

Теоретическая и Экспериментальная Химия

Научно-теоретический журнал ♦ Основан в апреле 1965 г. ♦ Выходит 1 раз в 2 месяца

ТОМ 45, № 1, 2009

УДК 541.127.4:541.49

Молекулярное конструирование светочувствительных наноразмерных систем

С. П. Громов¹, Е. Н. Ушаков², А. И. Ведерников¹, Л. Г. Кузьмина³, М. В. Алфимов¹

¹ Центр фотохимии РАН
ул. Новаторов, 7А, Москва 119421, Российская Федерация. E-mail: gromov@photonics.ru

² Институт проблем химической физики РАН
просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка 142432, Московская обл., Российская Федерация

³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
просп. Ленинский, 31, Москва 119991, Российская Федерация

Разработан универсальный подход к молекулярному конструированию светочувствительных наноразмерных систем с заданными свойствами на основе непредельных и макроциклических соединений. В рамках одного класса соединений с использованием ограниченного количества компонентов удастся построить разнообразные наноразмерные системы. Обсуждается использование фотоструктурных превращений для управления реакциями комплексообразования и механического перемещения в молекулярных устройствах и машинах.

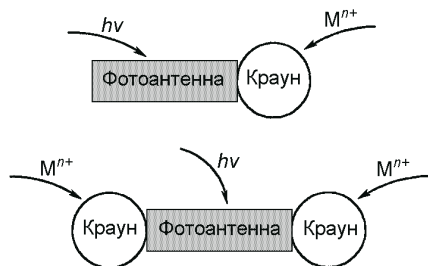
Ключевые слова: *транс-цис-фотоизомеризация, [2+2]-фотоциклоприсоединение, перенос заряда, фотоиндуцированный перенос электрона, непредельные соединения, краун-соединения, кукурбитурилы, молекулярные устройства, молекулярные машины, молекулярный конструктор.*

Молекулярная сборка считается одним из ключевых направлений исследований в нанотехнологии. Важной задачей в нанотехнологии являются прогнозирование свойств соединений в наноразмерных системах и разработка направленных способов их сборки. В настоящее время формируется новое научнотехническое направление — молекулярная инженерия, призванная создавать молекулярные устройства и машины различного назначения.

Наиболее удобным способом управления молекулярными устройствами и машинами является свет,

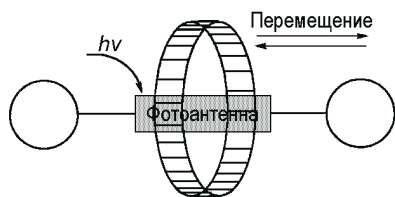
который можно легко регулировать как по длине волны, так и по количеству. В качестве фотоантенн непредельные соединения имеют ряд преимуществ, главное из которых — это способность вступать не только в реакцию фотоизомеризации, но и в такую реакцию, как, например, реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) с образованием производных циклобутана. В качестве функционального блока в светочувствительных системах перспективны макроциклические соединения (краун-соединения и кавитанды).

Таким образом, фотопереклюаемые молекулярные устройства на основе соединений, способных к фотоструктурным (фотохромным) превращениям, и краун-соединений схематично могут быть представлены следующим образом: это гибридные молекулы, которые должны содержать в качестве фотоантенны фрагмент непредельного соединения, поглощающий квант света, и один или два краун-эфирных фрагмента, способных связывать ионы металла.



Фотопереклюаемые молекулярные устройства

Прототипами фотоуправляемых молекулярных машин, в которых компоненты способны к механическому перемещению относительно друг друга, могут стать псевдоротацановые комплексы непредельных соединений и кукурбитурилов.



Фотоуправляемая молекулярная машина

Этим условиям удовлетворяют новые типы светочувствительных наноразмерных систем на основе неописанных ранее содержащих и не содержащих краун-эфирный фрагмент стироловых, бистироловых и бутадиенильных красителей, гетарилфенилэтинов, дигетарилэтинов, стильбенов, содержащих фотопереклюаемую двойную углерод-углеродную связь, и их комплексов с кукурбитурилами.

Строение непредельных красителей

Обнаружено, что непредельные соединения изучаемого типа обладают двумя характерными особенностями. Их хромофорная система является плоской из-за высокой степени сопряжения между различными ненасыщенными фрагментами. Пространственное строение краун-эфирного фрагмента представляет собой искаженную корону.

Реакция комплексообразования

При добавлении солей металлов к растворам краунсодержащих непредельных красителей в спектрах поглощения наблюдаются значительные гипсохромные (коротковолновые) сдвиги длинноволнового максимума поглощения. Эти гипсохромные сдвиги зависят от природы добавленного иона металла. Количественной мерой эффективности связывания, как известно, является константа устойчивости. Оказалось, что изменения константы устойчивости комплексов различных ионов металлов симпатны изменениям величин гипсохромных сдвигов.

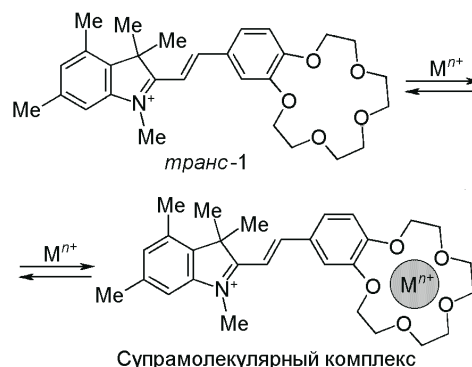
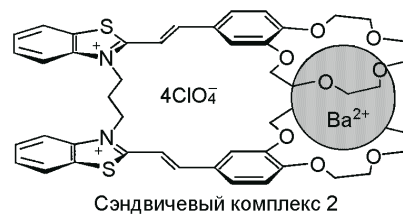


Схема 1. Комплексообразование красителя 1.

Флуоресценция, образование эксимера

Краунсодержащие стироловые красители и их комплексы слабо флуоресцируют в растворе. Интенсивность флуоресценции значительно возрастает в полимерной матрице и при понижении температуры. В случае сэндвичевого комплекса с ионом Ba^{2+} (2) наблюдается интенсивная двухкомпонентная флуоресценция. Ее долгоживущая компонента относится к эксимеру, образуемому при взаимодействии двух хромофорных фрагментов комплекса — возбужденного и находящегося в основном состоянии.



Сэндвичевый комплекс 2

Реакция рекоординации

В ряду бутадиенильных красителей (3) мы обнаружили пример быстродействующего фотопереклюаемого молекулярного устройства. При облучении светом связь кальций — азот разрывается в результате реакции фотодиссоциации и вновь образуется при переходе из возбужденного в основное состояние.

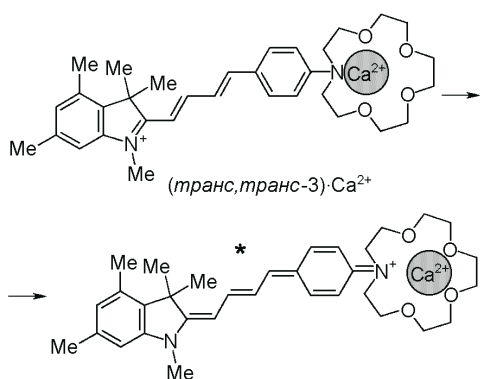


Схема 2. Реакция рекоординации.

Реакция транс-цис-фотоизомеризации

Анион-«накрытые» комплексы. В случае стирилового красителя (4), у атома азота которого находится заместитель с терминальной сульфатной группой, обладающей лигандными свойствами, в *цис*-форме образуется прочная координационная связь с ионом металла. Поскольку *цис*-форма 4 способна связывать ион металла в 500 раз более прочно, чем *транс*-форма, мы с помощью света можем управлять реакцией комплексообразования, которая сама по себе не является фоточувствительной.

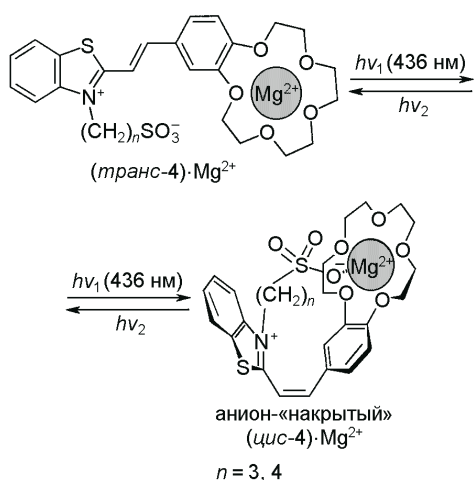


Схема 3. Образование анион-«накрытого» комплекса.

Таким образом, нами впервые были получены на основе краунсодержащих стироловых красителей фотоперключаемые молекулярные устройства.

Катион-«накрытые» комплексы. Введение аммонийалкильного заместителя у атома азота стирилового красителя дало возможность получить катион-«накрытые» комплексы в результате внутримолекулярного комплексообразования с участием водородных связей.

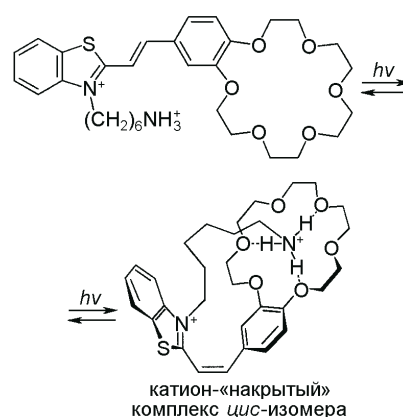


Схема 4. Образование катион-«накрытого» комплекса.

Псевдоротацановые комплексы. Найдено, что прототипами молекулярных машин являются псевдоротацановые комплексы кукурбитурилов и непередельных аналогов виологена. Нам удалось осуществить на примере псевдоротацанового комплекса кукурбитурилла и производного дихинолилэтилена 5 фотоуправление механическими перемещениями внутри полости кавитанда.

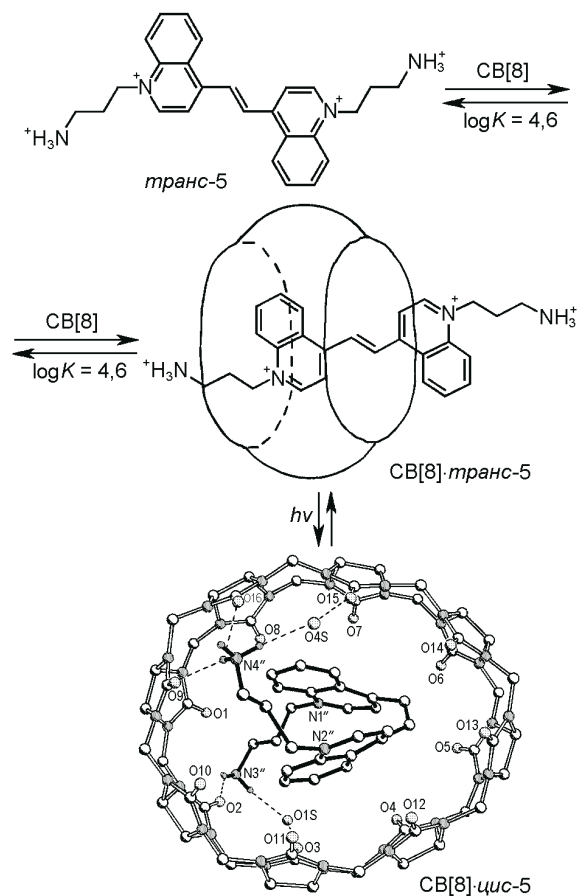


Схема 5. Образование псевдоротацановых комплексов.

Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения

Димерные и псевдодимерные комплексы. Установлено, что в растворе комплексы *транс*-изомеров красителей существуют в виде димерных комплексов. Их облучение приводит к протеканию реакции ФЦП и образованию производного циклобутана. Реакция протекает обратимо и стереоспецифически.



Схема 6. ФЦП в димерных комплексах: \circ — фрагмент бензокраун-соединения; \bullet — фрагмент бензокраун-соединения с M^{2+} (Mg, Ca, Hg, Pb); \triangleright — остаток бензотиазолия; \rightarrow — $(CH_2)_nSO_3^-$; $n = 3, 4$.

Константа комплексообразования циклобутана с ионом металла намного превосходит константу комплексообразования *транс*-изомера красителя. Значит, димерный комплекс также представляет собой фотоперключаемое молекулярное устройство.

Введение аммонийалкильного заместителя у атома азота стирилового красителя дало возможность получить димерные комплексы в отсутствие ионов металлов в результате самосборки молекул красителя с участием водородных связей. В случае таких красителей нам также удалось осуществить в растворе стереоспецифическую реакцию ФЦП.

Мы предположили, что для построения наноразмерных систем, подходящих для осуществления в них реакции ФЦП, достаточно, чтобы аммонийалкильный заместитель имел только один компонент комплекса.

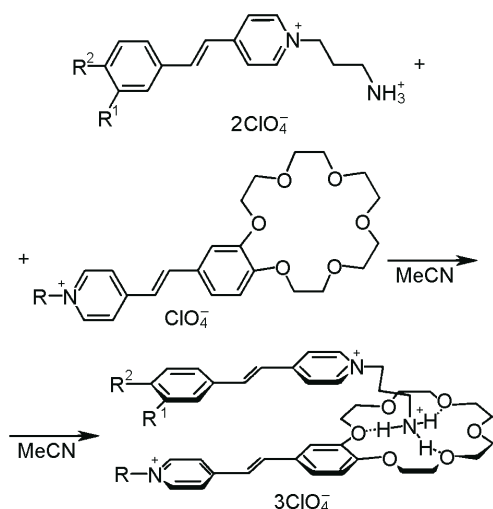


Схема 7. Образование псевдодимерных комплексов.

Облучение псевдодимерных комплексов приводит к образованию циклобутанов, причем наблюдается во всех случаях образование одного из многих возможных изомеров циклобутана, что указывает на решающую роль супрамолекулярной предорганизации для стереоспецифического протекания ФЦП.

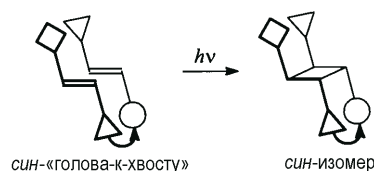


Схема 8. Стереоспецифическая реакция ФЦП: \diamond — арильная группа.

Облучение светом димерных комплексов краунсодержащих бутадиенильных красителей также приводит к стереоспецифической реакции ФЦП. Она идет с участием только одной двойной связи бутадиенильного красителя и с квантовыми выходами, существенно более высокими, чем в случае стироловых красителей.

Сэндвичевые, биссэндвичевые и псевдосэндвичевые комплексы. Облучение сэндвичевого комплекса (2) с ионом бария приводит к протеканию реакции ФЦП и образованию двух изомерных циклобутанов, а также к увеличению прочности связывания иона металла.

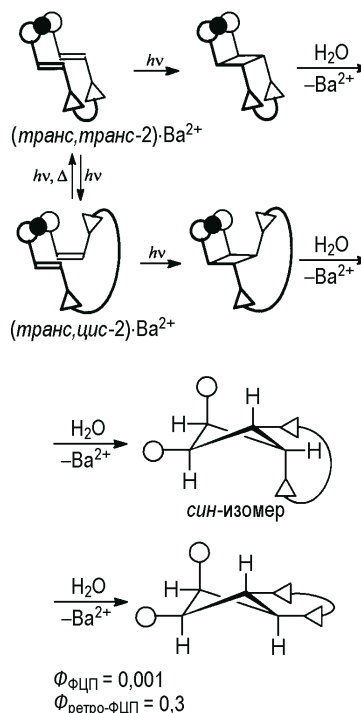


Схема 9. ФЦП в сэндвичевых комплексах.

При этом «молекулярный пинцет» превращается в «молекулярный капкан». При облучении светом с более короткой длиной волны протекает обратная реакция с образованием исходного сэндвичевого комплекса.

Установлено, что присутствие ковалентного мостика, связывающего два неопределенных фрагмента соединения, не является необходимым условием протекания ФЦП. При добавлении ионов большого ионного радиуса к гетарилфенилэтенам также образуются сэндвичевые комплексы, способные вступать в реакцию ФЦП с высокими квантовыми выходами.

Новые возможности самосборки светочувствительных наноразмерных систем открылись при исследовании комплексообразования бискраунсодержащего стирьбена 6. С ионами большого ионного радиуса он образует двойные сэндвичевые комплексы, облучение которых приводит к образованию двух изомерных циклобутанов со значительным преобладанием в продуктах реакции *син*-изомера.

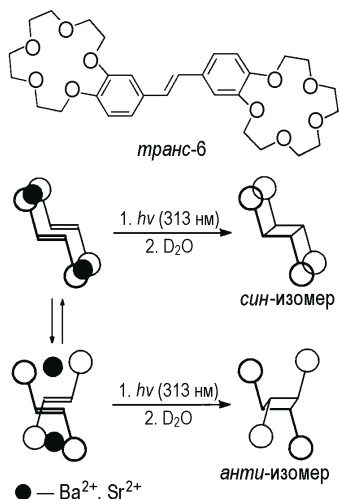


Схема 10. ФЦП в биссэндвичевых комплексах.

При исследовании бискраунсодержащих стирьловых красителей возникают перспективные возможности для самосборки светочувствительных наноразмерных систем с участием водородных связей. Облучение псевдосэндвичевого комплекса 7 дает единственное производное циклобутана, которое имеет строение *син*-изомера.

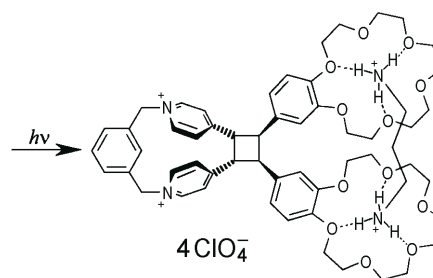
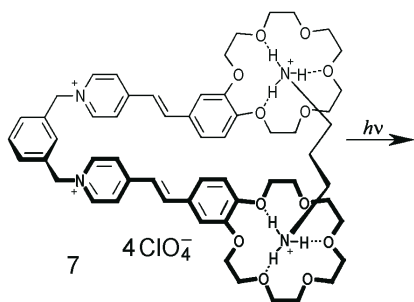


Схема 11. ФЦП в псевдосэндвичевых комплексах.

Тримолекулярные псевдоротацановые комплексы. Оказалось, что в полости кукурбитурила могут разместиться две молекулы стирьлового красителя (8), что позволяет осуществить между ними реакцию ФЦП.

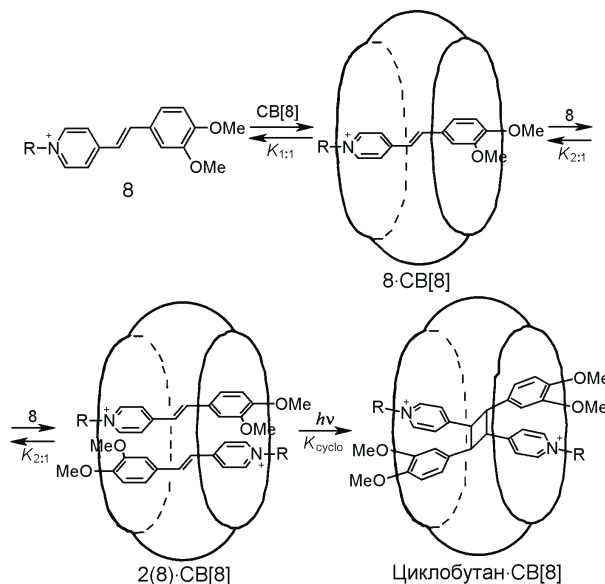


Схема 12. ФЦП в псевдоротацановых комплексах.

Определение констант устойчивости этих комплексов показало, что циклобутан связан с кукурбитурилом менее прочно, чем исходные компоненты. Таким образом, мы получаем возможность управлять не только механическими перемещениями внутри макроцикла молекулярной машины, но и прочностью связывания компонентов.

Перенос заряда и фотоиндуцированный перенос электрона

Бимолекулярные и тримолекулярные комплексы с переносом заряда. Мы предположили, что образование водородных связей может быть использовано для значительного увеличения устойчивости комплексов с переносом заряда (КПЗ) и для предорганизации его компонентов для более эффективного

взаимодействия. В качестве акцепторных компонентов были выбраны аналоги виологена, содержащие аммонийные группы, а в качестве донорного компонента — бискраунсодержащий стильбен (9), способный к дитопному комплексообразованию. При смешивании их бесцветных растворов возникает глубокая окраска, указывающая на образование КПЗ.

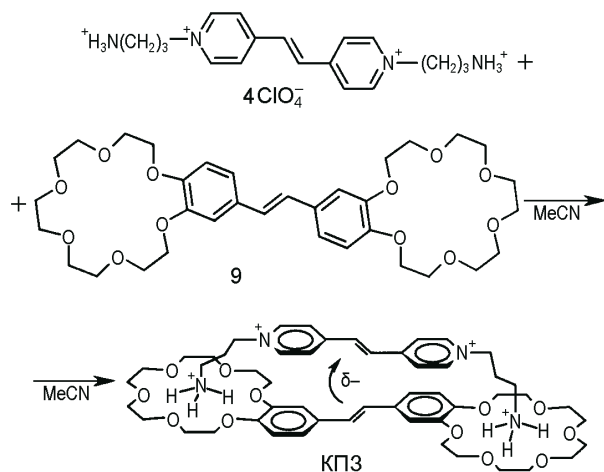


Схема 13. Образование бимолекулярного КПЗ.

Эффект стабилизации с помощью водородных связей столь велик, что позволяет получать достаточно экзотические тримолекулярные КПЗ.

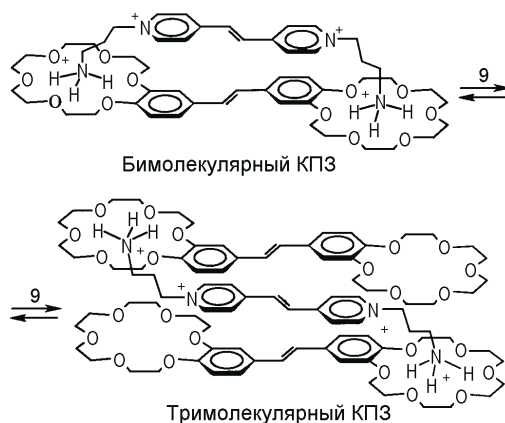


Схема 14. Образование тримолекулярного КПЗ.

Облучение КПЗ приводит к фотоиндуцированному обратимому переносу электрона с донорного компонента к акцепторному.

Таким образом, полученные результаты позволяют говорить о создании на основе неперделных и макроциклических соединений молекулярного конструктора светочувствительных и светоизлучающих наноразмерных систем [1—5], обладающего уникаль-

ным комплексом необходимых характеристик: доступностью с точки зрения органического синтеза, склонностью к самопроизвольной организации в разнообразные наноразмерные архитектуры, свойством в зависимости от структуры претерпевать различные типы фотохимических превращений, способностью к молекулярному фотопереключению с высокой эффективностью. Все это позволяет собирать в растворе, на границе раздела фаз и в твердой фазе светочувствительные наноразмерные системы, молекулярные устройства и машины с заданными свойствами.

Следует также обратить внимание на прикладной потенциал проведенных исследований, поскольку они дают новую методологию построения органических материалов для нанофотоники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН, Министерства образования и науки РФ, Российского фонда фундаментальных исследований, Московского правительства, фондов INTAS, CRDF, DFG, ISF, Royal Society.

Литература

1. Громов С. П., Алфимов М. В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. — **46**, № 4. — С. 641—665.
2. Громов С. П. // Рос. хим. журн. — 2001. — **45**, № 3. — С. 116—122.
3. Громов С. П. // Рос. нанотехнол. — 2006. — **1**, № 1/2. — С. 29—45.
4. Ушаков Е. Н., Алфимов М. В., Громов С. П. // Успехи химии. — 2008. — **77**, № 1. — С. 39—59.
5. Громов С. П., Ведерников А. И., Ушаков Е. Н., Алфимов М. В. // Изв. АН. Сер. хим. — 2008. — **57**, № 4. — С. 779—787.

Поступила в редакцию 11 ноября 2008 г.

Молекулярне конструювання світлочутливих нанорозмірних систем

С. П. Громов¹, Є. Н. Ушаков², А. І. Ведєрніков¹, Л. Г. Кузьміна³, М. В. Алфімов¹

¹ Центр фотохімії РАН

ул. Новаторов, 7А, Москва 119421, Російська Федерація. E-mail: gromov@photonics.ru

² Інститут проблем хімічної фізики РАН

просп. Академіка Семенова, 1, Черноголовка 142432, Московська обл., Російська Федерація

³ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. Н. С. Курнакова РАН

просп. Ленінський, 31, Москва 119991, Російська Федерація

Розроблено універсальний підхід до молекулярного конструювання світлочутливих нанорозмірних систем із заданими властивостями на основі ненасичених і макроциклічних сполук. У рамках одного класу сполук з використанням обмеженої кількості компонентів вдається побудувати різноманітні нанорозмірні системи. Обговорюється використання фотоструктурних перетворень для керування реакціями комплексоутворення і механічного переміщення в молекулярних пристроях та машинах.

Ключові слова: *транс-цис-фотоізомеризація, [2+2]-фотоциклоприєднання, перенос заряду, фотоіндукований перенос електрона, ненасичені сполуки, краун-сполуки, кукурбітурили, молекулярні пристрої, молекулярні машини, молекулярний конструктор.*

Molecular Design of Light-Sensitive Nanosized Systems

S. P. Gromov¹, E. N. Ushakov², A. I. Vedernikov¹, L. G. Kuzmina³, M. V. Alfimov¹

¹ Photochemistry Center, Russian Academy of Sciences

Ul. Novatorov, 7A, Moscow 119421, Russian Federation. E-mail: gromov@photonics.ru

² Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

Prosp. Akademika Semenova, 1, Chernogolovka 142432, Moscow Region, Russian Federation

³ N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences

Prosp. Leninsky, 31, Moscow 119991, Russian Federation

The universal approach to the molecular design of the light-sensitive nanosized systems with desired properties, based on unsaturated and macrocyclic compounds is developed. Within the same class of compounds using a limited number of structural fragments one may construct a variety of nanosized systems. Utilization of photoinduced structural changes for controlling complex formation and mechanical movements in molecular devices and machines is discussed.

Key words: *trans-cis-photoisomerization, [2+2]-photocycloaddition, charge transfer, photoinduced electron transfer, unsaturated compounds, crown compounds, cucurbiturils, molecular devices, molecular machines, molecular meccano.*