

ФИЗИКА

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук

Белорусский государственный технологический университет

ИНФОРМАЦИЯ И СИГНАЛЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

Рассмотрена возможность описания процессов молекулярного распознавания и формирования оптического аналитического сигнала тетрапиррольными соединениями на языке логических функций и бинарных сигналов. Анализ выполнен в предположении, что источниками входных и выходных сигналов являются не одиночные молекулы, а неоднородно уширенные ансамбли тетрапиррольных молекул в конденсированной фазе. При этом полагали, что выходной сигнал всегда имеет оптическую природу, а входные сигналы могут быть оптическими, формироваться градиентами концентрации определенных субстратов в растворе, либо одновременно различных типов. Показано, что выходной сигнал флуоресценции тетрапиррольного макроцикла при одновременном взаимодействии с протонами, приводящем к формированию протонированных форм, может быть представлен как работа логического элемента «И». В зависимости от молекулярной структуры порфирина выходной сигнал может регистрироваться различными способами, для того чтобы обеспечить однозначную дифференциацию уровня сигналов логического «0» и «1». Взаимодействие дважды протонированной формы порфирина с галогенид-ионами можно также представить в виде логической операции «И», однако если уровни молекулярного входного сигнала инвертируются, то молекула порфирина работает как элемент «И» с запрещающим входом. Показано, что неоднородно уширенный ансамбль порфиринов может быть использован для передачи произвольного сигнала без искажения его формы, поскольку коэффициент передачи сигнала постоянный и не зависит от уровня выходного сигнала.

Ключевые слова: информация, сигнал, тетрапиррольные соединения, флуоресценция.

M. M. Kruk

Belarusian State Technological University

INFORMATION AND SIGNALS IN MOLECULAR SYSTEMS

The possibility of the description of the molecular recognition processes and formation of optical analytical signal with tetrapyrrolic compounds by logic operations and binary signals was considered. The analysis was carried out with assumptions that input and output signals originate from inhomogeneously broadened ensembles of tetrapyrrolic compounds in the condensed phase instead of single defined molecules. It was assumed that the output signal is always of an optical type, whereas input signals can be of the optical origin, originate from concentration gradients of some substrates in solution, or the combination of both types. It was shown, that the output fluorescence signal upon simultaneous interactions with protons, leading to the formation of protonated forms, can be treated as a resulting from the logical gate “AND”. Depending on the molecular structure of porphyrin, the output signal can be detected in different ways to provide the unambiguous differentiation of “0” and “1” levels. The interaction of doubly protonated form with halide-ions is also described with logical gate “AND”. However, upon inversion of molecular input signal level, the molecule operates as gate “AND” with inhibit input. The inhomogeneously broadened porphyrin ensemble was found to be of use for the transduction of arbitrary signal without distortion of its form due to constant transmission coefficient, which does not depend on the input signal level.

Key words: information, signal, tetrapyrrolic compounds, fluorescence.

Введение. Специфические межмолекулярные взаимодействия типа «гость – хозяин» и процессы преобразования световой энергии молекулярными системами представляют собой совокупность процессов приема, обработки и передачи информационных сигналов различной природы [1]. По сравнению с сигналами в современной

цифровой электронике, где все сигналы формируются посредством переноса электрических зарядов (электрическим током), сигналы, которые принимаются и генерируются молекулярными системами, могут иметь различную природу. Так, при межмолекулярных взаимодействиях может происходить перераспределение электронной

плотности между молекулярными фрагментами в структурно-организованной системе, т. е. полный либо частичный перенос электрона. В данном случае говорят о молекулярной электронике. В молекулярных системах часто также происходит присоединение либо диссоциация протона (перенос протона), которую следует отнести к молекулярной протонике. Соответственно, процессы поглощения и испускания квантов света молекулярными системами являются предметом молекулярной фотоники. Часто молекулярная система одновременно принимает либо формирует два или более сигнала вышеперечисленных типов. Изучение приема, обработки и формирования сигналов различной природы молекулярными системами составляет предмет изучения для области супрамолекулярной химии, которая называется семиохимия (от греч. $\sigma\epsilon\mu\iota\omicron\nu$ (семион) – сигнал). В более узком смысле термин «семиохимия» используется для обозначения области супрамолекулярной химии, занимающейся синтезом и изучением молекулярных сенсорных устройств, т. е. соединений, выполняющих функции молекулярного распознавания и формирования сигнала об объекте, с которым произошло взаимодействие.

Мозг и нервная система человека и животных представляют собой совершенные примеры молекулярных систем обработки информации, в которых элементарные акты обработки информации (выполнения логических операций) не локализованы на отдельной молекуле. Таким образом, адресация сигнала на определенную (единичную) молекулу не является необходимым условием эффективной обработки информации молекулярными системами. Управление молекулярной системой, как правило, осуществляется на уровне комплементарных процессов самосборки и молекулярного распознавания типа «ключ – замок».

Функции обработки информации, основанные на использовании логических операций над входными сигналами, в полной мере применимы к молекулярным системам [2, 3]. Следует отметить, что использование молекулярных систем в качестве логических устройств имеет ряд принципиальных преимуществ по сравнению с современной полупроводниковой схмотехникой. Прежде всего, молекулярные устройства имеют малые размеры ($\sim 10^0\text{--}10^1$ нм) и могут быть организованы в наноразмерные супрамолекулярные системы. В отличие от полупроводниковой схмотехники, где для выполнения определенной функции обработки информации реализуется физическая интеграция элементов, в молекулярных устройствах осуществляется функциональная интеграция, когда молекула или супрамолекулярная система обеспечивает выполнение интегрированной функции без явного наличия элементарных логических элементов. Другим преимуществом

молекулярных логических устройств является легкость их реконfigurирования, которая обеспечивается множественностью (количественной и качественной) входных и выходных сигналов. Таким образом, выполняемая логическая операция может быть изменена в зависимости от выбора входных/выходных сигналов.

С точки зрения функции обработки информации тетрапиррольные соединения обладают большим потенциалом. С одной стороны, тетрапиррольные макроциклы способны участвовать в межмолекулярных взаимодействиях нескольких типов, обеспечивая тем самым множественность входных сигналов. С другой стороны, они также могут формировать множественный выходной сигнал. При этом особенно важно, что они способны формировать несколько однородных выходных сигналов. В первую очередь, это относится к выходным оптическим сигналам. Так, например, металлокомплексы 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов обладают флуоресценцией из нижнего дважды вырожденного синглетного $S_{1,2}$ состояния в красной области спектра, флуоресценцией из дважды вырожденного синглетного $S_{3,4}$ состояния в синей области спектра, а также фосфоресценцией из триплетного $T_{1,2}$ состояния в ближней инфракрасной области спектра [4, 5]. Следует отметить, что данные каналы излучательной дезактивации по-разному зависят от межмолекулярных взаимодействий тетрапиррольного макроцикла, обеспечивая возможность дифференциации однородных входных сигналов.

Цель настоящей работы заключается в определении возможности описания процессов молекулярного распознавания и формирования оптического аналитического сигнала тетрапиррольными соединениями на языке логических функций и бинарных сигналов. При этом предполагается, что:

- 1) входные и выходные сигналы формируются неоднородно уширенными ансамблями тетрапиррольных молекул в конденсированной фазе;
- 2) выходной сигнал всегда имеет оптическую природу;
- 3) входные сигналы могут быть оптическими, представлять собой градиенты концентрации электронов и протонов.

Основная часть. Свободные основания тетрапиррольных соединений способны к присоединению протонов в ядре тетрапиррольного макроцикла (рис. 1). Протонирование макроциклического ядра сопровождается формированием непланарных конформеров, которые обладают существенно отличными спектрально-люминесцентными и фотофизическими характеристиками [6].

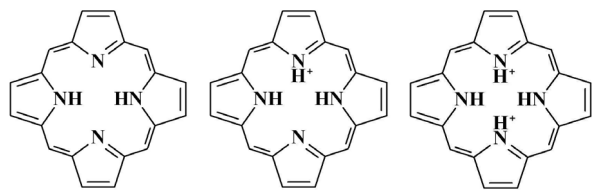


Рис. 1. Структурные схемы трех форм тетрапиррольного макроцикла: слева направо – свободное основание, моно- и дважды протонированные формы

Можно представить функционирование тетрапиррольной молекулы как работу молекулярного переключателя аналогично работе биполярного транзистора в режиме электронного ключа, включенного по схеме с общим эмиттером. Тогда фотовозбуждение молекулы порфирина и последующее испускание кванта флуоресценции будут аналогами протекания импульса тока в канале эмиттер – коллектор, а присоединение или диссоциация ранее присоединенного(ых) протона(ов) в ядре тетрапиррольного макроцикла будет аналогом включения либо выключения тока в цепи база – эмиттер. В зависимости от молекулярной структуры порфирина молекулярный переключатель будет выполнять те или иные функции. Так, для молекулы 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (ТФП) при протонировании макроциклического ядра величина квантового выхода флуоресценции остается практически неизменной ($\Phi_{\text{фл}} = 0,09$), т. е. интегральная интенсивность флуоресценции сохраняется. Однако при переходе от свободного основания к дважды протонированной форме спектр флуоресценции испытывает заметный длинноволновый сдвиг, так что максимум полосы электронного перехода сдвигается от 653 к 698 нм (рис. 2). Поэтому, если регистрировать выходной сигнал в узком спектральном интервале вблизи одного из максимумов, то присоединение либо диссоциация протонов в ядре макроцикла приведет к резкому изменению (переключению) интенсивности флуоресценции.

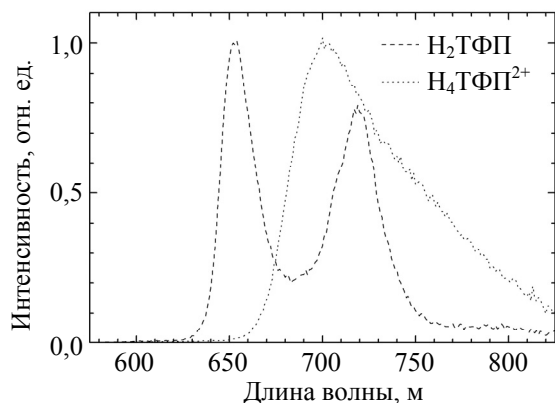


Рис. 2. Спектры флуоресценции свободного основания и дважды протонированной формы ТФП

Приняв за уровень логического нуля на молекулярном входе протонированное состояние, а на оптическом входе – отсутствие фотовозбуждения, приходим к заключению, что молекула порфирина работает как элемент «И».

В случае молекулы 5,10,15,20-тетраметилпорфирина (ТМезП) протонирование приводит к почти трехкратному увеличению квантового выхода флуоресценции. При этом положение максимума электронного перехода в спектре флуоресценции остается практически неизменным. Если дискриминировать выходной сигнал так, что уровень сигнала флуоресценции свободного основания будет лежать немного выше логического нуля, то очевидно, что данная молекулярная система может работать при больших фоновых освещенностях и будет устойчива к помехам в виде слабых световых сигналов. Если за уровень логического нуля на молекулярном входе принять состояние без протонов, а на оптическом входе – отсутствие импульса фотовозбуждения, то таблица истинности будет соответствовать таблице истинности для логического элемента «И». Аналогично функционирует молекулярный переключатель в виде дважды протонированной формы с молекулярным и оптическим входами (рис. 3), когда на его молекулярном входе варьируется концентрация галогенидионов [7].

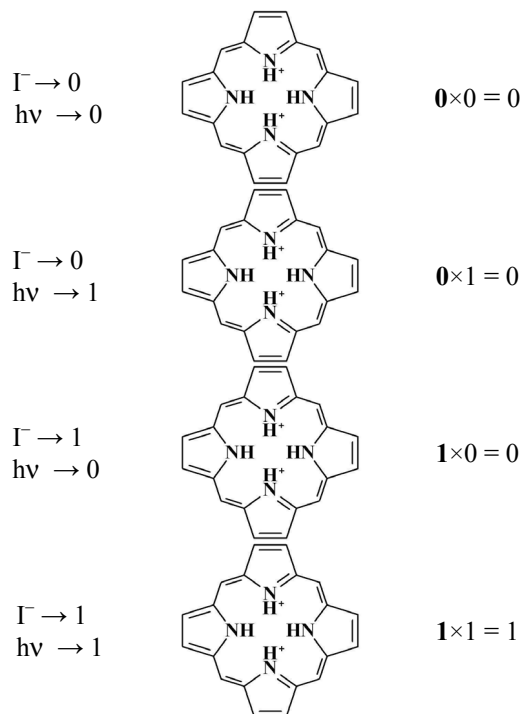


Рис. 3. Схема межмолекулярных взаимодействий и таблица истинности для логической функции молекулярного переключателя: «0» молекулярного входа – галогенид-ион связан с протонированной молекулой порфирина; «1» – свободная протонированная форма (галогенид-ионов нет)

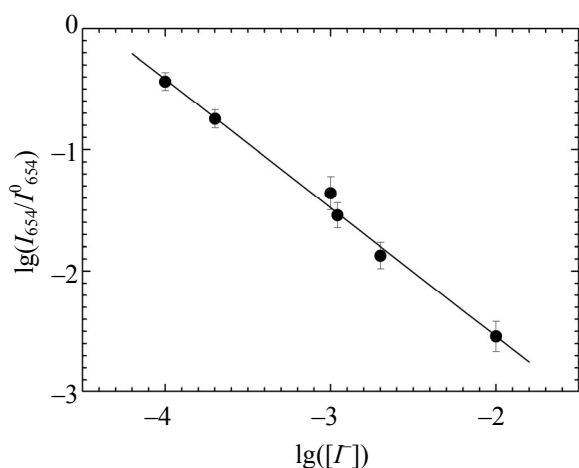


Рис. 4. Зависимости отношения пиковых интенсивностей флуоресценции I_{654}/I_{654}^0 от концентрации KI в двойных логарифмических координатах

Следует отметить, что если инвертировать уровни сигналов на молекулярном входе такого логического элемента, т. е. за состояние логического «0» принять свободное состояние протонированной формы, а за состояние логической «1» – состояние комплекса протонированной формы с галогенид-ионами, то это уже будет элемент «И» с запрещающим входом. Выходной сигнал такого элемента будет иметь уровень «1» только для комбинации: «0» на молекулярном входе и «1» на оптическом входе.

Уровень выходного сигнала флуоресценции не зависит от уровня входного сигнала, т. е. от концентрации галогенид-ионов в растворе. Для отдельной молекулы формируется либо сигнал «0», либо «1». Однако если предположить многоканальную регистрацию с использованием неоднородно уширенного ансамбля молекул, то можно входной сигнал любой формы транс-

формировать в выходной люминесцентный сигнал без искажения формы, что важно для контроля концентрации субстратов в режиме реального времени, когда необходимо фиксировать вариации концентрации, изменяющиеся произвольно. Это обусловлено тем, что коэффициент передачи такого молекулярного элемента «И» не зависит от уровня входного сигнала и выходной сигнал люминесценции будет однозначной функцией концентрации галогенид-ионов (рис. 4).

Заключение. Таким образом, на основании ранее полученных автором экспериментальных данных проанализирована возможность описания процессов молекулярного распознавания и формирования оптического аналитического сигнала неоднородно уширенными ансамблями тетрапиррольных соединений в растворах на языке логических функций и бинарных сигналов. Показано, что выходной сигнал флуоресценции тетрапиррольного макроцикла при одновременном взаимодействии с протонами, приводящем к формированию протонированных форм, может быть представлен как работа логического элемента «И», причем в зависимости от молекулярной структуры порфирина могут быть предложены различные способы регистрации выходного сигнала. Установлено, что взаимодействие дважды протонированной формы порфирина с галогенид-ионами может также представляться в виде логической операции «И», а если уровни молекулярного входного сигнала инвертируются, то молекула порфирина работает как элемент «И» с запрещающим входом. Показано, что неоднородно уширенный ансамбль порфиринов может быть использован для передачи произвольных сигналов без искажения их формы.

Литература

1. Steed J. W., Atwood J. L. *Supramolecular chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2000. P. 480.
2. Szacilowski K. Digital information processing in molecular systems // *Chemical Reviews*. 2008. Vol. 108, no. 9. P. 3481–3548.
3. Andreasson J., Pischel U. Smart molecules at work – mimicking advanced logic operations // *Chemical Society Reviews*. 2010. Vol. 39. P. 174–188.
4. Porphyrin core dendrimers with ether-linked carbazole dendrons: dual luminescence of core and conformational flexibility of dendritic shell / N. T. Nguyen [et al.] // *Macroheterocycles*. 2014. Vol. 7, no. 3. P. 240–248.
5. Kruk M. M., Starukhin A. S., Czerwieńiec R. Temperature dependent phosphorescence spectra of Pd- and Pt-porphyrins and their applications // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2008. Vol. 12, no. 11. P. 1201–1210.
6. Kruk M. M., Starukhin A. S., Maes W. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins // *Macroheterocycles*. 2011. Vol. 4, no. 2. P. 69–79.
7. Tetrapyrrolic compounds as the hosts for binding of halides and alkali metal cations / M. M. Kruk [et al.] // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2009. Vol. 13, no. 11. P. 1148–1158.

References

1. Steed J. W., Atwood J. L. *Supramolecular chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2000, P. 480.
2. Szacilowski K. Digital information processing in molecular systems. *Chemical Reviews*, 2008, vol. 108, no. 9, pp. 3481–3548.
3. Andreasson J., Pischel U. Smart molecules at work – mimicking advanced logic operations. *Chemical Society Reviews*, 2010, vol. 39, pp. 174–188.
4. Nguyen N. T., Coutiño-Gonzalez E., Hofkens J., Scheblykin I. G., Dehaen W., Kruk M. Porphyrin core dendrimers with ether-linked carbazole dendrons: dual luminescence of core and conformational flexibility of dendritic shell. *Macroheterocycles*, 2014, vol. 7, no. 3, pp. 240–248.
5. Kruk M. M., Starukhin A. S., Czerwieniec R. Temperature dependent phosphorescence spectra of Pd- and Pt-porphyrins and their applications. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2008, vol. 12, no. 11, pp. 1201–1210.
6. Kruk M. M., Starukhin A. S., Maes W. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins. *Macroheterocycles*, 2011, vol. 4, no. 2, pp. 69–79.
7. Kruk M. M., Starukhin A. S., Mamardashvili N. Zh., Mamardashvili G. M., Ivanova Y. B., Maltseva O. V. Tetrapyrrolic compounds as the hosts for binding of halides and alkali metal cations. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2009, vol. 13, no. 11, pp. 1148–1158.

Информация об авторе

Крук Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

Information about the author

Kruk Mikalai Mikalaevich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Поступила 12.03.2015