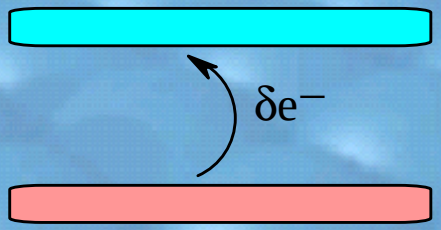
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Необычные супрамолекулярные донорно-акцепторные комплексы бискраунсодержащих непредельных соединений с аналогами виологенов

Чл.-корр. РАН, проф.

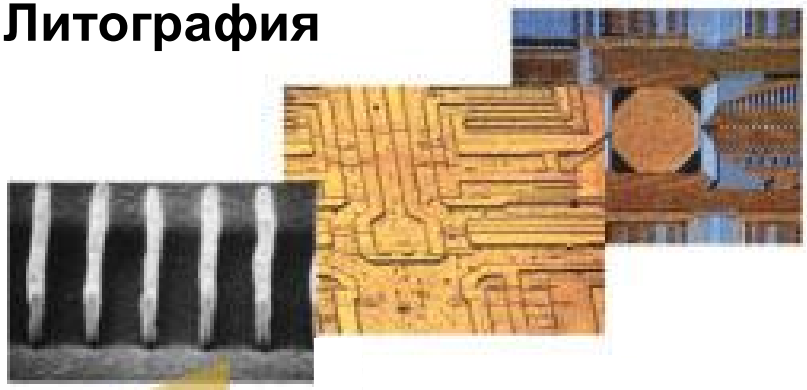
Громов Сергей Пантелеймонович

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



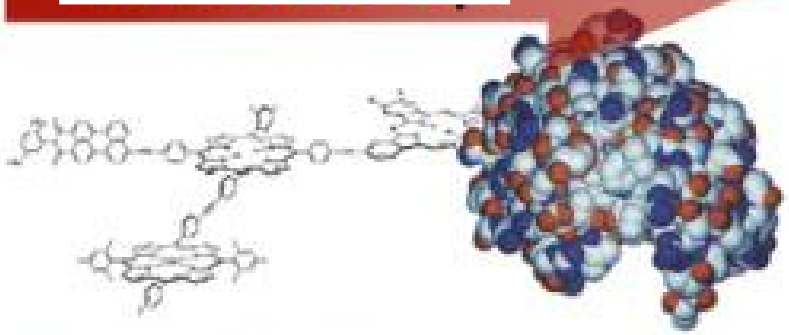
СТРАТЕГИИ СОЗДАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ АРХИТЕКТУР

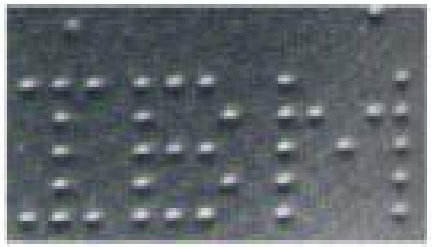
Литография



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

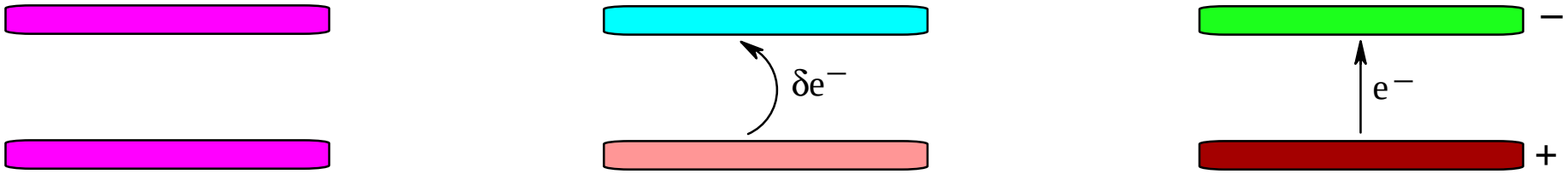
Водородные связи

Диполь - дипольные взаимодействия

Стэкинг-взаимодействия

Гидрофобные взаимодействия

ВЗАИМОДЕЙСТИЕ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ



Стэкинг-взаимодействия | Комплекс с переносом заряда (КПЗ) | Ион-радикальная соль

Применение комплексов с переносом заряда

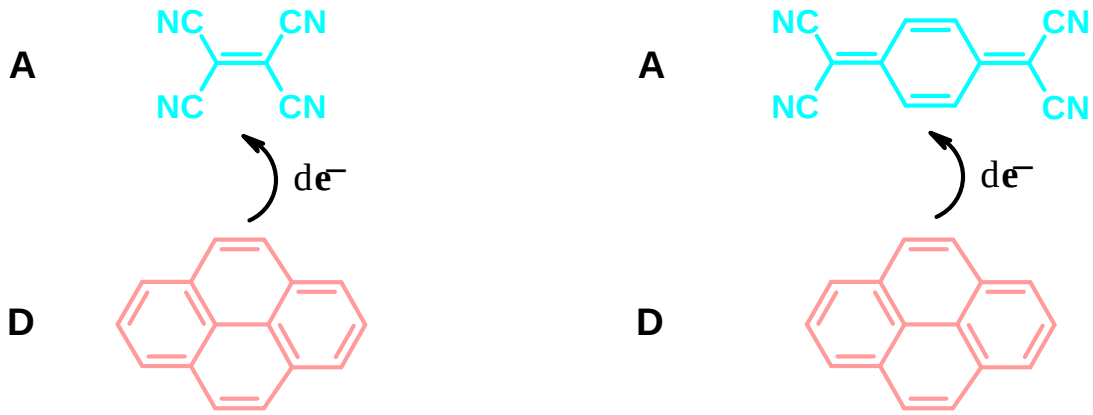
- важная роль в химических и фотохимических реакциях
- в процессах молекулярной самосборки
- встречаются в биологических системах
- в качестве органических проводников и фотопроводников
- в качестве материалов с нелинейнооптическими свойствами

Громов С. П. и др. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, *57*, 779 (обзор).

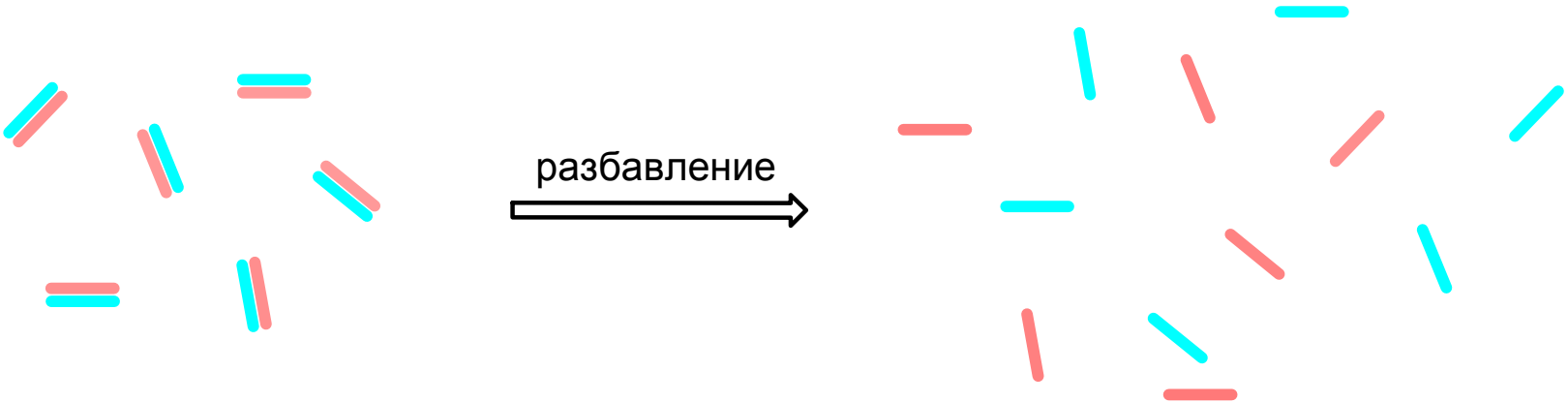
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

$$A + D \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} AD$$



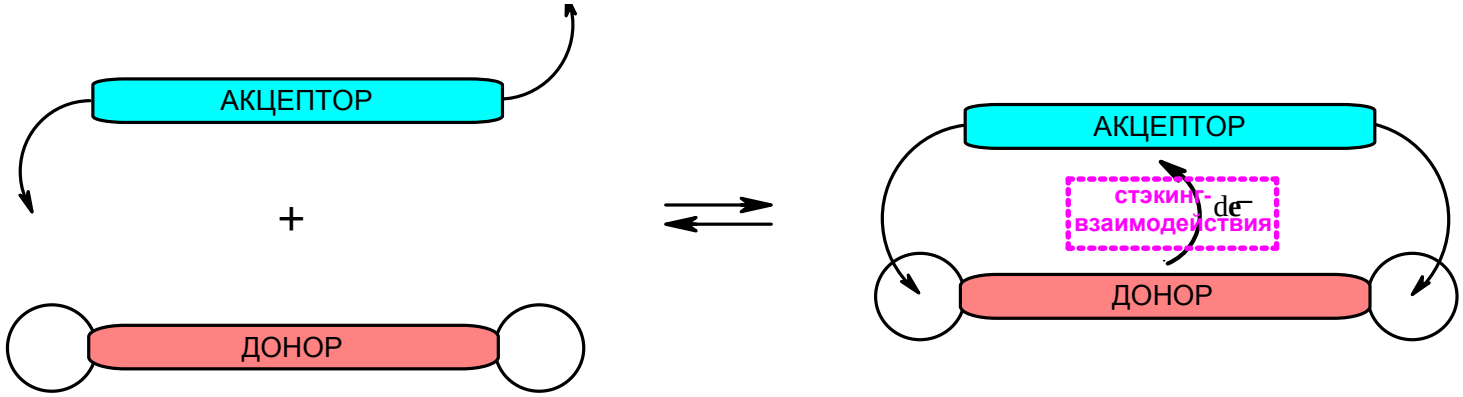
$\log K_1 = 1.47$ $\log K_1 = 1.89$

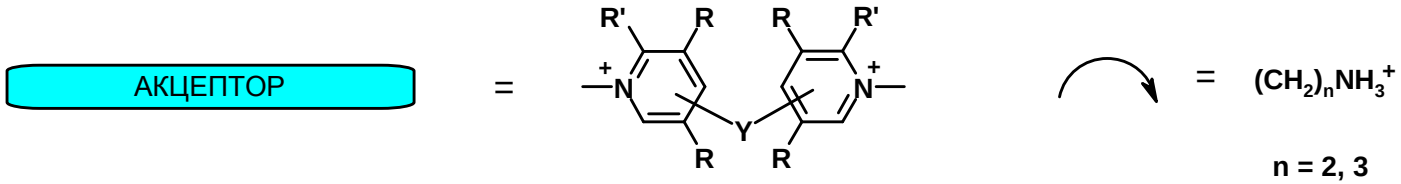


Громов С. П. и др. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, *57*, 779 (обзор).

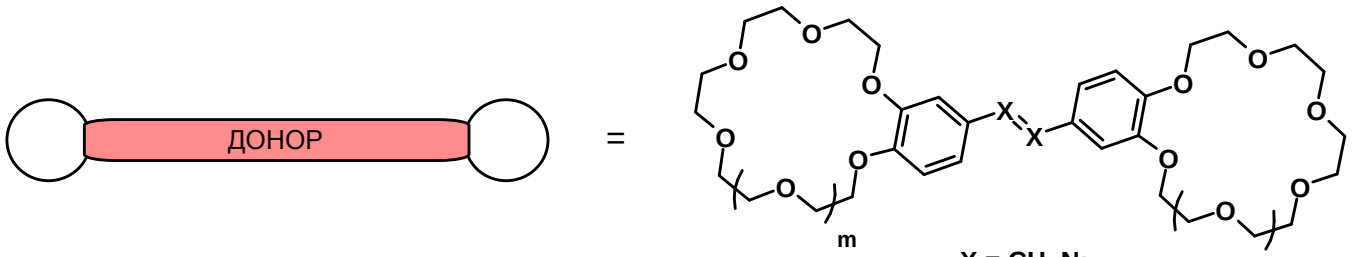
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ





Y = -, CH=CH, CH_2CH_2;
R = R' = H, R + R' = C_4H_4, R + R = CH=CH

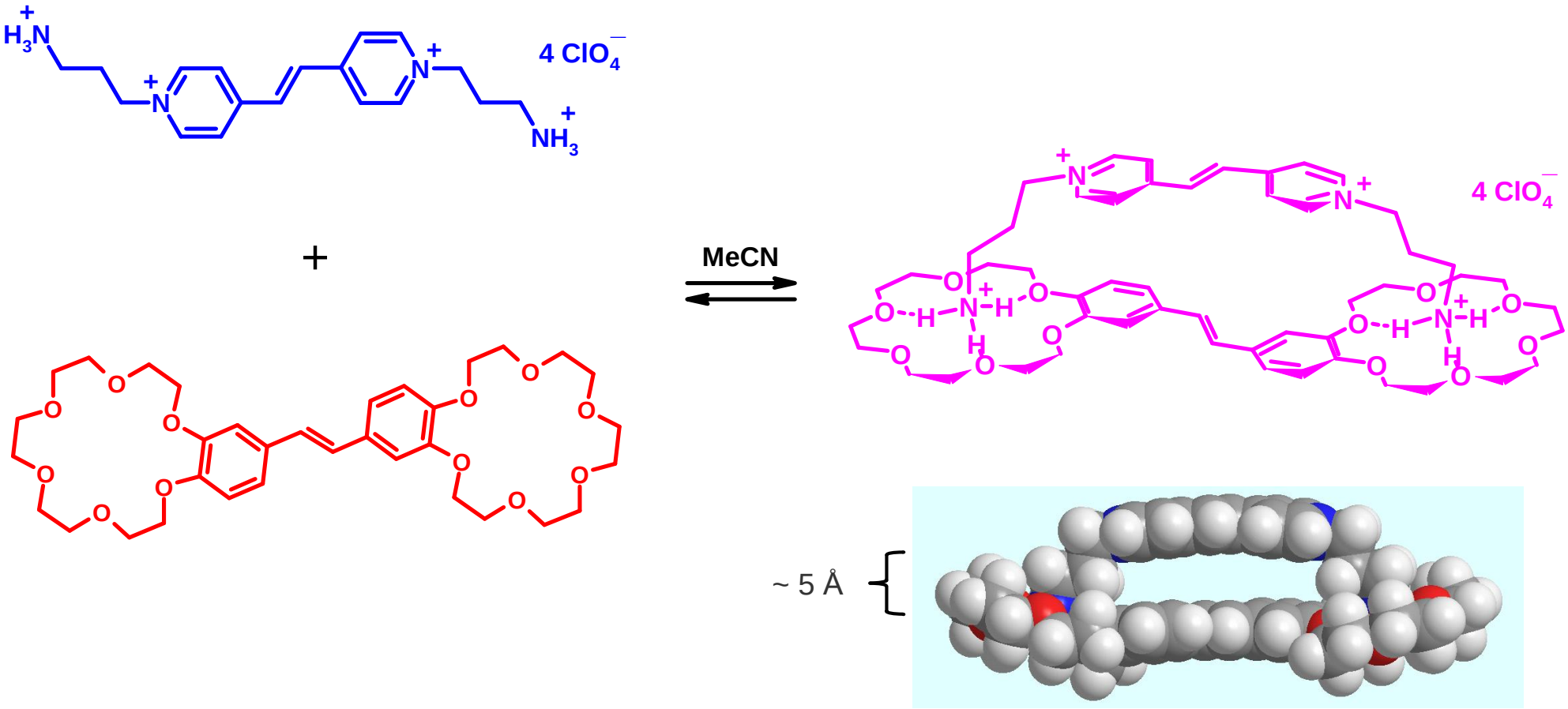


X = CH, N;
m = 0, 1

Громов С. П. и др. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, *57*, 779 (обзор).

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

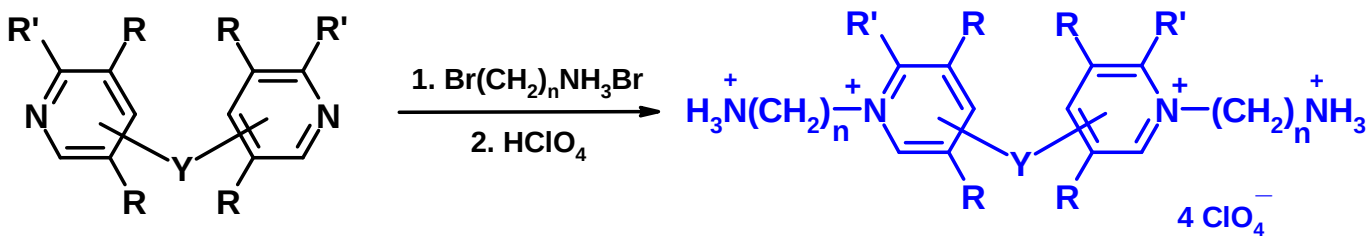
Самосборка супрамолекулярных донорно-акцепторных комплексов с участием водородных связей и стэкинг-взаимодействий



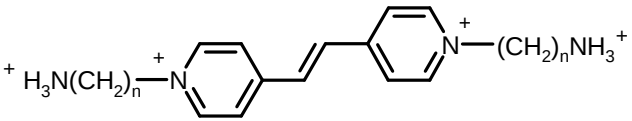
Org. Lett. **1999**, *1*, 1697;
J. Phys. Chem. A **2002**, *106*, 2020;
New. J. Chem. **2005**, *29*, 881.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

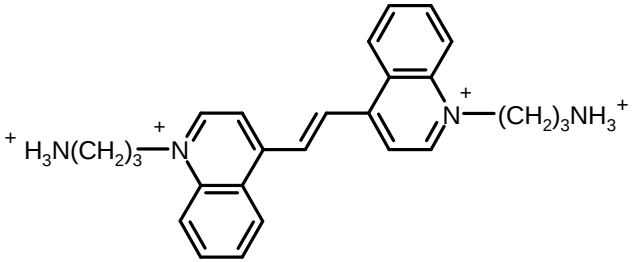
Синтез аммониоалкильных производных аналогов виологена

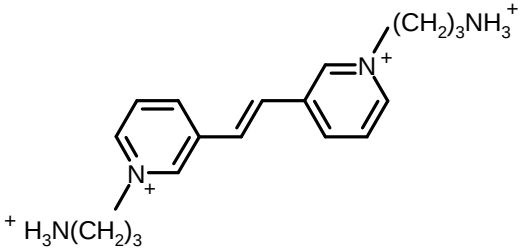


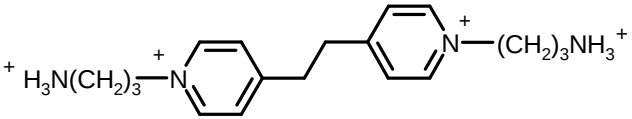
до 72%

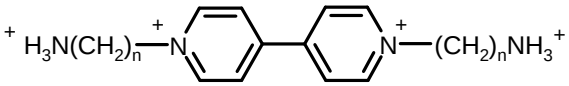


n = 2, 3

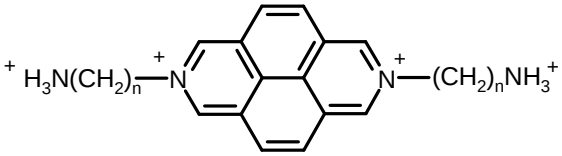




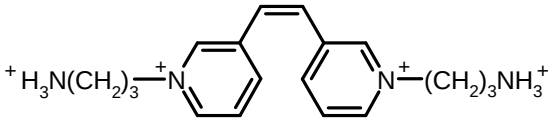




n = 2, 3



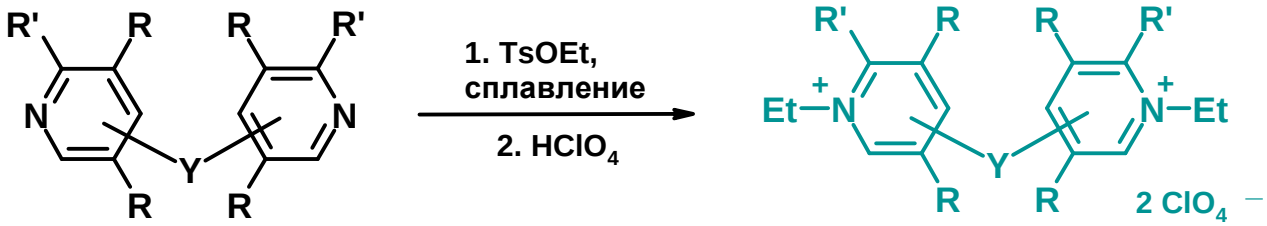
n = 2, 3



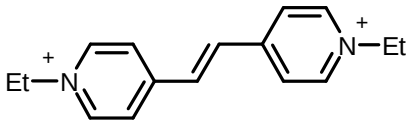
New. J. Chem. **2005**, *29*, 881;
J. Org. Chem. **2011**, *76*, 6768.

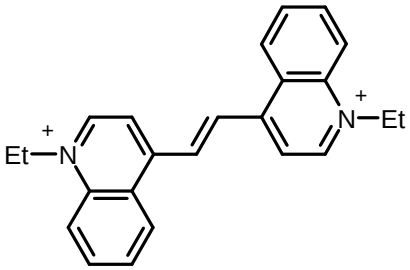
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

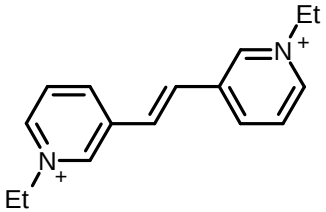
Синтез соединений сравнения

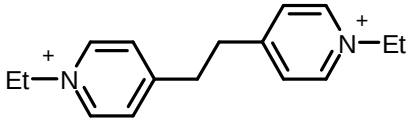


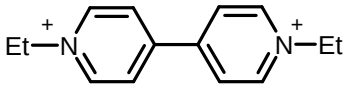
до 88%

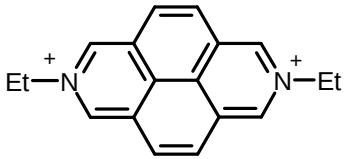


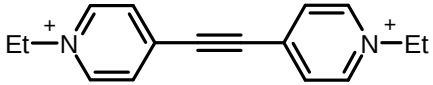


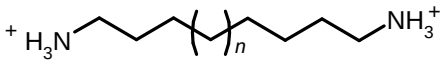










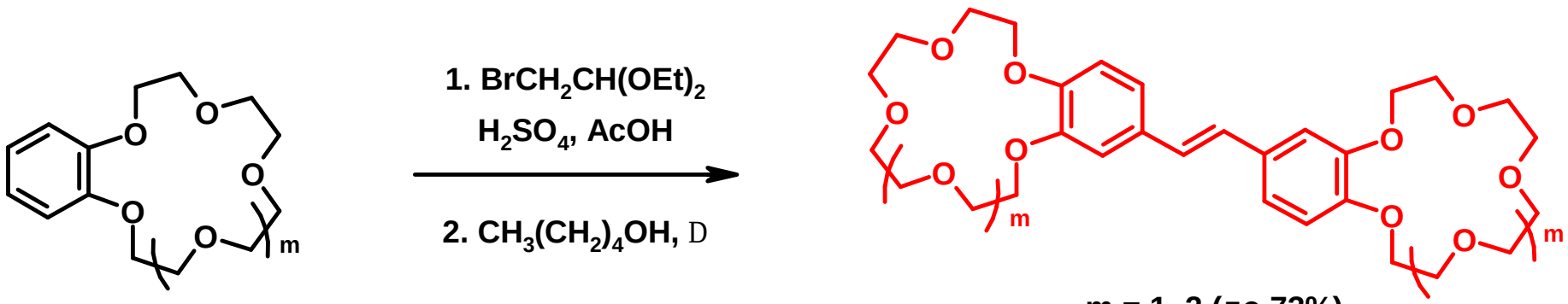


n = 1 - 5

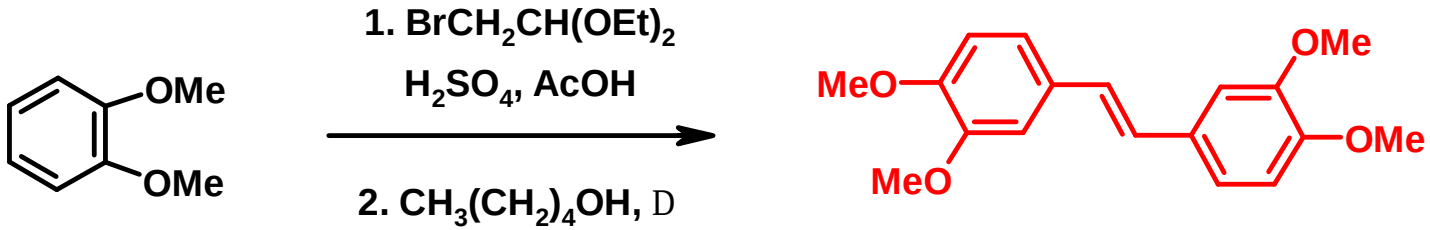
Кристаллография **2005**, *50*, 266.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

СИНТЕЗ СТИЛЬБЕНОВ



m = 1, 2 (до 73%)

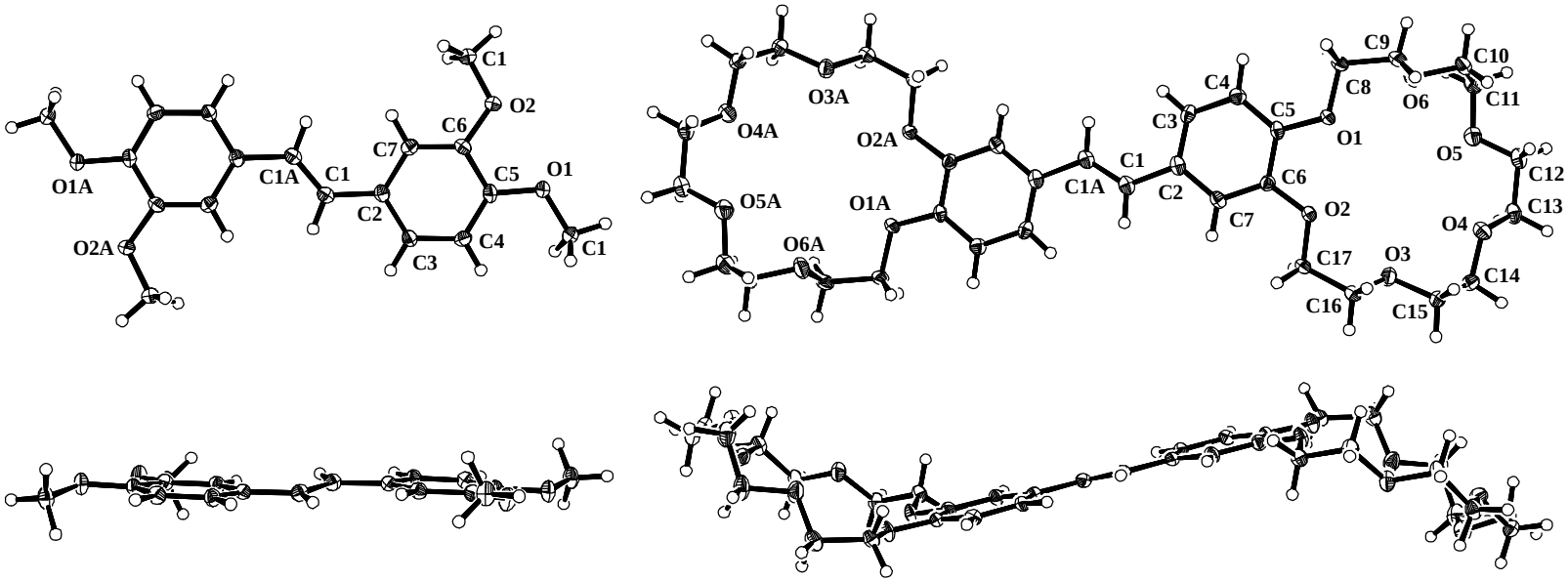


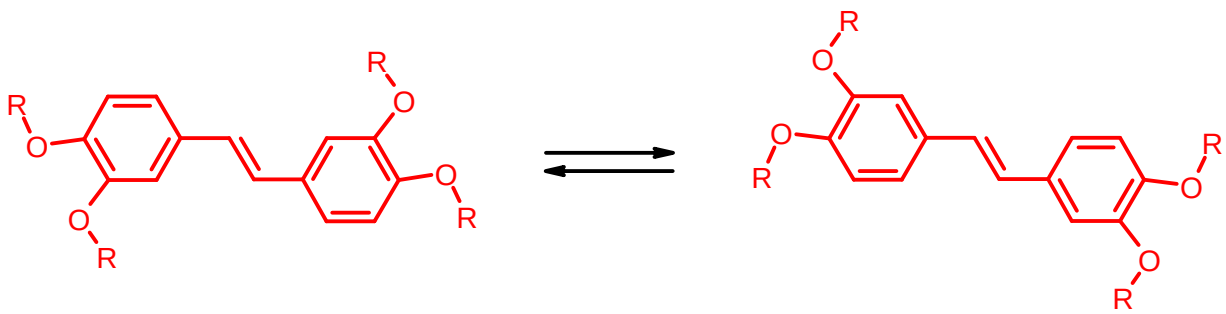
50%

ЖОрХ **2005**, *41*, 864.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Рентгеноструктурный анализ





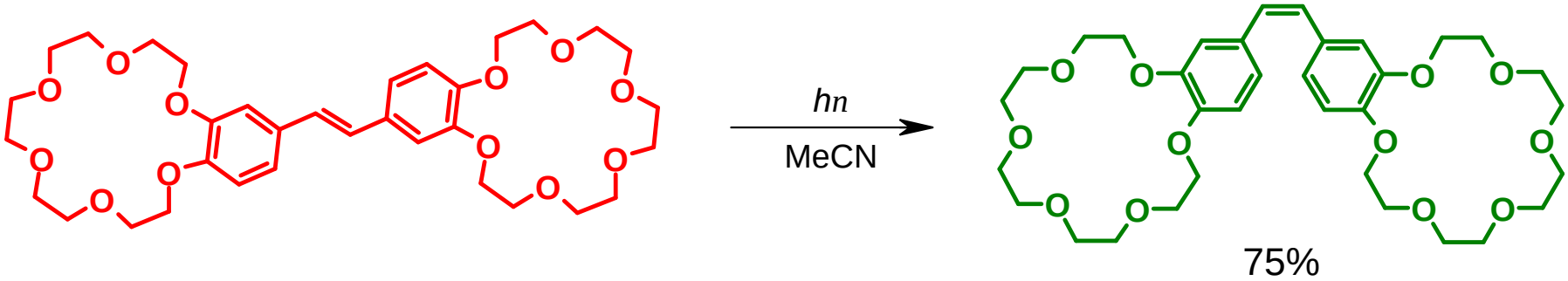
син,*син*-конформер

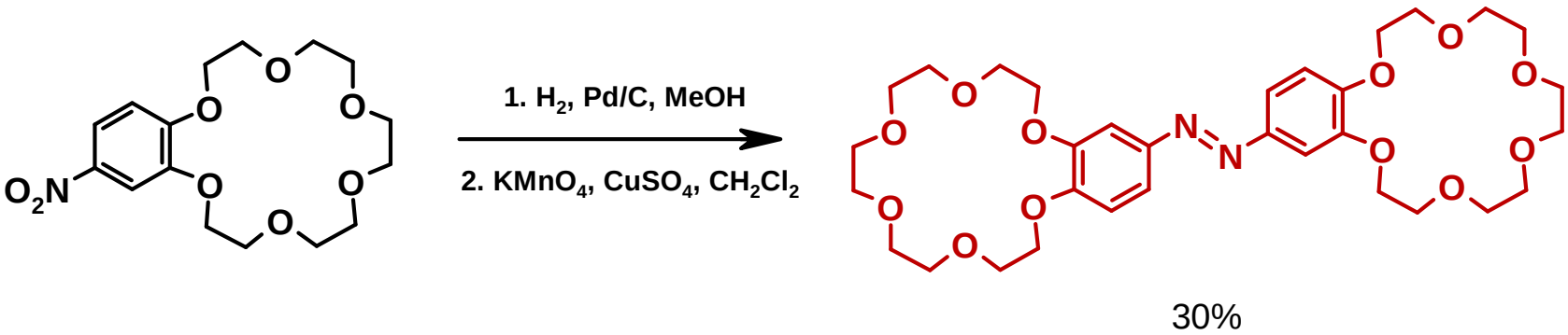
анти,*анти*-конформер

ЖОрХ **2005**, *41*, 864.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

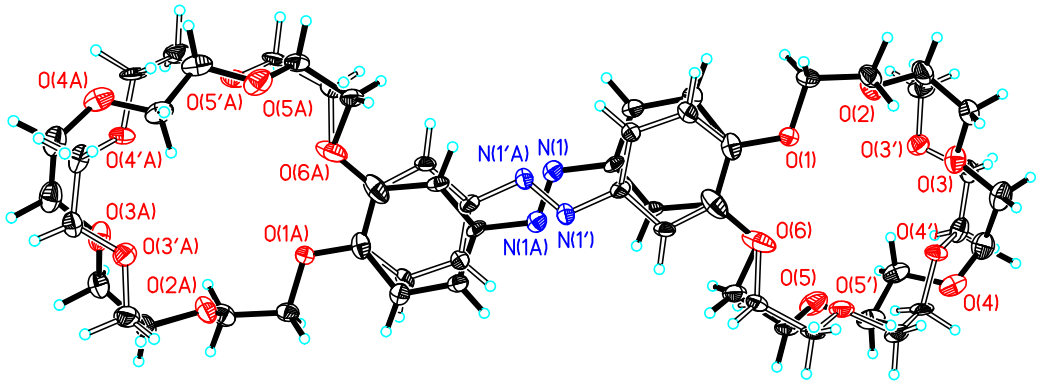
Исследуемые донорные компоненты супрамолекулярных систем

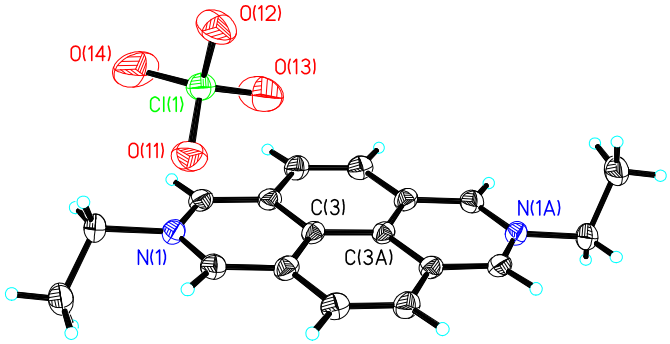


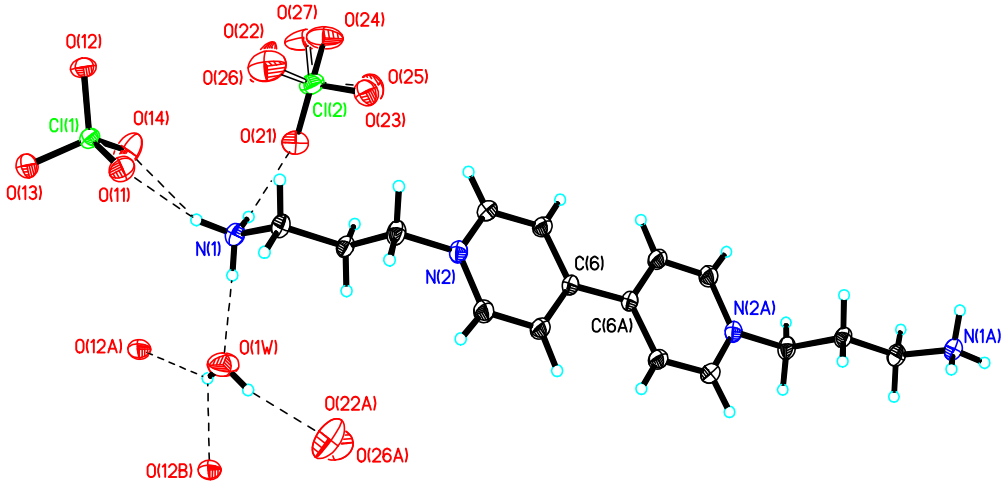


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Строение компонентов по данным РСА



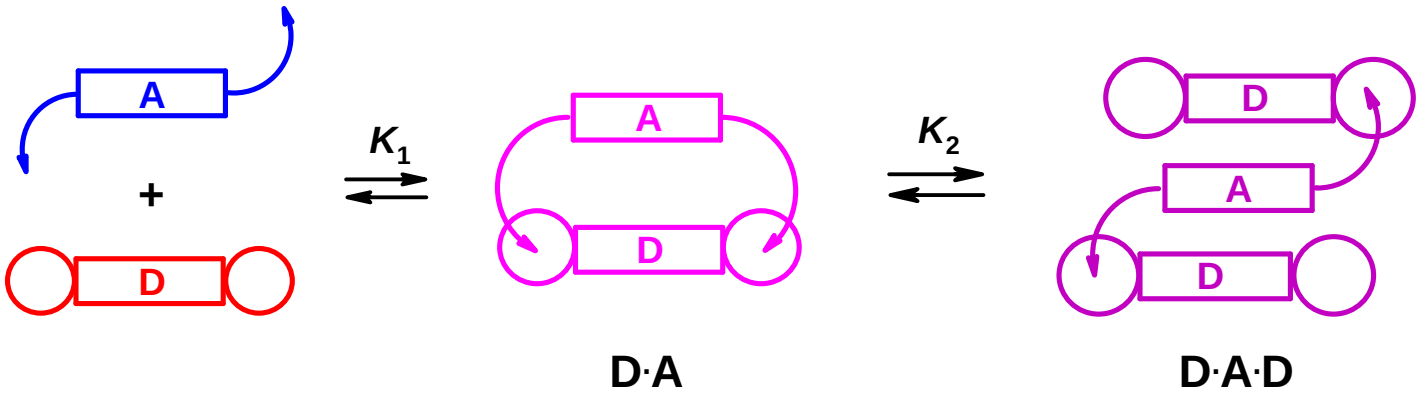


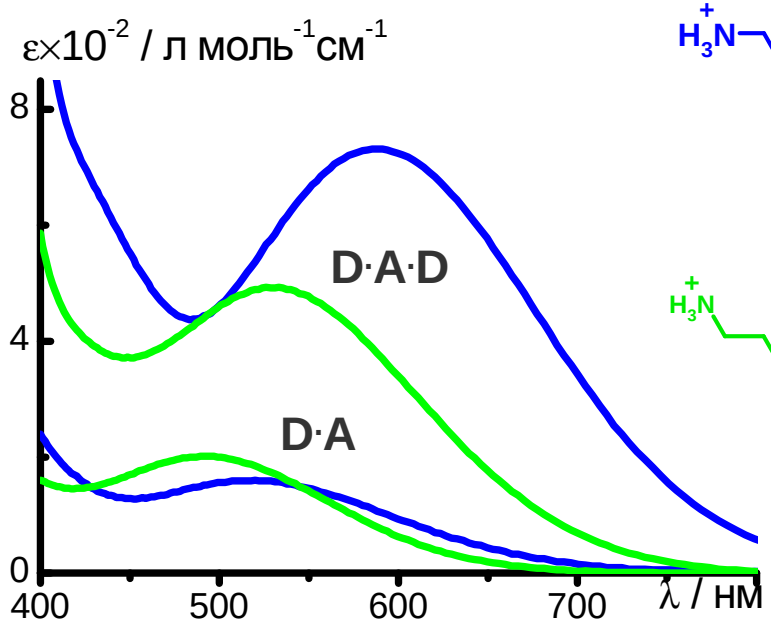


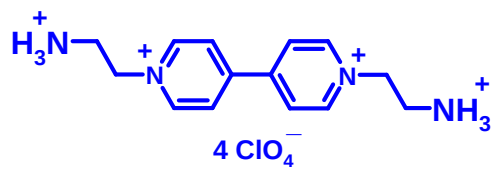
Кристаллография **2005**, *50*, 266;
J. Org. Chem. **2011**, *76*, 6768.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Спектры поглощения







l_{max} = 518 нм l_{max} = 587 нм

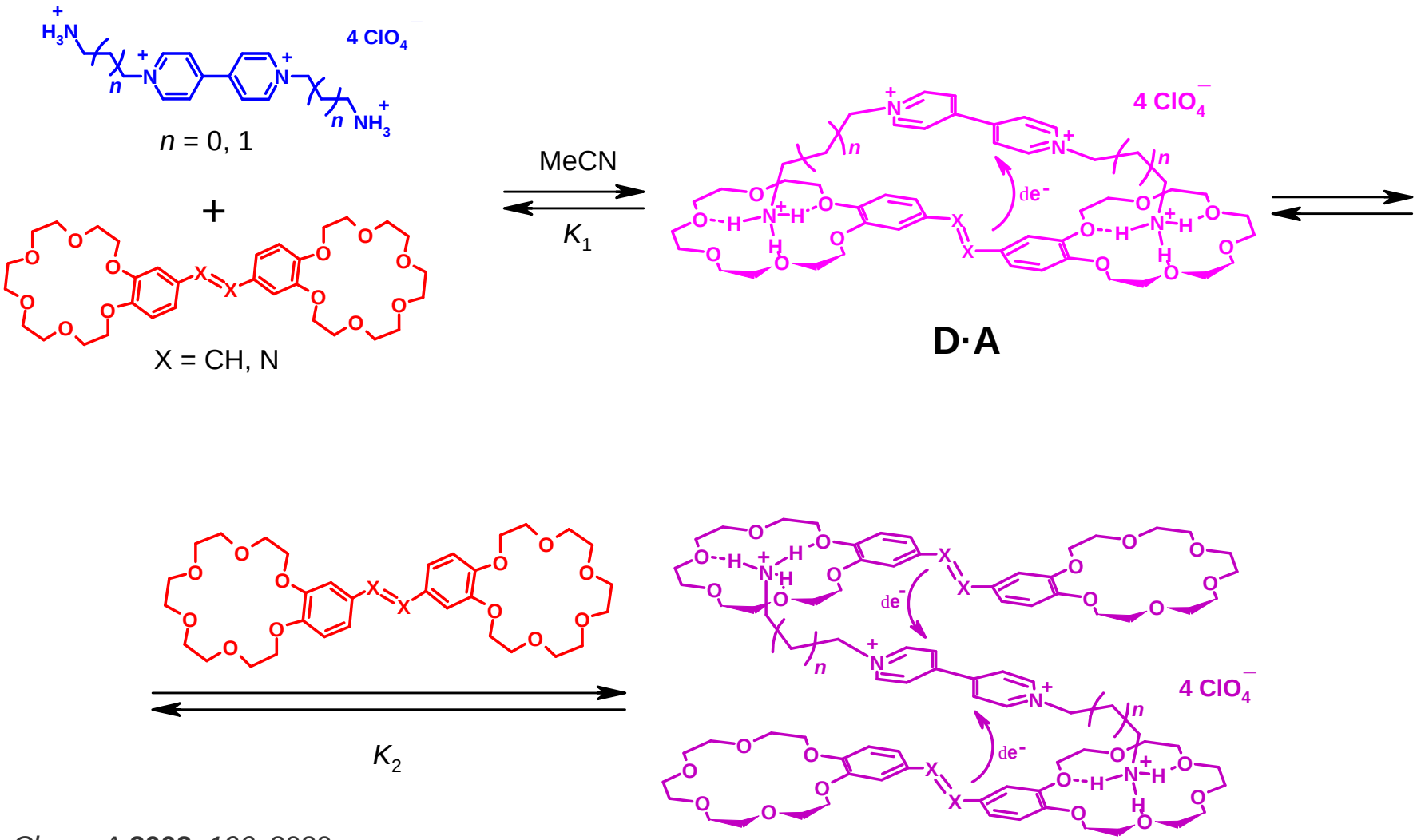
l_{max} = 493 нм l_{max} = 530 нм

J. Org. Chem. **2011**, *76*, 6768.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Образование супрамолекулярных комплексов D·A и D·A·D

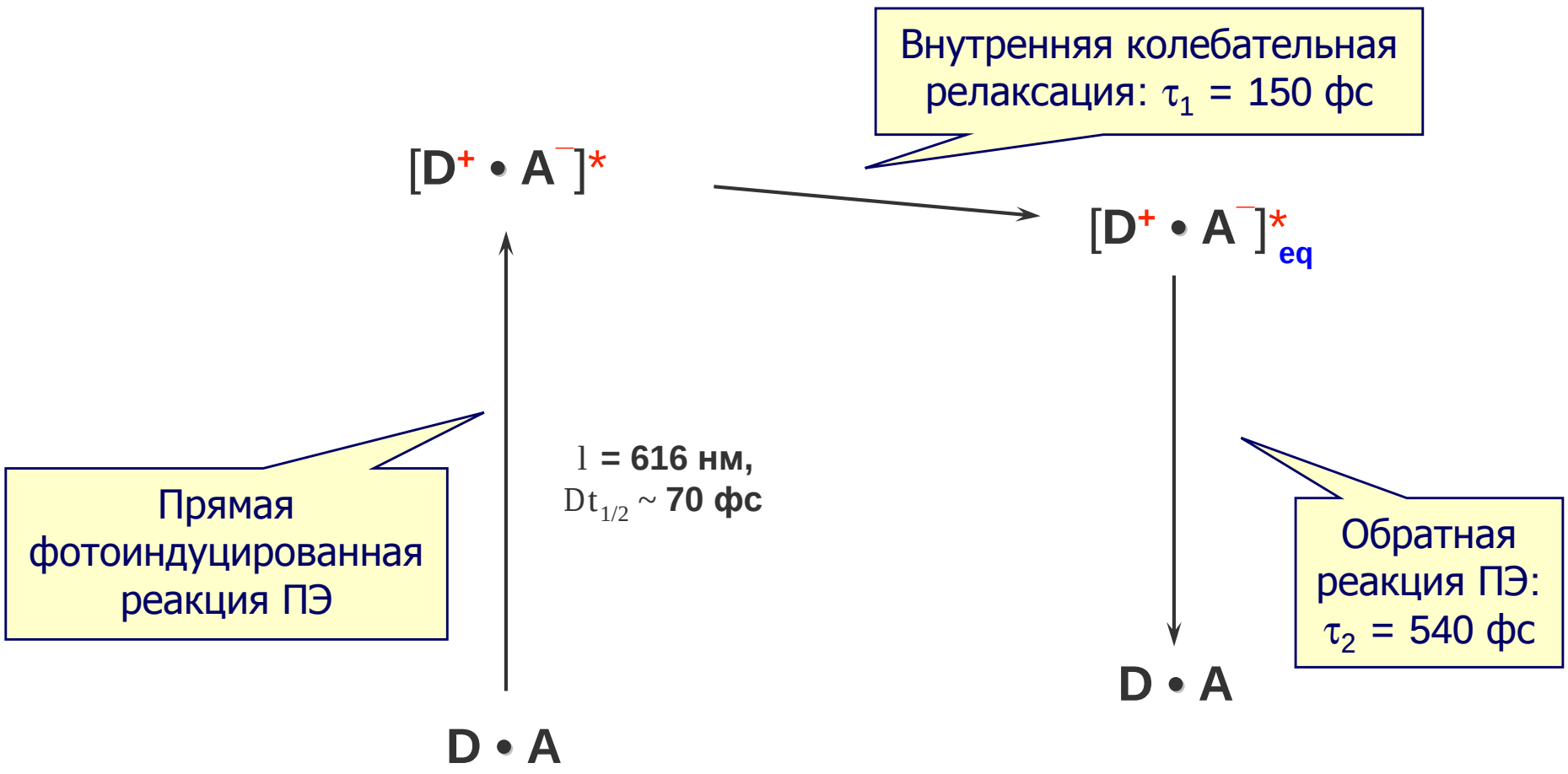
$$D + A \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} D \cdot A \qquad D \cdot A + D \overset{K_2}{\rightleftharpoons} D \cdot A \cdot D$$



J. Phys. Chem. A **2002**, *106*, 2020;
New J. Chem. **2005**, *29*, 881;
J. Org. Chem. **2011**, *76*, 6768.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

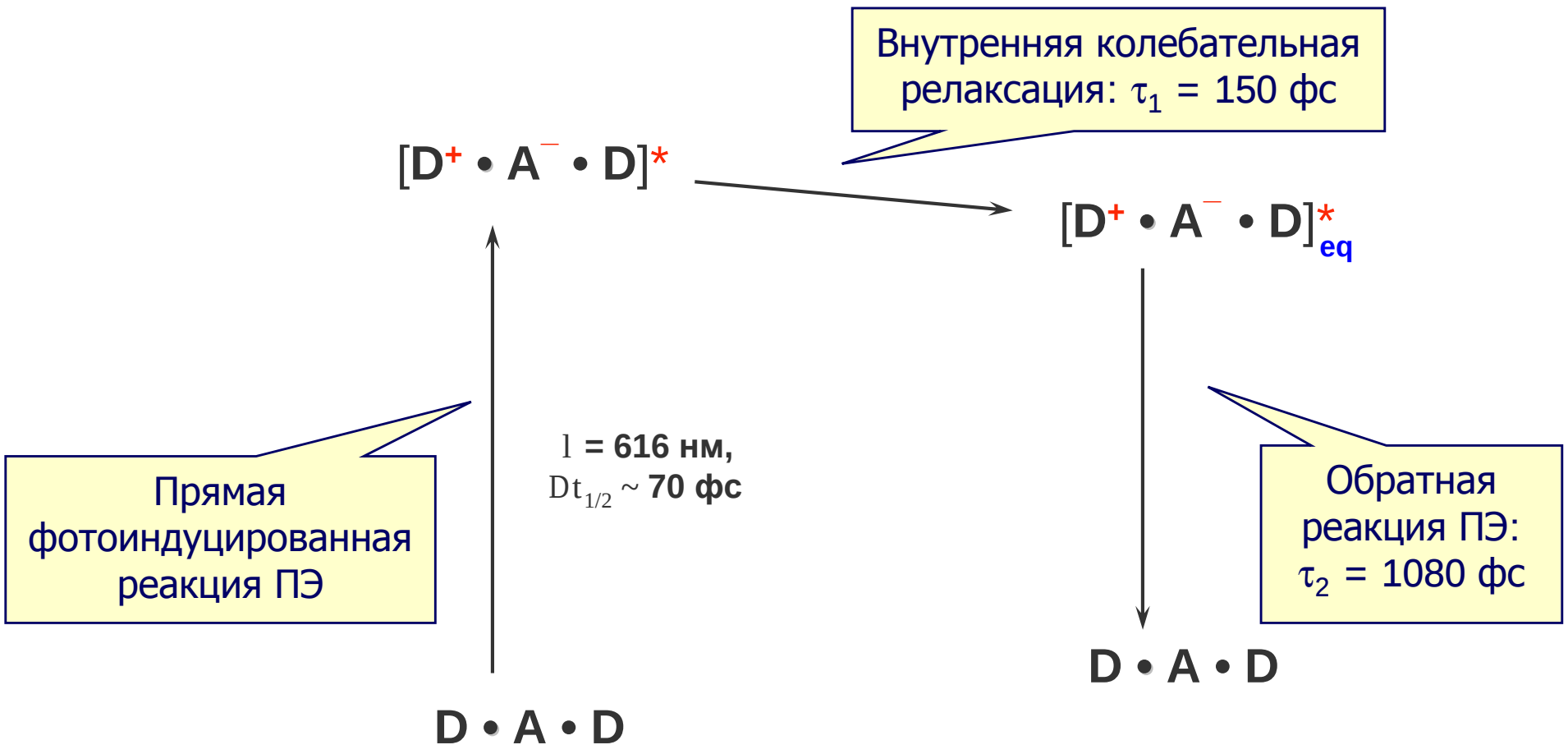
Динамика возбужденного состояния бимолекулярного комплекса D·A



Chem. Phys. **2004**, *298*, 251.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

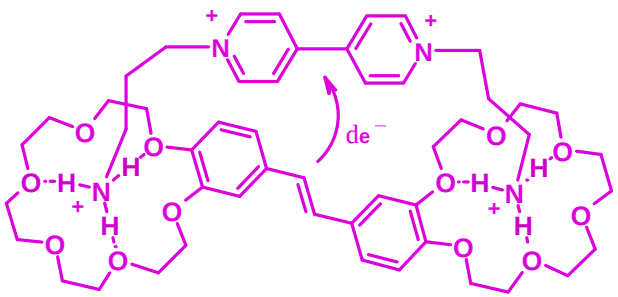
Динамика возбужденного состояния тримолекулярного комплекса D·A·D



Chem. Phys. **2004**, *298*, 251.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

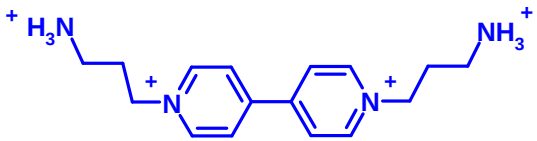
Флуоресцентные исследования



не флуоресцирует

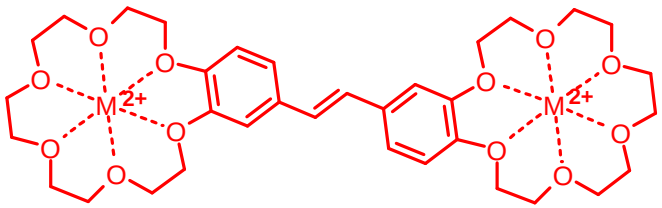
M^{2+}

M = Ba, Ca

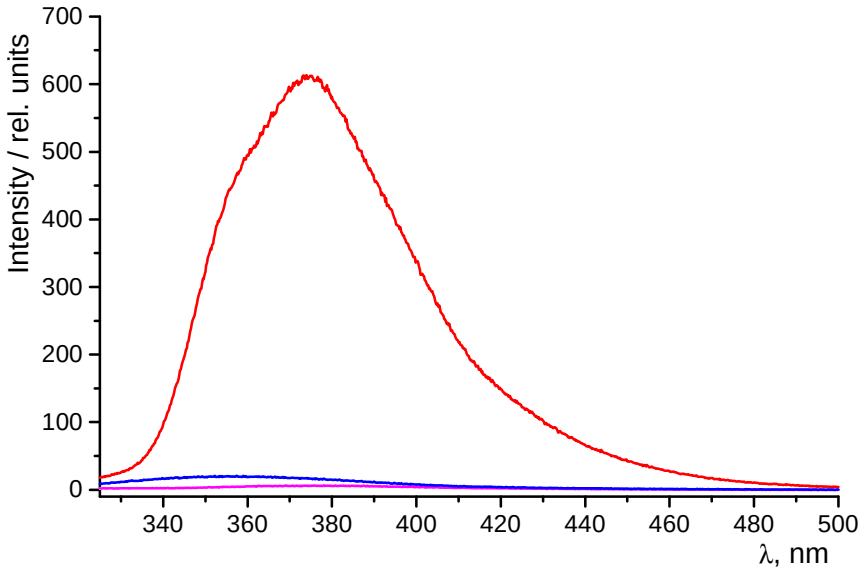


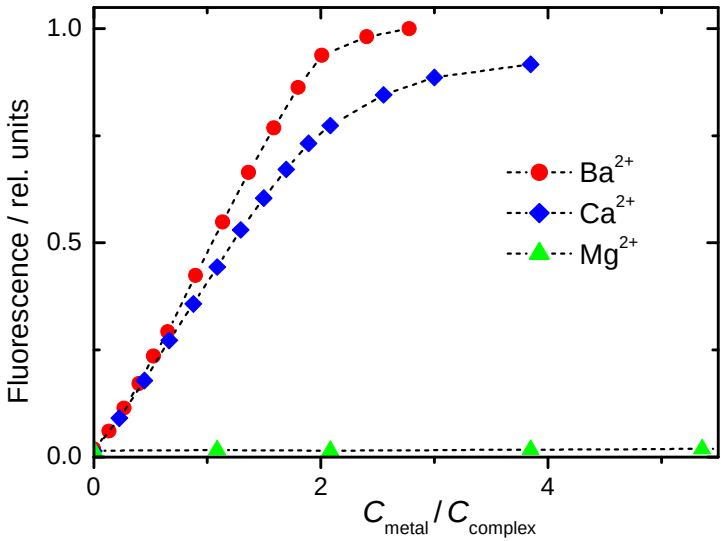
слабо флуоресцирует, j = 0.015

+



флуоресцирует, j = 0.30

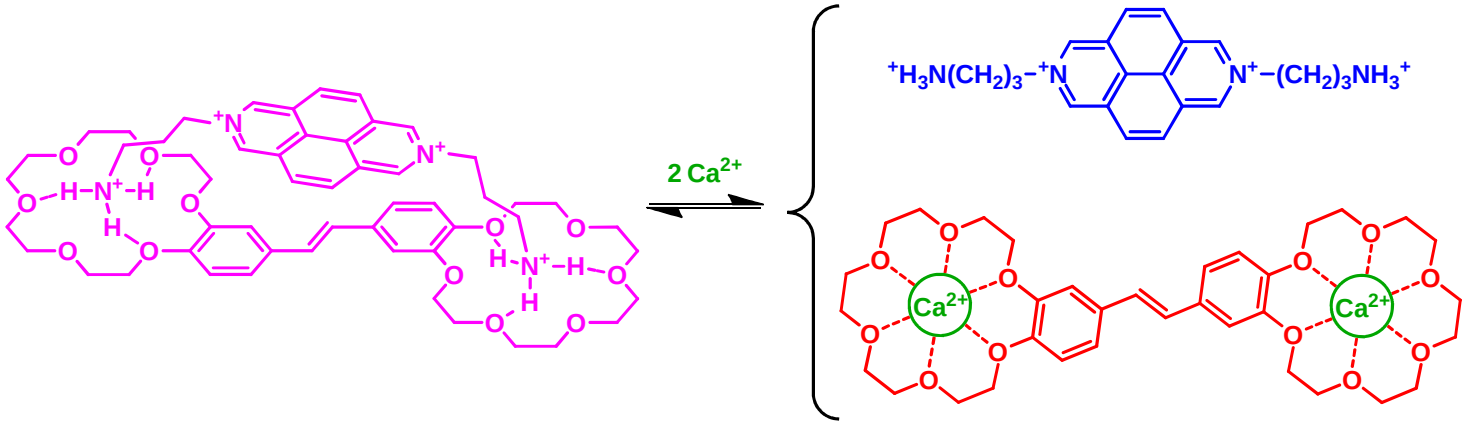


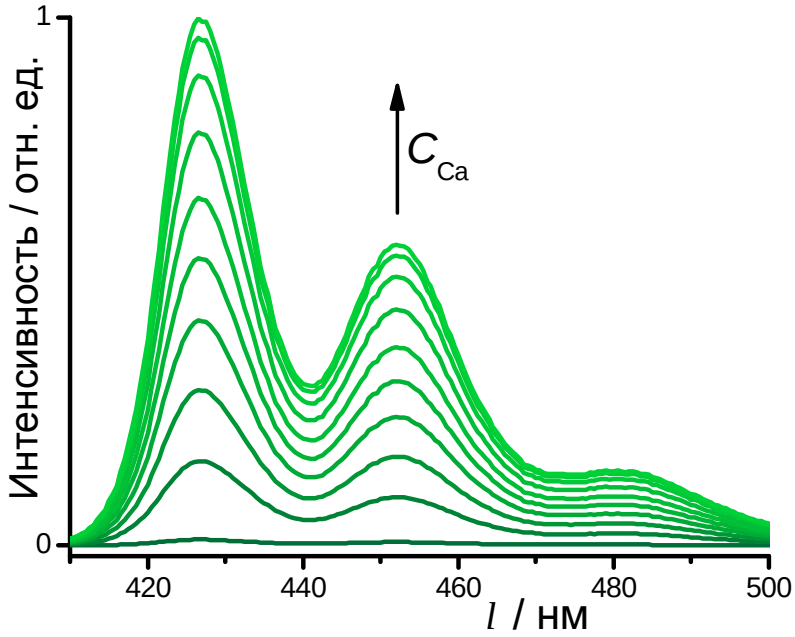


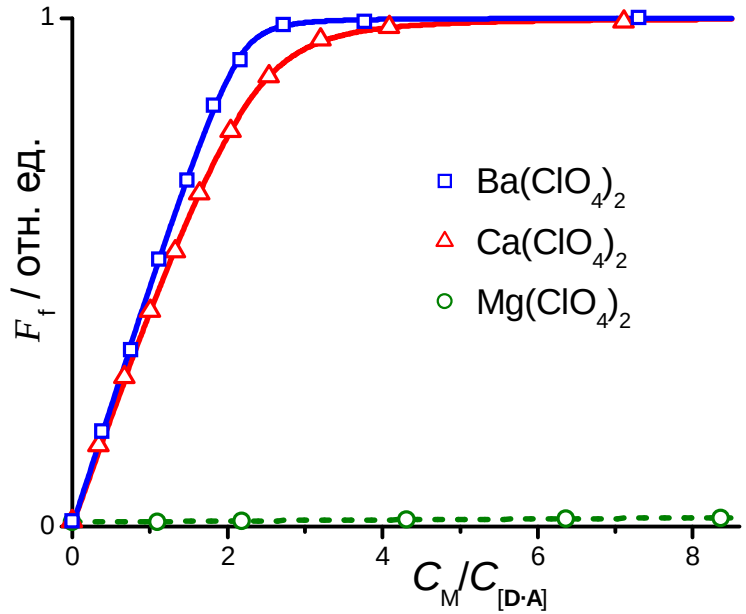
Org. Lett. **1999**, *1*, 1697;
J. Org. Chem. **2011**, *76*, 6768.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Флуоресцентные исследования



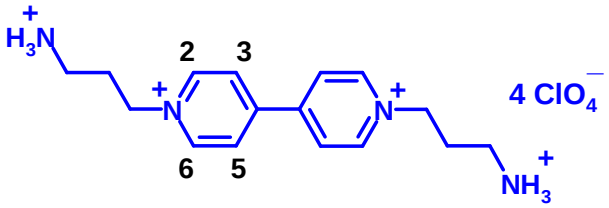


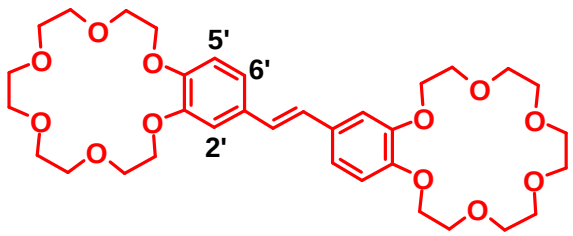


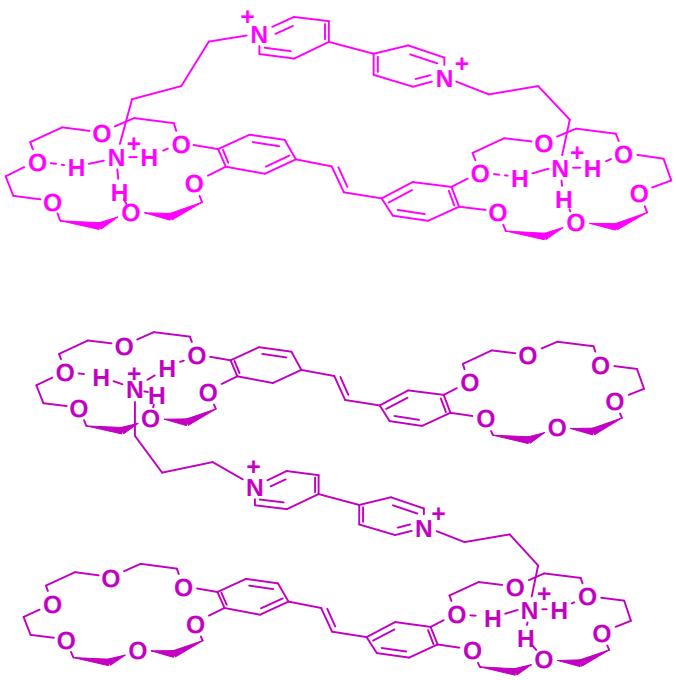
Org. Lett. **1999**, *1*, 1697;
J. Org. Chem. **2011**, *76*, 6768.

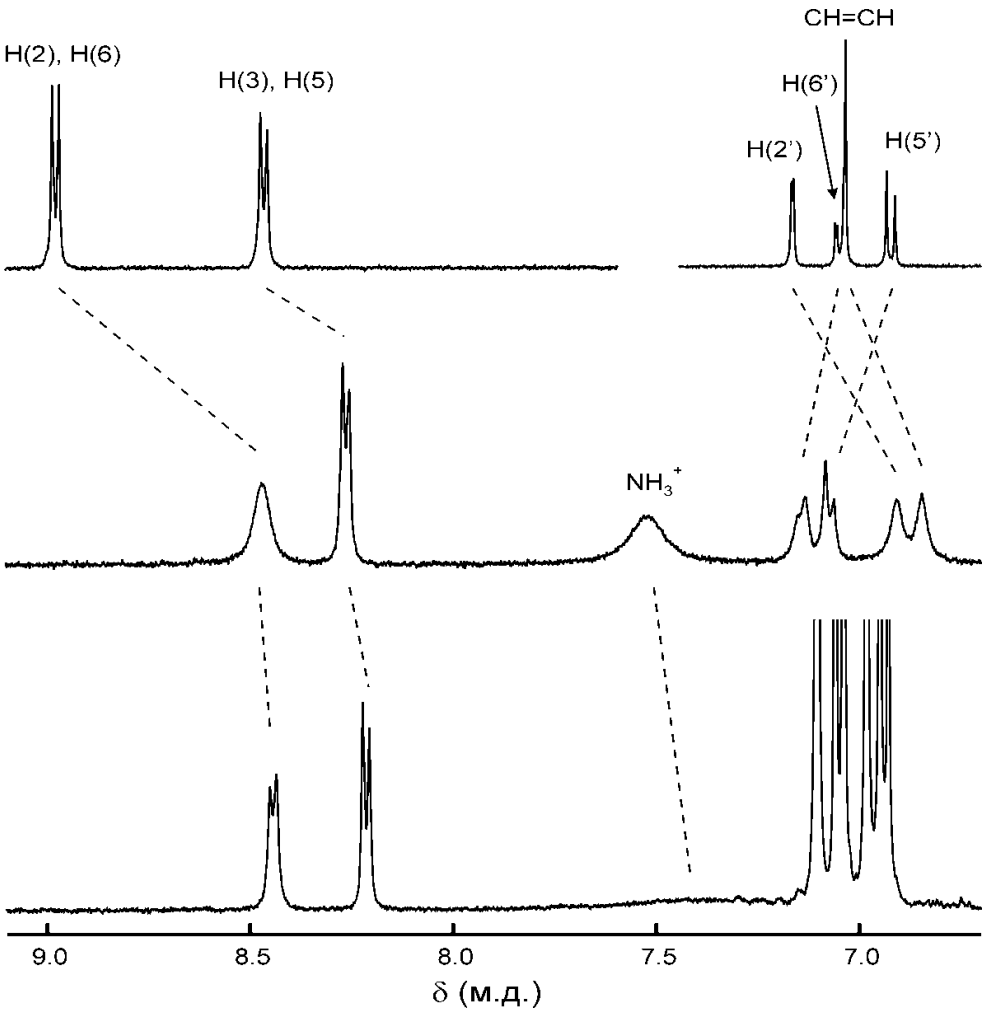
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Изменения в спектрах ЯМР ^{1}H при образовании комплексов







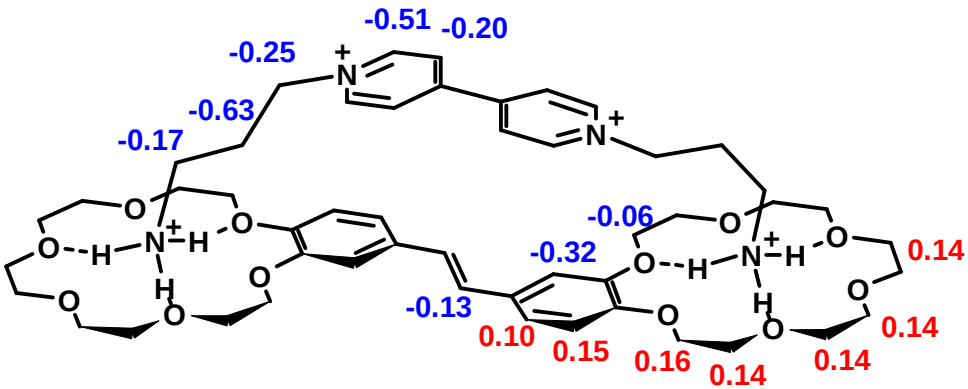


в MeCN-d_3

New J. Chem. **2005**, *29*, 881;
J. Org. Chem. **2011**, *76*, 6768.

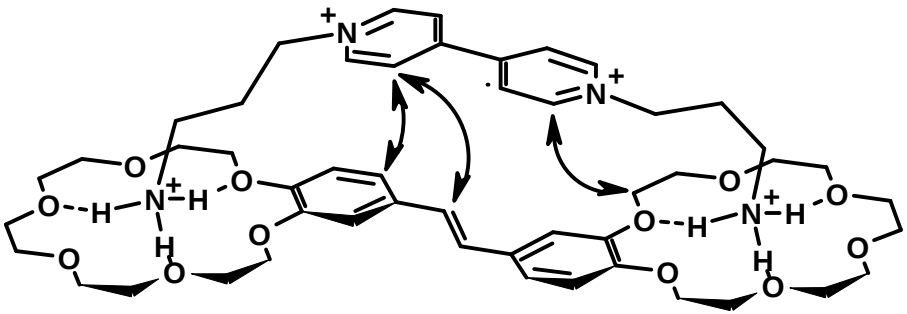
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

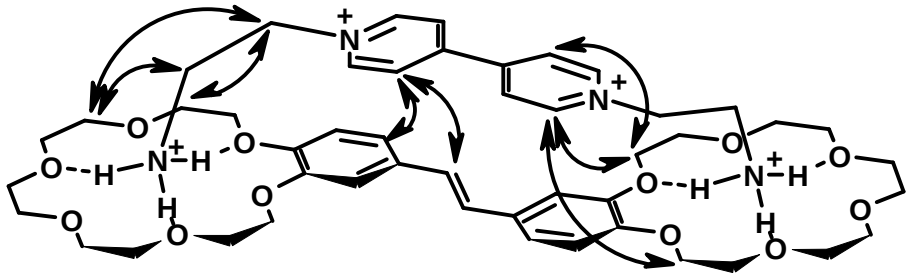
Изменения химических сдвигов протонов и межмолекулярные взаимодействия в спектрах NOESY



синий - сильнопольный сдвиг

красный - слабопольный сдвиг



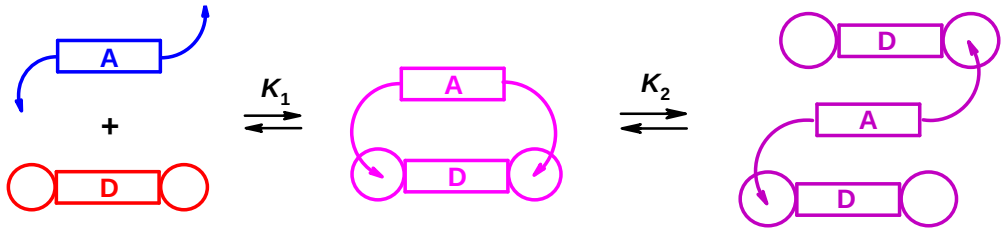


$\Delta\delta_H = \delta(\text{complex}) - \delta(\text{ligand})$

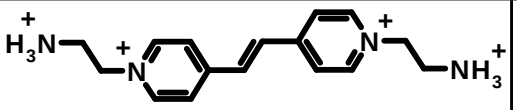
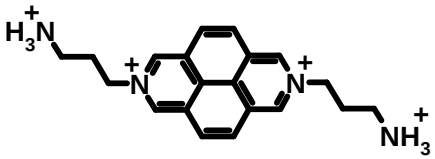
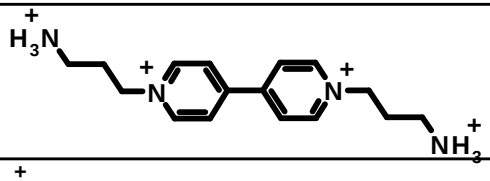
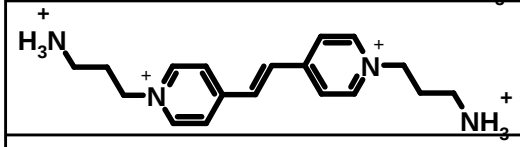
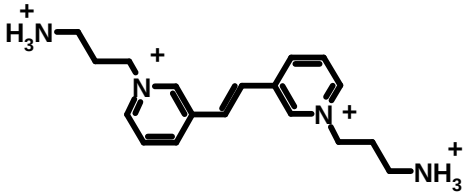
New J. Chem. **2005**, *29*, 881;
J. Org. Chem. **2011**, *76*, 6768.

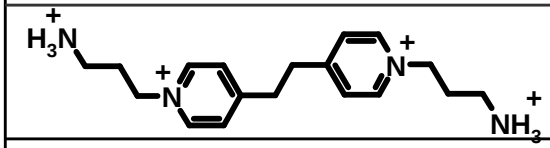
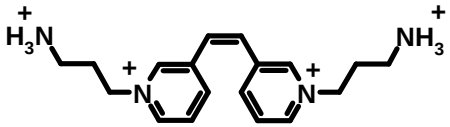
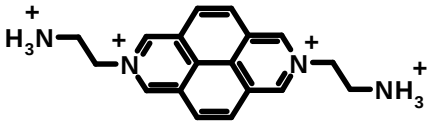
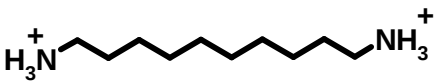
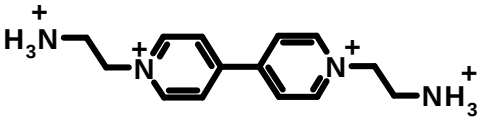
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Константы комплексообразования диаммонийных соединений с бис(18-краун-6)стильбеном



D·A D·A·D

АКЦЕПТОР	lg*K* 1:1	lg*K* 2:1
	**9.42** 9.0	**2.73** 2.78
	**9.39** 9.3	**2.33** 2.34
	**9.15** 8.9	**1.73** 1.79
	**9.08** 8.9	**3.20** 3.27
	**8.67** 8.5	**2.18** 2.02

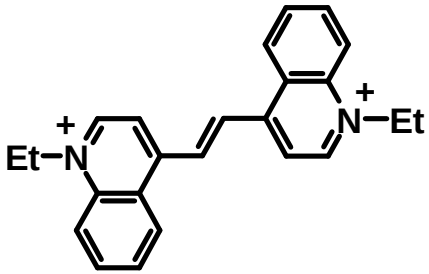
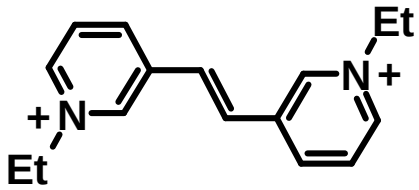
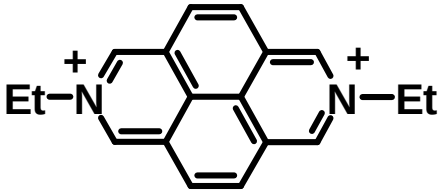
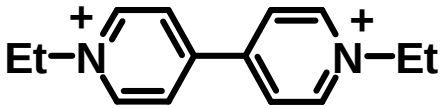
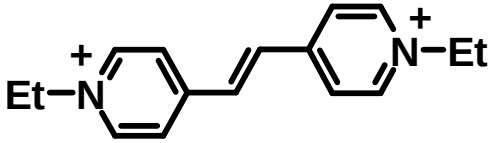
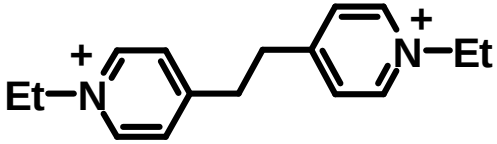
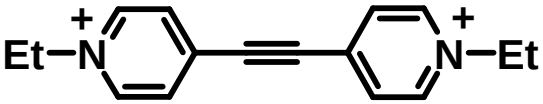
АКЦЕПТОР	lg*K* 1:1	lg*K* 2:1
	**8.66** 8.6	**2.54** 2.56
	8.2	0.56
	**7.72** 7.1	**3.30** 3.22
	**7.58**	---
	**7.36** 6.8	**2.73** 2.72

New J. Chem. **2005**, *29*, 881;
J. Org. Chem. **2011**, *76*, 6768.

синий – спектрофотометрическое титрование в MeCN
черный – ЯМР-титрование в MeCN-d_3

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

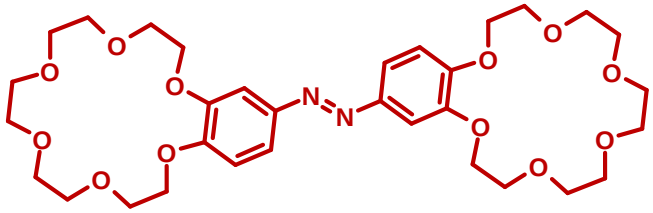
Константы комплексообразования модельных соединений с бис(18-краун-6)стильбеном

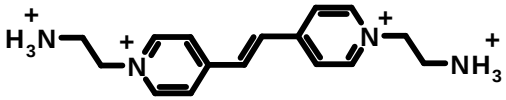
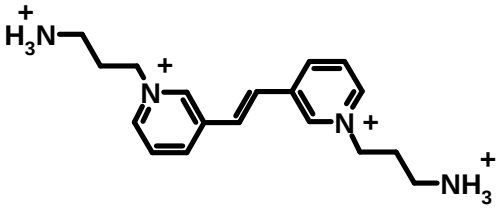
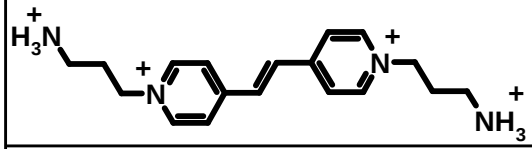
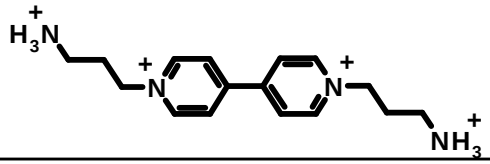
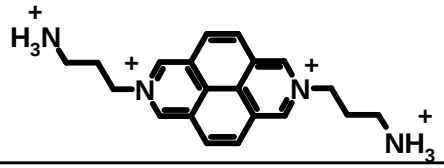
АКЦЕПТОР	lg*K* 1:1	АКЦЕПТОР	lg*K* 1:1
	1.65		0.99
	1.65		0.86
	1.14		<0.5
	1.05	ЯМР-титрование в MeCN-d_3	

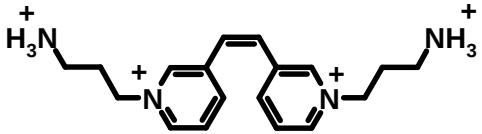
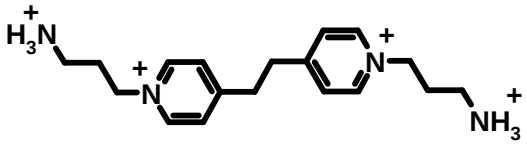
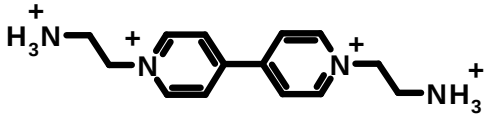
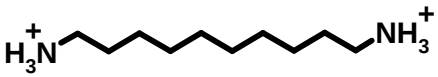
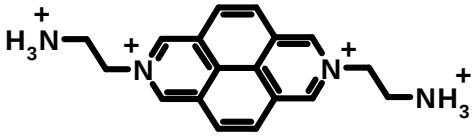
New J. Chem. **2005**, *29*, 881;
J. Org. Chem. **2011**, *76*, 6768.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Константы комплексообразования диаммонийных соединений с бис(18-краун-6)азобензолом



АКЦЕПТОР	lg*K* 1:1	lg*K* 2:1
	8.4	2.27
	8.1	1.81
	8.0	2.81
	7.8	2.59
	7.8	2.04

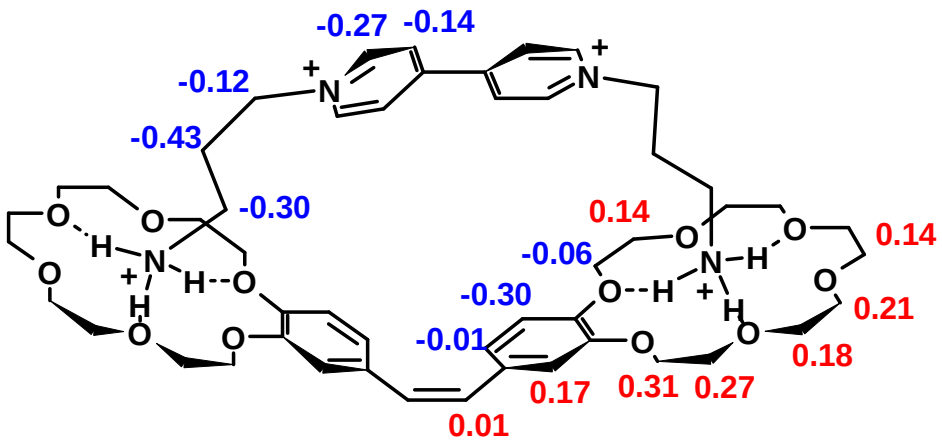
АКЦЕПТОР	lg*K* 1:1	lg*K* 2:1
	7.6	2.10
	7.5	2.32
	6.9	2.92
	7.3	---
	6.3	2.79

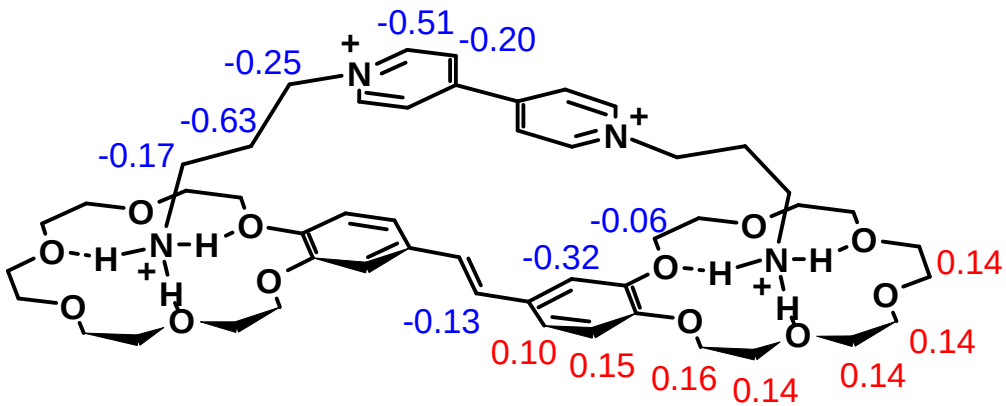
Mendeleev Commun. **2007**, *17*, 148.

ЯМР-титрование в MeCN-d_3

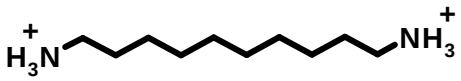
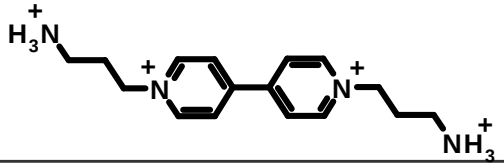
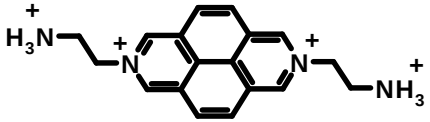
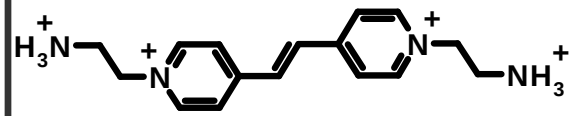
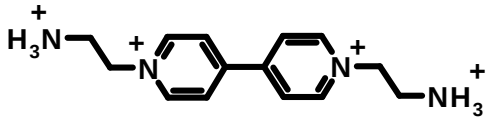
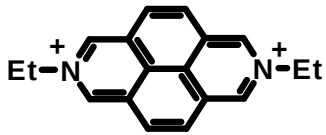
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Комплексы на основе *цис*-бис(18-краун-6)стильбена





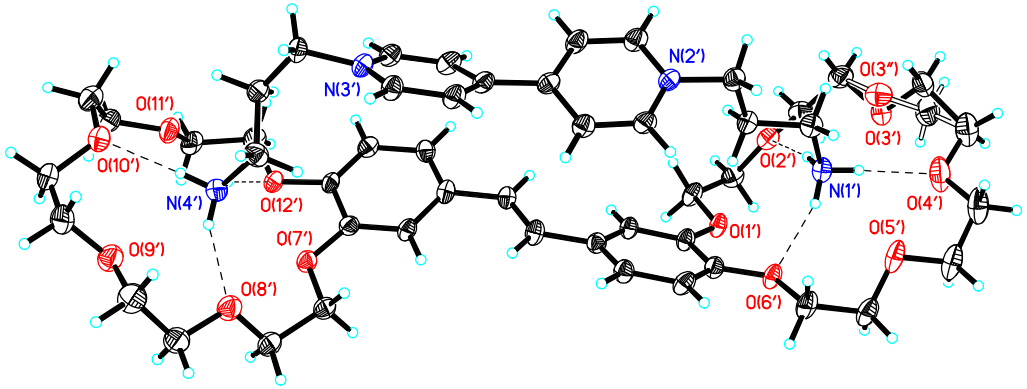
$\Delta\delta_H = \delta(\text{complex}) - \delta(\text{ligand})$

АКЦЕПТОР	lg*K* 1:1
	7.5
	6.8
	6.8
	6.7
	6.4
	1.36

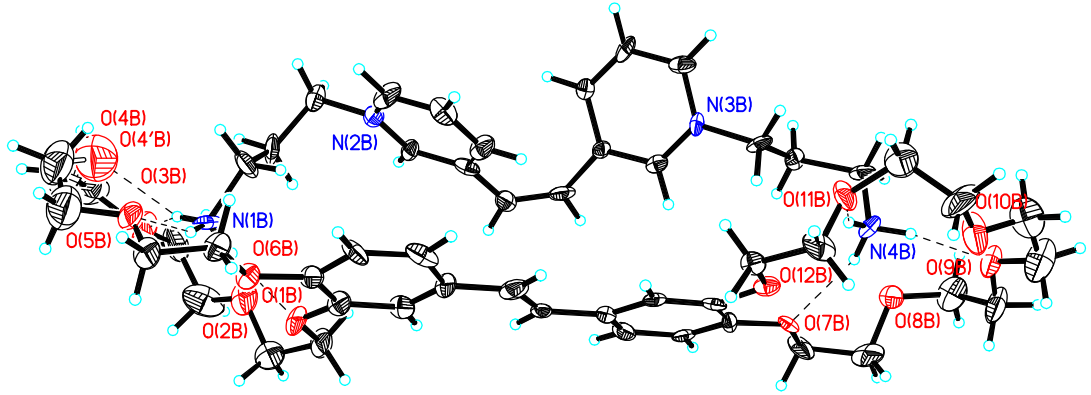
ЯМР-титрование в MeCN-d_3

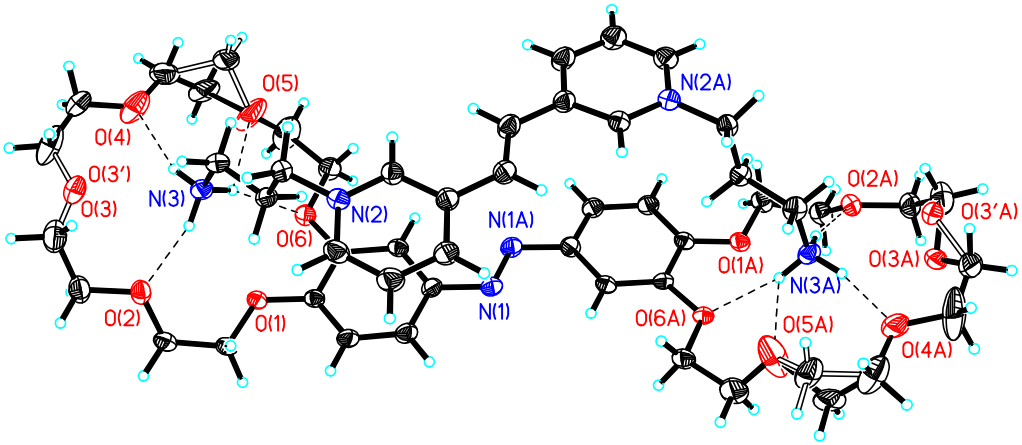
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Строение супрамолекулярных [D·A] комплексов по данным РСА



J. Org. Chem., **2011**, *76*, 6768.

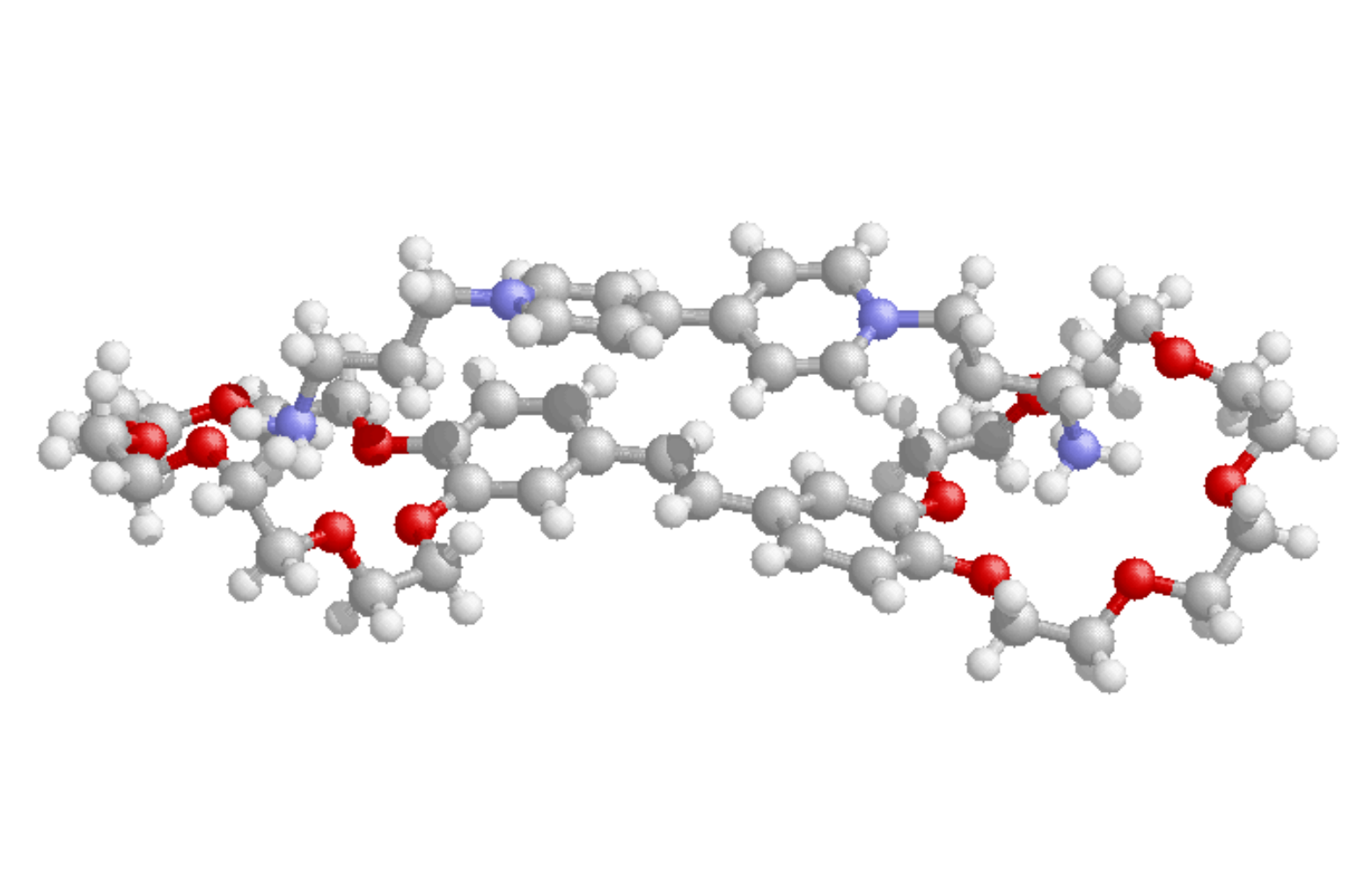




Mendeleev Commun. **2007**, *17*, 148.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

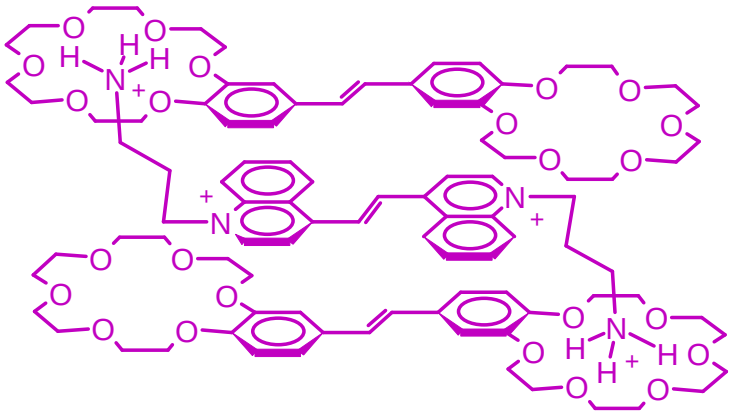
Рентгеноструктурный анализ

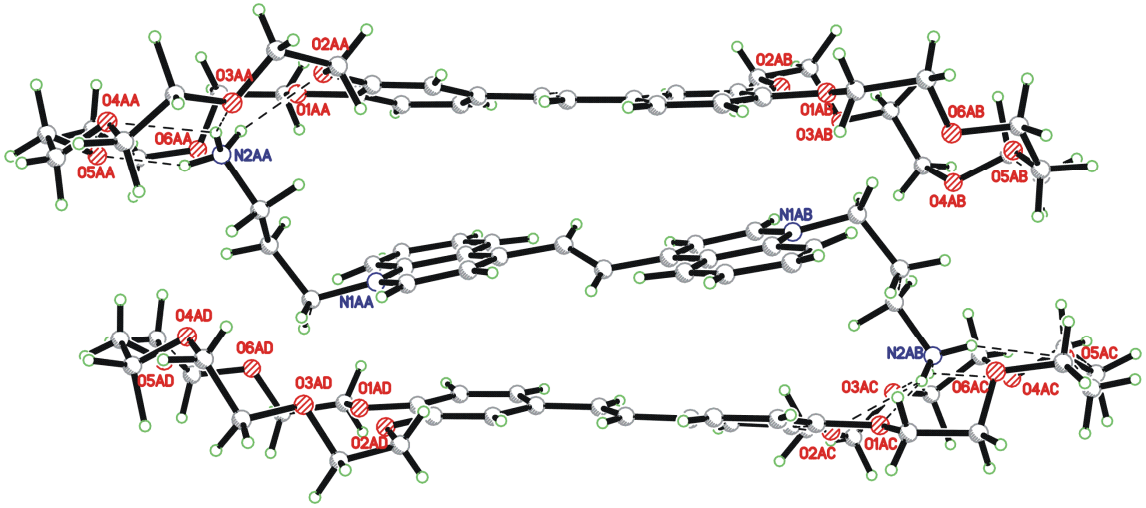


J. Org. Chem. **2011**, *76*, 6768.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Рентгеноструктурный анализ

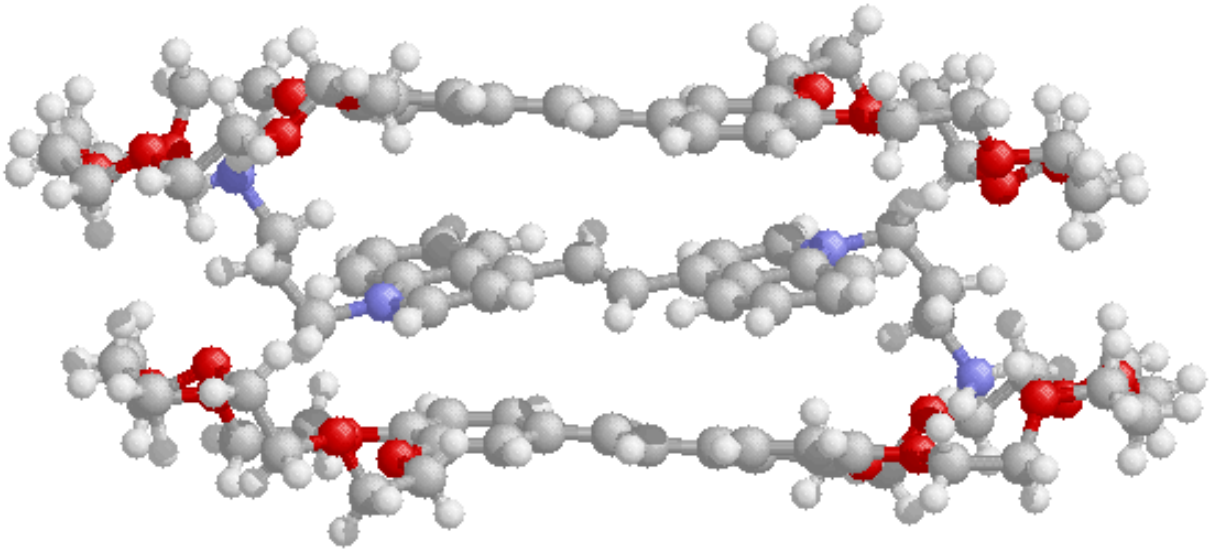




Mendeleev Commun. **2007**, *17*, 151.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

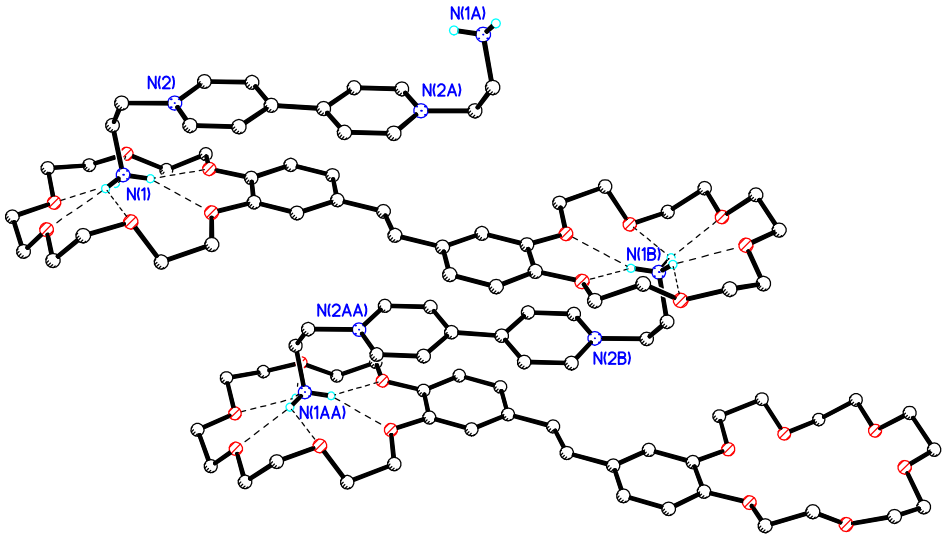
Рентгеноструктурный анализ

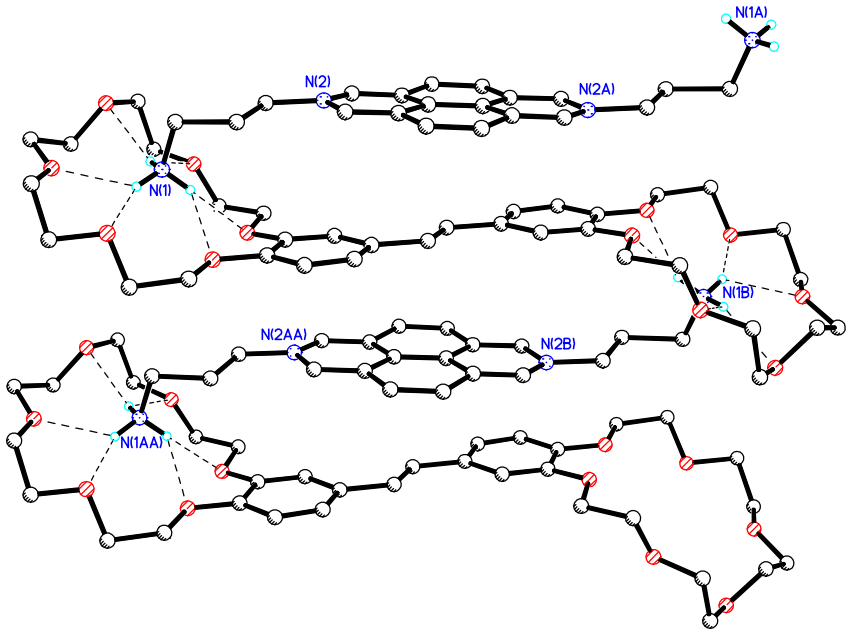


Mendeleev Commun. **2007**, *17*, 151.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Структуры типа $(D{\cdot}A)_n$ в кристалле

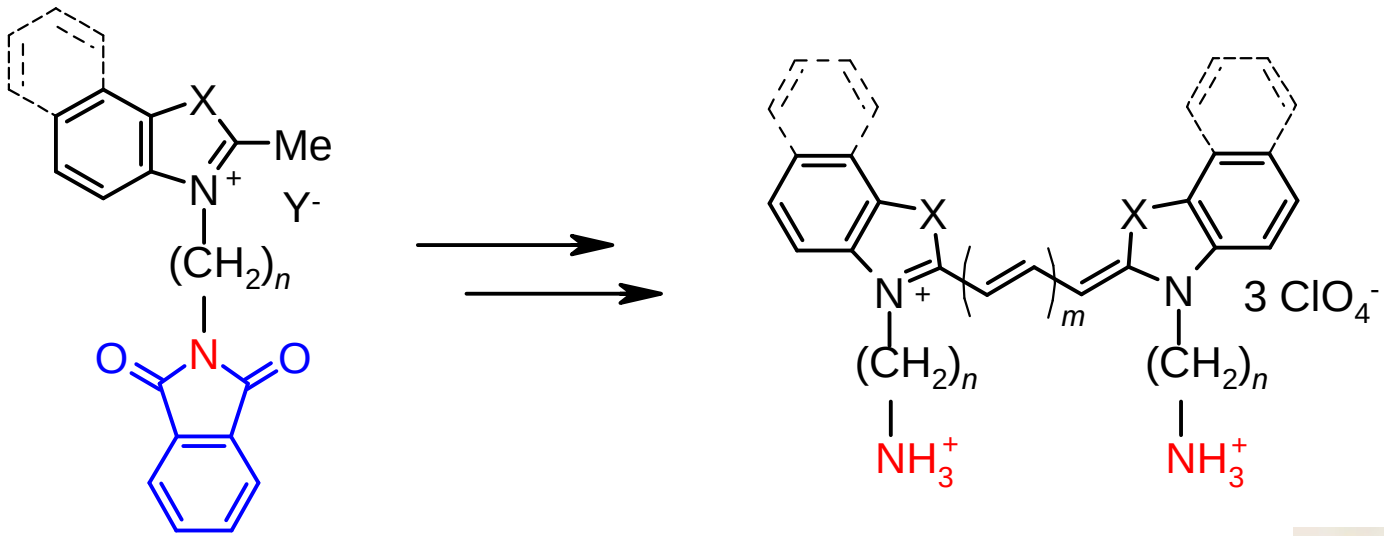




J. Org. Chem. **2011**, *76*, 6768.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Синтез симметричных цианиновых красителей с двумя аммонийалкильными группами



до 51%

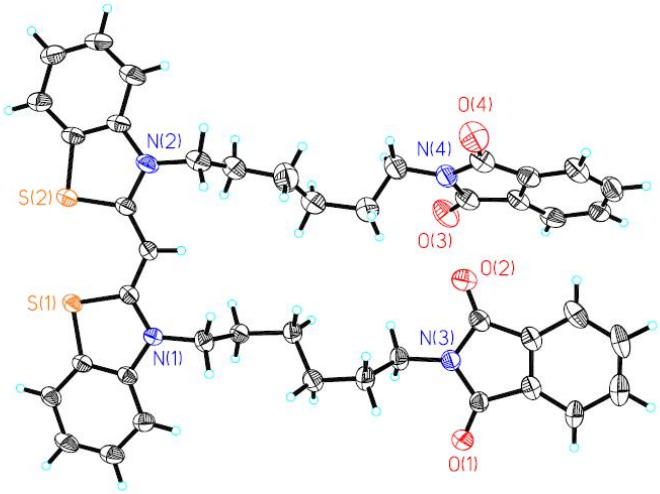
X = S, CMe_2; n = 3 - 6; m = 0 - 2

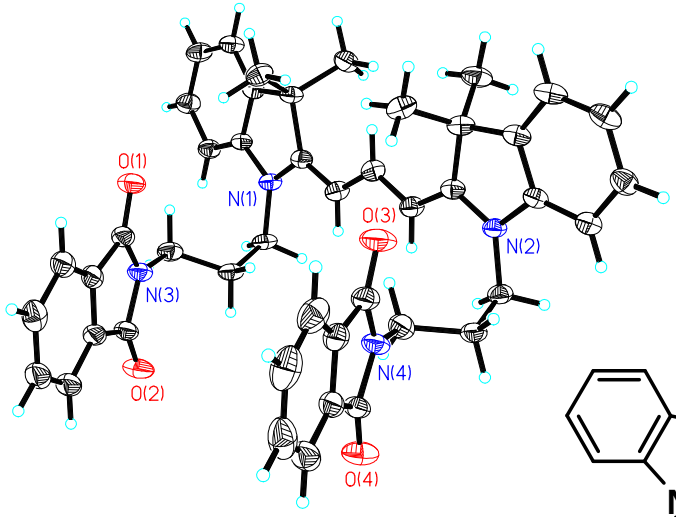
m = 0 m = 1 m = 2

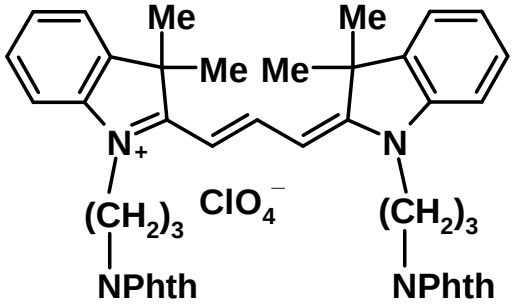
Tetrahedron **2013**, *69*, 5898.

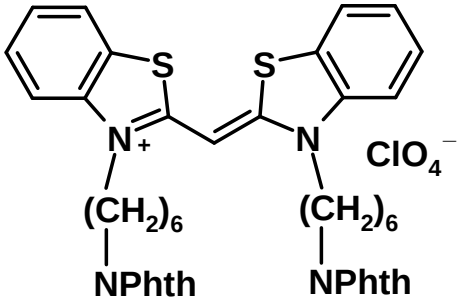
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

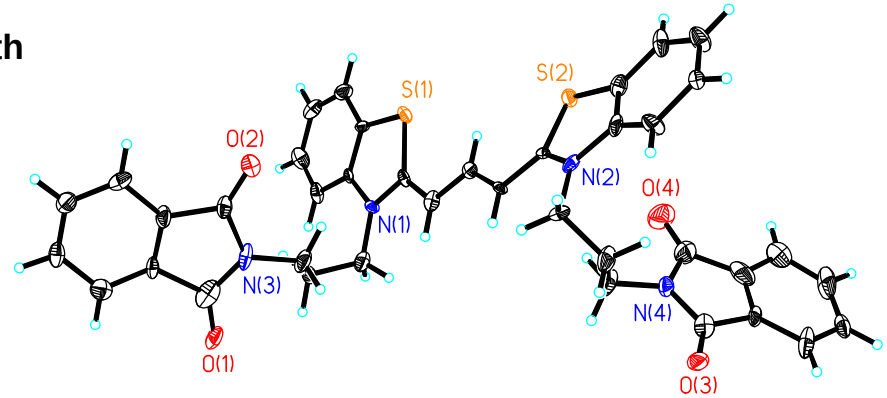
Рентгеноструктурный анализ

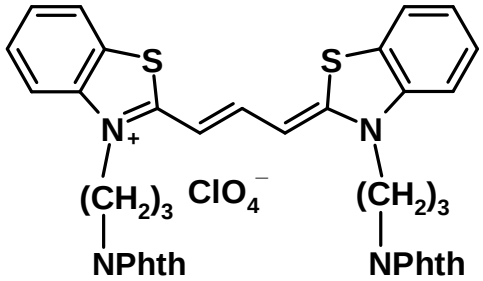








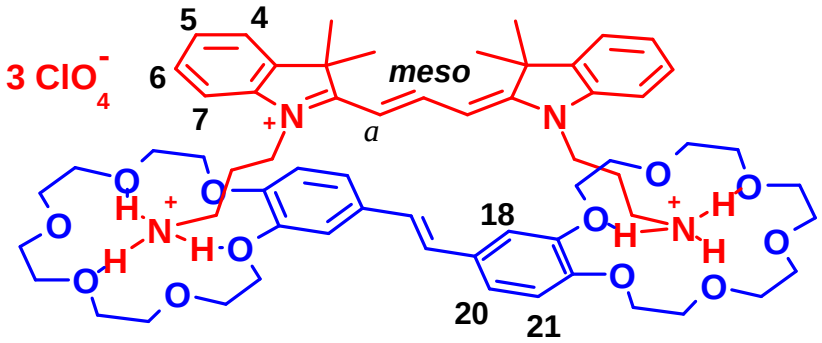




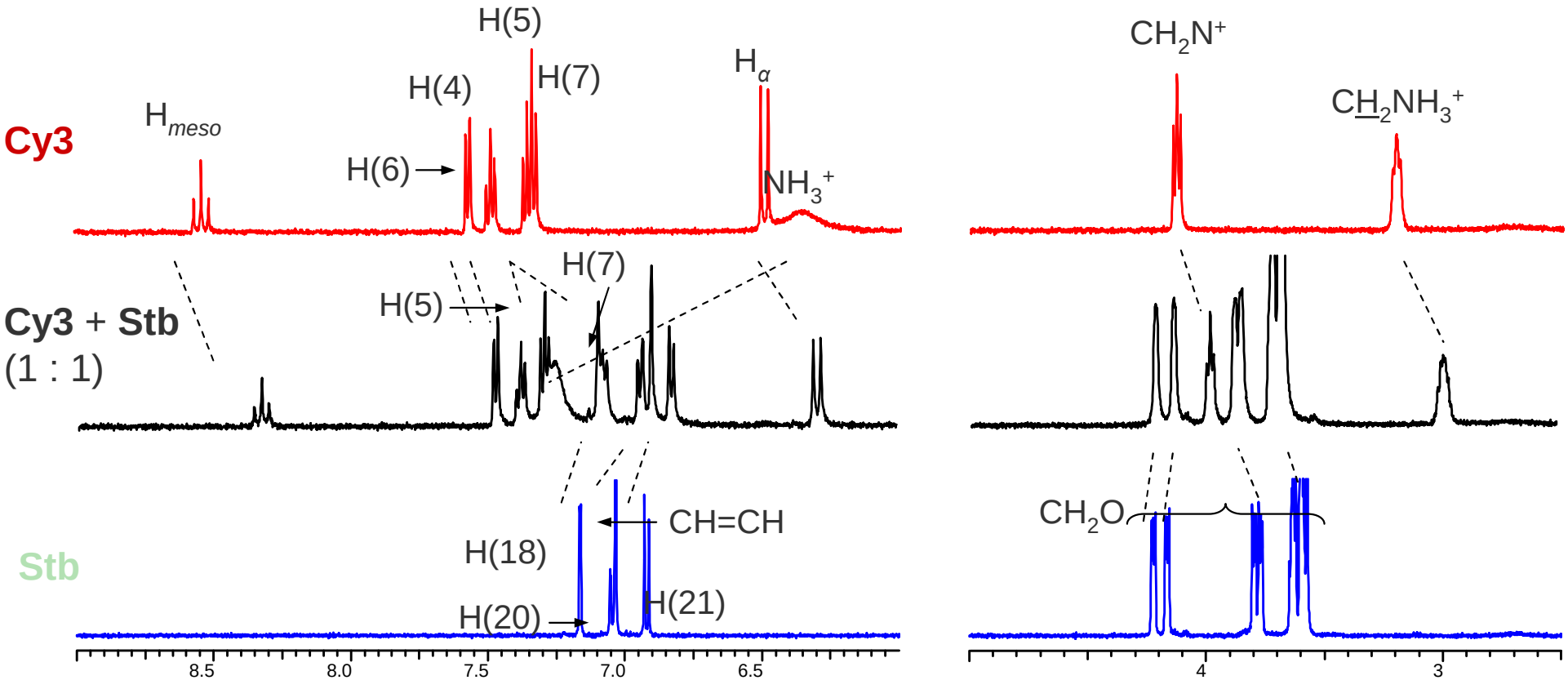
Tetrahedron **2013**, *69*, 5898.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Комплексы с бис(18-краун-6)стильбеном



ЯМР ^{1}H (MeCN-d_3, C = 1×10^{-3} M)

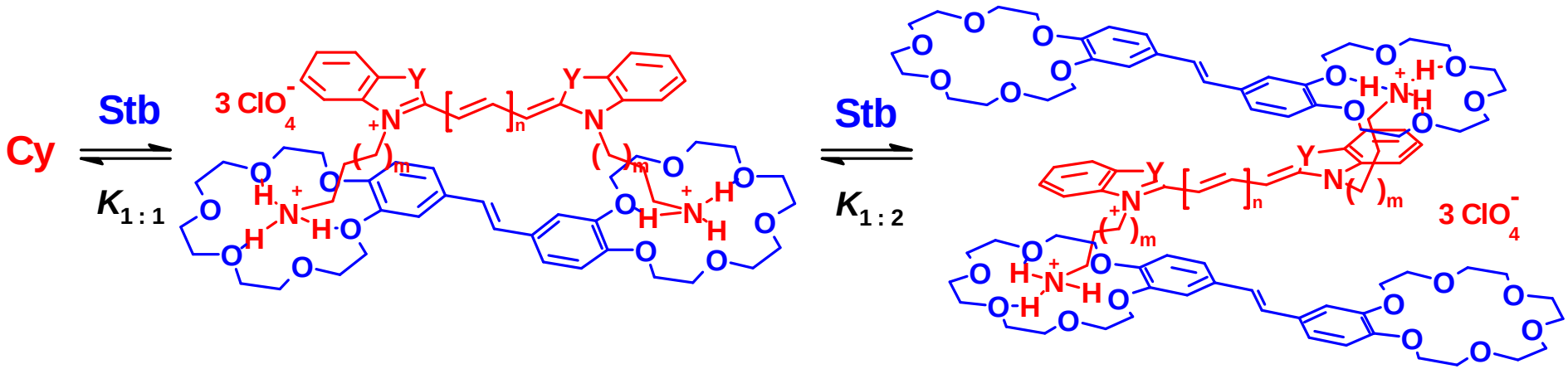


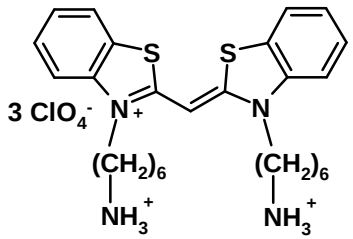
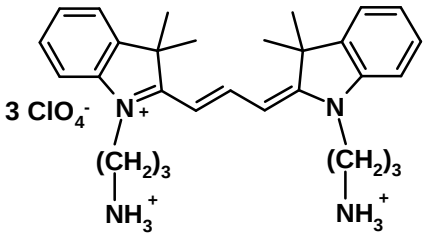
Mendeleev Commun. **2014**, *24*, 295.

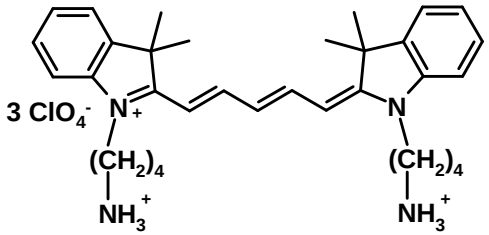
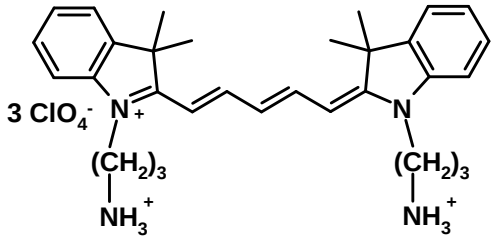
δ, м.д.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Образование комплексов с бис(18-краун-6)стильбеном



Cy	L*	log $K_{1:1}$	log $K_{1:2}$
	17	**8.1**	1.7
	13	6.1	2.6

Cy	L*	log $K_{1:1}$	log $K_{1:2}$
	17	**7.8**	< 0.5
	15	6.4	2.1

* ***L*** - число атомов между группами NH_3^+

MeCN-d_3, ЯМР ^{1}H-титрование

Mendeleev Commun. **2014**, *24*, 295.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Перспективные области применения донорно-акцепторных комплексов

Найденные закономерности построения супрамолекулярных [D·A] комплексов нового типа могут быть использованы при конструировании:

- **оптических сенсоров**
- **фотоактивных архитектур в нанотехнологии**
- **органических полупроводников и проводников в молекулярной электронике**

Исследования были выполнены при финансовой поддержке следующих фондов и организаций:

- Российский научный фонд
- Российская академия наук
- Российский фонд фундаментальных исследований
- Министерство образования и науки РФ
- INTAS

РНФ | Российский научный фонд

Российская Академия Наук
Основана в 1724 году

РФФИ

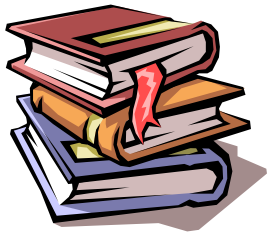
INTAS

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Основная литература:

1. Громов С. П., Ведерников А. И., Ушаков Е. Н., Алфимов М. В. *Изв. АН, Сер. хим*. **2008**, 779 (обзор).

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



Спасибо за внимание !