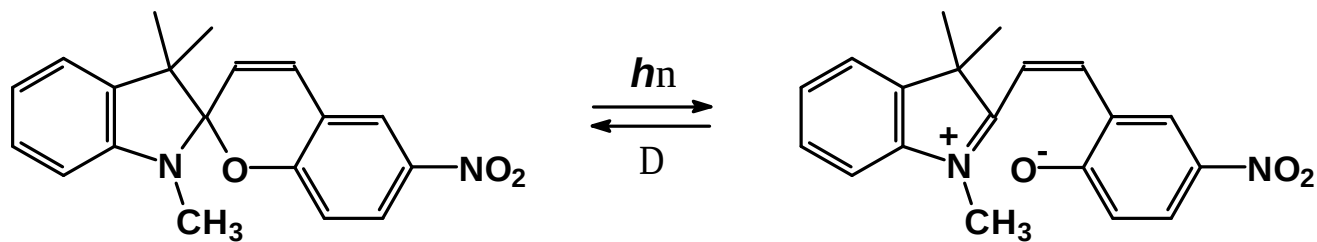
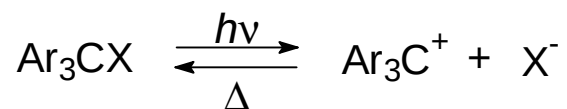
Бисимидазолил

Фотополимеризация



Фотодиссоциация

б) Гетеролитическая фотодиссоциация

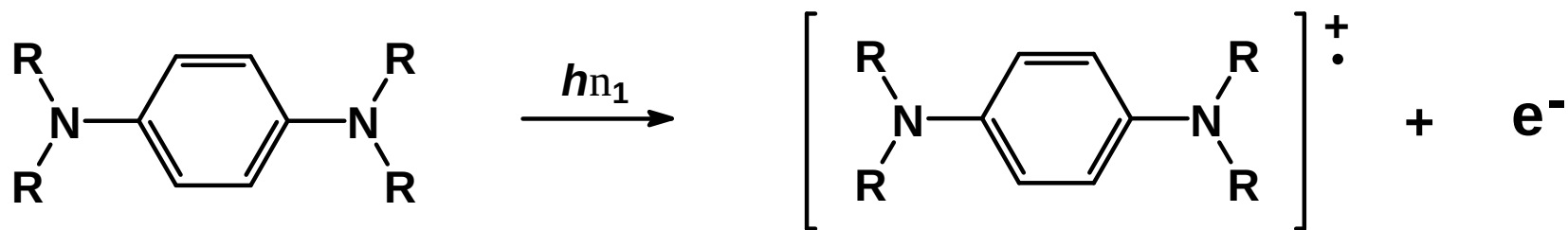


Спиропиран

Голубой

Бесцветный

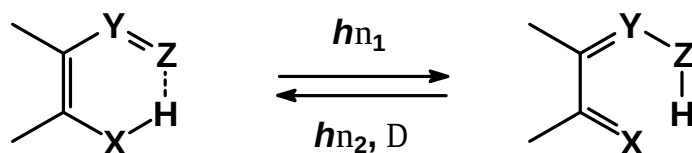
Фотоионизация



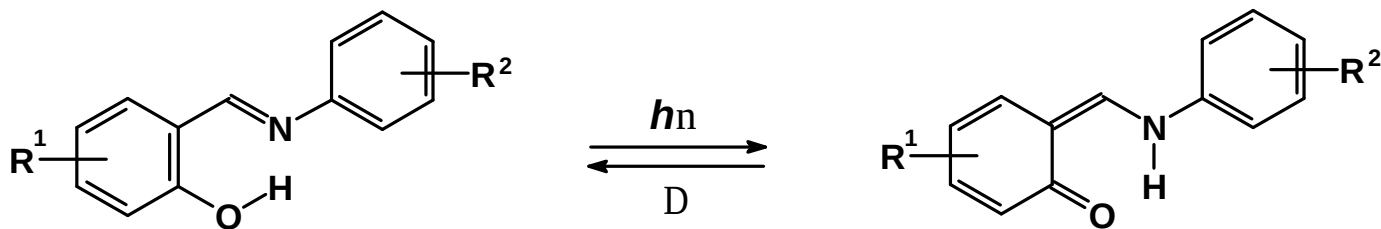
Краситель голубой Вюрстера

ФОТОПЕРЕГРУППИРОВКИ

Фототаутомерия



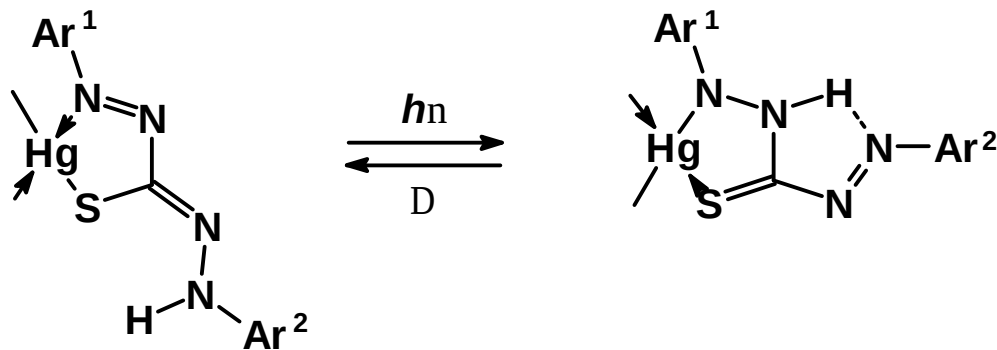
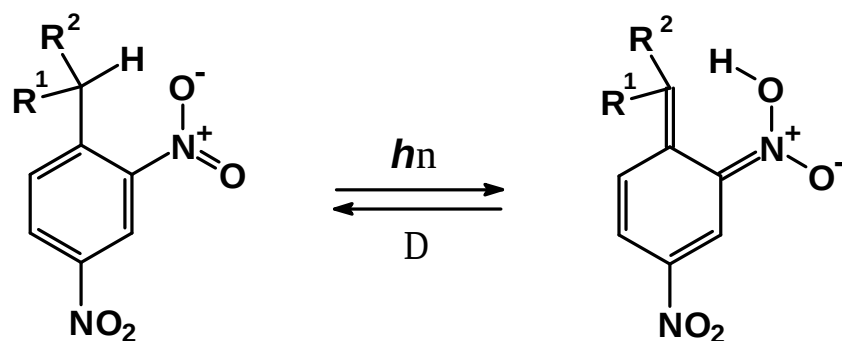
$X = O, CHR; Y = CH, CR, NO, N; Z = O, N$



Анилы салицилового
альдегида

ФОТОПЕРЕГРУППИРОВКИ

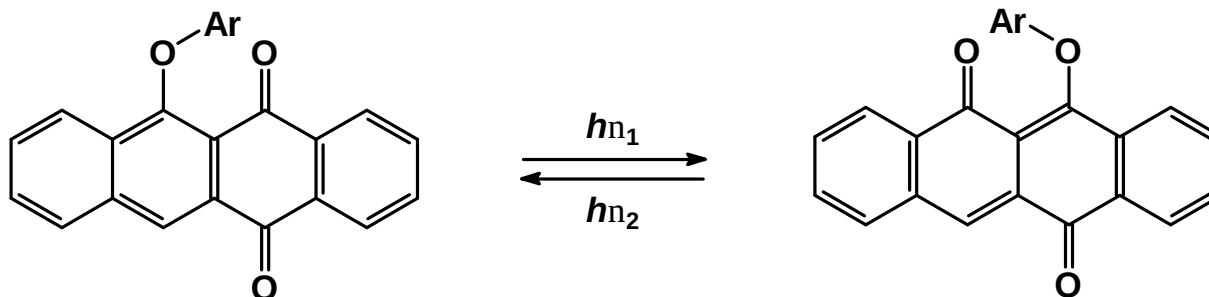
Фототаутомерия



Дитизонат ртути(II)

ФОТОПЕРЕГРУППИРОВКИ

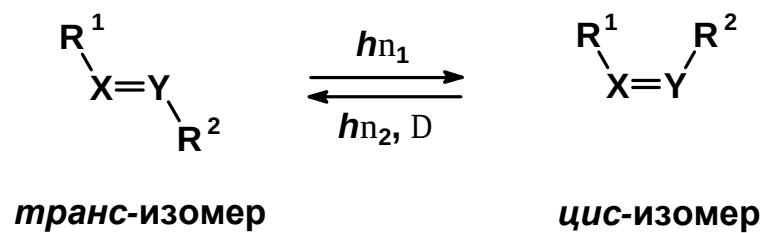
Фотозамещение



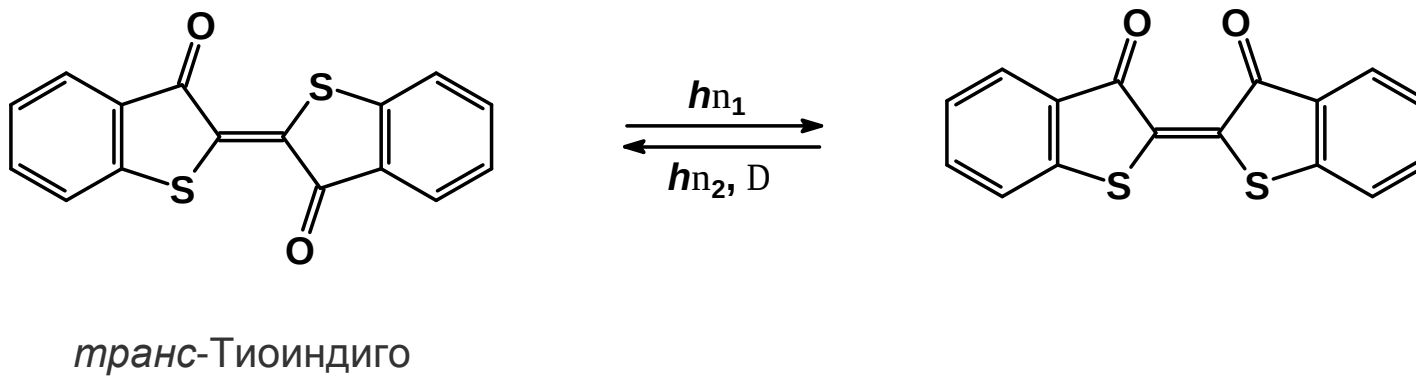
Нафтаценхиноны

ФОТОПЕРЕГРУППИРОВКИ

Фотоизомеризация



X, Y = N, CR



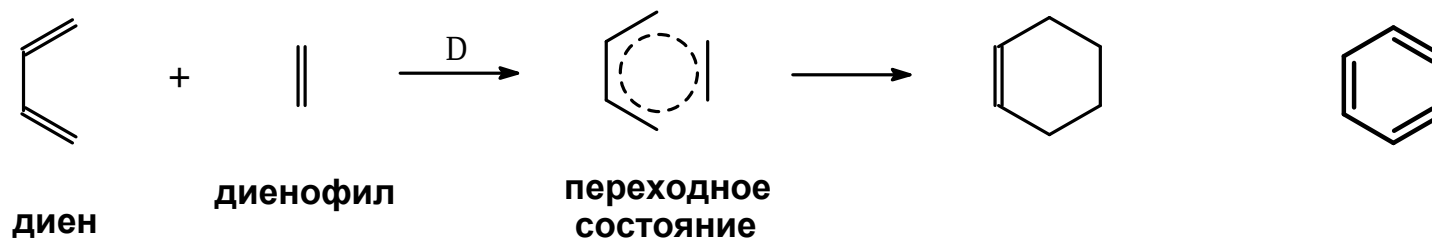
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Синхронные реакции, переходное состояние которых может быть представлено в виде цикла, называются перициклическими.

1. Реакции циклоприсоединения
2. Реакции электроциклические
3. Реакции сигматропные

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Эванс (1938 – 1939 г)



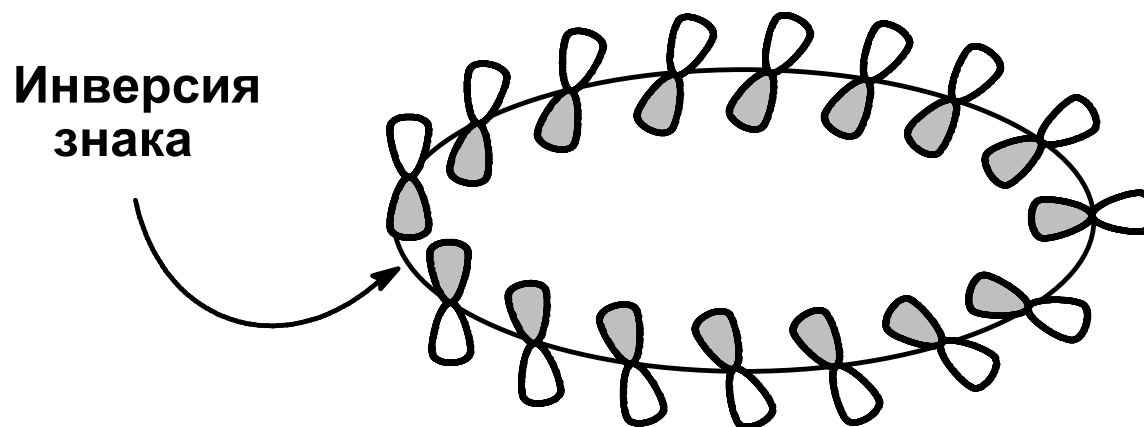
Дьюар (1952 г) и Циммерман (1966 г)

Правило Хюккеля

Плоские циклические полиены с $(4n + 2)p$ - электронами, более стабильны (ароматические), чем ациклические системы, а системы с $4np$ - электронами менее стабильны (антиароматические), чем алициклические.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Хейльброннер (1964 г)

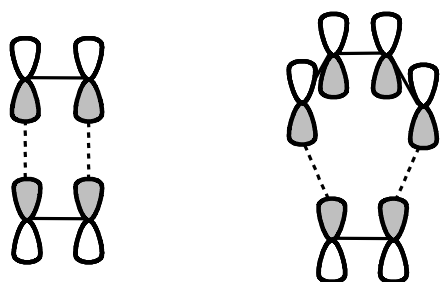


Для термических перициклических реакций

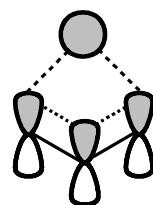
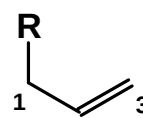
Число электронов	Хюккелевский тип	Мебиусовский тип
0, 4, 8, ..., $4n$	неблагоприятен	благоприятен
2, 6, 10, ..., $4n + 2$	благоприятен	неблагоприятен

Для фотохимических реакций эти правила обращаются

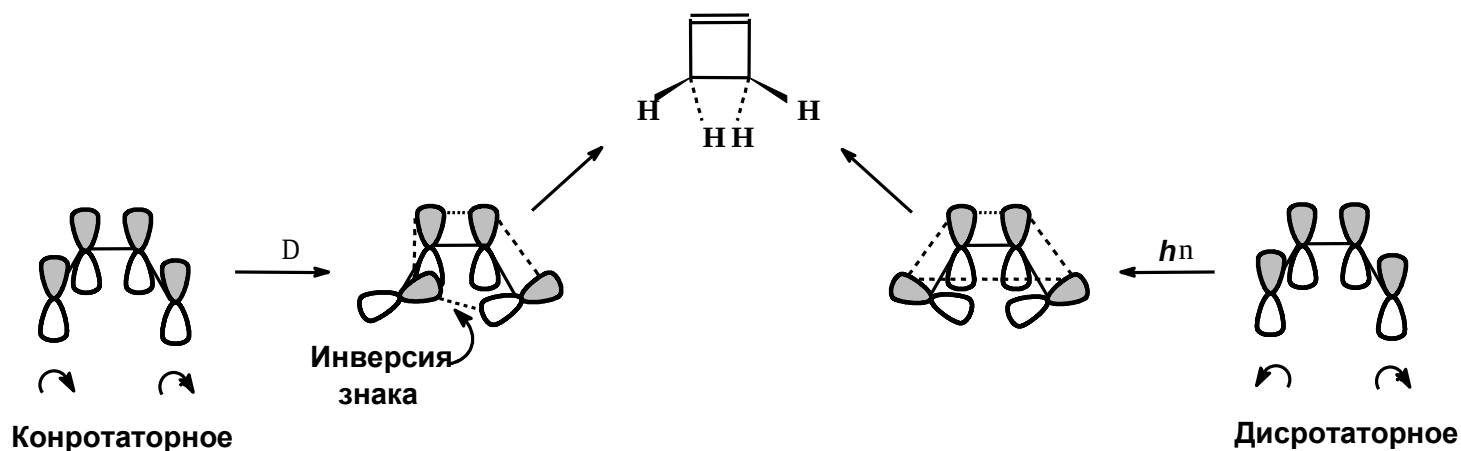
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ



Реакции циклоприсоединения

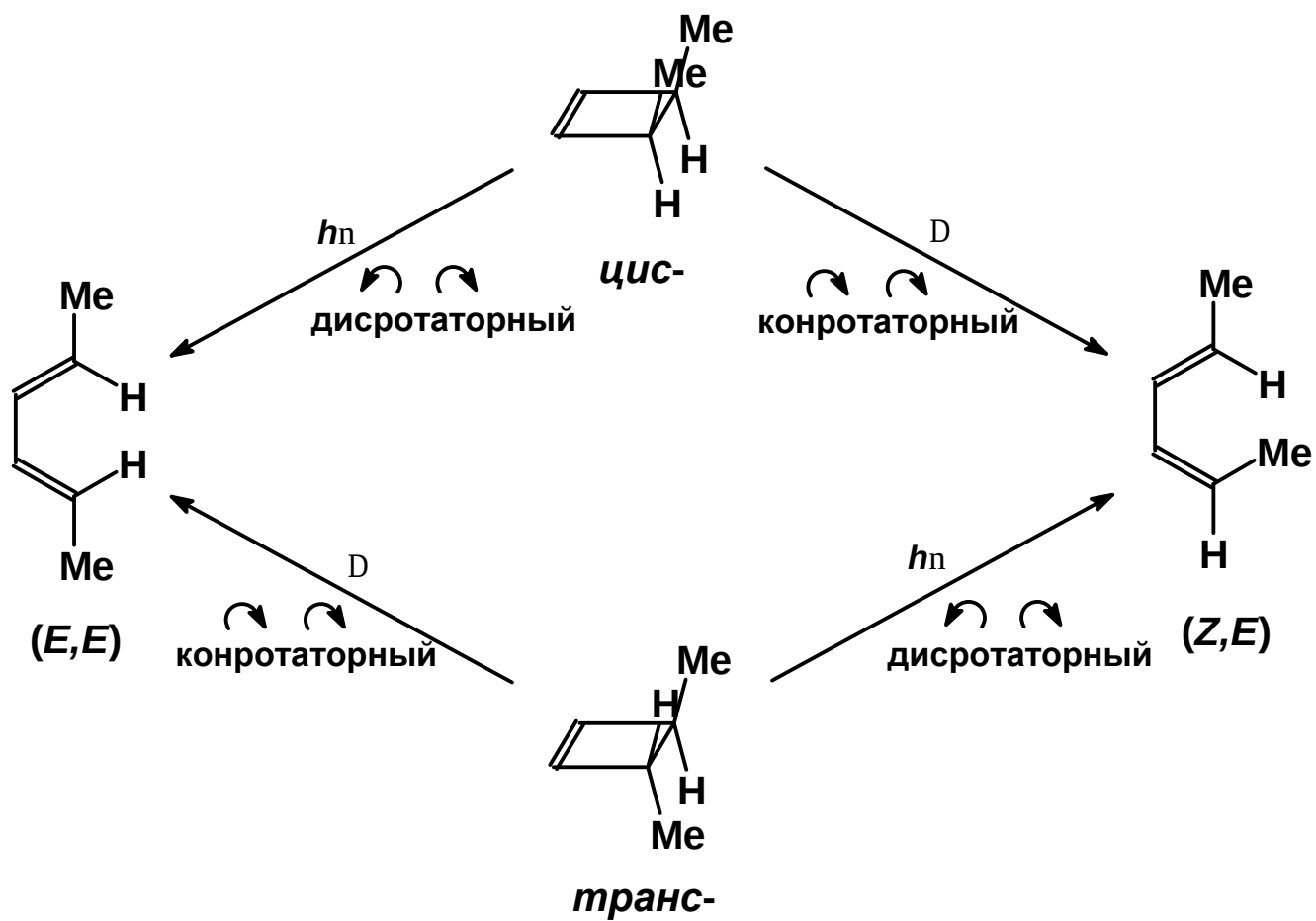


Сигматропные сдвиги

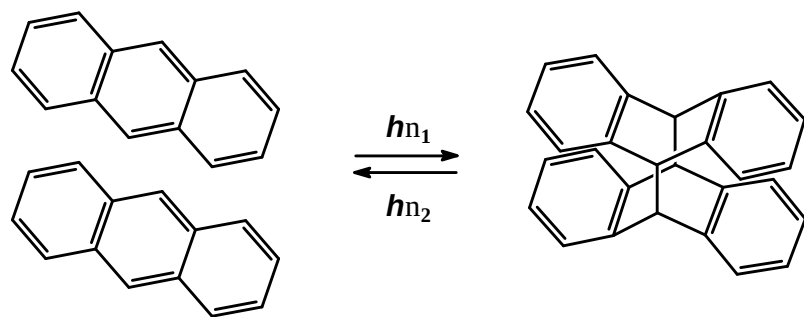


Электроциклические реакции

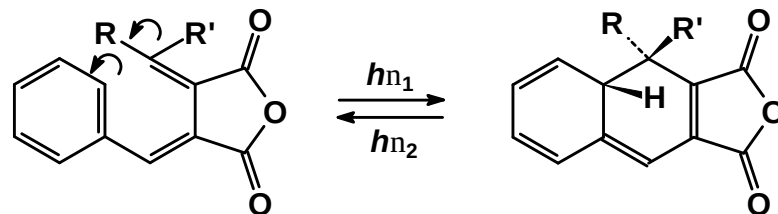
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ



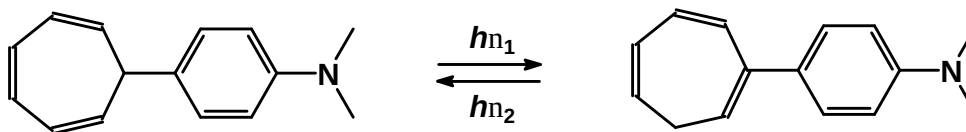
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ



Циклоприсоединение

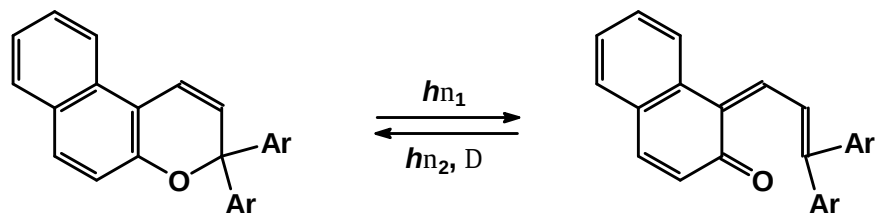


Электроциклическая реакция

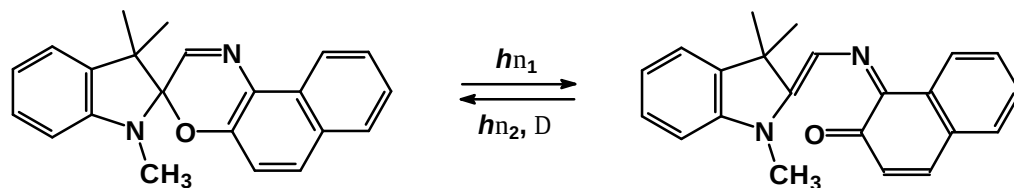
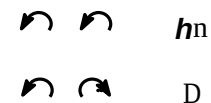
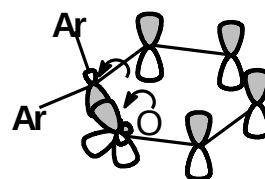


Сигматропный сдвиг

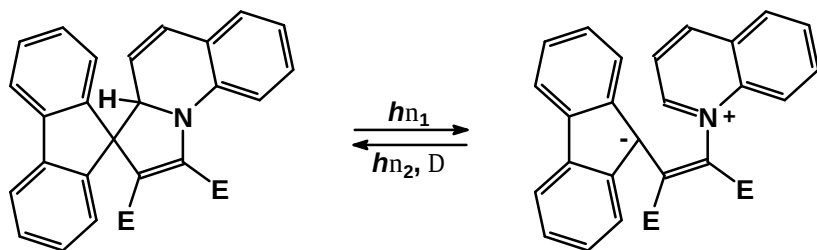
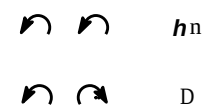
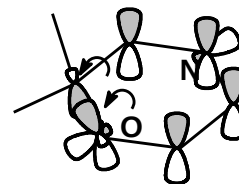
Участие гетероатомов в фотохимических перициклических реакциях



Хромены

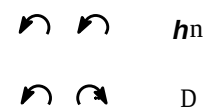
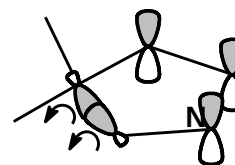


Спиронафтоксазины

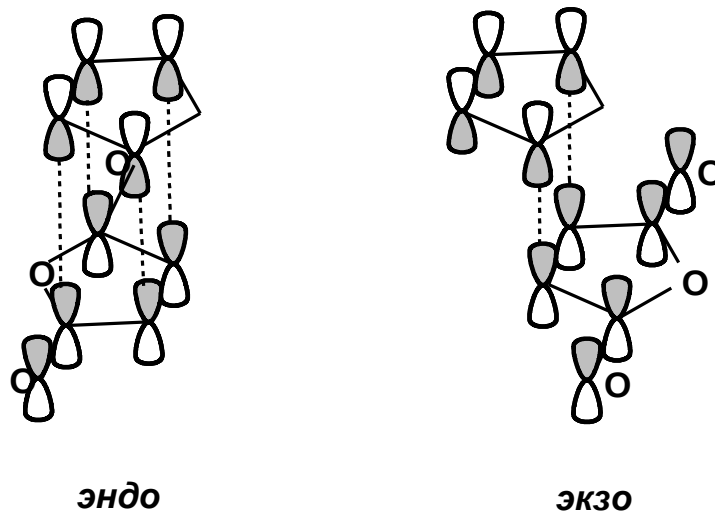
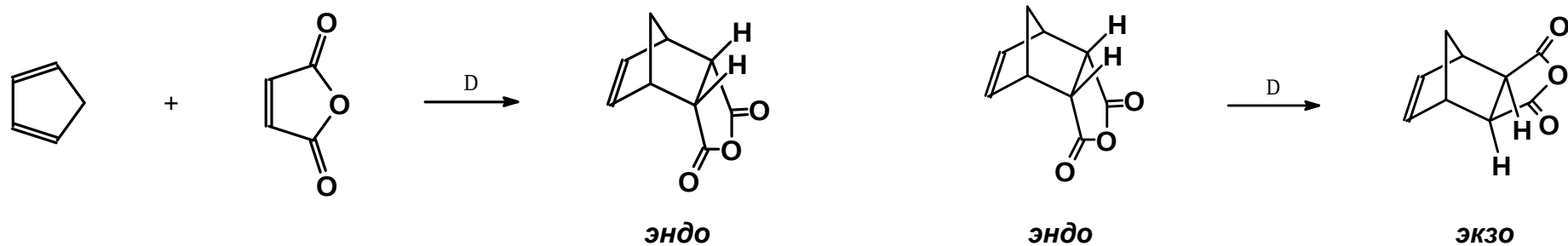


Дигидроиндолизины

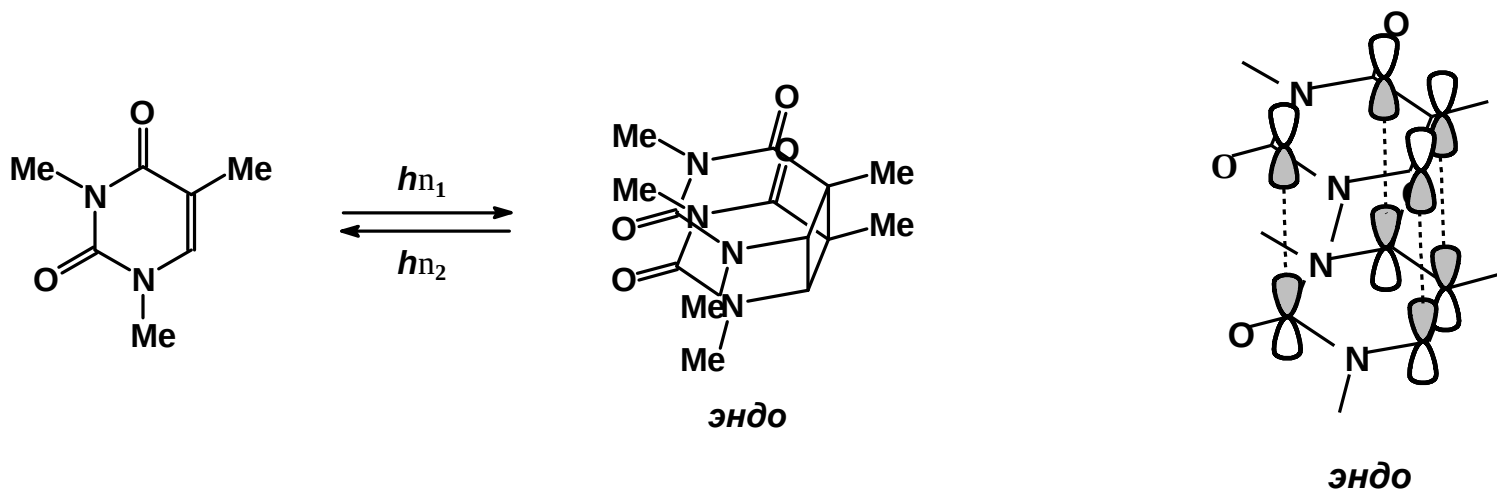
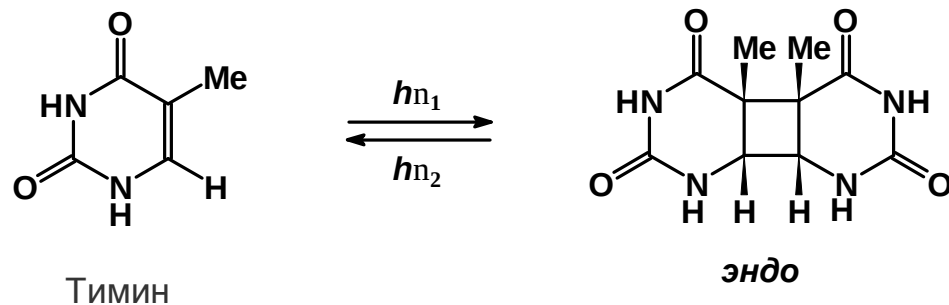
E = COOEt, CN



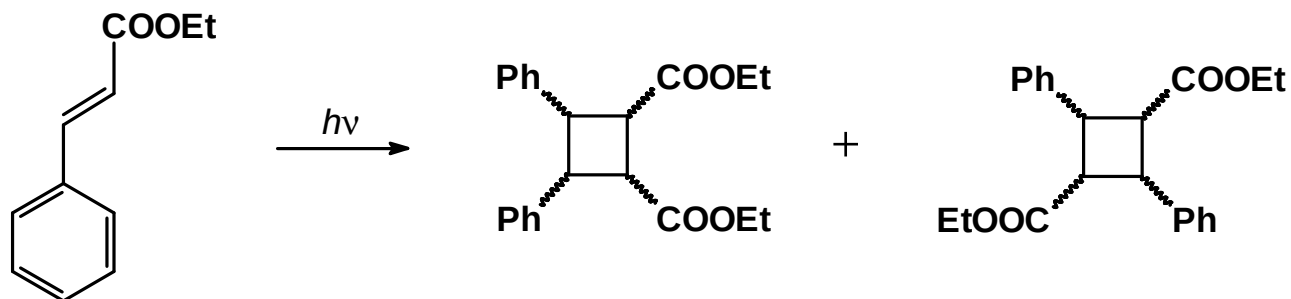
Сtereoхимия реакций циклоприсоединения



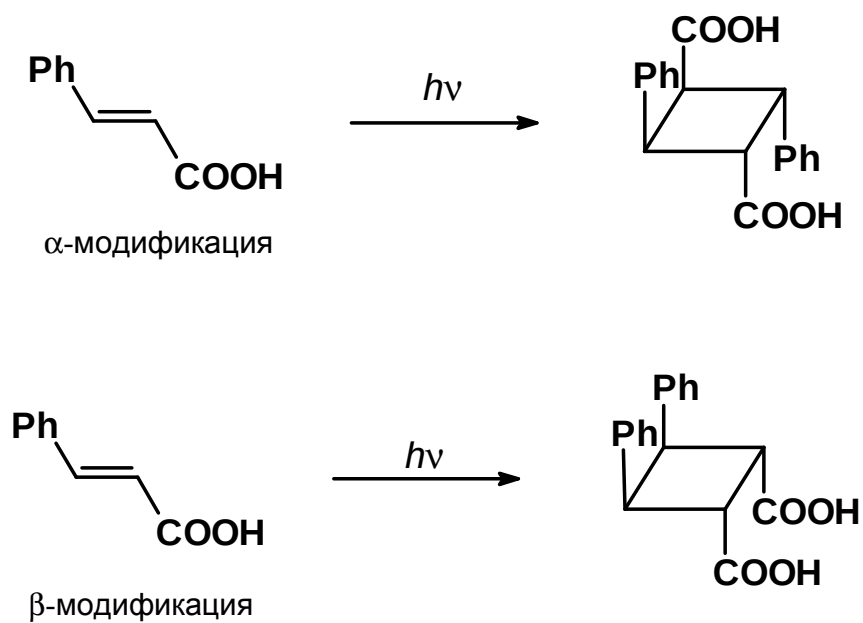
Сtereoхимия фотохимических реакций циклоприсоединения



Топохимический контроль



В жидкой фазе



В кристаллической фазе

ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ

Оптические отбеливатели



Флуоресцентные краски



Источник света 6500K (дневное освещение)

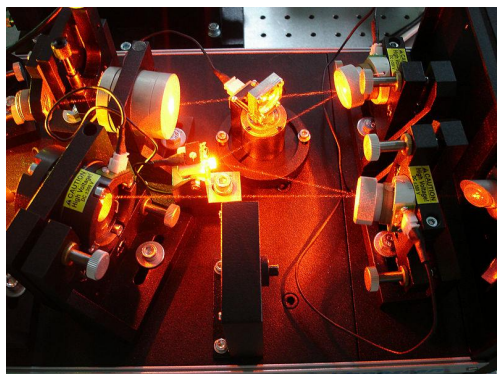


Освещение УФ-излучением



ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ

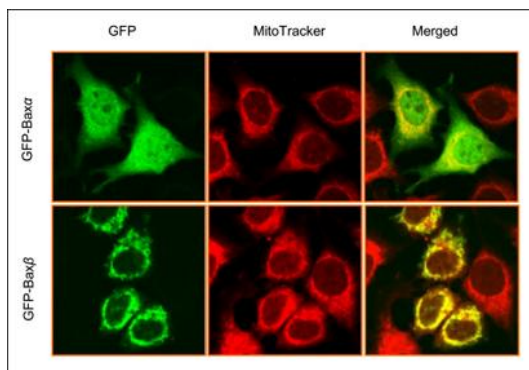
Лазерные красители



Сцинтилляторы



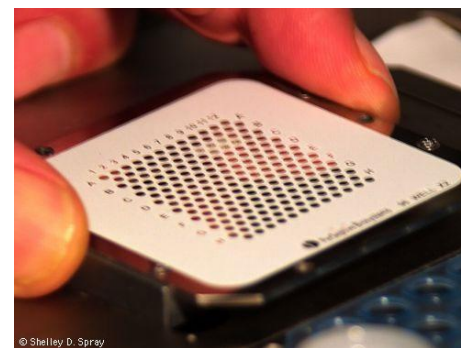
Флуоресцентные метки



Электролюминесцентные материалы

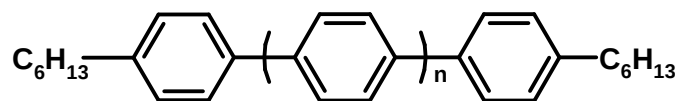


Чип с люминесцентными маркерами

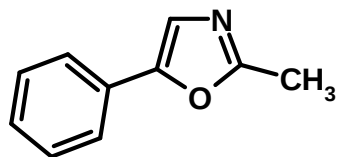


Структурные особенности и благоприятствующие факторы

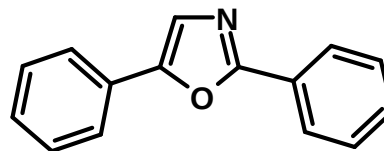
1. Развитая система сопряженных связей



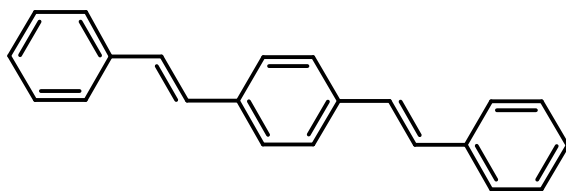
От терфенила ($n = 1$) к кватерфенилу ($n = 2$)
 $\Phi_{\text{фл}}$ с 0.6 до 0.87



Слабая флуоресценция

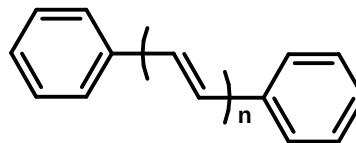


Сильная флуоресценция



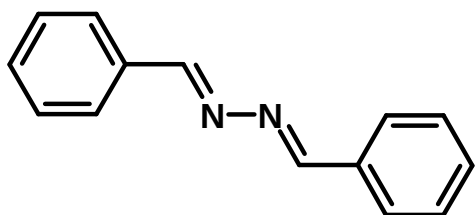
I

Дистирилбензол

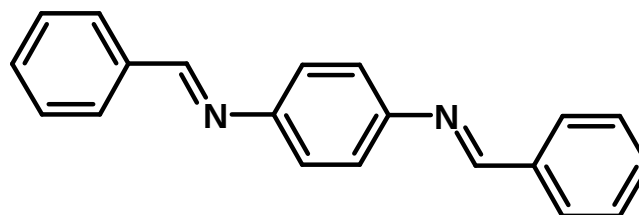


$\Phi_I > \Phi_{n=2} > \Phi_{n=3}$

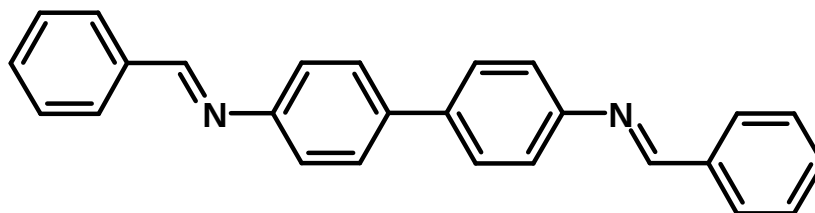
ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ



Отсутствует флуоресценция



Отсутствует флуоресценция

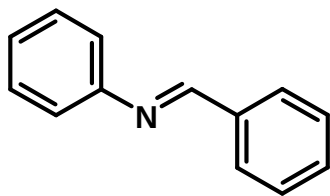


Отсутствует флуоресценция

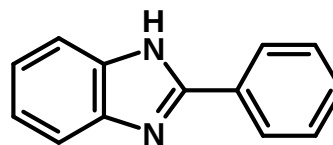
ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ

Структурные особенности и благоприятствующие факторы

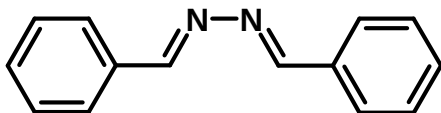
2. Жесткая структура



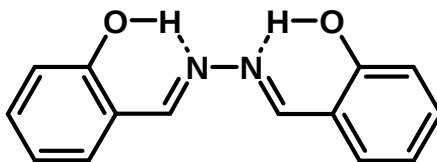
Нет флуоресценции



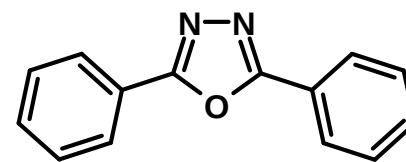
Есть флуоресценция



Нет флуоресценции



Есть флуоресценция

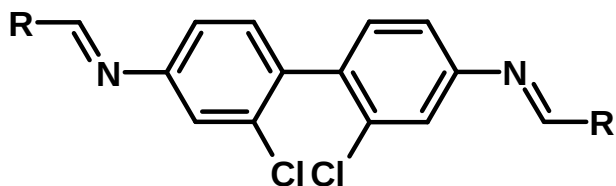


Есть флуоресценция

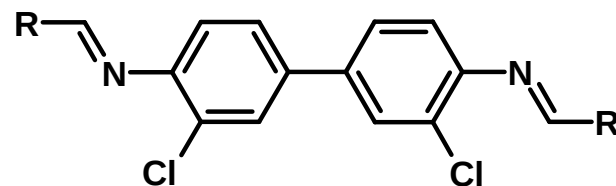
ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ

Структурные особенности и благоприятствующие факторы

3. Пространственное строение (конформация)



Слабая флуоресценция

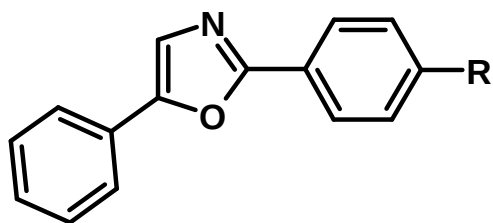


Сильная флуоресценция

ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ

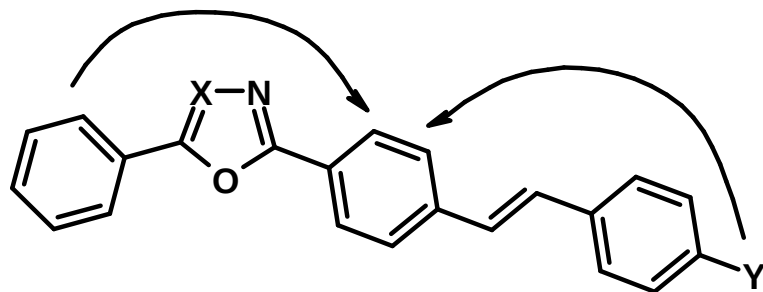
Структурные особенности и благоприятствующие факторы

4. Заместители

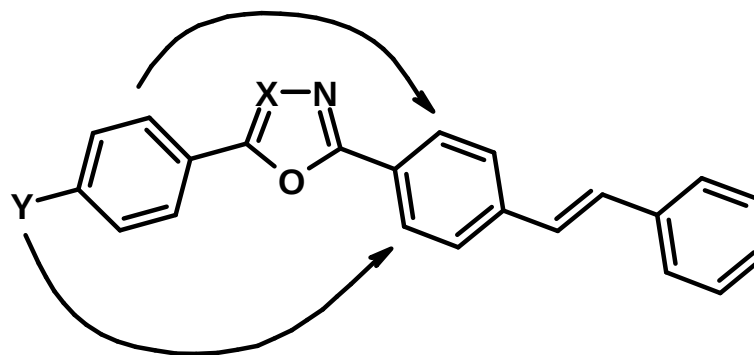


$R = \text{NMe}_2$, $\Delta\lambda = 35 \text{ нм}$, $\phi_{\text{фл}}$ с 0.5 до 0.6

$R = \text{SO}_2\text{CHF}_2$, $\Delta\lambda = 40 \text{ нм}$, $\phi_{\text{фл}}$ с 0.5 до 0.8



Слабая флуоресценция



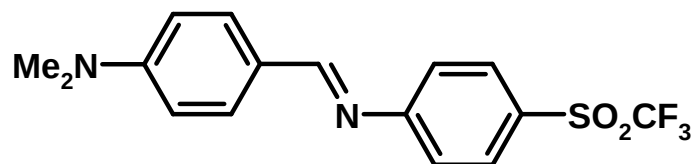
Сильная флуоресценция

$X = \text{CH}, \text{N}$; $Y = \text{NMe}_2, \text{OMe}$

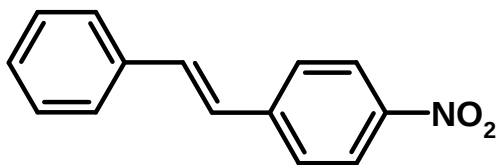
ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛЮМИНОФОРЫ

Структурные особенности и благоприятствующие факторы

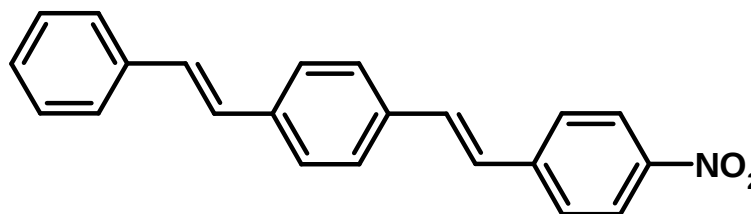
4. Заместители



Сильная флуоресценция



Нет флуоресценции



Есть флуоресценция

5. Влияние агрегатного состояния вещества, растворителя, концентрации раствора, вязкости, температуры

Основная литература:

1. Органические фотохромы., под ред. Ельцова А. В.
- Л.: Химия, 1982.
2. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М., Органические
люминофоры. - Москва: Химия, 1984.



Спасибо за внимание !