

Фотоактивные супрамолекулярные устройства и машины

С.П.Громов

Хотя на первый взгляд второе слово в заголовке и хочется прочесть как «супермолекулярные», термин «супрамолекулярные» занимает в химии законное место уже почти 40 лет. Его запустил в оборот лауреат Нобелевской премии Ж.-М.Лен, который определил супрамолекулярную химию как «химию за пределами молекулы», т.е. науку, занимающуюся более сложными, надмолекулярными, образованиями. Супрамолекулярные системы возникают в результате самопроизвольной сборки отдельных молекул в супермолекулы или супрамолекулярные ансамбли за счет образования межмолекулярных нековалентных связей [1] (рис.1 показывает место подобных объектов на «лестнице» структурного устройства вещества).

К основным типам межмолекулярных связей относят координационные связи; имеющие электростатическую природу ион-ионные, ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия; водородные связи; стэкинг-взаимодействия «плоских» структур, напоминающих стопки монет; гидрофобные взаимодействия [2, 3]. Вокруг нас они присутствуют повсюду.

Умножая разнообразие

В живой природе многообразие супрамолекулярных архитектур огромно, причем оно базируется на довольно ограниченных наборах компонентов. Такой молекулярный конструктор строит, например, из нуклеотидов нуклеиновые кислоты с различными степенями иерархии. Другим таким примером могут быть 20 аминокислот, составля-



Сергей Пантелеймонович Громов, член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук, в.р.и.о. директора Центра фотохимии РАН. Научные интересы — разработка методов синтеза и самосборки супрамолекулярных систем и наноразмерных архитектур с заданными свойствами на основе красителей, фотохромных соединений и органических люминофоров, создание фотоактивных супрамолекулярных устройств и машин.

ющие основу белков и позволяющие получать сложноорганизованные супрамолекулярные архитектуры с различными функциями. В руках же исследователей есть дополнительный фактор «видообразования» — использование большего количества наборов исходных строительных единиц.

Сейчас в супрамолекулярной химии формируется новое направление — инженерия супрамолекулярных устройств и машин различного назначе-



Рис.1. «Химические ступени» иерархии структурной организации вещества.

ния. Супрамолекулярными устройствами называют структурно-организованные и функционально интегрированные химические системы [1]. К супрамолекулярным машинам обычно относят такие устройства, в которых реализация функции происходит в результате механического перемещения компонентов относительно друг друга (что в природе тоже не редкость: так, моторами вращения работают ферменты). И первые, и вторые могут помочь при создании механизмов для генерации, преобразования и передачи энергии и движения на наноуровнях, при разработке инструмента для контроля, диагностики нанокolicеств материалов и веществ [4].

Управлять супрамолекулярными устройствами и машинами можно разными способами (например, с помощью термического, химического или электрохимического воздействия), но самый удобный агент — свет, который легко регулируется как по длине волны, так и по интенсивности.

В живой природе фотоактивные супрамолекулярные системы обеспечивают фотосинтез и фототропизм у растений, зрительное восприятие у животных, фототаксис у бактерий (рис.2): поглощая фотон, молекулы хлорофилла и ретиналя претерпевают перестройки, из-за чего меняется их реакционная способность [5]. Основные фотохимические процессы, которые при этом происходят, — это флуоресценция, а также перенос энергии, электрона и изменение структуры, вызванные светом.

В обычной жизни мы встречаемся с флуоресценцией на примере органических люминофоров

ров [6], которые используются прежде всего в качестве оптических отбеливателей и флуоресцентных красок, а с вызванными светом изменениями структуры — на примере органических фотохромов [7] в составах стекол очков и оптических дисков (рис.3). Можно ли расширить этот круг?



Рис.3. Области применения органических люминофоров и фотохромов.

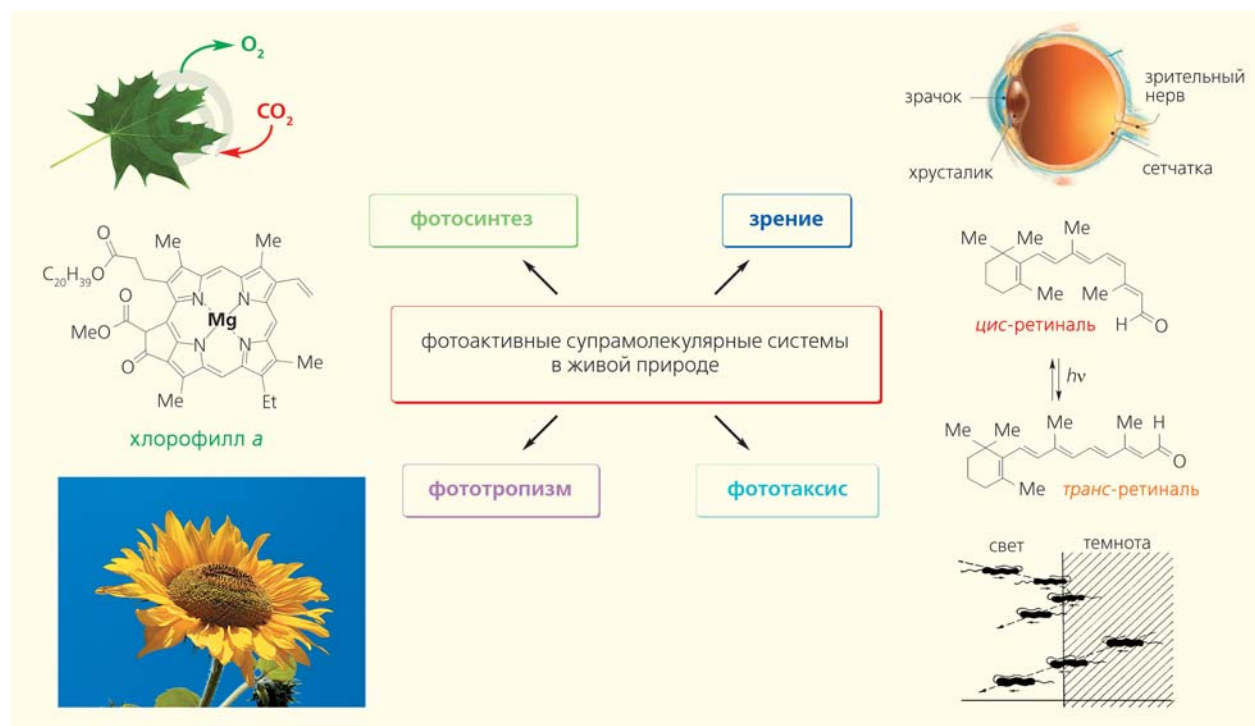
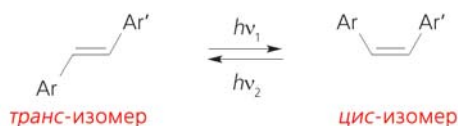


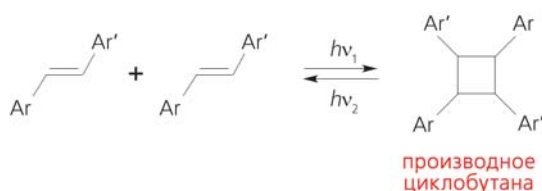
Рис.2. Фотоактивные супрамолекулярные системы в природе.

Как работают фотоантенны в молекулах

Создать искусственные фотоактивные супрамолекулярные системы различной степени сложности, которые, с одной стороны, обладали бы самыми ценными свойствами природных объектов, а с другой — предоставляли бы возможности для новых, быть может, неожиданных применений, пытаются уже давно. Среди веществ, чувствительных к воздействию света, в настоящее время наиболее изучены не обладающие флуоресценцией соединения, содержащие в качестве фотоантенны $N=N$ -связь (она способна только к одному типу превращений под действием света — к *транс-цис*-фотоизомеризации*. Для соединений, в которых роль фотоантенны выполняет связь $C=C$ (непредельные или ненасыщенные соединения), тоже известна *транс-цис*-изомеризация [8]. Под действием кванта $h\nu_1$ *транс*-изомер превращается в *цис*-изомер (Ar и Ar' — арильные остатки, т.е. остатки ароматических углеводородов), а под действием кванта $h\nu_2$ происходит обратный процесс. Наличие у двойной связи арильных остатков, находящихся с ней в эффективном сопряжении, приводит к появлению поглощения и возможности фотопереключения в видимой области спектра.



Однако для них обстоятельно исследованы и другие фотофизические (порождающие флуоресценцию) и фотохимические (фотопереключаемые) реакции. Это прежде всего обратимая реакция так называемого фотоциклоприсоединения, когда линейные молекулы под действием света замыкаются с образованием производных циклобутана, т.е. соединений, содержащих четырехчленный цикл:



Использование обеих представленных схем реакций дает значительно больше возможностей для построения искусственных фотоактивных супрамолекулярных систем.

В качестве фрагментов, чутко реагирующих на изменение структуры молекулы при фотопереключении, одними из самых перспективных счи-

* *Транс-цис*-изомерия — один из видов пространственной изомерии органических соединений, когда два заместителя могут располагаться по разные (*транс*-изомер) или по одну (*цис*-изомер) сторону относительно линии, которая проходит через два атома, связанных двойной связью.

таются так называемые краун-эфиры (от англ. crown — корона) [9]. Эти макроциклы помимо атомов углерода (из которых они и построены) содержат несколько атомов кислорода, способных отдавать свои неподеленные электронные пары на образование химических связей с ионами металлов. Ион металла (он обозначен темным кружком) связывается молекулярной «коронкой», образуя прочное производное — комплекс:



Способность краун-эфиров к образованию комплексов сильно зависит от строения и пространственной структуры, что делает их привлекательными для использования в искусственных фотоактивных супрамолекулярных системах.

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

Наша «линейка моделей»

В Центре фотохимии Российской академии наук были впервые синтезированы и изучены краун-содержащие непредельные соединения (КНС), имеющие в качестве фотоантенны связь $C=C$ и при ней арильный и гетарильный (гетероароматический) остатки [10]. Это позволяет осуществлять фотопереключение молекул светом видимого диапазона. Одновременно были разработаны методы синтеза ряда соединений, не описанных ранее, но очень перспективных для различных типов фотоактивных супрамолекулярных устройств: производных краун-эфиров, в том числе труднодоступных, например содержащих в макроцикле атомы N, O, S в различных сочетаниях. Можно было предположить, что в результате самосборки молекул КНС и катионов металлов получатся сложные надмолекулярные структуры — так называемые супрамолекулярные комплексы, тоже обладающие способностью к фотопереключению.

Итак, фотопереключаемые супрамолекулярные устройства на основе непредельных соединений и краун-соединений схематично могут быть представлены следующим образом (рис.4): это гибридные молекулы, которые должны содержать в качестве фотоантенны непредельный фрагмент, поглощающий квант света, и краун-эфирный фрагмент, способный связывать катион металла [11].

Самым простым вариантом фотоуправляемых супрамолекулярных машин, в которых компоненты способны механически перемещаться относи-



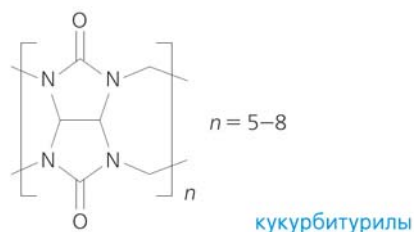
Рис.4. Схематическое представление фотопереключаемых супрамолекулярных устройств на основе краунсодержащих неопределенных соединений (КНС).



Рис.5. Схематическое представление фотоуправляемых супрамолекулярных машин на основе неопределенных соединений и кукурбитурилов.

тельно друг друга (рис.5), могут быть так называемые псевдоротацановые*, напоминающие челнок, комплексы макроциклических кукурбитурилов (ротаторы) и неопределенных соединений (оси). Для этого они не должны быть соединены прочными химическими связями.

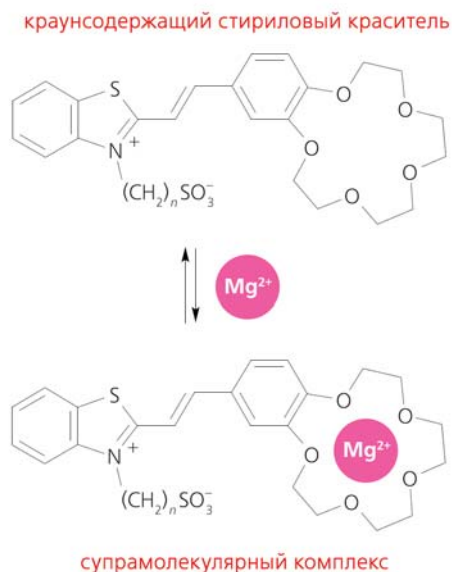
Кукурбитурилы, которые используются в качестве ротора в псевдоротацановых комплексах, представляют собой необычные макроциклические соединения типа $(C_6H_6N_4O_2)_n$, их строение напоминает тыкву (латинское название *cucurbita*) или бочку [12]. Размеры их внутренней полости позволяют включать «гостей» — органические молекулы — с формированием комплексов. В областях дна и крышки такой бочки располагаются атомы кислорода карбонильных групп, сильно поляризованных:



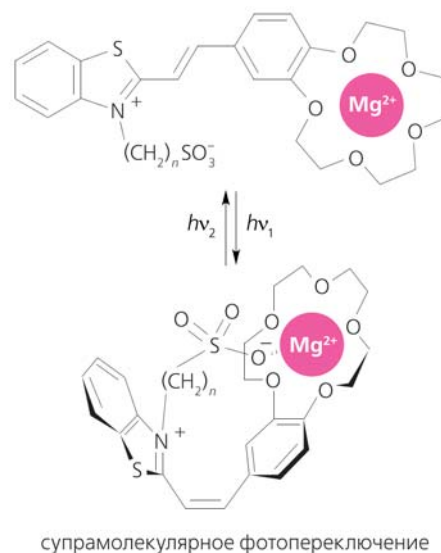
Это облегчает образование комплексов включения, особенно с положительно заряженными молекулами «гостей», к которым относится большинство фотоактивных неопределенных соединений.

* Ротацаны — класс соединений, состоящих из молекулы гантелевидной формы и «надетой» на нее циклической молекулы.

Мы обнаружили, что среди КНС наиболее перспективны для создания фотопереключаемых супрамолекулярных устройств краунсодержащие стироловые красители со способной к координации («липкой») концевой анионной группой SO_3^- . Благодаря последней за счет самосборки удалось получить из них и катионов металлов супрамолекулярные комплексы:



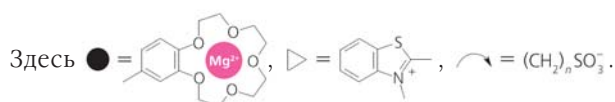
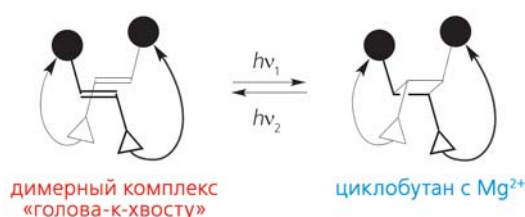
Под действием света одной длины волны такие комплексы как бы «надевают», а под действием света другой длины волны «снимают» свою анионную «шапочку», группу SO_3^- , т.е. способны к супрамолекулярному фотопереключению [13].



В исследованиях выяснилось также, что *цис*-изомер краунсодержащего стиролового красителя в 500 раз легче образует комплексы, чем *транс*-изомер. Более того, с помощью света можно менять сродство этого КНС к катиону металла, т.е. управлять процессом образования комплекса.

Супрамолекулярные комплексы на основе КНС открывают возможности для создания и более сложных фотопереключаемых и флуоресцентных супрамолекулярных устройств.

Судя по данным фотохимических исследований, в присутствии катионов металлов молекулы краунсодержащих стироловых красителей способны к самосборке в фотоактивные сэндвичевые структуры, в пары по типу «голова-к-хвосту», таким образом, что C=C-связи располагаются друг над другом. Если облучать растворы этих супрамолекулярных димерных комплексов светом одной длины волны, то с высокой эффективностью происходит фотоциклоприсоединение с образованием производных циклобутана [14]:



Интересно, что если удалить катион, то светом другой длины волны можно вызвать образование из циклобутана исходного КНС, а затем вновь повторить процесс образования комплекса. Кроме того, полученное производное циклобутана, как выяснилось, образует комплекс с катионом металла намного легче, чем исходный краситель. Таким образом, и в этом случае мы можем управлять процессом образования комплекса с помощью света, т.е. димерный комплекс также представляет собой фотопереключаемое супрамолекулярное устройство [11].

Следует заметить, что в результате реакции фотоциклоприсоединения образуется единственный из 11 теоретически возможных изомеров циклобутана, иначе говоря, данная реакция протекает стереоспецифически [15]. Это дает возможность целенаправленно создавать фотопереключаемые супрамолекулярные устройства строго определенного строения.

Полученные в настоящее время данные позволяют утверждать, что катионы металлов в димерных комплексах КНС не влияют непосредственно на протекание реакции. По-видимому, катионы металлов выполняют роль «молекулярного клея», сближая молекулы на расстоянии, на которых реакция уже возможна, т.е. наиболее благоприятным для реакции образом. Аналогичным способом, только в живой природе, пространственная структура белковой части ферментов способствует осуществлению ими катализа.

В отличие от комплексов с анионной «шапочкой», образовавшиеся краунсодержащие циклобутаны без ионов металла представляют собой новый тип фотопереключаемых молекул-«хозяев», обладающих двумя местами связывания катионов металлов. При этом оба краун-эфирных фрагмента расположены таким образом, что можно представить себе их одновременное участие в образовании комплексов (со структурой типа «сэндвича») с катионами металлов большого ионного радиуса (например, бария и цезия) или с небольшими органическими катионами.

Итак, для создания фотопереключаемых супрамолекулярных устройств с заданными характеристиками из двух молекул КНС и двух катионов металлов можно собирать в растворе супрамолекулярные димерные комплексы; с помощью света определенной длины волны превращать их в краунсодержащие циклобутаны с уже иными способностями к образованию комплексов с теми же или другими металлами; вновь их разбирать (при необходимости) на исходные соединения с помощью света другой длины волны.

Учимся двигаться, и не только

Важным направлением исследований Центра фотохимии стала самосборка фотоуправляемых супрамолекулярных машин на основе фотоактивных непердельных соединений и кукурбитурилов [14, 15]. Оказалось, что кукурбитурилы образуют с положительно заряженными непердельными соединениями достаточно устойчивые комплексы включения типа «гость—хозяин».

Представляло интерес исследовать возможность фотоуправления в супрамолекулярных машинах механическими перемещениями. Простейший вариант подобной фотоуправляемой машины нам удалось создать на основе псевдоротаканового комплекса включения *транс*-изомера непердельного соединения и кукурбитурила. В этом случае облучение светом приводит к обратимому образованию комплекса *цис*-изомера непердельного соединения с кукурбитурилом (рис.6) [16].

Пространственное строение такой супрамолекулярной машины после облучения светом (определенное с помощью данных рентгеноструктурного анализа, см. правую часть рис.6) показывает, что сложное механическое перемещение молекулы-гостя в полости макроцикла-хозяина, напоминающее свертывание в клубок, легко может быть осуществимо.

Оказалось, что в полости кукурбитурила способны разместиться две молекулы стиролового красителя. На рис.7 представлена структура такого супрамолекулярного псевдоротаканового комплекса включения. Благоприятное расположение непердельных фрагментов двух молекул красителя в комплексе позволяет при облучении осу-

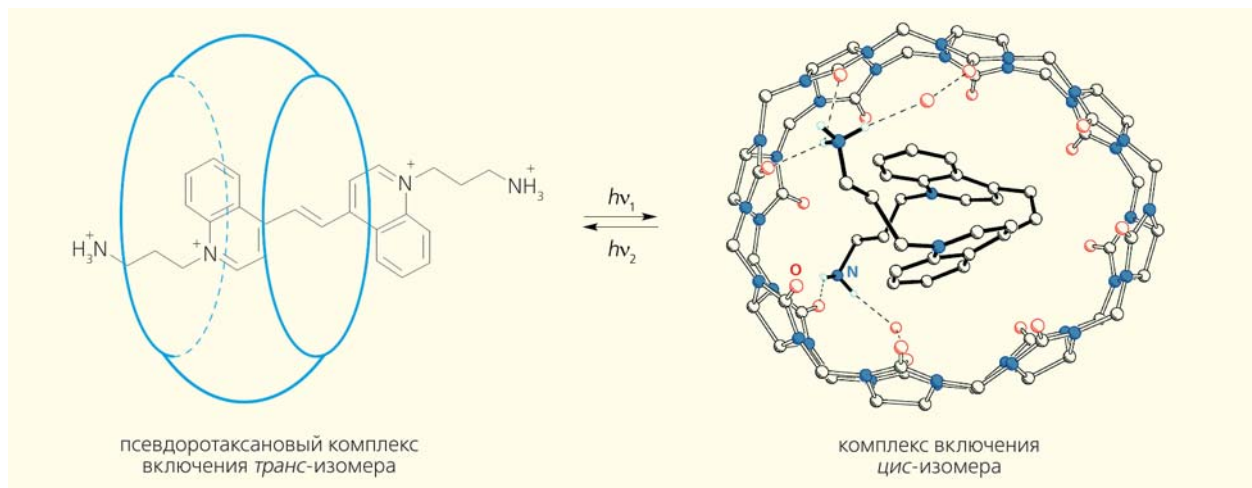


Рис.6. Фотоуправляемая супрамолекулярная машина на основе псевдорота́ксанового комплекса включения *транс*- и *цис*-изомеров непредельного соединения с кукурбитурилом.

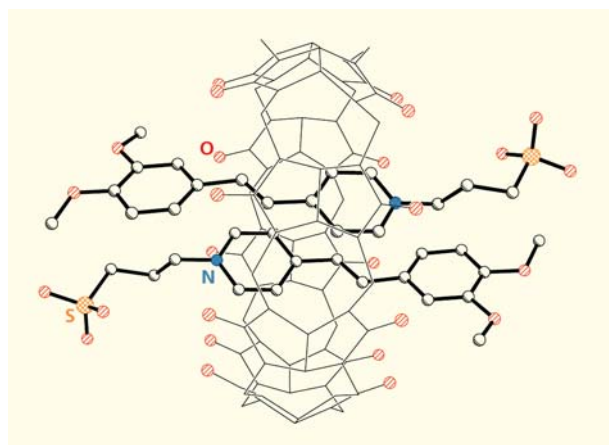
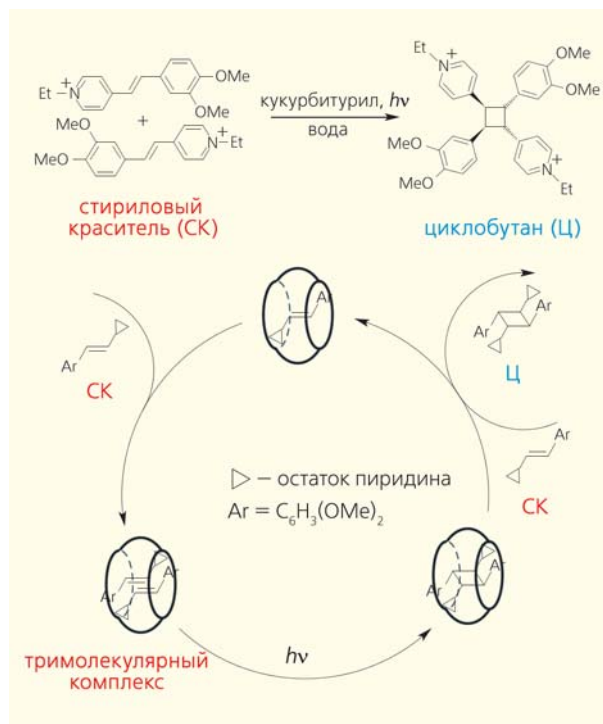


Рис.7. Расположение двух молекул стирилового красителя в полости кукурбитурила в псевдорота́ксановом комплексе включения.

Рис.8. Фотоуправляемый супрамолекулярный ассемблер на основе кукурбитурила для сборки производных циклобутана из двух молекул стироловых красителей (Me — метильная, Et — этильная группы).



существовать между ними реакцию фотоциклоприсоединения. Исследования показали, что образовавшийся циклобутан связан с кукурбитурилом менее прочно, чем исходные компоненты, т.е. мы получаем возможность управлять не только механическими перемещениями фотоактивных молекул внутри макроцикла, но и прочностью связывания компонентов.

Благодаря этому на основе кукурбитурила удалось создать фотоуправляемый супрамолекулярный ассемблер [17]. Ассемблерами называют супрамолекулярные машины, способные направлять химические реакции за счет позиционирования

молекул (т.е. «движущаяся часть механизма» здесь — молекулы-гости). В живой природе примером ассемблера, предназначенного для синтеза клеточных белков из аминокислот, служит рибосома. В нашем случае присутствие всего пяти мольных процентов кукурбитурила позволяет осуществить при облучении светом полное стереоспецифическое превращение исходных стироловых красителей в производные циклобутана (функционирование фотоуправляемого супрамолекулярного ассемблера представлено на рис.8).

Таким образом, с помощью кукурбитурила мы можем собирать тримолекулярные псевдорота́к-

сановые комплексы, осуществлять в этих комплексах при облучении реакцию фотоциклоприсоединения и повторять этот цикл превращений необходимое число раз.

По-видимому, из таких или аналогичных фотопереключаемых супрамолекулярных устройств и фотоуправляемых супрамолекулярных машин могут быть построены фотоактивные супрамолекулярные системы еще более высокой степени сложности. Они пригодились бы, например, для создания компьютера, в котором роль диодов и транзисторов выполняют органические молекулы и супрамолекулярные системы на их основе. Если сделать такой компьютер с использованием фотоактивных молекул, управлять им можно было бы с помощью света.

Конечно, путь до супрамолекулярного компьютера еще далек. Однако уже сейчас проведенные исследования имеют большой прикладной потенциал, поскольку они дают новый подход к построению сложных иерархических «умных» материалов (от англ. smart materials). Это было наглядно продемонстрировано при создании супрамолекулярных фотопереключателей, фотопереключаемых супрамолекулярных уст-

ройств, фотоуправляемых супрамолекулярных машин, оптических хемосенсорных материалов, например, для диагностики ионов в загрязненной ими окружающей среде и в биологических жидкостях, особенно с использованием полимерных пленок и монослоев из КНС (пленок Ленгюра—Блоджетт), новых монокристалльных сред из КНС для оптической записи информации, переносчиков катионов металлов в фотоуправляемом транспорте ионов через искусственные мембраны.

Упомянутые результаты получены главным образом в Центре фотохимии РАН, но в этих исследованиях участвовал также целый ряд ведущих институтов Российской академии наук и университетов Швеции, США, Италии, Германии и Великобритании.

Мы надеемся, что химия и физика фотоактивных супрамолекулярных устройств и машин будет развиваться далее и эти системы найдут еще более широкое применение. Тех же читателей, кто хотел бы больше узнать об этих интересных исследованиях, адресуем на наш [www-сервер*](http://www.suprachem.photonics.ru). ■

* <http://suprachem.photonics.ru>

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00076).

Литература

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия — масштабы и перспективы. М., 1989.
2. Стив Дж.В., Эвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Т.1, 2. М., 2007.
3. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. М., 2007.
4. Нанотехнологии. Азбука для всех. / Под ред. Ю.Д.Третьякова, М., 2008.
5. Уэйн Р. Основы и применения фотохимии. М., 1991.
6. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М., 1984.
7. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. М., 1977.
8. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г.О.Беккера. Л., 1976.
9. Химия комплексов «гость-хозяин» / Под ред. Ф.Фегтле и Э.Вебера. М., 1988.
10. Громов С.П., Алфимов М.В. Супрамолекулярная органическая фотохимия краунсодержащих стироловых красителей // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. №4. С.641—665.
11. Громов С.П. Молекулярный конструктор светочувствительных и светоизлучающих наноразмерных систем на основе непердельных и макроциклических соединений // Изв. АН. Сер. хим. 2008. №7. С.1299—1323.
12. Герасько О.А., Самсоненко Д.Г., Федин В.П. Супрамолекулярная химия кукурбитурилов // Усп. хим. 2002. Т.71. №9. С.841—860.
13. Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. Принципы дизайна оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров // Усп. хим. 2008. Т.77. С.39—59.
14. Громов С.П. Самосборка и [2+2]-фотоциклоприсоединение с образованием циклобутанов ненасыщенных и макроциклических соединений // Обзорный журнал по химии. 2011. Т.1. №1. С.3—28.
15. Ушаков Е.Н., Громов С.П. Супрамолекулярные методы управления межмолекулярными реакциями [2+2]-фотоциклоприсоединения непердельных соединений в растворах // Усп. хим. 2015. Т.84. №8. С.787—802.
16. Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A et al. Photoinduced and dark complexation of unsaturated viologen analogues containing two ammonium tails with cucurbit[8]uril // New J. Chem. 2006. V.30. №3. P.458—466.
17. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Kondratuk D.V., Sazonov S.K., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K. Photocontrolled molecular assembler based on cucurbit[8]uril: [2+2]-autophotocycloaddition of styryl dyes in solid state and in water // Eur. J. Org. Chem. 2010. №13. P.2587—2599.