

**HORYZONTY NAUKI 2015
– FORUM PRAC DYPLOMOWYCH,
WYDZIAŁ CHEMII UJ, 28 MAJA 2015**

**PRZEŁĄCZNIKI MOLEKULARNE:
RODZAJE I ZASTOSOWANIA**

**THE MOLECULAR SWITCHES:
TYPES AND APPLICATIONS**

Krzysztof Bartyzel

*Uniwersytet Jagielloński
ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków
e-mail: krzysztof.bartyzel5@gmail.com*

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń

1. Wprowadzenie
2. Fotochromowe przełączniki molekularne
3. Przełączniki molekularne typu gospodarz–gość
4. Przełączniki molekularne oparte na katenach i rotaksanach

Uwagi końcowe

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane



Krzysztof Bartyzel urodził się w 1990 roku w Stalowej Woli. W 2009 roku ukończył Liceum Ogólnokształcące w klasie o profilu biologiczno-chemicznym w Zespole Szkół Ponadgimnazjalnych nr 1 im. gen. Władysława Sikorskiego w Stalowej Woli. W tym samym roku rozpoczął studia I stopnia na kierunku Biologia z geologią, specjalność- ochrona przyrody na Wydziale Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Jagiellońskiego. Tamtejsze zajęcia z chemii organicznej zainspirowały go do podjęcia w 2010 roku studiów I stopnia na kierunku Chemia na Wydziale Chemii UJ. Tytuł licencjata uzyskał w 2013

roku, po czym kontynuował edukację chemiczną na studiach magisterskich. Pracę w Zespole Stereokontrolowanej Syntezy Organicznej prof. dr hab. Jacka Młynarskiego rozpoczął już na III roku studiów. Pracę dyplomową, wykonaną pod opieką dr Jarosława Wilamowskiego, na temat „Synteza ligandów organicznych do nowych fotochromowych przełączników molekularnych” obronił 24 czerwca 2015 roku, uzyskując tytuł magistra.

ABSTRACT

A subject of this work is group of organic compounds known as molecular switches. Molecular switches are described as chemical compounds which molecules have at least two thermodynamically stable states. Conversion between these states is reversible and may be induced by such factors as change of the temperature or flow of the electric current or irradiation of the molecule with the light of particular wavelength [1]. Especially interesting are photochromic molecular switches. In this group the conversion is triggered by irradiation with a light of a particular wavelength [2]. Because of its unique properties, this type of compounds is extensively studied by the scientists, who investigate their photochromic properties as ways of using them in coordination with lanthanide metals and construction of novel molecular materials [3]. Especially interesting group of photochromic molecular switches is class named diarylethenes. This type of compounds after irradiation with UV light undergo cyclization, which is reversible under light of the visible spectrum (Figure 1). The other important group of photochromic molecular switches is class of compounds possessing in their structure chiroptic unit. The irradiation of the molecule with left- and right-handed circularly polarized light leads to change of the absolute configuration (Fig. 8) [1]. This type of switches may be used in construction of synthetic molecular motors which is widely studied subject nowadays [1]. The other groups of molecular switches are host- guest molecular switches and mechanically- interlocked molecular switches. In the first mentioned before group the bistable states differ in their affinity for guests (Fig. 15) [14]. The second one is based on the group of compounds named catenanes and rotaxanes. They can be described as two chemical individuals, mechanically interlocked in each other, which are not connected with chemical bonds (Fig. 19). This kind of molecular switches are used in construction of the logic gates [1].

Keywords: molecular switches, dithienylethenes, molecular materials, electrocyclization reaction

Słowa kluczowe: przełączniki molekularne, ditienuoetyeny, materiały molekularne, reakcja elektrocyklizacji

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ**Skróty opisowe:**

CD	- dichroizm kołowy (ang. <i>circular dichroism</i>)
<i>l</i> -CPL	- światło spolaryzowane kołowo lewostronnie
<i>r</i> -CPL	- światło spolaryzowane kołowo prawostronnie
<i>ee</i>	- nadmiar enancjomeryczny (ang. <i>enantiomeric excess</i>)
pss	- stan fotostacjonarny (ang. <i>photostationary state</i>)
SMM	- jednocząsteczkowe magnesy (ang. <i>single-molecule magnets</i>)
UV	- światło z zakresu ultrafioletowego
Vis	- światło z zakresu widzialnego

Związki chemiczne i rozpuszczalniki:

DMSO	- dimetylosulfotlenek
------	-----------------------

Podstawniki:

Me	- metyl
----	---------

WPROWADZENIE

Przełączniki molekularne są to cząsteczki zdolne do odwracalnego przejścia między dwoma (lub więcej) termodynamicznie stabilnymi stanami posiadającymi odmienną budowę cząsteczki. Przejście to może zostać wywołane przez wiele czynników, wśród których można wymienić m.in. zmianę temperatury, natężenia płynącego prądu, pH czy długości fali światła oddziałującego z molekułą [1]. Najważniejszą cechą przełączników molekularnych jest to, że poszczególne stany, w których dana cząsteczka może występować różnią się od siebie swoimi właściwościami, zarówno fizycznymi jak i chemicznymi [2]. Przełączniki molekularne możemy podzielić ze względu na mechanizm zachodzenia przejścia pomiędzy ich stanami na kilka klas:

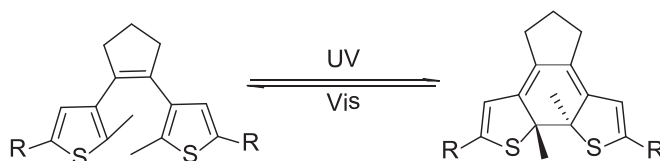
- przełączniki molekularne typu gospodarz-gość;
- przełączniki molekularne oparte na katenanach i rotaksanach;
- fotochromowe przełączniki molekularne [1].

Znaczenie przełączników molekularnych w technologii rośnie, z coraz większym naciskiem na ich fotochromową odmianę, wykorzystywaną przy produkcji materiałów światłoczułych stosowanych przy optycznym zapisie i przetwarzaniu informacji (nośniki holograficzne), ale także w produkcji światłowodów, czy optoelektronice [2, 4, 5].

W niniejszym artykule zostaną w skrócie przedstawione ww. klasy przełączników molekularnych z opisem ich innowacyjnych właściwości i zastosowań.

1. FOTOKROMOWE PRZEŁĄCZNIKI MOLEKULARNE

Fotochromowe przełączniki molekularne są obecnie najliczniejszą i najczęściej badaną grupą przełączników molekularnych. Przejście pomiędzy dwoma stanami cząsteczki odbywa się tutaj pod wpływem naświetlania danej molekuły światłem o określonej długości fali [2]. Ich nazwa pochodzi od zjawiska fotochromizmu. Polega ono na wywołanej światłem odwracalnej przemianie pomiędzy dwoma izomerami posiadającymi różne widma absorpcyjne (Schemat 1).

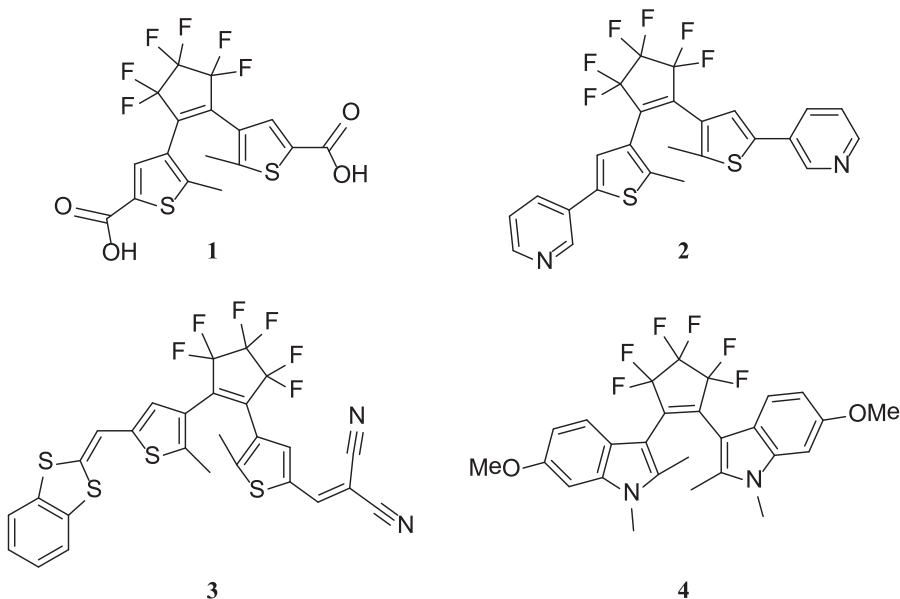


Schemat 1. Przejście pomiędzy dwoma stanami fotochromowych przełączników molekularnych

Scheme 1. Conversion between two photochromic states of molecular switches

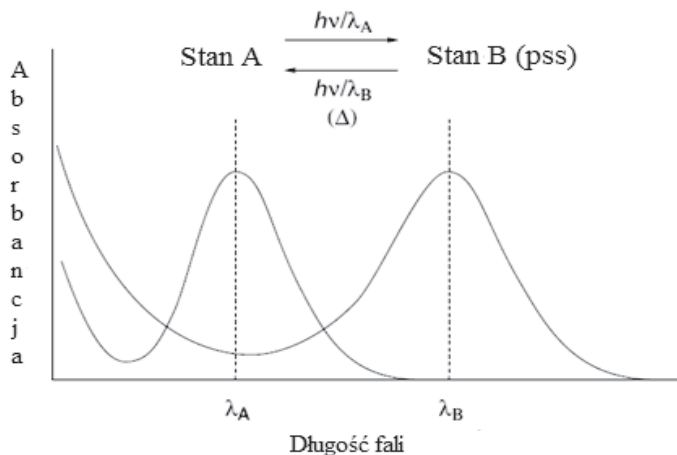
Na schemacie powyżej przedstawiono ogólną strukturę związków z grupy ditienyloetenów. Związki z tej grupy wykazują nie tylko silne właściwości fotochromowe, ale oprócz tego cechują się wysoką czułością, wytrzymałością przy wielu cyklach

przejsć pomiędzy stanami elektronowymi, stabilnością termiczną oraz reaktywnością w stanie stałym, co sprawia, że są bardzo szeroko stosowane [6]. Szczególnie użyteczne są diaryloeteny z układem perfluorowanego cyklopentenu w swojej strukturze (Schemat 2).



Schemat 2. Przykłady związków z grupy ditienuoetenów
Scheme 2. Examples of the compounds of dithienylethenes group

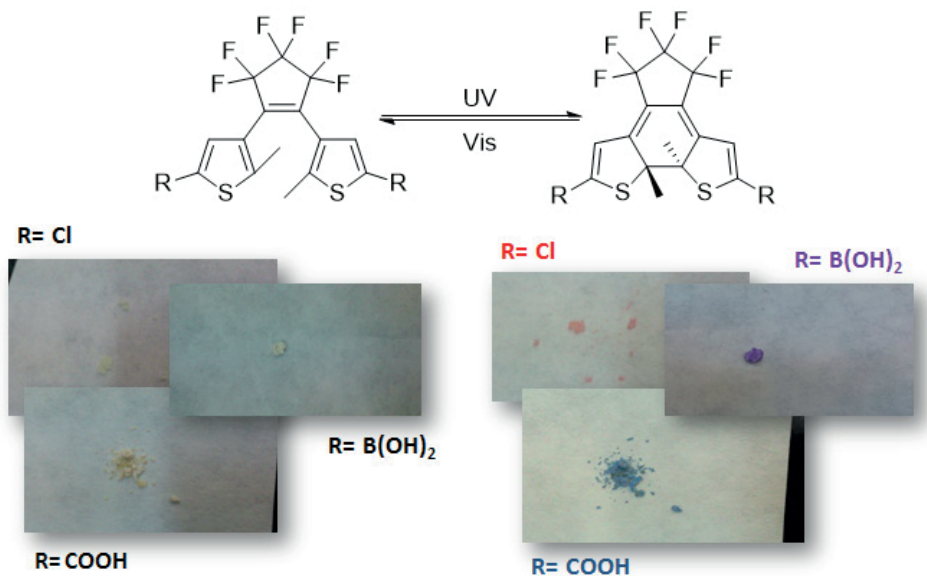
Najważniejszą cechą, która różni oba fotochromowe stany związku jest fakt, że posiadają one inne właściwości fizyczne oraz chemiczne. W wyniku zmiany struktury zmianie mogą ulec wartości takich wielkości jak współczynnik załamania światła, podatność dielektryczna, moment dipolowy, przewodność elektryczna, lepkość czy potencjał redoks [7]. Na Wykresie 1 przedstawiono różnicę maksimum absorpcji dla dwóch poszczególnych stanów fotochromowego przełącznika molekularnego [1].



Wykres 1. Różnica maksimum absorpcji pomiędzy dwoma fotochromowymi stanami cząsteczki
 Chart 1. The difference between maxima of absorption of two photochromic states of molecule

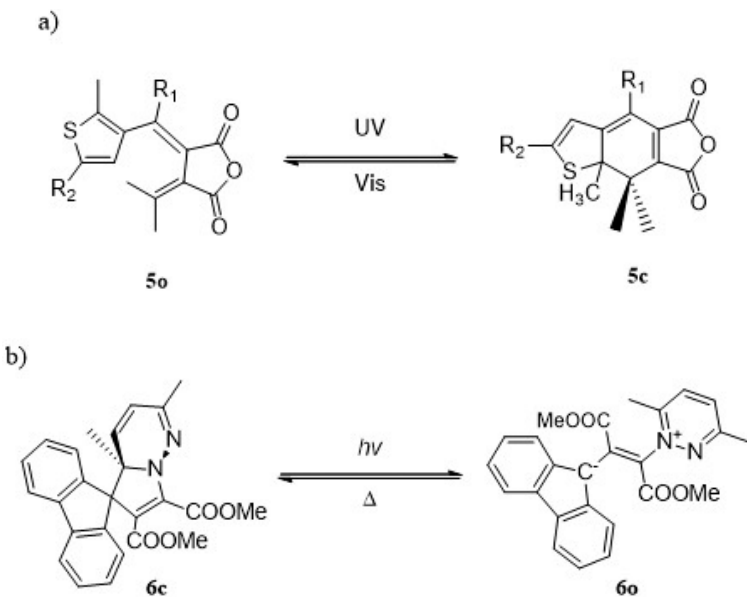
Różnica pomiędzy widmami absorpcyjnymi jest szczególnie ważna ze względu na fakt, że zmiana właściwości cząsteczki jest z nią powiązana i jest możliwa do oznaczenia tylko jeżeli oba maksima absorpcji są od siebie wyraźnie oddzielone. Przejście między jednym stanem cząsteczki a drugim można bardzo łatwo zaobserwować, nawet bez dokonywania pomiarów konkretnych wielkości, gdyż w wielu przykładach związków przejawia się ono zmianą barwy. Jako przykład można podać przedstawiony wyżej związek 7, który w świetle widzialnym występuje w postaci bezbarwnych kryształów, natomiast po naświetleniu światłem z zakresu UV zmienia barwę na ciemnoniebieską. Na schemacie 3 przedstawiono przykłady ditienuoetenów, podstawionych grupami chlorkowymi, karboksylowymi i kwasu borowego wraz z ich zmianą barwy po przejściu do formy cyklicznej (odpowiednio czerwoną, ciemnoniebieską i fioletową).

Przedstawiona na Schemacie 1 reakcja prezentowała przejście między dwoma stanami przełącznika molekularnego. Jest to często spotykany mechanizm, w którym w wyniku fotoindukowanej reakcji elektrocyklicznej dochodzi do zamknięcia lub otwarcia cząsteczki z jednoczesną zmianą jego właściwości. Ditienuoeteny to nie jedyna grupa związków, w której można zaobserwować zamykanie/otwieranie pierścienia w wyniku naświetlania światłem UV/Vis. Do tego typu związków można zaliczyć, m.in. fulgidy 5, pochodne dihydroindolizyny 6, jonu flawyliowego, dihydroazulenu 7 (Schemat 4) [1]. Przedstawione na schemacie indeksy „o” i „c” oznaczają odpowiednio formę otwartą oraz cykliczną.



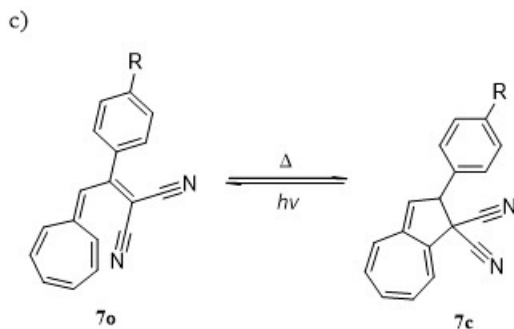
Schemat 3. Zmiana barwy ditienuloetenów pod wpływem światła UV i widzialnego

Scheme 3. Change of colour of dithienylethenes under UV/Vis light



Schemat 4. Zamknięcie/otwarcie pierścienia w fotochromowych przełącznikach molekularnych: a) fulgidy, b) pochodna dihydroindolizyny, c) dihydroazulen

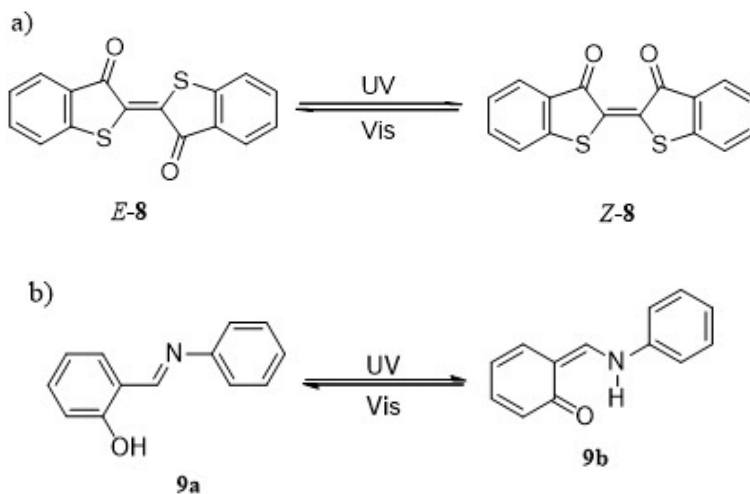
Figure 4. Closing/opening ring in the photochromic molecular switches: a) fulgides, b) dihydroindolizine derivatives, c) dihydroazulene



Schemat 4. Zamknięcie/otwarcie pierścienia w fotochromowych przełącznikach molekularnych: c) dihydroazulen

Figure 4. Closing/opening ring in the photochromic molecular switches: c) dihydroazulene

Cyklizacja i otwarcie pierścienia to nie jedyna zmiana strukturalna, jakiej mogą ulec fotochromowe przełączniki molekularne. Pod wpływem światła z zakresu UV może dojść do zmiany konfiguracji *Z/E*, co na Schemacie 5 zostało przedstawione na przykładzie związku **8** lub wewnątrzcząsteczkowego transferu protonu (związek **9**) [5].

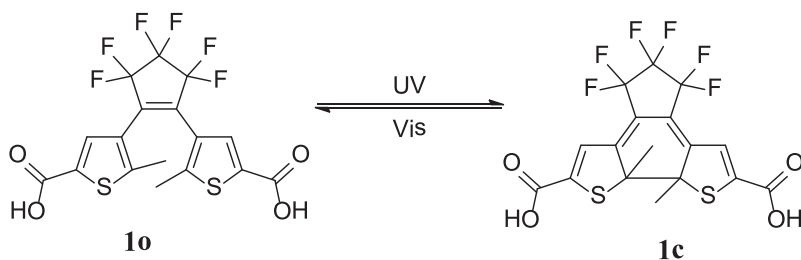


Schemat 5. a) izomeria *Z/E* tioindyga pod wpływem światła UV/Vis; b) tautomeria keto-enolowa *N*-salicylidenoaniliny

Figure 5. a) isomerization *E/Z* of thioindigo under influence of UV/Vis light; b) keto-enol tautomerism in *N*-salicylideneaniline

Fotochromowe przełączniki molekularne znalazły swoje zastosowanie przy projektowaniu materiałów molekularnych. W konstrukcji nowych materiałów molekularnych korzysta się z szerokiego wachlarza bloków budulcowych, zastosowanie których pozwala otrzymywać wielofunkcyjnie zaprojektowane materiały. W zależności od wykorzystanego bloku budulcowego finalny związek może być

badany pod kątem jego właściwości magnetycznych, optycznych, elektrycznych czy mechanicznych. Od kilku lat prowadzone są badania mające na celu wprowadzenie wielofunkcyjności do jednocząsteczkowych magnesów (SMM). SMM są specjalnym rodzajem związków kompleksowych wykazujących wolną relaksację magnetyczną i magnetyczną histerezę pochodzenia molekularnego. W skrócie tłumacząc, każda cząsteczka SMM może być traktowana i wykorzystywana jako nanomagnes. Badania prowadzone nad SMM mają na celu przede wszystkim opracowanie magnetycznych jednocząsteczkowych urządzeń do przechowywania i przetwarzania informacji na poziomie molekularnym. W pracach prowadzonych w tym kierunku swoją rolę znalazły również ditenyloeteny. Pozwoliły one opracować nowe magnesy molekularne dodatkowo reagujące na światło, co nadaje im unikalne i wielofunkcyjne właściwości. Przeprowadzone badania wykazały, że w celach konstrukcji światłoczułych magnesów molekularnych można wykorzystać związek **1** (Schemat 6) razem z jonami lantanowców, takimi jak terb, dysproz i holm, które wykazują dużą osiową anizotropię magnetyczną. Dzięki obecności dwóch grup karboksylowych w strukturze ditenyloetenu przedstawiony związek jest zdolny do kompleksowania dwóch jonów metali. Tak powstały związek kompleksowy może być badany pod kątem jego właściwości magnetycznych, spektroskopowych i fotomagnetycznych [3].



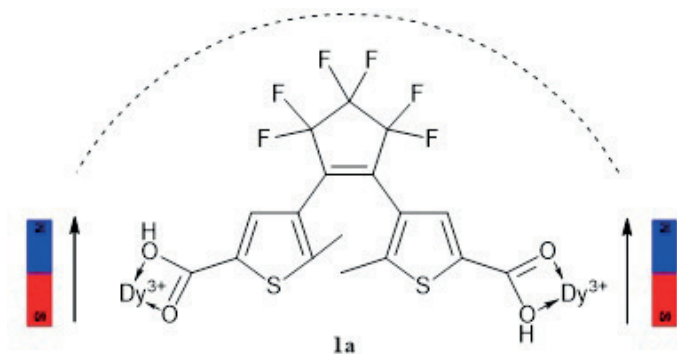
Schemat 6. Związek **1** jako przełącznik molekularny

Figure 6. Compound **1** as molecular switch

Jak wykazały wstępne badania, przejście pomiędzy formami otwartą i pierścieniową ma olbrzymi wpływ na właściwości badanego kompleksu. Znane są związki kompleksowe, w których kwas bis-1,2-tienylokarboksylowy **1** został skoordynowany z lantanowcami tworząc polimery koordynacyjne:

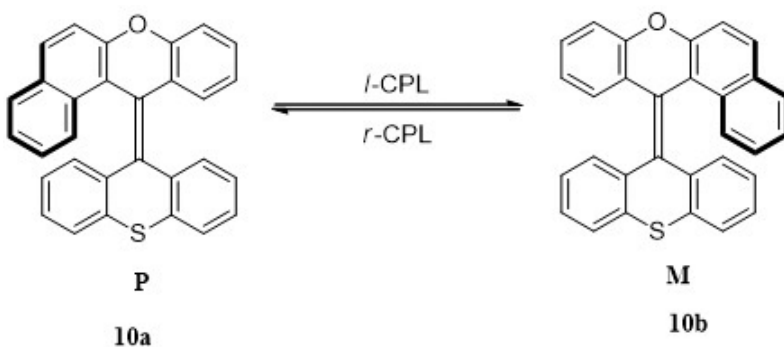
- a) $\{[\text{Dy}_2^{\text{III}}(\mathbf{1})_3(\text{DMSO})_3(\text{MeOH})] \cdot 10 \text{ MeOH}\}_n$
- b) $\{[\text{Ho}_2^{\text{III}}(\mathbf{1})_3(\text{DMSO})_3(\text{MeOH})] \cdot 10 \text{ MeOH}\}_n$

W obu związkach ditenyloeten pełni funkcję mostka pomiędzy dwoma jonami lantanowca. Oba kompleksy wykazują wolną magnetyczną relaksację charakterystyczną dla SMM (Schemat 7) [3].



Schemat 7. Kompleks związku **1** jako magnes molekularny
 Figure 7. Coordination complex of compound **1** as molecular magnet

Wyjątkowo interesującą grupą fotochromowych przełączników molekularnych są przełączniki zawierające w swojej strukturze jednostkę chiroptyczną. Oznacza to, że odwracalna przemiana między dwiema formami cząsteczki prowadzi do zmiany jej konfiguracji absolutnej. Zmieniona cząstka cechuje się wszystkimi wcześniej wymienionymi właściwościami przełączników molekularnych, ale także ze względu na chiralność może zostać wykorzystana na więcej sposobów. Najważniejszą cechą różniącą chiralne przełączniki molekularne od fotochromowych jest czynnik powodujący zmianę formy. O ile w przypadku wcześniej opisywanych przełączników głównym impulsem wywołującym przejście było światło z zakresu UV/Vis, o tyle w przypadku cząsteczek chiralnych używa się światła spolaryzowanego kołowo (CPL) w prawą lub lewą stronę, a samą detekcję obu stanów prowadzi się z wykorzystaniem dichroizmu kołowego (Schemat 8) [1].



Schemat 8. Fotochromizm chiroptycznych przełączników molekularnych pod wpływem światła spolaryzowanego kołowo w lewą lub prawą stronę
 Figure 8. Photochromism of the chiroptical molecular switches under left- and right-handed circularly polarized light

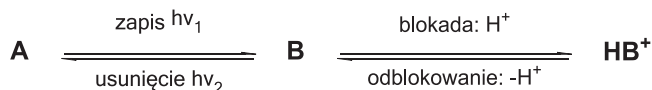
Przedstawiony na Schemacie 8 przełącznik cząsteczkowy **10** stanowi przykład modelowego przełącznika tego typu. Ze względu na niefaworyzowane oddziaływa-

nia steryczne wokół centralnego wiązania podwójnego, cząsteczka jest zmuszona do przyjęcia kształtu helikalnego, co powoduje, że chiralność takiej cząsteczki wynika z zniekształcenia płaskiej struktury całej molekuly. Badania prowadzone w tym zakresie potwierdziły, że najlepsze wyniki uzyskuje się dla przełączników o strukturze zatłoczonych sterycznie alkenów (odpowiednio wysokie wartości czynnika anizotropii g , który wiąże się z wartością nadmiaru enancjomerycznego w pss (Wzór 1), wysoka stabilność termiczna enancjomerów $\Delta G_{\text{rac}} > 21 \text{ kcal mol}^{-1}$, wysoka wydajność kwantowa fotoracemizacji) [1].

$$ee_{\text{pss}} = \frac{g}{2} = \frac{\Delta\varepsilon}{2\varepsilon}$$

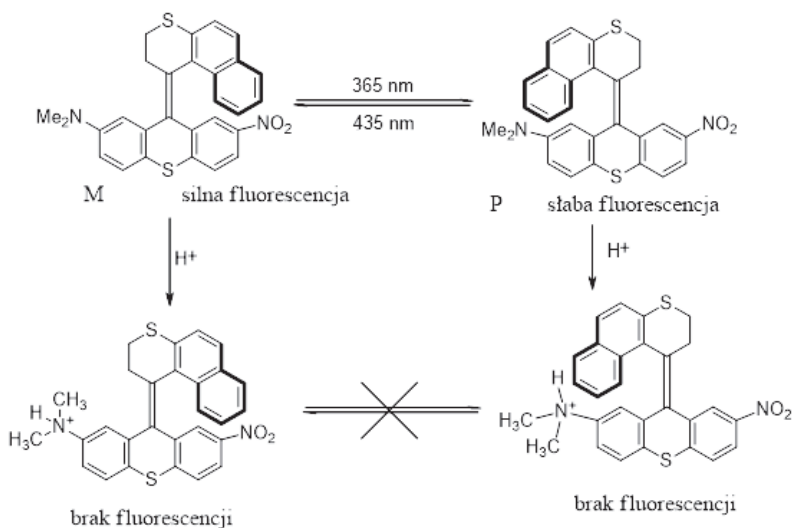
Wzór 1. Nadmiar enancjomeryczny w stanie fotostacjonarnym
Equation 1. Enantiomeric excess in photo-stationary state

Chiralne przełączniki molekularne są szeroko stosowane przy zapisie informacji. Możliwości w tym zakresie są uwarunkowane przez odpowiedź bramki logicznej. W celu umożliwienia zachowania informacji, cząsteczka musi cechować się odpowiednią fotochemiczną reaktywnością bramkową. Dana molekula nie może ulegać zmianie po naświetleniu pod warunkiem, że nie podlega ona żadnemu zewnętrznemu czynnikowi, zarówno fizycznemu jak i chemicznemu. Na Schemacie 9 przedstawiono typowy cykl zapisu informacji zawierający fotoizomeryzację i protonację cząsteczki [1].



Schemat 9. Cykl zapisu i przetwarzania informacji
Figure 9. Write/erase cycle of information

Przełączniki posiadają olbrzymi potencjał do przechowywania informacji. Do dnia dzisiejszego powstało wiele chemicznych bramkowych układów mających zastosowanie przy zapisie informacji, posiadających zdolności do regulacji właściwości fotochromowych oraz m.in. fluorescencji, wiązania z jonami czy właściwości elektrochemicznych. Na Schemacie 10 przedstawiono chiralny układ bramkowej odpowiedzi oparty na podstawionym alkenie. Poprzez protonowanie grupy dime-tyloaminowej przy układzie tioksantenu możliwe jest całkowite wygaszenie fluorescencji, która w cząsteczce nieprotonowanej w zależności od konfiguracji może być silna lub słaba [1].



Schemat 10. Fotoprzelącznik fluorescencji

Figure 10. Photoswitch of the fluorescence

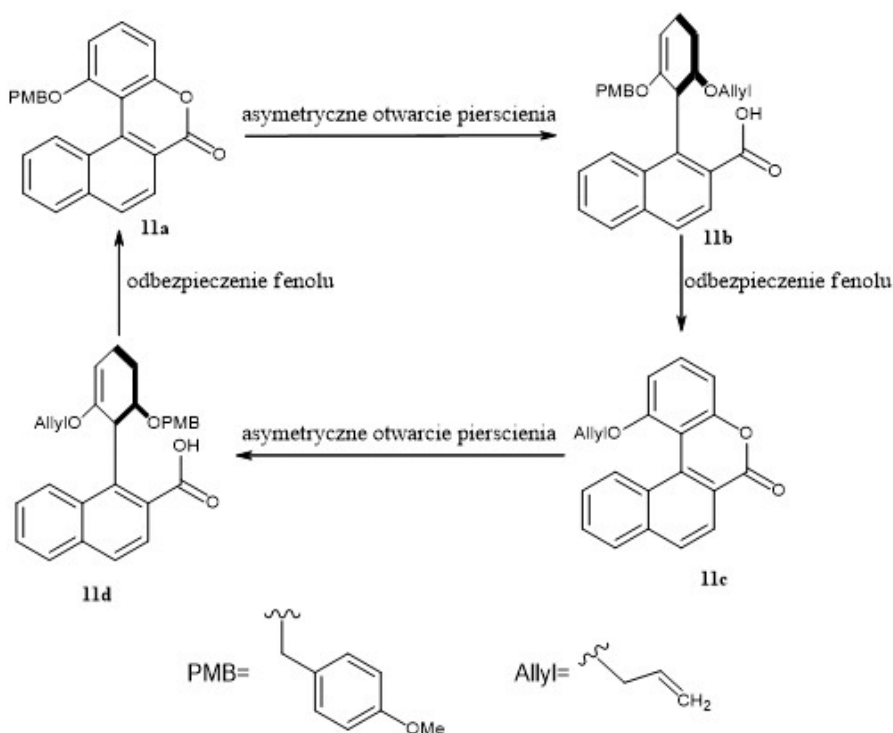
Ze względu na mechanizm, w jaki dochodzi do przechodzenia z jednej formy w drugą chiralnych przełączników molekularnych naukowcy zainteresowali się możliwością ich wykorzystania w roli motorów (silników) molekularnych. Sam motor można najprościej zdefiniować jako urządzenie zdolne do pochłaniania energii i przekształcania jej w pracę mechaniczną. Motory molekularne (oraz inne maszyny molekularne) pełnią ważne funkcje w organizmach żywych. Wśród przykładów można wymienić, m.in. białka motoryczne konwertujące energię Gibbsa uwalnianą w trakcie hydrolizy ATP na pracę mechaniczną, a także białka motoryczne odpowiedzialne za skurcze mięśni czy Eport wewnątrzkomórkowy, takie jak kinezyrna i miozyna. Biologiczne motory są też wykorzystywane w procesach transkrypcji RNA i replikacji DNA (polimerazy) czy też w wiciach (flagellach) bakterii umożliwiających im ruch [1].

Motory molekularne posiadają o wiele większą wydajność energetyczną w porównaniu do makrosilników produkowanych przez człowieka, dlatego też w ostatnich latach podjęto badania mające na celu otrzymanie syntetycznych maszyn molekularnych. Sama idea syntetycznego motoru molekularnego została zaproponowana przez pioniera nanotechnologii Richarda Feynmana w 1959 r. w jego słynnym wystąpieniu „There’s Plenty of Room at the Bottom”. Syntetyczny silnik molekularny powinien spełniać trzy podstawowe warunki, wg definicji Feynmana:

- musi być zdolny do wykonywania powtarzalnego obrotu o 360°;
- musi być zdolny do pochłaniania energii;
- wykonywany obrót musi się odbywać w jednym kierunku.

Pierwszy sukces w tej dziedzinie udało się osiągnąć w 1999 roku grupie T.R. Kelly'ego, która opracowała model syntetycznego motoru molekularnego, wykonującego obroty wywoływane reakcją chemiczną. Zaproponowana maszyna składała się tryptycenu będącego częścią rotującą oraz helicenu i była zdolna do wykonania obrotu o 120° [8].

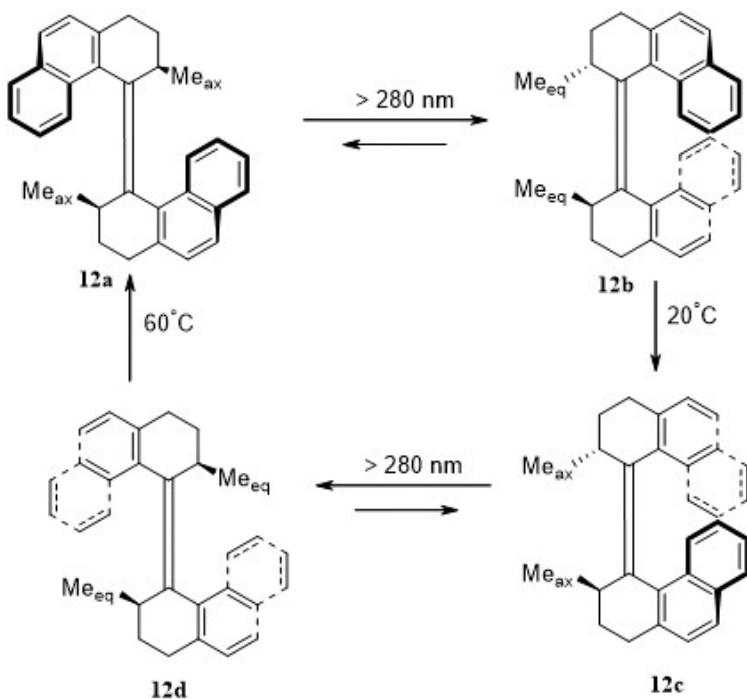
Opisany wyżej silnik był dopiero połowicznym sukcesem, gdyż nie spełniał on warunku o powtarzalnym obrocie o 360° . Pierwszy spełniający wszystkie podane wyżej warunki motor molekularny udało się otrzymać Benowi L. Ferindze i jego grupie. Opracowali oni projekt motoru zbudowanego z laktonu biarylowego, który pod wpływem chiralnych reagentów ulegał stereoselektywnemu otwarciu pierścienia, co skutkowało obrotem o 90° . Nie co później Feringa rozwinął tę ideę i opracował model motoru **11** zdolnego do obrotu o 360° (Schemat 11).



Schemat 11. Mechanizm działania syntetycznego motoru molekularnego **11** opartego na reakcji chemicznej
 Figure 11. Mechanism of synthetic molecular motor **11** based on the chemical reaction

Prawdziwym przełomem w tej dziedzinie było jednak opracowanie przez grupę Feringi, syntetycznego motoru molekularnego, w którym czynnikami powodującymi obrót było naświetlanie cząsteczki światłem z zakresu UV/Vis oraz zmiana temperatury [9]. W tym celu Feringa wykorzystał opisane wcześniej chiralne przełączniki molekularne oparte na zatłoczonym sterycznie alkenie. Pierwszy model składał się

z układu bisfenantrylidenu [10] połączonego wiązaniem podwójnym (Schemat 12). Dalsze badania w tym zakresie pokazały, że o wiele lepsze wyniki można uzyskać poprzez wprowadzenie do cząsteczki układów heterocyklicznych [11].

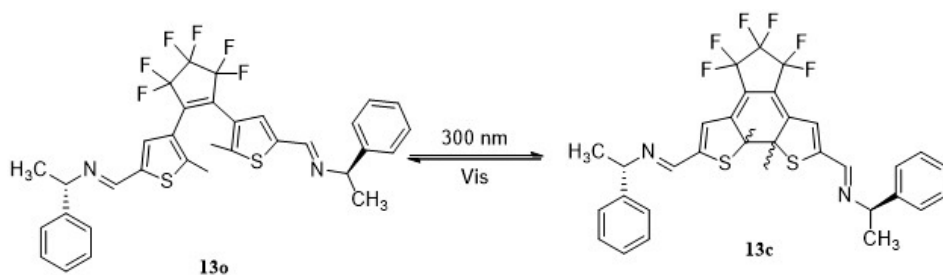


Schemat 12. Pierwszy motor molekularny kierowany światłem
Figure 12. The first light-driven molecular motor

Wiele z obecnie znanych zastosowań motorów molekularnych, takich jak na przykład wic molekularna, będąca analogiem wici bakteryjnej czy też nanosamochody, również wykorzystujące silniki molekularne traktuje się obecnie bardziej jako ciekawostkę naukową. Jednak w 2006 roku Feringa opublikował artykuł w *Nature* [12], którym przedstawił motor molekularny zdolny do wykonania pracy i wywołania efektu makroskopowego. Chiralny motor umieszczony w ciekłym kryształach po jego naświetleniu spowodował wewnętrzną reorganizację struktury kryształu i odwracalną zmianę barwy. Dokonane do tej pory na tym polu odkrycia sprawiają, że naukowcy bacznie się przyglądają tej grupie maszyn molekularnych, gdyż być może umożliwią one kiedyś konstrukcję układów działających poza stanem równowagi termodynamicznej co jest obecnie wielkim wyzwaniem dla nauki.

Badania nad chiralnymi przełącznikami molekularnymi mogą zostać wykorzystane do badań nad fotochromowymi właściwościami wcześniej wspomnianych ditietyloetenów. Cyklizacja pod wpływem światła UV prowadzi do utworzenia dwóch centrów stereogenicznych w cząsteczce badanego ditietyloetenu. Powstałe centra stereogeniczne w wyniku konrotacyjnego mechanizmu zamykania pierście-

nia mogą posiadać konfigurację (*S,S*) lub (*R,R*). Ich rozdział na chiralnej kolumnie chromatograficznej jest bardzo wydajny, jednak w jego wyniku dochodzi do otwarcia pierścienia i utraty centrów stereogenicznych. Jak pokazały badania grup Irie i Lehna bardzo dobre wyniki w tym temacie daje wprowadzenie do cząsteczki ditienuoetenu pomocnika chiralnego. W takiej sytuacji zarówno forma **13o** jak i **13c** są chiralne i proces cyklizacji prowadzi do powstania diastereoizomerów (Schemat 13) [1].



Schemat 13. Chiralny przełącznik oparty na bis-iminie ditienuoetenu **13**

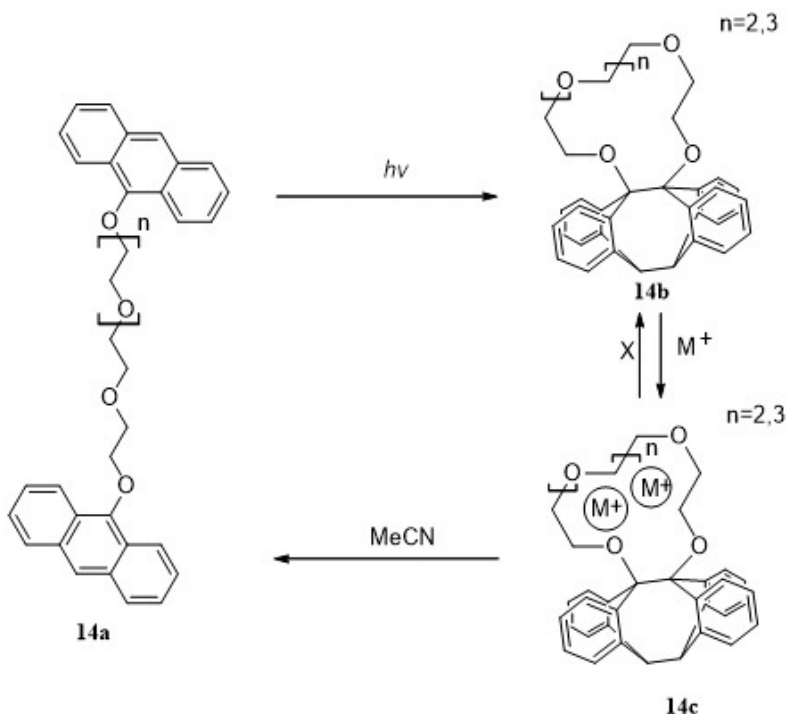
Figure 13. Chiral switch based on dithienylethene bis-imine **13**

Przedstawiony na schemacie wyżej przełącznik posiada w swojej strukturze dwie reszty (*S*)- α -fenyloetyloaminy. Pomiar widm CD pokazały znaczące różnice w ilości pasm i ich położeniu pomiędzy formą cykliczną i otwartą.

Fotochromowe przełączniki molekularne oparte na ditienuoetenach znajdują w ostatnim czasie co raz więcej ciekawych zastosowań. Niemal każdego tygodnia pojawiają się kolejne publikacje naukowe przedstawiające nowe odkrycia związane z tą grupą związków. W ostatnim czasie odkryto, że ditienuoeteny mogą być wykorzystane przy badaniu procesu apoptozy komórek. Jak zauważono, komórka zawierająca ditienuoeten w formie pierścieniowej uruchamia kaskadę kaptaz prowadzącą do apoptozy komórki. Tymczasem ditienuoeten w formie otwartej nie powoduje tego efektu [13]. Przełączniki innych typów, np. oparte na azobenzeniu mogą być wykorzystane jako molekularne układy słoneczno-ciepne, które są zdolne do przechowywania energii cieplnej pochodzącej ze Słońca. Przechodzenie między formami *E/Z* azobenzenu prowadzi do gromadzenia lub uwalniania energii cieplnej [14]. Również możliwe jest zastosowanie przełączników do wprowadzania leków do zakażonych komórek. Odbyna się to poprzez wbudowanie cząsteczki w kanał błonowy. Molekuła pod wpływem światła lub zmiany pH powoduje otwarcie kanału w docelowej komórce i umożliwia wprowadzenie do jej wnętrza leku [11]. To tylko kilka z wielu odkryć dokonanych na tym polu w ostatnim czasie. Grupa fotochromowych przełączników molekularnych ciągle się rozwija i w przyszłości może znaleźć jeszcze więcej zastosowań.

2. PRZEŁĄCZNIKI MOLEKULARNE TYPU GOSPODARZ-GOŚĆ

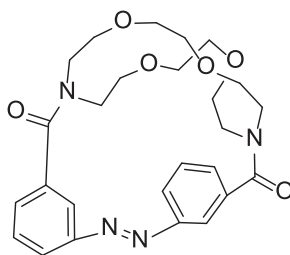
W przełącznikach molekularnych typu gospodarz-gość poszczególne stany cząsteczki różnią się swoim powinowactwem do drugiej molekuly, pełniącej funkcję gościa. Pierwsze przykłady tego typu przełączników były oparte na eterach koronowych. W 1978 roku pojawił się pierwszy przełączalny gospodarz, który po naświetleniu światłem o odpowiedniej długości fali ulegał cyklizacji do eteru koronowego. Zawierał on w swojej strukturze pierścienie antracenu, które pod wpływem światła ulegały dimeryzacji. Tak powstały eter koronowy jest zdolny do przyjęcia dwóch kationów metali alkalicznych. Co ciekawe, w tym przypadku relacja gospodarz-gość nie ulega rozpadowi nawet pod wpływem światła widzialnego. Dopiero wykorzystanie silniej kompleksujących czynników umożliwia „uwolnienie” gościa i jednocześnie rozerwanie struktury gospodarza (Schemat 14) [15].



Schemat 14. Pierwszy przełącznik molekularny typu gospodarz-gość
Figure 14. The first host-guest molecular switch

W 1980 roku Shinkai przedstawił przełącznik 15, w którym fragmenty antracenowe zostały zastąpione przez układ azobenzenu (Schemat 15). W tym przypadku oddziaływanie cząsteczki ze światłem wywołuje zmianę izomerizacji *Z/E* ugrupowania azowego co powoduje zwiększenie pierścienia makrocyklicznego. Kiedy grupa azowa przyjmuje konfigurację *E* wówczas

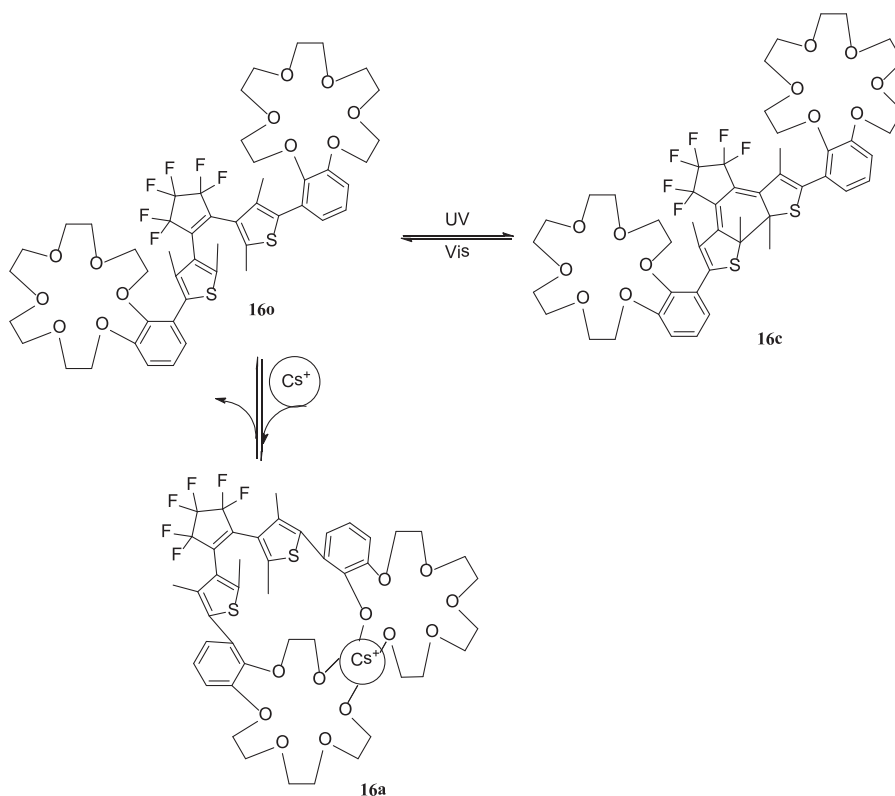
eter koronowy preferencyjnie wiąże się z jonami amonowym, litowym i sodowym, natomiast w konfiguracji Z łączy się z jonami potasowym i rubidowym. Bez dostępu światła dochodzi do odwrócenia izomeryzacji [16].



15

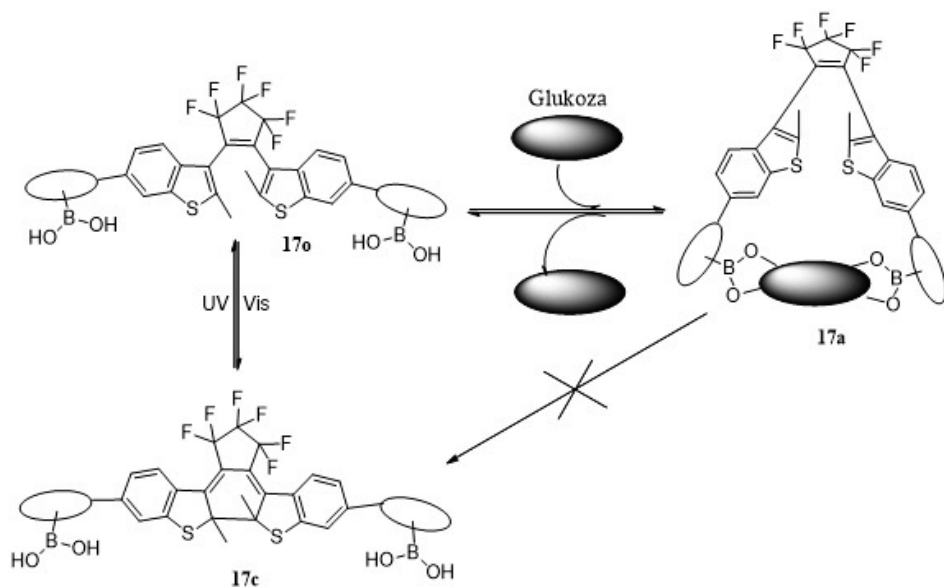
Schemat 15. Struktura przełącznika molekularnego typu gospodarz–gość opartego na azobenzenie
Figure 15. The structure of host-guest molecular switch based on azobenzene

Również ditynieloeteny mogą po odpowiedniej modyfikacji zostać wykorzystane jako przełączniki typu gospodarz–gość (Schemat 16).



Schemat 16. Działanie przełącznika molekularnego typu gospodarz–gość opartego na ditynieloetenie
Figure 16. The way of working of host-guest molecular switch based on dithienylethene

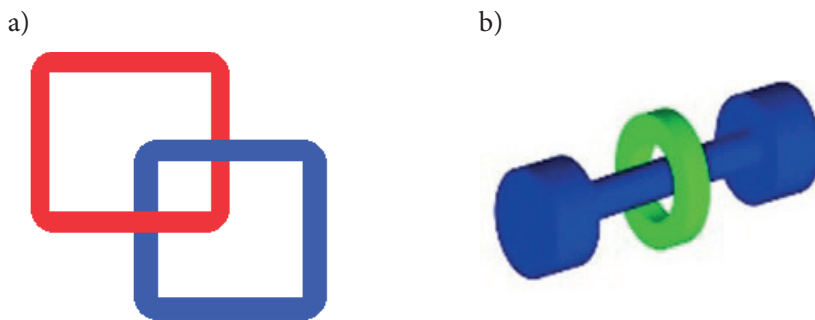
W formie „otwartej”, w której ugrupowania eteru koronowego znajdują w konformacji równoległej względem siebie, związek przedstawiony na schemacie wyżej może związać się z dużym jonem metalu, np. z cezem, podczas gdy w formie cyklicznej równoległe ustawienie pierścieni nie jest możliwe i nie może dojść do wiązania z jonem metalu. Nie tylko jony metali mogą być wykorzystywane w przełącznikach typu gospodarz–gość. Również cząsteczki glukozy są stosowane jako „goście” w tego typu przełącznikach. Wykorzystuje się do tego przełączniki molekularne posiadające w swojej strukturze kwas boranowy. Sacharydy posiadają wiele grup hydroksylowych dzięki czemu mogą one utworzyć wiązanie estrowe z kwasem boranowym, jednak tak jak wcześniej jest to możliwe tylko kiedy ditenioloeten znajduje się w formie otwartopierścieniowej (Schemat 17) [1].



Schemat 17. Działanie przełącznika molekularnego typu gospodarz–gość wiążącego sacharydy
 Schemat 17. Mechanism of host–guest molecular switch binding saccharides

3. PRZEŁĄCZNIKI MOLEKULARNE OPARTE NA KATENANACH I ROTAKSANACH

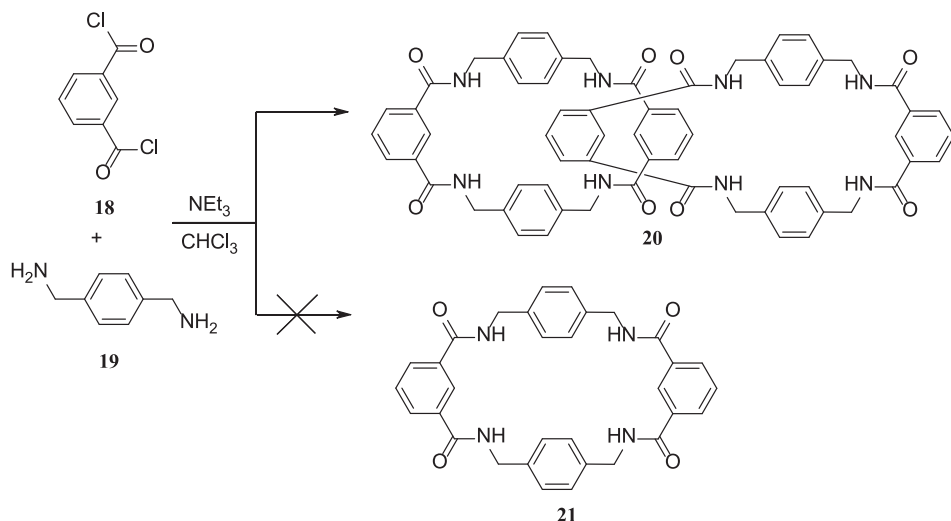
Katenany i rotaksany to cząsteczki złożone z dwóch lub więcej wzajemnie w siebie wbudowanych składników. W obu przypadkach składniki te są łączone razem przez mechaniczne wiązania, dodatkowo wzmocnione przez niekowalencyjne oddziaływania wiążące. Można je więc uznać za topologiczne izomery pierścieniowych komponentów, z których są zbudowane (Schemat 18).



Schemat 18. Schematycznie przedstawiony układ przełączników molekularnych opartych na: a) katenanach; b) rotaksanach [17]

Figure 18. Schematically illustrated system of mechanically-interlocked molecular switches based on: a) catenanes; b) rotaxanes [17]

Pierwsze próby syntezy związków tej klasy były dyskutowane już na początku XX wieku, jednak pierwsze katenany i pierwsze rotaksany udało się otrzymać dopiero w latach 60. ubiegłego wieku. Początkowo metody ich syntezy cechowały się niskimi wydajnościami i skomplikowanymi procedurami, ale wraz z postępem chemii supramolekularnej udało się opracować o wiele lepsze metody, w których wychodząc z tanich i łatwo dostępnych materiałów można otrzymać produkty z wysoką wydajnością. Katenany obecnie otrzymuje się wykorzystując tzw. strategię statystyczną syntezy. Wykorzystuje ona prawdopodobieństwo (bardzo niewielkie) zajścia reakcji makrocyklizacji, podczas przenikania prekursora liniowego przez drugi składnik makrocykliczny. Jednak takie syntezy cechują się bardzo niską wydajnością ze względu na niskie prawdopodobieństwo zajścia reakcji utworzenia katenanu względem prawdopodobieństwa utworzenia produktu cyklizacji lub polimeru. Jednak jeżeli przeprowadzi się reakcję kondensacji chlorku izoftaloilu **18** i *p*-ksylilenodiaminy **19** produktem, otrzymywanym z wydajnością 20% jest [2] katenan **20** (liczba w nawiasie kwadratowym oznacza liczbę splecionych ze sobą pierścieni), nie zaś produkt jednopierścieniowy **21** (Schemat 19). Jest to związane ze stabilizacją struktury za pomocą wiązań wodorowych pomiędzy utworzonymi w reakcji fragmentami 1,3-diamidowymi i grupami karbonyłowymi chlorku kwasowego [18].

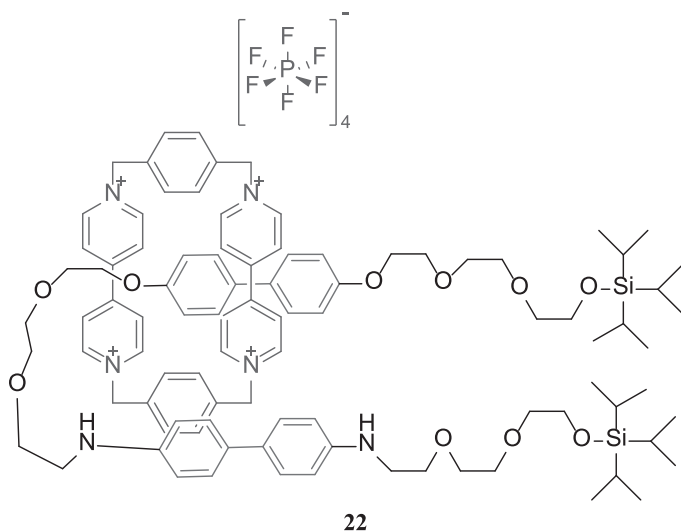


Schemat 19. Metoda syntezy [2] katenanu 20

Figure 19. Method of synthesis of [2]catenane 20

Katenany są to związki chemiczne składające się z co najmniej dwóch niezwiązanych ze sobą wiązaniami chemicznymi indywiduów chemicznych o strukturze makrocyklicznej. Obydwa pierścienie mogą względem siebie rotować, co jest podstawą dla ich zastosowania w roli przełączników molekularnych. Struktura rotaksanów jest podobna do katenanów z tą różnicą, że składają się one z pierścienia makrocyklicznego, który oplata drugą cząsteczkę posiadającą strukturę liniową. Element liniowy posiada na swoich końcach rozbudowaną przestrzennie grupę funkcyjną, uniemożliwiającą pierścieniowi ucieczkę poza oś rotaksanu. W tym wypadku również część makrocykliczna może swobodnie poruszać się wzdłuż osi dzięki czemu rotaksany mogą zostać wykorzystane przy konstrukcji przełączników i maszyn molekularnych [1].

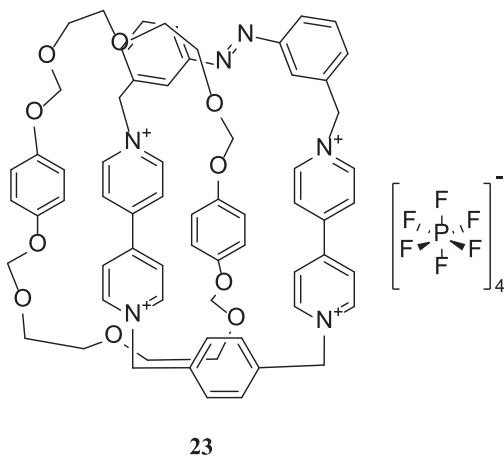
Przełączniki molekularne oparte na katenanach i rotaksanach są najmłodszym, odkrytym dopiero w latach 90. ubiegłego wieku, typem przełączników. Pierwszy tego typu przełącznik **22** został przedstawiony przez Stoddarta w 1991 roku i był oparty na rotaksanie. Cząsteczka liniowa, zawierająca grupy bifenylowe pełniła w nim rolę swego rodzaju „suwnicy”. Na zakończeniach osi znajdowały się punkty, między którymi mógł oscylować makrocykliczny, zawierający ugrupowania para-kwatowe fragment układu (Schemat 20) [19].



Schemat 20. Przełącznik molekularny oparty na rotaksanie Stoddarta

Figure 20. Molecular switch based on Stoddart rotaxane

Z opisu tego przełącznika wynika, że mechanizm działania tego typu układów opiera się na możliwości swobodnego przemieszczenia się względem siebie. W zależności od wzajemnego ułożenia obu części związku mogą one znajdować się w jednym z dwóch stanów, co jest wykorzystywane tak samo jak formy cykliczne i otwartopierścieniowe w ditietyloetenach. Pierwszy działający przełącznik molekularny oparty na katenanie pojawił się w 1993 roku i został opracowany przez Fritza Vögtle (Schemat 21).



Schemat 21. Przełącznik molekularny oparty na katenanie Vögtle

Figure 21. Molecular switch based on Vögtle catenane

Mechanizm działania tego przełącznika opiera się na obecności w jego strukturze azobenzenu, który pod wpływem światła może zmienić konfigurację wiązania podwójnego. Dodatkowo w tym samym pierścieniu znajdują się ugrupowania parakwatowe, które pełnią funkcję stacji dokującej. Drugi pierścień makrocykliczny składa się układu eteru koronowego z grupami fenyłowymi, które wykazują powinowactwo do parakwatów. Kiedy wiązanie podwójne w azobenzenu posiada konfigurację *E*, wtedy cykliczny układ polieteru może swobodnie rotować względem pierwszego pierścienia. Kiedy natomiast dojdzie do naświetlenia całego układu dochodzi do zmiany konfiguracji wiązania podwójnego na *Z* i wszelkie rotacje zostają zablokowane [20].

Od tamtej pory ta grupa przełączników molekularnych przeżyła prawdziwy rozkwit. Katenany i rotaksany znalazły bardzo szerokie zastosowanie także w innych maszynach molekularnych. Są one obecnie wykorzystywane przede wszystkim przy zapisie informacji w bramkach logicznych. W 2007 roku przeprowadzono eksperyment mający na celu zbadanie możliwości ich wykorzystania jako pamięci dynamicznej DRAM, w którym zastosowano rotaksan zawierający w swojej strukturze jednostki tetratriafulwalenowe oraz dioksynaftyłowe, które ulegają wzajemnemu przesunięciu, kiedy przez układ przepływał prąd prowadzący do utlenienia fulwalenu. Cała konstrukcja urządzenia pozwala na przechowanie 160 tys. bitów na powierzchni o wielkości komórki leukocyta [21].

UWAGI KOŃCOWE

W pracy przedstawiono jedynie najważniejsze przykłady bardzo szerokiej i rozbudowanej grupy związków jakimi są przełączniki molekularne. Obecnie co raz większą uwagę poświęca się polimerom fotochromowym, które w tej pracy nie zostały opisane. Można tutaj wymienić takie ich przykłady jak chiralne fotochromowe peptydy oraz ciekłe kryształy o właściwościach fotochromowych [1]. Już teraz przełączniki molekularne posiadają wiele zastosowań w technologii i nauce, a wraz z rozwojem tej grupy związków ich rola będzie stale wzrastać.

PODZIĘKOWANIA

Pragnę podziękować Profesorowi Jackowi Młynarskiemu za umożliwienie realizacji badań w Jego Zespole, a także za ciągłą motywację do cięższej pracy.

Dziękuję Doktorowi Jarosławowi Wilamowskiemu za cierpliwość oraz za wszystkie rady i pomoc w trakcie realizowanych badań.

Doktorowi Inżynierowi Sebastianowi Basiowi dziękuję za opiekę, nie tylko w przeciągu ostatniego roku, ale także całej naszej współpracy oraz za pomoc merytoryczną, na którą mogłem liczyć w każdej chwili.

Dziękuję również całemu Zespołowi Stereokontrolowanej Syntezy Organicznej za całą serdeczność i wsparcie okazane w trakcie pracy.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] B.L. Feringa, *Molecular Switches*, WileyVCH, 2001.
- [2] L. Lucas, J. van Esch, *Tetrahedron Letters*, 1999, **40**, 1775.
- [3] D. Pinkowicz, M. Ren, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 12502.
- [4] A. Myles, N. Branda, *Macromolecules*, 2003, **36**, 298.
- [5] E. Ortył, Praca doktorska: *Zjawiska fotochromowe w wybranych polimerach*, Wrocław 2005.
- [6] S. Gilat, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, 1995, **1**, 275.
- [7] S. Polyakova, V. Belov, *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 3301.
- [8] T.R. Kelly, H. De Silva, *Nature*, 1999, **401**, 150.
- [9] N. Koumura, R.W.J. Zijlstra, B.L. Feringa, *Nature*, 1999, **401**, 152.
- [10] M.K. J. Ter Wiel, N. Koumura, B.L. Feringa, *Chirality*, 2000, **12**, 734.
- [11] http://www.benferinga.com/research_sub1.php#motors.
- [12] R. Wesley, B.L. Feringa, *Nat. Nanotechnol.*, 2006, **1**, 25.
- [13] J. Okuda, Y. Tanaka, K. Sumaru, *Chem. Commun.*, 2015.
- [14] A. Lennartson, A. Roffey, *Tetrahedron Letters*, 2015, **56**, 1457.
- [15] S. Desvergne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 403.
- [16] S. Shinkai, T. Nakaji, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 5860.
- [17] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cd/Rotaxane_cartoon.jpg.
- [18] J. Gawroński, K. Gawrońska, *Współczesna synteza organiczna: Wybór eksperymentów*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012, rozdział 8.5.
- [19] J.F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5131.
- [20] https://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_switch#cite_note-12.
- [21] J.E. Green, A. Boukai, E. Delonno, *Nature*, 2007, **445**, 414.

Praca wpłynęła do Redakcji 6 lipca 2015