



Тема 4

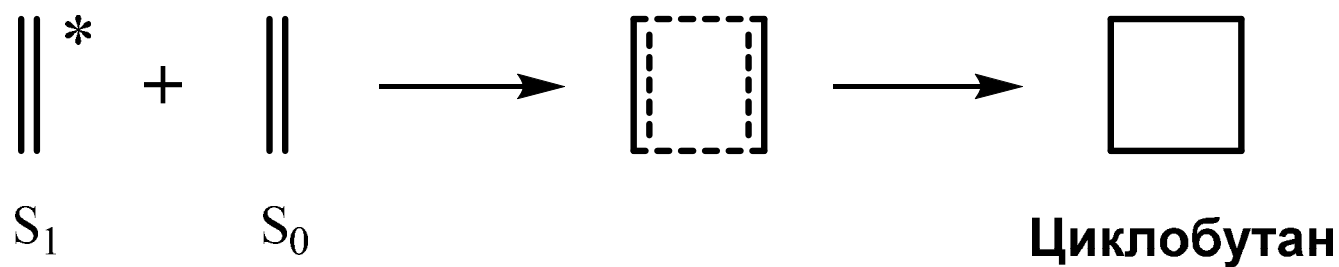
Супрамолекулярное управление реакцией [2+2]-фотоциклоприсоединения олефинов

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

<http://suprachem.photonics.ru>

[2+2]-Фотоциклоприсоединение (ФЦП) олефинов

ФОТОДИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА



Применение

I. Органический синтез, включая синтез фармацевтических препаратов и природных соединений

[1] Hoffmann N. / Photochemical Reactions as Key Steps in Organic Synthesis // *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1052.

[2] Bach T., Hehn J. P. / Photochemical Reactions as Key Steps in Natural Product Synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1000.

II. Химия материалов

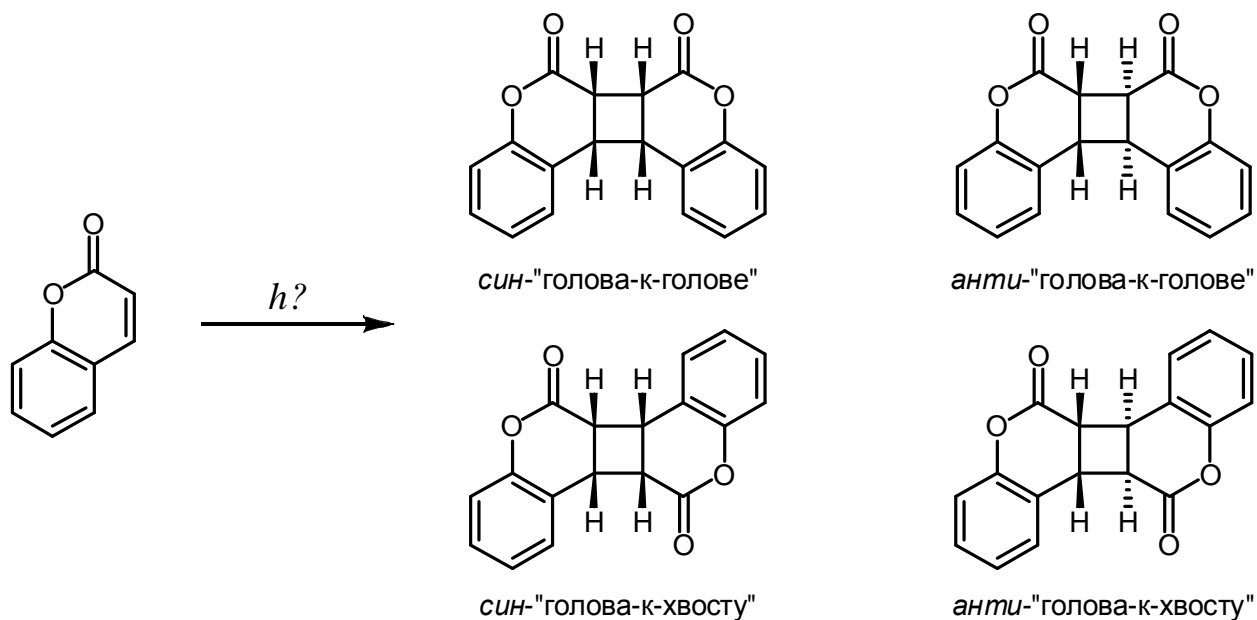
[3] Sonoda Y. / Solid-State [2+2] Photodimerization and Photopolymerization of α,ω -Diaryl polyene Monomers: Effective Utilization of Noncovalent Intermolecular Interactions in Crystals // *Molecules* **2011**, 16, 119.

Бимолекулярное ФЦП в растворе. Основные проблемы

I. Низкая эффективность, т. е. малый квантовый выход, из-за короткого времени жизни электронно-возбужденного состояния

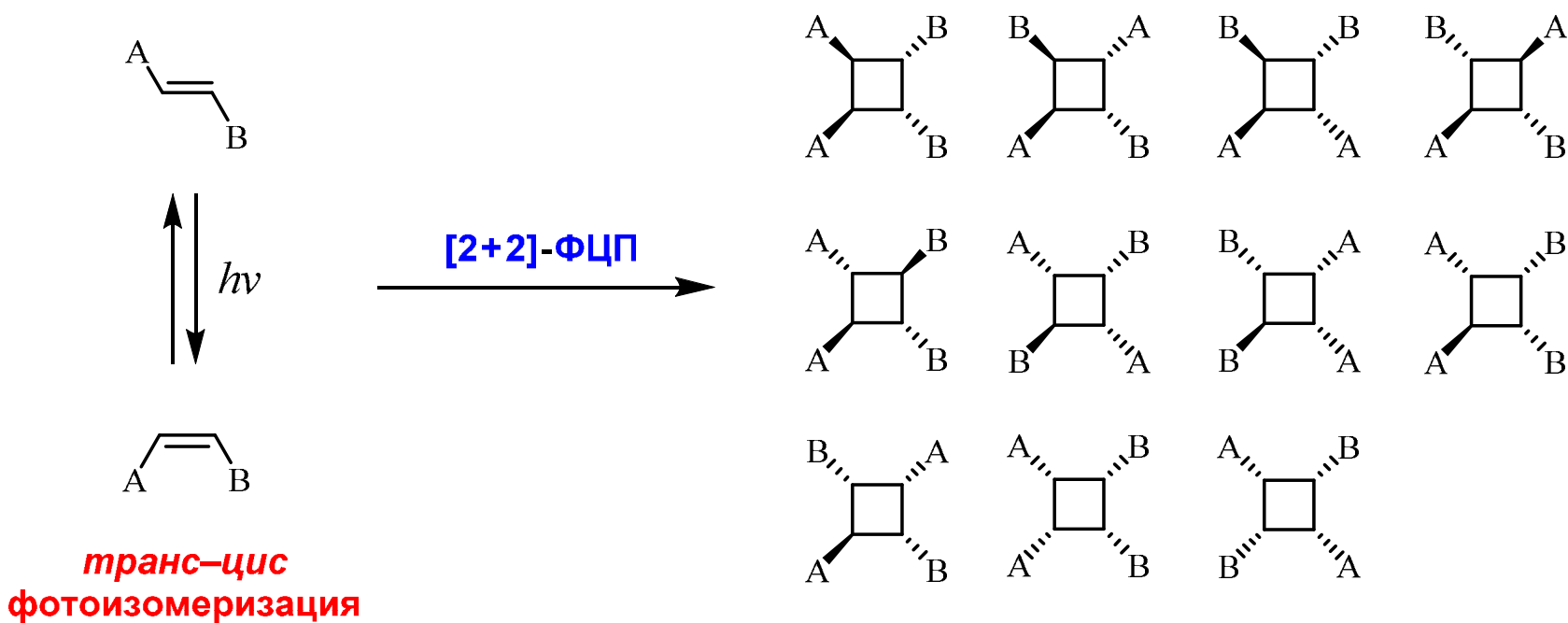
II. Плохая селективность – возможно образование смеси разных изомеров циклобутана

ФОТОДИМЕРИЗАЦИЯ КУМАРИНА В БЕНЗОЛЕ:



Бимолекулярное ФЦП в растворе. Основные проблемы

ФОТОДИМЕРИЗАЦИЯ 1,2-ДИЗАМЕЩЕННОГО ЭТИЛЕНА:



Супрамолекулярные методы управления реакцией [2+2]-ФЦП олефинов в растворе

- I. Локализация реагентов в супрамолекулярных контейнерах
- II. Самосборка посредством водородных связей
- III. Катион-индуцированная самосборка
- IV. Другие методы

Топохимические принципы

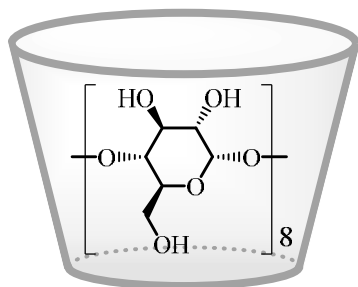
Критическую роль в реакции ФЦП играют геометрические факторы:

1. Реагирующие олефиновые связи должны быть параллельны друг другу
2. Расстояние между связями $< 4 \text{ \AA}$ (оптимальное расстояние 3.5 \AA)

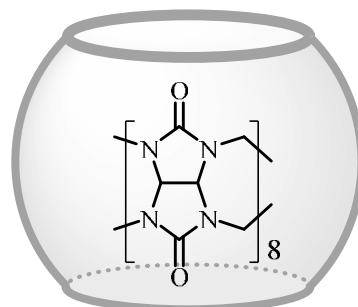
Schmidt G. M. J., Photodimerization in the Solid State. *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 647;

Ramamurthy V., Venkatesan K., Photochemical Reactions of Organic Crystals. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 433.

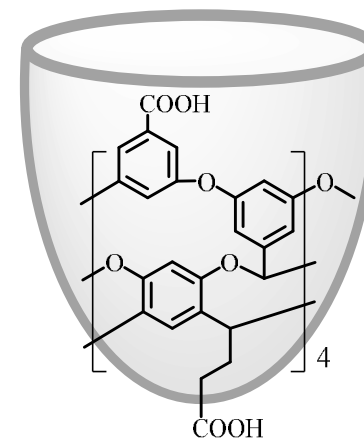
I. Супрамолекулярные контейнеры (нанореакторы)



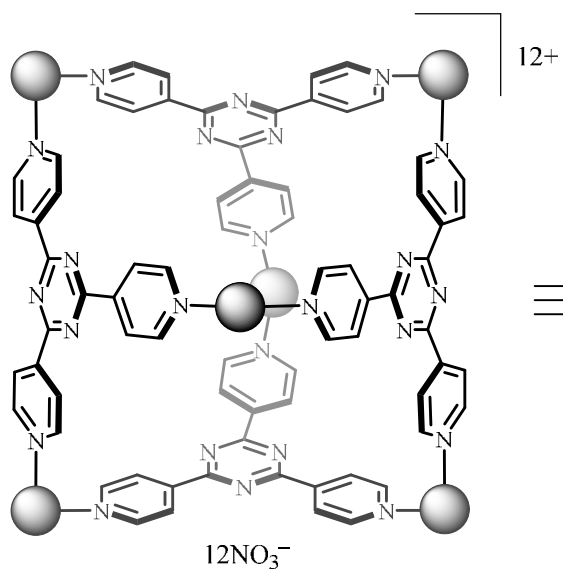
γ -Циклодекстрин (γ -CD)



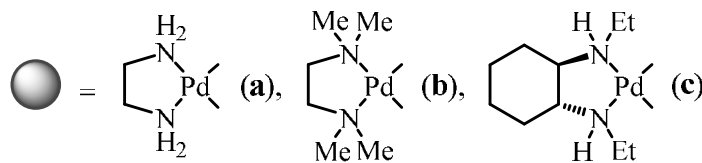
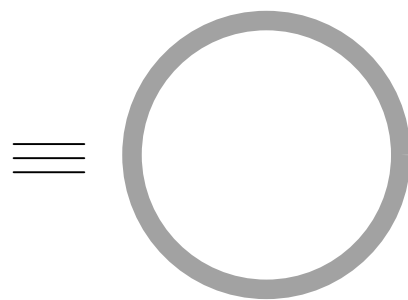
Кукурбит[8]урил (CB[8])



Октакарбоновая кислота (ОА)

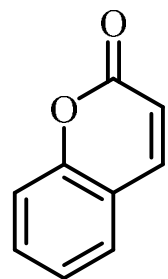
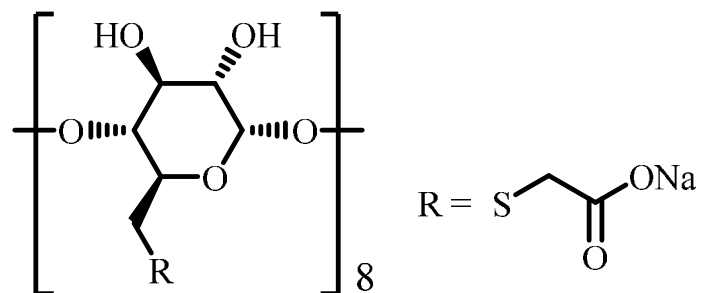


Координационные наноклетки PdC(a-c)

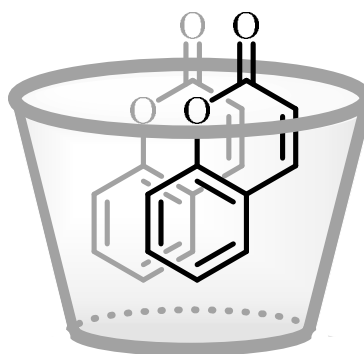
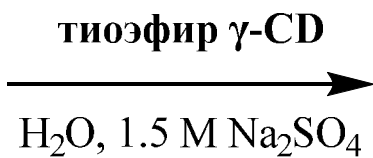


γ-Циклодекстрины

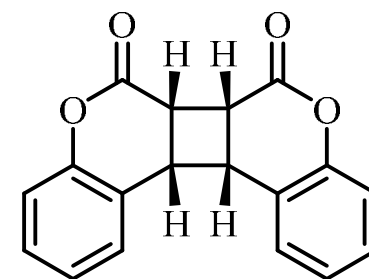
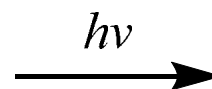
Легкорастворимые
тиоэфирные производные γ-CD:



кумарин

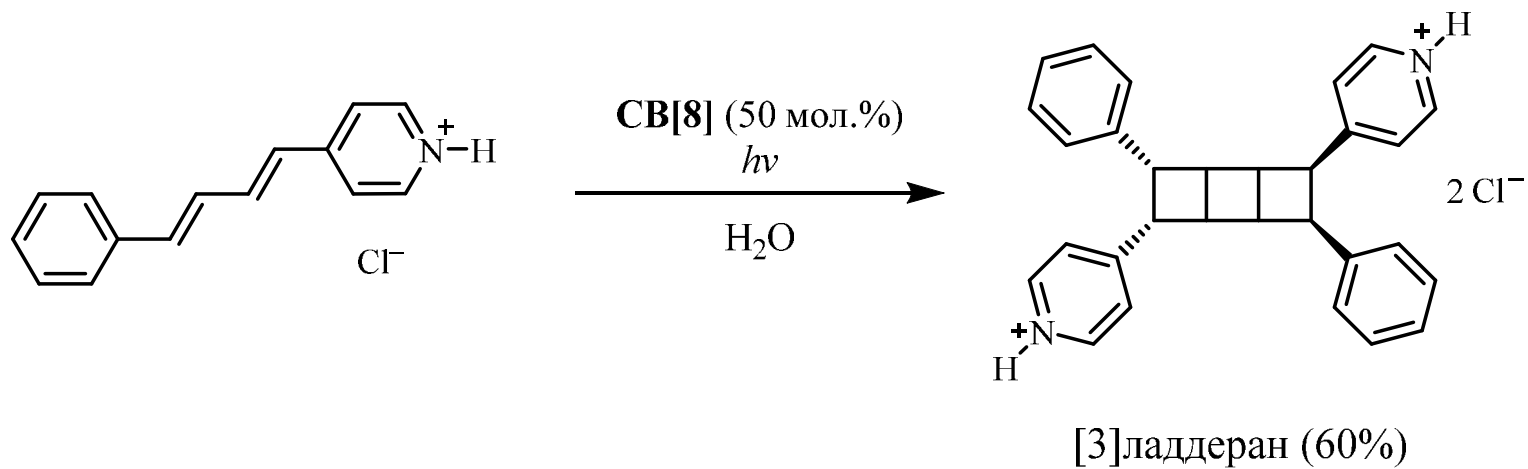
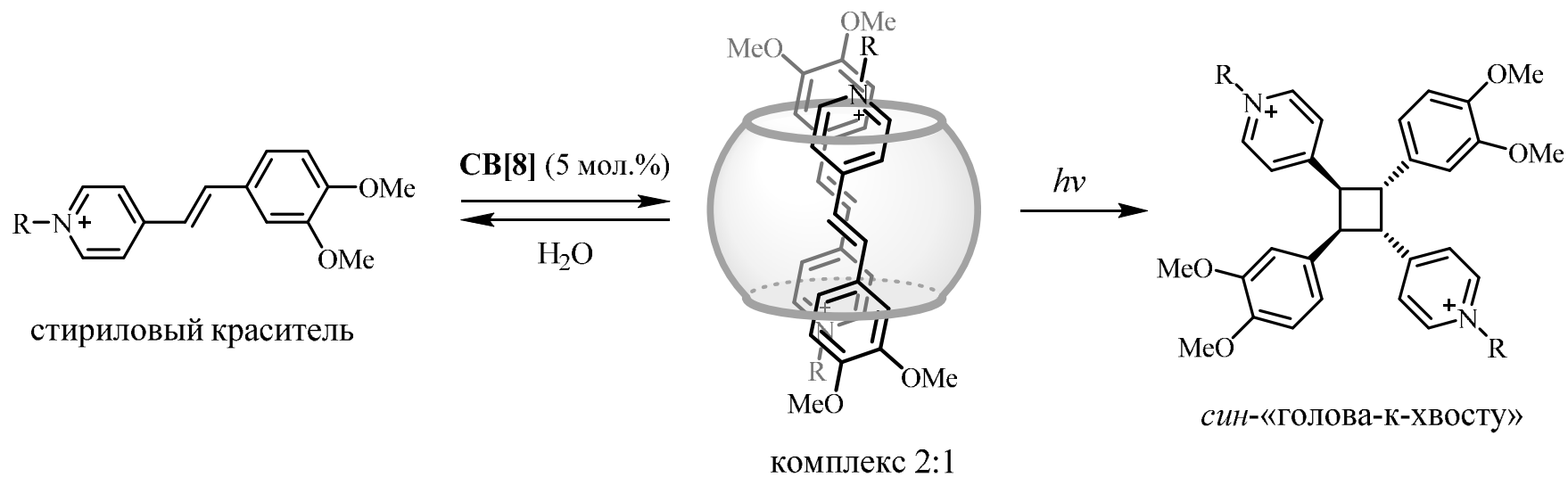


комплекс 2:1



син-«ГОЛОВА-К-ГОЛОВЕ»
97%

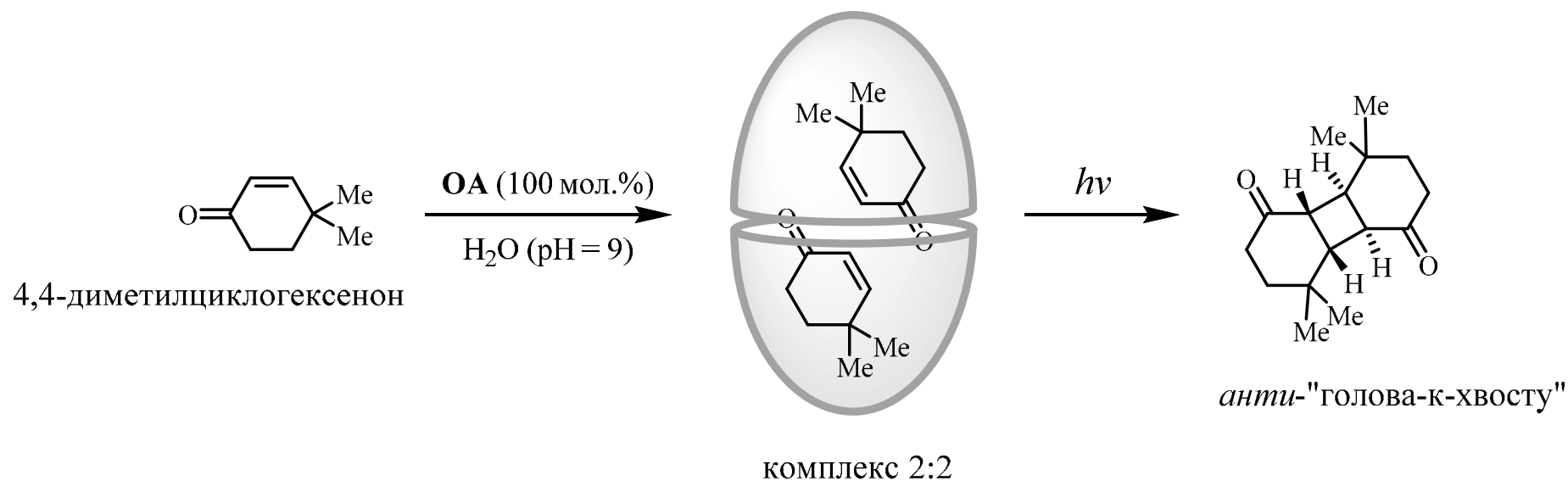
Кукурбит[8]урил



Gromov S. P., Vedernikov A.I., et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2587;

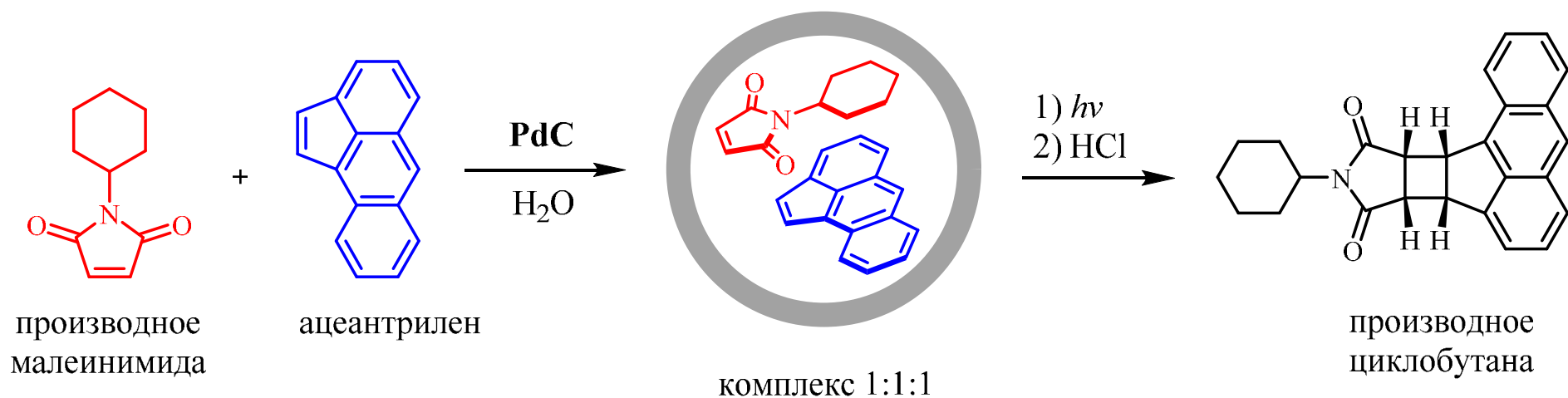
Maddipatla M.V.S.N., Pattabiraman M., Natarajan A., et al. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 9219.

Октакарбоновая кислота



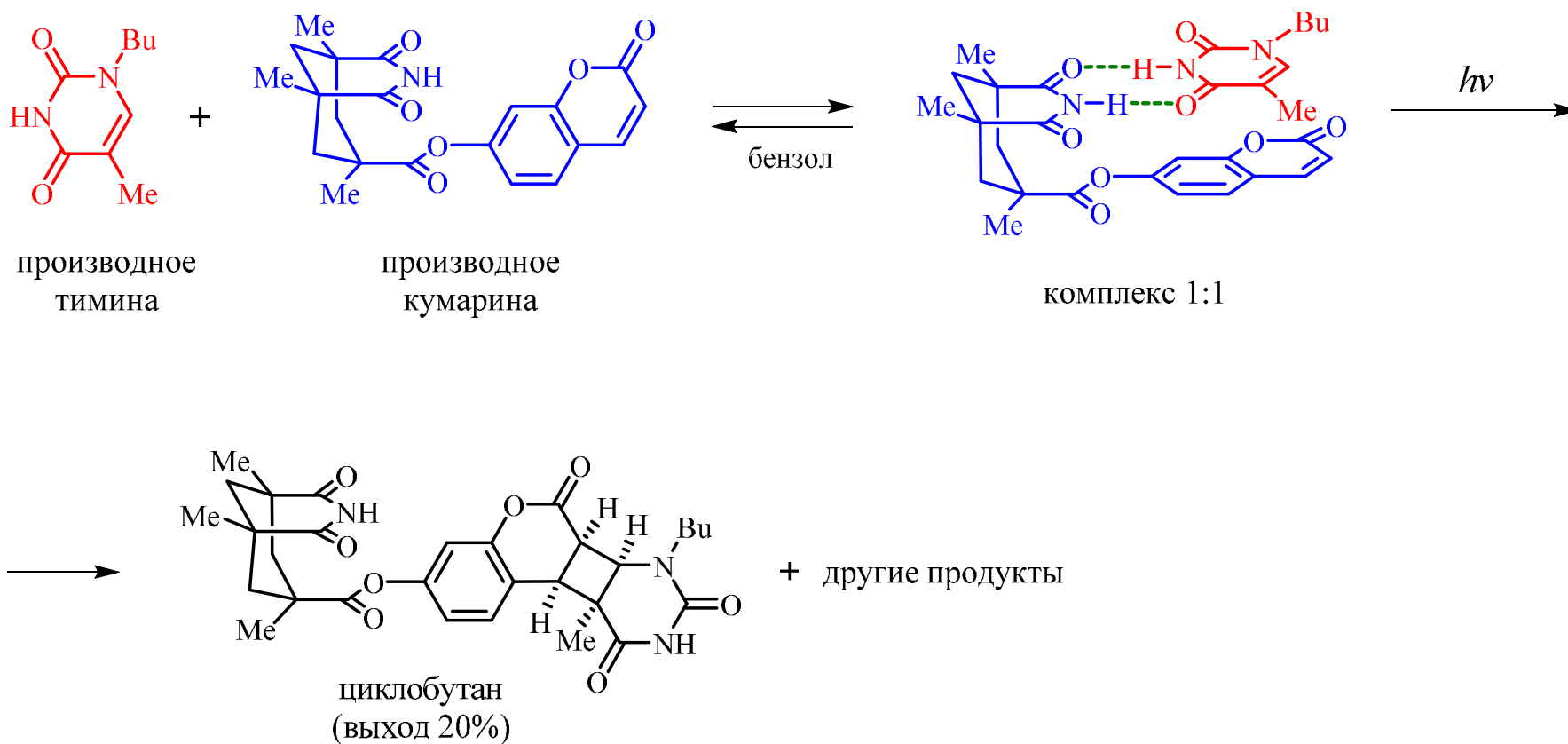
Координационные наноклетки

Фотоиндуцированное кросс-циклоприсоединение

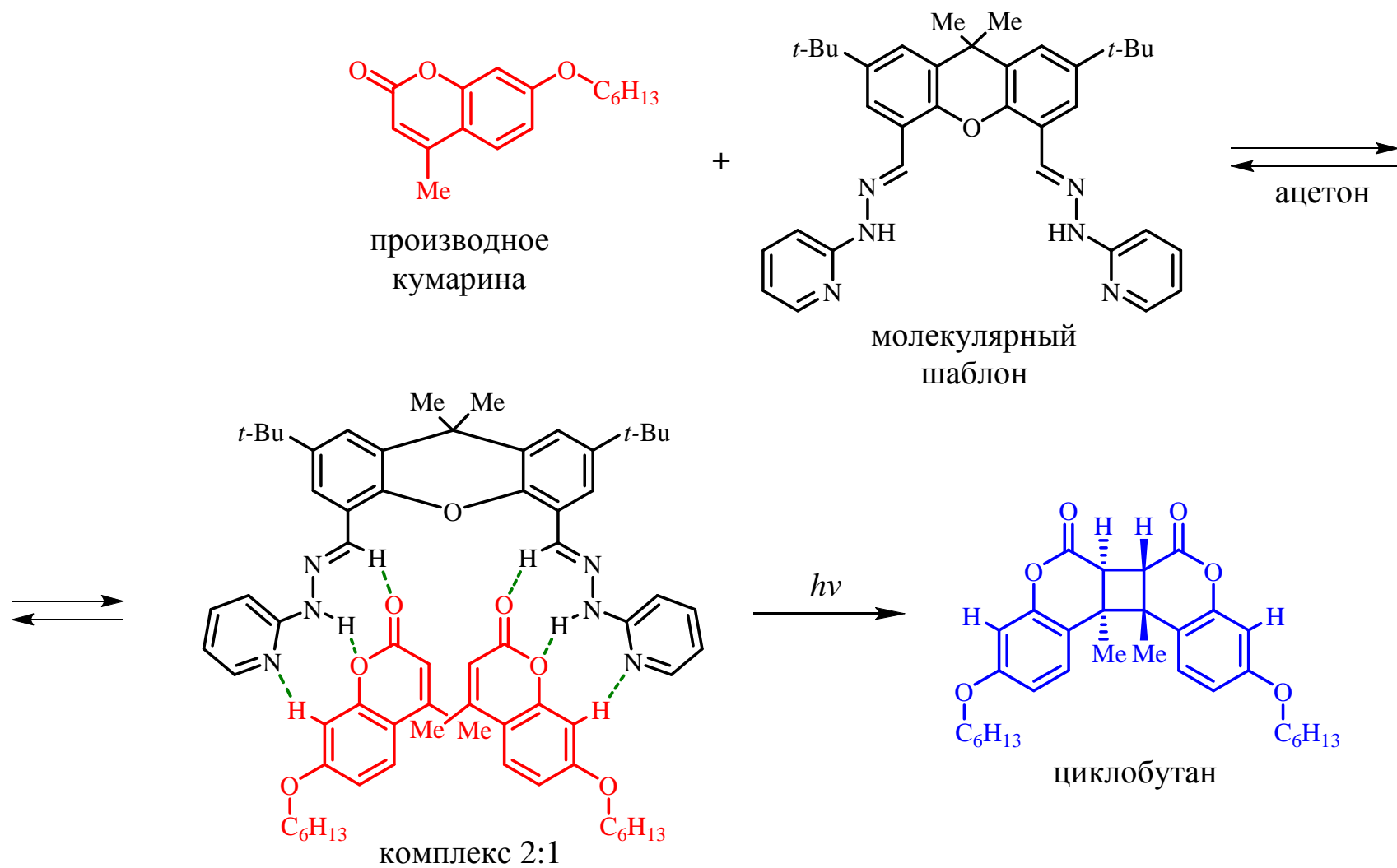


II. Самосборка посредством водородных связей

Прямая самосборка

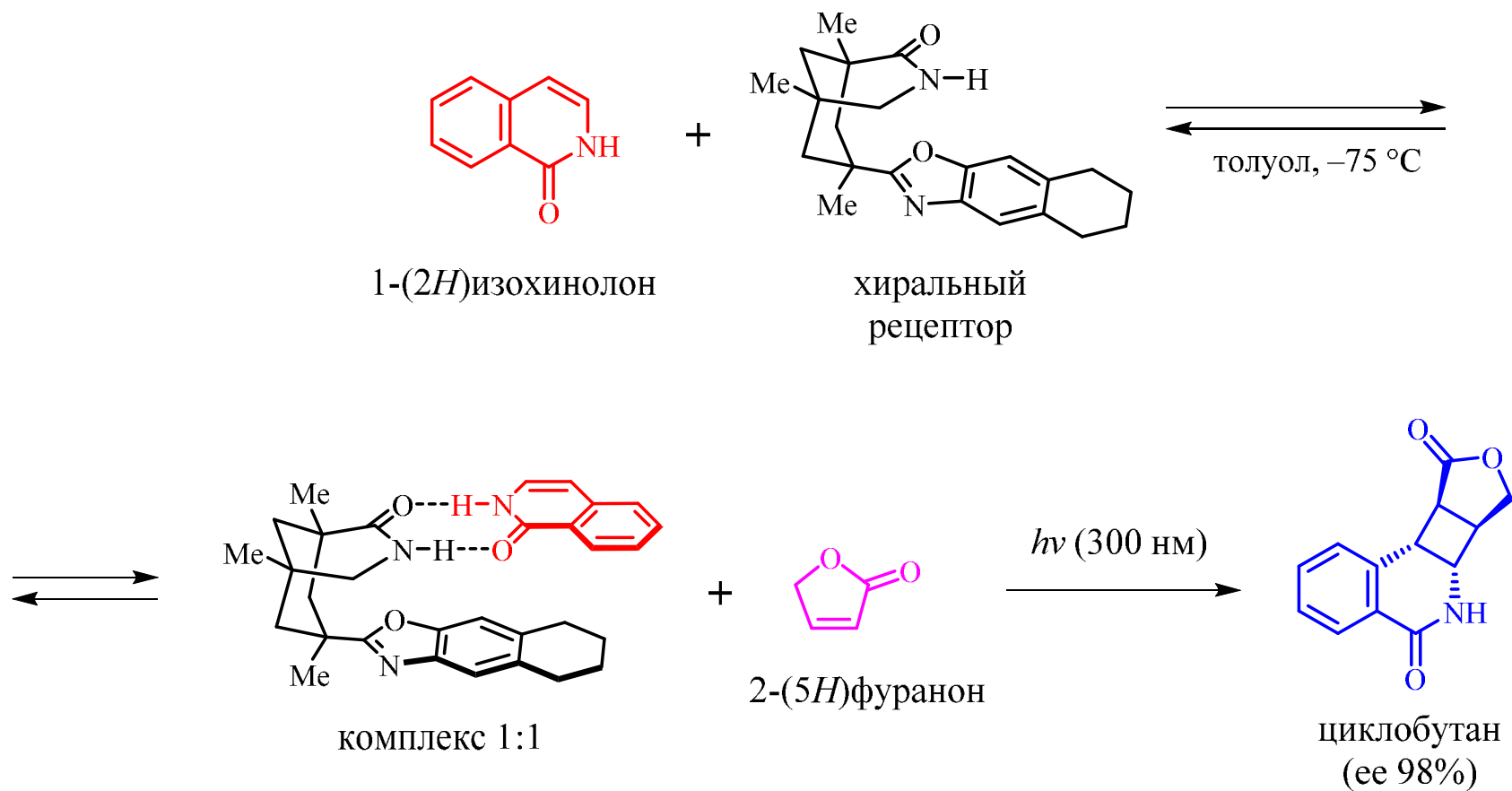


Темплатные методы



Темплатные методы

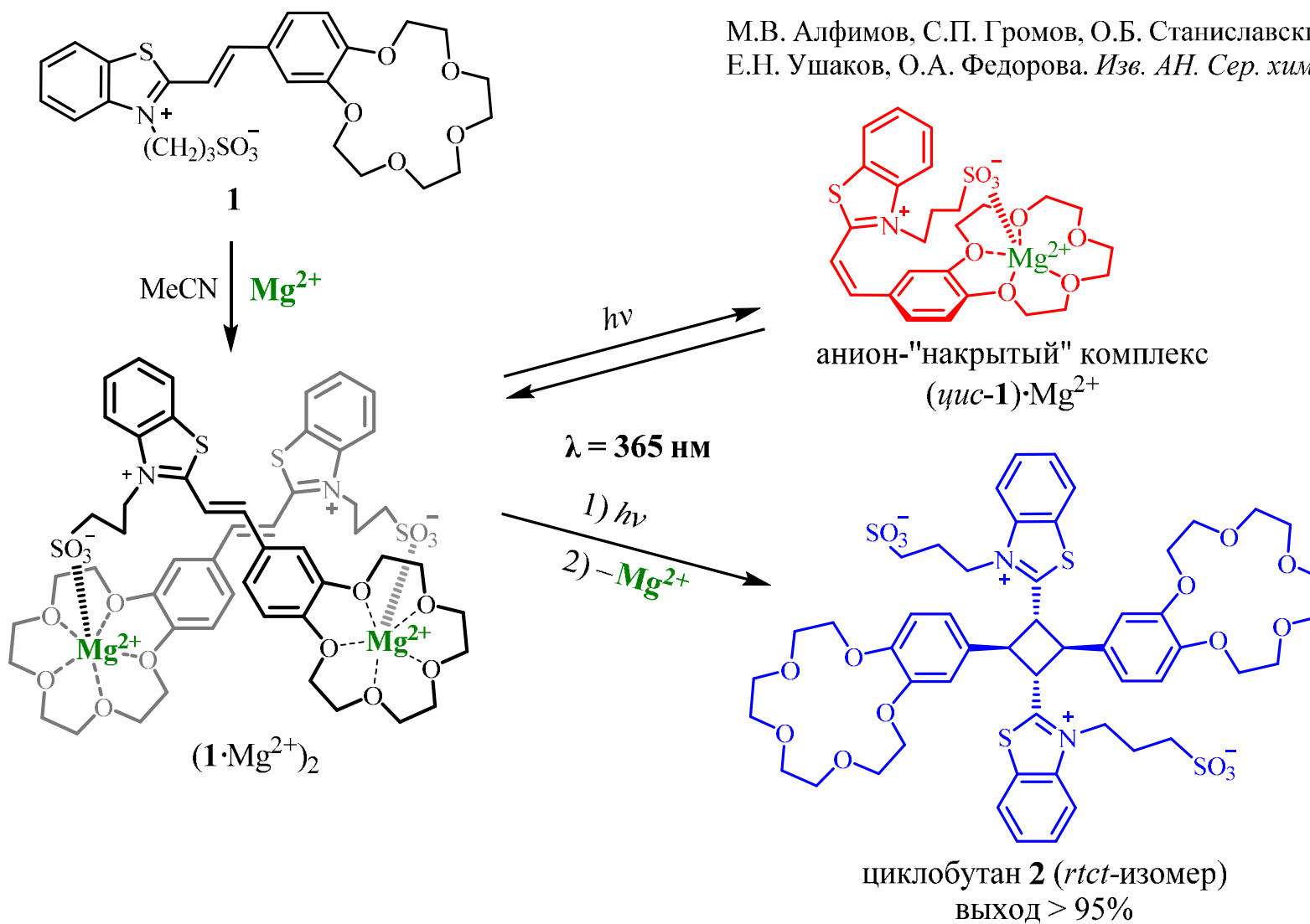
Энантиоселективное [2+2]-ФЦП 1-(2*H*)изохинолона с 2-(5*H*)фураноном



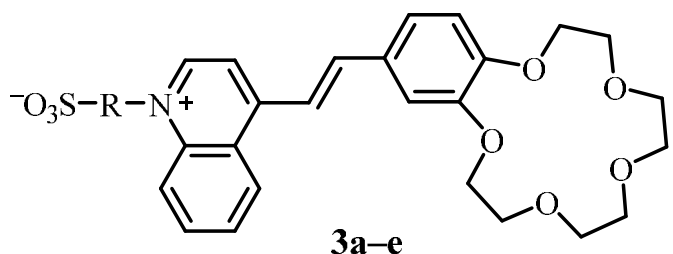
III. Катион-индуцированная самосборка

Катионы металлов

М.В. Алфимов, С.П. Громов, О.Б. Станиславский,
Е.Н. Ушаков, О.А. Федорова. *Изв. АН. Сер. хим.* **1993**, 1449

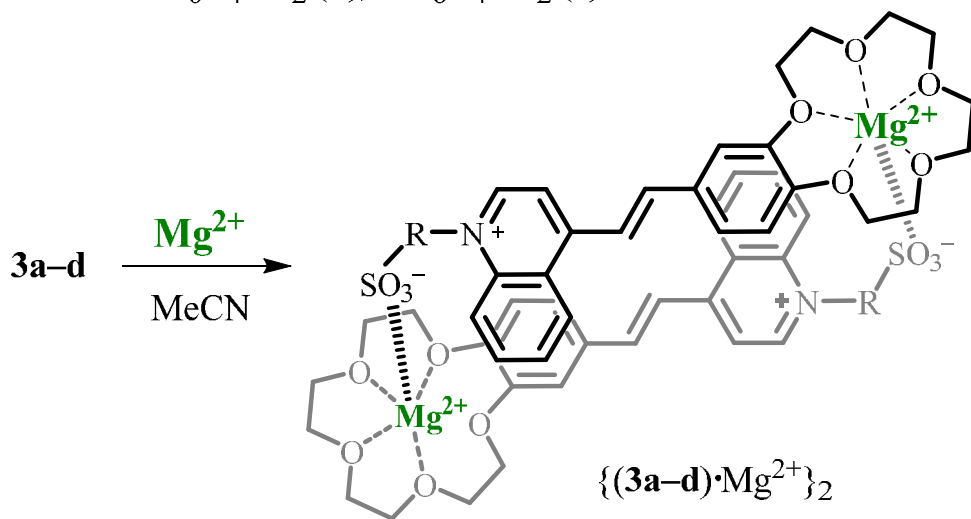


Катионы металлов

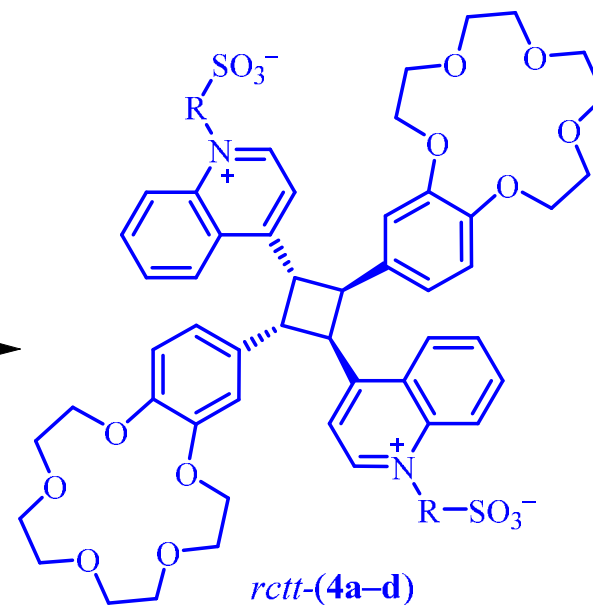


3a-e

R = (CH₂)₂ (**a**), (CH₂)₃ (**b**), (CH₂)₄ (**c**),
2-C₆H₄CH₂ (**d**), 4-C₆H₄CH₂ (**e**)



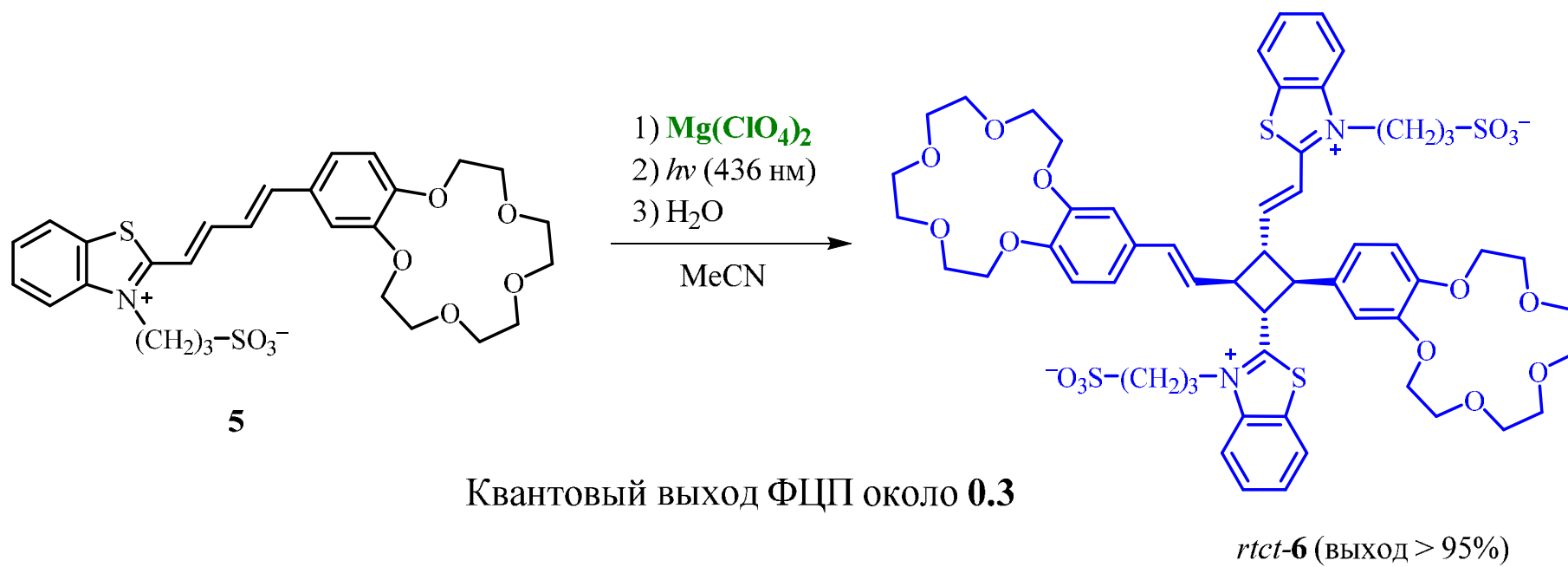
1) $h\nu$ (405 нм)
2) $-Mg^{2+}$



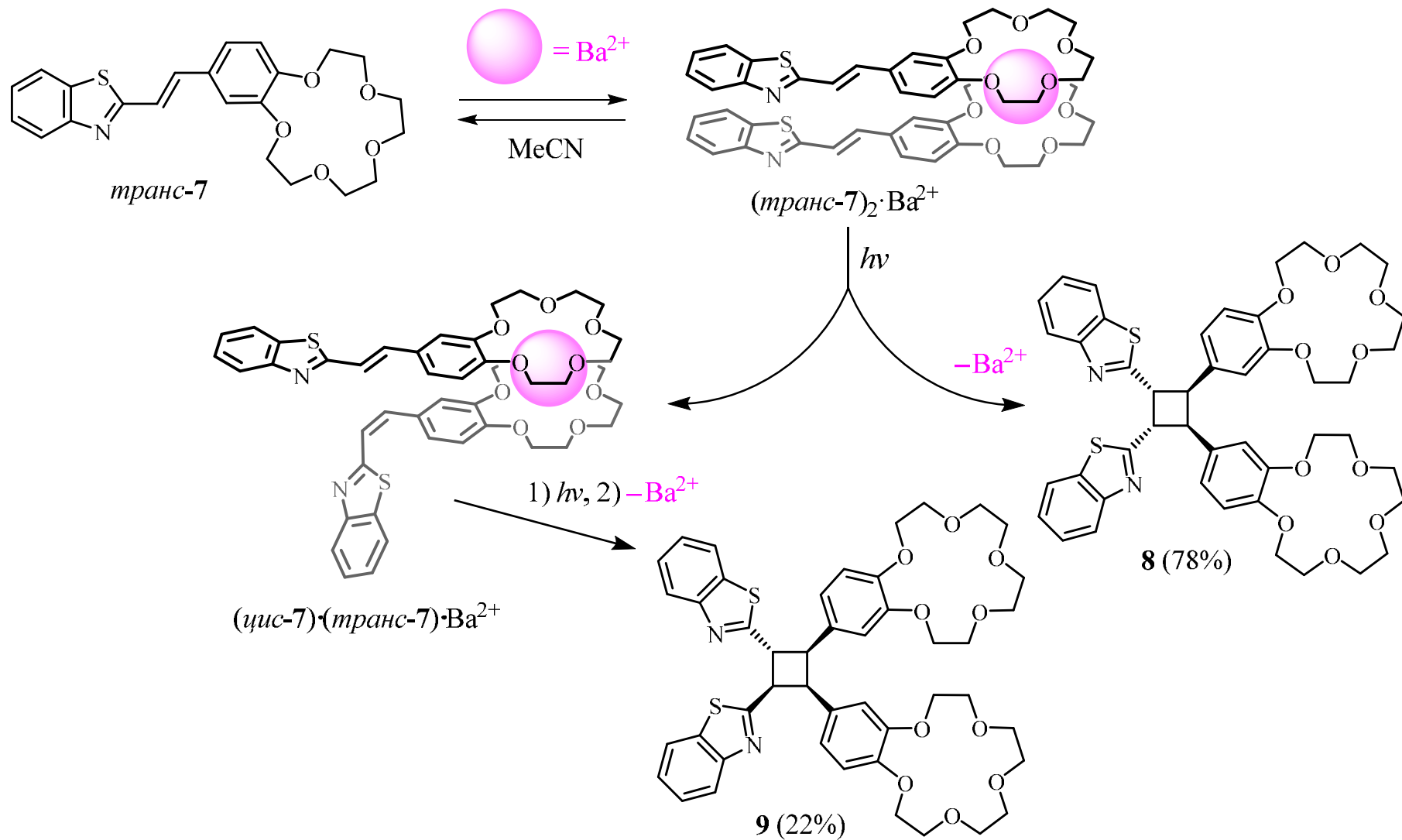
rctt-(**4a-d**)

В случае **3a** квантовый выход ФЦП около **0.2**

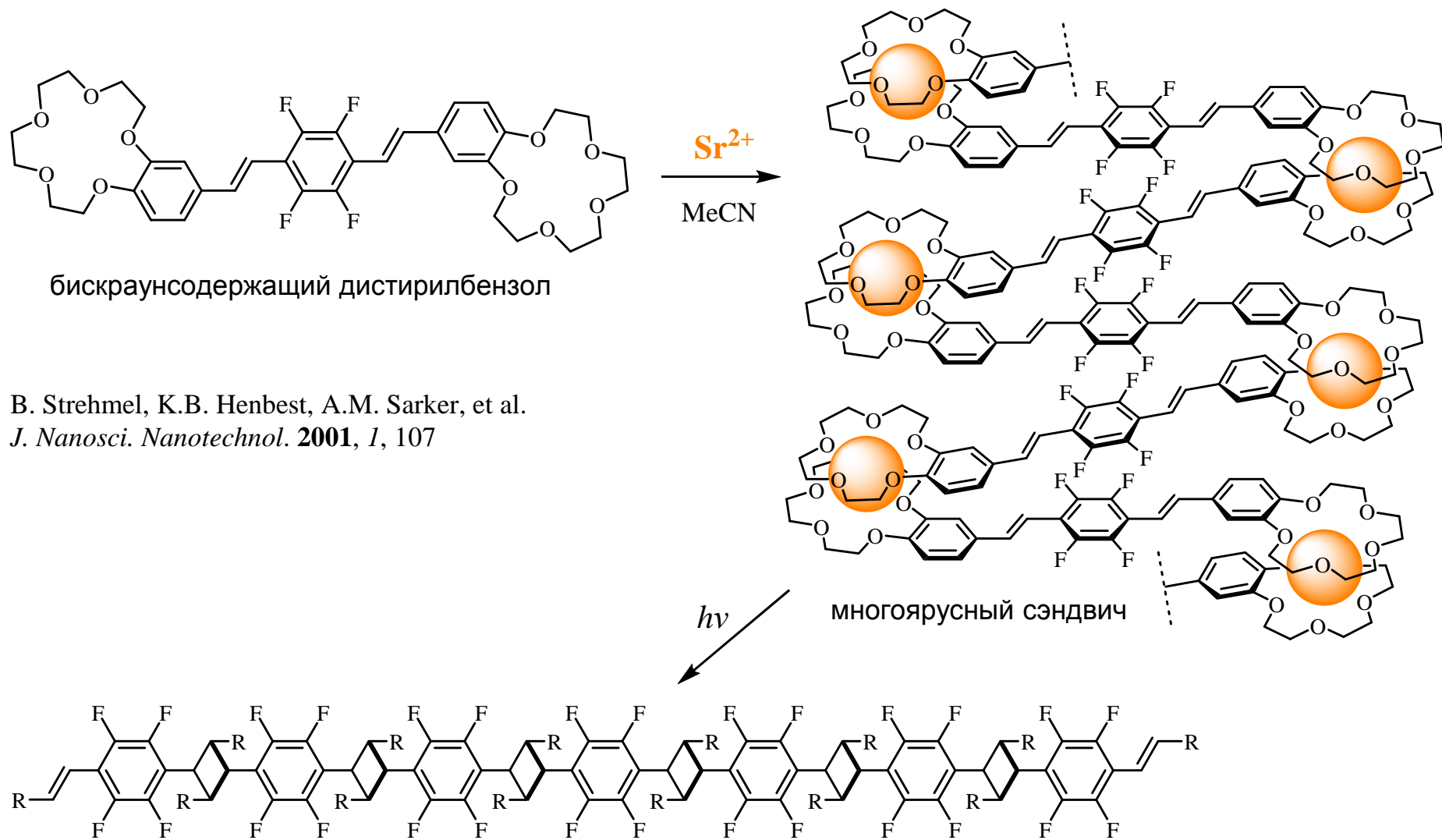
Катионы металлов



Катионы металлов



Катионы металлов



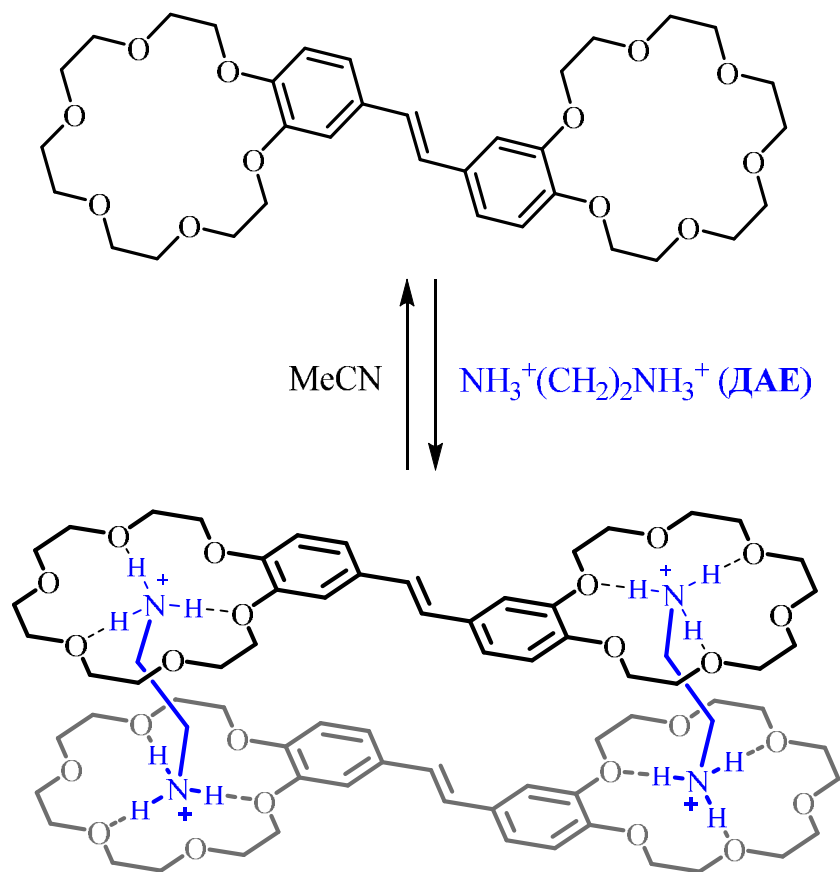
бискраунсодержащий дистирилбензол

B. Strehmel, K.B. Henbest, A.M. Sarker, et al.
J. Nanosci. Nanotechnol. **2001**, 1, 107

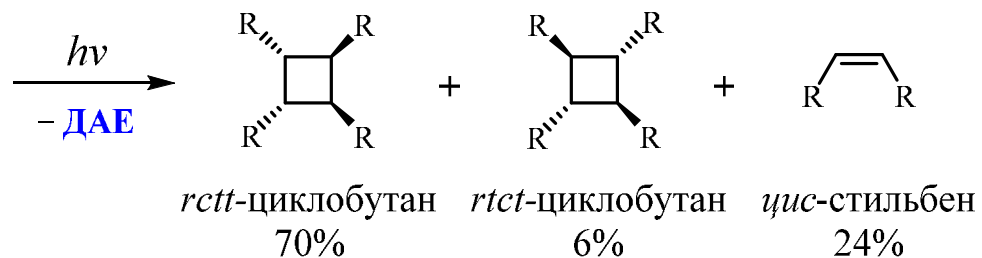
многоярусный сэндвич

циклобутановый олигомер; R = бензо-15-краун-5

Ионы аммония



комплекс 2:2



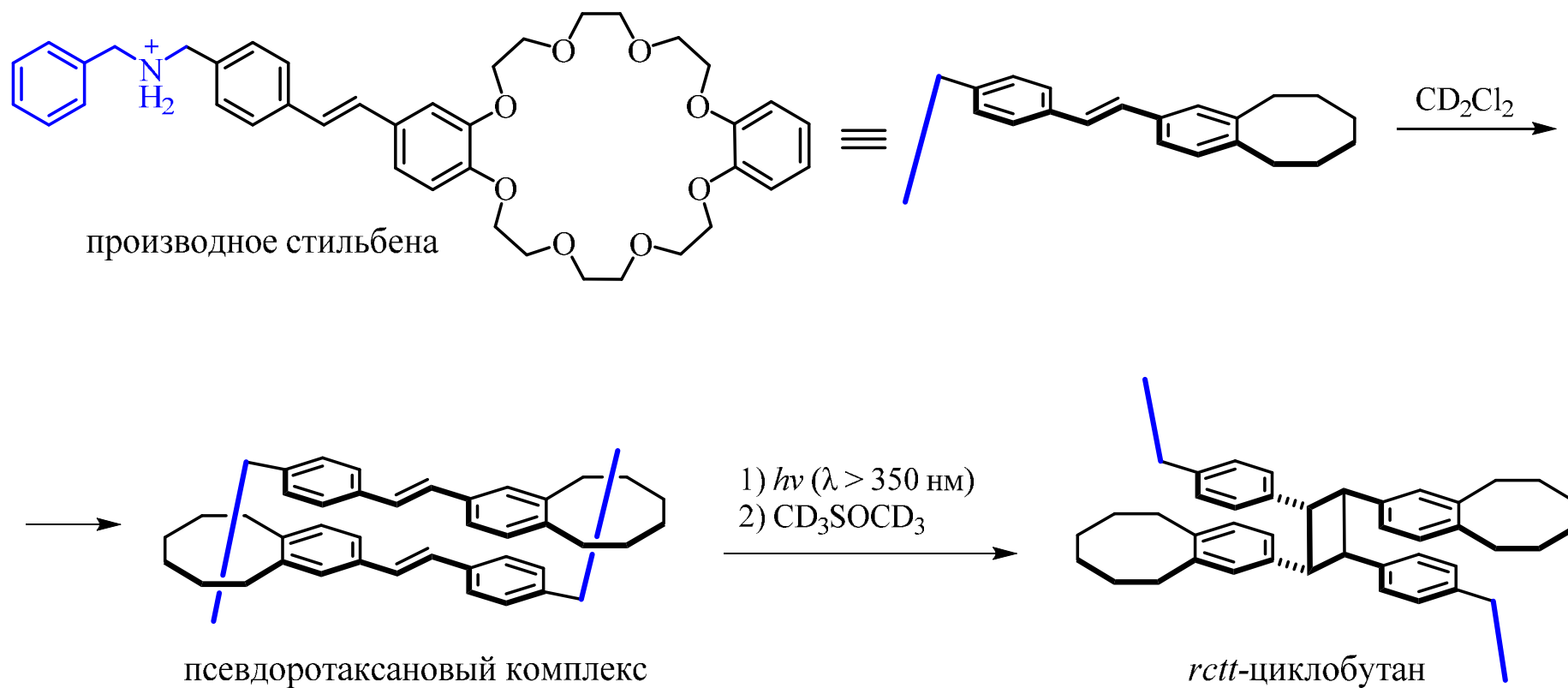
R = бензо-18-краун-6

Квантовый выход ФЦП 0.27

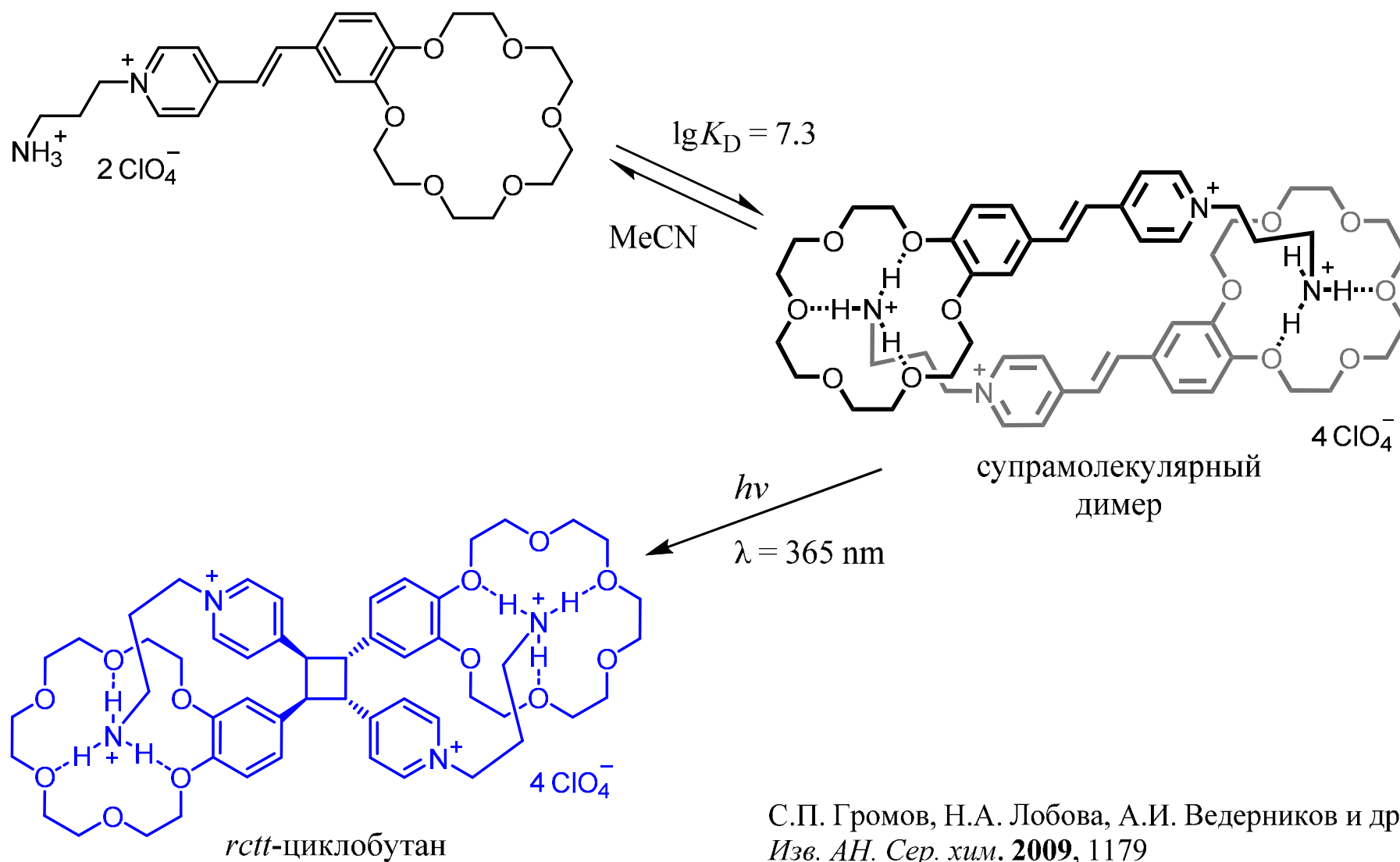
О.В. Пикалов и др. "Успехи синтеза и комплексообразования", стендовый доклад

С.П. Громов, А.И. Ведерников, Л.Г. Кузьмина и др.
Изв. АН. Сер. хим. 2009, 108

Ионы аммония



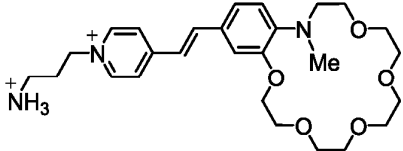
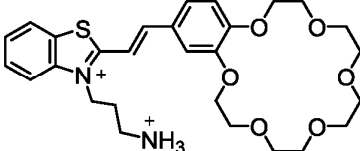
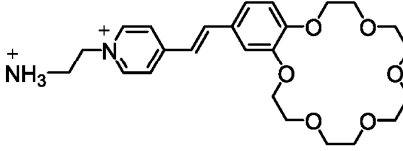
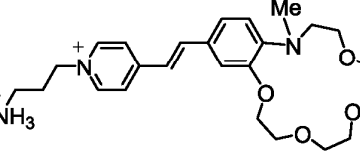
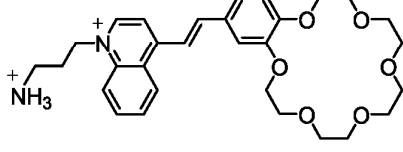
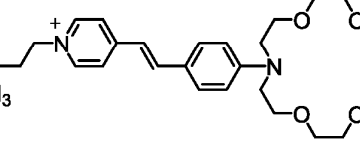
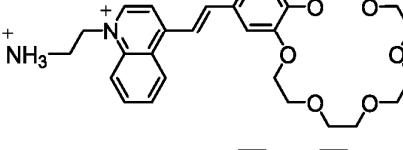
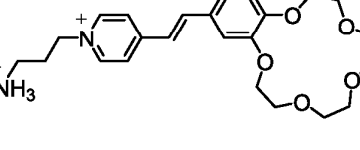
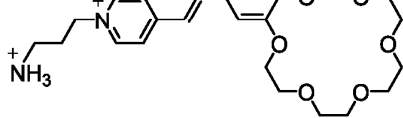
Ионы аммония



С.П. Громов, Н.А. Лобова, А.И. Ведерников и др.
Изв. АН. Сер. хим. **2009**, 1179

Корреляции структура–свойство

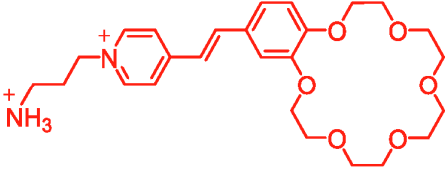
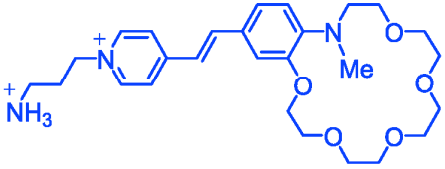
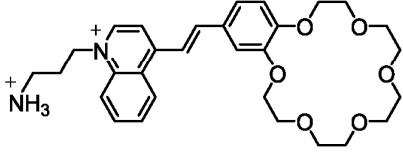
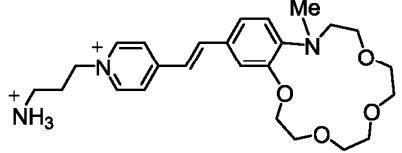
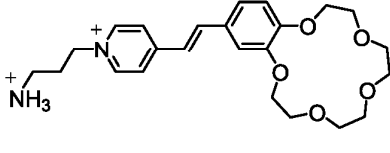
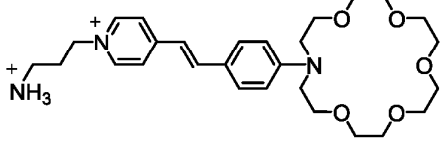
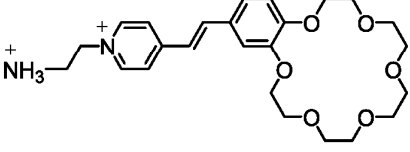
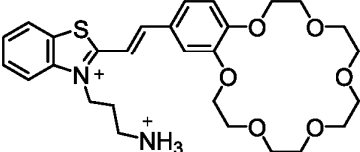
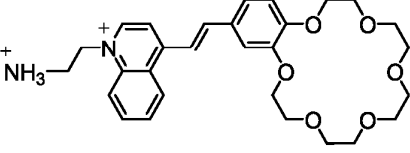
Константы равновесия димеризации красителей в MeCN при ионной силе 0.01 М

Краситель	$\log K_D$	Краситель	$\log K_D$
	8.8		6.1
	8.1		3.7
	7.7		3.6
	7.4		3.5
	7.3		

E.N. Ushakov, A.I. Vedernikov, N.A. Lobova et al. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 13025

Корреляции структура–свойство

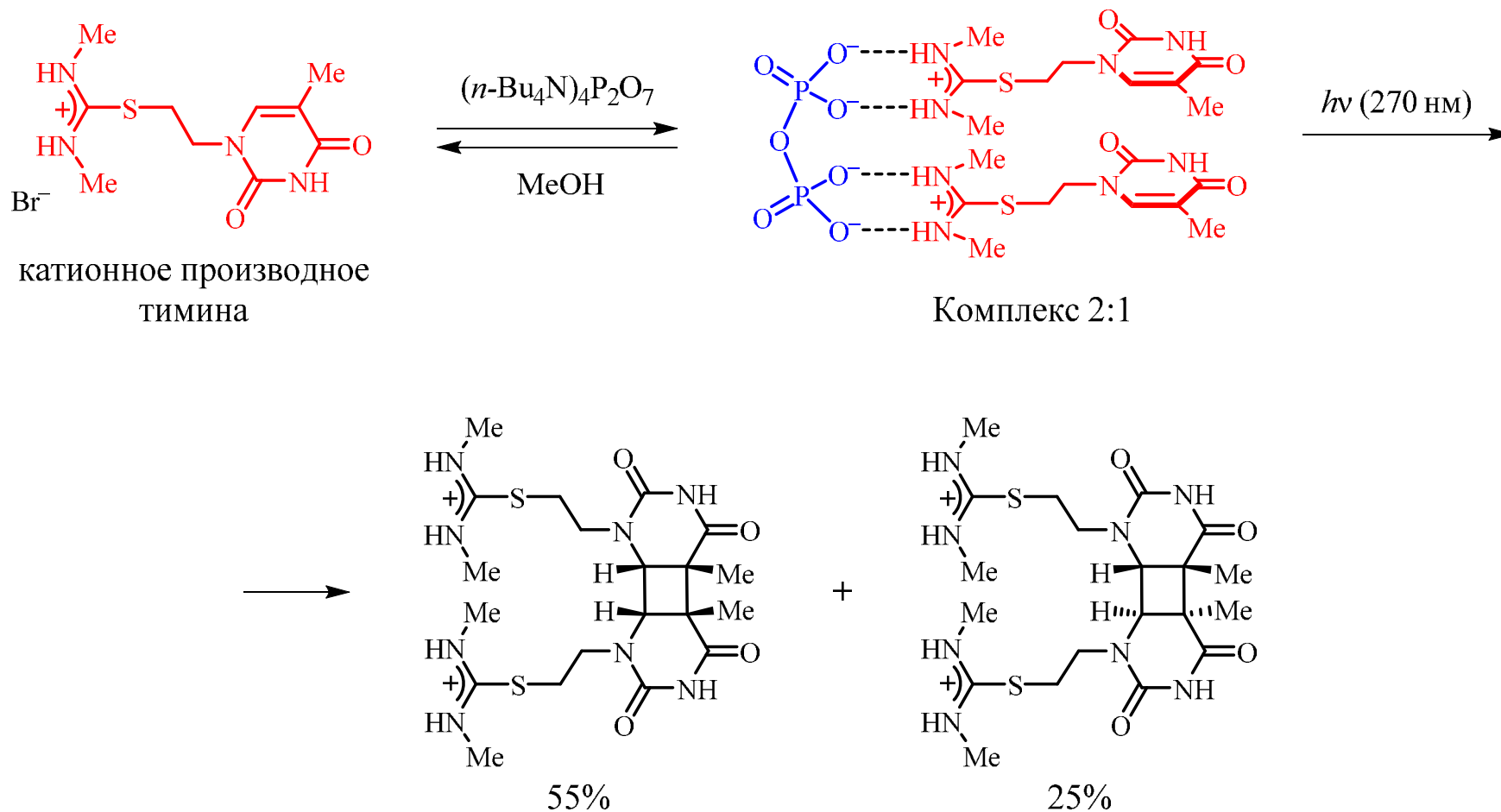
Квантовые выходы супрамолекулярного [2+2]-ФЦП в MeCN

Краситель	$\log K_D$	Краситель	$\log K_D$
	0.38		$\leq 10^{-4}$
	0.27		$\leq 10^{-4}$
	0.26		$\leq 10^{-4}$
	0.049		$< 10^{-4}$
	0.0065		

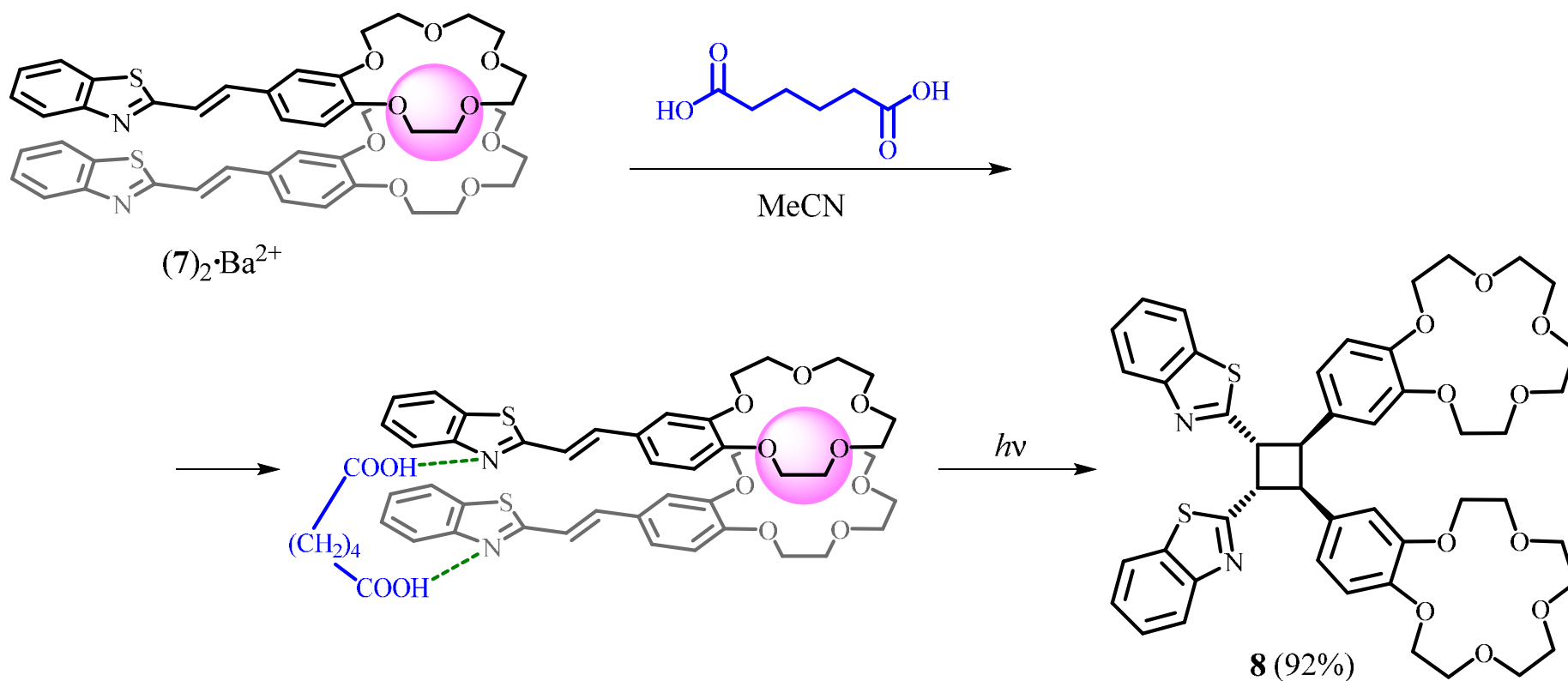
E.N. Ushakov, A.I. Vedernikov, N.A. Lobova et al. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 13025

IV. Другие супрамолекулярные методы управления ФЦП

Использование анионных шаблонов



Комбинированный подход



Преимущества и недостатки супрамолекулярных методов управления реакцией [2+2]-ФЦП олефинов в растворе

Супрамолекулярные контейнеры

Преимущества: метод не требует специальной модификации реагентов; работает в водной среде.

Недостатки: необходим тщательный отбор реагентов по размерам; трудности с выделением инкапсулированных фотопродуктов; высокая стоимость комплексонов; экранирующее поглощение в УФ-области спектра (PdC, OA).

Самосборка посредством водородных связей (темплатные методы)

Преимущества: использование хиральных рецепторов–шаблонов может обеспечить высокую энантиоселективность реакций кросс-ФЦП с участием циклических олефинов.

Недостатки: низкая устойчивость многокомпонентных комплексов; метод малоэффективен в случае нециклических олефинов .

Катион-индуцированная самосборка

Преимущества: метод не только позволяет активировать реакцию, но и обеспечивает её высокую стереоспецифичность даже в случае нециклических олефинов.

Недостатки: необходима модификация реагентов лигандными группами, метод применим преимущественно в органических растворителях.

Основная литература:

1. Ушаков Е. Н., Громов С. П. “Супрамолекулярные методы управления межмолекулярными реакциями [2+2]-фотоциклоприсоединения непредельных соединений в растворах.” // *Усп. химии* - 2015. – Т. 84. - № 8. – С. 787-802.



Спасибо за внимание !