

Chiralne oddychanie: elektrycznie sterowany polimer zmienia własności optyczne

Sterowane elektrycznie szyby o płynnie regulowanej przezroczystości, nowe filtry polaryzacyjne, a nawet czujniki chemiczne zdolne do wykrywania pojedynczych cząsteczek chemicznych konkretnego związku będzie można budować dzięki nowemu polimerowi, który w niespotykany wcześniej sposób łączy cechy optyczne z elektrycznymi.

Międzynarodowy zespół chemików z Włoch, Niemiec i Polski skonstruował polimer o unikatowych właściwościach optycznych i elektrycznych. W zależności od wielkości przyłożonego potencjału elektrycznego elementy polimeru zmieniają swoją konfigurację przestrzenną, co z kolei wpływa na polaryzację przepuszczanego światła. Materiał może znaleźć zastosowanie na przykład w filtrach polaryzacyjnych i szybach okiennych o płynnie regulowanej przezroczystości. Jego właściwości mechaniczne sprawiają, że świetnie nadaje się także do budowy czujników chemicznych do selektywnego wykrywania i oznaczania optycznie czynnych (chiralnych) odmian tych samych substancji.

Wyniki prac międzynarodowego zespołu, którym kierował prof. Francesco Sannicolò z Università degli Studi di Milano, zostały opublikowane w jednym z najbardziej prestiżowych czasopism chemicznych „Angewandte Chemie International Edition”.

„Aby polimery wykazywały właściwości chiralne, dotychczas do ich szkieletów dołączano chiralne podstawniki. W takich konstrukcjach polimer odgrywał jedynie rolę rusztowania. Wyjątkowość naszego polimeru polega na tym, że jest on chiralny sam z siebie, czyli bez jakichkolwiek podstawników. Jest zarówno rusztowaniem, jak i chiralną strukturą aktywną optycznie. Co więcej, polimer ten przewodzi prąd elektryczny” – komentuje prof. dr hab. Włodzimierz Kutner z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (ICf PAN) w Warszawie, jeden z inicjatorów badań.

Chiralność można najprościej wyjaśnić za pomocą operacji lustrzanego odbicia. Jeśli dwie odmiany tego samego obiektu wyglądają jak swoje odbicia lustrzane, to mówimy, że różnią się chiralnością. Tak jest np. z naszymi dłońmi, o czym mógł się przekonać każdy, kto próbował założyć lewą rękawiczkę na prawą dłoń. Jak jedna dłoń różni się od drugiej, tak różnią się od siebie dwie cząsteczki chiralne o tym samym składzie chemicznym. Każda z nich wykazuje przy tym inne właściwości optyczne, inaczej skręca płaszczyznę polaryzacji

światła. Chemicy mówią wtedy o jednym związku chemicznym istniejącym w postaci dwóch izomerów optycznych zwanych enancjomerami.

Polimer zaprezentowany przez zespół prof. Sannicolò powstał na bazie tiofenu, organicznego związku składającego się z pięciocłonowego pierścienia aromatycznego zawierającego atom siarki. Po polimeryzowaniu tiofenu powstaje chemicznie trwały polimer świetnie przewodzący prąd. Podstawową cegiełką nowego polimeru – czyli jego monomer – tworzy dimer, którego każda połówka jest zbudowana z dwóch pierścieni tiofenowych i jednego podstawnika tionafenowego. Połówki te są połączone w jednym miejscu i można je względem siebie skręcać za pomocą przyłożonego potencjału elektrycznego. W zależności od wzajemnej orientacji tych połówek nowy polimer przyjmuje albo traci właściwości chiralne. Zachowanie to jest w pełni odwracalne. Narzuca się tu porównanie z oddychaniem, przy czym to „oddychanie chiralne” jest sterowane zewnętrznym potencjałem.

Opracowanie nowego polimeru zostało zainicjowane dzięki badaniom nad wdrukowaniem molekularnym, prowadzonym w Instytucie Chemii Fizycznej PAN. W ramach tych badań opracowano m.in. polimery służące jako elementy rozpoznające (receptory) czujników chemicznych, zdolne selektywnie wychwytywać cząsteczki różnych substancji, m.in. nikotyny, a także melaminy, związku, który złą sławę zdobył jako szkodliwy dla zdrowia dodatek fałszujący zawartość białek w mleku i artykułach mleczarskich produkowanych w Chinach.

Wdrukowanie molekularne z grubsza polega na „odciśnięciu” cząsteczek poszukiwanego związku w polimerze, a następnie ich wyłukaniu. W polimerze pozostają wówczas luki molekularne, czyli pułapki pasujące pod względem wielkości i kształtu tylko do cząsteczek usuniętego związku. Aby spełniać funkcję receptora w czujniku chemicznym, polimer z lukami musi być dostatecznie wytrzymały mechanicznie.

„Trójwymiarowe sieci, które próbowaliśmy budować w ICf PAN z dotychczas stosowanych dwuwymiarowych pochodnych tiofenów, po prostu zapadały się po usunięciu z nich cząsteczek służących do wdrukowania. Dlatego zwróciliśmy się z prośbą o pomoc do naszych włoskich partnerów specjalizujących się w syntezie pochodnych tiofenu. Chodziło o zaprojektowanie i zsyntetyzowanie trójwymiarowej pochodnej tiofenu, za której pomocą moglibyśmy trójwymiarowo sieciować nasze polimery. Wykonana w Mediolanie pochodna tiofenu ma trwałą strukturę trójwymiarową, a sterowalne właściwości chiralne nowego polimeru otrzymanego po jej spolimeryzowaniu okazały się dla wszystkich bardzo miłą niespodzianką” – wyjaśnia prof. Kutner.

Badania spektroelektrochemiczne nowego polimeru przeprowadzili naukowcy z Leibniz Institute of Solid State and Materials Research w Dreźnie.

Połówki nowego polimeru są połączone w jednym punkcie i mogą się obracać względem siebie po przyłożeniu potencjału elektrycznego. W zależności od wzajemnej orientacji nowy polimer zmienia swoją chiralność. Model cząsteczki jest prezentowany przez prof. dr hab. Włodzimierza Kutnera z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. (Źródło: ICf PAN, Grzegorz Krzyżewski). ■

