

Молекулни сензори и превключватели на базата на тавтомерен пренос на протон

1. Молекулна електроника. Концепция и основни градивни елементи.
2. Молекулни превключватели – принцип на действие и видове.
3. Съществуващи системи на базата на тавтомерен пренос на протон.

ас. д-р Вера Денева

2017

Молекулна електроника.

Концепция и основни градивни елементи.

First computer



Latest computer

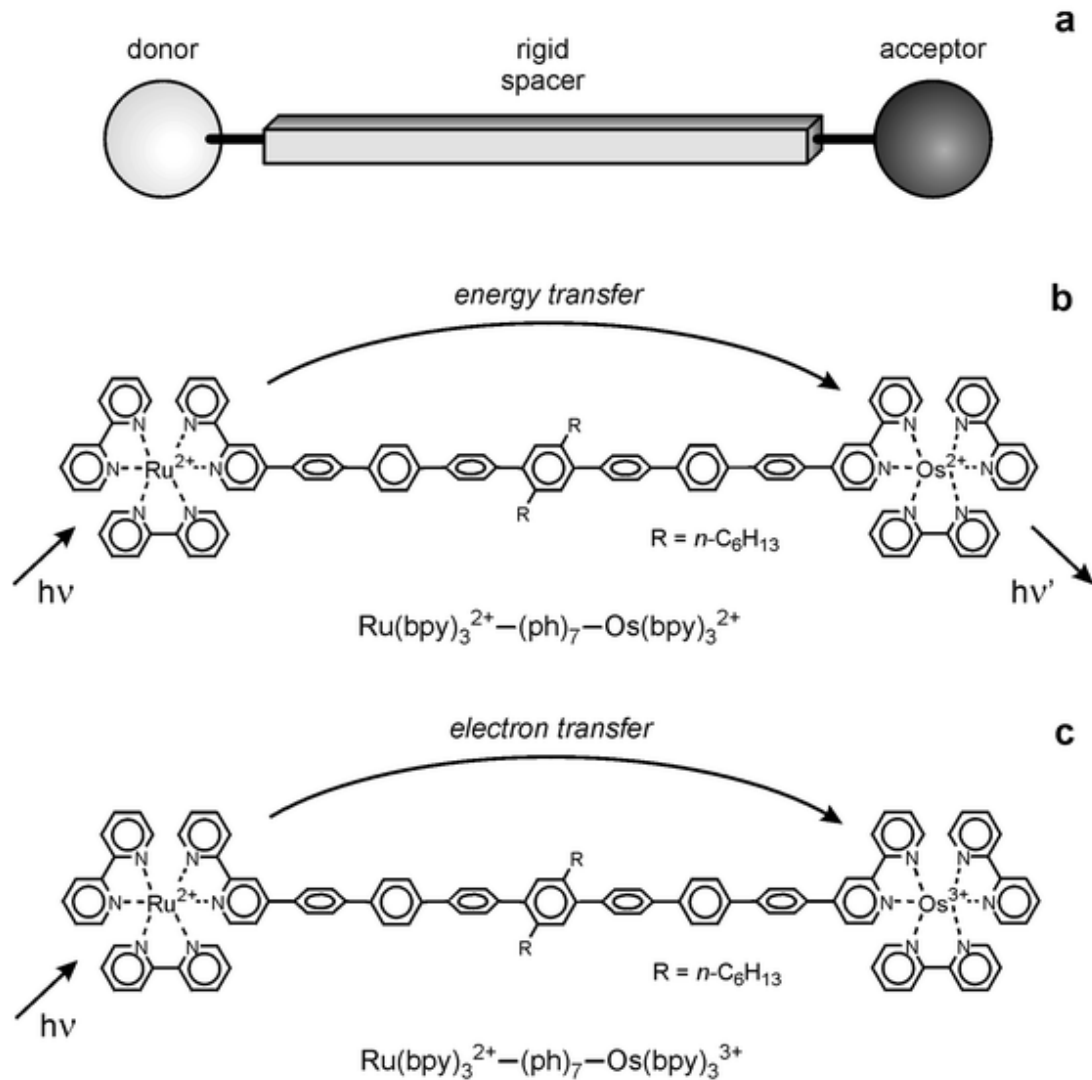


Използване на единични молекули като:

- жици
- кондензатори
- превключватели.

Основни градивни елементи

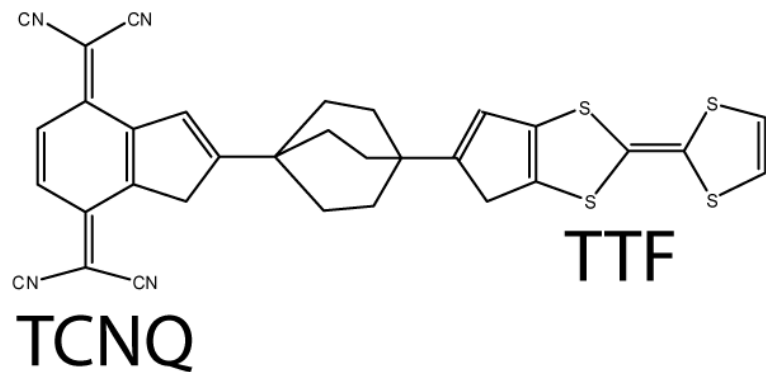
Молекулни жици



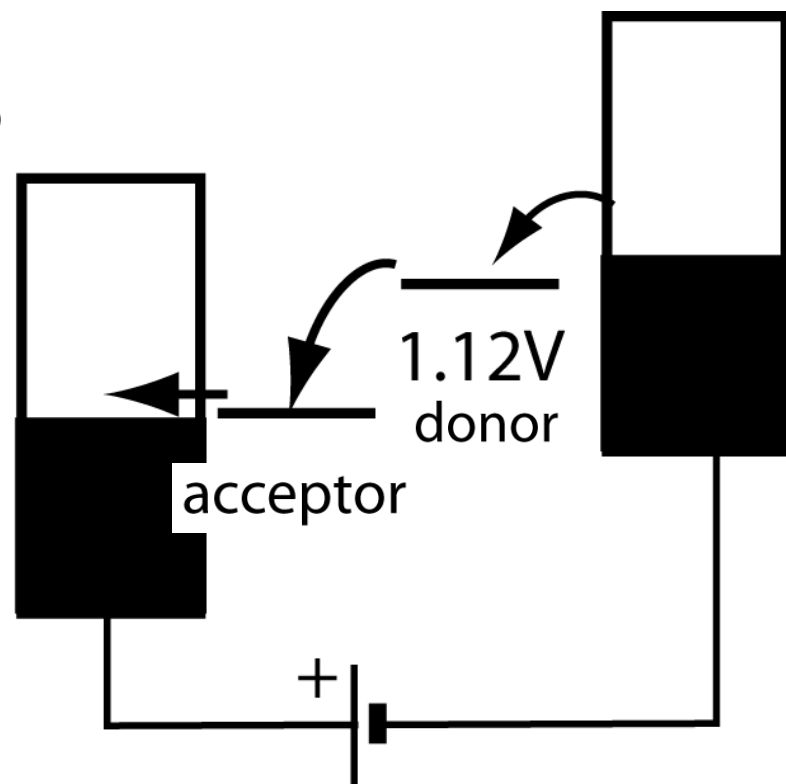
Молекулни кондензатори

A

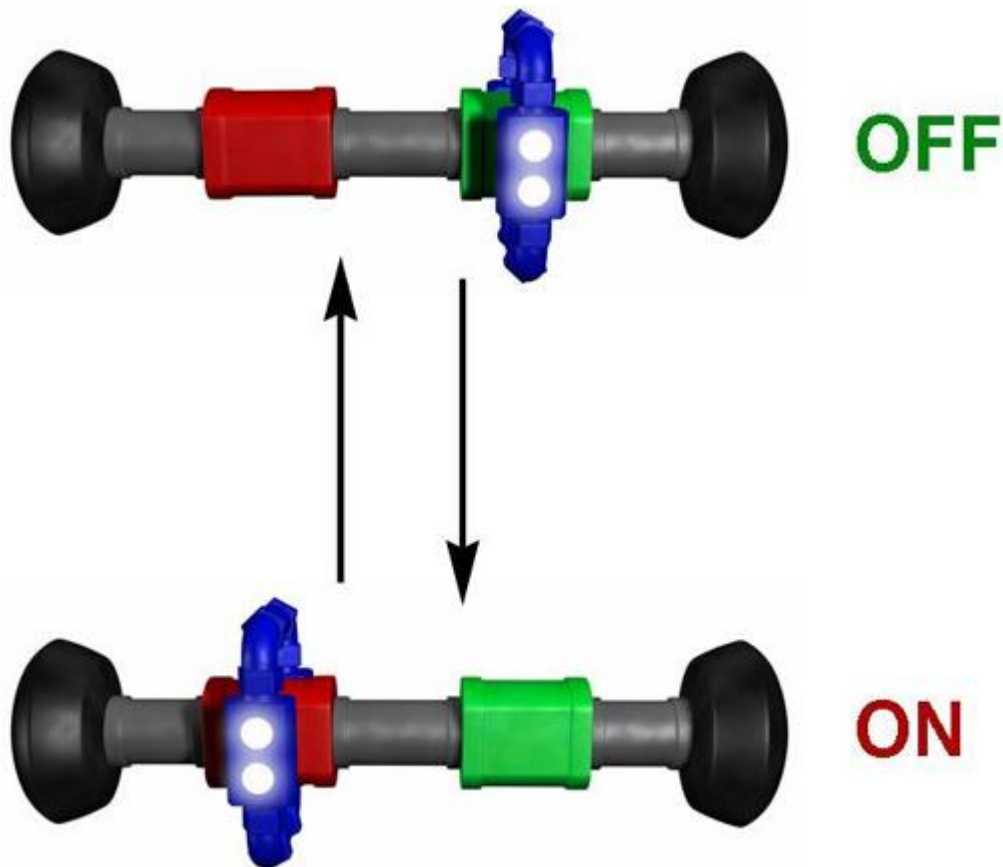
acceptor - bridge- donor



B



Молекулни превключватели – принцип на действие и видове



Изисквания:

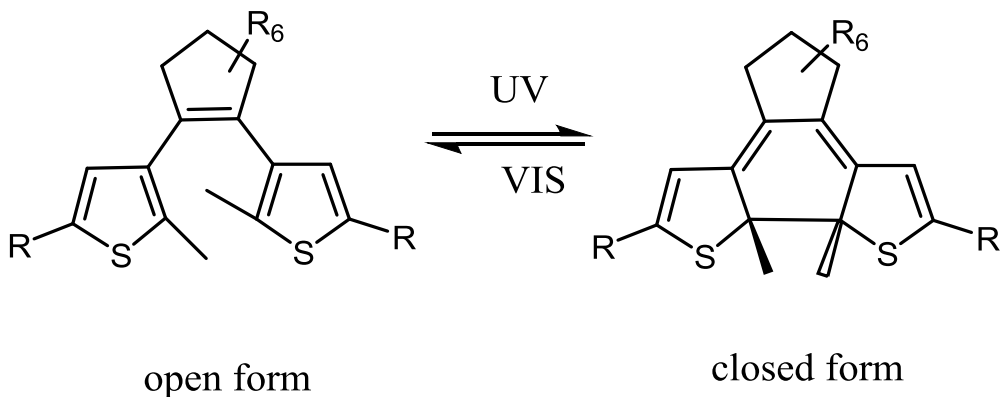
- възпроизводимост
- контролируемост
- обратимост.

Процеси:

- изомеризация
- окисление/редукция
- протониране/депротониране
- комплексообразуване
- комбинация от горните.

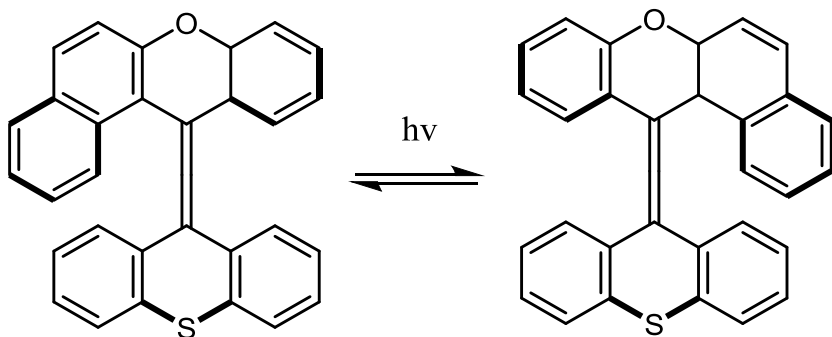
Видове превключватели

Фотохромни превключватели:



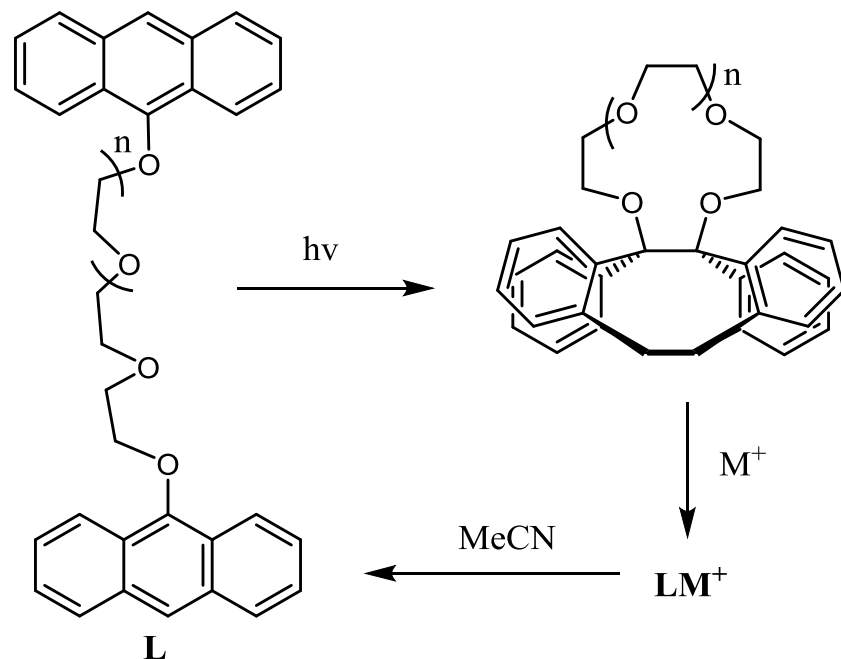
A. Mammanna, G. Carroll, B. Feringa, *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy*, John Wiley and Sons (2012).

Хироптични превключватели:



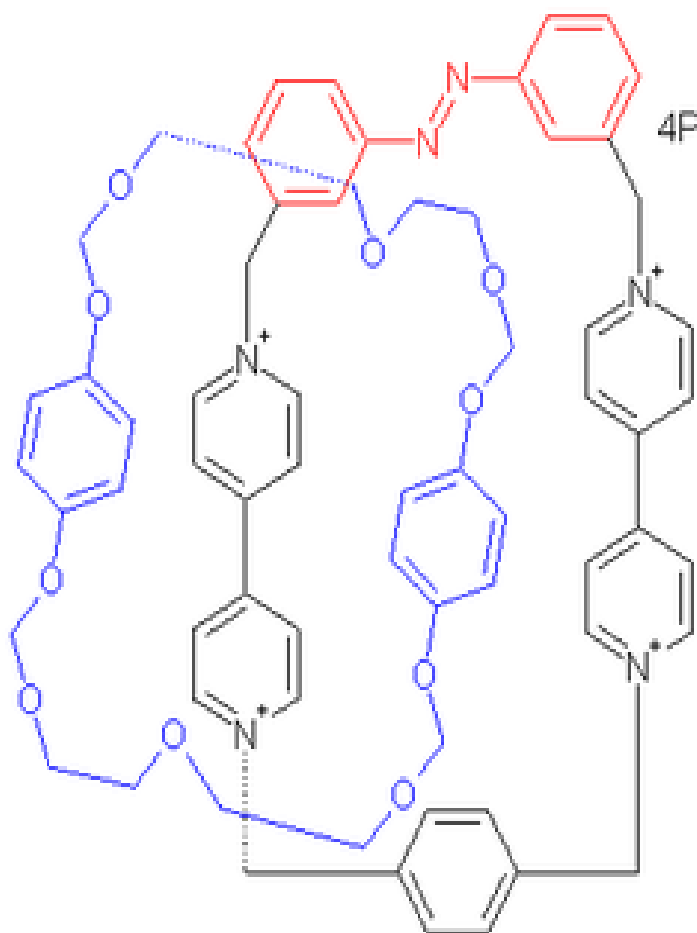
B. Feringa, R. van Delden, N. Koumura, E. Geertsema, *Chem. Rev.*, **100**, 1789 (2000).

Супрамолекулни (гост-приемник) превключватели:

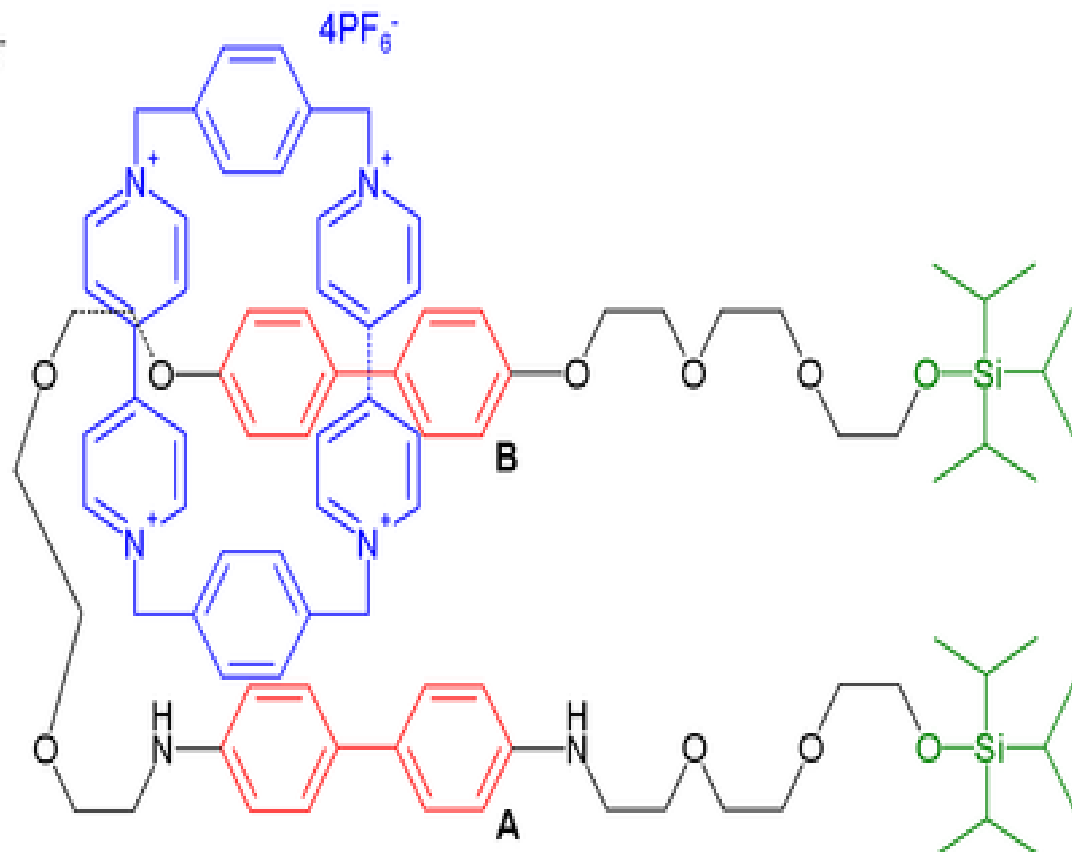


H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, *Pure & Appl. Chem.* **5**, 2633 (1980).

Механично свързани превключватели



F. Vögtle, W. Müller, U. Müller, M. Bauer, K. Rissanen, *Photoswitchable Catenanes* (1993).



R. Bissell, E. Córdova, A. Kaifer, J. Stoddart, *Nature*, **369**, 133 (1994).

Тавтомерни превключватели

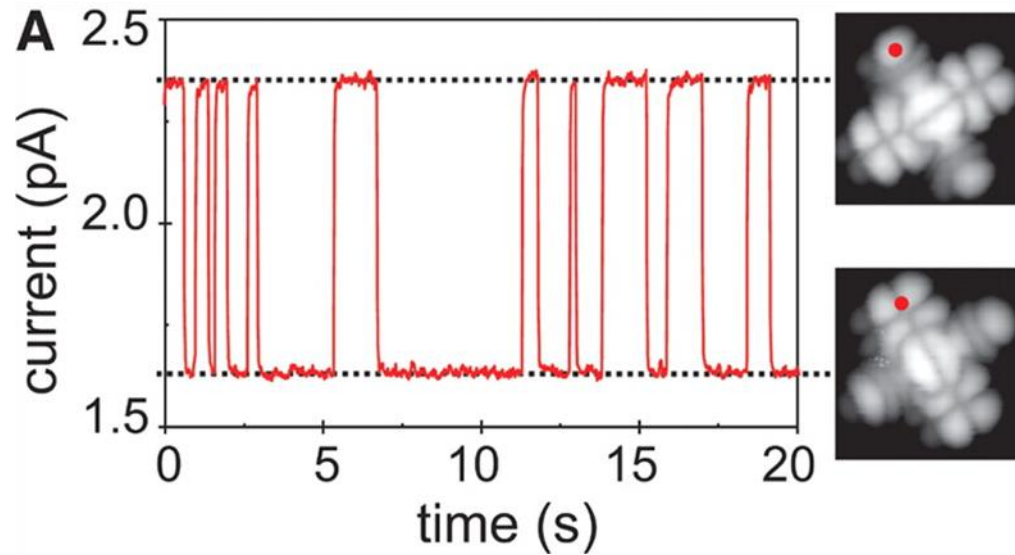
Предимства на тавтомерията:

- отделните състояния имат **различни молекулни свойства**;
- тавтомерния пренос се осъществява сравнително **бързо**;
- възможно е да се постигне **контрол** при определени условия.

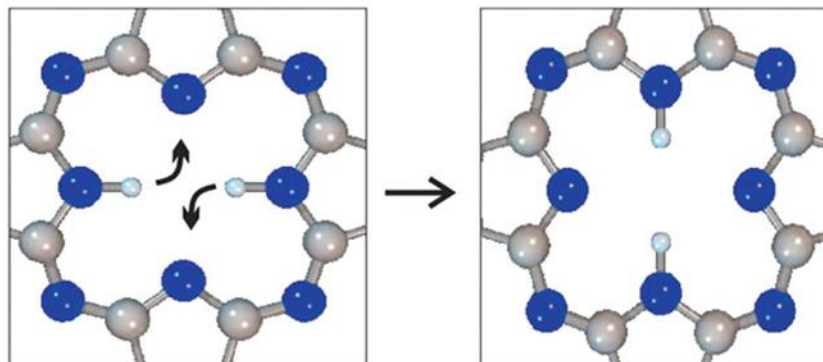
Видове:

- тавтомерни клещи;
- тавтомерни кухини;
- роторни превключватели;
- протонни кранове.

Първи пример за работещ превключвател при нафталоцианин е направен от IBM Zurich

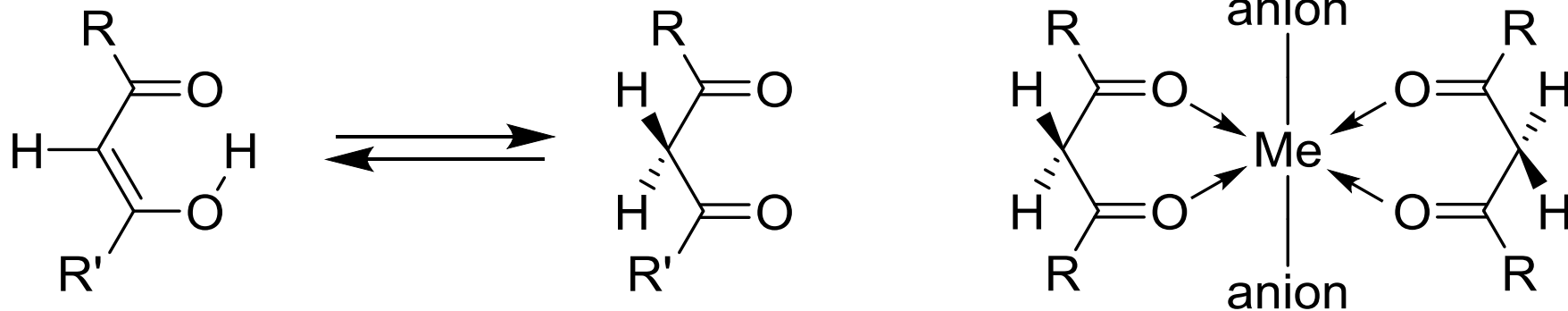


B



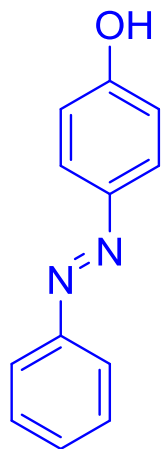
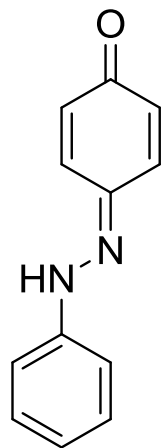
P. Liljeroth, J. Repp, G. Meyer, *Science*, **317**, 1203 (2007).

Тавтомерни клеци

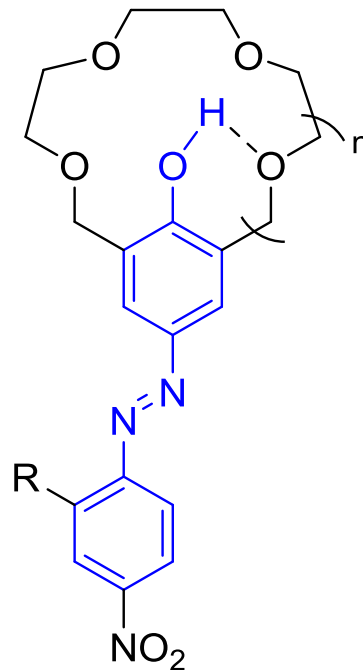
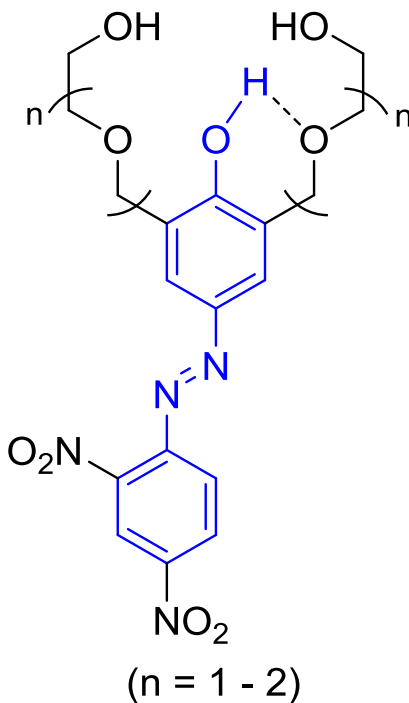


P. Markov, *Chem. Soc. Rev.* **13**, 69 (1984); V. Minkin, L. Olekhovich, Y. Zhdanov, 1988; P. Vigato, V. Peruzzo, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, **253**, 1099, (2009).

Тавтомерни полиетерни кухини

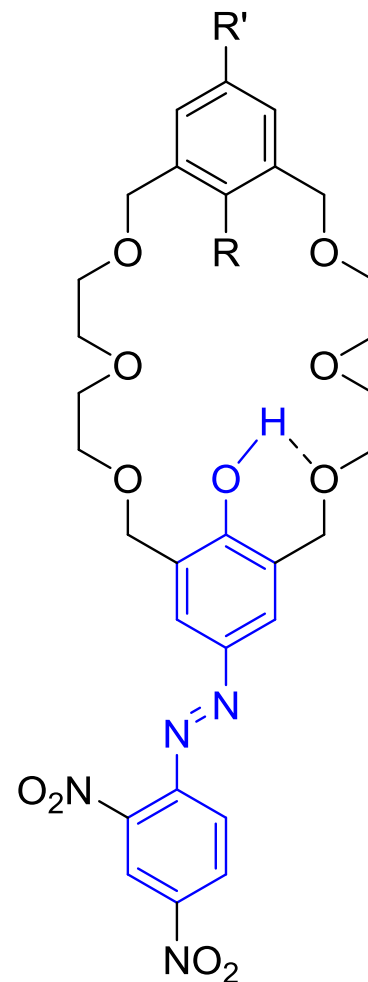


4-(диазенил)фенол



a: R = NO₂; n = 1 - 4

b: R = H; n = 2 - 3

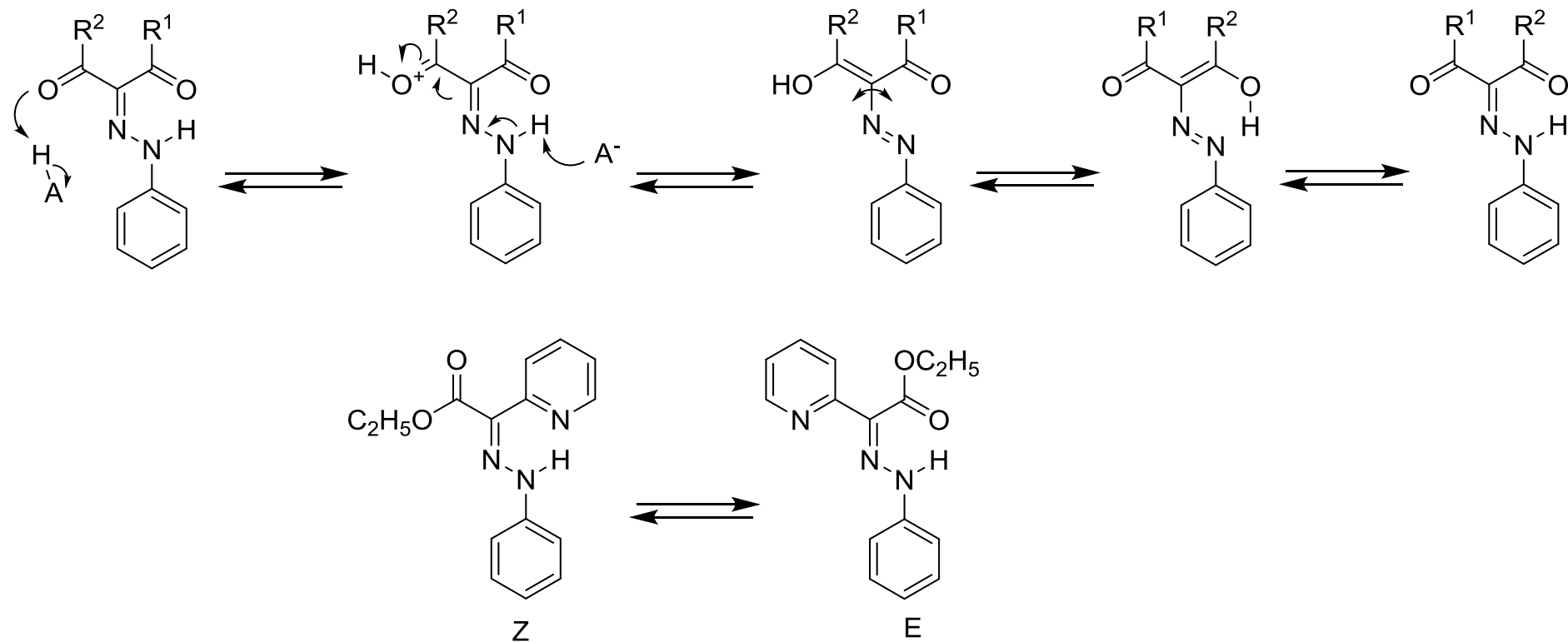


a: R = COOH; R' = H

b: R = COOMe; R' = H

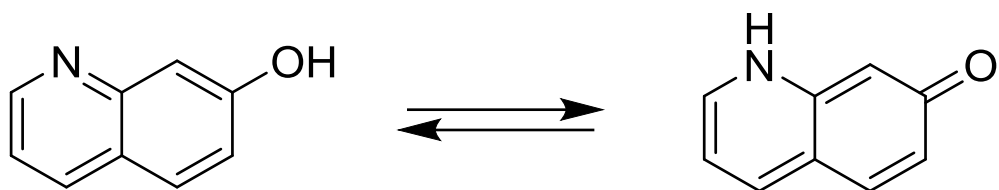
c: R = R' = OMe

Роторни превключватели



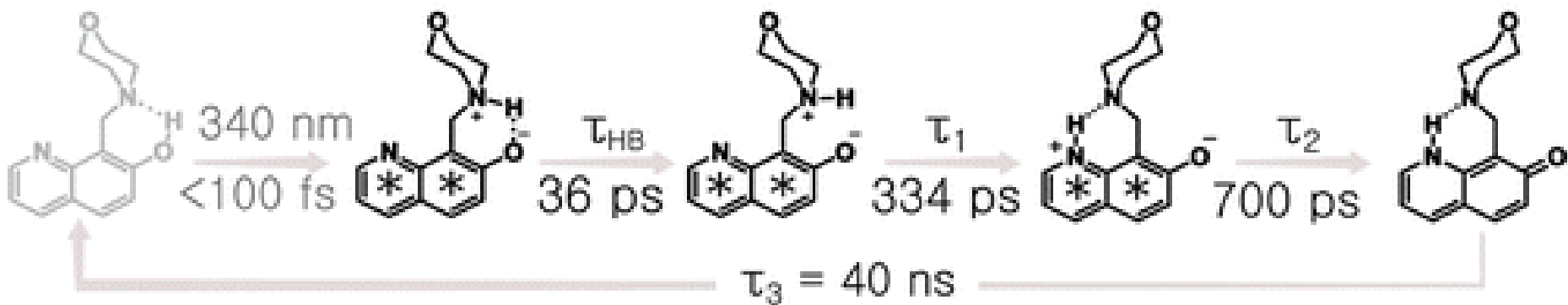
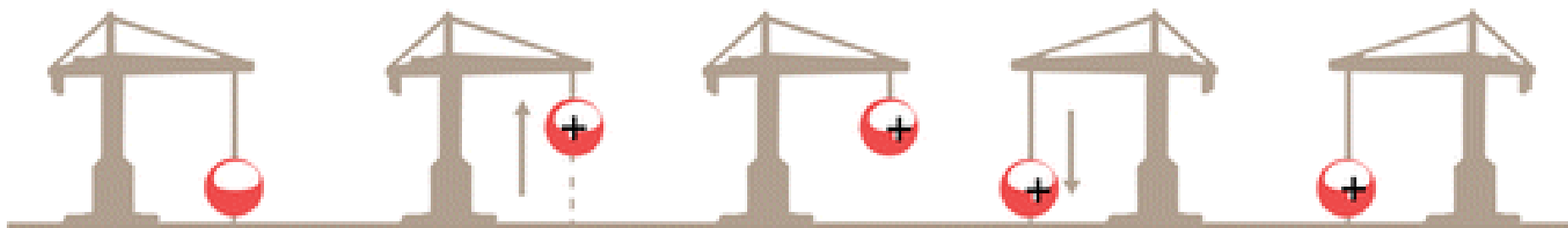
X. Su, I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 1963 (2014); S. M. Landge, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 18269 (2009); S. M. Landge, E. Tkatchouk, D. Benitez, D. A. Lanfranchi, M. Elhabiri, W.A. Goddard and I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 9812 (2011).

Протонни кранове



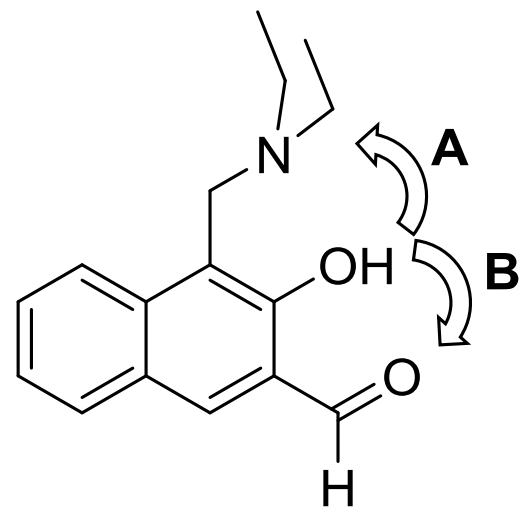
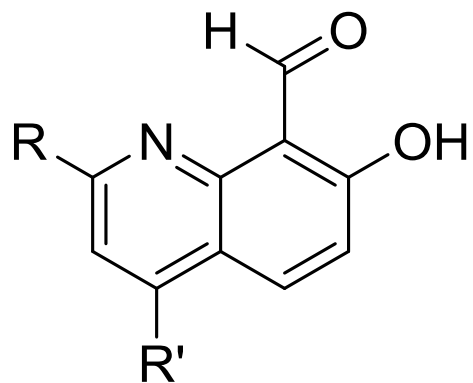
E

K



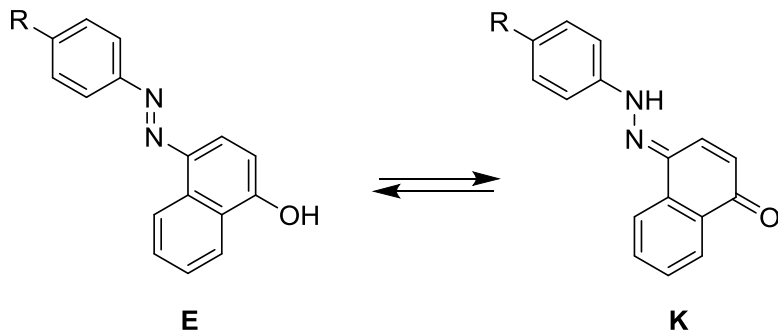
C. Jalink, W. van Ingen, A. Huizer, C. Varma, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1103** (1991).

Действие на протонен кран при 7-хидрокси-8-(N-морфолинометил)хинолин



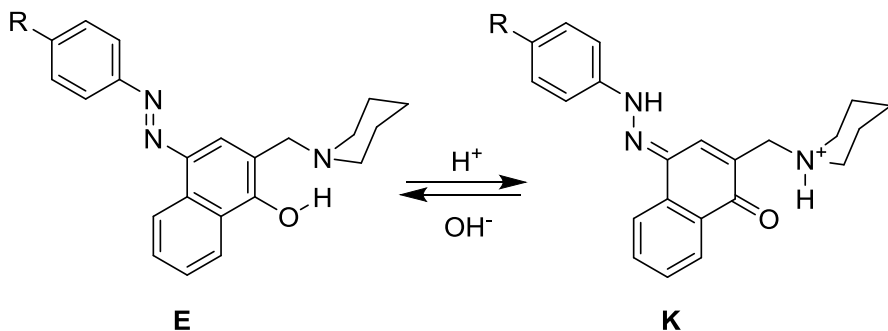
- a:** $R = R' = H$;
b: $R = CH_3$; $R' = H$;
c: $R = H$; $R' = CH_3$;

Vetokhina, V., Nowacki, J., Pietrzak, M., Rode, M.F., Sobolewski, A.L., Waluk, J., and Herbich, J. (2013) *J. Phys. Chem.*, **117A**, 9127-9146; 9147-9155.

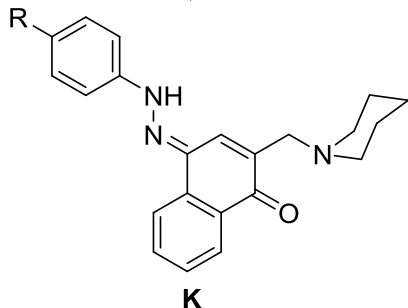


4-(phenyldiazenyl)naphthalen-1-ol

- a:** R = H;
- b:** R = OCH₃
- c:** R = CN
- d:** R = NO₂

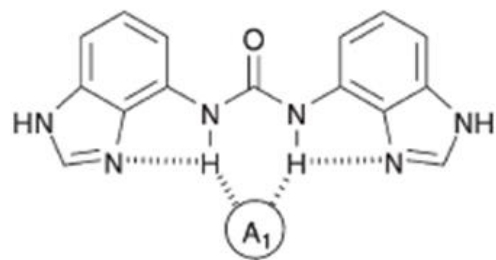


- a:** R = H;
- b:** R = OCH₃

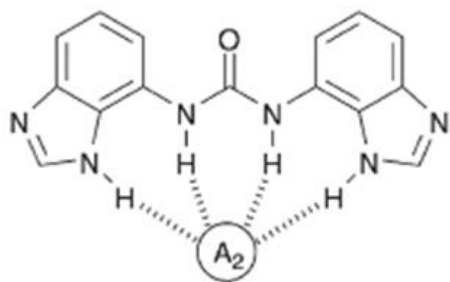
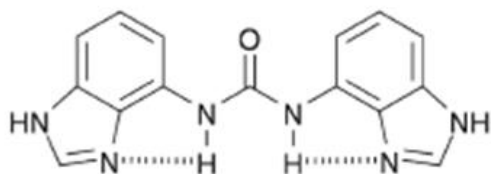


L. Antonov, V. Deneva, S. Simeonov, V. Kurteva, D. Nedeltcheva, J. Wirz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7875 (2009);
 L. Antonov, V. Kurteva, S. Simeonov, V. Deneva, A. Crochet and K. M. Fromm, *Tetrahedron*, **66**, 4292 (2010).

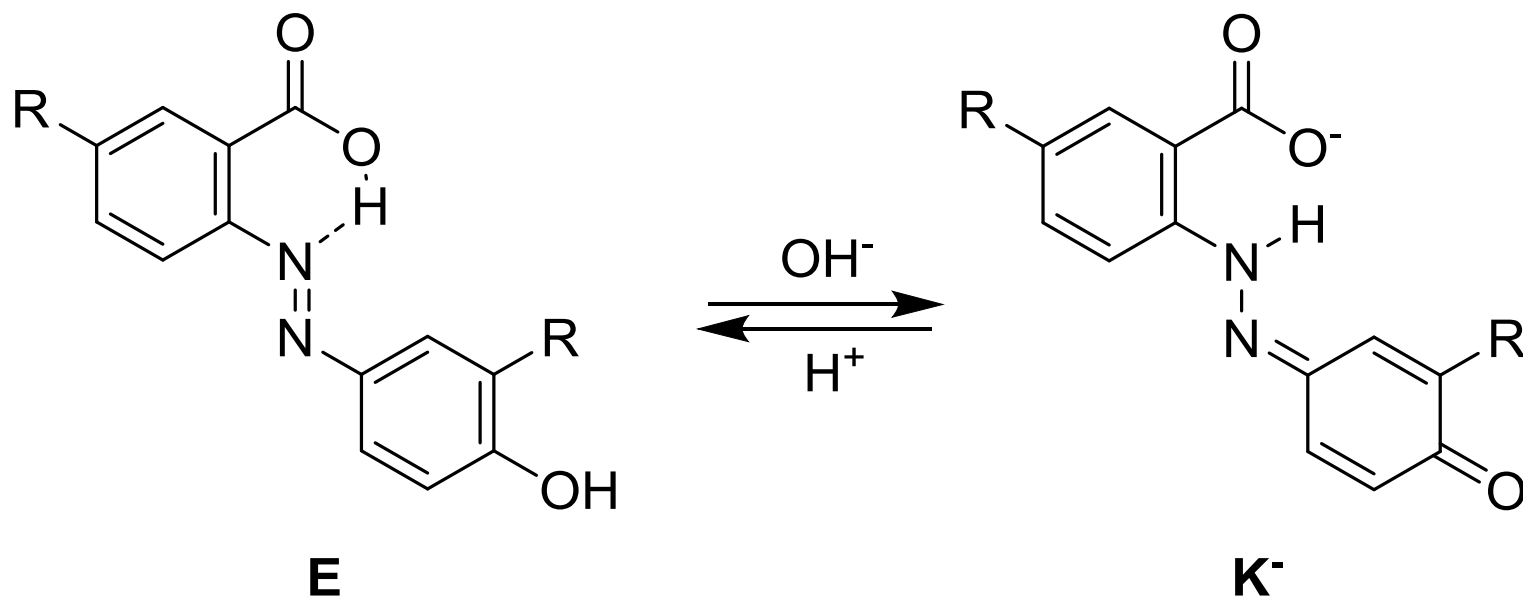
Тавтомерия и превключване при азнафтоли



Тавтомерен превключвател на базата на
дибензимидазолурея с участието на аниони

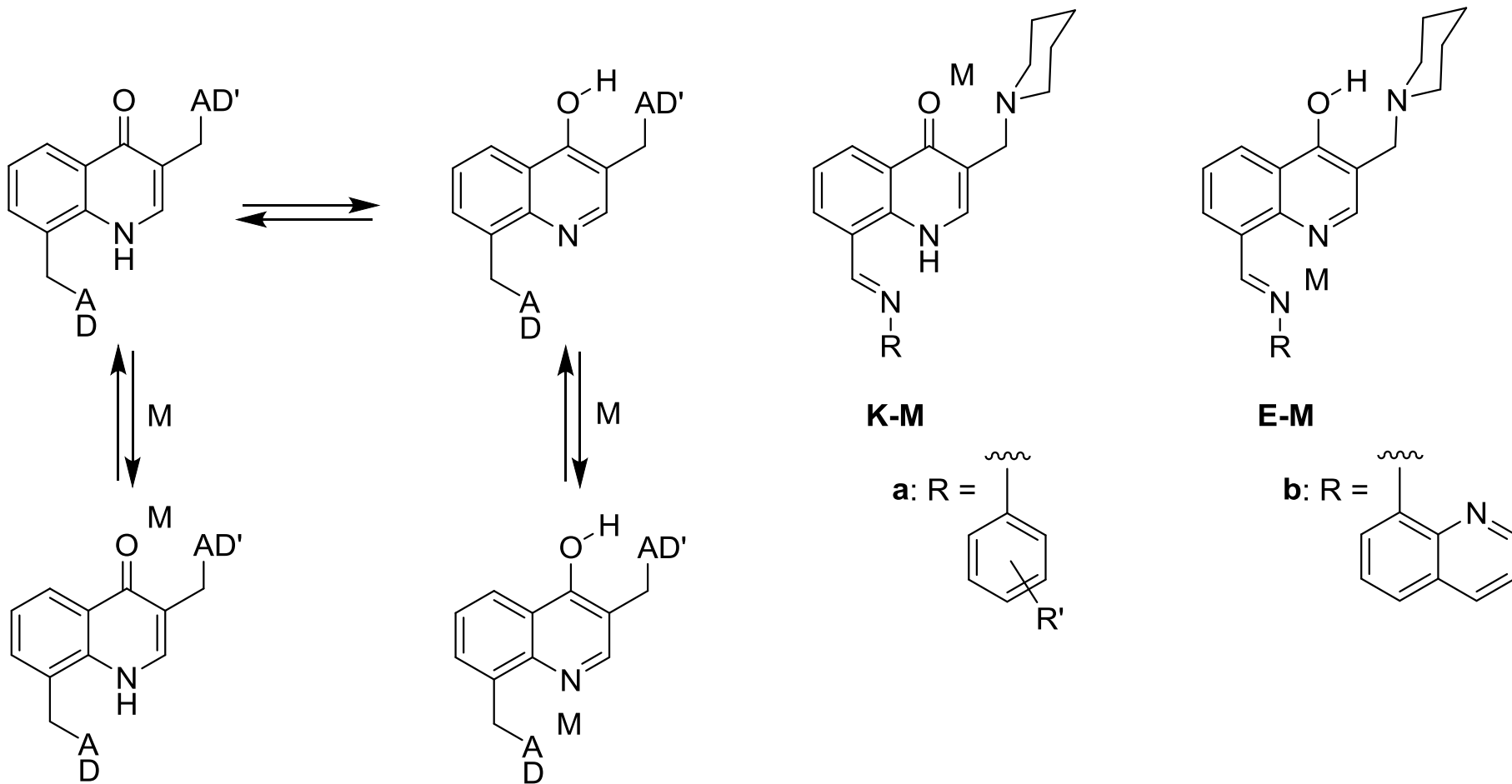


P. A. Gale, J. Hiscock, N. Lalaoui, M. E. Light, O. Huertas, N. J. Wells,
M. Wenzel, *Org. Biomol. Chem.*, **10**, 5909 (2012).



J.-A. Farrera, I. Canal, P. Hidalgo-Fernandez, M. L. Perez-Garcia, O. Huertas, F. J. Luque, *Chem. Eur. J.*, **14**, 2277 (2008).

Тавтомеризация при 2-(4'-хидроксифенилазо)бензоена киселина



A. Todorov, M. Nieger, J. Helaja, *Chem. Eur. J.*, **18**, 7269, 2012.

Тавтомерно превключване при 4-хидроксихинолинови лиганди

Благодаря за вниманието!