



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
**ЦЕНТР ФОТОХИМИИ**



## Тема 4

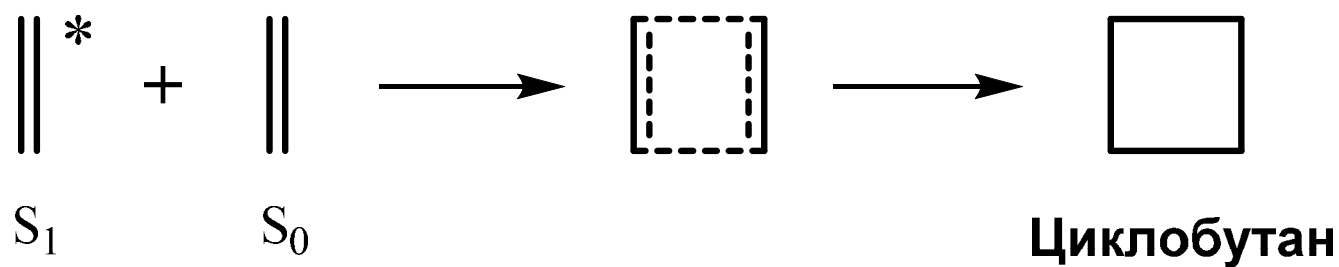
# Супрамолекулярное управление реакцией [2+2]-фотоциклоприсоединения олефинов

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

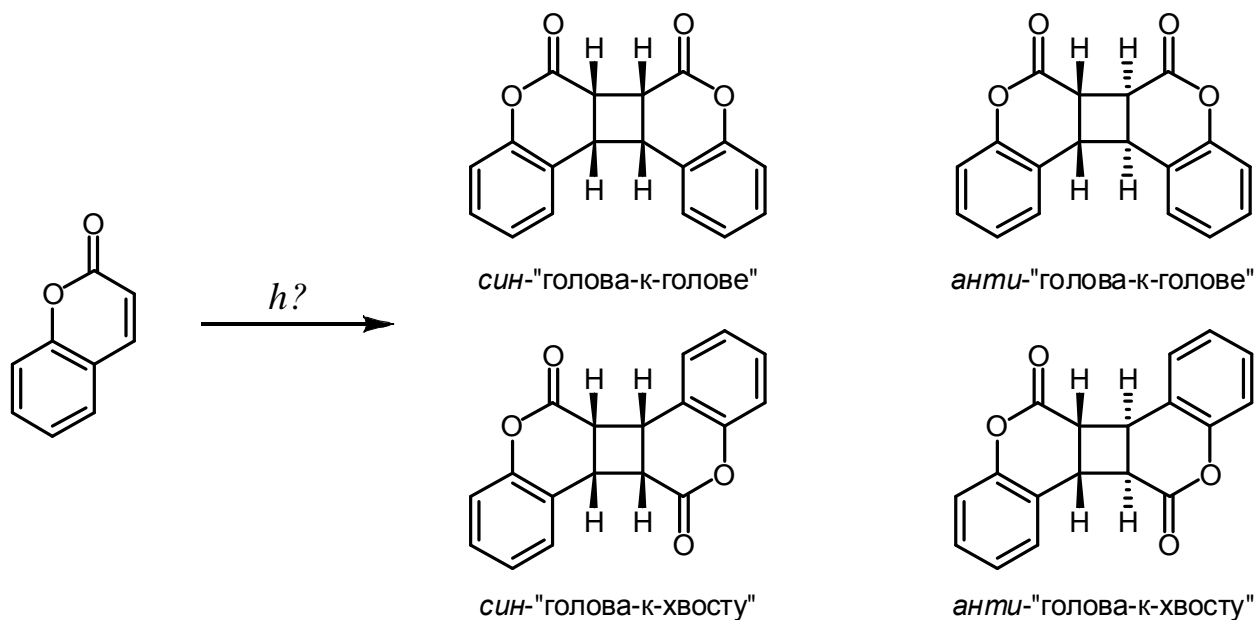
[3] Sonoda Y. / Solid-State [2+2] Photodimerization and Photopolymerization of  $\alpha,\omega$ -Diaryl polyene Monomers: Effective Utilization of Noncovalent Intermolecular Interactions in Crystals // *Molecules* **2011**, 16, 119.

# Бимолекулярное ФЦП в растворе. Основные проблемы

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

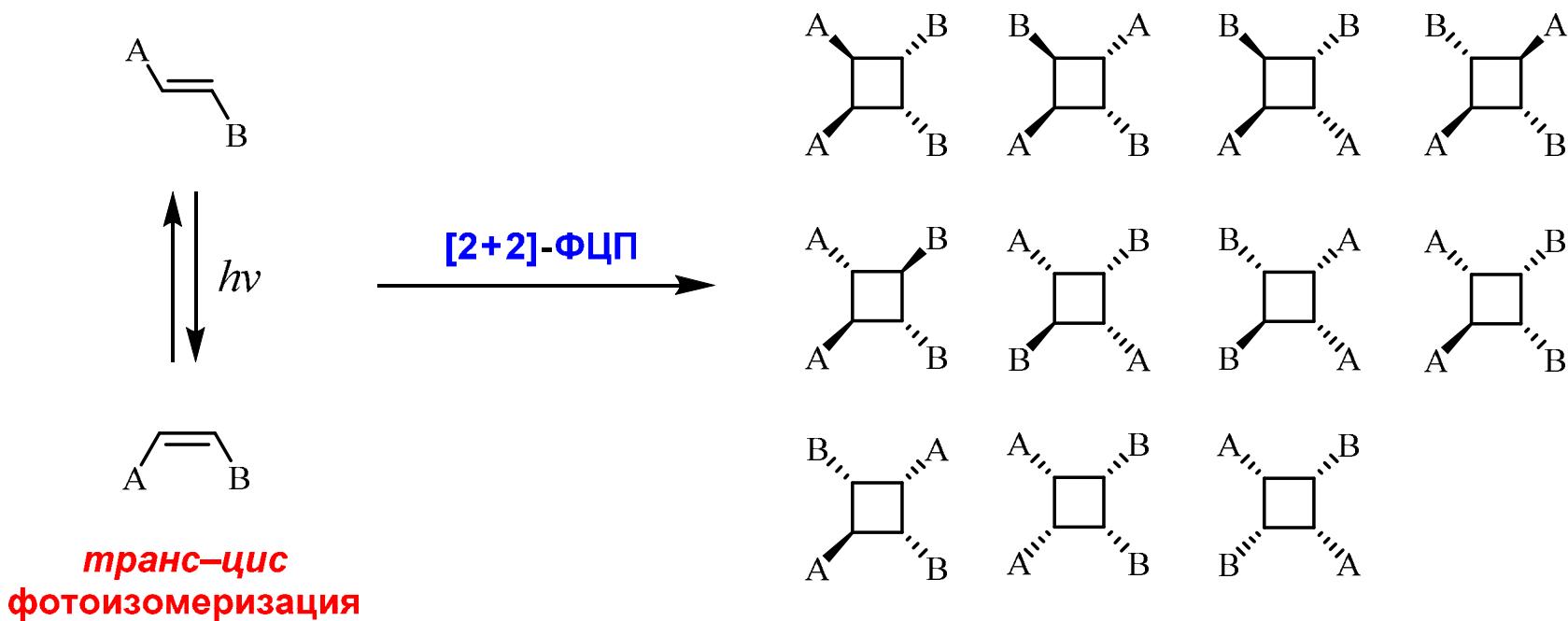
II. Плохая селективность – возможно образование смеси разных изомеров циклобутана

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

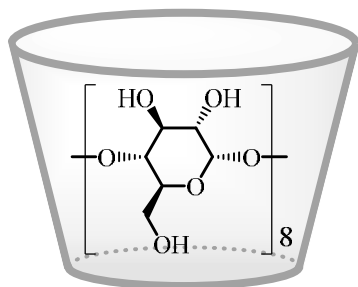
Критическую роль в реакции ФЦП играют геометрические факторы:

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

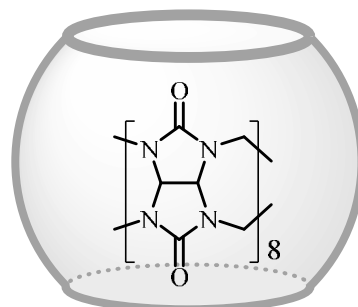
Schmidt G. M. J., Photodimerization in the Solid State. *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 647;

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

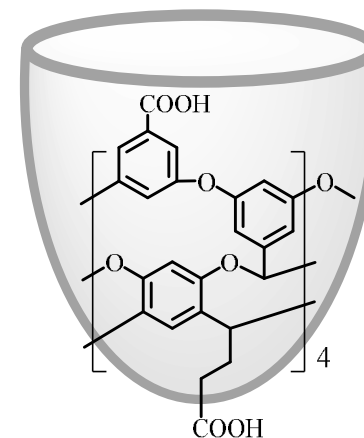
# I. Супрамолекулярные контейнеры (нанореакторы)



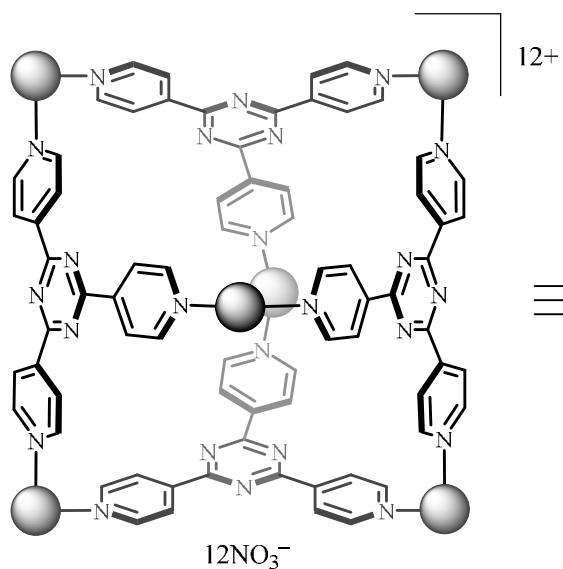
$\gamma$ -Циклодекстрин ( $\gamma$ -CD)



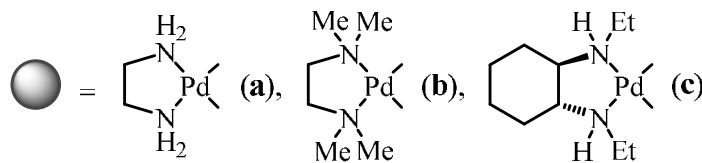
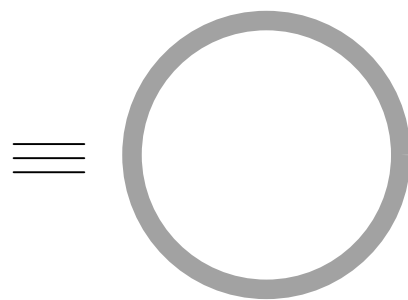
Кукурбит[8]урил (CB[8])



Октакарбоновая кислота (ОА)

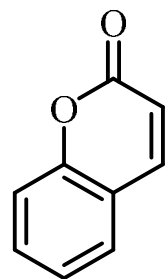
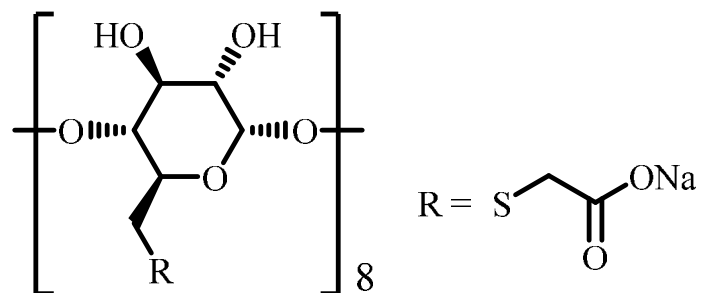


Координационные наноклетки PdC(a-c)

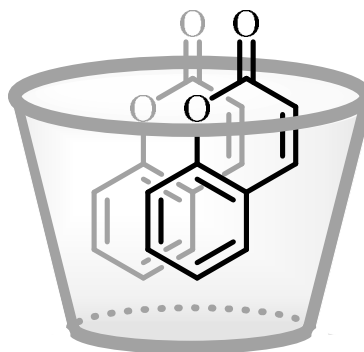
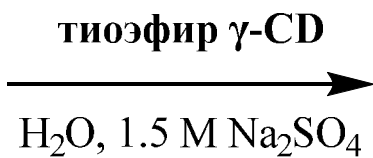


# γ-Циклодекстрины

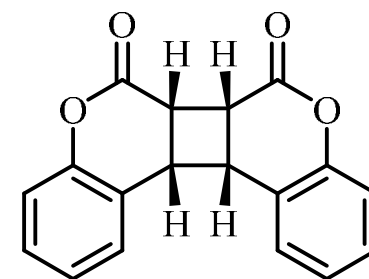
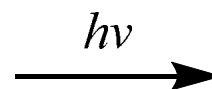
Легкорастворимые  
тиоэфирные производные γ-CD:



кумарин



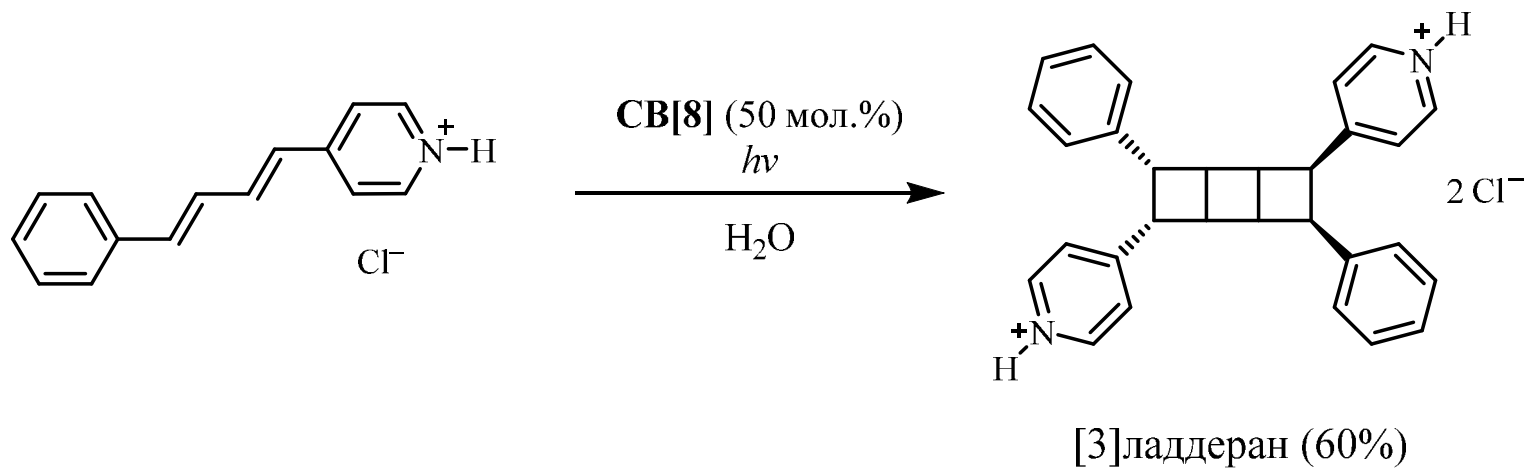
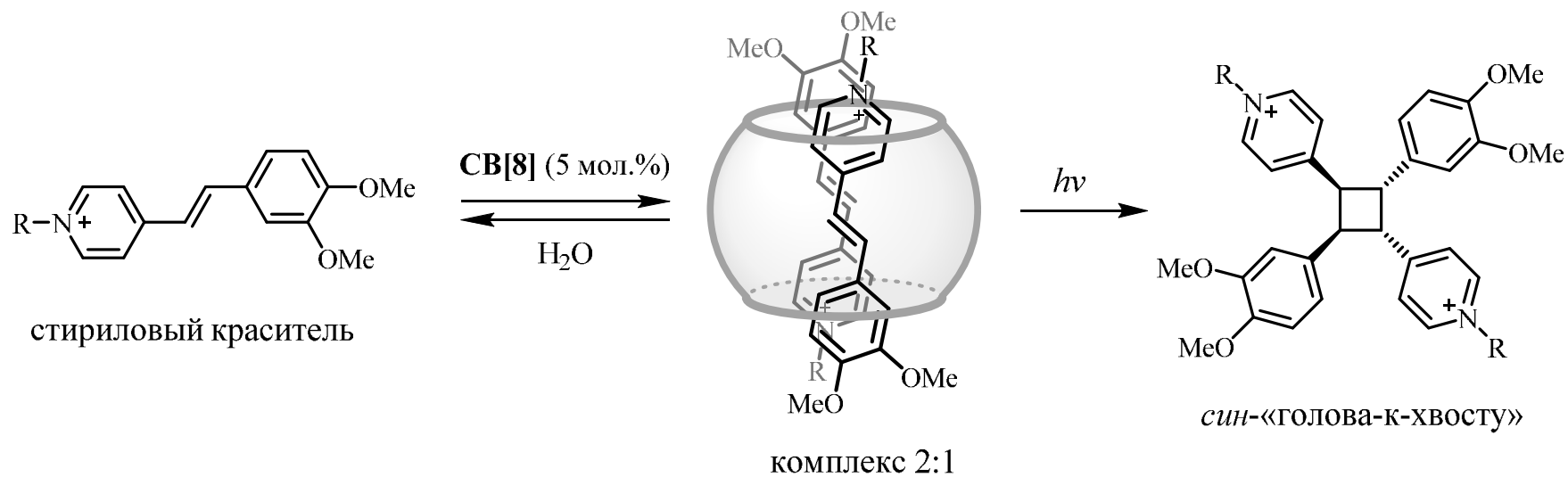
комплекс 2:1



син-«ГОЛОВА-К-ГОЛОВЕ»  
97%



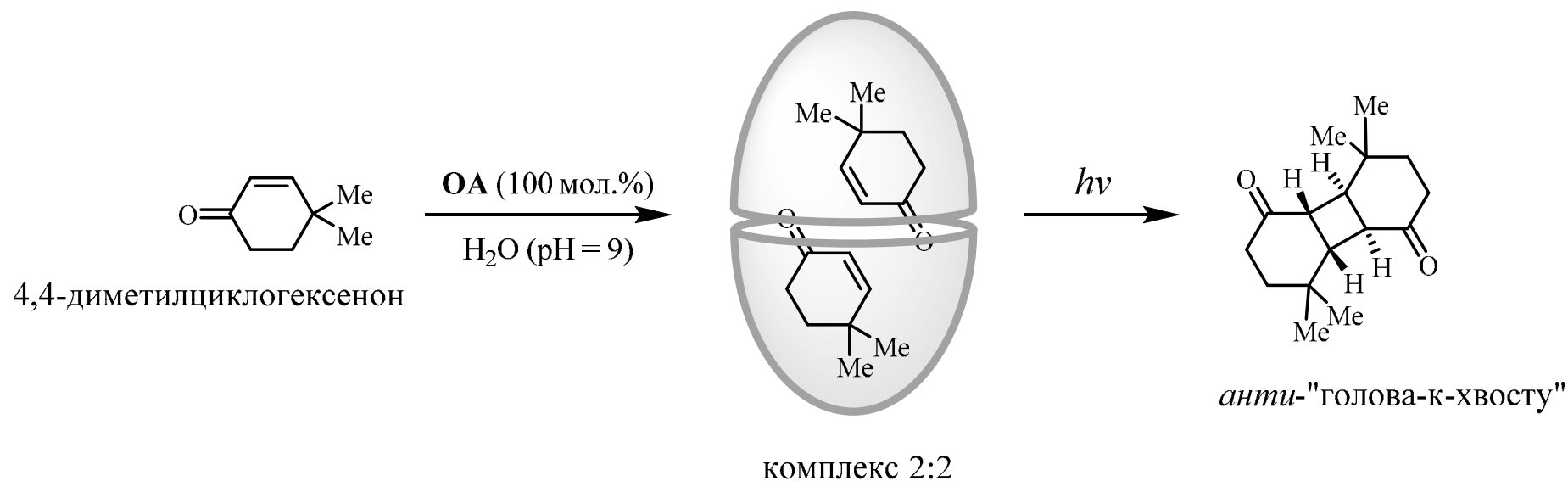
# Кукурбит[8]урил



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

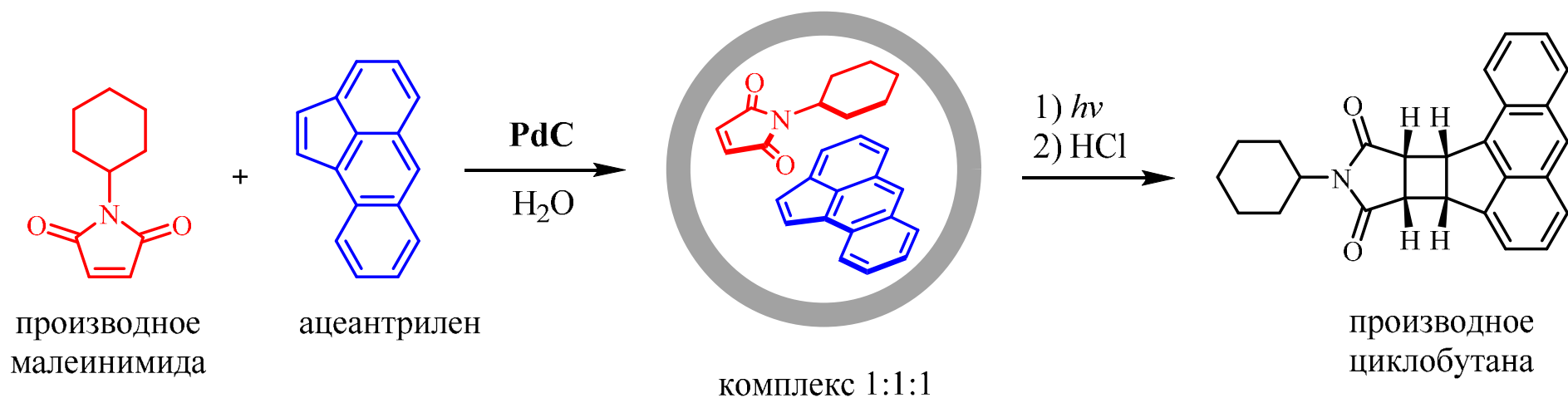
Maddipatla M.V.S.N., Pattabiraman M., Natarajan A., et al. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 9219.

# Октакарбоновая кислота



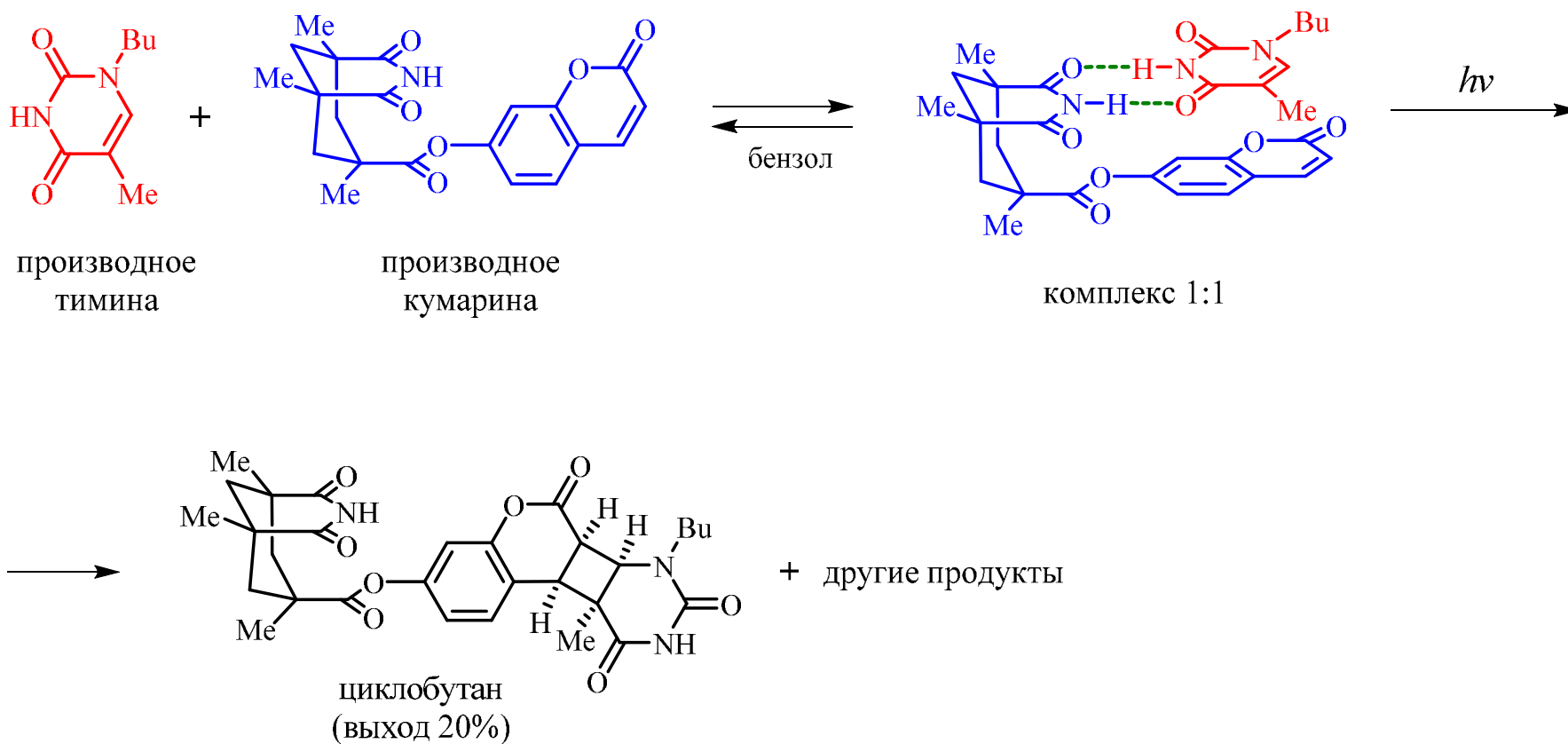
# Координационные наноклетки

## Фотоиндуцированное кросс-циклоприсоединение

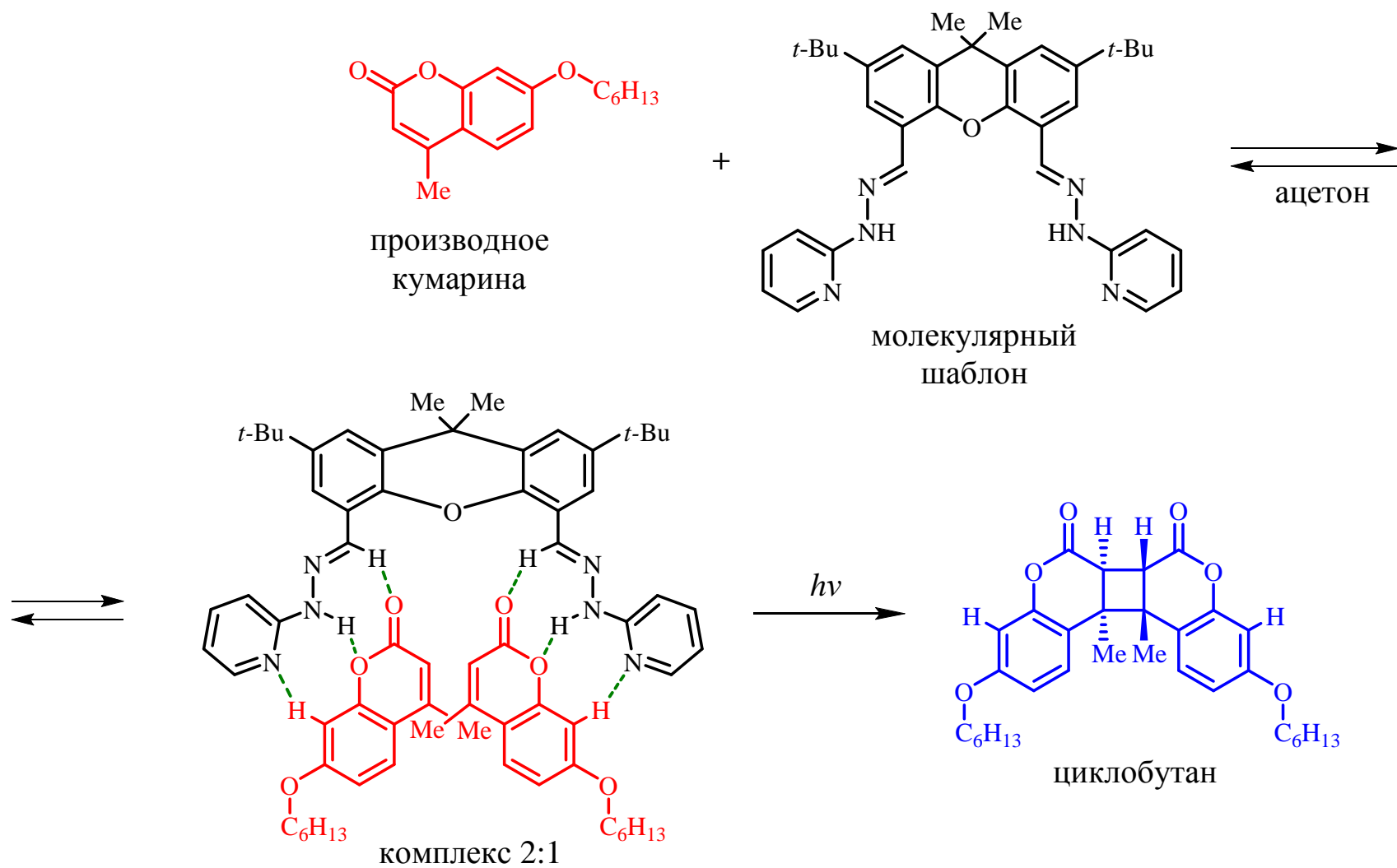


## II. Самосборка посредством водородных связей

### Прямая самосборка

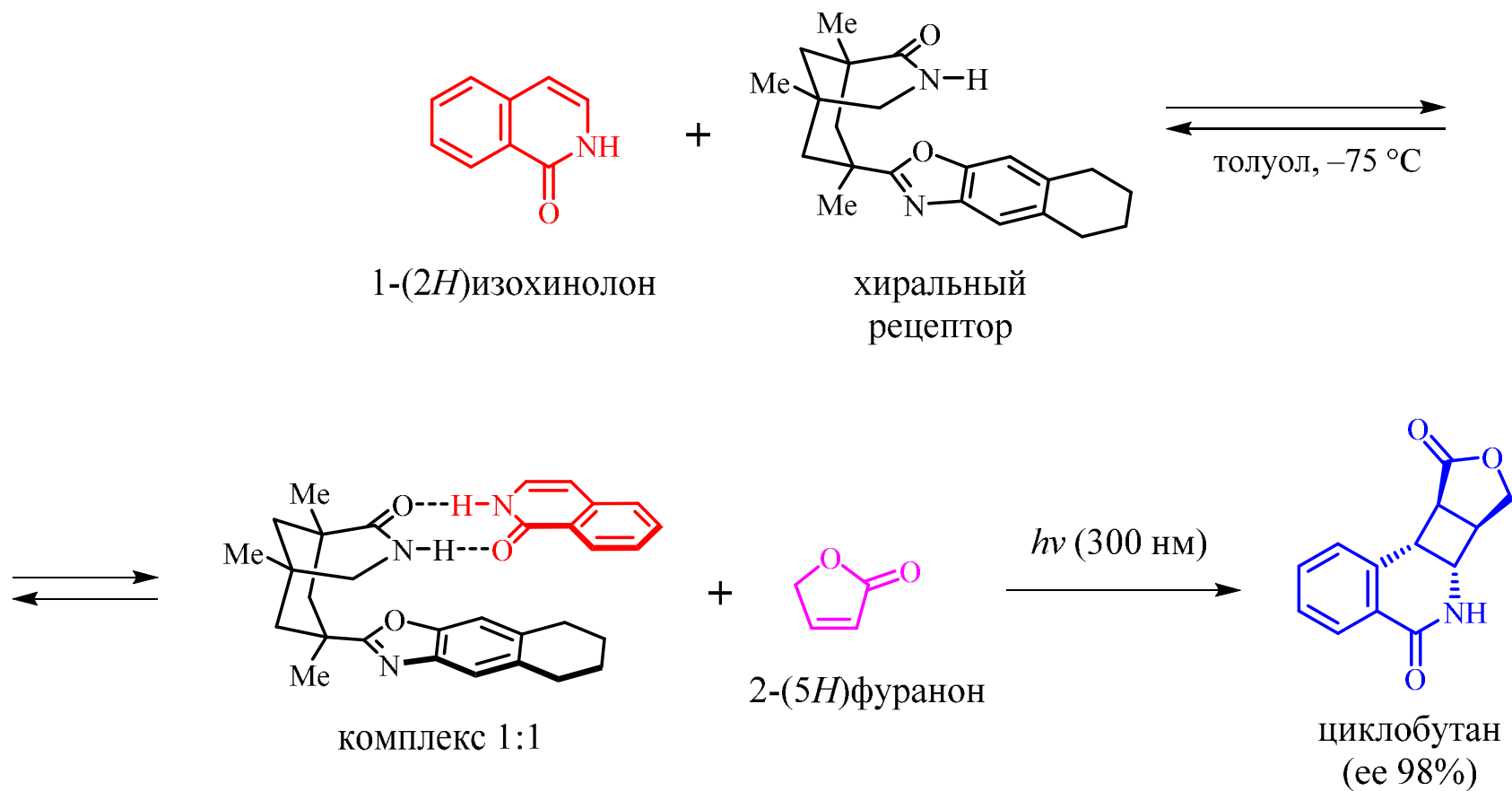


# Темплатные методы



# Темплатные методы

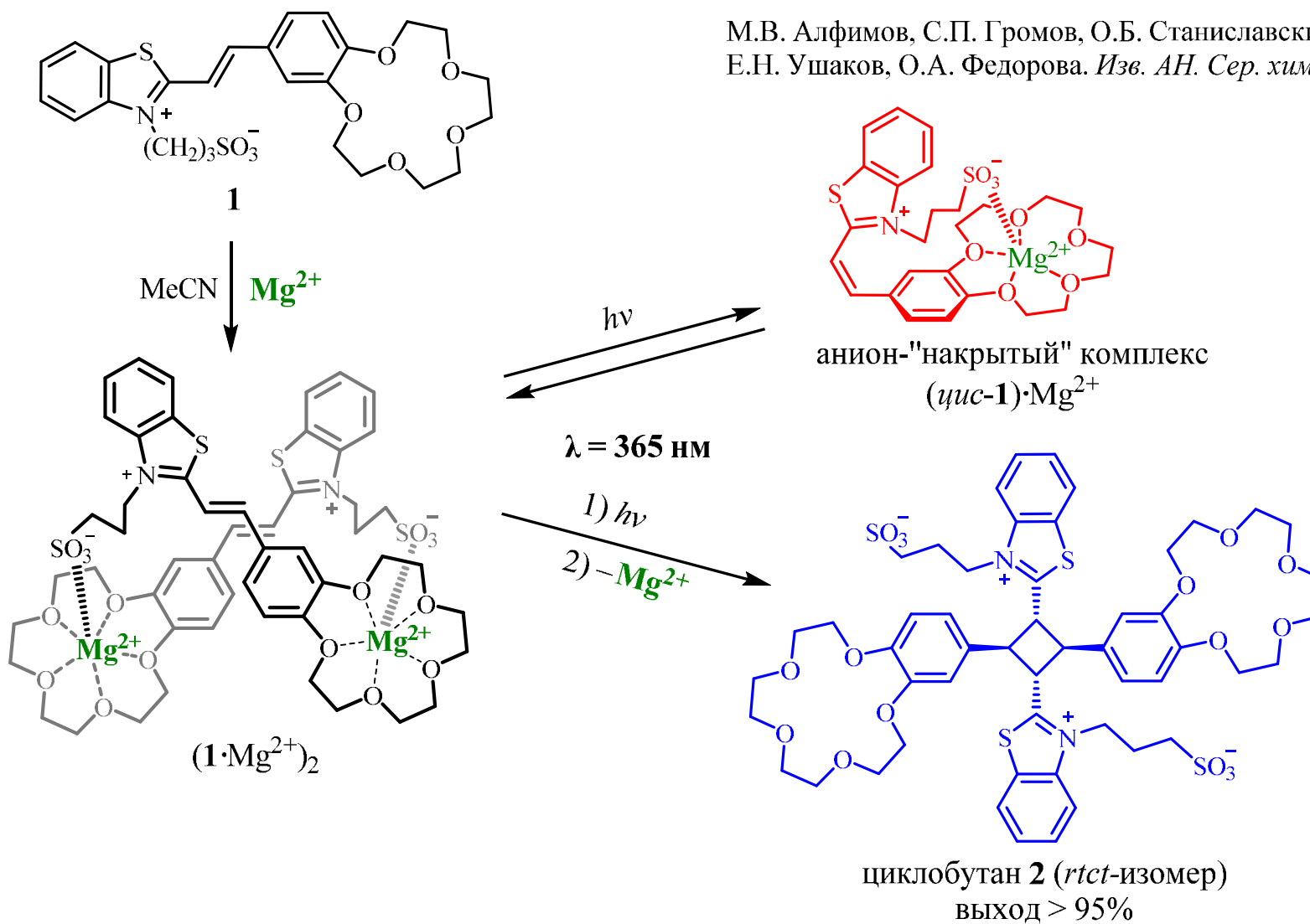
Энантиоселективное [2+2]-ФЦП 1-(2*H*)изохинолона с 2-(5*H*)фураноном



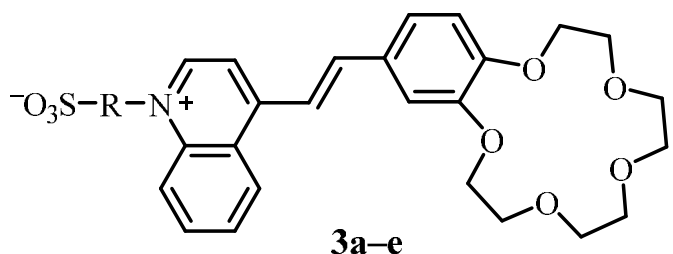
# III. Катион-индуцированная самосборка

## Катионы металлов

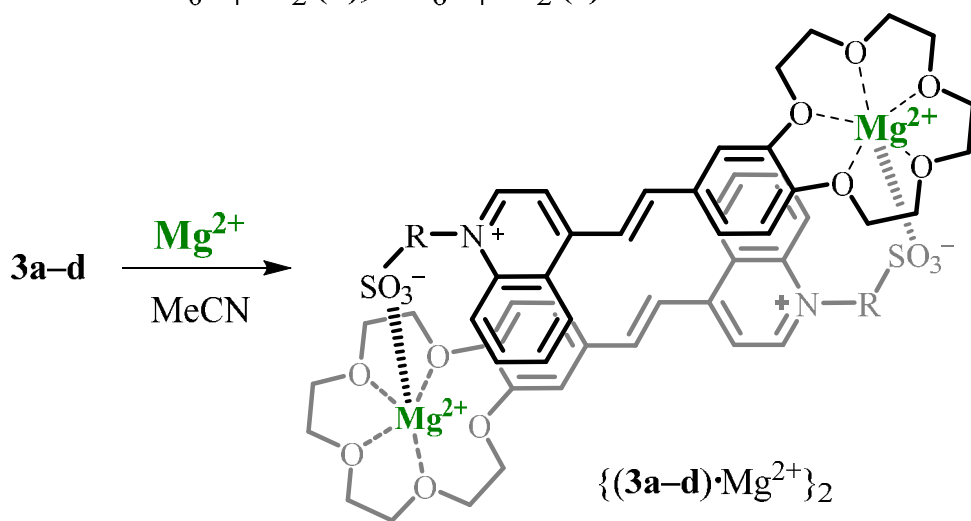
М.В. Алфимов, С.П. Громов, О.Б. Станиславский,  
Е.Н. Ушаков, О.А. Федорова. *Изв. АН. Сер. хим.* **1993**, 1449



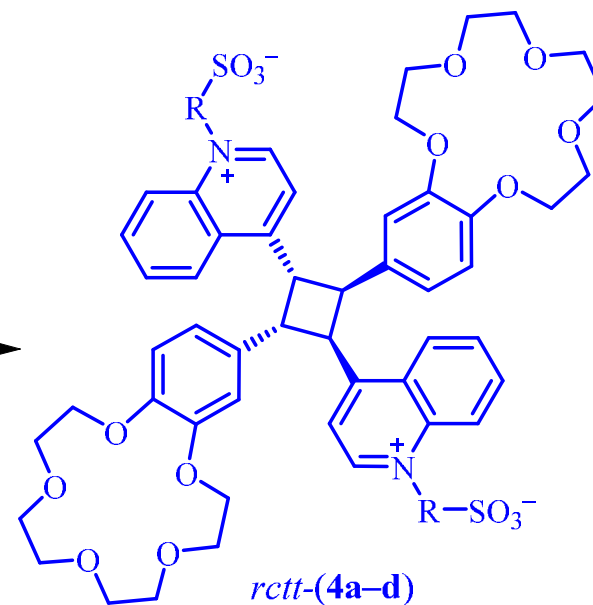
# Катионы металлов



R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**a**), (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (**b**), (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (**c**),  
2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**d**), 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> (**e**)



1)  $h\nu$  (405 нм)  
2)  $-\text{Mg}^{2+}$

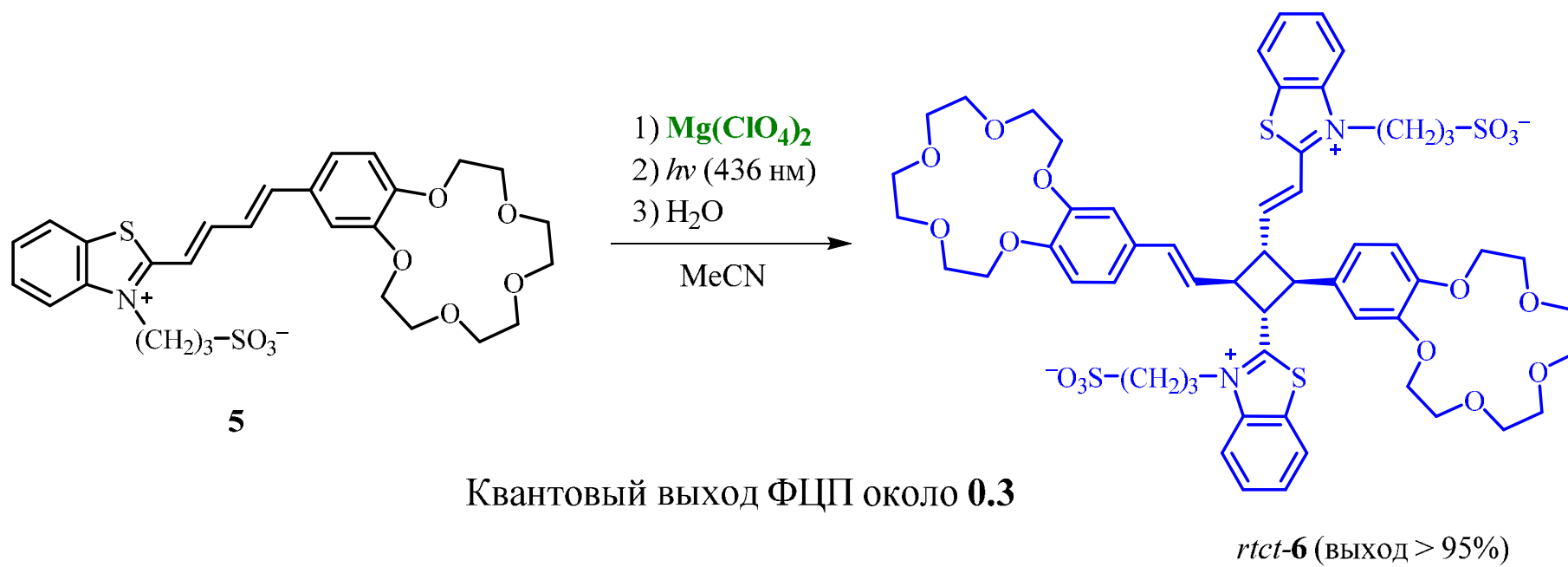


В случае **3a** квантовый выход ФЦП около **0.2**

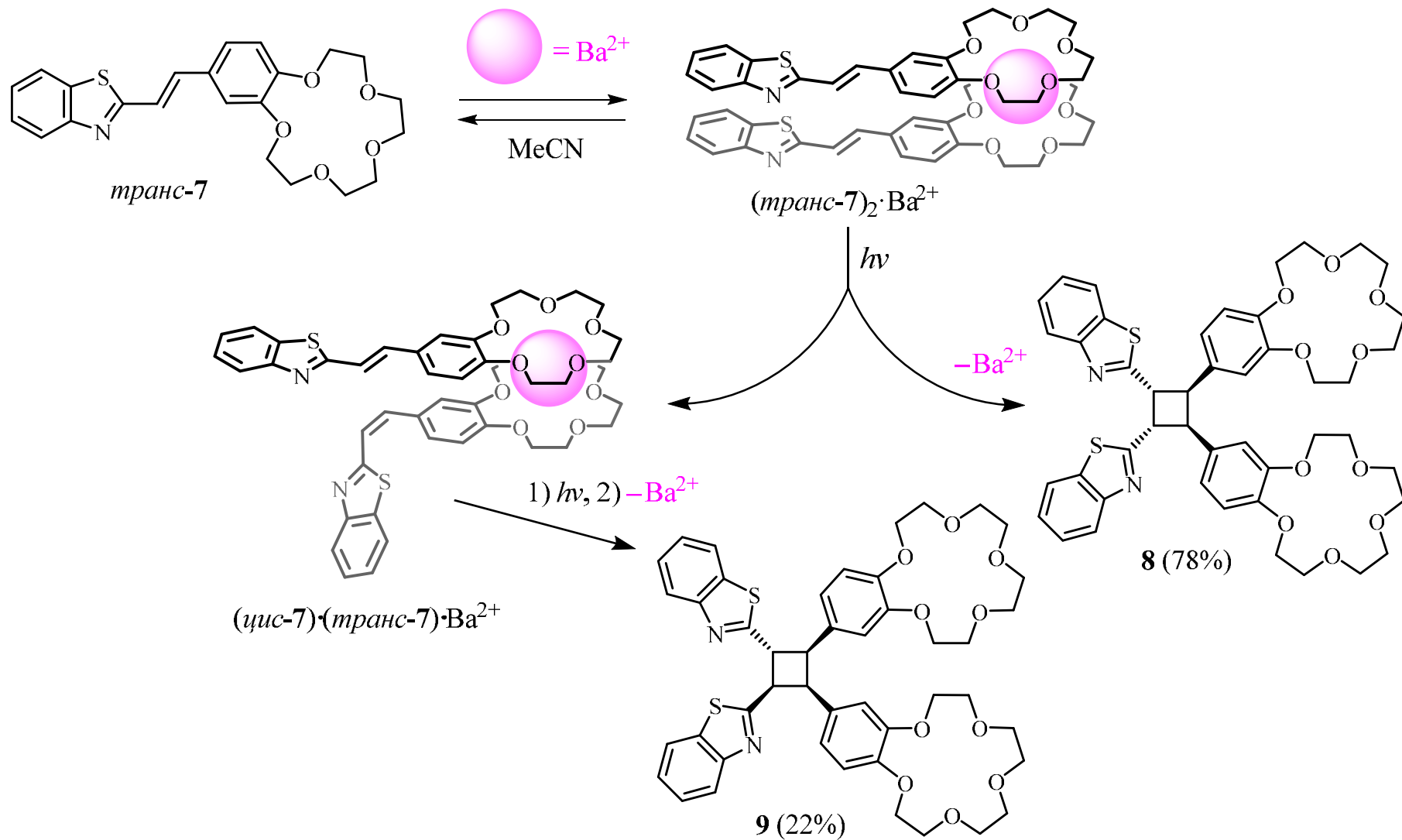
S.P. Gromov, E.N. Ushakov, O.A. Fedorova, et al.  
*J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6115



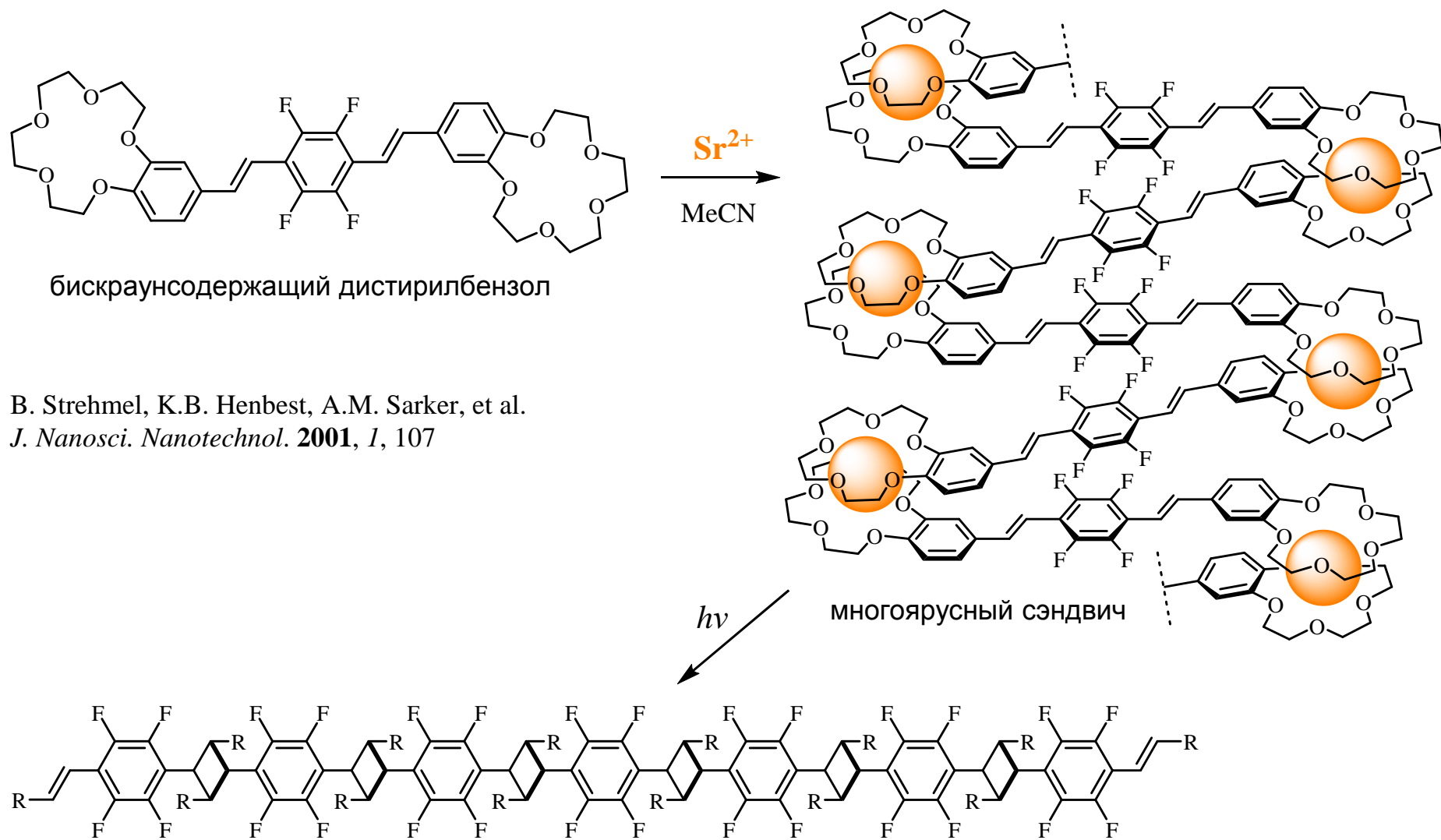
## Катионы металлов



## Катионы металлов



# Катионы металлов



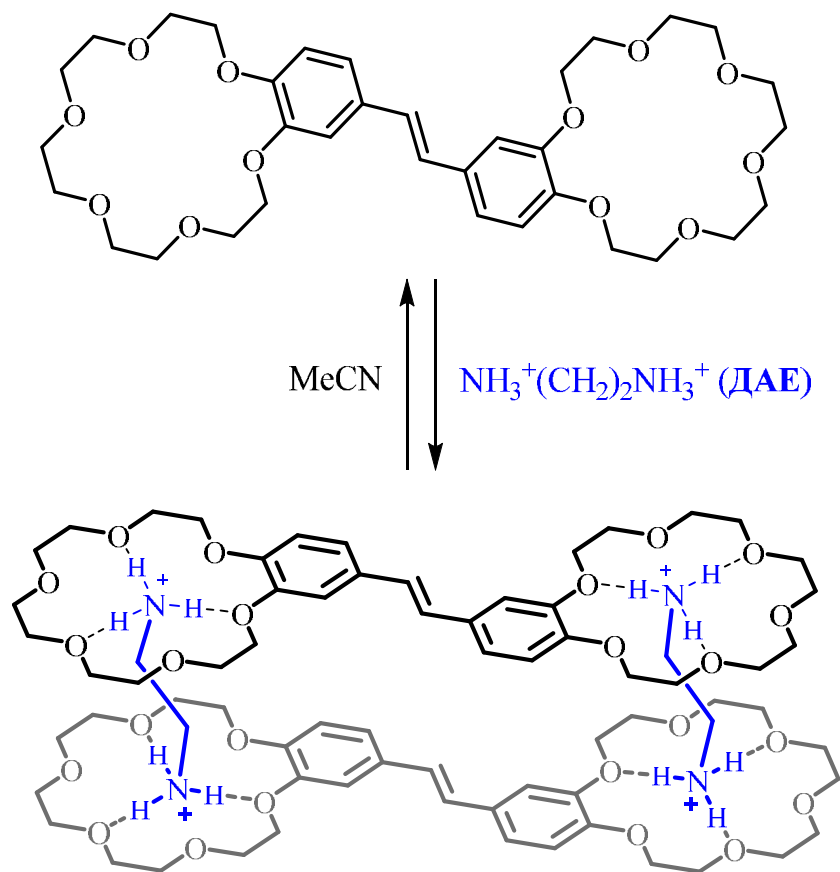
бискраунсодержащий дистирилбензол

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

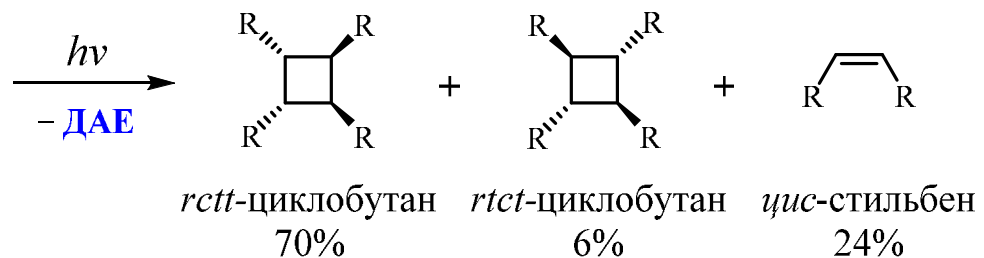
многоярусный сэндвич

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

# Ионы аммония



комплекс 2:2

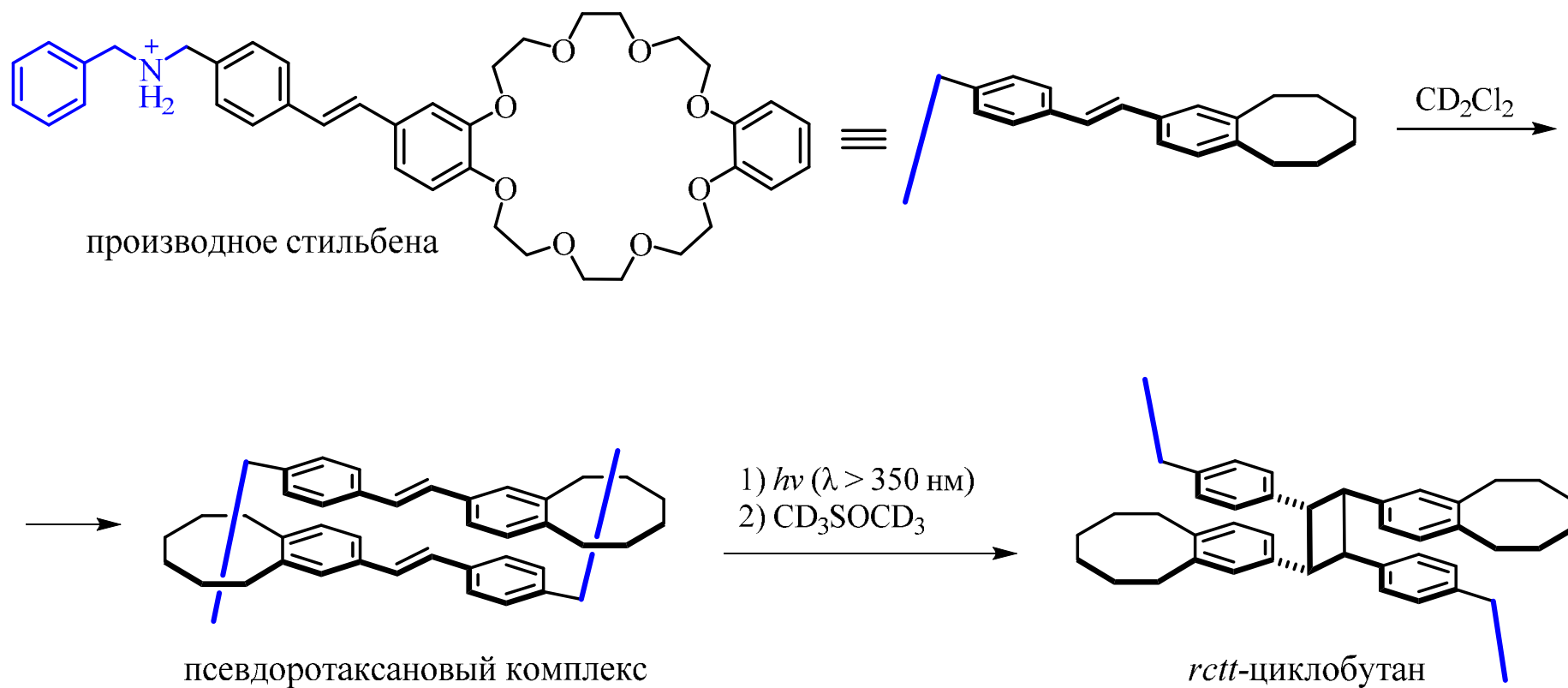


R = бензо-18-краун-6

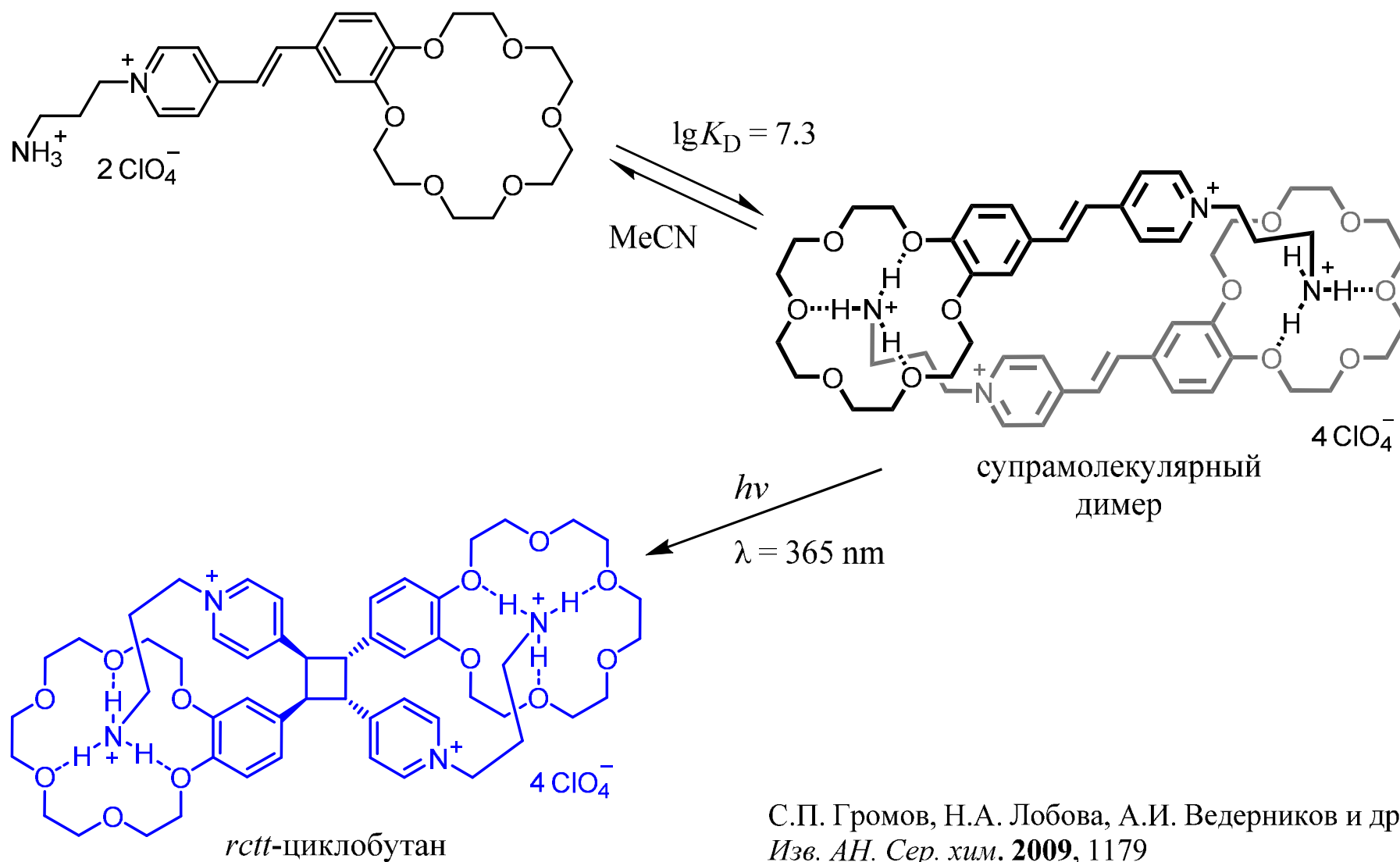
Квантовый выход ФЦП 0.27

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

# Ионы аммония



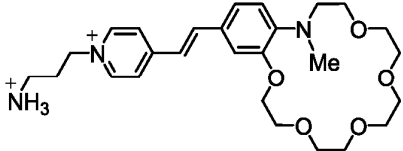
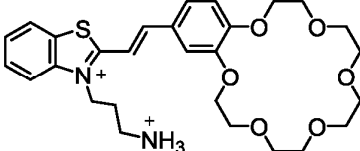
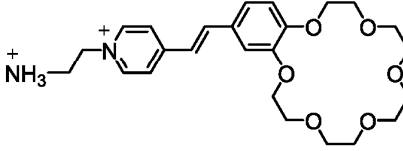
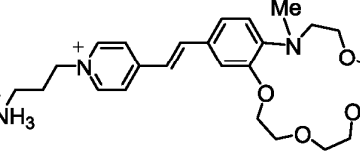
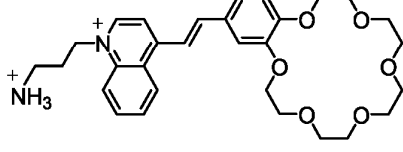
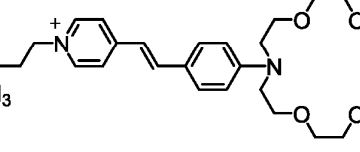
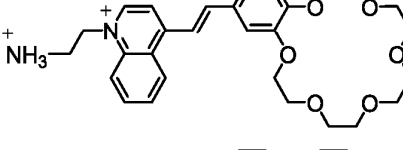
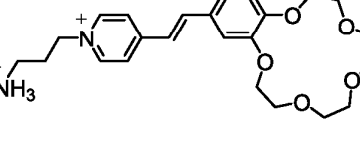
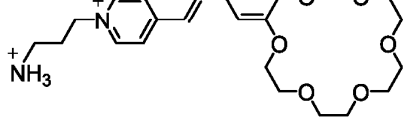
# Ионы аммония



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

## Корреляции структура–свойство

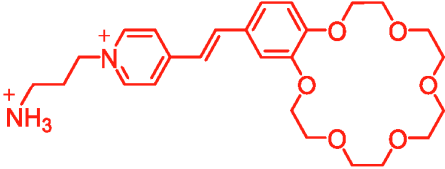
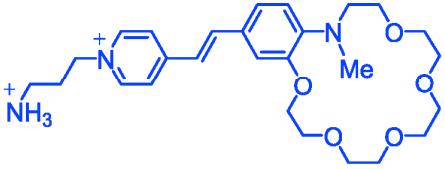
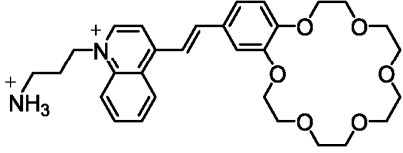
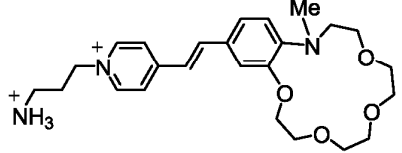
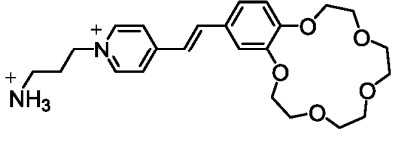
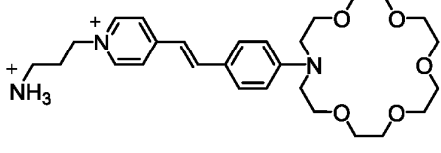
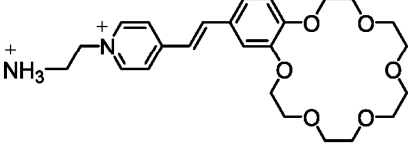
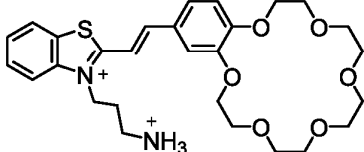
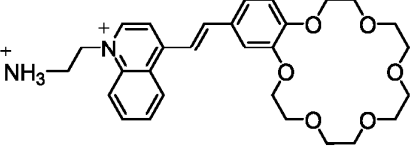
Константы равновесия димеризации красителей в MeCN при ионной силе 0.01 М

Краситель	$\log K_D$	Краситель	$\log K_D$
	<b>8.8</b>		<b>6.1</b>
	<b>8.1</b>		<b>3.7</b>
	<b>7.7</b>		<b>3.6</b>
	<b>7.4</b>		<b>3.5</b>
	<b>7.3</b>		

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

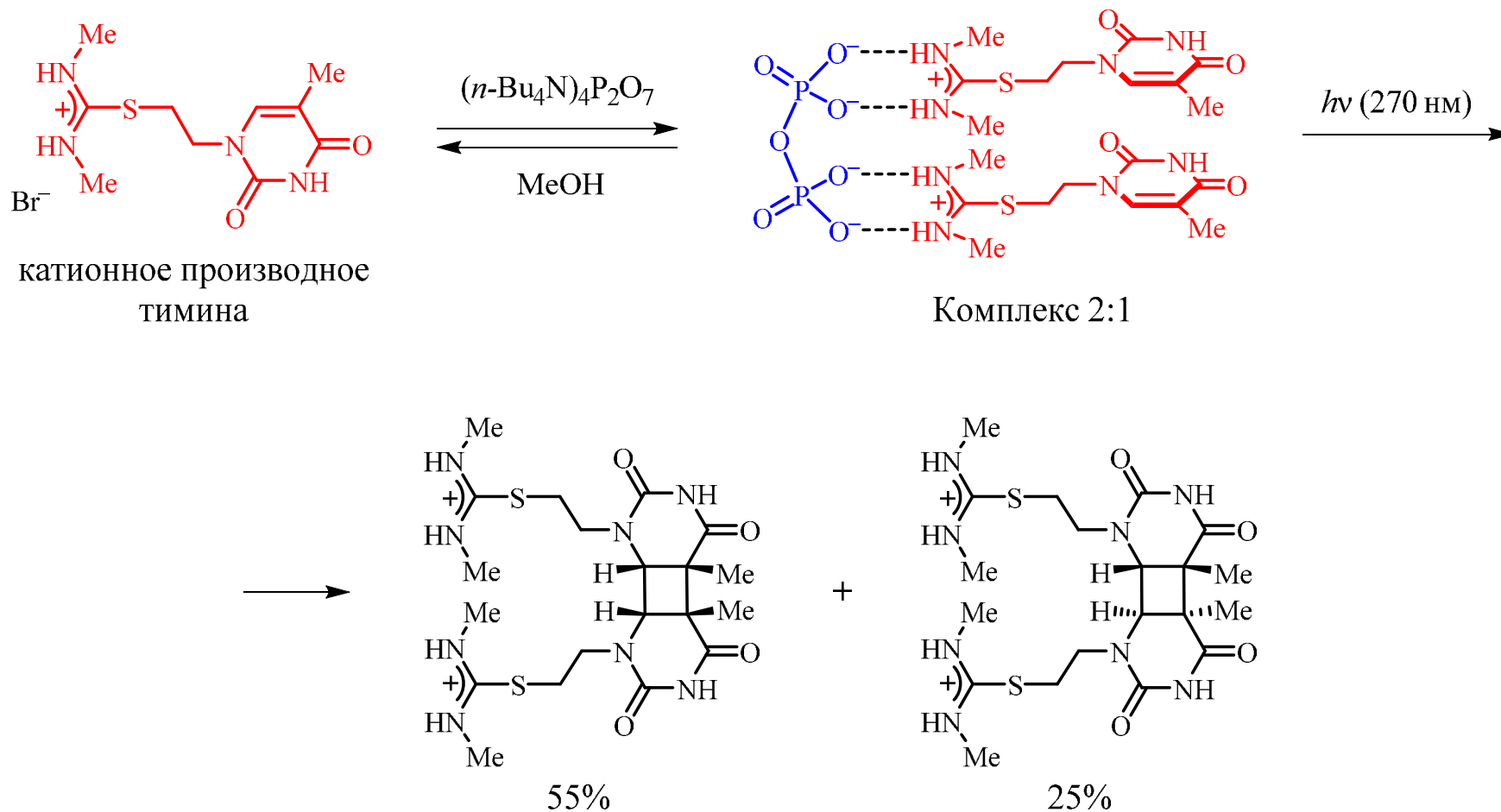
Краситель	$\log K_D$	Краситель	$\log K_D$
	0.38		$\leq 10^{-4}$
	0.27		$\leq 10^{-4}$
	0.26		$\leq 10^{-4}$
	0.049		$< 10^{-4}$
	0.0065		

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

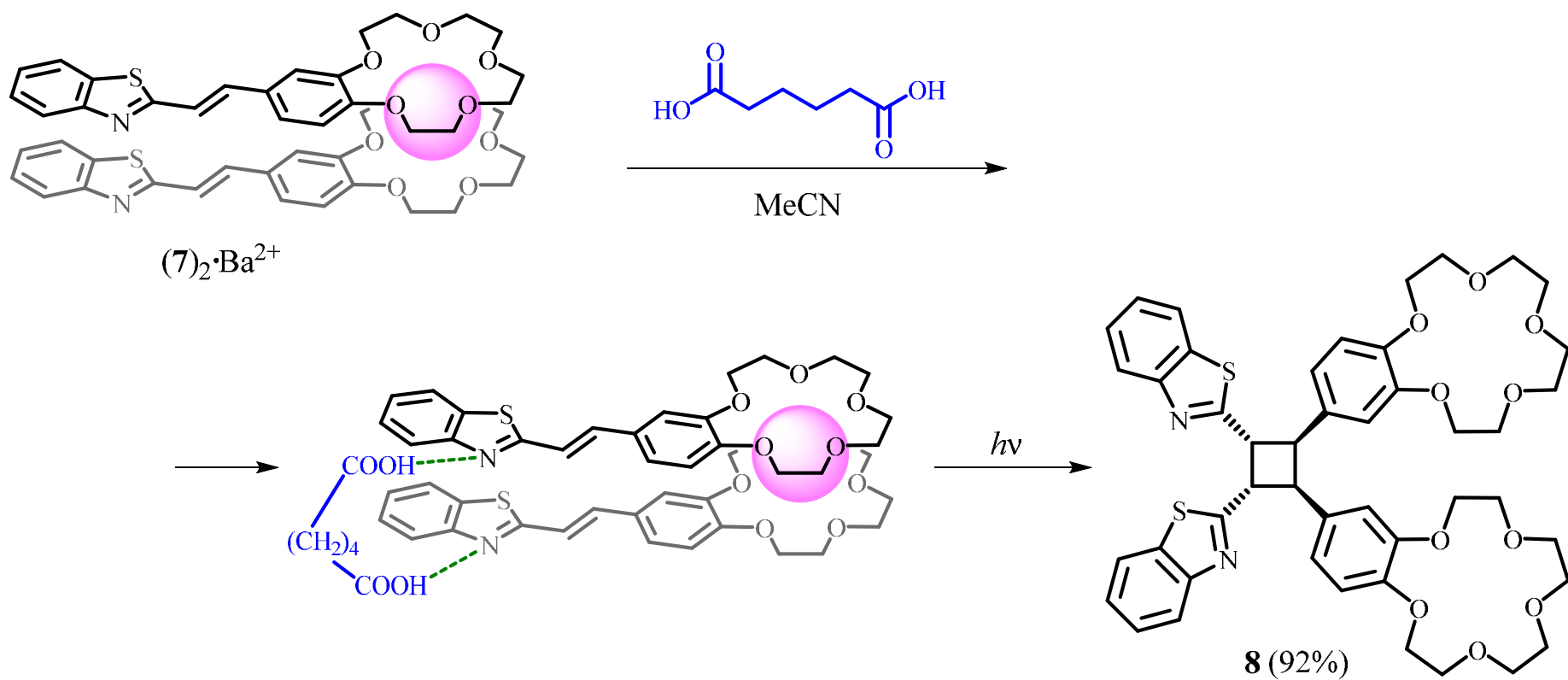


# IV. Другие супрамолекулярные методы управления ФЦП

## 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 !**