

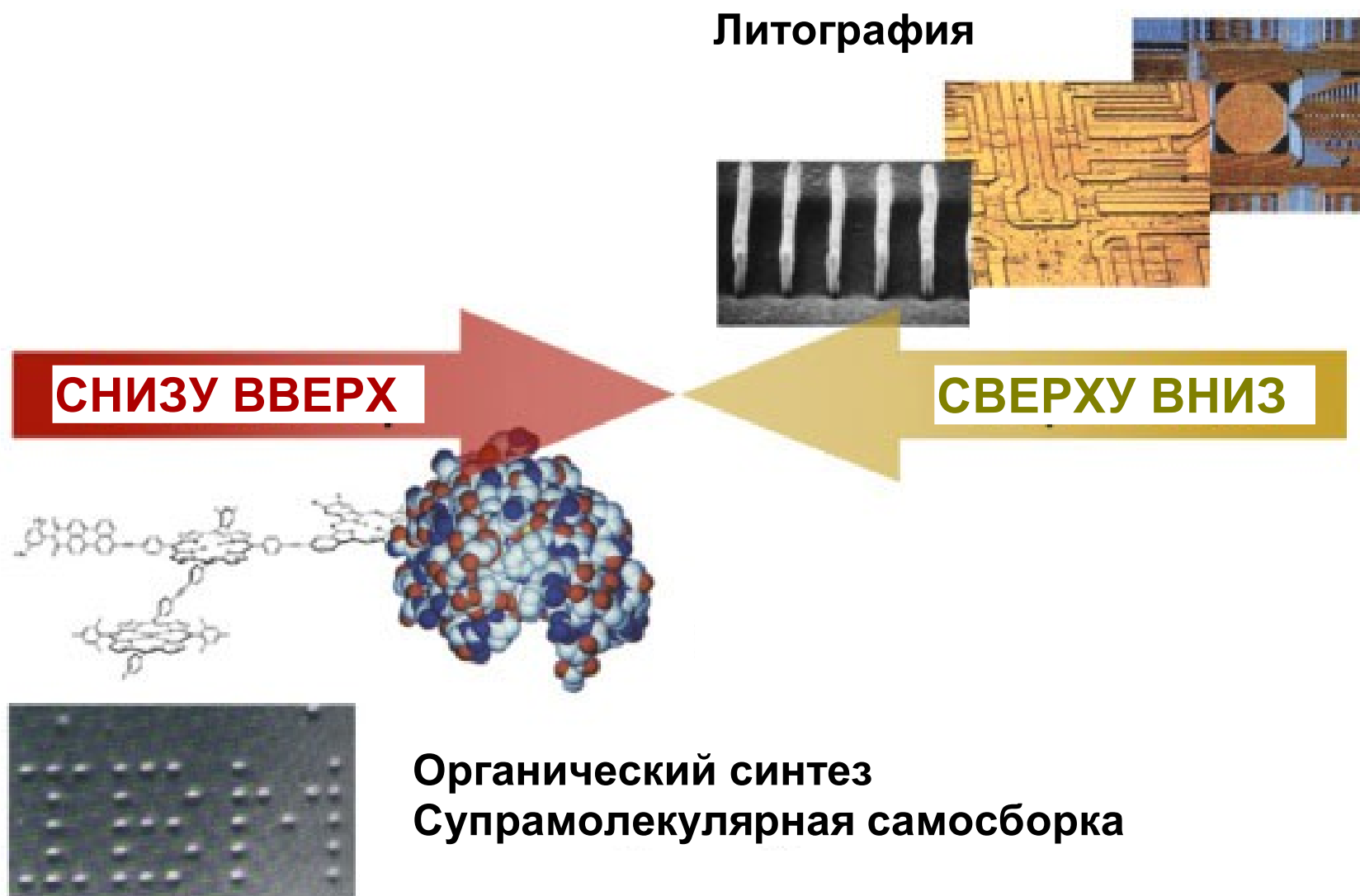
Мультихромофорные супрамолекулярные устройства и машины на основе неопределенных и макроциклических соединений

Громов Сергей Пантелеймонович

<http://suprachem.photonics.ru;>
[http://www.photonics.ru/.](http://www.photonics.ru/)

НАНОТЕХНОЛОГИЯ “СНИЗУ ВВЕРХ”

СТРАТЕГИИ СОЗДАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ АРХИТЕКТУР



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

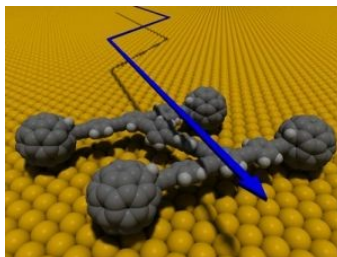
Они могут быть использованы :

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

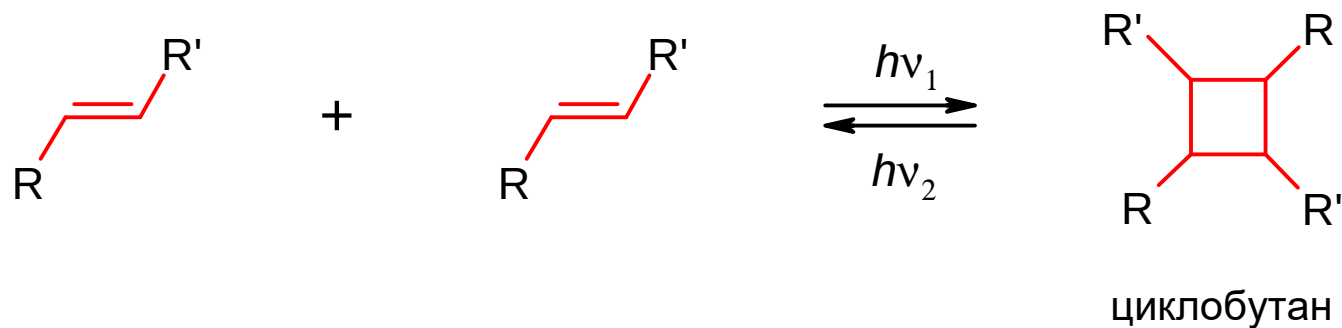
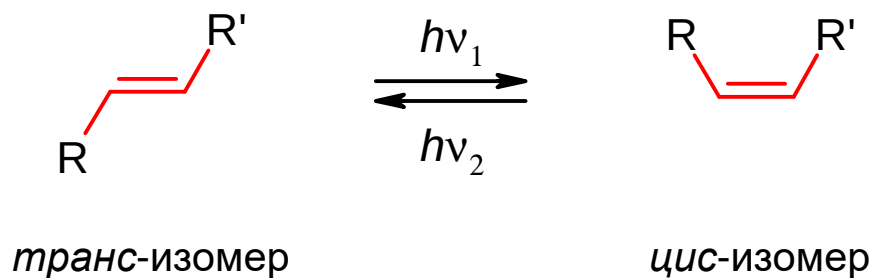
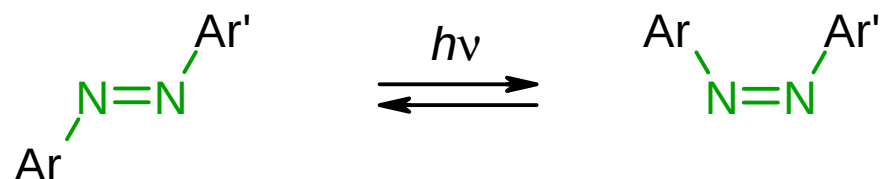
Критические технологии РФ

Способы управления супрамолекулярными устройствами и машинами

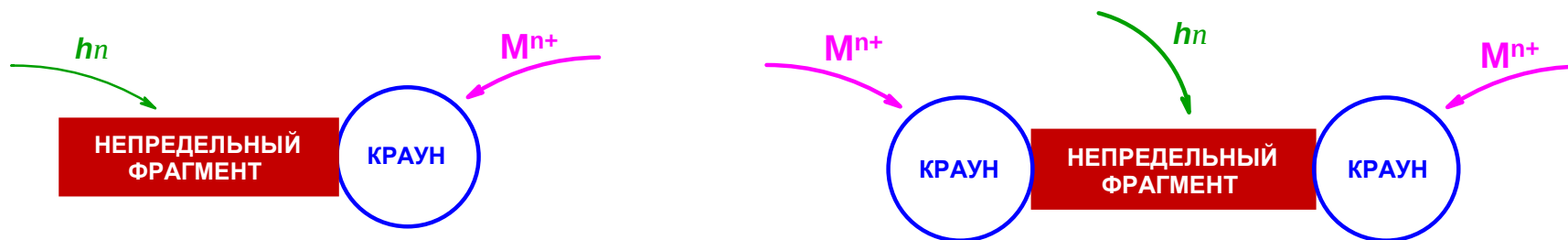
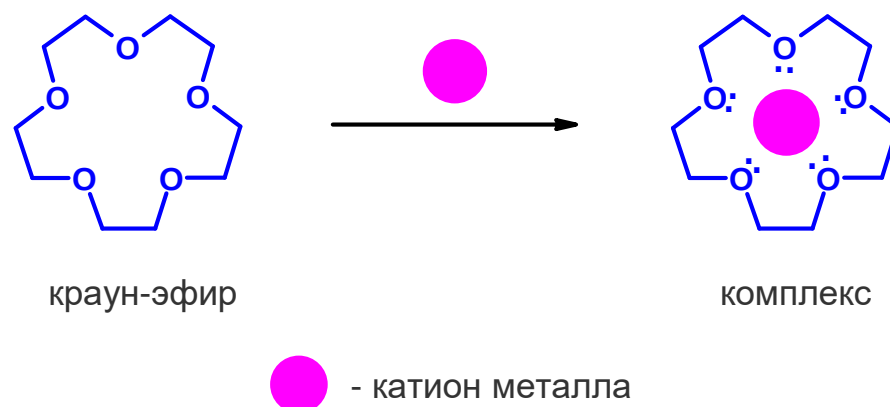
- § Фотопереключение - $h\nu$
- § Электрохимическое переключение - e^-
- § Химическое переключение - H^+, M^{n+}
- § Термическое переключение - Δ



Фотоантенны супрамолекулярных устройств и машин на основе непердельных соединений



Фотопереклюцаемые супрамолекулярные устройства на основе непердельных и краун-соединений

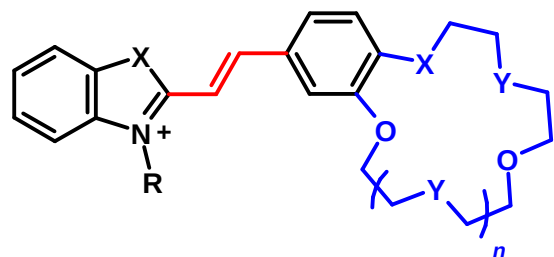


Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 57, 1299 (обзор);

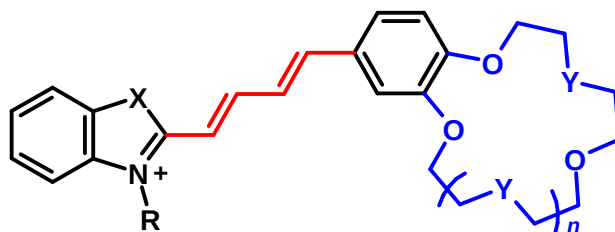
Ушаков Е. Н., Алфимов М. В., Громов С. П. *Усп. хим.* **2008**, 77, 39 (обзор);

Alfimov M. V., Fedorova O. A., Gromov S. P. *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, 158, 183 (review).

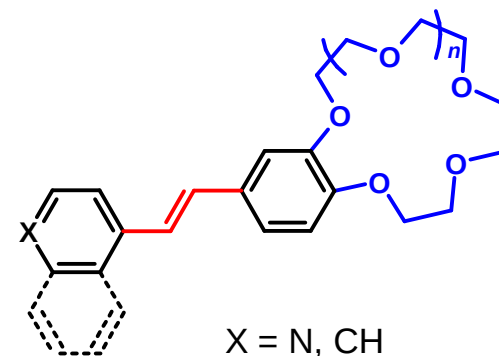
Краунсодержащие непредельные соединения



КСК

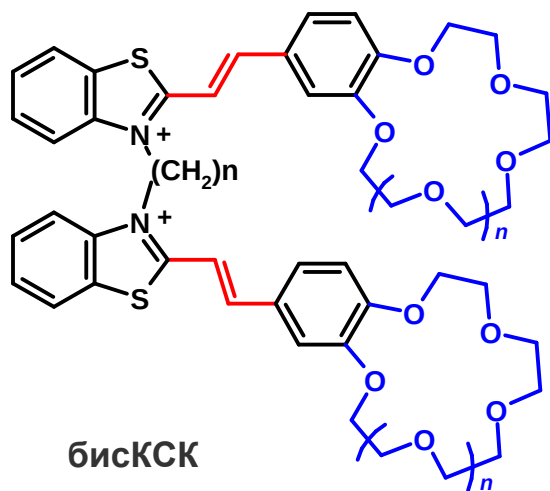


КБК

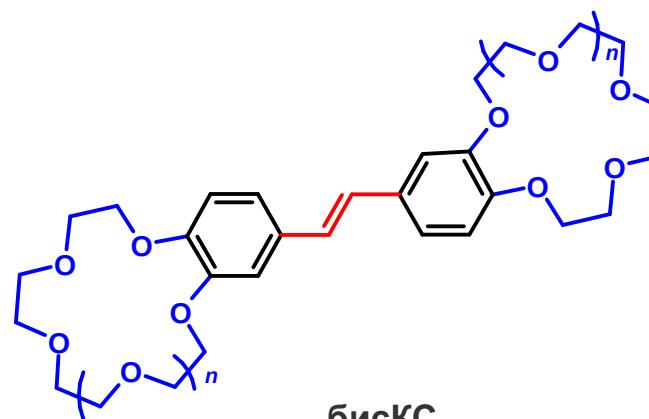


X = N, CH

КСГ



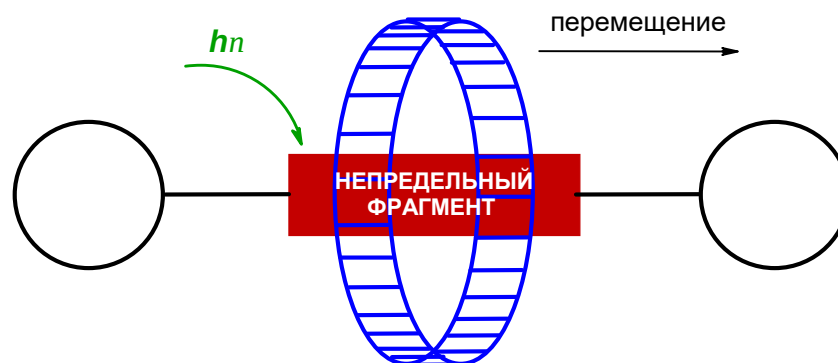
бисКСК



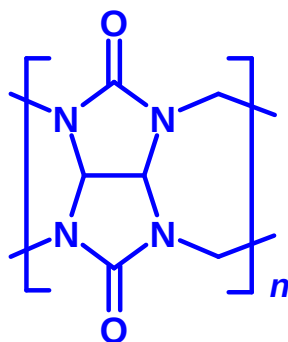
бисКС

$n = 1, 2$

Фотоуправляемые супрамолекулярные машины на основе непердельных соединений, кукурбитурилов и циклодекстринов

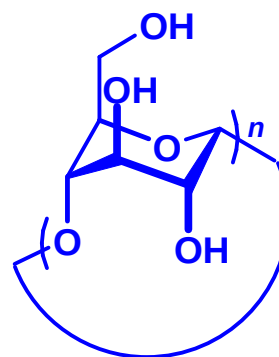


фотоуправляемая супрамолекулярная машина



кукурбитурилы

$n = 6-8$

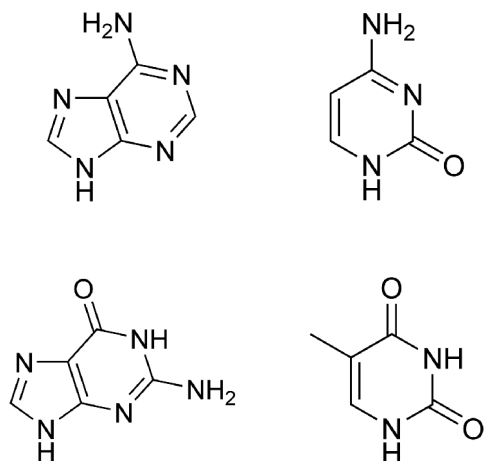


циклодекстрины

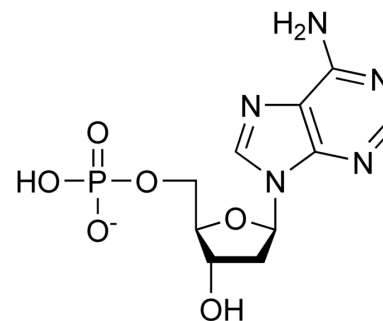
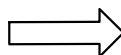
Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 57, 1299 (обзор);
Громов С. П. *Обзорный журнал по химии.* **2011**, 1, 3 (обзор);
Ушаков Е. Н., Громов С. П. *Усп. хим.* **2015**, 84, 787 (обзор).

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОНСТРУКТОР В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

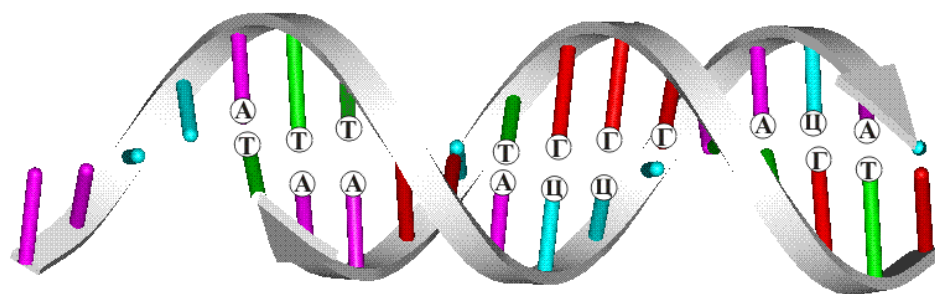
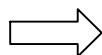
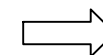
Нуклеиновые кислоты



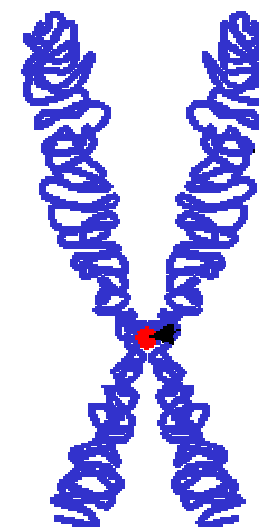
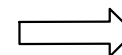
азотистые основания



нуклеотиды



нуклеиновые кислоты

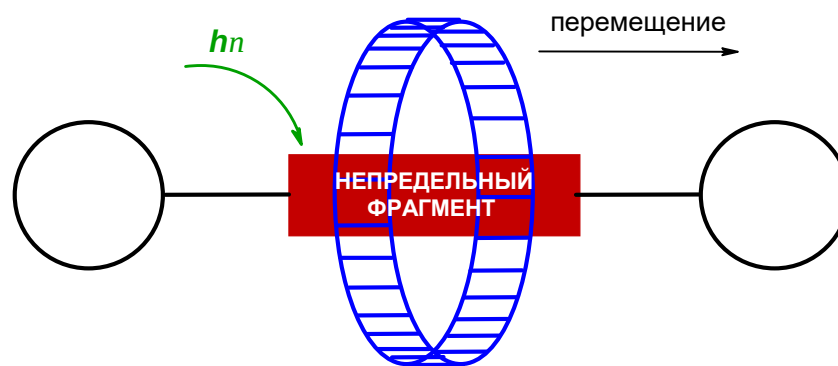
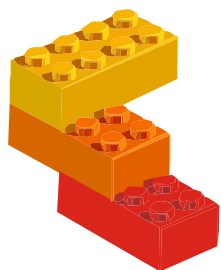


хромосомы

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОНСТРУКТОР ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ УСТРОЙСТВ И МАШИН В НАНОТЕХНОЛОГИИ



фотопереключаемое супрамолекулярное устройство

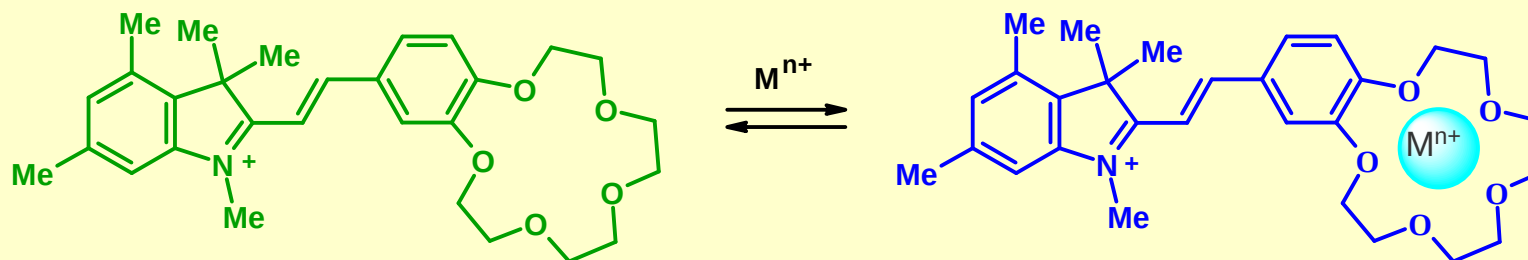


фотоуправляемая супрамолекулярная машина

**Самосборка
в фотопереключаемые супрамолекулярные устройства
с участием катионов металлов**

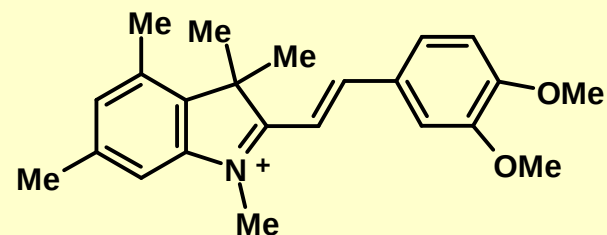
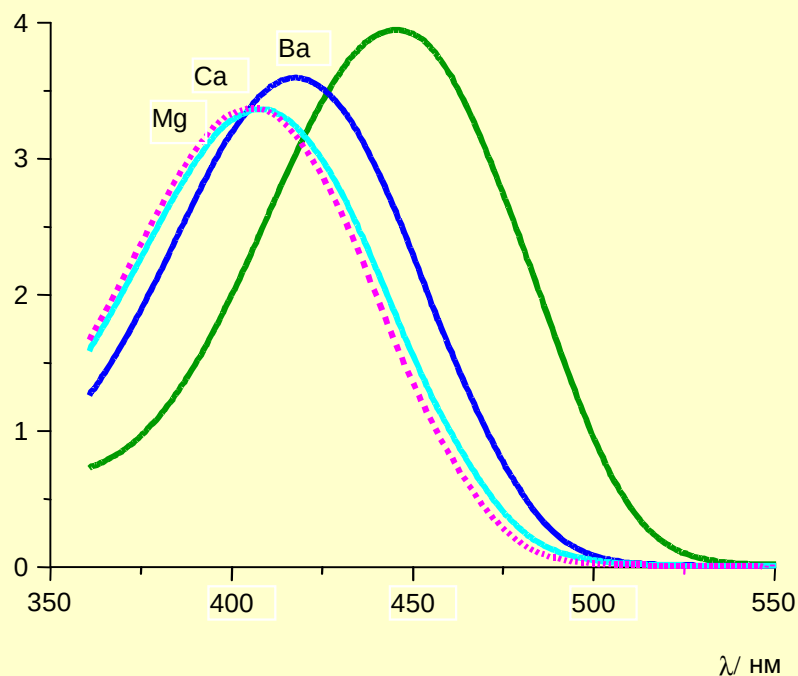
Часть I

Комплексообразование



транс-изомер

$\epsilon \cdot 10^{-4} / \text{л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$

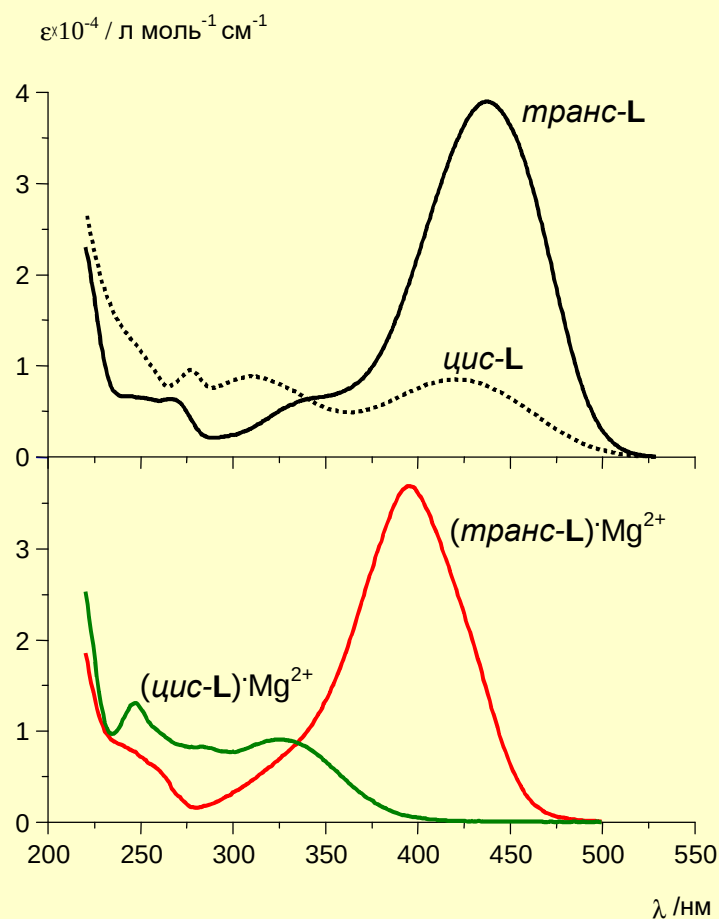
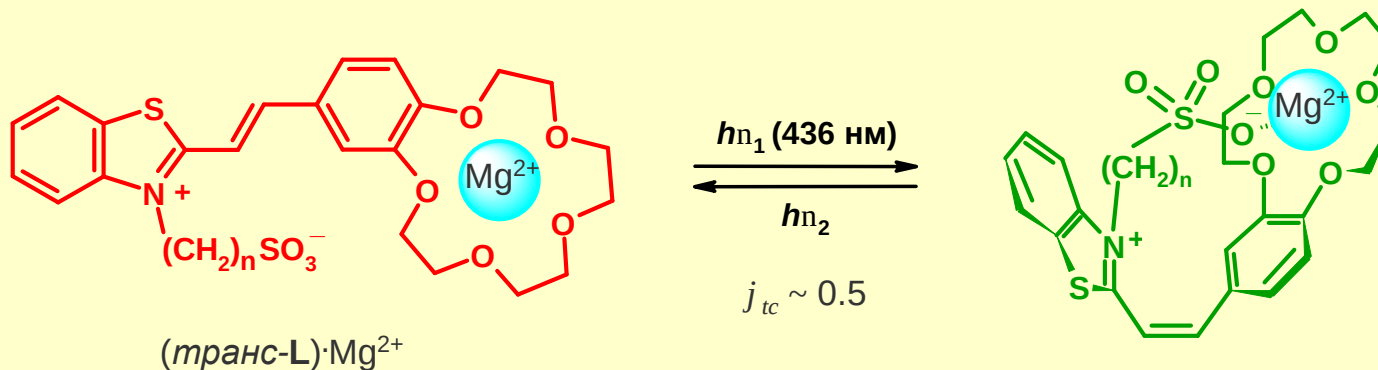


ДАН 1990, 314, 1135;

Ushakov E. N., Alfimov M. V., Gromov S. P. *Macroheterocycles*. 2010, 3, 189 (обзор);

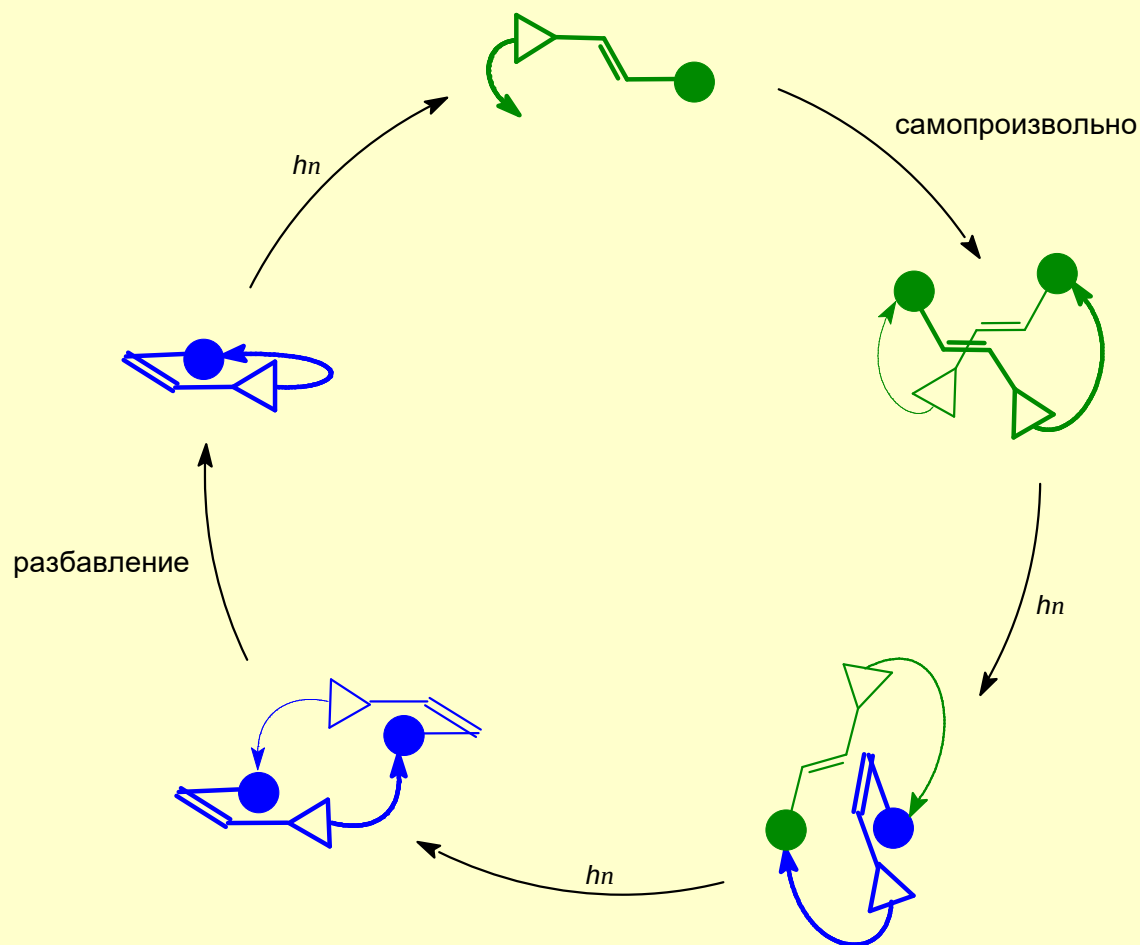
J. Org. Chem. 2013, 78, 9834.

Фотопереклюцаемые супрамолекулярные устройства



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

Фотоцикл краунсодержащих стироловых красителей

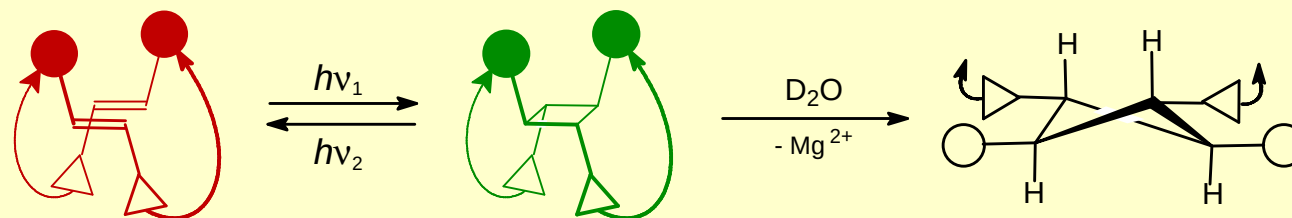


● - фрагмент бензокраун-соединения с M^{2+} (Mg, Ca, Hg, Pb);

▷ - остаток бензотиазолия;

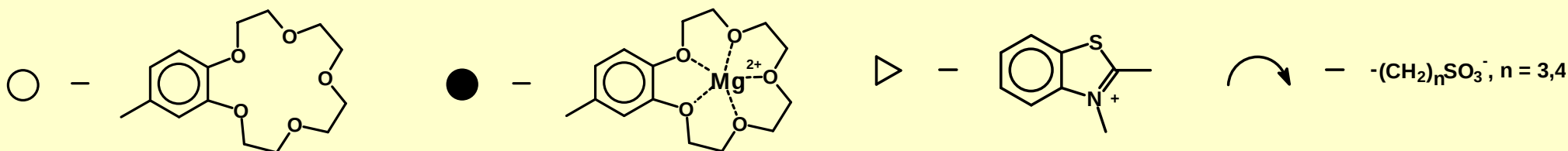
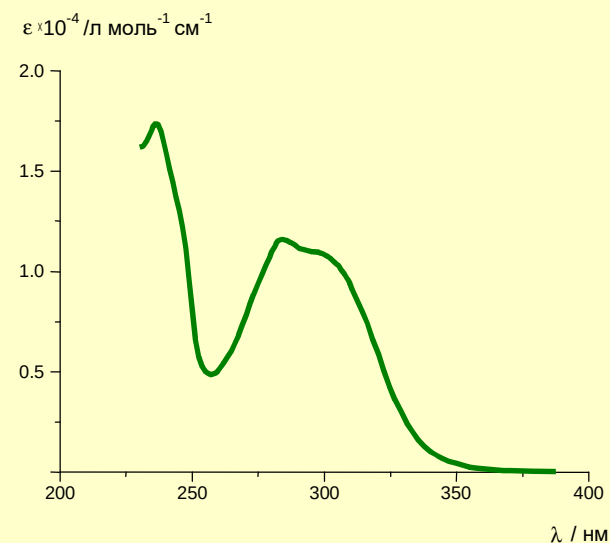
↪ - $(CH_2)_nSO_3^-$

Фотопереключаемые супрамолекулярные устройства



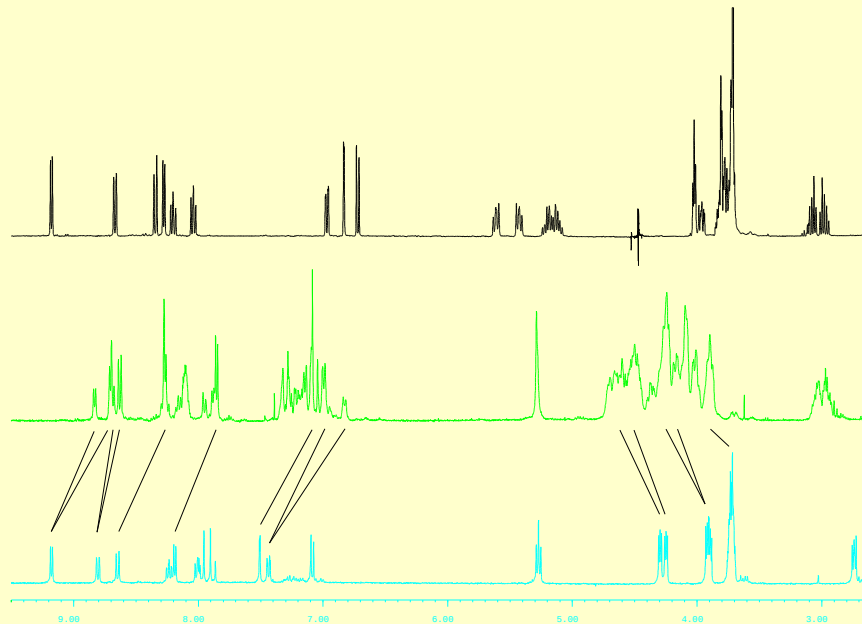
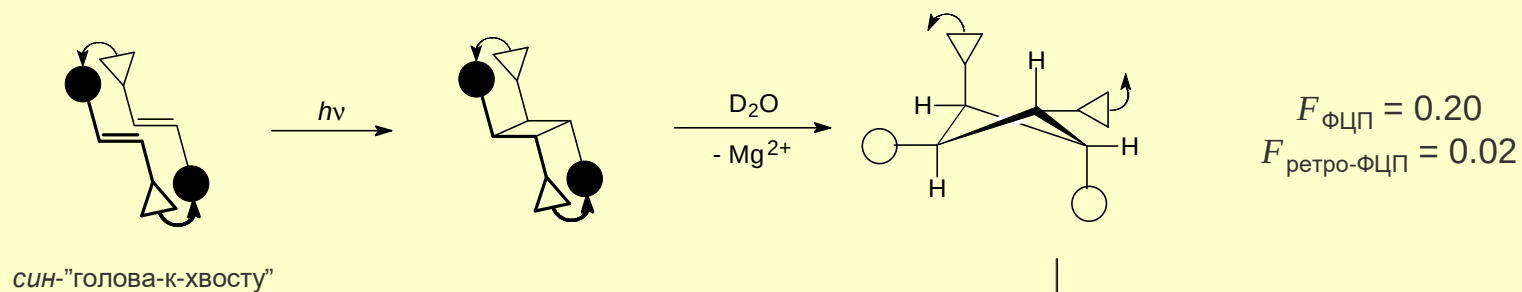
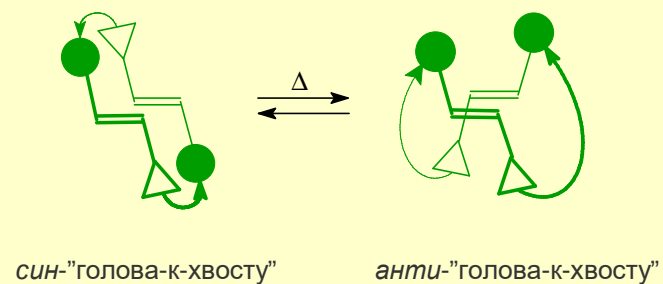
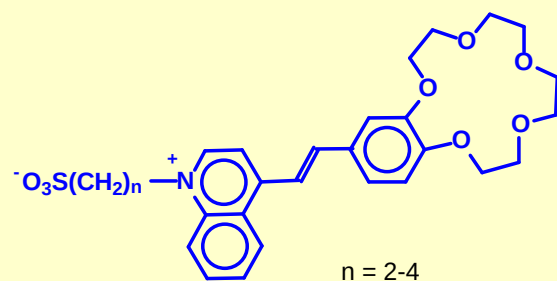
[2 + 2]-фотоциклоприсоединение КСК

C_L , /моль · л ⁻¹	$5 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
F	0.0022	0.0043	0.0052	0.0051	0.0055

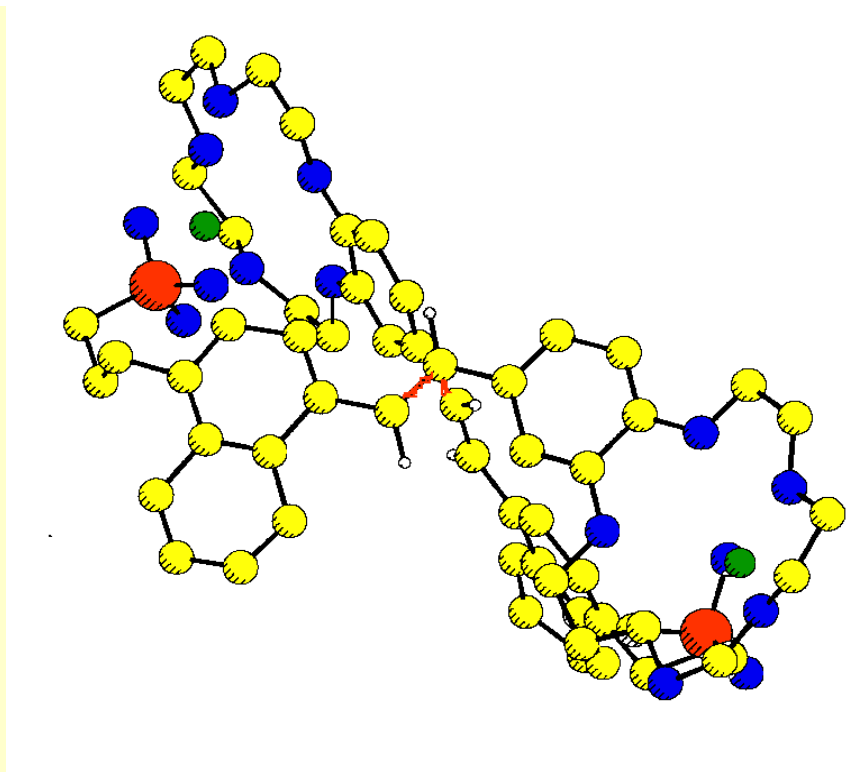
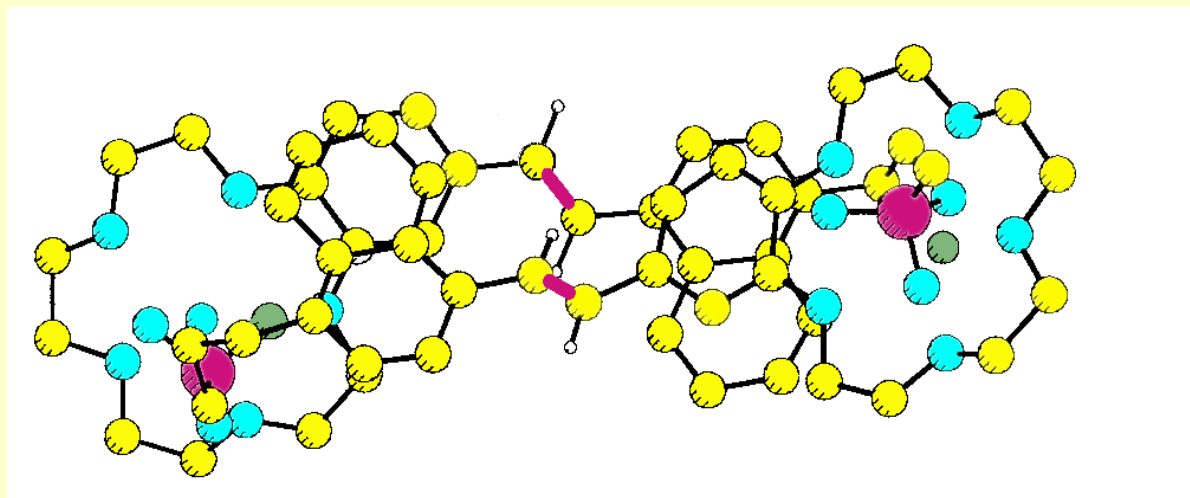


J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 6381;
Изв. АН. Сер. хим. **1993**, 42, 1449;
J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. **1999**, 601;
J. Org. Chem. **2003**, 68, 6115.

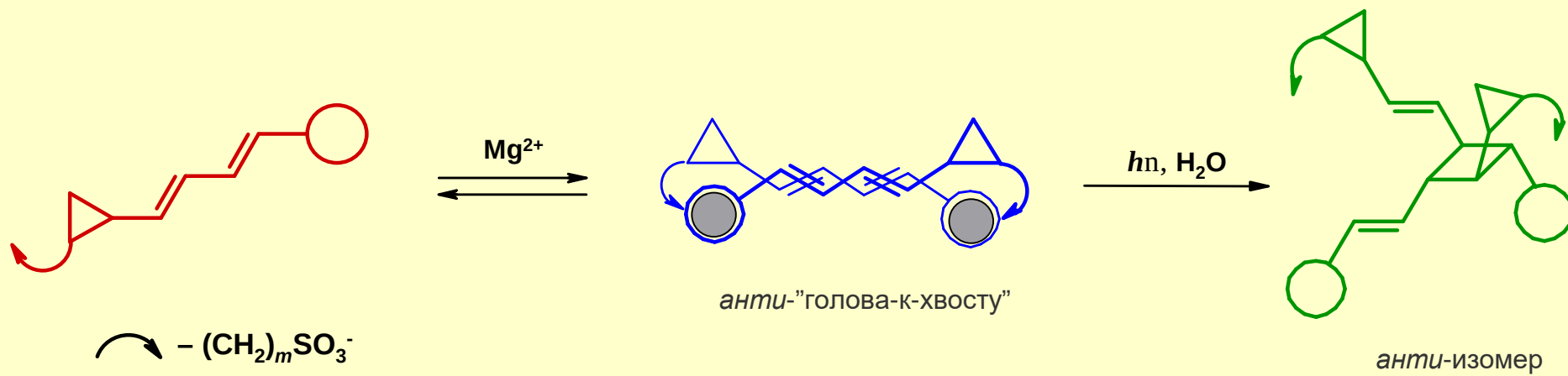
СПЕКТРЫ ЯМР ^1H



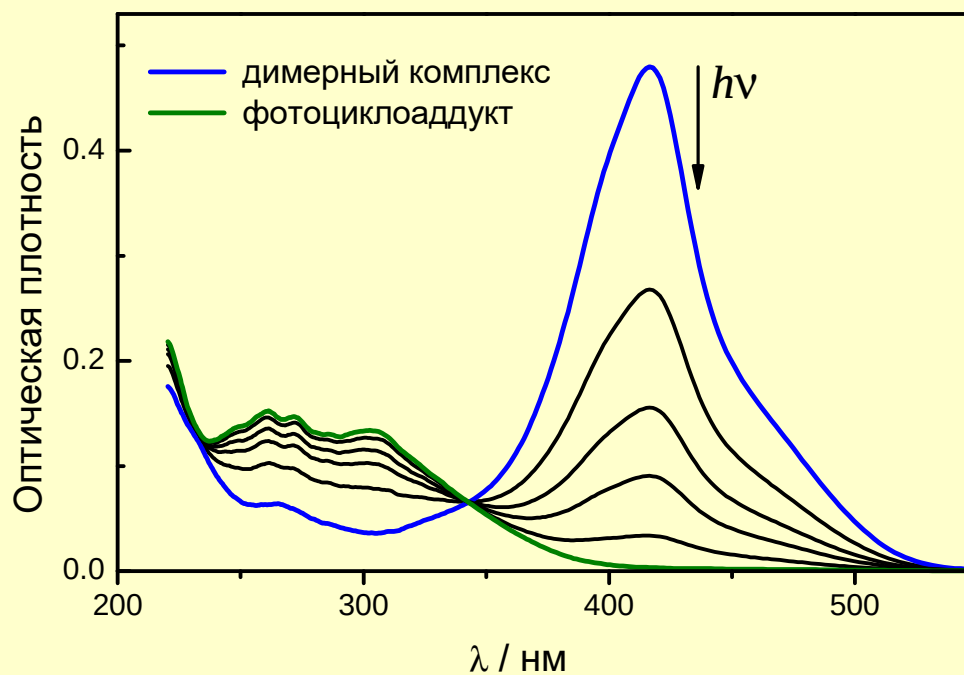
ДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ



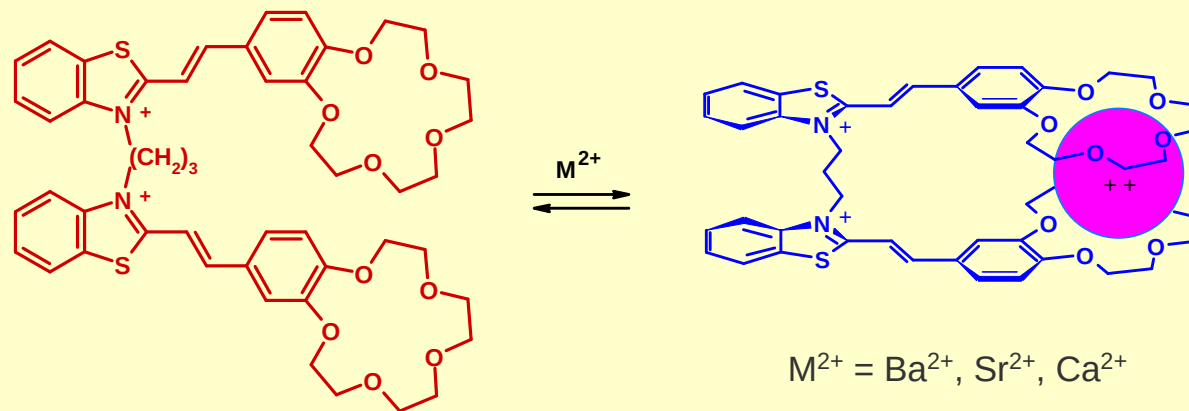
[2 + 2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ КБК



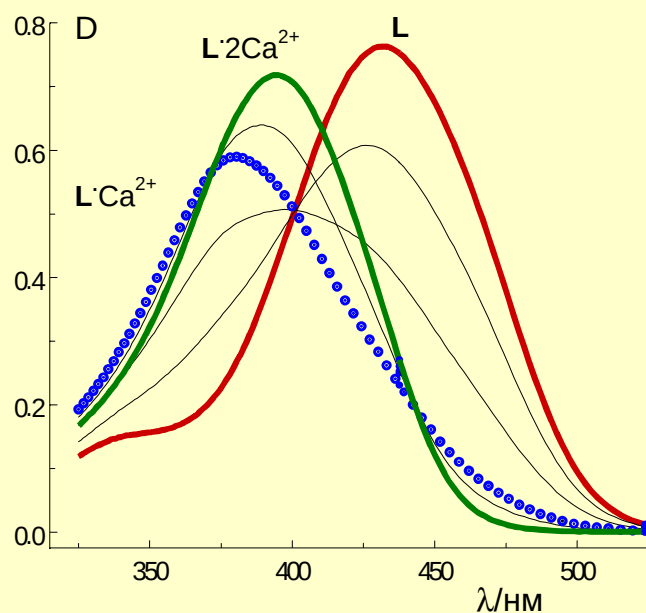
$$F_{\text{ФЦП}} = 0.35$$



Самосборка сэндвичевых комплексов

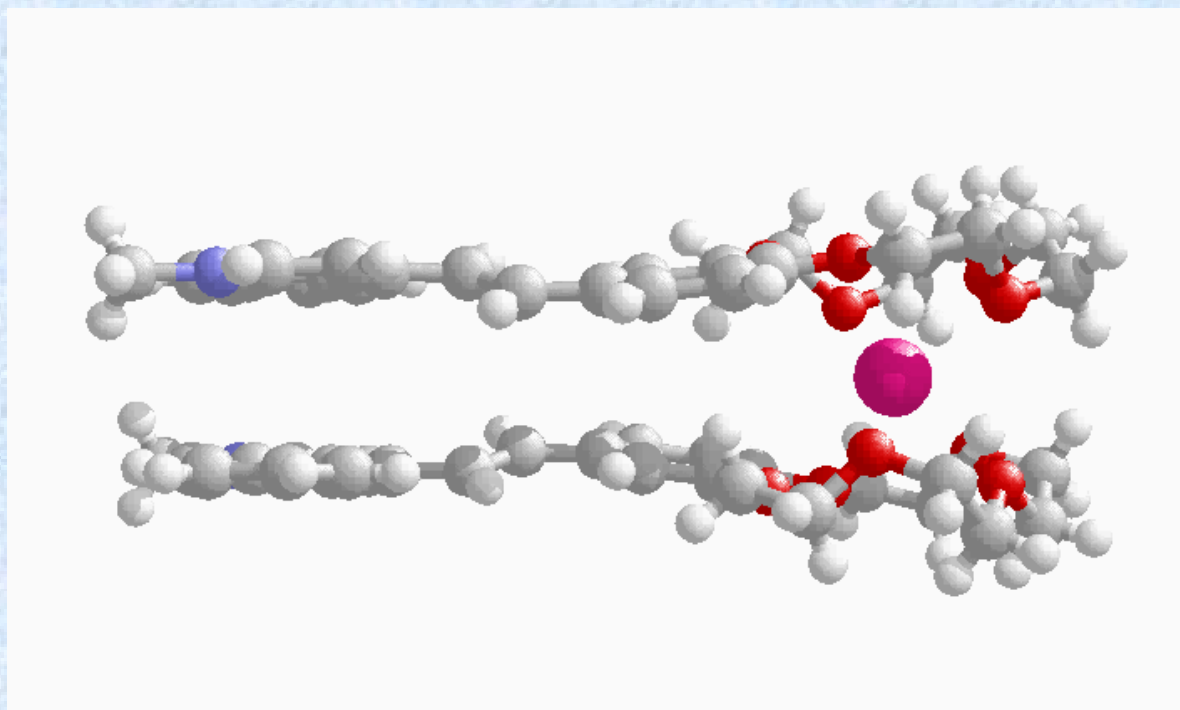
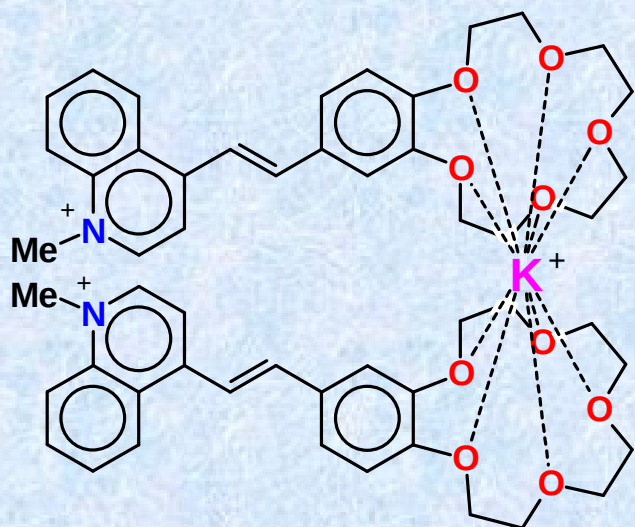


транс,транс-изомер

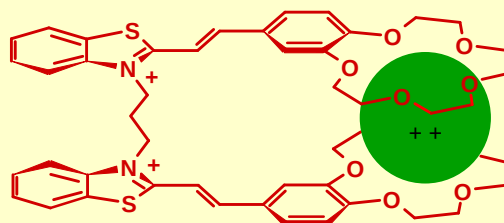


Комплекс	$\log K_1$	λ_{LM} , нм	$\lambda_L - \lambda_{LM}$, нм
$L \cdot Ba^{2+}$	8.0	390	42
Мономер $\cdot Ba^{2+}$	4.39	402	28

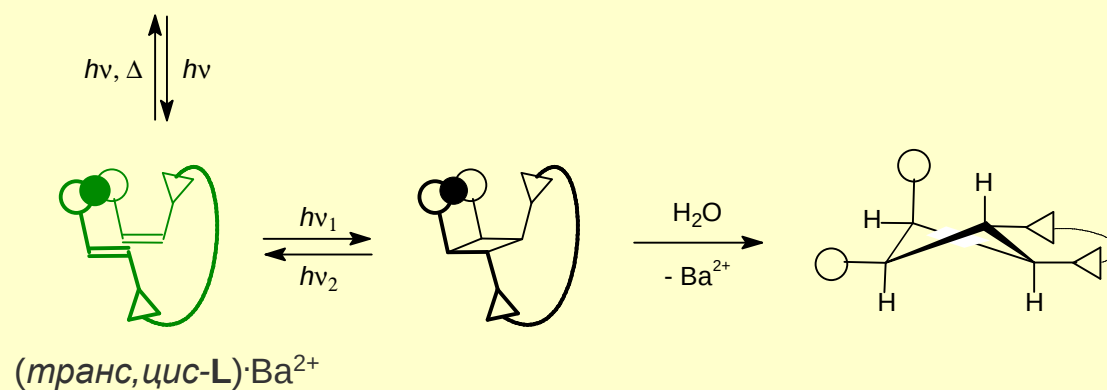
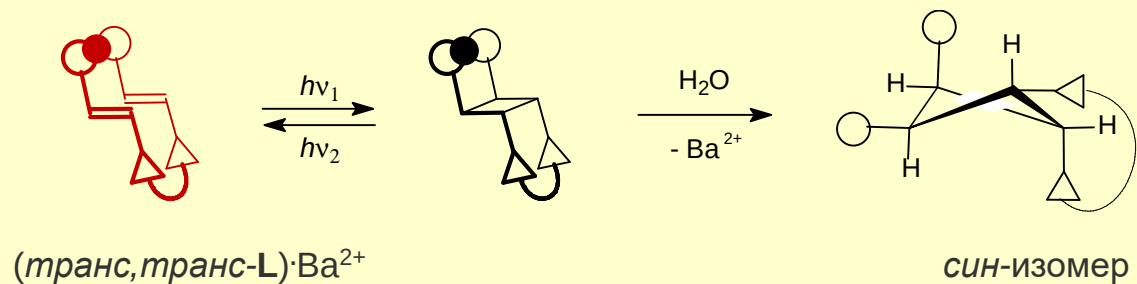
Рентгеноструктурный анализ



Внутримолекулярное [2 + 2]-фотоциклоприсоединение бисКСК



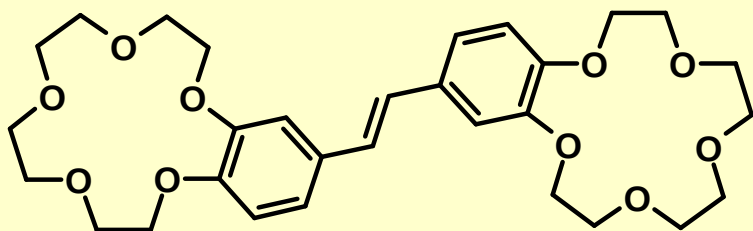
(*транс,транс*-L)·Ba²⁺



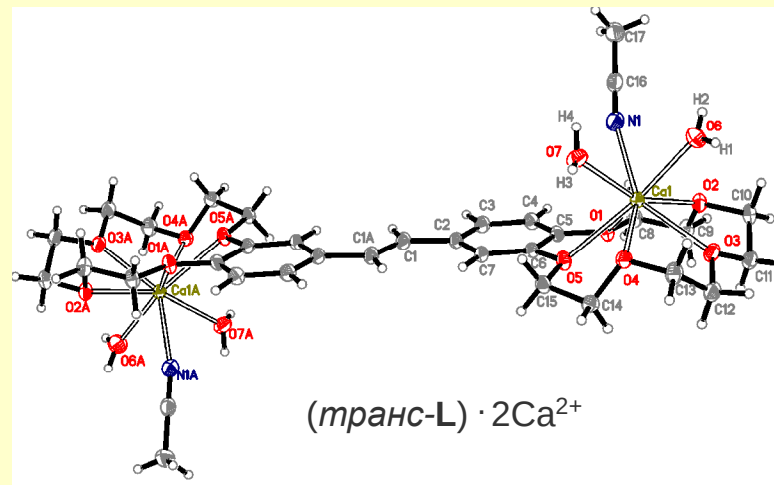
$$F_{\text{фцп}} = 0.001$$

$$F_{\text{ретро-фцп}} = 0.3$$

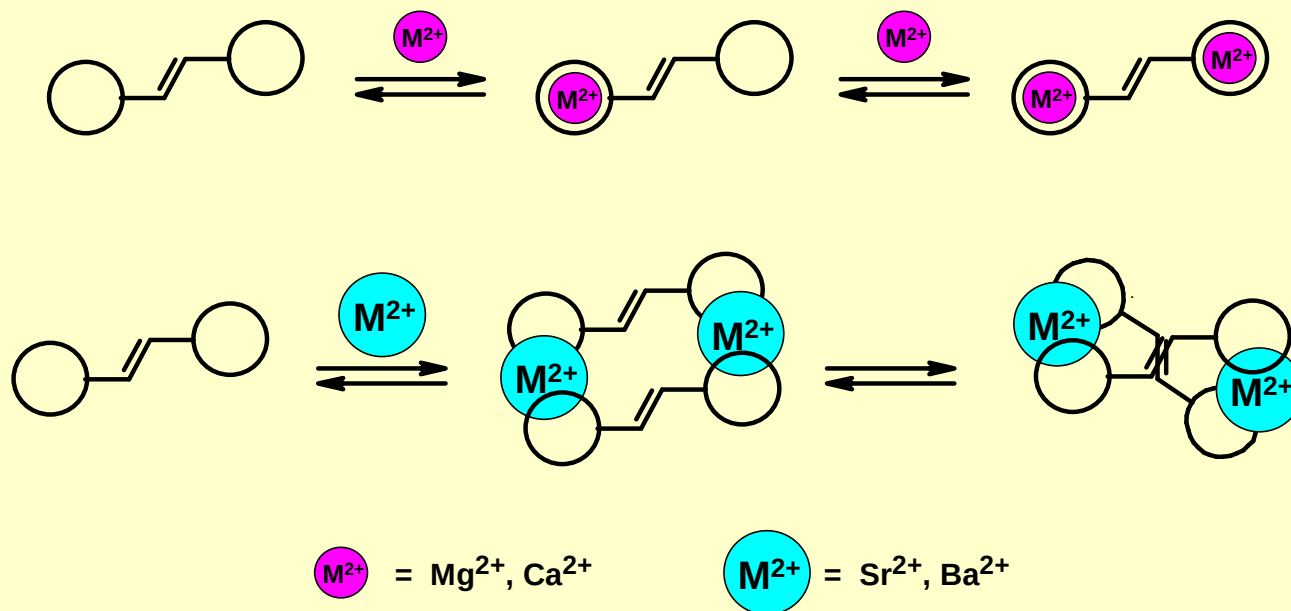
Комплексообразование бисКС



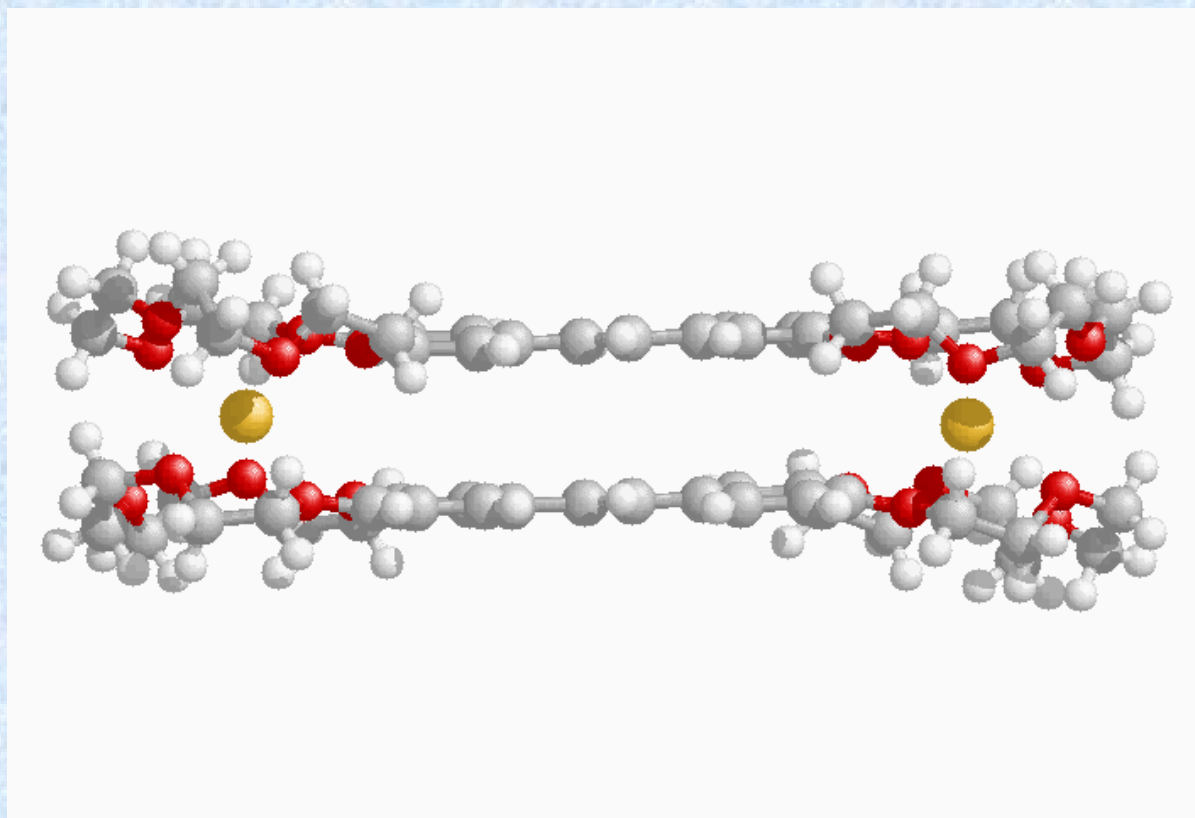
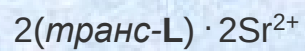
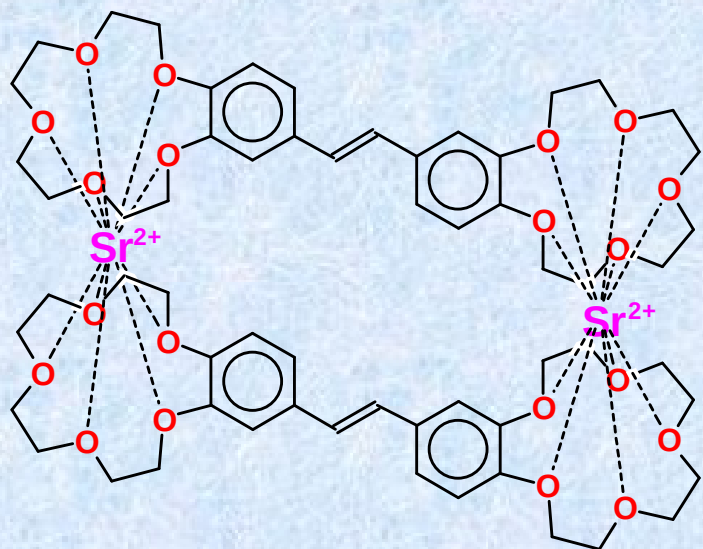
транс-L



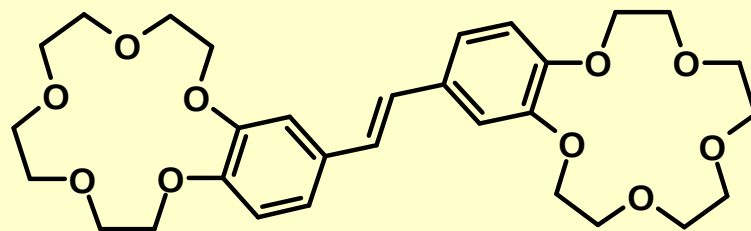
(*транс-L*) · 2Ca²⁺



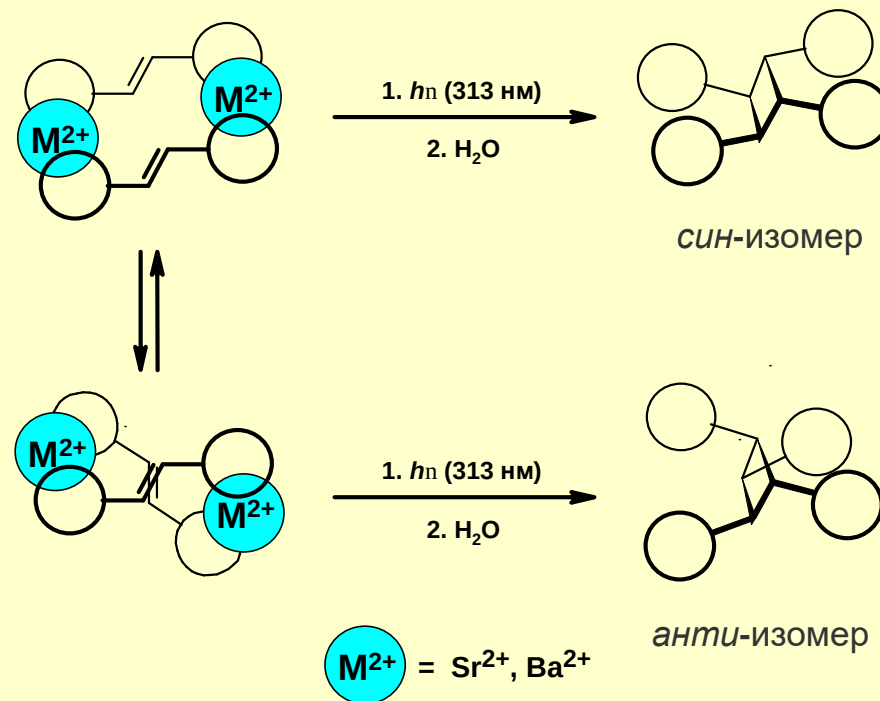
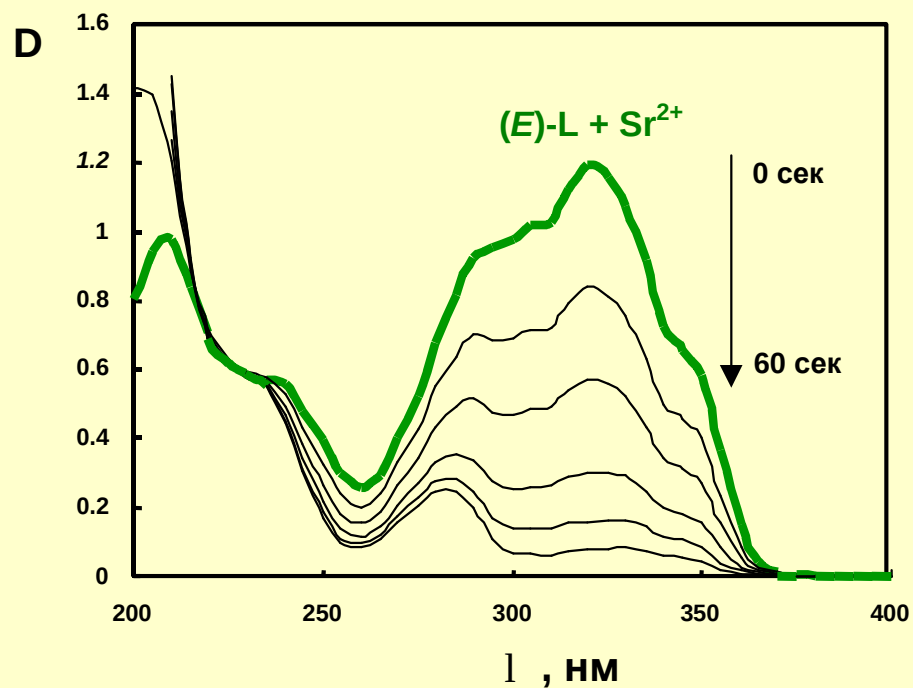
Рентгеноструктурный анализ



[2 + 2]-Фотоциклоприсоединение бисКС



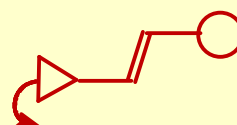
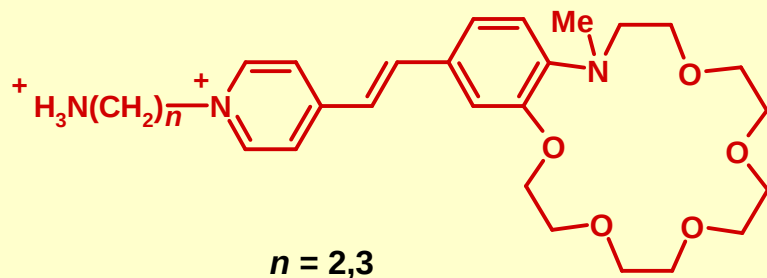
транс-L



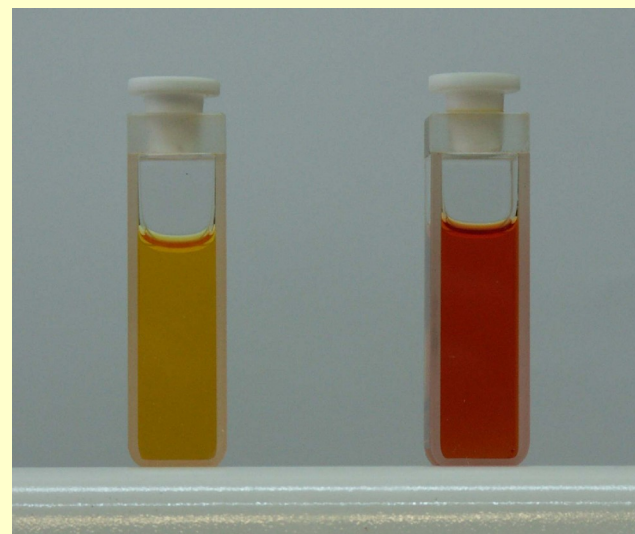
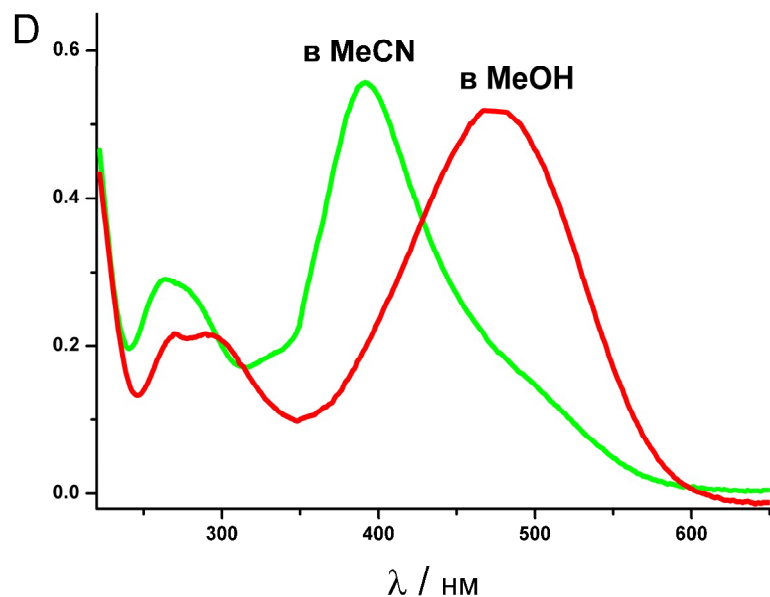
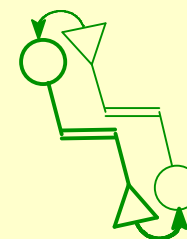
**Самосборка
в фотопереключаемые супрамолекулярные устройства
с участием водородных связей**

Часть II

Димеризация КСК



самопроизвольно

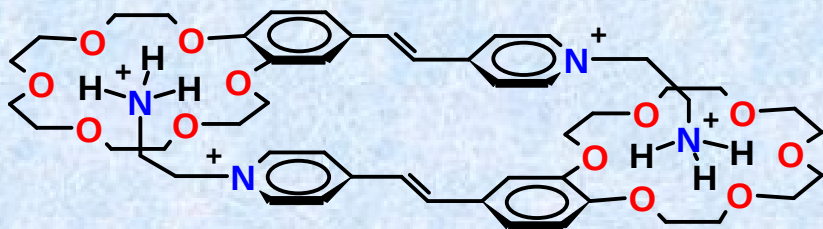


в MeCN

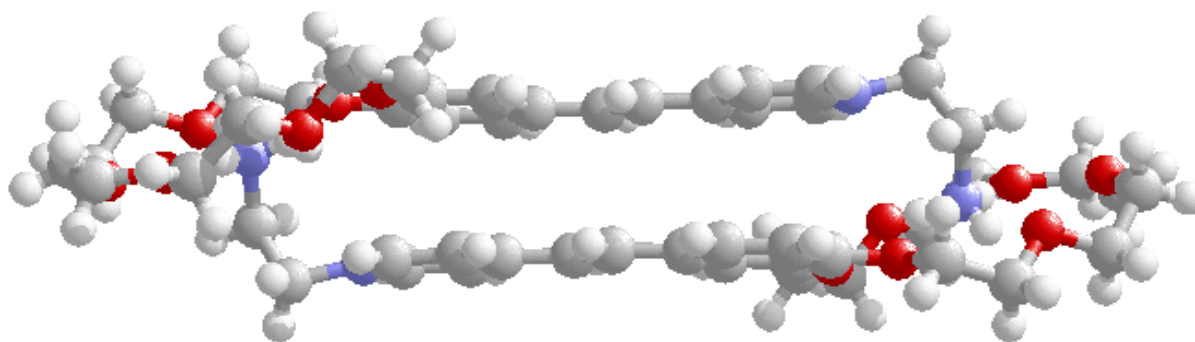
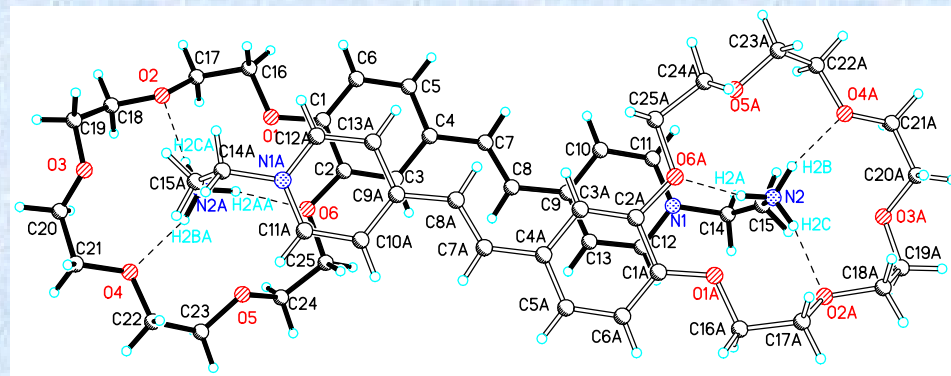
в MeOH

RF patent 2278134 2006;
J. Org. Chem. **2014**, 79, 11416;
J. Phys. Chem. A **2015**, 119, 13025;
New J. Chem. **2016**, 40, 7542.

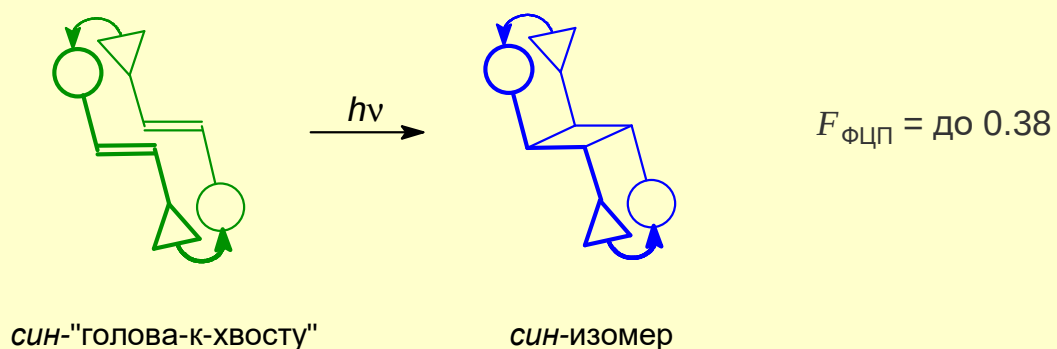
РСА димерных комплексов КСК



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



[2 + 2]-Фотоциклоприсоединение КСК

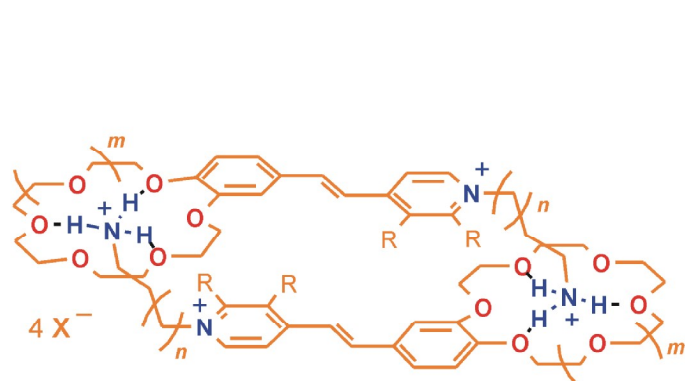


Выход, %		Выход, %	
	100		33
	100		0
	40		0

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

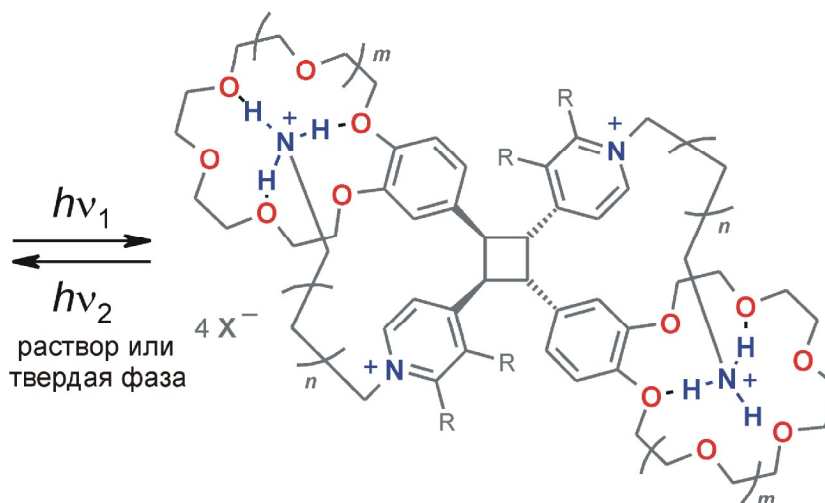
в MeCN, время облучения, 4 ч

Супрамолекулярные фотопереклюатели на основе аммонийалкильных производных краунсодержащих стириловых красителей



$X = \text{Br}, \text{ClO}_4; R = \text{H}, R + R = \text{бензо};$
 $n, m = 0, 1$

димерные комплексы
стириловых красителей



rctt изомеры
производных циклобутана

краситель

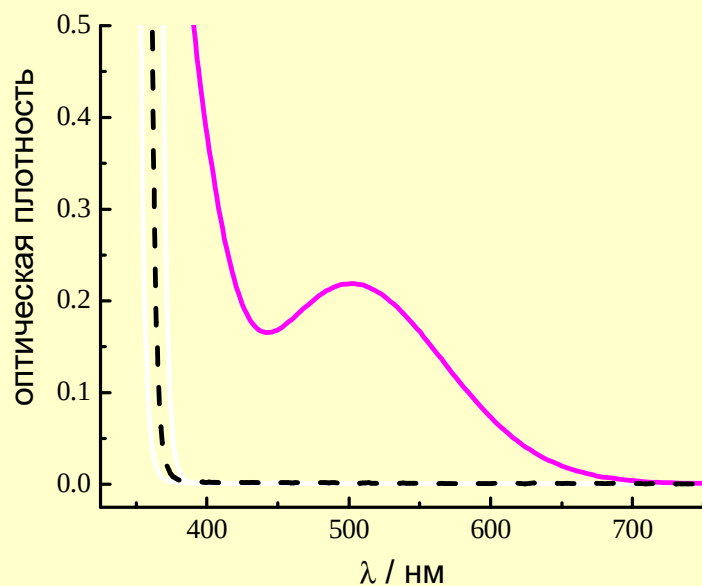
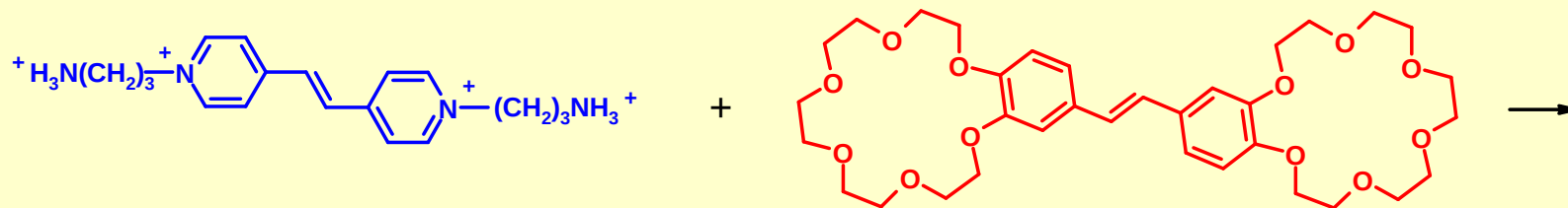


циклобутан

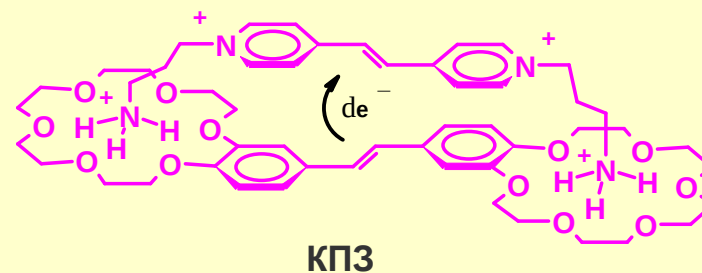
$(X = \text{ClO}_4;$
 $R = \text{H}; n = m = 1)$

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

Образование комплексов с переносом заряда бисКС



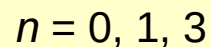
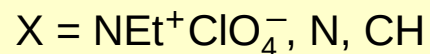
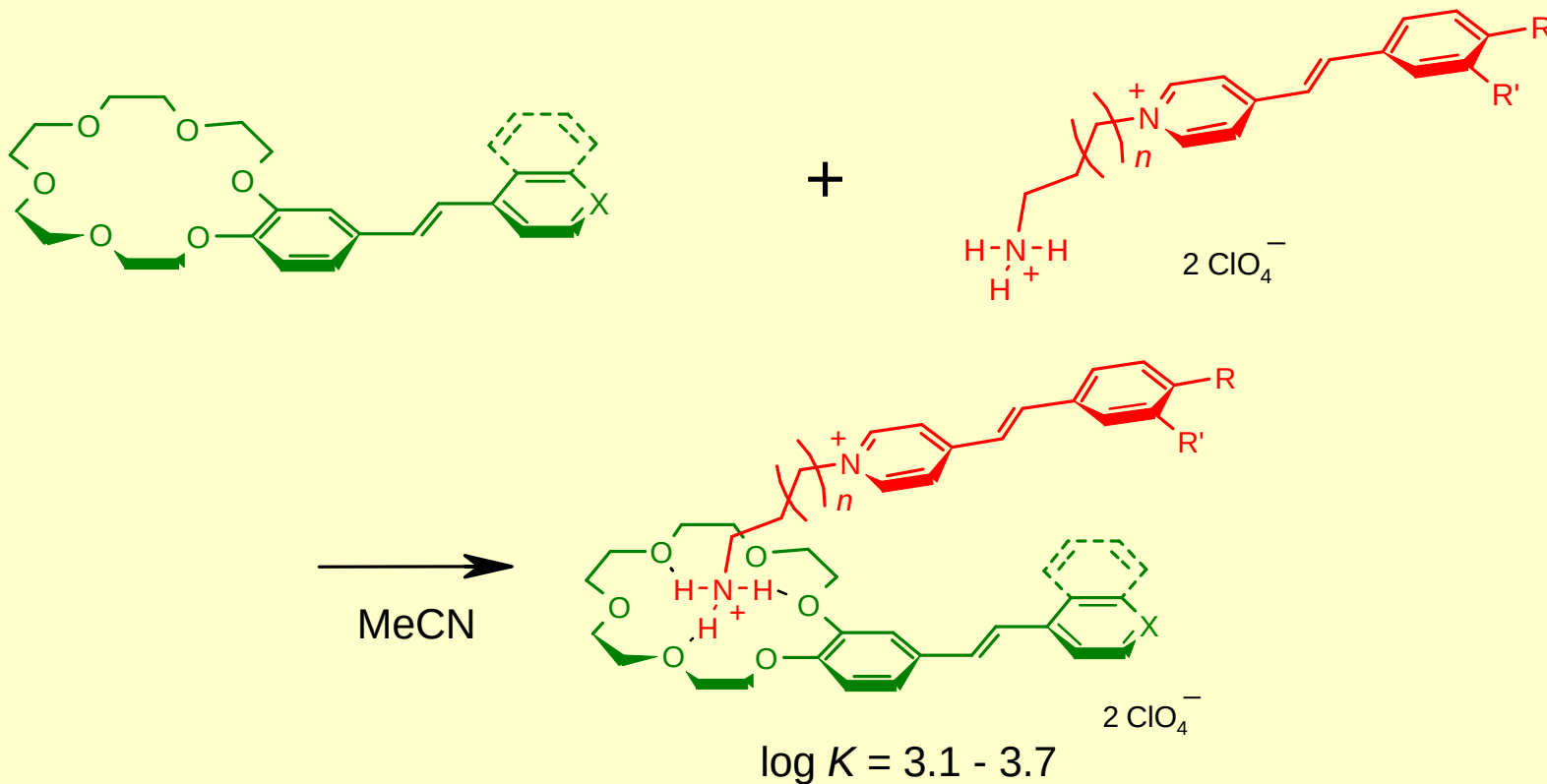
MeCN



$$\log K = 9.08$$

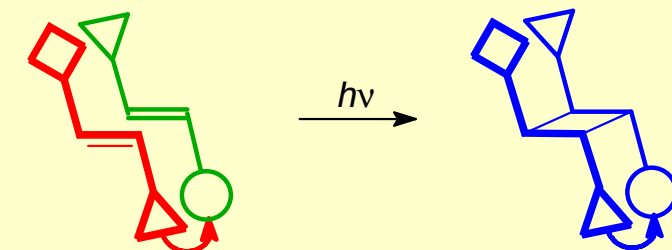
Org. Lett. **1999**, 1, 1697 ;
New. J. Chem. **2005**, 29, 881;
J. Org. Chem. **2011**, 76, 6768;
Photochem. Photobiol. Sci. **2017**, 16, 1801;
ACS Omega **2020**, 5, 25993.

Образование псевдодимерных комплексов



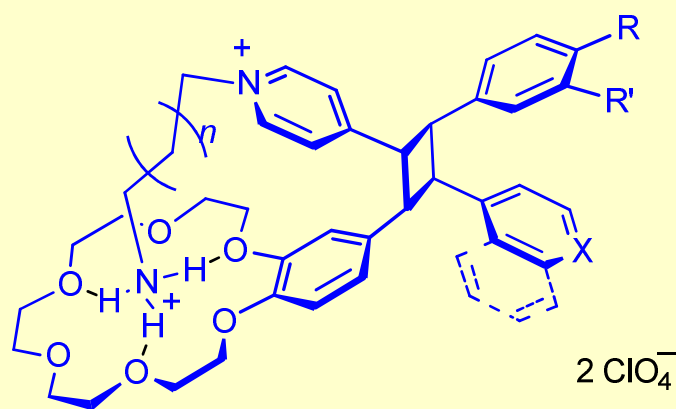
Mendeleev Commun., **2007**, 17, 29;
New. J. Chem. **2016**, 40, 7542;
Dyes Pigments **2020**, 172, 107825;
J. Org. Chem. **2021**, 86, 3164.

кросс [2 + 2]-Фотоциклоприсоединение



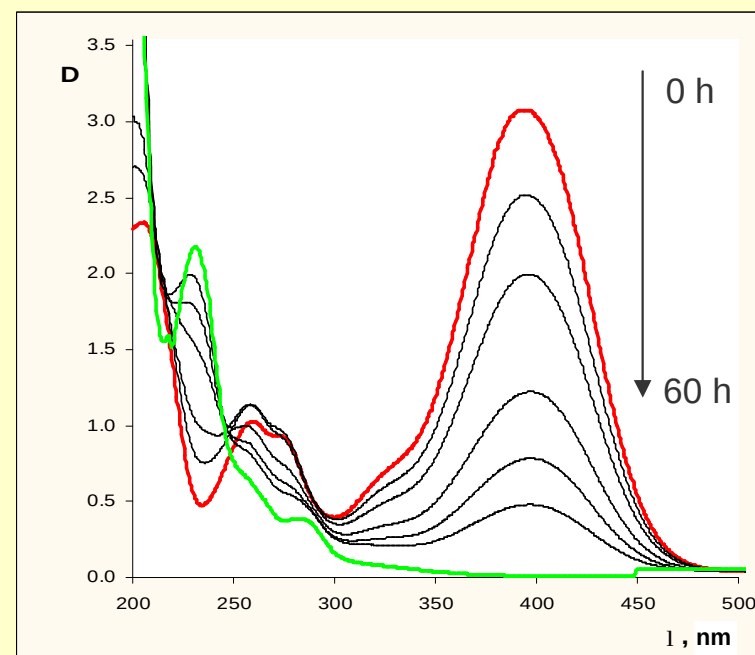
один из 38
возможных изомеров

син-"голова-к-хвосту"



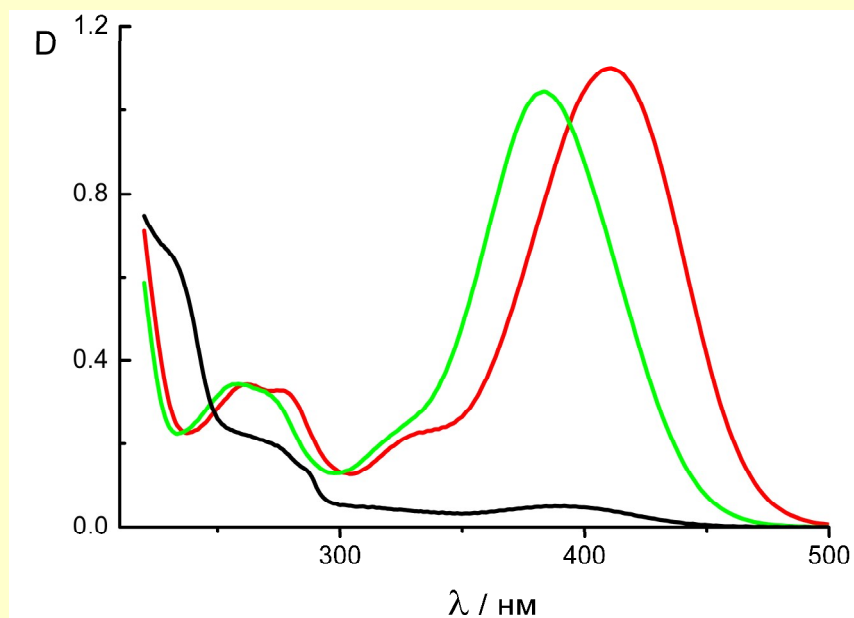
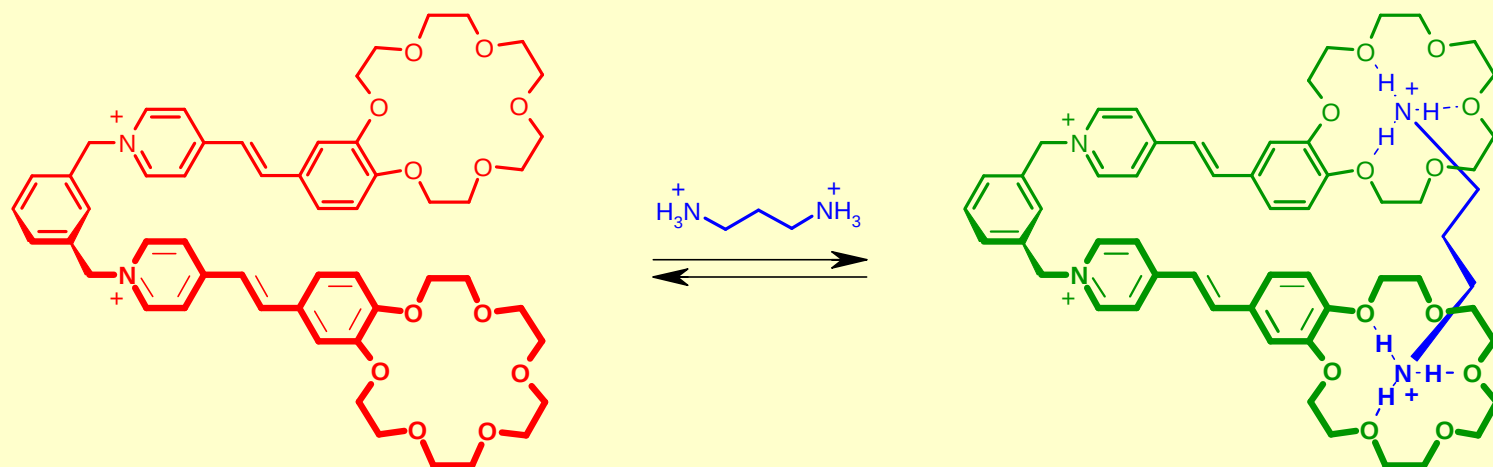
$X = N^+Et ClO_4^-, N, CH$

rctt изомеры

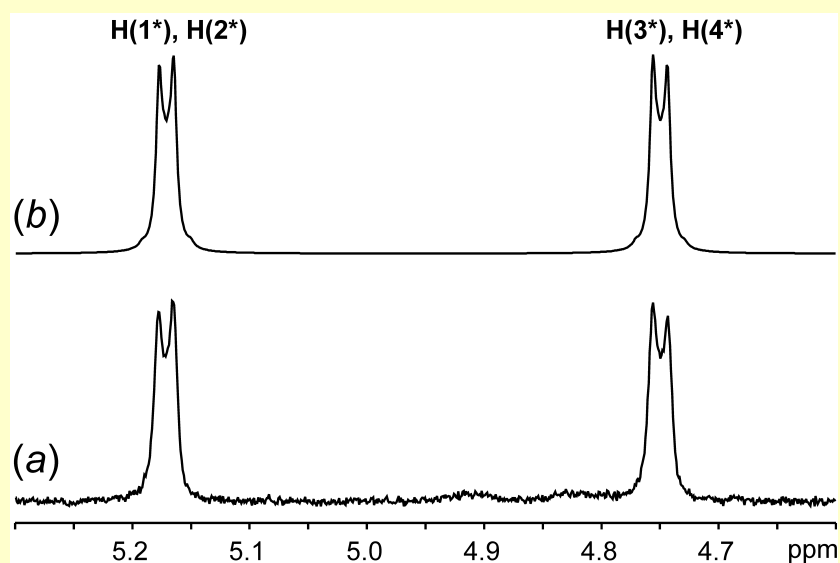
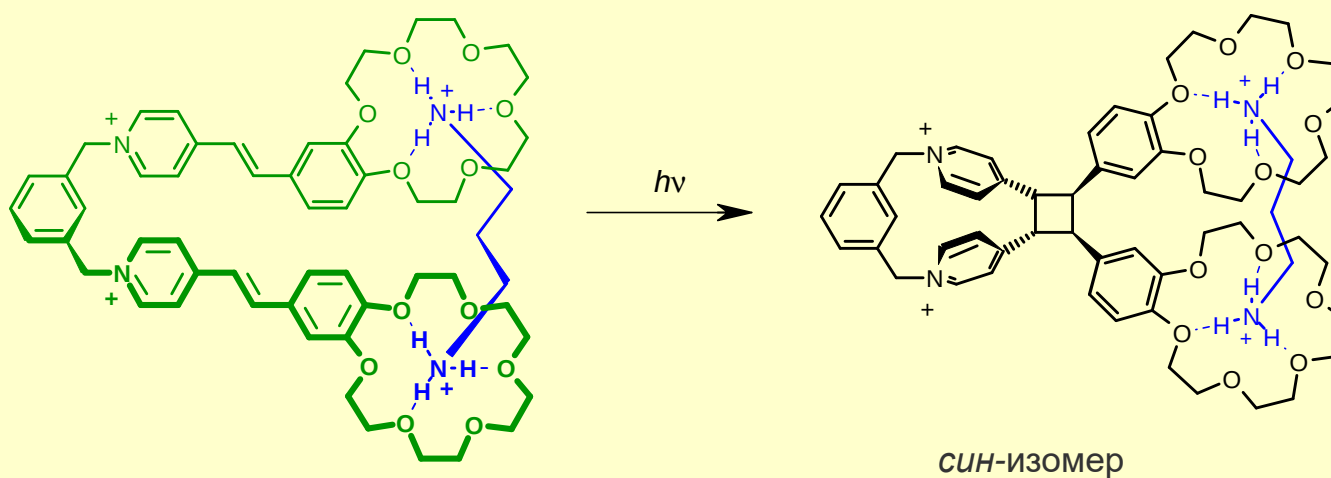


Mendeleev Commun., **2007**, 17, 29;
 Патент РФ 2383571 **2010**;
New. J. Chem. **2016**, 40, 7542;
Dyes Pigments **2020**, 172, 107825;
J. Org. Chem. **2021**, 86, 3164.

ОБРАЗОВАНИЕ ПСЕВДОСЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

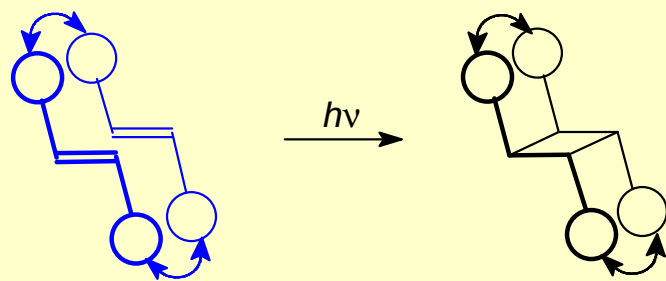


Внутримолекулярное [2 + 2]-фотоциклоприсоединение



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

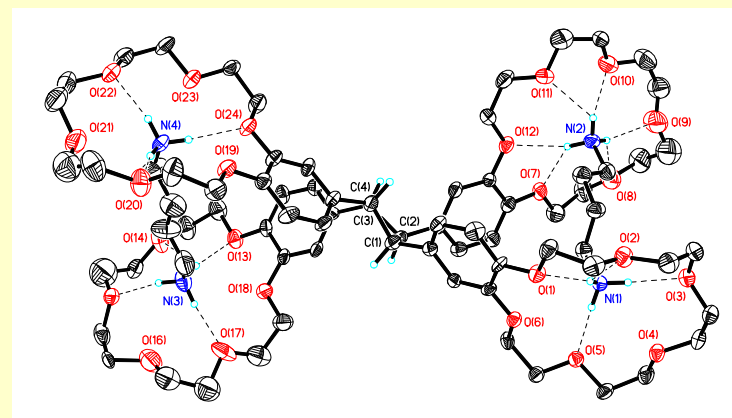
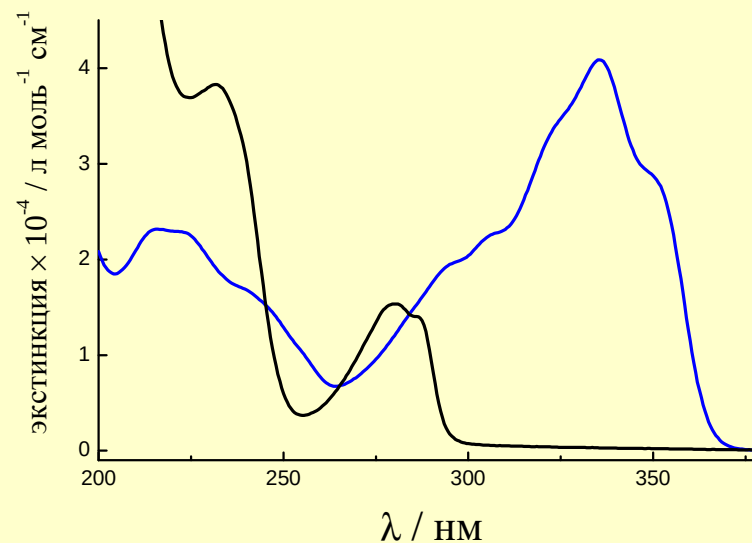
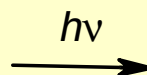
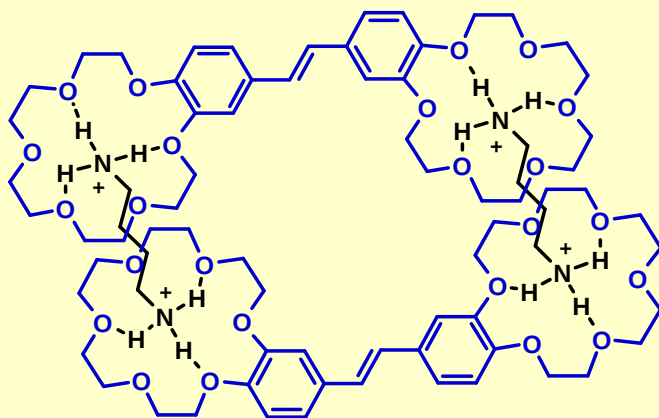
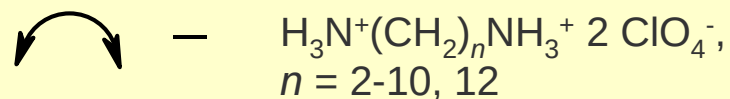
Образование биспсевдосэндвичевых комплексов и [2 + 2]-автофотоциклоприсоединение



син-комплекс

син-изомер

$$F_{\text{ФЦП}} = \text{до } 0.27$$



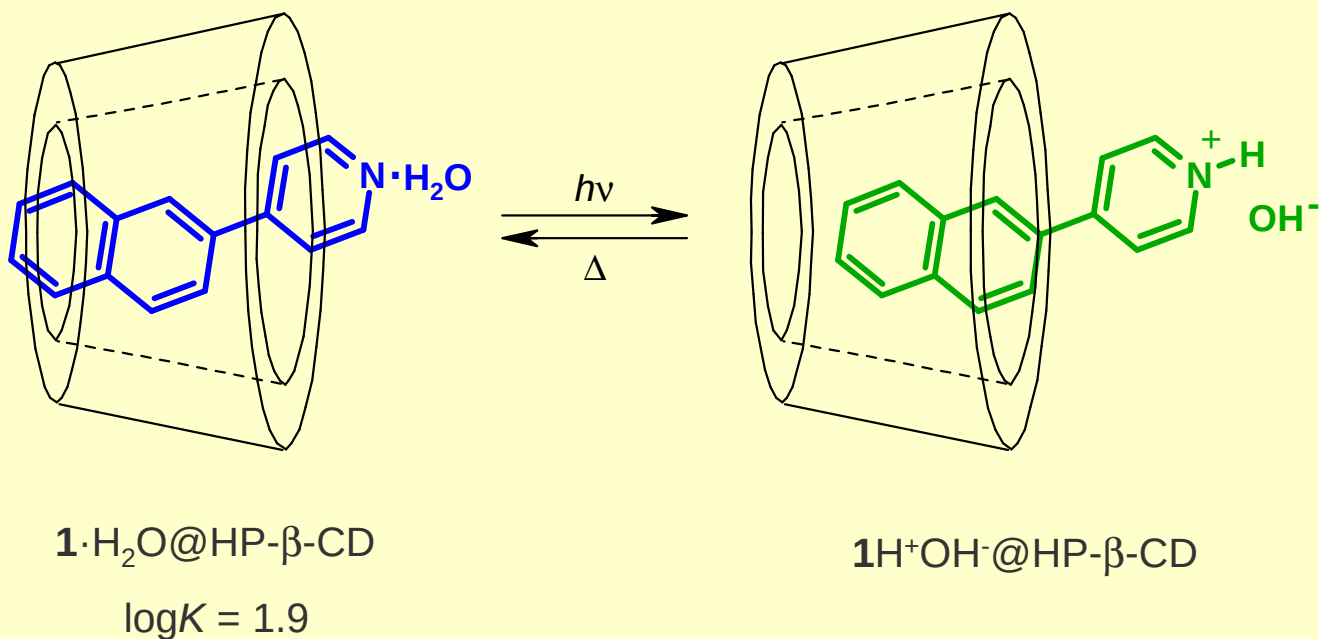
син-изомер

Изв. АН. Сер. хим. **2009**, 58, 108;
 New J. Chem. **2011**, 35, 724;
 J. Photochem. Photobiol. A. **2017**, 340, 80.

Самосборка в фотоуправляемые супрамолекулярные машины

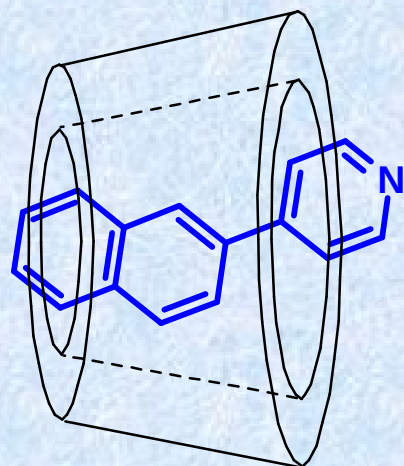
Часть III

ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА

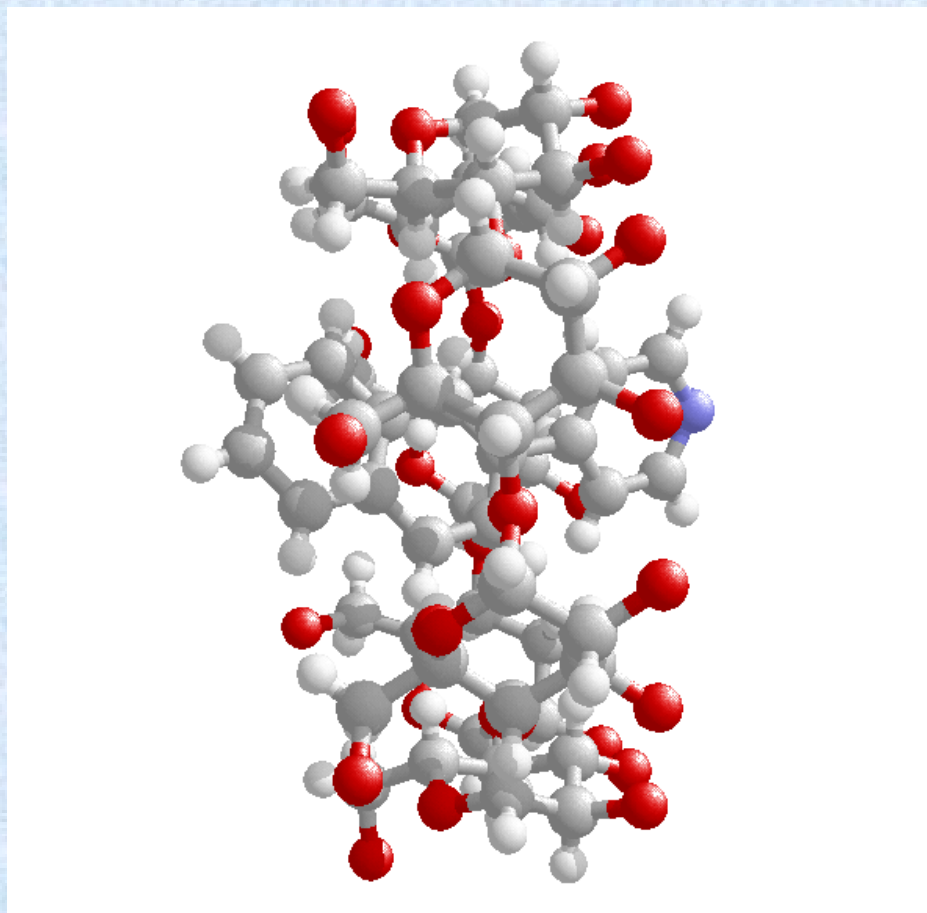


Обнаружение обратимого фотоиндуцированного механического перемещения нафтилпиридина в полости β -циклодекстрина позволило разработать новый вид фотоуправляемых супрамолекулярных машин.

РСА фотоуправляемой супрамолекулярной машины

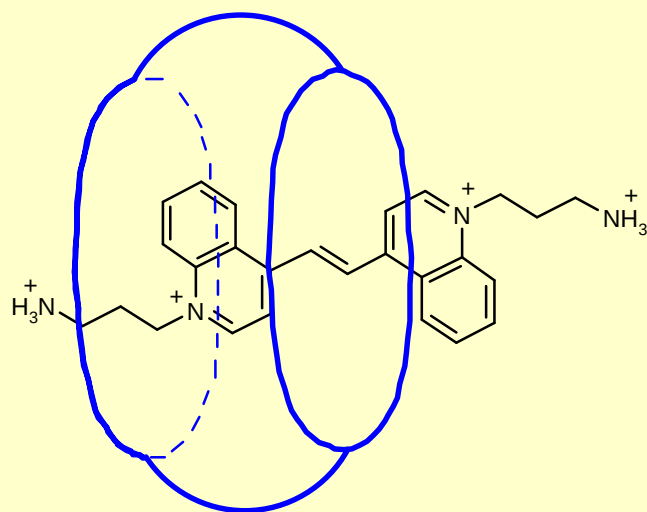


1@ β -CD



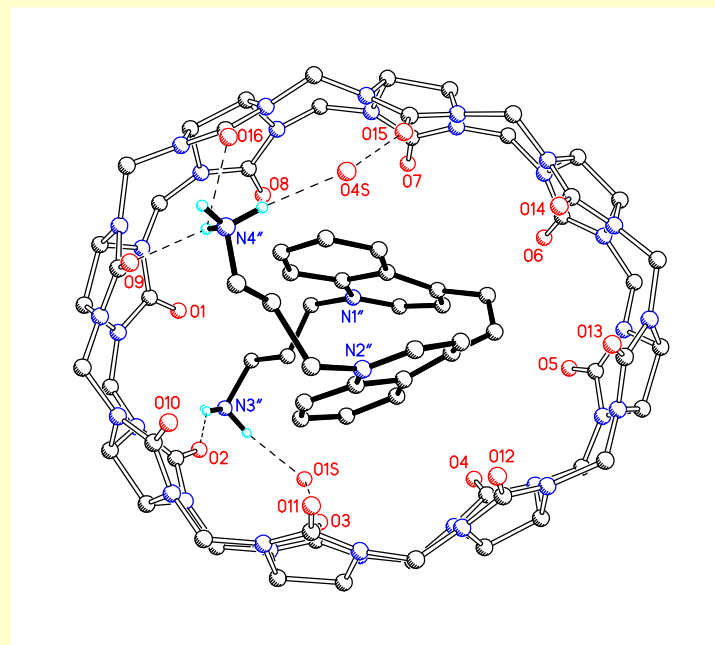
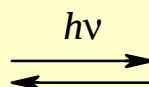
Изв. АН. Сер. хим. **2004**, 53, 2420;
J. Photochem. Photobiol. **2011**, 217, 87;
Изв. АН. Сер. хим. **2013**, 62, 2150.

ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА



транс-V@CB[8]

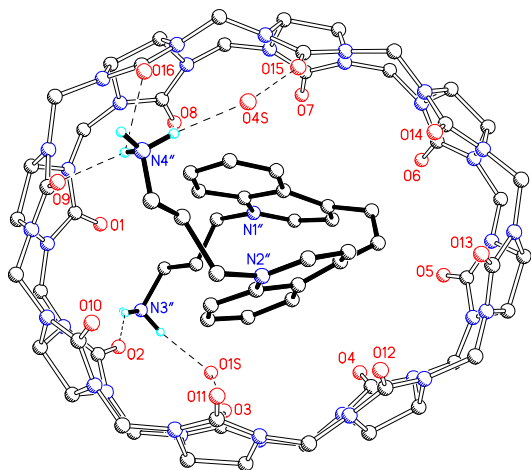
$\log K = 4.6$



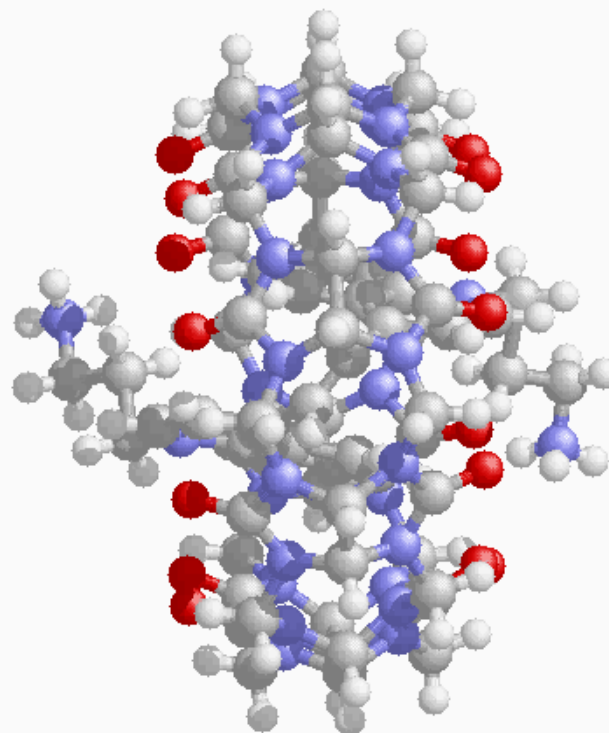
цис-V@CB[8]

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

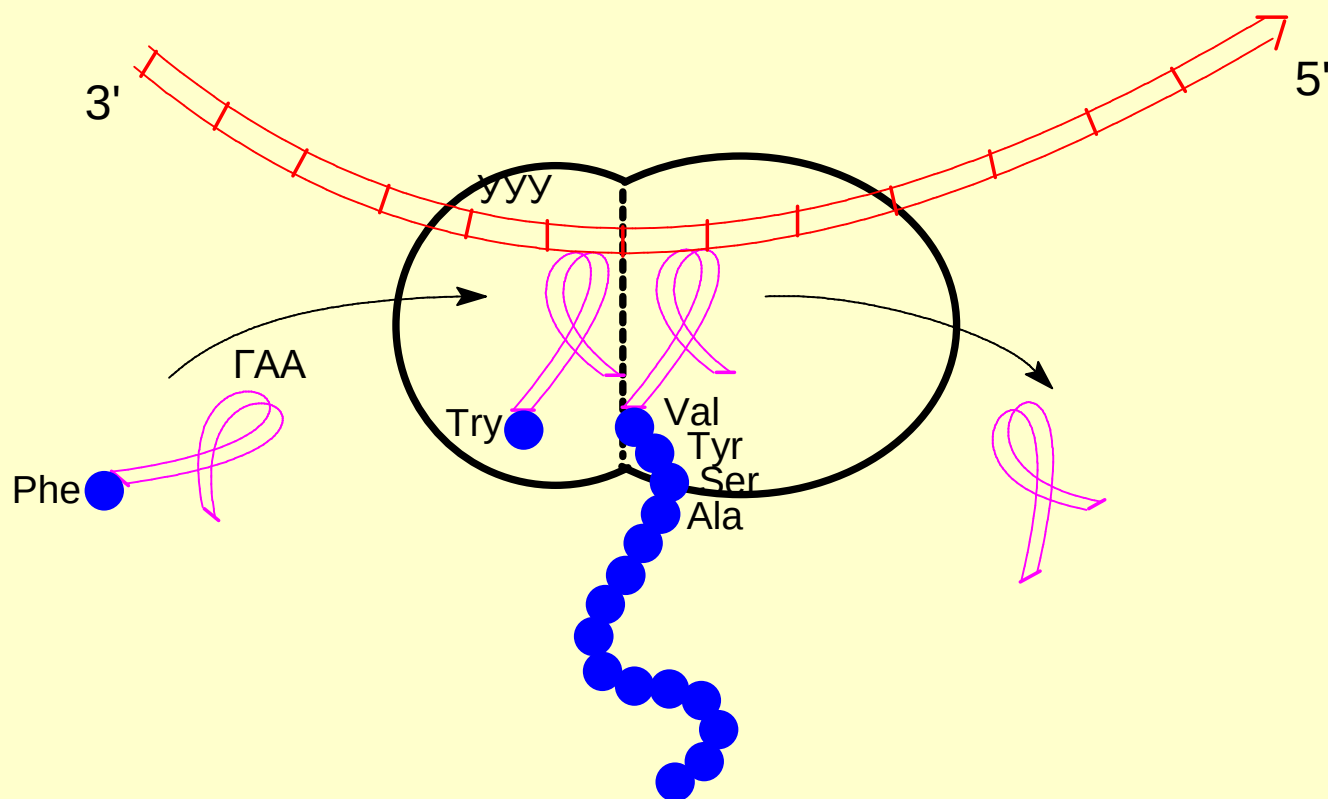
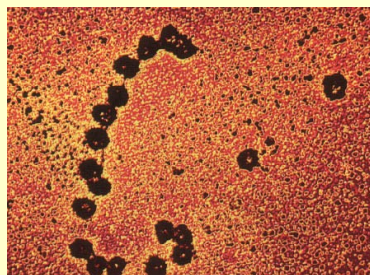
РСА фотоуправляемой супрамолекулярной машины



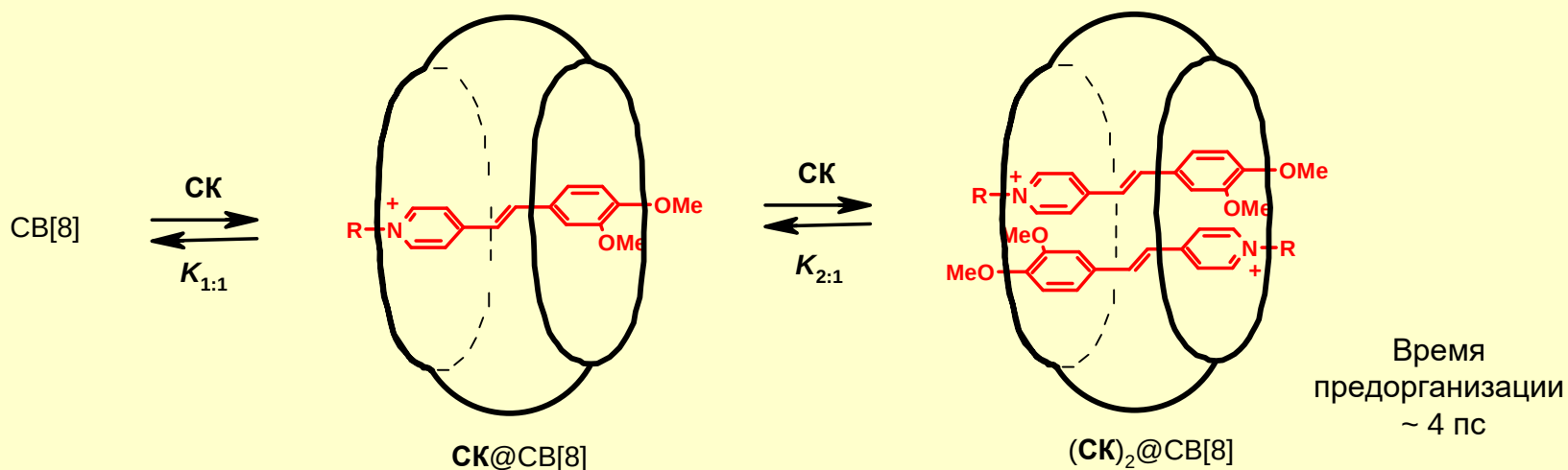
cis-V@CB[8]



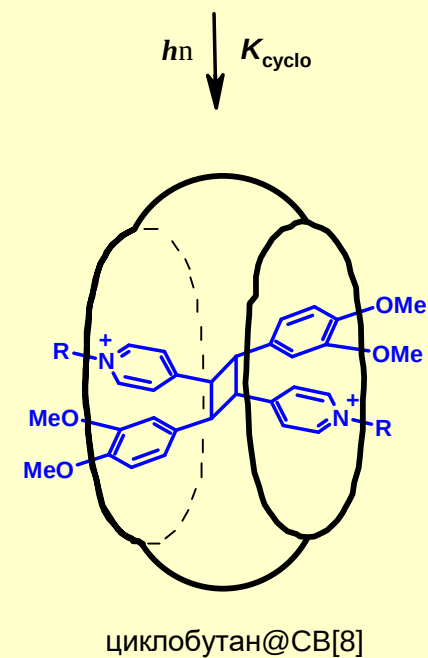
Рибосома – природный молекулярный ассемблер



ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ

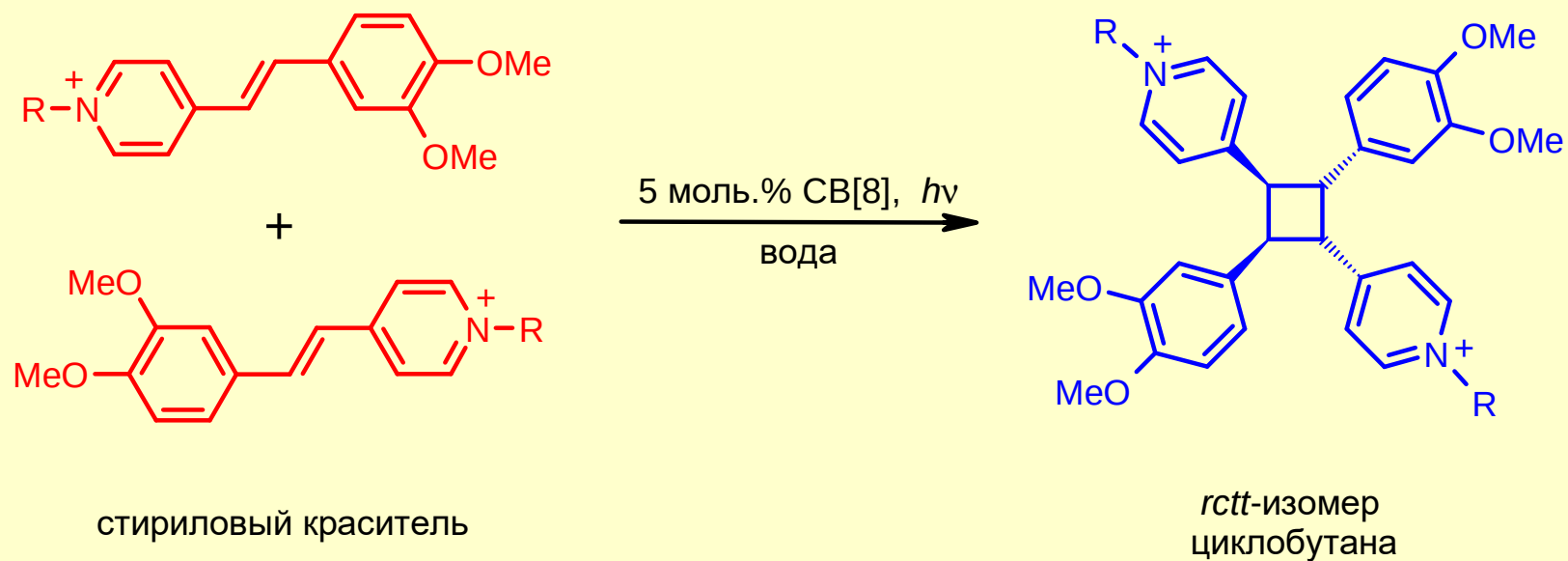


CK	CB[8]		
R	log $K_{1:1}$	log $K_{2:1}$	log K_{cyclo}
Et	4.9	4.1	4.3
$(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$	5.0	4.4	4.8
$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	4.0	2.6	3.2

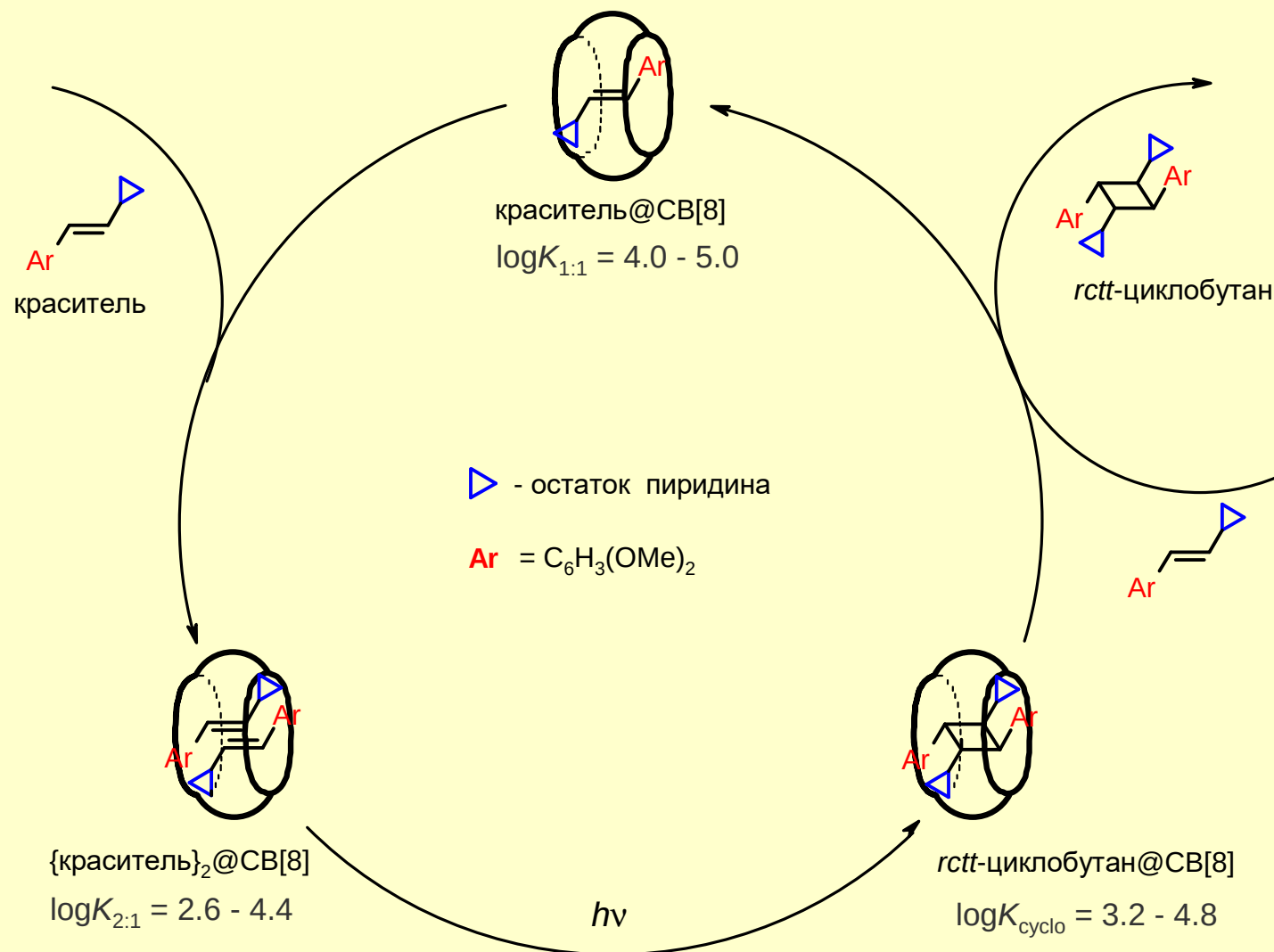


Eur. J. Org. Chem. **2010**, 2587;
J. Phys. Chem. A. **2011**, 115, 4505;
J. Photochem. Photobio. A. **2013**, 253, 52;
Chem. Phys. Lett. **2016**, 647, 157.

ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АССЕМБЛЕР НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[8]УРИЛА

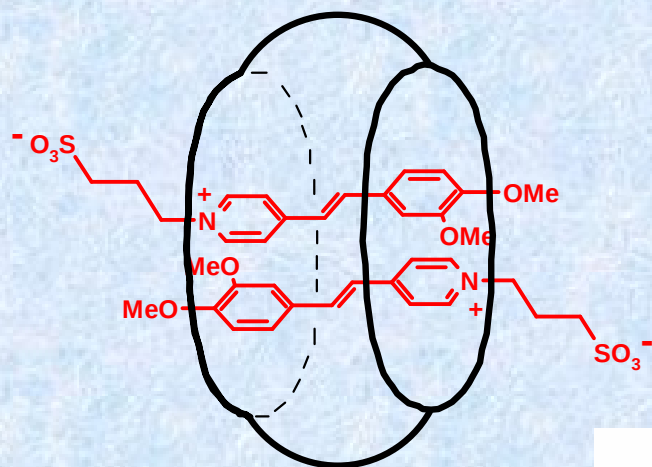


ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АССЕМБЛЕР НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[8]УРИЛА



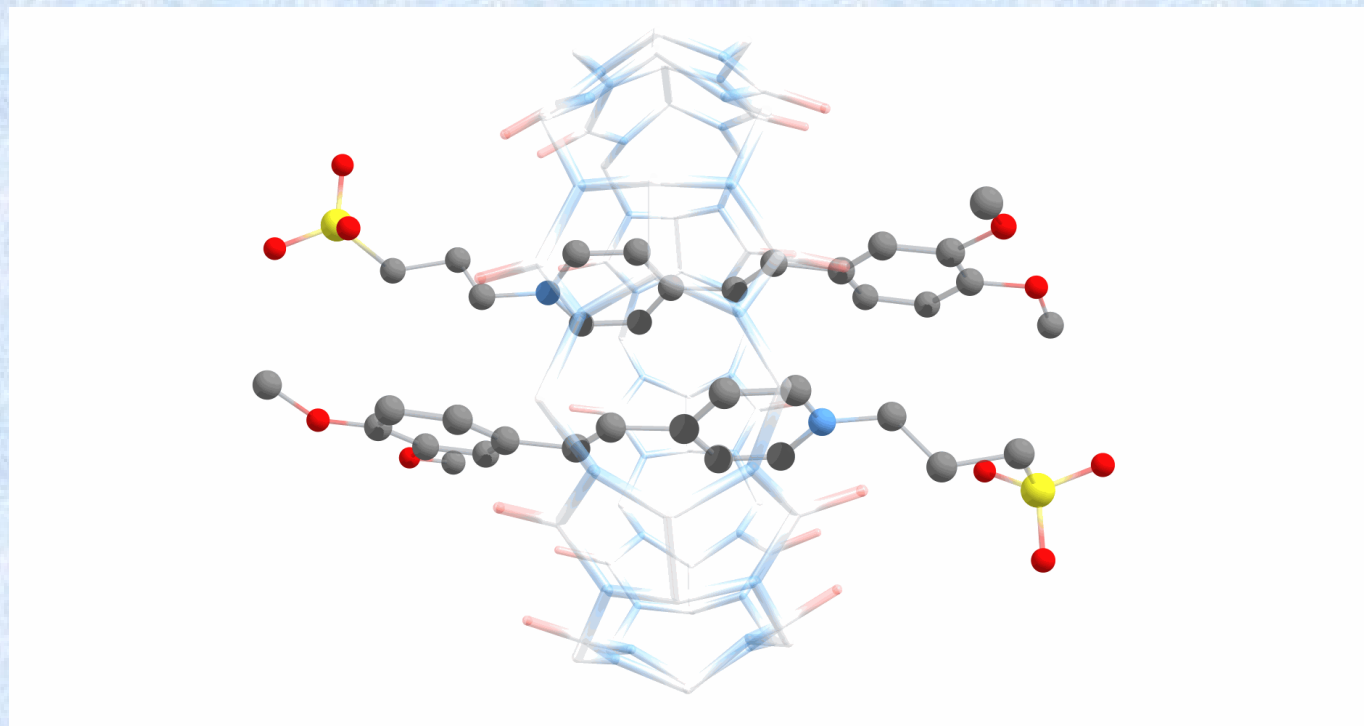
Eur. J. Org. Chem. **2010**, 2587;
J. Phys. Chem. A **2011**, 115, 4505;
J. Photochem. Photobio. A **2013**, 253, 52;
Chem. Phys. Lett. **2017**, 673, 99.

РСА фотоуправляемого супрамолекулярного ассемблера



(CK)₂@CB[8]

Время предорганизации ~ 4 пс



Можно реализовать все основные типы фотопроцессов:

- § Флуоресценцию, образование эксимера
- § Фотодиссоциацию
- § Фотоизомеризацию
- § Фотоциклоприсоединение
- § Фотоэлектроциклизацию
- § Образование комплекса с переносом заряда, перенос электрона
- § Перенос протона
- § Перенос энергии
- § ТИСТ-состояние

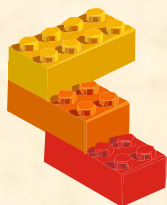
Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 57, 1299 (обзор);

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);

Громов С. П., Чибисов А. К., Алфимов М. В. *Химическая физика* **2021**, 40, 9 (обзор).

Супрамолекулярный конструктор мультихромофорных супрамолекулярных устройств и машин



Уникальный комплекс необходимых характеристик:

- § Доступность неопределённых 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.



Прикладной потенциал: новая методология построения материалов для нанофотоники

18 патентов

Продemonстрировано на примере создания:



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

Громов С. П., Чибисов А. К., Алфимов М. В. *Химическая физика* **2021**, 40, 9 (обзор).

Публикации:

Более 320 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 органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
- Институт биорганической химии им. М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова РАН
- Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова
- University of Durham, Great Britain
- Max-Planck-Institut fur Biophysikalische Chemie, Germany
- am Engler-Bunte Institut der Universitat Karlsruhe, Germany
- North Carolina State University, U.S.A.
- The Florida State University, U.S.A.
- University of Umea, Sweden
- Universita' Degli Studi Di Bologna, Italy



Исследования были выполнены при финансовой поддержке следующих фондов и организаций:

- Российский научный фонд (2014 - 2021)
- Министерство науки и высшего образования РФ (1999 - 2021)
- РФФИ (1994 - 2020)
- Российская академия наук (2003 - 2019)
- Московское правительство (2003 - 2005)
- The Royal Society (1997 - 2017)
- INTAS (1993 - 2005)
- CRDF (1996 - 2004)
- DFG (1996 - 2004)
- ISF (1993 -1994)



Награды и премии:

Государственная премия РФ
в области науки и технологий (2018)



Премия Российской академии наук им. А. М. Бутлерова (2006)



Научное открытие СССР (1980)



Спасибо за внимание !

Современные проблемы органической химии (СПОХ-2021)

