РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Фотоактивные супрамолекулярные системы на основе непредельных и макроциклических соединений

Чл.-корр. РАН, проф.

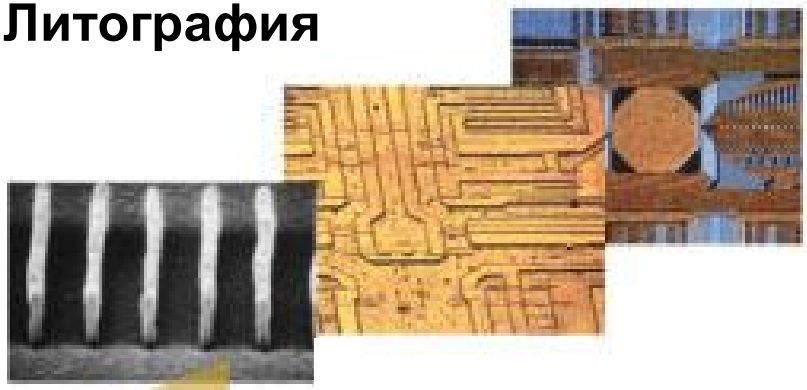
Громов Сергей Пантелеймонович

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

НАНОТЕХНОЛОГИЯ “СНИЗУ ВВЕРХ”

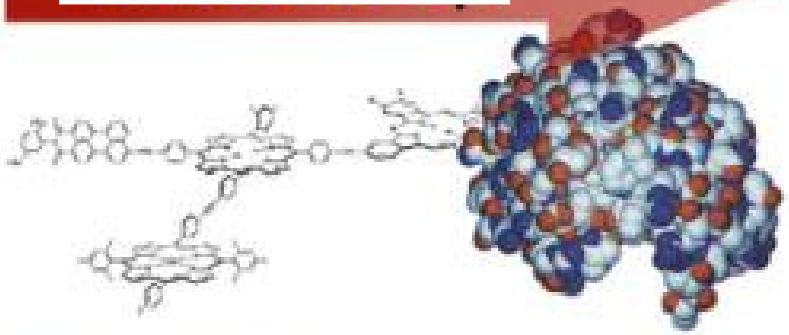
СТРАТЕГИИ СОЗДАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ АРХИТЕКТУР

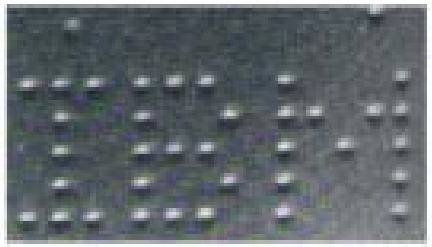
Литография



СНИЗУ ВВЕРХ

СВЕРХУ ВНИЗ





Органический синтез
Супрамолекулярная самосборка

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

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)

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

ТИПЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ

Координационные связи

Ион - ионные взаимодействия

Ион - дипольные взаимодействия

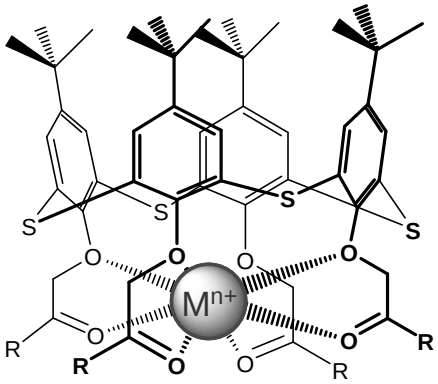
Водородные связи

Диполь - дипольные взаимодействия

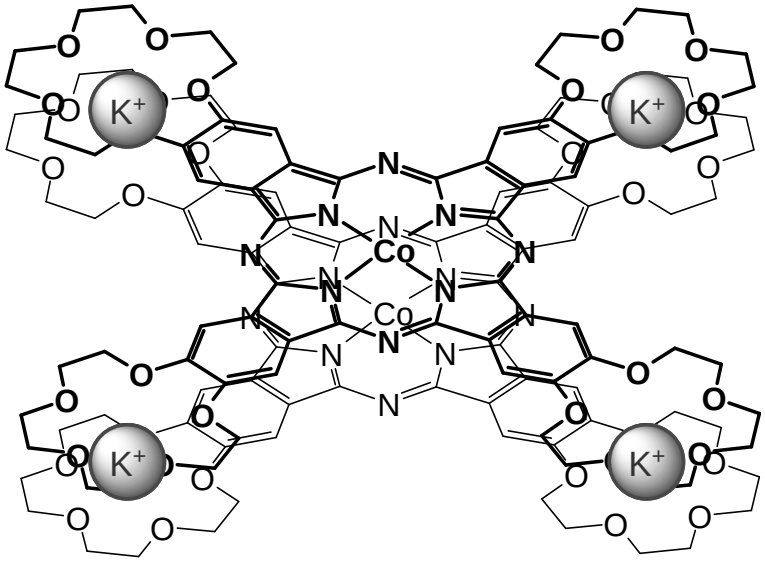
Стэкинг-взаимодействия

Гидрофобные взаимодействия

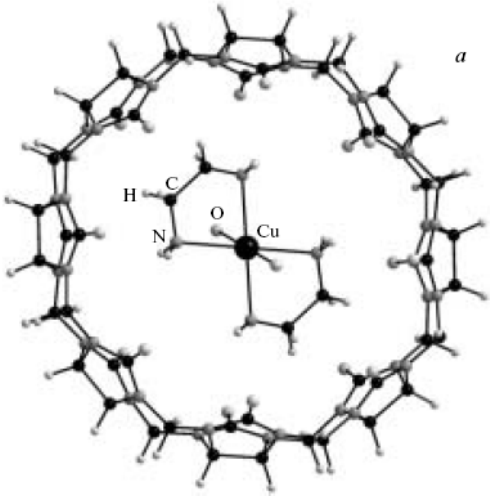
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ



акад. РАН Коновалов А. И., **2008**.



акад. РАН Цивадзе А. Ю., **1993**.

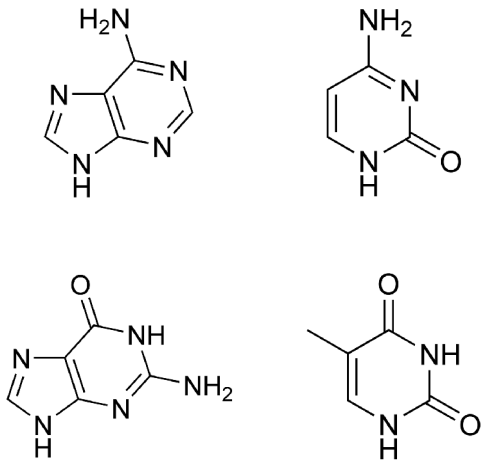


чл.-корр. РАН Федин В. П., **2004**.

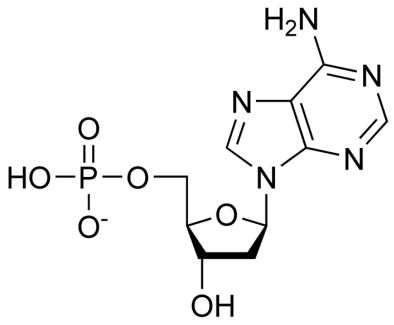
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНСТРУКТОРЫ В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

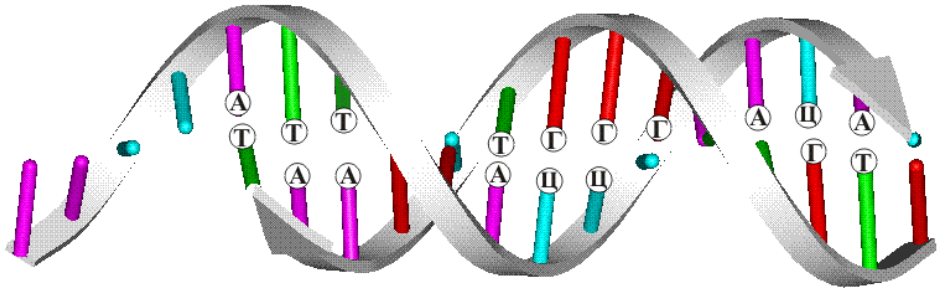
Нуклеиновые кислоты



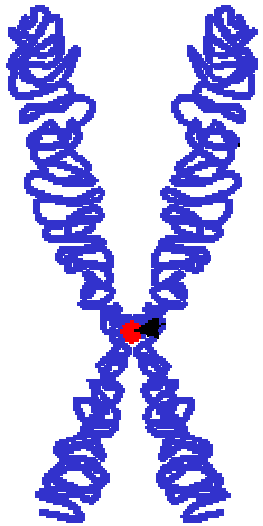
азотистые основания



нуклеотиды



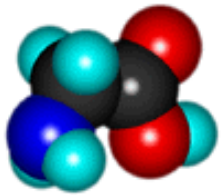
нуклеиновые кислоты

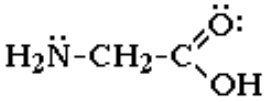


хромосомы

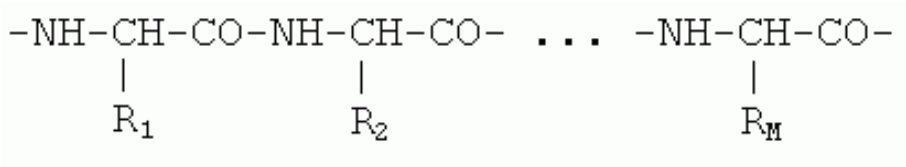
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНСТРУКТОРЫ В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

Белки



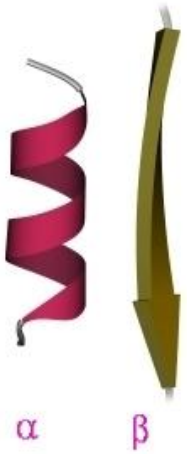


аминокислоты



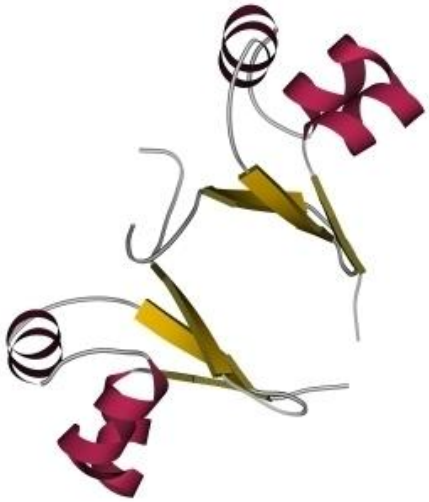
полипептиды

Первичная ...–Gly–Val–Tyr–Gln–Ser–Ala–Ile–Asn–Lys–Ala–...



Вторичная

Третичная



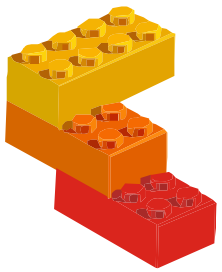
Четвертичная

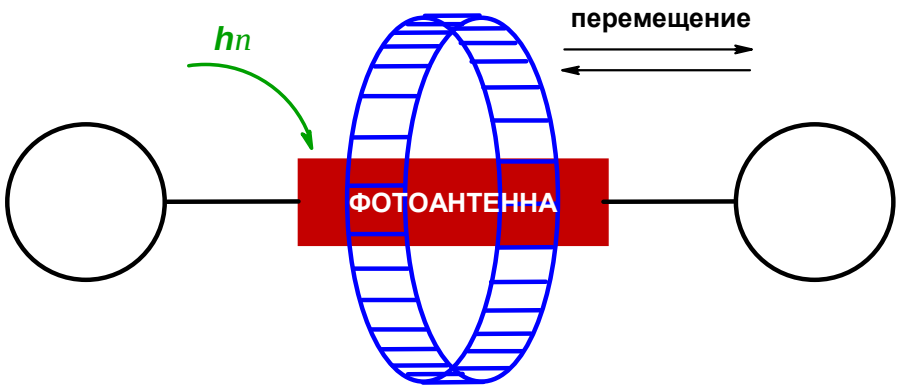
белки

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОНСТРУКТОР ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

фотопереключаемое молекулярное устройство





фотоуправляемая молекулярная машина

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

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

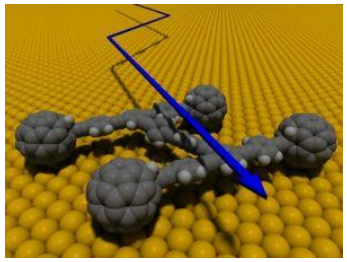
Они могут быть использованы :

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

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Способы управления супрамолекулярными устройствами и машинами

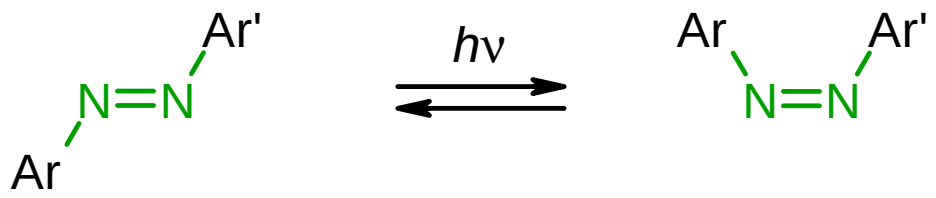
- **Фотопереключение** - $h\nu$
- **Электрохимическое переключение** - e^-
- **Химическое переключение** - H^+, M^{n+}
- **Термическое переключение** - Δ

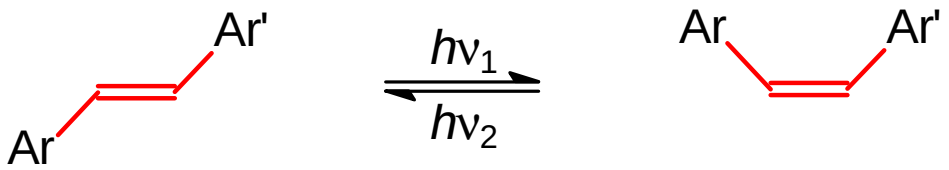


Ушаков Е. Н., Громов С. П.*Усп. хим.* **2015**, *84*, 787 (обзор);
Громов С. П. *Природа* **2015**, 3 (обзор).

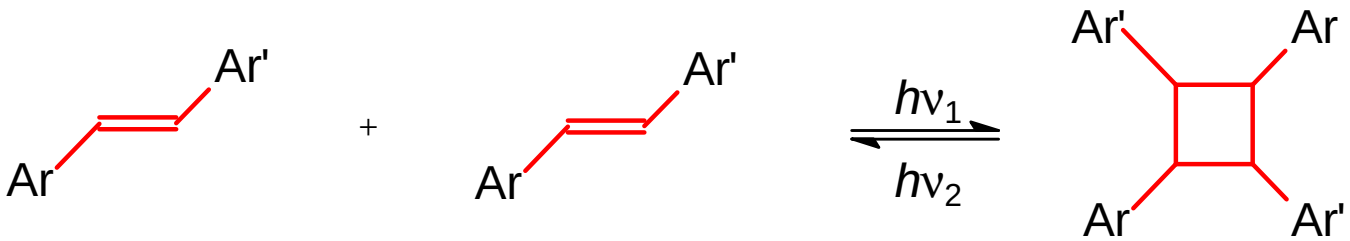
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Фотоантенны супрамолекулярных устройств и машин на основе непредельных соединений





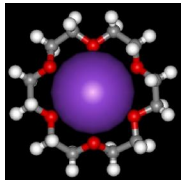
транс-изомер *цис*-изомер



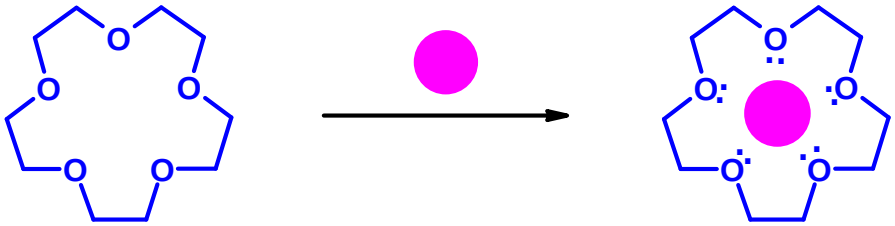
циклобутан

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).

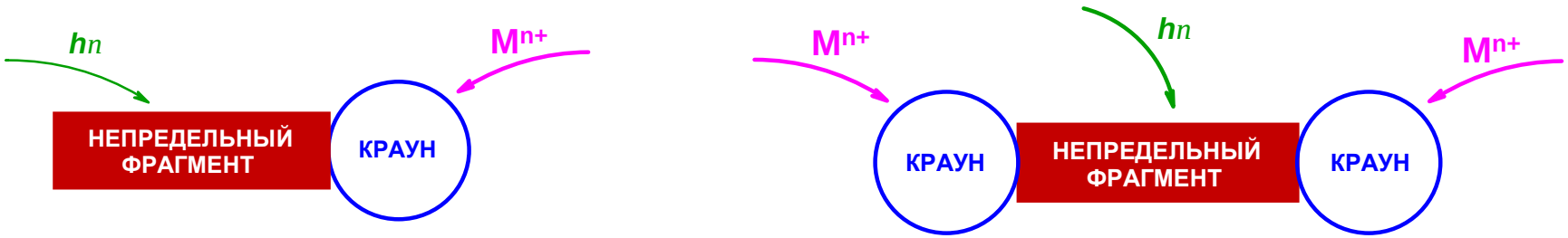
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ



Фотопереключаемые супрамолекулярные устройства на основе непредельных и краун-соединений



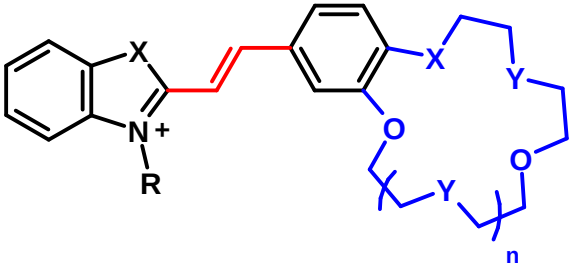
- катион металла



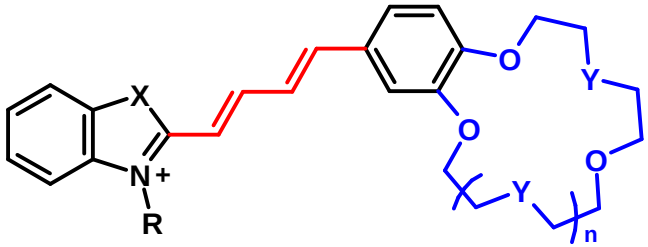
Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, *57*, 1299 (обзор);
Ушаков Е. Н., Алфимов М. В., Громов С. П.*Усп. хим.* **2008**, *77*, 39 (обзор).

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

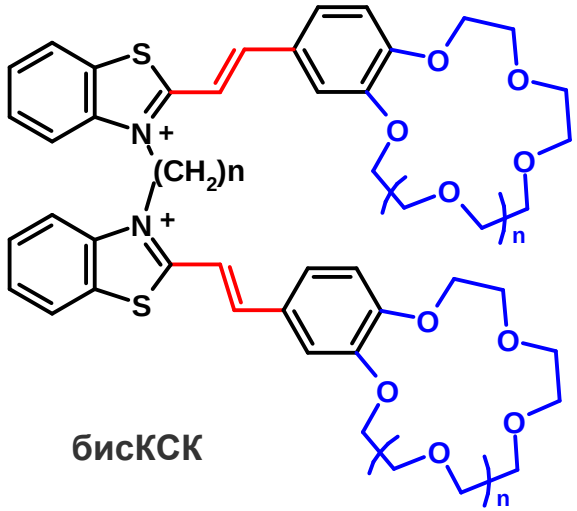
Краунсодержащие непредельные соединения



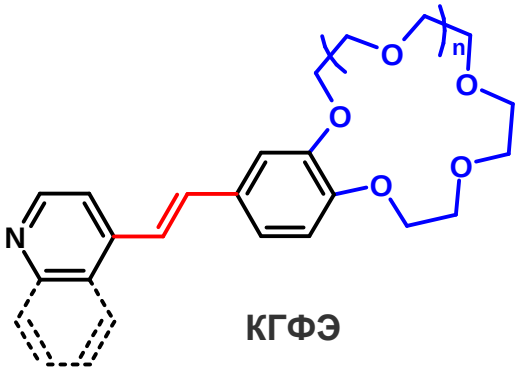
КСК



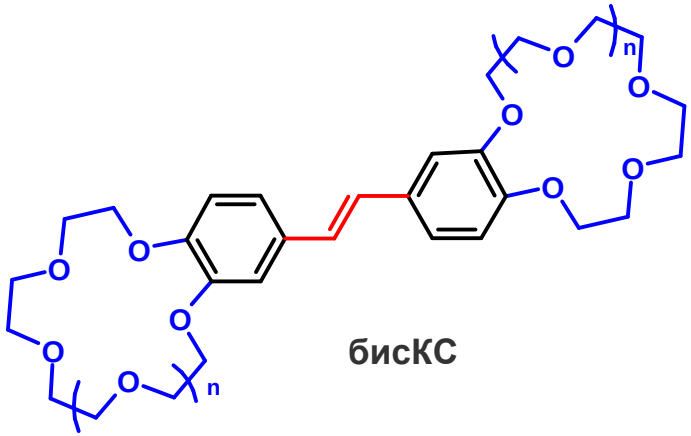
КБК



бисКСК



КГФЭ



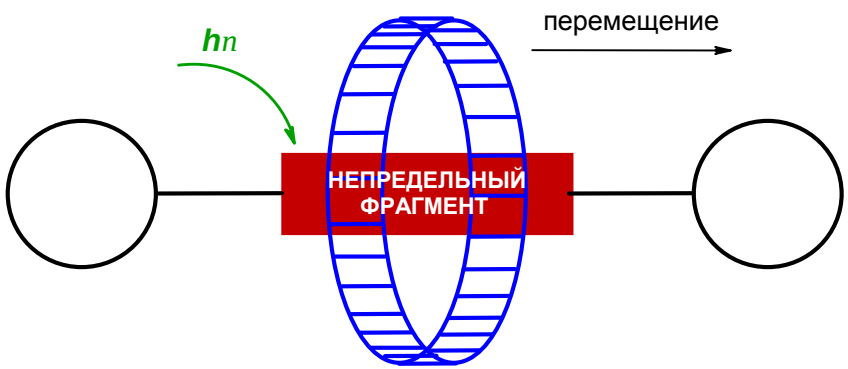
бисКС

n = 1, 2

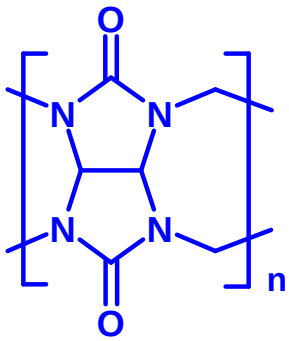
Громов С. П., Алфимов М. В. *Изв. АН. Сер. хим.* **1997**, *46*, 641 (обзор);
Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, *57*, 1299 (обзор).

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Фотоуправляемые супрамолекулярные машины на основе непредельных соединений, кукурбитурилов и циклодекстринов

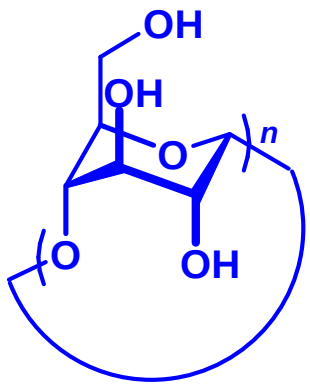


фотоуправляемая супрамолекулярная машина



кукурбитурилы

n = 6-8

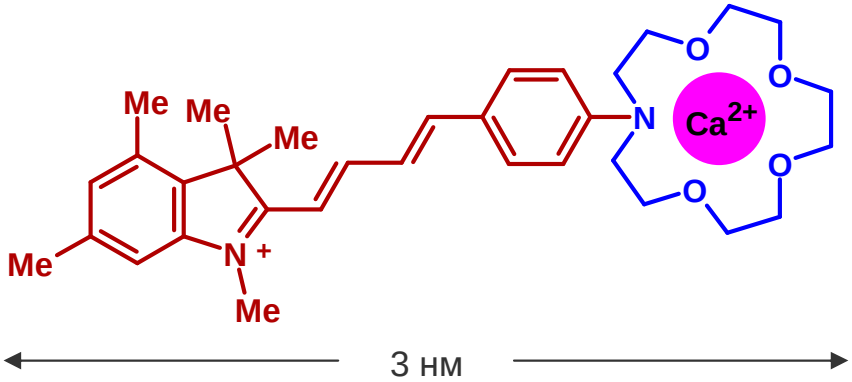


циклодекстрины

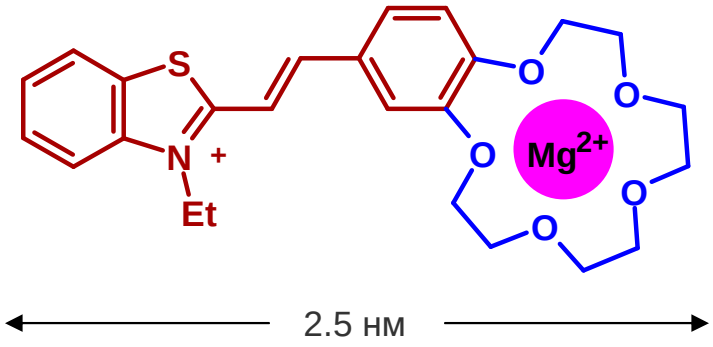
Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, *57*, 1299 (обзор);
Громов С. П. *Обзорный журнал по химии.* **2011**, *1*, 3 (обзор);
Ушаков Е. Н., Громов С. П.*Усп. хим.* **2015**, *84*, 787 (обзор).

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

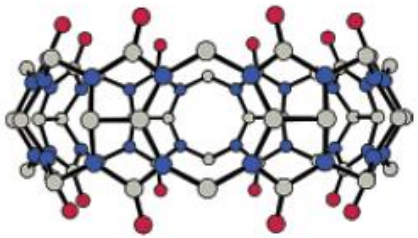
РАЗМЕРЫ КОМПОНЕНТОВ ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ



Комплекс бутадиенильного красителя

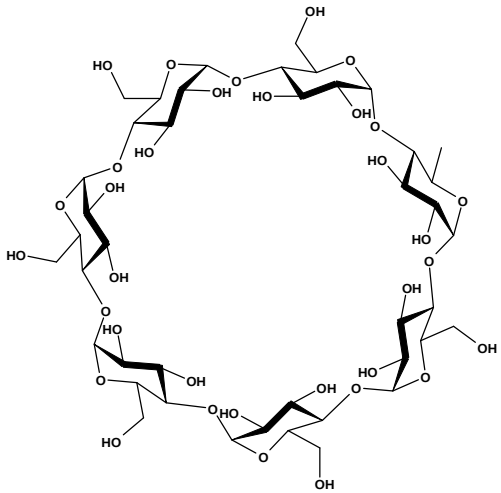


Комплекс стирилового красителя



1.8 нм

Кукурбит[8]урил



β-Циклодекстрин

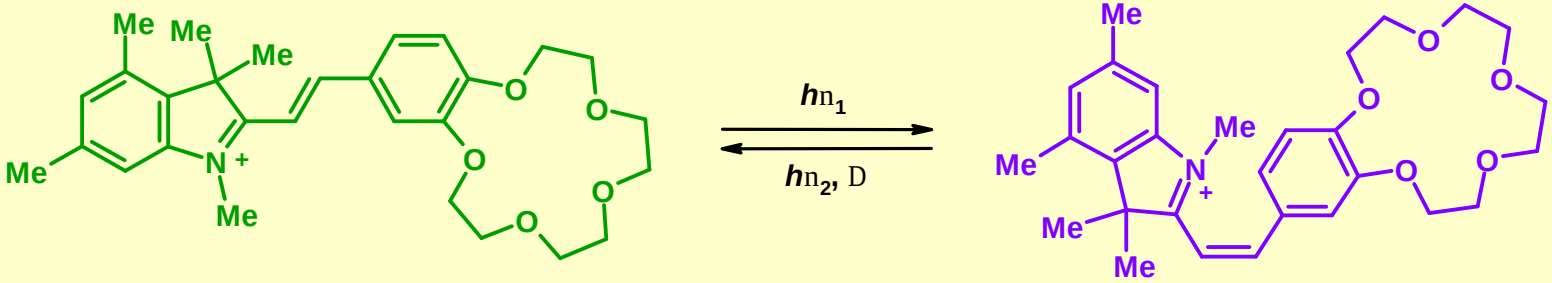
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Самосборка
в фотопереключаемые супрамолекулярные устройства
с участием катионов металлов

Часть I

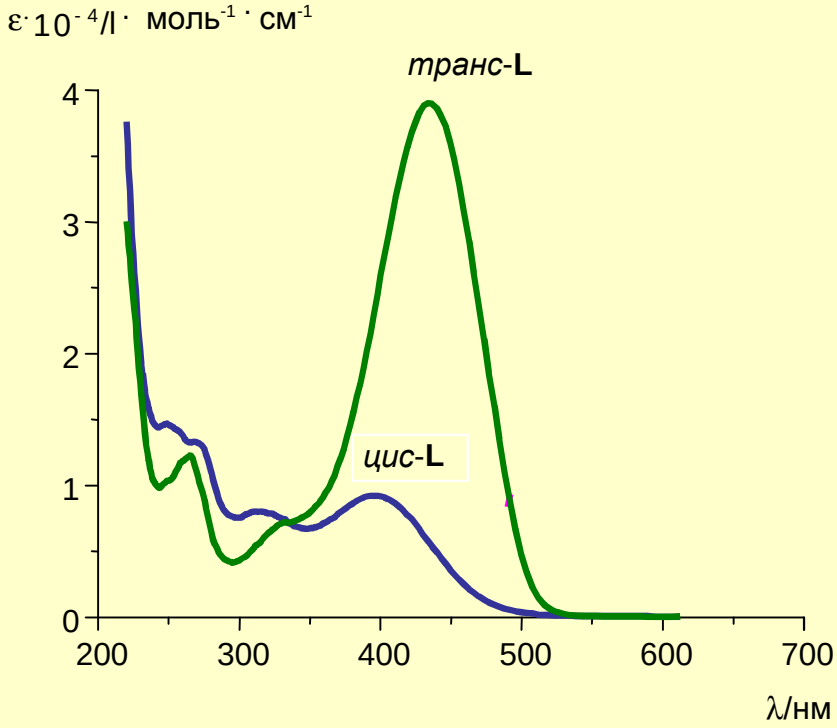
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

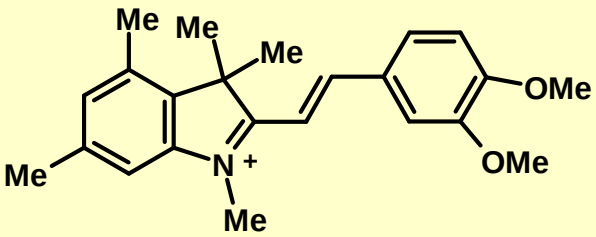
Транс-цис-фотоизомеризация КСК



транс-изомер
$\varphi_{t\text{-}c}$ = 0.49
φ_f = 0.002

цис-изомер
$\varphi_{c\text{-}t}$ = 0.50

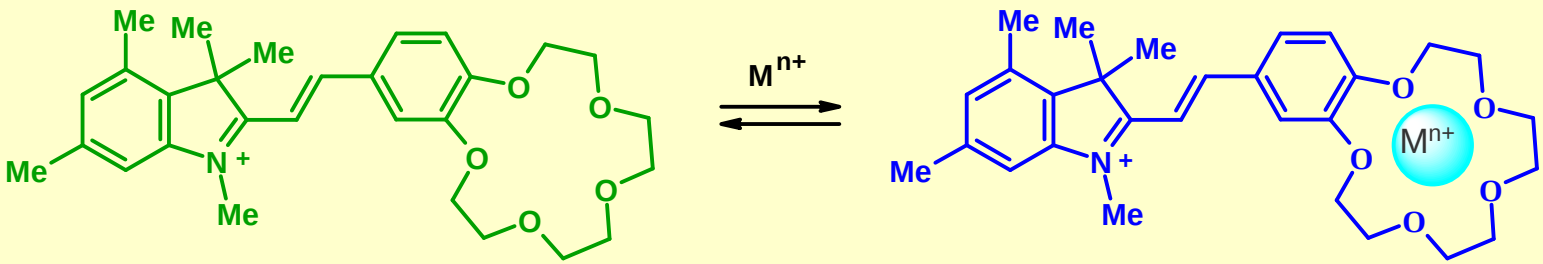




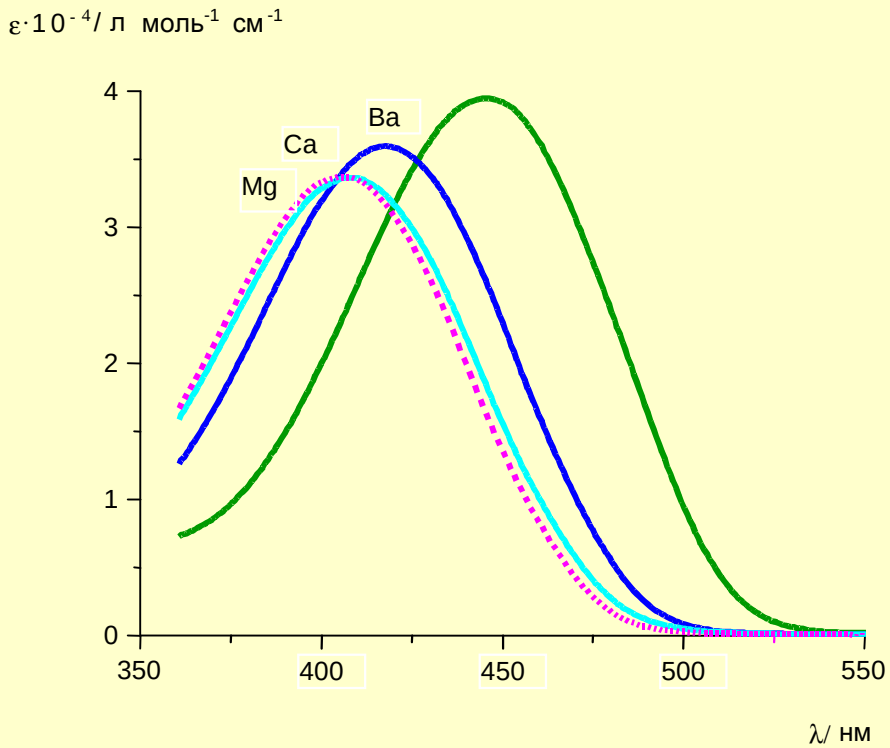
ДАН **1990**, 314, 1135.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Комплексообразование



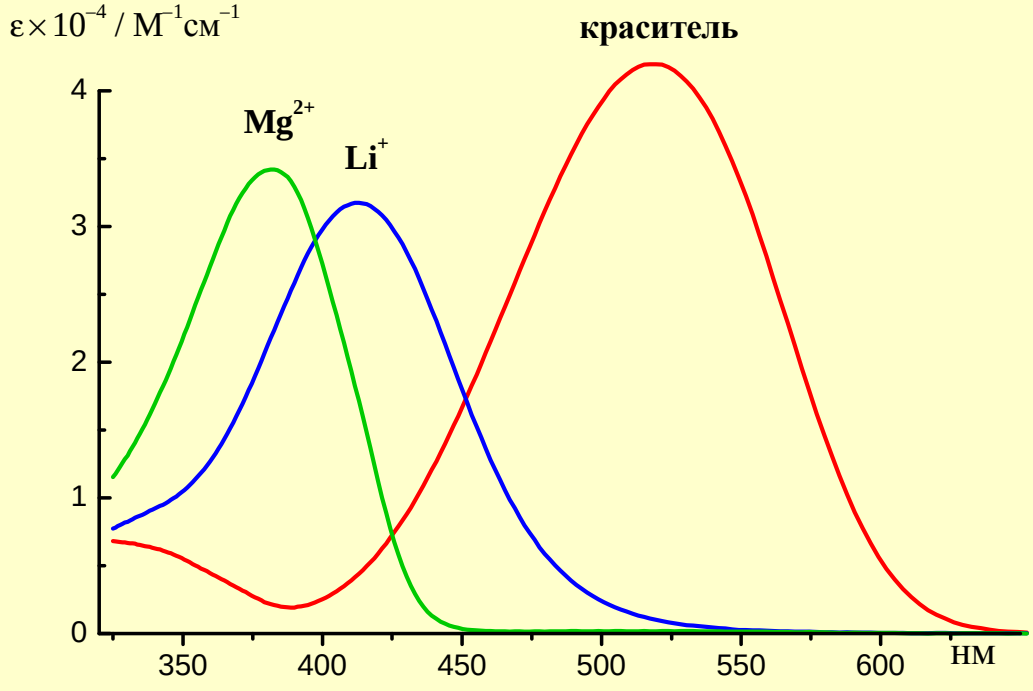
транс-изомер



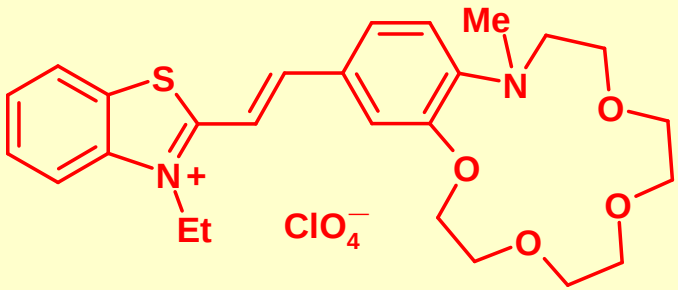
ДАН **1990**, *314*, 1135;
Ushakov E. N., Gromov S. P., et al. *Macroheterocycles.* **2010**, *3*, 189 (обзор);
J. Org. Chem. **2013**, *78*, 9834.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Спектры поглощения красителей и их комплексов



Спектры поглощения красителя и его комплексов с катионами металлов в MeCN



краситель

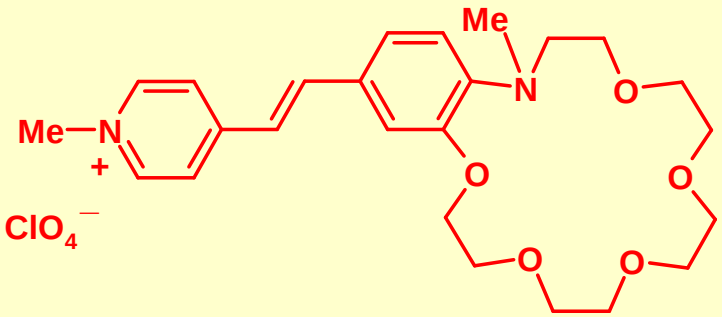
105 нм с Li^+ (lg*K* = 3.12)

136 нм с Mg^{2+} (lg*K* = 5.30)

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

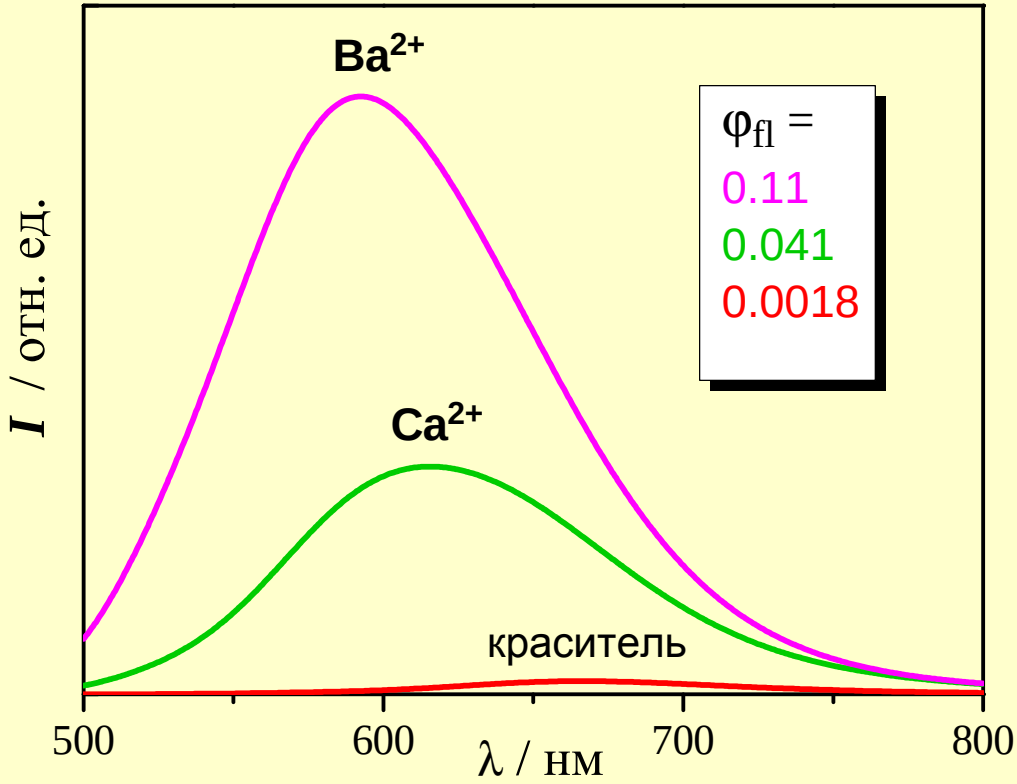
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Флуоресценция красителей и их комплексов



краситель

Разгорание флуоресценции красителя при комплексообразовании с Ba^{2+}

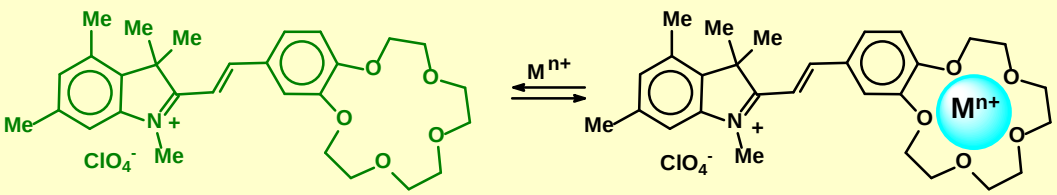


Спектры флуоресценции в MeCN.
Интегральные интенсивности в шкале энергии прямо пропорциональны квантовым выходам флуоресценции.

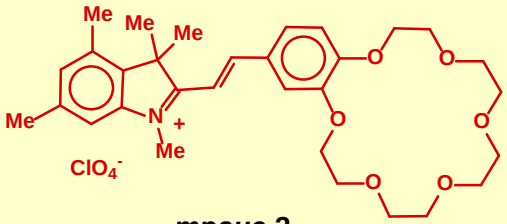
J. Org. Chem. **2013**, *78*, 9834.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Комплексообразование КСК



транс-1



транс-2

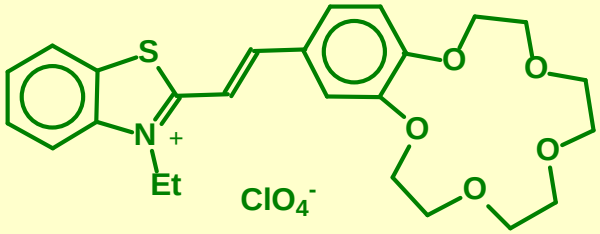
Спектральные сдвиги (l_L - l_{LM}), нм

$M^{n+}X^-$	l_L - l_{LM} /нм		
	транс-1, MeCN	*транс*-2, MeCN	*транс*-2, MeOH
$LiClO_4$	15	1	0
$NaClO_4$	11	8	8
$KClO_4$	8	13	2
KSCN	3	11	3
$CsClO_4$	3	5	4
NH_4ClO_4	4	13	4
$Mg(ClO_4)_2$	42	1	2
$Ca(ClO_4)_2$	39	26	4
$Sr(ClO_4)_2$	33	29	23
$Ba(ClO_4)_2$	28	27	27
$Eu(ClO_4)_3$	2	44	3
$Tb(ClO_4)_3$	1	34	2

Изв. АН. Сер. хим. **1993**, *42*, 1625.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Комплексообразование



***транс*-L**

$$L^{+} + M^{2+} \overset{K_1}{\rightleftharpoons} (LM)^{3+}$$

L - КСК, M - катион металла, K_1 = [LM] / ([M] [L]) - константа устойчивости

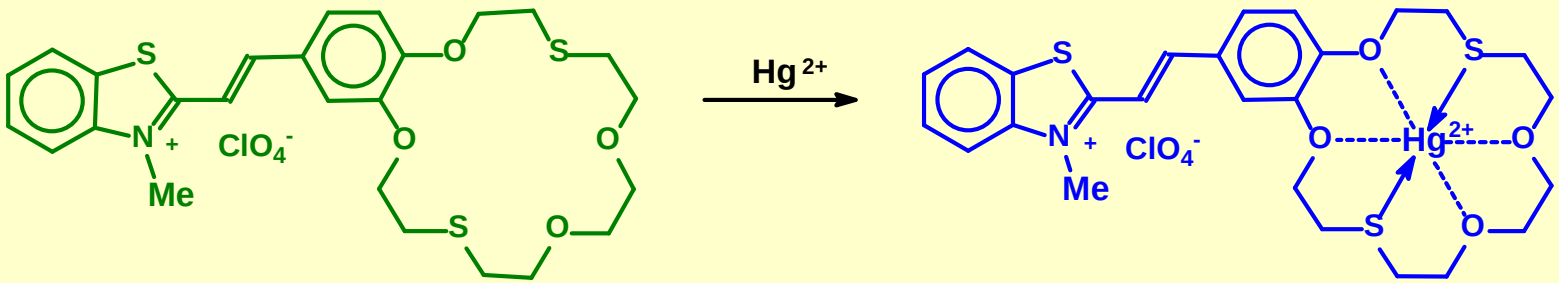
$$(LM)^{3+} + A^{-} \overset{K_i}{\rightleftharpoons} (LMA)^{2+}$$

A^- - анион перхлората, K_i - константа образования ионной пары

КСК	M^{2+}	$\lg K_1$	$\lg K_i$	$\lambda_L - \lambda_{LM}$ /нм
***транс*-L**	Mg^{2+}	4.5	2.8	39
	Ca^{2+}	4.0	2.8	36
	Ba^{2+}	3.7	2.8	28

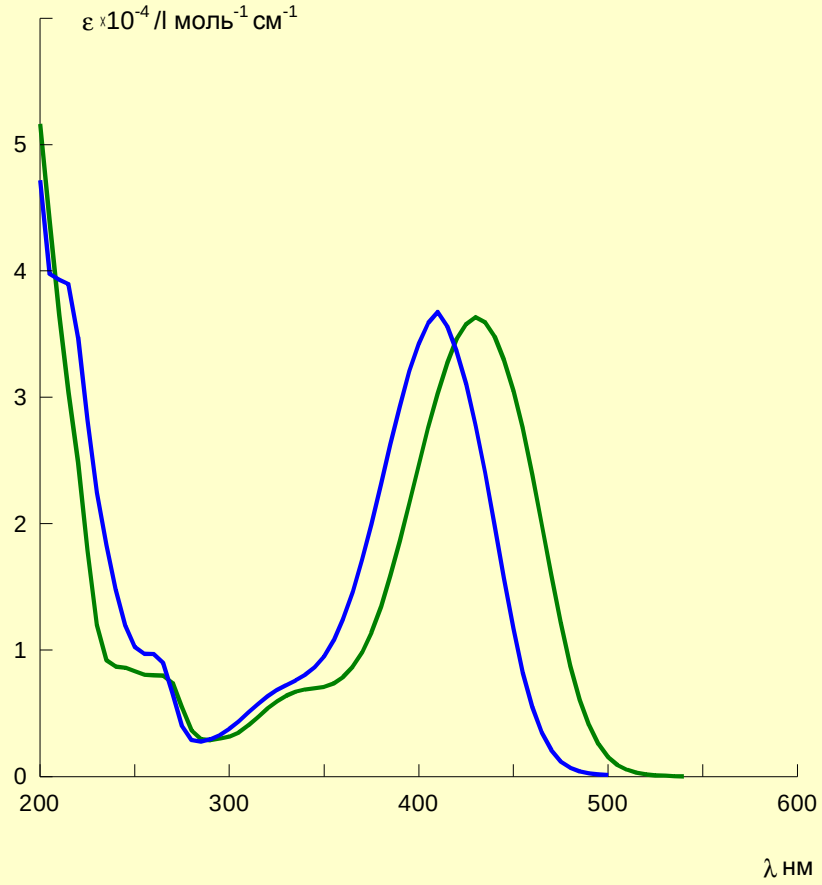
Изв. АН. Сер. хим. **1996**, *45*, 605.

Комплексообразование



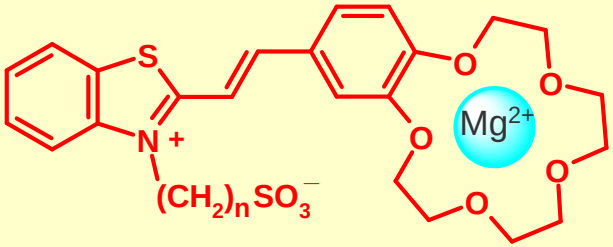
транс-изомер

lg*K* = 18.1



Изв. АН. Сер. хим. **1997**, *46*, 1007.

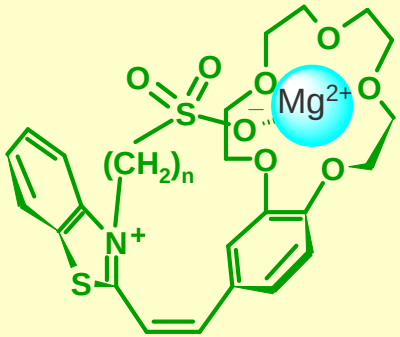
Фотопереключаемые супрамолекулярные устройства



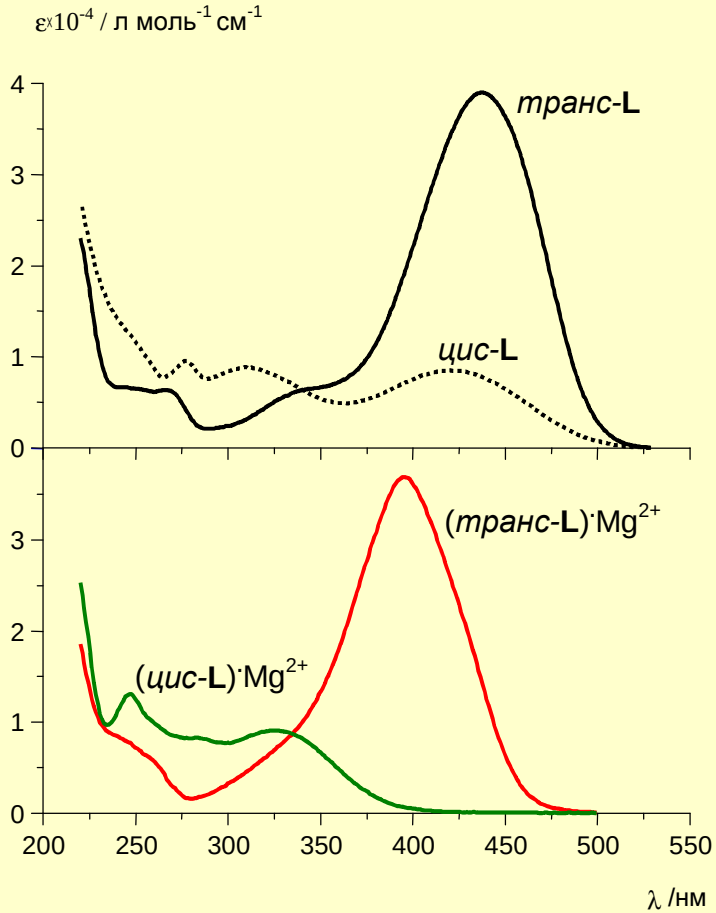
(*транс*-**L**)·Mg^{2+}

$h\nu_1$ (436 нм) →
← $h\nu_2$

j_{tc} ~ 0.5



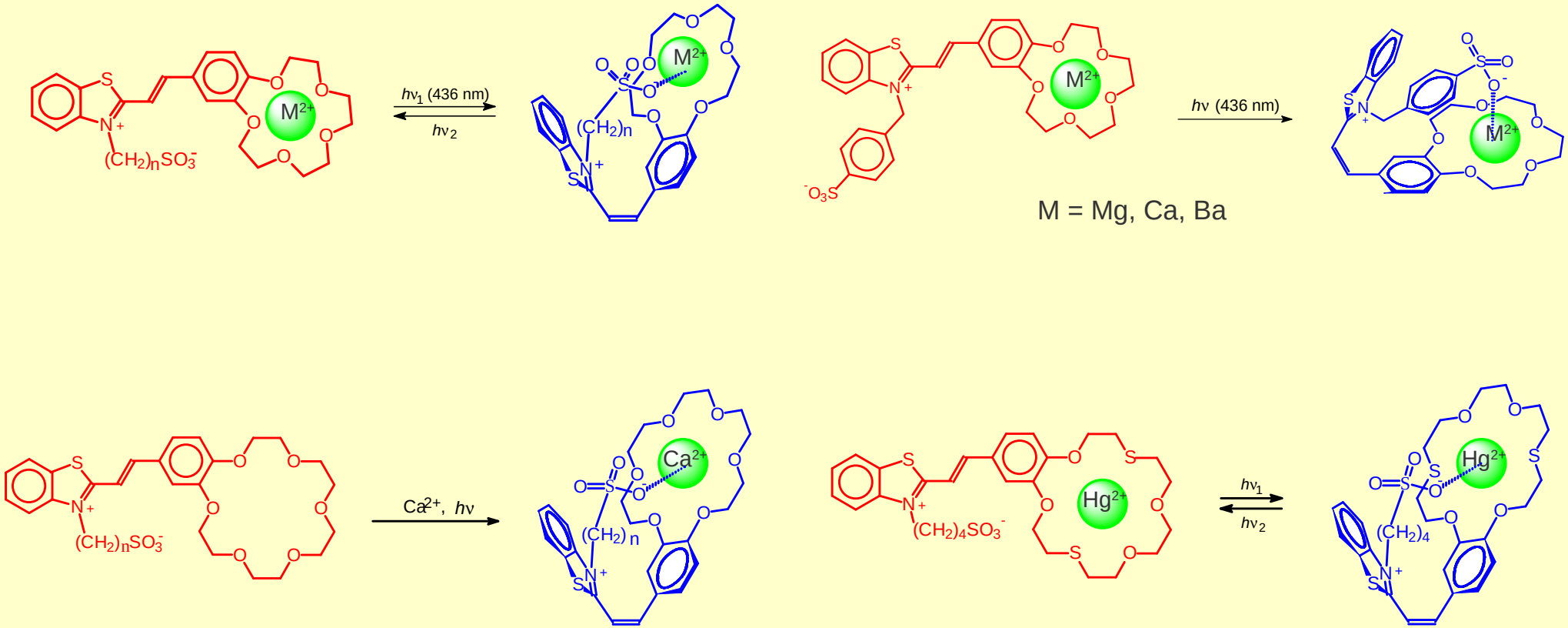
анион-“накрытый”
(*цис*-**L**)·Mg^{2+}



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

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

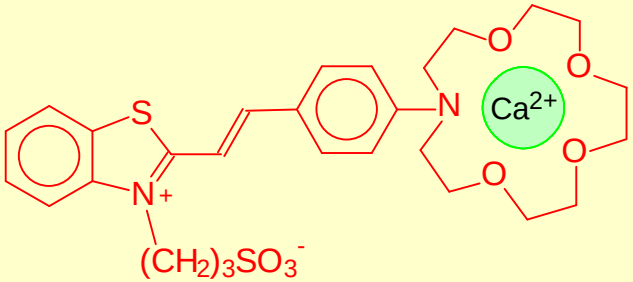
Анион-”накрытые” комплексы



Изв. АН. Сер. хим. **1998**, *47*, 99;
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. **1999**, 601;
J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 4992.

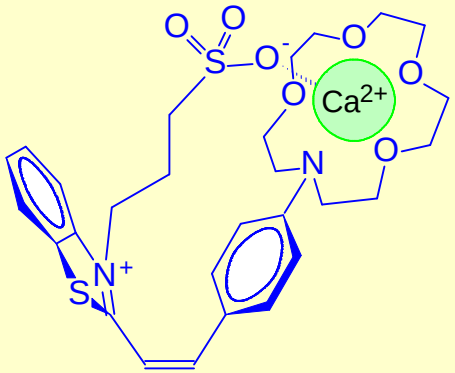
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Образование анион-”накрытого” комплекса

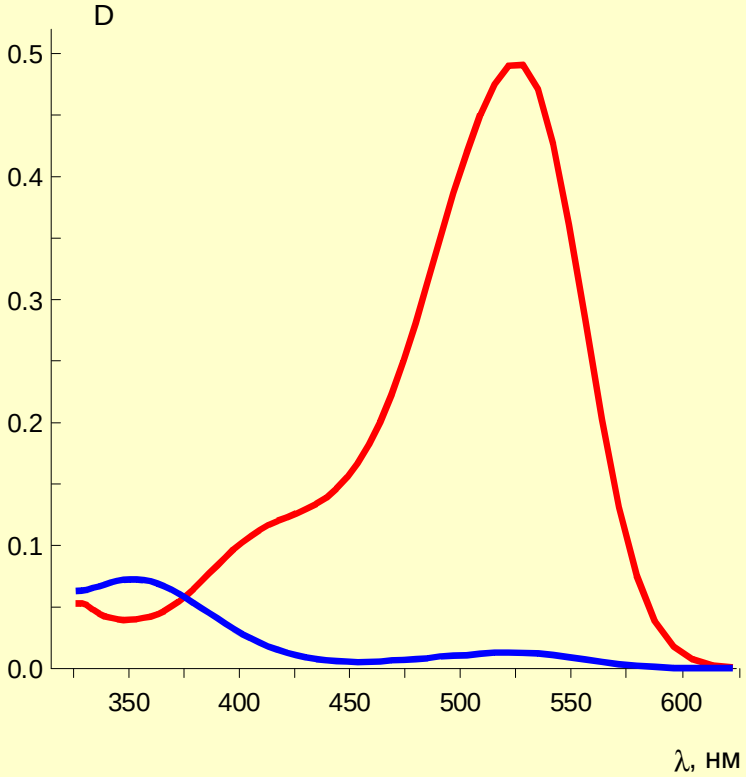


(*транс*-**L**)·Ca^{2+}

$h\nu_1$ (546 нм) →
← $h\nu_2$, Δ



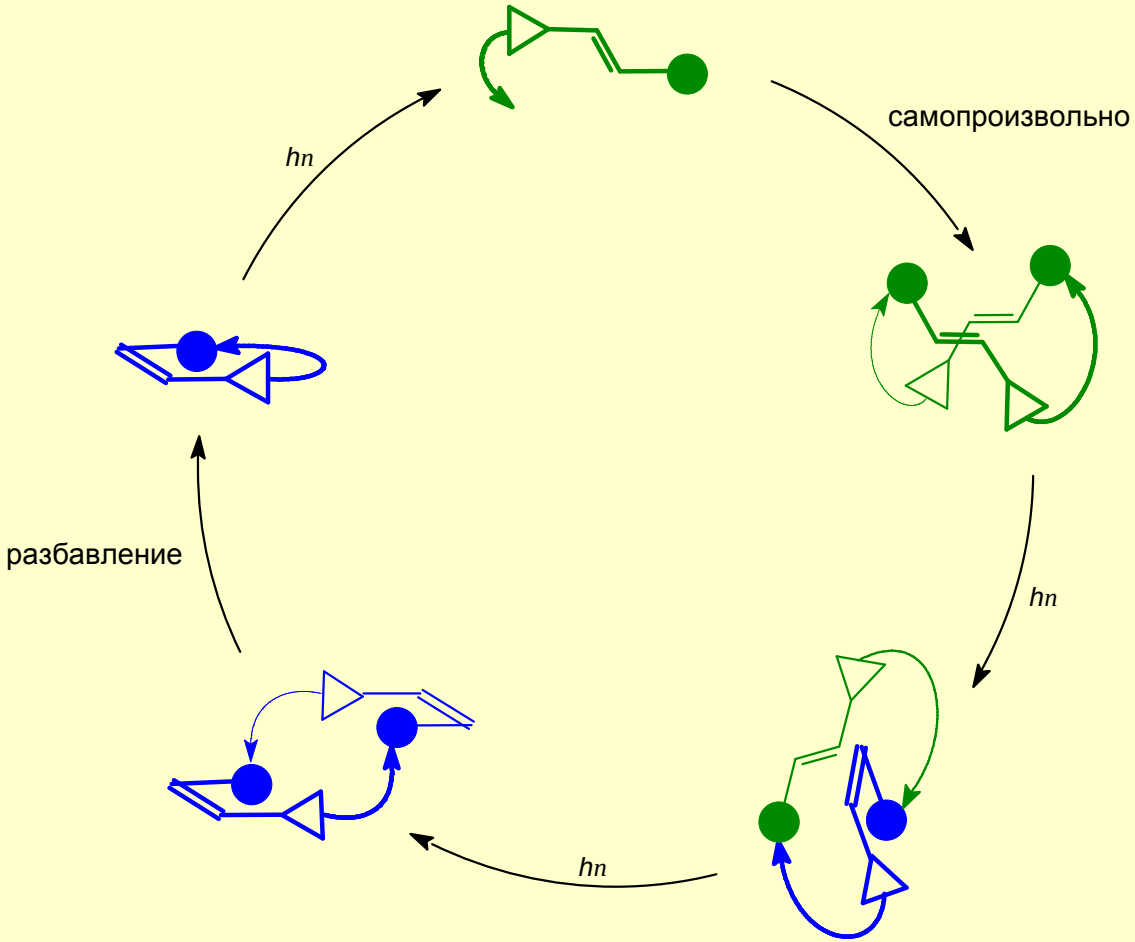
анион-“накрытый”
(*цис*-**L**)·Ca^{2+}



Изв. АН. Сер. хим. **1997**, *46*, 1192.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Фотоцикл краунсодержащих стириловых красителей



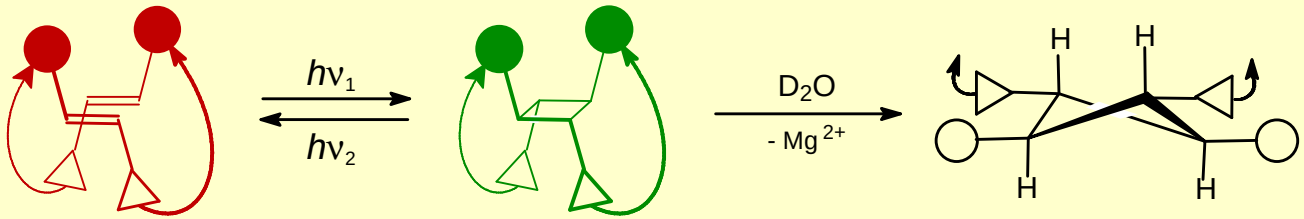
- фрагмент бензокраун-соединения с M^{2+} (Mg, Ca, Hg, Pb);

- остаток бензотиазолия; - $(CH_2)_nSO_3^-$

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

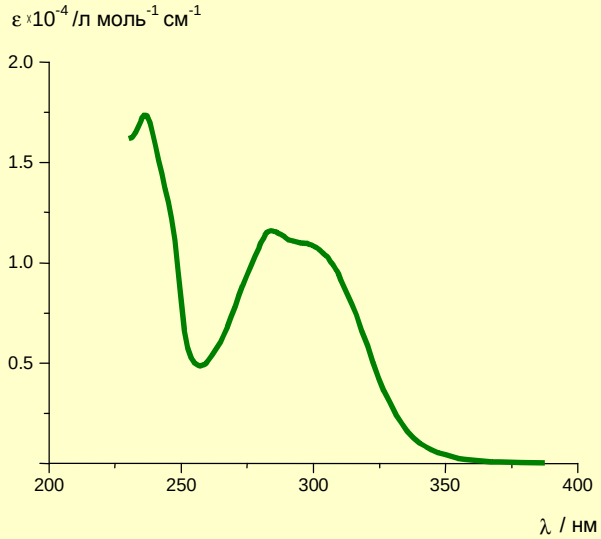
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

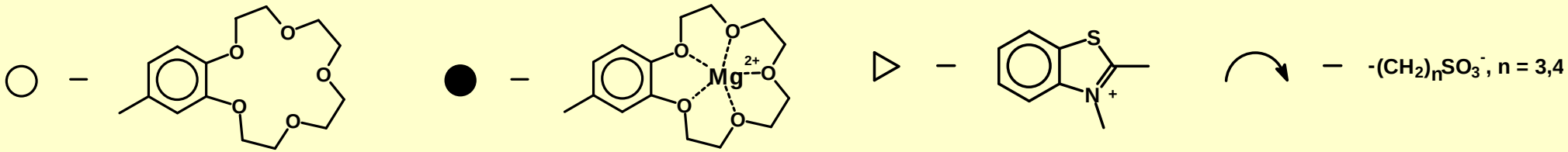
Фотопереключаемые молекулярные устройства



[2+2]-фотоциклоприсоединение КСК

C_L, /моль · л$^{-1}$	$5\cdot10^{-6}$	$2.4\cdot10^{-5}$	$4.5\cdot10^{-5}$	$2.1\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-3}$
F	0.0022	0.0043	0.0052	0.0051	0.0055

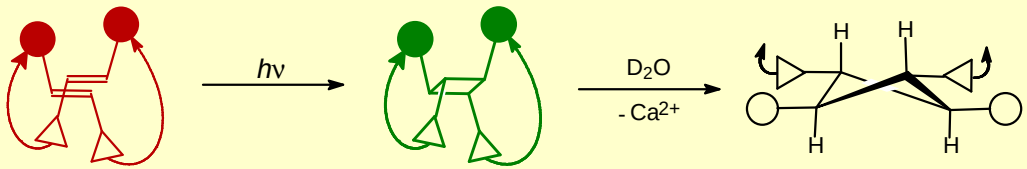




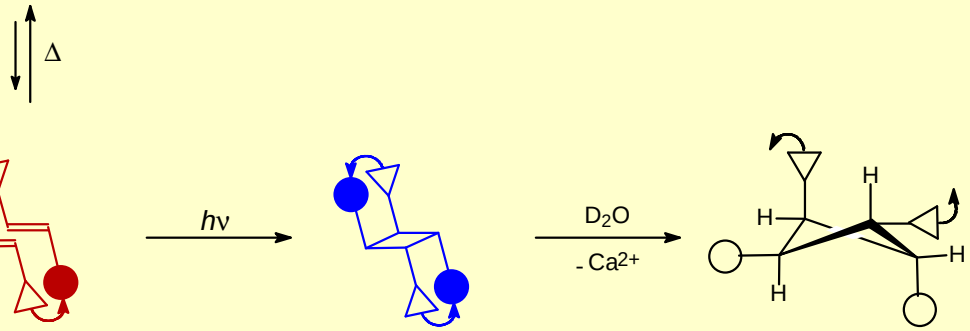
J. Am. Chem. Soc. **1992**, *114*, 6381;
Изв. АН. Сер. хим. **1993**, *42*, 1449;
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. **1999**, 601;
J. Org. Chem. **2003**, *68*, 6115.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

[2+2]-Фотоциклоприсоединение КСК



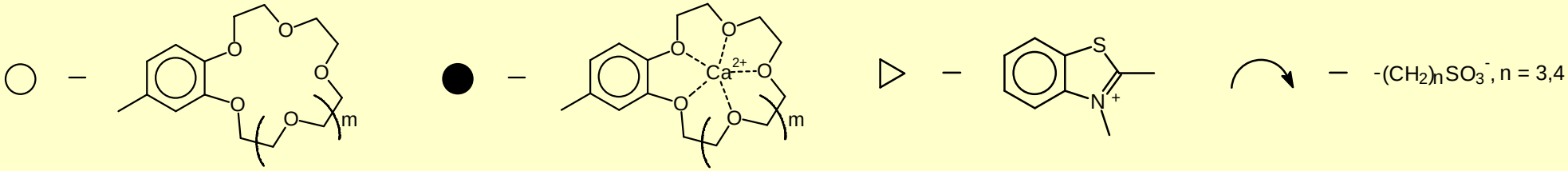
анти-[(*транс*-**L**)·Ca^{2+}



син-[(*транс*-**L**)·Ca^{2+}

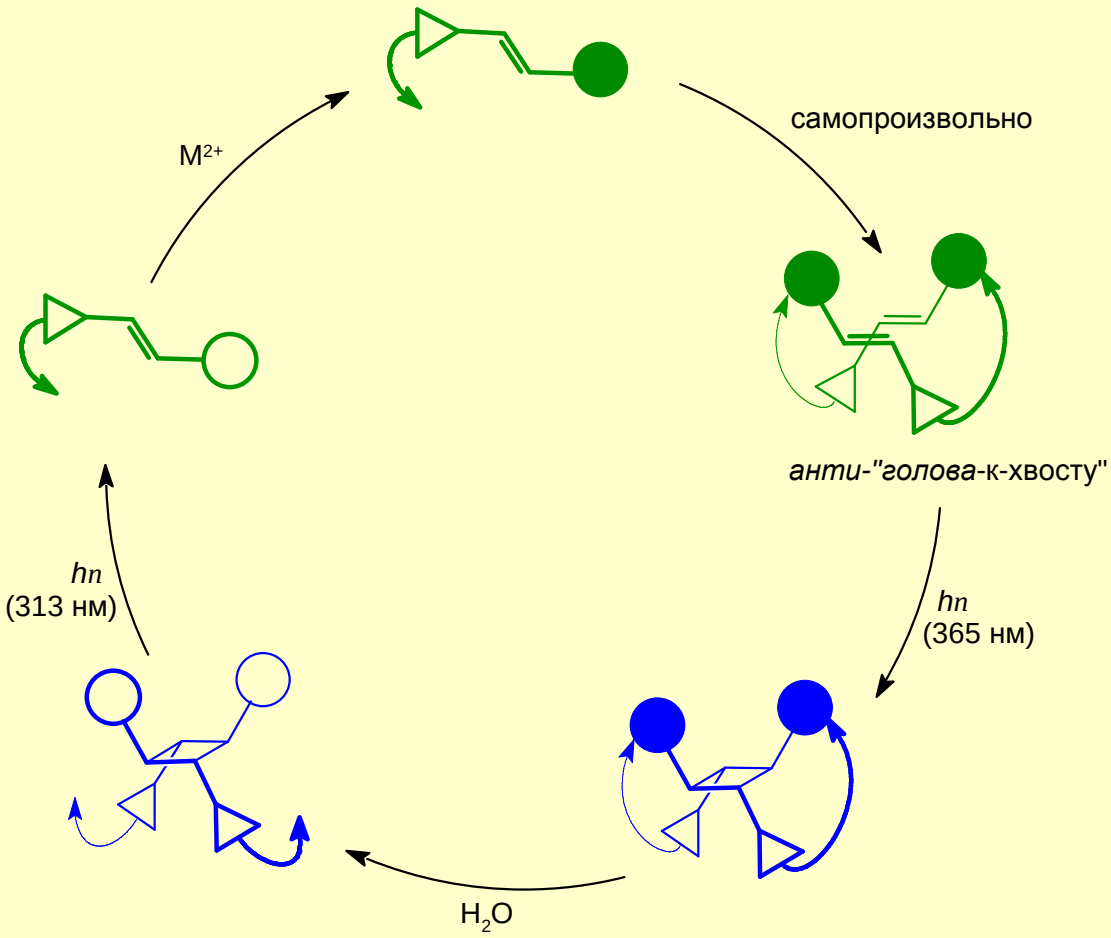
n = 3, m = 2

КСК	n = 3 m = 1	n = 4 m = 1	n = 3 m = 2	n = 4 m = 2
F	0.001	0.01	0.0004	0.06



Изв. АН. Сер. хим. **1996**, *45*, 693.

Фотоцикл краунсодержащих стириловых красителей



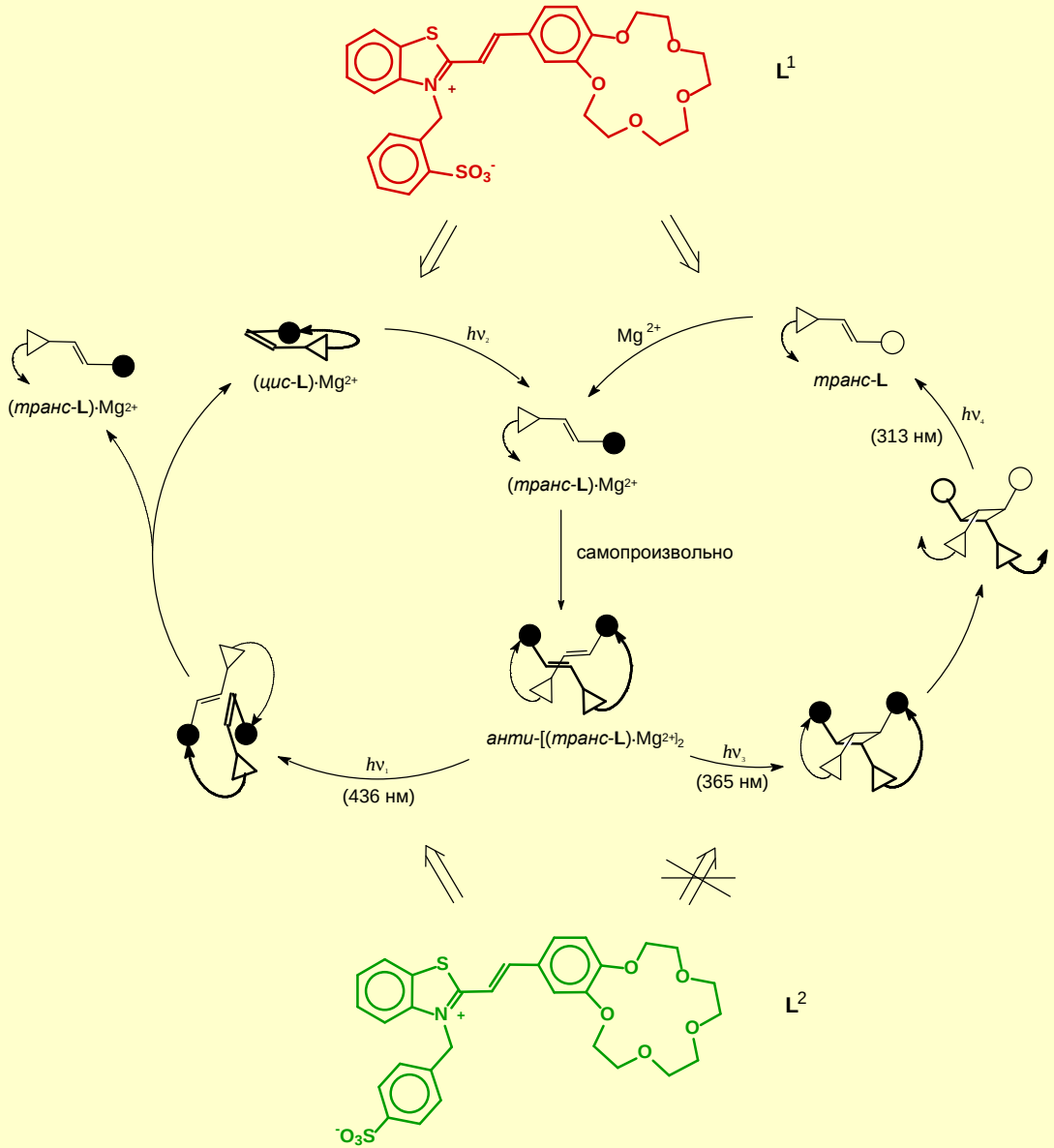
○ - фрагмент бензокраун-соединения; ● - фрагмент бензокраун-соединения с M^{2+} (Mg, Ca, Hg, Pb);

▷ - остаток бензотиазолия; ↷ - $(CH_2)_nSO_3^-$

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

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

[2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ МУЛЬТИФОТОХРОМНЫХ КСК

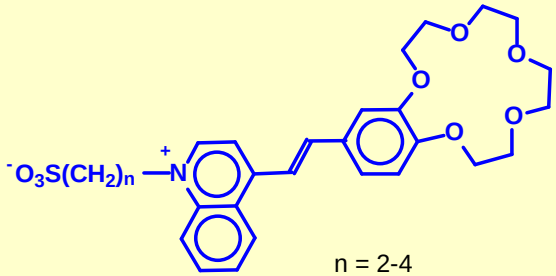


КСК	R, A°	F	lgK_1
L[1]	6.7	0.018	7.3
L[2]	9.9	---	10.0

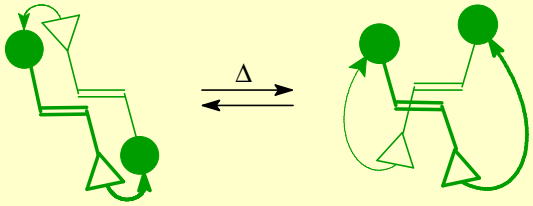
Изв. АН. Сер. хим. **1998**, *47*, 99; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1999**, 601.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

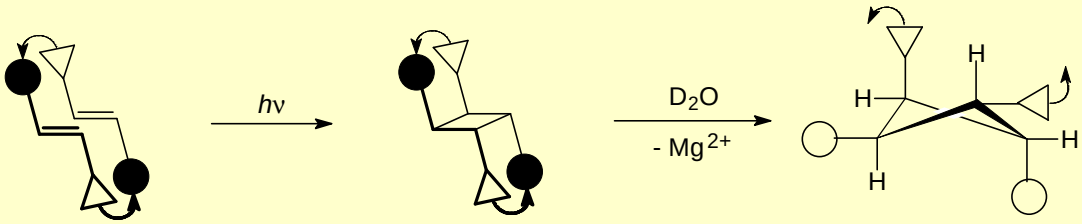
СПЕКТРЫ ЯМР ^{1}H



n = 2-4



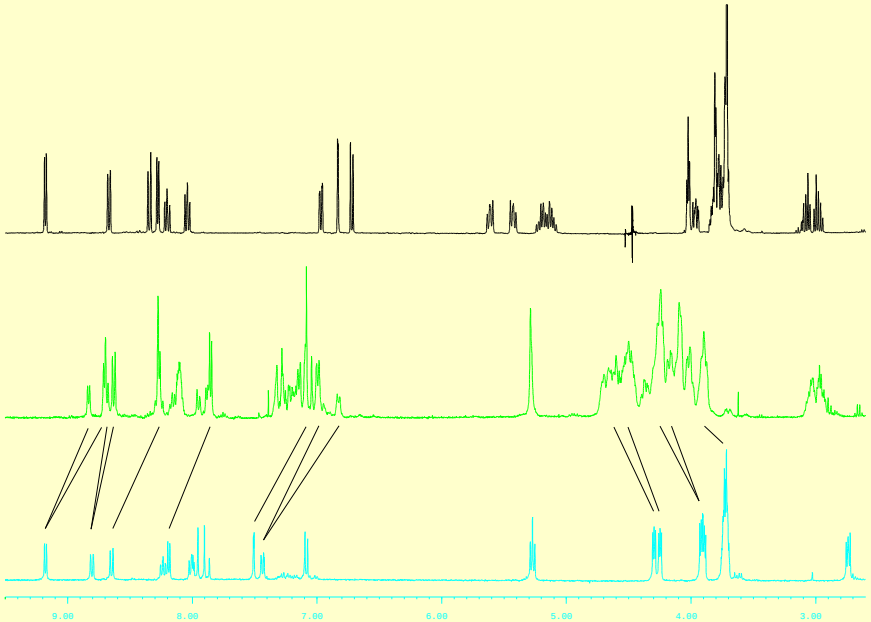
син-"голова-к-хвосту" *анти*-"голова-к-хвосту"



$F_{ФЦП} = 0.20$

$F_{ретро\text{-}ФЦП} = 0.02$

син-"голова-к-хвосту"

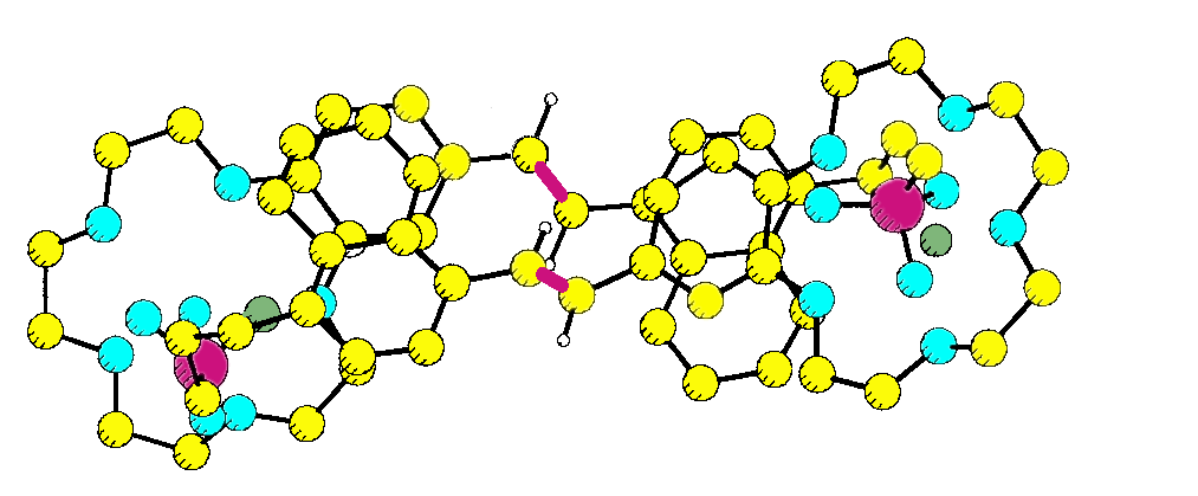


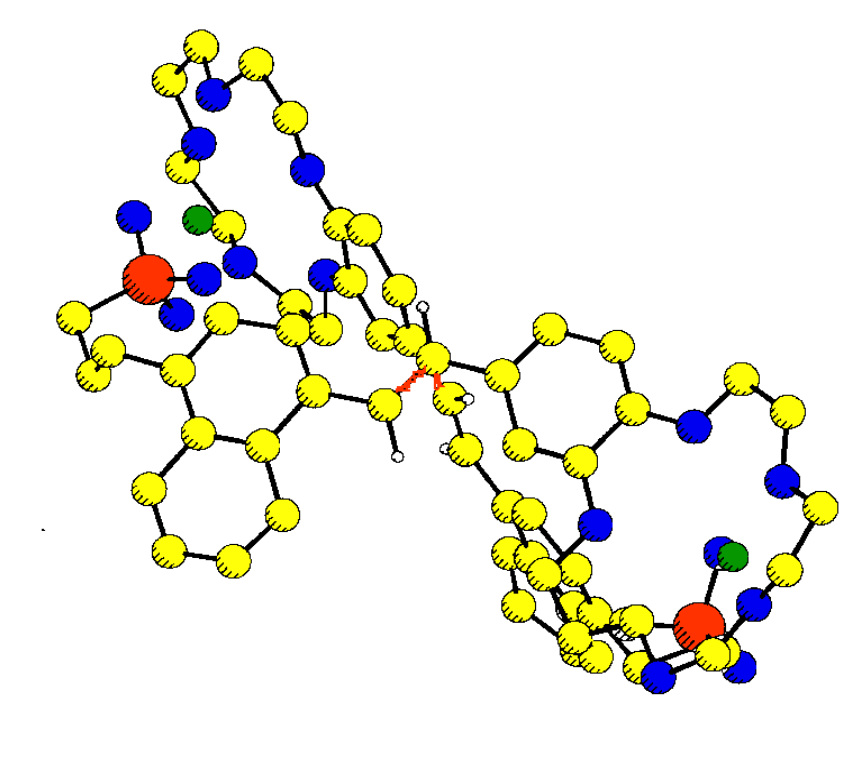
Bruker AMX-400, в CD_3CN

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

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

ДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

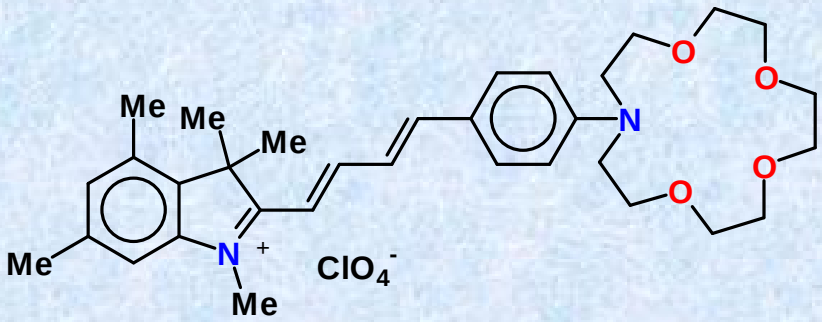




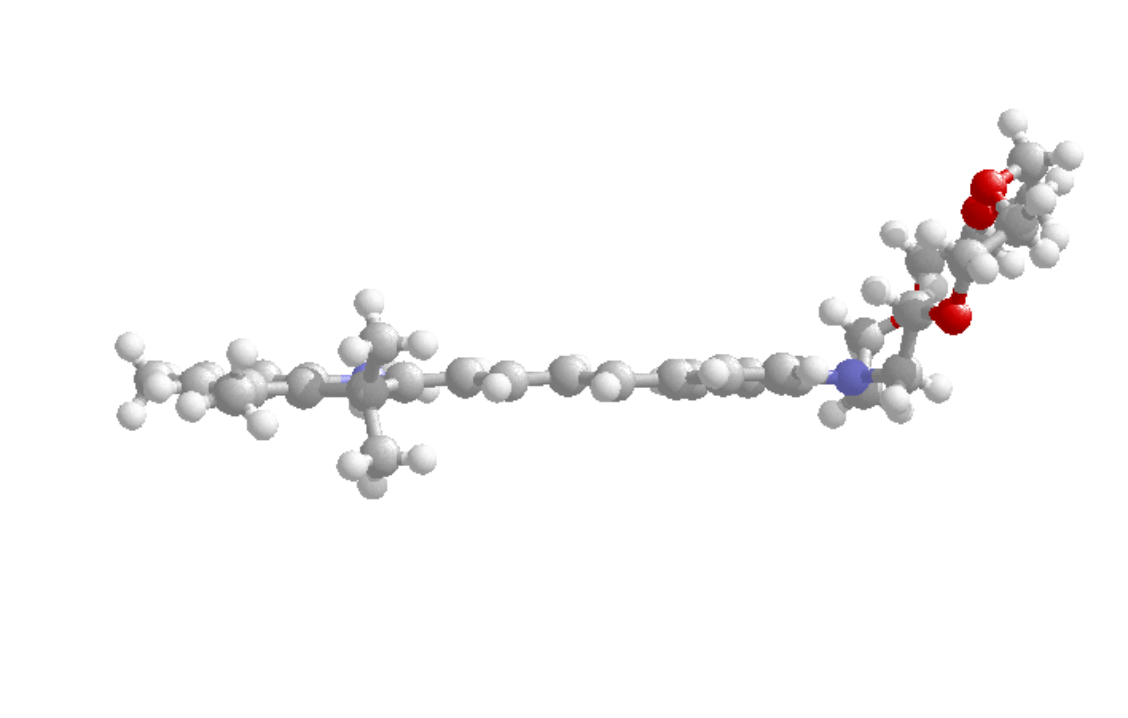
Изв. АН. Сер. хим. **1998**, *47*, 2185.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Рентгеноструктурный анализ



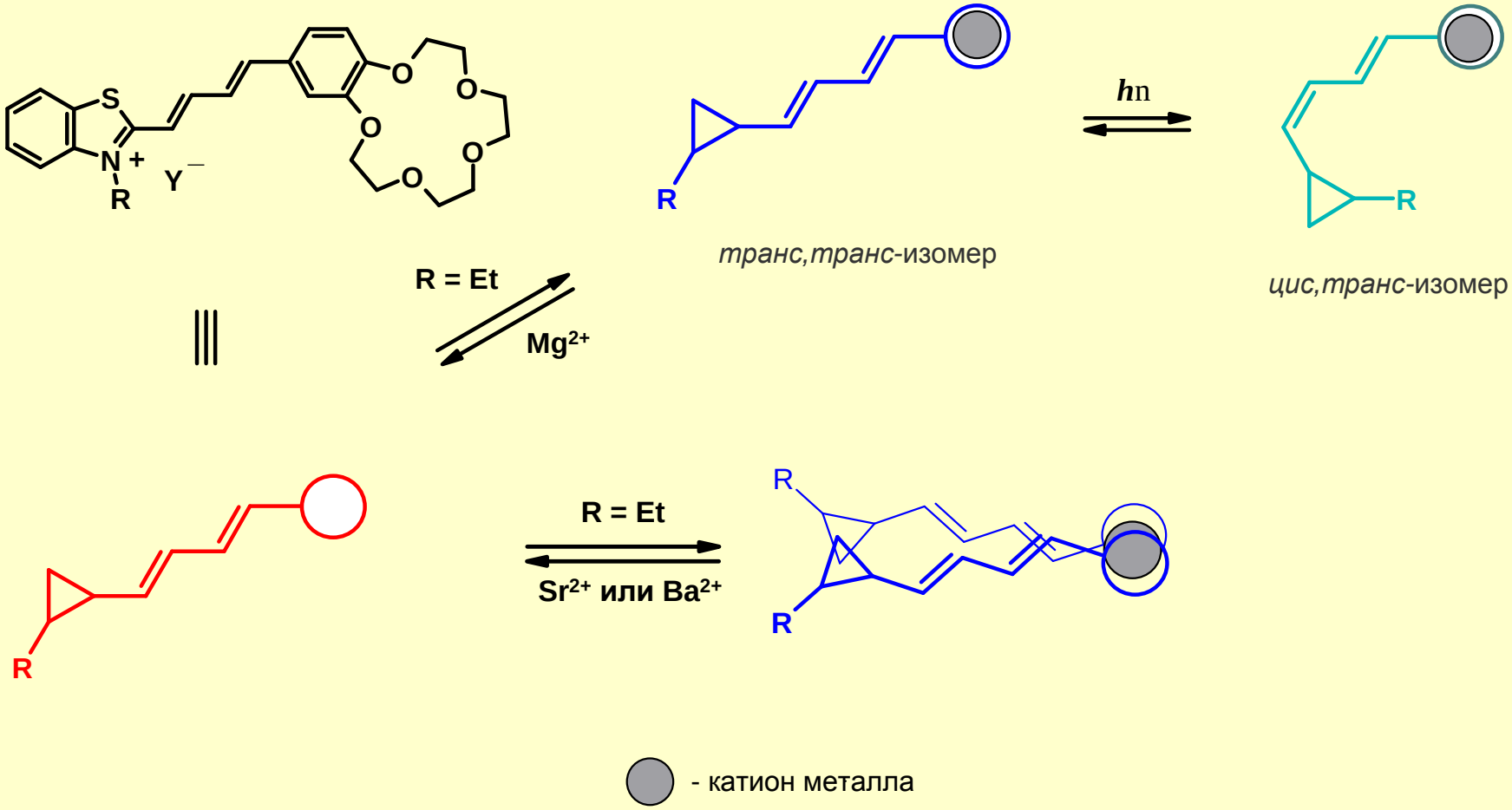
транс,транс-изомер



Изв. АН. Сер. хим. **1999**, *48*, 530.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ И ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ КБК

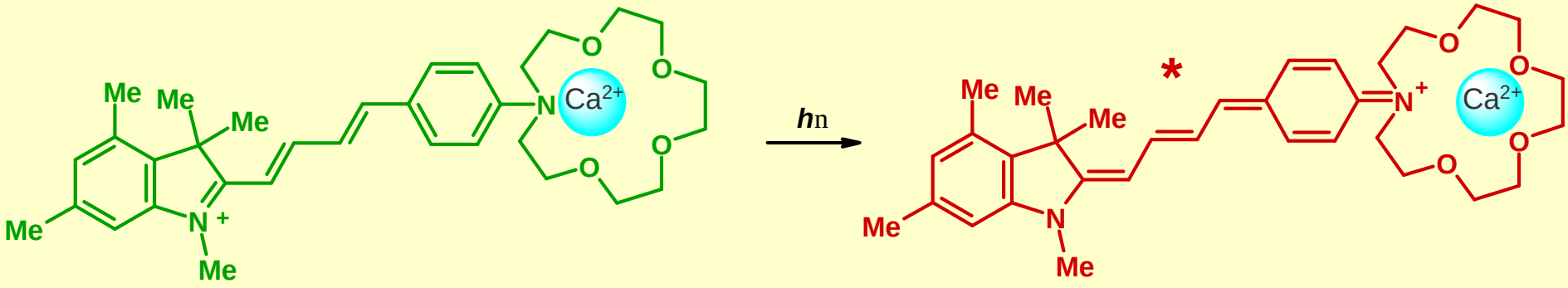


- катион металла

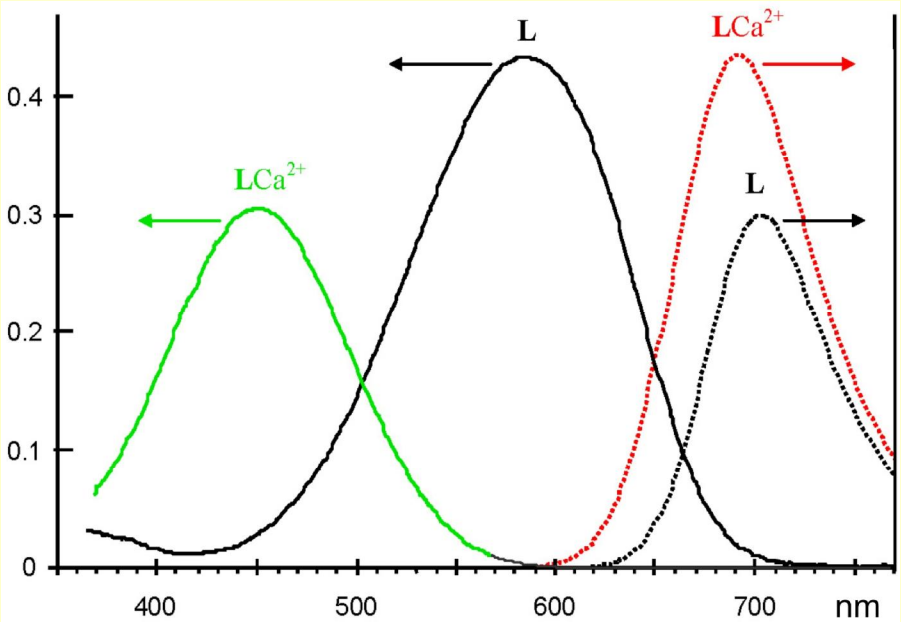
Helv. Chim. Acta **2002**, *85*, 60;
Изв. АН. Сер. хим. **2004**, *53*, 1491.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Фотопереключаемое супрамолекулярное устройство



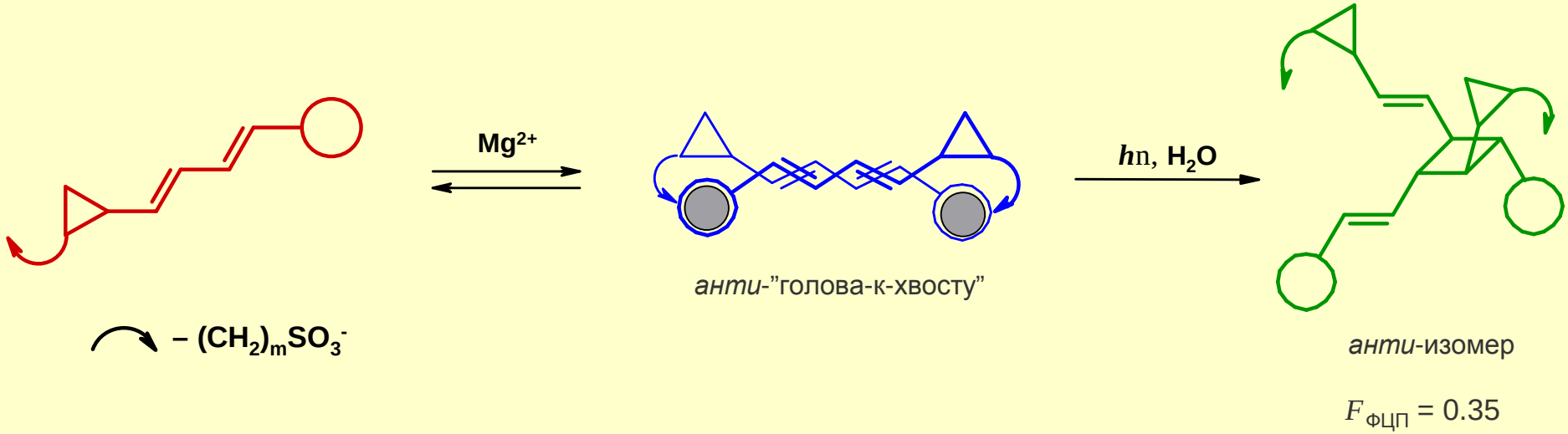
фотоиндуцированная реакция рекоординации

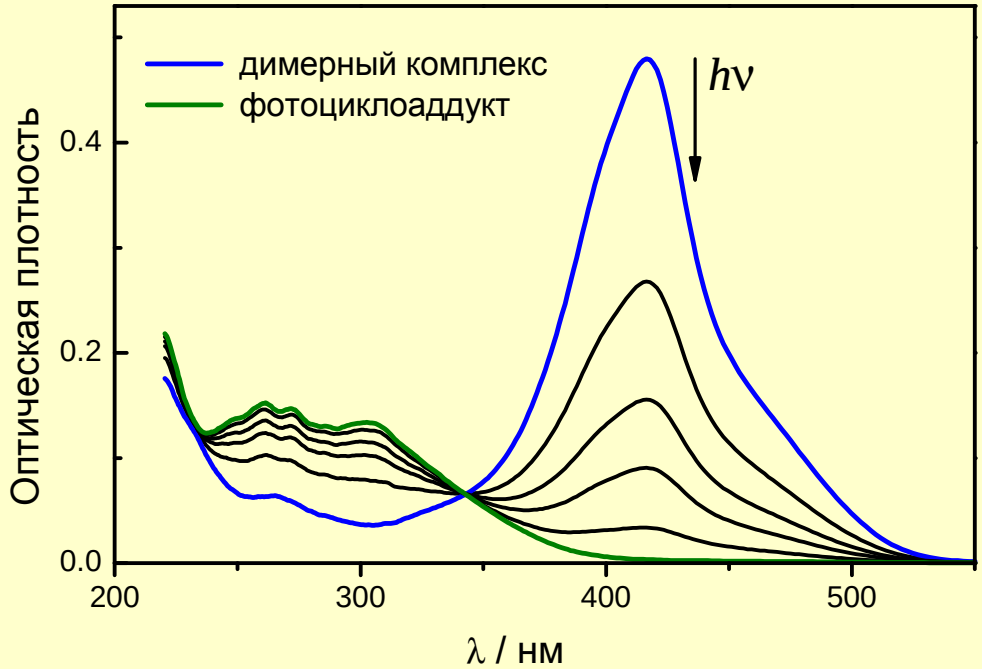


Изв. АН. Сер. хим. **1999**, *48*, 530;
J. Fluor. **1999**, *9*, 33;
Русалов М. В., Громов С. П. и др. *Усп. хим.* **2010**, *79*, 1193 (обзор).

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

[2+2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ КБК

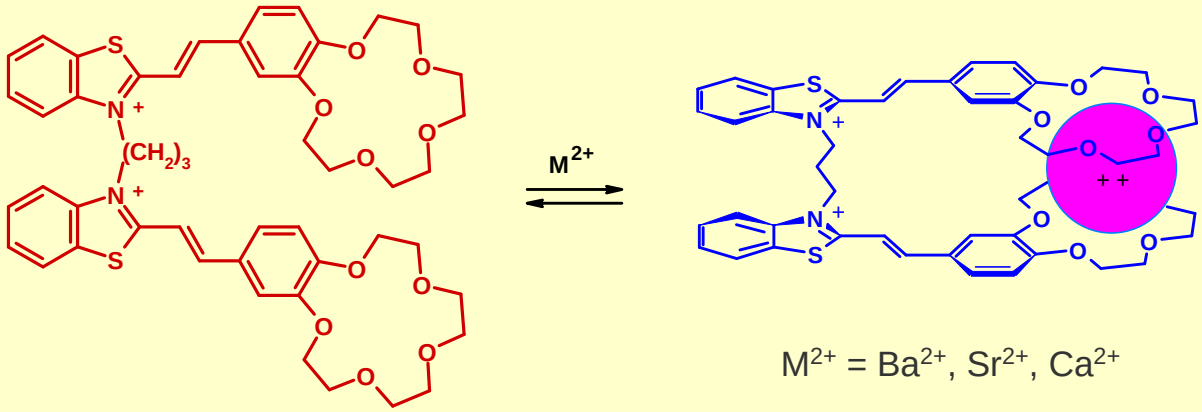




Helv. Chim. Acta **2002**, *85*, 60;
Photochem. Photobio. Sci. **2011**, *10*, 15.

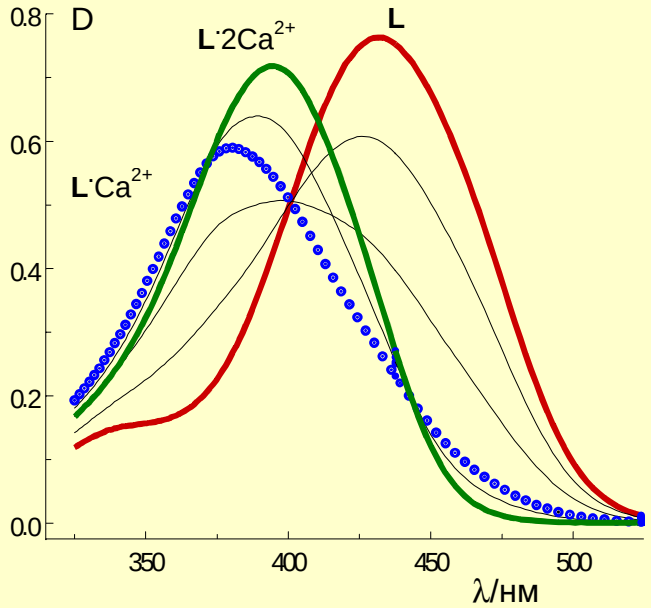
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Самосборка сэндвичевых комплексов



транс,транс-изомер

M^{2+} = Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}

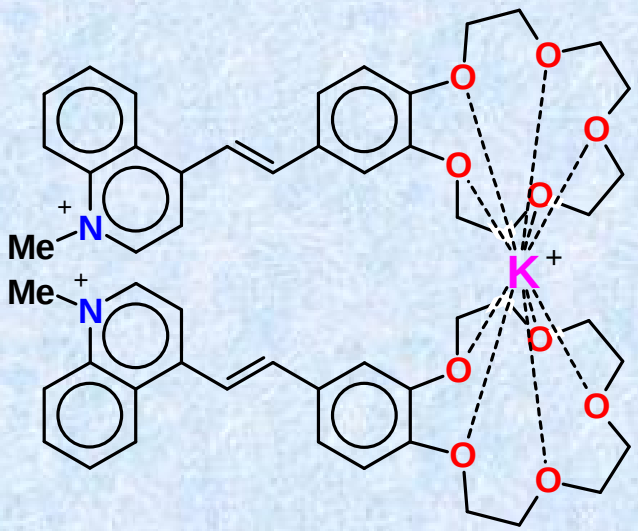


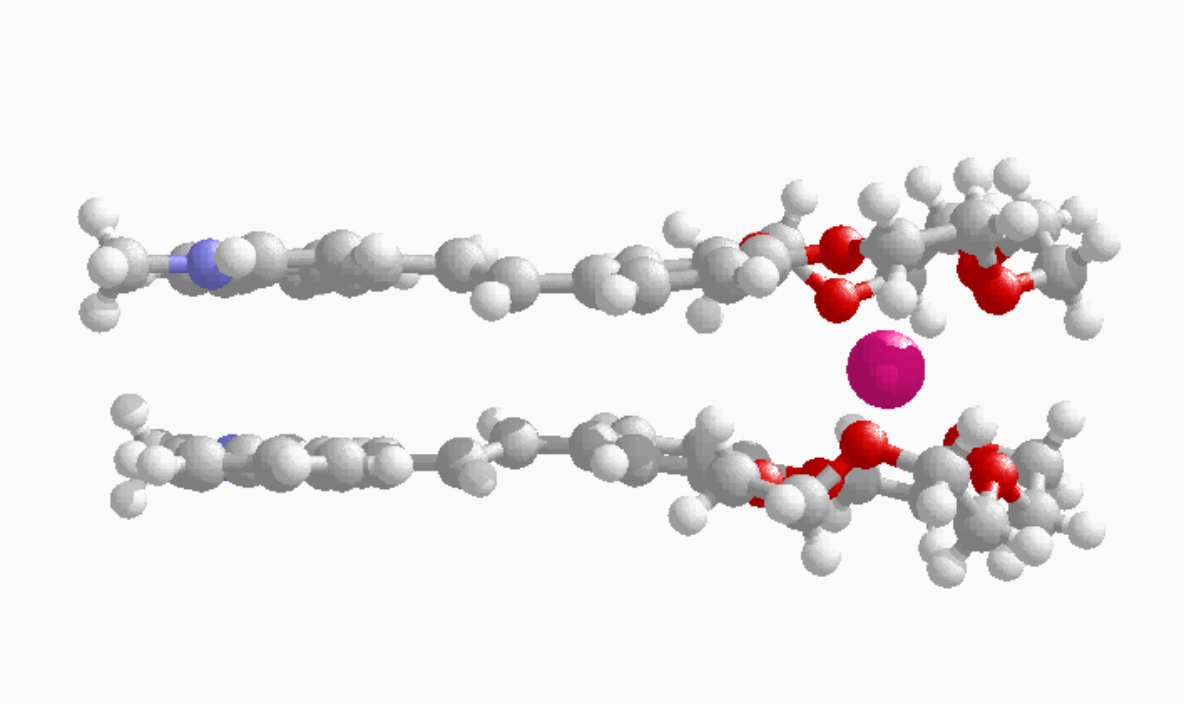
Комплекс	lgK_1	λ_{LM}, нм	λ_L - λ_{LM}, нм
L·Ba^{2+}	8.0	390	42
Мономер · Ba^{2+}	4.39	402	28

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

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Рентгеноструктурный анализ

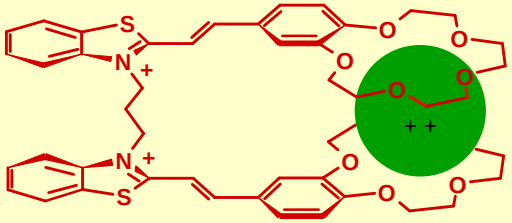




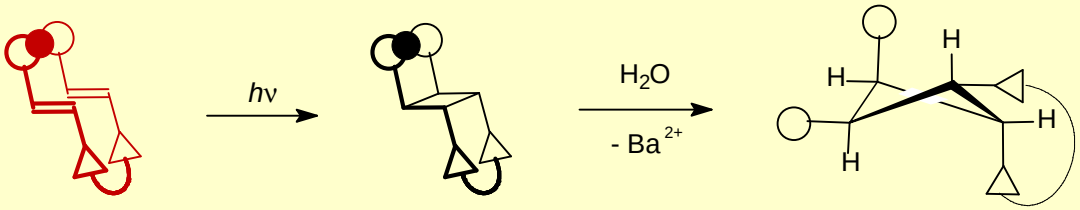
Кристаллография **2003**, *48*, 664.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Внутримолекулярное [2+2]-фотоциклоприсоединение бисКСК

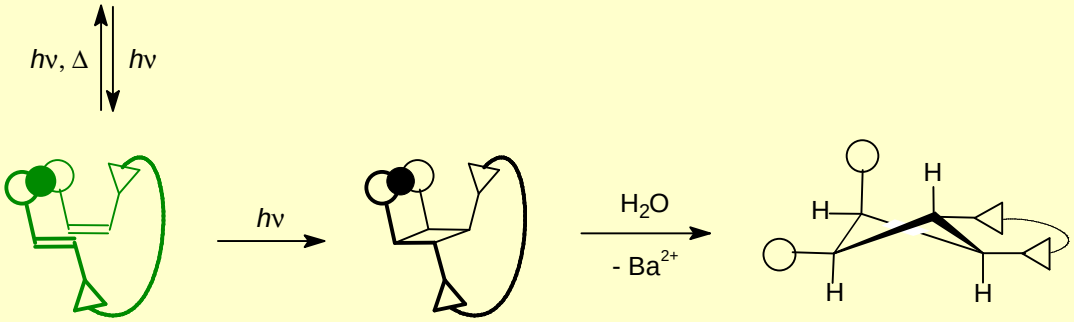


(*транс,транс*-**L**)·Ba^{2+}



(*транс,транс*-**L**)·Ba^{2+}

син-изомер



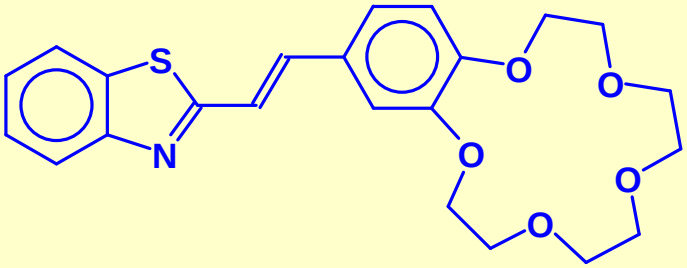
(*транс,цис*-**L**)·Ba^{2+}

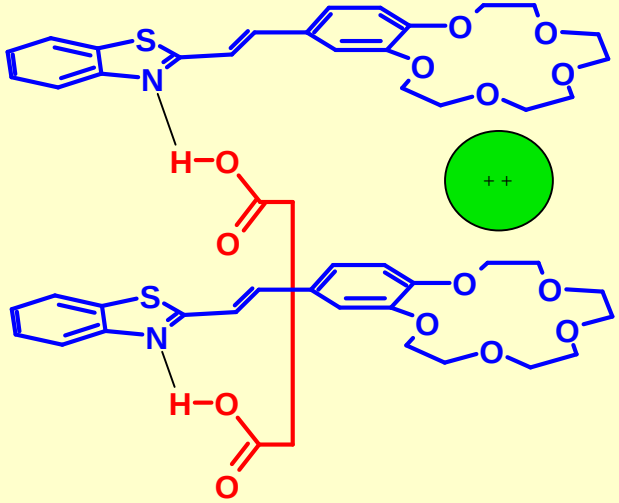
$F_{ФЦП}$ = 0.001
$F_{ретро\text{-}ФЦП}$ = 0.3

J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. **1999**, 1323.

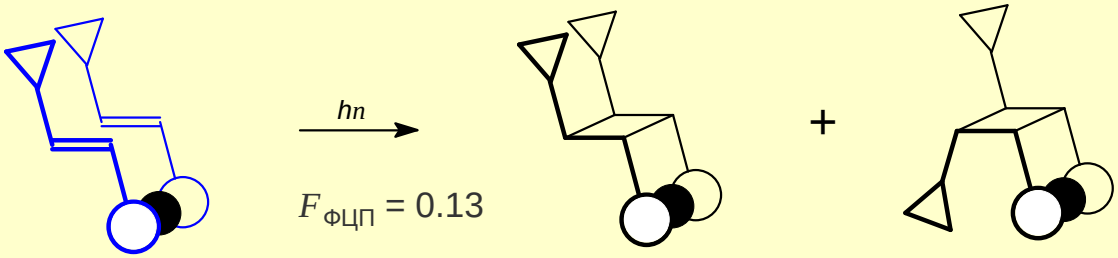
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

[2+2]-Фотоциклоприсоединение гетарилфенилэтенов





$(CH_2)_n(COOH)_2$; n = 0-4



син-"голова-к-голове" *син*-изомер

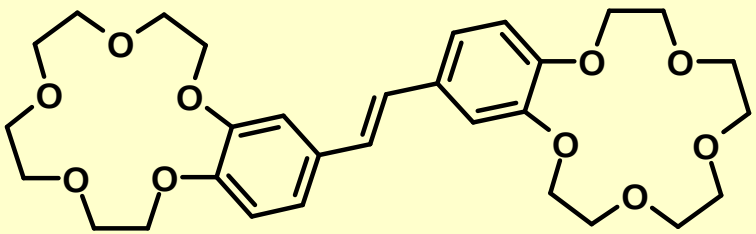
log K_{11} = 4.74 log K_{11} = 7.69 log K_{11} = 7.21

● - Ba^{2+}, Sr^{2+}

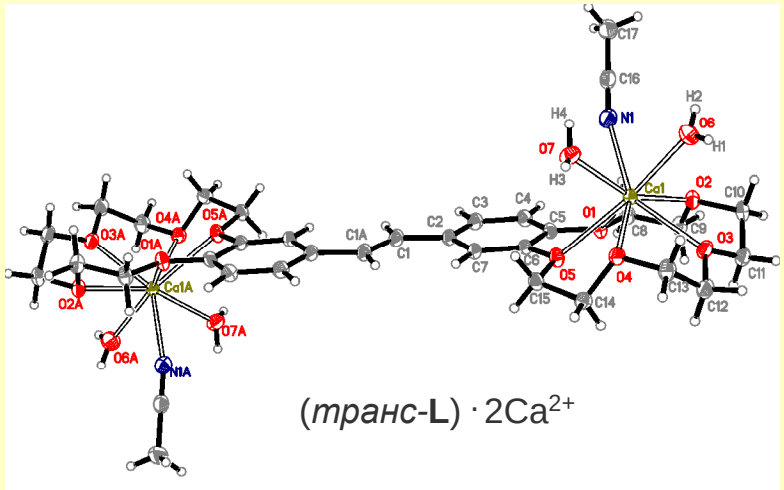
Изв. АН. Сер. хим. **2005**, *54*, 1524.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

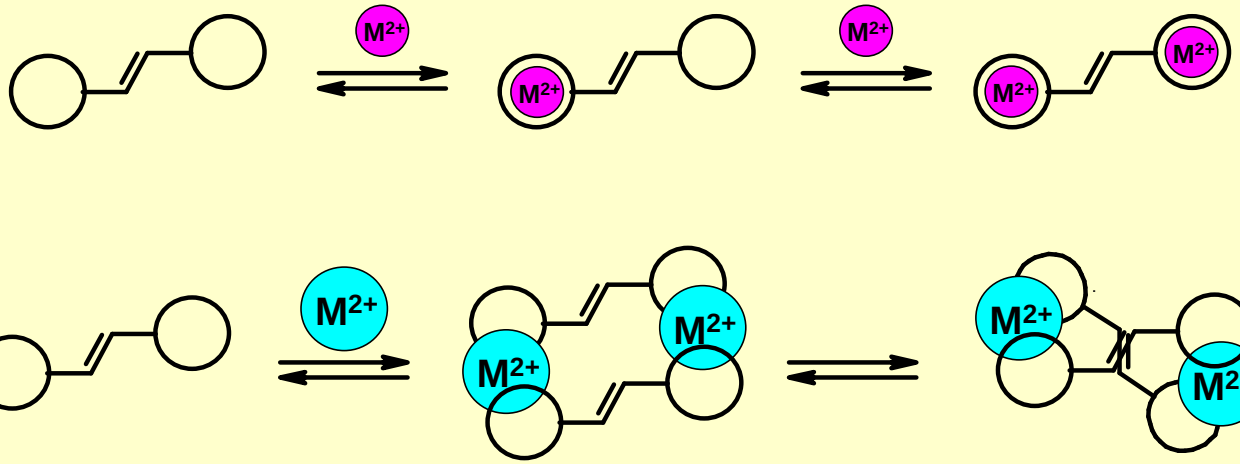
Комплексообразование бисКС



транс-**L**



(*транс*-**L**) · $2Ca^{2+}$

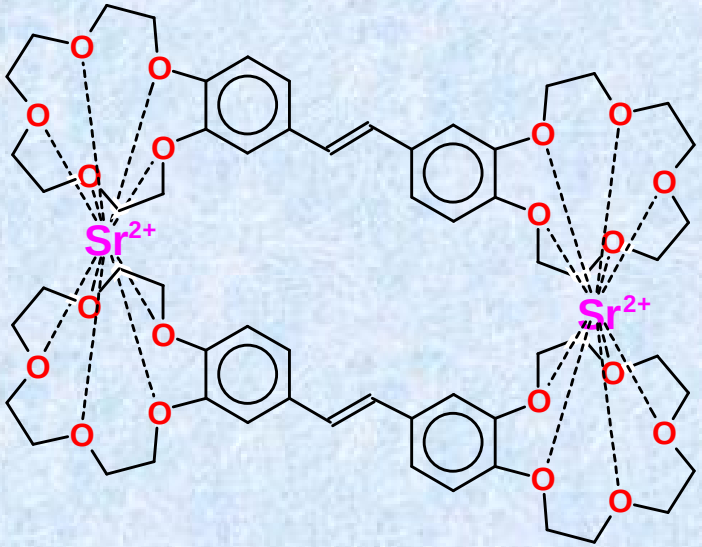


M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+} M^{2+} = Sr^{2+}, Ba^{2+}

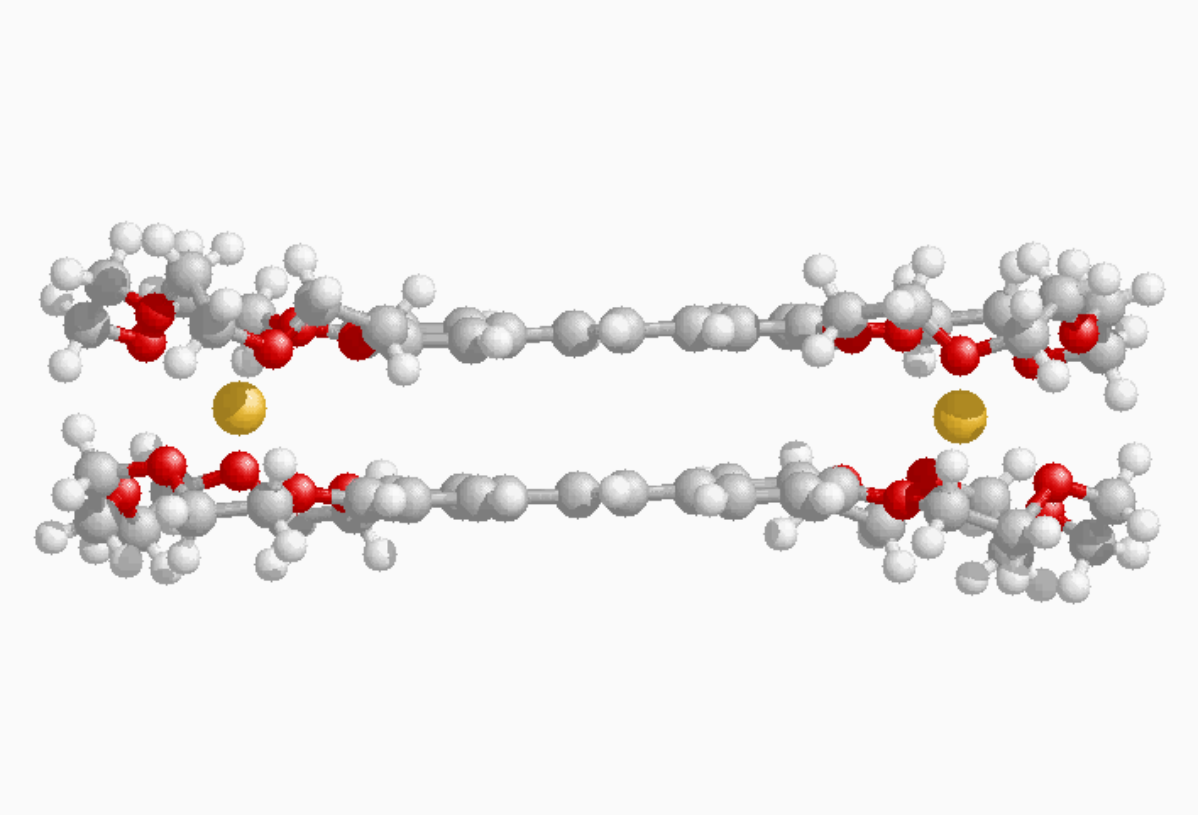
New J. Chem. **2011**, *35*, 724.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Рентгеноструктурный анализ



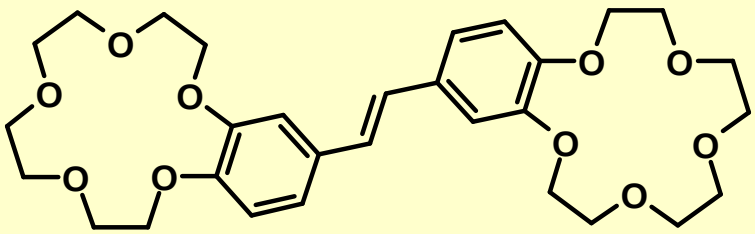
2(*транс*-**L**) · $2Sr^{2+}$



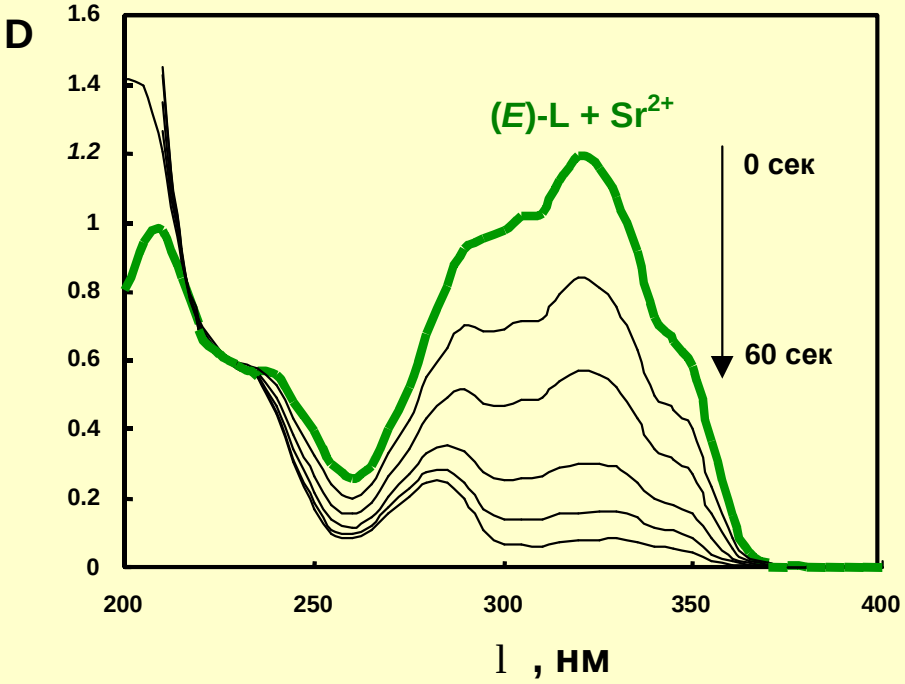
New J. Chem. **2011**, *35*, 724.

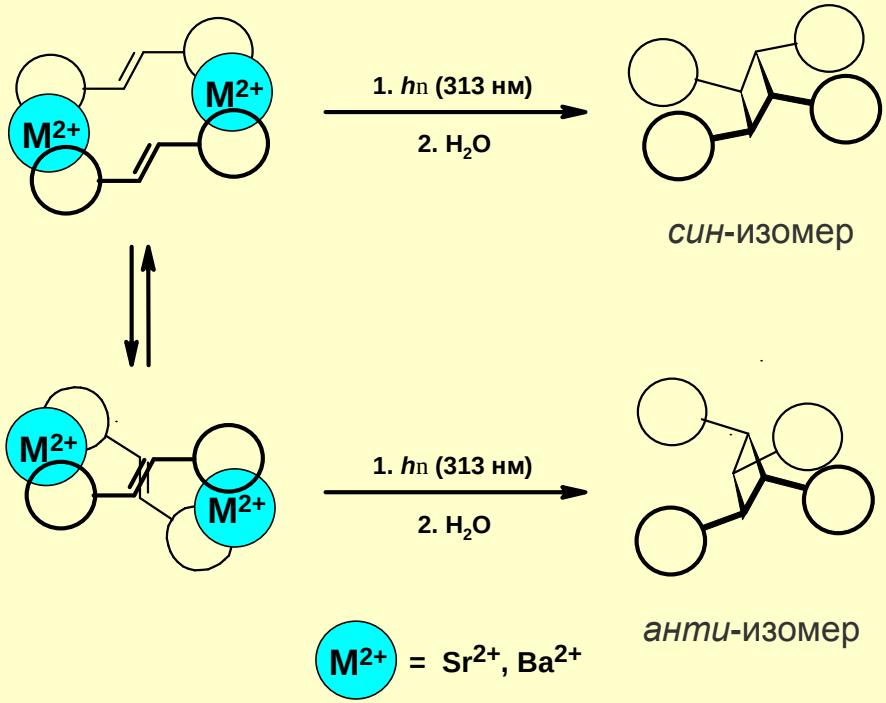
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

[2+2]-Фотоциклоприсоединение бисКС



транс-**L**





New J. Chem. **2011**, *35*, 724.

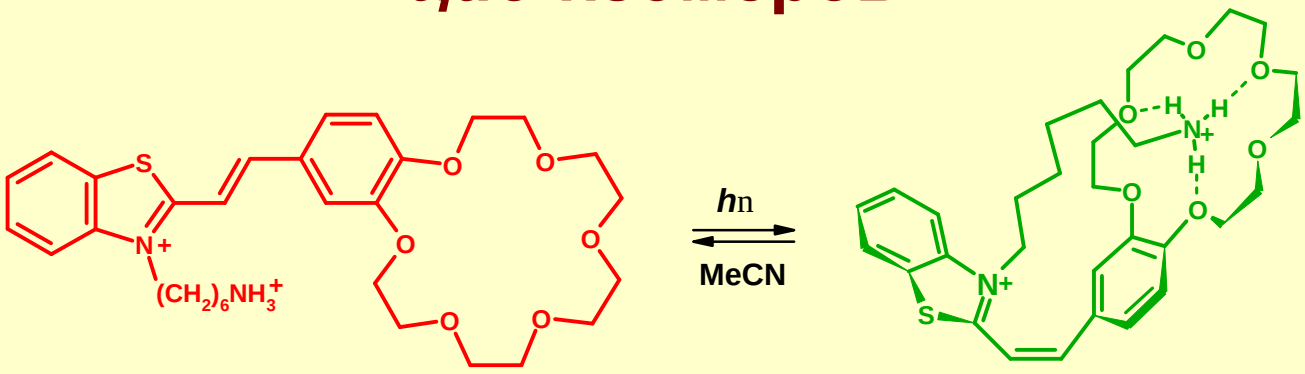
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Самосборка
в фотопереключаемые супрамолекулярные устройства
с участием водородных связей

Часть II

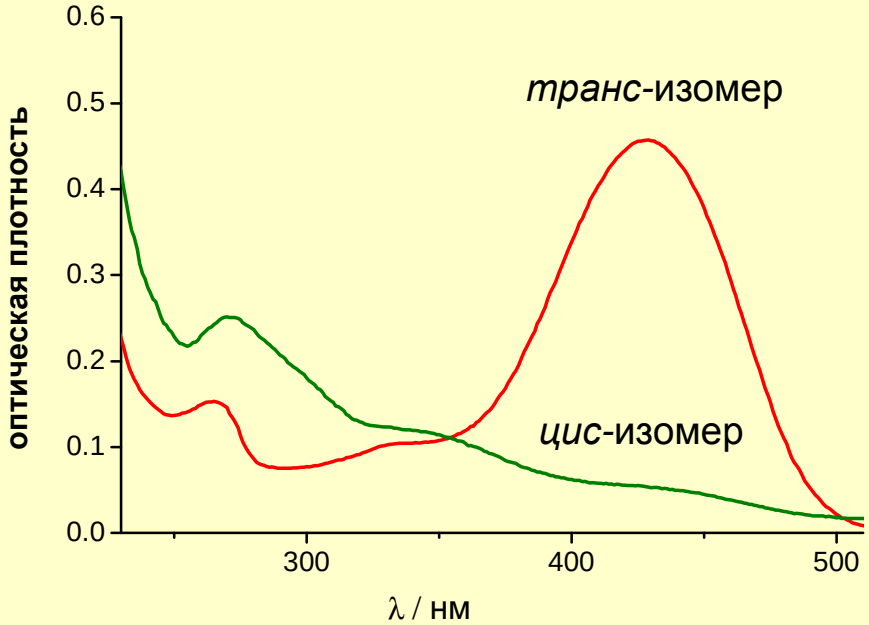
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Внутримолекулярное комплексообразование *цис*-изомеров



транс-изомер

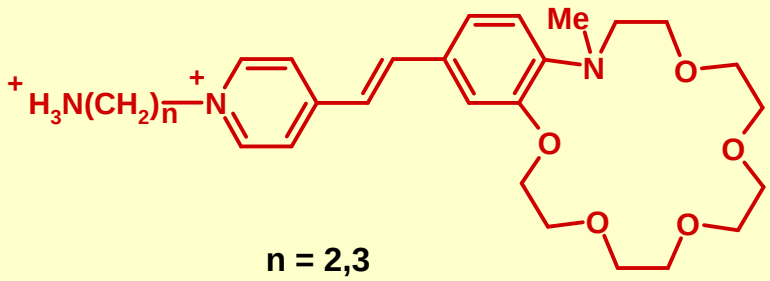
катион-“накрытый” комплекс *цис*-изомера

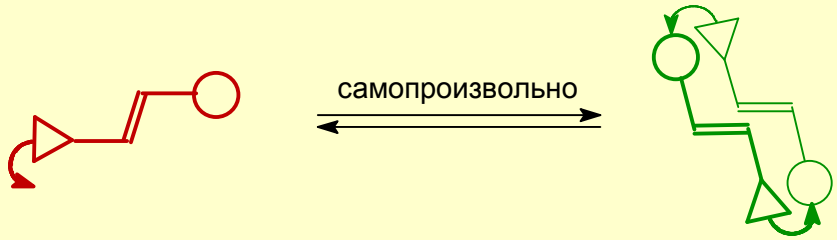


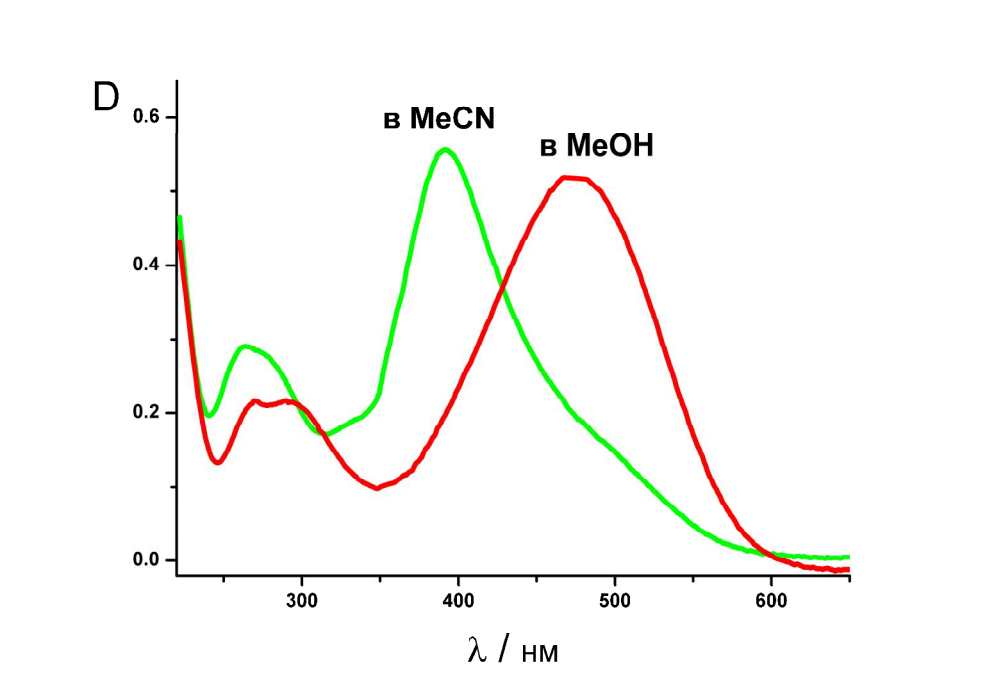
Mendeleev Commun. **2007**,*17*, 264;
J. Mol. Structure. **2009**, *935*, 136.

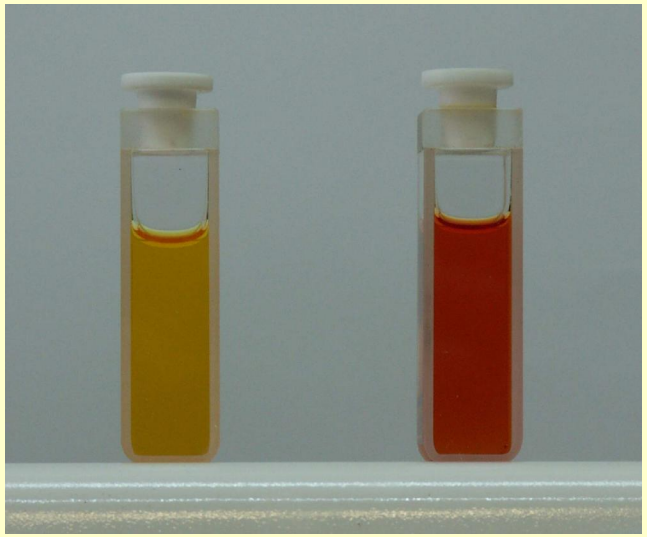
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Димеризация КСК







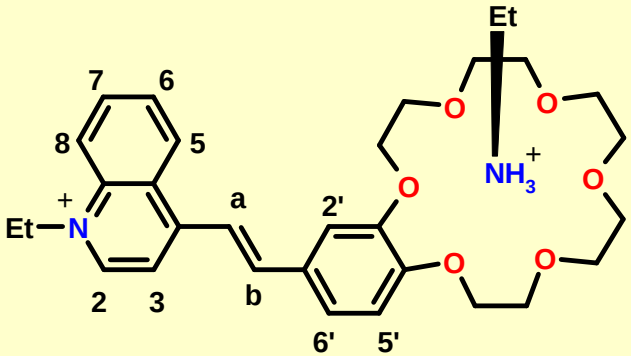


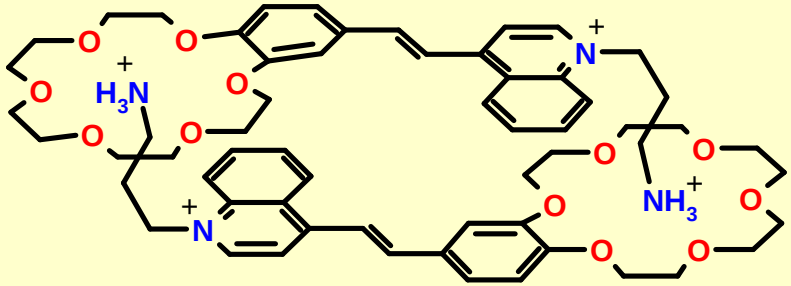
в MeCN в MeOH

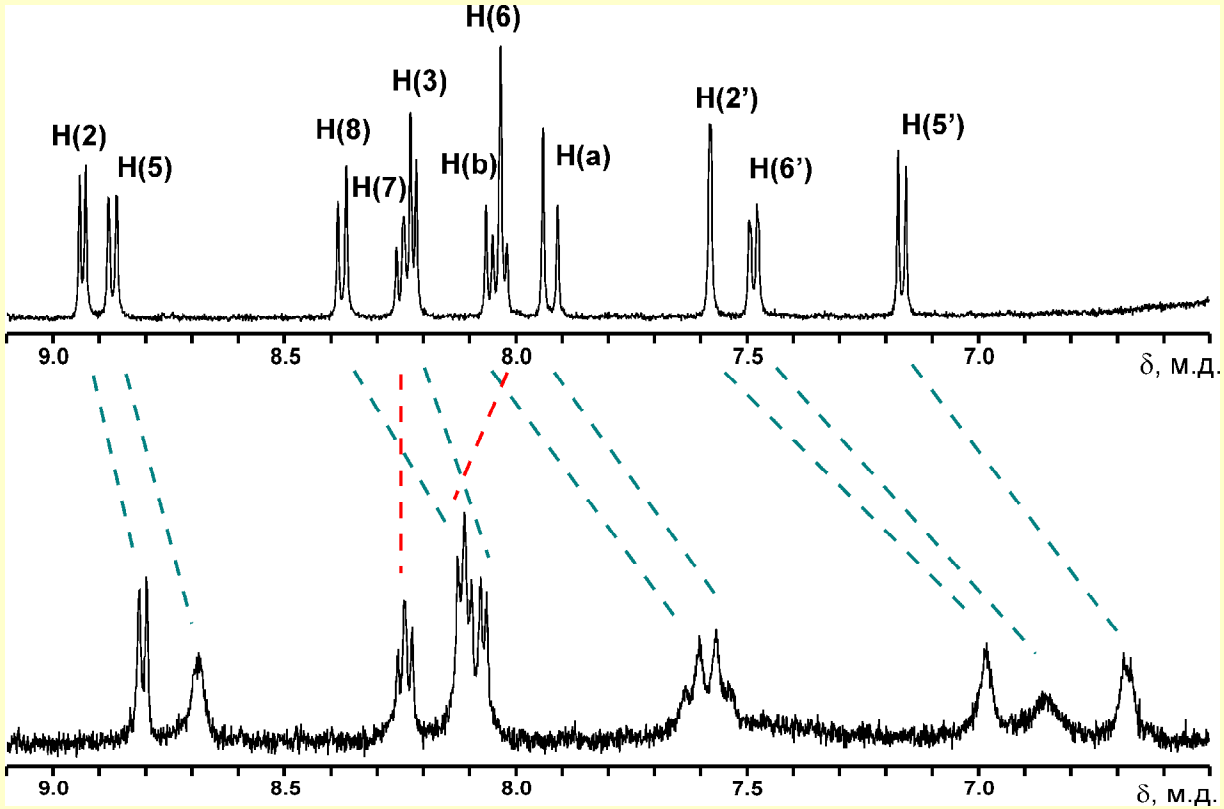
Патент РФ 2278134 **2006**;
J. Org. Chem. **2014**, *79*, 11416;
J. Phys. Chem. A **2015**, 119, 13025.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

СПЕКТРЫ ЯМР ^{1}H





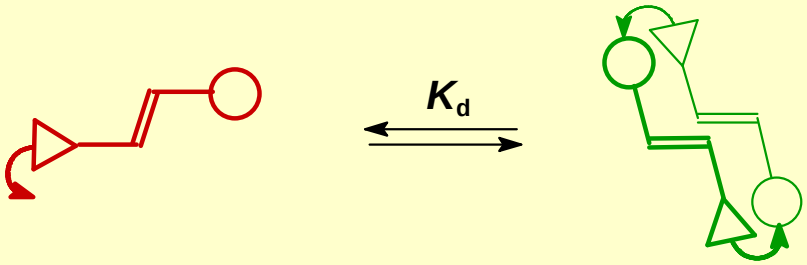


Bruker DRX500, в CD_3CN

Изв. АН. Сер. хим. **2009**, *58*, 1179.

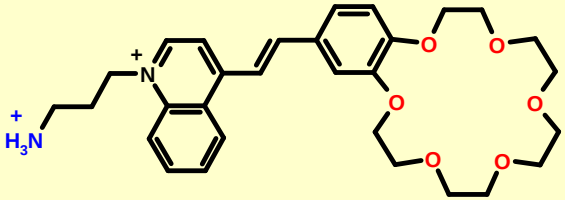
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

ДИМЕРИЗАЦИЯ

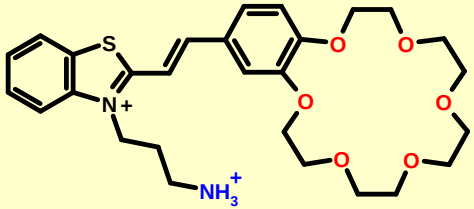


log K_d

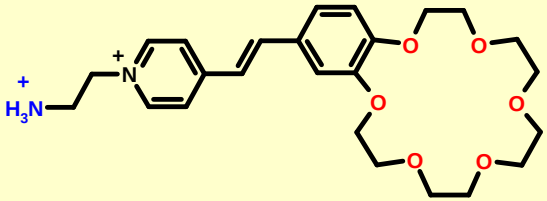
log K_d



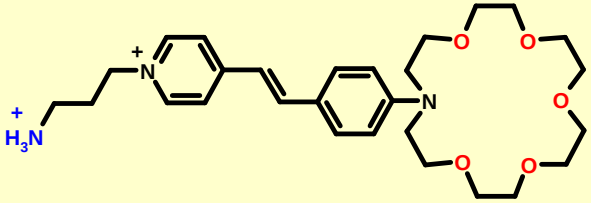
8.03



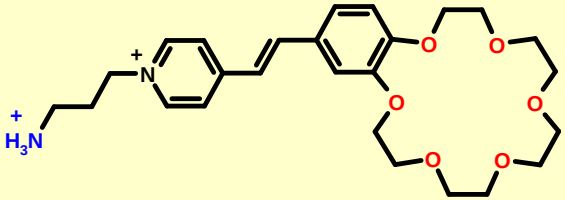
5.87



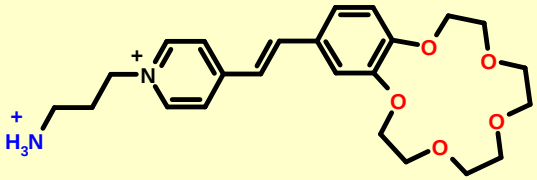
7.90



3.61



7.12



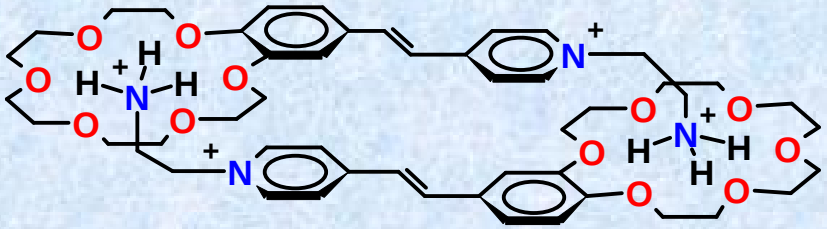
2.44

в CD_3CN

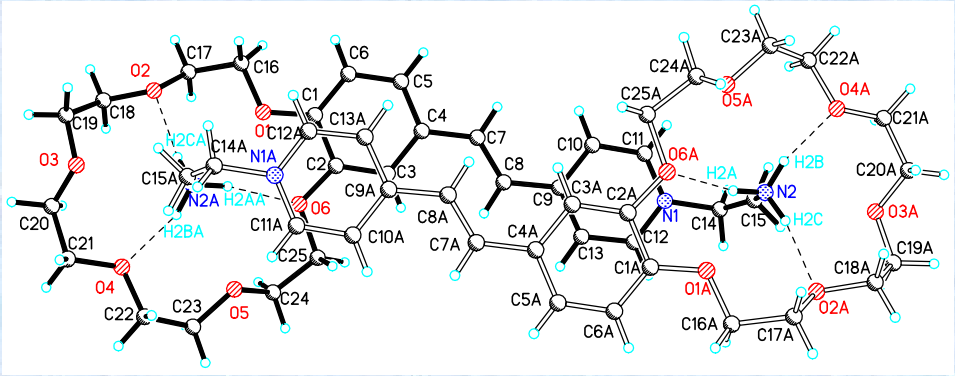
Изв. АН. Сер. хим. **2009**, *58*, 1179; *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11416; *J. Phys. Chem. A* **2015**, 119, 13025.

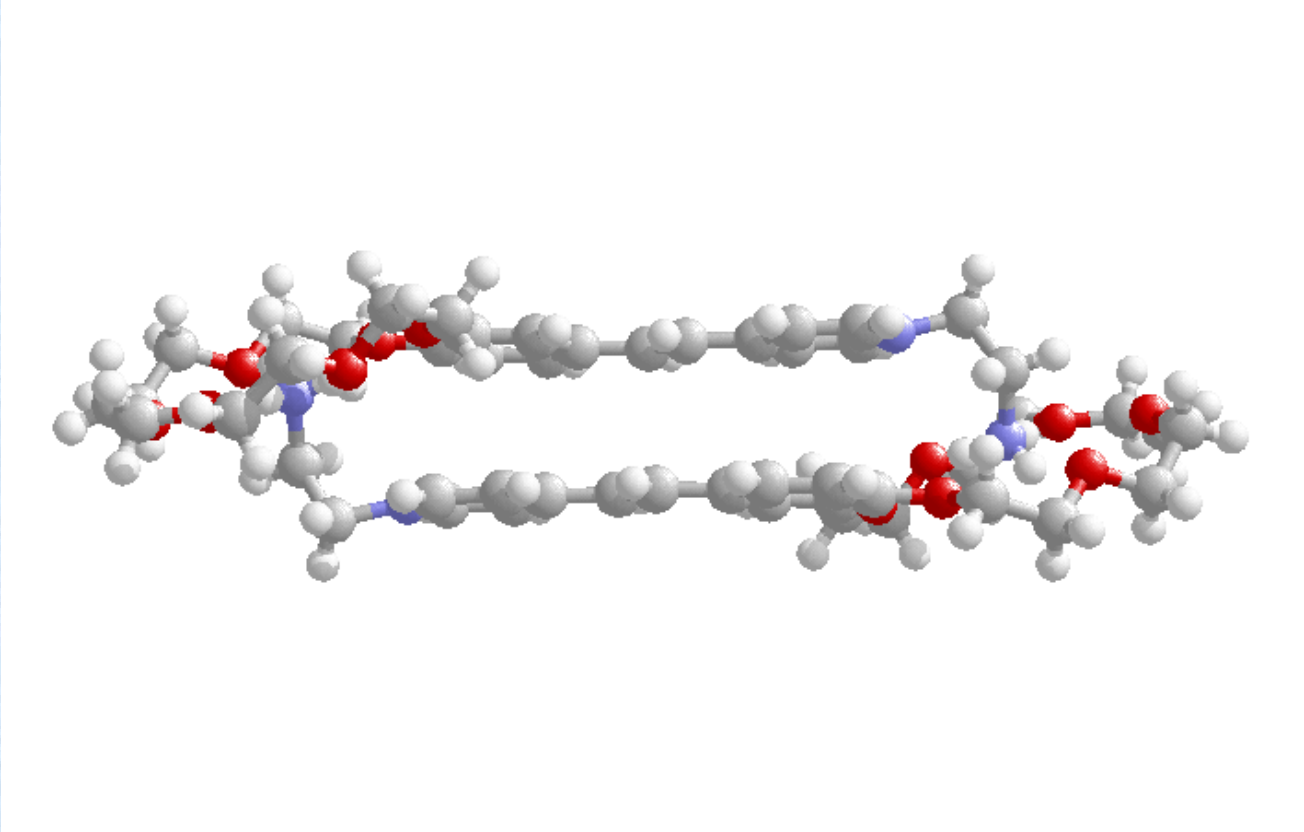
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

РСА димерных комплексов КСК



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

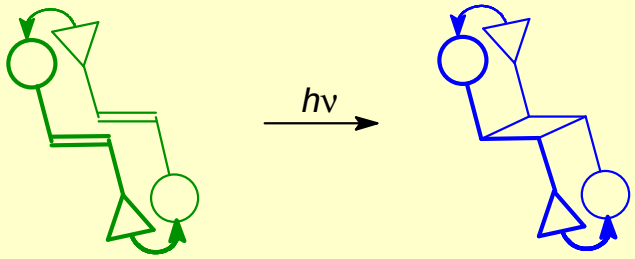




Изв. АН. Сер. хим. **2009**, *58*, 1179; *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11416.

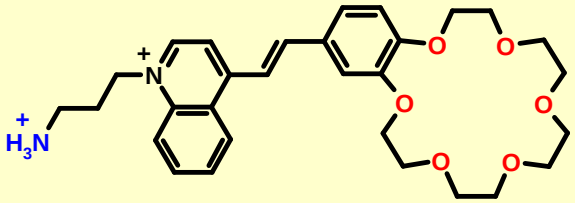
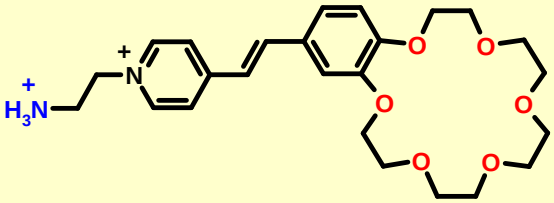
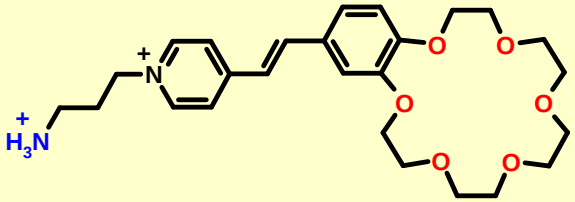
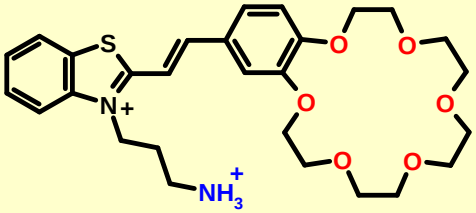
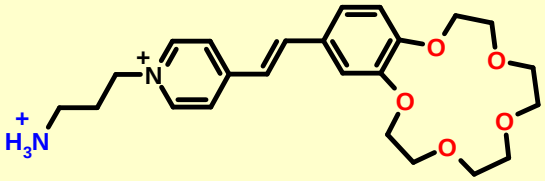
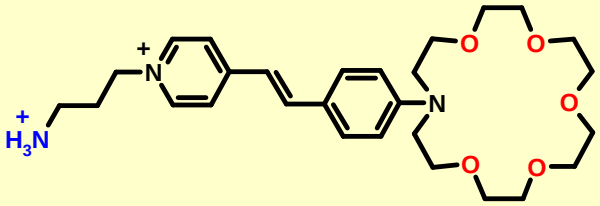
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

[2+2]-Фотоциклоприсоединение КСК



$F_{ФЦП}$ = до 0.38

син-"голова-к-хвосту" *син*-изомер

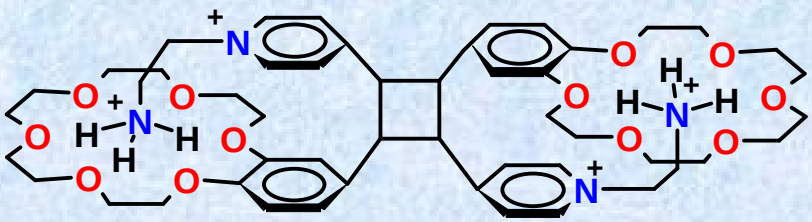
	Выход, %		Выход, %
	100		33
	100		0
	40		0

в MeCN, время облучения, 4 ч

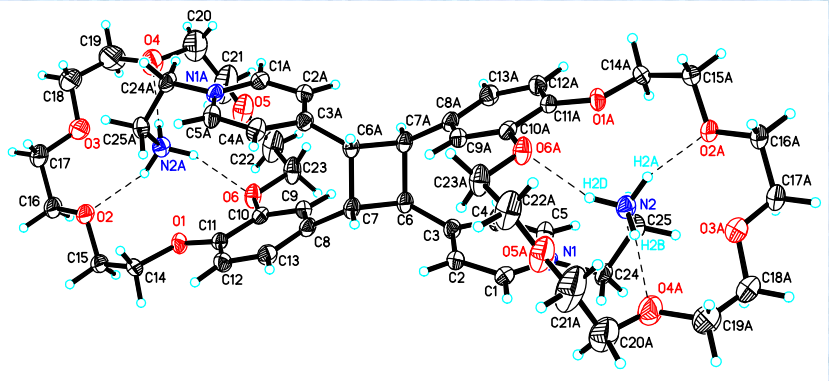
Патент РФ 2278134 **2006**;
Изв. АН. Сер. хим. **2009**, *58*, 1179;
J. Org. Chem. **2014**, *79*, 11416;
J. Phys. Chem. A **2015**, 119, 13025.

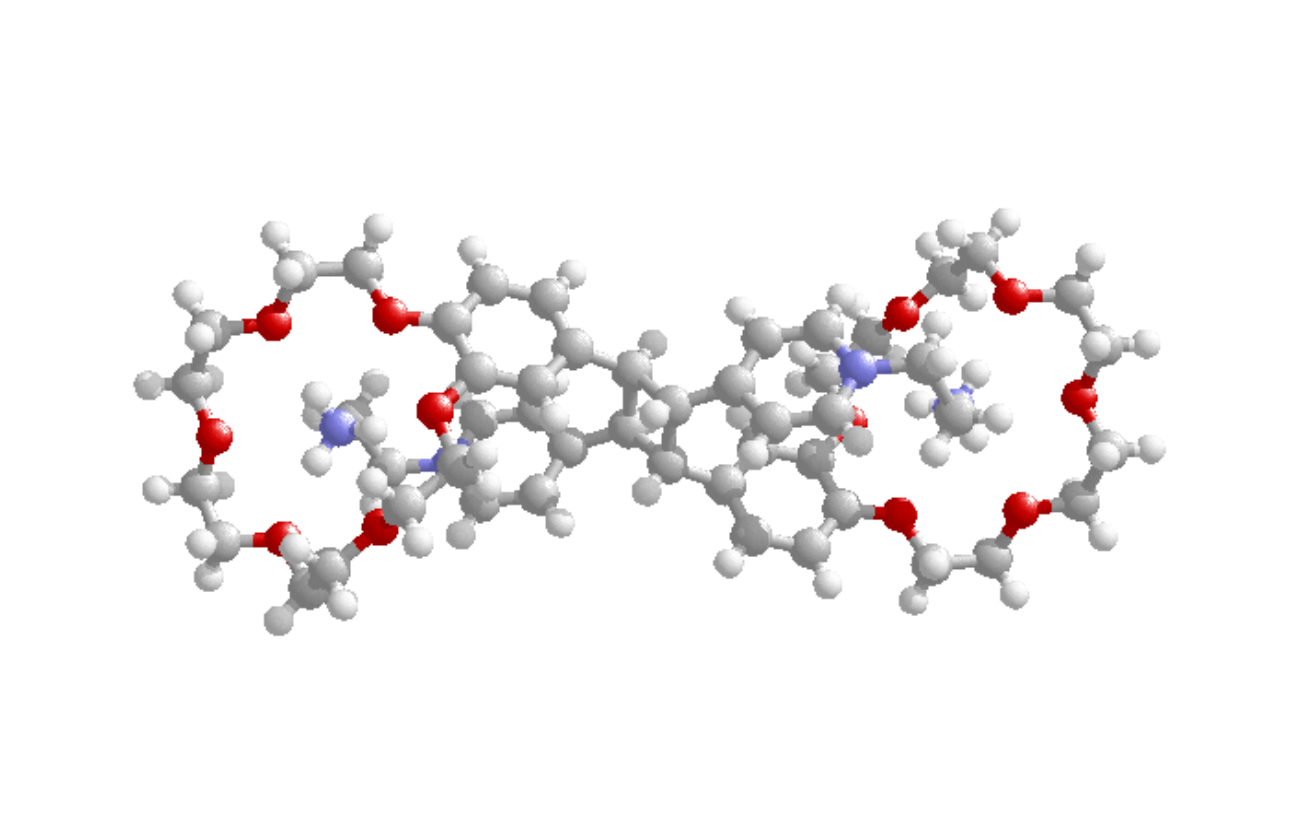
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Рентгеноструктурный анализ циклобутана



син-циклобутан

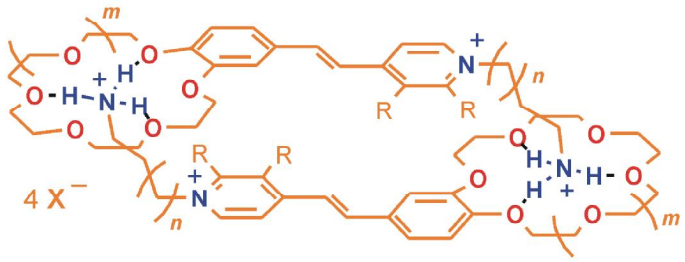




J. Org. Chem. **2014**, *79*, 11416.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Супрамолекулярные фотопереключатели на основе аммонийалкильных производных краунсодержащих стириловых красителей

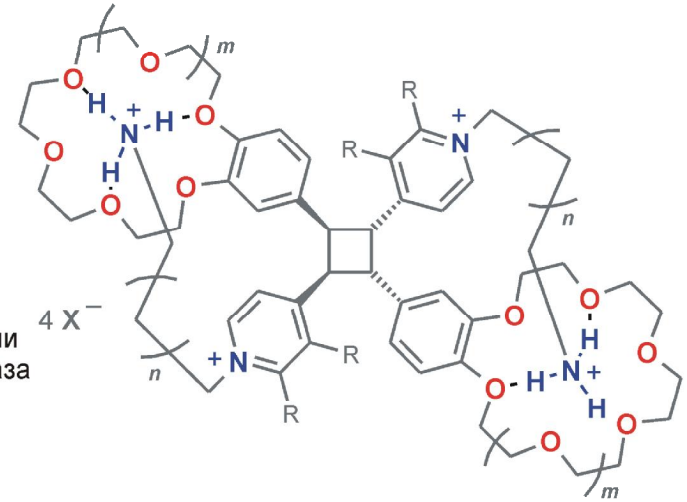


X = Br, ClO_4; R = H, R + R = бензо;
n, m = 0, 1

димерные комплексы
стириловых красителей

$h\nu_1$ ⇄ $h\nu_2$

раствор или
твердая фаза



rctt изомеры
производных циклобутана

краситель

циклобутан

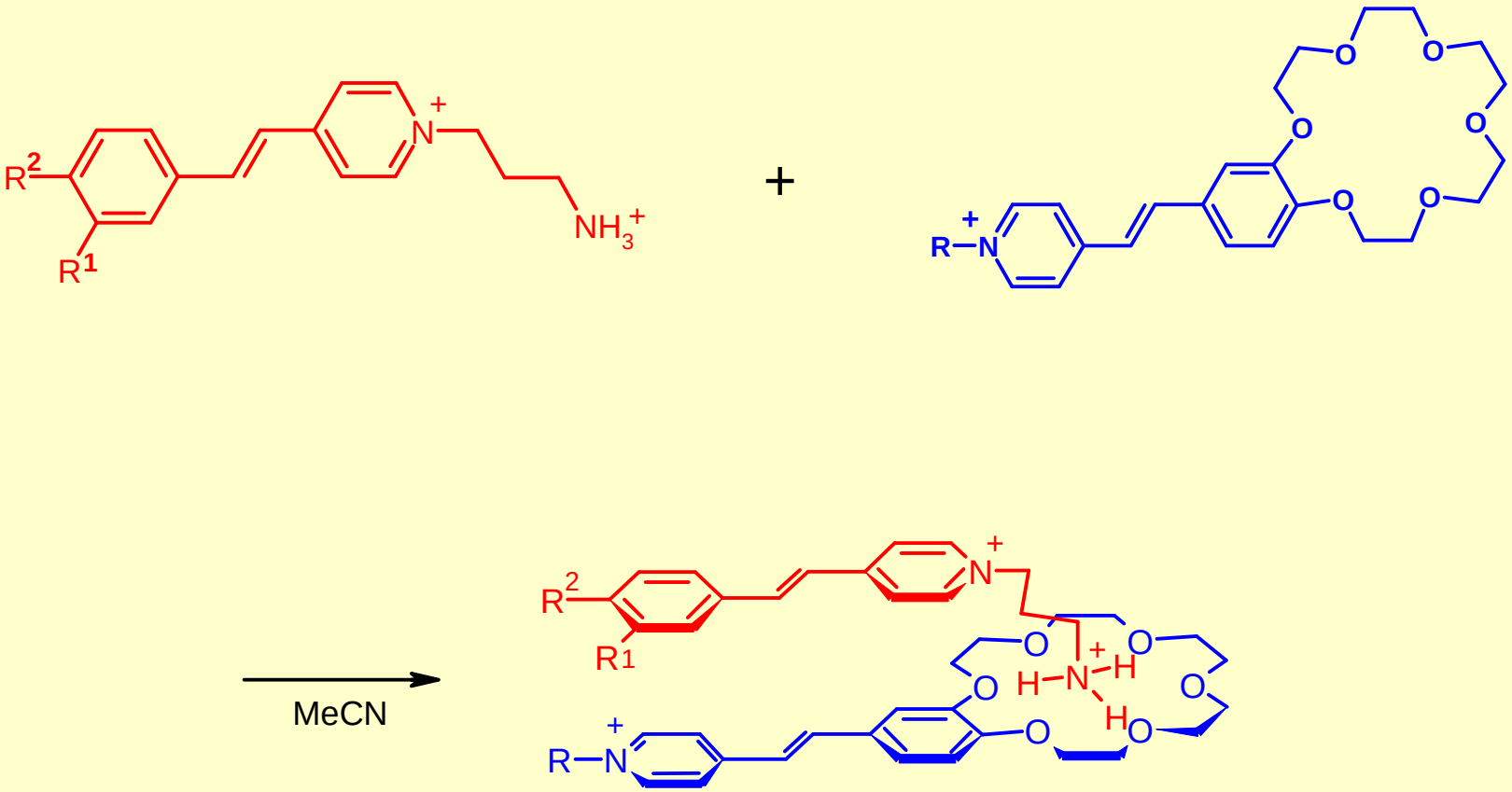
(X = ClO_4;
R = H; *n* = *m* = 1)

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

J. Org. Chem. **2014**, *79*, 11416;
J. Phys. Chem. A **2015**, *119*, 13025.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Образование псевдодимерных комплексов

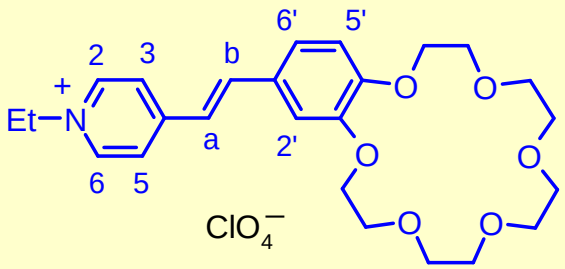


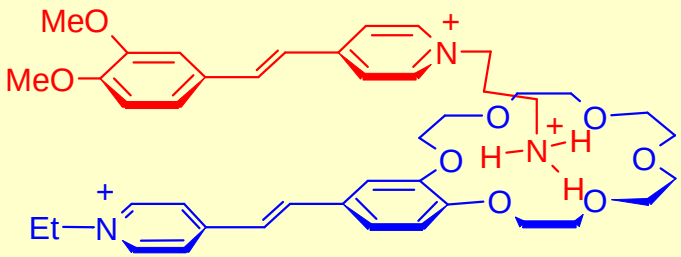
log *K* = 3.5

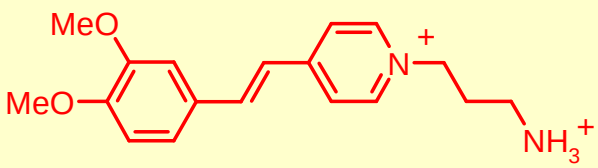
Mendeleev Commun. **2007**, *17,* 29;
Изв. АН. Сер. хим. **2009**, *58,* 1893;
New. J. Chem. **2016**, *40*, 7542.

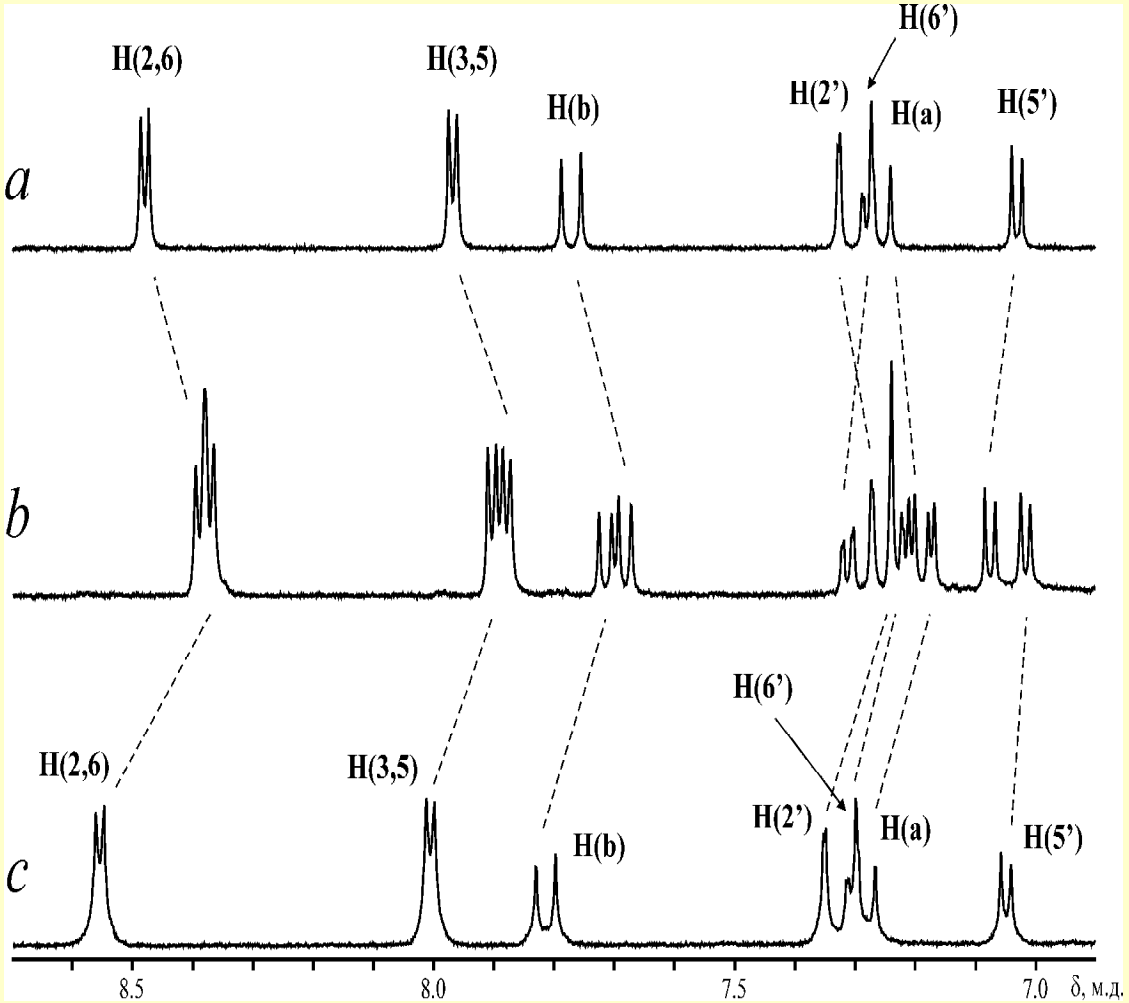
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

СПЕКТРЫ ЯМР ^{1}H









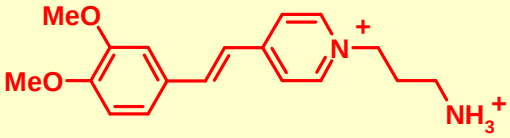
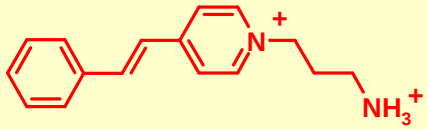
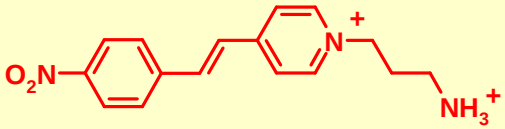
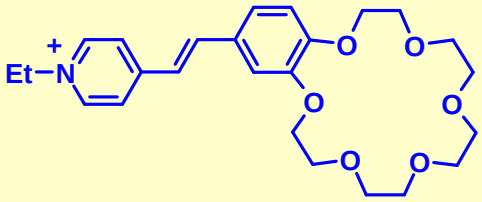
Bruker DRX500, в CD_3CN

Mendeleev Commun. **2007**, *17*, 29;
Изв. АН. Сер. хим. **2009**, *58*, 1893;
New. J. Chem. **2016**, *40*, 7542.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

ПСЕВДОДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

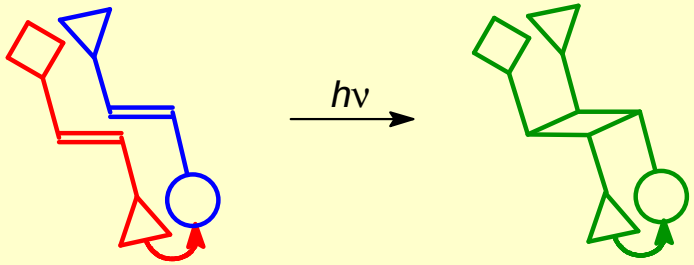
$$D^1 + D^2 \overset{K}{\rightleftharpoons} D^1 \cdot D^2$$

log *K*			
	3.5	2.9	3.2

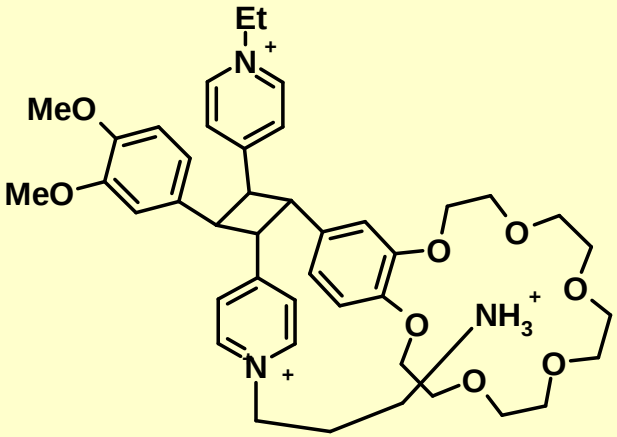
Mendeleev Commun. **2007**, *17,* 29;
Изв. АН. Сер. хим. **2009**, *58,* 1893;
New. J. Chem. **2016**, *40*, 7542.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

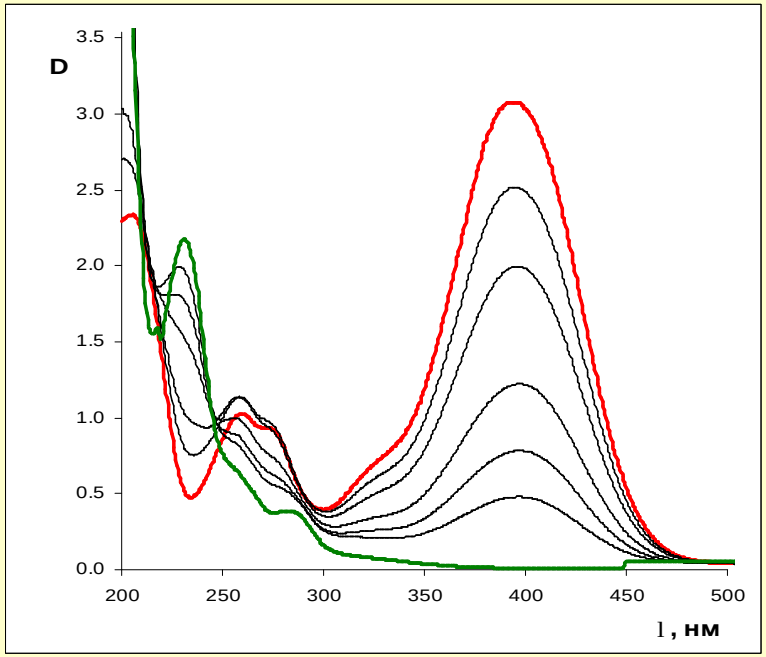
кросс-[2+2]-Фотоциклоприсоединение



син-"голова-к-хвосту"



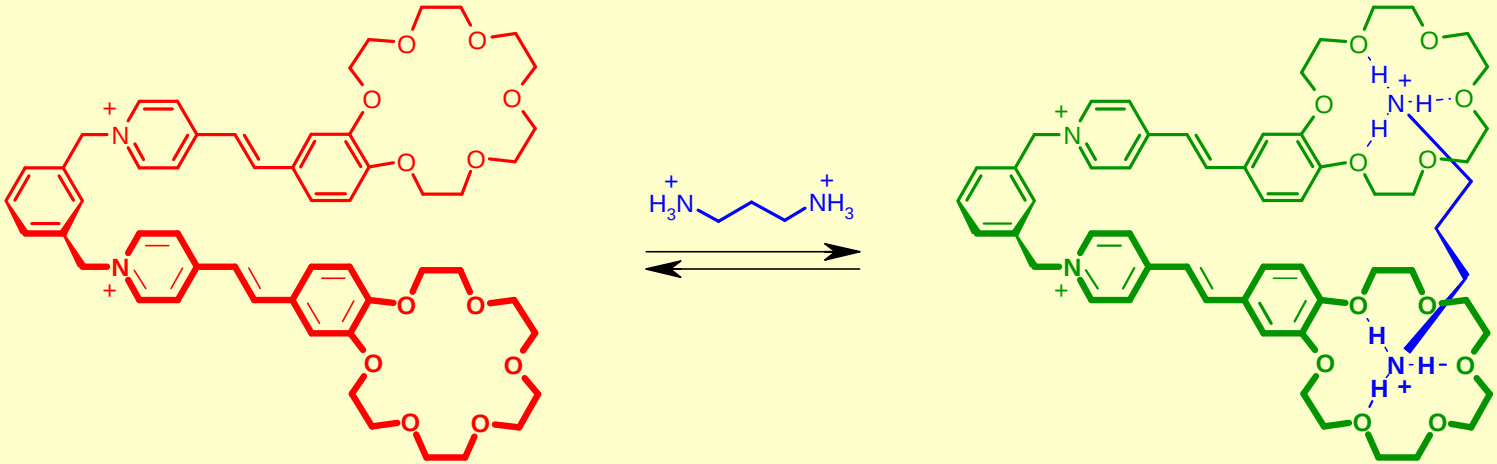
син-изомер

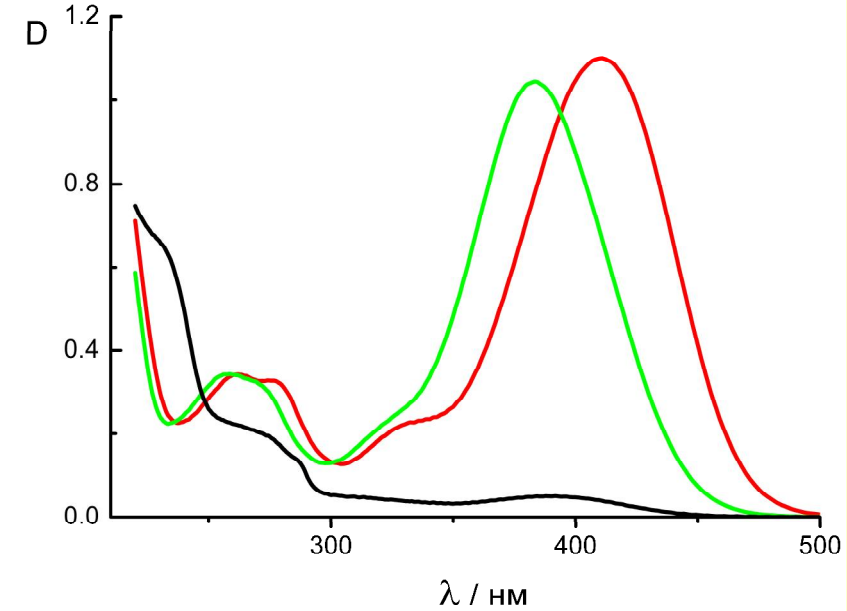


Mendeleev Commun., **2007**, *17*, 29;
Изв. АН. Сер. хим. **2009**, *58*, 1893;
Патент РФ 2383571 **2010**;
New. J. Chem. **2016**, *40*, 7542.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

ОБРАЗОВАНИЕ ПСЕВДОСЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

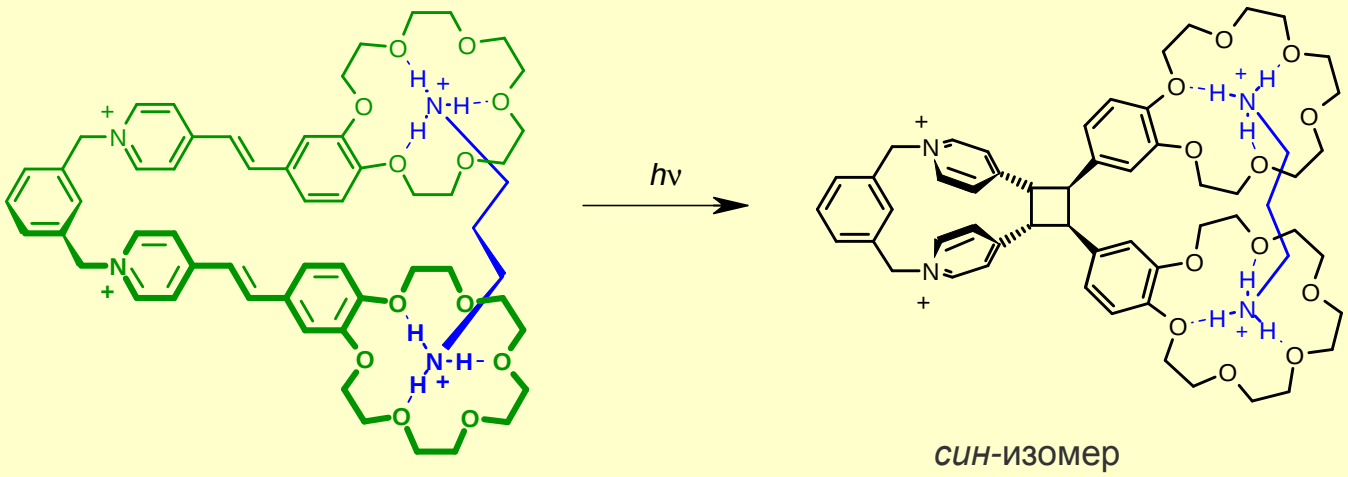


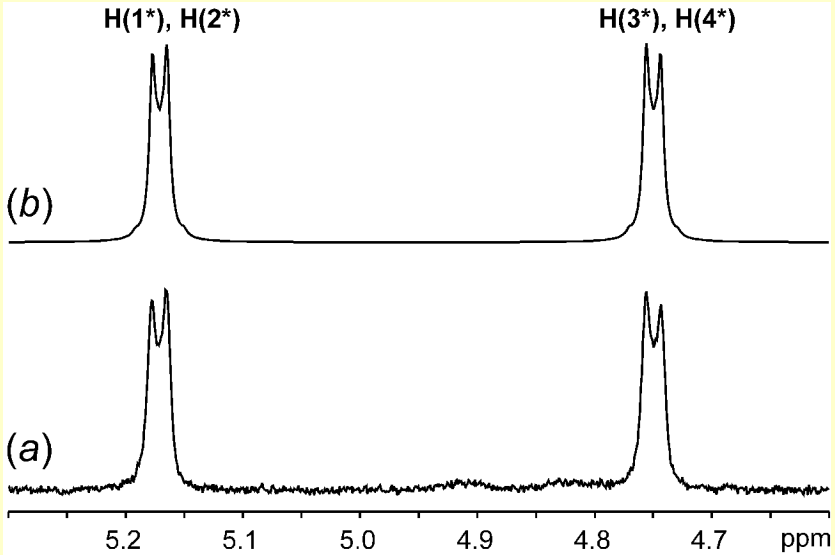


Mendeleev Commun. **2005**, *15*, 173.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Внутримолекулярное [2+2]-фотоциклоприсоединение



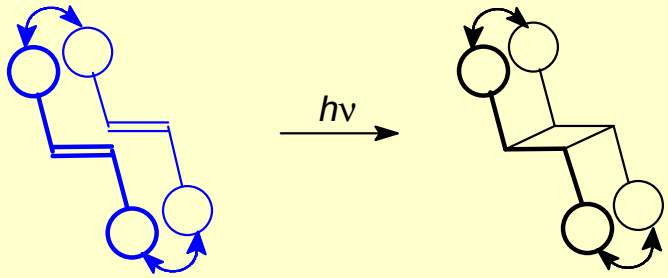


(*a*) Экспериментальный и (*b*) теоретический ЯМР ^{1}H спектр циклобутановых протонов

Mendeleev Commun. **2005**, *15*, 173.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

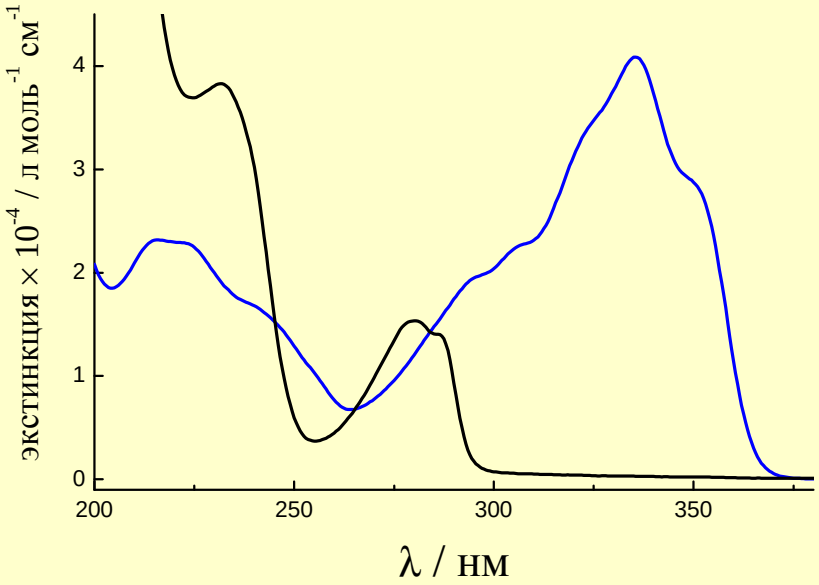
Образование биспсевдосэндвичевых комплексов и [2+2]-автофотоциклоприсоединение

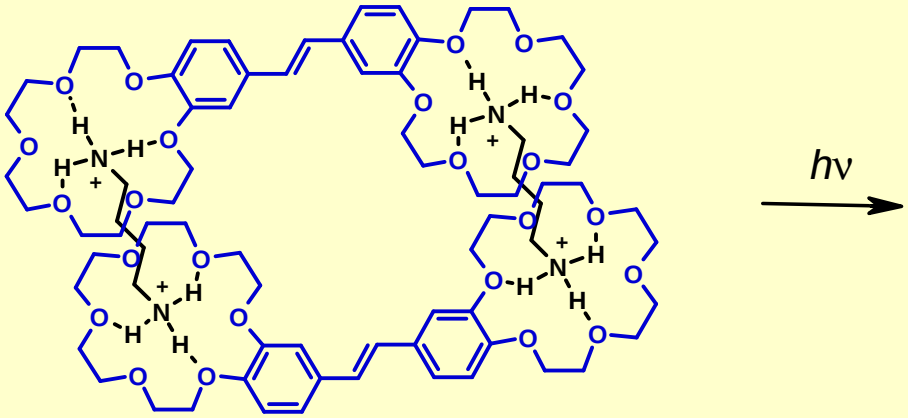


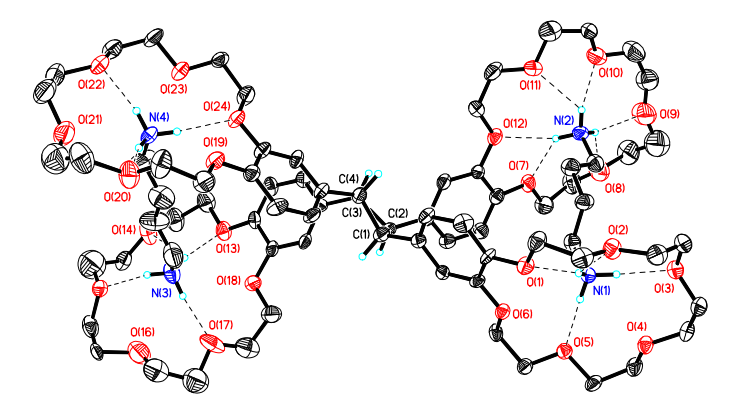
син-комплекс *син*-изомер

$F_{ФЦП}$ = до 0.27

— $H_3N^+(CH_2)_nNH_3^+$ 2 ClO_4^-, n = 2-10, 12





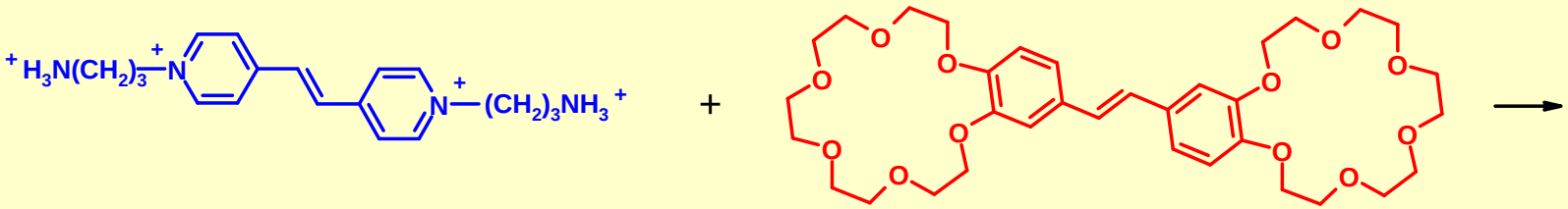


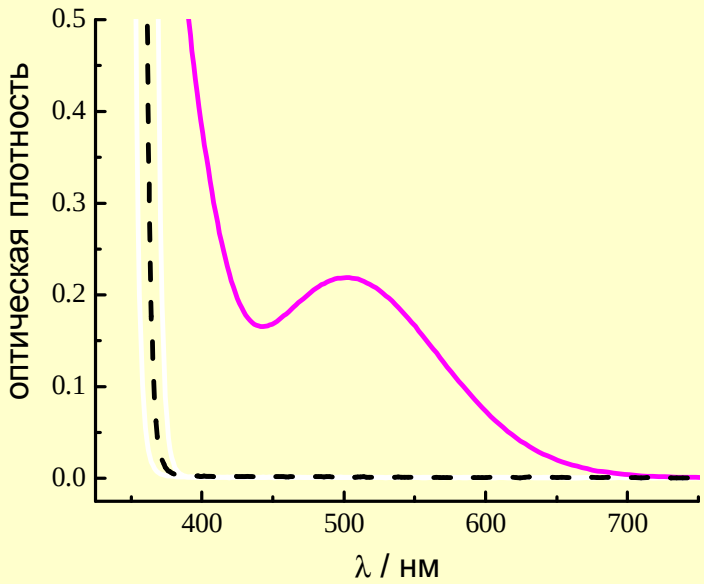
син-изомер

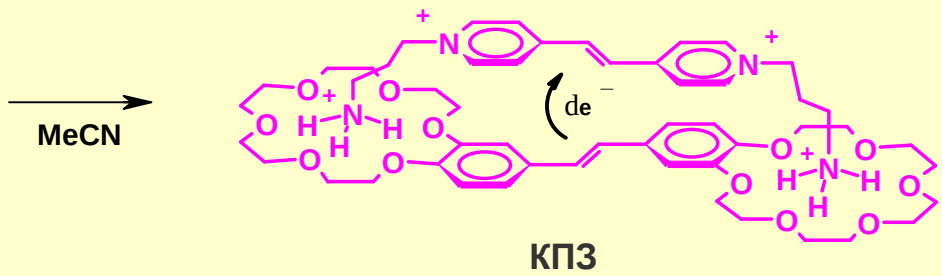
Изв. АН. Сер. хим. **2009**, *58*, 108;
New J. Chem. **2011**, *35*, 724.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Образование комплексов с переносом заряда бисКС





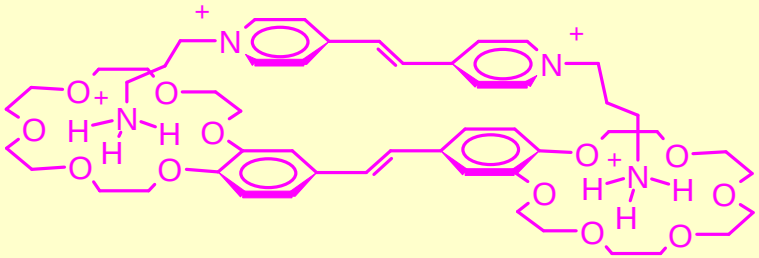


log *K* = 9.08

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

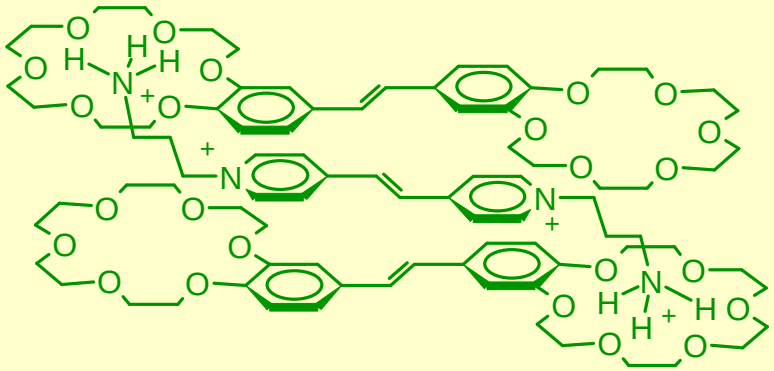
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Образование комплексов с переносом заряда

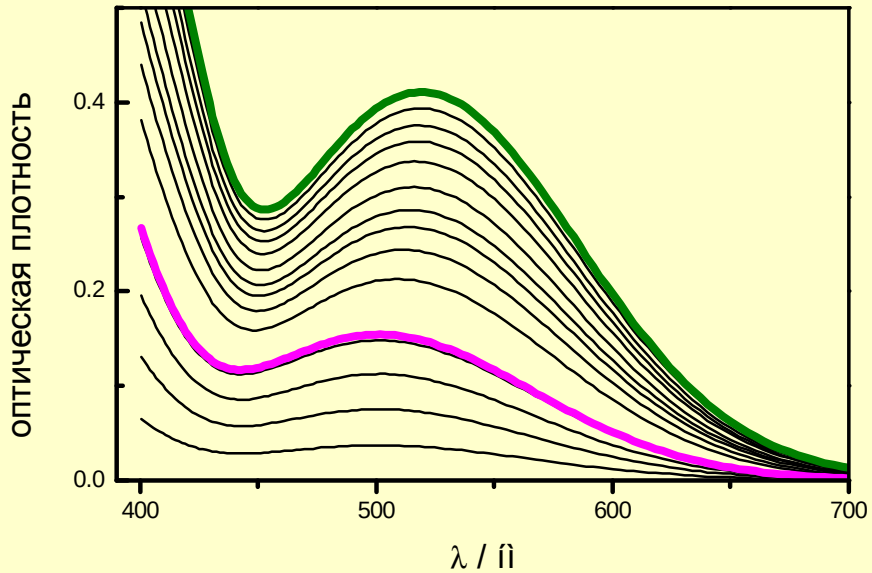


бимолекулярный КПЗ

бисКС



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.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

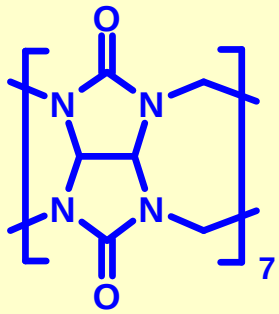
Самосборка

в фотоуправляемые супрамолекулярные машины

Часть III

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

ПСЕВДОРОТАКСАНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ КУКУРБИТУРИЛОВ

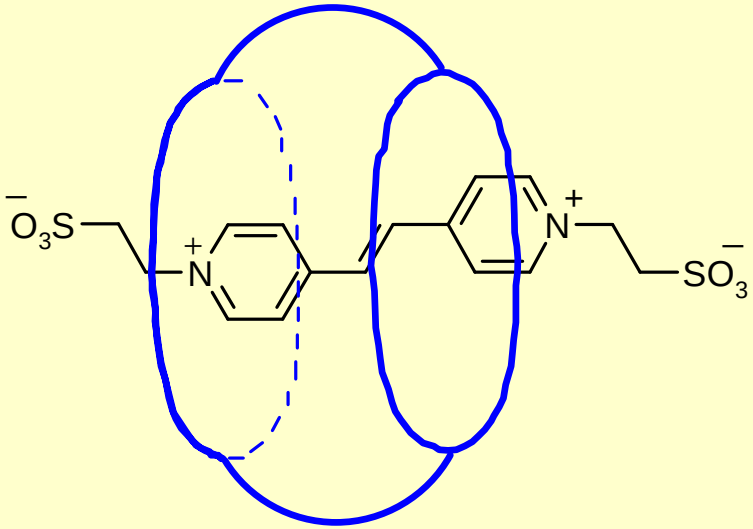


CB[7]

кукурбит[n]урилы

транс-**V**

lg*K* = 3.5

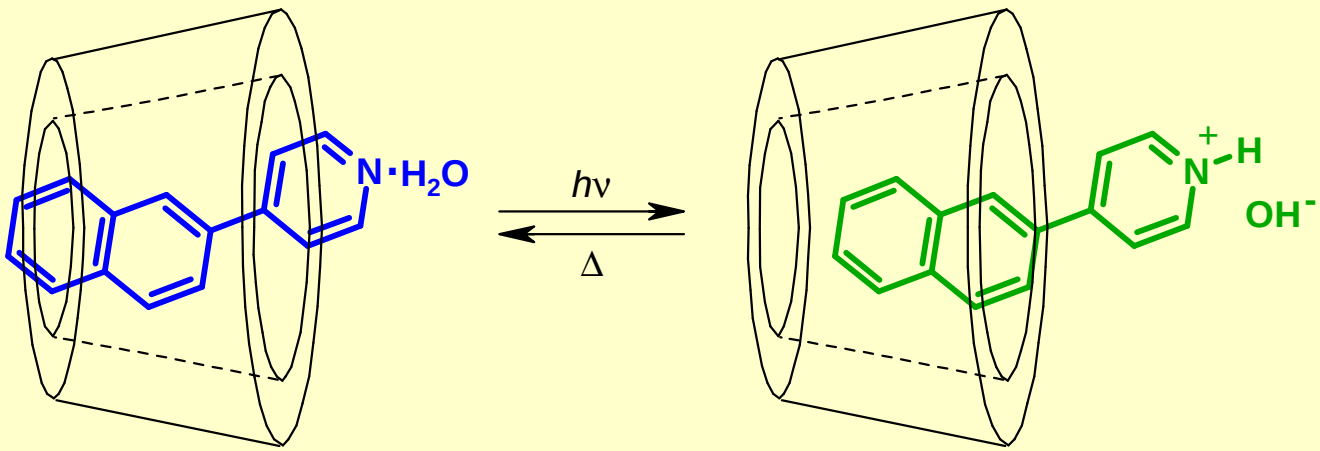


транс-**V**@CB[7]

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

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА



1·H_2O@HP-β-CD

log*K* = 1.9

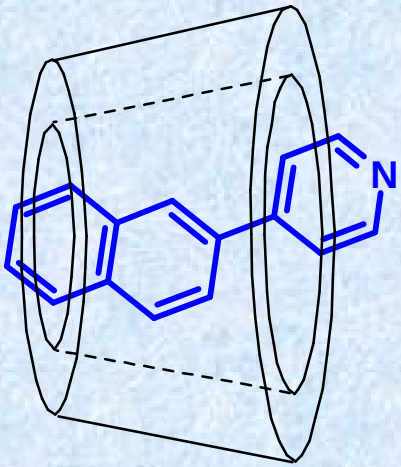
1H^+OH^-@HP-β-CD

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

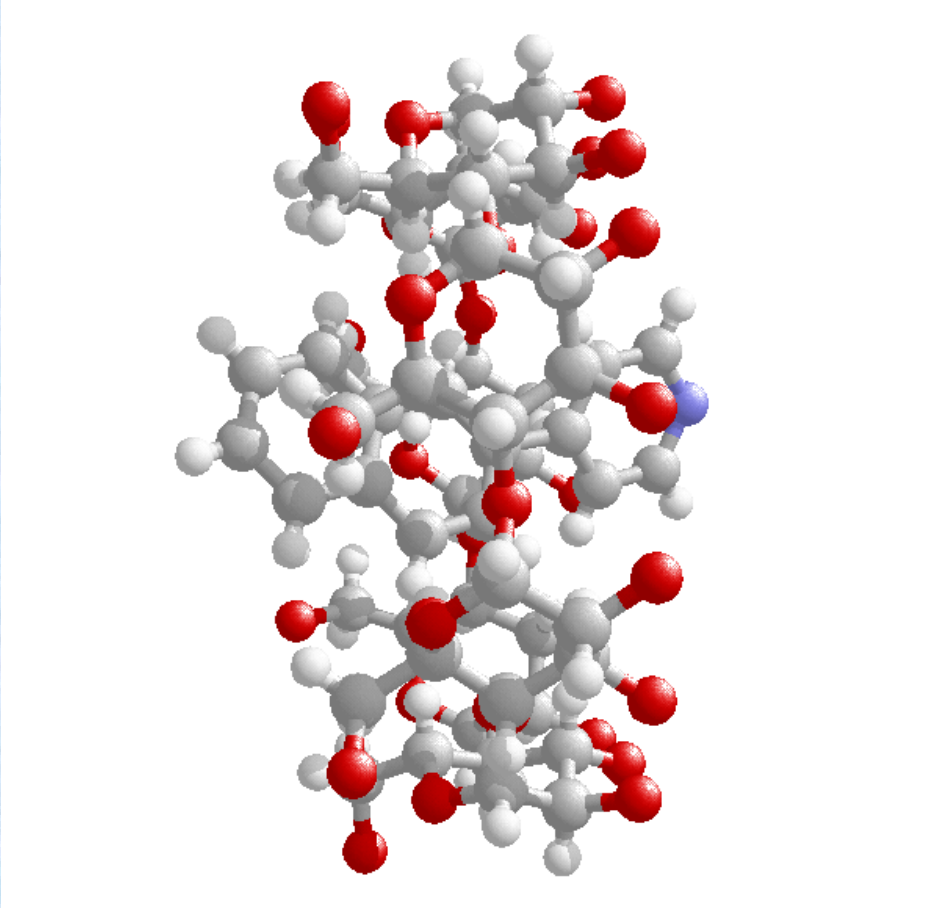
Изв. АН. Сер. хим. **2004**, *53*, 2420;
J. Photochem. Photobiol. **2011**, *217*, 87;
Изв. АН. Сер. хим. **2013**, *62*, 2150.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

РСА фотоуправляемой супрамолекулярной машины



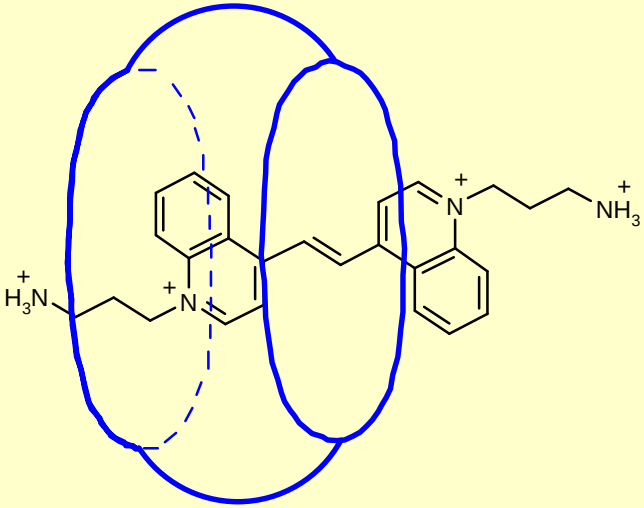
1@β-CD



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

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

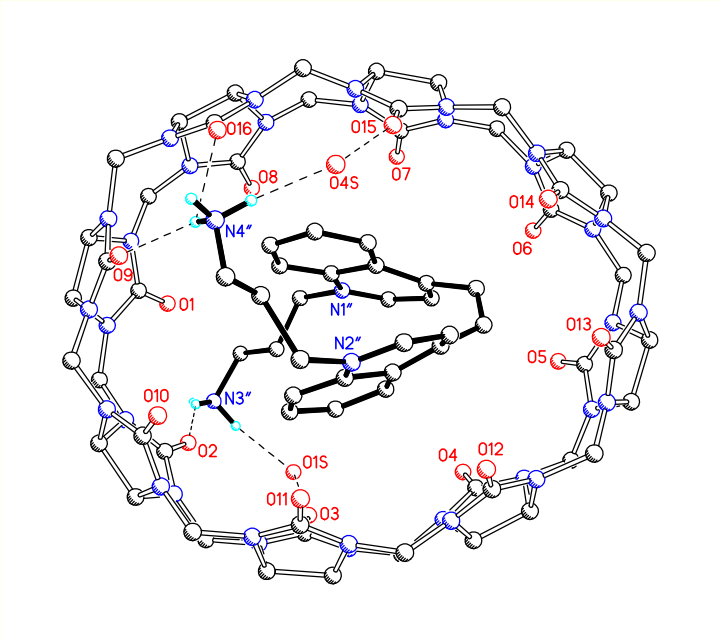
ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА



транс-**V**@CB[8]

log *K* = 4.6

$h\nu$



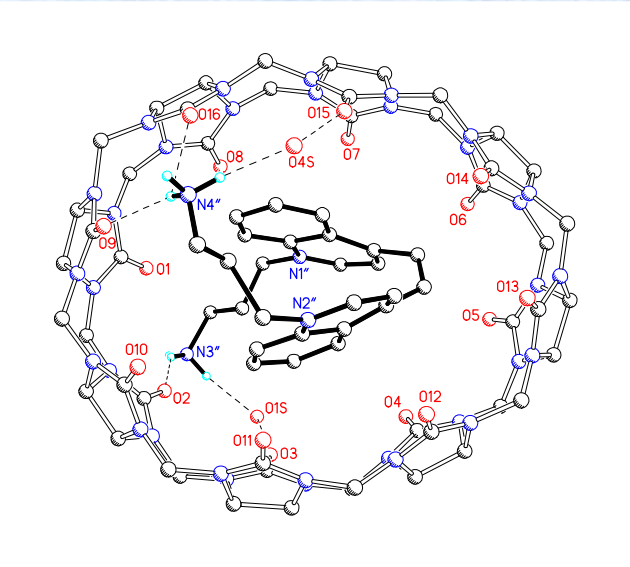
цис-**V**@CB[8]

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

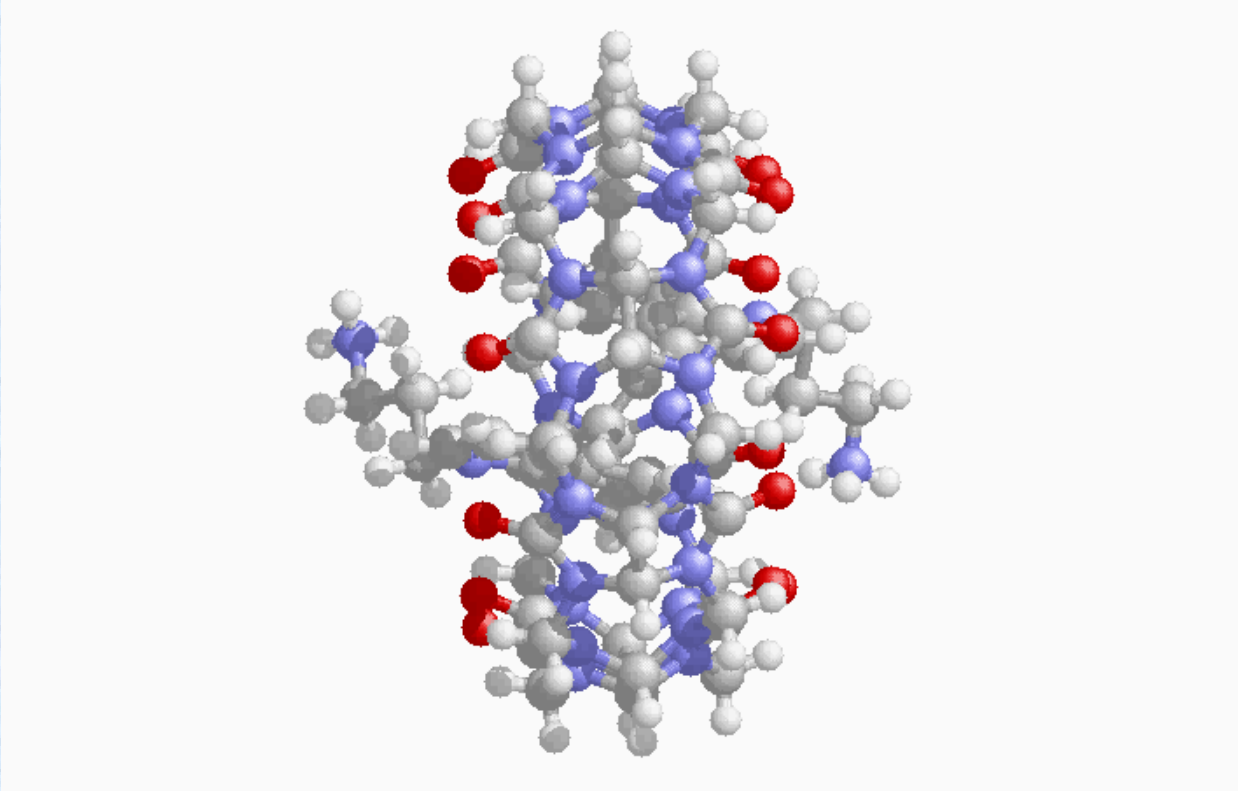
New J. Chem. **2006**, *30*, 458.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

РСА фотоуправляемой супрамолекулярной машины



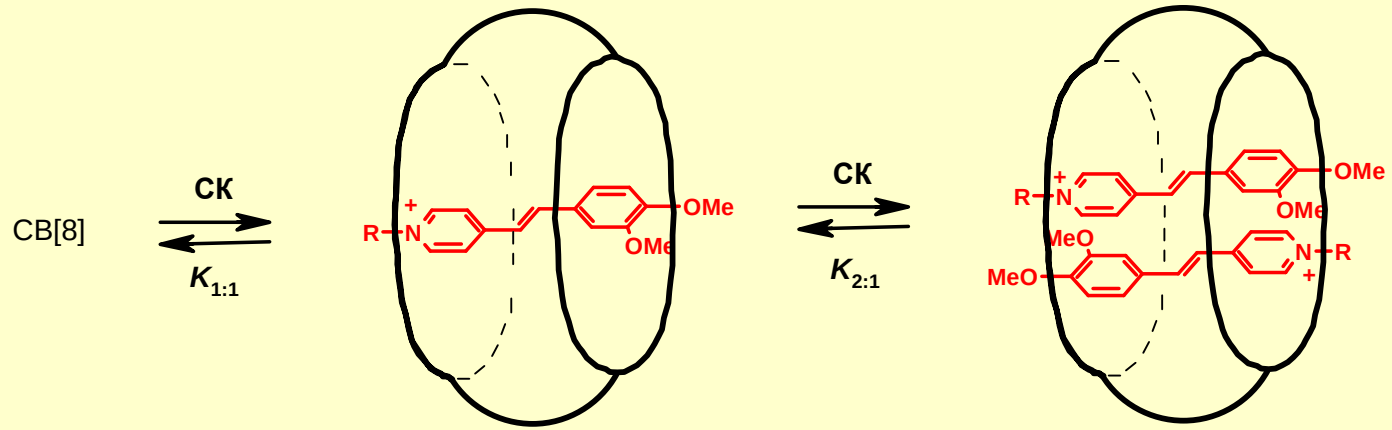
цис-**V**@CB[8]



New J. Chem. **2006**, *30*, 458.

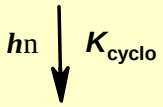
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

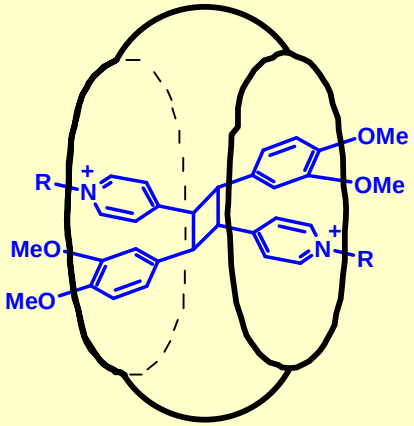
ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ



СК@CB[8]

(**СК**)$_2$@CB[8]





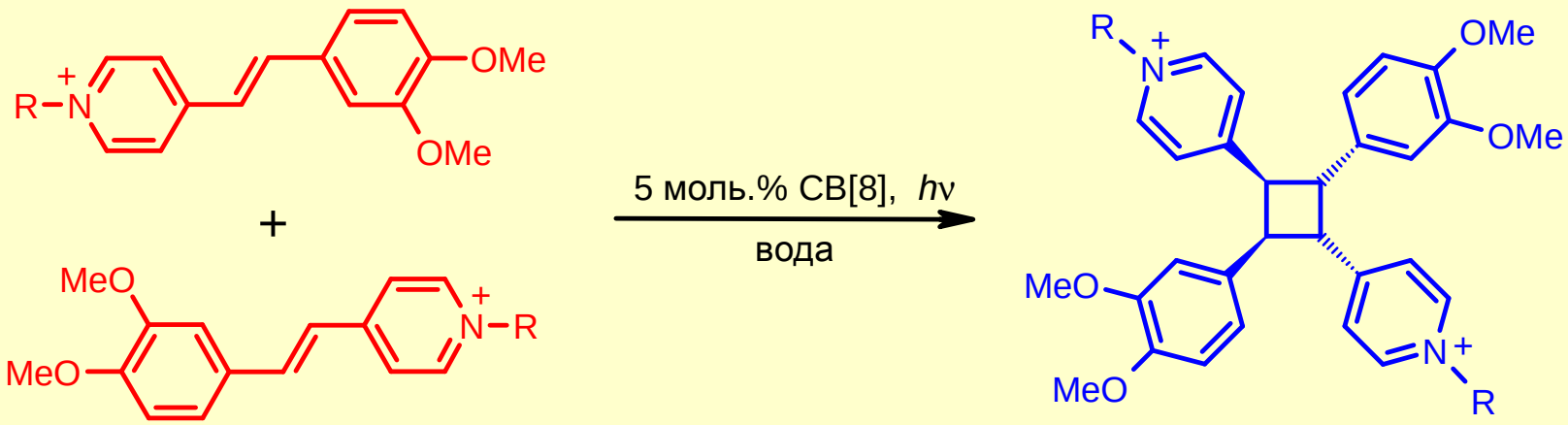
циклобутан@CB[8]

СК	**CB[8]**		
R	**log $K_{1:1}$**	**log $K_{2:1}$**	**log K_{cyclo}**
Et	4.9	4.1	4.3
$(CH_2)_3NH_3^+$	5.0	4.4	4.8
$(CH_2)_3SO_3^-$	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.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АССЕМБЛЕР НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[8]УРИЛА



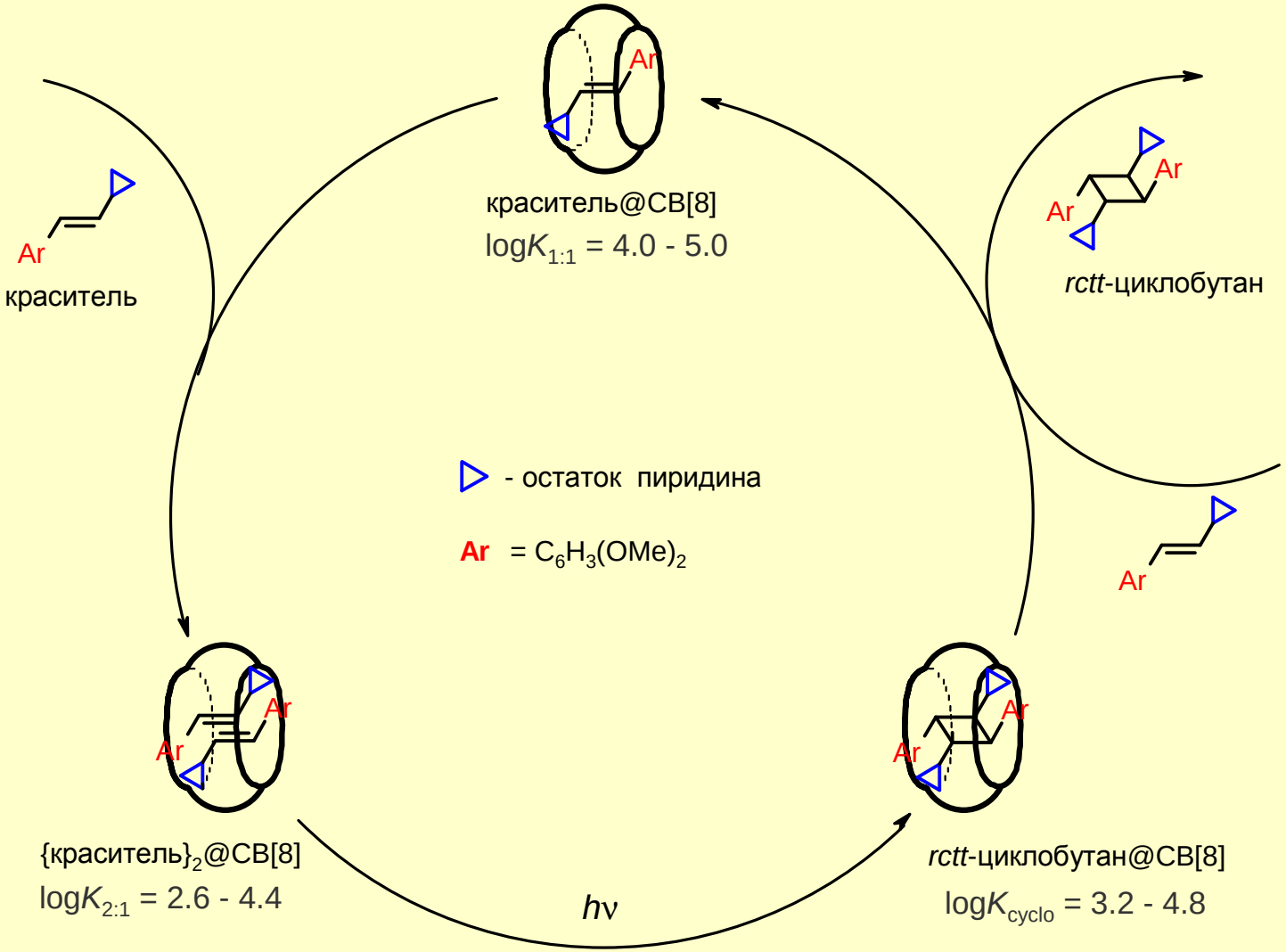
стириловый краситель

rctt-изомер
циклобутана

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

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

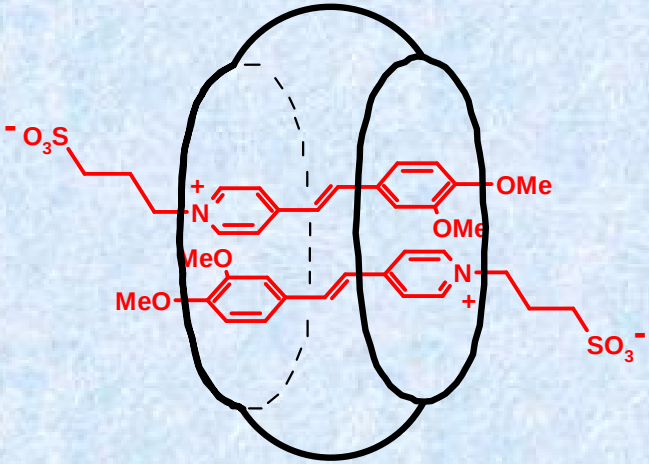
ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АССЕМБЛЕР НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[8]УРИЛА



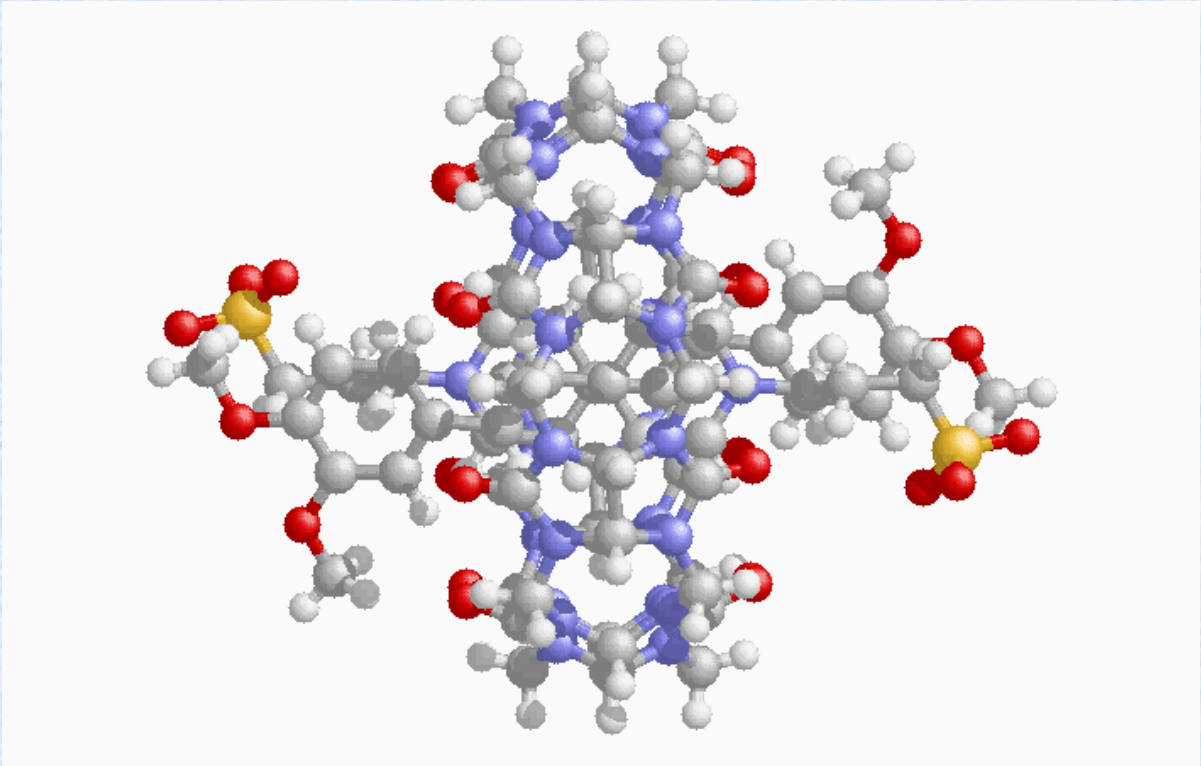
Eur. J. Org. Chem. **2010**, 2587;
J. Phys. Chem. A. **2011**, *115*, 4505;
J. Photochem. Photobio. A. **2013**, *253*, 52;
Химия высоких энергий, **2014**, *48*, 295.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

РСА фотоуправляемого супрамолекулярного ассемблера



2**СК**@CB[8]



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

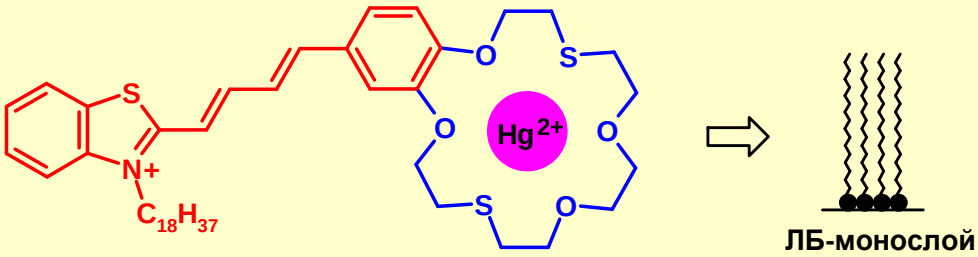
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

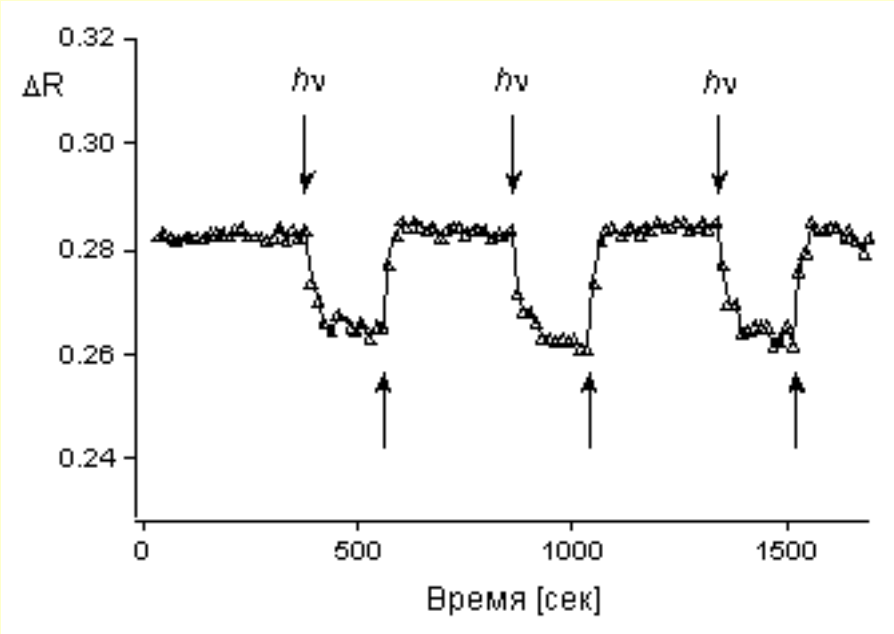
Самосборка
фотоактивных монослоев ЛБ
и кристаллическая инженерия

Часть IV

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

МОНОСЛОИ ИОНСЕЛЕКТИВНОГО БУТАДИЕНИЛЬНОГО КРАСИТЕЛЯ



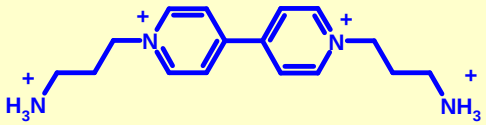


Монослой красителя на 1.0 мМ $Hg(ClO_4)_2$

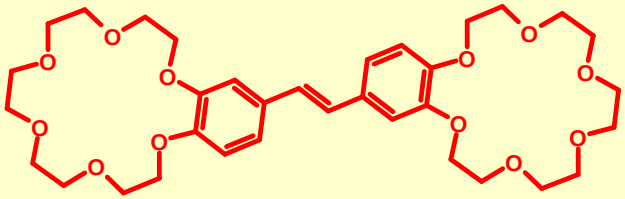
New J. Chem. **2002**, *26*, 543;
Langmuir **2006**, *22*, 1571.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

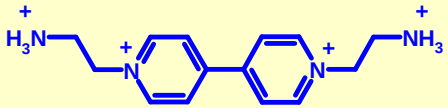
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ИНЖЕНЕРИЯ



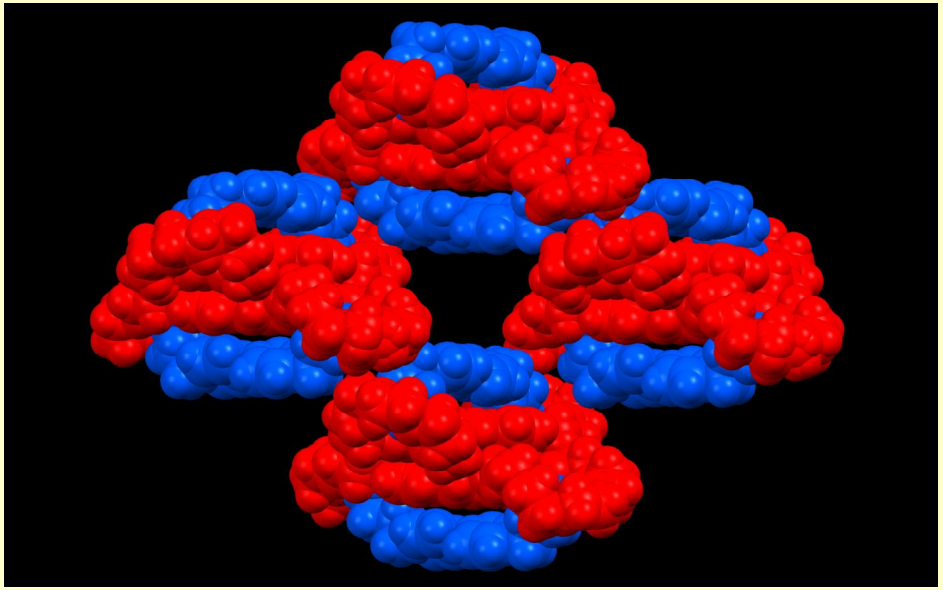
A1

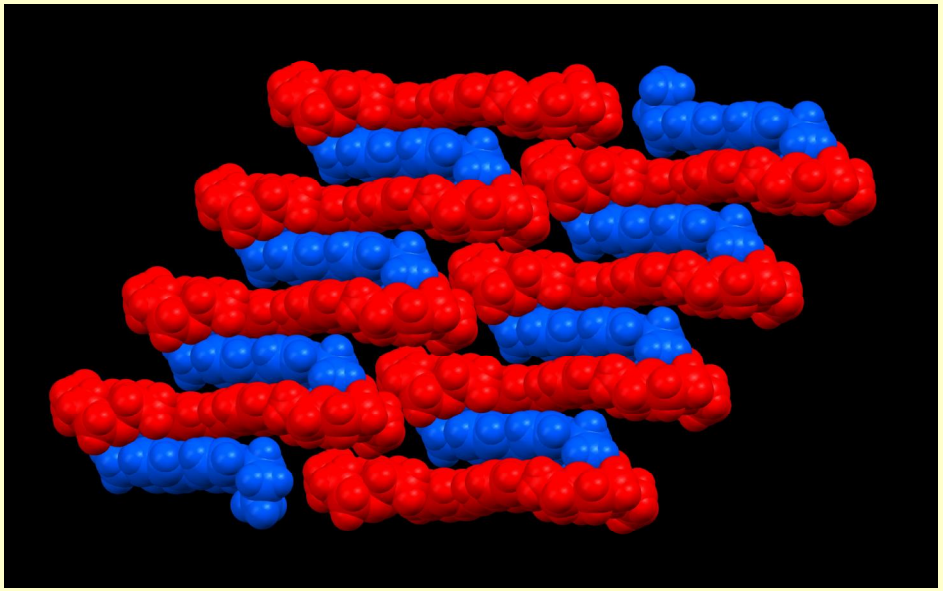


D



A2





New J. Chem. **2007**, *31*, 980;
CrystEngComm. **2014**, *16*, 5364.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

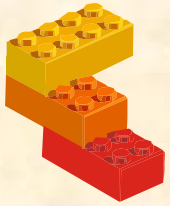
Можно реализовать все основные типы фотопроцессов:

- Флуоресценцию, образование эксимера
- Фосфоресценцию
- Фотодиссоциацию
- Фотоизомеризацию
- Фотоциклоприсоединение
- Фотоэлектроциклизацию
- Образование комплекса с переносом заряда, перенос электрона
- Перенос возбуждения
- TICT-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).

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

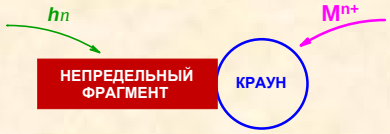
Молекулярный конструктор фотоактивных супрамолекулярных систем

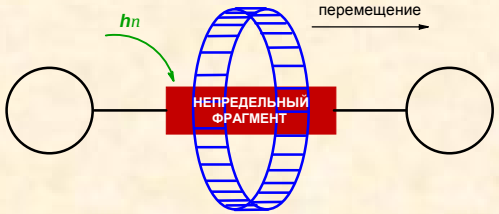


Громов С. П. премия РАН им. А. М. Бутлерова

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.**





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

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Прикладной потенциал: новая методология построения материалов для нанофотоники

Продемонстрировано на примере создания :

- Оптических хемосенсорных материалов
- Сред для оптической записи информации
- Супрамолекулярных фотопереключателей
- Фотопереключаемых супрамолекулярных устройств
- Фотоуправляемых супрамолекулярных машин
- 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).

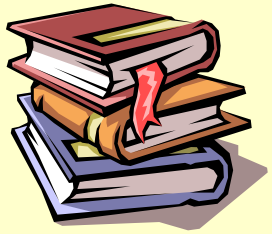
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Публикации:

Более 300 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



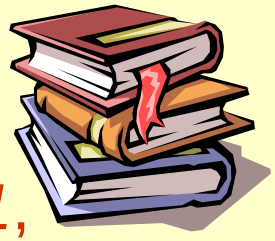
Исследования были выполнены при финансовой поддержке следующих фондов и организаций:

- Российский научный фонд (2014 - 2016)
- РФФИ (1994 - 2016)
- Российская академия наук (2003 - 2016)
- Министерство образования и науки РФ (1999 - 2014)
- Московское правительство (2003 - 2005)
- INTAS (1993 - 2005)
- CRDF (1996 - 2004)
- DFG (1996 - 2004)
- ISF (1993 -1994)

http://suprachem.photonics.ru

Основная литература:

1. Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим*. **2008**, 1299 (обзор).
2. Громов С. П., Алфимов М. В. *Изв. АН. Сер. хим*. **1997**, 641 (обзор).
3. Ушаков Е. Н., Алфимов М. В., Громов С. П. *Усп. хим.* **2008**, *77*, 39 (обзор).
4. Громов С. П. *Обзорный журнал по химии*. **2011**, *1*, 3 (обзор).
5. Ушаков Е. Н., Громов С. П. *Усп. хим*. **2015**, 84, 787 (обзор).



Спасибо за внимание !