

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Факультет радиотехники и электроники

Кафедра микро- и нанoeлектроники

С. В. Гранько, А. В. Короткевич, С. К. Лазарук

КОМПОНЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

*Рекомендовано УМО по образованию в области информатики
и радиоэлектроники в качестве пособия для специальности
1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы»*

Минск БГУИР 2023

УДК 621.3.049.77-022.53(076)

ББК 32.844.1я73

Г77

Рецензенты:

кафедра интеллектуальных и мехатронных систем
Белорусского национального технического университета
(протокол №8 от 08.02.2021);

доцент кафедры физической электроники и нанотехнологий
Белорусского государственного университета
кандидат физико-математических наук, доцент А. В. Леонтьев

Гранько, С. В.

Г77

Компоненты молекулярной электроники : пособие / С. В. Гранько,
А. В. Короткевич, С. К. Лазарук. – Минск : БГУИР, 2023. – 66 с. : ил.
ISBN 978-985-543-617-2.

Представлены основные разработки компонентов молекулярной электроники как перспективного направления в области нанотехнологий.

Предназначено для студентов второй ступени высшего образования (магистратура), изучающих дисциплину «Материалы и компоненты молекулярной электроники», а также для аспирантов и инженеров электронной техники.

УДК 621.3.049.77-022.53(076)

ББК 32.844.1я73

ISBN 978-985-543-617-2

© Гранько С. В., Короткевич А. В.,
Лазарук С. К., 2023

© УО «Белорусский государственный
университет информатики
и радиоэлектроники», 2023

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОВОДА.....	6
1.1. Эксперимент группы Ж.-М. Лена.....	6
1.2. Эксперимент группы М. Фокс.....	10
1.3. Молекулярные провода на основе сопряженных линейных связей.....	12
1.4. Модифицированные молекулярные провода.....	17
2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЫПРЯМИТЕЛИ И ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ.....	20
2.1. Молекулярные донорно-акцепторные выпрямители.....	20
2.2. Молекулярные переключатели на основе 1,2-дитиенилэтена.....	25
2.3. Люминесценция в электропереключаемой системе.....	28
2.4. Связывание в переключаемых системах.....	30
2.5. Переключатели на аллостерических системах.....	33
3. КАТЕНАНЫ И РОТАКСАНЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАШИНАХ.....	36
4. КОМПОНЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДЕНДРИМЕРОВ.....	47
4.1. Особенности технологии получения дендримеров и их свойства.....	47
4.2. Комплексообразование на дендримерах.....	49
4.3. Фотохимические компоненты на основе дендримеров.....	51
Словарь специальных терминов и сокращений.....	56
Список использованных источников.....	64

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная электроника – направление электроники, изучающее принципы действия, синтез и применение одиночных молекул и их ансамблей как функциональных элементов электроники с целью создания новой элементной базы – молекулярных электронных устройств [1].

Идея применения молекул в качестве электронных функциональных элементов и компонентов предложена Р. Фейнманом в 1959 г. в лекции «Внизу много места: приглашение войти в новую область физики» («There's Plenty of Room at the Bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics») [2]. В основу экспериментальных исследований по разработке материалов и компонентов молекулярной электроники была положена идея молекулярного выпрямителя, предложенная А. Авирамом и М. Ратнером в 1974 г. [3]. В 1977 г. Х. Ширакава, А. Хигер и А. Макдиармид разработали технологию получения полимеров, обладающих проводимостью [4]. В 1982 г. Ф. Л. Картер предложил концепцию молекулярных «солитонных переключателей» [5]. В 1998 г. опубликована работа, посвященная молекулярным полупроводникам и их применению в фотовольтаике [6]. В 2003–2008 гг. опубликован ряд работ, посвященных теоретическим аспектам молекулярной электроники с использованием методов квантовой механики и статистической физики, квантовой химии и другим фундаментальным научным направлениям [7–11]. Экспериментальные разработки описываются в ряде научных публикаций. В данном пособии произведены обзор и анализ исследований и разработок компонентов молекулярной электроники.

Компоненты молекулярной электроники – устройства, которые концептуально функционируют как электро- и радиоэлементы электронных приборов или средств вычислительной техники. Сравнительный анализ принципов функционирования некоторых компонентов представлен в табл. В.1.

Сравнительный анализ принципов действия электрорадиоэлементов
и компонентов молекулярной электроники

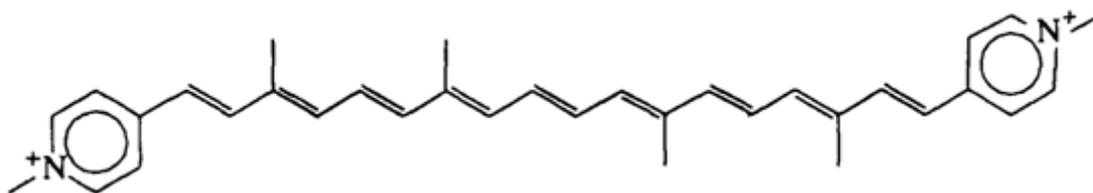
Электро- радиоэлемент	Принцип функционирования	Компонент молекулярной электроники	Принцип функционирования
Межсоединения	Проводимость металла	Молекулярные провода	Одноэлектронная проводимость
Диоды	Односторонняя проводимость р-п-перехода	Молекулярные выпрямители	Односторонняя проводимость участка молекулы (спейсера*)
Ключи	Механическое переключение	Молекулярные переключатели	Бистабильные состояния и управляемый переход между ними
Транзисторы	Усиление сигнала на взаимодейст- вующих р-п-пере- ходах или полевой структуре	Молекулярные транзисторы	Усиление сигнала на упорядоченных системах отдельных молекул или фрагментов молекул
Интегральная схема	Схема, полученная с применением интегральной технологии	Молекулярная схема	Схема, полученная в результате процессов самосборки

Примечание. Термины, помеченные знаком «*», описаны в словаре специальных терминов и сокращений.

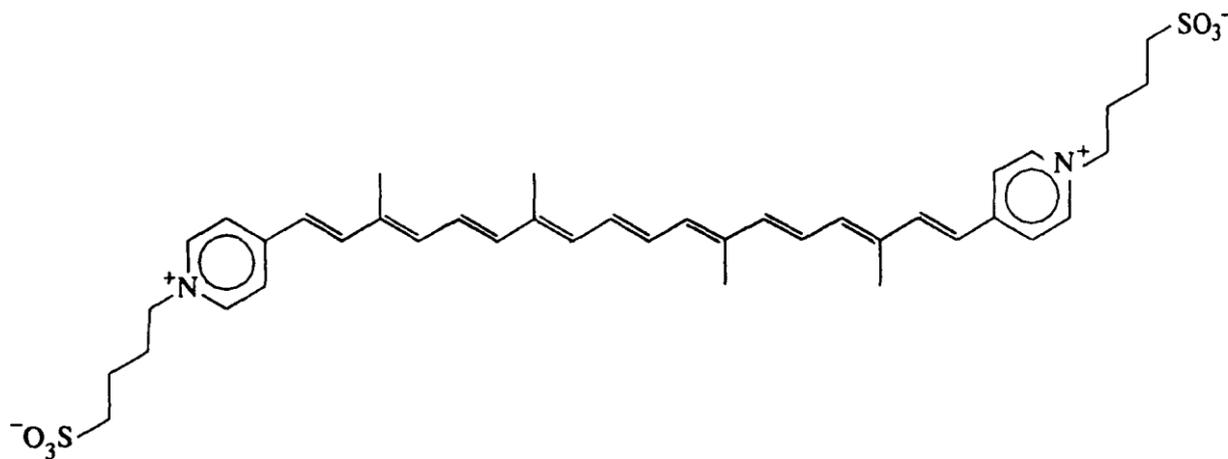
1. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОВОДА

1.1. Эксперимент группы Ж.-М. Лена

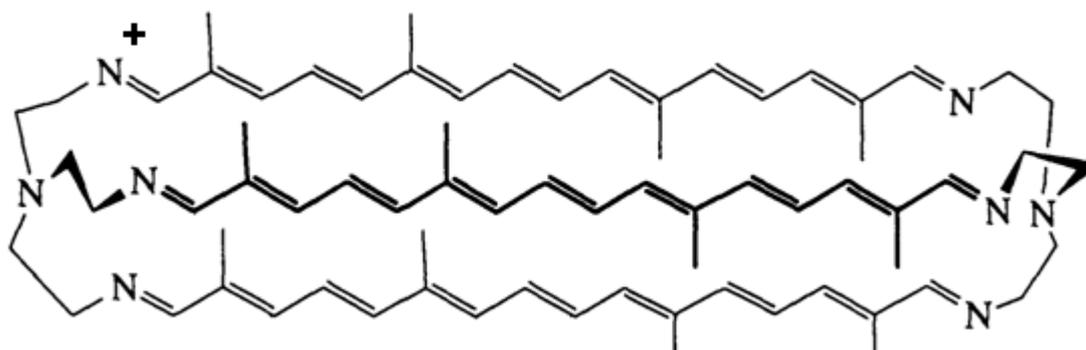
Поиск одноэлектронной проводимости Ж.-М. Леном (Jean-Marie Lehn, 1986) с сотрудниками, описанный в работах [12–14], проводился на следующих соединениях, названных *карвиологенами*.



(1.1)



(1.2)



(1.3)

Установлена способность данных соединений пронизывать слоистые мембраны, имеющие толщину, сравнимую с длиной молекулярных проводов.

Гидрофильные пиридиновые группы взаимодействуют с водной фазой по обеим сторонам стенки шарообразного пузырька (везикулы). Эксперименты по трансмембранной проводимости осуществляли в растворе пузырьков, стенки которых состояли из дигексадецилфосфатных $((C_{16}H_{33})_2POOH)$ мембран. Внутри пузырьков содержался раствор акцептора феррицианид калия $K_3[Fe(CN)_6]$, внешняя фаза – раствор донора дитионита натрия $Na_2S_2O_4$. Схема эксперимента представлена на рис. 1.1.

Эксперименты с соединением (1.1) существенного увеличения проводимости по сравнению с проводимостью через поры в мембране без каровиологенов не выявили. Предположительной причиной признано наличие статического отрицательного заряда поверхности мембраны. При добавлении в небольших количествах цвиттер-иона* (1.2) установлено увеличение проводимости в 3–9 раз.

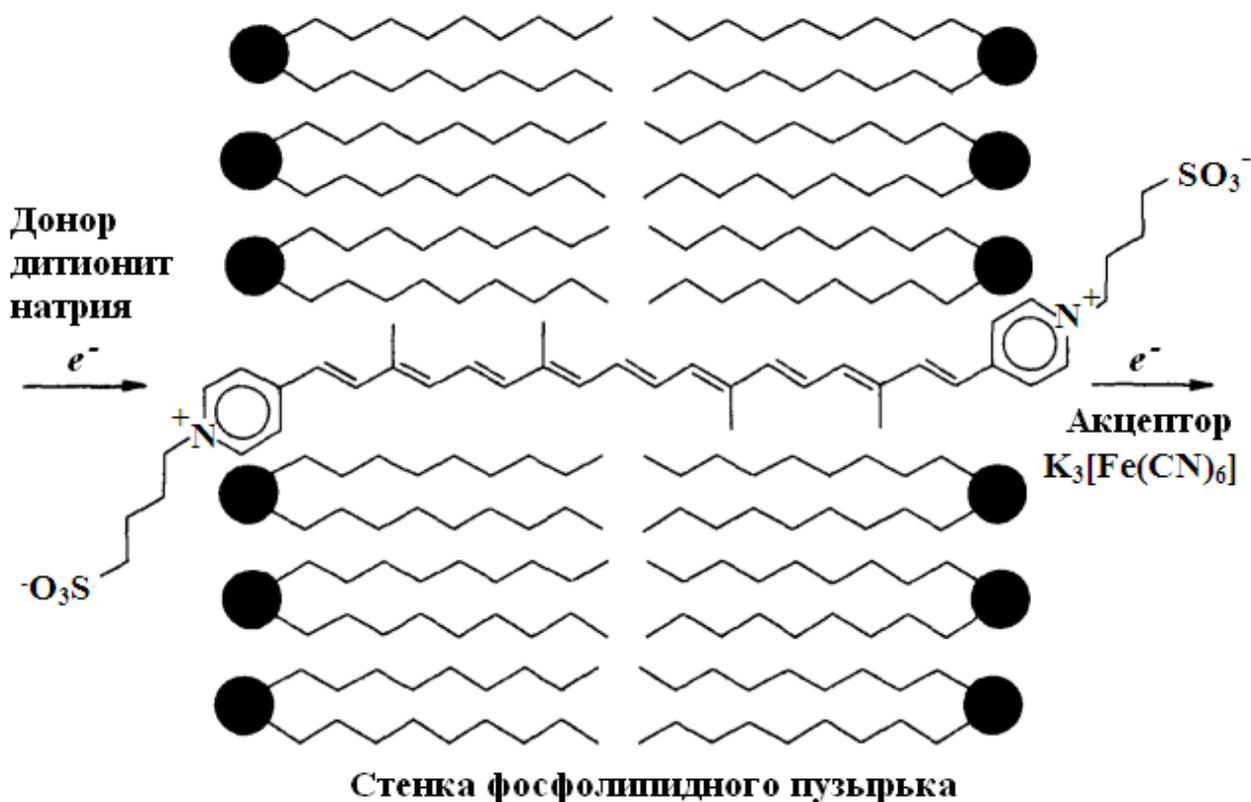
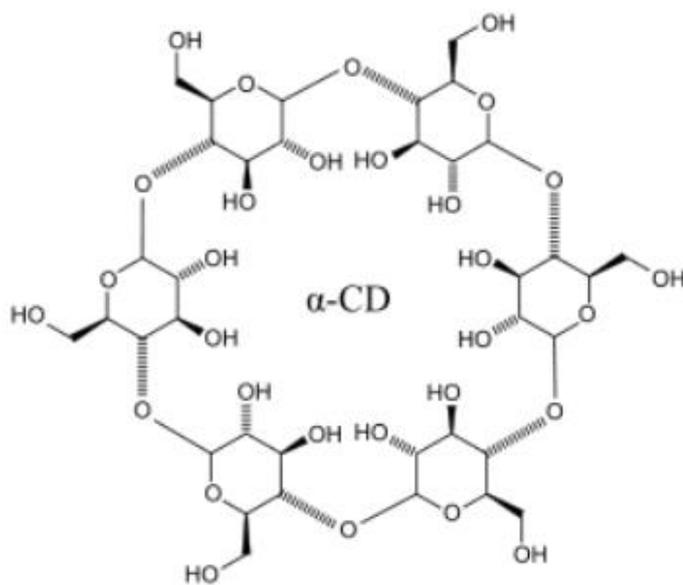
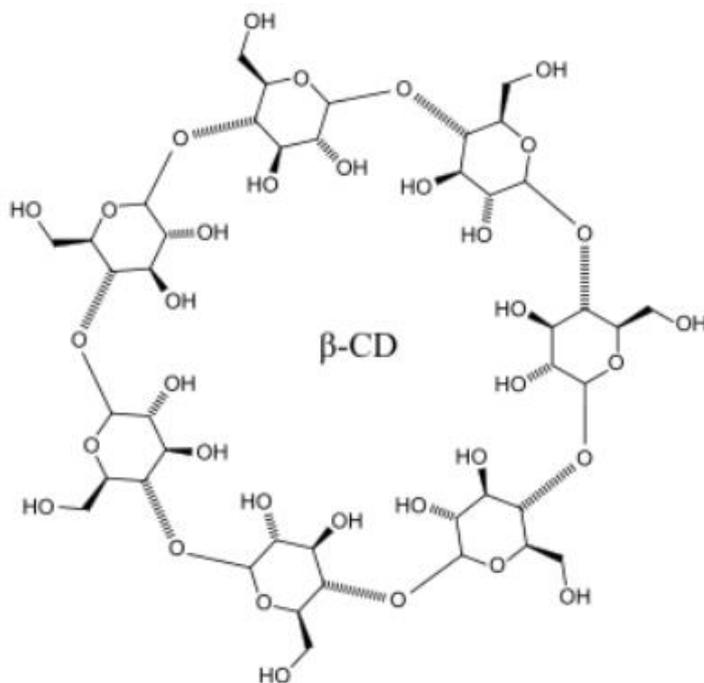


Рис. 1.1. Молекулярная проводимость через бислой фосфолипидной мембраны

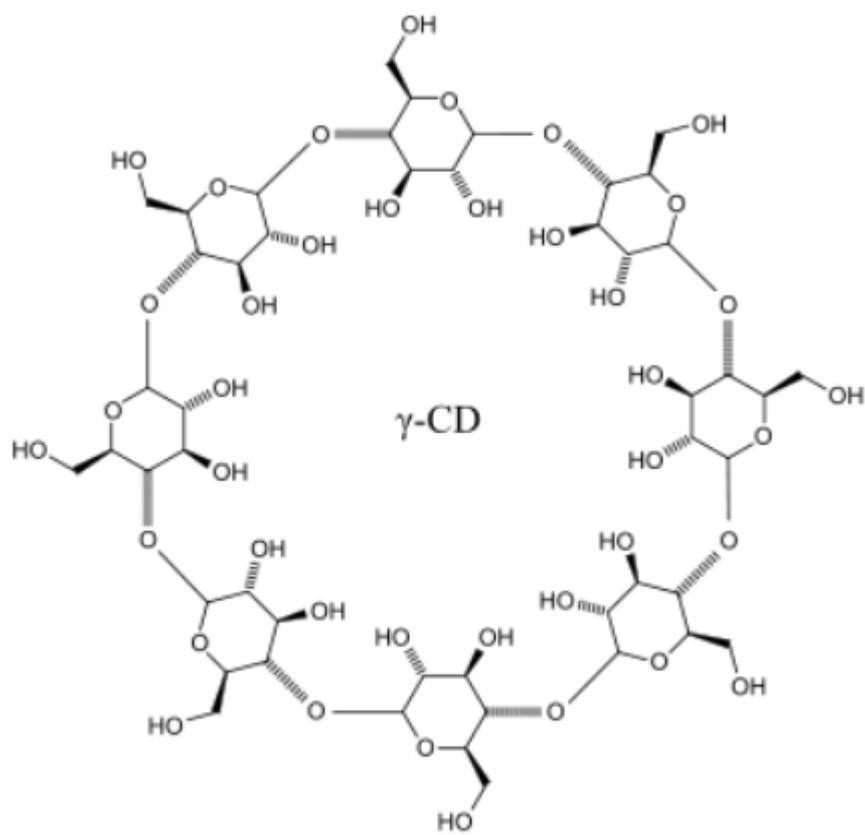
В продолжение экспериментов группой сотрудников Ж.-М. Лена синтезирован трехжильный молекулярный провод (1.3) для повышения надежности системы. Также Ж.-М. Лен с сотрудниками разрабатывал оболочки для молекулярной изоляции проводов, продевая тонкие каровиологены сквозь полости циклодекстринов (CD)* (1.4)–(1.6). Представленная на рис. 1.2 3D-модель позволяет показать конфигурацию валентных углов. Схема эксперимента изображена на рис. 1.3.



(1.4)



(1.5)



(1.6)

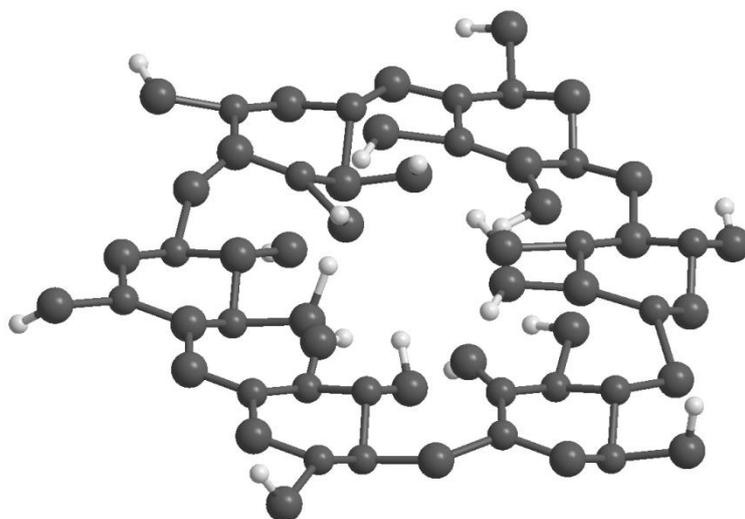


Рис. 1.2. Циклодекстрин (1.4) в 3D-модели

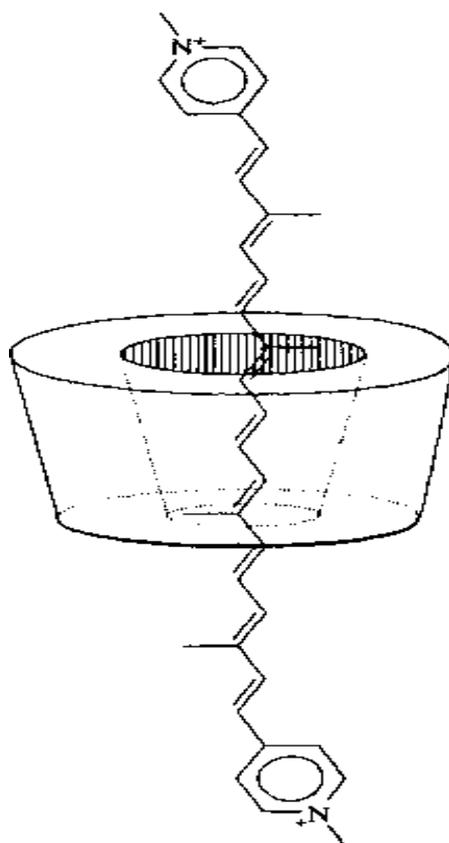


Рис. 1.3. Схема по изоляции каровиологенового проводника циклодекстрином

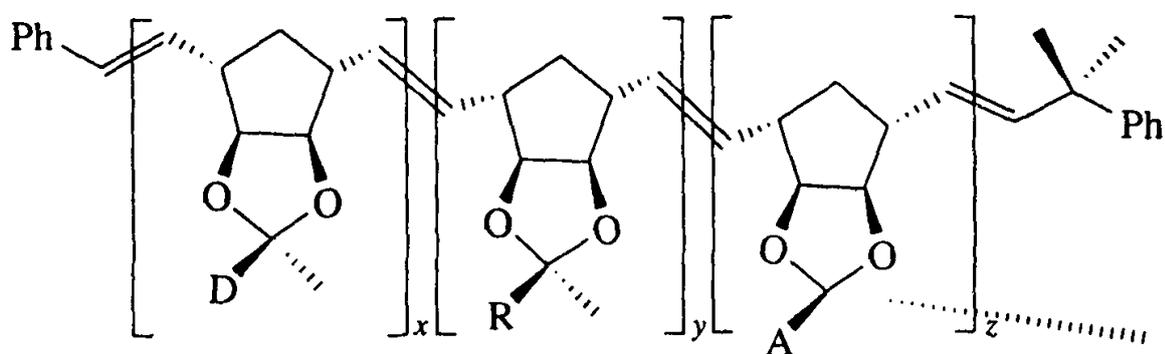
1.2. Эксперимент группы М. Фокс

В работе [12] представлен синтез, осуществленный М. Фокс (M. Fox, 1999) с сотрудниками (Техасский университет (США)), проводящих молекулярных устройств на основе блок-сополимеров*, в состав которых входят донорные и акцепторные цепи, соединяющиеся проводящим реле. В одной из таких систем (1.7) донорная цепь состоит из x фрагментов, реле – из y фрагментов, акцепторная цепь – из z фрагментов. Представленная на рис. 1.4 3D-модель позволяет показать конфигурацию валентных углов. Технология синтеза построена на основе метода метатезисной полимеризации с раскрытием кольца (Ring Opening Metathesis Polymerization, ROMP)*. Благодаря данному методу при наличии металлических катализаторов синтезируются структуры со следующими свойствами:

- узкое молекулярно-массовое распределение по длине цепи (монодисперсность);
- продолжение процесса полимеризации при добавлении мономеров;

- воспроизводимость по длине полимера и количеству мономерных составляющих;
- сохранение формы (жесткость структуры);
- стабильность электрических характеристик (перенос электрона от донора к акцептору).

Система (1.7) является диполем, и скорости переноса заряда зависят от его ориентации. Отсюда возникает возможность контроля данной величины путем приложения внешнего электрического поля.



(1.7)

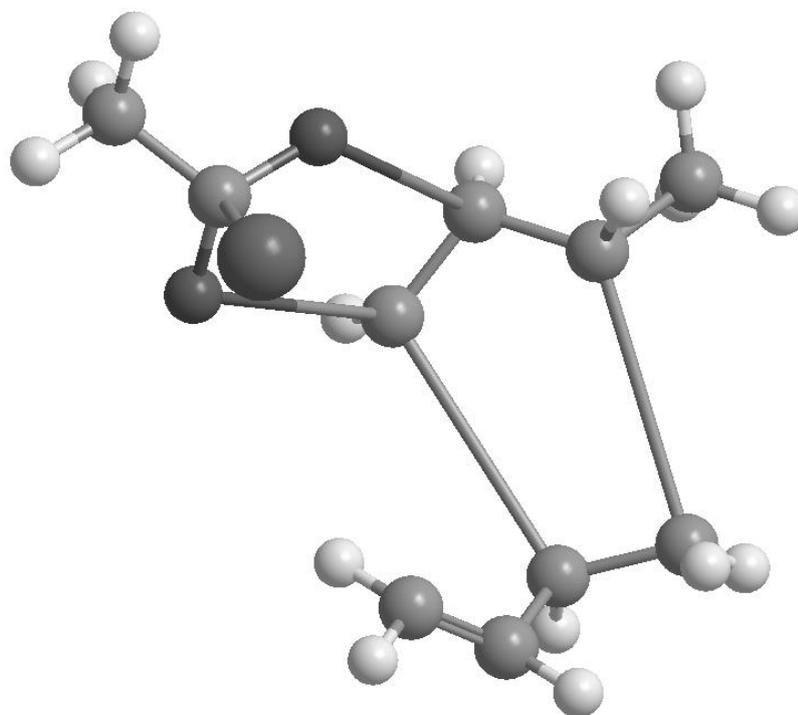
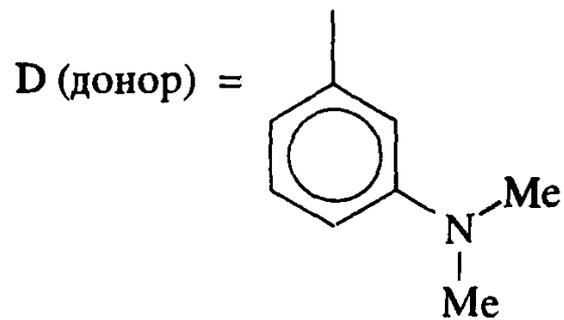
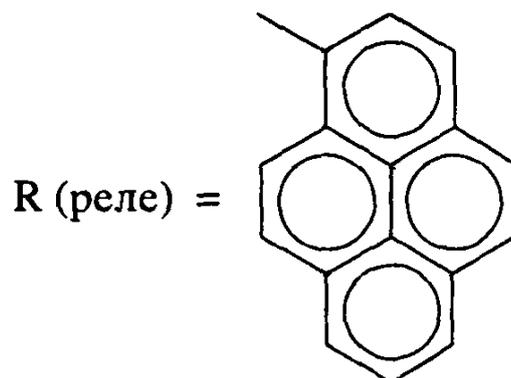


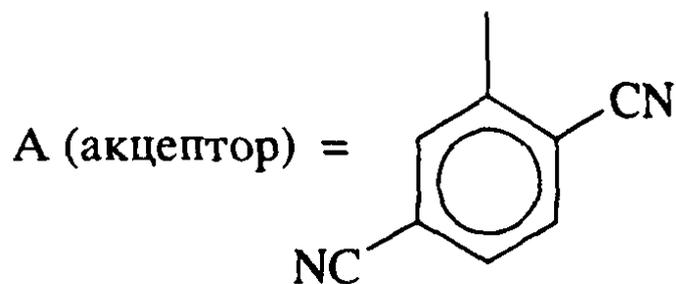
Рис. 1.4. Фрагмент цепи (1.7) в 3D-модели



(1.8)



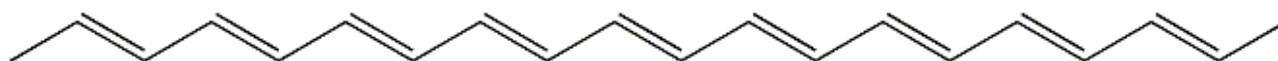
(1.9)



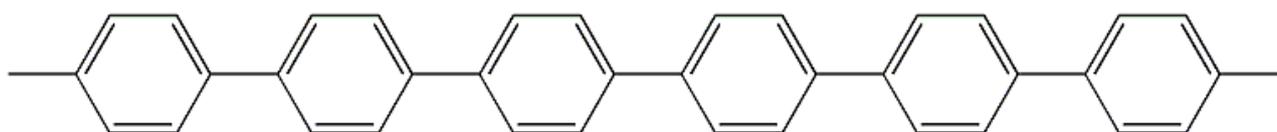
(1.10)

1.3. Молекулярные провода на основе сопряженных линейных связей

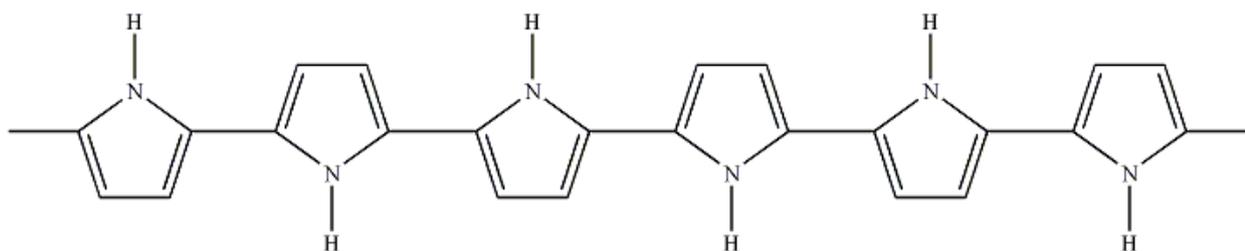
Примеры линейных сопряженных связей* представлены на структурах (1.11)–(1.16).



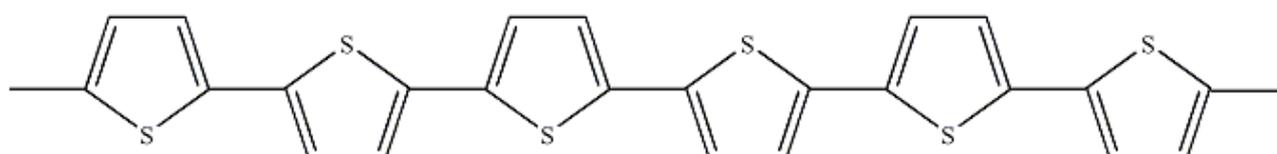
(1.11)



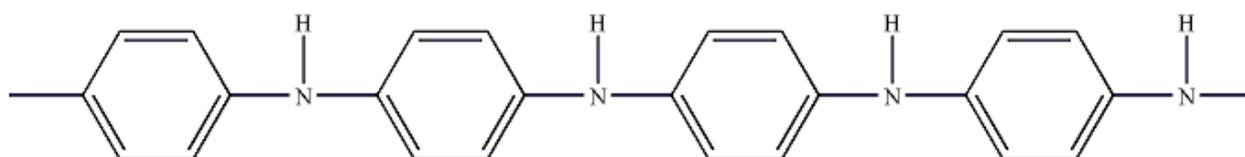
(1.12)



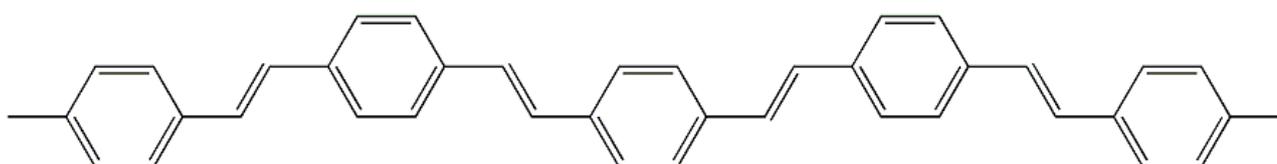
(1.13)



(1.14)

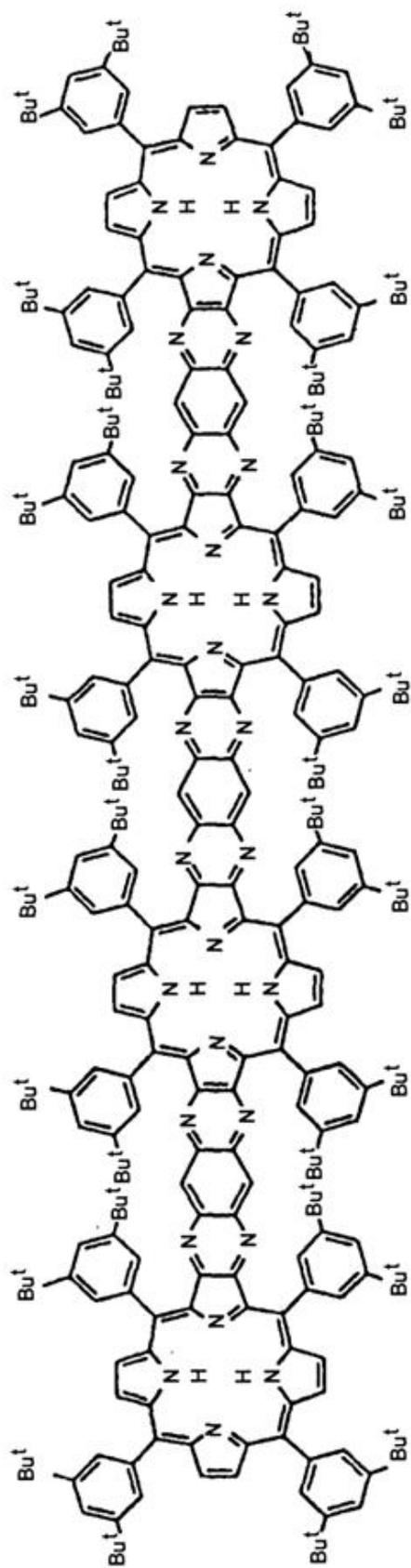


(1.15)

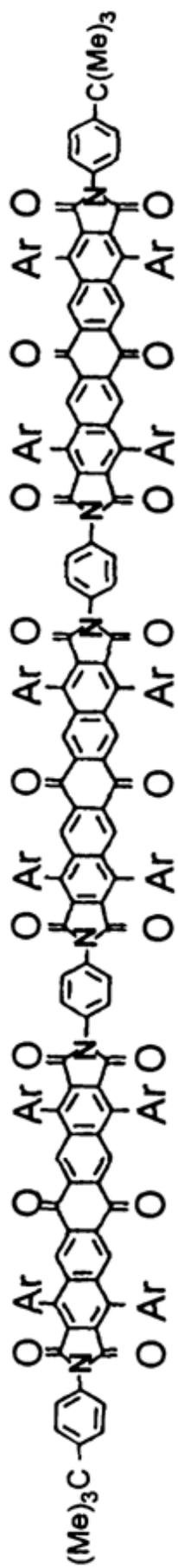


(1.16)

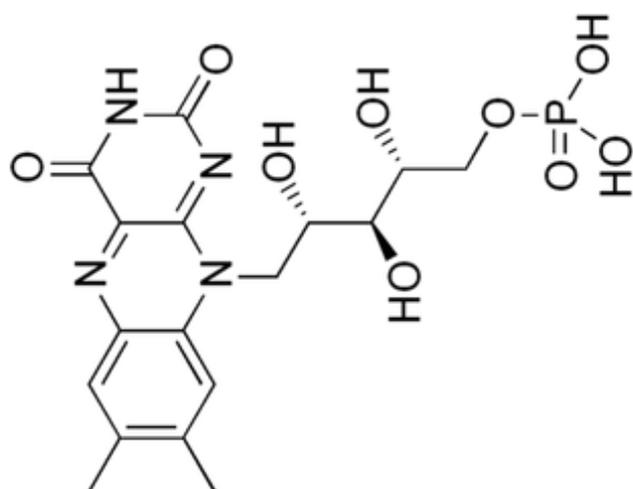
Молекулярная проводимость на основе линейных сопряженных связей обнаружена у молекулярных систем, построенных на основе порфиринов* (1.17) [13–16], вытянутых жестких ароматических систем (1.18) [13, 14, 17], амфифильных* структур на основе биофлавина (1.19) [13, 14, 18], олиготеофенов (1.20) [13, 14, 19].



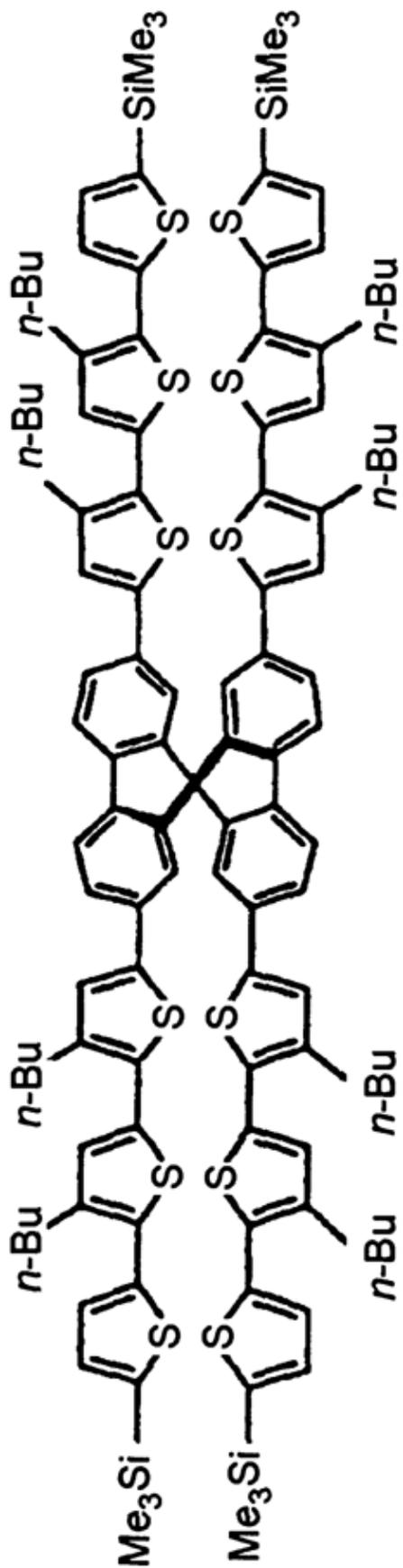
(1.17)



(1.18)



(1.19)



(1.20)

1.4. Модифицированные молекулярные провода

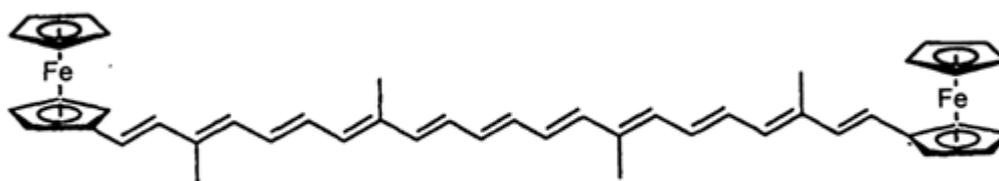
Модификация молекулярных проводов может проводиться в следующих направлениях:

– введение в структуру молекулярных проводов фрагментов ароматических групп, конденсированных олигопирролов, олиготиофенов (олигомеры*, тиофен*), металлов в качестве центров координации;

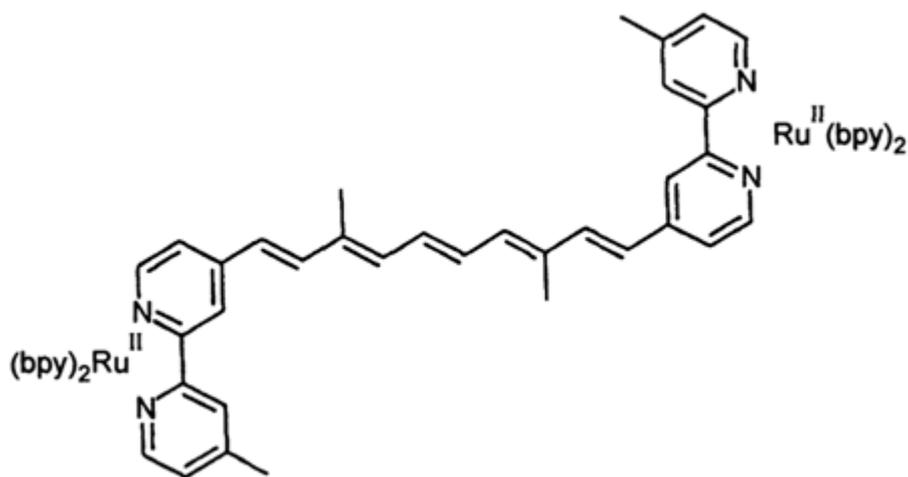
– применение окислительно-восстановительных процессов в концевых группах, которые обеспечивают как проводимость, так и поверхностное связывание со структурой-носителем;

– применение процессов распознавания для формирования взаимодополняемого комплекса молекулярных проводов и структурного каркаса.

В работах [13, 19, 20] предложена модификация цепей каротинов* комплексами металлов (металлокаротенаты) (1.21), (1.22).



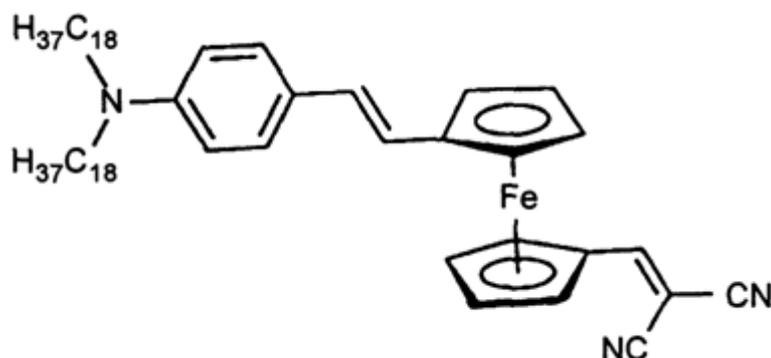
(1.21)



(1.22)

Авторами установлено, что наличие металлов обеспечивает сопряжение фрагментов по всей длине молекулярной цепи.

В работе [21] предложено введение ферроценовой* структуры (1.23), обеспечивающей переключающие функции.

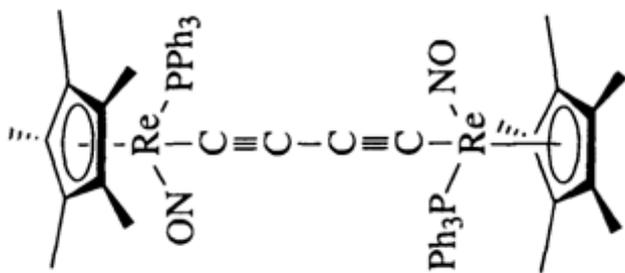
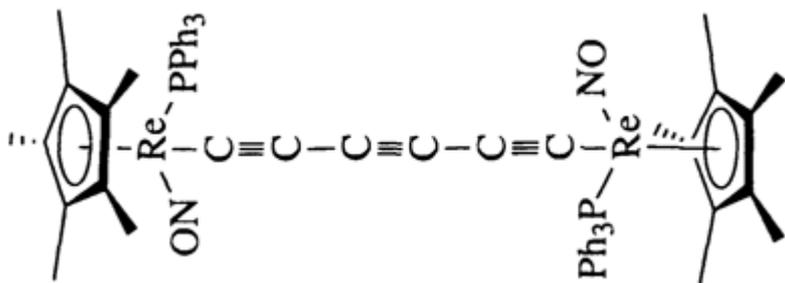
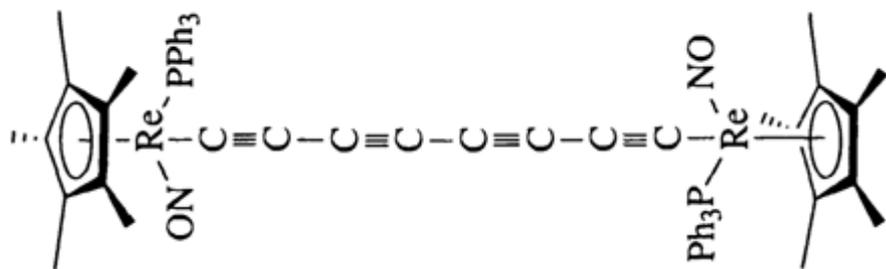
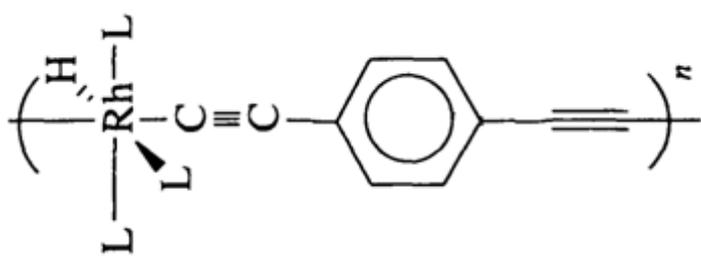


(1.23)

Введение ионов металлов в органические материалы также позволяет произвести модификацию компонентов по следующим направлениям:

- варьирование в широком диапазоне окислительно-восстановительных состояний;
- модулируемая фотохимическая активность;
- регулируемые геометрические параметры и электронные характеристики.

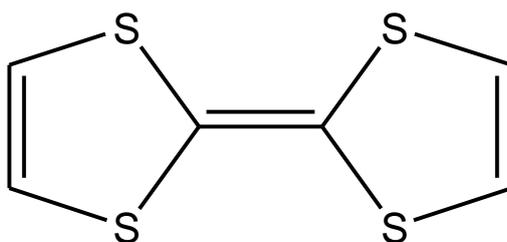
В качестве примера таких систем [1] представляют стержнеобразные цепочки (1.24а–в), которые подвергаются двум обратимым одноэлектронным окислительным реакциям (переходы от структуры с бóльшим окислительным потенциалом Re(I) к структуре с меньшим Re(II) и обратно), разность потенциалов увеличивается с уменьшением длины карбинового* лиганда*. Предполагаемый механизм проводимости заключается в том, что электронная оболочка одного атома металла усиливает окисление другого через сопряженный карбиновый лиганд. Внешний валентный электрон Re(I) оказывается делокализован на обоих атомах металла. На основе данного механизма установлена проводимость в структуре (1.25) (металл-ацетиллидные полимеры).



2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЫПРЯМИТЕЛИ И ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ

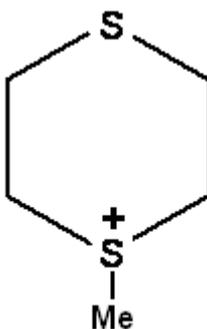
2.1. Молекулярные донорно-акцепторные выпрямители

Выпрямитель – это устройство, пропускающее поток носителей заряда только в одном направлении. По аналогии с полупроводниковыми диодами молекулярный выпрямитель должен включать следующие составляющие: положительный вывод – анод, акцептор, донор, отрицательный вывод – катод. Донором является фрагмент, состоящий из молекулы, которая легко окисляется, акцептором – фрагмент, состоящий из молекулы, которая легко восстанавливается. Примеры донорных (2.1)–(2.6) и акцепторных (2.7)–(2.10) молекул представлены следующими структурами, соединенными изолирующим спейсером*.



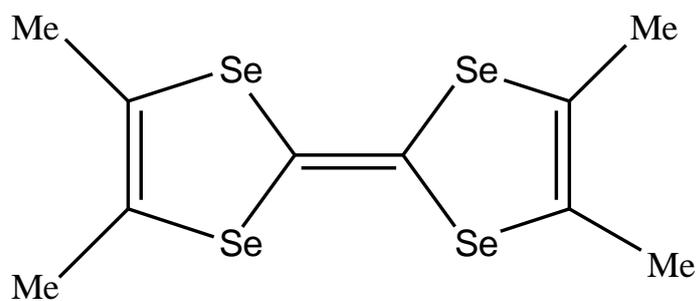
Тетратиафульвален (TTF)

(2.1)



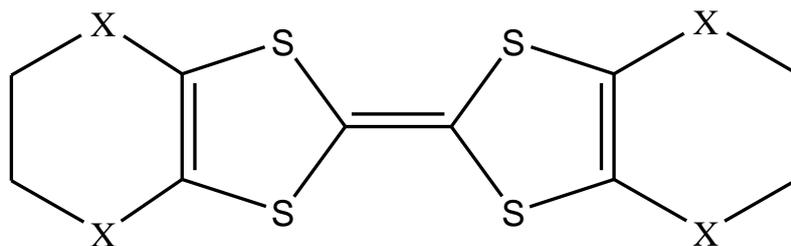
MDT

(2.2)



Тетраметил-тетраселенофульвален (TMTSF)

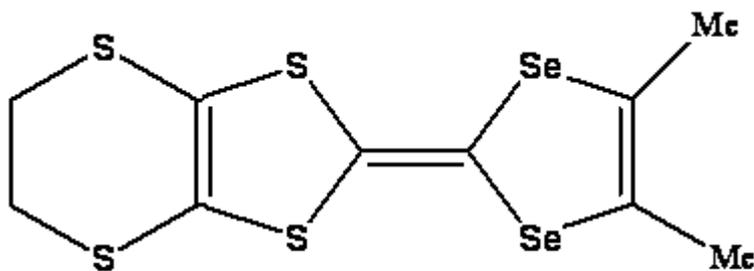
(2.3)



X=S Бис(этилендитиа)тетратиафульвален (BEDT-TTF)

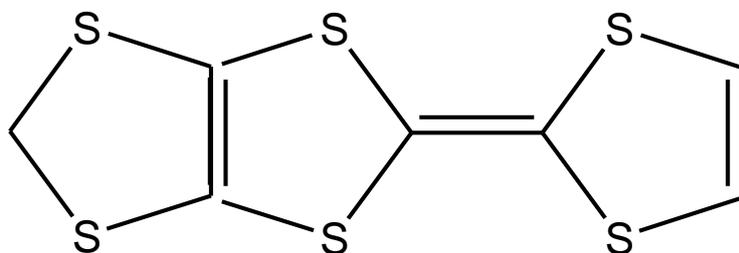
X=O Бис(этилендиокси)тетратиафульвален (BEDO-TTF)

(2.4)



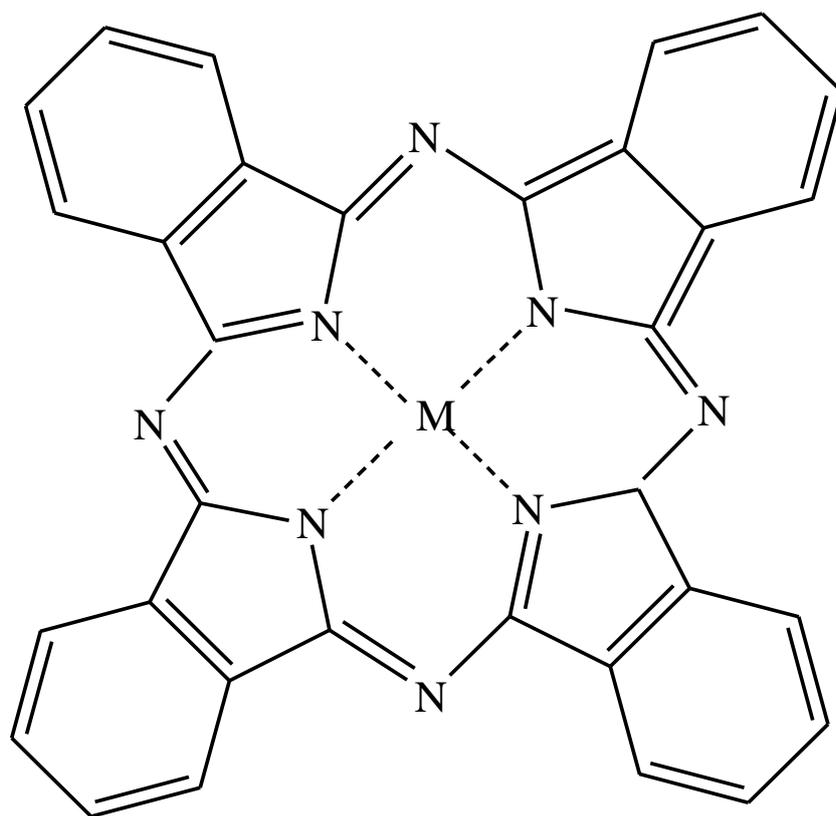
DMET

(2.5)



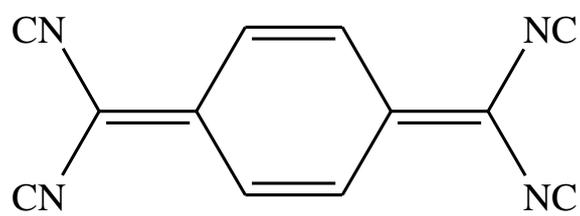
MDT-TTF

(2.6)



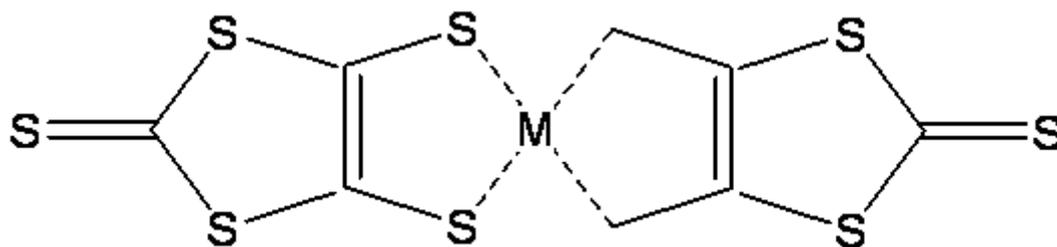
M(Pc)

(2.7)

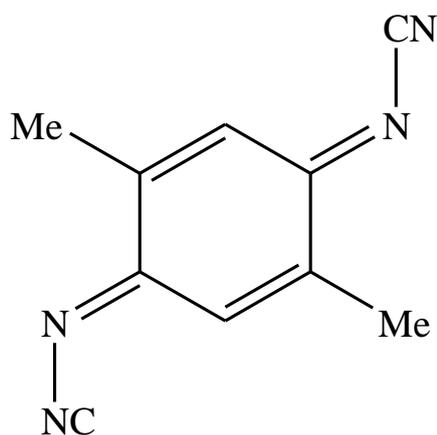


Тетрацианхинодиметан (TCNQ)

(2.8)



(2.9)

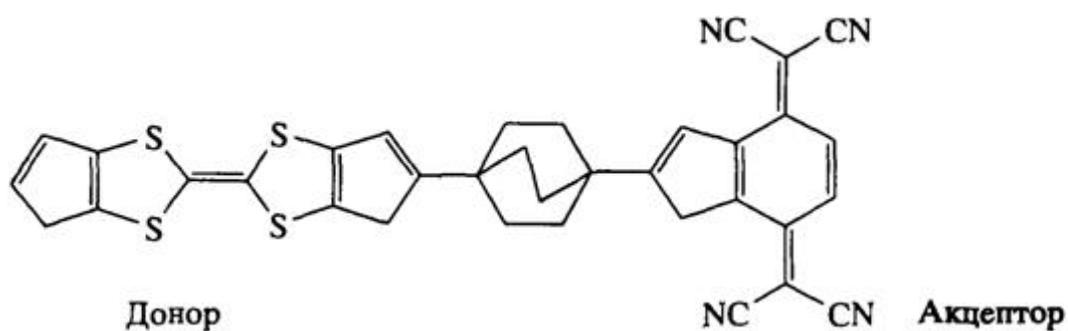


Диметил-дицианхинодиметан (DM-DCN)

(2.10)

В качестве аналога обедненной области р-п-перехода полупроводниковых выпрямительных диодов в молекулярном выпрямителе выступает изолирующий спейсер*, с помощью которого соединяются донорный и акцепторный фрагменты. Примеры соединений, проявляющих выпрямительные свойства, представлены структурами (2.11)–(2.14) [5]. Соединения (2.11) и (2.12) содержат изолирующий спейсер, основанный на цепочке σ -связей, а соединения (2.13) и (2.14) разделены более протяженной π -системой с более высокой проводимостью.

Вольт-амперная характеристика структуры (2.14) представлена на рис. 2.1.



(2.11)

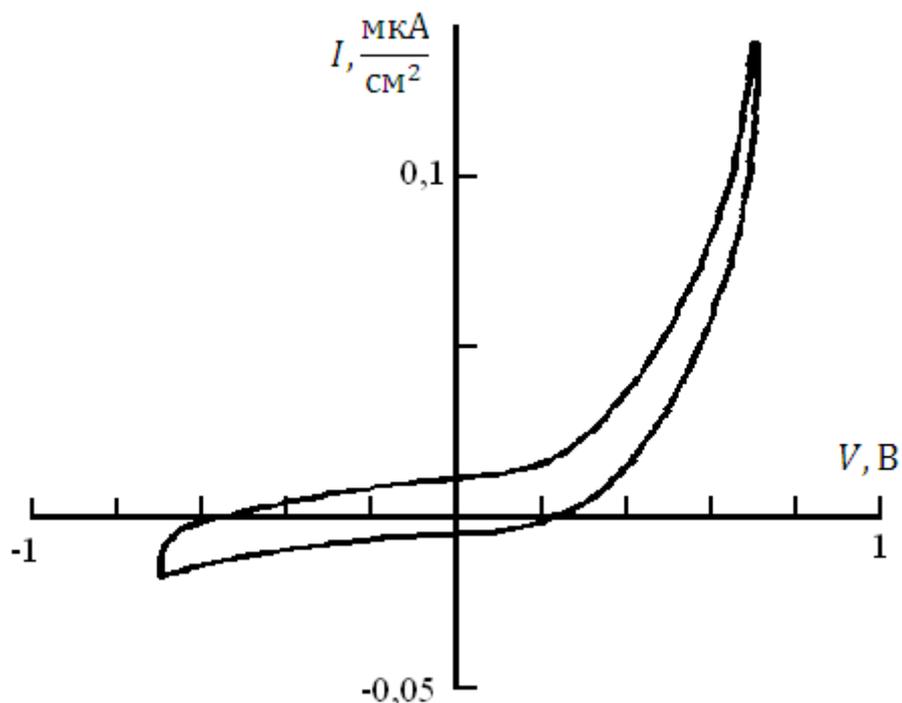


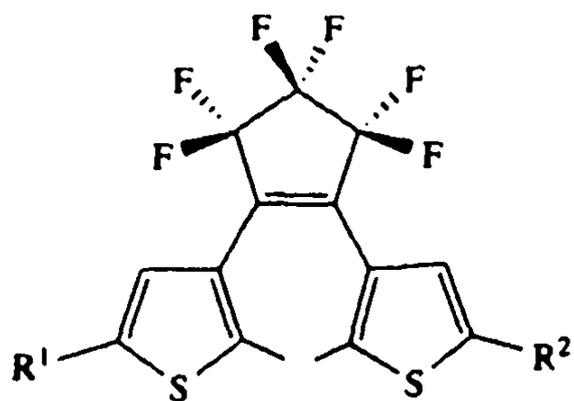
Рис. 2.1 Вольт-амперная характеристика молекулярного выпрямителя

2.2. Молекулярные переключатели на основе 1,2-дителинилэтена

В ряде экспериментов группой Ж.-М. Лена (S. Kawai, S. Gilat, J.-M. Lehn, 1994) апробировано молекулярное переключающее устройство на основе 1,2-дителинилэтена. Основа процесса переключения – наличие двух бистабильных форм с возможностью взаимобратимого оптически управляемого перехода.

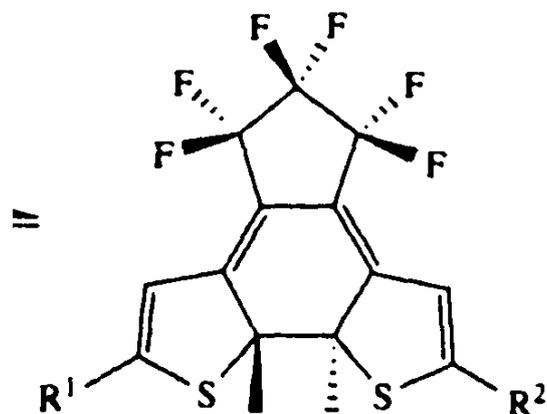
Основа структуры может иметь открытую (2.15) и закрытую (2.16) формы, у которых радикалами R^1 и R^2 могут быть структуры (2.17) и (2.18).

Переход от открытой к закрытой форме происходит при облучении ультрафиолетовым излучением (365 нм), обратный – при облучении видимым светом (более 600 нм). Наличие сопряженной π -системы у закрытой формы обеспечивает электронную связь между радикалами R^1 и R^2 . В открытой форме радикалы изолированы.



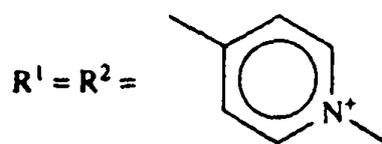
Открытая форма

(2.15)

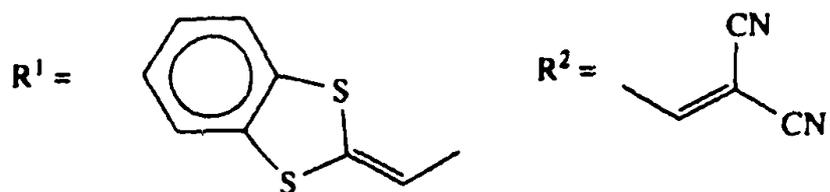


Закрытая форма

(2.16)



(2.17)



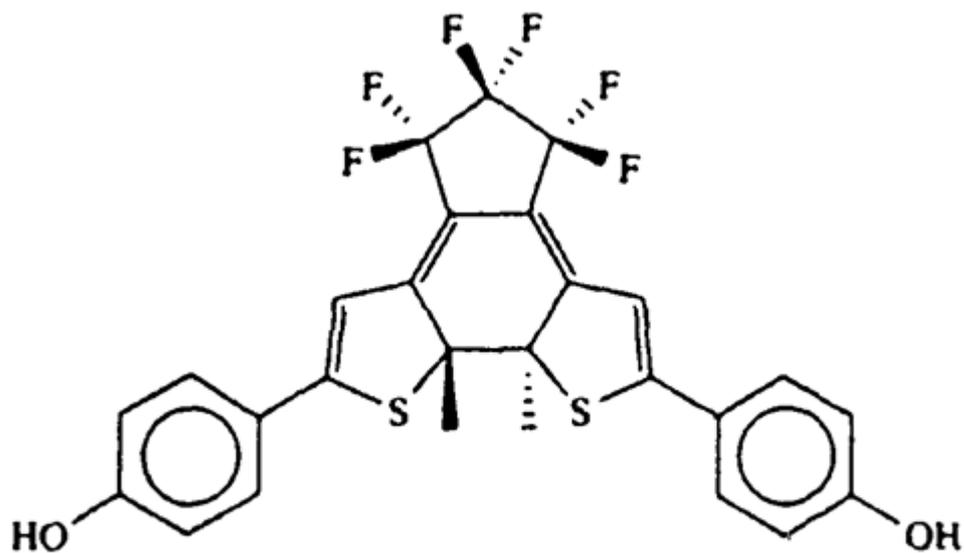
(2.18)

Первоначально способность переключаться установлена в соединении (2.15), но в данном соединении устанавливается связь между одинаковыми радикалами. В соединении (2.16) радикал R^1 имеет электронодонорные свойства, а радикал R^2 – электроноакцепторные. Соответствующая система в закрытой форме является электронно-коммуникационной структурой, работающей по принципу «тяги-толкай» («push-pull»).

На основе 1,2-дитиенилэтена синтезирована система, получившая название BIS-OH, являющаяся фотоэлектропереключаемым компонентом. Открытая форма данного компонента (2.19) электрохимически инертна в интервале потенциалов от -1 до $+1$ В. Путем облучения ультрафиолетовым излучением (365 нм) компонент трансформируется в закрытую изомерную форму (2.20) (обратный переход производится при облучении видимым светом, длиной волны более 600 нм). Закрытая изомерная форма окисляется в структуру (2.21), получившую обозначение BIS-Oq (бис(хинон)), которая фотохимически инертна, и для перехода в открытую форму требуется восстановительная реакция.

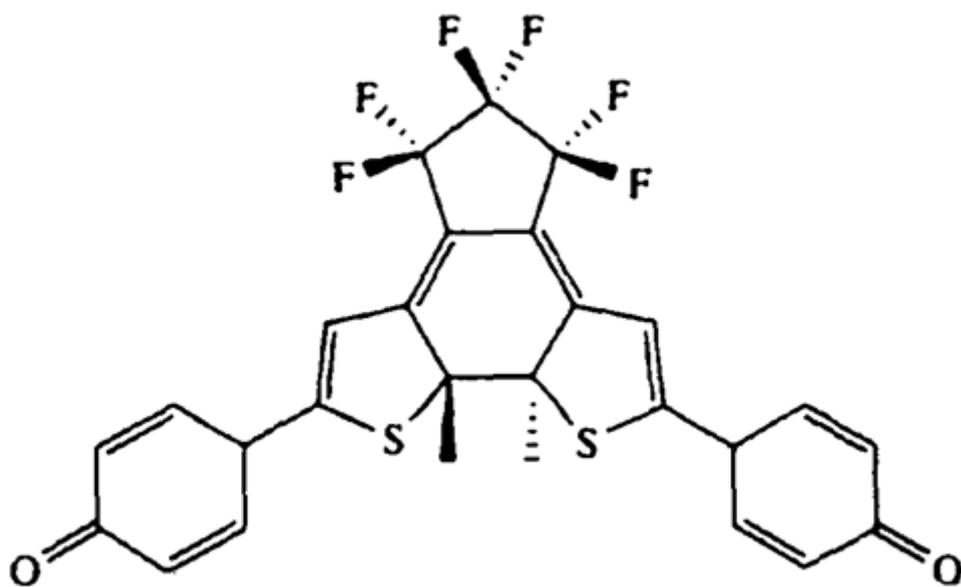


(2.19)



Закрытая форма
BIS-OH

(2.20)



Закрытая форма
BIS-Oq

(2.21)

2.3. Люминесценция в электропереключаемой системе

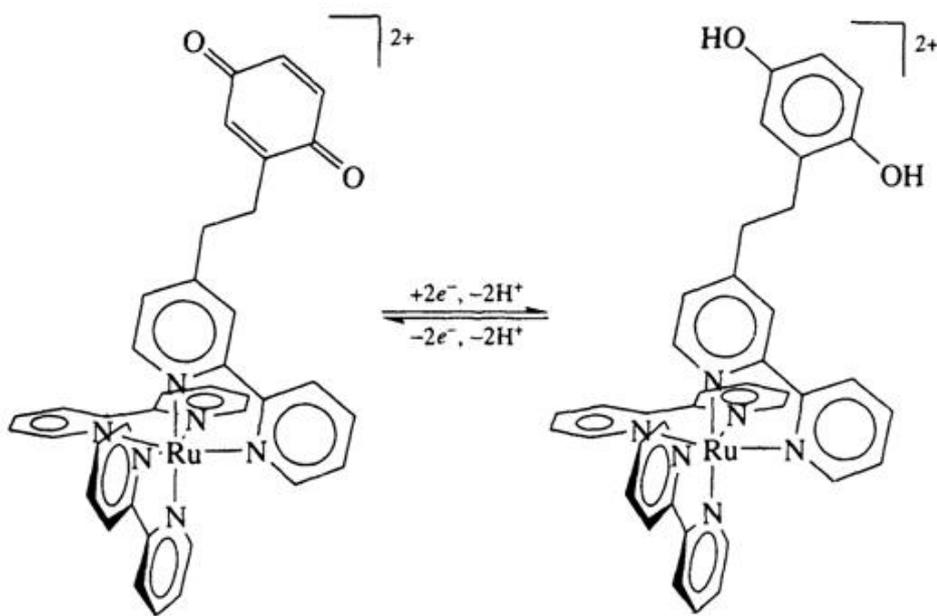
В работе [13] предложена переключающая система, состоящая из изомеров (2.22) и (2.23). Переходы между этими формами осуществляются электрохимической реакцией. Люминесцентное излучение формирует центр

$\text{Ru}(\text{bipy})_3^+$ (бипиридин*) в результате переноса заряда от металла к лиганду (Metal-to-Ligand Charge Transfer, MLCT). Окисление гидрохинонового* фрагмента в хиноновый* происходит раньше, чем окисляется центр $\text{Ru}(\text{II})$. Хиноны имеют систему низкоэнергетических π -орбиталей и являются сильным акцептором электронов, поэтому они способны быстро тушить состояние переноса заряда от металла к лиганду.

Таким образом, представленная структура может работать как управляемый люминесцентный излучатель, схема которого представлена на рис. 2.2. В качестве электронного переключателя используются изомерические состояния хинон-гидрохинонного остатка, управляемого окислительно-восстановительными процессами. Представлены следующие состояния системы:

– остаток гидрохинонной структуры – ключ разомкнут, люминесценция присутствует;

– остаток хинонной структуры – ключ замкнут, люминесценция отсутствует, энергия принятого фотона уходит на перенос электрона в хинонный остаток.



(2.22)

(2.23)

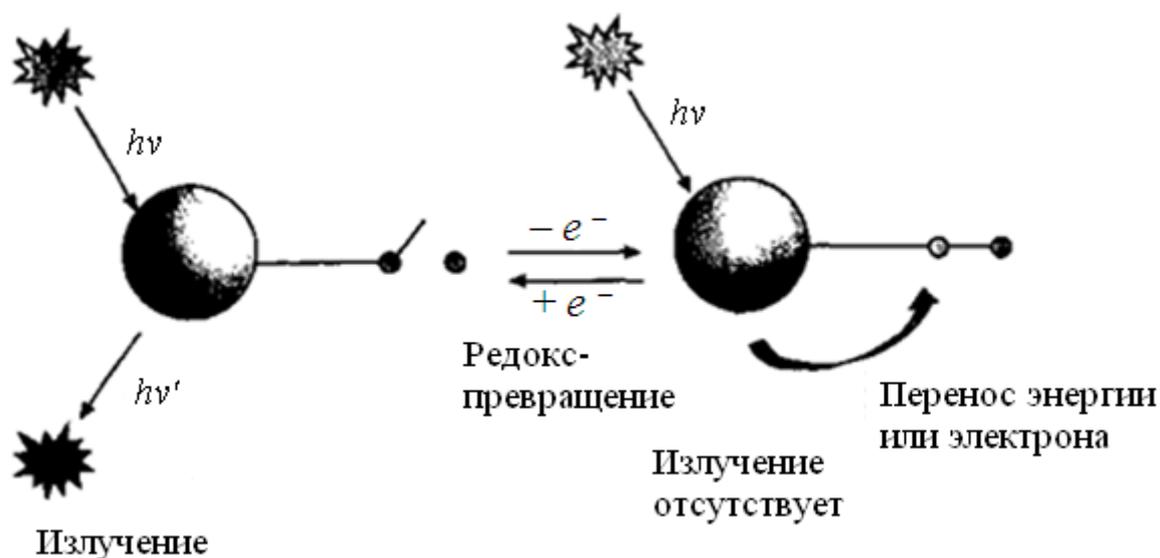
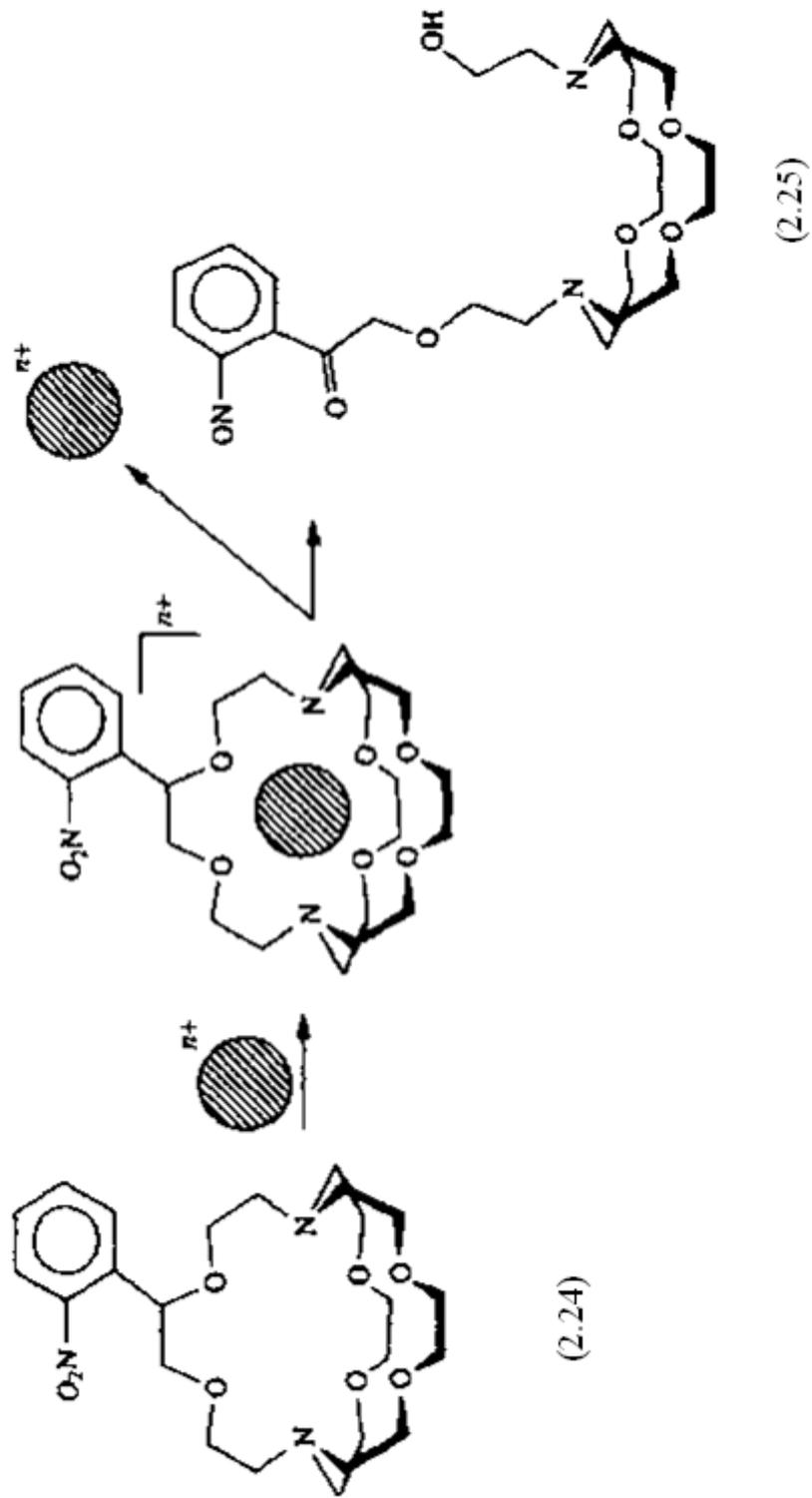


Рис. 2.2. Схема излучателя

2.4. Связывание в переключаемых системах

В ряде исследований рассмотрены компоненты, которые могут переключаться из одного состояния в другое при помощи фотохимического воздействия со значительным изменением физико-химических свойств. Эти свойства могут быть связаны с молекулярной структурой, изменение которой приводит к важным последствиям для химии такой системы. Процесс переключения заключается в следующем: система «хозяин – гость»*, прочно связывающая катионы щелочных металлов, взаимодействует с другим хозяином с менее прочным связыванием, и под действием оптического импульса высвобождается катион. Данное явление получило название – фотоионный сигнал.

В работе [10] данное явление представлено у нитрофенильного производного [2.2.2] криптанда (2.24). Криптанд связывает катионы типа K^+ с высокой степенью сродства к металлам. При облучении фотоном (330 нм) кольцо раскрывается, образуется краун-эфирный* лиганд (биграхиальные лариат-эфиры (Vibrachial Lariat Ethers, ViBLE)) (2.25). Данный компонент обладает сродством к катионам металлов значительно меньшим (около 10^4 раз), чем у криптанда, что позволяет высвободиться иону металла.



В работе [11] описано переключающее соединение – азобензол $C_6H_5N=NC_6H_5$, переключение которого основано на цис-транс-изомеризации под действием светового импульса и повышения температуры. Схема переключения представлена на рис. 2.3.

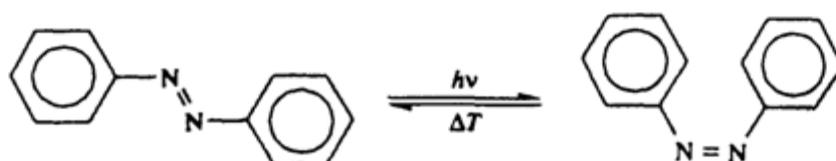
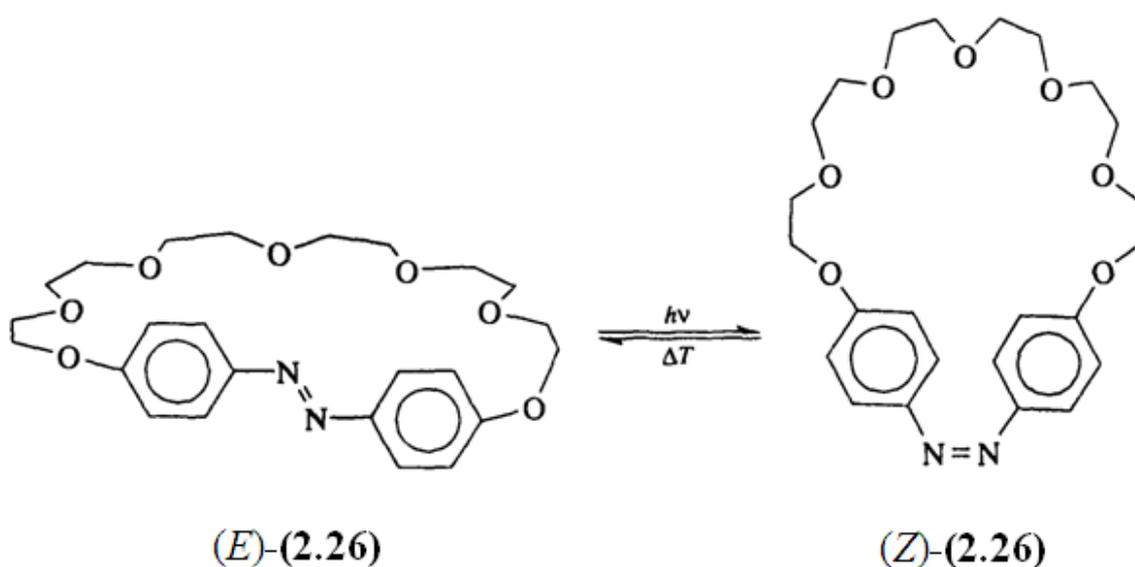


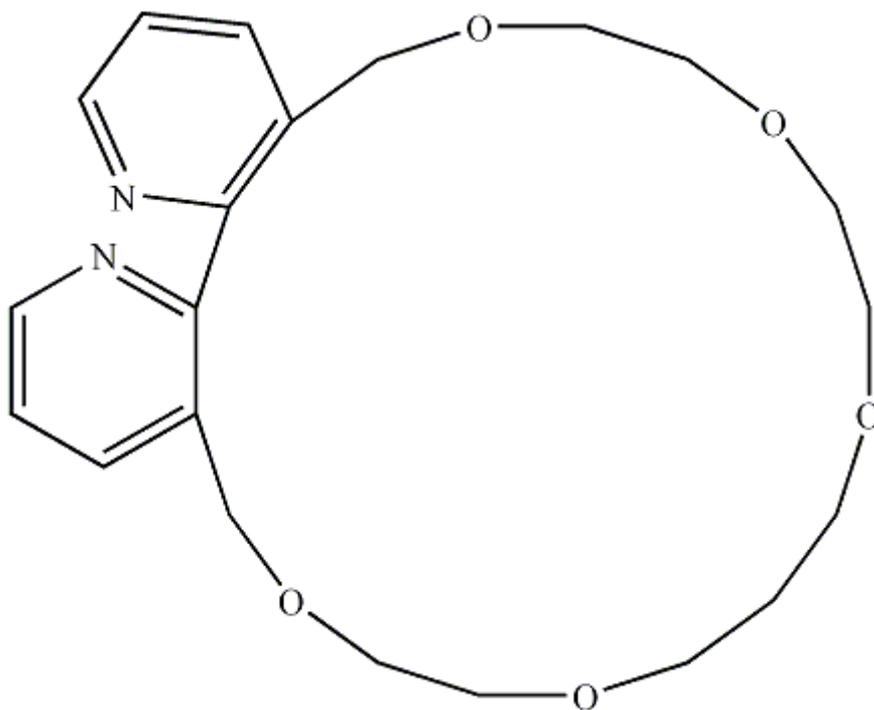
Рис. 2.3. Переключение азобензола

Азобензольные фрагменты, встроенные в краун-соединения (азокрауны), например, такие как (2.26), обеспечивают переключаемое комплексообразование катионов щелочных металлов. Транс-формы не проявляют существенного комплексообразования по причине увеличения длины краун-мостика (условное состояние «выключено»), цис-формы проявляют связывающие свойства (условное состояние «включено»). Данные, переключающие свойства, установлены на 15-краун-5-, 18-краун-6- и 21-краун-7-аналогам. Стабильность изомерических форм определяется природой гостя.



2.5. Переключатели на аллостерических системах

Аллостерическая система (от греч. *alios* – другой, иной и *steros* – пространственный, структурный) – это система, в которой происходят конформационные взаимодействия с участием двух и более связывающих центров. Особенность данных систем заключается в следующем: комплексообразование с участием одного центра вызывает конформационные преобразования, влияющие на связывающую способность другого центра (по типу «включено – выключено»). На рис. 2.4 предложен макроциклический компонент (2.27), в состав которого входит бипиридиловая составляющая.



(2.27)

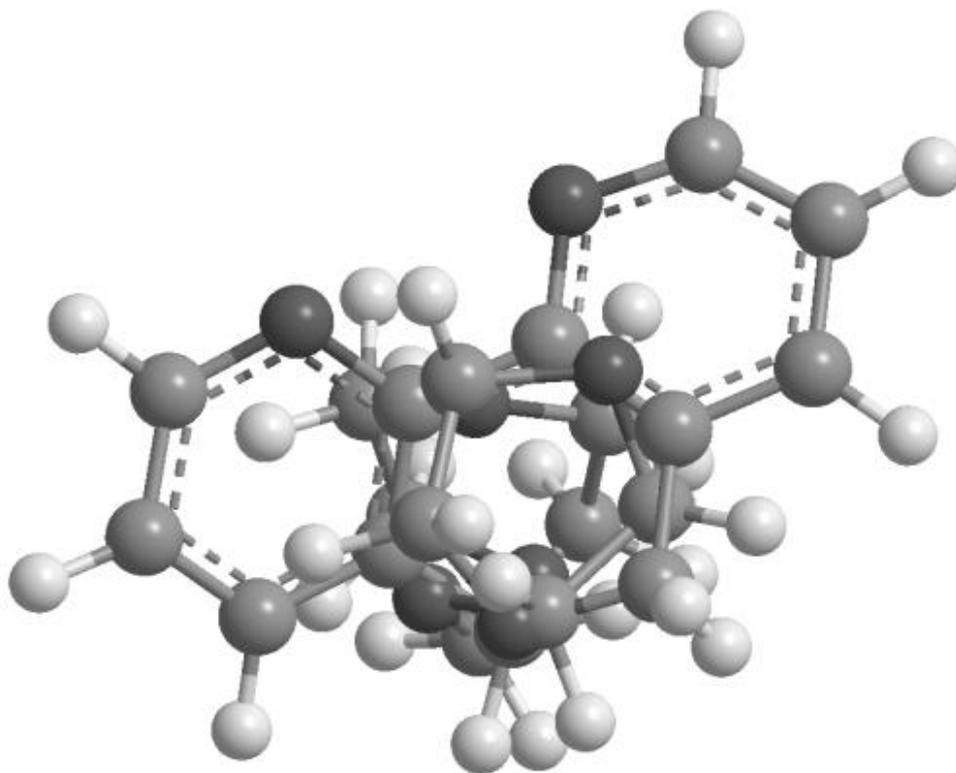


Рис. 2.4. 3D-модель макроцикла (2.27)

В свободном состоянии способность данной молекулы к комплексообразованию с каким-либо центром является недостаточной. Связывание бипиридилного центра с переходным металлом в низкой степени окисления (Ru(II)) влечет за собой изменение конформации. Краун-эфирная группа вращается вокруг оси «пиридил – пиридил», и ее конформация становится благоприятной для комплексообразования. При такой конформации гость может оказаться связанным бипиридиловым фрагментом (рис. 2.5).

В данной системе связывающие центры разделены только несколькими связями. Имеются макромолекулы, в которых аллостерические комплексообразующие центры разделены большими расстояниями.

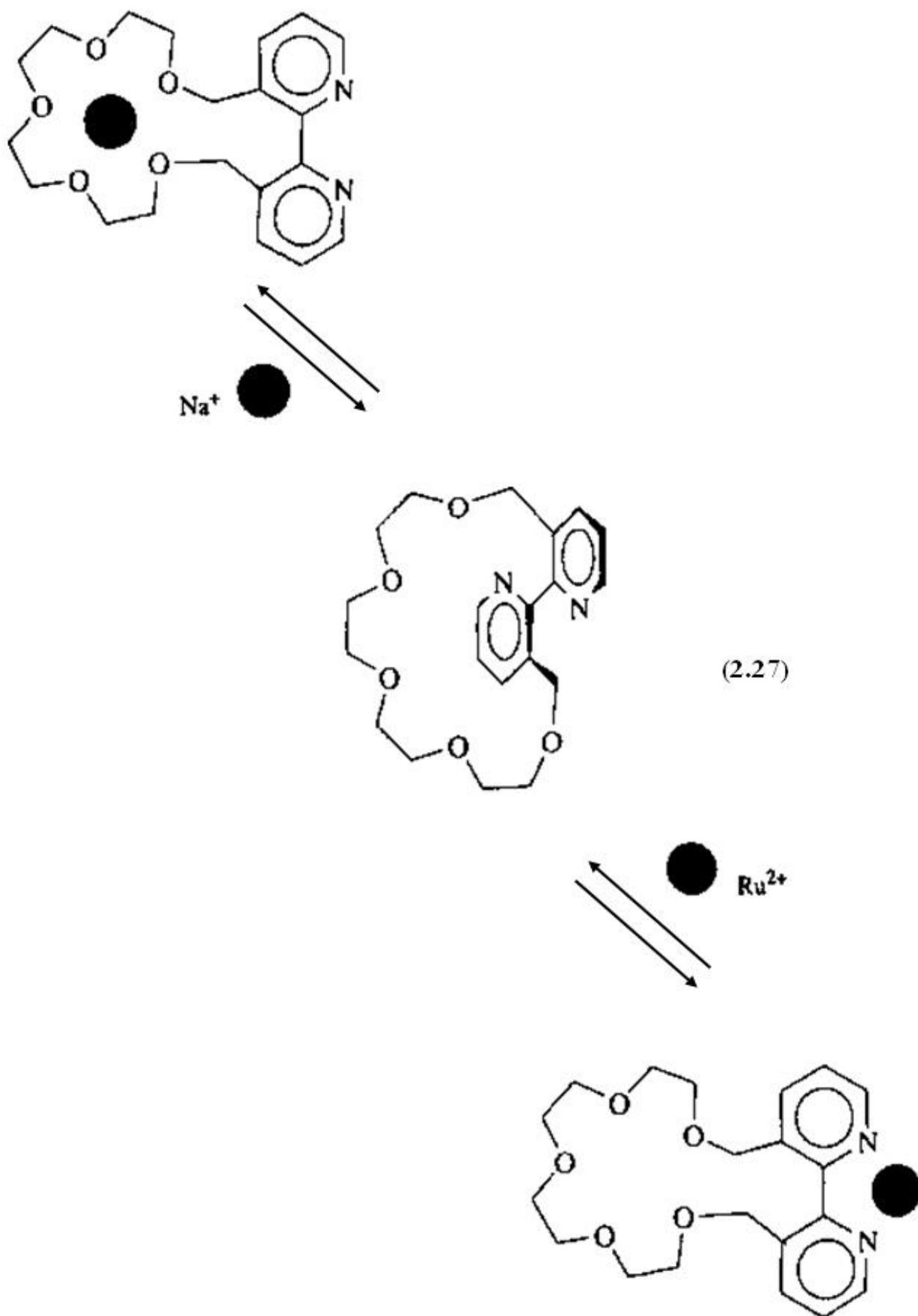
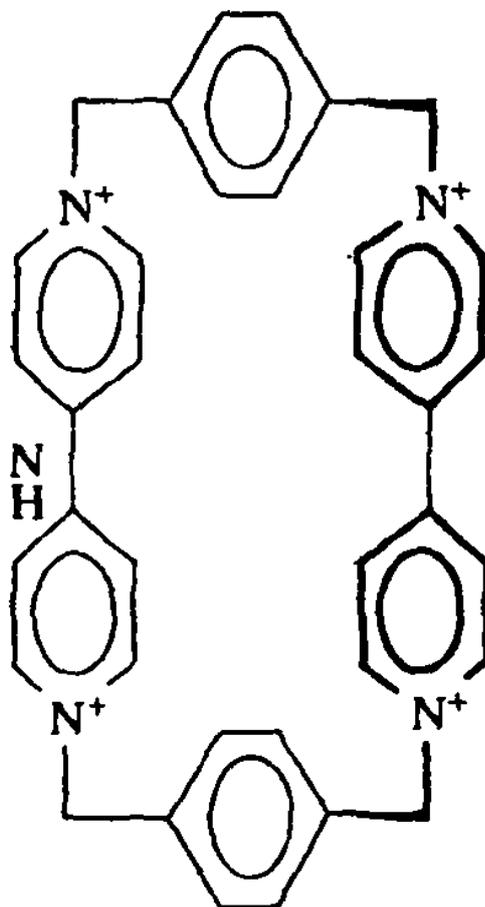


Рис. 2.5. Схема переключения аллоsterической системы

3. КАТЕНАНЫ И РОТАКСАНЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАШИНАХ

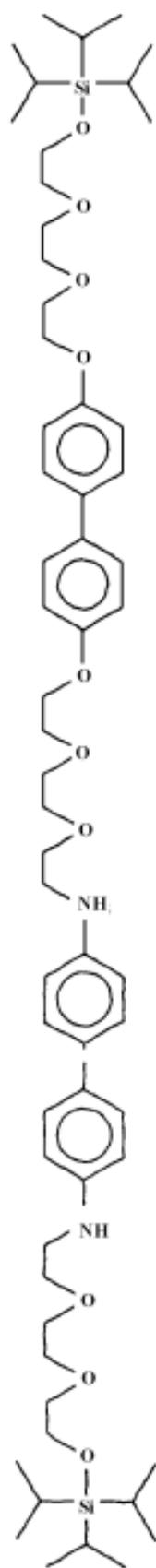
Технологии получения и свойства катенанов* и ротаксанов* описаны в работе [12]. Механическая аналогия взаимодействия между компонентами ротаксана и катенана и взаимодействия между компонентами макроскопических машин дала толчок к исследованиям оптико-механических, окислительно-восстановительных и рН-переключаемых систем.

Группой Дж. Стоддарта получены [2] ротаксаны, которые содержат два электроноизбыточных комплексообразующих центра, а в качестве подвижной структуры – макроцикл (3.1)



(3.1)

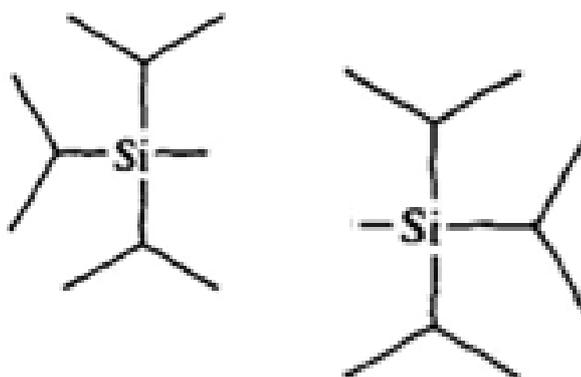
В качестве «гантелеобразной» основы предложено соединение (3.2).



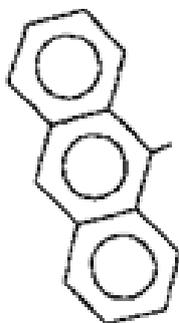
(3.2)

Из составляющих (3.1) и (3.2) методом протонирования был синтезирован [2]ротаксан, показанный на рис. 3.1. Компонент (3.1) может двигаться вперед и назад между двумя крайними положениями. По ряду показателей эти крайние положения неравнозначны, фрагмент (3.1) задерживается у более обогащенного электронами бензидинового кольца. Протонирование трифторуксусной кислотой резко уменьшает электронную плотность на основном бензидиновом фрагменте, заставляя макроцикл полностью переходить к 4,4'-диоксибензолному фрагменту.

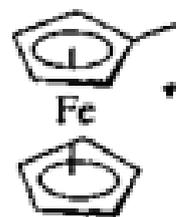
В дальнейшем предложено вместо групп (3.3) использовать антраценильные оптически активные заместители (3.4) или ферроценильные группы (3.5).



(3.3)



(3.4)



(3.5)

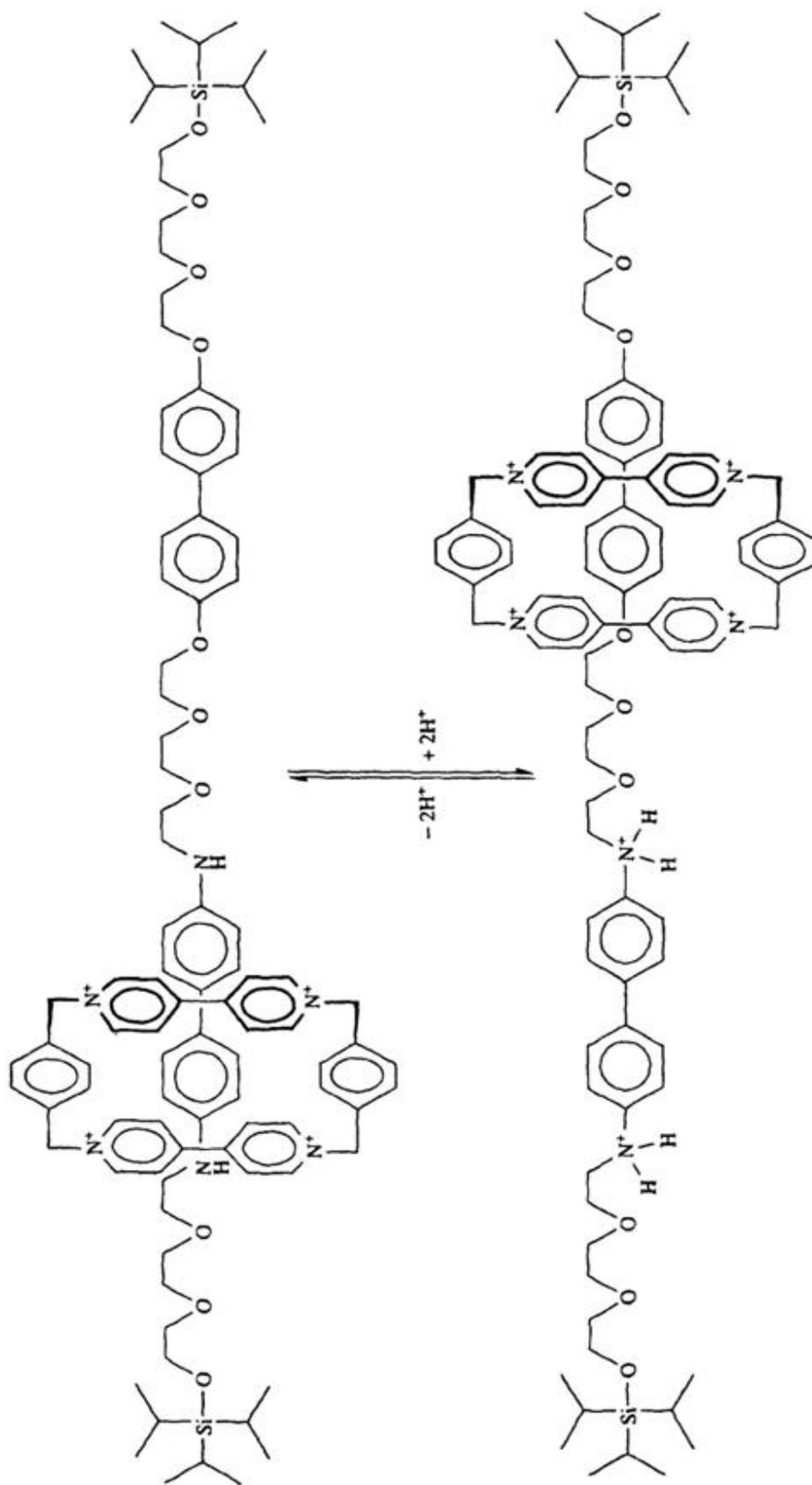
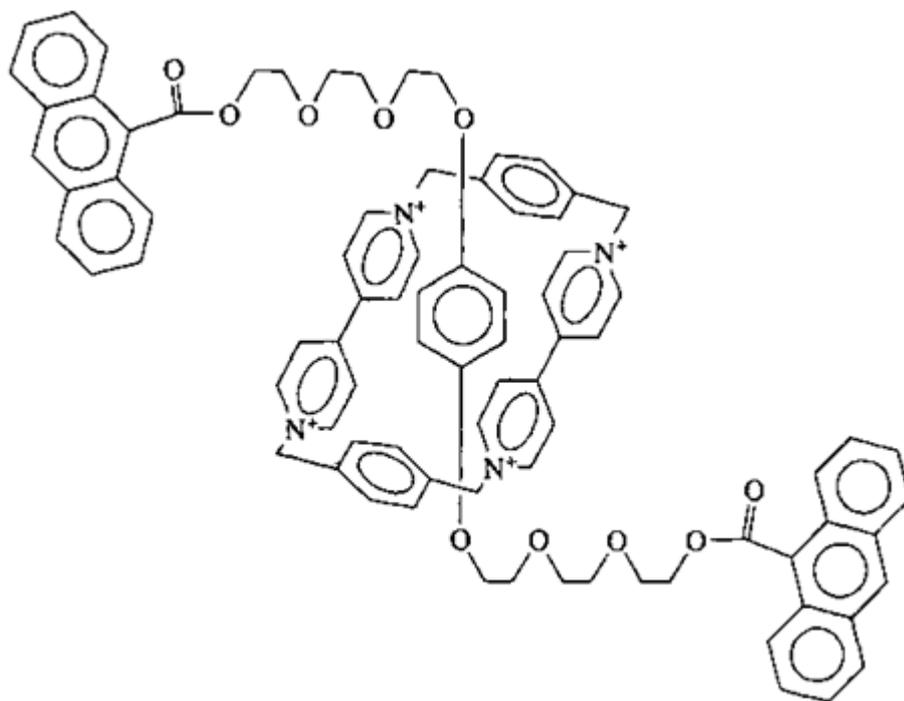


Рис. 3.1.1. Подвижный фрагмент на [2]ротаксане

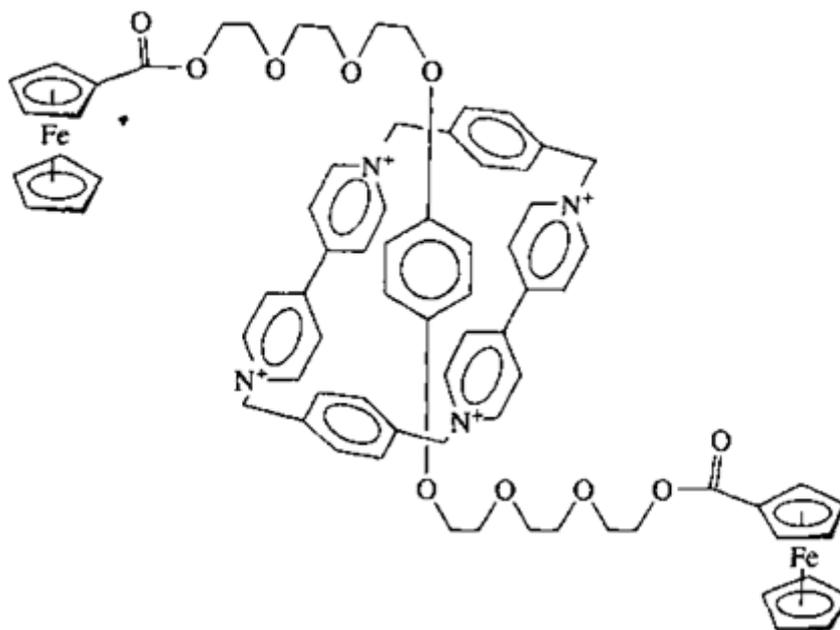
Такое решение позволяет управлять скоростью рекомбинации заряда при оптическом возбуждении в образовавшихся ротаксанах (3.6) и (3.7). При облучении лазерным импульсом длиной 437 нм электрон переносится от электроноизбыточной нити к макроциклу и образуется ион-радикальная пара. У ротаксанов с ферроценильными фрагментами (3.7) установлены состояния с бóльшим временем жизни с разделенными зарядами. Предполагаемая схема фотовозбуждения (рис. 3.2):

1. [2]Ротаксан принимает квант света, макроцикл фотовозбуждается.
2. Запирающие ферроценильные фрагменты окисляются 4,4'-диоксибензольной группой и тушат фотовозбуждение.
3. Положительный заряд концевой ферроценильной фрагмента отталкивает катионный макроцикл.
4. Рекомбинация существенно замедляется.

В [2]ротаксанах с антраценильными запирающими фрагментами данный эффект не наблюдается, поэтому рекомбинация происходит очень быстро.



(3.6)



(3.7)

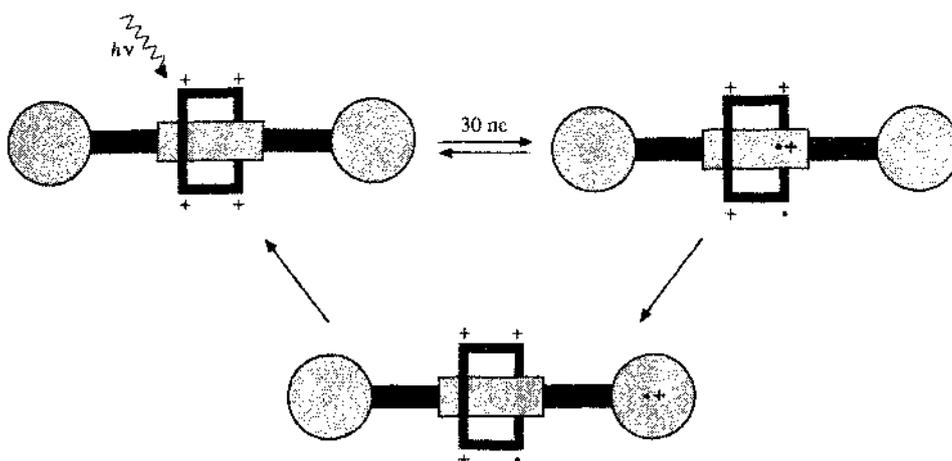
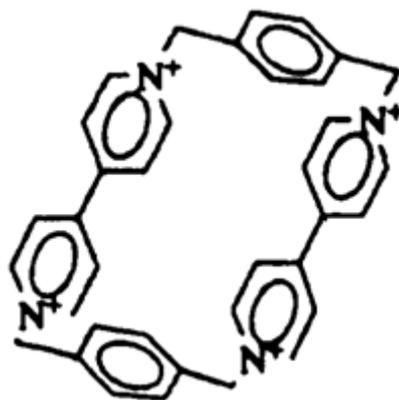


Рис. 3.2. Долгоживущие состояния с разделенными зарядами для соединения (3.7)

На основе псевдоротахсанов синтезирована система, способная переключением изменять цвет среды, в которой находится (хромофорные переключатели). Для задания цвета используются молекулярные нити (3.8).



(3.10)

Механизм изменения цвета:

1. В растворе MeCN соединение (3.9) комплексообразуется с макроциклом (3.10), который стабилизируется вокруг электроноизбыточного 1,5-диокси-нафталинового фрагмента. Раствор, содержащий комплекс, приобретает пурпурный цвет.

2. Наличие у данного компонента кольца 18-краун-6 позволяет быть хозяином для катионов щелочных металлов, особенно для K^+ .

3. При комплексообразовании ионов K^+ краун-эфирной частью соединения (3.8) немедленно проявляется сильное электростатическое отталкивание между нитью и катионным циклофановым паракватным производным (3.10). Так как данное соединение является лишь псевдоротаксаном (запирающие группы отсутствуют), такое отталкивание вызывает немедленное вытягивание молекулярной цепочки из (3.9) и связывание последней с другой цепочкой, (3.9), дает раствору красный цвет.

Таким образом, количество ионов K^+ можно определять при визуальном контроле этого раствора (рис. 3.3).

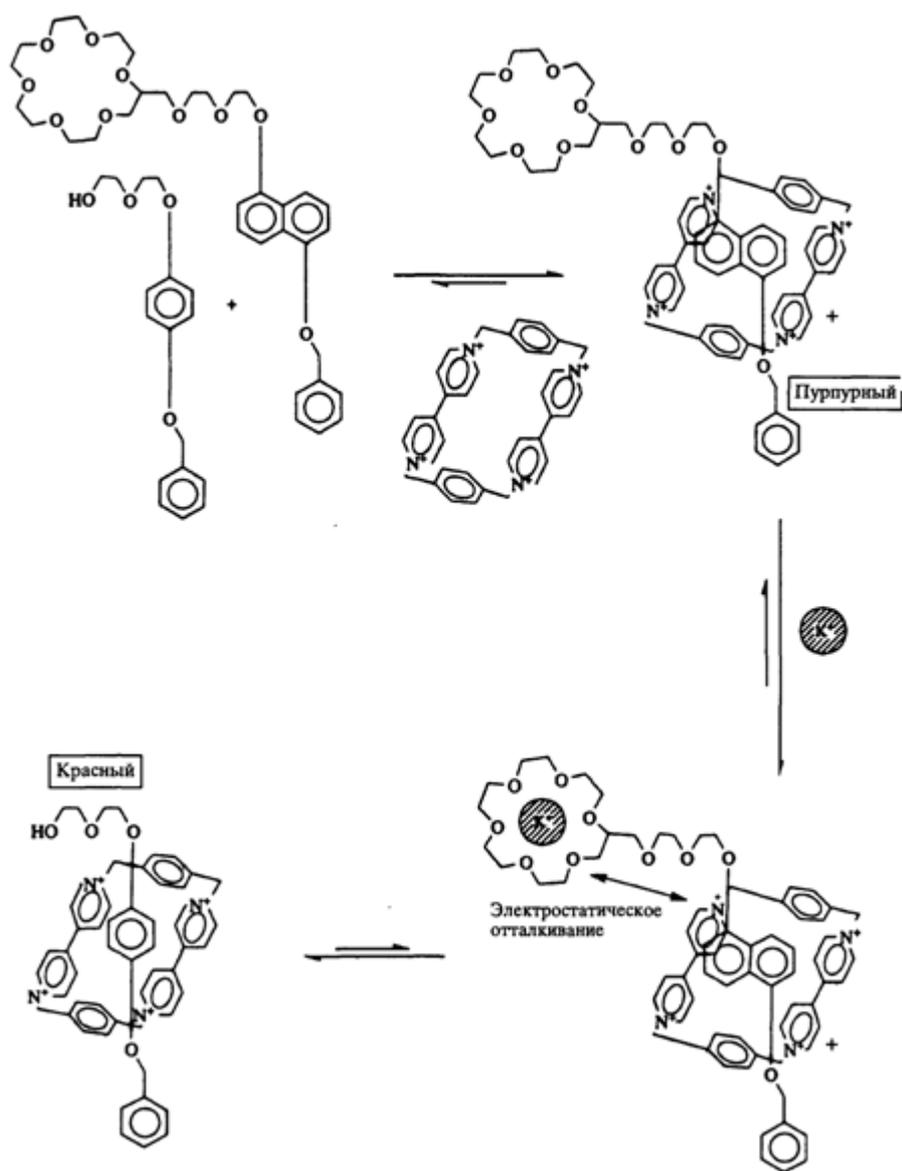
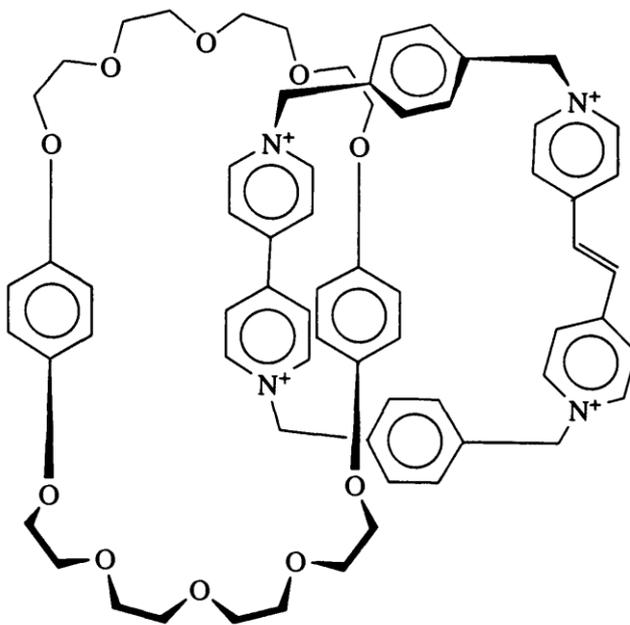


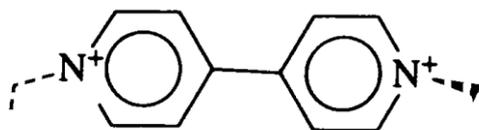
Рис. 3.3. Механизм переключения света в системе псевдоротаганов

Молекулярные аналоги макроскопических механизмов также могут строиться на основе катенанов. В работе [13] представлен [2]катенан (3.10), построенный на двух макроциклах, один из которых имеет два различных центра распознавания: бипиридиновый (3.10.1) и транс-бипиридинийэтиленовый (3.10.2) участки. В результате исследований установлено, что меньший бипиридиновый фрагмент соединения (3.10.1) находится внутри электроноизбыточного бис(п-фенилен)-34-краун-10. В результате электрохимического восстановления соединения (3.10) образуется

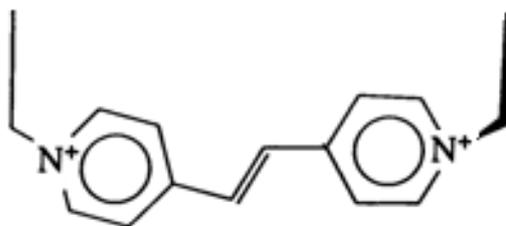
трикатион-радикал, что приводит к резкому уменьшению электроноакцепторных свойств бипиридиниевого компонента. В результате чего он выталкивается из кольца (3.10.2) вращением циклофана бис(п-фенилен)-34-краун-10. Тогда на его место внутри кольца краун-эфира попадает бипиридинийэтиленовый фрагмент с большей π -акцепторной степенью. Обратный процесс происходит при окислении (рис. 3.4).



(3.10)



(3.10.1)



(3.10.2)

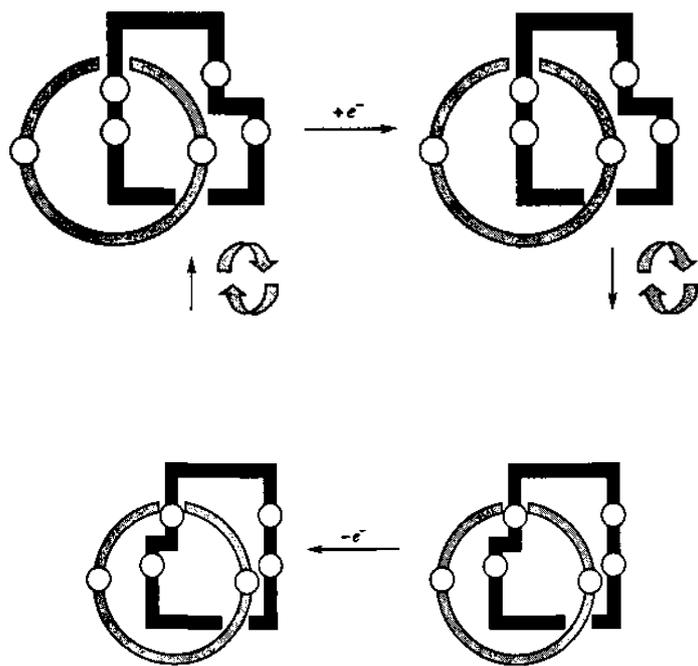


Рис. 3.4. Вращение катенанов

4. КОМПОНЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДЕНДРИМЕРОВ

4.1. Особенности технологии получения дендримеров и их свойства

Технология синтеза дендримеров* требует высокой чистоты компонентов, участвующих в высоких генерациях, высокой воспроизводимости процессов. Получение дендримеров может происходить по двум путям: последовательное наращивание генераций (дивергентный подход) и построение от внешней поверхности путем последовательного взаимодействия небольших фрагментов вовнутрь (конвергентный подход).

Дивергентный подход требует высокой степени бездефектности и селективности, так как серия последовательных реакций проводится на одной и той же молекуле и каждая реакция должна проходить с очень высоким выходом годных. Так, при получении полипропилениминовых (-CH₂CH(CH₃)NH-) дендримеров (рис. 4.1) пятая генерация проводится с участием 248 реакций, при которых формируются 64 аминогруппы на концах ответвлений. Если селективность реакции будет составлять 99 %, то выход годных дендримеров пятой генерации будет составлять $0,99^{248} = 8,3$ %. Для достижения содержания 50 % бездефектных дендримеров требуется обеспечение селективности реакции 99,8 %. На рис. 4.1 представлены требуемая реакция (рис. 4.1, а, б) и возможные побочные реакции: неправильное присоединение (рис. 4.1, в) и циклизация (рис. 4.1, г). Это указывает на необходимость контроля содержания бездефектного дендримера на каждой стадии. Основные методики контроля:

- ЯМР;
- элементный анализ;
- высокоэффективная жидкостная хроматография (HPLC);
- масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением;
- лазерная десорбция из матрицы (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation, MALDI).

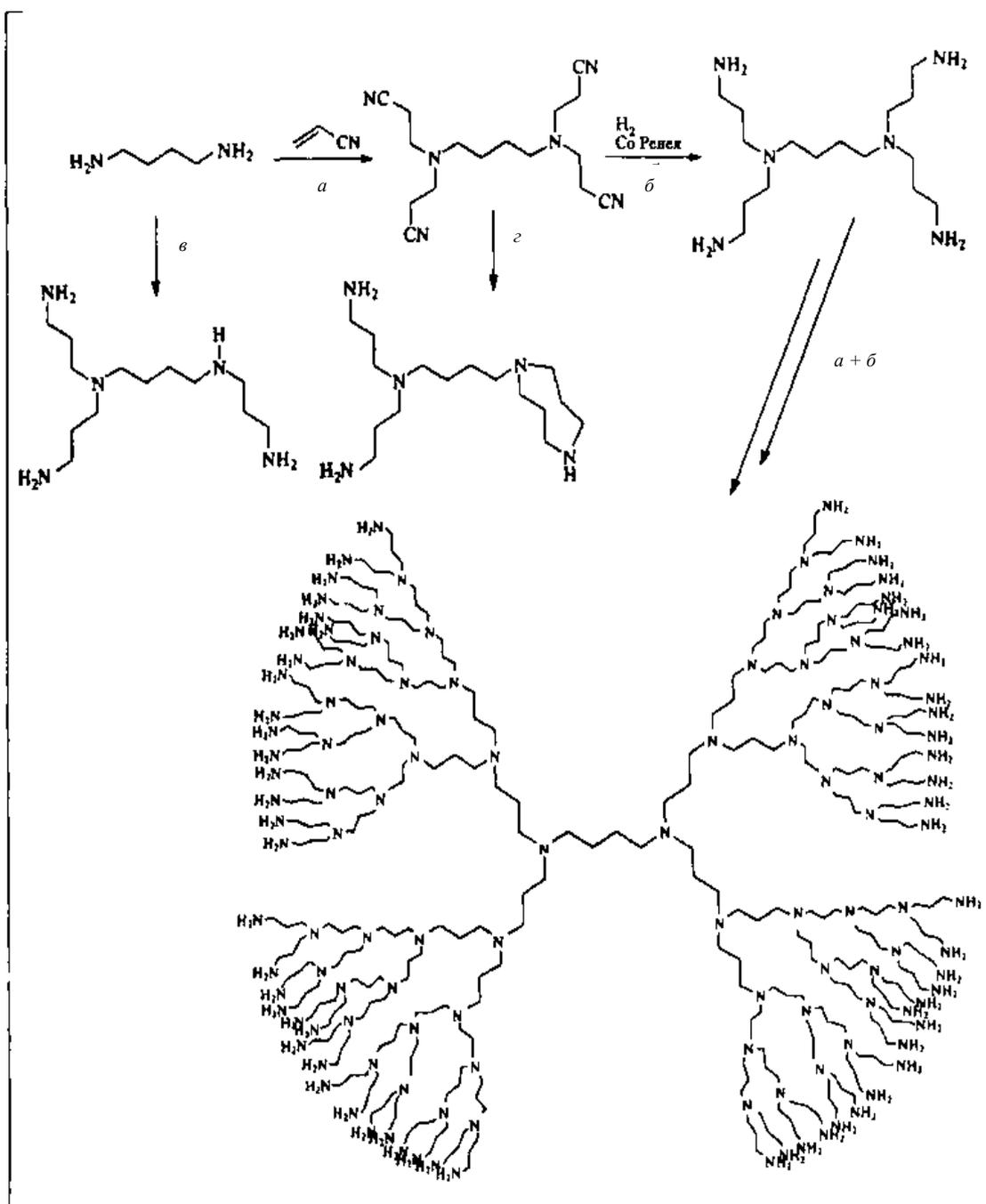


Рис. 4.1. Дефекты при генерации дендримеров

Особенности конвергентного подхода заключаются в следующем: раздельное построение фрагментов и выход к ядру на последнем этапе сводит к минимуму число индивидуальных стадий для каждой молекулы. На каждой стадии в реакцию вовлекается небольшое число реакционных центров, что сводит к минимуму вероятность образования дефектов и упрощает очистку полимеров ранних генераций.

Физические свойства дендримеров имеют отличия от свойств линейных макромолекул:

- наличие поверхностной пористости, что особенно выражено на поколениях старших поколений;
- способность менять линейные размеры сферической формы с изменением плотности структур в зависимости от состояния среды;
- вязкость структуры мало зависит от линейных размеров, определяется конформацией и плотностью упаковки старших поколений, достигает максимума на одной из генераций с уменьшением на последующих;
- увеличение с ростом количества конечных групп позволяет управлять ионизацией, создавать интерполиэлектролитные комплексы.

4.2. Комплексообразование на дендримерах

При девергентном подходе синтез дендримеров может привести к получению плотной внешней оболочки дендримера старших поколений генерации. Это позволяет изолировать центр и использовать систему взаимодействия «хозяин – гость». В центр (ядро) помещается компонент, не подверженный влиянию внешней среды (сольватации, самоассоциации и пр.). В работе [12] предложен дендример, построенный из полиэтиленгликольных ответвлений, внутри которых содержится Fe(III)-порфириное ядро. От внешней среды изолируется водорастворимое соединение (4.1) (аналог гема) (рис. 4.2). В результате анализа электрохимических показателей у первой и второй генераций дендримеров установлено существенное увеличение (более 430 мВ) отрицательного потенциала для восстановления Fe(III)-центра (при наличии экрана второй генерации).

В работе [16] предложен дендример с тетраэдрической структурой «ветвей», состоящих из полиароматических простых эфиров, в центр которых включен компонент Fe_4S_4 . Ответвления связываются с атомом Fe

тиолатными лигандами (4.2). Слои внешней генерации препятствуют как кинетике, так и термодинамике восстановления этого центра.

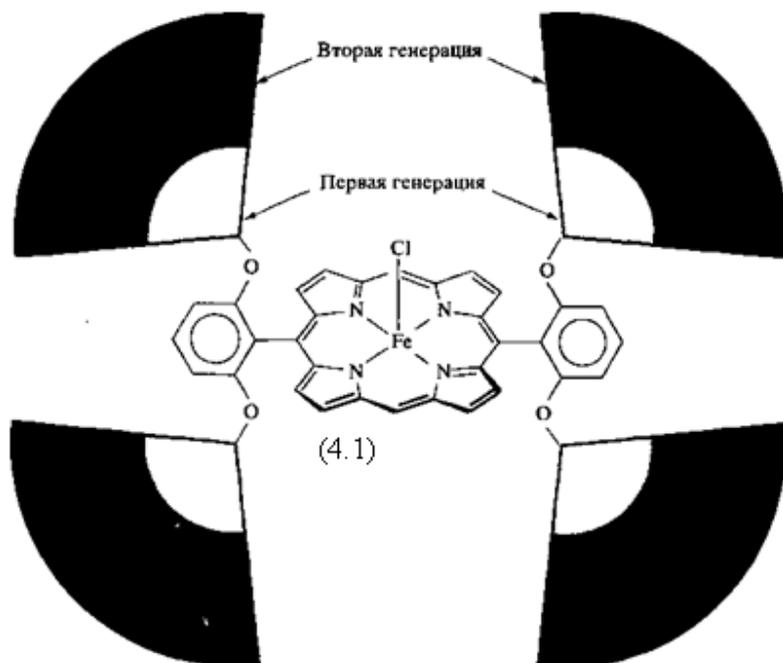
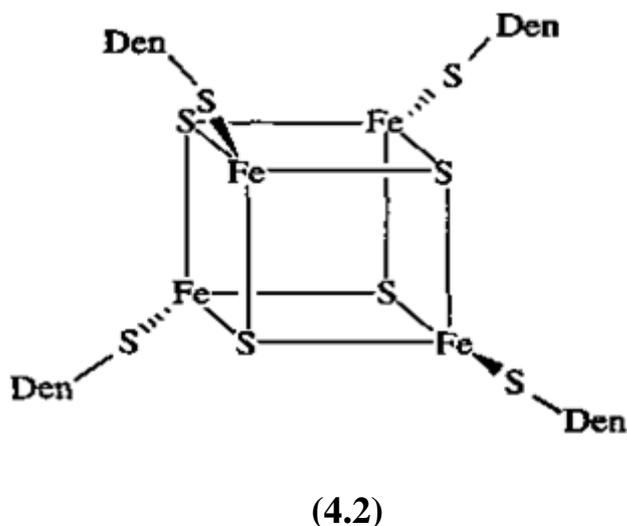
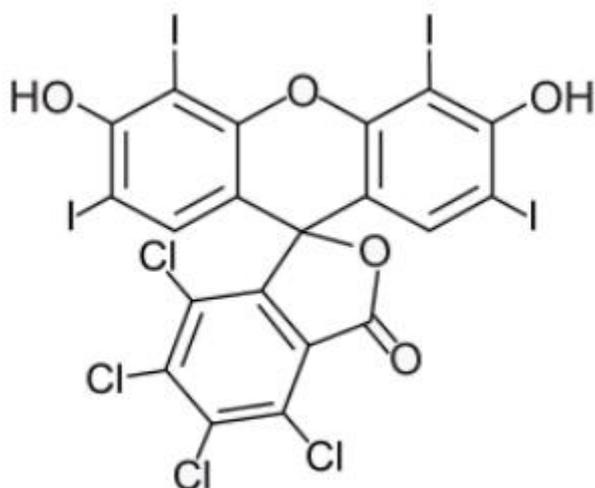


Рис. 4.2. Экранирование в дендримерах



В работе [15] описано явление, получившее название топологического захвата и заключающееся в следующем: низкая плотность вблизи ядра притягивает гостя за счет градиента концентрации, при дальнейшем попадании в центр внешние генерации, функционализированные объемистыми группами, изолируют гостя. Внешний слой оказывается жестким и непроницаемым. В качестве примера предложен полипропилениминовый дендример четвертой генерации 1,4-диаминобутил-Den-(NH₂)₆₄ с активированным сложным эфиром

N-t-BOC-L-Phe (хиральная аминокислота L-фенилаланин, защищенная третбутильной сложноэфирной группой). В качестве молекул-гостей использовался флуоресцентный краситель бенгальский розовый (3',4',5',6'-тетрахлор-2,4,5,7-тетрайодфлуоресцеин), активно взаимодействующий с третичными аминогруппами внутри дендримера. Это приводит к получению дендримера 1,4-диаминобутил-Den-(NH-t-BOC-L-Phe), жесткая оболочка которого состоит из одной – четырех молекул бенгальского розового. У изолированного красителя установлена сильная флуоресценция на длине волны 600 нм, тогда как у свободных молекул она тушится на данном импульсе. На основе анализа спектра кругового дихроизма установлено, что данный краситель в ядре дендримера приобретает хиральность.



(4.3)

4.3. Фотохимические компоненты на основе дендримеров

В работе [14] 22-ядерный комплекс (4.4) является дендримером третьей генерации и выступает в качестве основы молекулярного антенного устройства, способного переносить энергию и аккумулировать свет. Механизм переноса и накопления световой энергии схож с явлениями в биохимических фотосинтетических мембранах (рис. 4.3).

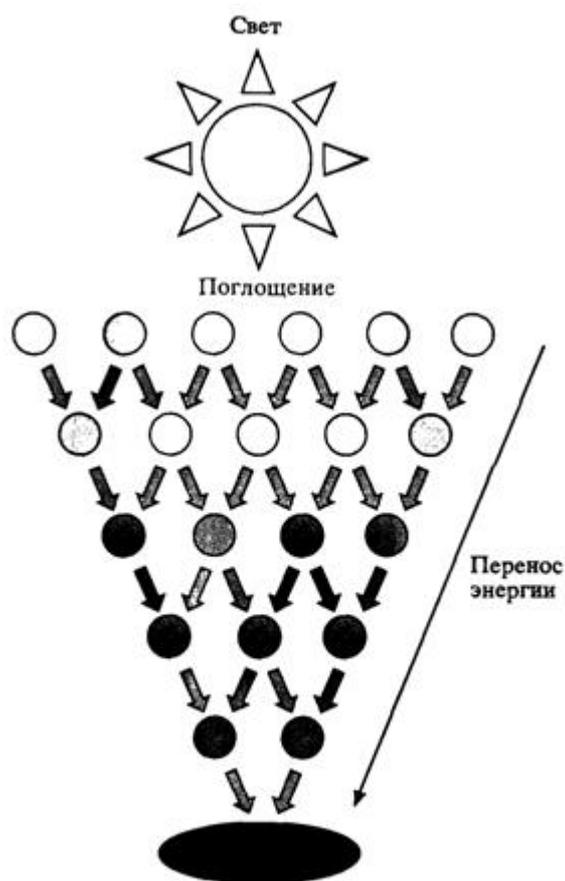
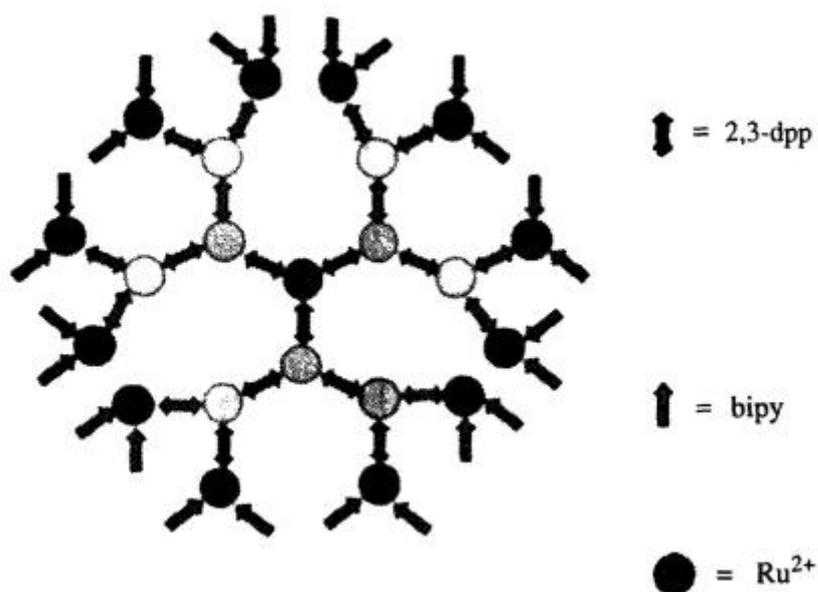


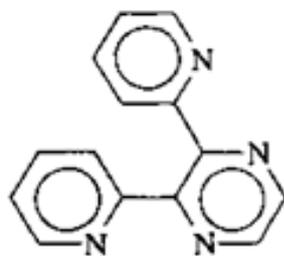
Рис. 4.3. Аккумулятор света на дендримере



(4.4)

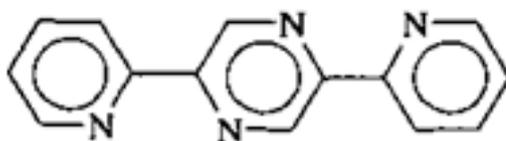
Представленные дендримерные мультицентровые металлокомплексы синтезированы с использованием $\text{Ru}(\text{II})$, $\text{Re}(\text{I})$, $\text{Os}(\text{II})$ и других металлических

основ с применением соединительных фрагментов типа 2,3-dpp – дипиридинопиразил (4.5) и 2,5-dpp (4.6), а также концевых компонентов типа bipy(4.7) и biq (2,2'-бихинолин) (4.8) (рис. 4.4).



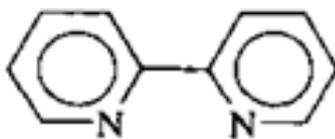
2,3-dpp

(4.5)



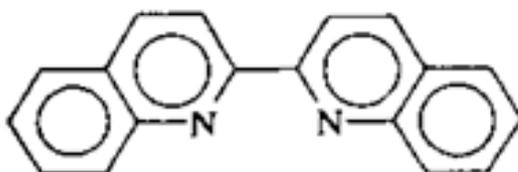
2,5-dpp

(4.6)



bipy

(4.7)



biq

(4.8)

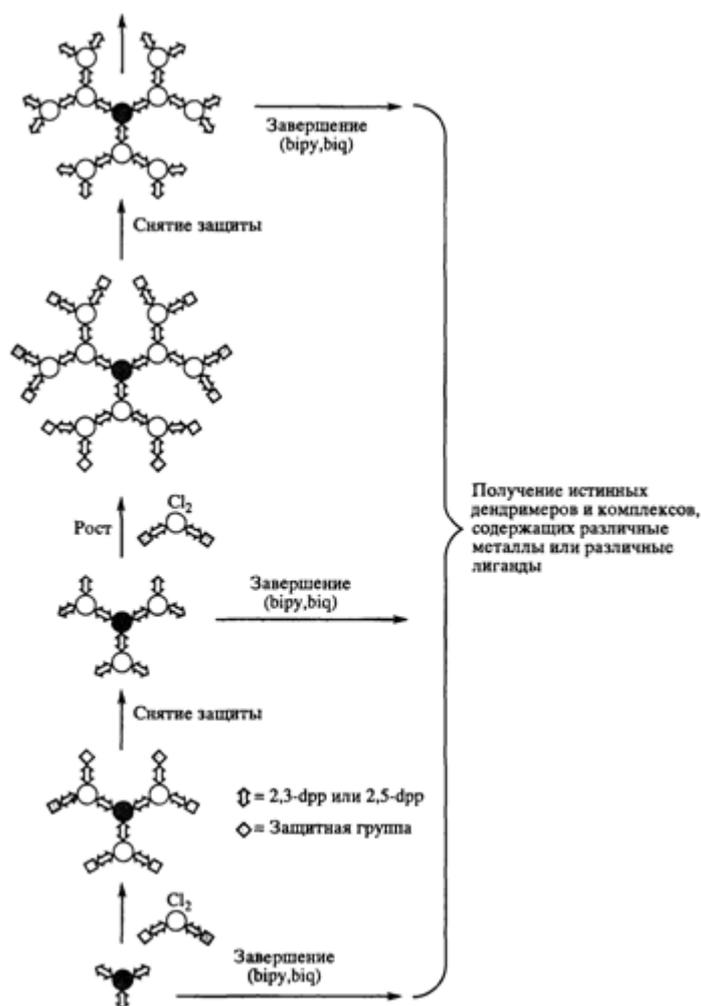


Рис. 4.4. Схема синтеза на металлокомплексах

Энергия низшего MLCT-состояния в каждом металлическом фрагменте (компонент) зависит от комбинированных характеристик металла и лигандов. Поэтому при вариации энергии поглощения компонентов от одной генерации к следующей можно воспроизводимо установить перенос электрона и энергии. Фрагменты с наиболее низкой энергией MLCT (такие как $\text{Os}(p\text{-}2,5\text{-dpp})^{2+}$) образуют ядро дендримера, а компоненты с наиболее высокой энергией поглощения находятся на внешней поверхности дендримера (например, такие как $\text{Ru}(\text{biq})_2(p\text{-}2,3\text{-dpp})^{2+}$). Порядок установки фрагментов позволяет получить любую комбинацию направлений переноса энергии. Для четырехъядерных систем реализованы все направления переноса энергии (рис. 4.5). Аналогичные свойства имеют системы с большим числом составляющих.

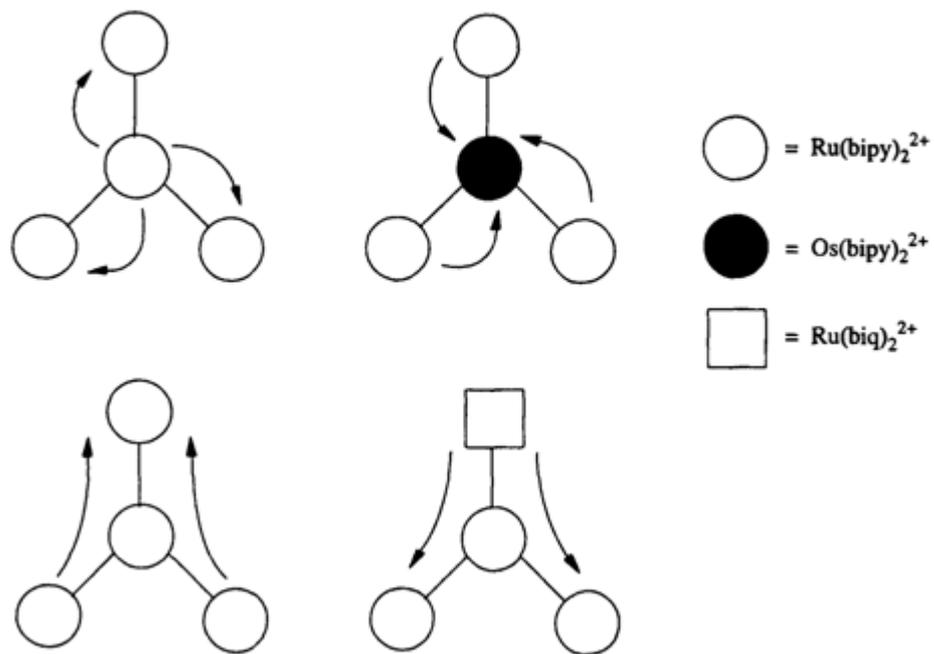
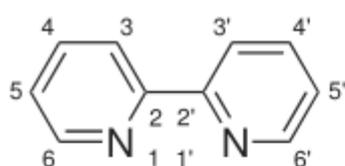


Рис. 4.5. Первая генерация в четырехъядерных системах

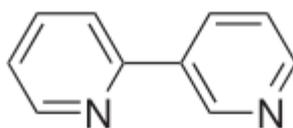
СЛОВАРЬ СПЕЦИАЛЬНЫХ ТЕРМИНОВ И СОКРАЩЕНИЙ

Амфифильность (иначе *дифильность*) – свойство молекул веществ (как правило, органических), обладающих одновременно лиофильными (в частности, гидрофильными) и лиофобными (гидрофобными) свойствами.

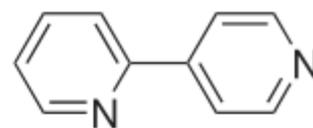
Бипиридины, также известные как бипиридилы, дипиридилы и дипиридины, представляют собой семейство химических соединений с формулой $(C_5H_4N)_2$, состоящих из двух пиридинных (C_5H_4N) колец. Шесть возможных региоизомеров бипиридина: 1) 2,2'-бипиридин; 2) 2,3'-бипиридин; 3) 2,4'-бипиридин; 4) 3,3'-бипиридин; 5) 3,4'-бипиридин; 6) 4,4'-бипиридин.



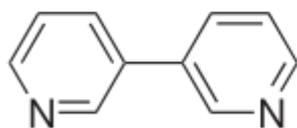
(1)



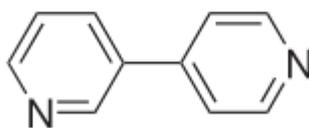
(2)



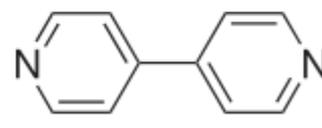
(3)



(4)



(5)



(6)

Блок-сополимер (англ. block copolymer) – линейный сополимер*, макромолекула которого состоит из регулярно или статистически чередующихся гомополимерных блоков, различающихся по составу или строению. Полимеры, полученные из одного мономера и содержащие чередующиеся блоки различной пространственной структуры (например, изо- и синдиотактические конфигурации), называются стереоблок-сополимерами.

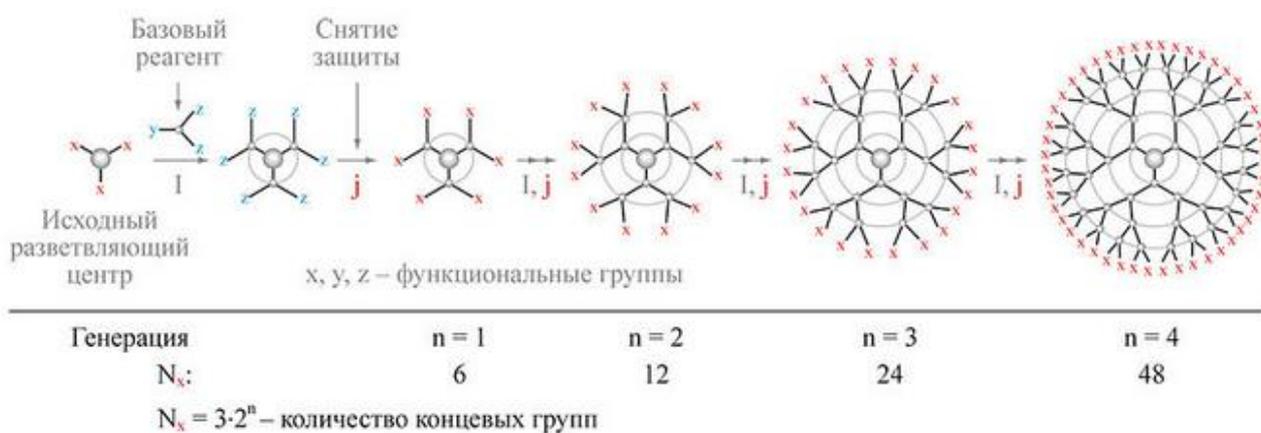
Блок-сополимеры, как правило, сочетают характеристики составляющих их блоков, на чем основана модификация одного полимера вторым компонентом, и этим отличаются от традиционных статистических сополимеров, которые не проявляют свойств каждого из компонентов. Блок-сополимеры близки по свойствам смесям полимеров, однако наличие

химических связей между блоками обуславливает их устойчивость и предотвращает их расслоение с выделением отдельных компонентов.

Общая схема блок-сополимеров: $(A)_n-(B)_m$.

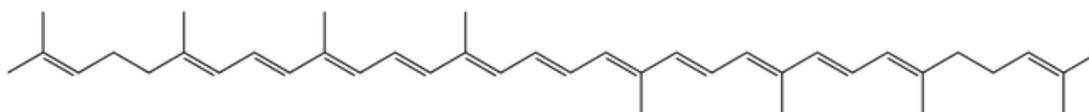
Дендример (англ. dendrimer), или арборол – макромолекула с симметричной древообразной с регулярными ветвлениями структурой.

Ветви дендримера имеют общую центральную группу. Дендример первого поколения (первой генерации) имеет одну точку ветвления в каждой ветви, второго поколения – две точки ветвления и т. д. Такое строение дендримеров достигается в ходе многоступенчатого процесса их синтеза.

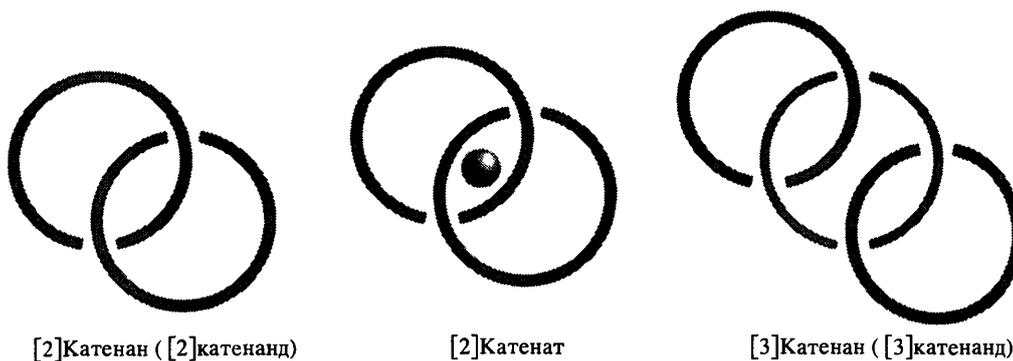


Карбин – аллотропная форма углерода на основе sp -гибридизации углеродных атомов. Состоит из углеродных фрагментов с тройной $-C \equiv C-C \equiv C-$, или двойной кумулированной $=C=C=C=C=$ связью. Строение карбина может быть линейным или образовывать циклические структуры.

Каротины (тетратерпены) – изопреноидные углеводороды с общей формулой $C_{40}H_{56}$, формально являющиеся продуктами изомеризации и дегидрирования ациклического полиена ликопина.

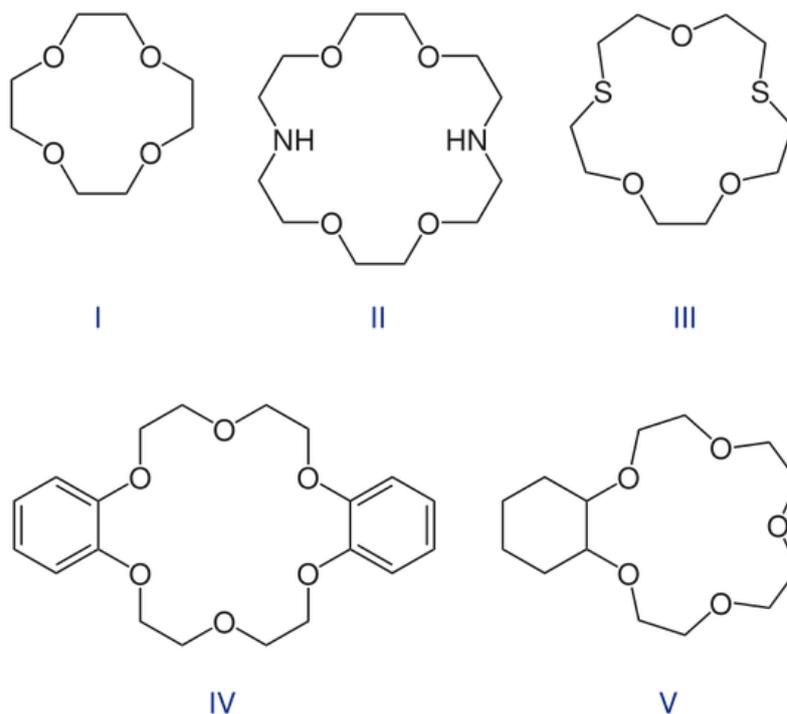


Катенаны – класс химических соединений, состоящих из двух или более кольцевых молекул, сцепленных механически. Номенклатура катенанов представлена ниже.



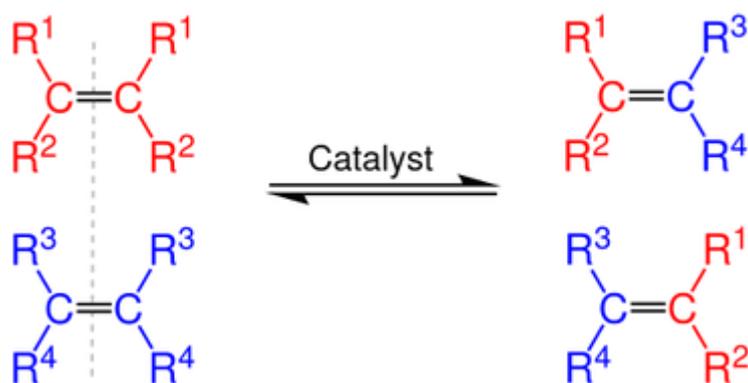
Криптанды – семейство макрогетероциклических соединений, состоящих из двух и более циклов и являющихся полидентатными лигандами в комплексах с катионами металлов.

Краун-эфиры (краун-соединения) – макрогетероциклические соединения, содержащие в своих циклах более 11 атомов, из которых не менее четырех – гетероатомы, связанные между собой этиленовыми мостиками. Примеры краун-эфиров: **I** – 12-краун-4 (1,4,7,10-тетраоксациклододекан); **II** – 1,10-диаза-18-краун-6; (4,7,13,16-тетраокса-1,10-диазациклооктадекан); **III** – 1,7-дитиа-15-краун-5; **IV** – дибензо-18-краун-6; **V** – циклогексано-15-краун-5.

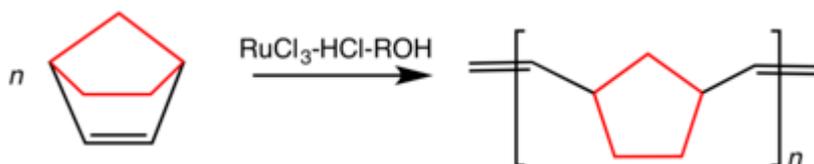


Лиганд – атом, ион или молекула, связанные с другим атомом с помощью донорно-акцепторного взаимодействия. Понятие применяется в химии комплексных соединений, обозначая присоединенные к одному или нескольким центральным атомам металла частицы.

Метатезис олефинов – это органическая реакция, которая влечет за собой перераспределение фрагментов алкенов (олефинов) за счет разрыва и регенерации двойных углерод-углеродных связей. Схема реакции метатезиса олефинов приведена ниже.

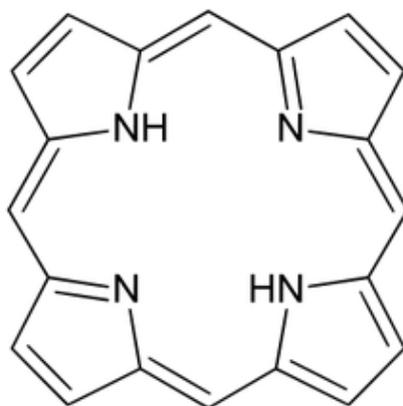


Метатезисная полимеризация с раскрытием кольца (полимеризация с раскрытием цикла с метатезисом (Ring Opening Metathesis Polymerization, ROMP) представляет собой тип полимеризации с ростом цепи метатезиса олефинов. Движущей силой реакции является снятие напряжения кольца в циклических олефинах (например, норборнене или циклопентене). Реакция ROMP с образованием полинорборнена приведена ниже.

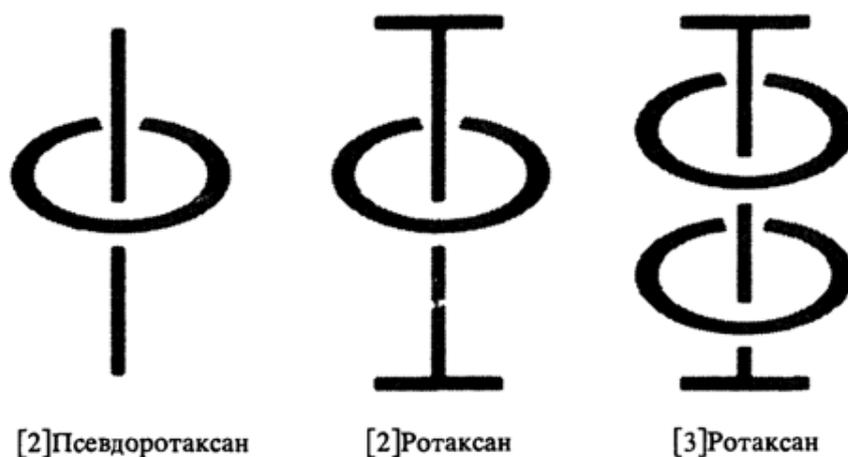


Олигомер – молекула в виде цепочки из небольшого числа одинаковых составных звеньев. Этим олигомеры отличаются от полимеров, в которых число звеньев теоретически не ограничено.

Порфирины – природные и синтетические тетрапиррольные соединения, формально – производные порфина – макроцикла, образованного четырьмя пиррольными ядрами, соединенными по α -положениям четырьмя метиновыми группами.



Ротаксаны – класс соединений, состоящих из молекулы гантелевидной формы и циклической молекулы, «надетой» на нее.



Сополимеры – разновидность полимеров, цепочки молекул которых (макромолекулы) состоят из двух или более различных структурных звеньев. Различают регулярные и нерегулярные сополимеры (последних большинство). Различные структурные звенья нерегулярных сополимеров беспорядочно расположены вдоль цепочки. В регулярных же сополимерах различные структурные звенья расположены упорядоченно и, следовательно, регулярные сополимеры могут быть представлены как обычные полимеры с большими структурными звеньями.

Мономеры, из которых изготавливаются сополимеры, могут быть скомбинированы по-разному:

– чередующийся:



периодический:



– статистический:



– привитый:



|

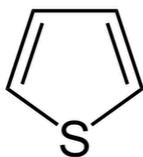


– гребнеобразный – привитый с очень длинными боковыми радикалами.

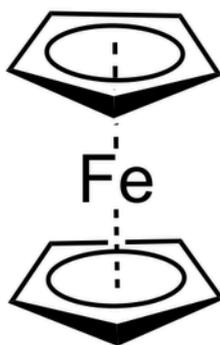
Сопряжение связей (конъюгация связей, мезомерия, от греч. mesos – средний) – это явление выравнивания связей и зарядов в реальной молекуле по сравнению с несуществующей идеальной структурой этой молекулы, результат взаимодействия между собой электронных систем атомов (прежде всего валентных электронов). За счет сопряжения происходит изменение длины кратных и одинарных связей, что в свою очередь вызывает геометрическое изменение строения молекулы. Главным признаком сопряжения является распределение электронной плотности по всей системе. Системы, в которых происходит сопряжение, называются сопряженными. Они делятся на открытые и циклические. Чтобы сопряжение осуществилось, все электронные системы должны находиться в одной плоскости для взаимодействия друг с другом и для образования плоского σ -скелета. Если этого не происходит из-за структурного строения молекулы, то говорят о пространственных препятствиях сопряжению.

Спейсер – подвижная часть молекулы, осуществляющая связь между двумя другими частями молекулы.

Тиофен – ароматический пятичленный гетероцикл, содержащий один атом серы в цикле.

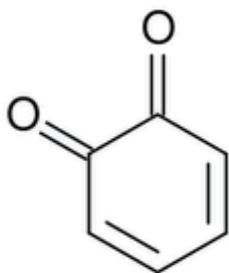


Ферроцен – одно из наиболее известных металлоорганических соединений, представитель класса сэндвичевых соединений (металлоценов). Номенклатурное название: бис- η^5 -циклопентадиенилжелезо(II) (η^5 -C₅H₅)₂Fe.



Хелаты, хелатные соединения (от лат. *chela* – клешня), также внутрикомплексные или циклические комплексные соединения – клешневидные комплексные соединения, образующиеся при взаимодействии ионов металлов с полидентатными (то есть имеющими несколько донорных центров) лигандами. Хелаты содержат центральный ион (частицу) – комплексообразователь и координированные вокруг него лиганды. Внутренняя сфера хелата состоит из циклических группировок, включающих комплексообразователь.

Хиноны – полностью сопряженные циклогексадиеноны и их аннелированные аналоги. Некоторые представители хинонов приведены ниже.



о-бензохинон



п-бензохинон

Хозяин (рецептор) (в контексте дисциплины «Супрамолекулярная химия») – большая органическая молекула с полостью в центре, а **гость** – более простая молекула или ион.

Цвиттер-ион (биполярный ион; от нем. Zwitter – «гермафродит») – молекула, которая, являясь в целом электронейтральной, в своей структуре имеет части, несущие как отрицательный, так и положительный заряды.

Циклодекстрины – углеводы, циклические олигомеры глюкозы, получаемые ферментативным путем из крахмала. В составе циклодекстринов остатки D-(+)-глюкопиранозы объединены в макроциклы α -D-1,4-гликозидными связями.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кригер, Ю. Г. Молекулярная электроника / Ю. Г. Кригер // Большая российская энциклопедия. В 35 т. / гл. ред. Ю. С. Осипов. – М. : Большая российская энциклопедия, 2004–2017. – 2246 с.
2. Feynman, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom // Miniaturization / Gilbert, Horace D. – Reinhold, 1961 – P. 282–296.
3. Aviram, A. Molecular rectifiers / A. Aviram, M. A. Rathner // Chemical Physics Letters. – 1974. – Vol. 29. – №2. – P. 233.
4. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene (CH)_x / H. Shirakawa [et al.]. – Journal of the Chemical Society, Chemical Communications [Electronic resource] / – Mode of access : <http://dx.doi.org/10.1039/c39770000578>.
5. Molecular electronic devices / ed. : F. L. Carter. – N. Y., 1982. – 139 p.
6. Carter, F. L. Molecular level fabrication techniques and molecular electronics devices / F. L. Carter. // Journal of Vacuum Science and Technology. 1983. – Vol. 1 – №4. – P. 161–168.
7. Симон, Ж. Молекулярные полупроводники: фотоэлектрические свойства и солнечные элементы / Ж. Симон. – М. : Мир, 1988. – 341 с.
8. Introducing molecular electronics / ed. : G. Cuniberti, G. Fagas, K. Richter. – Berlin : Springer, 2005. – XIII. – P. 515–518.
9. Molecular electronics: bio-sensors and bio-computers : [proc. of the NATO advanced study inst. on molecular electronics: bio-sensors a. bio-computers, Pisa, Italy, 24 June – 4 July 2002] / ed. : L. Barsani [et al.]. – Dordrecht [etc.] : Kluwer Acad. Publ., 2003. – VIII. – P. 543–545.
10. Nano and molecular electronics handbook / ed. : Sergey Edward Lyshevski. – Boca Raton [etc.] : CRC Press, 2007. – P. 384–392.
11. Handbook of nanoscience, engineering, and technology / William A. Goddard III [et al.]. – 2nd ed. – Boca Raton [etc.] : CRC Press, 2007. – P. 426–429.

12. Petty, M. C. Molecular electronics: from principles to practice / Michael C. Petty. p. см. – P. 56–71.

13. Стив, Дж. В. Супрамолекулярная химия. В 2 т. / Дж. В. Стив, Дж. Л. Этвуд ; пер. с англ. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2007. – 235 с.

14. Лен, Ж.-М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы / Ж.-М. Лен ; пер. с англ. Е. В. Болдыревой ; под ред. В. В. Власова и А. А. Варнека. – Новосибирск : Наука, 1998. – С. 130–137.

Учебное издание

Гранько Сергей Владимирович
Короткевич Александр Васильевич
Лазарук Сергей Константинович

КОМПОНЕНТЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

ПОСОБИЕ

Редакторы *М. А. Зайцева, Е. С. Юрец*
Корректор *Е. Н. Батурчик*
Компьютерная правка, оригинал-макет *А. А. Луцикова*

Подписано в печать 06.02.2023. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 4,07. Уч.-изд. л. 4,0. Тираж 25 экз. Заказ 49.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий №1/238 от 24.03.2014,
№2/113 от 07.04.2014, №3/615 от 07.04.2014.
Ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск