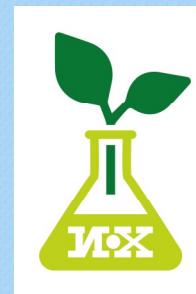




ЦЕНТР ФОТОХИМИИ



Создание фотоактивных супрамолекулярных структур, устройств и машин

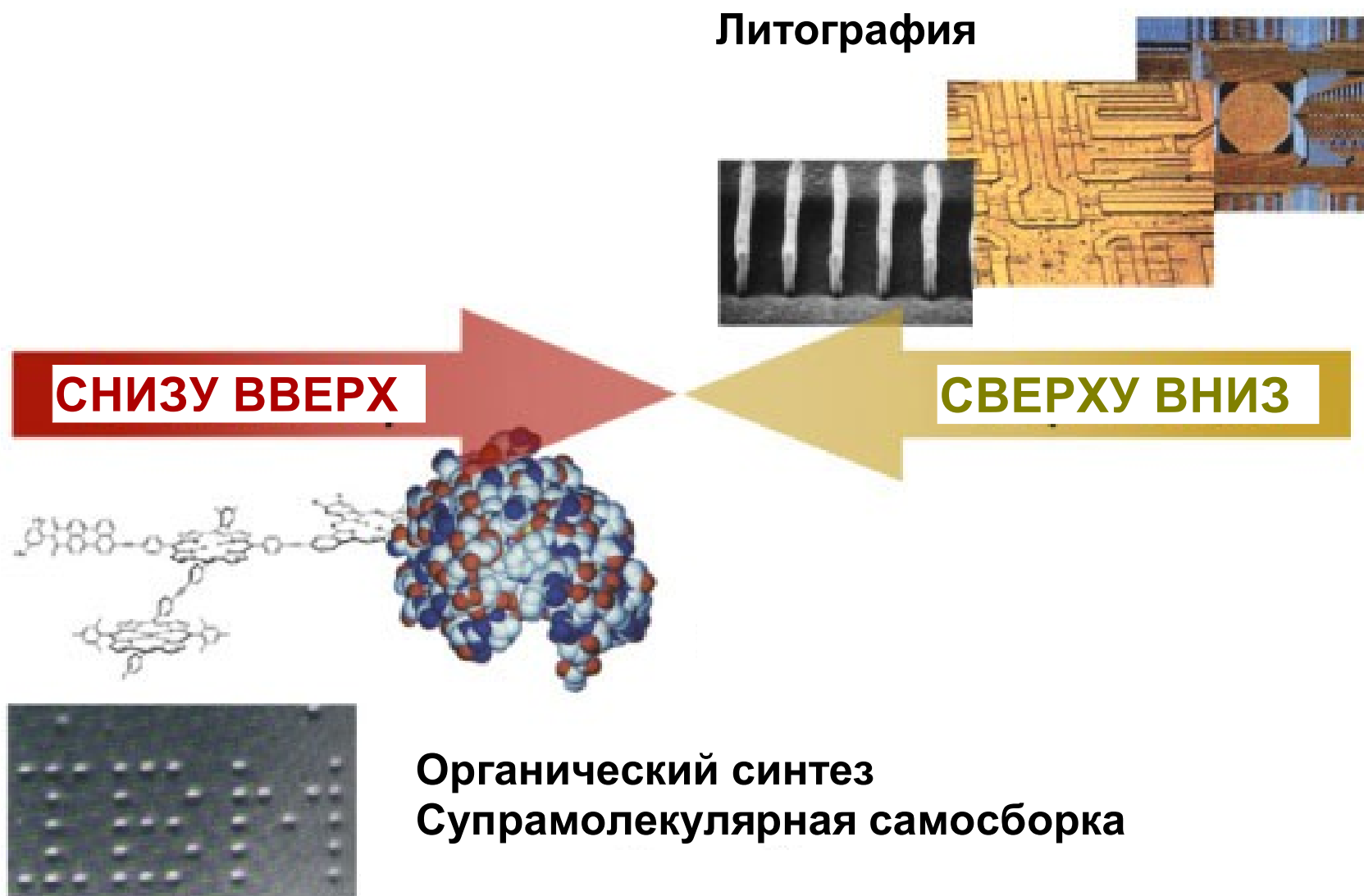
Громов Сергей Пантелеймонович

<http://suprachem.photonics.ru;>

[http://www.photonics.ru/.](http://www.photonics.ru/)

НАНОТЕХНОЛОГИЯ “СНИЗУ ВВЕРХ”

СТРАТЕГИИ СОЗДАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ АРХИТЕКТУР



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

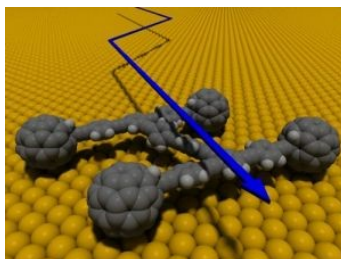
Способы управления супрамолекулярными структурами, устройствами и машинами

§ Фотопереключение - $h\nu$

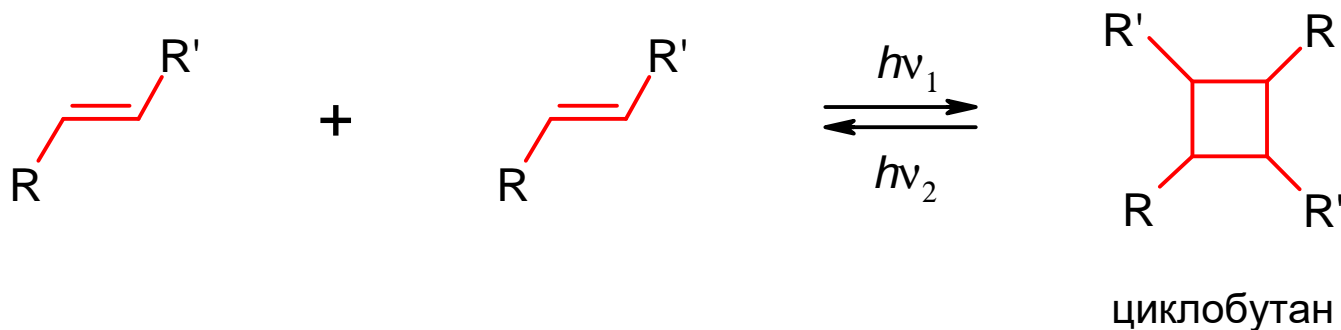
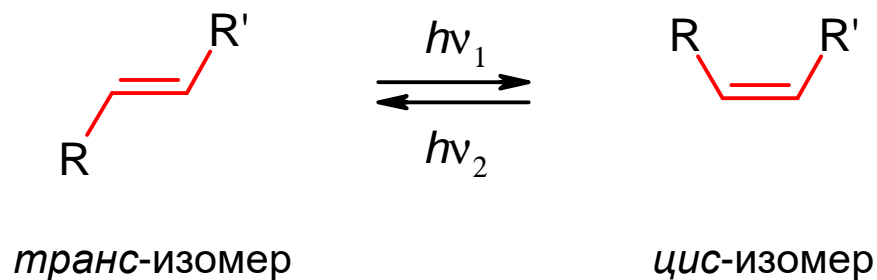
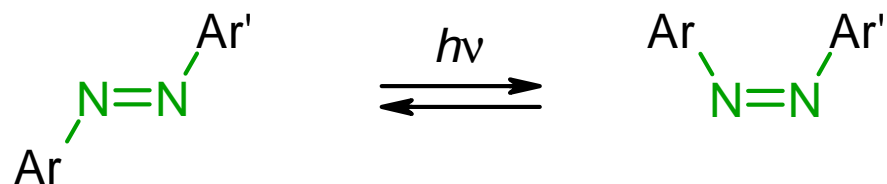
§ Электрохимическое переключение - e^-

§ Химическое переключение - H^+ , M^{n+}

§ Термическое переключение - D



Фотоантенны супрамолекулярных структур, устройств и машин на основе непердельных соединений



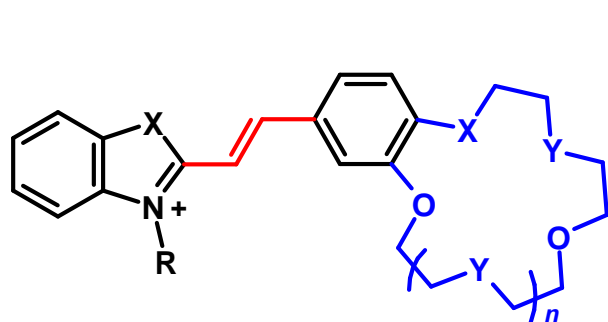
Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 57, 1299 (обзор);

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

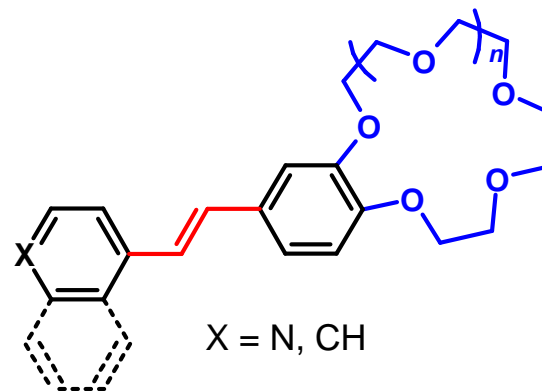
Ушаков Е. Н., Громов С. П. *Усп. хим.* **2015**, 84, 787 (обзор);

Алфимов М. В., Громов С. П., Ушаков Е. Н. в *Усп. хим.* **2021**, 90, 1061 (обзор).

Краунсодержащие непредельные соединения

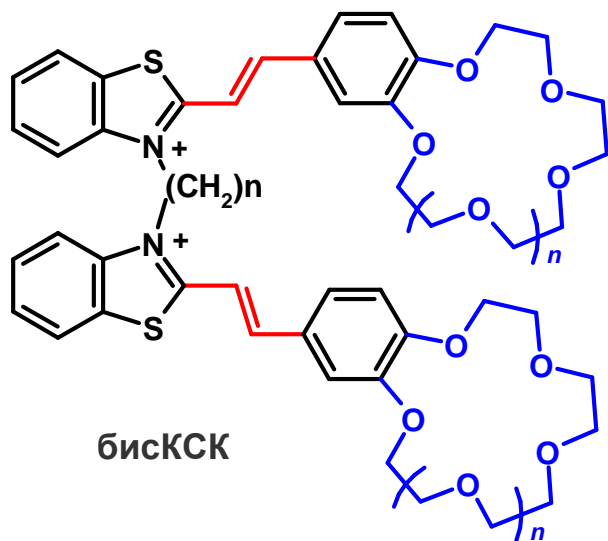


КСК

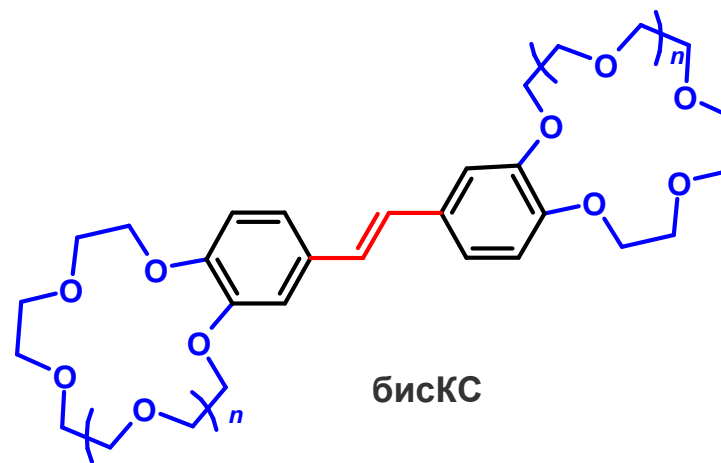


X = N, CH

КСГ



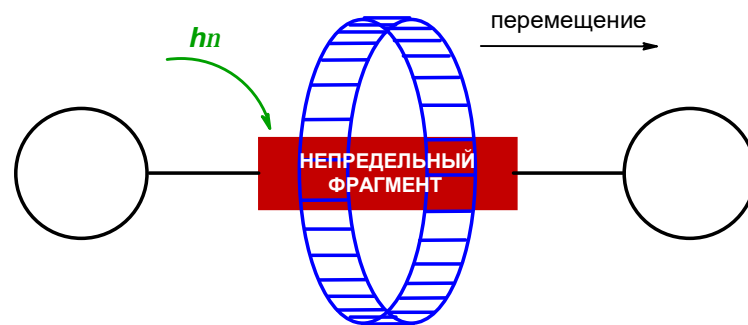
бисКСК



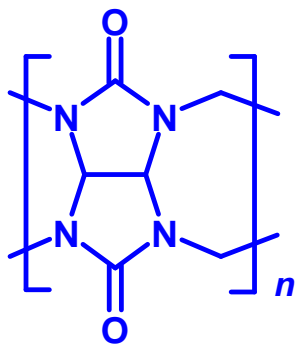
бисКС

$n = 1, 2$

Фотоуправляемые супрамолекулярные машины на основе непердельных соединений, кукурбитурилов и циклодекстринов

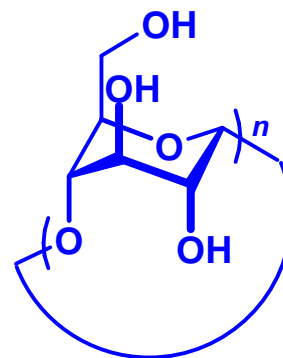


фотоуправляемая супрамолекулярная машина



кукурбитурилы

$n = 6-8$



циклодекстрины

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

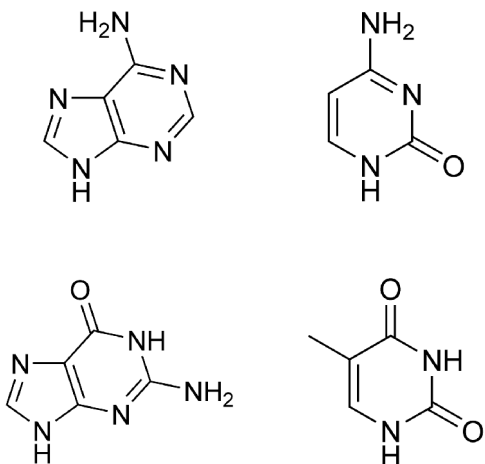
Громов С. П. *Обзорный журнал по химии.* **2011**, 1, 3 (обзор);

Ушаков Е. Н., Громов С. П. *Усп. хим.* **2015**, 84, 787 (обзор);

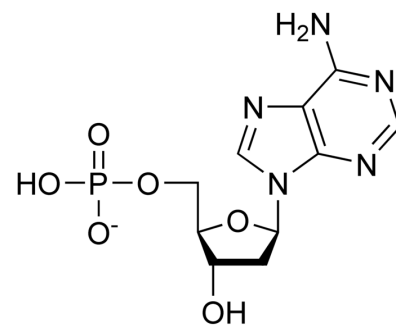
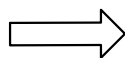
Алфимов М. В., Громов С. П., Ушаков Е. Н. в *Усп. хим.* **2021**, 90, 1061 (обзор).

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОНСТРУКТОР В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

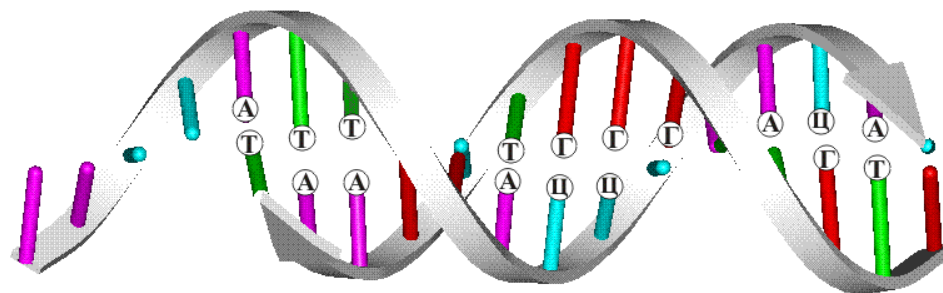
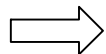
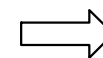
Нуклеиновые кислоты



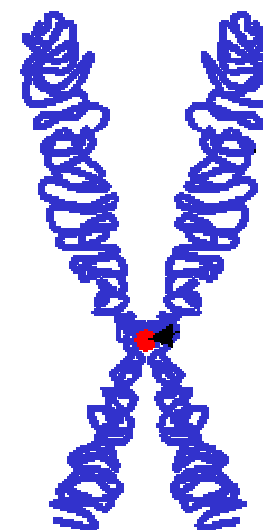
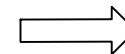
азотистые основания



нуклеотиды

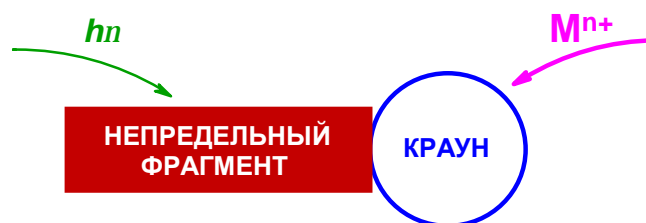


нуклеиновые кислоты

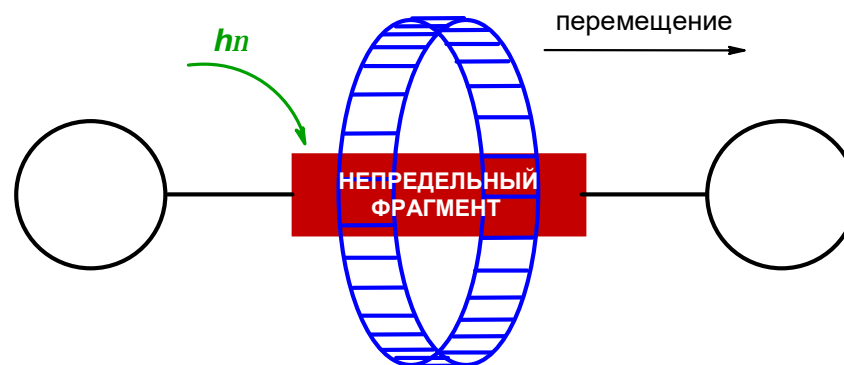
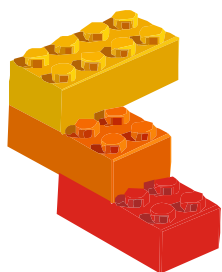


хромосомы

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОНСТРУКТОР ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР, УСТРОЙСТВ И МАШИН В НАНОТЕХНОЛОГИИ



фотоперключаемое супрамолекулярное устройство

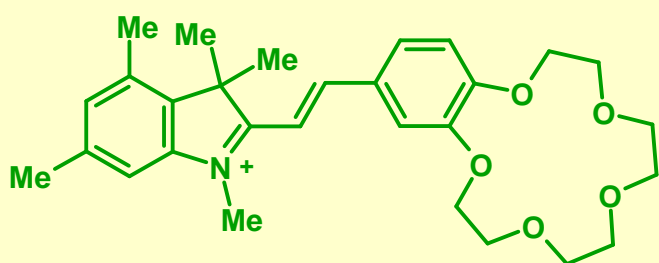


фотоуправляемая супрамолекулярная машина

Самосборка
в фотопереключаемые супрамолекулярные структуры и
устройства с участием водородных связей

Часть I

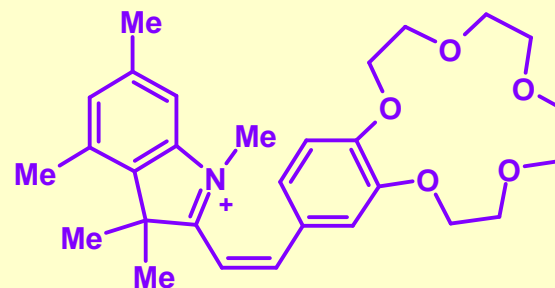
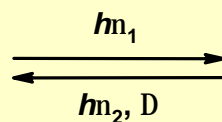
Транс-цис-фотоизомеризация КСК



транс-изомер

$$\varphi_{t-c} = 0.49$$

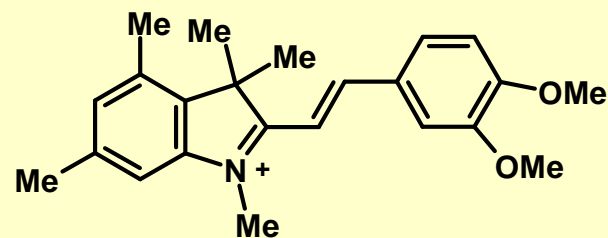
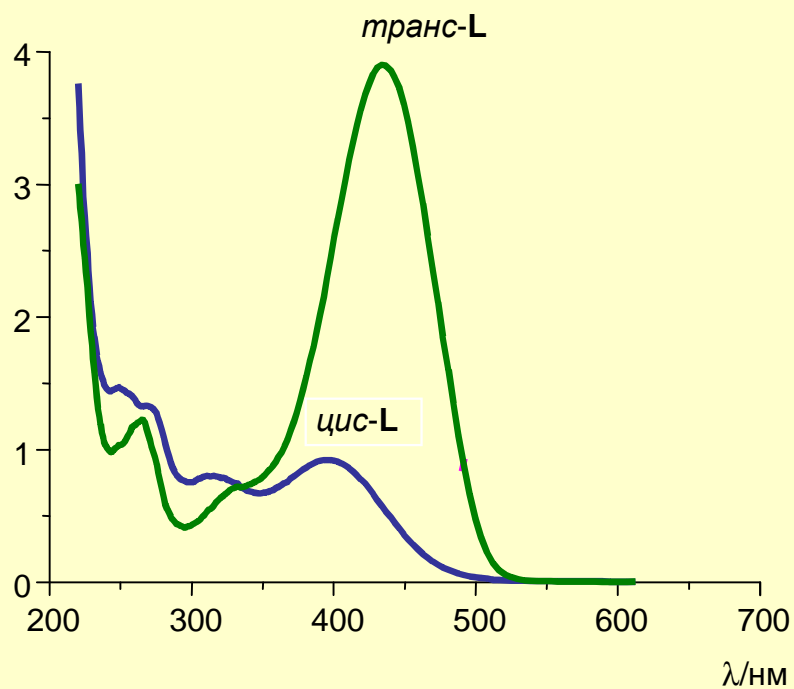
$$\varphi_f = 0.002$$



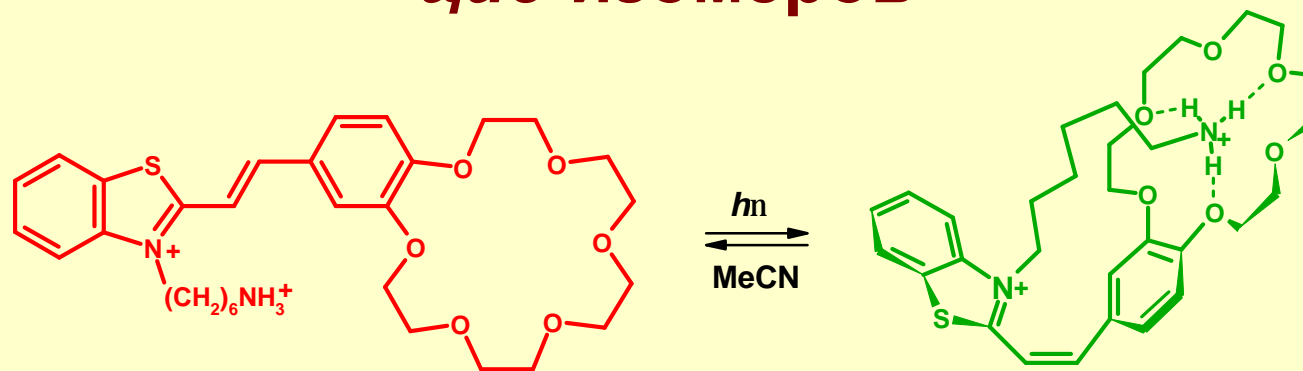
цис-изомер

$$\varphi_{c-t} = 0.50$$

$\varepsilon \cdot 10^{-4} / \text{l} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

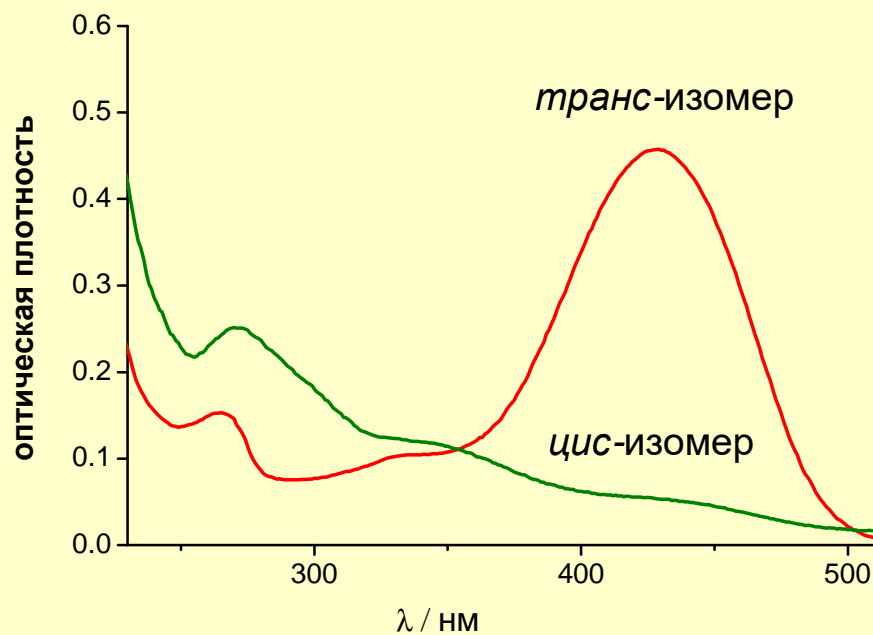


Внутримолекулярное комплексообразование цис-изомеров

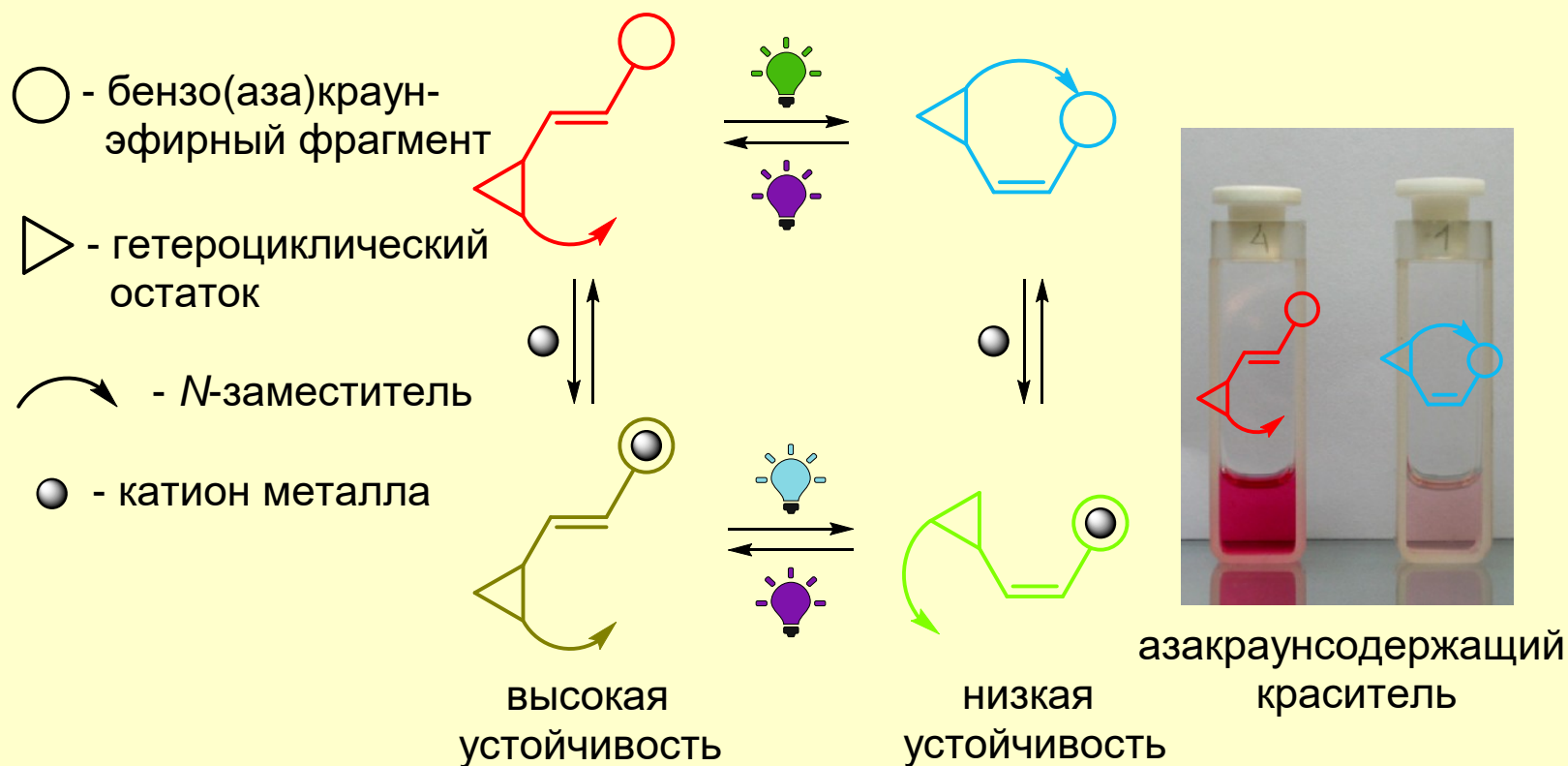


транс-изомер

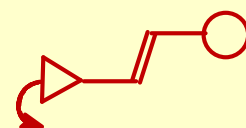
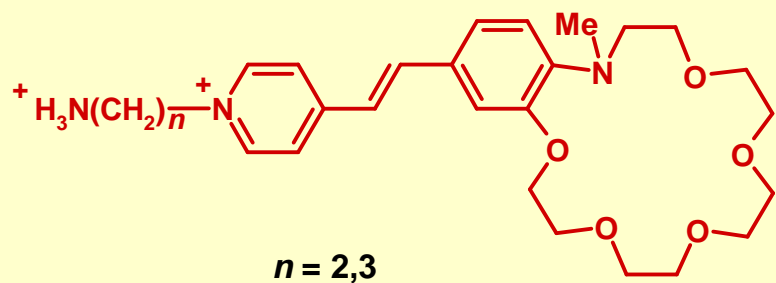
катион-“накрытый” комплекс
цис-изомера



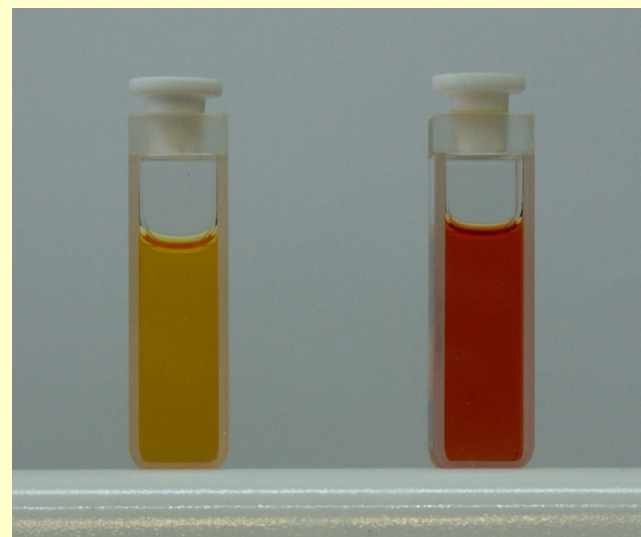
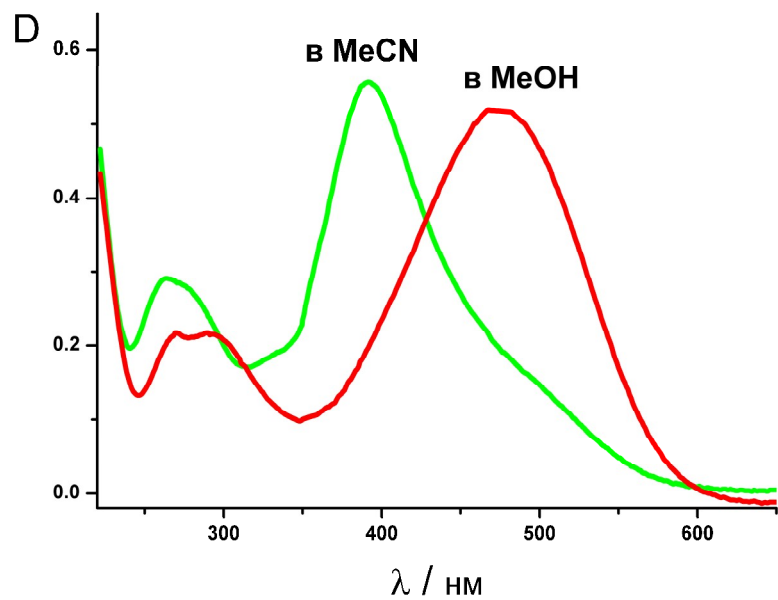
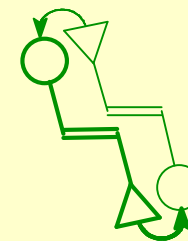
Фотопереклюцаемые супрамолекулярные устройства



Димеризация КСК



самопроизвольно

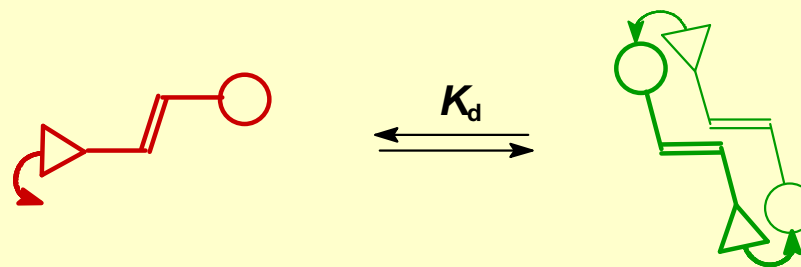


в MeCN

в MeOH

RF patent 2278134 2006;
J. Org. Chem. **2014**, 79, 11416;
J. Phys. Chem. A **2015**, 119, 13025;
New J. Chem. **2016**, 40, 7542.

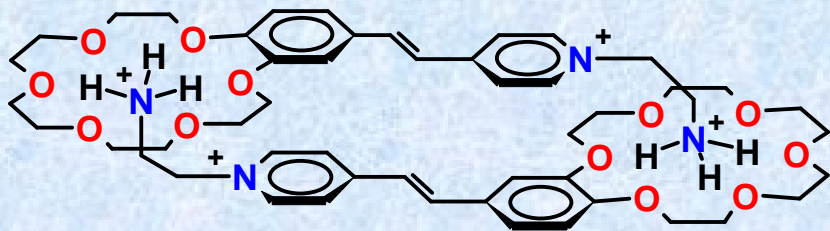
ДИМЕРИЗАЦИЯ



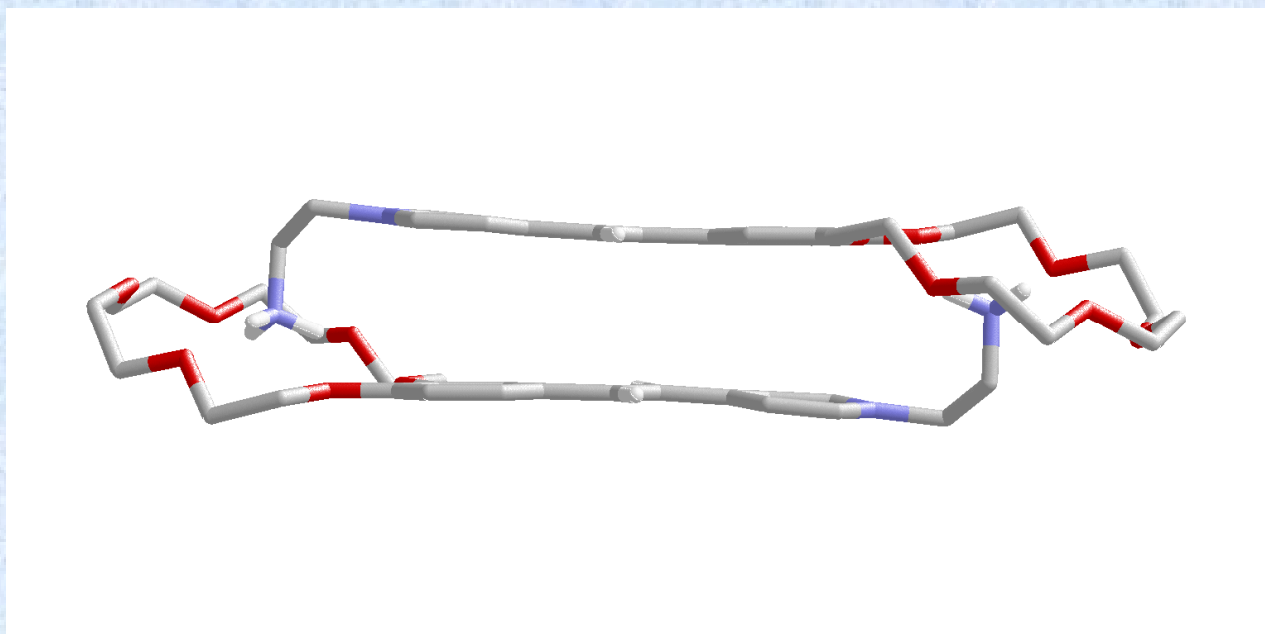
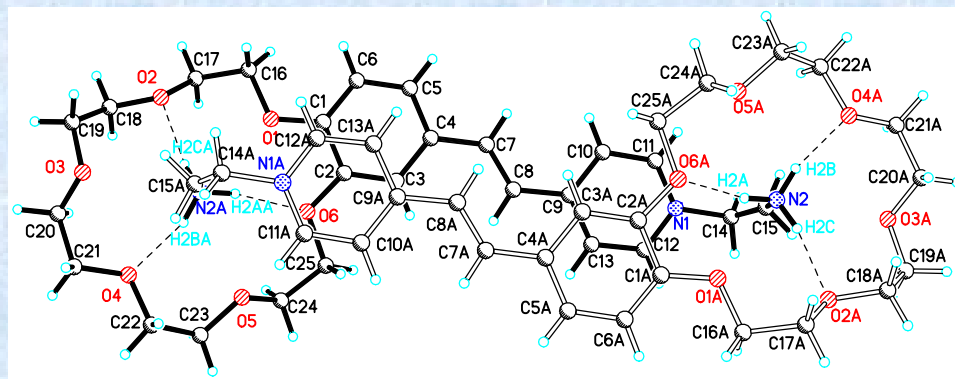
	$\lg K_d$		$\lg K_d$
	8.03		5.87
	7.90		3.61
	7.12		2.44

в CD_3CN

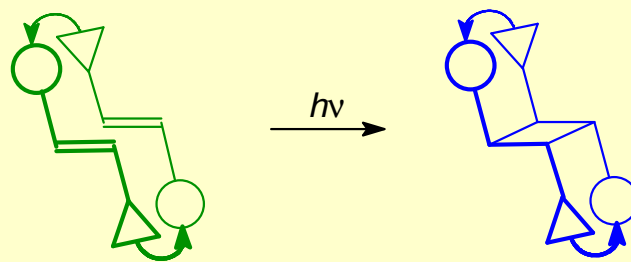
РСА димерных комплексов КСК



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



[2 + 2]-Фотоциклоприсоединение КСК



$$F_{\text{ФЦП}} = \text{до } 0.38$$

син-"голова-к-хвосту"

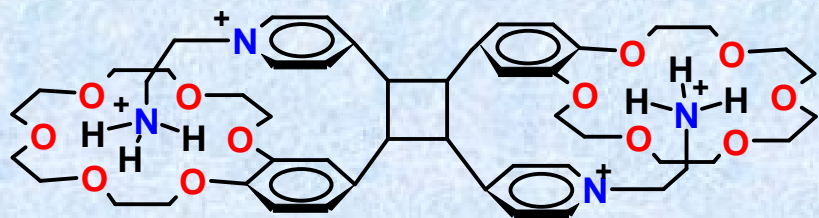
син-изомер

	Выход, %		Выход, %
	100		33
	100		0
	40		0

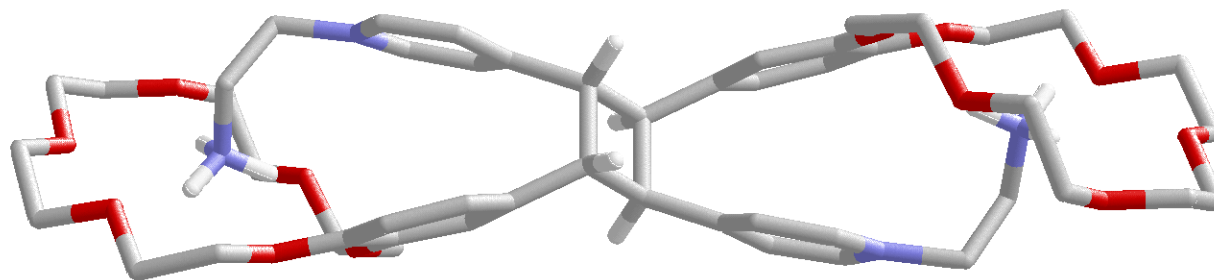
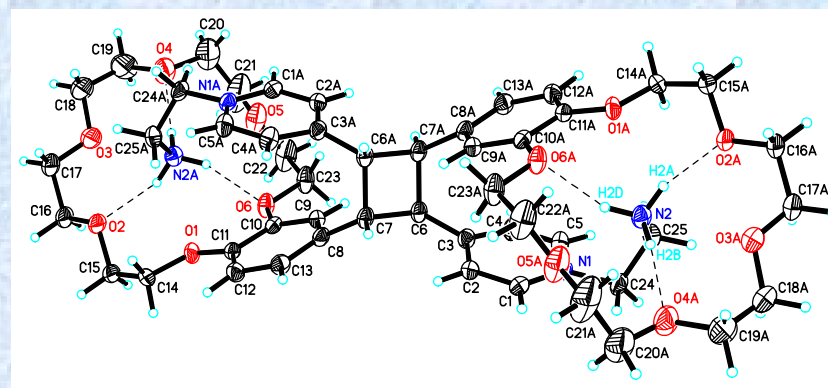
Патент РФ 2278134 2006;
 Изв. АН. Сер. хим. 2009, 58, 1179;
 J. Org. Chem. 2014, 79, 11416;
 J. Phys. Chem. A 2015, 119, 13025.

в MeCN, время облучения, 4 ч

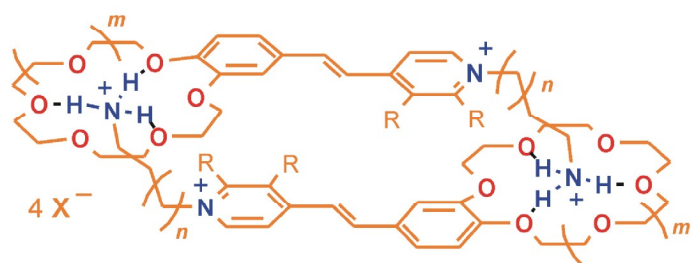
Рентгеноструктурный анализ циклобутана



син-циклобутан

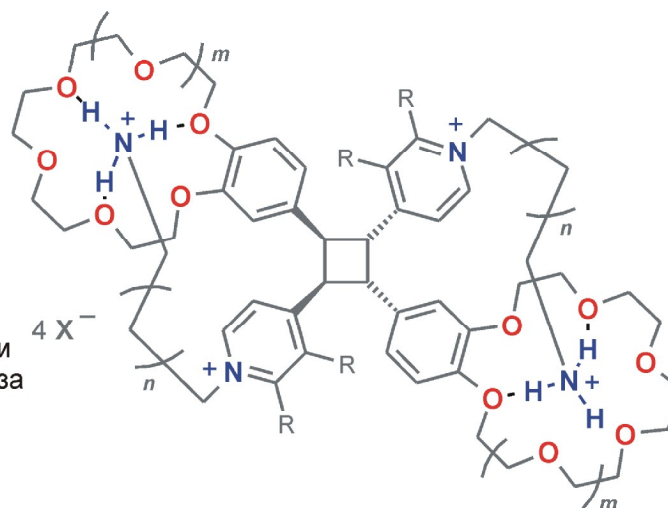
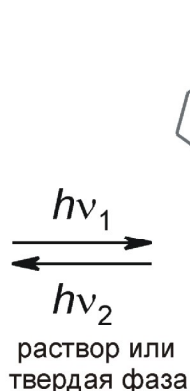


Супрамолекулярные фотопереключател на основе аммонийалкильных производных краунсодержащих стириловых красителей



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

димерные комплексы
стириловых красителей



rcft изомеры
производных циклобутана

краситель

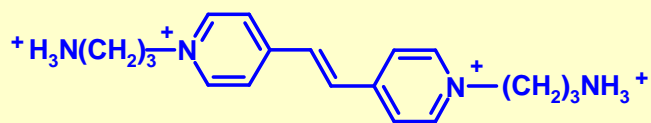


циклобутан

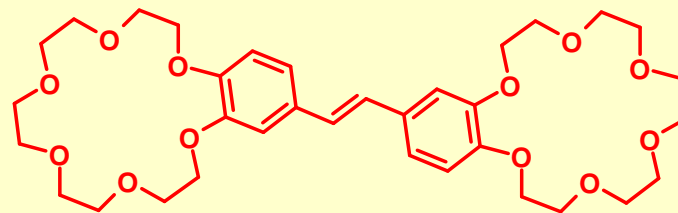
($X = \text{ClO}_4;$
 $R = \text{H}; n = m = 1$)

Обнаруженное свойство позволяет рассчитывать на использование этих новых фотоактивных супрамолекулярных систем для оптической записи информации

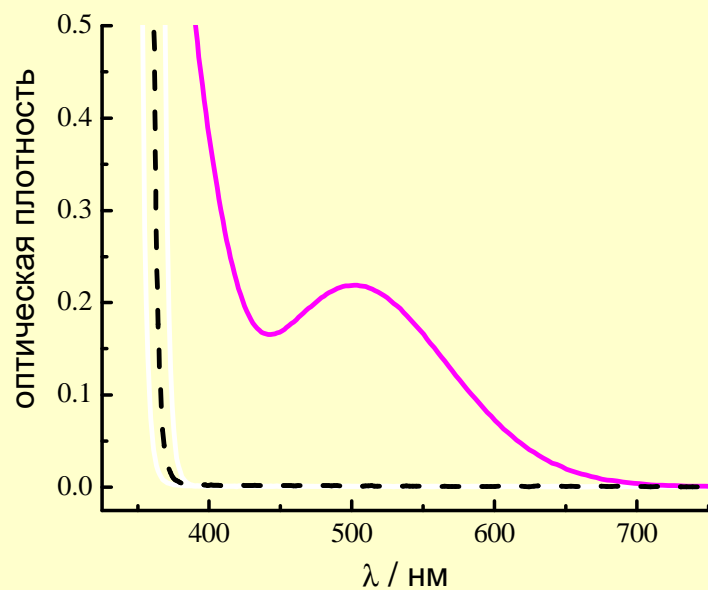
Образование комплексов с переносом заряда бисКС



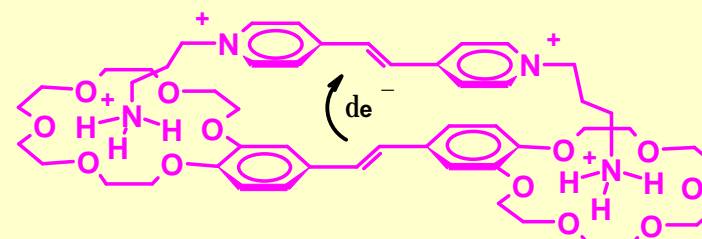
+



→



→
MeCN

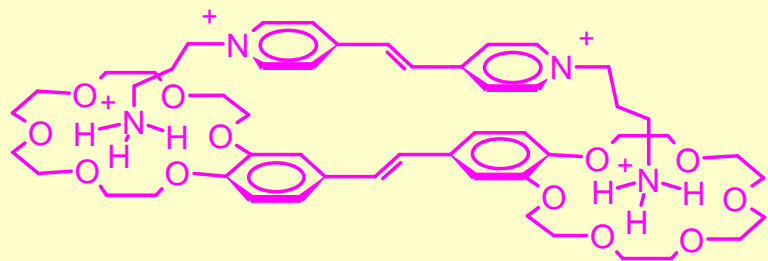


КПЗ

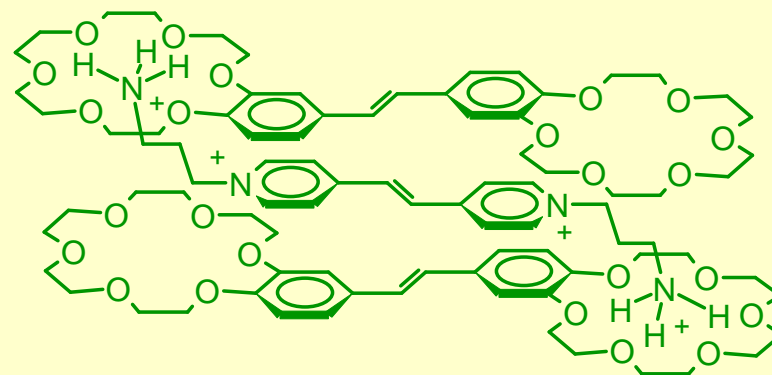
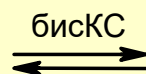
lg K = 9.08

Org. Lett. **1999**, 1, 1697 ;
New. J. Chem. **2005**, 29, 881;
J. Org. Chem. **2011**, 76, 6768;
Photochem. Photobiol. Sci. **2017**, 16, 1801;
ACS Omega **2020**, 5, 25993.

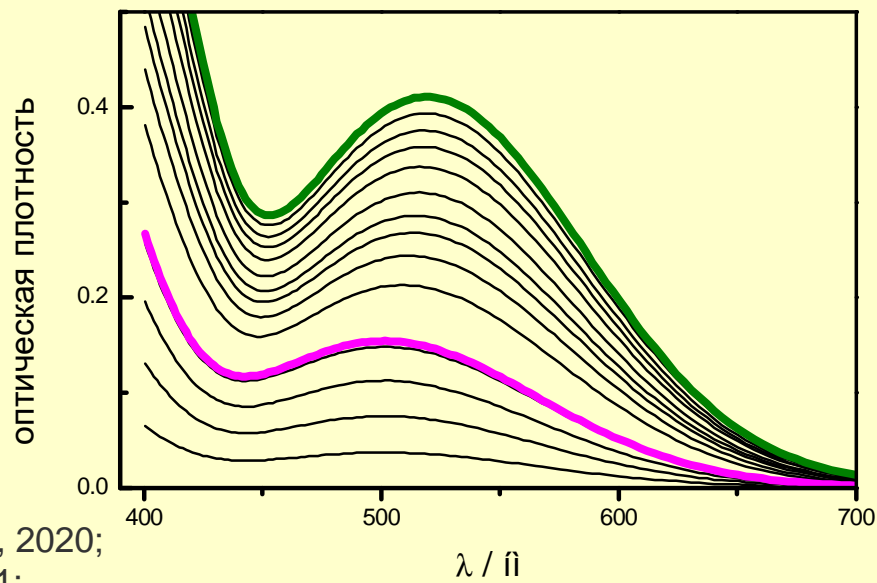
Образование комплексов с переносом заряда



бимолекулярный КПЗ



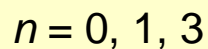
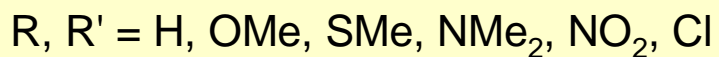
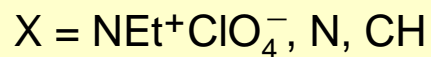
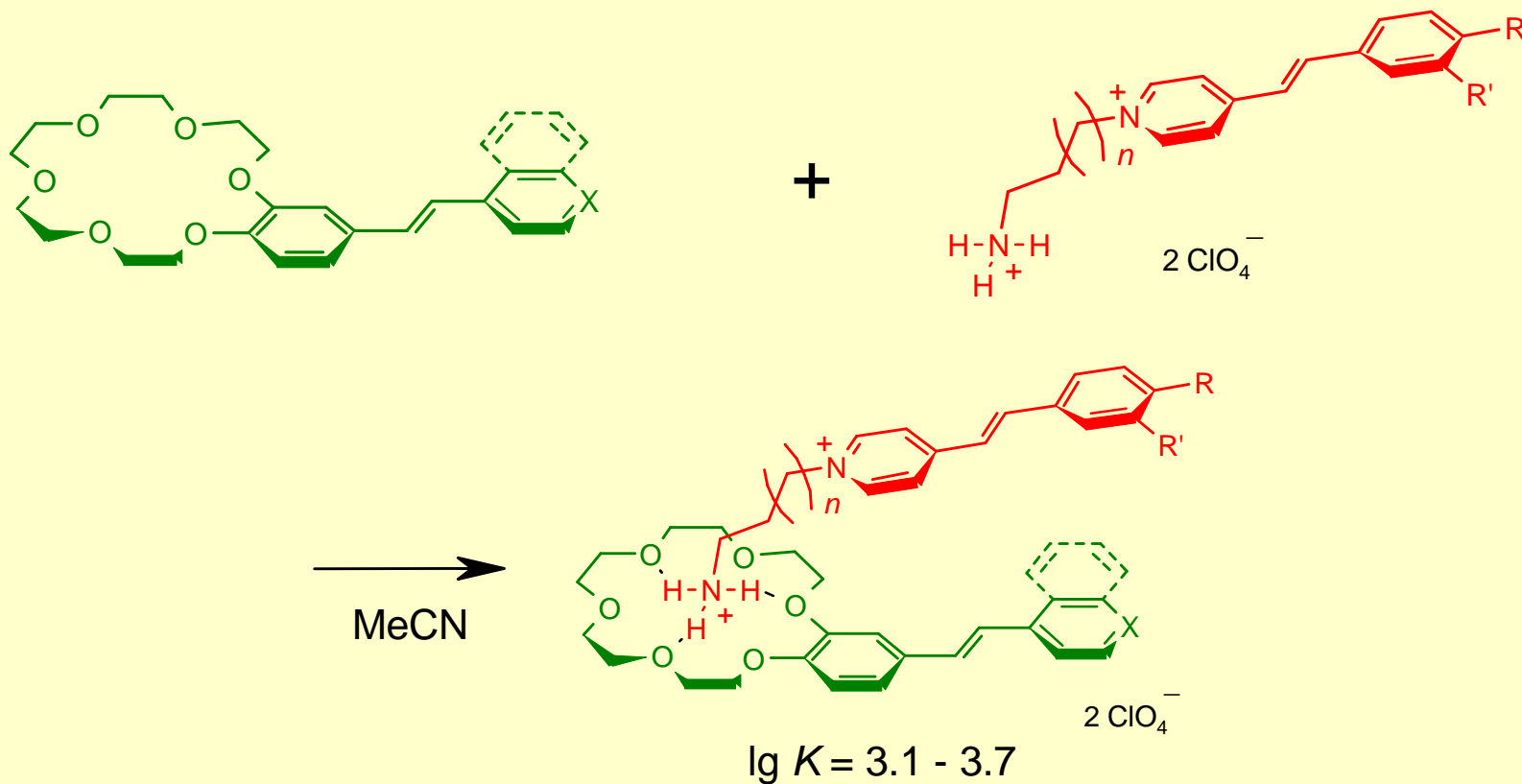
тримолекулярный КПЗ



$\lg K = 3.27$

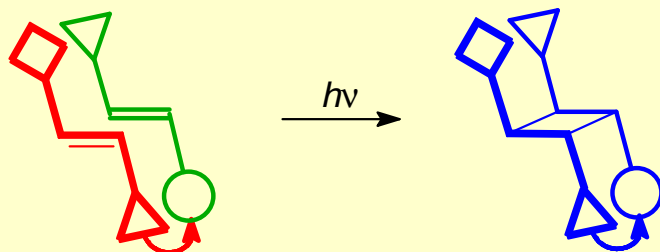
J. Phys. Chem. A **2002**, 106, 2020;
New. J. Chem. **2005**, 29, 881;
J. Org. Chem. **2011**, 76, 6768;
J. Photochem. Photobio. A. **2019**, 372, 89;
Front. Chem. **2023**, 11, 1263440.

Образование псевдодимерных комплексов



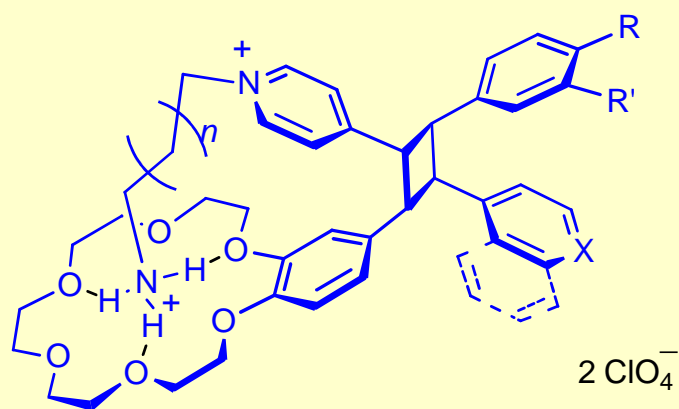
Mendeleev Commun., **2007**, 17, 29;
New. J. Chem. **2016**, 40, 7542;
Dyes Pigments **2020**, 172, 107825;
J. Org. Chem. **2021**, 86, 3164.

кросс [2 + 2]-Фотоциклоприсоединение



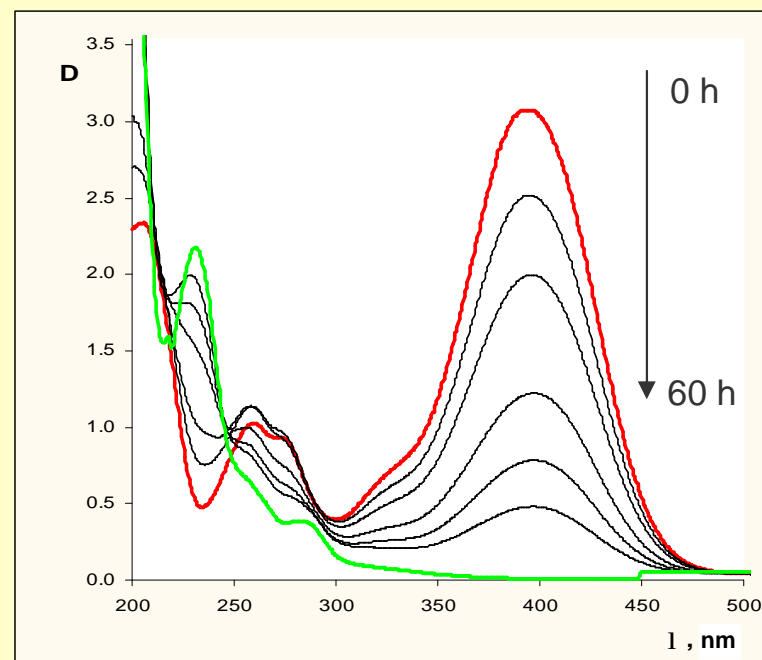
один из 38
возможных изомеров

син-"голова-к-хвосту"



X = N⁺Et ClO₄⁻, N, CH

rctt изомеры



Mendelev Commun., **2007**, 17, 29;

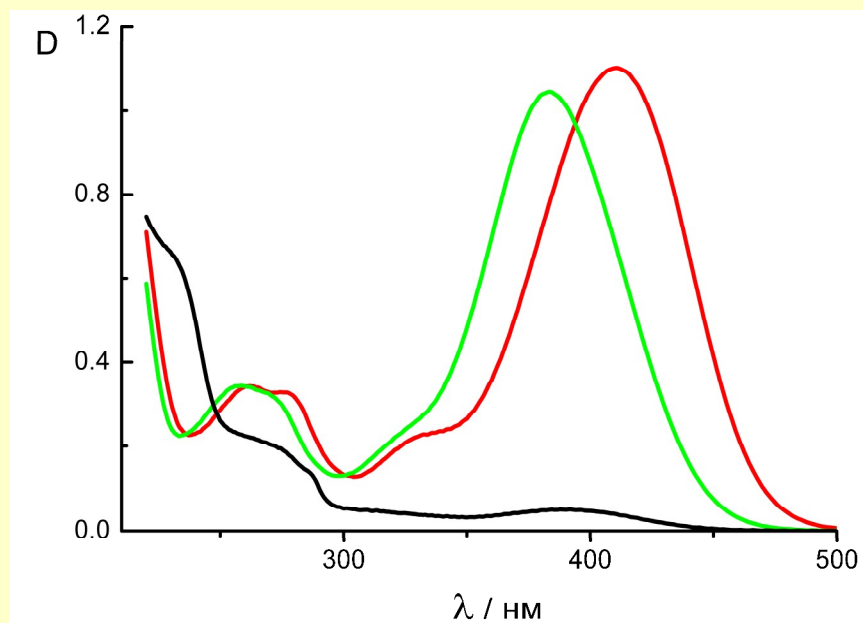
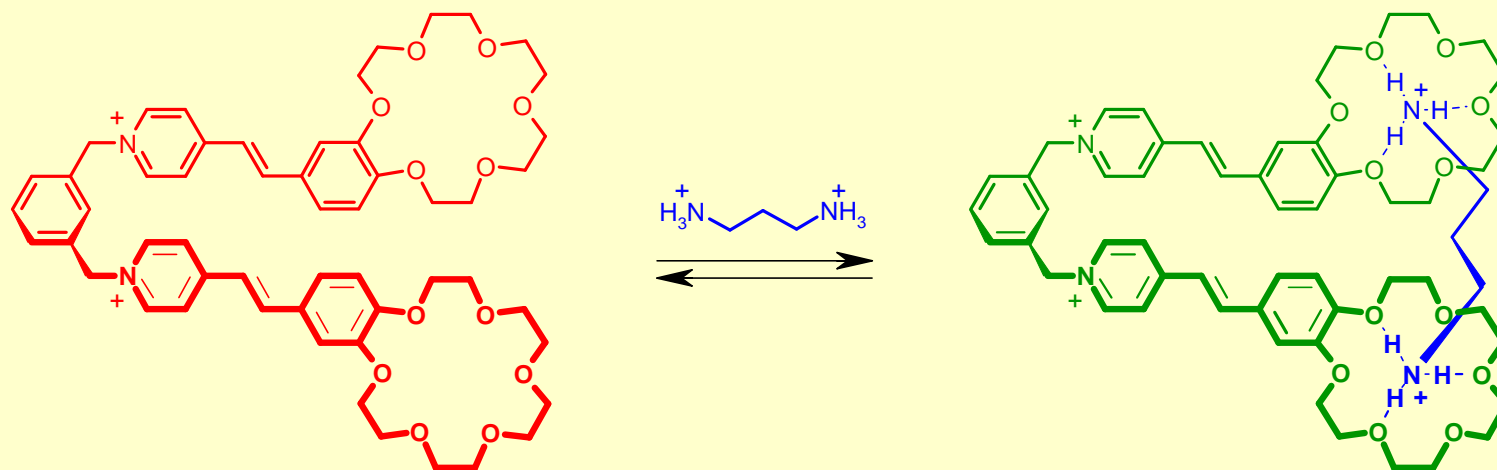
Патент РФ 2383571 **2010**;

New. J. Chem. **2016**, 40, 7542;

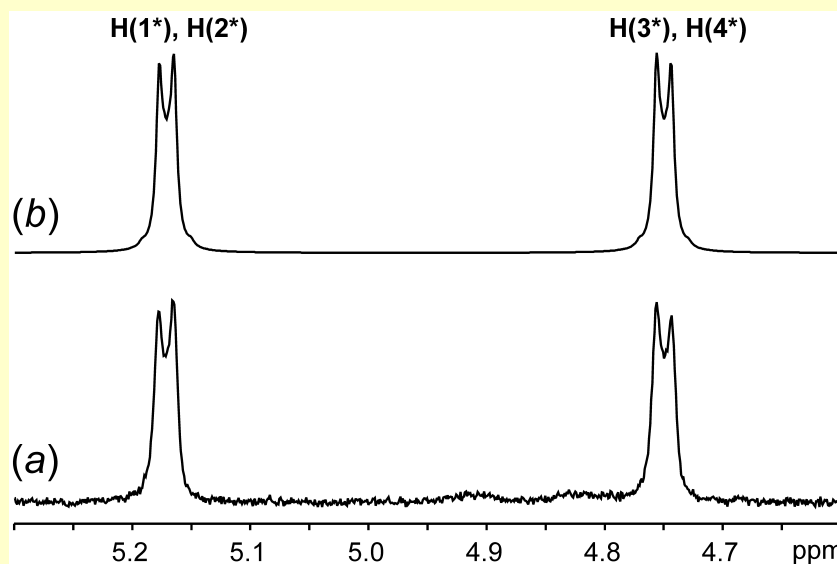
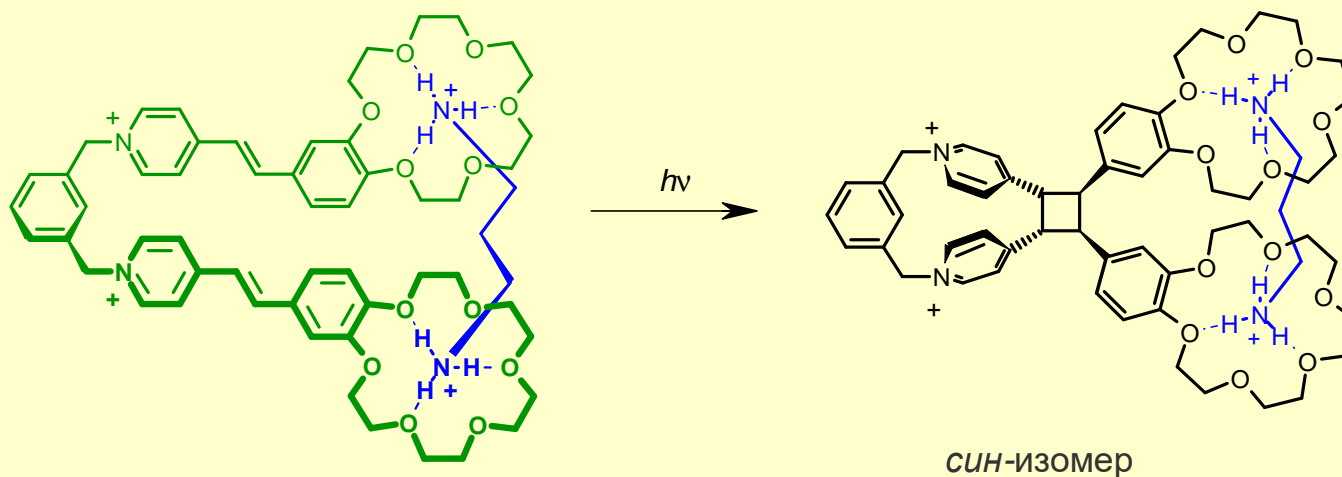
Dyes Pigments **2020**, 172, 107825;

J. Org. Chem. **2021**, 86, 3164.

ОБРАЗОВАНИЕ ПСЕВДОСЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

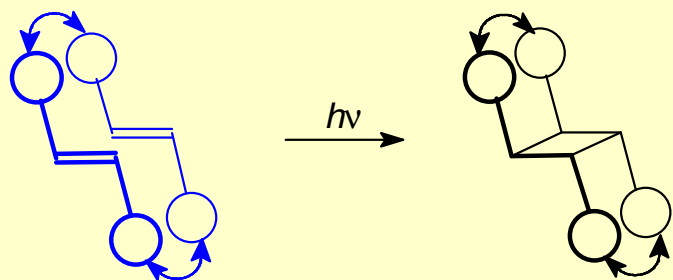


Внутримолекулярное [2 + 2]-фотоциклоприсоединение



(a) Экспериментальный и (b) теоретический ЯМР ^1H спектр цикlobутановых протонов

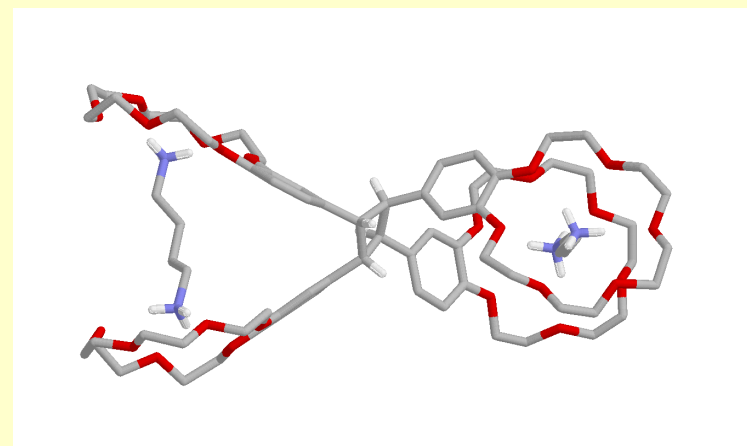
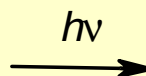
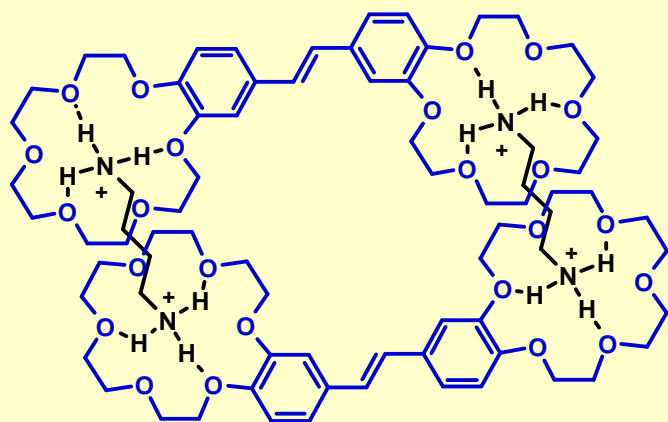
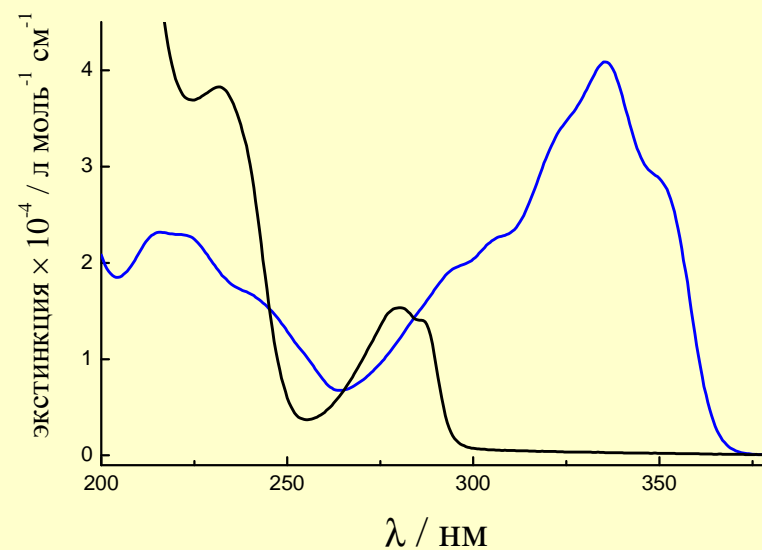
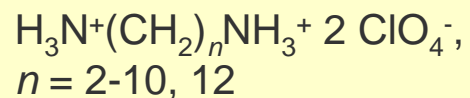
Образование биспсевдосэндвичевых комплексов и [2 + 2]-автофотоциклоприсоединение



син-комплекс

син-изомер

$$F_{\text{ФЦП}} = \text{до } 0.27$$



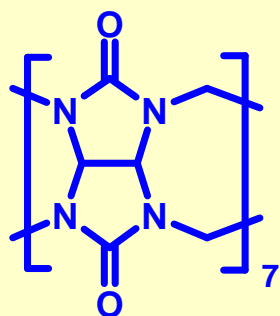
син-изомер

Изв. АН. Сер. хим. **2009**, 58, 108;
 New J. Chem. **2011**, 35, 724;
 J. Photochem. Photobiol. A. **2017**, 340, 80.

**Самосборка
в фотоуправляемые супрамолекулярные машины**

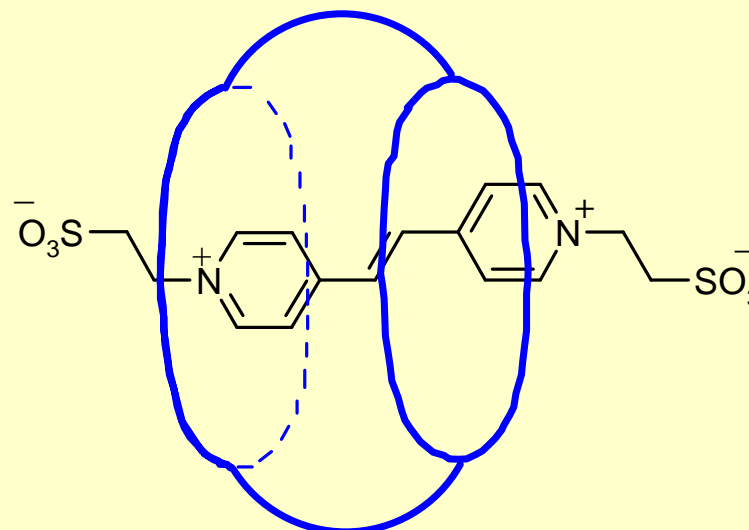
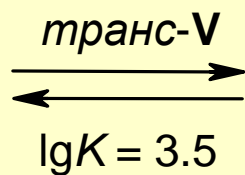
Часть II

ПСЕВДОРОТАКСАНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КУКУРБИТУРИЛОВ



CB[7]

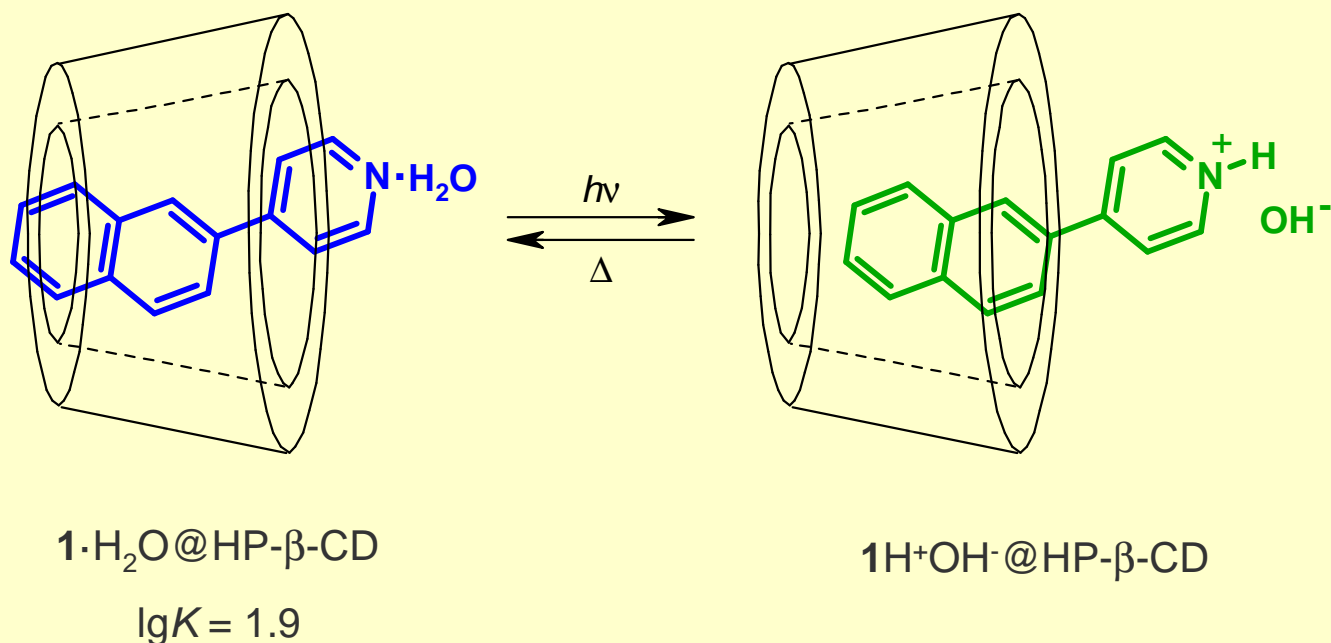
кукурбит[*n*]урилы



транс-V@CB[7]

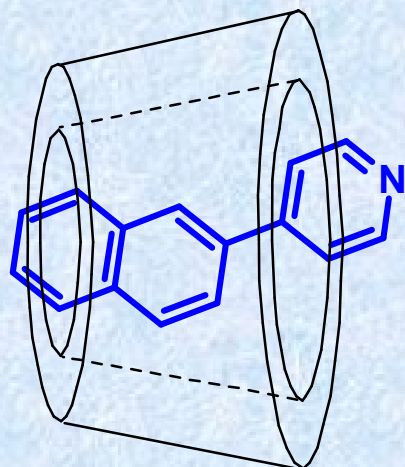
Российские нанотехнологии **2007**, 2, 56;
J. Mol. Struct. **2011**, 989, 114;
Chem. Phys. Lett. **2014**, 610-611, 91;
J. Photochem. Photobio. A. **2018**, 353, 34.

ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА

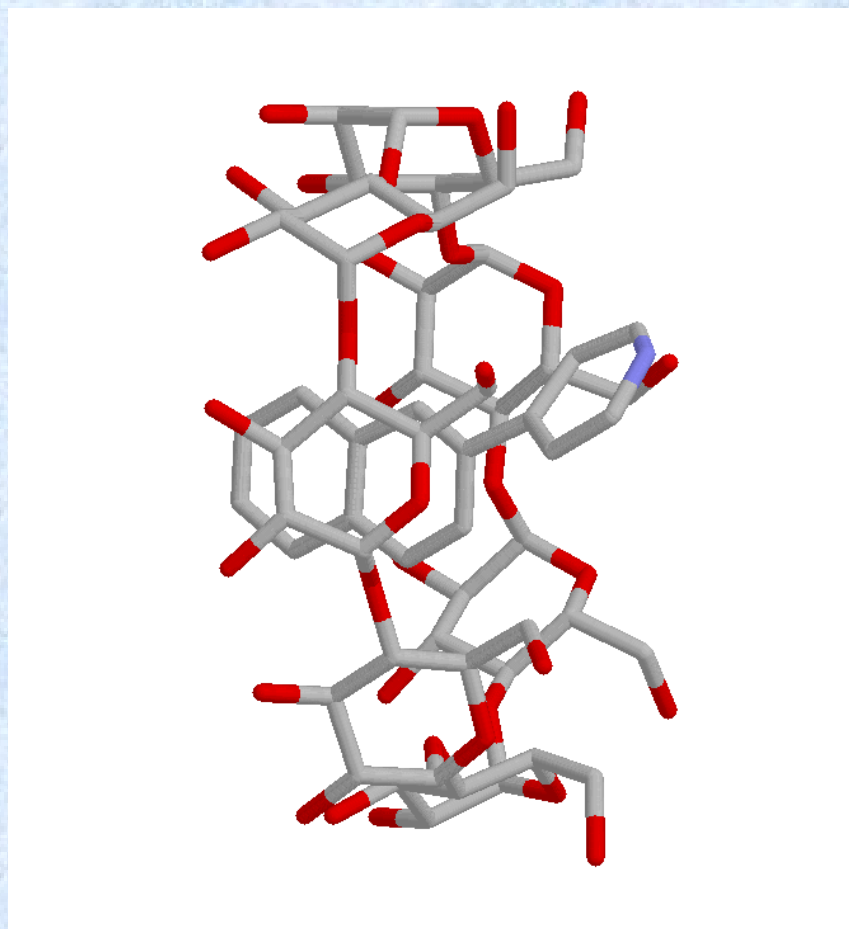


Обнаружение обратимого фотоиндуцированного механического перемещения нафтилпиридина в полости β -циклодекстрина позволило разработать новый вид фотоуправляемых супрамолекулярных машин.

РСА фотоуправляемой супрамолекулярной машины

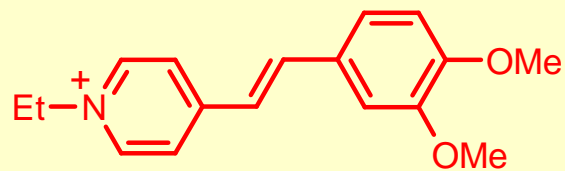


1@ β -CD

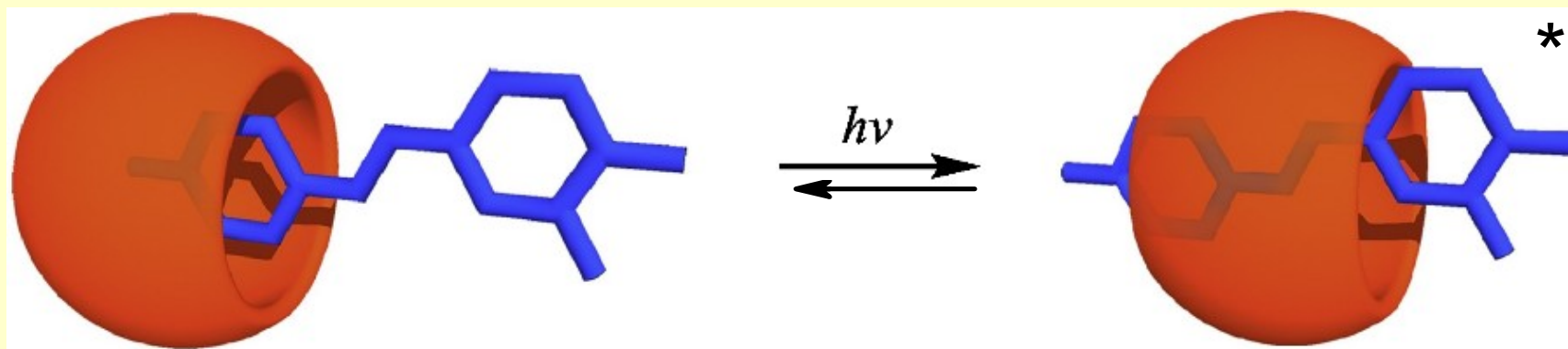


Изв. АН. Сер. хим. **2004**, 53, 2420;
J. Photochem. Photobiol. **2011**, 217, 87;
Изв. АН. Сер. хим. **2013**, 62, 2150.

ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА



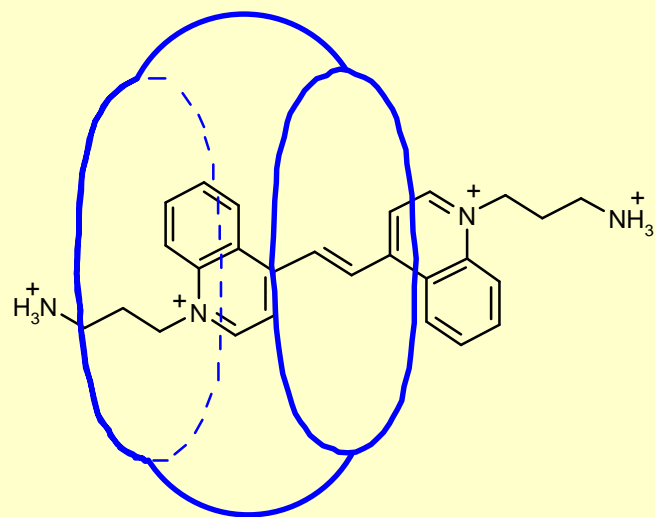
CK



CK@CB[7]

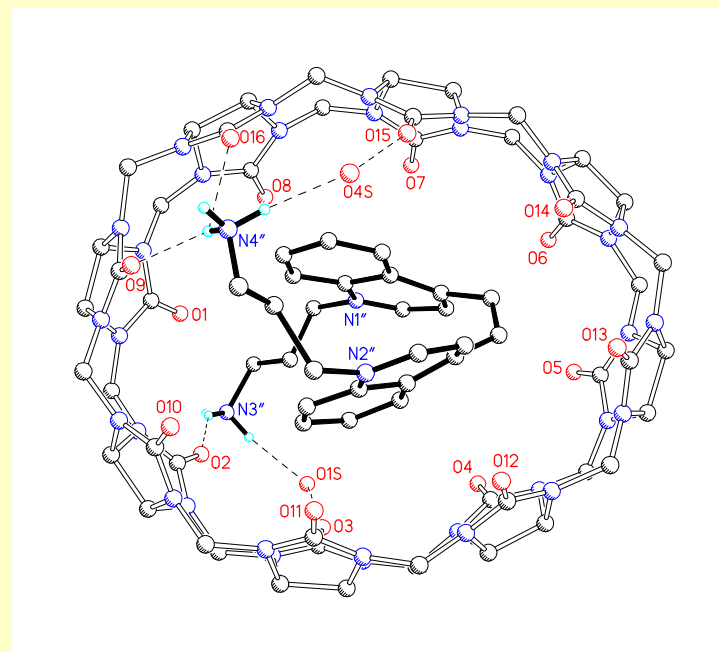
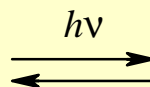
CK@CB[7]*

ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА



транс-V@CB[8]

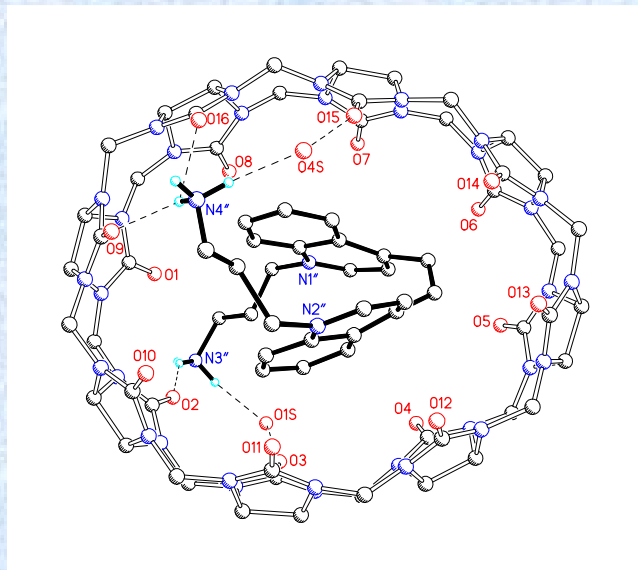
$\lg K = 4.6$



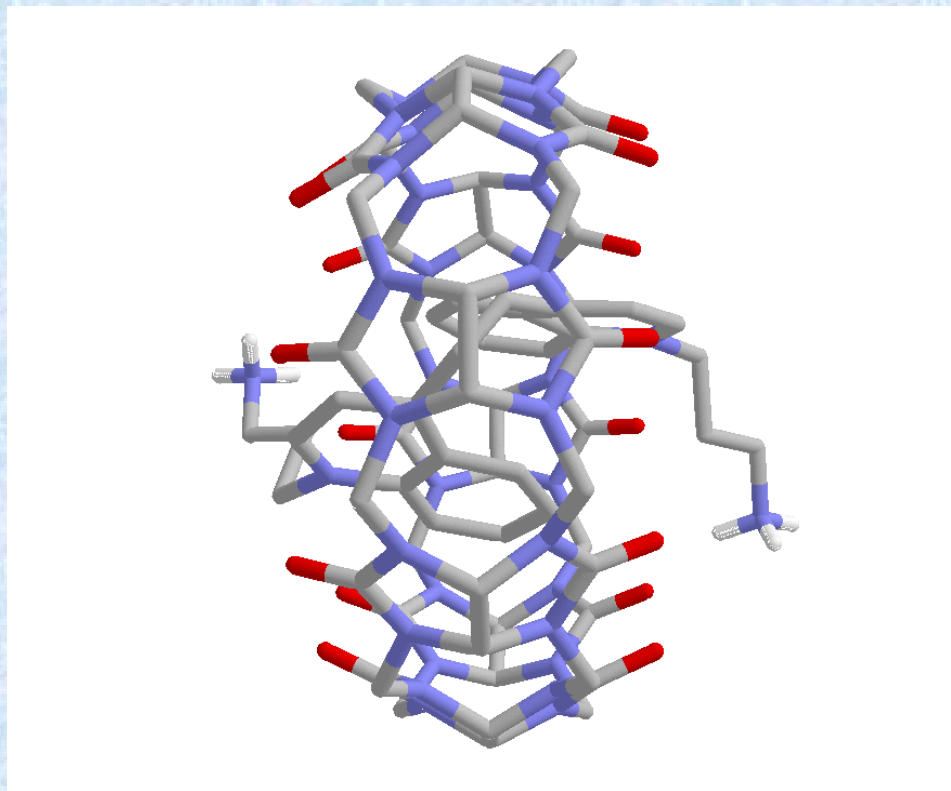
цис-V@CB[8]

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

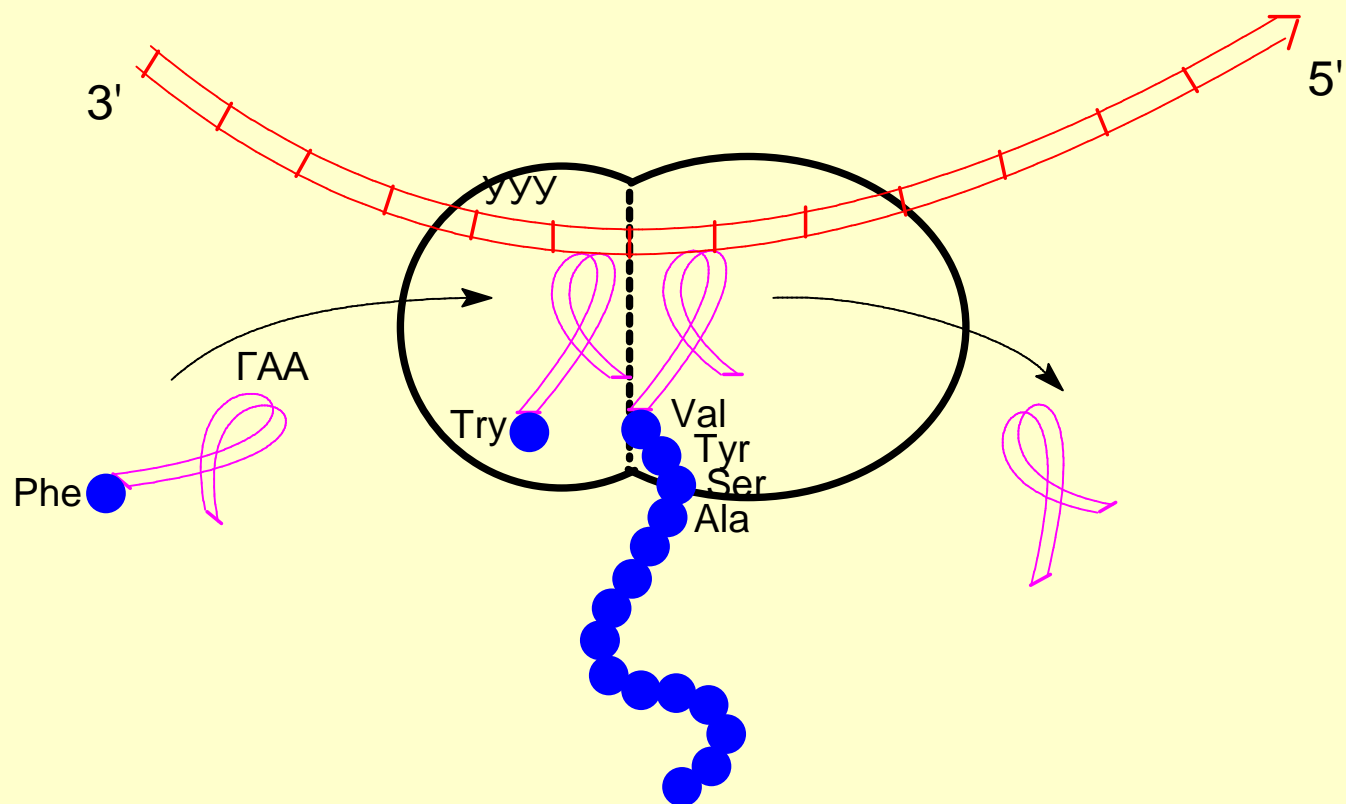
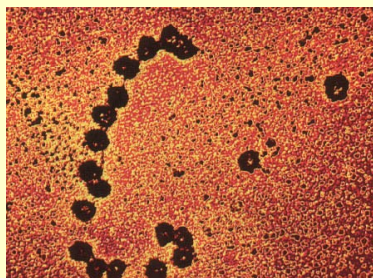
РСА фотоуправляемой супрамолекулярной машины



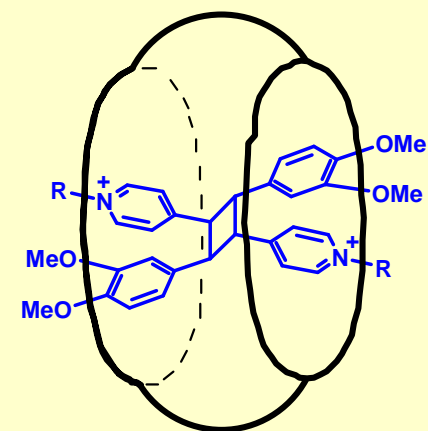
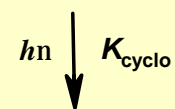
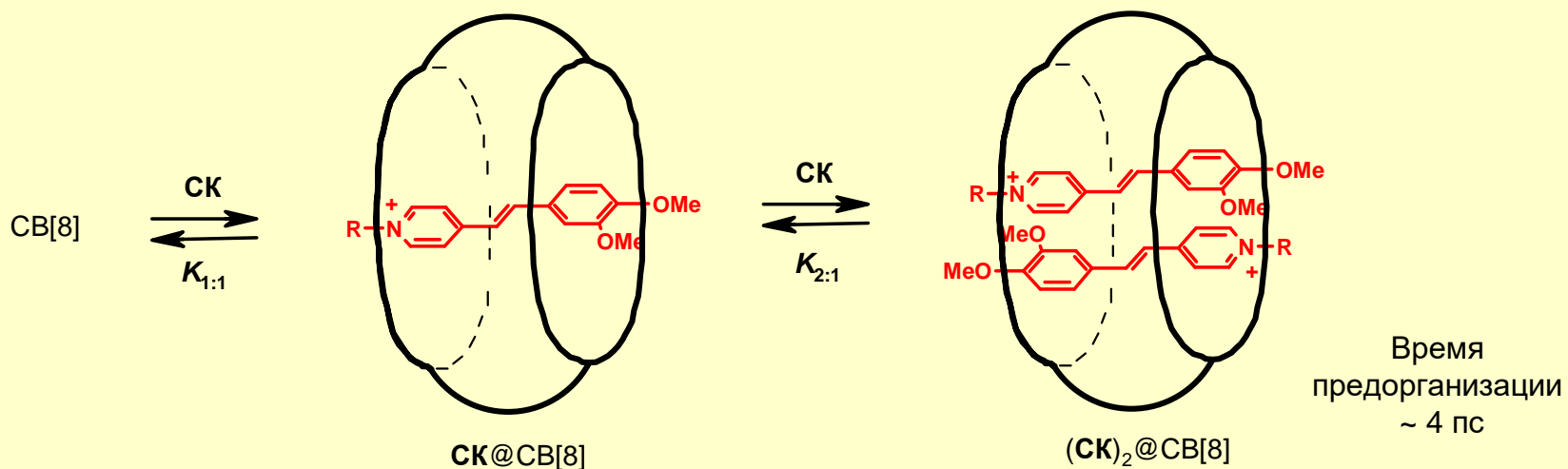
цис-V@CB[8]



Рибосома – природный супрамолекулярный ассемблер



ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ



циклобутан@CB[8]

CK	CB[8]		
	lg $K_{1:1}$	lg $K_{2:1}$	lg K_{cyclo}
Et	4.9	4.1	4.3
$(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$	5.0	4.4	4.8
$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	4.0	2.6	3.2

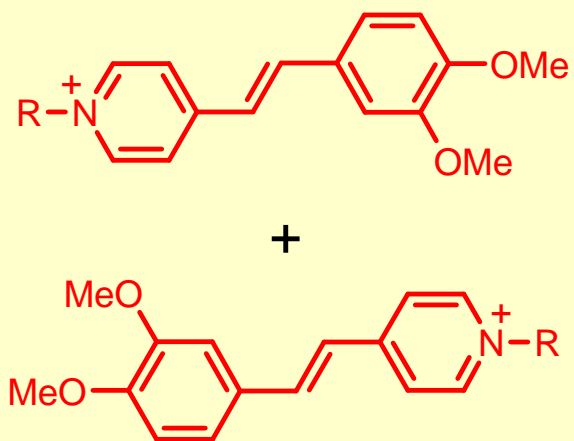
Eur. J. Org. Chem. **2010**, 2587;

J. Phys. Chem. A. **2011**, 115, 4505;

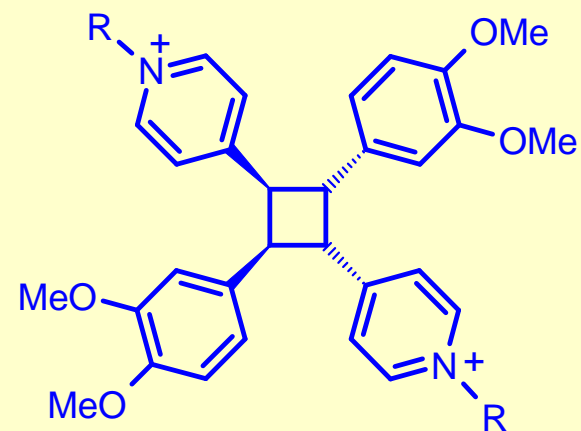
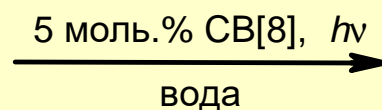
J. Photochem. Photobio. A. **2013**, 253, 52;

Chem. Phys. Lett. **2016**, 647, 157.

ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АССЕМБЛЕР НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[8]УРИЛА

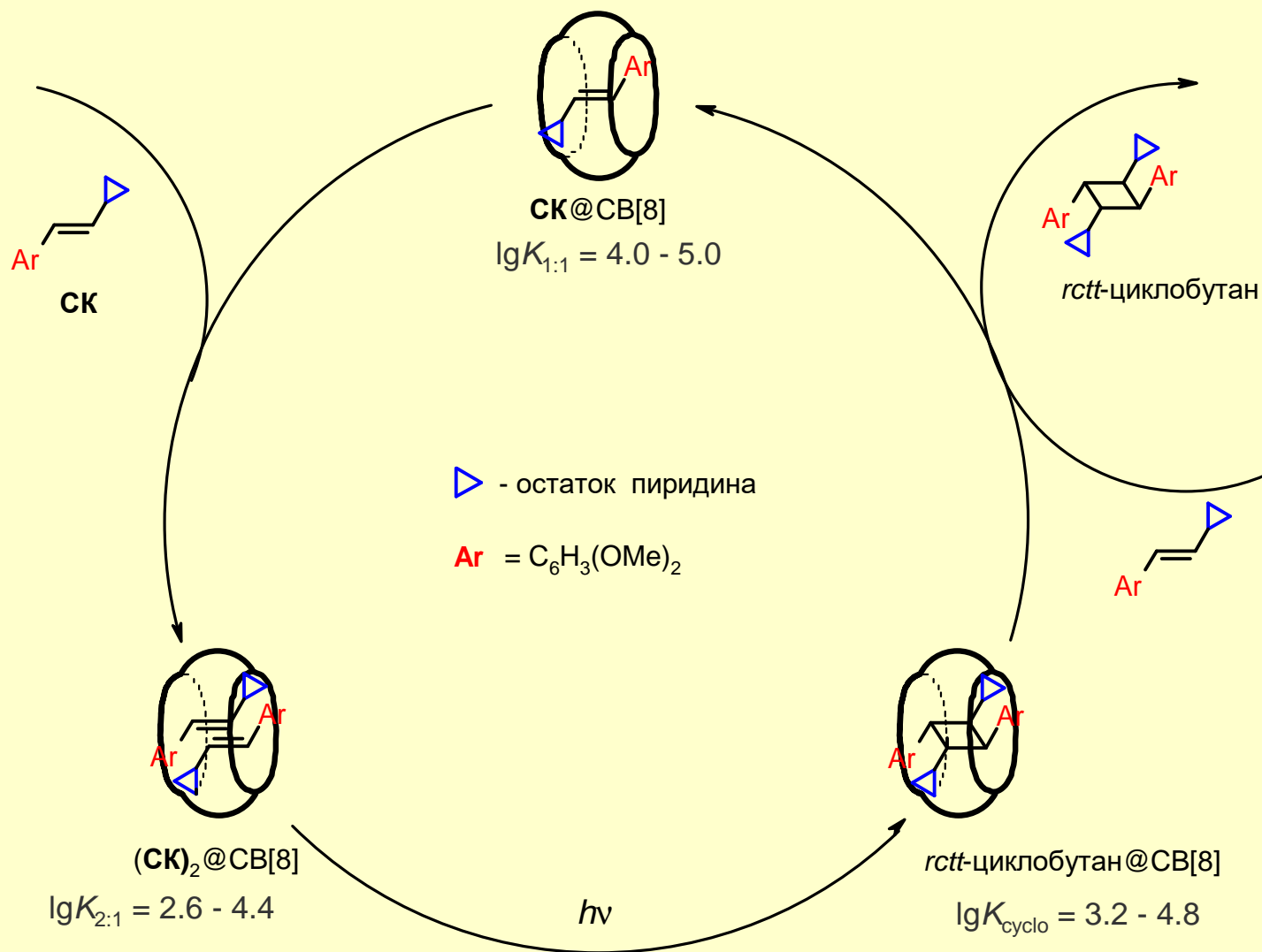


стириловые красители (СК)



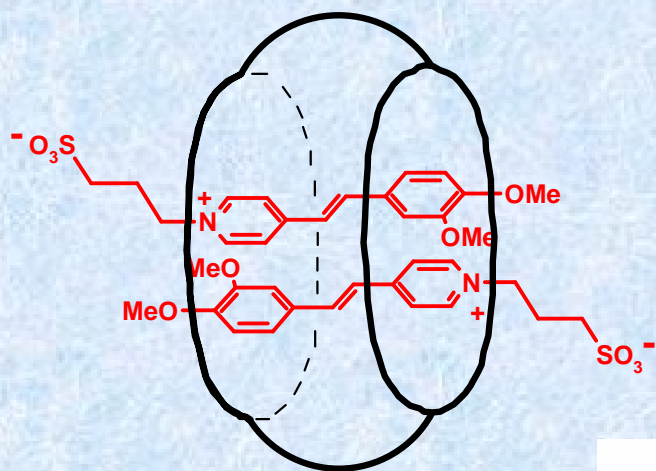
rctt-изомеры
циклобутанов

ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АССЕМБЛЕР НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[8]УРИЛА



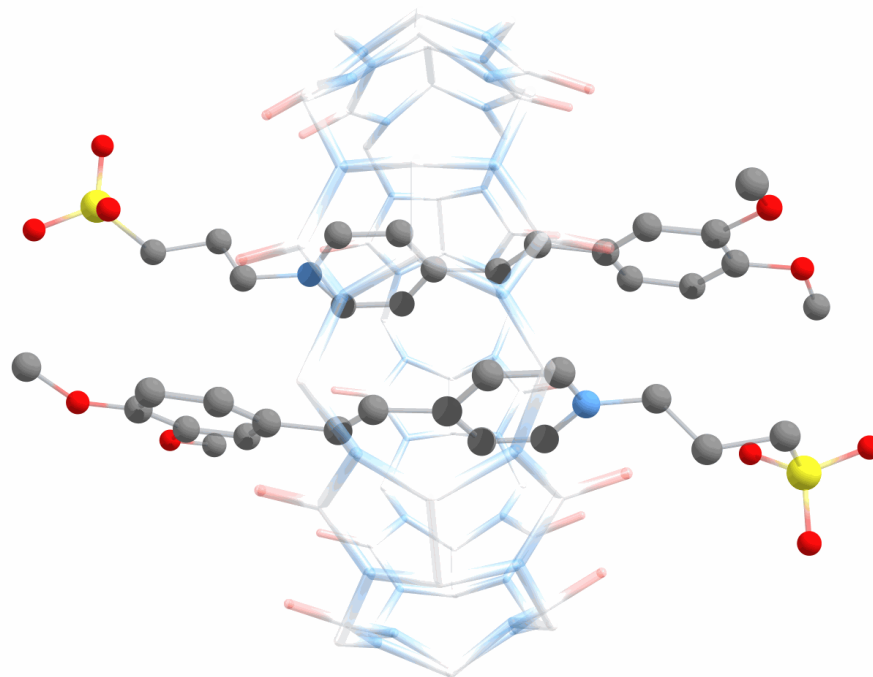
Eur. J. Org. Chem. **2010**, 2587;
J. Phys. Chem. A. **2011**, 115, 4505;
J. Photochem. Photobio. A. **2013**, 253, 52;
Chem. Phys. Lett. **2017**, 673, 99.

РСА фотоуправляемого супрамолекулярного ассемблера

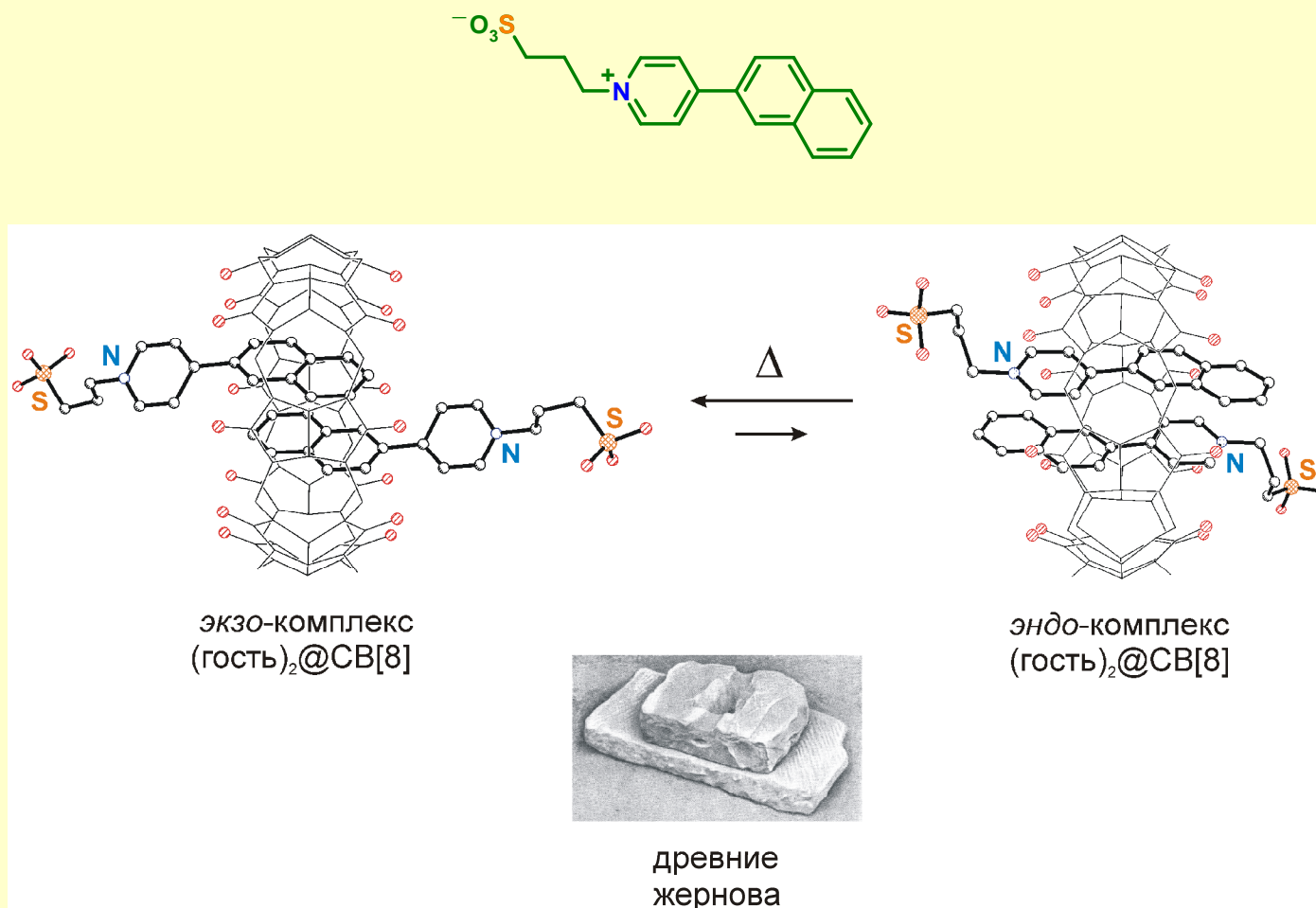


(CK)₂@CB[8]

Время предорганизации ~ 4 пс

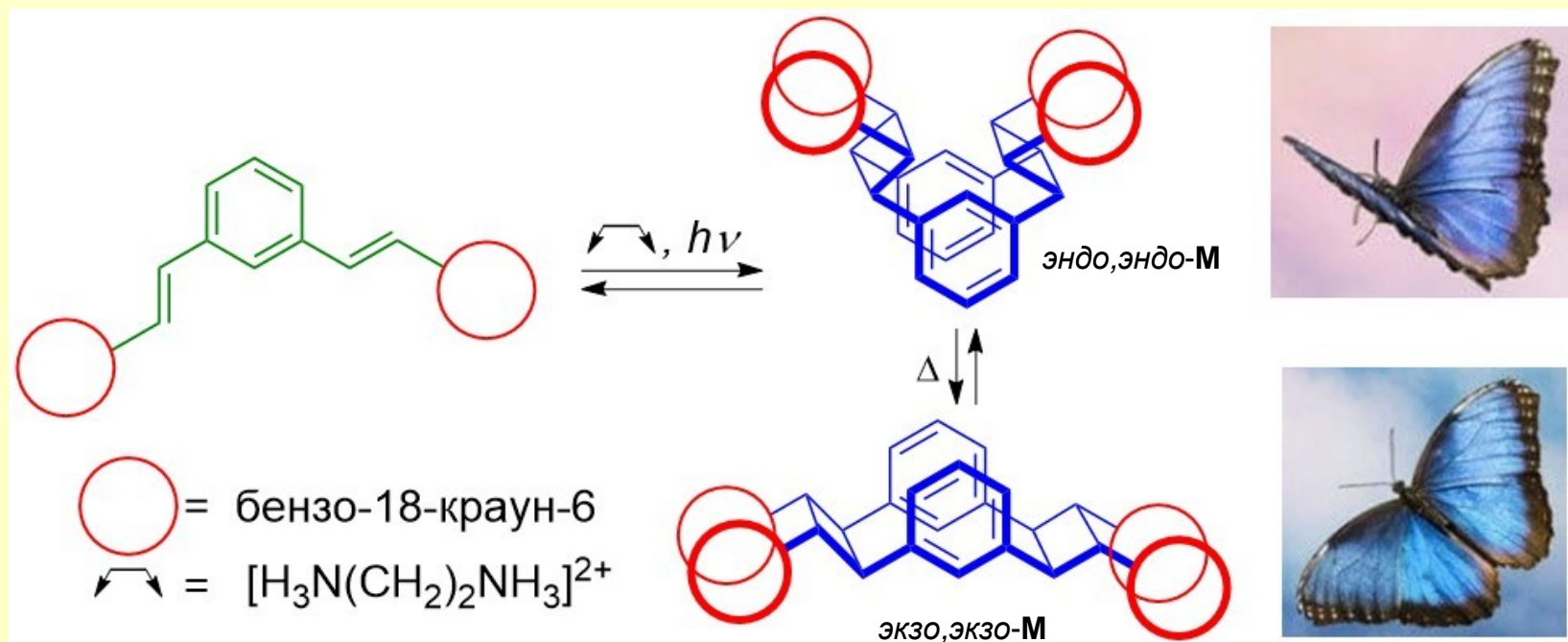


СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЖЕРНОВА НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[8]УРИЛА



Производные нафталина и кукурбитурилы образуют комплексы включения различной структуры и стехиометрии; гости способны к транслокациям в полостях кукурбит[7,8]урилов.

Фотоуправляемая супрамолекулярная машина на основе бафтерфляй-эффефта термической изомеризации тетра(краун)метацклофана



Можно реализовать все основные типы фотопроцессов:

- § Флуоресценцию, образование эксимера
- § Фотодиссоциацию
- § Фотоизомеризацию
- § Фотоциклоприсоединение
- § Фотоэлектроциклизацию
- § Образование комплекса с переносом заряда, перенос электрона
- § Перенос протона
- § Перенос энергии
- § ТИСТ-состояние

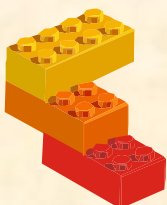
Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 57, 1299 (обзор);

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

Ушаков Е. Н., Громов С. П. *Усп. хим.* **2015**, 84, 787 (обзор);

Громов С. П., Чибисов А. К., Алфимов М. В. *Химическая физика* **2021**, 40, 9 (обзор).

Супрамолекулярный конструктор фотоактивных супрамолекулярных структур, устройств и машин



Уникальный комплекс необходимых характеристик:

- § Доступность неопределенных 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.



Прикладной потенциал: новая методология построения материалов для супрамолекулярной и нанофотоники

20 патентов

Продемонстрировано на примере создания:



- § Фотопереключаемых супрамолекулярных устройств
- § Фотоуправляемых супрамолекулярных машин
- § Супрамолекулярных фотопереключателей
- § Оптических хемосенсорных материалов
- § 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);

Ушаков Е. Н., Громов С. П. *Усп. хим.* **2015**, 84, 787 (обзор);

Алфимов М. В., Громов С. П., Ушаков Е. Н. в *Усп. хим.* **2021**, 90, 1061 (обзор).

Громов С. П., Чибисов А. К., Алфимов М. В. *Химическая физика* **2021**, 40, 9 (обзор).

Публикации:

Более 350 публикаций в научных журналах и патентов

Сотрудничество

- ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН
- Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
- Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
- Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
- Институт биорганической химии им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН
- Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова
- 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 – 2024)
- Министерство науки и высшего образования РФ (1999 - 2024)
- РФФИ (1994 - 2020)
- Российская академия наук (2003 - 2019)
- Московское правительство (2003 - 2005)
- The Royal Society (1997 - 2017)
- INTAS (1993 - 2005)
- CRDF (1996 - 2004)
- DFG (1996 - 2004)
- ISF (1993 -1994)

РНФ | Российский научный фонд





Спасибо за внимание !

