

СТРОЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, КВАНТОВАЯ ХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 541.127.4 : 541.49

РАЗРАБОТКА ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ УСТРОЙСТВ И МАШИН

© 2021 г. С. П. Громов^{1,2*}, А. К. Чибисов¹, М. В. Алфимов¹

¹Центр фотохимии Федерального научно-исследовательского центра
“Кристаллография и фотоника” Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: spgromov@mail.ru

Поступила в редакцию 01.10.2020;

после доработки 01.10.2020;

принята в печать 20.10.2020

Среди различных направлений науки о фотоактивных органических соединениях дизайн, создание и изучение фотоактивных супрамолекулярных устройств и машин привлекают особое внимание, поскольку на этом пути можно открыть новые подходы к построению сложных иерархических “умных” материалов.

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

DOI: 10.31857/S0207401X21040099

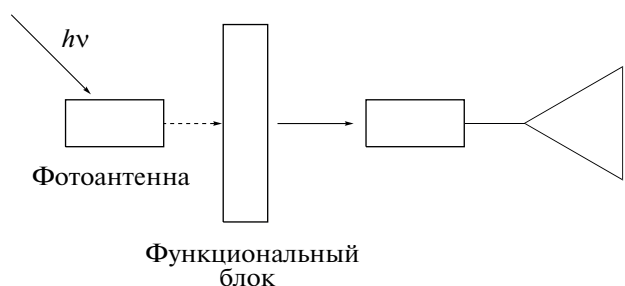
В настоящее время стало очевидным, что основное направление развития техносферы цивилизации связано с миниатюризацией устройств и машин. Существуют две основные стратегии создания наноразмерных архитектур: “снизу вверх” и “сверху вниз”. В рамках стратегии “сверху вниз” наночастицы и наноразмерные системы получают в результате измельчения более крупных объектов. Стратегия “снизу вверх” может быть реализована, прежде всего, с помощью органического синтеза и супрамолекулярной самосборки.

В настоящее время в нанотехнологии “снизу вверх” сформировалось новое направление – инженерия супрамолекулярных устройств и машин различного назначения. Супрамолекулярными устройствами называют структурно организованные и функционально-интегрированные химические системы. К супрамолекулярным машинам обычно относят устройства, в которых реализация функции происходит в результате механического перемещения компонентов относительно друг друга. И первые, и вторые могут быть использованы при создании устройств для генерации, преобразования и передачи энергии, устройств перемещения на наноуровнях, а также при разработке инструментов для контроля, диагностики нанокolicеств материалов и веществ.

Управлять супрамолекулярными устройствами и машинами можно разными способами (например, с помощью термического, химического

или электрохимического воздействий), 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 человека и животных, фототаксис у бактерий: поглощая фотон, молекулы хлорофилла и ретиналя претерпевают перестройки, вследствие чего изменяется их реакционная способность. В этих системах свет приводит в действие механизмы целого ряда жизненно важных процессов. Основные фотопроцессы, которые при этом происходят, – это флуоресценция, интеркомбинационный переход в триплетное состояние, перенос энергии и электрона, а также вызванные светом структурные изменения:

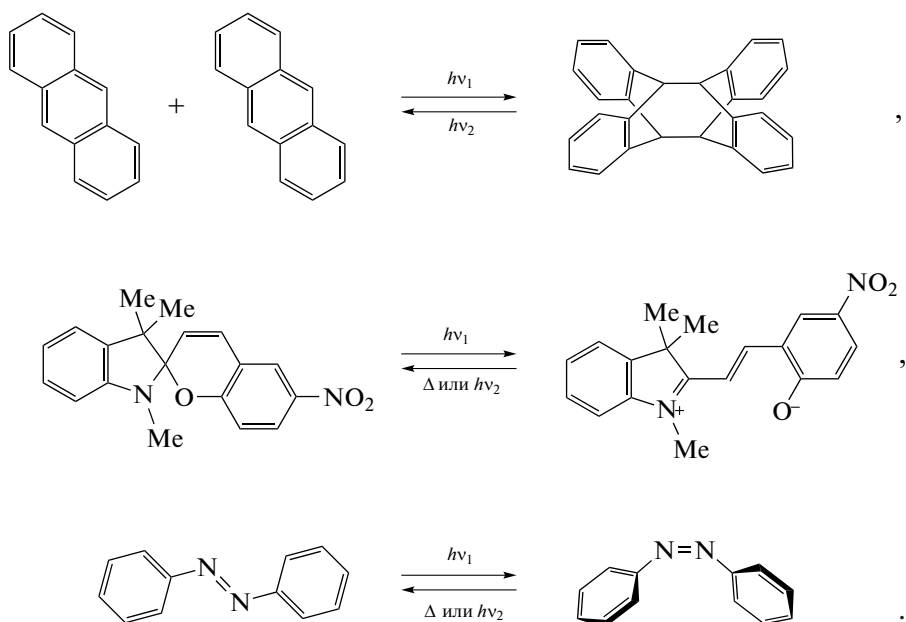


Таким образом, молекулы, составляющие фотоактивные супрамолекулярные системы, должны поглощать свет, что приводит к структурной

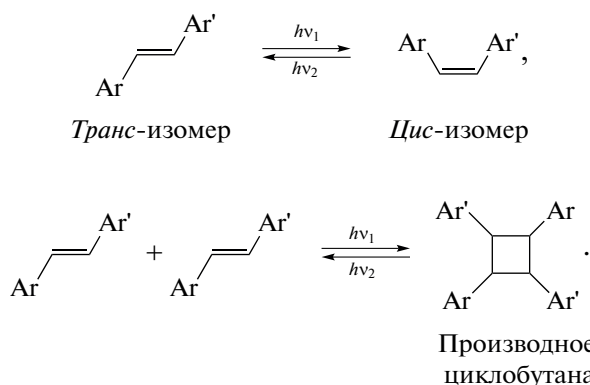
перестройке и к изменению реакционной способности. Важной является способность фотоактивных супрамолекулярных систем обладать свойствами фотоантенн.

Создать искусственные фотоактивные супрамолекулярные системы различной степени сложности, которые, с одной стороны, обладали бы наиболее ценными свойствами природных объектов, а с другой — предоставляли бы возможно-

сти для новых применений, пытались уже давно. В качестве фотоантенн в супрамолекулярных устройствах и машинах изучали фотохромные производные антрацена и спиросоединений, но чаще всего использовали производные азобензола, содержащие N=N-связь. Однако принципиальным недостатком азобензолов является то, что они способны вступать только в реакции *транс-цис*- и *цис-транс*-фотоизомеризации:

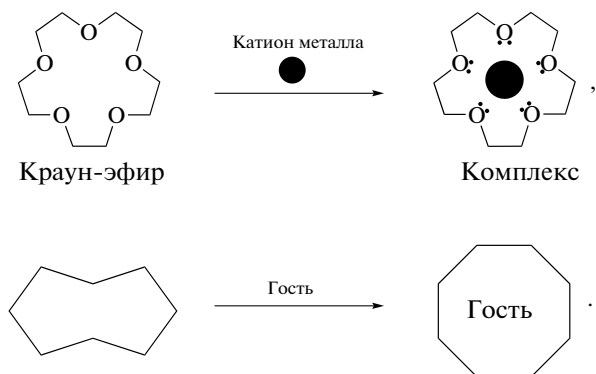


В этом отношении соединения, содержащие углерод-углеродную двойную связь (непредельные или ненасыщенные соединения), имеют ряд преимуществ, главное из которых состоит в способности вступать не только в реакцию фотоизомеризации, но и в другие обратимые фотореакции, приводящие к значительным структурным изменениям, например в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием производных цикlobутана:



В качестве функционального блока (фрагментов), реагирующего на изменение структуры мо-

лекулы при фотопереключении, наиболее часто используют краун-соединения. Это макроциклические соединения, содержащие гетероатомы с неподеленными электронными парами, которые способны к образованию координационных связей с ионом металла. Одним из фундаментальных свойств этих молекул является их способность в растворах к самосборке вместе с ионами или другими молекулами (гостями) в системы высокой степени сложности, которая сильно зависит от химического и пространственного строения:



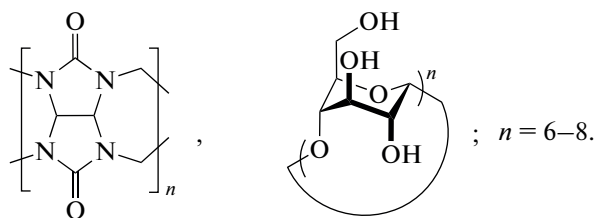
Если связать ковалентными связями фрагменты краун-соединения и фотоактивного соедине-

ния так, чтобы один или два гетероатома макроцикла находились в сопряжении с хромофором, это приведет к нарушению аддитивности в проявлении специфических свойств краунсодержащих фотоактивных соединений. При этом превращения фотоактивного фрагмента под действием света приведут к изменению эффективности связывания катионов металлов краун-эфирным фрагментом, а самосборка, в свою очередь, должна изменить спектральные и фотохимические характеристики фотоактивного фрагмента. Сопряженные реакции этого типа происходят в супрамолекулярных структурах, образованных в результате самосборки с участием молекул краунсодержащего фотоактивного соединения и ионов металла, что используется для разработки и создания фотопереключаемых супрамолекулярных устройств.

Таким образом, фотопереключаемые супрамолекулярные устройства на основе неопределенных соединений и краун-соединений схематично могут быть представлены следующим образом (рис. 1): это гибридные молекулы, содержащие неопределенный фрагмент в качестве фотоантенны и один или два краун-эфирных фрагмента, способных связывать ион металла [1]. В этом случае самосборка в супрамолекулярные структуры позволит изменять спектральные и фотохимические характеристики неопределенного фрагмента молекулы, а с помощью света, в свою очередь, можно будет управлять самосборкой таких краунсодержащих молекул.

Прототипами фотоуправляемых супрамолекулярных машин, в которых компоненты могут механически перемещаться относительно друг друга (рис. 2), могут быть напоминающие челнок псевдоротахсановые комплексы с участием неопределенных соединений (оси) и макроциклических кукурбитурилов или циклодекстринов (роторы). Для этого они не должны быть соединены прочными химическими связями.

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



Кукурбитурилы

Циклодекстрины



Рис. 1. Схематичное представление фотопереключаемых супрамолекулярных устройств на основе краунсодержащих неопределенных соединений (КНС).

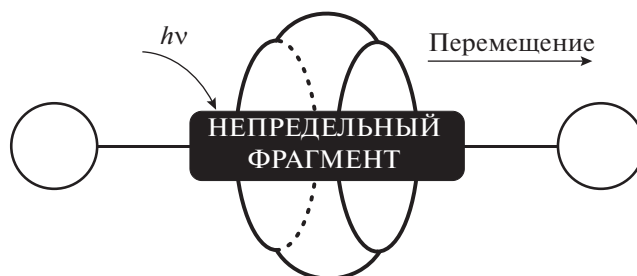


Рис. 2. Схематичное представление фотоуправляемых супрамолекулярных машин на основе неопределенных соединений и кукурбитурилов или циклодекстринов.

Это облегчает образование комплексов включения, особенно с положительно заряженными молекулами-гостями, к которым относится большинство фотоактивных неопределенных соединений.

Форма молекул циклодекстринов представляет собой тор, также напоминающий полый усеченный конус. Данная форма стабилизирована водородными связями между ОН-группами, а также α -D-1,4-гликозидными связями. Все ОН-группы в циклодекстринах находятся на внешней поверхности молекулы. Поэтому внутренняя полость циклодекстринов является гидрофобной и способна образовывать в водных растворах комплексы включения с фотоактивными органическими молекулами.

В живой природе огромное многообразие супрамолекулярных архитектур создается на основе ограниченных наборов компонентов. Примерами таких молекулярных конструкторов могут служить нуклеотиды, которые используются природой для построения нуклеиновых кислот различных степеней иерархии.

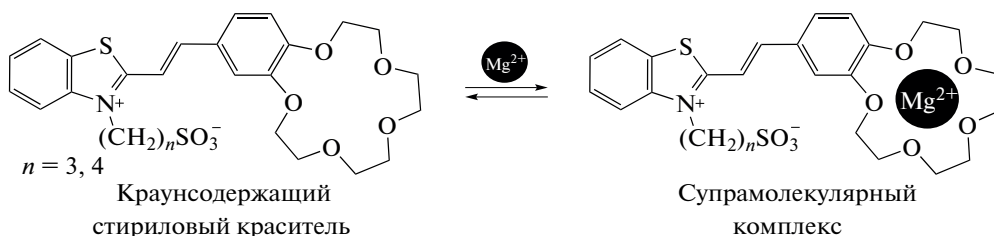
Универсальным приемом построения в нанотехнологии “снизу вверх” фотоактивных супрамолекулярных устройств и машин с заданной архитектурой и разнообразными свойствами может стать использование методологии молекулярного конструктора. Однако такие подходы в нанотехнологии не разработаны.

Были синтезированы и изучены КНС, имеющие в качестве фотоантенны связь $C=C$ с арильным и гетарильным остатками [2]. Это позволило осуществлять фотопереключение молекул, ис-

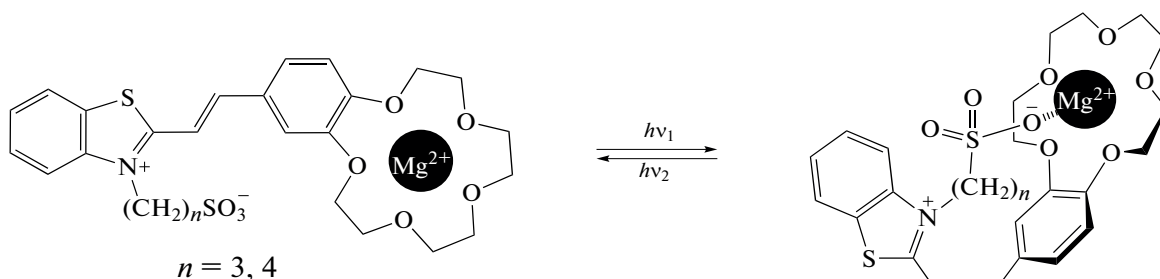
пользуя видимый свет. Одновременно были разработаны методы синтеза ряда соединений, не описанных ранее, но весьма перспективных для различных типов фотоактивных супрамолекулярных устройств: производных краун-эфиров, в том числе труднодоступных, например содержащих в макроцикле атомы N, O, S в различных сочетаниях. Можно было предположить, что в результате самосборки молекул КНС и катионов металлов получатся сложные надмолекулярные структуры —

супрамолекулярные комплексы, тоже обладающие способностью к фотопереключению.

Было обнаружено, что среди КНС наиболее перспективными для создания фотопереключаемых супрамолекулярных устройств являются краун-содержащие стироловые красители, имеющие способность к координации концевую анионную группу SO_3^- . Путем самосборки удалось получить из этих красителей и катионов металлов супрамолекулярные комплексы:



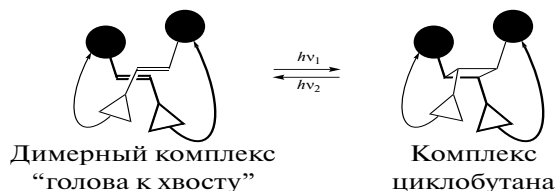
В зависимости от длины волны актиничного света такие комплексы могут “надевать” и “снимать” свою анионную “шапочку” (группу SO_3^-), т.е. способны к супрамолекулярному фотопереключению [3]:



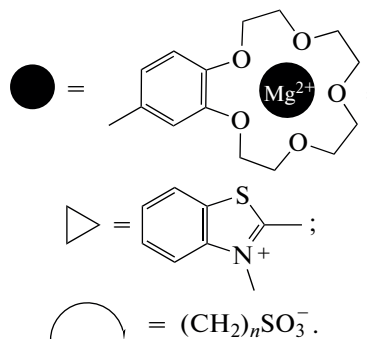
Было также показано, что *цис*-изомеры представленных выше стироловых красителей образуют намного более прочные комплексы по сравнению с *транс*-изомерами (отношение констант устойчивости достигает 500). Это значит, что с помощью света можно изменять сродство этих КНС к катиону металла, т.е. управлять процессом образования комплекса. Такие супермолекулы принято называть фотопереключаемыми супрамолекулярными устройствами. Таким образом, на основе краунсодержащих стироловых красителей впервые были получены фотопереключаемые супрамолекулярные устройства. Супрамолекулярные комплексы на основе КНС открывают возможности для создания и более сложных фотопереключаемых супрамолекулярных устройств.

Судя по данным фотохимических исследований, в присутствии катионов металлов молекулы краунсодержащих стироловых красителей способны к самосборке в фотоактивные сэндвичевые структуры (димеры “голова к хвосту”), в которых $\text{C}=\text{C}$ -связи располагаются одна над другой. Если облучать растворы супрамолекулярных димерных комплексов светом с определенной длиной волны, то с высокой эффективностью

происходит реакция фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана [4]:



Здесь использованы следующие обозначения:



Если удалить катион, то действием света с более короткой длиной волны можно превратить циклобутан в исходный стироловый краситель, а затем повторить процесс образования димерного ком-

плекса. Кроме того, выяснилось, что полученные производные циклобутана связывают катион металла намного лучше, чем исходные красители. Таким образом, и в этом случае можно управлять процессом образования комплекса с помощью света, т.е. димерные комплексы также представляют собой фотопереключаемые супрамолекулярные устройства [1].

Следует заметить, что в результате супрамолекулярного фотоциклоприсоединения образуется единственный из 11 теоретически возможных изомеров циклобутана. Иначе говоря, данная реакция протекает стереоспецифически [5]. Это дает возможность целенаправленно создавать фотопереключаемые супрамолекулярные устройства строго определенного строения.

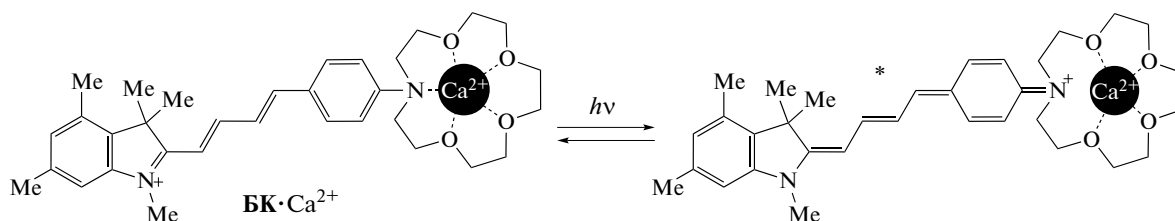
Полученные в настоящее время данные позволяют утверждать, что катионы металлов в димерных комплексах КНС не оказывают прямого влияния на протекание реакции фотоциклоприсоединения. Они выполняют роль “молекулярного клея”, сближая молекулы на расстояние, на котором реакция становится возможной, и одновременно обеспечивая благоприятную для реакции взаимную ориентацию С=С-связей.

В отличие от комплексов с анионной “шапочкой” (анион-“накрытых” комплексов) продукты фотоциклоприсоединения — краунсодержащие циклобутаны без ионов металла представляют собой новый тип фотопереключаемых молекул-хозяев, обладающих двумя местами связывания катионов. Краун-эфирные фрагменты в этих молекулах расположены таким образом, что можно предвидеть

возможность их одновременного участия в образовании комплекса сэндвичевого типа с катионом металла большого диаметра, например Ba^{2+} или Cs^{+} , или с небольшим органическим катионом.

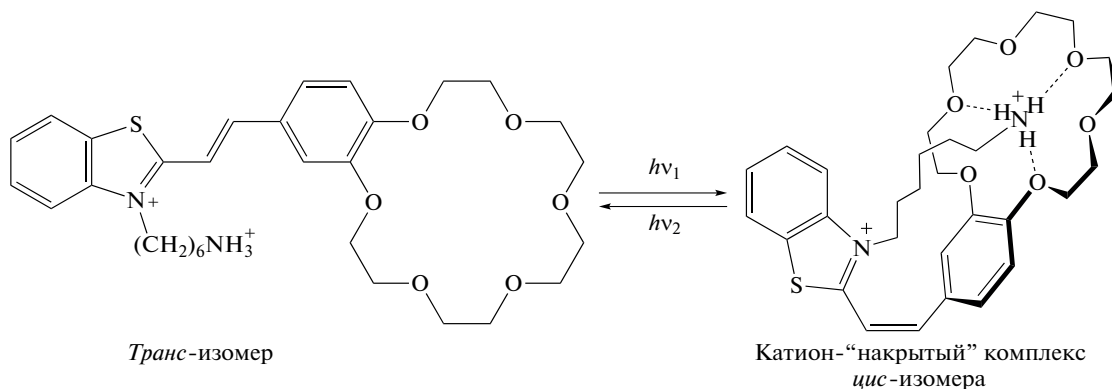
Таким образом, фотопереключаемые супрамолекулярные устройства с заданными характеристиками могут быть получены из двух молекул КНС и двух катионов металлов путем самосборки в растворе супрамолекулярных димерных комплексов с последующей фотоконверсией в краунсодержащие циклобутаны, обладающие иными комплексообразующими свойствами. При необходимости можно “разобрать” циклобутаны на исходные соединения путем облучения светом с более короткой длиной волны [1].

Представляло интерес исследовать, как влияет наличие дополнительной С=С-связи в краунсодержащих бутадиенильных красителях на их комплексообразующие и фотохимические свойства. В ряду бутадиенильных красителей (БК) был обнаружен пример простейшего фотопереключаемого супрамолекулярного устройства с временем переключения, составляющим 20 пс. В комплексе $БК \cdot Ca^{2+}$ катион металла имеет координационные связи со всеми гетероатомами краун-эфирного фрагмента, однако при фотовозбуждении комплекса связь кальций—азот разрывается и вновь образуется после дезактивации возбужденного состояния. Таким образом, в этом фотопереключаемом супрамолекулярном устройстве управляемой является функция образования связи кальций—азот:

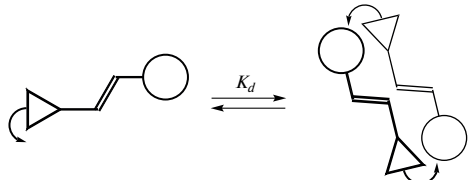


Фотоиндуцированная реакция рекоординации

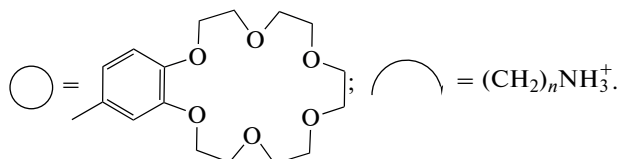
Супрамолекулярное устройство, характеризующееся фотопереключаемым внутримолекулярным комплексообразованием с участием водородных связей в отсутствие катионов металлов, было получено путем введения длинного *N*-аммонийалкильного заместителя в гетероциклический остаток стирилового красителя:



В отличие от комплексов с катионной “шапочкой” (катион-“накрытых” комплексов) стирильные красители, имеющие более короткие аммонийные заместители у атома азота гетероциклического остатка, способны образовывать в растворе димерные комплексы путем спонтанной супрамолекулярной самосборки с участием водородных связей:

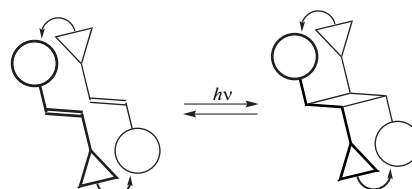


Здесь



Было установлено, что хромофорные фрагменты двух молекул в этих комплексах расположены на близком расстоянии и практически параллельны друг другу, при этом взаимная ориентация центральных С=С-связей благоприятна для протекания реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения [6]. Неудивительно, что в этом случае удалось осуществить в растворе стереоспецифические реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения с необычно высокими квантовыми выходами.

Обнаруженное свойство позволяет рассчитывать на использование этих новых фотопереключаемых супрамолекулярных устройств в технологии оптической записи и хранения информации [6]:

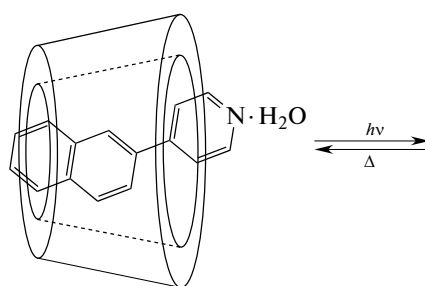


Квантовый выход

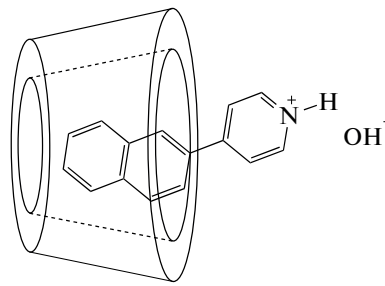
фотоциклоприсоединения равен 0.38

Важным направлением исследований стала самосборка фотоуправляемых супрамолекулярных машин на основе фотоактивных непереносимых соединений и кукурбитурилов [4, 5]. Оказалось, что кукурбитурилы образуют с положительно заряженными непереносимыми соединениями достаточно устойчивые комплексы включения типа “гость-хозяин”.

Представляло интерес исследовать возможность фотоуправления в супрамолекулярных машинах механическими перемещениями. Простейший вариант такой супрамолекулярной машины удалось создать на основе комплекса включения нафтилпиридина (НП) с β -циклодекстрином. В этом случае фотооблучение приводит к обратимому протонированию и, как следствие, к механическому смещению молекулы гостя в полости макроцикла:



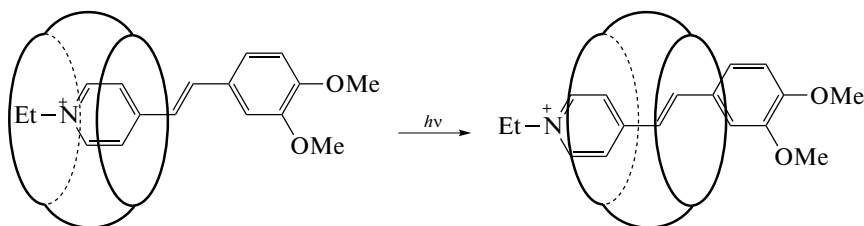
НП·H₂O@HP-β-CD



НПН⁺OH⁻@HP-β-CD

Простейшая быстрая фотоуправляемая супрамолекулярная машина была получена на основе комплекса включения стирильного красителя и кукурбит[7]урилы. Оказалось, что значительное уве-

личение времени жизни флуоресценции красителя связано с механическим смещением электронно-возбужденного катиона красителя в глубь полости молекулы-хозяина в первые несколько пикосекунд:



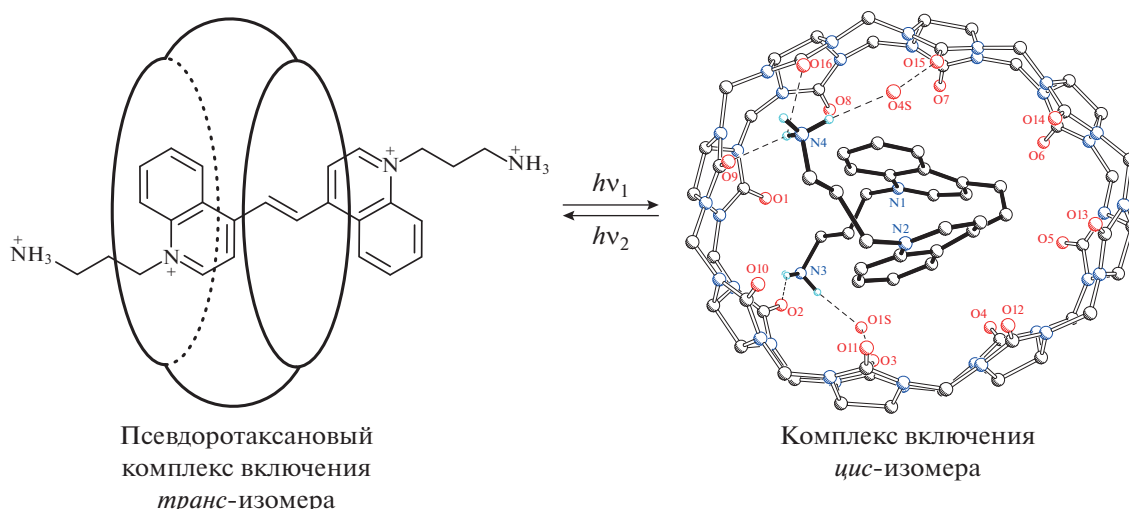


Рис. 3. Фотоуправляемая супрамолекулярная машина на основе псевдоротаксанового комплекса включения производного дихинолилэтилена с кукурбит[8]урилом.

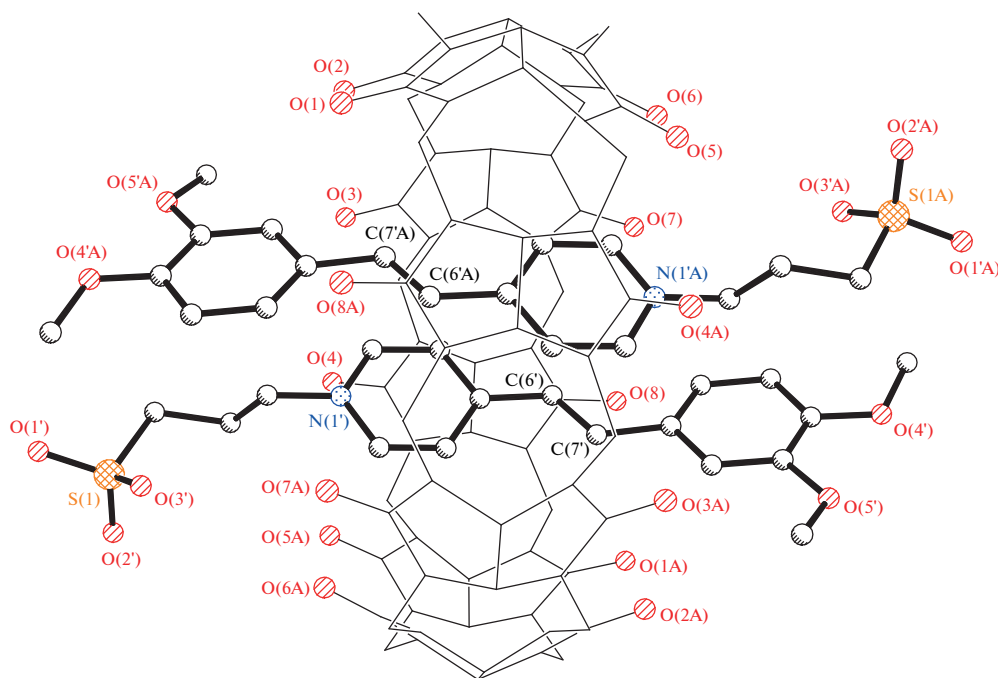


Рис. 4. Расположение двух молекул стирилового красителя в полости кукурбит[8]урила в псевдоротаксановом комплексе включения.

Более сложный вариант фотоуправляемой супрамолекулярной машины был создан на основе псевдоротаксанового комплекса кукурбит[8]урила с производным дихинолилэтилена. В этом случае облучение светом вызывает обратимую *транс-цис*-фотоизомеризацию гостевой молекулы непредельного соединения (рис. 3) [7]. Пространственное строение этой супрамолекулярной машины после облучения светом, определенное методом рентгеноструктурного анализа (см. правую часть рис. 3),

показывает, что сложное механическое перемещение молекулы-гостя в полости макроцикла-хозяина, напоминающее свертывание в клубок, легко может быть осуществимо.

Оказалось, что в полости кукурбит[8]урила способны разместиться две молекулы стирилового красителя. На рис. 4 представлена структура соответствующего супрамолекулярного псевдоротаксанового комплекса включения [8]. Взаимное расположение непредельных фрагментов

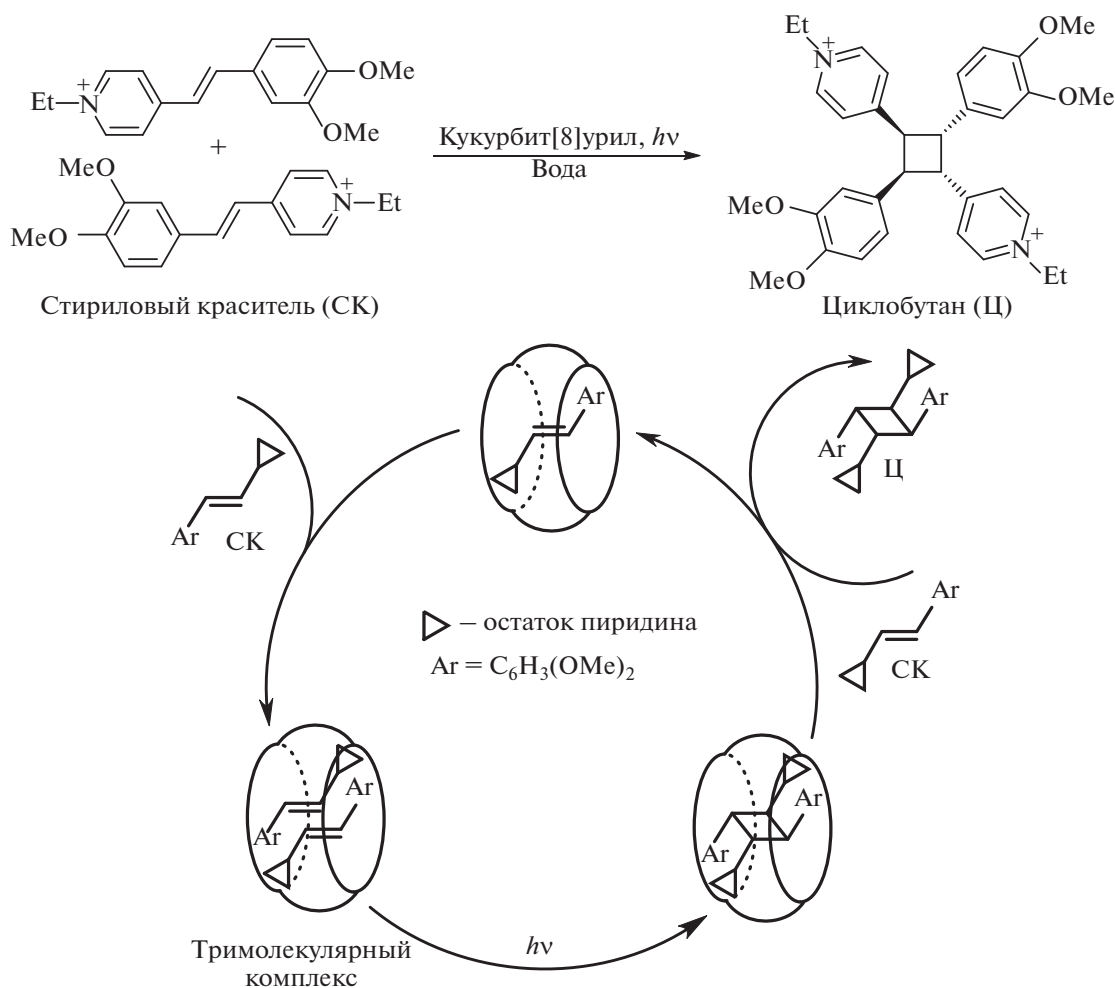


Рис. 5. Фотоуправляемый супрамолекулярный ассемблер на основе кукурбит[8]урилла для сборки производных циклобутана из стироловых красителей.

двух молекул красителя в этом комплексе оказалось благоприятным для осуществления реакции фотоциклоприсоединения. Исследования показали, что образовавшийся циклобутан связан с кукурбитурилом менее прочно, чем исходные компоненты, т.е. появляется возможность управлять не только механическими перемещениями фотоактивных молекул внутри макроцикла, но и прочностью связывания компонентов.

Благодаря этим свойствам удалось создать на основе кукурбит[8]урилла фотоуправляемый супрамолекулярный ассемблер [8]. Ассемблерами называют супрамолекулярные машины, способные направлять химические реакции за счет позиционирования молекул (т.е. “движущейся частью механизма” в данном случае являются молекулы-гости). В живой природе примером ассемблера, предназначенного для синтеза клеточных белков из аминокислот, служит рибосома. В нашем случае присутствие всего 5 мольн.% кукурбитурилла позволяет осуществить при облучении светом полное стерео-

специфическое превращение исходных стироловых красителей в производные циклобутана (функционалирование фотоуправляемого супрамолекулярного ассемблера представлено на рис. 5).

Таким образом, с помощью кукурбитурилла можно собирать тримолекулярные псевдоротаксановые комплексы, осуществлять в этих комплексах реакцию фотоциклоприсоединения и повторять этот цикл превращений необходимое число раз.

В созданных супрамолекулярных системах можно реализовать все основные типы фотопроцессов [1, 3, 5, 9, 10]. Все это позволяет говорить о создании на основе непереломных и макроциклических соединений молекулярного конструктора фотоактивных супрамолекулярных систем, обладающего уникальным комплексом необходимых характеристик [1]: 1) доступностью с точки зрения органического синтеза, 2) склонностью к самопроизвольной организации в разнообразные супрамолекулярные архитектуры, 3) свойством в зависимости от структуры претерпевать различ-

ные типы фотохимических превращений, 4) способностью к молекулярному фотопереключению с высокой эффективностью. Указанные характеристики дают возможность собирать в растворе, на границе раздела фаз и в твердой фазе фотопереключаемые супрамолекулярные устройства, фотоуправляемые супрамолекулярные машины, фотоактивные супрамолекулярные системы с заданной архитектурой и разнообразными свойствами.

Следует обратить внимание на прикладной потенциал проведенных исследований, поскольку они дают новую методологию построения материалов для супрамолекулярной и нанофотоники, что было продемонстрировано, прежде всего, на примере создания фотопереключаемых супрамолекулярных устройств, фотоуправляемых супрамолекулярных машин, супрамолекулярных переключателей, оптических хемосенсорных материалов, сред для оптической записи и хранения информации [3–5].

Результаты, представленные в обзоре, были получены главным образом в Центре фотохимии РАН. В то же время в этих исследованиях приняли участие целый ряд Российских научно-исследовательских организаций и университетов Швеции, США, Германии, Великобритании и Италии.

В 2018 году авторам представленной работы присуждена Государственная премия РФ по науке и технологиям за разработку фотоактивных супрамолекулярных устройств и машин.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российским научным фондом, Рос-

сийским фондом фундаментальных исследований, Российской академией наук, Министерством образования и науки РФ, Московским правительством, фондами Royal Society, INTAS, CRDF, DFG и фондом Сороса.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по госзаданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов С.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2008. № 7. С. 1299.
2. Громов С.П., Алфимов М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 4. С. 641.
3. Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 1. С. 39.
4. Громов С.П. // Обзорный журн. по химии. 2011. Т. 1. № 1. С. 3.
5. Ушаков Е.Н., Громов С.П. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 8. С. 787.
6. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Lobova N.A. et al. // J. Org. Chem. 2014. V. 79. № 23. P. 11416.
7. Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A. et al. // New J. Chem. 2006. V. 30. № 3. P. 458.
8. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2010. № 13. P. 2587.
9. Chibisov A.K., Shvedov S.V., Goerner H.J. // J. Photochem. Photobiol. A. 2001. V. 141. № 1. P. 39.
10. Chibisov A.K., Zakharova G.V. // Photochem. Photobiol. Sci. 2012. V. 11. № 6. P. 893.