

**МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)**

Факультет молекулярной и химической физики

Кафедра физики супрамолекулярных систем и нанофотоники

ПРОГРАММА ПО КУРСУ:

«СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ ФОТОАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

Чл.-корр. РАН, проф. Сергей Пантелеймонович Громов

тел. раб. 935-01-16

E-mail: spgromov@mail.ru

Москва 2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс «Супрамолекулярная химия фотоактивных соединений» знакомит студентов физиков с теоретическими основами супрамолекулярной химии, нанотехнологии “снизу вверх” и органической нанофотоники. Цель курса - получение современных представлений о супрамолекулярной химии и нанотехнологии, прежде всего фотоактивных соединений, а также получение сведений о связи структуры супермолекулы с ее светочувствительными характеристиками и способах их изменения.

Курс “Супрамолекулярная химия фотоактивных соединений”, базируется на курсах химии и молекулярной фотоники.

В результате изучения дисциплины студент обязан знать:

- понятия и язык супрамолекулярной химии;
- закономерности распознавания в рецепторах;
- структуру наиболее известных классов органических фотохромов и люминофоров;
- оптические молекулярные сенсоры на катионы металлов и аммония на основе краун-эфиров;
- физико-химические методы исследования супрамолекулярных архитектур.
- светочувствительные и светоизлучающие супрамолекулярные системы на основе неопределенных и макроциклических соединений
- нанотехнологию органических светочувствительных материалов

Курс “Супрамолекулярная химия фотоактивных соединений” заканчивается экзаменом.

СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Тема 1. От молекулярной к супрамолекулярной химии

Понятия и язык супрамолекулярной химии. Молекулярное распознавание. Распознавание, комплементарность. Молекулярные рецепторы - принципы дизайна. Сферическое распознавание - криптаты ионов металлов. Тетраэдрическое распознавание макротрициклическими криптами. Распознавание ионов аммония и родственных ему субстратов. Связывание и распознавание нейтральных молекул. Координационная химия анионов и распознавание анионных субстратов [1,2].

Тема 2. Органические фотохромы и люминофоры

Классы фотохромных веществ и классификация первичных фотохимических реакций светочувствительных соединений. Фотодиссоциация. Фотоионизация. Фотоперегруппировки. Фотохимические перициклические реакции. Участие гетероатомов в фотохимических перициклических реакциях [3].

Структурные особенности люминофоров. Ароматические углеводороды и их замещенные. Соединения с арилэтиленовыми группами. Соединения с экзоциклической группой C=N [4].

Тема 3. Оптические молекулярные сенсоры на катионы металлов и аммония на основе краун-эфиров (часть 1)

Колориметрические молекулярные сенсоры (КМС): донорно-акцепторные хромоионофоры, протонные хромоионофоры, системы на основе термических реакций изомеризации и перегруппировки, хромогенные металлокомплексные системы. Люминесцентные молекулярные сенсоры (ЛМС). Понятия тушения люминесценции, ЛМС “включающиеся” при комплексообразовании. ЛМС: содержащие спейсер между макроциклическим и люминесцентным фрагментами, донорно-акцепторные ЛМС, металлоорганические люминофоры. Примеры КМС и ЛМС [5].

Тема 3. Фотоуправляемые рецепторы на основе краун-эфиров (часть 2)

Классификация фотоуправляемых краун-соединений в соответствии с типом фотохромной реакции: геометрические *транс-цис*-фотоизомеризации; фотодимеризация полиэфирных систем, содержащих фрагменты антрацена; фотоизомеризация спиросоединений и хроменов; фотоциклизация диарилэтиленов; фотодиссоциация [5].

Тема 4. Супрамолекулярное управление реакцией [2+2]-фотоциклоприсоединения олефинов

[2+2]-Фотоциклоприсоединение (ФЦП) олефинов, применение. Бимолекулярное ФЦП в растворе, основные проблемы. Супрамолекулярные методы управления реакцией [2+2]-ФЦП олефинов в растворе. Супрамолекулярные контейнеры (нанореакторы): γ -циклодекстрины, кукурбит[8]урил, октакарбоновая кислота, координационные наноклетки. Самосборка посредством водородных связей: прямая самосборка, темплатные методы. Катион-индуцированная самосборка: катионы металлов, ионы аммония, корреляции структура - свойства. Другие супрамолекулярные методы управления ФЦП: использование анионных шаблонов, комбинированный подход. Преимущества и недостатки супрамолекулярных методов управления реакцией [2+2]-ФЦП олефинов в растворе [6].

Тема 5. Фотоактивные супрамолекулярные системы на основе непредельных и макроциклических соединений

Стратегии создания наноразмерных архитектур. Иерархия структурной организации вещества. Типы межмолекулярных связей. Молекулярные конструкторы в живой природе. Молекулярные устройства и машины. Способы управления молекулярными устройствами и машинами. Молекулярный конструктор светочувствительных систем в нанотехнологии. Молекулярные устройства на основе фотоиндуцированных структурных превращений и краунсодержащих непредельных соединений. Молекулярные машины на основе непредельных соединений и кукурбитурилов. Размеры компонентов наноразмерных систем. Самосборка в

светочувствительные наноразмерные системы с участием катионов металлов. *транс-цис*-Фотоизомеризация краунсодержащих стироловых красителей (КСК). Комплексообразование КСК. Анион-"накрытые" комплексы. Фотопереключаемые молекулярные устройства на основе КСК. Фотоцикл КСК. Димерные комплексы и [2+2]-фотоциклоприсоединение (ФЦП) КСК. ФЦП мультифотохромных КСК. Комплексообразование, фотоизомеризация и ФЦП краунсодержащих бутадиенильных красителей (КБК). Фотопереключаемое молекулярное устройство на основе КБК. Самосборка сэндвичевых комплексов бис-КСК. Внутримолекулярное ФЦП бис-КСК. ФЦП гетарилфенилэтенов. Комплексообразование и ФЦП бискраунсодержащих стильбенов (бис-КС). Самосборка в светочувствительные наноразмерные системы с участием водородных связей. Внутримолекулярное комплексообразование *цис*-изомеров КСК. Димеризация и ФЦП КСК. Образование и ФЦП псевдодимерных комплексов. Образование и ФЦП псевдосэндвичевых комплексов. Образование биспсевдосэндвичевых комплексов и их ФЦП. Образование комплексов с переносом заряда бис-КС. Самосборка фотоуправляемых молекулярных машин. Псевдоротацановые комплексы кукурбитурилов и фотоуправляемые молекулярные машины на их основе. Фотоуправляемый молекулярный ассемблер на основе кукурбитурила. Самосборка светочувствительных монослоев ЛБ и кристаллическая инженерия. Кристаллическая инженерия. Прикладной потенциал новой методологии построения материалов для нанофотоники. Методология молекулярного конструктора светочувствительных наноразмерных систем [7].

Тема 6. Супрамолекулярные донорно-акцепторные комплексы бискраунсодержащих непердельных соединений с аналогами виологенов

Комплексы с переносом заряда, применение. Супрамолекулярные донорно-акцепторные комплексы. Самосборка супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов с участием водородных связей и стэкинг-взаимодействий. Синтез акцепторных компонентов комплексов: амониоалкильных производных аналогов виологена, цианиновых красителей, соединений сравнения. Синтез донорных компонентов комплексов: краунсодержащих стильбенов и азобензола. Образование супрамолекулярных комплексов D·A и D·A·D. Спектры поглощения, флуоресцентные исследования комплексов. Динамика возбужденных состояний комплексов D·A и

D·A·D. Изменения в спектрах ЯМР ^1H при образовании комплексов. Константы комплексообразования диаммонийных и модельных соединений с краунсодержащими стильбеном и азобензолом. Строение супрамолекулярных D·A, D·A·D и (D·A)_n комплексов по данным РСА. Перспективные области применения супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов [8].

Тема 7. Нанотехнология органических светочувствительных материалов

Органическая нанофотоника [9]. Прогноз и структура рынка органической наноэлектроники. Преимущества и недостатки органической электроники. Органические электролюминесцентные материалы и устройства (светодиоды и дисплеи). Принцип работы органических светоизлучающих диодов. Органические соединения *p*- и *n*-типа. Сопряженные полимеры *p*- и *n*-типа. Сопряженные полимеры в качестве полупроводников. Дисплеи на основе ОСИД. Продукция с ОСИД дисплеями. Электронная бумага. Осветительные системы на основе ОСИД. Органические фотодетекторы. Принцип работы фотодетекторов. Органические солнечные батареи. Конкурентоспособность кремниевых и органических солнечных батарей. Принцип работы органических солнечных батарей. Органические оптические сенсоры. Сольватохромные красители для оптических хемосенсоров. Люминесцентный хемочип. Схема регистрации флуоресценции пленок. Оптические молекулярные сенсоры. Интегрированные оптические хемосенсоры. Оптические запоминающие устройства. Фотохромные соединения для 3D оптической памяти. Ближайшее будущее органической нанофотоники.

Основная литература

1. Лен Ж.-М., Супрамолекулярная химия. - Новосибирск: Наука, 1998.
2. Сид Дж. В., Этвуд Дж. Л., Супрамолекулярная химия. - т. 1, 2. – Москва: Академкнига, 2007.
3. Громов С. П. Фотохромизм молекулярных и супрамолекулярных систем. Учебное пособие. - Москва: МФТИ, 2002.
4. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М., Органические люминофоры. - Москва: Химия, 1984.

5. Ушаков Е. Н., Алфимов М. В., Громов С. П. “Принципы дизайна оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых рецепторов на основе краун-эфиров.” // *Усп. хим.* - 2008. – Т. 77. - № 1. – С. 39.
6. Ушаков Е. Н., Громов С. П. “Супрамолекулярные методы управления межмолекулярными реакциями [2+2]-фотоциклоприсоединения непредельных соединений в растворах.” // *Усп. хим.* – 2015. – Т. 84. - № 8. – С. 787.
7. Громов С. П. “Молекулярный конструктор светочувствительных и светоизлучающих наноразмерных систем на основе непредельных и макроциклических соединений.” // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2008. - № 7. – С. 1299.
8. Громов С. П., Ведерников А. И., Ушаков Е. Н., Алфимов М. В. “Необычные супрамолекулярные донорно-акцепторные комплексы бискраунсодержащих стильбена и азобензола с аналогами виологенов” // *Изв. АН, Сер. хим.* - 2008. - № 4. - С. 779.
9. Нанотехнологии. Азбука для всех. / Под ред. акад. Третьякова Ю. Д., М.: Физматлит, 2008.
10. Экспериментальные методы химии высоких энергий: Учебное пособие / Под общ. ред. Мельникова М. Я., Москва: изд-во МГУ, 2009.
11. Ионин Б. И., Ершов Б. А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. – Ленинград: Химия, 1967.
12. Сергеев Н. М., Сергеева Н. Д. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса в органической химии, Москва: изд. химического факультета МГУ, 1989.
13. Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д., Координационная химия, ИКЦ Москва: Академкнига, 2007.
14. Харгиттаи И., Харгиттаи М. Симметрия глазами химика. – Москва: изд. Мир, 1989.

Дополнительная литература

1. Лен Ж.-М., Супрамолекулярная химия - масштабы и перспективы, Химия, изд. Знание, М., 1989, № 2.
2. Давыдова С. Л., Удивительные макроциклы, изд. Химия, Ленинград, 1989.
3. Химия комплексов “гость-хозяин”, под ред. Фегтле Ф. и Вебера Э., изд. Мир, М., 1988.

4. Cyclodextrin Materials Photochemistry, Photophysics and Photobiology, Ed. Douhal A., Elsevier, 2006.
5. Герасько О. А., Коваленко Е. А., Федин В. П. “Макроциклические кавитанды кукурбит[*n*]урилы: перспективы применения в биохимии, медицине и нанотехнологиях.” // *Усп. хим.* - 2016. – Т. 85. - №8. – С. 795.
6. Органические фотохромы., под ред. Ельцова А. В. - Л.: Химия, 1982.
7. Зоркий П. М., Афолина Н. М. Симметрия молекул и кристаллов. – Москва: изд. МГУ, 1979.