

Grzegorz Schroeder, Joanna Wyrwał

Maszyny molekularne

SERIA: Chemia Supramolekularna

Poznań 2004

Recenzent : Dr hab. Jan Milecki

Prof. dr hab. Grzegorz Schroeder
Mgr Joanna Wyrwał
Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Wydział Chemii
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań
tel.: 0-61-8291-486
E-mail: schroede@amu.edu.pl

ISBN 83-918771-9-1

„BETAGRAF”P.U.H.

We współczesnych badaniach układów supramolekularnych poznanie budowy, stechiometrii czy typu oddziaływań pomiędzy składnikami supermolekuł, jak również stałych trwałości tych układów czy parametrów kinetycznych określających szybkość tworzenia najczęściej sprowadza się do badań kompleksów gość-gospodarz.¹ Zwykle gospodarzem – receptorem molekularnym jest duża molekula albo agregat, zawierający w swojej strukturze wnękę lub specyficzne wgłębienia na powierzchni, natomiast gościem może być jednoatomowy kation, prosty anion lub bardziej złożona cząsteczka. Chemia supramolekularna opiera się na oddziaływaniach niekowalencyjnych. Do najważniejszych oddziaływań niekowalencyjnych należą²:

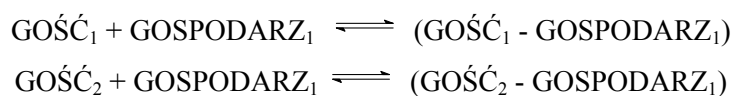
- oddziaływania typu jon-jon (energia wiązania 100-350 kJ/mol),
- oddziaływania typu jon-dipol (50-200 kJ/mol),
- oddziaływania typu dipol-dipol (5-50 kJ/mol),
- wiązania wodorowe (4-120 kJ/mol),
- oddziaływania typu kation- π elektrony (5-80 kJ/mol),
- oddziaływania π - π ,
- siły van der Waals'a (<5kJ/mol),
- efekt ścisłego upakowania w stanie stałym,
- efekt hydrofobowy.

Utworzenie kompleksu gość-gospodarz wymaga wzajemnej komplementarności cząsteczek go tworzących, to znaczy osiągnięcia odpowiedniego stanu energetycznego, elektronowego, geometrycznego i sferycznego. Jest to zasada nazywana powszechnie rozpoznaniem molekularnym^{3,4,5} (*molecular recognition*). Powstanie supercząsteczki jest więc wysoce selektywne z powodu rozpoznania molekularnego czyli informacji zawartych w cząsteczkach tworzących kompleksy. Spontaniczne tworzenie się złożonych, określonych struktur w oparciu o wiązanie wodorowe, powstawanie helikatów, molekularnych „naszyjników”,

agregatów cząsteczek amfifilowych w polarnym rozpuszczalniku, to przykłady samoorganizacji składników molekularnych, prowadzących do samotworzenia złożonych układów supramolekularnych. Rysunek 1 przedstawia samoorganizację cząsteczek poprzez wiązania wodorowe. Samoorganizacja opiera się najczęściej na efekcie templatowym⁶. Wstępne uporządkowanie molekuł związane jest z oddziaływaniem gościa i gospodarza jako donora i akceptora pary elektronowej.

Rozpoznanie molekularne jest procesem dynamicznym i traktuje się je jako konformacyjną i stereochemiczną toposelektywność. Efektywne rozpoznawanie molekularne wymaga powierzchni o wzajemnie uzupełniających się rozmiarach, kształtach i funkcjach.

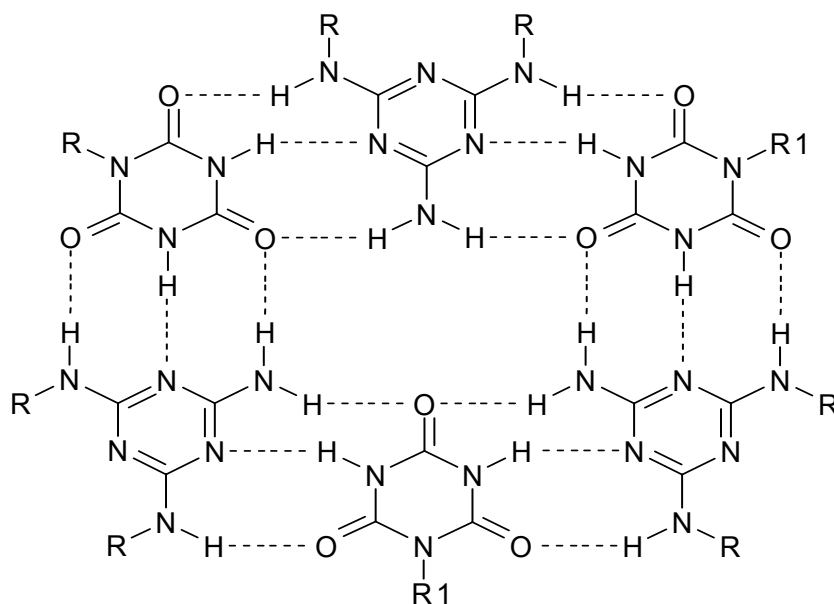
Dopasowanie czyli selektywność receptora w stosunku do gościa można oszacować na podstawie stosunku stałych równowagi K_1 i K_2 , które definiuje się jako stałe równowagi termodynamicznej kolejno dla procesów 1 i 2:



skąd:

$$K_1 = [\text{GOŚĆ}_1 - \text{GOSPODARZ}_1] / [\text{GOŚĆ}_1] * [\text{GOSPODARZ}_1]$$

$$K_2 = [\text{GOŚĆ}_2 - \text{GOSPODARZ}_1] / [\text{GOŚĆ}_2] * [\text{GOSPODARZ}_1].$$



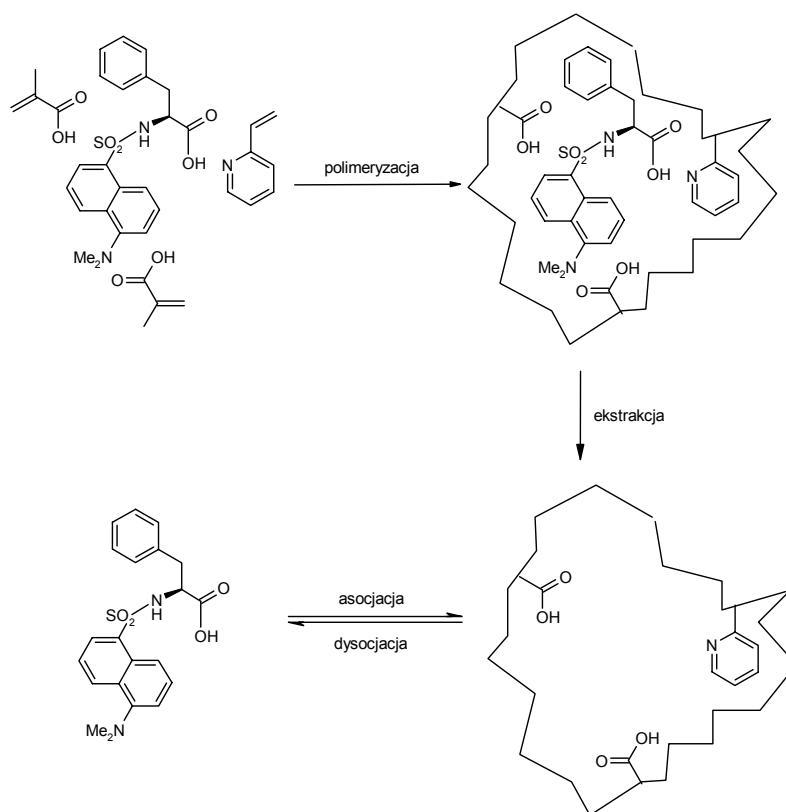
Rysunek 1.

Oprócz stosowanego kryterium termodynamicznego selektywności często opisuje się kryterium kinetycznym, opartym na szybkości przemian konkurujących substratów prowadzących do utworzenia supercząsteczki⁷. Selektywność kinetyczna jest stosowana przede wszystkim w katalizie supramolekularnej (enzymatycznej) i chemii analitycznej. W tym znaczeniu gościem staje się molekula, który ulega najszybciej przekształceniu do supercząsteczki nie natomiast ta, która najsilniej ulega wiązaniu. Takie dwojakię podejście pozwala na wyznaczeniu selektywności termodynamicznej i kinetycznej.

W procesach kontrolowanych kinetycznie wysokie stałe wiązania gościa i gospodarza nie odgrywają znaczenia. Wiele enzymów, wykazuje wysoką kinetyczną selektywność, nie ulegają one z reguły organizacji wstępnej, gdyż wykluczałoby to szybką katalizę.

Rozpoznanie molekularne często charakteryzowane jest jako nieselektywne wiązanie cząsteczek substratu - gościa przez receptor – cząsteczkę gospodarza⁸. Powstający kompleks supramolekularny charakteryzuje się na podstawie różnicy energii pomiędzy supercząsteczką a substratami. Rozpoznanie molekularne wymaga dopasowania rozmiarów, kształtów i funkcji nie całych cząsteczek tylko ich fragmentów odpowiedzialnych za tworzenie produktu. Trwałemu wiązaniu gość - gospodarz nie zawsze musi towarzyszyć wysoka selektywność definiowana dla całych molekuł. O ile za oddziaływanie odpowiedzialny jest fragment cząsteczki $-N^+(CH_3)_3$ to wszystkie molekuły gościa zawierające tę grupę będą selektywnie wiązane. Selektywność tak definiowana dotyczyć będzie grupy funkcyjnej a nie cząsteczki.

Połączenie zdolności rozpoznawania molekularnego ze specyficznymi właściwościami supermolekuł sprawia, że odpowiednio zaprojektowane i zmodyfikowane mogą one służyć jako nośniki transportujące różnego rodzaju substraty przez sztuczne lub naturalne błony, jako wydajne i selektywne katalizatory lub stanowić podstawę syntezy maszyn molekularnych. Na skutek rozwoju chemii supramolekularnej obecnie możliwe jest otrzymywanie skomplikowanych i ściśle zaplanowanych receptorów molekularnych. Przykładową drogę postępowania przy otrzymywaniu selektywnego receptora przedstawia schemat 1⁹ :



Schemat 1 . Metodyka postępowania w celu otrzymania selektywnego receptora

Do najczęściej stosowanych materiałów należą: ^{10, 11, 12, 13}

1) Etery koronowe i kryptandy:

- (a) Etery koronowe to najprostsze ligandy makrocycliczne pełniące rolę gospodarzy kationów i cząstek obojętnych. Podstawą ich budowy są cykliczne szeregi atomów tlenu połączone zazwyczaj grupami $-CH_2CH_2-$,
- (b) Kryptandy to trójwymiarowe analogi eterów koronowych. Ze względu na obecność trzeciego łańcucha należą do związków makrobicyklicznych;

2) Podandy i etery lariatowe:

- (a) Podandy to acykliczne odpowiedniki eterów koronowych. Odznaczają się mniejszą zdolnością do kompleksowania niż ich cykliczne analogi, ale ich dużą zaletę stanowi giętkość,
- (b) Etery lariatowe można opisać jako pochodne makrocykliczne z dodatkowym labilnym fragmentem-łańcuchem podandowym, który zwiększa ich zdolność do kompleksowania;

Klasyfikację ligandów supramolekularnych przedstawia tabela 1.

3) Kaliksareny ^{14,15,16}, to syntetyczne makrocykliczne receptory, które składają się z szeregu n-fenoli połączonych grupami metylenowymi. Takie związki powstają najczęściej na drodze kondensacji p-tert-butylofenolu i formaldehydu;

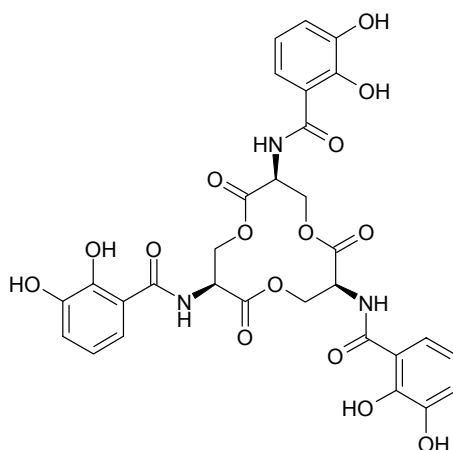
4) Sferandy i hemisferandy:

- (a) Sferandy to sztywne układy, na skutek budowy mają część donorową skupioną w centrum wiążącym zanim jeszcze zostanie wprowadzony kation, są one wstępnie uporządkowane, co w konsekwencji prowadzi do silnego wiązania gościa i wysokiej selektywności,
- (b) Hemisferandy to analogiczne układy do sferandów, wymagające jednak wstępnej organizacji co najmniej połowy centrum reakcyjnego;

5) Karcerandy i hemikarcerandy:

- (a) Karcerandy to receptory powiązane strukturalnie z kaliksarenami, zawierające wewnętrzną przestrzeń zdolną do rozpoznawania gościa. Można je opisać jako dwie, połączone kowalencyjnie misy na sposób 'head to head' z utworzeniem kapsuły molekularnej,

- (b) Termin hemikarcerandy odnosi się do takich cząsteczek gospodarza, w których wielkość wnęki jest na tyle duża, że cząsteczka gościa tworzy supercząsteczkę w niskiej temperaturze i może ją opuścić w wysokiej temperaturze bez zmian strukturalnych;
- 6) Siderofory – to związki pochodzenia naturalnego, zdolne do kompleksowania żelaza, wytwarzane przez bakterie i grzyby. Przykładowo enterobaktin (rysunek 2) to siderofor bakteryjny tworzący trwale kompleksy z Fe(III) w roztworze wodnym. Związek składa się z cyklicznego triestru połączonego wiązaniem amidowym z trzema grupami katecholowymi;



Rysunek 2. Enterobaktin

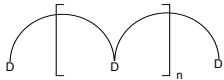
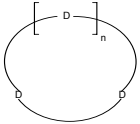
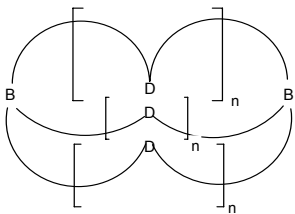
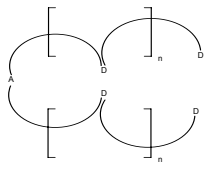
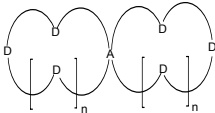
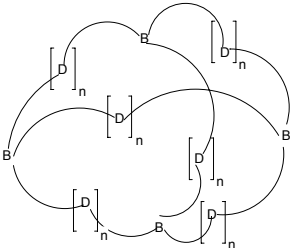
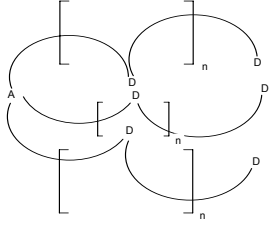
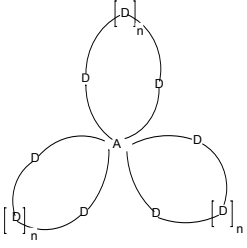
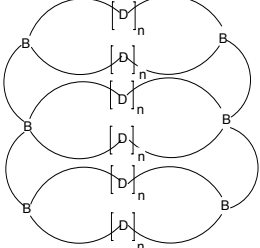
- 7) Cyklodekstryny, to naturalnie występujące makrocykle, złożone z fragmentów cukrowych. Występują w trzech zasadniczych odmianach: α złożona z 6 cząsteczek D-glukozy, β z siedmiu i γ z ośmiu;
- 8) Kompleksy fularenów i nanotuby, to układy węglowe o budowie sferycznej lub cylindrycznej;

- 9) Dendrymery, czyli kaskadowe cząsteczki, na które składają się monodispersyjne makrocząsteczki, silnie rozgałęzione, o budowie trójwymiarowej;
- 10) Cyklofany to liniowe cząsteczki zawierające pierścienie (niekoniecznie aromatyczne);
- 11) Receptory wiążące aniony posiadające wielokrotne miejsca donorowe zdolne do wiązania cząsteczek gościa;
- 12) Gospodarze na bazie porfiryn.

Obecnie można otrzymywać supercząsteczki z wiązaniami mechanicznymi. Związki tego typu są szczególnie interesujące z powodu ich potencjalnego zastosowania do budowy maszyn molekularnych. Przykładem takich związków są układy powstające i będące trwałymi molekułami nie na drodze oddziaływań chemicznych ale na skutek przestrzennego ograniczenia:

- 1) Katenany, rotaksany i pseudorotaksany^{17, 18, 19}, węzły, łańcuchy cyklodekstryn;
- 2) Układy z wielokrotnym wiązaniem wodorowym:
 - (a) Rozety, taśmy, włókna i dwuwymiarowe sieci,
 - (b) Kapsuły i inne wyższe struktury,
 - (c) Hydraty klatratowe;
- 3) Organiczne zeolity;
- 4) Łańcuchy, wieszaki, drabiny, kraty, makrocykle, pułapki, nanotuby, helikaty.

Tabela 1. Klasyfikacja obojętnych ligandów supramolekularnych²⁰

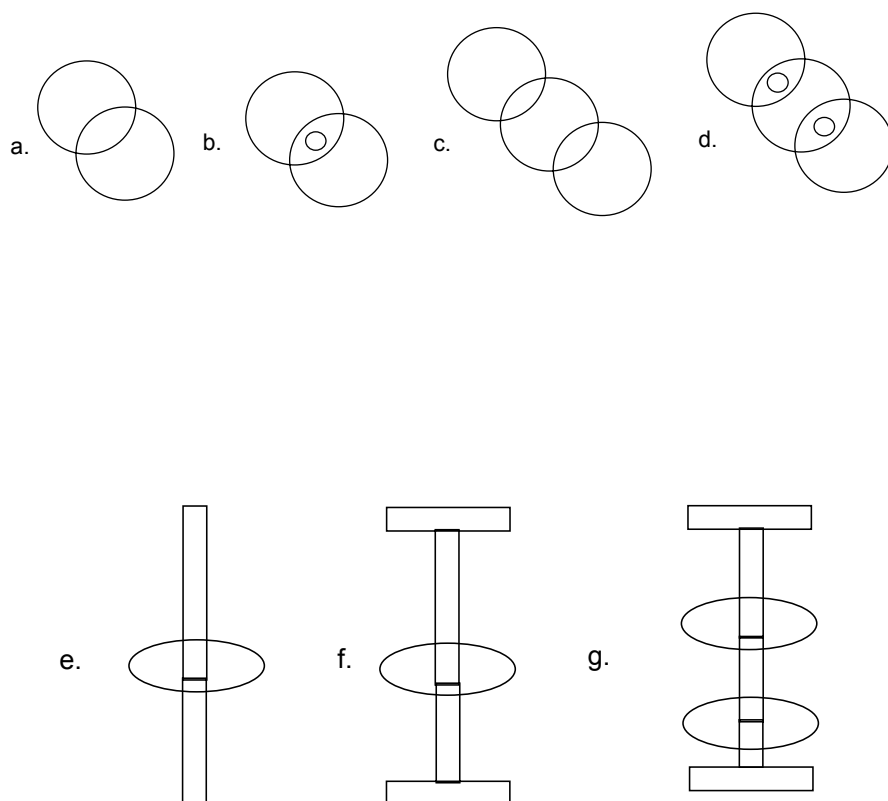
Podandy (acykliczne)	Koronandy (cykliczne)	Kryptandy (bi-, policykliczne)
<p>[1] podand</p> 	<p>[1] koronand</p> 	<p>Kryptand [2]</p> 
<p>[2] podand</p> 	<p>[2] koronand</p> 	<p>kryptand [3]</p> 
<p>[3] podand</p> 	<p>koronand[3]</p> 	<p>[4] kryptand</p> 

A – grupa łącząca
 B – atom spajający
 D – atom donora

Katenany ^{21,22,23} to związki zawierające minimum dwa połączone mechanicznie pierścienie, przy czym nie dochodzi między nimi do oddziaływań chemicznych. Na ogół nie jest możliwe rozdzielanie pierścieni bez wcześniejszego rozerwania wiązania chemicznego. Katenany to dopasowane makrocząsteczki, w których pierścienie związane są mechanicznie. Nazwa katenanów uzależniona jest od liczby składających się na nie pierścieni. Przykładowo [2] katenan, przedstawiony na rysunku 3 zawiera dwa pierścienie. Końcówka nazwy, *-an*, została utworzona przez analogię do alkanów. Z kolei terminy [n] katenand i [n] katenat stosowane są na takich samych zasadach jak pojęcia kryptand i kryptatu, a wiąże się to z przypadkami, kiedy układ pierścieni działa jak ligand zdolny do kompleksowania metali. Zatem katenand stanowi wolną formę ligandu, a katenat to kompleks z centrum metalicznym.

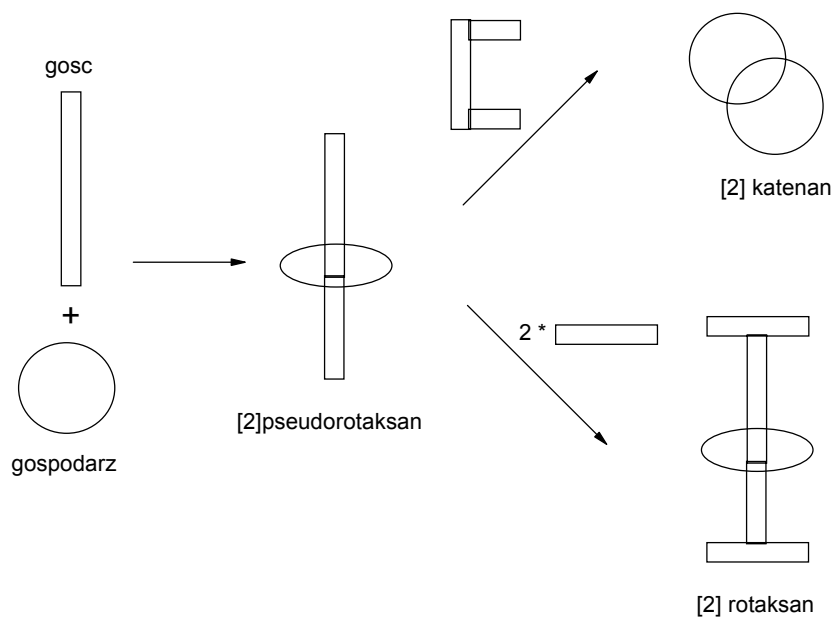
Z kolei na budowę rotaksanów składa się długa, liniowa cząsteczka, która przechodzi przez pierścień makrocykliczny. Podobnie jak w katenanach, tak i tu bez zniszczenia wiązań chemicznych nie ma możliwości rozdzielania elementów składowych. Dodatkowo liniowa część układu jest często zakończona bardzo dużymi grupami, które uniemożliwiają swobodny ruch przez fragment cykliczny.

Rotaksany pozbawione takiej naturalnej bariery to pseudorotaksany. Związki tego typu stosowane są często jako prekursorzy zarówno katenanów, jak i rotaksanów (schemat 2)²⁴.



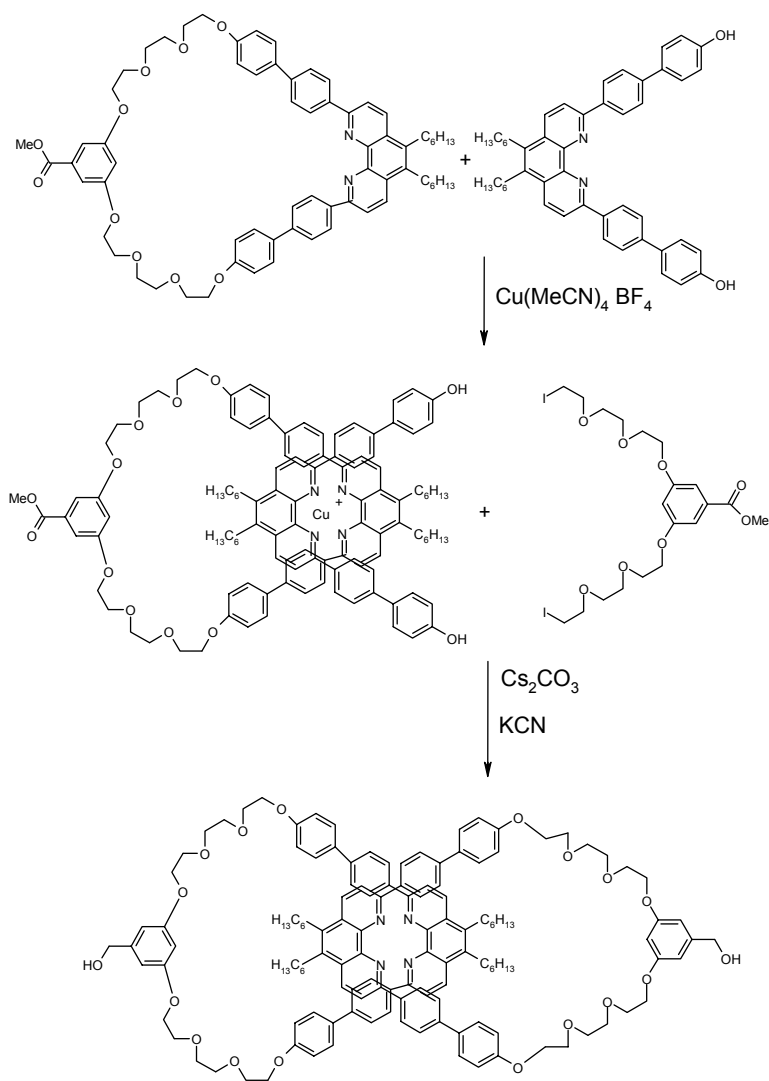
Rysunek 3. Nomenklatura katenanów, rotaksanów i pseudorotaksanów:

- a) [2] katenan/[2] katenand; b) [2] katenat; c) [3] katenan/[3] katenand;
 d) [3] katenat; e) [2] pseudorotaksan; f) [2] rotaksan; g) [3] rotaksan



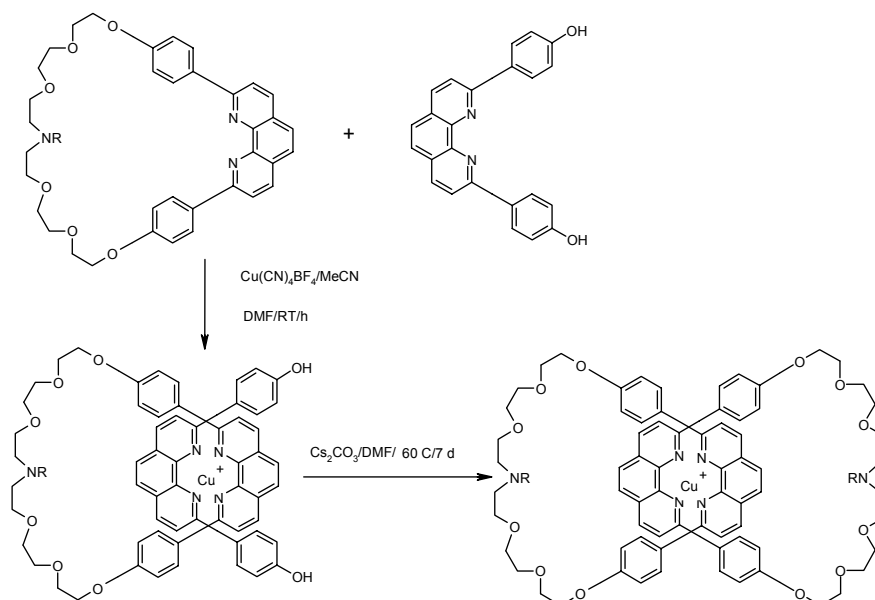
Schemat 2. Synteza katenanów i rotaksanów

Schemat 3 prezentuje przykładową syntezę katenanu^{25,26}. W wyniku reakcji polieteru makrocyklicznego, zawierającego fragment fenantrolinowy z acyklicznym bifenolem powstaje w obecności soli miedzi centrum metaliczne. W następnym etapie powstały kompleks reaguje z diiodkiem, z wytworzeniem [2] katenanu zawierającego grupę hydroksymetylową w każdym z pierścieni.



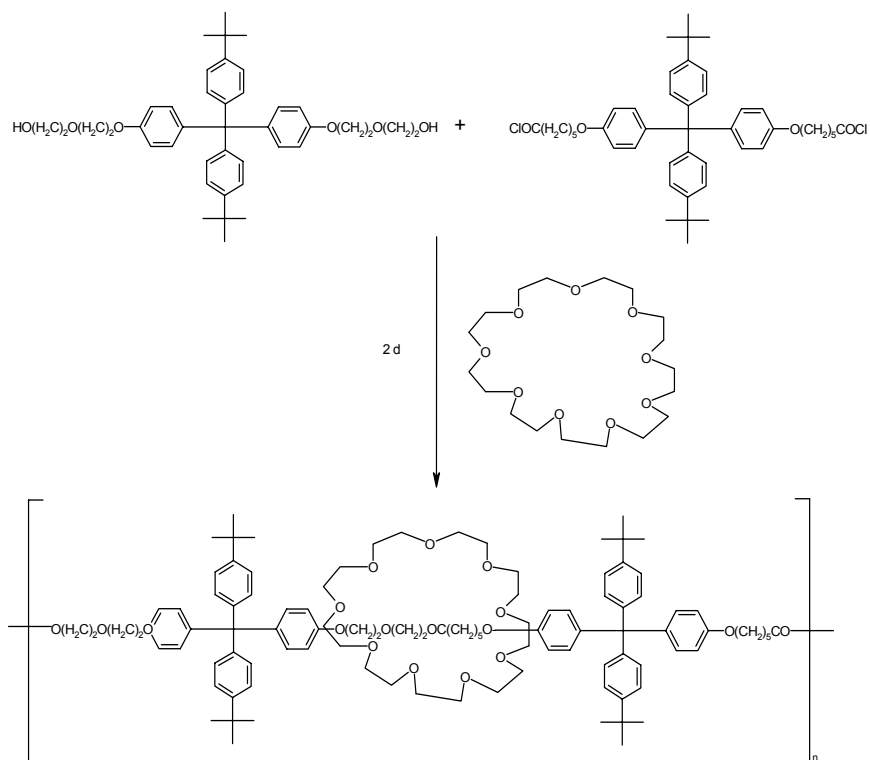
Schemat 3. Synteza [2] katenanu zawierającego grupę hydroksymetylową

W podobny sposób syntetyzuje się katenan przedstawiony na schemacie 4.

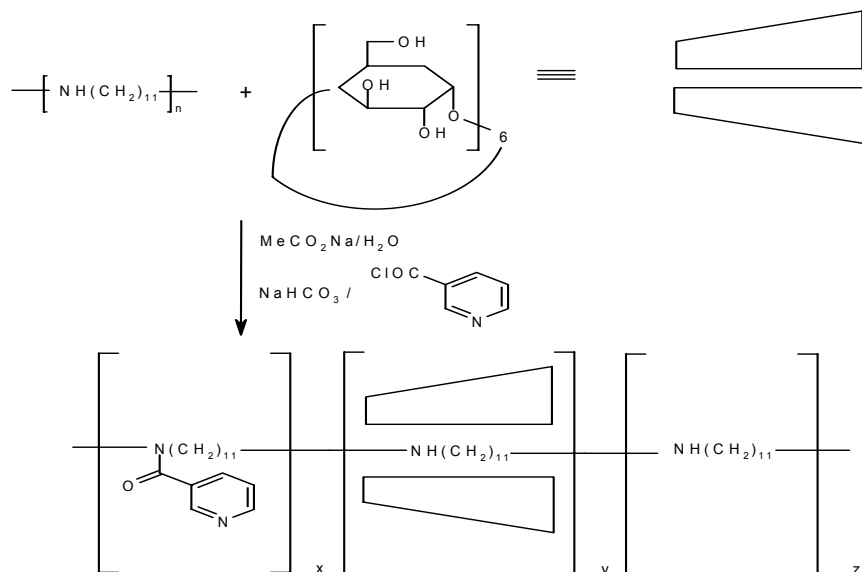


Schemat 4. Przykładowa synteza katenanu

Przykładową syntezę polirotaksanu oraz pseudorotaksanu przedstawiają schematy 5 i 6.



Schemat 5. Przykładowa synteza polirotaksanu



Schemat 6. Przykładowa synteza pseudorotaksanu

W życiu codziennym powszechnie używamy urządzeń makroskopowych, zaprojektowanych do wykonywania określonych funkcji. Urządzenia te składają się z wielu drobnych elementów czy składników, które spełniają założone pojedyncze zadania. Suma tych działań przekłada się na skuteczne działanie całego urządzenia. Suszarki do włosów to efekt pracy włącznika/wyłącznika, spirali ogrzewającej powietrze na skutek przepływu prądu elektrycznego, silnika elektrycznego powodującego ruch powietrza i wielu innych elementów tutaj nie wymienionych, w tym obudowy o określonym kształcie oraz przewodu łączącego urządzenie z gniazdkiem doprowadzającym prąd elektryczny. Dodatkową istotną cechą dzisiejszych rozwiązań technicznych jest to, że elementy spełniające określone funkcje mogą być wykorzystywane w wielu urządzeniach o diametralnie różnych przeznaczeniach w życiu codziennym.

W tym momencie należy postawić bardzo śmiałe pytanie: Czy istnieje możliwość konstrukcji urządzeń użytkowych w skali molekularnej z zastosowaniem cząsteczek spełniających określone funkcje?

Idea konstrukcji urządzeń mechanicznych w skali molekularnej została przedstawiona około 45 lat temu i pochodzi od R. P. Feynman²⁷, który na spotkaniu Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego w 1959 roku powiedział:

"What are the possibilities of constructing molecular-scale mechanical machines?... An internal combustion engine of molecular size is impossible. Other chemical reactions, liberating energy when cold, can be used instead.... Lubrication might not be necessary; bearings could run dry; they would not run hot because heat escapes from such a small device very rapidly...".

Urządzenia, które można odnieść do poziomu molekularnego^{28,29,30,31} to zbiór cząsteczek, struktur supramolekularnych zaprojektowanych do pełnienia określonych funkcji. Każdy pojedyncza czy super-cząsteczka spełnia wyznaczoną rolę, podczas gdy cały zbiór takich układów wykonuje funkcje złożone, będąc wynikiem współdziałania poszczególnych części składowych. W urządzeniach molekularnych, maszynach molekularnych składniki będą celowo zaprojektowane do przyjmowania, przechowywania, przenoszenia i przekazywania jak również tworzenia informacji.

Podobnie jak w skali makro, tak i na poziomie molekularnym, do pracy takich urządzeń niezbędna jest energia. W skali molekularnej najważniejszym źródłem energii jest światło wykorzystywane w reakcjach fotochemicznych oraz procesy elektrochemiczne³².

Zainteresowanie urządzeniami na poziomie molekularnym to przede wszystkim wynik rozwoju nanotechnologii^{33,34,35,36,37}, miniaturyzacji technik

litograficznych³⁸ oraz możliwości techniczne szybkiego przetwarzania (manipulowania) dużą ilością informacji³⁹.

W ostatnich latach udało się zaprojektować prototypy prostych urządzeń na poziomie molekularnym, jak również elementy komputerów, bazujących na cząsteczkach. Poglądy określające co jest już maszyną molekularną, a co jest tylko materiałem do jego konstrukcji trwają od kilku lat. Dla jednych maszyną molekularną⁴⁰ jest już pojedyncza makromolekuła lub supercząsteczka^{41,42,43} będąca receptorem, podczas gdy dla innych maszyną molekularną jest dopiero cząsteczka wykonująca specyficzną funkcję systemu życiowego^{44,45,46}, układ będący źródłem energii lub system przetwarzający taką energię, supercząsteczka mogąca pomiędzy dwoma lub więcej stanami selekcjonować informacje^{47,48} lub systemy molekularne będący izotermicznym silnikiem⁴⁹.

Sama koncepcja maszyn molekularnych nie jest niczym nowym, gdyż w organizmie ludzkim istnieje szereg takich urządzeń, które m. in. odpowiedzialne są za ruch, naprawę uszkodzeń, odczuwanie bodźców itp. Klasycznym przykładem jest cząsteczka ATP - jedna z najważniejszych maszyn w naszym organizmie⁵⁰.

Ruch mechaniczny jest wykorzystywany w wielu urządzeniach. Możliwość wykonywania takiego ruchu na poziomie molekularnym jest szczególnie interesująca, ponieważ na tym poziomie praktycznie nie występują zjawiska tarcie czy grzanie się materiału. W celu wywołania ruchów mechanicznych na poziomie molekularnym stosuje się energię chemiczną, elektryczną lub światło^{51,52,53,54}. Układy molekularne wykonujące ruch względem punktów zewnętrznych oparte są na reakcjach z przeniesieniem ładunku (CT – charge transfer), oddziaływaniach typu elektron-akceptor, elektron-donor lub oddziaływaniach z wiązaniem

wodorowym⁵⁵, układy kontrolowane równowagą kwasowo-zasadową, efektem temperatowym.

Schemat ruchów mechanicznych między stanami 0 i 1 na drodze zewnętrznej stymulacji przedstawiono na schemacie 7^{51,56}. W większości przypadków mechanicznemu przemieszczaniu fragmentów cząsteczek względem siebie towarzyszy zmiana właściwości fizycznych i chemicznych, zauważalnych między innymi metodami spektroskopowymi np. w widmie NMR^{57,58}. Z tego względu supercząsteczki np. katenany i rotaksany, w których możemy wymusić czynnikami zewnętrznymi ruch mechaniczny mogą być traktowane jako „przełączniki” na poziomie molekularnym⁵⁹.

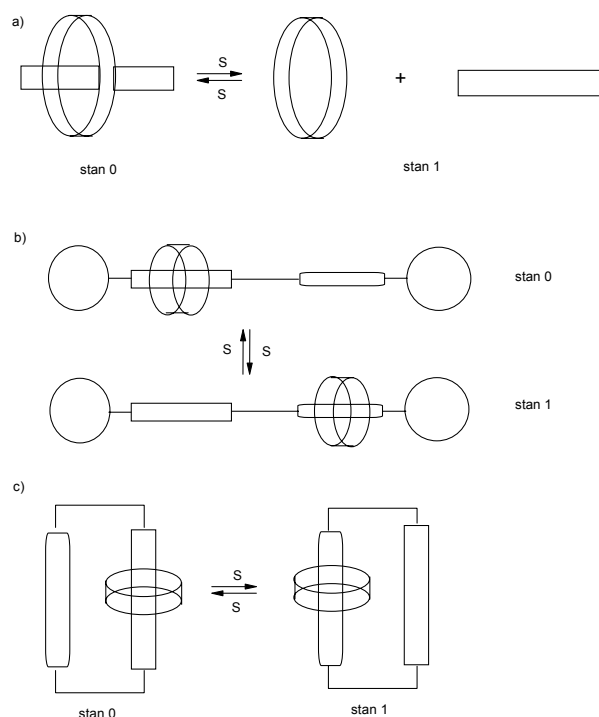
W ostatnich latach zaprojektowano serię kompleksów pseudorotaksanów (schemat 8), w których bogate w π elektrony liniowe składniki (1) przechodzą przez wnęki (ubogie w elektrony) np. parakwatu - kationu 4,4 dimetylopirydylowy -p-fenylenu, (2^{4+})⁶⁰. Utworzone kompleksy stabilizowane są w szczególności przez przenoszenie ładunku, oddziaływania typu „face-to-face”, „edge-to-face” i wiązania wodorowe. Zaburzenia tych reakcji, na skutek zastosowania czynników zewnętrznych, prowadzi do rozwiązania kompleksów pseudorotaksanów. W momencie usunięcia czynnika stymulującego, części składowe odzyskują pierwotny charakter i samoorganizują się ponownie do pseudorotaksanów.

Pochodna 18-korony-6 (1), zawierająca pierścień 1,5-dioxynaftalenowy, może być gospodarzem dla kationów metali alkalicznych, jak również dla cyklofanu (2^{4+}) do formy [2] pseudorotaksanu $[2.1]^{4+}$, (schemat 8).

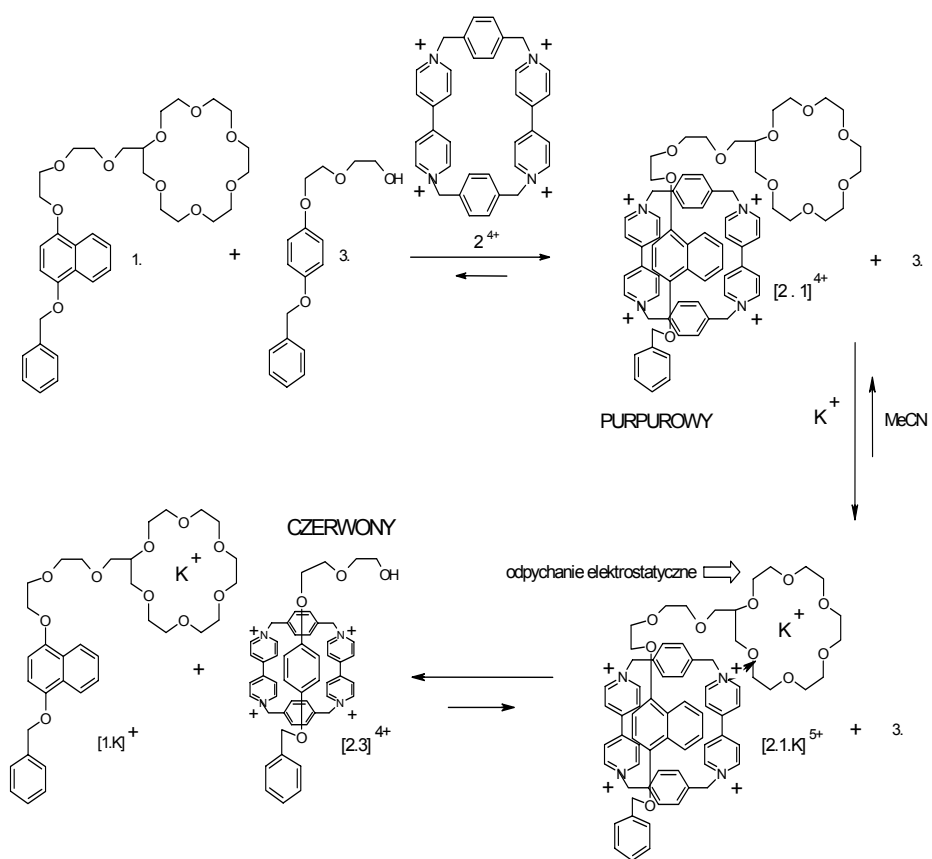
Przy dodatku jonów K^+ do roztworu $[2.1]^{4+}$ w acetonitrylu, [2] pseudorotaksan rozdziela się na skutek elektrostatycznego odpychania jonu

K^+ i 2^{4+} . W tej sytuacji wnęka może kompleksować obojętny związek z elementami hydrochinonu $[2.3]^{4+}$. Na skutek zmiany gościa, dochodzi do zmiany barwy (od purpury do czerwieni).

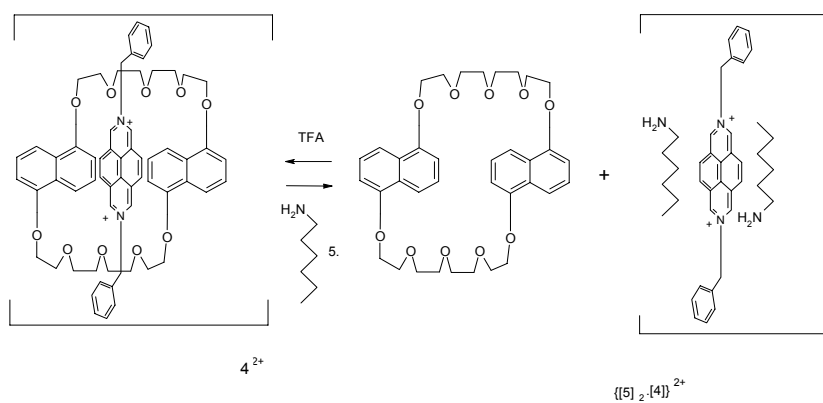
Kolejna grupa pseudorotaksanów, to związki zawierające niewielką ilość π elektronów w łańcuchu, a dużą ilość w makrocyklu, np. kation diazopirenowy 4^{2+} (schemat 9) przechodzi przez wnękę w 1,5-dinafto-38-koronie-10. W momencie kiedy 4^{2+} tworzy związek addycyjny z alifatycznymi aminami, dodatek heksylaminy powoduje rozpad pseudorotaksanu. Proces taki można również prowadzić z udziałem kwasu trifluoroctowego (TFA).



Schemat 7. Schemat ruchów mechanicznych między stanami 0 i 1 w a) pseudorotaksanach, b) rotaksanach i c) katenanach pobudzanych czynnikiem S

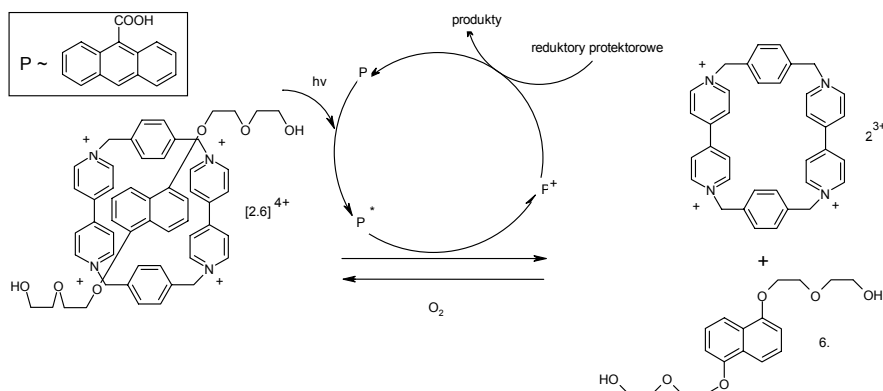


Schemat 8. Chromoforowy przełącznik molekularny, sterowany chemicznie, oparty na powstawaniu dwóch [2] pseudorotaksanów



Schemat 9. Przełącznik molekularny oparty na konkurencji pomiędzy [2] pseudorotaksanem a trójskładnikowym kompleksem

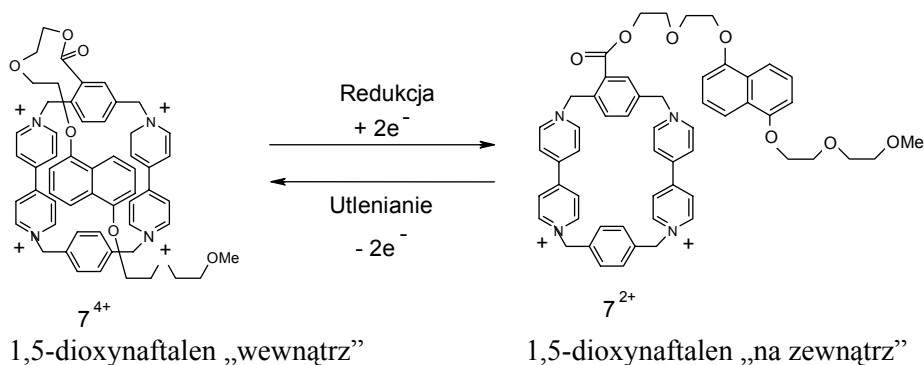
Dodatek związku łańcuchopodobnego do cyklofanu 2^{4+} prowadzi do utworzenia [2] pseudorotaksanu $[2.6]^{4+}$ w roztworze wodnym, (schemat 10). Odtleniony roztwór można napromieniować w obecności fotosensora (np. kwas 9-antracenokarboksylowy) i protektora (reduktora)-trietanoloaminy, w wyniku czego następuje fotoredukcja jednego z bipirydynowych pierścieni. W konsekwencji oddziaływania π - π , które łączą kompleks (1:1), zostają osłabione i zachodzi rozpad kompleksu. Proces ten można obserwować na podstawie pojawiania się fluorescencji od „wolnego” pierścienia 1,5-dioxyftalenu. Do roztworu wodnego można wprowadzić tlen, co powoduje, że zredukowany cyklofan daje się ponownie utlenić do [2] pseudorotaksanu.



Schemat 10. Dehydratacja pseudorotaksanów indukowana światłem

Przesunięcie elektrochemiczne

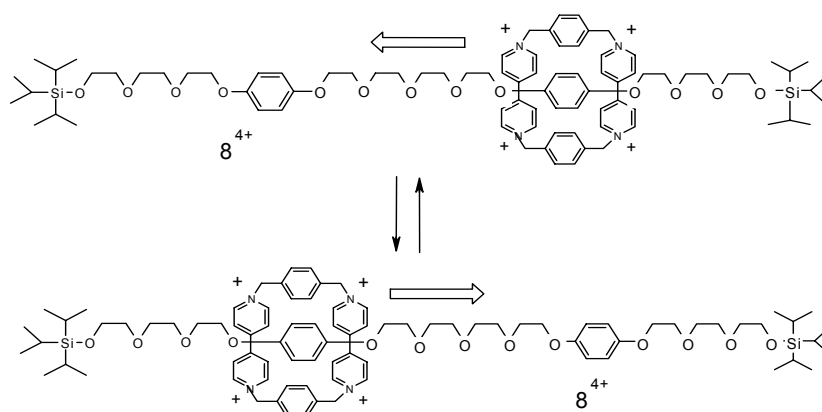
Samokompleksujący makrocykl 7^{4+} (schemat 11) zawiera łańcuchy polieterowe z pierścieniami 1,5-dioxynaftalenowymi, związanymi kowalencyjnie z fenylem będącym elementem cyklofanu. Cząsteczka zachowuje się jak elektrochemiczny przełącznik. Po redukcji 1,5 dioxynaftalen zostaje usunięty z wnętrza, podczas gdy na skutek utlenienia tworzy się ponownie kompleks.



Schemat 11. Samokompleksujące się makrocyklu indukowane elektrochemicznie

Rotaksany

Związki te składają się z liniowych elementów, na które wprowadzono związki pierścieniowe analogicznie jak korale na nić. Tego typu układy mogą poruszać się samoistnie względem fragmentów liniowych. W rotaksanie 8^{4+} kation cyklofanu porusza się między dwoma hydrochinonami (schemat 12) 500 razy na sekundę w CD_3COCD_3 w temperaturze pokojowej. Tego typu układ nie może samodzielnie pełnić roli przełącznika.

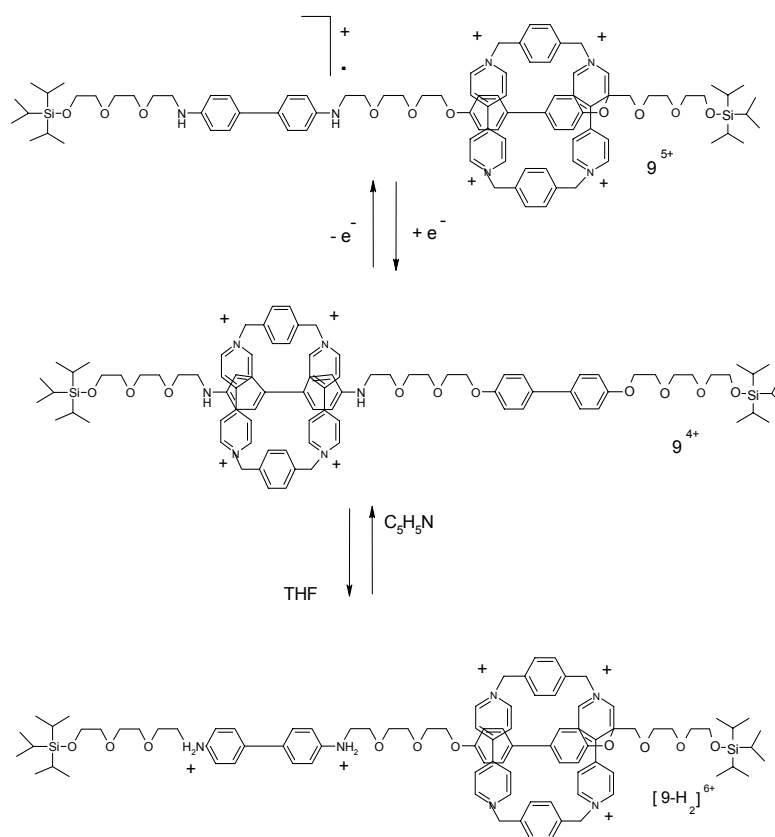


Schemat 12. Molekularny samoistnie poruszający się układ rotaksanu

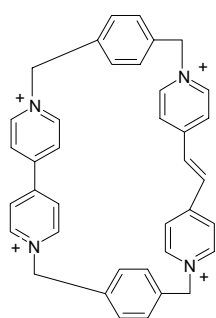
Rotaksan 9^{4+} (schemat 13) zawiera ten sam element pierścieniowy co 8^{4+} związek, jednakże łańcuch, po którym może przesuwac się pierścień jest zbudowany z kilku elementów o różnej budowie elektronowej: benzydyny i bifenolu. Dzięki temu związek tworzy dwa izomery translacyjne z kationem cyklofanu: jeden z bogatą w π elektrony benzydyną, drugi z układem bifenolu. Na skutek utleniania liniowego trzonu cyklofan przesuwac się z regionu benzydyny do bifenolu. Proces ten jest odwracalny i sterowany czynnikami zewnętrznymi.

Katenany

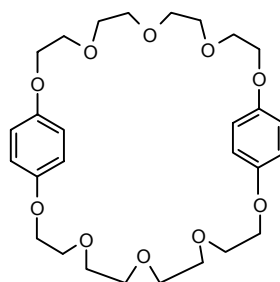
Katenany wykorzystywane są do konstrukcji przełączników opartych na zmianach elektrochemicznych. Związek 10^{4+} (schemat 14), w którym niesymetryczny cyklofan zawiera dwa różne miejsca rozpoznania - człon bipirydynowy i trans-bis(bipirydyno)etylenowy, jest przepleciony z symetrycznym polieterowym pierścieniem bis-(p-fenyl)-34-koroną-10 (BPP34C10), (rysunek 4).



Schemat 13. Molekularny przełącznik sterowane chemicznie lub elektrochemicznie



Cyklofan



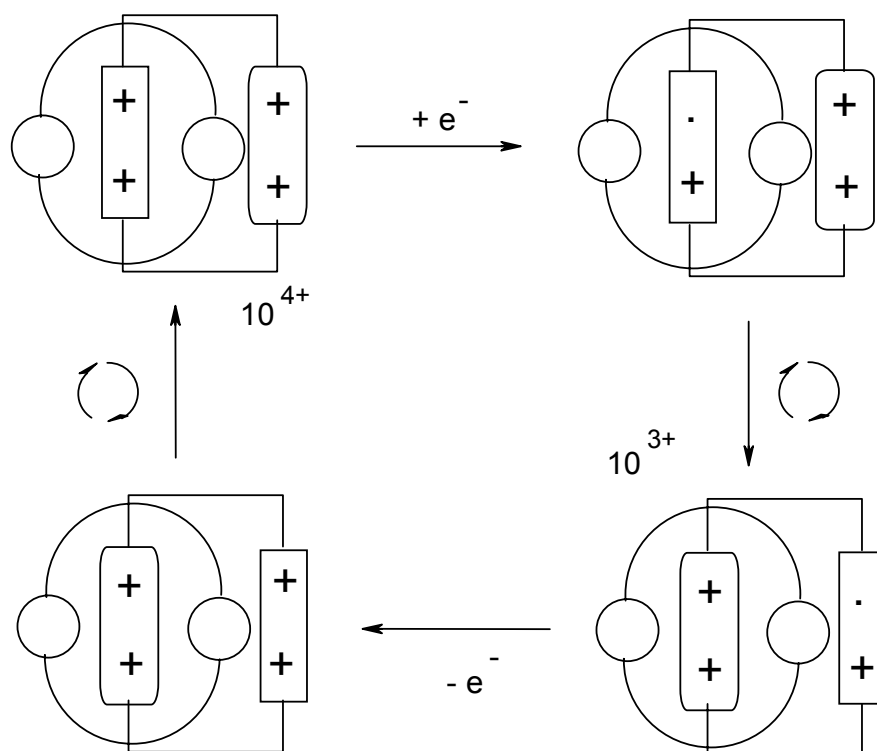
BPP34C10

Rysunek 4.

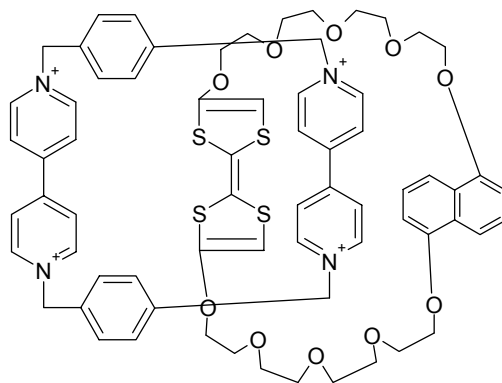
Z widma ^1H NMR wynika, że element bipyrydynowy wchodzi do wnęki BPP34C10 na skutek wysokiej gęstości π elektronów. Pierwsza jednoelektronowa redukcja takiego układu dotyczy elementu „wewnętrznego”, czyli bipyrydynowego. W tym procesie związek uzyskuje ładunek 10^{3+} . W wyniku redukcji trans-bis(pirydino)etylenowy element znajduje się wewnątrz wnęki w eterze koronowym. Po utlenieniu 10^{3+} (utracie elektronu) proces zostaje zamknięty i przywrócony stan pierwotny ([2] katenan 10^{4+}).

Architektura katenatów pełniących funkcję przełączników czułych na stopień utlenienia układu może być różna, jednakże obecnie wszystkie tego typu układy oparte są na eterach koronowych i dodatnio naładowanych, skondensowanych pierścieniach pirydynowych.

Rysunek 5 przedstawia model oparty na analogach siarkowych.

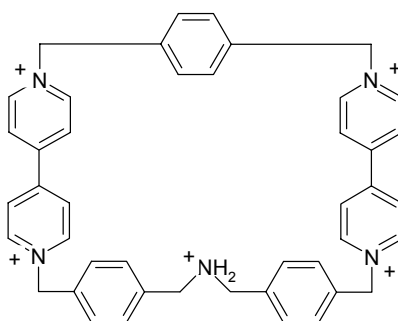


Schemat 14. Ruchy pierścieniowego fragmentu [2] katenanu sterowane elektrochemicznie



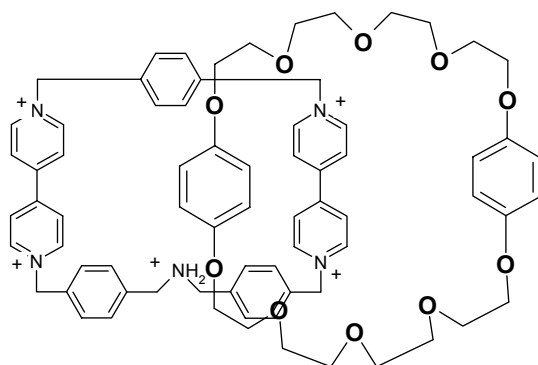
Rysunek 5.

Kolejnym układem, w którym transport pierścienia może odbywać się pod wpływem zmiany pH środowiska lub pod wpływem reakcji utlenienia-redukcji jest system oparty na eterze koronowym oraz cząsteczce aminy (rysunek 6):



Rysunek 6.

Supercząsteczka spełniająca rolę przełącznika pracującego w funkcji pH oraz stopnia utlenienia przedstawia rysunek 7:



Rysunek 7. Przełącznik pracujący w funkcji pH oraz stopnia utlenienia

Systemy oparte na oddziaływaniach CT⁶¹

Oddziaływaniach z przeniesieniem ładunku między elementami elektronodonorowymi i elektroakceptorowymi wykorzystywane są w budowie urządzeń molekularnych. Oddziaływanie donor/akceptor dostarcza energii do wzbudzenia stanów CT, odpowiedzialnych nie tylko za barwę związku, ale także uaktywnienie potencjalnie luminescencyjnych stanów wzbudzonych, obecnych w składnikach cząsteczki.

Należy zauważyć, że jeżeli w supercząsteczce powstają oddziaływania CT wzrasta stabilność całego układu. W celu wywołania ruchu mechanicznego, należy zniszczyć oddziaływania CT poprzez redukcję elementów elektroakceptorowych lub utlenienie elektronodonorowych w procesach redox (chemiczne, elektrochemiczne lub fotochemiczne). Przywrócenie oddziaływań CT odbywa się na ogół przez zastosowanie przeciwnego procesu redox.

Systemy oparte na oddziaływaniach z wiązaniem wodoru⁶²

Wiązanie wodorowe stanowią kluczowe oddziaływania w chemii supramolekularnej. To szczególny rodzaj oddziaływań typu dipol-dipol, w

którym atom wodoru przyłączony jest do elektroujemnego atomu (lub odchodzącej grupy elektronowej) i przyciągany jest przez sąsiedni dipol w przyległej cząsteczce lub grupie funkcyjnej. Wiązania wodorowe występują w oszłamiającym zakresie długości, siły i geometrii. Pojedyncze, silne wiązanie wodorowe w cząsteczce jest wystarczające do ustalenia struktury krystalicznej i wywierania znaczącego wpływu na roztwór lub fazę gazową. Z kolei słabsze wiązanie wodorowe odgrywa rolę w stabilizacji struktury i może mieć znaczący wpływ w momencie współdziałania dużej ilości jednocześnie. Ruchy mechaniczne w układach sterowanych wiązaniem wodorowym są uaktywniane na skutek zniszczenia oddziaływań wodorowych, odpowiedzialnych za wiązanie i organizację. Można tego dokonać przez dodatek czynnika zdolnego do zmiany pH, a cały proces jest odwracalny^{51, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73}.

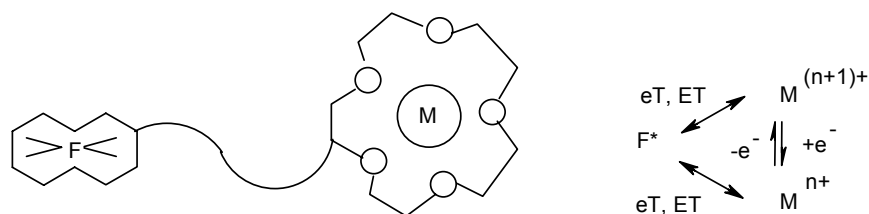
Metale przejściowe jako przełączniki

Wiele supercząsteczek może występować w dwóch stabilnych formach. Formy te mogą przechodzić jedna w drugą pod wpływem czynnika zewnętrznego. To właśnie czynnik zewnętrzny „włącza lub wyłącza” określone właściwości układu zatem może być wykorzystywany do konstrukcji przełączników molekularnych.

Metale przejściowe i ich kompleksy to doskonałe materiały do konstrukcji tego typu urządzeń gdyż: mogą występować w różnych formach utlenienia w stanie A i B, a jednocześnie – po utlenieniu poprzez redukcję powrócić do stanu początkowego, oraz zmiana jednoelektronowa na drodze redukcji/utlenienia, drastycznie zmienia ich stereochemiczne, magnetyczne, elektronowe oraz spektralne właściwości.

Aktywne redukujące centra metali włączające/wyłączające fluorescencję

W tego typu układach organiczny fluorofor F jest kowalencyjnie związany z wielodonorowym receptorem (gospodarz) z metalicznym centrum M (schemat 15). Przełączanie czyli włączenie/wyłączenie fluorescencji ma miejsce na skutek przeniesienie elektronu - eT lub przeniesienie energii - ET wtedy, kiedy aktywna jest tylko jedna z form kationu metalu na różnych stopniach utlenienia (M^{n+} , $M^{(n+1)+}$).



Schemat 15. Mechanizm włączania/wyłączania fluorescencji w układzie dwuskładnikowym, którego aktywny element M występuje na dwóch stopniach utlenienia (M^{n+} , $M^{(n+1)+}$) o podobnej stabilności

Metal jest aktywny na dwóch stopniach utlenienia, które łączy szybka i odwracalna reakcja redukcji/utlenienia. Odpowiadający tym stanom potencjał redukcyjny $E^\circ (M^{(n+1)+}/M^{n+})$ musi gwarantować względną stabilność obydwóch form. Każdy ze stanów może reagować ze wzbudzonym fluofozem F^* . Preferowana kombinacja, to taka w której tylko jeden ze stanów utlenienia jest aktywny (reaguje z fluofozem). Wtedy emisja może być włączana/wyłączana przez parę $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ na drodze zewnętrznej - chemicznej lub elektrochemicznej. Natomiast kombinacje, w których obie formy są aktywne w fotowzbudzeniu fluoformu (światło trwale wyłączone) lub nieaktywne (światło trwale włączone) nie są preferowane, gdyż nie

spełniają roli wyłącznika. Tabela 2 przedstawia kombinacje umożliwiające stosowanie tego typu urządzeń.

Tabela 2. Rodzaje oddziaływań w przełącznikach z udziałem kationów na różnym stopniu utlenienia

Oddziaływanie $F^*-M^{(n+1)+}$	Oddziaływanie F^*-M^{n+}	Transmisja sygnału
tak	nie	Wył/wł
nie	tak	wł/wył
tak	tak	wył/wył
nie	nie	wył/wył

Pierwsze próby budowy takich urządzeń wykonano z zastosowaniem antracenu związanego kowalencyjnie z 14-en-S₄ makrocyclicznym receptorem, który w swoim centrum reaguje z jonami miedzi. Formy supercząsteczek z jonami Cu^I i Cu^{II} są stabilne, a potencjał Cu^{II}/Cu^I tetratiamakrocycyłu przyjmuje niewielkie wartości dodatnie. Pochodne Cu^I, rozpuszczone w MeCN, wykazują emisję - fluorescencję przy $\lambda=460$ nm pochodzącą od wzbudzonego stanu (An-CT*) antracenu. Na skutek utleniania chemicznego lub elektrochemicznego jonów miedzi, uzyskuje się pochodną z jonami Cu^{II} i automatycznie wygaszana jest fluorescencja. Redukcja do Cu^I to przywrócenie emisji przy długości fali 460 nm. Zatem utlenianie czy redukcja jonów miedzi w centrum prowadzi do włączania/wyłączania emisji światła przez fotowzbudzenie fragmentu antracenowego.

Inny mechanizm uaktywniania to przeniesienie energii (ET). Wyróżnia się dwa typy: Dexter -wymiana dwuelektronowa i Forster - przeniesienie rezonansowe energii. Warunkiem zajścia ET jest obecność

pustego lub połowicznie wypełnionego poziomu o niskiej energii w kationie metalu. W warunkach, kiedy metal absorbuje przy wyższych długościach fal niż emisja fluofooru, energia kwantowa może być przeniesiona ze stanu wzbudzonego fluofooru do stanu wzbudzonego kationu metalu. W momencie kiedy metal nie posiada poziomu niskoenergetycznego, nie może uczestniczyć w procesie ET.

Przykładowy układ działający wg mechanizmu ET składa się z makrocyklu z siarką, stabilizującego Cu^{II} i Cu^{I} , połączonego kowalencyjnie z aromatycznym fluoforem (naftalen). Emisja naftalenu na skutek procesu ET jest okazywana przez jony miedzi: bezbarwna Cu^{I} – jasnoniebieska Cu^{II} .

W zasadzie nie istnieje wytłumaczenie dlaczego raz dominuje proces eT, a innym razem ET. Z badań doświadczalnych wynika, że proces ET jest aktywny, gdy fluofor i centrum metaliczne są położone bliżej siebie ($<4,5 \text{ \AA}$) i eT, gdy odległość ta wynosi $>5,9 \text{ \AA}$.

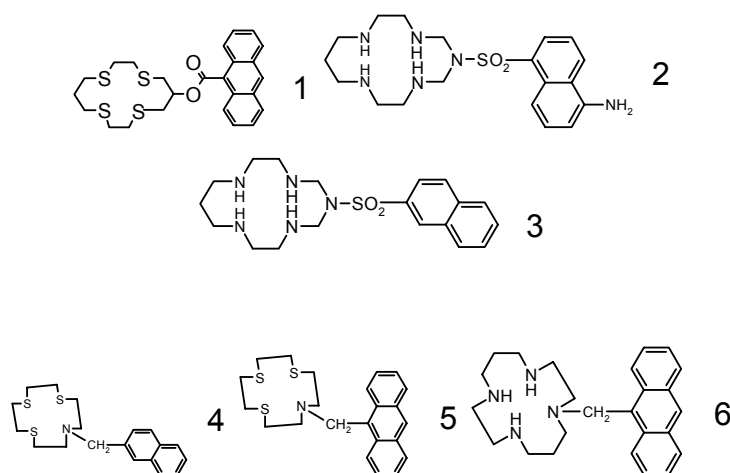
Z danych z tabeli 3 wynika, że poza ostatnim przykładem fluorescencja jest aktywna w formie utlenionej metalu.

Przenoszenie anionu między centrami kationowymi z udziałem reakcji utlenienia-redukcji

Znaczące zmiany stereochemiczne w supercząsteczkach zwłaszcza o budowie cyklicznej, które wynikają z przejść jednoelektronowych w obecności metali przejściowych można wykorzystać do zaawansowanych ruchów na poziomie cząsteczkowym. Jako przykład może posłużyć niesymetryczny katenan z jonami miedzi. W wyniku utleniania Cu^{I} następuje półobrót jednego z pierścieni katetanu w stosunku do drugiego, a w wyniku redukcji – pełny obrót. Zatem para jonów $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ może służyć do zamiany energii chemicznej lub elektrochemicznej w kontrolowany ruch i stanowić istotny składnik maszyn molekularnych.

Tabela 3. Dwuskładnikowe przełączniki fluorescencji bazujące na reakcjach redox centrum metalicznego

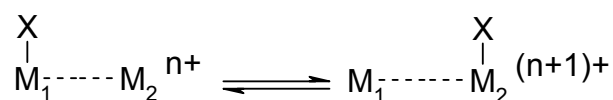
Nr związku	Metal	Przełączanie	Mechanizm	Odległość (Å)
1	Cu ^{II} /Cu ^I	Wł/wył	eT	6,9
2	Ni ^{III} /Ni ^{II}	Wł/wył	eT	5,9
3	Ni ^{III} /Ni ^{II}	Wł/wył	eT	6,0
4	Cu ^{II} /Cu ^I	Wł/wył	ET	4,4
5	Cu ^{II} /Cu ^I	Wł/wył	ET	4,3
6	Ni ^{III} /Ni ^{II}	Wył/wył	ET	4,5



Ruch kontrolowany na poziomie molekularnym można także wywołać w układach liniowych przez przemieszczanie jonów lub molekuł między dwoma pozycjami liniowych układów. Jako fragment ruchomy w takich układach może występować anion poruszający się między dwoma

centrami metalicznymi: M_1 i M_2 , korzystając z energii procesu utlenienia-redukcji jednego z jonów metalu. Każdy z jonów metalu musi być gościem receptora, a centra donorowe jonów metali muszą być kowalencyjnie połączone za pomocą elementu łączącego, spełniającego rolę drutu przesyłowego. Metale wykorzystywane w takim transporcie jonów powinny odznaczać się następującymi cechami:

- M_1 lub M_2 musi być podatny na jednoelektronowe $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ zmiany redox, przy potencjale bliskim zera,
- M_1 i M_2 nie mogą być nasycone ligandami zgodnie z ich liczbą koordynacyjną, a ich powinowactwo do jonu transportowanego X^- powinno zmniejszać się zgodnie z regułą $M_2^{(n+1)+} > M_1 > M_2^{n+}$,
- oraz równowaga w roztworze powinna być opisana równaniem:

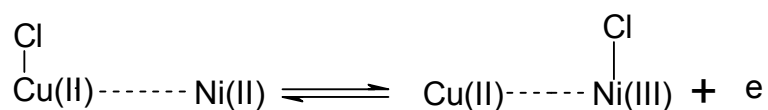


W momencie, kiedy M_2 jest w formie zredukowanej (M_2^{n+}), anion X^- znajduje się na atomie M_1 , ale gdy M_2 jest utleniony do $M_2^{(n+1)+}$, to X^- przechodzi do atomu M_2 . Tak więc wiązania M_1-X i M_2-X są labilne, a X^- jest przemieszczany pomiędzy M_1 i M_2 przez utlenianie i redukcję centrum M_2 .

Wymiana redox, użyteczna dla przemieszczania anionów, występuje także dla pary Ni^{III}/Ni^{II} , przyłączonej do cyklicznego tetraaminowego liganda (cyklam). Forma zredukowana $[(Ni^{II}(\text{cyklam}))]^{2+}$ w małym stopniu wiąże X^- , a forma utleniona silnie wiąże aniony (np. Cl^-) w pozycji aksjalnej. W roli M_1 dobrze sprawdza się Cu^{II} w kompleksie z tri(2-aminoetyl)aminą (tren). I tak $[Cu^{II}(\text{tren})]^{2+}$ ma tendencję do wiązania X^- dużo silniej niż $[Ni^{II}(\text{cyklam})]^{2+}$, ale słabiej od $[Ni^{III}(\text{cyklam})]^{3+}$. Ostatecznie dwa receptory

tetraaminowe (cyklam i tren), połączone 1,4-ksylylem dają układ przedstawiony na schemacie 16. Specyficzna natura prowadzi do uzyskania pożądanego kompleksu, z uniknięciem mieszaniny. W pierwszej kolejności związek reaguje z Ni^{II}, który preferuje wnękę w cyklamie. Następnie wprowadza się Cu^{II}, który może wypełnić lukę w cyklamie, ale w temperaturze pokojowej nie jest w stanie wyprzeć niklu, a zatem ostatecznie powstaje [Cu^{II}(tren)~Ni^{II}~(cyklam)]⁴⁺.

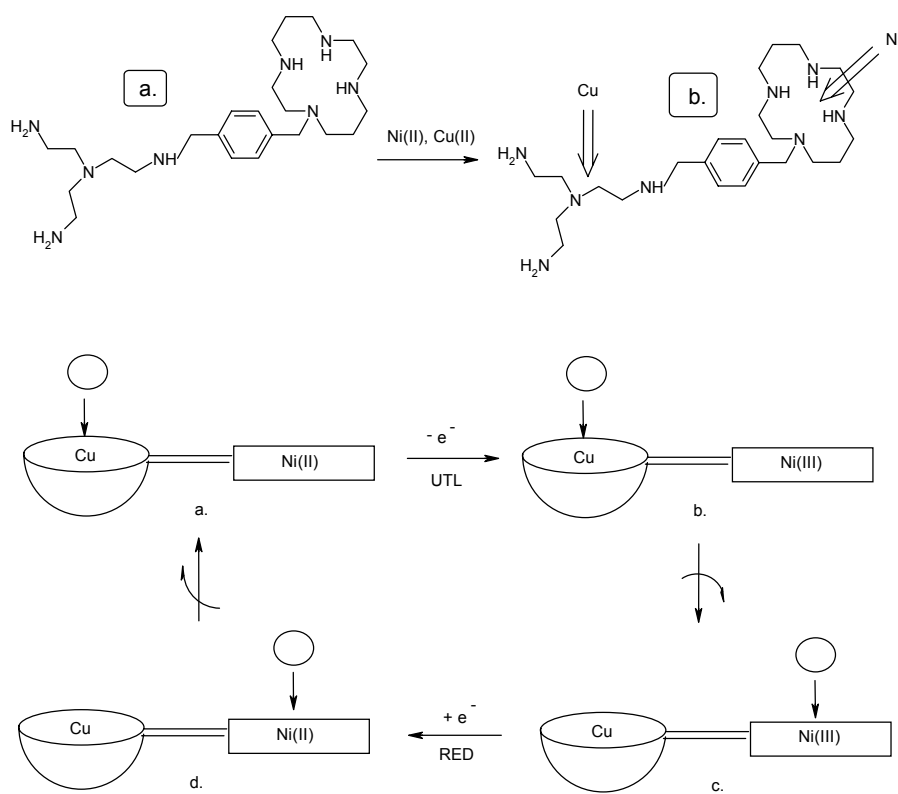
Własności takiego układu można prześledzić przy obecności anionu chlorkowego. W momencie dodatku jednego równoważnika jonów Cl⁻ do roztworu heterodimetalicznego w acetonitrylu, anion wędruje i jest lokowany przy Cu^{II}. W roztworze o stężeniu 10⁻³ M 95% jonów Cl⁻ wiąże Cu^{II}, a pozostałe 5% zostaje nie związane (log K=5,7). Taki roztwór ma barwę niebiesko-zieloną (λ=460 nm). W momencie kiedy potencjał elektrody wynosi 0,40 V, kolor roztworu zmienia barwę na bladeżółtą (λ=315 nm), gdyż 100% Cl⁻ jest związana przez Ni^{III}. Zatem zmiana barwy to sygnał zmiany położenia jonów Cl⁻:



Schemat 16.

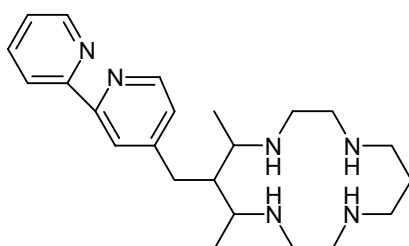
Proces jest całkowicie odwracalny, gdyż zmiana potencjału na 0,00 V prowadzi do redukcji niklu, a anion chlorkowy powraca do centrum miedziowego, czemu towarzyszy zmiana barwy na niebiesko-zieloną. Ze względu na dużą stabilność form utlenionej i zredukowanej, anion chlorkowy może być przesuwany między dwa centra metaliczne w granicach potencjału od 0,40 do 0,00 V.

Mechanizm przemieszczania anionu przedstawia schemat 17.



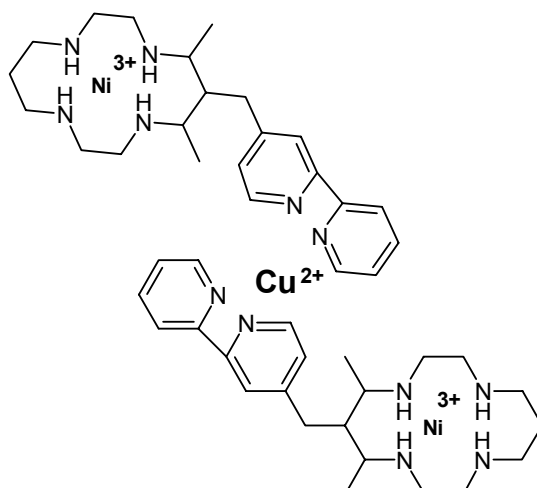
Schemat 17. Przemieszczanie anionu X^- drogą reakcji utlenienia-redukcji między Cu^{II} i Ni^{III}

Para Cu-Ni dobrze działa także w układzie opartym na molekułe przedstawionej na rysunku 8.



Rysunek 8.

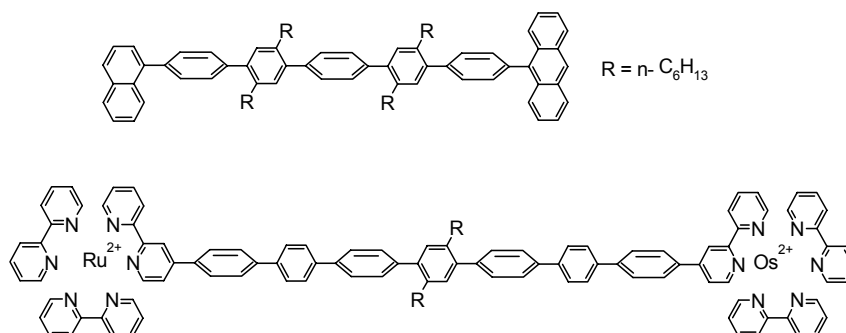
Fragment 2,2' bipirydynowy (bpy) jest związany kowalencyjnie z atomem węgla cyklamu. Fragment bpy wiąże Cu^{II} a cyklam wiąże Ni^{II} ^{74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81}, (rysunek 9).



Rysunek 9.

Druty i anteny⁸²

Istotną rolę w konstruowaniu urządzeń na poziomie molekularnym pełni fotoindukowana energia oraz przenoszenie elektronów na duże odległości w molekule. W takich układach zasadniczą rolę pełni element łączący początkowy fragment fotoaktywny z końcowym elementem świecącym. Kiedy łącznik nie jest sztywny, np. są nim łańcuchy $-(CH_2)_n-$, geometria układu nie jest określona. Łączniki przestrzenne, zbudowane np. z grup fenyłowych, łatwo podlegające reakcjom utlenienia-redukcji, posiadają niskoenergetyczne poziomy wzbudzenia, co w znacznym stopniu ułatwia transport elektronów na duże odległości. Łączniki powinny charakteryzować się ponadto dużą łatwością zmiany długości to znaczy powinny łatwo ulegać syntezie kontrolującej długość polimeru. Dla konstrukcji związków „drutopochodnych” jako łączników przenoszących elektrony można zastosować polimery. Przykładowe związki przedstawia rysunek 10.



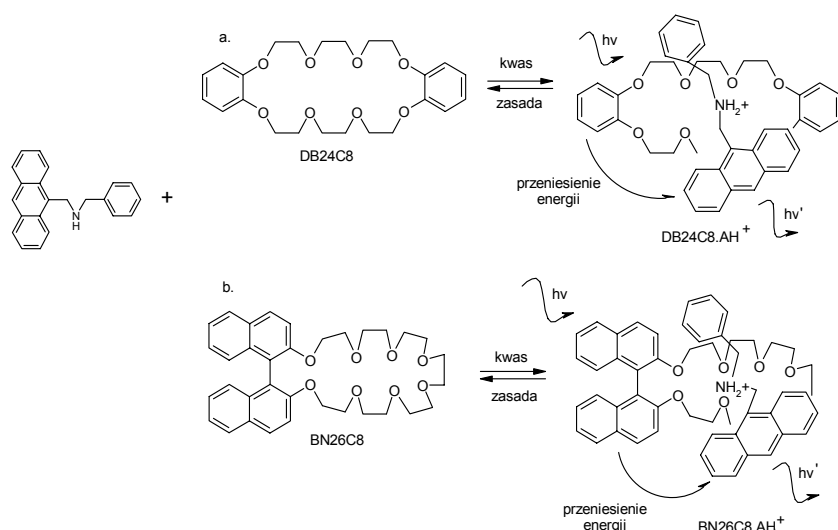
Rysunek 10.

Układy wtyczka/oprawka – żarówka

Tego typu system w skali makro charakteryzuje się możliwością łączenia/rozłączania dwóch składników w odwracalny sposób. Układ supramolekularny, włączony/wyłączony (plug in/off), jest odwracalnie sterowany przez reakcje kwas/zasada, a fotoindukowany przepływ energii lub elektronów ma miejsce w stanie układ-wtyczka włączona (plug in).

W roztworze jon (9-antracenył)benzylamoniowy AH^+ i eter DB24C8 tworzy addukt (schemat 18a). Proces asocjacji może być odwrócony przy użyciu zasady, np. tributyloaminy. Aktywowaniu fluorescencji dimetoksybenzenu towarzyszy sensybilizacja fluorescencji antracenu.

Z kolei dla innego układu: jon (9-antracenył)benzylamoniowy AH^+ i eter DN26C8 pokazanego na schemacie 18b, aktywowaniu fluorescencji binaftyłu towarzyszy sensybilizacja jonu amoniowego w antracenie.



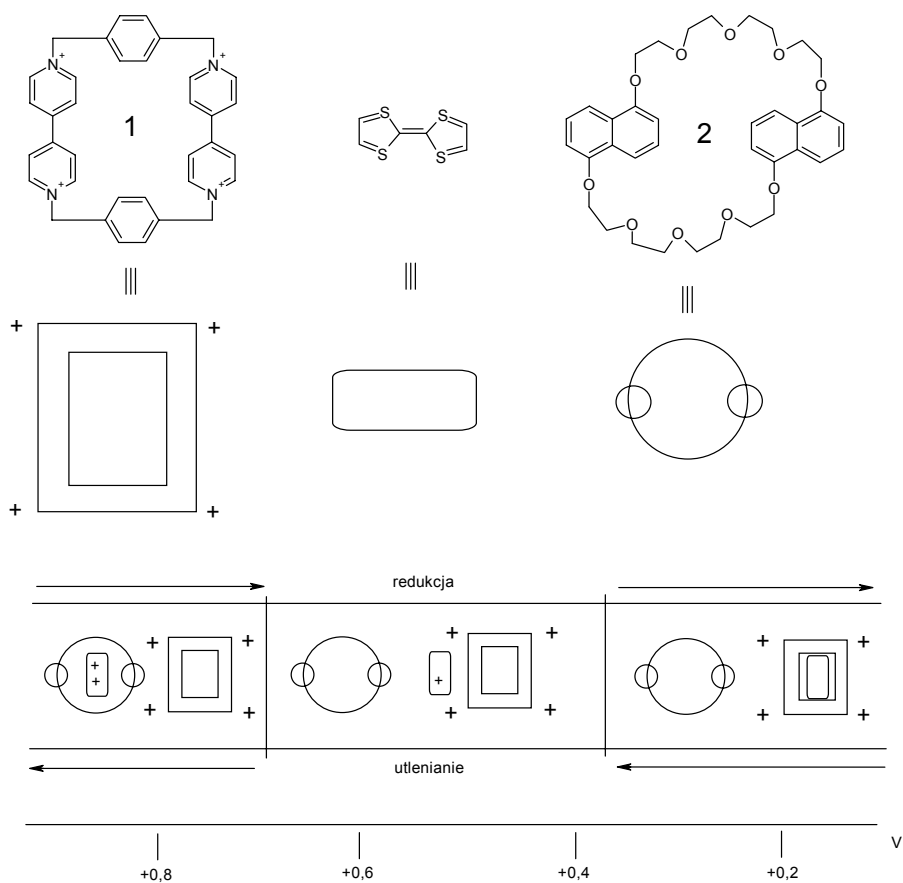
Schemat 18. Układ świecy włączony/wyłączony kontrolowany przez reakcje kwas-zasada przy udziale: a) DB24C8 i b) BN26C8

Te dwa przytoczone przykłady ukazują, że przeniesienie energii ma miejsce tylko wtedy, gdy tworzy się supercząsteczka – addukt trwały w środowisku kwaśnym. Układy molekularne tego typu nazywane są dwupolowymi.

Przełączniki trzypolowe

Poza układami dwupolowymi^{83,84,85,86} istnieją takie, w których sterowane są czynnikami zewnętrznymi aż trzy różne stany. Przykładowo tetratiafulwalen (TTF) jest stabilny na trzech różnych stopniach utleniania^{87,88,89,90} TTF(0), TTF⁺ i TTF²⁺. Niektóre z tych stanów mogą tworzyć kompleksy z cyklobisem (parakwatem) lub eterem koronowym. Odwracalny proces kompleksacji można sterować w oparciu o cykliczne utlenianie/redukcję TTF. Utlenianie osłabia własności elektronodonorowe cząsteczki, a wzmacnia elektronoakceptorowe. TTF(0) może pełnić rolę gościa elektronodonorowego, a TTF²⁺ elektronoakceptorowego. Cząsteczkę TTF można traktować jako gościa elektronodonorowego/elektronoakceptorowego. (schemat19).

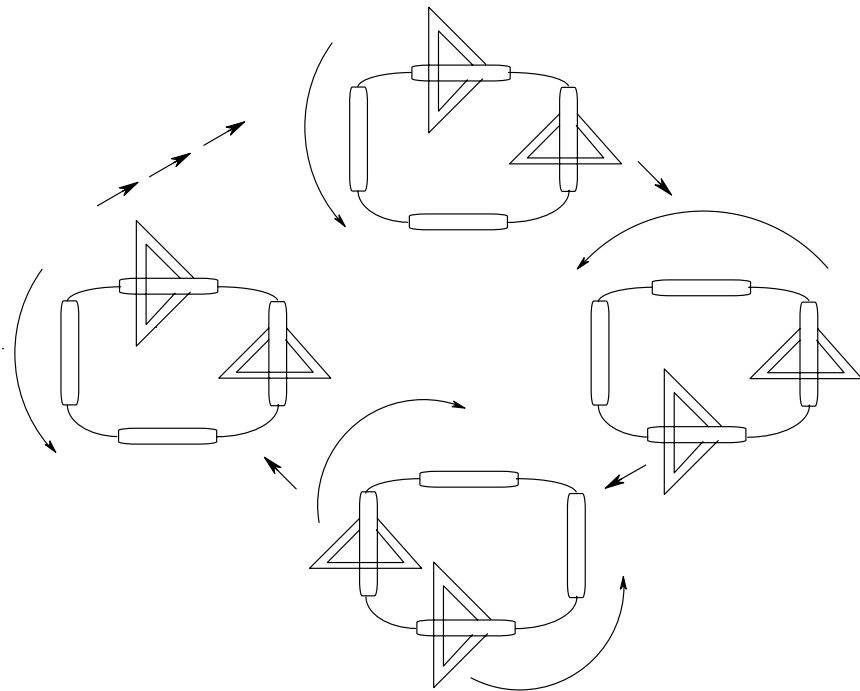
Potencjał przejścia TTF⁺/TTF(0) wynosi 70mV, a TTF²⁺/TTF⁺ tylko 14mV. Zmiana potencjału TTF powoduje, że wędruje on pomiędzy dwoma gospodarzami na skutek zmiany stopnia utleniania (0 – 2) podczas gdy nie TTF⁺ jest reaktywny. Ostatecznie w zależności od wartości potencjału, TTF może być w formie wolnej (TTF⁺), skompleksowanej z akceptorowym gospodarzem (TTF(0)) lub gospodarzem donorowym (TTF²⁺).



Schemat 19. Składniki systemu trzypolowego, sterowanego elektrochemicznie

Motory molekularne

Interesującym elementem konstrukcji maszyn molekularnych^{91,92,93} są motory molekularne, które analogicznie jak w urządzeniach makro mogą być zastosowane jako podzespoły. Ideę funkcjonowania motorów molekularnych przedstawia schemat 20.



Schemat 20. Motory molekularne

Logiczne bramki (logic gates)

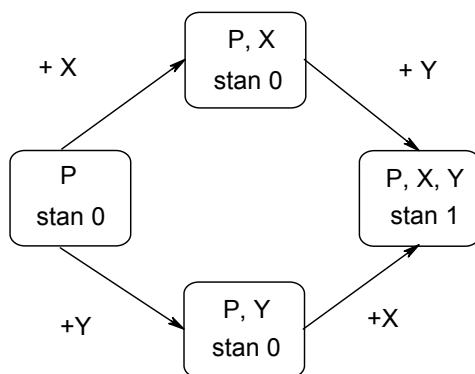
Komputery bazują na logicznych bramkach - przełącznikach pracujących w systemie 0/1. W tego typu układach system 0/1 jest sterowany warunkami zewnętrznymi. Supramolekularne bramki bazują natomiast na fluoforach powiązanych z receptorami zdolnymi do selektywnego oddziaływania z czynnikami zewnętrznymi. Stan wzbudzenia fluoforu zależy od tego czy receptory w danym momencie reagują z zewnętrznym bodźcem czy nie. Najprostsze urządzenia logiczne to bramki wejścia – TAK / NIE (YES/NOT).

- TAK oznacza przejście sygnału od wejścia do wyjścia bez zmian. Częsteczka fluoryzuje (wyjście) tylko w środowisku kwaśnym, protony obecne są na wejściu układu.
- NIE oznacza brak sygnału na wyjściu cząsteczki, emisja zanika na skutek braków protonów na wejściu układu.

Schematy 21, 22, 23 przedstawiają bardziej złożone układy, gdy zmiany w układzie P pojawiają się pod wpływem operacji logicznych AND, OR lub XOR pod wpływem zmian chemicznych wejść (X lub Y).

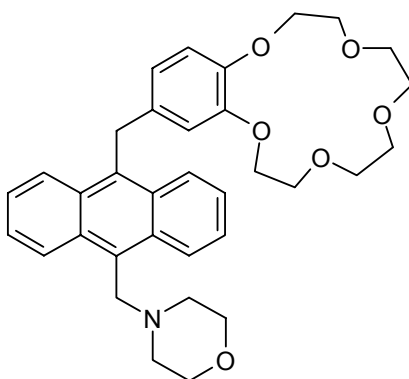
Bramki AND (AND gates)

Bramki AND uruchamiane są logicznym wynikiem między wejściami. Pozytywny (1) sygnał wyjścia uzyskuje się pod warunkiem, że wszystkie sygnały wejściowe są pozytywne (1) lub gdy sytuacja jest odwrotna. W momencie, kiedy chociaż jedno wejście jest wyłączone (0), wyłączony jest także sygnał wyjścia (schemat 21).



Schemat 21.

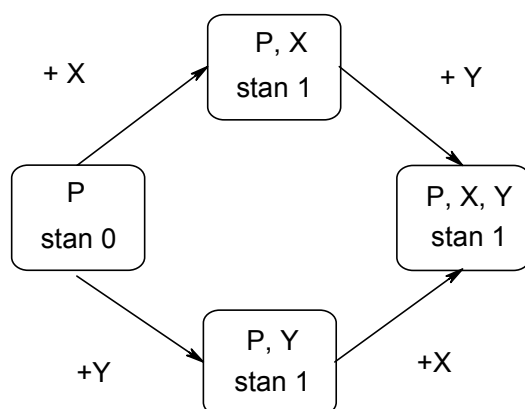
Przykładem AND bramki jest związek przedstawiony na rysunku 11, w którym przenoszenie elektronów od grup aminowych do eteru benzokoronowego można zatrzymać przez dodatek protonów i kationów sodu. Fluorescencja układu zostaje wygaszona, gdy do roztworu dodane zostaną oba kationy. Dodatek jednego kationu nie wpływa na sygnał wyjścia.



Rysunek 11.

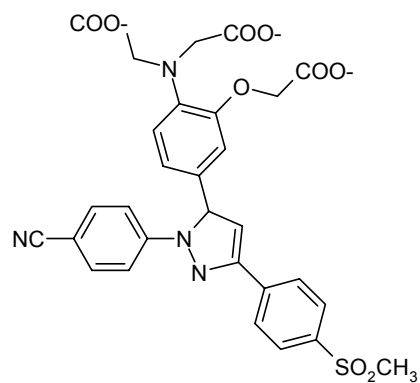
Bramki OR(OR gates)

W tego typu bramkach sygnał wyjścia jest pozytywny (1), gdy minimum jedno z wejść jest w pozycji 1 (schemat 22).



Schemat 22.

Przykładem takiej bramki jest związek przedstawiony na rysunku 12.



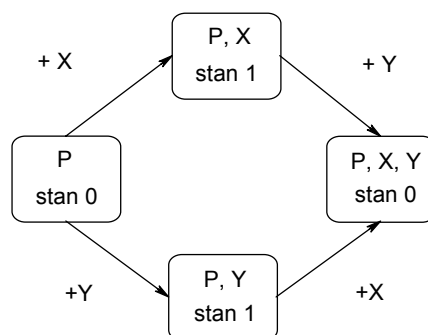
Rysunek 12.

Luminofor jest aktywowany przez dowolny kation znajdujący się w cząsteczce. Molekuła nie zawierająca kationy nie wykazuje emisji światła.

Bramki XOR (XOR gates)

Tego typu bramki to dużo bardziej złożone urządzenia (schemat 23), zawierające dwa bipolarne przełączniki. Zasada działania jest podobna jak w przypadku bramek OR z tą różnicą, że wyjście jest w pozycji 0, gdy oba wejścia ustawione są w pozycji 1.

Obecnie w powszechnie stosuje się AND i XOR gates^{94, 95, 96,97,98}.



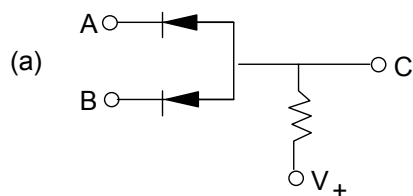
Schemat 23.

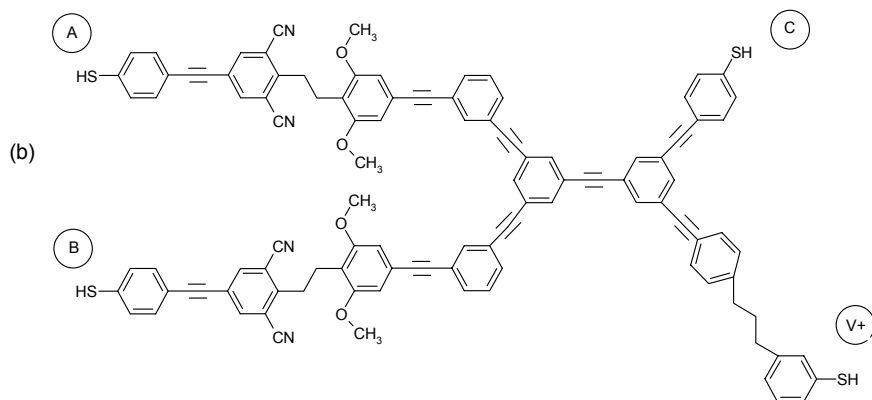
Poza wymienionymi układami, istnieją bramki będące kombinacją prostszych układów:

- bramka NAND^{99,100,101} stanowi połączenie układów NOT i AND,
- bramka NOR^{102,103} zawiera kombinację NOT i OR, gdzie konieczne jest połączenie między wyłącznikiem bramki OR, a włącznikiem bramki NOT,
- bramki XNOR¹⁰⁴, która łączy operacje NOT i XOR,
- bramka INHIBIT^{105,106} wymagająca minimum trzech włączników, w której konieczne jest połączenie bramek NOT i AND,

- bramka Enabled OR¹⁰⁷ wymagająca minimum trzech włączników, w której muszą być połączone układy AND i OR.

Przekazywanie informacji na skalę makroskopową w urządzeniach elektronicznych odbywa się przy użyciu sygnału elektrycznego (strumień elektronów). Duże zainteresowanie rozwojem elektroniki na poziomie molekularnym (elektronika molekularna)^{108,109,110,111,112,113,114,115} doprowadziło w konsekwencji do skonstruowania obwodów elektrycznych, które są zdecydowanie mniejsze w porównaniu do ich standardowych cyfrowych odpowiedników. Rysunek 13 przedstawia schematyczny diagram i pracującą zgodnie z nim cząsteczkę dla bramki logicznej AND opartej na diodach¹¹⁶. Przedstawiony układ ma milion razy mniejszą powierzchnię od odpowiadającego mu półprzewodnikowego obwodu opartego na tranzystorach. Przy wyeliminowaniu kilku niewiadomych, dotyczących np. sterowania tymi układami, można je zastosować w technice komputerowej.





Rysunek 13. (a) Schemat obwodu elektronicznego; (b) cząsteczka wprowadzona do logicznej bramki AND typu dioda-dioda

Alternatywą dla stosowania strumienia elektronów (Elektronika), jest zastosowanie promieni świetlnych (Fotonika). W przypadku makroukładów kable elektroniczne zastępuje się już drutami optycznymi. Zaletą sygnałów optycznych przy transmisji informacji na poziomie makroskopowym jest brak interferencji w czasie rozprzestrzeniania wiązki świetlnej w drutach optycznych przy różnej długości fali. Umożliwia to transport znacznej liczby sygnałów przez pojedynczy drut.

Na obecnym poziomie rozwoju urządzeń, w powszechnym użyciu są stałe układy mikroelektroniczne (MED) i mikroelektromechaniczne (MEMS)^{117,118,119}. Na skutek rozwoju nauki i technologii następuje zagospodarowywanie nanoskali, jak również wprowadzanie przełączników optycznych i chemicznych w miejsce elektronicznych. Kolejnym krokiem jest zmiana stanu skupienia urządzeń, czyli przejście od stanu stałego do roztworu. Ostatecznie dąży się do połączenia różnych sposobów sterowania nanoukładami, w wyniku czego można oczekiwać urządzeń:

- nanooptycznych (NPD),
- nanochemicznych (NCD),
- nanooptycznochemicznych (NPCD),
- nanooptycznoelektrycznych (NPED),
- nanoelektromechanicznych (NEMS),
- nanoelektrycznych (NED),
- nanooptycznoelektromechanicznych (NPEMS).¹²⁰

Nie ulega wątpliwości, że urządzenia na poziomie molekularnym będą w przyszłości odegrać ogromną rolę. Obecnie poczyniono pierwszy krok w tym kierunku, uzyskując proste maszyny molekularne pracujące w roztworach. Kolejnym krokiem w rozwoju takich urządzeń będzie przypuszczalnie uzyskanie maszyn osadzonych na powierzchni ciała stałego^{121,122} lub systemów samoorganizujących się w układzie gaz-woda^{123,124}.

Literatura

¹ *Kompleksy typu gość-gospodarz, Seria Chemia Supramolekularna*, pod redakcją G. Schroedera, Betagraf P.U.H., Poznań 2003.

² J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester 2000.

³ J. M. Lehn, *Chemia Supramolekularna*, WChF PAN, Warszawa 1993.

⁴ V. Videnova-Adrabińska, *Wiadom. Chem., Biblioteka, Chemia Supramolekularna*, 41 (1997).

⁵ M. Pietraszkiewicz, *Wiadom. Chem., Biblioteka, Chemia Supramolekularna*, 189 (1997).

-
- ⁶ N. V. Gerbeleu, V. A. Arion, J. Burgess, *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*, John Wiley and Sons, Chichester 1994.
- ⁷ K. Brandt, I. Parwolik, M. Siwy, *Wiadom. Chem., Biblioteka, Chemia Supramolekularna*, 91 (1997).
- ⁸ J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concept and Perspectives*, John Wiley and Sons, Chichester 1995.
- ⁹ D. Krioz, O. Ramstrom, K. Mosbach, *Analyt. Chem.*, 69, 345A (1997).
- ¹⁰ G. Gokel, *Crown Ethers & Cryptands*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1991.
- ¹¹ P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith, *Supramolecular Chemistry*, Oxford University Press, Oxford 1999.
- ¹² *Macrocyclic Synthesis – A practical Approach*, ed. D. Parker, Oxford University Press, Oxford 1996.
- ¹³ J. A. Semlyen, *Large Ring Molecules*, John Wiley and Sons, Chichester 1996.
- ¹⁴ C. D. Gutsche, *Calixarenes*, RSC Books, Cambridge 1991.
- ¹⁵ C. D. Gutsche, *Calixarenes Revisited*, RSC Books, Cambridge 1991.
- ¹⁶ W. Iwanek, *Wiadom. Chem., Biblioteka, Chemia Supramolekularna*, 143 (1997).
- ¹⁷ L. G. Panova, I. N. Topchieva, *Russ. Chem. Rev.*, 70, 23 (2001).
- ¹⁸ F. M. Raymo, F. Stoddart, *F. Chem. Rev.*, 99, 1643 (1999).
- ¹⁹ C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vogtel, *Acc. Chem. Res.*, 34, 465 (2001).
- ²⁰ W. O. Lin, J. T. Xavier, B. Neto, *Quim. Nova*, 21 (1998).
- ²¹ C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Bioorg. Chem., Frontiers*, 2, 195 (1991).
- ²² G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York 1971.
- ²³ L. Raehm, D. G. Hamilton, J. K. M. Sanders, *Synlett*, 11, 1743 (2002).

-
- ²⁴ H. Kuhn, H.-D. Forsterling, *Principles of Physical Chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester 2000.
- ²⁵ Chp. 7.6 in lit. 2.
- ²⁶ Chp. 5 in lit. 13.
- ²⁷ R.P. Feynman, *Eng. Sci.*, 23, 22 (1960).
- ²⁸ V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, D. Reidel Publishing Company, Horwood 1987.
- ²⁹ F. L. Carter, R. E. Siatkowski, H. Woltjen, *Molecular Electronic Devices*, Wiley-VCH, Amsterdam 1988.
- ³⁰ M. Verdaguer, *Science*, 272, 698, (1996).
- ³¹ K. E. Drexler, *Trends in Biotechn.*, 17, 5 (1999).
- ³² P. L. Boulus, M. Gomez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 216, 1998.
- ³³ K. E. Drexler, *Engines of Creation*, Anchor Books/Doubleday 1986.
- ³⁴ *Nanotechnology: Molecular Speculations on Global Abundance*, ed. B. C. Crandall, The MIT Press, Cambridge 1996.
- ³⁵ D. Mulhall, *Our Molecular Future: How Nanotechnology, Robotics, Genetics, and Artificial Intelligence Will Transform Our World*, Prometheus Books, Amherst 2002.
- ³⁶ D. E. Newton, *Recent Advances and Issues in Molecular Nanotechnology*, Greenwood Publishing Group, Hard Cover 2002.
- ³⁷ *Nanotechnology: Research and Perspectives*, ed. B. C. Crandall, J. Lewis, The MIT Press, Cambridge 1992.
- ³⁸ A. L. Robinson, *Science*, 223, 267 (1984).
- ³⁹ K. E. Drexler *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, Wiley, New York 1992.
- ⁴⁰ J. F. Stoddart (guest editor), *Acc. Chem. Res.*, 34, 410 (2001).
- ⁴¹ C. W. F. McClare, *J. Theor. Biol.*, 30, 1 (1971).

-
- ⁴² M. Conrad, *Comm. ACM*, 28, 464 (1985).
- ⁴³ M. Conrad, *IEEE Spectrum*, 23, 55 (1986).
- ⁴⁴ C. E. Shannon, W. Weaver, *The Mathematical Theory of Communication*, University of Illinois Press, Urbana 1949.
- ⁴⁵ K. E. Drexler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 78, 5275 (1981).
- ⁴⁶ K. E. Drexler, *Engines of Creation*, Anchor Press, Garden City 1986.
- ⁴⁷ T. D. Schneidre, G. D. Stormo, L. Gold, A. Ehrenfeucht, *J. Mol. Biol.*, 188, 415 (1986).
- ⁴⁸ T. D. Schneide, G. D. Stromo, *Nucl. Acids Res.*, 17, 659 (1989).
- ⁴⁹ E. I. Shakhnovich, A. M. Gutin, *J. Phys. A. Math. Gen.*, 22, 1647 (1989).
- ⁵⁰ R. F. Service, *Science*, 278, 579 (1997).
- ⁵¹ V. Balzani, M. Gomez-Lopez, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.*, 31, 405 (1998).
- ⁵² V. Balzani, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.*, 3, 152 (1997).
- ⁵³ P. R. Ashton, V. Balzani, O. Kocian, L. Prodi, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. am. Chem. Soc.*, 120, 11190 (1998).
- ⁵⁴ V. Balzani, J. F. Stoddart, D. J. Williams et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11932 (1998).
- ⁵⁵ D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.*, 95, 2725 (1995).
- ⁵⁶ *Supramolecular Science: Where It Is and Where It Is Going*, ed. R. Ungaro, E. Dalcanale, chp. V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular-Level Devices*, p. 1, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 1998.
- ⁵⁷ H. Iwamura, K. Mislow, *Acc. Chem. Res.*, 21, 175 (1998).
- ⁵⁸ T. R. Kelly, M. C. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A. Gracia, F. Lang, M. H. Kim, M. P. Jette, *J. Am. Soc.*, 116, 3657 (1994).
- ⁵⁹ *Molecular Switches*, ed. B. L. Feringa, Wiley-VCH, Weinheim 2001.
- ⁶⁰ J. F. Stoddart, Ch.-M. Ho, J. R. Heath, J. I. Zink, NSF NIRT Grant ECS-0,03559, 2002.

-
- ⁶¹ P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 193 (1992).
- ⁶² A. D. Burrows, C.-W. Chan, M. M. Chowdhry, J. E. McGrandy, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 329 (1995).
- ⁶³ V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, (2000).
- ⁶⁴ V. Balzani, A. Credi, *Le Scienze*, 364, 76 (1998).
- ⁶⁵ V. Balzani, J. F. Stoddart et al., *Chem. Eur. J.*, 3, 152 (1997).
- ⁶⁶ R. Ballardini, V. Balzani, J. F. Stoddart et al., *Chem. Eur. J.*, 4, 2413 (1998).
- ⁶⁷ R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, 34, 445 (2001).
- ⁶⁸ V. Balzani, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 333 (1998).
- ⁶⁹ P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vincent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 193 (1992).
- ⁷⁰ P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, D. J. F. Marquis, S. Menzer, L. Perez-Garcia, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 11171 (1995).
- ⁷¹ P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Gomez-Lopez, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 10641 (1997).
- ⁷² R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 1301 (1993).

-
- ⁷³ P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, E. C. Constable, A. Credi, O. Kocian, S. J. Langford, J. A. Preece, L. Prodi, E. R. Schofield, N. Spencer, J. F. Stoddart, S. Wenger, *Chem. Eur. J.*, (1999).
- ⁷⁴ L. Fabbizzio, M. Licchelli, P. Pallavicini, *Acc. Chem. Res.*, 32, 846 (1999).
- ⁷⁵ L. Fabbrizzi, M. Licchelli, C. Mangano, D. Sacchi, *Inorg. Chem.*, 34, 3581 (1995).
- ⁷⁶ L. Fabbrizzi, M. Licchelli, N. Sardone, A. H. Velders, *Chem. Eur. J.*, 2, 1243 (1996).
- ⁷⁷ R. Bergonzi, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, C. Mangano, *Coord. Chem. Rev.*, 170, 31 (1998).
- ⁷⁸ V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester 1991.
- ⁷⁹ J.-P. Collin, Ch. Dietrich-Buchecker, P. Gavina, M. C. Jimenez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.*, 34, 477 (2001).
- ⁸⁰ J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessel, C. Piccinni-Leopardi, J. M. Arrieta, G. Germain, M. V. Meersche, *Nouv. J. Chem.*, 8, 661 (1984).
- ⁸¹ V. Goulle, A. Harriman J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1034 (1993).
- ⁸² A. Gourdon, *EurLOC*, 2797 (1998).
- ⁸³ P. L. Boulas, M. Gomez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 216 (1998).
- ⁸⁴ R. Deans, A. Niemz, E. C. Breinlinger, V. M. Rptello, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 10863 (1997).
- ⁸⁵ A. Mirzoian, A. E. Kaifer, *Chem. Eur. J.*, 3, 1052 (1997).
- ⁸⁶ Y. Wang, S. Mendoza, A. E. Kaifer, *Inorg. Chem.*, 37, 317 (1998).

-
- ⁸⁷ S. Hunig, G. Kiblich, H. Quast, D. Scheutzow, *Libigs Ann. Chem.*, 310 (1973).
- ⁸⁸ G. Schukat, E. Fanghanel, *J. Prakt. Chem.*, 327(5), 767 (1985).
- ⁸⁹ M. R. Bryce, W. Devonport, A. J. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, 1761 (1994).
- ⁹⁰ T. Jorgensen, T. K. Hansen, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.*, 23, 41 (1994).
- ⁹¹ M. Schilwa, *Molecular Motors*, VCH-Wiley, Weinheim 2003.
- ⁹² B. Feringa, N. Koumura, R. A. Delden, M. K. J. Wiel, *Appl. Phys. A*, 75, 301 (2002).
- ⁹³ T. R. Kelly, R. A. Silva, H. De Silva, S. Jasmin, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 6935 (2000).
- ⁹⁴ In lit. 54.
- ⁹⁵ J. Barker, *Chem. Br.*, 27, 728 (1991).
- ⁹⁶ A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature*, 364, 42 (1993).
- ⁹⁷ A. P. de Silva, H. Q. N. Gunarante, G. E. M. Maguire, *J. Chem. Soc., Commun.*, 1213 (1994).
- ⁹⁸ A. P. de Silva, H. Q. N. Gunarante C. P. McCoy, *J. Chem. Soc.*, 119, 7891 (1997).
- ⁹⁹ S. Iwata, K. Tanaka, *J. Chem. Soc. Commun.*, 1491 (1995).
- ¹⁰⁰ O. S. Wolfbeis, H. Offenbacher, *Monatsh. Chem.*, 115, 647 (1984).
- ¹⁰¹ D. Parker, J. A. G. Williams, *Chem. Commun.*, 245 (1998).
- ¹⁰² M. Cesario, C. O. Dietrich, A. Edel, J. Guilheim, J. P. Kintzinger, C. Pascard, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 6250 (1986).
- ¹⁰³ M. Yagi, T. Kaneshima, Y. Wada, K. Takemura, Y. Yokoyama, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 84, 27 (1994).
- ¹⁰⁴ A. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, G. Mattersteig, O. A. Matthews, M. Montalti, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, *Chem. Eur. J.*, 3, 1992 (1997).

-
- ¹⁰⁵ R. A. Bissell, A. P. de Silva, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1148 (1991).
- ¹⁰⁶ A. Roque, F. Pina, S. Alves, R. Ballardini, M. Maestri, V. Balzani, *J. Mater. Chem.*, 9, 2265 (1999).
- ¹⁰⁷ R. A. Bissell, A. J. Bryan, A. P. de Silva, C. P. McCoy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 405 (1994).
- ¹⁰⁸ M. A. Reed, *Proc. IEEE*, 87, 652 (1999).
- ¹⁰⁹ R. M. Metzger, *Acc. Chem. Res.*, 32, 950 (1999).
- ¹¹⁰ C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature*, 408, 541 (2000).
- ¹¹¹ J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.*, 33, 791 (2000).
- ¹¹² R. E. Holmin, R. F. Ismagilov, R. Haag, V. Mujica, M. A. Ratner, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2361 (2001).
- ¹¹³ X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, S. M. Lindsay, *Science*, 294, 571 (2001).
- ¹¹⁴ F.-R. F. Fan, J. Yang, L. Cai, D. W. Price Jr., S. M. Dirk, D. V. Kosynkin, Y. Yao, A. M. Rawlett, J. M. Tour, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 5550 (2002).
- ¹¹⁵ Y. Luo, C. P. Colier, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, E. Delonno, G. Ho, J. Perkins, H.-R. Tseng, T. Yamamoto, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *ChemPhysChem* 3, 519 (2002).
- ¹¹⁶ J. C. Ellenbogen, J. C. Love, *Proc. IEEE*, 88, 386 (2000).
- ¹¹⁷ I. Amato, *Science*, 282, 402 (1998).
- ¹¹⁸ D. Barrow, J. Cefai, S. Taylor, *Chem. Ind.* 2, 591 (1999).
- ¹¹⁹ J. W. Judy, *Smart Mater. Struct.* 10, 1115 (2001).
- ¹²⁰ M. Venturi, V. Balzani, R. Ballardini, A. Credi, M. T. Gandolfi, *Int. J. Photoen.*, 6, 1 (2004).
- ¹²¹ X. Marguerettaz, G. Redmond, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.*, 2, 420 (1996).

¹²² P. Laitenberg, C. G. Claessens, F. M. Kuipers, F. M. Raymo, R. E. Palmer., J. F. Stoddart, *Chem. Phys. Lett.*, 279, 209 (1997).

¹²³ R. C. Ahuja, P.-L. Caruso, D. Mobius, G. Wildburg, H. Ringsdorf, D. Philp, J. A. Preece, J. F. Stoddart, *Langmuir*, 9, 1534 (1993).

¹²⁴ R. C. Ahuja, P.-L. Caruso, D. Mobius, G. Wildburg, H. Ringsdorf, D. Philp, J. A. Preece, J. F. Stoddart, *Thin Solid Films*, 284/285, 671 (1996).