

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
**ЦЕНТР ФОТОХИМИИ**

Зимняя школа-конференция  
молодых ученых  
по органической химии  
WSOC - 2015



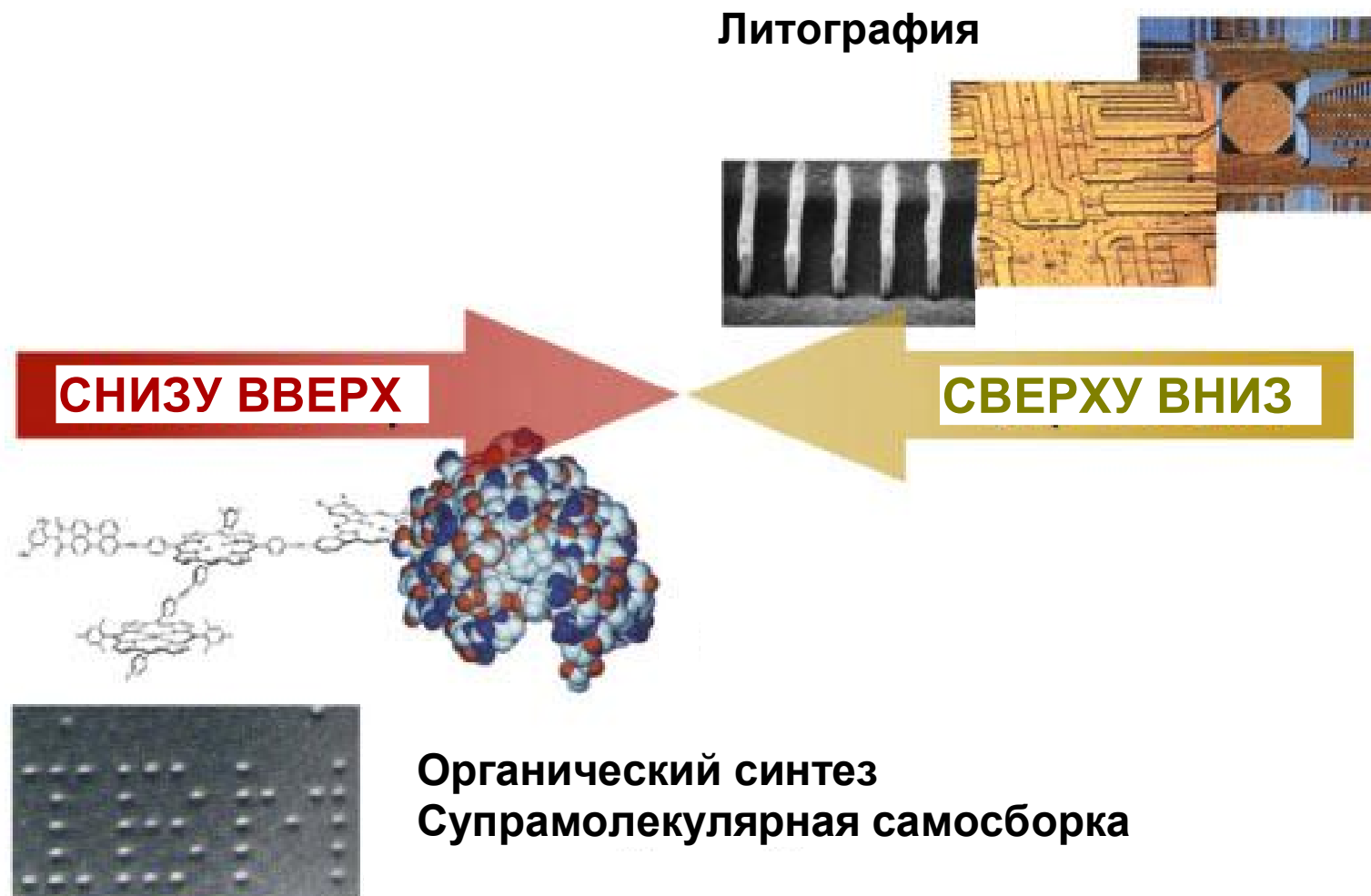
# Фотоактивные супрамолекулярные устройства и машины на основе непердельных и макроциклических соединений

Громов Сергей Пантелеймонович

<http://suprachem.photonics.ru>;  
<http://www.chem.msu.ru/rus/lab/organic/supra-nano.html>

**НАНОТЕХНОЛОГИЯ “СНИЗУ ВВЕРХ”**

# СТРАТЕГИИ СОЗДАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ АРХИТЕКТУР



# ИЕРАРХИЯ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВА

**Атомы**

a      b      c

**Молекулы**

A (a-a)    B (a-b)    C (a-c)

ковалентные связи

**Супрамолекулярные системы**

A.....A    A.....B    Супермолекулы

A.....B.....C  
          ⋮          ⋮  
          C.....A

Супрамолекулярные ансамбли

нековалентные связи  
(межмолекулярные)

# ТИПЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ

Координационные связи

Ион - ионные взаимодействия

Ион - дипольные взаимодействия

Водородные связи

Диполь - дипольные взаимодействия

Стэкинг-взаимодействия

Гидрофобные взаимодействия

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАШИНЫ

Супрамолекулярными устройствами называют структурно-организованные и функционально интегрированные химические системы.

К супрамолекулярным машинам относят устройства, в которых реализация функции происходит в результате механического перемещения компонентов относительно друг друга.

J.-M. Lehn

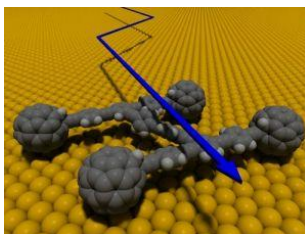
*Они могут быть использованы :*

“Для создания механизмов и машин для генерации, преобразования и передачи энергии и движения на наноуровнях, для создания наноинструмента для контроля, диагностики нанокolicеств материалов и веществ.”

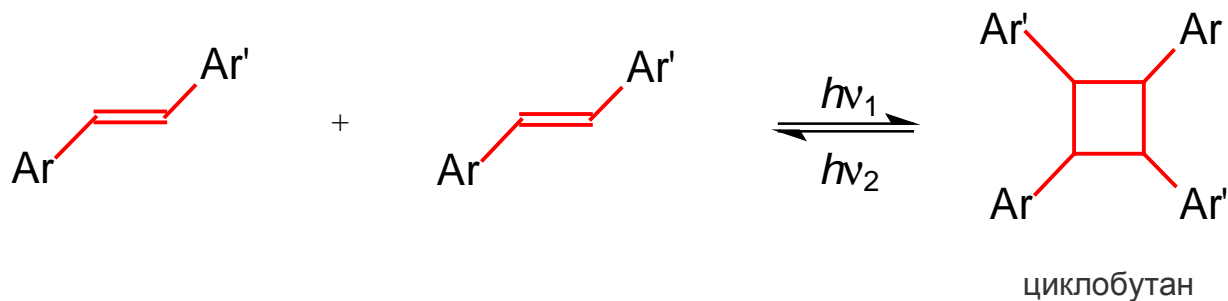
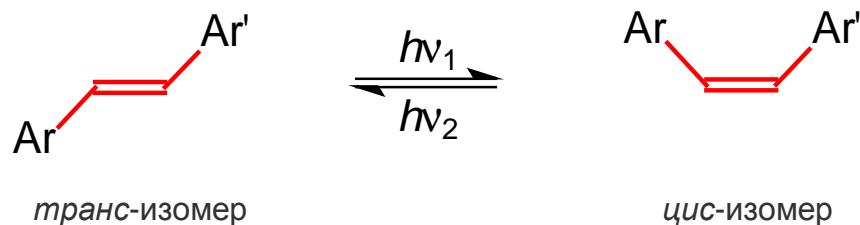
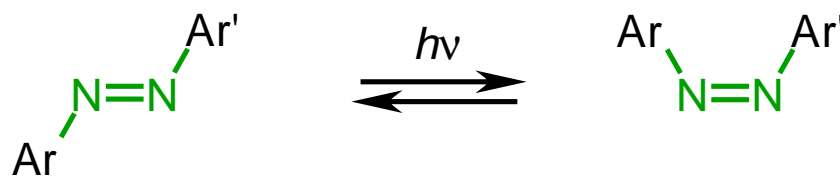
Критические технологии РФ

# Способы управления супрамолекулярными устройствами и машинами

- § Фотопереключение -  $h\nu$
- § Электрохимическое переключение -  $e^-$
- § Химическое переключение -  $H^+, M^{n+}$
- § Термическое переключение -  $D$



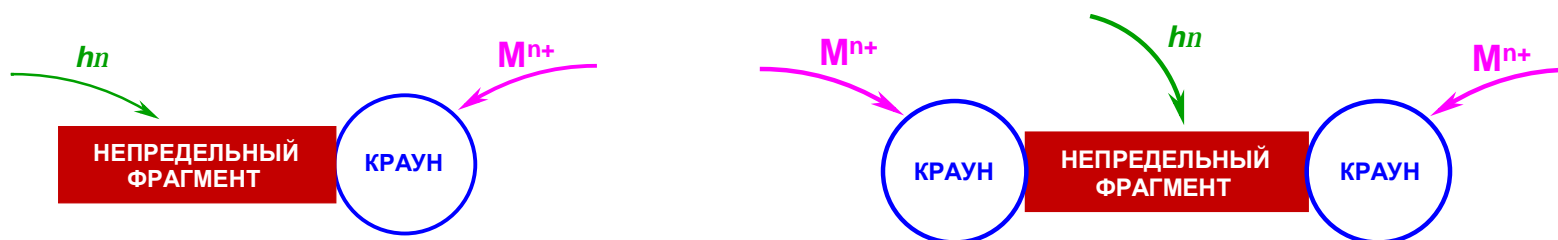
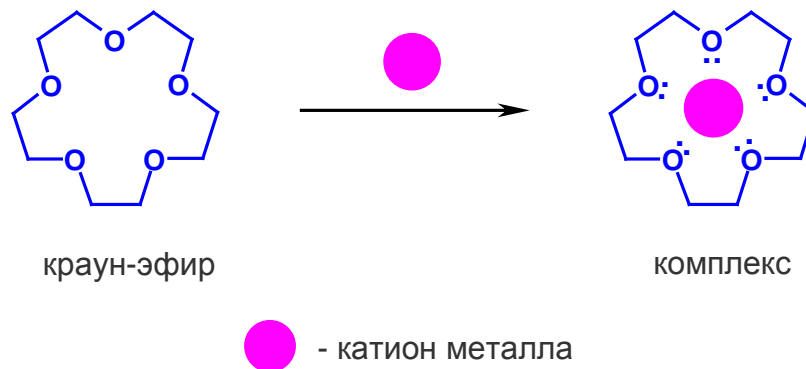
# Супрамолекулярные устройства на основе фотоиндуцированных структурных превращений



Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 57, 1299 (обзор);

Громов С. П. *Обзорный журнал по химии.* **2011**, 1, 3 (обзор).

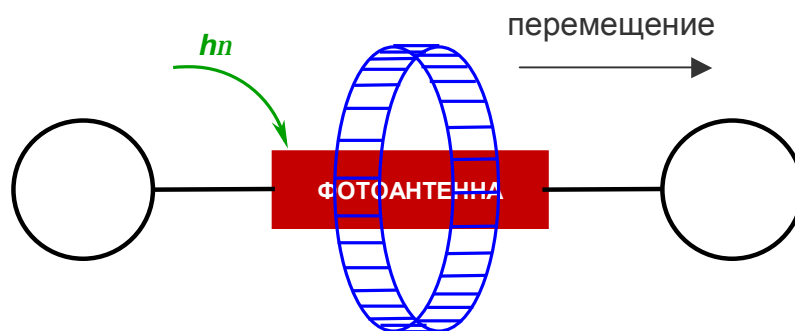
# Супрамолекулярные устройства на основе краунсодержащих неопределенных соединений



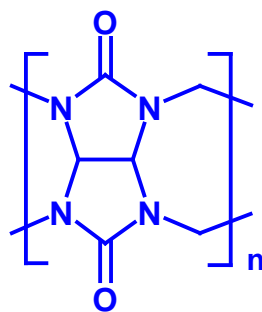
Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 57, 1299 (обзор);  
Ушаков Е. Н., Алфимов М. В., Громов С. П. *Усп. хим.* **2008**, 77, 39 (обзор).



# Супрамолекулярные машины на основе непердельных соединений, кукурбитурилов и циклодекстринов

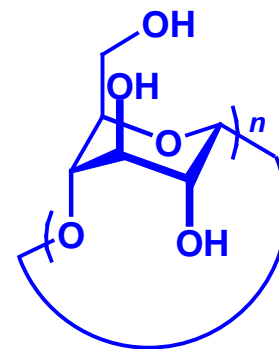


фотоуправляемая супрамолекулярная машина



кукурбитурилы

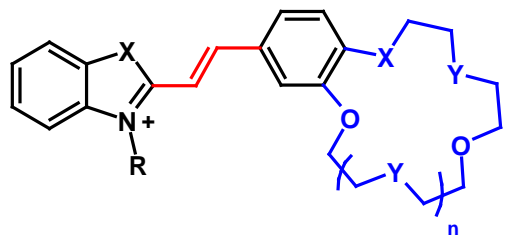
$n = 6-8$



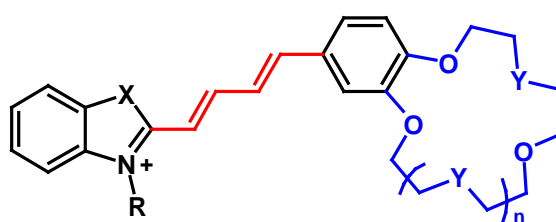
циклодекстрины

Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 57, 1299 (обзор);  
Громов С. П. *Обзорный журнал по химии.* **2011**, 1, 3 (обзор).

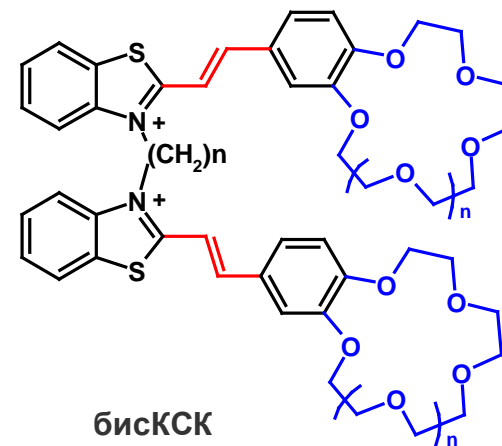
# Краунсодержащие непредельные соединения



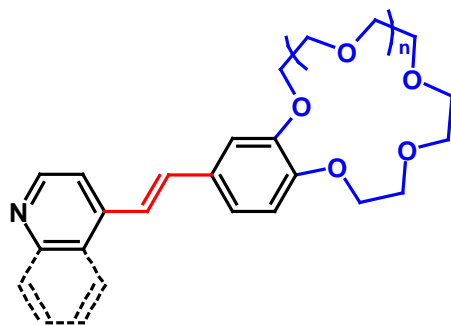
КСК



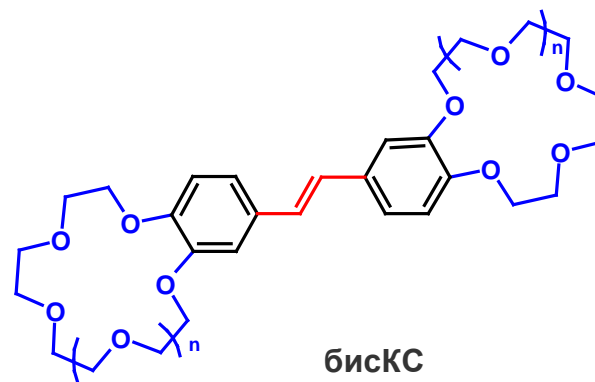
КБК



бисКСК



КГФЭ

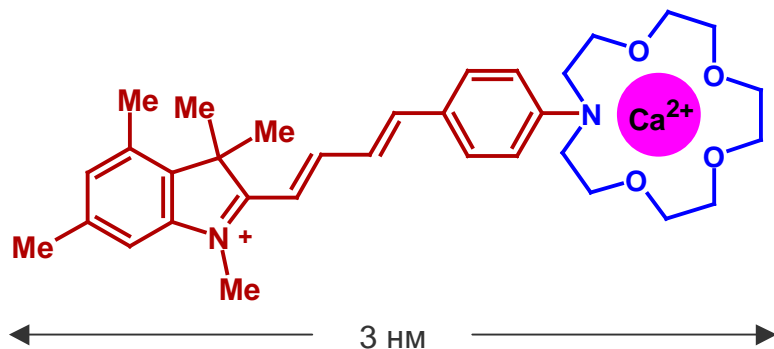


бисКС

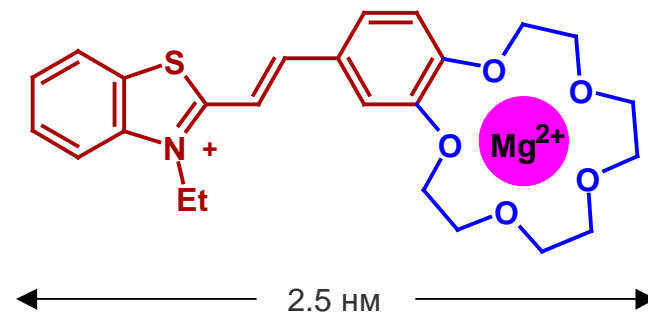
$n = 1, 2$

Громов С. П., Алфимов М. В. *Изв. АН. Сер. хим.* **1997**, 46, 641 (обзор);  
Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 57, 1299 (обзор).

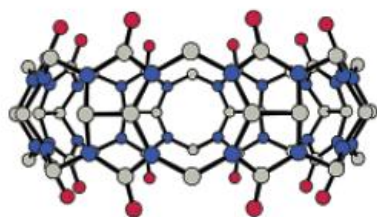
## РАЗМЕРЫ КОМПОНЕНТОВ ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ УСТРОЙСТВ И МАШИН



Комплекс бутаденильного красителя

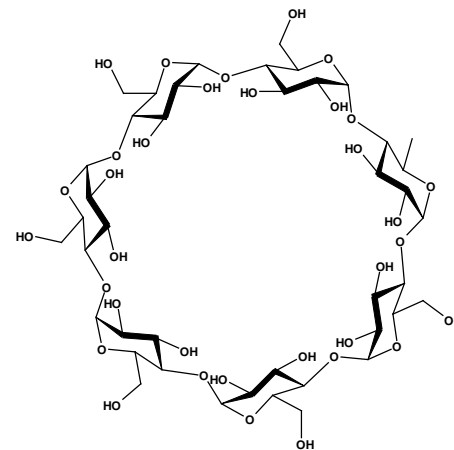


Комплекс стирилового красителя



1.8 нм

Кукурбит[8]урил



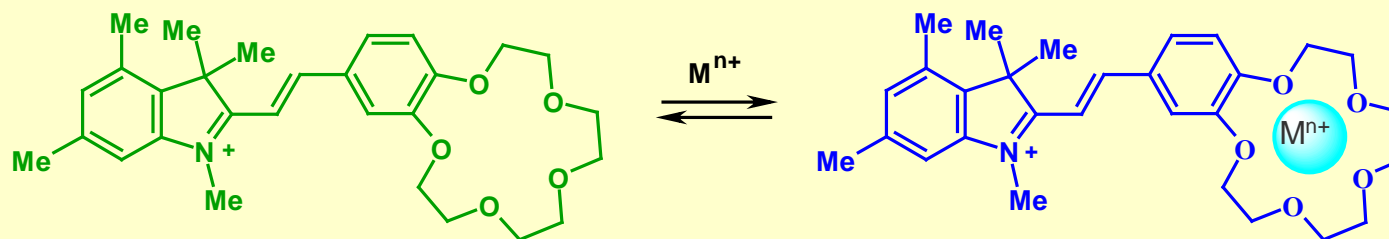
1.5 нм

β-Циклодекстрин

**Самосборка  
в фотопереключаемые супрамолекулярные устройства  
с участием катионов металлов**

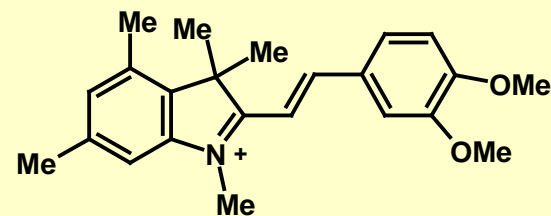
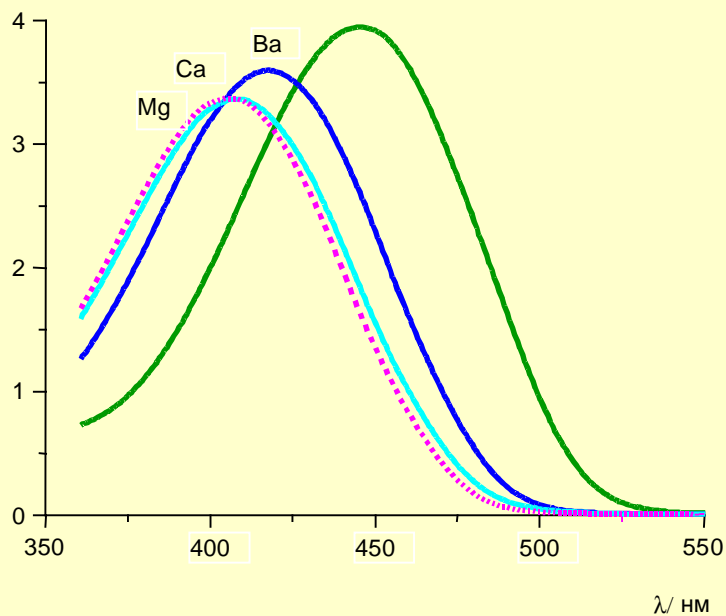
Часть I

# Комплексообразование



транс-изомер

$\epsilon \cdot 10^{-4} / \text{л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$

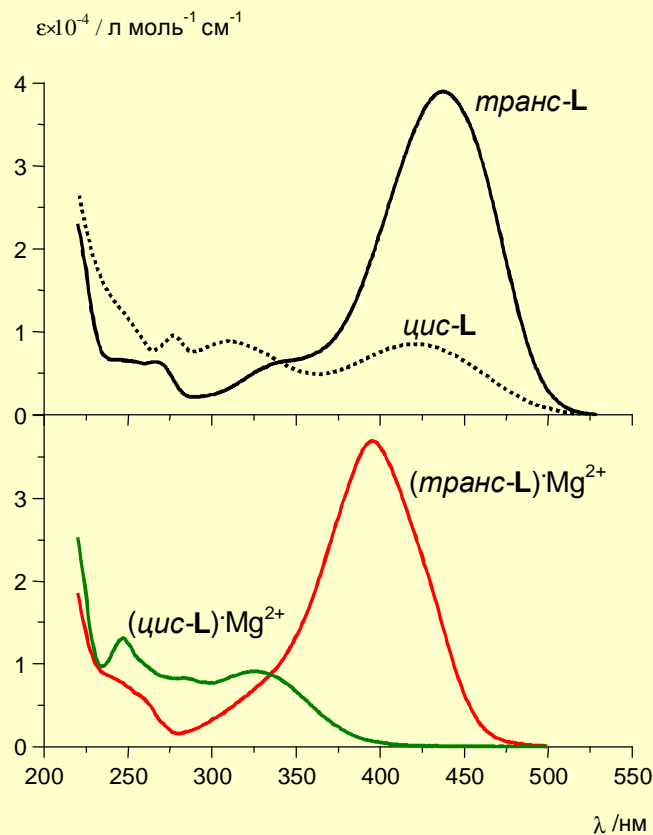
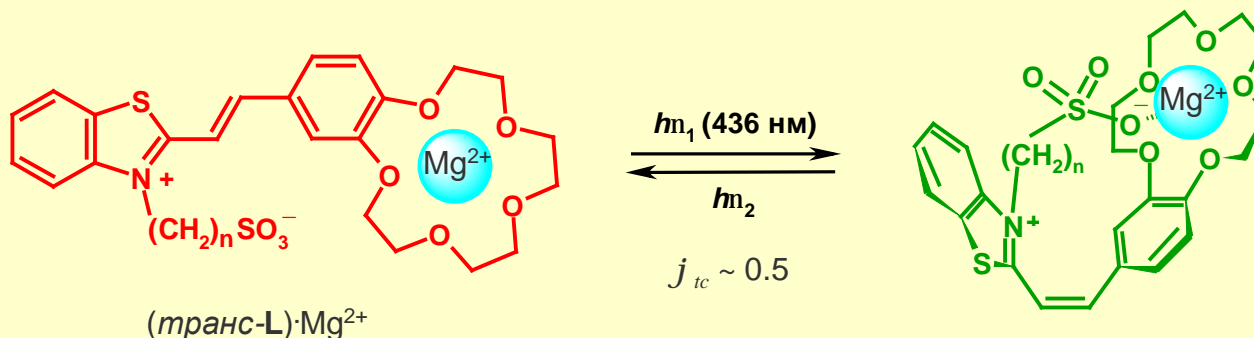


ДАН 1990, 314, 1135;

Ushakov E. N., Gromov S. P., et al. *Macroheterocycles*. 2010, 3, 189 (обзор);

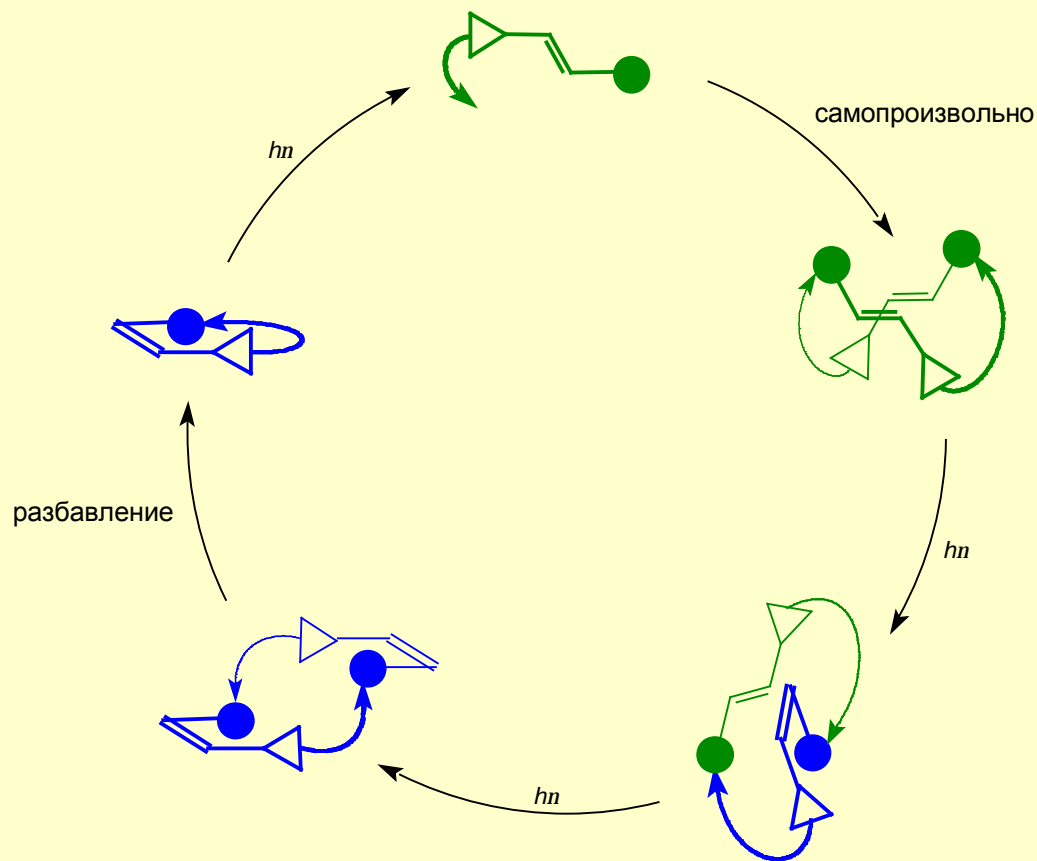
*J. Org. Chem.* 2013, 78, 9834.

# Фотопереклюцаемые супрамолекулярные устройства



ДАН **1991**, 317, 1134;  
 Chem. Phys. Lett. **1991**, 185, 455;  
 J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 6381;  
 J. Am. Chem. Soc. **1999**, 121, 4992.

# Фотоцикл краунсодержащих стироловых красителей

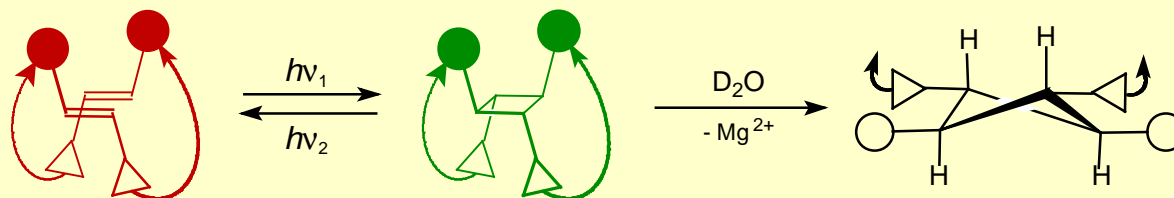


● - фрагмент бензокраун-соединения с  $M^{2+}$  (Mg, Ca, Hg, Pb);

▷ - остаток бензотиазолия;

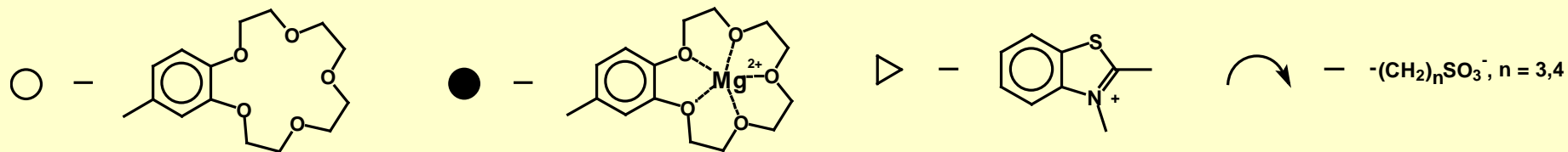
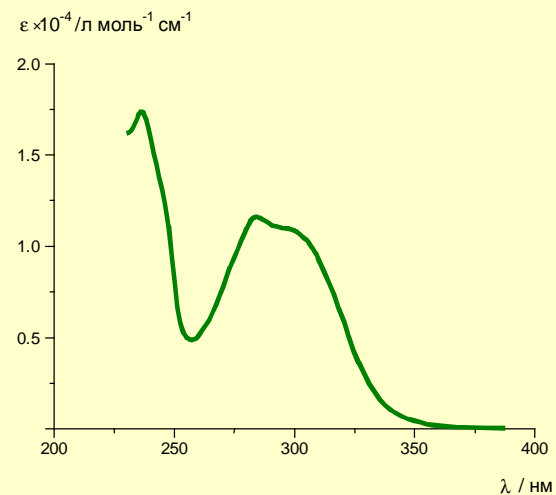
↻ -  $(CH_2)_nSO_3^-$

# Фотопереклюцаемые супрамолекулярные устройства



[2+2]-фотоциклоприсоединение КСК

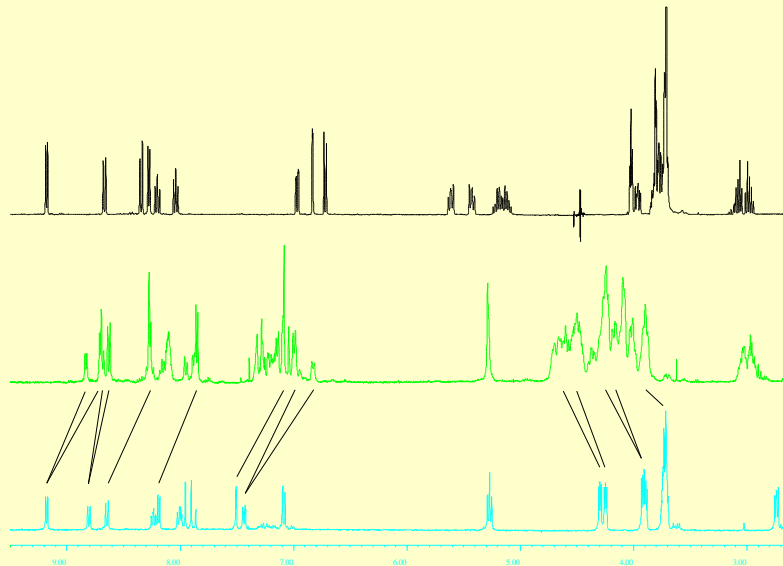
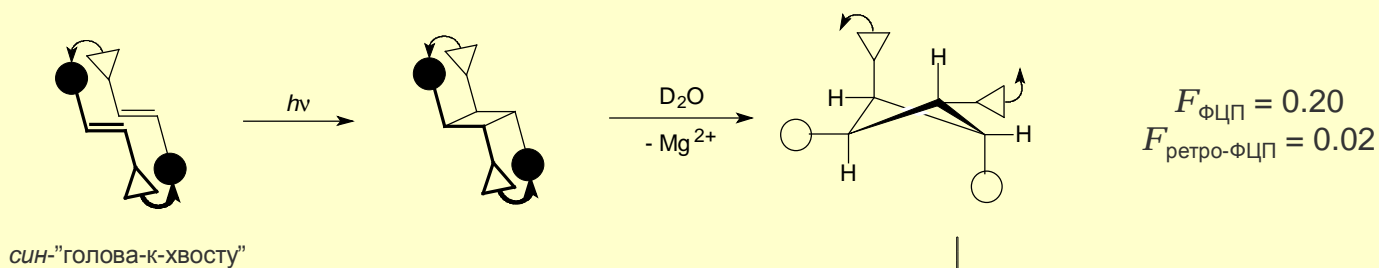
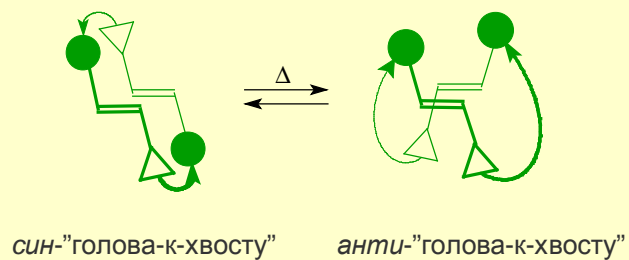
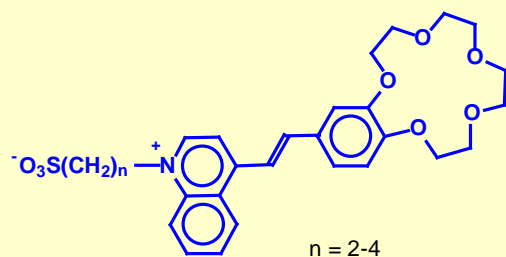
$C_L$ , /моль · л <sup>-1</sup>	$5 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
$F$	0.0022	0.0043	0.0052	0.0051	0.0055



*J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6381;  
*Изв. АН. Сер. хим.* **1993**, 42, 1449;  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1999**, 601.



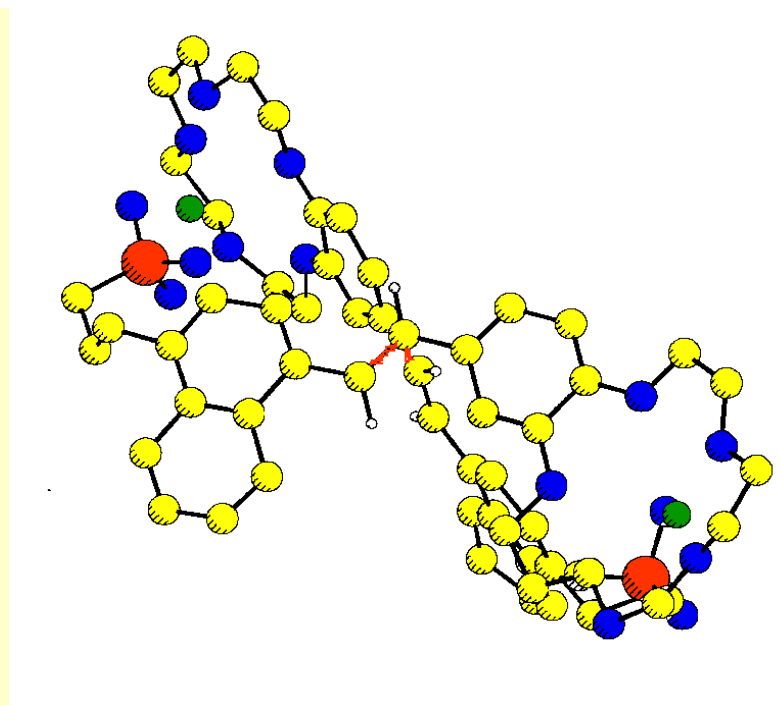
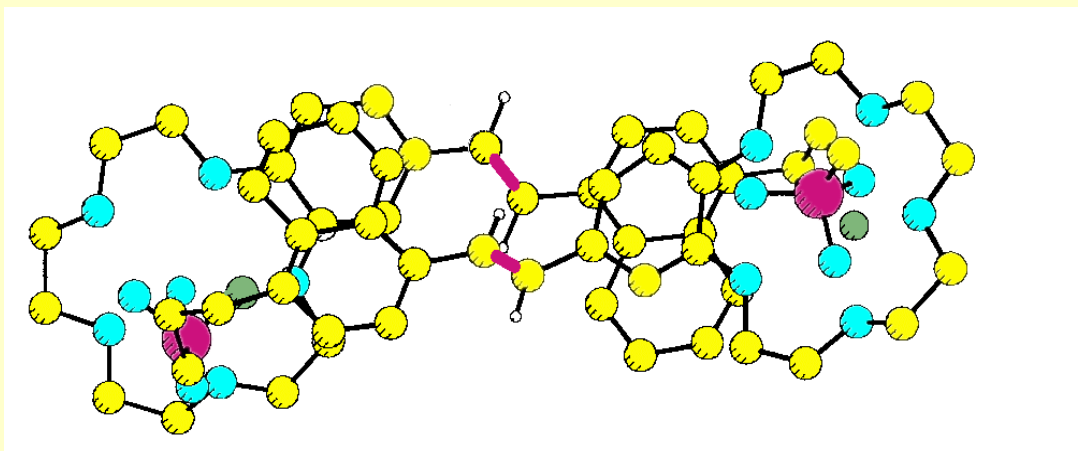
# СПЕКТРЫ ЯМР $^1\text{H}$



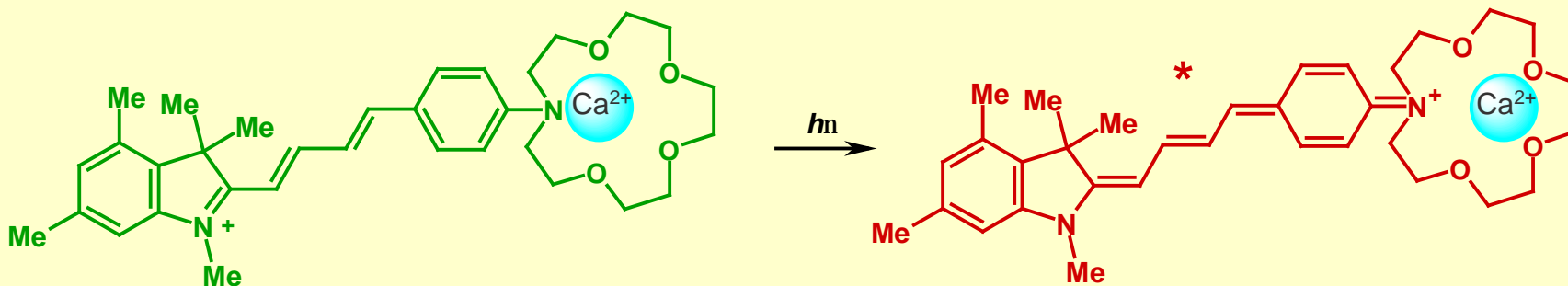
Изв. АН. Сер. хим. 1995, 44, 2225;  
J. Org. Chem. 2003, 68, 6115.

Bruker AMX-400, в  $\text{CD}_3\text{CN}$

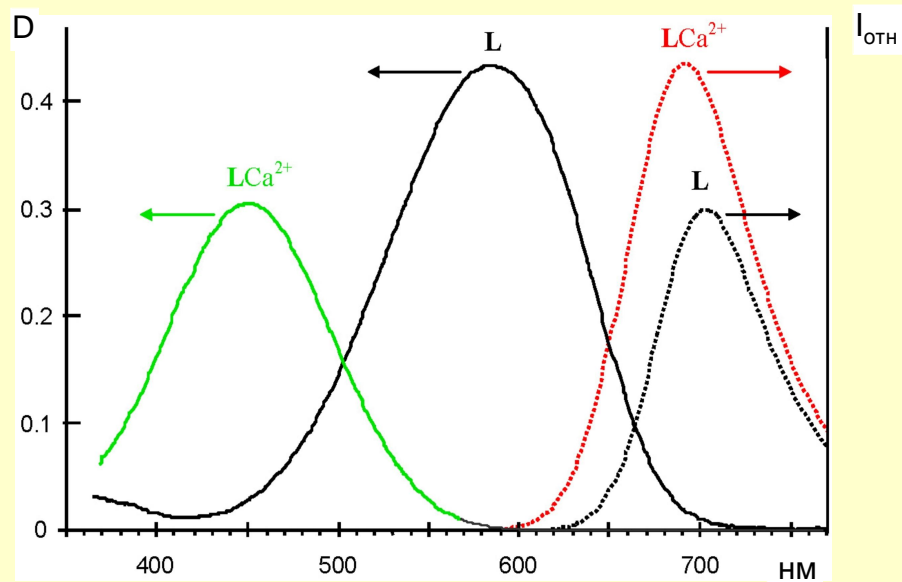
# ДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ



# Фотопереключаемое супрамолекулярное устройство



фотоиндуцированная реакция рекоординации

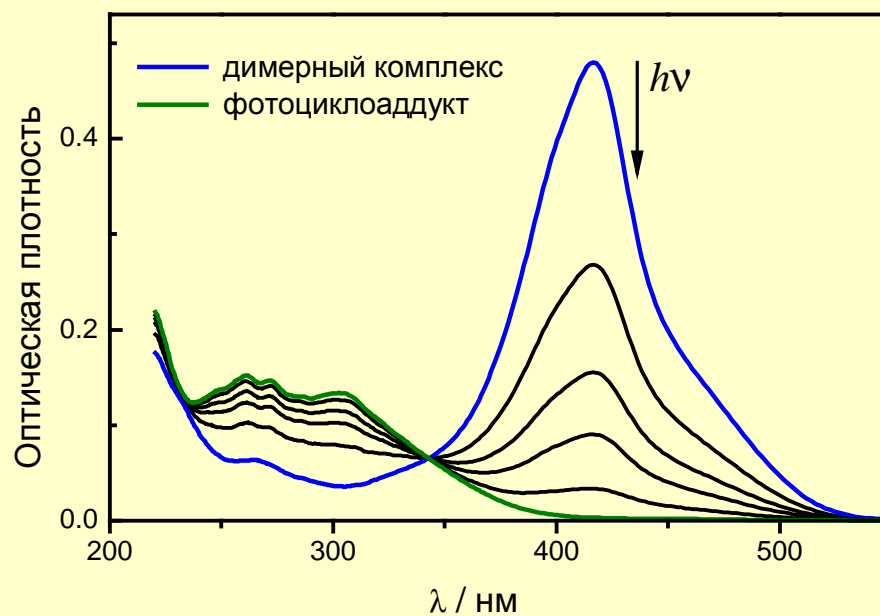
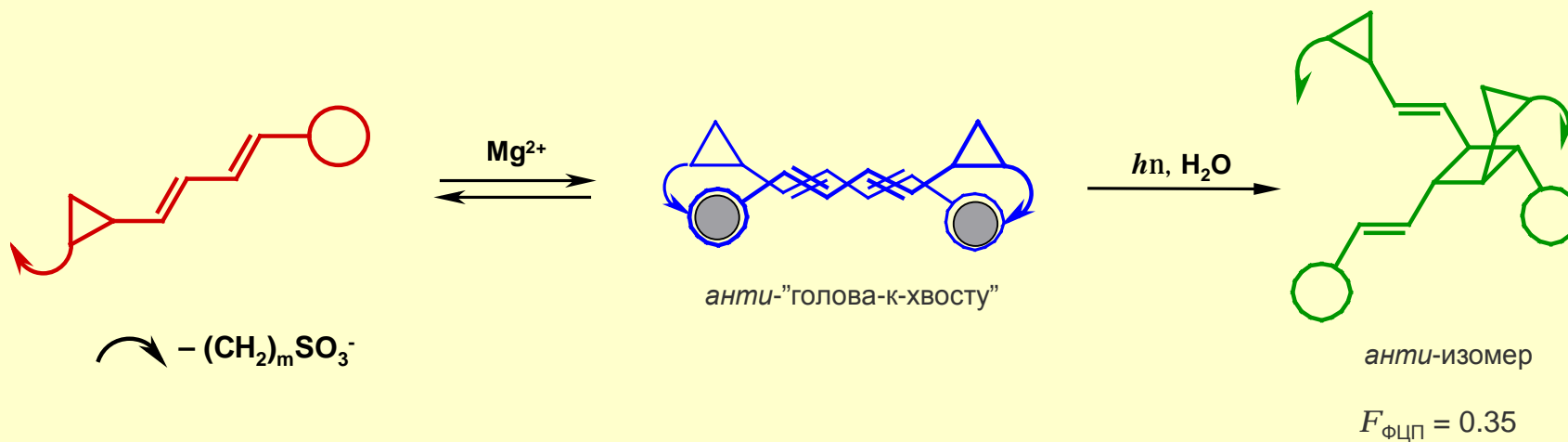


Изв. АН. Сер. хим. 1999, 48, 530;

J. Fluor. 1999, 9, 33;

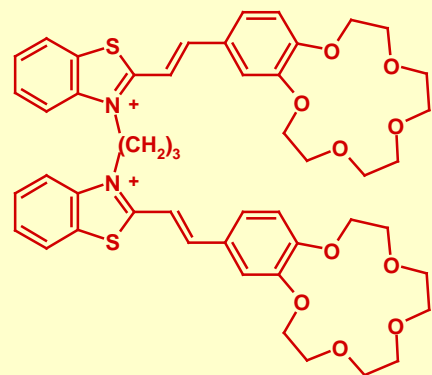
Русалов М. В., Громов С. П. и др. Усп. хим. 2010, 79, 1193 (обзор).

## [2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ КБК

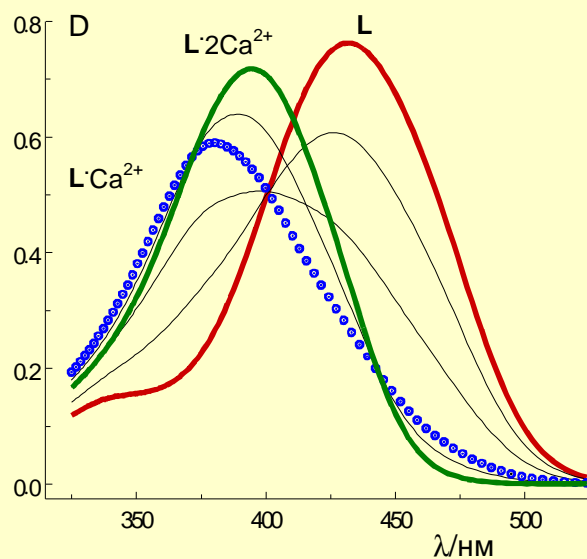
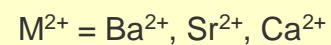
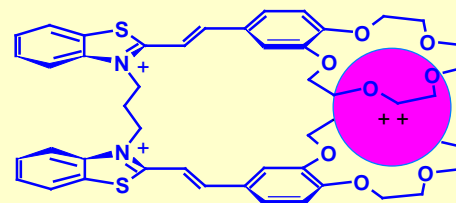
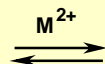


*Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 60;  
*Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, 10, 15.

# Самосборка сэндвичевых комплексов



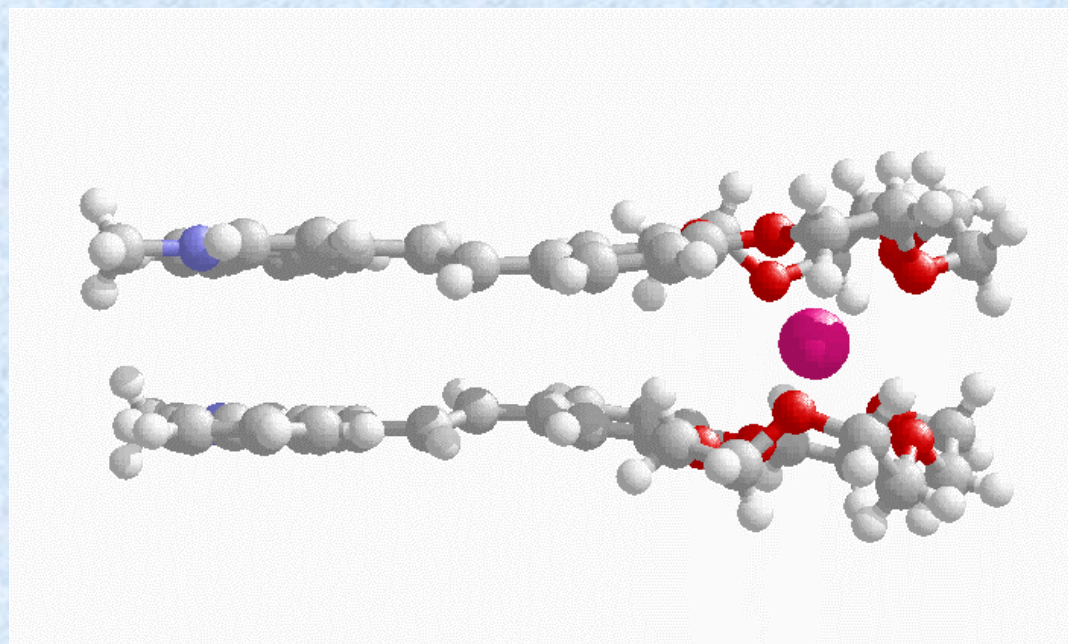
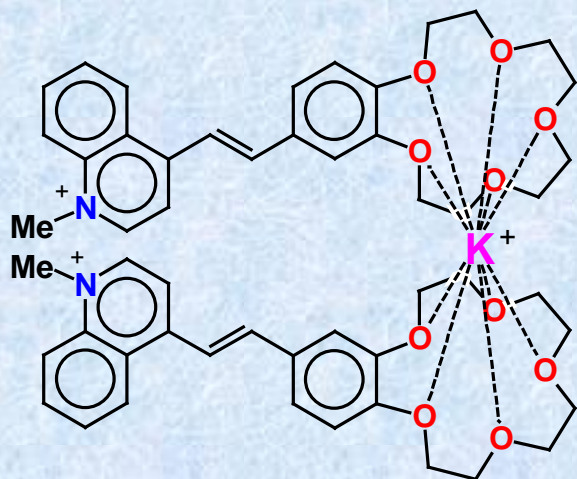
транс,транс-изомер



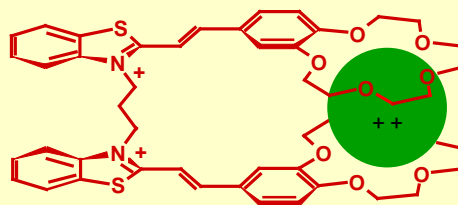
Комплекс	$\lg K_1$	$\lambda_{LM}$ , нм	$\lambda_L - \lambda_{LM}$ , нм
$L \cdot Ba^{2+}$	8.0	390	42
Мономер $\cdot Ba^{2+}$	4.39	402	28

*J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1999**, 1323;  
*J. Phys. Chem. A.* **1999**, 103, 11188;  
 Патент РФ 2389745 **2010**.

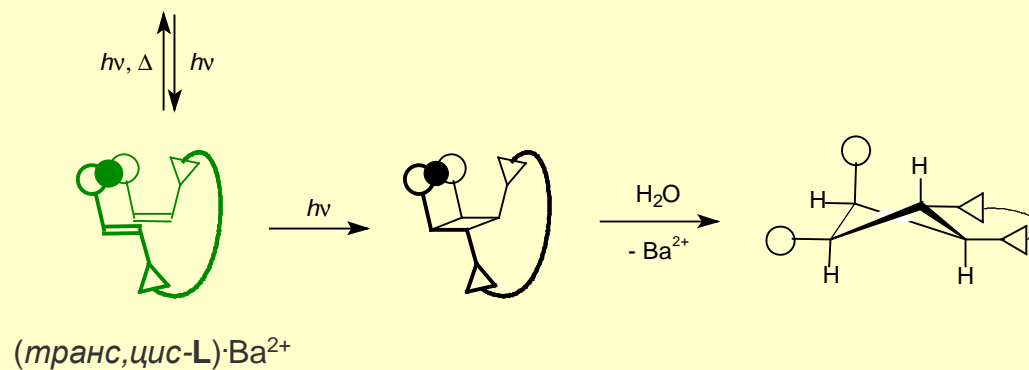
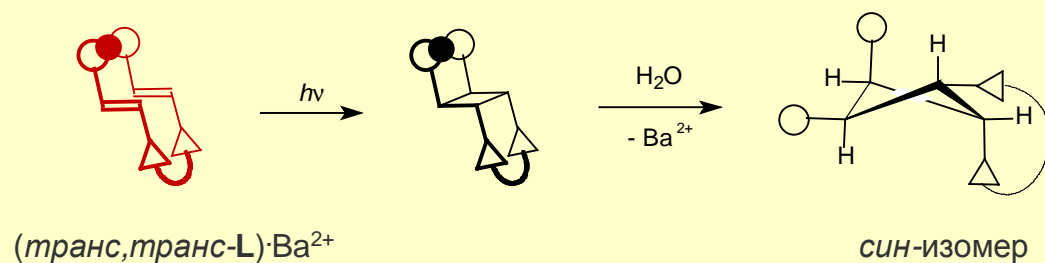
# Рентгеноструктурный анализ



# Внутримолекулярное [2+2]-фотоциклоприсоединение бисКСК



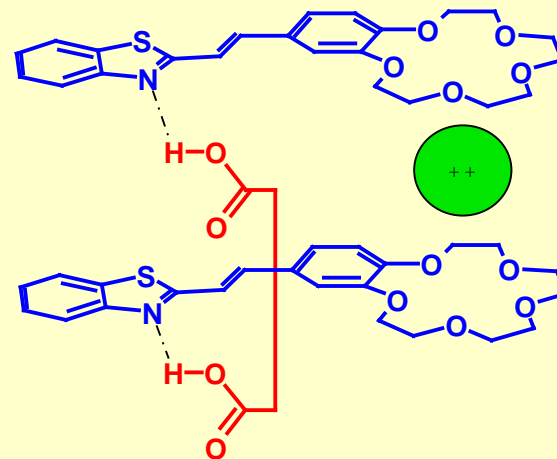
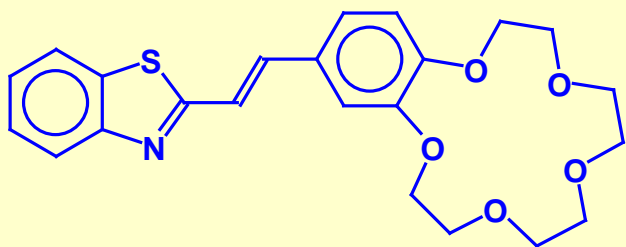
(транс,транс-L)·Ba<sup>2+</sup>



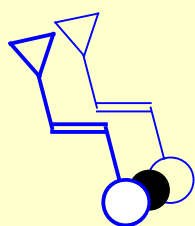
$$F_{\text{фцп}} = 0.001$$

$$F_{\text{ретро-фцп}} = 0.3$$

# [2+2]-Фотоциклоприсоединение гетарилфенилэтенон

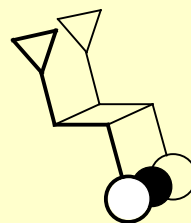
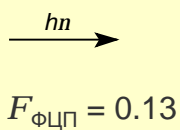


$(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$ ;  $n = 0-4$



*син*-"голова-к-голове"

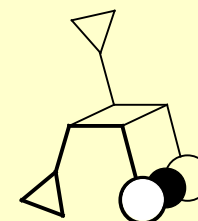
$\log K_{11} = 4.74$



*син*-изомер

$\log K_{11} = 7.69$

+

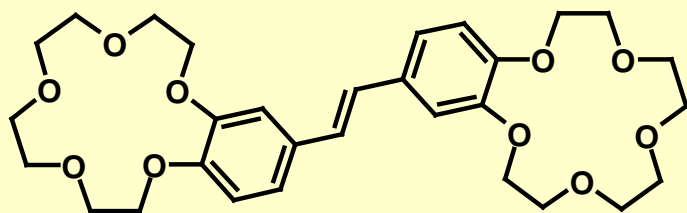


$\log K_{11} = 7.21$

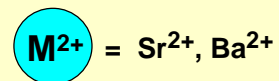
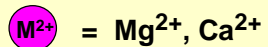
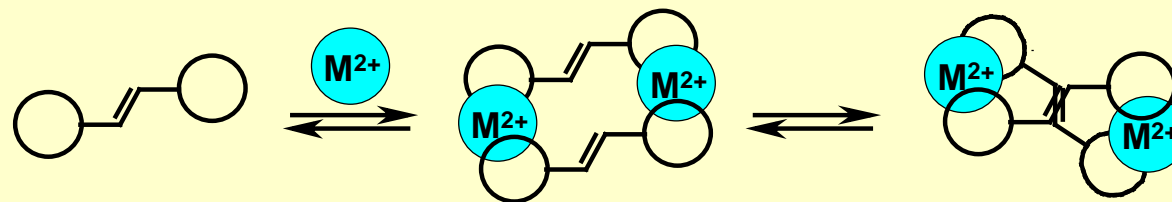
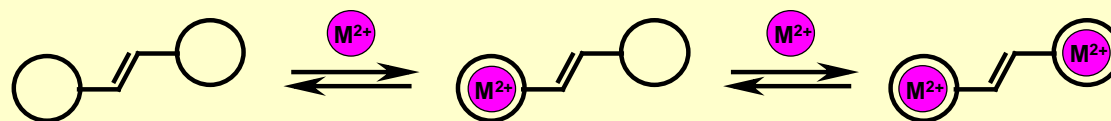
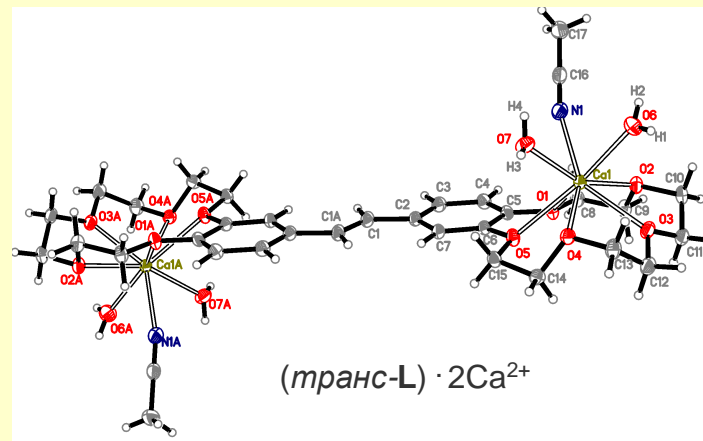
● -  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$



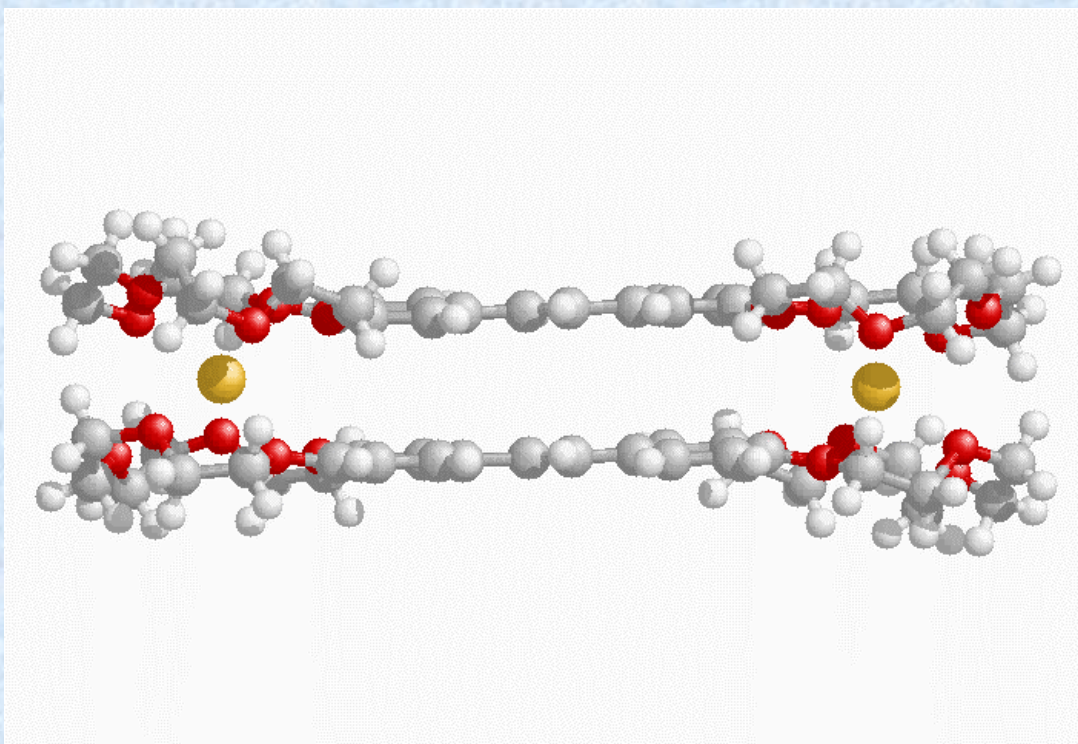
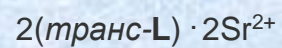
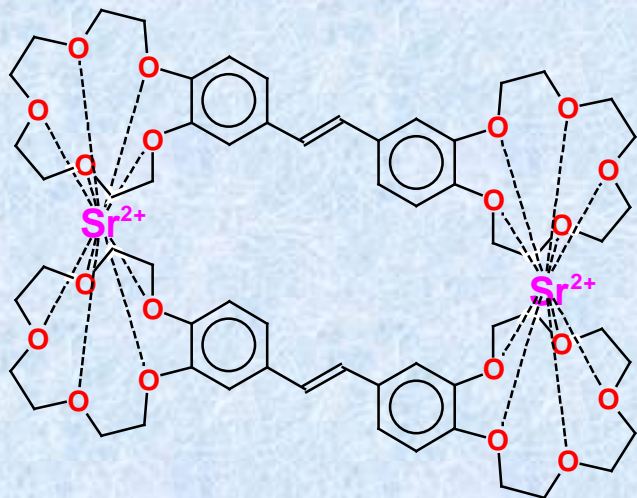
# Комплексообразование бисКС



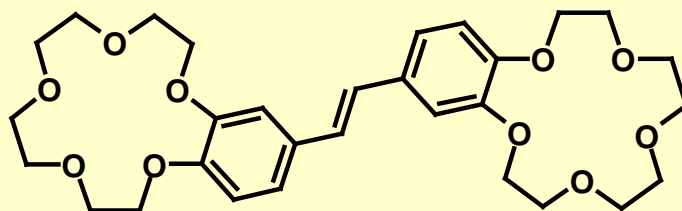
*транс-L*



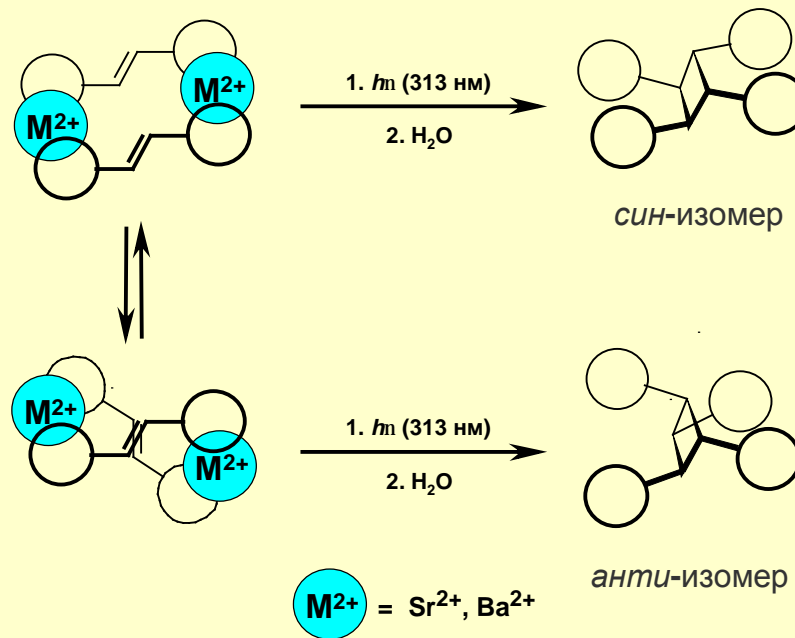
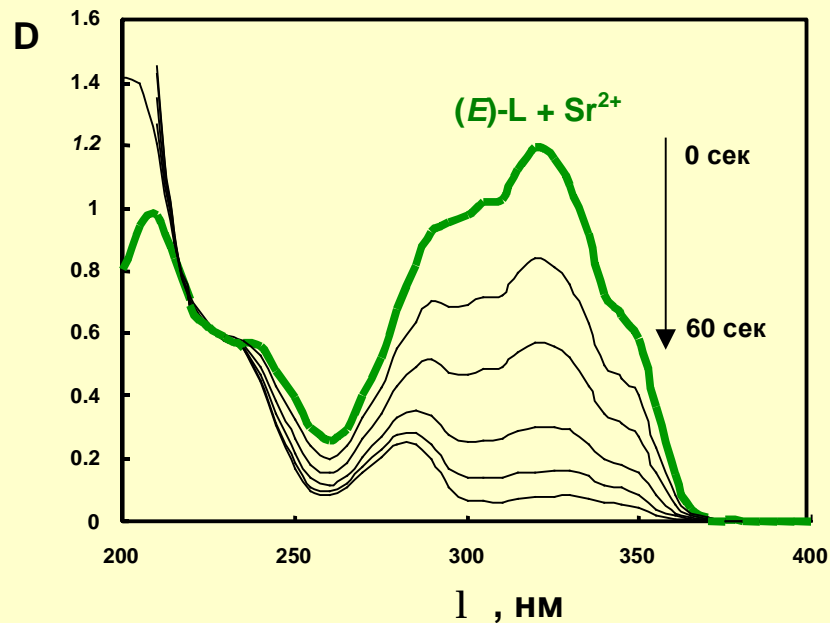
# Рентгеноструктурный анализ



# [2+2]-Фотоциклоприсоединение бисКС



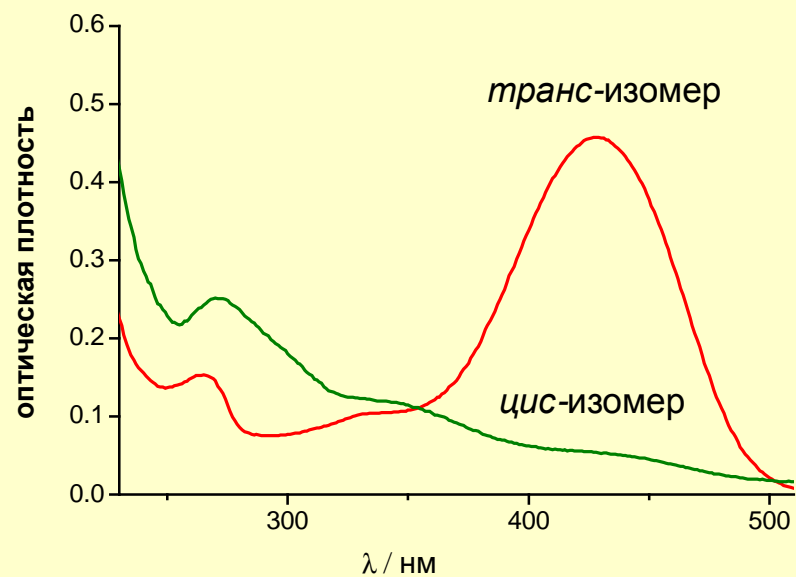
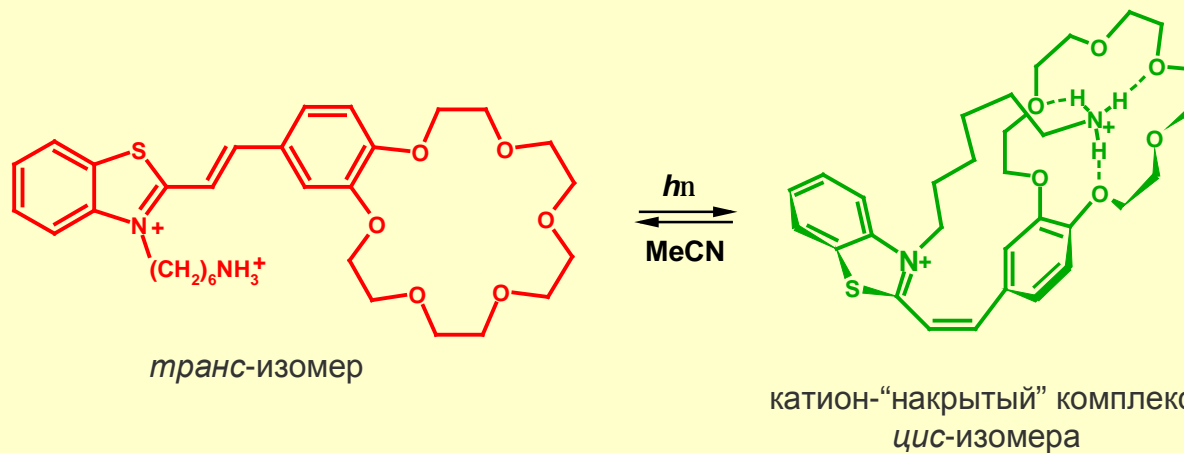
транс-L



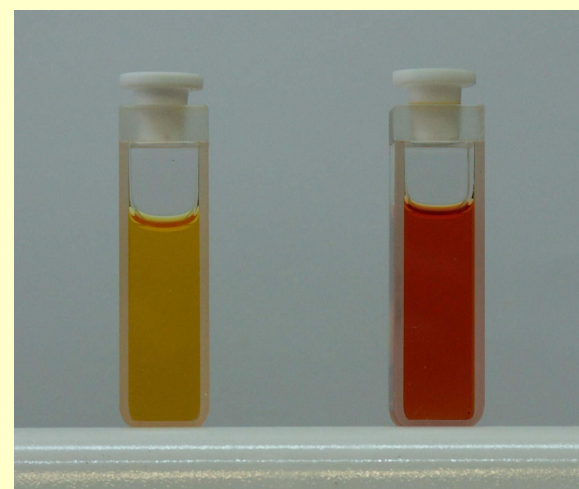
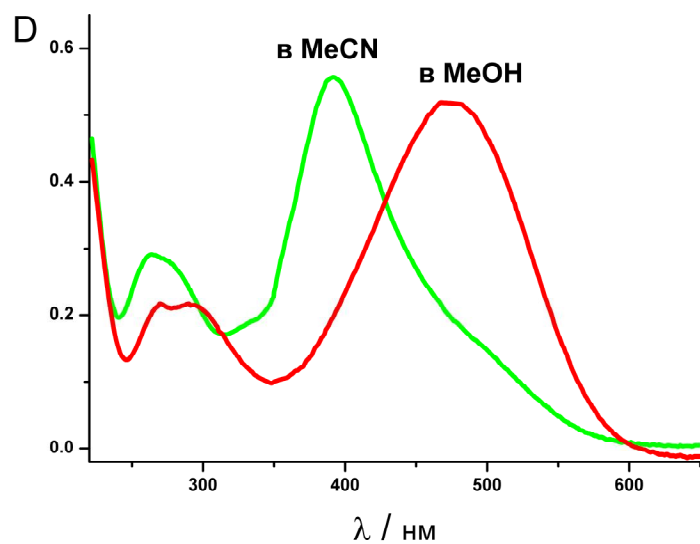
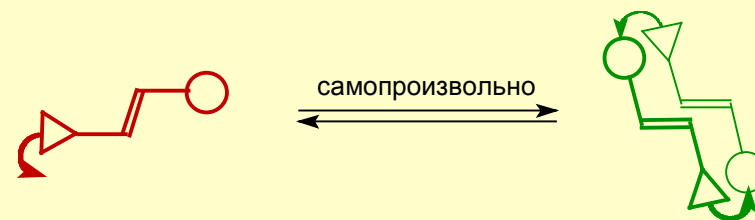
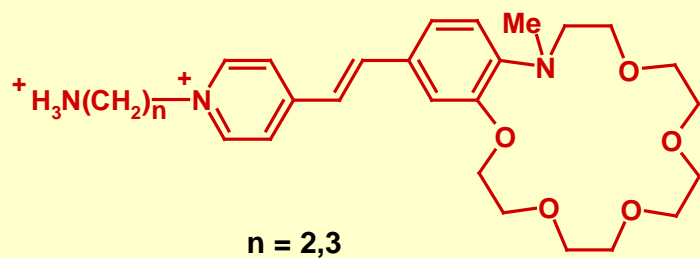
**Самосборка  
в фотопереклюаемые супрамолекулярные устройства  
с участием водородных связей**

Часть II

# Внутримолекулярное комплексообразование цис-изомеров



# Димеризация КСК

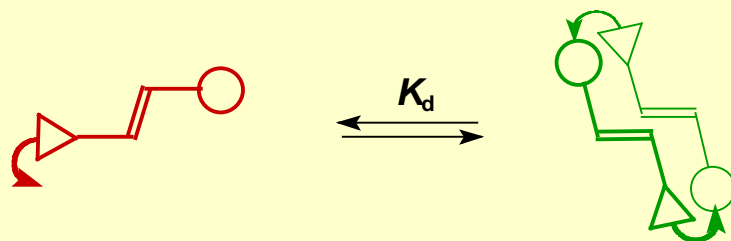


в MeCN

в MeOH

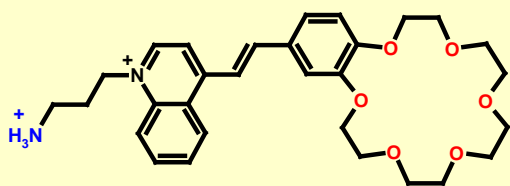
Патент РФ 2278134 2006;  
*J. Org. Chem.* 2014, 79, 11416.

# ДИМЕРИЗАЦИЯ

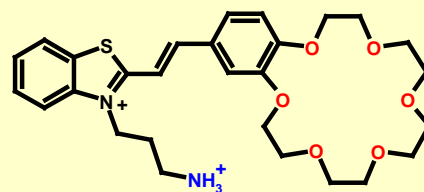


$\log K_d$

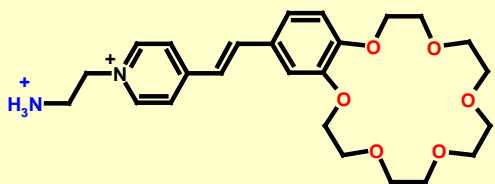
$\log K_d$



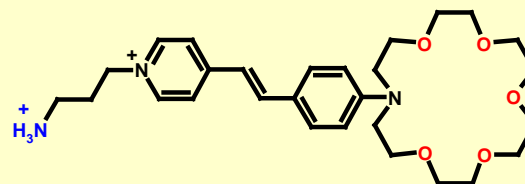
8.03



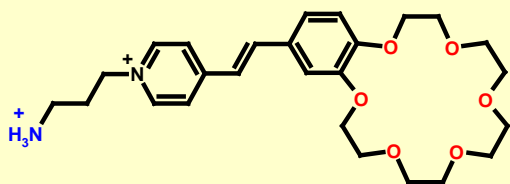
5.87



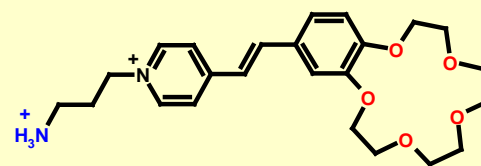
7.90



3.61



7.12

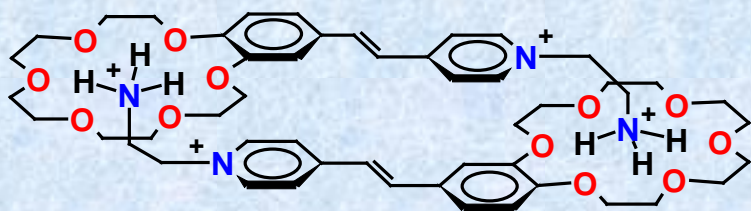


2.44

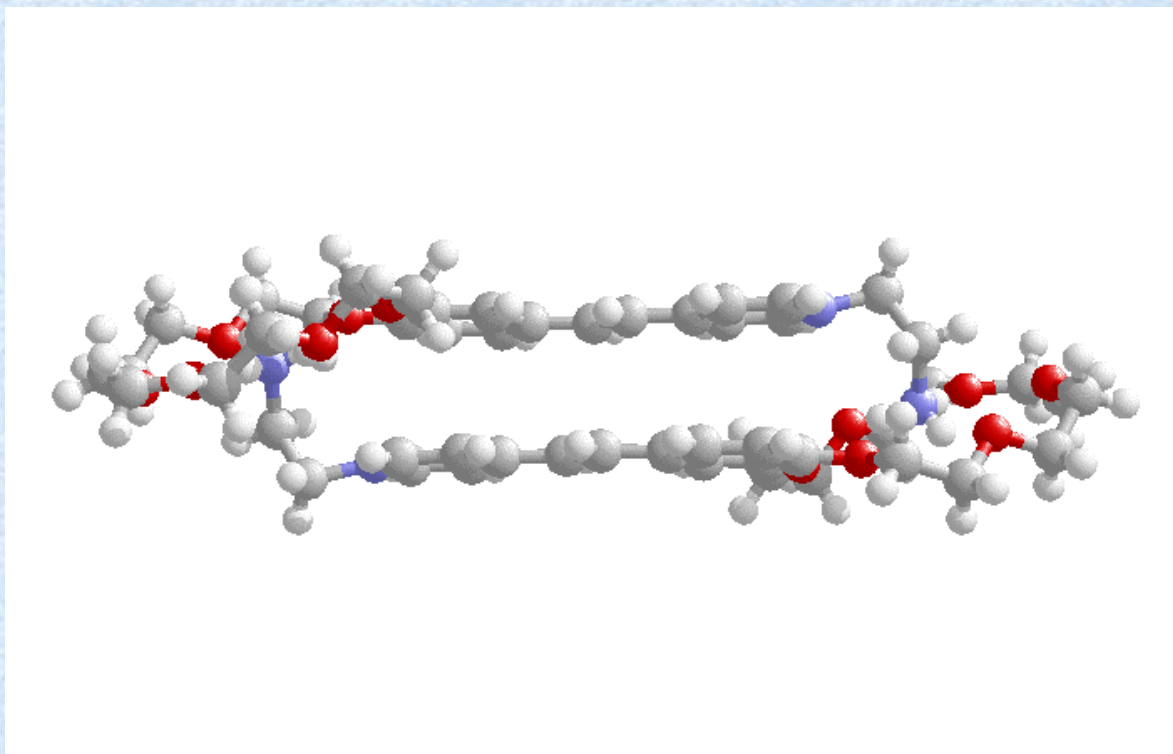
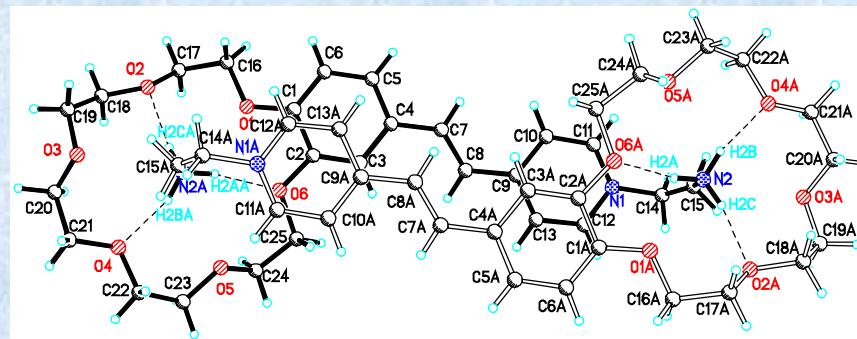
в  $CD_3CN$



# РСА димерных комплексов КСК

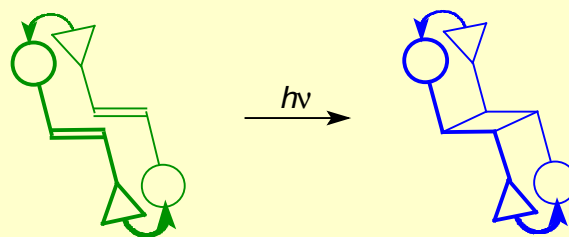


димерный комплекс *син*-"голова-к-хвосту"





# [2+2]-Фотоциклоприсоединение КСК

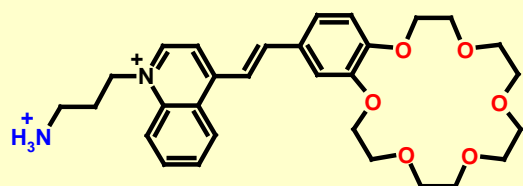


син-"голова-к-хвосту"

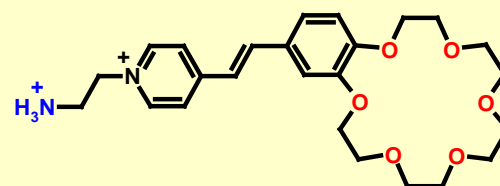
син-изомер

Выход, %

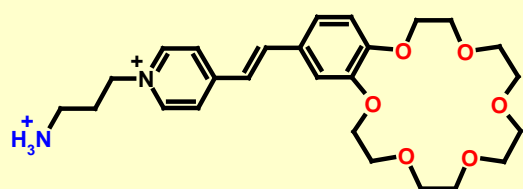
Выход, %



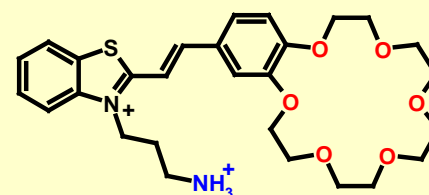
100



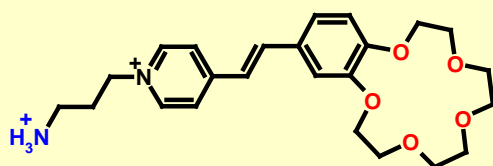
33



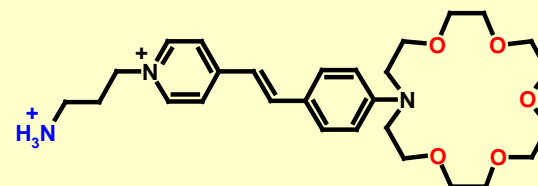
100



0



40

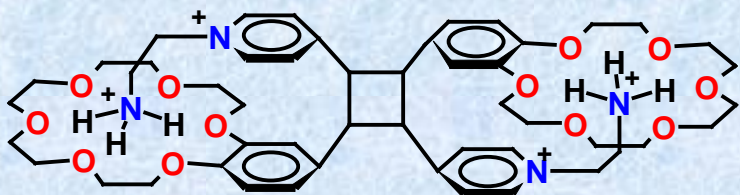


0

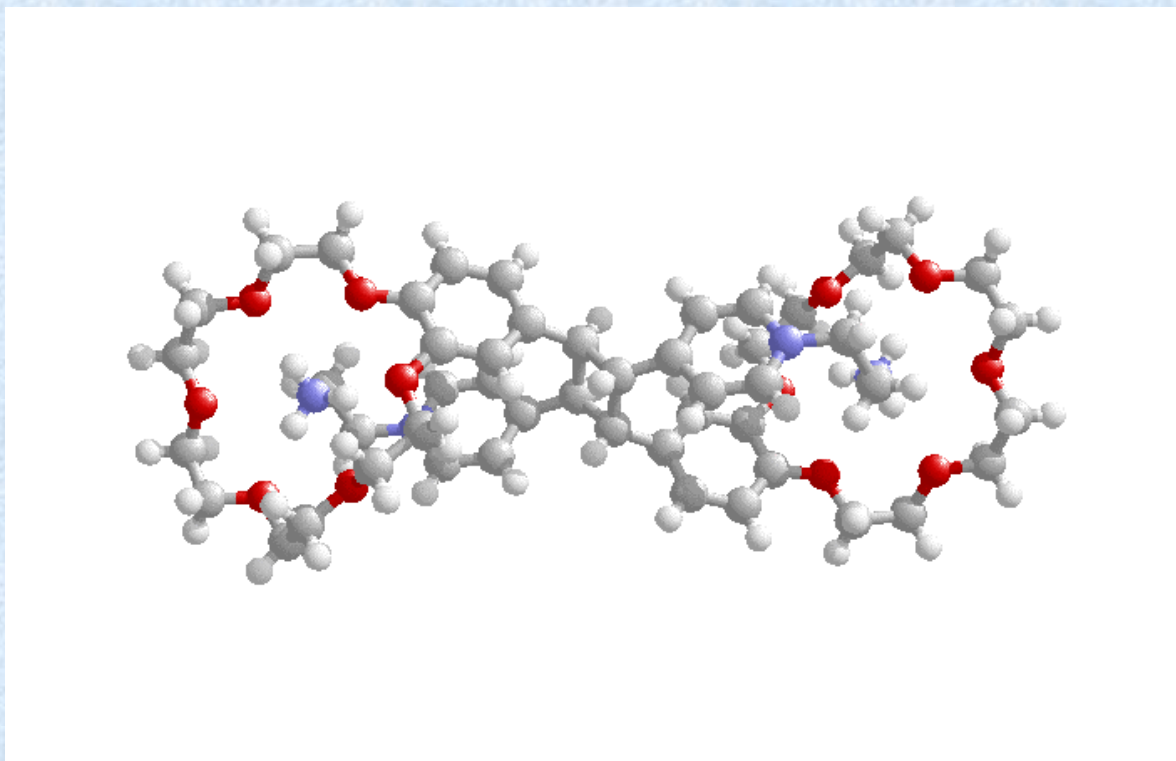
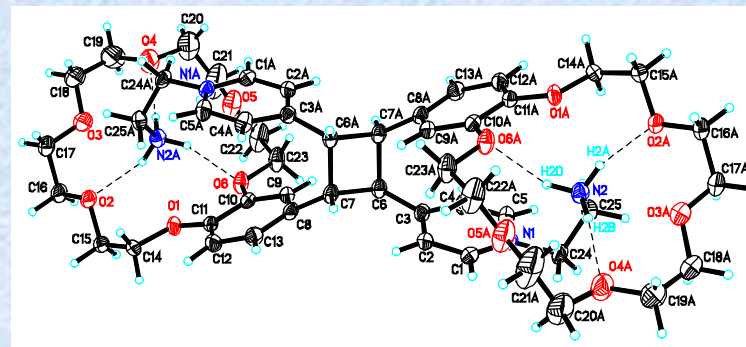
в MeCN, время облучения, 4 ч

Патент РФ 2278134 2006;  
Изв. АН. Сер. хим. 2009, 58, 1179;  
J. Org. Chem. 2014, 79, 11416.

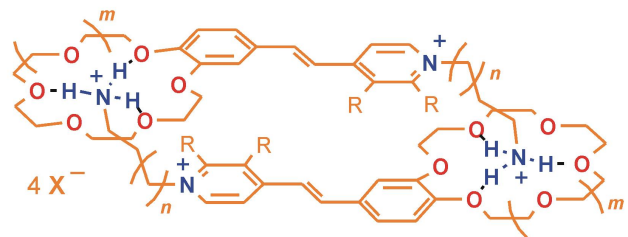
# Рентгеноструктурный анализ циклобутана



сИН-циклобутан

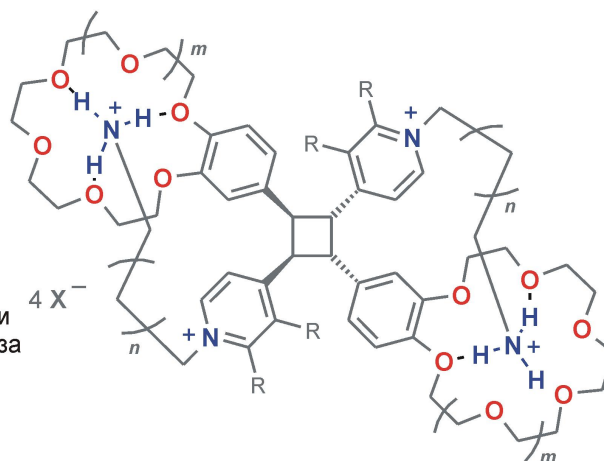
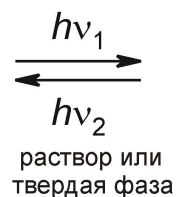


# Супрамолекулярные фотопереклюатели на основе аммонийалкильных производных краунсодержащих стириловых красителей



$X = \text{Br}, \text{ClO}_4; R = \text{H}, R + R = \text{бензо};$   
 $n, m = 0, 1$

димерные комплексы  
стириловых красителей



*rctt* изомеры  
производных циклобутана

краситель

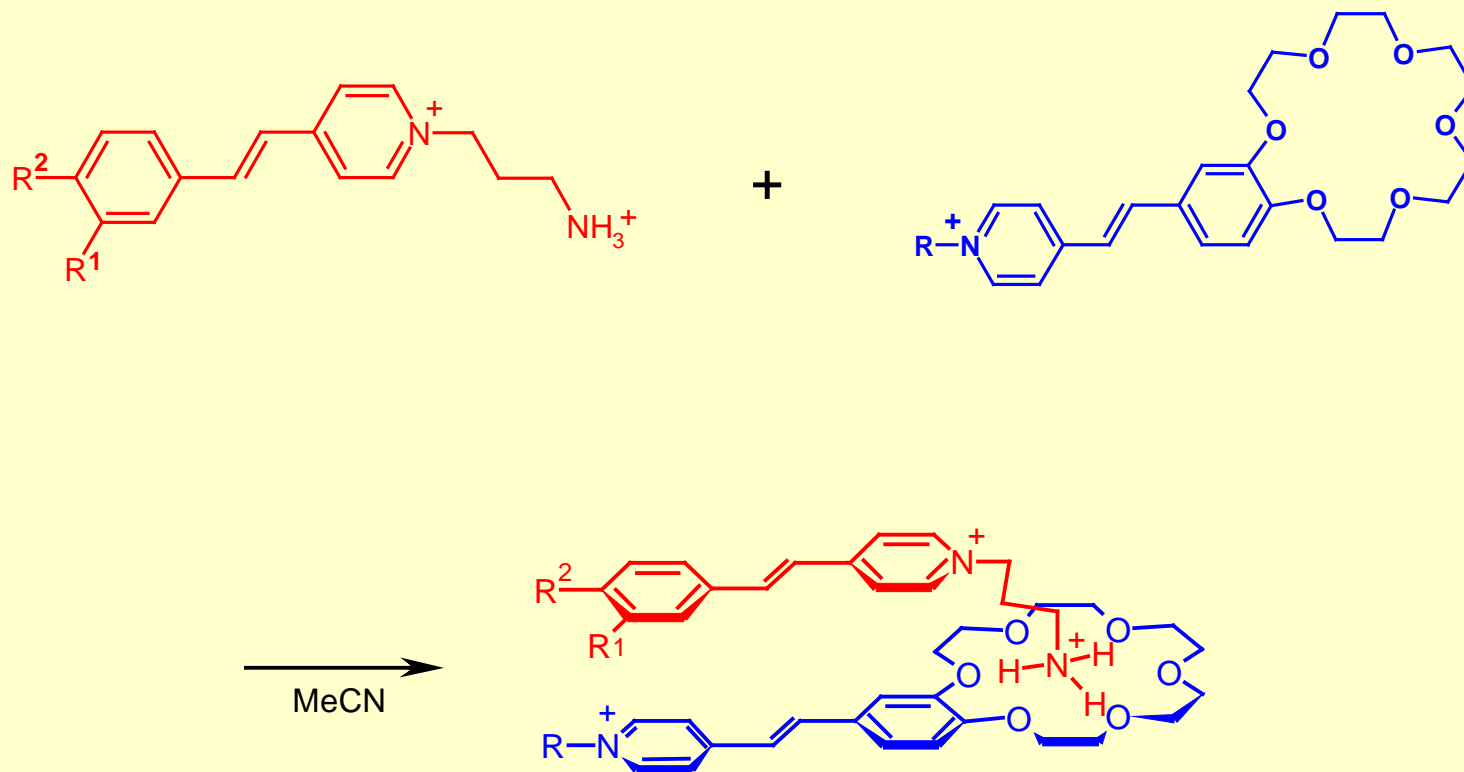


циклобутан

( $X = \text{ClO}_4;$   
 $R = \text{H}; n = m = 1$ )

Обнаруженное свойство позволяет рассчитывать на использование кристаллов этих новых фотоактивных супрамолекулярных систем для записи и хранения информации

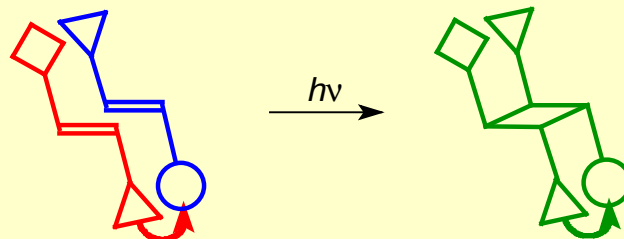
# Образование псевдодимерных комплексов



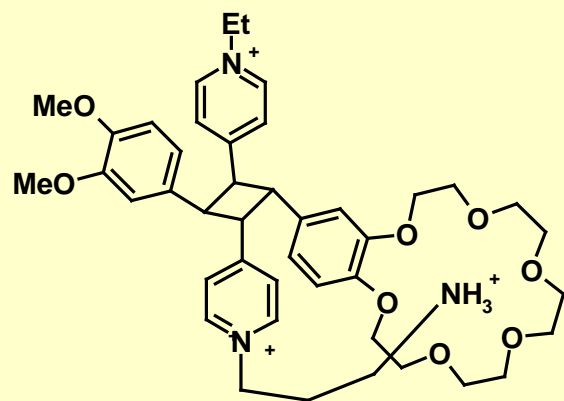
$$\log K = 3.5$$

*Mendeleev Commun.* **2007**, 17, 29;  
*Изв. АН. Сер. хим.* **2009**, 58, 1893.

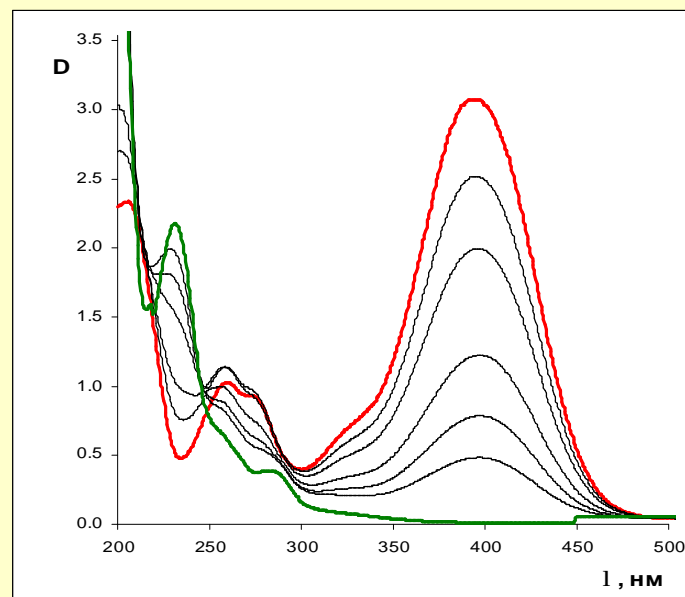
# [2+2]-Фотоциклоприсоединение



сИН-"голова-к-хвосту"

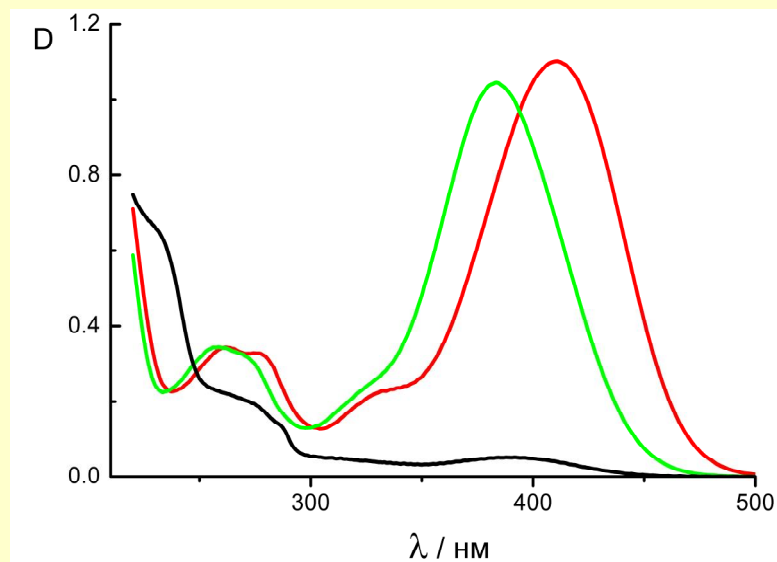
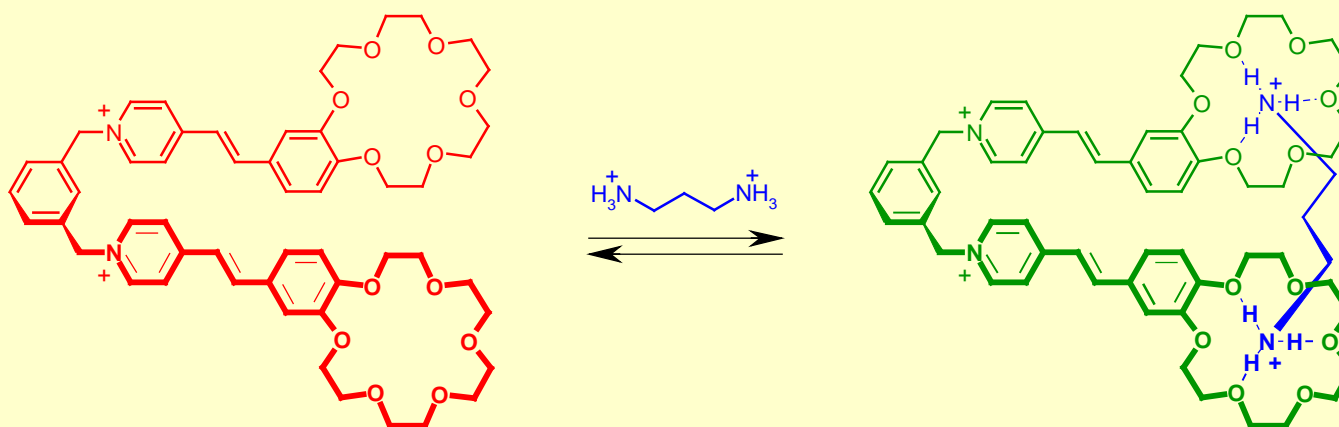


сИН-изомер

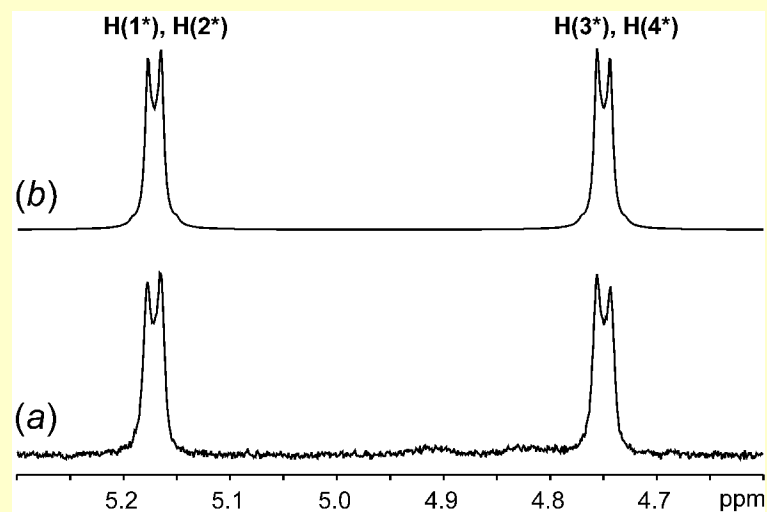
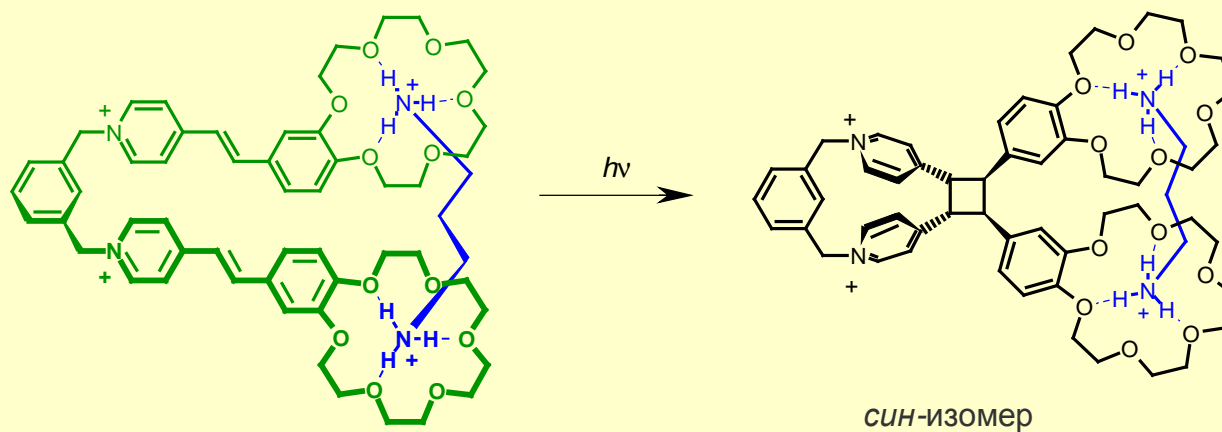


Изв. АН. Сер. хим. 2009, 58, 1893;  
Патент РФ 2383571 2010.

## ОБРАЗОВАНИЕ ПСЕВДОСЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

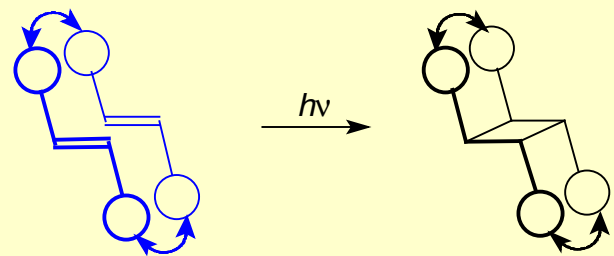


# Внутримолекулярное [2+2]-фотоциклоприсоединение



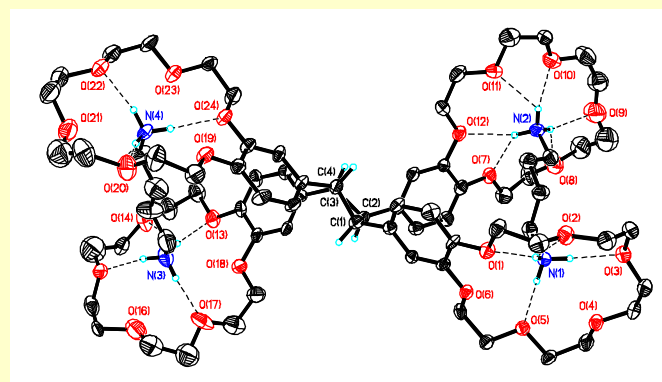
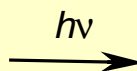
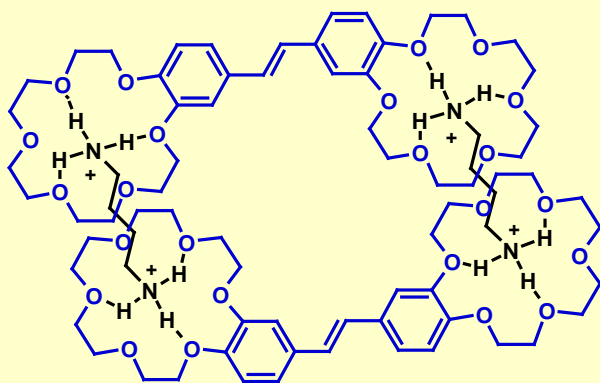
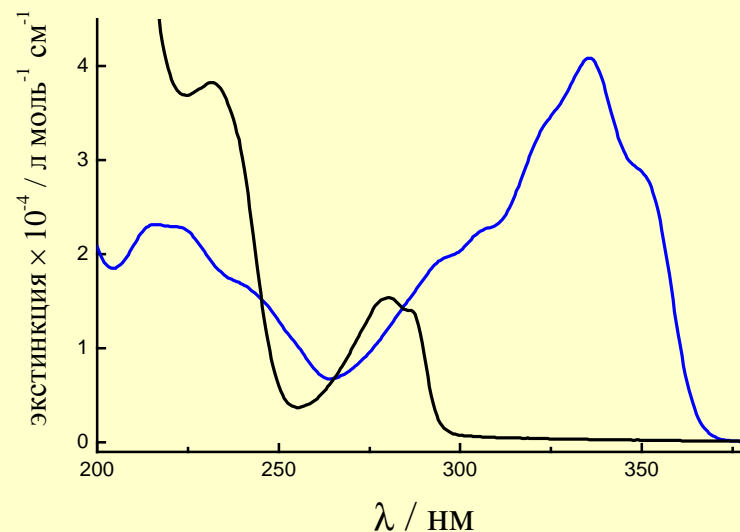
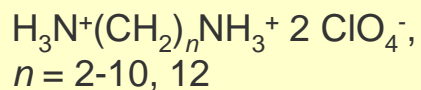
(a) Экспериментальный и (b) теоретический ЯМР  $^1\text{H}$  спектр циклобутановых протонов

# Образование биспсевдосэндвичевых комплексов и [2+2]-автофотоциклоприсоединение



сИН-комплекс

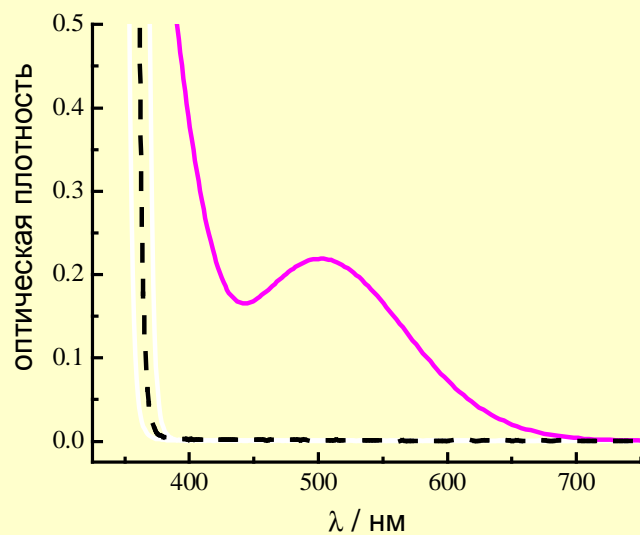
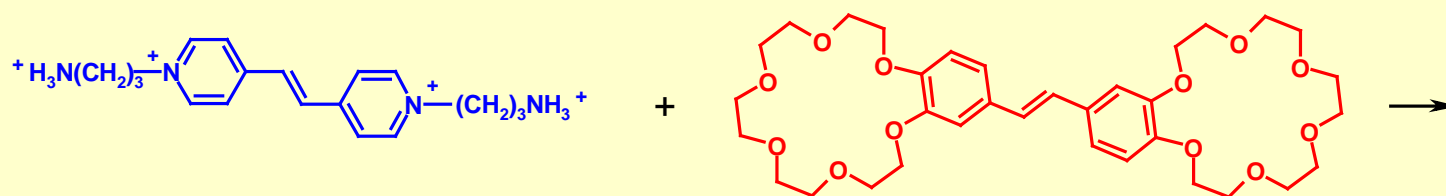
сИН-изомер



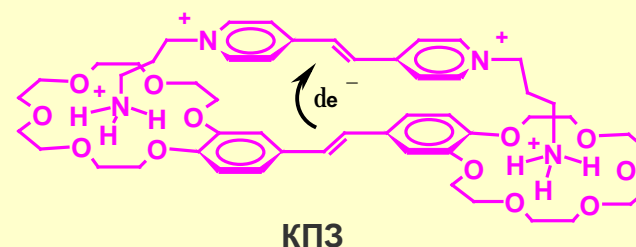
Изв. АН. Сер. хим. 2009, 58, 108;  
 New J. Chem. 2011, 35, 724.



# Образование комплексов с переносом заряда бисКС



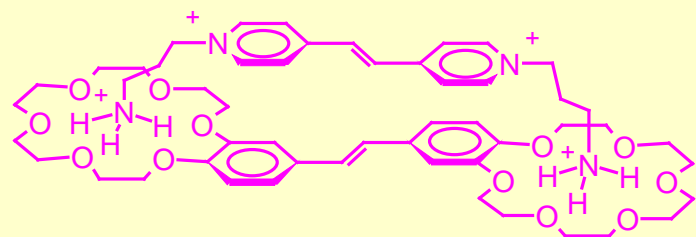
$\xrightarrow{\text{MeCN}}$



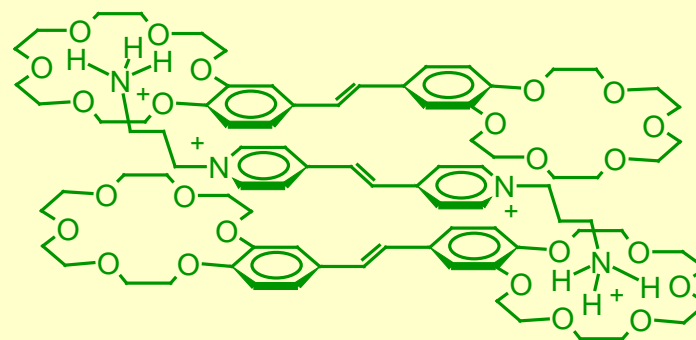
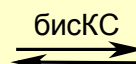
$\log K = 9.08$

*Org. Lett.* **1999**, 1, 1697 ;  
*New J. Chem.* **2005**, 29, 881;  
*J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6768.

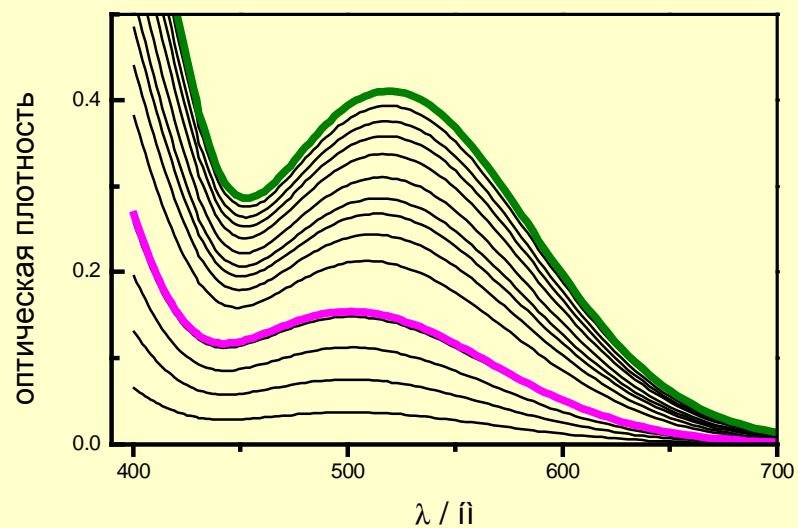
# Образование комплексов с переносом заряда



бимолекулярный КПЗ



тримолекулярный КПЗ



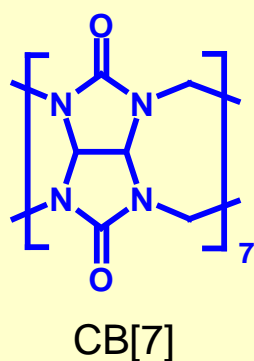
$\log K = 3.27$

*J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 2020;  
*New J. Chem.* **2005**, 29, 881;  
*J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6768.

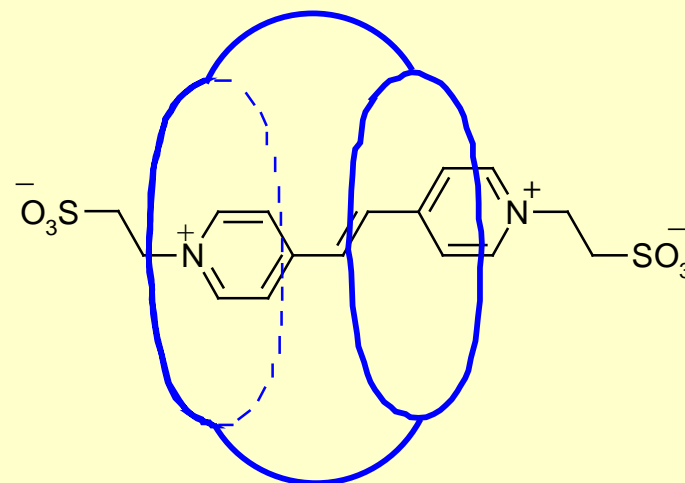
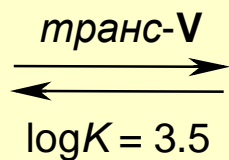
**Самосборка  
фотоуправляемых супрамолекулярных машин**

Часть III

# ПСЕВДОРОТАКСАНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КУКУРБИТУРИЛОВ



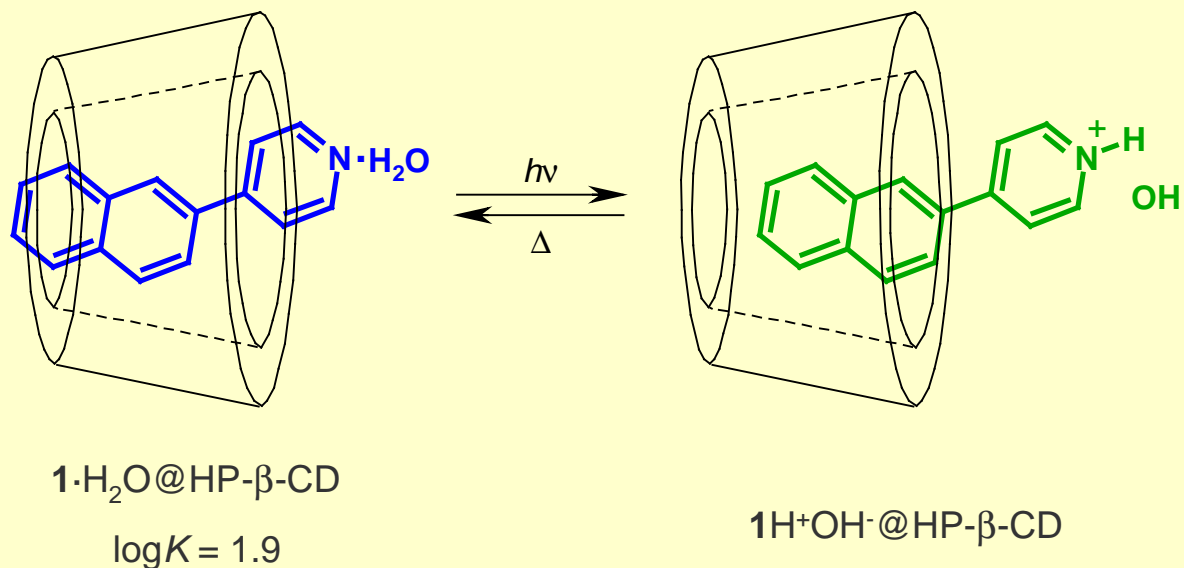
кукурбит[*n*]урилы



*транс-V*@CB[7]

*Российские нанотехнологии* **2007**, 2, 56;  
*J. Mol. Struct.* **2011**, 989, 114;  
*Chem. Phys. Lett.* **2014**, 610-611, 91.

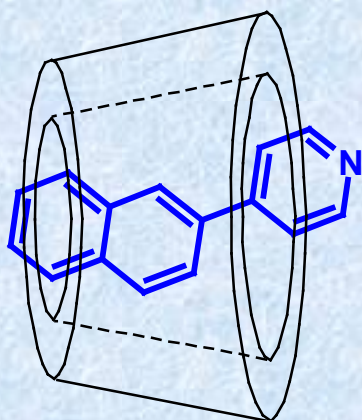
# ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА



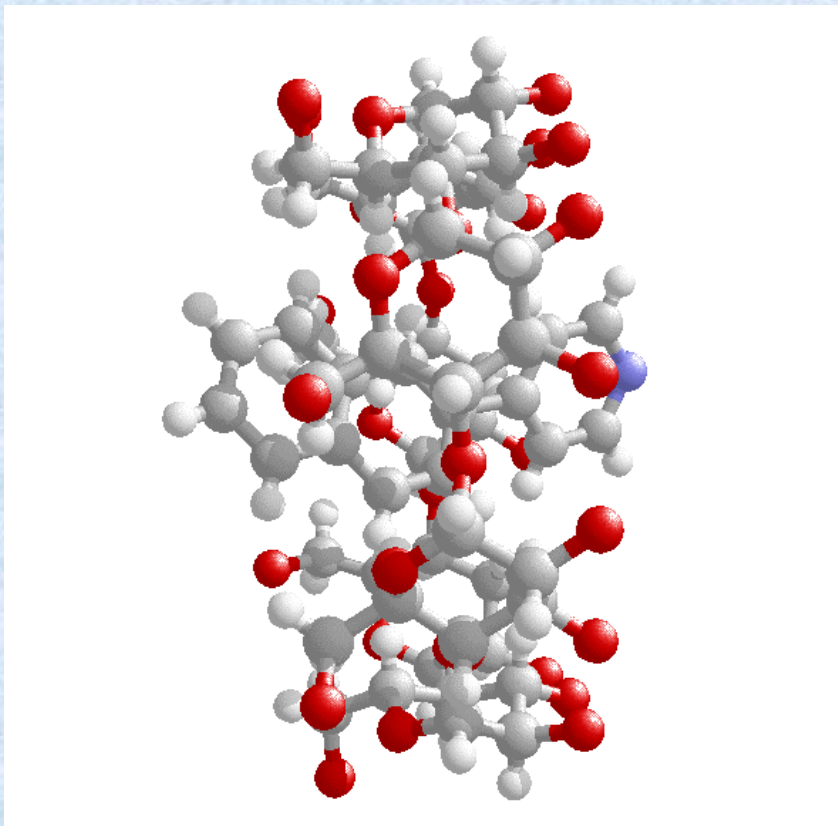
Обнаружение обратимого фотоиндуцированного механического перемещения нафтилпиридина в полости  $\beta$ -циклодекстрина позволило разработать новый вид фотоуправляемых супрамолекулярных машин.

Изв. АН. Сер. хим. **2004**, 53, 2420;  
*J. Photochem. Photobiol.* **2011**, 217, 87;  
Изв. АН. Сер. хим. **2013**, 62, 2150.

# РСА фотоуправляемой супрамолекулярной машины

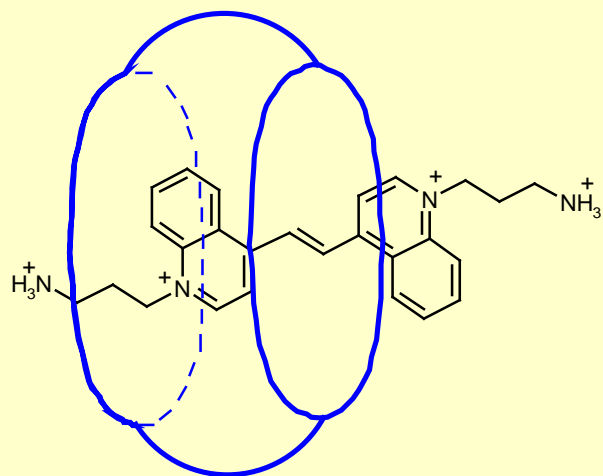


1@β-CD



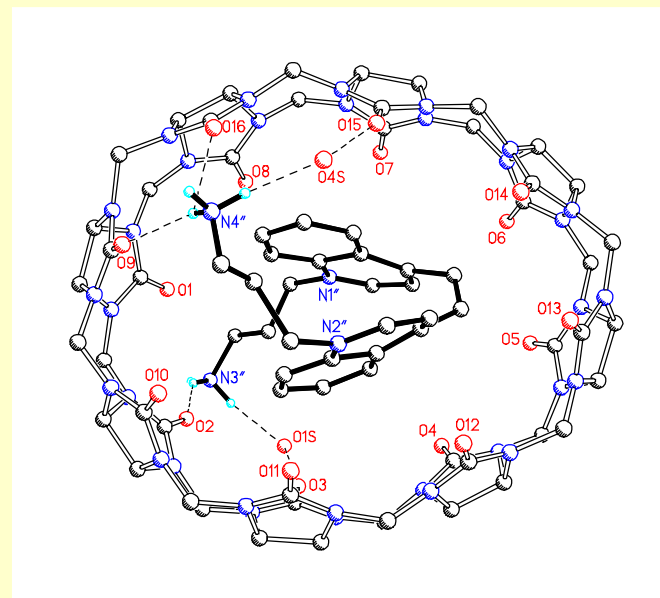
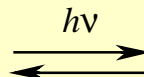
*Изв. АН. Сер. хим.* **2004**, 53, 2420;  
*J. Photochem. Photobiol.* **2011**, 217, 87;  
*Изв. АН. Сер. хим.* **2013**, 62, 2150.

# ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА



транс-V@CB[8]

log  $K = 4.6$

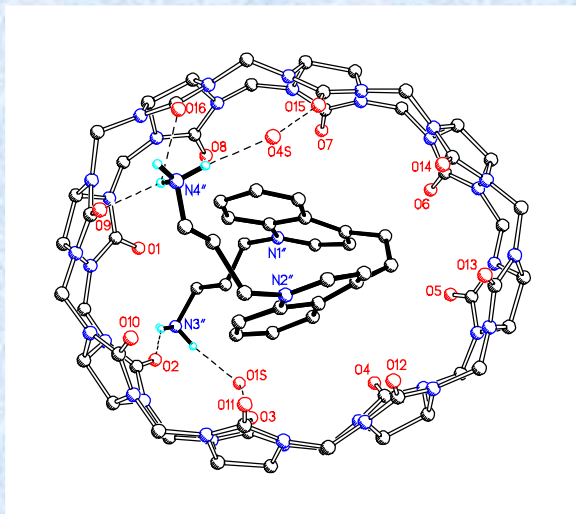


цис-V@CB[8]

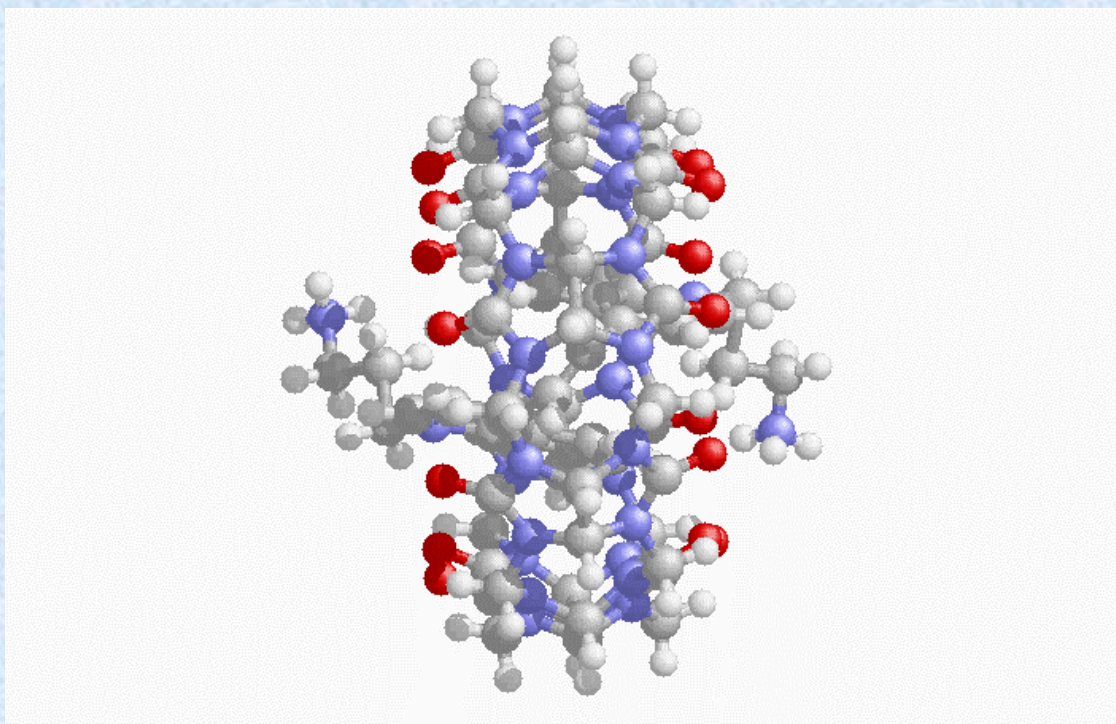
Псевдоротаксановые комплексы кукурбитурилов и непредельных аналогов виологенов - это создание фотоуправляемых супрамолекулярных машин нового типа



# РСА фотоуправляемой супрамолекулярной машины

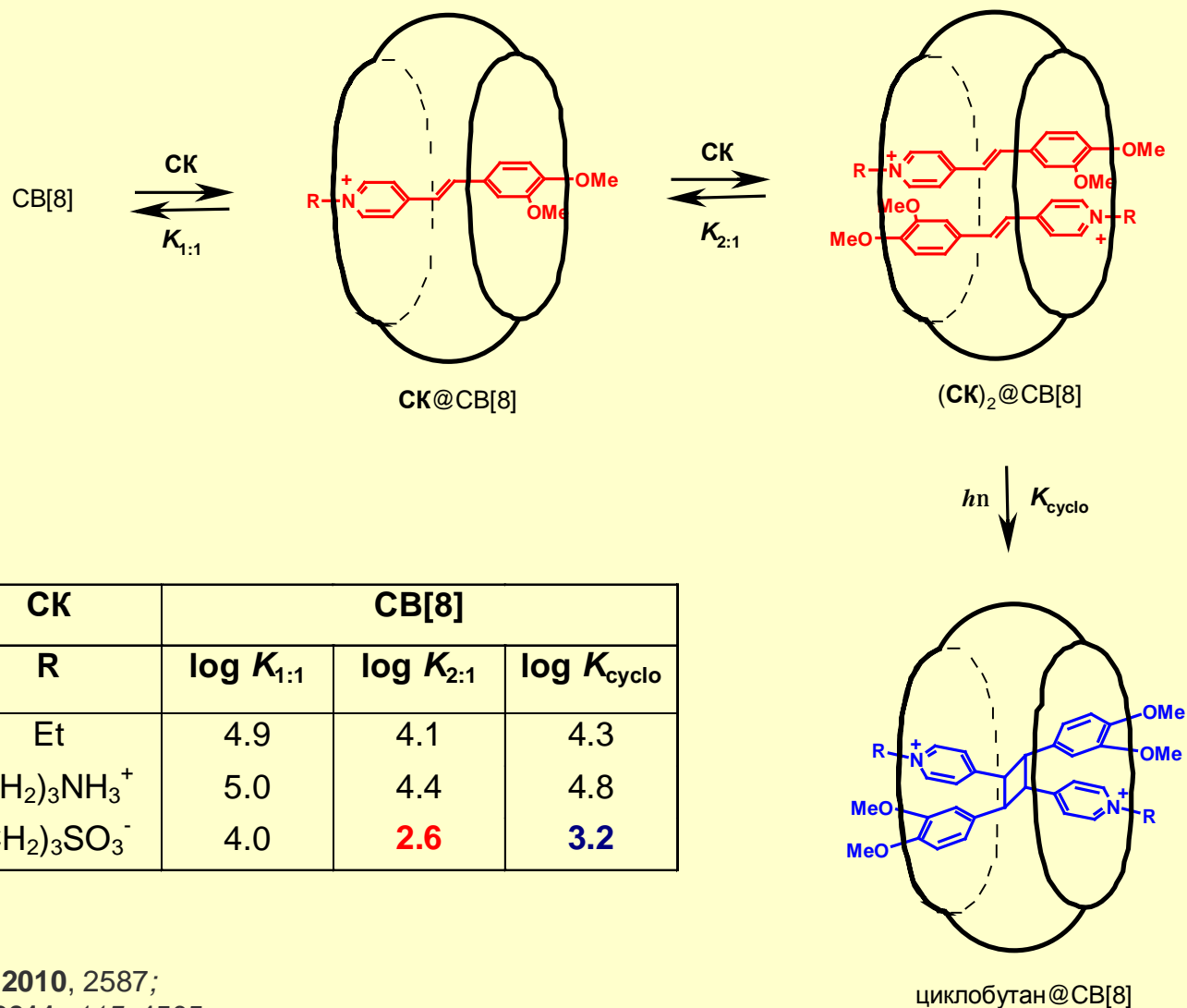


*cis-V@CB[8]*



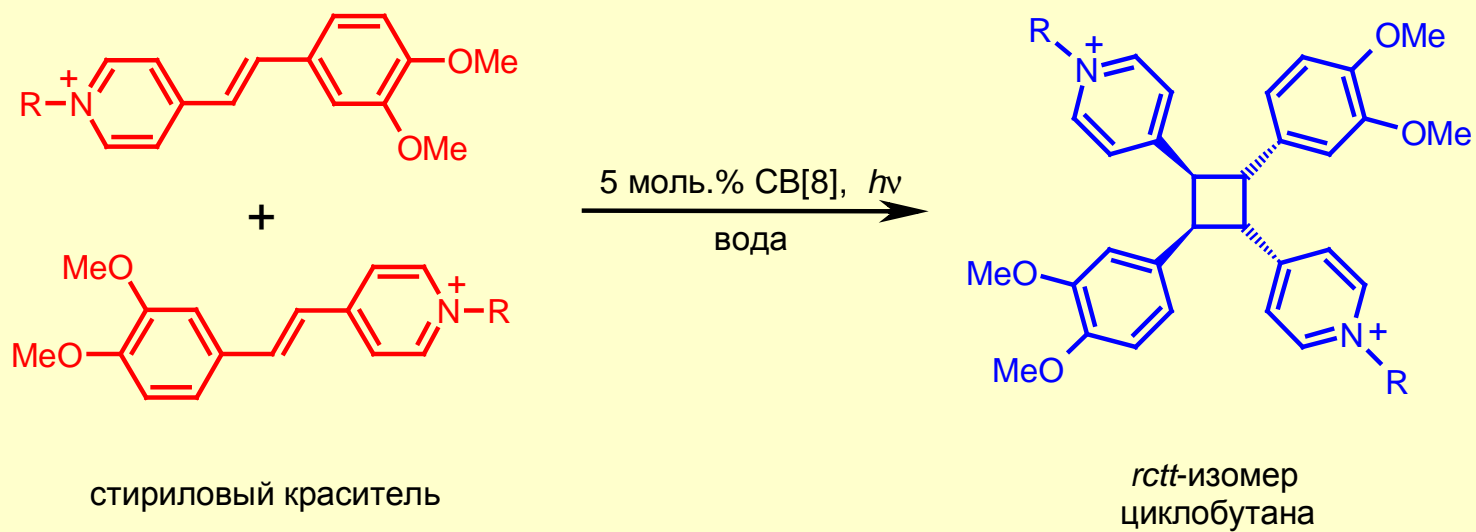


# ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ

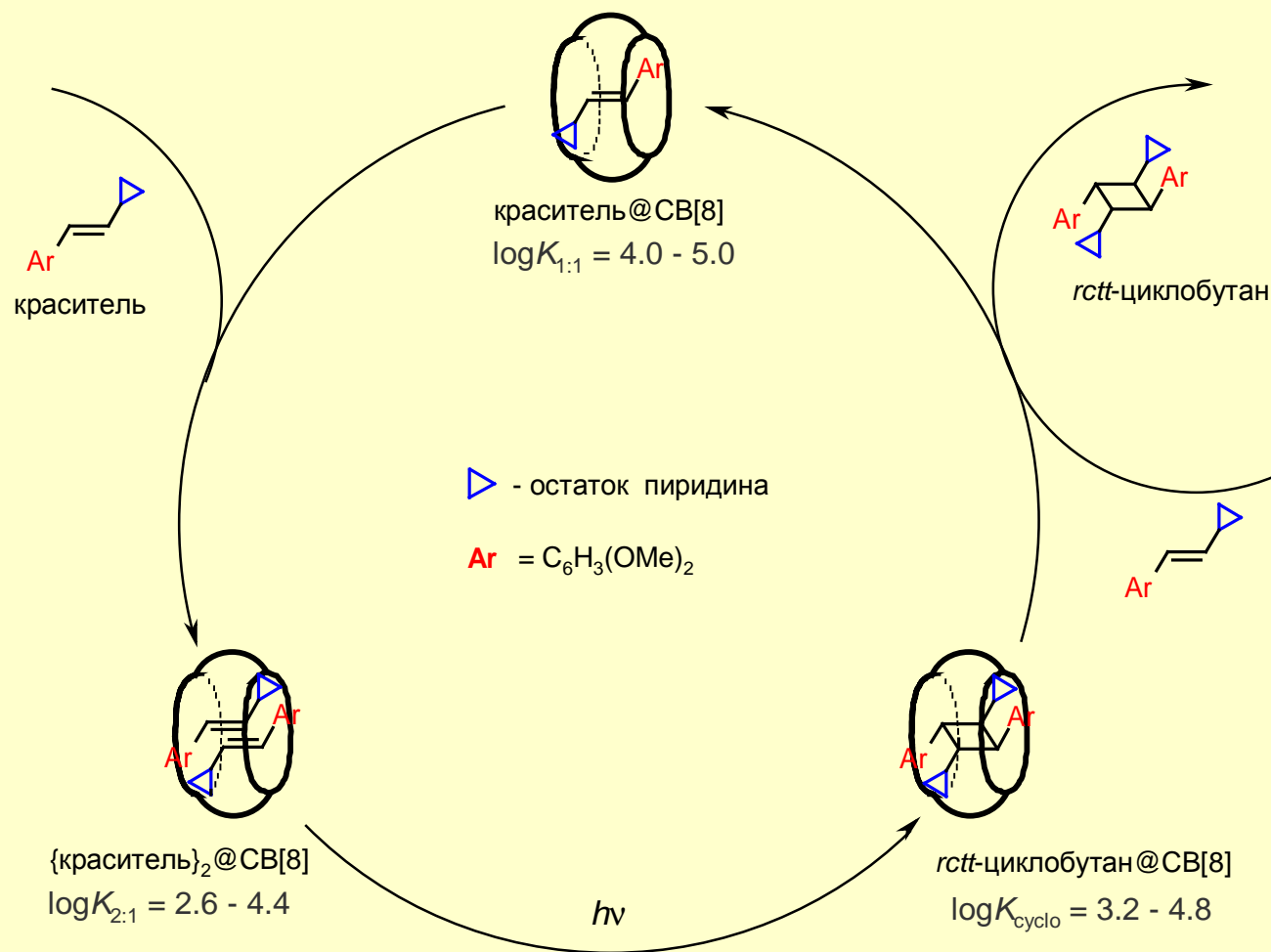


*Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2587;  
*J. Phys. Chem. A.* **2011**, 115, 4505;  
*J. Photochem. Photobiol. A.* **2013**, 253, 52;  
*Химия высоких энергий* **2014**, 48, 295.

# ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АССЕМБЛЕР НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[8]УРИЛА

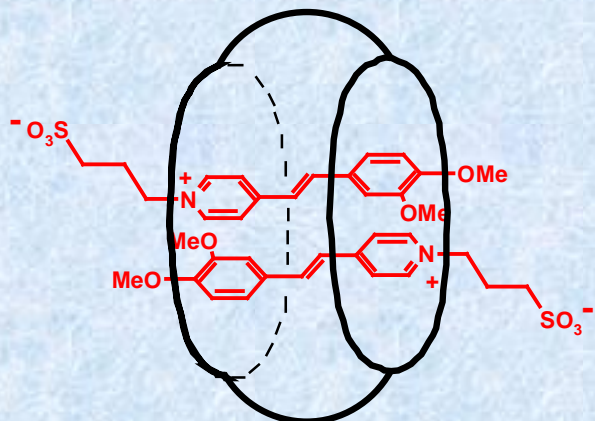


# ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АССЕМБЛЕР НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[8]УРИЛА

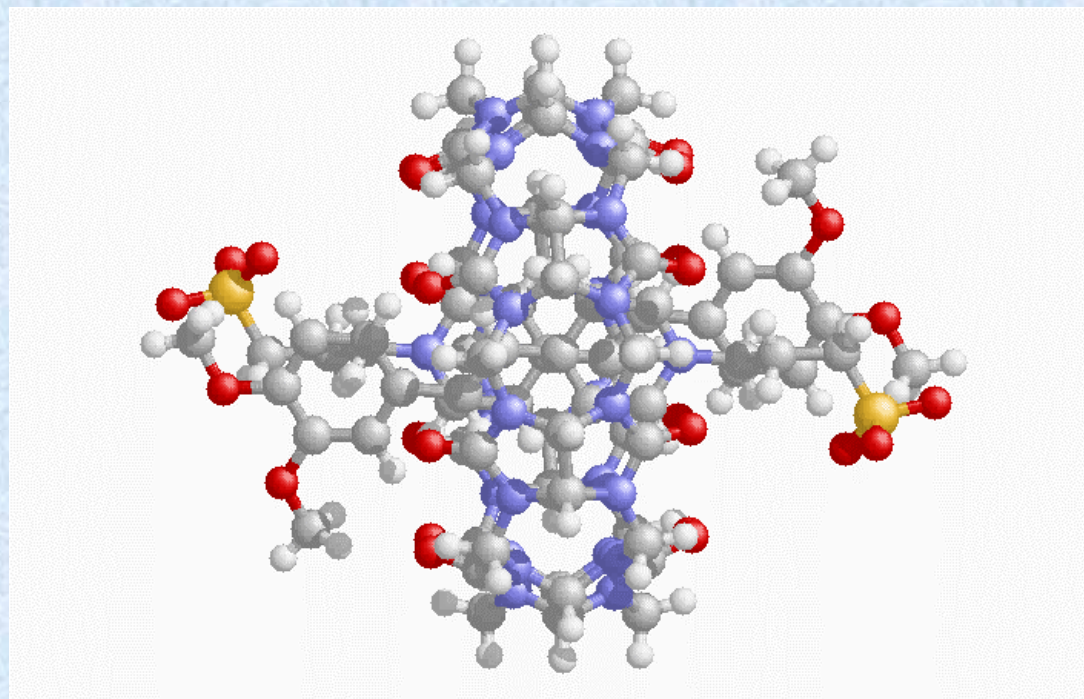


*Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2587;  
*J. Phys. Chem. A.* **2011**, 115, 4505;  
*J. Photochem. Photobio. A.* **2013**, 253, 52;  
*Химия высоких энергий*, **2014**, 48, 295.

# РСА фотоуправляемого супрамолекулярного ассемблера



2CK@CB[8]



## **Можно реализовать все основные типы фотопроцессов:**

- § **Флуоресценцию, образование эксимера**
- § **Фотодиссоциацию**
- § **Фотоизомеризацию**
- § **Фотоциклоприсоединение**
- § **Фотоэлектроциклизацию**
- § **Образование комплекса с переносом заряда, перенос электрона**
- § **Перенос возбуждения**
- § **ТІСТ-состояние**

Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 57, 1299 (обзор);

Ушаков Е. Н., Алфимов М. В., Громов С. П. *Усп. хим.* **2008**, 77, 39 (обзор).

# Прикладной потенциал: новая методология построения материалов для нанофотоники

Продемонстрировано на примере создания :

- § Оптических хемосенсорных материалов
- § Молекулярных переключателей
- § Фотопереключаемых супрамолекулярных устройств
- § Фотоуправляемых супрамолекулярных машин
- § Сред для оптической записи информации
- § Фотопереключаемых ЛБ и полимерных пленок
- § Фотохромных ионофоров для фотоуправляемого мембранного транспорта
- § Лазерных красителей

Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 57, 1299 (обзор);

Ушаков Е. Н., Алфимов М. В., Громов С. П. *Усп. хим.* **2008**, 77, 39 (обзор).

## Молекулярный конструктор фотоактивных супрамолекулярных систем



Уникальный комплекс необходимых характеристик:

- § Доступность непредельных и макроциклических соединений с точки зрения органического синтеза.
- § Склонность к самопроизвольной организации в разнообразные супрамолекулярные архитектуры
- § Свойство в зависимости от структуры претерпевать различные типы фотохимических превращений.
- § Способность к молекулярному фотопереключению с высокой эффективностью.





## **Публикации:**

**Более 250 публикаций в научных журналах и патентов**

## **Сотрудничество**

- **Институт проблем химической физики РАН**
- **Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН**
- **Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова**
- **Институт биорганической химии РАН**
- **Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН**
- **University of Durham, Great Britain**
- **Max-Planck-Institut fur Biophysikalische Chemie, Germany**
- **am Engler-Bunte Institut der Universitat Karlsruhe, Germany**
- **University of Umea, Sweden**
- **North Carolina State University, U.S.A.**
- **The Florida State University, U.S.A.**
- **Universita' Degli Studi Di Bologna, Italy**





## **Исследования были выполнены при финансовой поддержке следующих фондов и организаций:**

- Российский научный фонд (2014)
- Российская академия наук (2003-2014)
- РФФИ (1994-2014)
- Министерство образования и науки РФ (1999-2014)
- Московское правительство (2003-2005)
- INTAS (1993-2005)
- CRDF (1996-2004)
- DFG (1996-2004)
- ISF (1993-1994)



# Спасибо за внимание !

Зимняя школа-конференция  
молодых ученых  
по органической химии  
WSOC - 2015

<http://suprachem.photonics.ru;>  
<http://www.chem.msu.ru/rus/lab/organic/supra-nano.html>

