

WHAT
SUPRAMOLECULAR
PHOTOCHEMISTRY IS

K. P. BALASHEV

The article is a review of the current state of research in the field of photochemistry of artificial supramolecular systems and of possible creation a photochemical molecular devices on their basis.

Дан обзор современного состояния исследований в области фотохимии искусственных супрамолекулярных систем и возможности создания на их основе фотохимических молекулярных устройств.

© Балашев К.П., 1998

ЧТО ТАКОЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОТОХИМИЯ

К. П. БАЛАШЕВ

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Условное разделение естественных наук (физика, химия, биология, науки о Земле) обусловлено систематизацией накопленных знаний об окружающем мире на основе различных уровней организации материи. В основе такой систематизации лежит принцип дискретности материи — любой сложный материальный объект состоит из определенного набора более простых (элементарных) структурных единиц, взаимодействие между которыми, соответствующее различным формам движения материи, и приводит к их объединению. В рамках атомно-молекулярного учения в качестве химических структурных элементов вещества были определены атомы с одинаковым зарядом ядра — химические элементы, химическое взаимодействие (химические связи) между которыми и приводят к образованию разнообразных соединений. Несмотря на дальнейшие открытия сложного строения атома и мира элементарных частиц, появление квантовой химии (в рамках которой нет необходимости рассматривать молекулы как частицы, состоящие из отдельных атомов), основные представления атомно-молекулярного учения прочно вошли в химическую науку и успешно используются химиками при синтезе и исследовании разнообразных соединений.

Прогресс, достигнутый химией на молекулярном уровне, позволил получить более 8 млн химических соединений, большинство из которых не встречаются в природе, и с каждым годом их число растет все быстрее и быстрее (~95% соединений синтезированы в последние 30 лет). Современный уровень развития химии характеризуется синтезом и исследованием строения и свойств все более сложных химических соединений, причем не только в основном, но и в электронно-возбужденных состояниях, образующихся при их фотовозбуждении. Успехи в области молекулярной фотохимии позволили перейти к практическому решению таких глобальных задач, как создание искусственных молекулярных фотокатализических систем для конверсии солнечной энергии в химическую, запись, хранение и переработка информации, создание экологически чистых фототехнологий получения веществ.

В то же время исследования процессов, протекающих в биосистемах, показывают, что их высокая эффективность связана не столько с уникальностью молекул, участвующих в том или ином процессе (например, родопсина в зрительном восприятии информации или хлорофилла при фотосинтезе), сколько со сложной структурной и функциональной организацией разнообразных компонентов биосистемы — супрамолекулярным уровнем организации материи. По-видимому, именно супрамолекулярный уровень организации вещества в биосистемах и обеспечивает эффективное выполнение ими сложных функций, и в частности по преобразованию солнечной энергии в химическую, получению и переработке информации. По образному выражению нобелевского лауреата по химии за 1987 год Ж.-М. Лена, для того чтобы прочитать книгу жизни, то есть понять химические принципы функционирования биосистем, недостаточно знать буквы алфавита (атомы химических элементов) и уметь складывать из них отдельные слова (индивидуальные молекулы), необходимо понимать смысл всего предложения, зависящий от структурного расположения слов в предложении (супрамолекулярная система).

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ СВОЙСТВА

Успехи в развитии молекулярной химии, с одной стороны, и клеточной биологии — с другой, определили формирование и интенсивное развитие в конце XX века нового пограничного (с точки зрения структурной организации вещества) направления — супрамолекулярной химии. Точно так же как взаимодействие атомов химических элементов приводит к образованию различных молекул, так и взаимодействие молекулярных компонентов может приводить к образованию супрамолекулярных структур — супрамолекул. Следует отметить, что до настоящего времени нет общепринятого строгого определения супрамолекулярных частиц. Это связано с большим многообразием различных типов взаимодействий между компонентами супрамолекул (водородная связь, ван-дер-ваальсово, донорно-акцепторное, ион-ионное взаимодействие) и как следствие этого — большим разнообразием супрамолекулярных систем. Тем не менее основным признаком, позволяющим отделить супрамолекулы от обычных больших молекул, является возможность выделения в супрамолекулярных системах индивидуальных молекулярных компонентов (структурных единиц супрамолекулы), способных к самостоятельному существованию. Такие компоненты (называемые активными компонентами супрамолекулы) характеризуются своим электронным строением и как следствие этого — своим набором физико-химических свойств, которые при их участии в супрамолекулах в значительной степени сохраняются. Это не означает, конечно, что свойства супра-

молекул являются простой суперпозицией свойств активных компонентов. Наоборот, наличие в супрамолекулах нескольких компонентов приводит к появлению качественно новых свойств, и прежде всего связанных с процессами переноса электрона и энергии между компонентами. Именно изучение новых фотохимических и фотофизических свойств супрамолекул и является объектом исследования супрамолекулярной фотохимии.

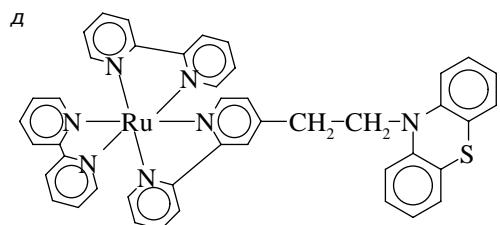
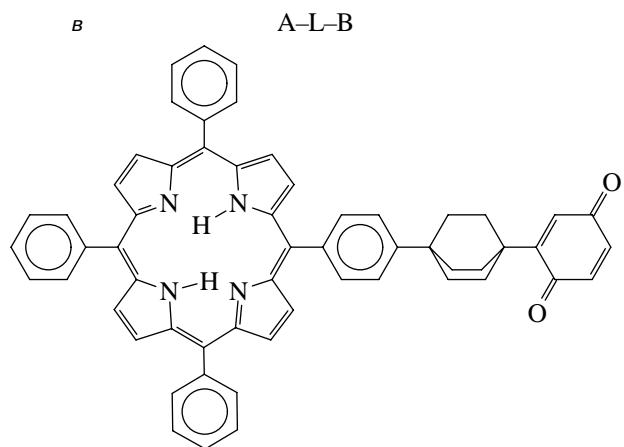
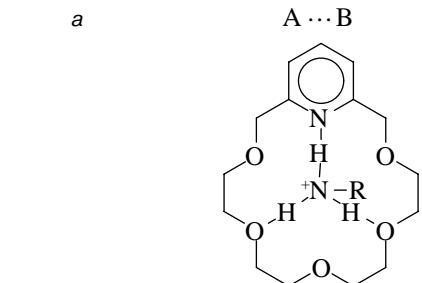
Рассмотренное выше определение позволяет включить в круг супрамолекул не только системы, образованные в результате межмолекулярных взаимодействий между компонентами А…В, например молекулярные комплексы типа “гость–хозяин” (рис. 1, *a*, *b*), но и системы на основе ковалентно-связанных компонентов А–Л–В (рис. 1, *c*, *e*). Действительно, в таких системах могут быть выделены отдельные активные молекулярные компоненты А и В (молекулы порфирина и хиона в одной системе и рутениевый комплекс и фенотиазин в другой), индивидуальные свойства которых в значительной степени и определяют свойства супрамолекул. Бициклооктановый и $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ фрагменты в основном выполняют структурообразующую роль, обеспечивая взаимное пространственное расположение активных компонентов в супрамолекулах. Фрагменты такого типа называются мостиковыми или связующими фрагментами. В отличие от супрамолекулярных систем фрагментация больших молекул (рис. 1, *ж*, *з*) приводит к полной потере их химических свойств.

Сочетание в супрамолекулах основных свойств их активных компонентов (которые могут быть предварительно изучены) и новых свойств, связанных с процессами переноса электрона и энергии между ними, открывает широкие возможности конструирования искусственных супрамолекулярных систем, способных при фотовозбуждении осуществлять сложные функции направленного переноса заряда и энергии — своеобразных фотохимических молекулярных устройств.

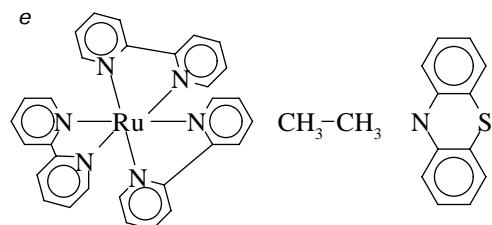
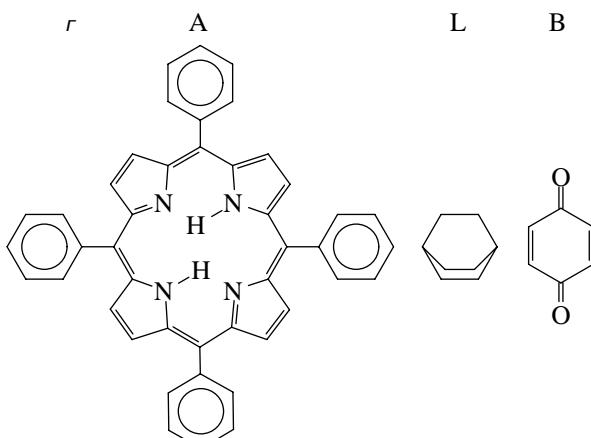
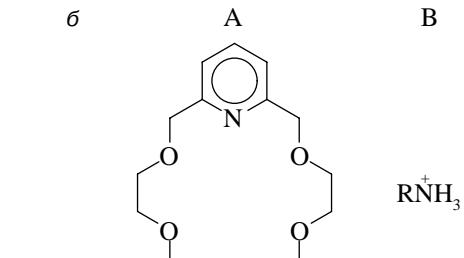
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УСТРОЙСТВА

В повседневной жизни нас окружает множество макроскопических устройств, выполняющих те или иные функции и состоящих из определенного набора компонентов, каждое из которых обеспечивает выполнение более простых действий. Так, например, электрическая лампочка накаливания, выполняющая сложную функцию преобразования электрической энергии в энергию электромагнитного излучения, содержит следующие компоненты: металлический цоколь, обеспечивающий токоподвод; излучающую в результате нагрева спираль; стеклянный корпус, изолирующий спираль от атмосферы.

Супрамолекулы



Компоненты



Большие молекулы

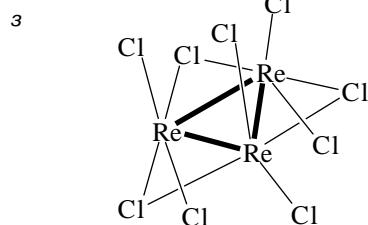
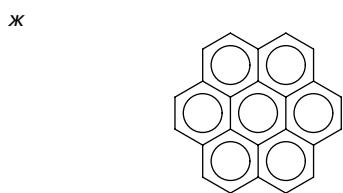


Рис. 1. Супрамолекулярные и молекулярные химические системы: *а* – супрамолекулярный комплекс типа “гость–хозяин”; *в, д* – ковалентно-связанные супрамолекулярные системы; *б, г, е* – компоненты супрамолекулярных систем; *ж, з* – большие молекулярные системы: $C_{24}H_{12}$ и Re_3Cl_9

Развитие супрамолекулярной химии позволило распространить концепцию устройства, обеспечивающую выполнение сложной функции в результате определенного сочетания компонентов системы, на молекулярный уровень и как следствие этого –

стимулировало зарождение молекулярной электроники и фотоники. Миниатюризация электронных устройств и приборов на их основе обеспечивает как увеличение их быстродействия, так и уменьшение потребляемой при их работе мощности (ярким

примером является развитие компьютеров). Размер современных сверхбольших интегральных схем, содержащих $\sim 10^6$ схемных элементов (транзисторов, диодов, резисторов), встроенных в поверхностный слой кристалла кремния и функционирующих как единое целое, достигает 1 мкм. В то же время, по оценкам некоторых специалистов [1], “при трехмерной архитектуре применение молекулярных компонентов цепей с промежутками порядка 10^{-2} мкм обеспечило бы в миллион раз большую компактность, чем достигаемая ныне”. Создание таких молекулярных электронных и оптоэлектронных устройств на основе супрамолекулярных систем, молекулярные компоненты которых обеспечивали бы выполнение сложных функций направленного переноса заряда или энергии (аналогично полупроводниковым интегральным схемам и оптоэлектронным устройствам), напрямую зависит от развития как самой супрамолекулярной химии, так и фотохимии супрамолекулярных систем.

Специфика фотохимического молекулярного устройства заключается в том, что управление процессами переноса заряда и энергии между компонентами супрамолекулы, а также структурные перегруппировки в супрамолекуле (при изомеризации ее компонентов) осуществляются в результате воздействия на нее квантов света. В связи с этим супрамолекулярные системы для таких устройств должны содержать светочувствительный компонент, обеспечивающий поглощение квантов света и последующие процессы фотосенсибилизированного переноса электрона (ФСэл), энергии (ФСэн) или изомеризации (ФП); промежуточные доноры (Дэл) и акцепторы (Аэл) электрона или энергии (Аэн), участвующие в транспорте зарядов или энергии; конечный акцептор энергии, обеспечивающий излучение квантов света, люминофор (Л). Сочетание перечисленных выше активных компонентов за счет связывания их в супрамолекулу мостиковыми фрагментами (П) позволяет получать модельные фотохимические молекулярные устройства на основе направленного переноса заряда (рис. 2, 3), энергии (рис. 4) и структурных изменений в супрамолекулах (рис. 5).

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УСТРОЙСТВА С НАПРАВЛЕННЫМ ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Поглощение кванта света фотосенсибилизатором, например бипиридильным комплексом рутения (рис. 2), вызывает перенос электрона с его высшей заполненной молекулярной орбитали на низшую свободную. Это приводит к существенному увеличению как восстановительных, так и окислительных свойств фотосенсибилизатора. При наличии в супрамолекуле подходящего акцептора (рис. 2, а) или донора (рис. 2, б) электрона это может стимулировать процесс переноса электрона и приводить к появлению отрицательного и положи-

тельного зарядов на разных компонентах супрамолекулы (процесс фотостимулированного разделения зарядов). Следует отметить, однако, что время жизни таких двухкомпонентных систем в состоянии с разделенными зарядами крайне мало ($< 10^{-10}$ с), что ограничивает возможность их использования. Это связано с быстрым обратным процессом переноса электрона, возвращающим систему в исходное состояние. Для уменьшения скорости этого процесса может быть использовано пространственное разделение зарядов в супрамолекуле, затрудняющее процесс их рекомбинации. Так, объединение двух систем на основе комплекса рутения в качестве фотосенсибилизатора (рис. 2, а, б) в единую трехкомпонентную супрамолекулярную систему (рис. 2, в) приводит к увеличению времени жизни состояния системы с разделенными зарядами более чем в 100 раз. Введение в супрамолекулярную систему дополнительных компонентов, способствующих дальнейшему пространственному разделению зарядов, обеспечивает дальнейшее увеличение их времени жизни. Например, введение дополнительного акцептора электрона – бензохинона ($\text{Аэл}'$) – в супрамолекулярную систему: каротин (Дел)-порфирин (ФСэл)-нафтохинон (Аэл) позволяет получить четырехкомпонентную систему (рис. 2, г) с относительно долгоживущим (~1 мкс) состоянием разделенных зарядов. Ожидается, что дальнейшие работы в этом направлении позволят разработать искусственные супрамолекулярные системы, близкие по параметрам к природному фотосинтетическому аппарату, время жизни разделенных зарядов в котором достигает ~0,1 с.

С точки зрения энергетики фотостимулированный процесс разделения зарядов в супрамолекулярных системах может сопровождаться как увеличением свободной энергии системы (рис. 3, а), так и ее уменьшением (рис. 3, б). Фотохимические молекулярные устройства первого типа выполняют функцию фотоэлектронного насоса, обеспечивая запасание энергии света в виде химической энергии. Как следствие этого – сочетание таких систем с катализаторами выделения водорода и кислорода из воды (рис. 3, а) позволит создать искусственные молекулярные фотохимические устройства для преобразования солнечной энергии в химическую, например в результате фотокаталитического разложения воды. Устройства второго типа выполняют функцию фотоэлектронного ключа. Энергия квантов света в этом случае используется для увеличения скорости процесса переноса электрона между пространственно-разделенными в супрамолекуле донором и акцептором электрона. При акцептировании образующихся при фотовозбуждении таких систем зарядов во внешнюю цепь (рис. 3, б) они могут выполнять функцию управления электрическими сигналами – молекулярного переключателя.

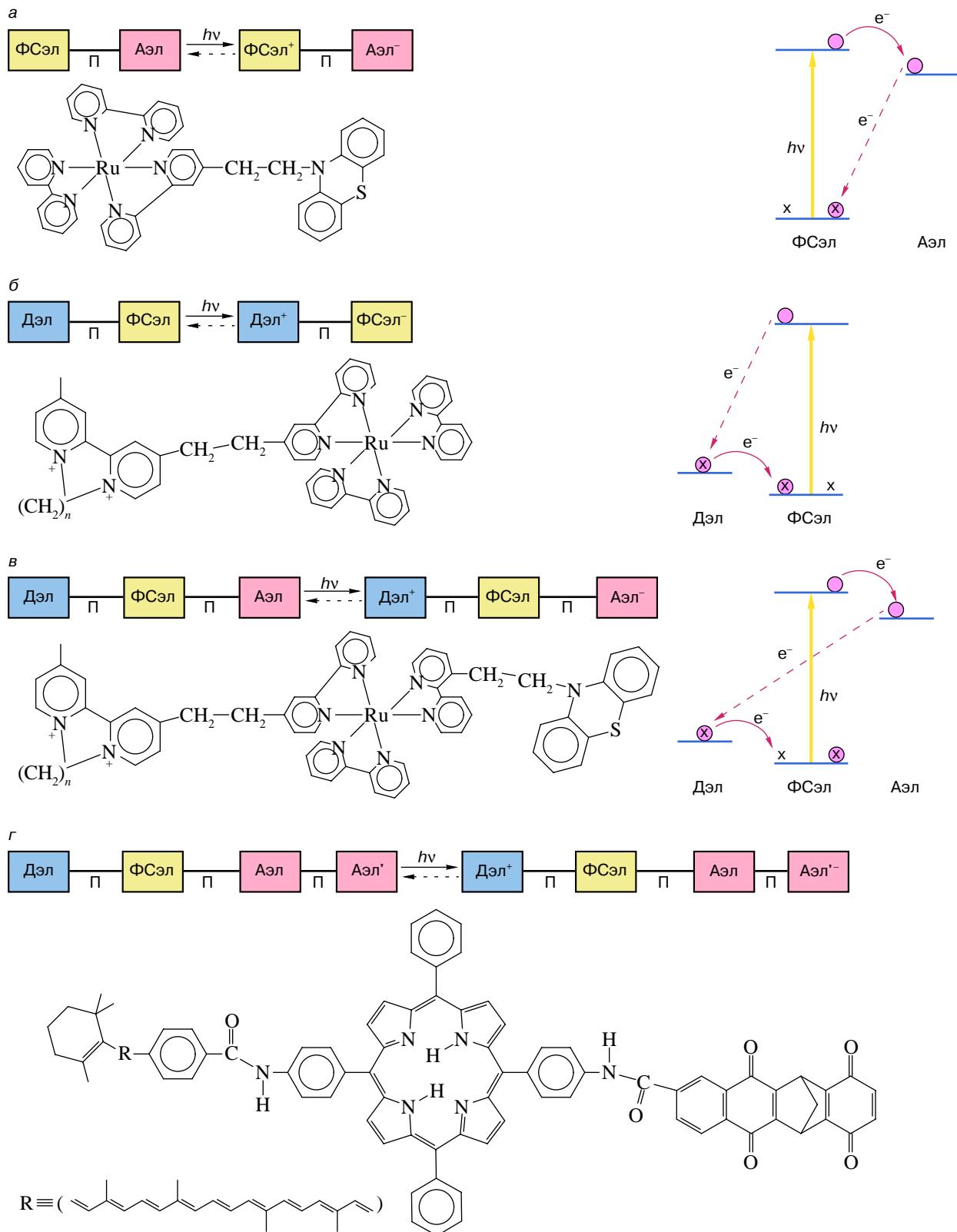


Рис. 2. Молекулярные фотохимические устройства на основе процессов переноса заряда

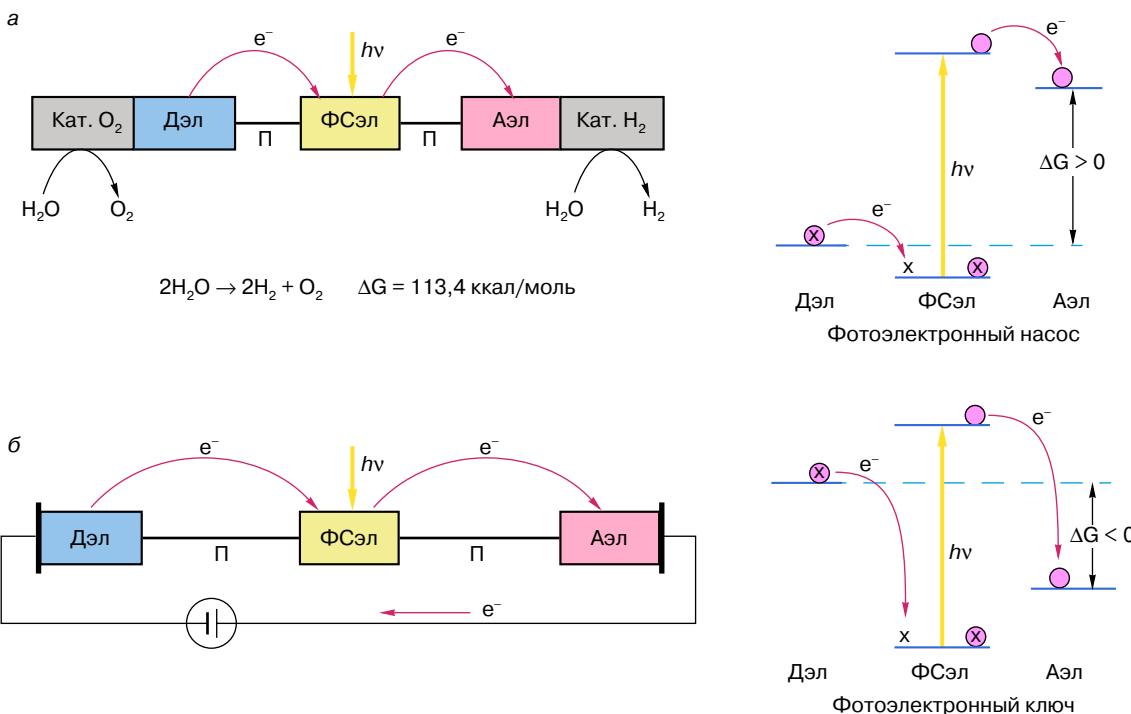


Рис. 3. Схема молекулярных фотохимических устройств для конверсии солнечной энергии в химическую (а) и управление электрическим сигналом (б)

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УСТРОЙСТВА С НАПРАВЛЕННЫМ ПЕРЕНОСОМ ЭНЕРГИИ

Наряду с процессом фотостимулированного переноса электрона фотовозбуждение супрамолекулярной системы может приводить также к процессу переноса энергии электронного возбуждения от фотосенсибилизатора к другим компонентам супрамолекулы — акцепторам энергии. В этом случае может быть обеспечен направленный транспорт энергии электронного возбуждения между пространственно-разделенными компонентами супрамолекулы. Некоторые примеры молекулярных фотохимических устройств на основе процессов переноса энергии в супрамолекулярных системах представлены на рис. 4. Основными компонентами таких супрамолекулярных систем являются фотосенсибилизатор (ФСэн), обеспечивающий поглощение квантов света и выступающий в качестве донора энергии электронного возбуждения; промежуточные (Аэн) и конечный (Л) акцепторы энергии, позволяющие осуществлять направленный перенос энергии, которая в дальнейшем может быть использована либо в виде энергии квантов света (рис. 4, а, в—г), либо для инициирования процессов переноса электрона, например переноса электрона на полупроводниковую частицу (рис. 4, б).

Супрамолекулярные системы на основе бипиридильных комплексов рутения в качестве фото-

сенсибилизаторов (рис. 4, а, б) являются искусственными моделями природного пигмент-белкового комплекса фотосинтетического аппарата, выполняющего функцию светособирающей антенны и обеспечивающей эффективное улавливание солнечного света и перенос энергии на реакционный центр фотосистемы. Последовательный перенос энергии электронного возбуждения от фотосенсибилизатора — комплекса рения к люминофору — комплексу рутения с участием нескольких промежуточных акцепторов энергии (рис. 4, в) может быть использован в молекулярных фотохимических устройствах, обеспечивающих направленный транспорт оптического сигнала.

С точки зрения термодинамики процессы переноса энергии от донора к акцептору протекают с уменьшением свободной энергии системы. Как следствие этого — энергия квантов света, испускаемых конечным акцептором энергии — люминофором, меньше энергии, поглощаемой фотосенсибилизатором. В то же время супрамолекулярная система на основе ионов иттербия, поглощающих кванты света в ближней инфракрасной области ($\lambda = 970$ нм), и ионов эрбия в качестве люминофоров (рис. 4, г) обеспечивает преобразования инфракрасного света в видимый ($\lambda = 560$ нм). Это связано с двухстадийным процессом переноса энергии от фотосенсибилизатора к люминофору, приводящему к последовательному образованию относительно долгоживущего

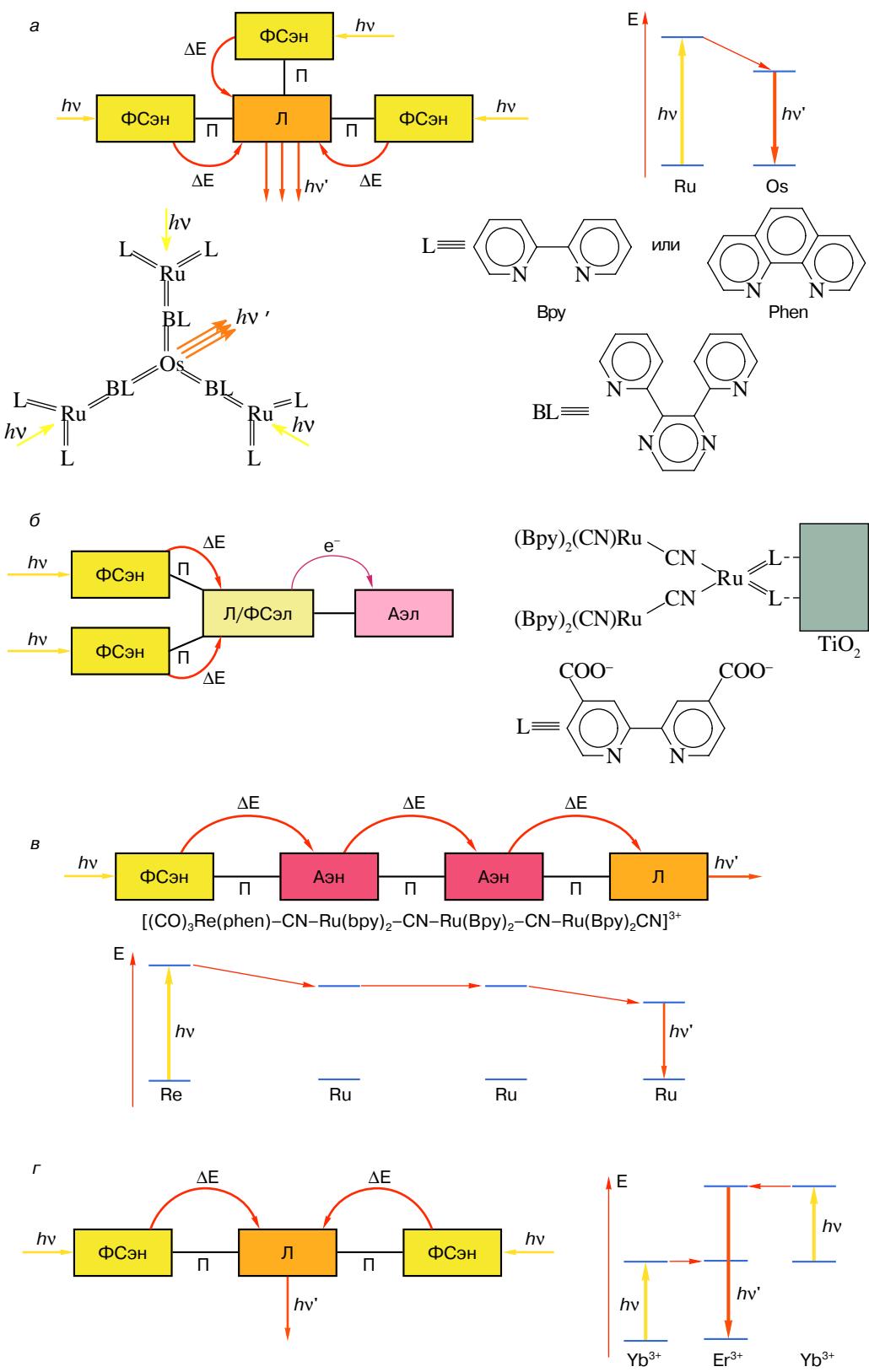


Рис. 4. Молекулярные фотохимические устройства на основе процессов переноса энергии

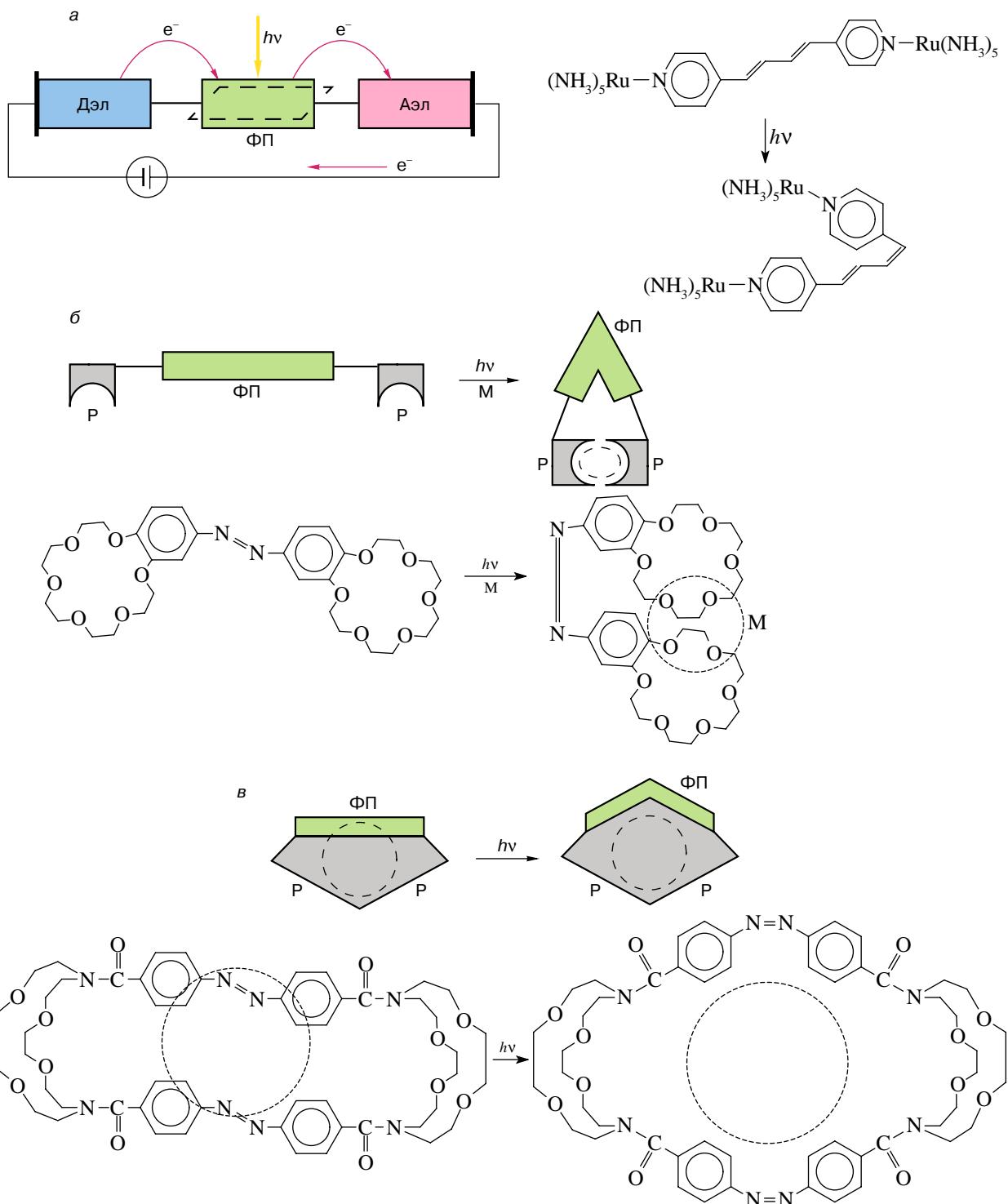


Рис. 5. Молекулярные фотохимические устройства на основе структурных изменений в супрамолекулах

возбужденного состояния люминофора и более высоколежащего люминесцирующего состояния. Такие супрамолекулярные системы выполняют функцию молекулярных усилителей световой энергии и

могут быть использованы при разработке как молекулярных оптоэлектронных устройств, так и искусственных фотокаталитических систем для конверсии солнечной энергии в химическую.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В СУПРАМОЛЕКУЛАХ

В рассмотренных супрамолекулярных системах фотовозбуждение сенсибилизатора стимулировало перенос электрона или энергии на другие компоненты системы. В то же время перераспределение электронной плотности при фотовозбуждении сенсибилизатора может также приводить к различным внутримолекулярным перегруппировкам (фотоизомеризации) самого сенсибилизатора. Некоторые примеры возможных фотохимических молекулярных устройств на основе таких процессов представлены на рис. 5.

Специфической особенностью молекулярных фотохимических устройств на основе структурных изменений в супрамолекулах является использование процессов фотоизомеризации мостиковых компонентов супрамолекул. Так, например, EE → ZE-фотоизомеризация мостикового лиганда — бипиридинилбутадиена, связывающего два рутиневых центра супрамолекулы (рис. 5, а), приводит к изменению электронной проводимости между ними и как следствие этого — может быть использована для управления электрическим сигналом.

Фотостимулированные процессы изомеризации мостиковых фрагментов супрамолекулярных систем могут приводить также к изменению координационной способности супрамолекул по отношению к различным химическим соединениям. Так, например, транс → цис-фотоизомеризация азобензольного мостикового фрагмента супрамолекулы, содержащей два краун-эфира (рис. 5, б), вызывает увеличение эффективности связывания ими ионов Na^+ в 5,6 раза. ЕЕ → ZZ-изомеризация супрамолекулярной системы, показанной на рис. 5, в, приводит к увеличению размера полости в супрамолекуле и как следствие этого — к способности к связыванию различных субстратов (M). Супрамолекулярные системы такого типа могут быть использованы для управления процессами трансмембранных переноса химических соединений в молекулярных фотохимических устройствах для преобразования солнечной энергии в химическую и для записи информации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные супрамолекулярные системы и возможные фотохимические молекулярные устройства на их основе являются только моделями, демонстрирующими потенциальные возможности нового пограничного направления современного естествознания — супрамолекулярной фотохимии. Трудно сказать, когда такие устройства смогут перейти из стадии лабораторных научных исследований в стадию практического применения. Однако, несмотря на всю кажущуюся фантастичность проектов создания различных устройств, обеспечиваю-

щих качественно новый (молекулярный) уровень их работы (например, молекулярного компьютера, молекулярных оптоэлектронных преобразователей различных видов энергии), существование в природе таких устройств позволяет ставить вопрос не о принципиальной возможности их создания человеком, а о том, когда они появятся и кто будет лидировать в их разработке. Это, в свою очередь, в значительной степени зависит от того, насколько успешно и слаженно в этом направлении будут работать специалисты в различных областях естествознания: химии, физики, биологии. Сложность и масштабность проблемы создания искусственных молекулярных устройств, моделирующих важнейшие природные процессы, определяют необходимость привлечения в химию и другие естественные науки лучших молодых умов. Надеюсь, что настоящая статья позволит привлечь внимание учителей, а следовательно и, учащихся к одному из пограничных, интенсивно развивающихся и многообещающих в практическом отношении направлений современного естествознания — супрамолекулярной фотохимии.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Пиментел Дж., Кунрод Дж. Возможности химии сегодня и завтра. М.: Мир, 1992.
2. Педерсен Ч. Дж. Открытие краун-эфиров // Новое в жизни, науке и технике. Сер. "Химия". М.: Знание, 1989. № 1.
3. Крам Д.Дж. Получение молекулярных комплексов типа "гость—хозяин" // Там же.
4. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия — масштабы и перспективы: Молекулы — супермолекулы — молекулярные устройства // Там же. № 2.
5. Свиридов В.В. Химия сегодня и завтра. Минск: Изд-во университетского, 1987.
6. Рогойша Г.А. Фотографическая регистрация информации: Хим. аспекты. Минск: Изд-во университетское, 1988.
7. Тихонов А.Н. Трансформация энергии в хлоропластах — энергопреобразующих органеллах растительной клетки // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 4. С. 24–32.
8. Горностаев Л.М. Таутомерия органических соединений // Там же. С. 33–38.

* * *

Константин Павлович Балашев, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, член Российской фотохимической ассоциации и Международной ассоциации преподавателей естественнонаучных дисциплин. Область научных интересов — фотохимия и электрохимия металлокомплексных соединений. Автор более 130 научных и десяти учебно-методических публикаций.