

УДК 541.127.4:541.49

Синтез, структура и свойства молекулярных фоточувствительных устройств на основе краунсодержащих непредельных соединений

С. П. Громов

СЕРГЕЙ ПАНТЕЛЕЙМОНОВИЧ ГРОМОВ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Центра фотохимии РАН. Область научных интересов: супрамолекулярная химия фоточувствительных соединений, координационная химия краун-соединений, синтез краун-соединений, циклотрансформации гетероциклических соединений.

117421 Москва, ул. Новаторов, д. 7а, Центр фотохимии РАН, тел. (095) 936-38-50, факс (095) 936-12-55, E-mail gromov@photonics.ru

В живой природе молекулярные фоточувствительные системы, осуществляющие важнейшие биологические функции, встречаются повсеместно. Так, они обеспечивают фотосинтез в растениях и зрение у животных. В этих системах молекулы хлорофилла и родопсина, поглощая фотон, претерпевают определенные структурные перестройки, в результате чего меняется их реакционная способность. Здесь свет выполняет роль пускового механизма, приводящего в действие целый ряд жизненно важных процессов. Таким образом, молекулы фоточувствительных систем должны иметь своего рода антенну для поглощения фотона, энергия которого идет на перестройку структуры молекулы, соответственно меняется ее реакционная способность.

В настоящее время формируется научно-техническое направление — молекулярная инженерия, призванная создавать молекулярные устройства различного назначения, построенные на принципах действия природных систем. Развитие теоретических представлений органической химии и совершенствование методов органического синтеза приводят к тому, что появляется возможность создавать молекулы высокой степени сложности, обладающие свойствами, которые позволяют использовать их в новом, пока еще не вполне привычном для химии качестве. Так, представляется заманчивой идея создания объектов молекулярных масштабов, способных запоминать, воспроизводить и обрабатывать информацию (молекулярная электроника) [1—4].

Одним из фундаментальных свойств этих молекул должна быть способность вместе с другими молекулами или ионами к самосборке (см., например, [5, 6]) в системы более высокой степени сложности — в мультикомпонентные молекулы, или супрамолекулы. Наиболее подходящим типом реакции, который может обеспечить процесс эффективной самосборки в супрамолекулу, представляется комплексообразование, причем для создания разнообразных и сложных супрамолекул исходные соединения должны быть селективными комплексонами [7].

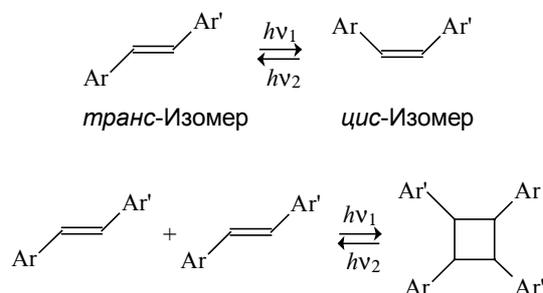
Управлять молекулярными объектами было бы удобно с помощью света определенной длины волны. Наиболее перспективными в этом отношении среди фоточувствительных соединений являются фотохромные и люминесцирующие соединения, способные к обратимым индуцированным светом структурным превращениям (молекулярное фотопереключение) [8—12].

Детальная разработка общего подхода к созданию и изучению объектов, основанных на использовании фоточувствительных молекул, позволит решить задачу молекулярной инженерии фотопереключаемых молекулярных устройств.

Молекулярными устройствами принято называть структурно-организованные и функционально интегрированные молекулярные системы, которые представляют значительный интерес с точки зрения их применения в области супрамолекулярной технологии и нанотехнологии. В зависимости от природы активных элементов молекулярные устройства подразделяют на несколько классов, в частности на фотонные, электронные или ионные устройства, активные элементы которых участвуют соответственно в поглощении/испускании фотона, в электронодонорно-акцепторных взаимодействиях или в ионном обмене [1, 13, 14].

Наиболее изученными среди искусственных фоточувствительных систем являются соединения, содержащие в качестве фотоантенны связь N=N, которая способна только к одному типу превращений под действием света — к обратимой *транс-цис*- и *цис-транс*-изомеризации (см., например, [15]).

Для соединений со связью C=C помимо фотоизомеризации характерны также другие обратимые фотохимические (фотопереключаемые) процессы, например [2+2]-фотоциклоприсоединение с образованием производных циклобутана [11].



К числу наиболее интересных и перспективных химических объектов, чутко реагирующих на изменение структуры молекулы при фотопереключении, следует отнести краун-соединения (краун-эфиры), на основе которых уже созданы синтетические аналоги ферментов [16] и некоторые фоточувствительные системы [15].

Краун-соединения содержат несколько гетероатомов с неподеленными электронными парами, которые могут участвовать в образовании координационных связей с катионами металлов (схема 1) [7, 17]. Способность краун-соединений к комплексообразованию сильно зависит от их строения и пространственной структуры.

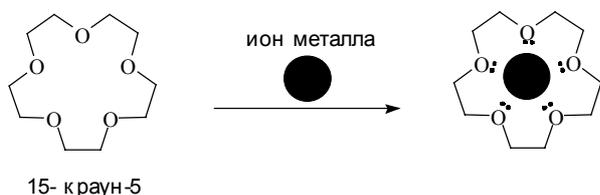


Схема 1

Объектами исследований в представляемой работе являются краунсодержащие непредельные соединения, имеющие одну или две фотопереключаемые связи C=C, преимущества и возможности которых до недавнего времени оставались нереализованными. В качестве базовых объектов, на основе которых строились краунсодержащие системы, мы избрали простейшие непредельные красители — стироловые и бутадиевые, которые подобно стильбену и дифенилбутадиеву имеют два ароматических заместителя на концах сопряженной цепочки связей C=C [18]. Эти красители отличаются высоким квантовым выходом фотоизомеризации. Фотоизомеризация их сопровождается значительным изменением структуры хромофора и характеризуется высокой степенью фотообратимости. Если связать ковалентными связями фрагменты краун-соединения и непредельного красителя таким образом, чтобы один или два гетероатома макроцикла находились в сопряжении с хромофором, то это, как можно ожидать, приведет к нарушению аддитивности в проявлении специфических свойств таких краунсодержащих непредельных красителей. При этом фотоструктурные превращения фрагмента красителя должны сказаться на эффективности связывания катионов металлов фрагментом краун-соединения, а комплексообразование должно в свою очередь изменять спектральные и фотохимические характеристики фрагмента красителя.

Сопряженные реакции этого типа, по-видимому, могут происходить в супрамолекулярных структурах, образующихся в результате самосборки с участием молекул краунсодержащего непредельного красителя, что может быть использовано для разработки и создания новых типов молекулярных фотохимических и фотофизических устройств.

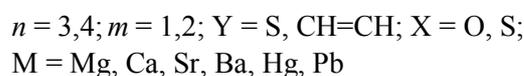
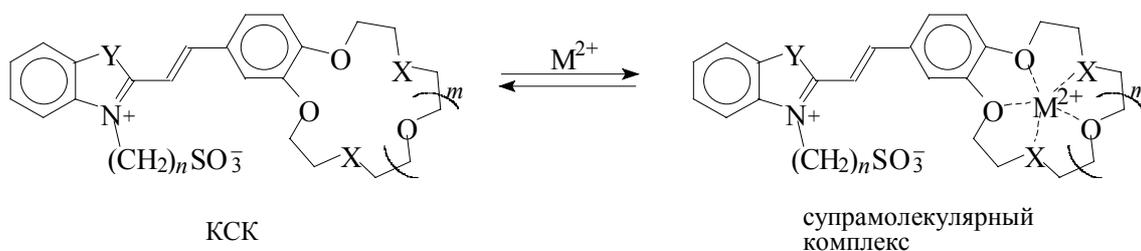
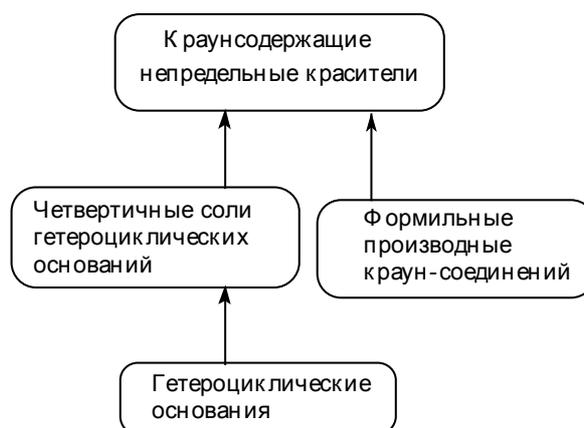


Схема 2

В рамках настоящего проекта нами были разработаны методы синтеза неописанных ранее краунсодержащих непредельных соединений, включающих различные типы гетероциклических фрагментов с N-заместителями различной длины и жесткости, т.е. были выбраны те структурные элементы, которые предположительно могут эффективно влиять на строение и пространственную организацию супрамолекул, образующихся при комплексообразовании красителей с катионами металлов, и на их фотохимические свойства.

В частности, большинство рассматриваемых систем были получены путем конденсации активной метиленовой группы четвертичной соли гетероциклического основания с формильным производным бензокраун-эфира, фенилазакраун-эфира или краунсодержащего коричневого альдегида с образованием одной или двух двойных связей C=C (см. обобщенную схему) [19—22]:



Попутно были разработаны методы синтеза некоторых перспективных азотистых гетероциклических оснований и их четвертичных солей, а также неописанных ранее формильных производных бензокраун-эфиров, содержащих в макроцикле атомы N, O, S в различных сочетаниях [21, 23—25].

Действительно, соединения с такой структурой оказались эффективными фотохромными системами и фоточувствительными ионофорами [18, 26]. Было показано, что краунсодержащие стироловые красители (КСК) с концевой анионной группой, дающие с катионами металлов супрамолекулярные комплексы (схема 2), обладают наиболее многообещающими свойствами среди синтезированных соединений [27, 28].

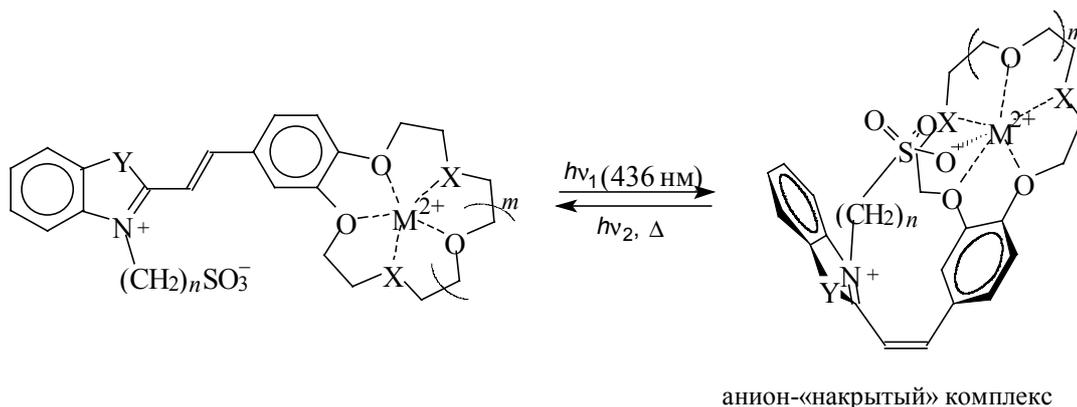


Схема 3

В связи с этим были синтезированы новые фотохромные стироловые красители, при фотооблучении способные менять пространственное положение своих анионных групп («снимать и надевать анионную шапочку»), обеспечивая таким образом возможность для фотоуправления процессом связывания катионов металлов (схема 3). При этом константа стабильности комплекса катиона металла с *цис*-изомером, так называемого анион-«накрытого» комплекса, в некоторых случаях много больше (более чем на три порядка!), чем соответствующая константа с *транс*-изомером [27—33].

Краунсодержащие стироловые красители обладают высокой избирательностью к различным катионам металлов. Так, *цис*-изомер не образует устойчивых анион-«накрытых» комплексов с однозарядными катионами.

Получаемые описанным путем анион-«накрытые» комплексы могут рассматриваться в качестве простых фотопереключаемых молекулярных устройств нового типа для управления с помощью света связыванием катионов.

Нами предложен также подход к созданию быстрых фотопереключаемых (менее чем за 20 пс) молекулярных устройств на основе краунсодержащих стироловых и бутадииенильных красителей [22, 34, 35]. Для конструирования таких молекулярных устройств была использована неизвестная ранее реакция рекоординации комплексов краунсодержащих неперделельных красителей, которая заключается в разрыве координационной связи между атомом азота и катионом металла в возбужденном состоянии комплекса (схема 4).

Краунсодержащие неперделельные красители с концевой анионной группой способны к самоорганизации в

растворе в присутствии катионов металлов в пары по типу «голова-к-хвосту» так, что их этиленовые связи располагаются одна над другой [36—38]. Обнаружено, что при облучении растворов таких димерных комплексов происходит фотохимическое регио- и стереоспецифическое [2+2]-циклоприсоединение (квантовый выход Φ до 0,06) по типу *анти*-«голова-к-хвосту» (схема 5). В результате образуется единственный из 11 возможных изомеров циклобутана [37—40].

Если краситель имеет остаток 1,4-дизамещенного хинолина, то наблюдается образование димерных комплексов по типу *син*-«голова-к-хвосту». При облучении растворов таких комплексов осуществляется фотохимическое стереоспецифическое [2+2]-циклоприсоединение ($\Phi = 0,20$) с образованием единственного изомера циклобутана (схема 6) [41]. Облучение производных циклобутана УФ светом приводит к образованию исходных красителей.

Димерные комплексы краунсодержащих стироловых соединений представляют собой фотопереключаемые молекулярные устройства более сложного типа, чем анион-«накрытые» комплексы. Увеличение константы комплексообразования при фотооблучении обусловлено в этом случае возможностью дитопного связывания с образующимся циклобутаном.

Принципиально важным является синтез мультифотохромных краунсодержащих стироловых соединений, способных к различным типам молекулярного фотопереключения. Переход от N-заместителей (спейсеров) с гибкой полиметиленовой цепочкой различной длины к спейсерам с жестко ориентированной в пространстве сульфобензильной группой и использованию селективного облучения сделало возможным

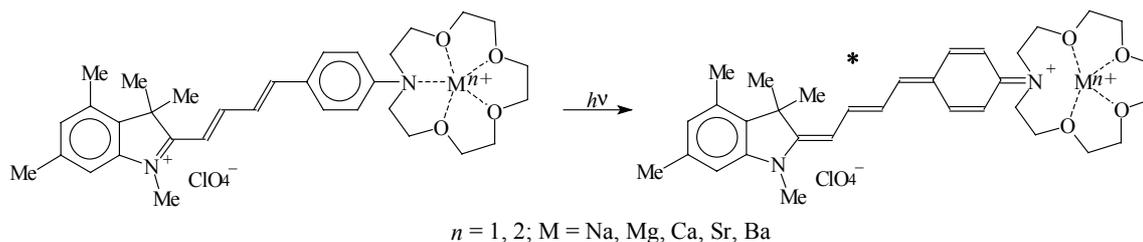


Схема 4

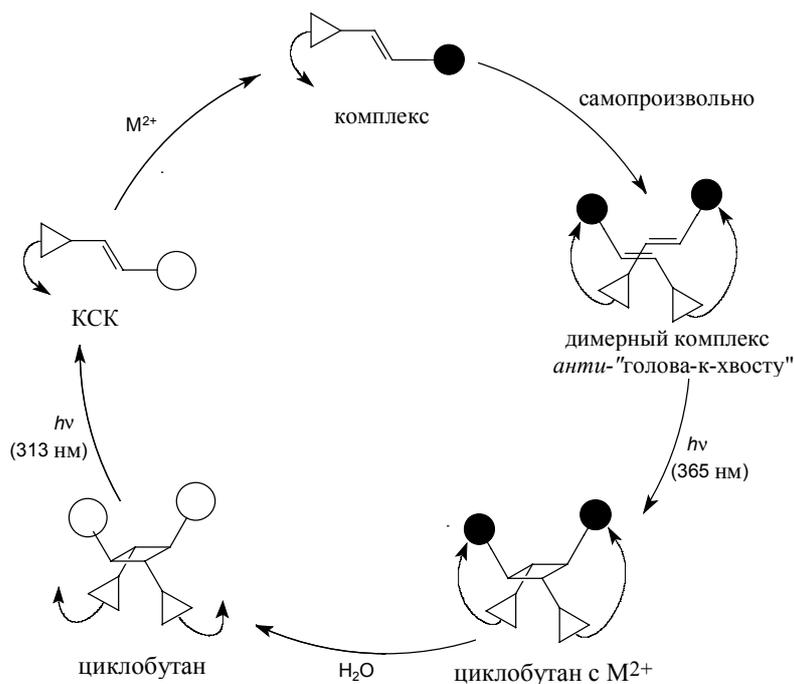


Схема 5

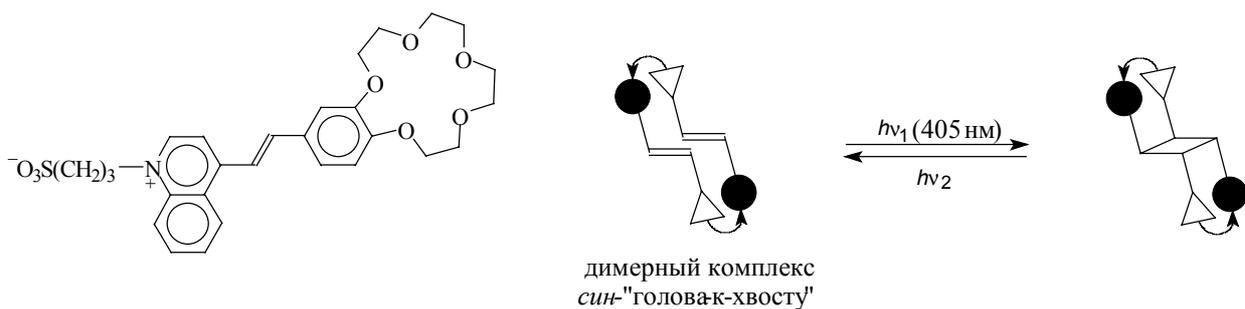


Схема 6

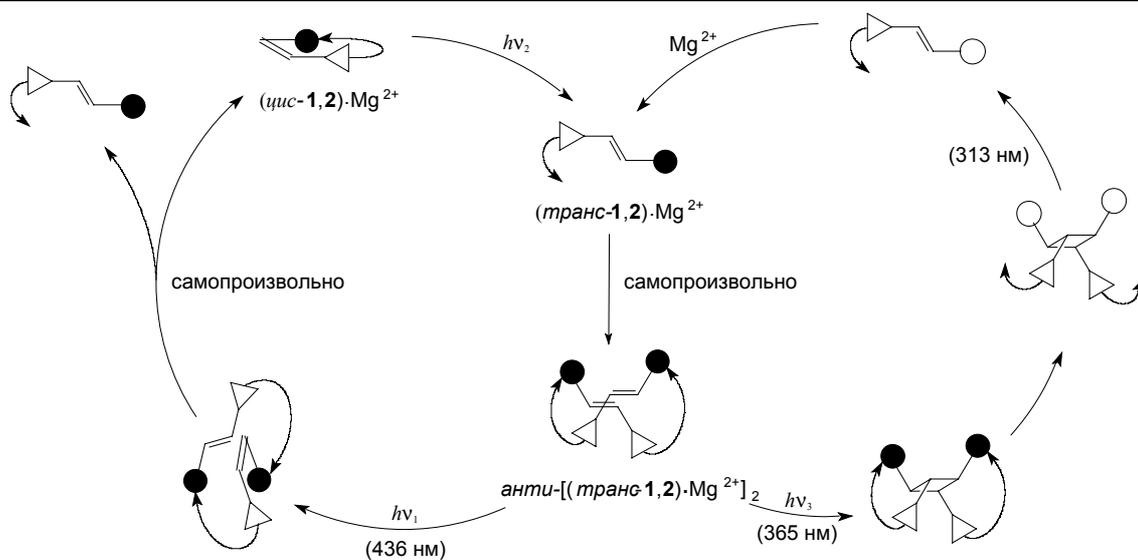


Схема 7

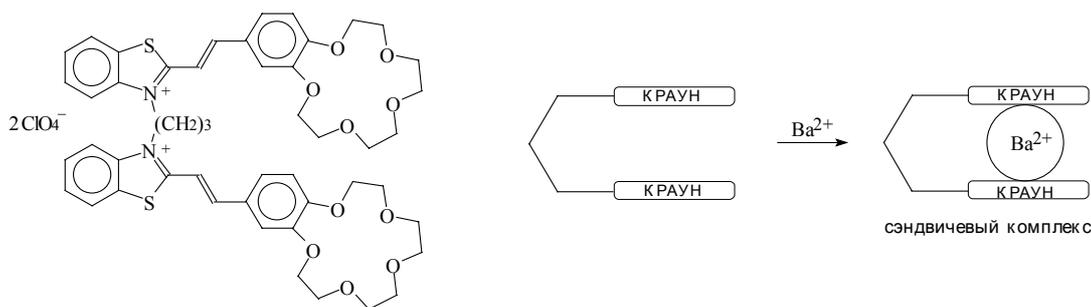


Схема 8

задавать направление превращения рассматриваемых соединений (схема 7): можно получить только продукты *транс-цис*-фотоизомеризации — анион-«накрытые» комплексы (из красителей **1**, **2**) (левая часть схемы) или исключительно продукт [2+2]-фотоциклоприсоединения (из красителя **1**) (правая часть схемы) [42, 43]. Характерно, что все изученные типы краунсодержащих стироловых красителей не вступают в реакцию фотоциклоприсоединения в отсутствие в реакционной смеси соли металлов. Это можно объяснить прежде всего кулоновским отталкиванием положительно заряженных фрагментов молекул, мешающим их пространственному сближению, и низкой реакционной способностью их сопряженных С=С-связей. Полученные в настоящее время данные позволяют утверждать, что катионы металлов в комплексах рассматриваемых красителей не взаимодействуют с С=С-связями реагирующих молекул и поэтому не могут непосредственно влиять на ход реакции. По-видимому, катионы металлов выполняют своеобразную роль «молекулярного клея», сближая молекулы на расстояния, на которых реакция уже возможна, и ориентируют С=С-связи так, чтобы они находились в одной плоскости и параллельно одна другой, т.е. наиболее благоприятным для реакции образом.

Фотоциклоприсоединение краунсодержащих стироловых красителей, как и *транс-цис*-фотоизомеризация, обладает высокой избирательностью к различным катионам металлов, т.е. ионной селективностью. Только в присутствии солей двухзарядных катионов таких, как соли магния, кальция, ртути и свинца, создаются наиболее прочные димерные комплексы, и именно они вступают в эффективную реакцию образования производных циклобутана. Интересно, что если заменить фрагмент 15-краун-5 (пять атомов кислорода) на 18-краун-6 (шесть атомов кислорода), то получаемые стироловые красители в присутствии катионов кальция в реакцию фотоциклоприсоединения вступают, а в присутствии катионов магния — нет [39].

Нами был сконструирован также еще один тип фотопереключаемых молекулярных устройств на основе бискраунсодержащих стироловых красителей, в котором оба краун-эфирных фрагмента располагаются таким образом, что становится возможным их одновременное участие в образовании комплексов со структурой «сэндвича» по типу «голова-к-голове» с катионами металлов большого размера, например, с катионами бария или стронция (схема 8) [44, 45]. С помощью такого молекулярного «пинцета» легко сортировать ионы различных металлов по их размеру, выбирая среди них самые большие, поскольку константы связывания с ними на 3—4 порядка больше.

Облучение сэндвичевого комплекса приводит к протеканию реакции циклоприсоединения с образованием циклобутана (схема 9) [44]. При этом молекулярный «пинцет» превращается в молекулярный «капкан», поскольку ион металла удерживается в комплексе с циклобутаном намного сильнее, чем в сэндвичевом комплексе, однако прочность связывания можно вновь ослабить при облучении светом другой длины волны.

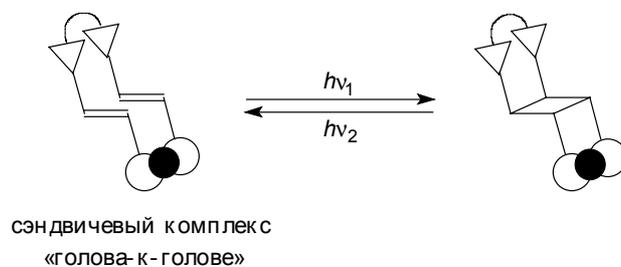


Схема 9

Удивительное свойство реакции фотоциклоприсоединения супрамолекулярных комплексов краунсодержащих стироловых красителей — ее уникальная в большинстве случаев регио- и стереоспецифичность, т.е. способность давать только один из многих возможных изомеров циклобутана. Такое свойство, очевидно, связано с тем, что данные комплексы могут образовывать строго определенные типы упомянутых выше супрамолекулярных комплексов. Это позволяет целенаправленно создавать фотопереключаемые молекулярные устройства строго определенного строения.

Таким образом, для реализации действия рассматриваемых фотопереключаемых устройств можно предложить следующую схему: из молекул краунсодержащих стироловых красителей и катионов металлов можно собирать в растворе супрамолекулярные комплексы; с помощью света определенной длины волны превращать их в анион-«накрытые» комплексы или 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.

Еще один тип молекулярных устройств возникает в результате дитопного связывания за счет образования водородных связей групп $-\text{NH}_3^+$ замещенного дипиридилэтилена с кислородными атомами бискраунсодержащего стиробена, что приводит к образованию супрамолекулярного комплекса с переносом заряда стехиометрии 1:1 (схема 10) [46].

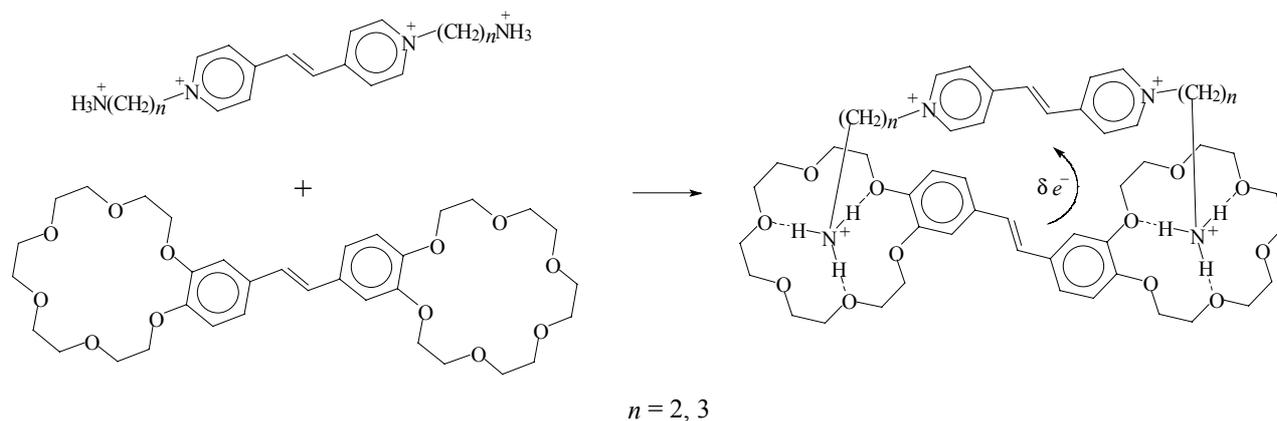


Схема 10

Катионы металла, например бария, способные замещать координационно связанную с бискраунсодержащим стирбеном бисчетвертичную соль, вызывают разрушение комплекса с переносом заряда (схема 11), что в результате приводит к появлению интенсивной флуоресценции комплекса бискраунсодержащего стирбена. Таким образом, комплекс выступает в качестве селективного флуоресцентного сенсора на катионы металла.

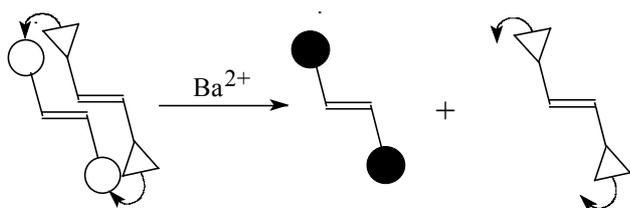


Схема 11

Такое поведение позволяет на основе супрамолекулярных комплексов этого типа создавать простейшие молекулярные логические устройства [47] например, «ДА» (YES gate).

Наши недавние исследования с использованием монослоев и пленок Ленгмюра—Блоджетт, приготовленных из серии амфифильных краунсодержащих непредельных красителей, продемонстрировали возможность получать фотопереключаемые пленочные молекулярные устройства со значительным потенциалом в плане применения их в качестве химических сенсоров на ионы металлов [48—50]. С помощью техники поверхностного плазмонного резонанса показана очень высокая селективная чувствительность к парам ртути пленок на основе амфифильного стирилового красителя с бензодитиа-18-краун-6-эфирным фрагментом.

Для фотопереводной экстракцией из водных растворов солей металлов перспективным представляется использование гидрофильной полимерной подложки. Гидрофильные полимеры, включающие краунсодержащие стироловые красители, пригодны также для создания пленочных оптических сенсоров на ионы металлов [51]. Полимерные пленки и пленки Ленгмюра—Блоджетт на основе краунсодержащих непредельных соединений могут найти применение в качестве чувствительных элементов ионоселективных электродов, уникальных инструментов для исследования ионного транспорта через биологические и модельные мембраны [52].

По-видимому, на основе таких или аналогичных молекулярных устройств можно получить фотоуправляемые системы еще более высокой степени сложности. Конечно, от краунсодержащих непредельных структур до молекулярного компьютера еще очень далеко. Однако и сейчас молекулярные фотопереключатели и фоточувствительные молекулярные устройства, созданные на их основе, могут быть использованы, а некоторые уже оказались полезными в самых разных областях науки и техники: для диагностики ионов в загрязненной ими окружающей среде и в биологических жидкостях; для создания новых систем оптической записи информации, особенно с использованием фотопереключаемых полимерных пленок и монослоев (пленки Ленгмюра—Блоджетт); в молекулярной электронике; в качестве переносчиков катионов металлов в фотопереводном транспорте ионов через искусственные мембраны и мембраны живой клетки; в энергосберегающих экологически чистых технологиях очистки воды от примесей токсичных металлов с помощью солнечной энергии. В будущем можно ожидать широкого распространения молекулярных устройств в нанотехнологии, освоения молекулярных машин или многопрофильных устройств с большим разнообразием функций.

Мы надеемся, что химия молекулярных фотопереключателей и фоточувствительных молекулярных устройств, в том числе на основе краунсодержащих соединений, будет развиваться и далее, и эти системы несомненно найдут широкое применение.

Настоящее исследование выполнено в рамках программы работ по грантам Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 94-03-08531, № 97-03-32968).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы, Новосибирск: Наука, 1998, с. 111.
2. Feringa B. L., Jager W. F., de Lange B. *Tetrahedron*, 1993, v. 49, p. 8267.
3. Fox M. A. *Acc. Chem. Res.*, 1999, v. 32, p. 201.
4. Минкин В.И. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*, 2000, № 6, с. 3.
5. Lindsey J. S. *New J. Chem.*, 1991, v. 15, p. 153.
6. Lawrence D. S., Jiang T., Levett M. *Chem. Rev.*, 1995, v. 95, p. 2229.

7. Химия комплексов "гость-хозяин". Синтез, структуры и применение. Под ред. Ф. Фегтле и Э. Вебера. М.: Мир, 1998, 512 с.
8. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977, 280 с.
9. Органические фотохромы. Под ред. А. В. Ельцова. Л.: Химия, 1982, 285 с.
10. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984, 335 с.
11. Photochromism: Molecules and Systems. Eds. H. Dьгг, H. Bouds-Laurent, Amsterdam: Elsevier, 1990, 1068 p.
12. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Eds. J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, New York: Plenum Press, 1999, v. 1—2.
13. Balzani V., Scandola F. In: Comprehensive Supramolecular Chemistry. Ed. J.-M. Lehn, New York: Pergamon Press, 1996, v. 10, p. 687.
14. Alfimov M. V., Gromov S. P. In: Applied fluorescence in chemistry, biology, and medicine. Eds. W. Rettig, B. Strehmel, S. Schrader, H. Seifert. Berlin: Springer-Verlag, 1999, p. 161.
15. Shinkai S. In: Comprehensive Supramolecular Chemistry. Ed. J.-M. Lehn. New York: Pergamon Press, 1996, v. 1, ch. 14.
16. Яцимирский А.К. Итоги науки и техники. Биоорганическая химия. М.: ВИНТИ, 1990, т. 17, 148 с.
17. Cation Binding by Macrocycles. Eds. by Y. Inoue, G. W. Gokel. New York: Marcel Dekker, 1990, p. 523.
18. Alfimov M.V., Gromov S.P. In: Supramolecular Chemistry. Eds. V. Balzani, L. De Cola. NATO ASI Ser., 1992, p. 343.
19. Громов С.П., Фомина М.В., Ушаков Е.Н., Леднев И.К., Алфимов М.В. Докл. АН СССР, 1990, т. 314, с. 1135.
20. Патент РФ № 2012574, бюлл. изобр., 1994.
21. Громов С.П., Фомина М.В., Алфимов М.В. Изв. АН. Сер. хим., 1993, с. 1625.
22. Громов С.П., Сергеев С.А., Дружинин С.И. и др. Там же, 1999, с. 530.
23. Громов С.П., Федорова О.А., Ведерников А.И. и др. Там же, 1995, с. 121.
24. Громов С.П., Ведерников А.И., Дмитриева С.Н. Там же, 1999, с. 1204.
25. Федорова О.А., Ведерников А.И., Ещелова О.В. и др. Там же, 2000, с. 1881.
26. Громов С.П., Алфимов М.В. Там же, 1997, с. 641.
27. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н. и др. Докл. АН СССР, 1991, т. 317, с. 1134.
28. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н. и др. Там же, 1991, т. 321, с. 104.
29. Alfimov M.V., Gromov S.P., Lednev I.K. Chem. Phys. Lett., 1991, v. 185, p. 455.
30. Barzykin A.V., Fox M.A., Ushakov E.N. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1992, v. 114, p. 6381.
31. Громов С.П., Голосов А.А., Федорова О.А. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1995, с. 129.
32. Алфимов М.В., Ведерников А.И., Громов С.П. и др. Там же, 1997, с. 2213.
33. Alfimov M.V., Gromov S.P., Fedorov Yu.V. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1999, v. 121, p. 4992.
34. Druzhinin S.I., Rusalov M.V., Uzhinov V.M. e. a. J. Fluor., 1999, v. 9, p. 33.
35. Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1995, с. 2003.
36. Ушаков Е.Н., Станиславский О.Б., Громов С.П. и др. Докл. АН, 1992, т. 323, с. 702.
37. Алфимов М.В., Громов С.П., Станиславский О.Б. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1993, с. 1449.
38. Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1994, v. 246, p. 183.
39. Громов С.П., Ушаков Е.Н., Федорова О.А. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1996, с. 693.
40. Yescheulova O.V., Vedernikov A.I., Fedorov Yu.V. e. a. XXV International symposium on macrocyclic chemistry. MACROCYCLES 2000, Scotland, UK, 2—7 July 2000, P 65.
41. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1995, с. 2225.
42. Громов С.П., Федорова О.А., Ушаков Е.Н. и др. Там же, 1998, с. 99.
43. Ushakov E.N., Gromov S.P., Buevich A.V. e. a. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2., 1999, p. 601.
44. Gromov S.P., Fedorova O.A., Ushakov E.N. e. a. Ibid., 1999, p. 1323.
45. Ushakov E.N., Gromov S.P., Fedorova O.A. e. a. J. Phys. Chem. A., 1999, v. 103, p. 11188.
46. Gromov S.P., Ushakov E.N., Vedernikov A.I. e. a. Org. Lett., 1999, v. 1, p. 1697.
47. de Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., McCoy C.P. Nature, 1993, v. 364, p. 42.
48. Zaitsev S.Yu., Vereschetin V.P., Gromov S.P. e. a. Supramolecular Science, 1997, v. 4, p. 519.
49. Федорова О.А., Громов С.П., Ещелова О.В. и др. Биоорганическая химия., 2000, т. 26, с. 707.
50. Zaitsev S.Yu., Baryshnikova E.A., Sergeeva T.A. e. a. Thin Solid Films., 2000, v. 372, p. 230.
51. Алфимов М.В., Громов С.П., Назаров В.Б. и др. Докл. АН, 1993, т. 330, с. 453.
52. Цыбышев В.П., Лившиц В.А., Мешков Б.Б. и др. Изв. АН. Сер. хим., 1997, с. 1296.