

МОЛЕКУЛНИ ПРЕВКЛЮЧВАТЕЛИ

1.1 Молекулна електроника. Концепция и основни градивни елементи.

Молекулната електроника [1,2,3] е интердисциплинарна област, която обхваща физика, химия и материалознание. Тя е принципно различна от конвенционалната електроника в твърдо състояние и позволява постигане на по-голяма гъвкавост чрез синтез на нови органични молекули или модифициране на съединения по отношение на свойствата им, отколкото при типичните неорганични електронни материали. Търсенето на индивидуални молекули, които да се използват като елементи в електрониката (молекулна електроника) продължава от десетилетия. Началото е поставено от изследванията на Aviram и Ratner върху опростено молекулно устройство, съставено от донор и акцептор разделени с метиленов мост през 1974 [4] и продължено от предложението на Aviram за молекулен спиро превключвател през 1988 [5]. От друга страна Hopfield и Green et al предлагат молекулни ключове, които да се използват като молекулни записващи устройства [6].

Комбинирането на молекулни елементи като жици, превключватели и запаметяващи устройства дава възможност за изграждане на апарати с по-сложни функции и е логичната следваща стъпка при по-нататъшното развитие на молекулната електроника.

1.2 Молекулен превключвател – принцип на действие и видове.

Молекулният превключвател е органична молекула, която може да преминава контролирано („превключва“) между две стабилни състояния при промяна на външните условия.

Дизайнът и синтезът на превключващи молекули, стабилни в две или повече обратими състояния [7], несъмнено е едно от най големите постижения в областта на

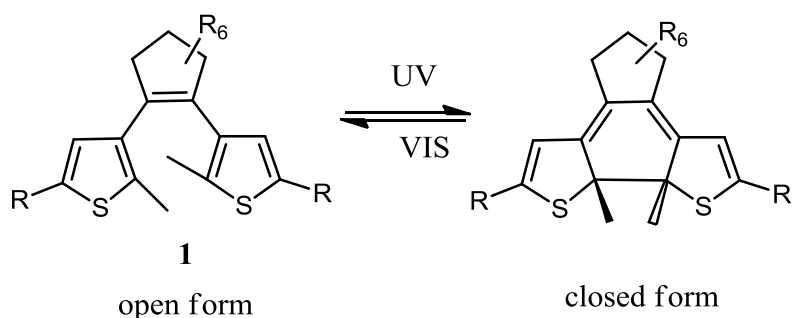
молекулната електроника. В повечето случаи, дизайнът на оригинален вид превключвател се състои от две стъпки. Първо, принципното действие на превключвателя трябва да се демонстрира на практика. След това, свойствата му да се оптимизират чрез малки структурни промени. Това води до получаване на т.нар. фамилии от молекули, работещи на един и същ принцип.

През годините в литературата са описани множество молекулни превключватели. Освен това е открита широка гама от външни стимули, които активират превключването на тези молекули. Най-често това са рН, светлина, електричество. Механизмите на превключване се разделят на конформационни и зареждащи/редукционнно-окислителни. При първите се извършва изомеризация, която напълно променя пространствената структура на молекулата. При вторите молекулата приема/дава електрон, при което достига следващото състояние.

Молекулните превключватели се разделят на:

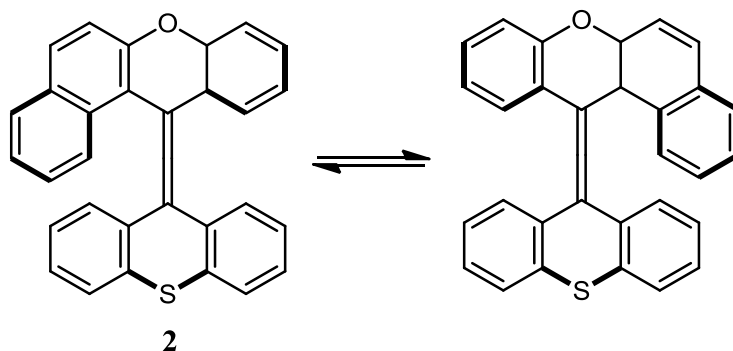
- 1) фотохромни;
- 2) супрамолекулни (т.нар. host-guest);
- 3) механично свързани;
- 4) тавтомерни.

Фотохромните превключватели **1** са способни да се променят между две електронни състояния при облъчване със светлина с определена дължина на вълната.

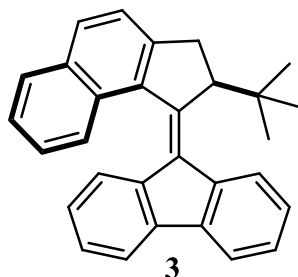


Всяко състояние се характеризира със специфичен абсорбционен максимум в UV-Vis спектрите. Типични примери са азобензени, диарилетени, дитиенилетени, фулгиди, стилбени, спиропирани.

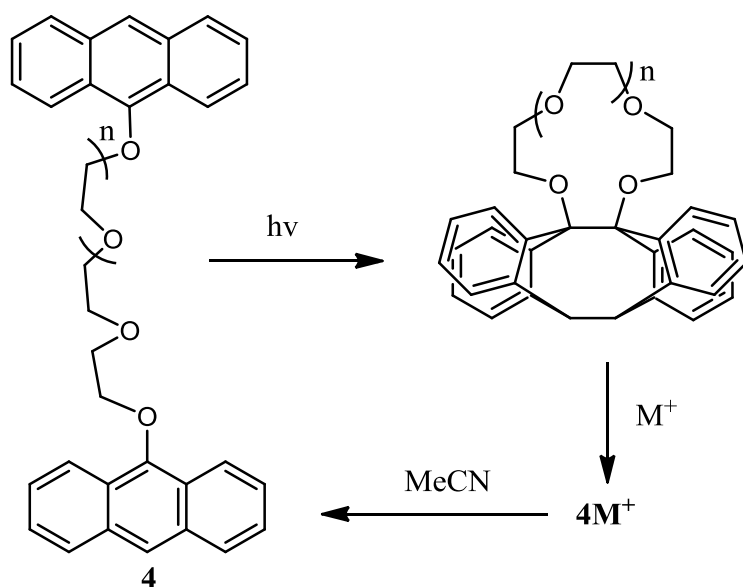
Хироптичните молекулни превключватели **2** са подклас на фотохромните, при които се извършва фотохимично превключване между енантиомерни форми:



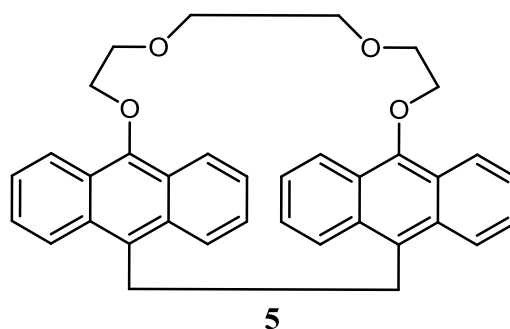
Хироптични молекули превключватели **3**, които могат да извършат насочено движение се наричат синтетични молекулни мотори [8]:



Различните състояния на превключвателя се характеризират с различен афинитет към молекулата „гост“. Първият домакин превключвател **4** е описан през 1978 г. от Desvergne и Bouas-Laurent [9], които синтезират коронен етер чрез фотохимична димеризация на антрацен. Въпреки, че това съединение не е типичен превключвател, то може да привлича катиони след фотохимично облъчване, а в ацетонитрил се връща в отворената си форма:

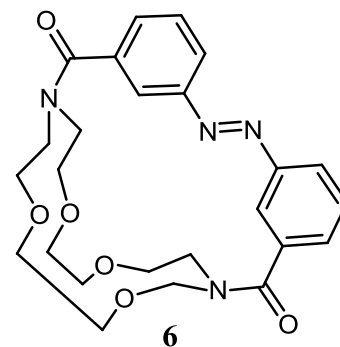


През 1980 г. Yamashita et al [10] конструират коронен етер **5**, с предварително включен в структурата му антраценов остатък (антраценофан) и изследват способността му да свързва катиони чрез фотооблъчване.



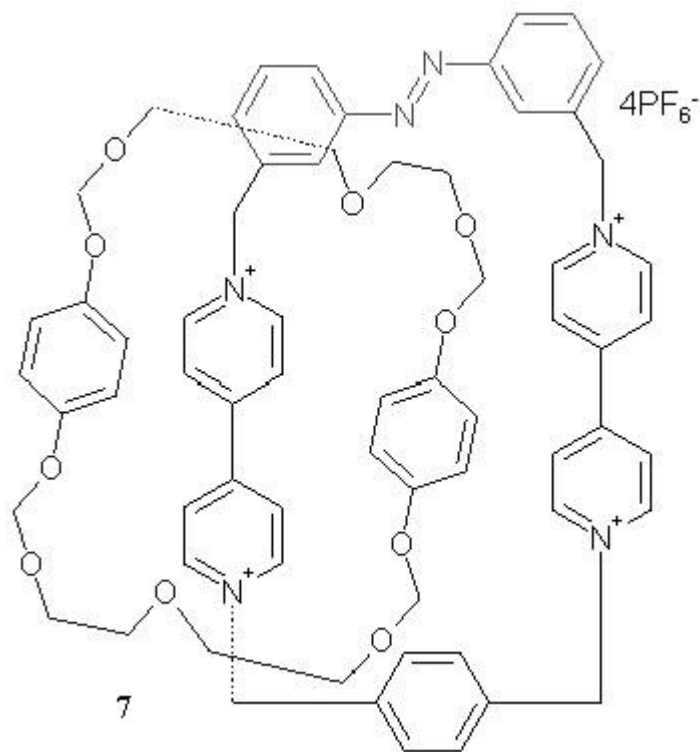
Също през 1980 г. Shinkai заменя антраценовия остатък като фото антена с азобензенов остатък [11] и открива съществуването на включен и изключен превключвател **6**.

При тази молекула светлината отключва цис-транс изомеризация на азо групата, което предизвиква разширение на цикъла. По този начин в транс формата си коронният етер свързва амониеви, литиеви и натриеви йони, а в цис калий и рубидий. Процесът е обратим на тъмно.

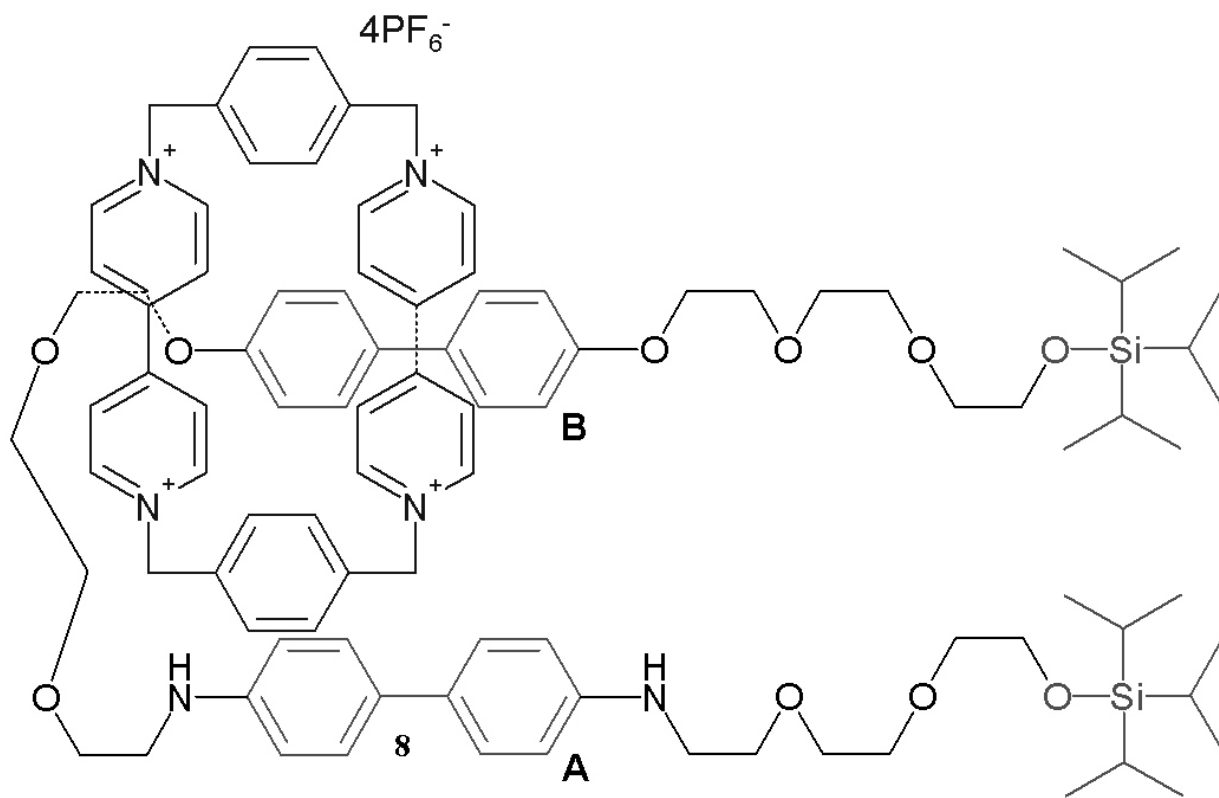


Механично свързаните молекулни превключватели са най-модерни. При тях различните състояния се различават по местоположението на макроцикъла. През 1991 г. Stoddart [12] конструира молекулна совалка на базата на ротаксан **7**, при която

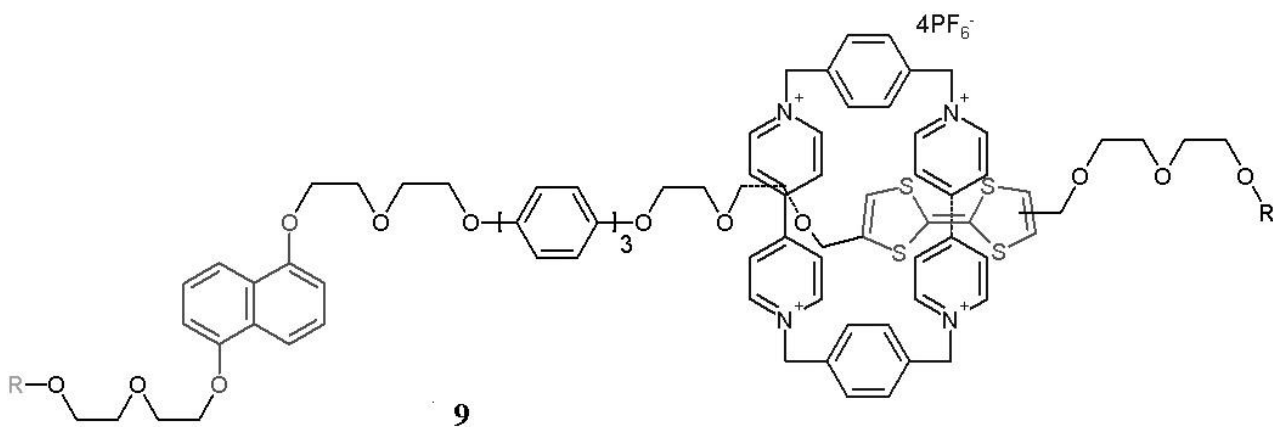
молекулният пръстен се движи между двете „спирки“. В тази система ЯМР спектроскопията показва, че транс азо формата на полиетерния пръстен е свободна да се върти около другия цикъл, но при облъчване със светлина и активиране на цис формата движението се спира.



През 1994 г. Kaifer и Stoddart модифицират молекулната совалка [13], така че тетракативната циклофанова част в **8** има избор между две „спирки“: една бифенилна и една бензидинова. Тази модификация предотвратява спирането на свободното въртене при облъчване.

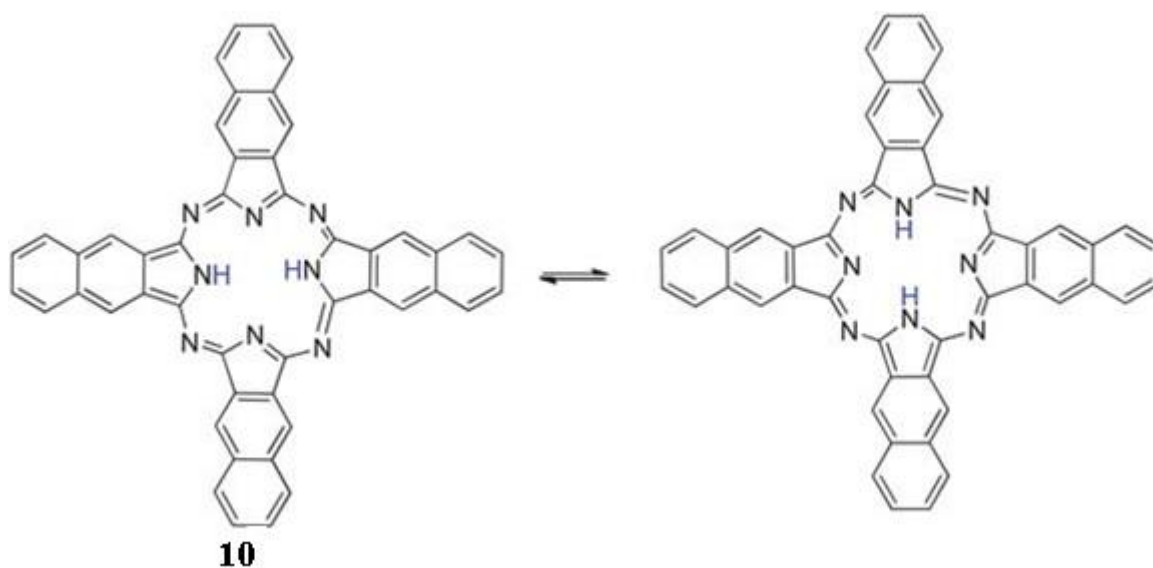


През 2007 г. молекулните совалки започват да се използват експериментално като част от динамична памет с произволен достъп (на англ. DRAM circuit) [14]. На дъното на устройството има 400 силиконови електрода с нано размери, пресечени отгоре с 400 титаниеви електрода ограждащи монослой от следния ротаксан **9**:

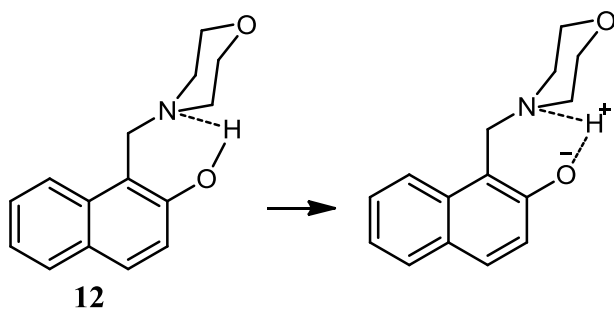
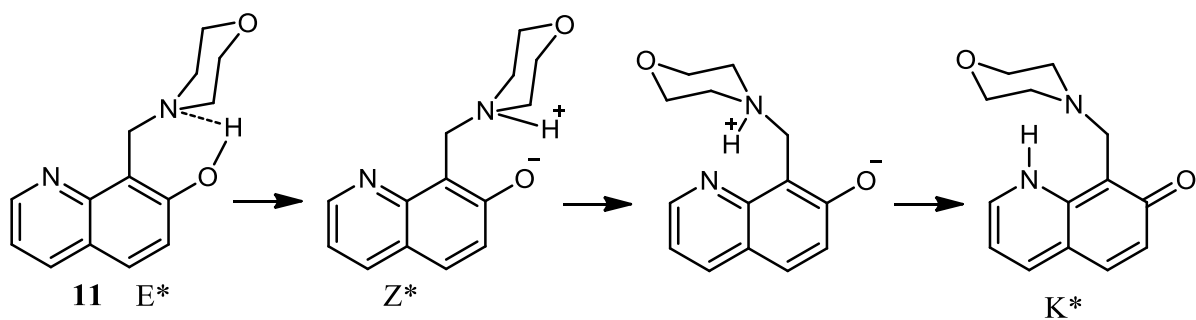


1.3 Молекулни превключватели на базата на тавтомерен пренос на протон.

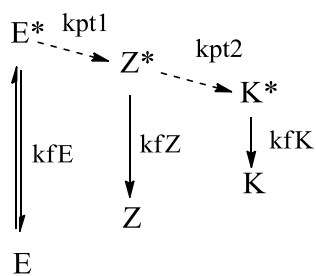
Тавтомерните превключватели, работещи на базата на тавтомерен пренос на протон спадат към групата на конформационните превключватели. Елегантен пример за структурна изомеризация е молекулното превключване при нафталоцианина **10**, което е предизвикано от тавтомерен пренос на водороден атом. Това е свързано с миграция на водородни атоми в молекулата, което води до две различни конфигурации (тавтомери) притежаващи различна проводимост [15]. Реакцията е свързана със псевдо-завъртане на цялата молекула на 90° ; само водородните атоми се движат без да засягат цялата структура на молекулата. Водородните атоми пресичат четворната симетрия на молекулата и тавтомеризацията предизвиква въртене на всички електронни орбитали на 90° . Когато наклонът е такъв, че проникването на електрони протича през една (или няколко) орбитали, тавтомеризацията предизвиква промяна в проводимостта:



Други тавтомерни съединения, които може да се използват в молекулната електроника са **11** и **12**, изследвани във възбудено състояние чрез импулсна фотолиза от de Bekker et al [16] и от Geerlings et al [17]:

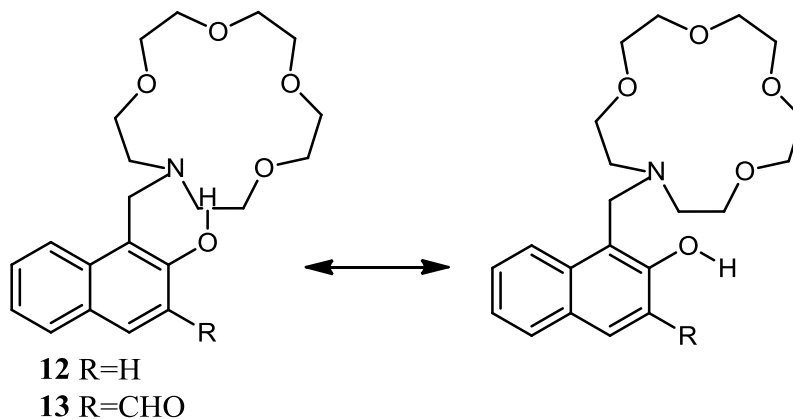


Молекулите на **11** и **12** имат фотоиндуциран протонен пренос от ОН групата към азотния атом от морфолиновия пръстен в резултат, на което се получават цвистерийонните структури показани по-горе. Кинетичната схема на процеса може да се представи схематично по следния начин:

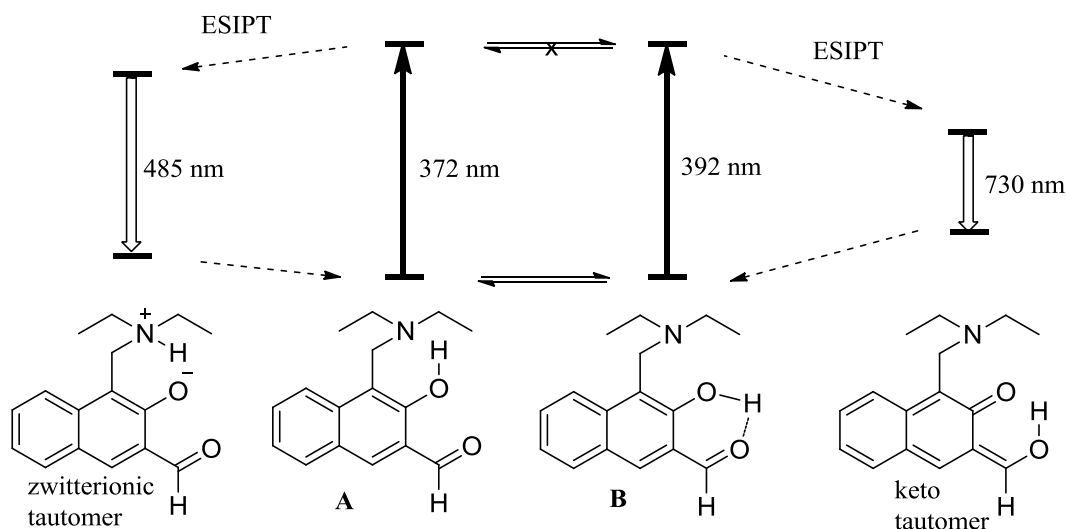


Механизмът на фотоиндуцирана тавтомеризация в полярни разтворители, включва първо превръщане на възбудената енолна форма E^* в цвистерийонна Z^* , при която азотният атом от морфолиновия пръстен се протонира. Страничната група спомага протонът да достигне до кето формата и да се образува възбудената кето форма K^* .

Wu et al [18]
 синтезират тавтомерните
 превключватели **12** и **13** и
 предлагат конкурентен
 ESIPT механизъм в
 апротни разтворители.



Вътрешното превръщане между конформерите **A** и **B** във възбудено състояние е много по-бавен процес в сравнение с протонния пренос. По този начин всеки конформер преминава през независим ESIPT процес:



Antonov et al [19], разработват концептуалната идея за молекулен превключвател, конструиран на базата на тавтомерен пренос на протон, при който “изключено” състояние се постига, чрез образуване на вътрешно молекулна водородна връзка, която стабилизира енолната форма. Антената е свързана чрез метиленов мост с тавтомерна система. Взаимодействието на антената с киселинен протон или метален йон (външен стимул) води до стабилизиране на кето формата, преминавайки към “включено” състояние. Премахването на външния стимул възстановява изходното

състояние. По този начин се постига контролирано отместване на тавтомерното равновесие.

Литература:

1. A.Aviram Eds., *Molecular Electronics-Science and Technology*, American Institute of Physics (1991).
2. R.R.Birge Eds., *Molecular and Biomolecular Electronics*, American Chemical Society (1991).
3. A.Aviram, M.A.Ratner, *Annals of the New York Academy of Sciences*, **852**, *Molecular Electronics: Science and Technology*, the New York Academy of Sciences, New York (1998).
4. A.Aviram, M.A.Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974).
5. A.Aviram, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5687 (1988).
6. J.J.Hopfield, J.Nelson, D.Beratan, *Science*, **241**, 817 (1988); J.Green, J.Choi, A.Boukai, Y.Bunimovich, E.Johnston-Halperin, E.DeIonno, Y.Luo, B.Sheriff, K.Xu, Y.Shin, H.-R.Tseng, J.Stoddart, J.Heath, *Nature*, **445**, 414 (2007).
7. J.-P.Sauvage Ed., *Molecular Machines & Motors (Structure and Bonding)*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2001).
8. L.Feringa, R.A.van Delden, N.Koumura, E.M.Geertsema, *Chem. Rev.*, **100(5)**, 1789 (2000).
9. J.-P.Desvergne, H.Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 403 (1978); H. Bouas-Laurent, A.Castellan, J.-P.Desvergne, *Pure & Appl. Chem.* **5**, **52**, 2633 (1980).
10. I.Yamashita, M.Fujii, T.Kaneda, S.Misumi, T.Otsubo, *Tetr. Lett.*, **21**, 541 (1980).
11. S.Shinkai, T.Nakaji, Y.Nishida, T.Ogawa, O.Manabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **102(18)**, 5860 (1980).
12. P.Anelli, N.Spencer, J.Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **113(13)**, 5131 (1991).
13. R.Bissell, E.Córdova, A.Kaifer, J.Stoddart, *Nature*, **369**, 133 (1994).
14. J.Green, J.Choi, A.Boukai, Y.Bunimovich, E.Johnston-Halperin, E.DeIonno, Y.Luo, B.Sheriff, K.Xu, Y.Shin, H.-R.Tseng, J.Stoddart, J.Heath, *Nature*, **445**, 414 (2007).

-
15. P.Liljeroth, J.Repp, G.Meyer, *Science*, **317**, 1203 (2007).
 16. J.A.de Bekker, A. Pugzlys, A.G.O.Varma, *J. Phys. Chem. A*, 105, 399 (2001).
 17. J.D.Geerlings, C.A.G.O.Varma, M.C.van Hemert, *J. Phys. Chem. A*, 104, 32 (2000).
 18. K.-C.Wu, Y.-S.Lin, Y.-S.Yeh, C.-Y.Chen, M.O.Ahmed, P.-T.Choua, Y.-S.Honb, *Tetrahedron*, **60**, 11861 (2004).
 19. L.Antonov, V.Deneva, S.Simeonov, V.Kurteva, D.Nedeltcheva and J.Wirz, *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 7875 (2009).