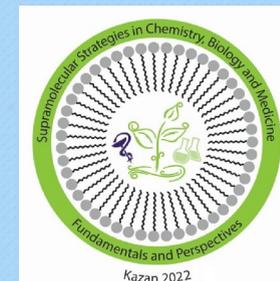


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
**ЦЕНТР ФОТОХИМИИ**

IV Школа-конференция  
для молодых ученых  
«Супрамолекулярные стратегии в  
химии, биологии и медицине:  
фундаментальные проблемы и  
перспективы»



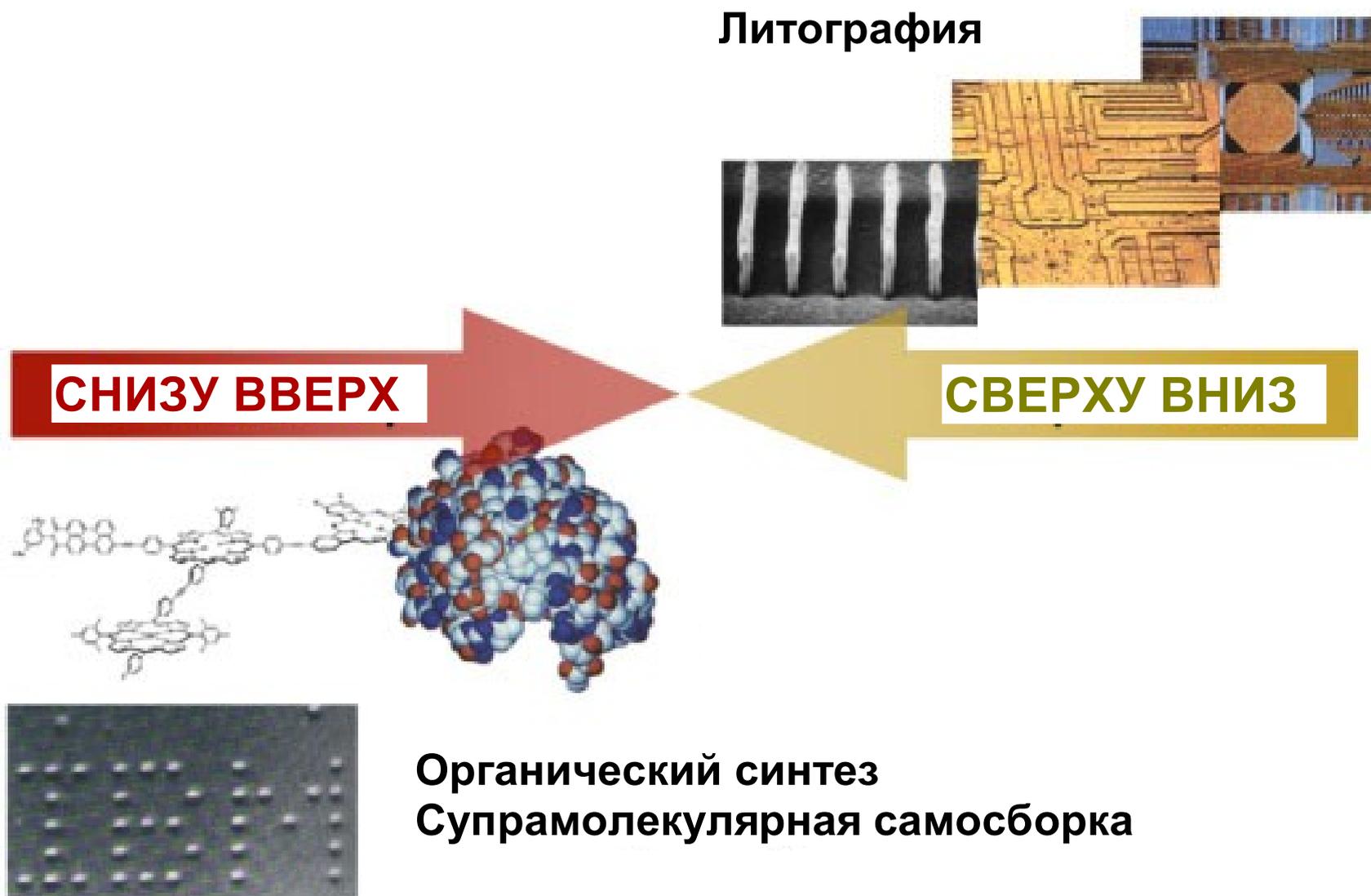
# Супрамолекулярные устройства и машины, использующие свет как источник энергии, на основе непередельных и макроциклических соединений

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

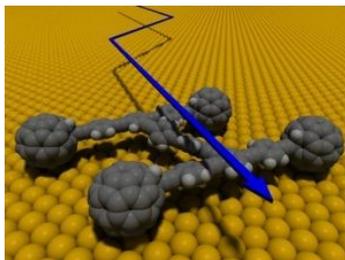
*Они могут быть использованы :*

“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.”

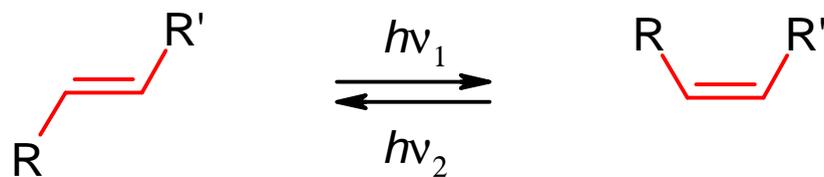
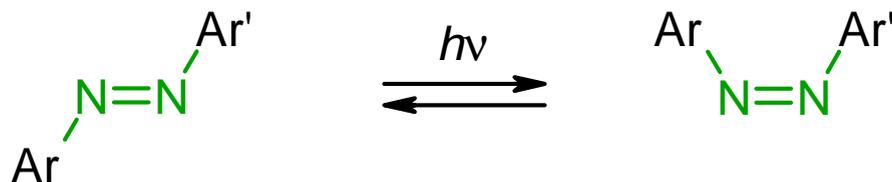
Критические технологии РФ

# Способы управления супрамолекулярными устройствами и машинами

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

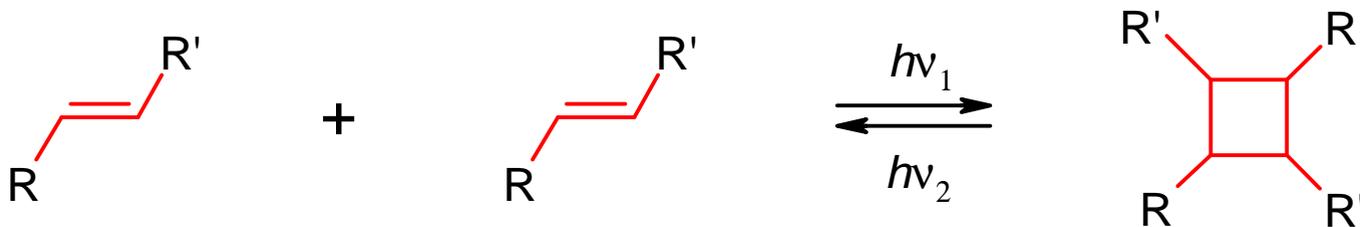


# Фотоантенны супрамолекулярных устройств и машин на основе непердельных соединений



транс-изомер

цис-изомер



циклобутан

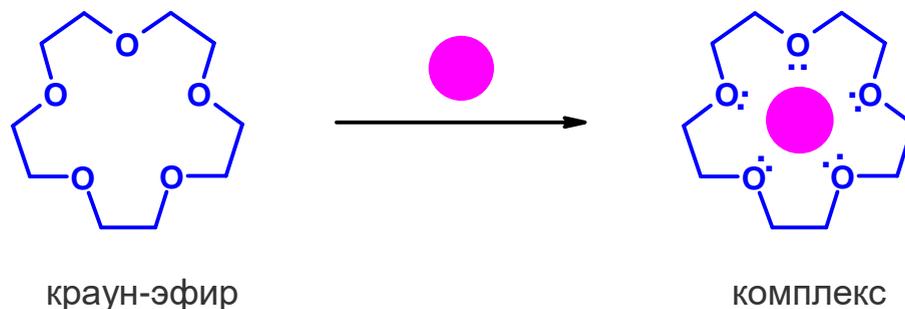
Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 57, 1299 (обзор);

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

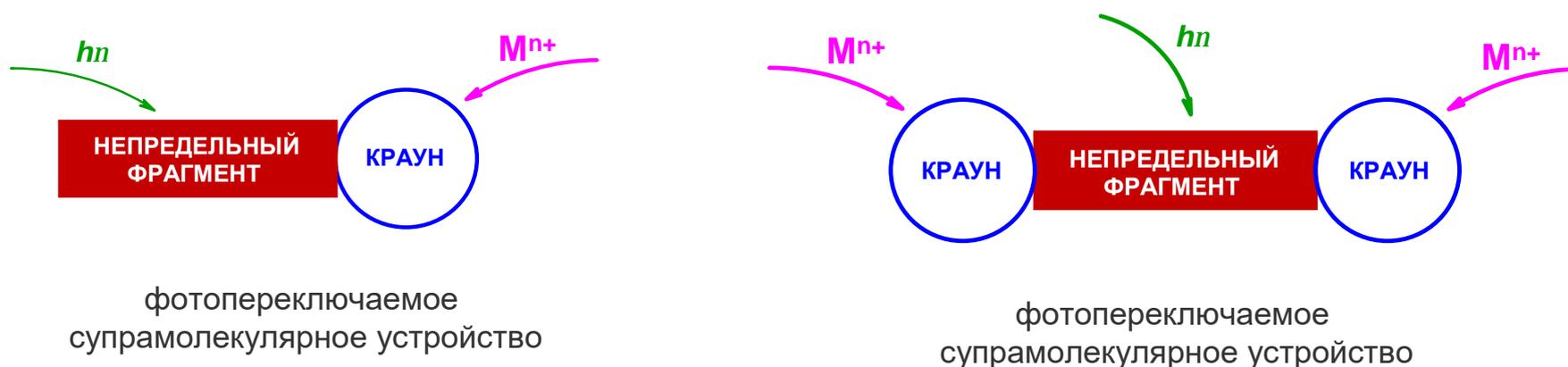
Ушаков Е. Н., Громов С. П. *Усп. хим.* **2015**, 84, 787 (обзор);

Алфимов М. В., Громов С. П., Ушаков Е. Н. в *Усп. хим.* **2021**, 90, 1061 (обзор).

# Фотопереключаемые супрамолекулярные устройства на основе непередельных и краун-соединений



● - катион металла



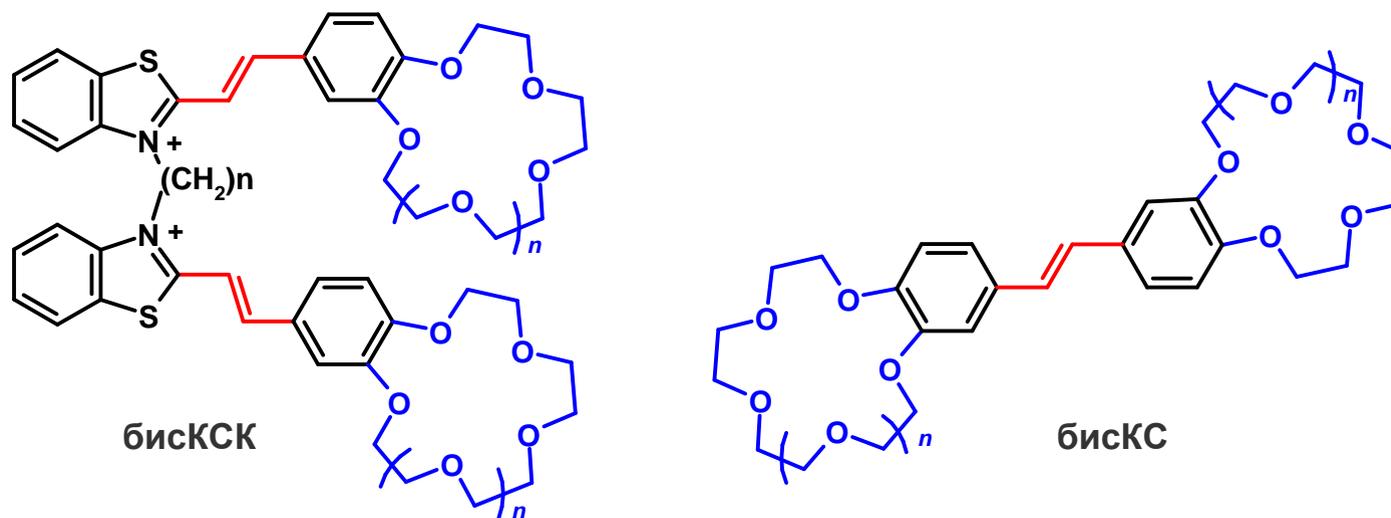
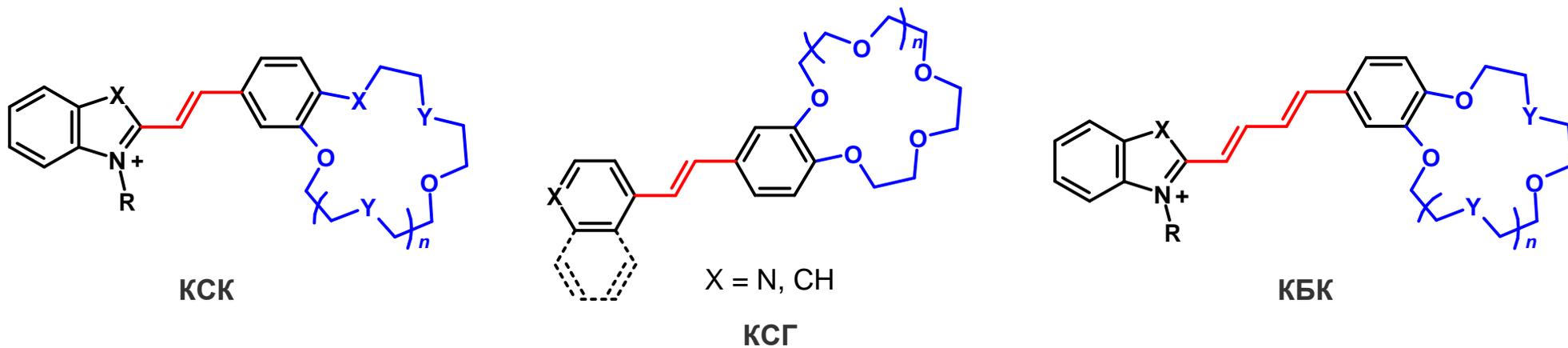
Громов С. П. *Изв. АН, Сер. хим.* **2008**, 57, 1299 (обзор);

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

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

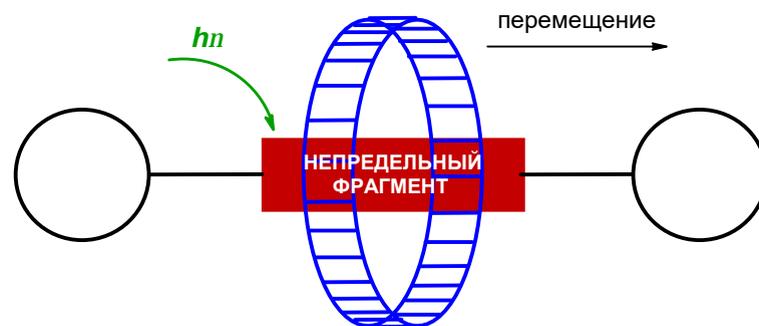
Алфимов М. В., Громов С. П., Ушаков Е. Н. в *Усп. хим.* **2021**, 90, 1061 (обзор).

# Краунсодержащие непредельные соединения

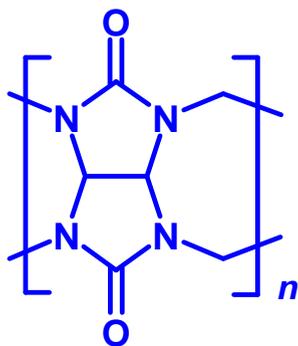


$n = 1, 2$

# Фотоуправляемые супрамолекулярные машины на основе непердельных соединений, кукурбитурилов и циклодекстринов

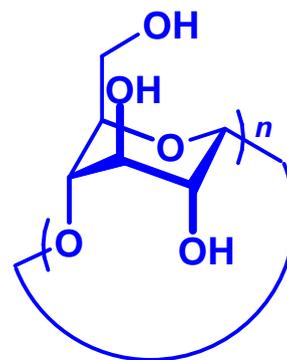


фотоуправляемая супрамолекулярная машина



кукурбитурилы

$n = 6-8$



циклодекстрины

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

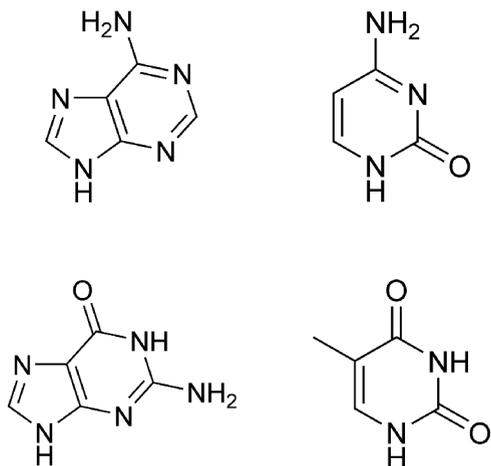
Громов С. П. *Обзорный журнал по химии.* **2011**, 1, 3 (обзор);

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

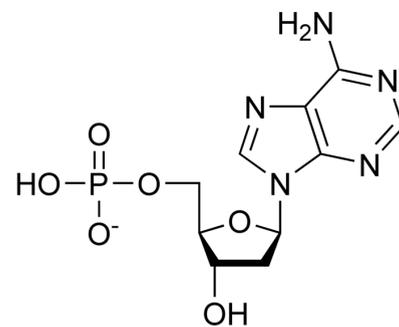
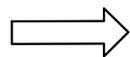
Алфимов М. В., Громов С. П., Ушаков Е. Н. в *Усп. хим.* **2021**, 90, 1061 (обзор).

# МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОНСТРУКТОР В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

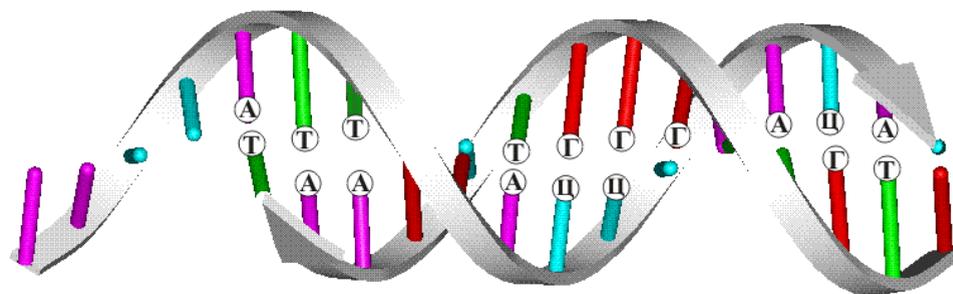
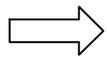
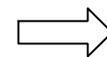
## Нуклеиновые кислоты



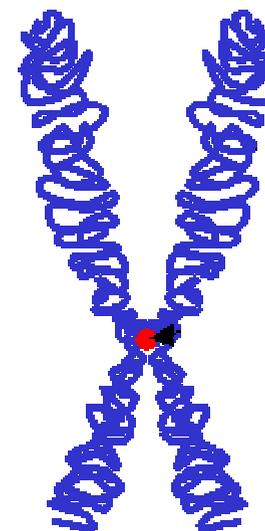
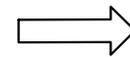
азотистые основания



нуклеотиды



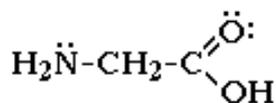
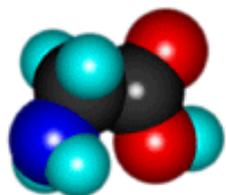
нуклеиновые кислоты



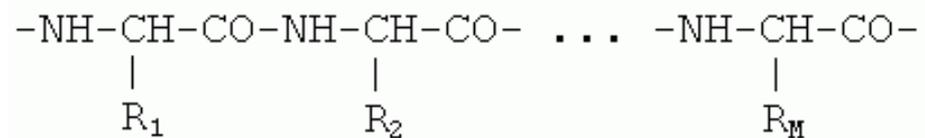
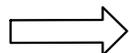
хромосомы

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНСТРУКТОРЫ В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

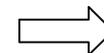
## Белки



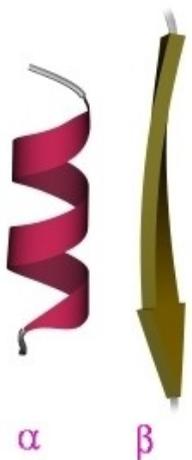
аминокислоты



полипептиды



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

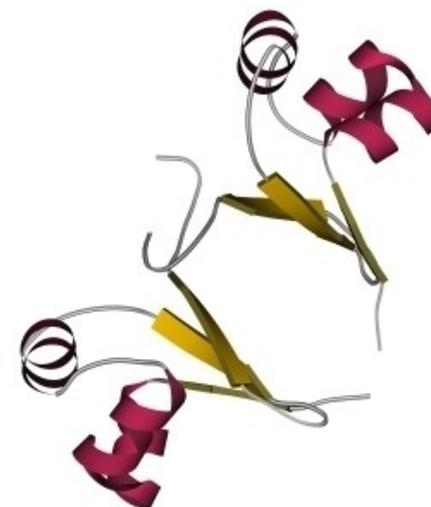


$\alpha$     $\beta$

Вторичная



Третичная



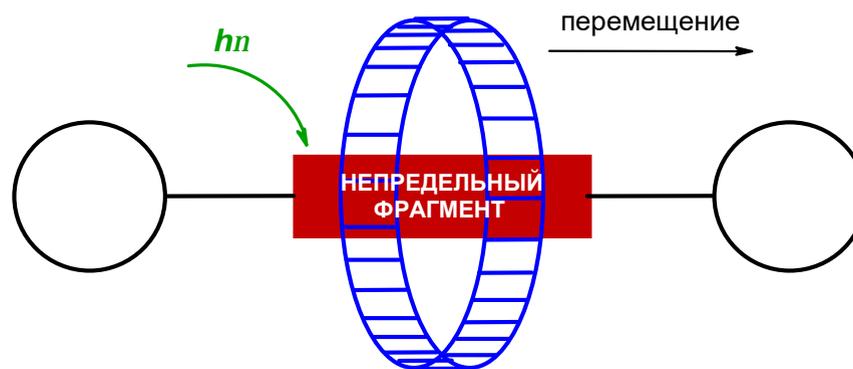
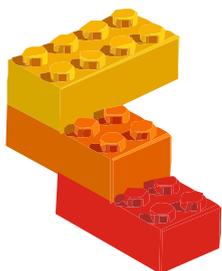
Четвертичная

белки

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОНСТРУКТОР ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ УСТРОЙСТВ И МАШИН В НАНОТЕХНОЛОГИИ

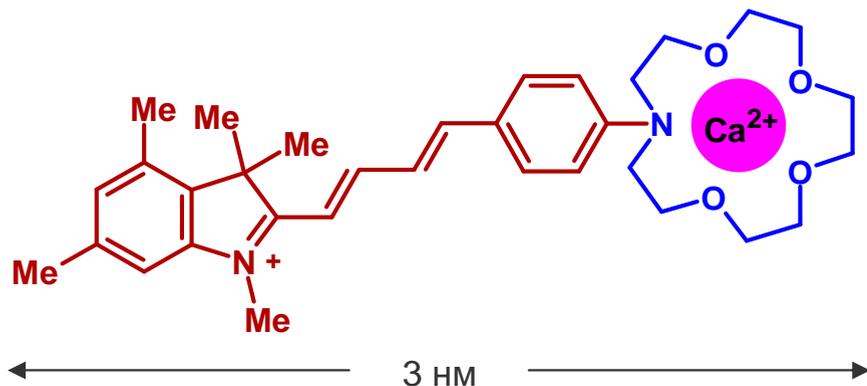


фотопереключаемое супрамолекулярное устройство

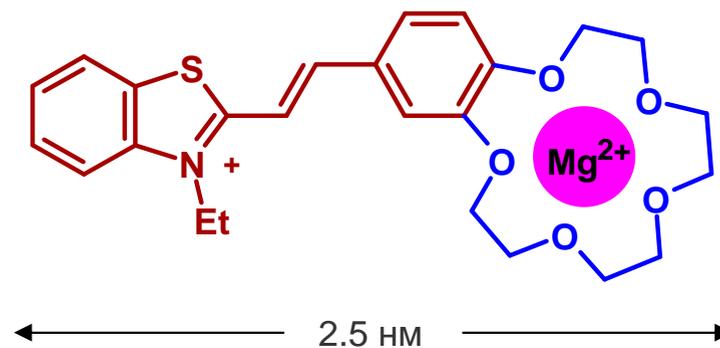


фотоуправляемая супрамолекулярная машина

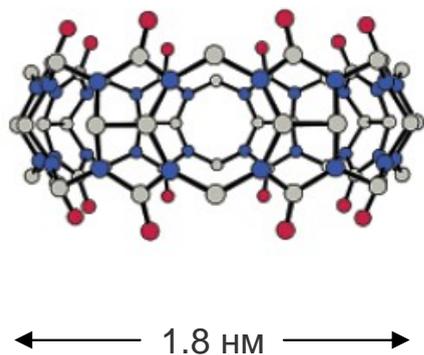
# РАЗМЕРЫ КОМПОНЕНТОВ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ УСТРОЙСТВ И МАШИН



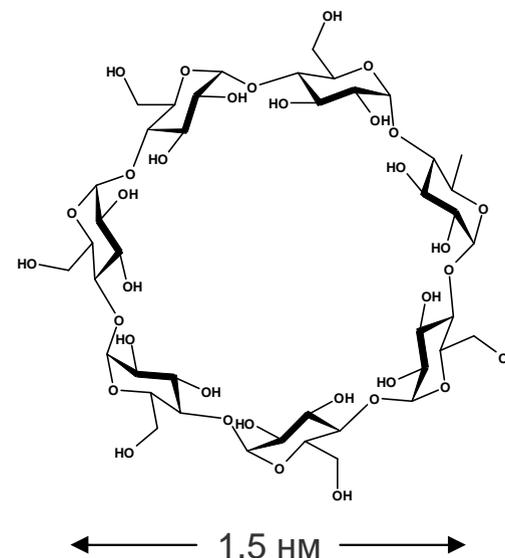
Комплекс бутаденильного красителя



Комплекс стирилового красителя



Кукурбит[8]урил



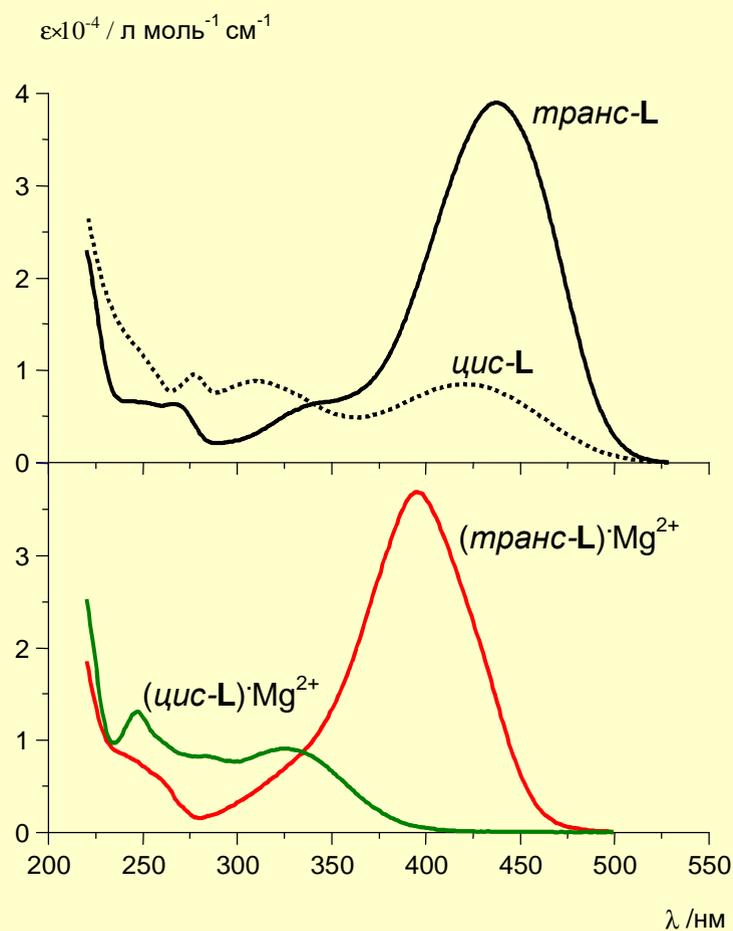
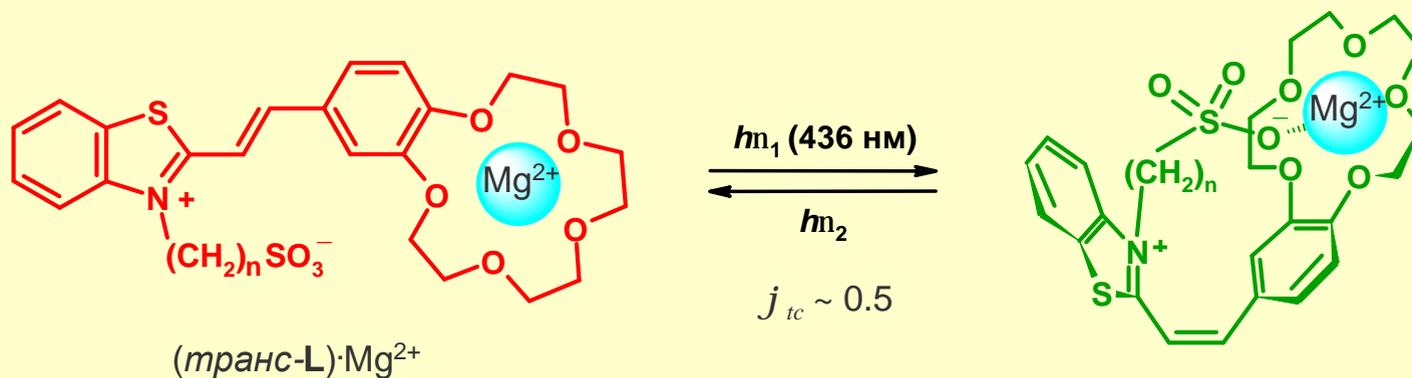
β-Циклодекстрин

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

Часть I

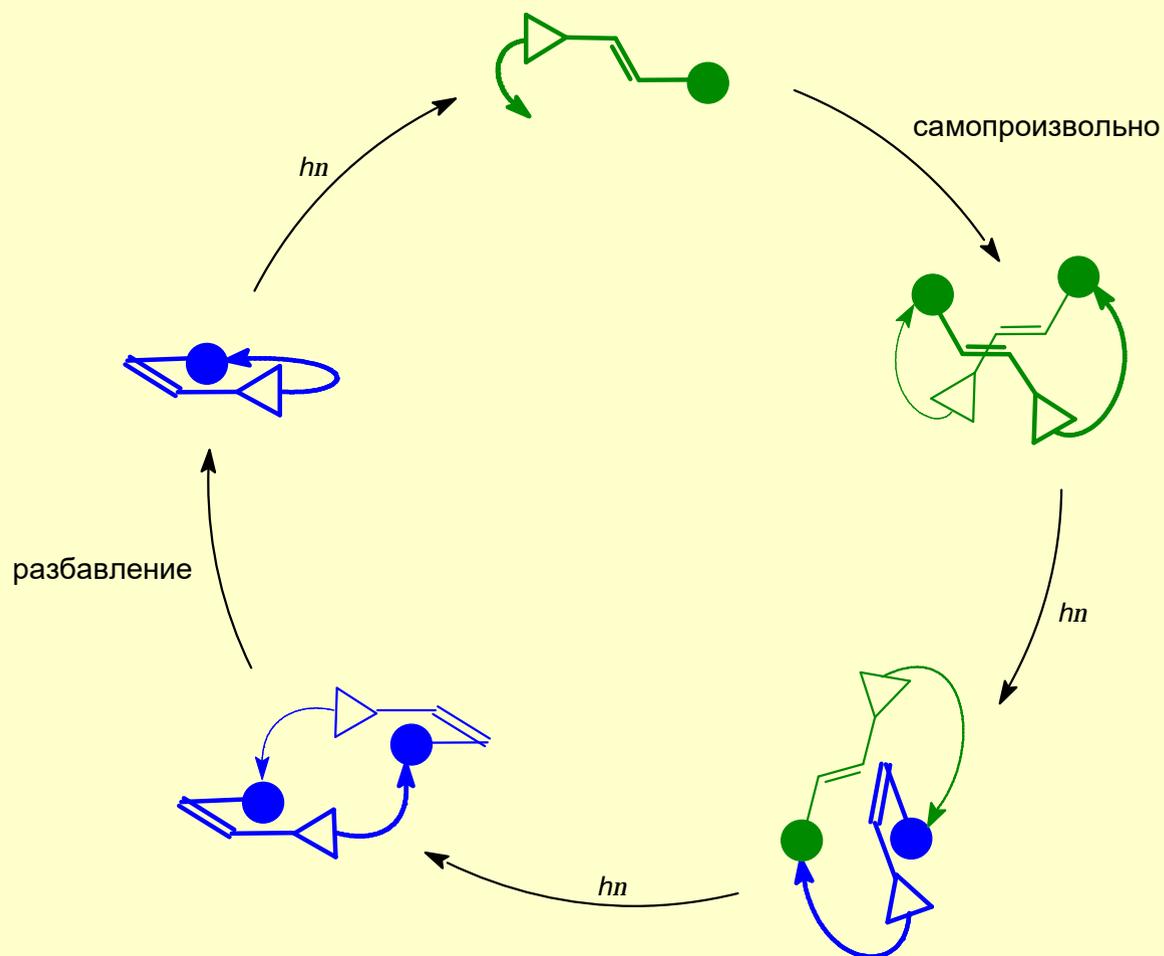


# Фотопереклюаемые супрамолекулярные устройства



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

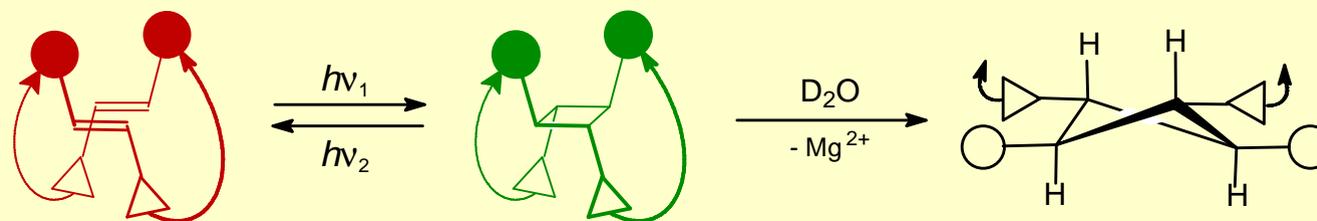


● - фрагмент бензокраун-соединения с  $M^{2+}$  (Mg, Ca, Hg, Pb);

▷ - остаток бензотиазолия;

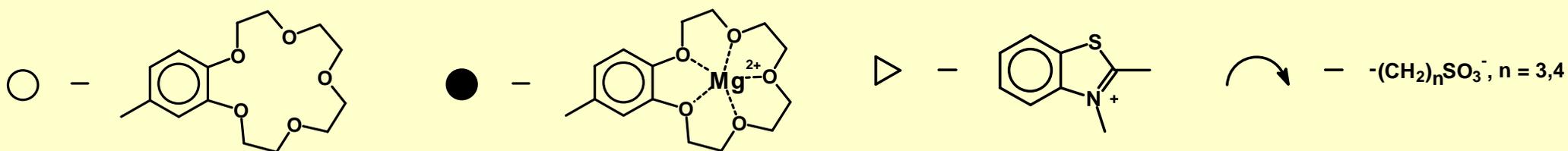
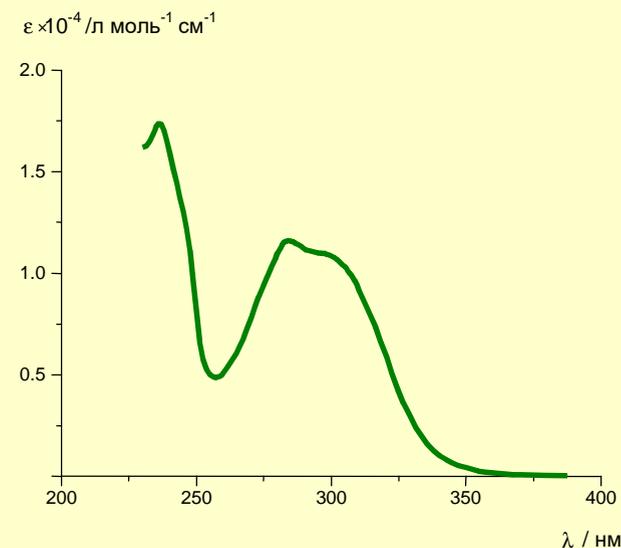
↷ -  $(CH_2)_nSO_3^-$

# Фотопереклюцаемые супрамолекулярные устройства



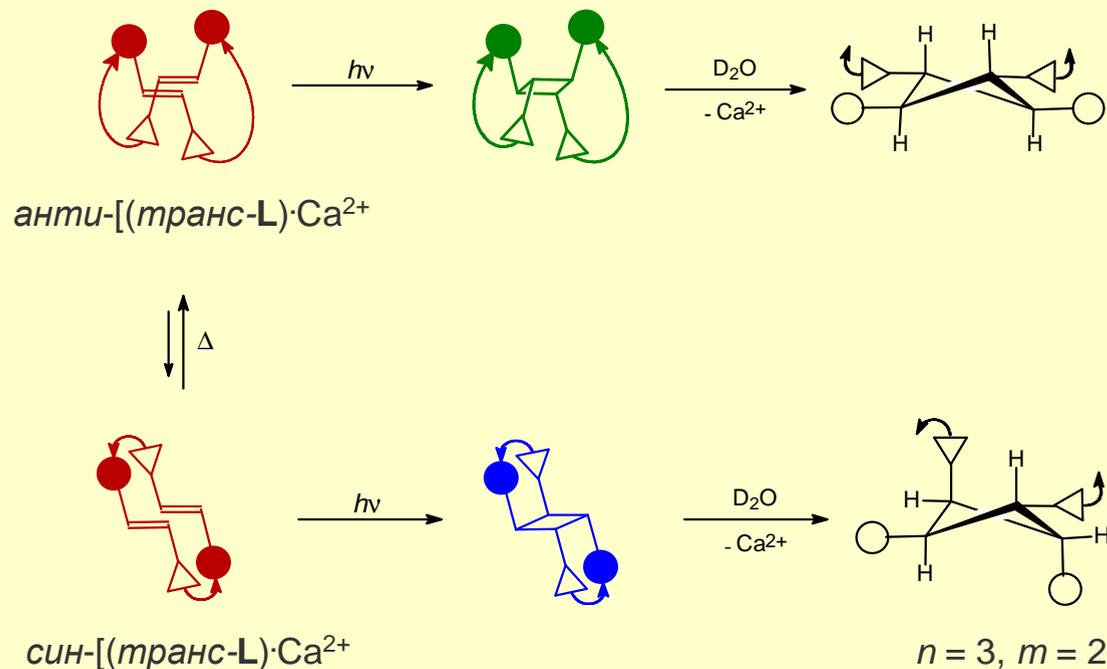
[2 + 2]-фотоциклоприсоединение КСК

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

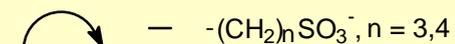
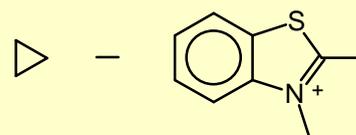
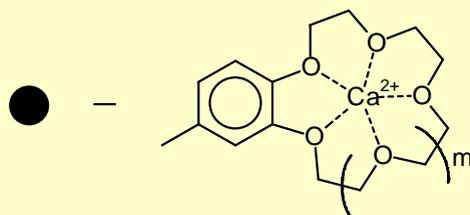
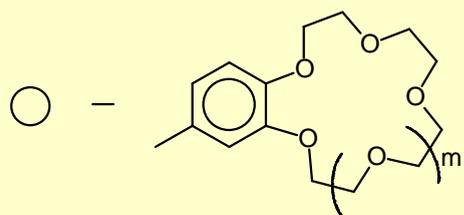


*J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6381;  
*Изв. АН. Сер. хим.* **1993**, *42*, 1449;  
*J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1999**, 601;  
*J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6115.

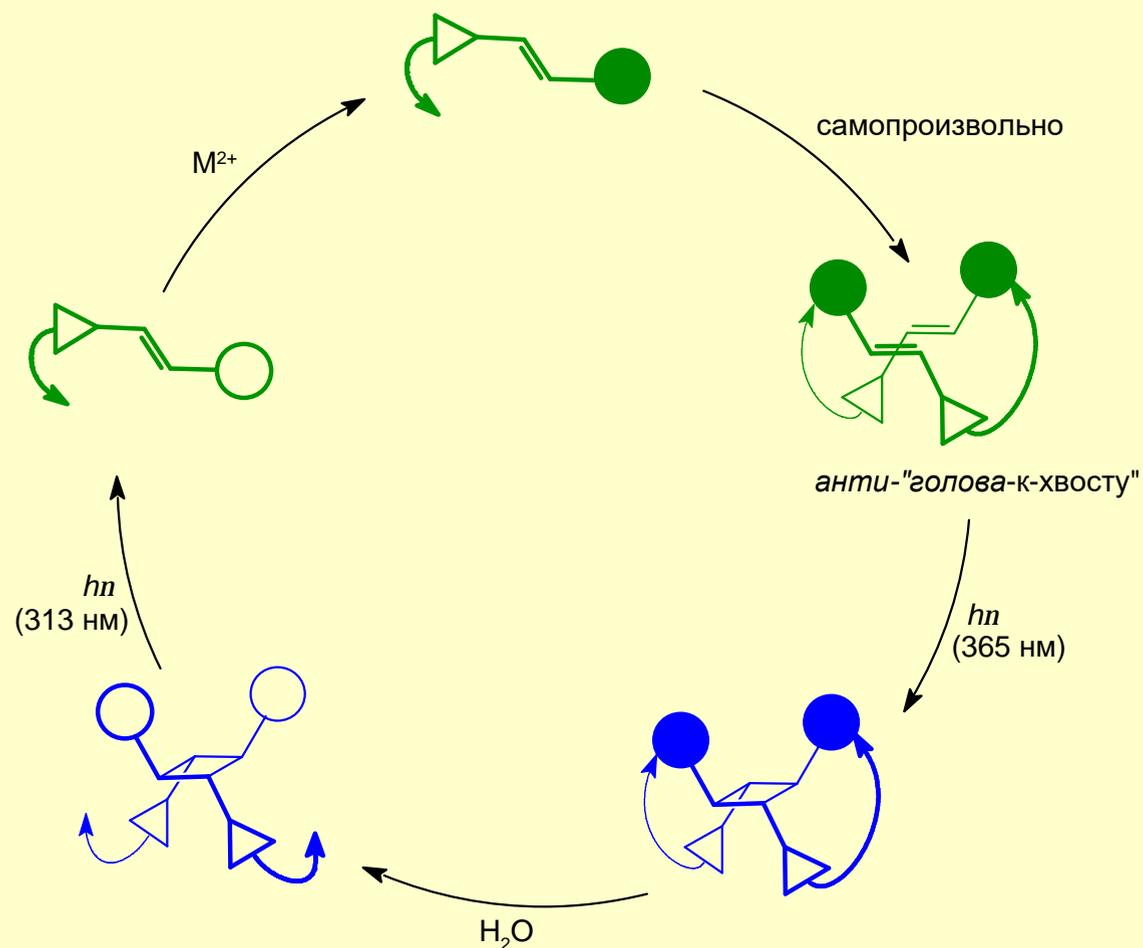
# [2 + 2]-Фотоциклоприсоединение КСК



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



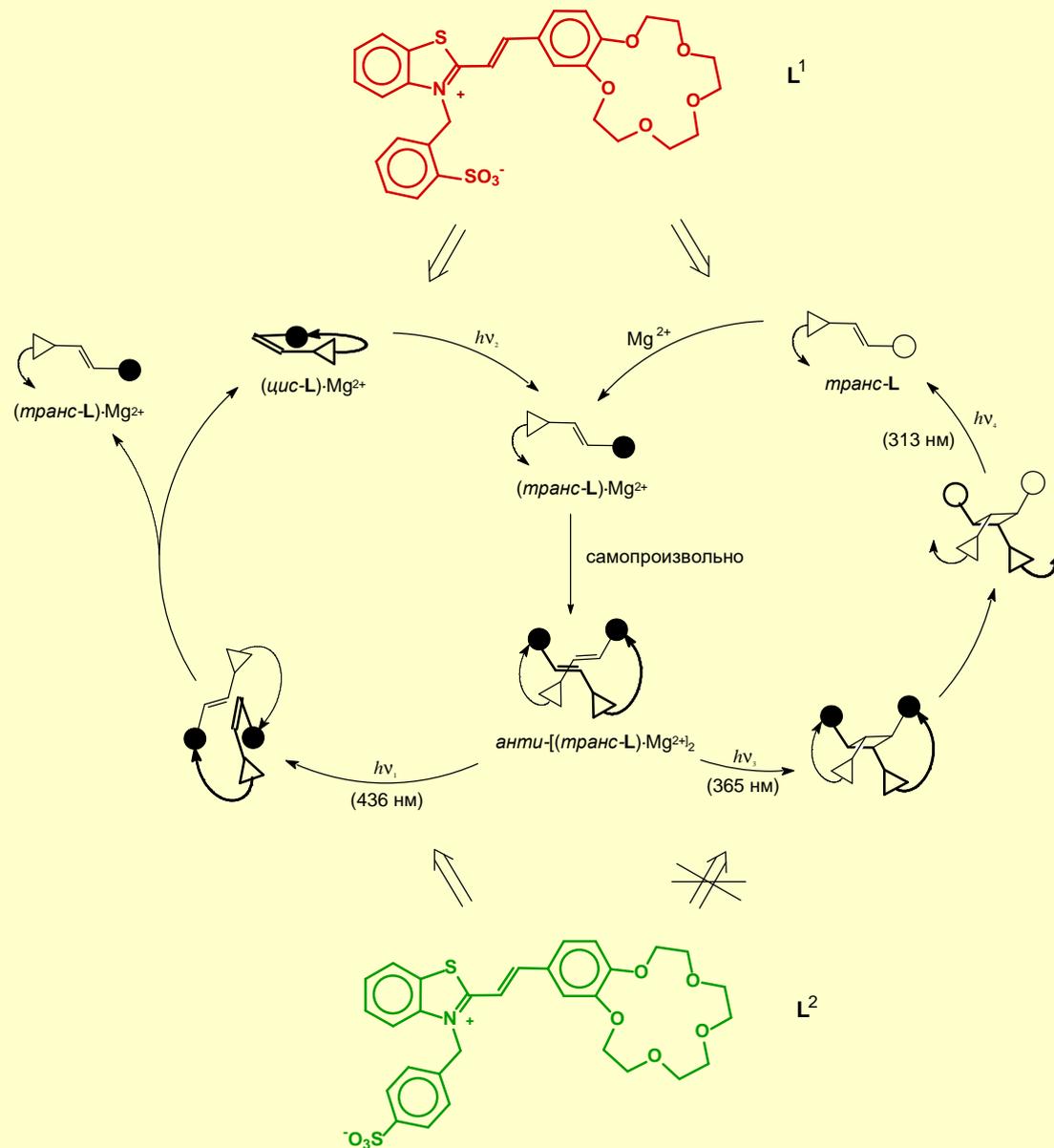
# Фотоцикл краунсодержащих стироловых красителей



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

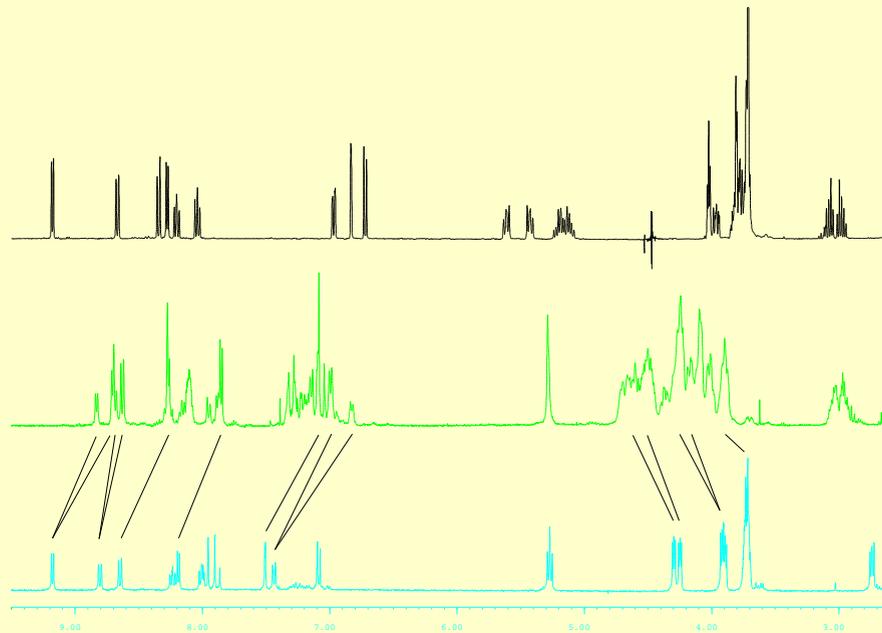
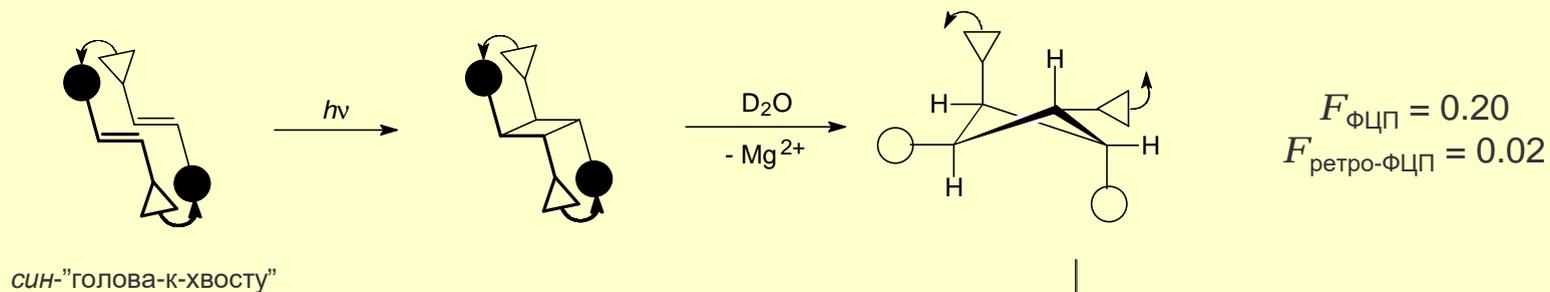
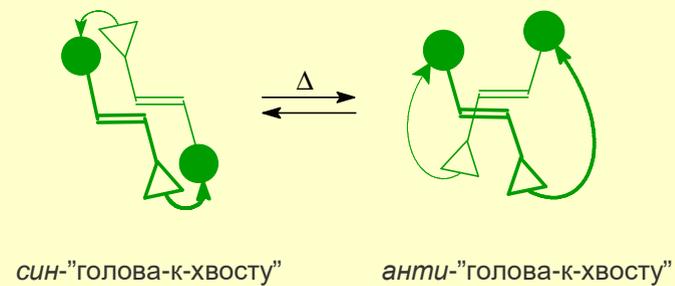
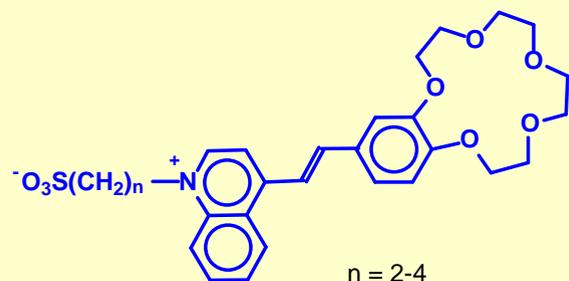
▷ - остаток бензотиазолия;    ◡ -  $(CH_2)_nSO_3^-$

# [2 + 2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ МУЛЬТИФОТОХРОМНЫХ КСК

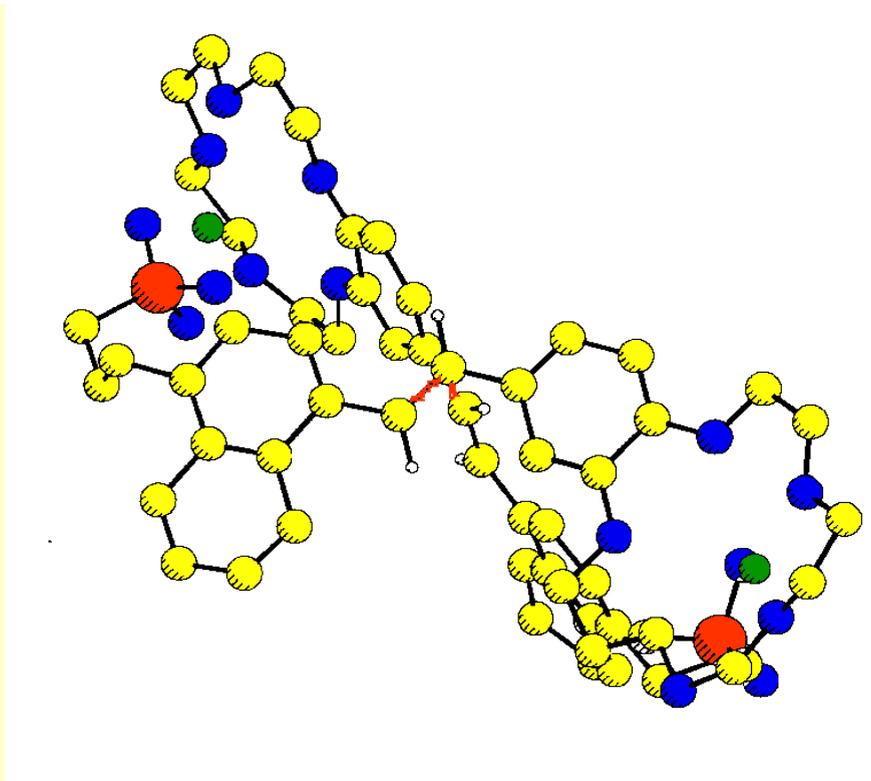
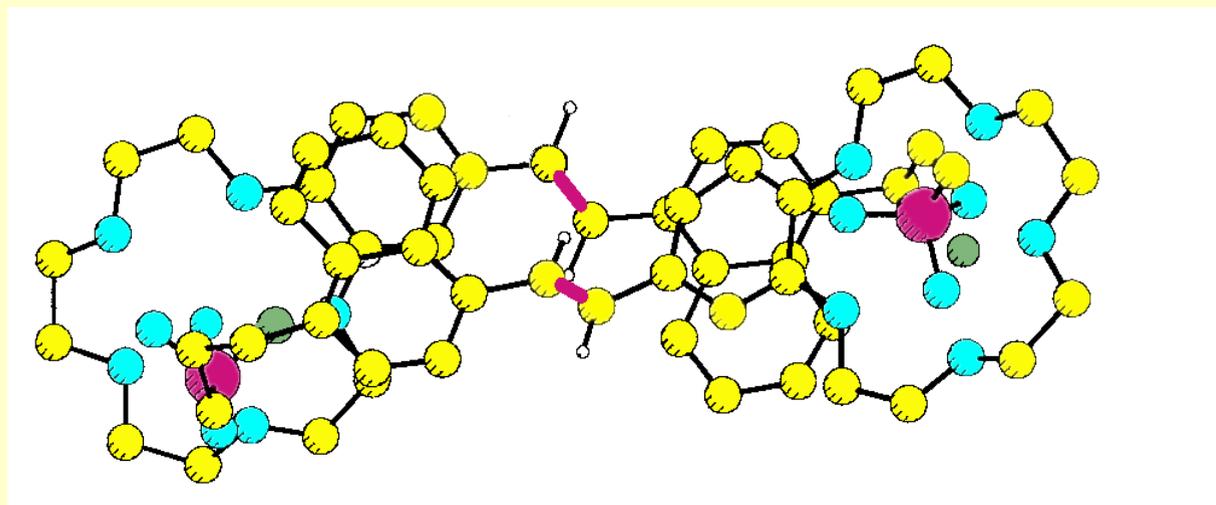


КСК	R, A°	F	lgK <sub>1</sub>
L <sup>1</sup>	6.7	0.018	7.3
L <sup>2</sup>	9.9	---	10.0

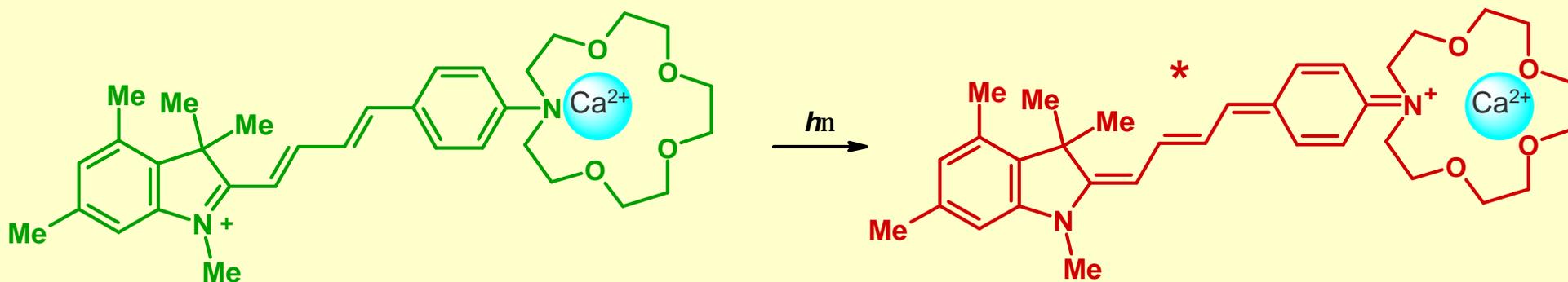
# СПЕКТРЫ ЯМР $^1\text{H}$



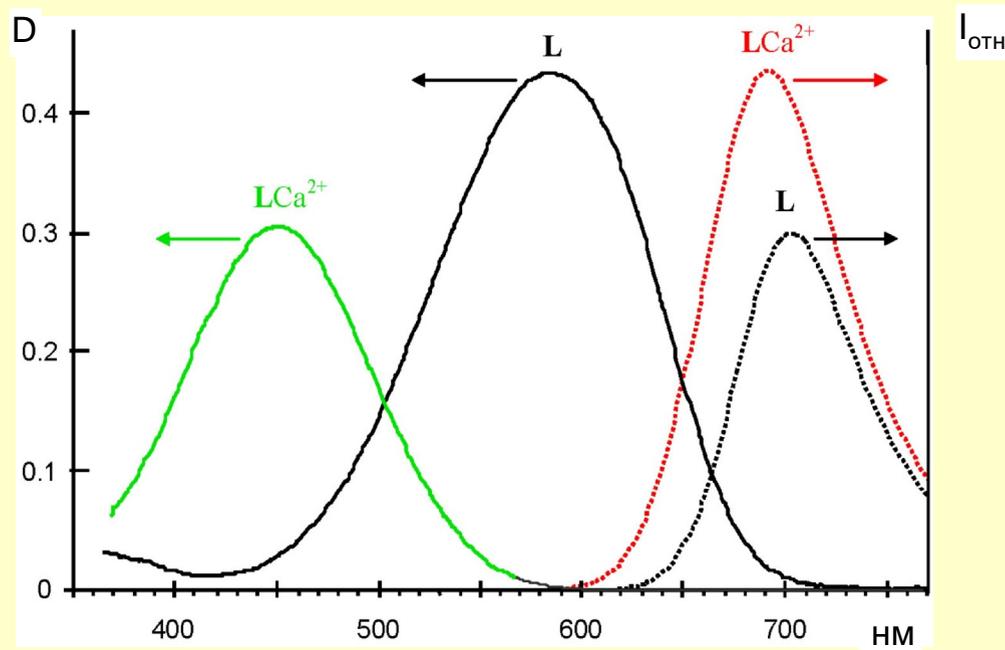
# ДИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ



# Фотопереклюцаемое супрамолекулярное устройство



фотоиндуцированная реакция рекоординации



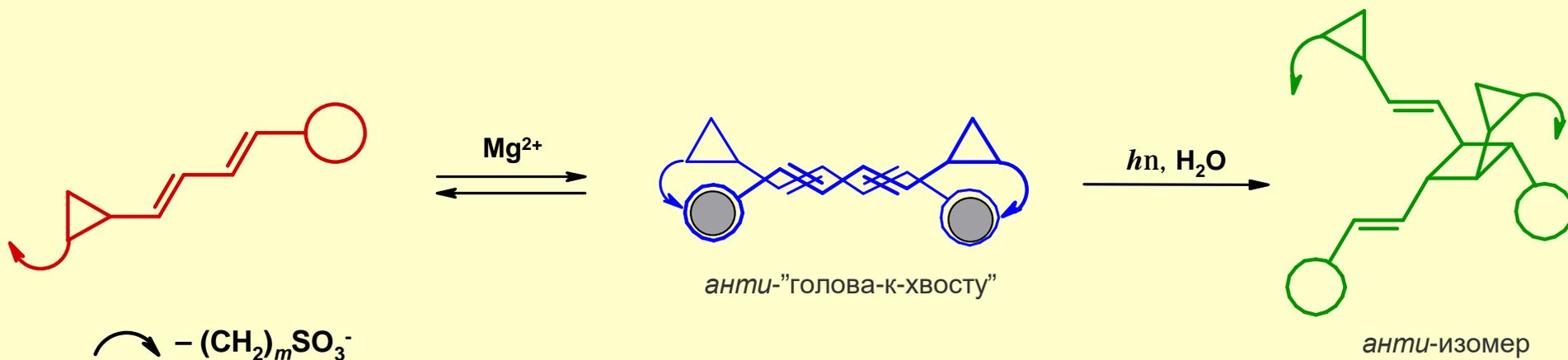
*J. Fluor.* **1999**, 9, 33;

*Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 60;

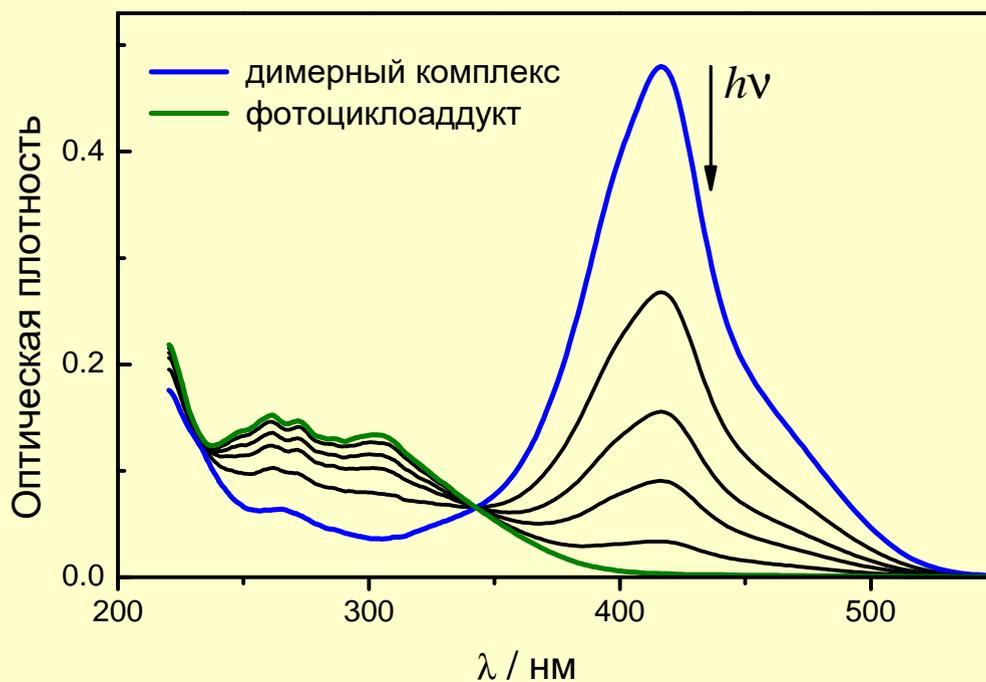
Русалов М. В., Алфимов М. В., Громов С. П. и др. *Усп. хим.* **2010**, 79, 1193 (обзор);

*Photochem. Photobio. Sci.* **2011**, 10, 15.

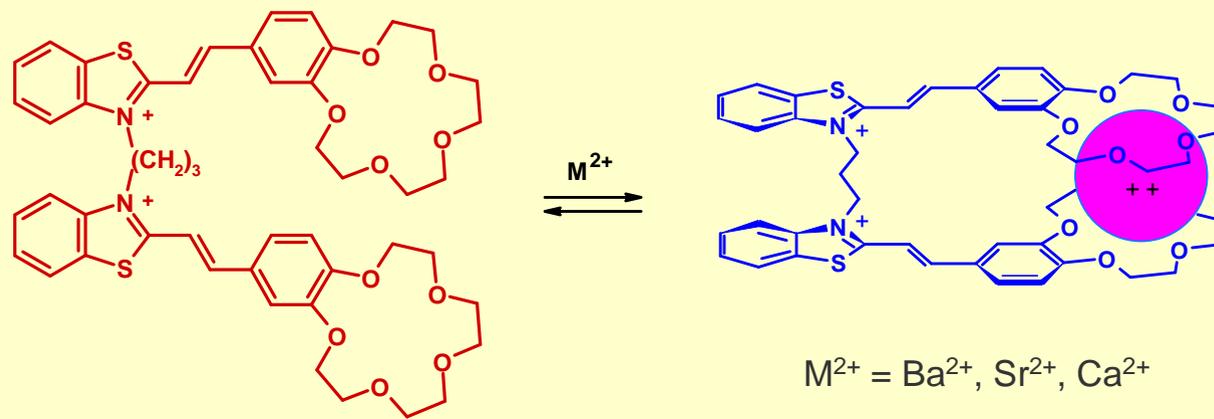
# [2 + 2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ КБК



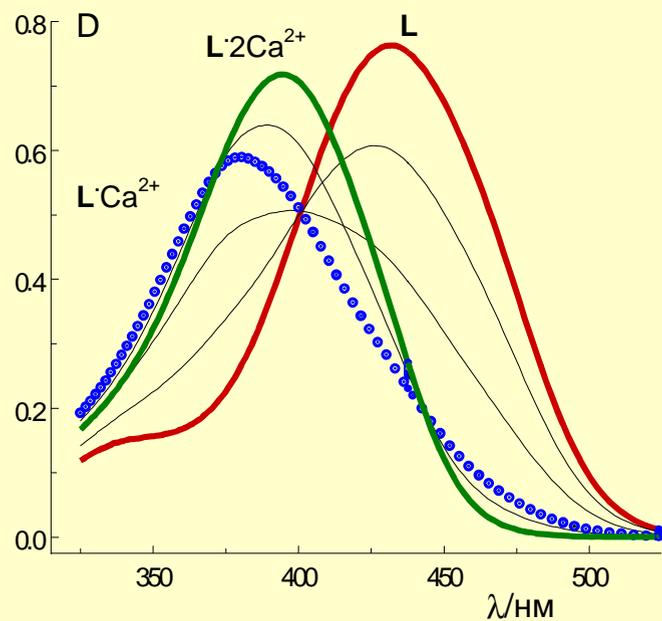
$F_{\text{ФЦП}} = 0.35$



# Самосборка сэндвичевых комплексов



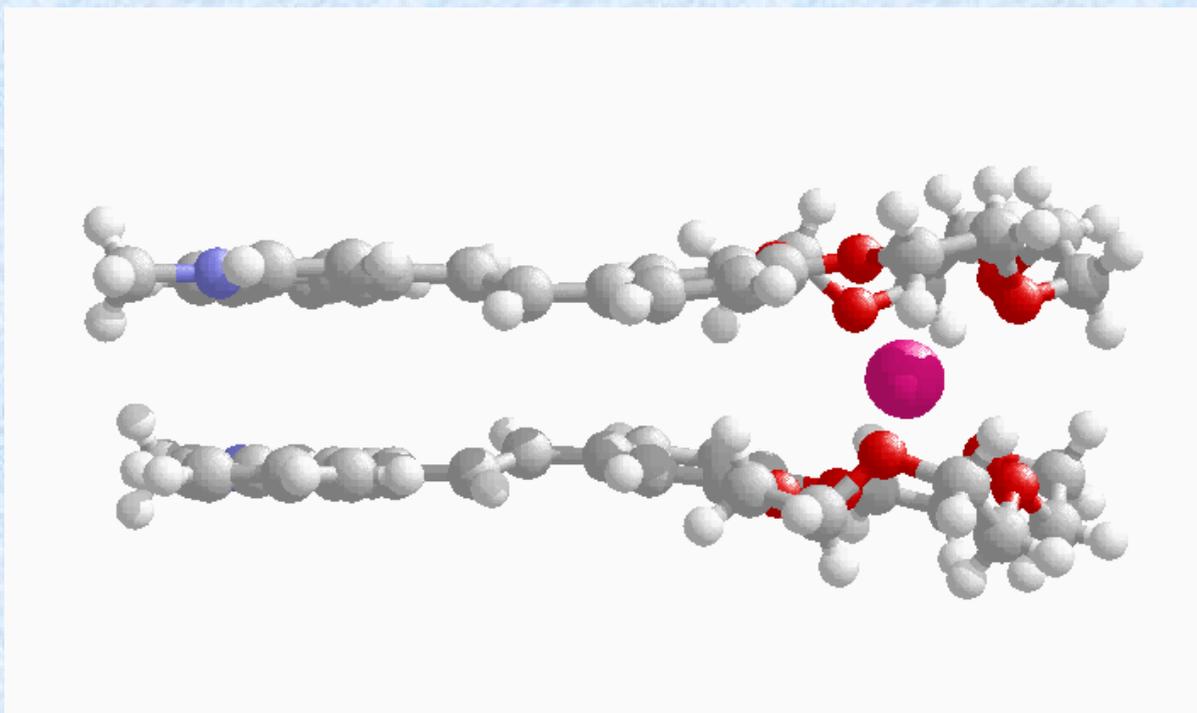
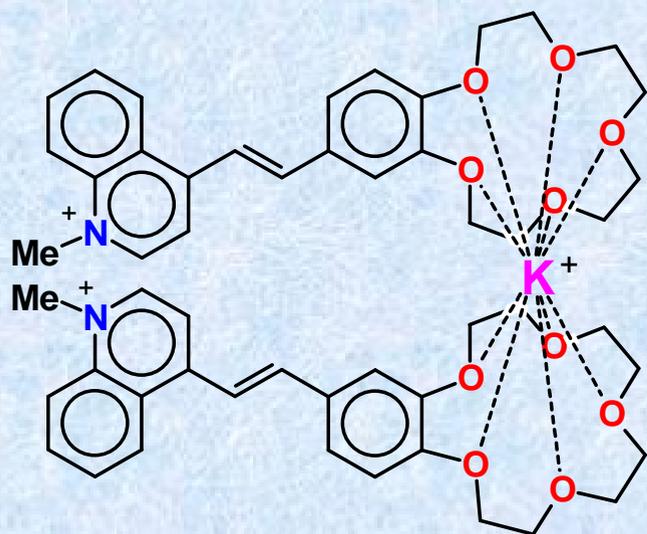
*транс,транс-изомер*



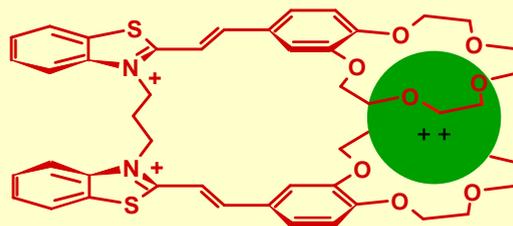
Комплекс	$\lg K_1$	$\lambda_{LM}$ , нм	$\lambda_L - \lambda_{LM}$ , нм
$L \cdot Ba^{2+}$	8.0	390	42
Мономер $\cdot Ba^{2+}$	4.39	402	28

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

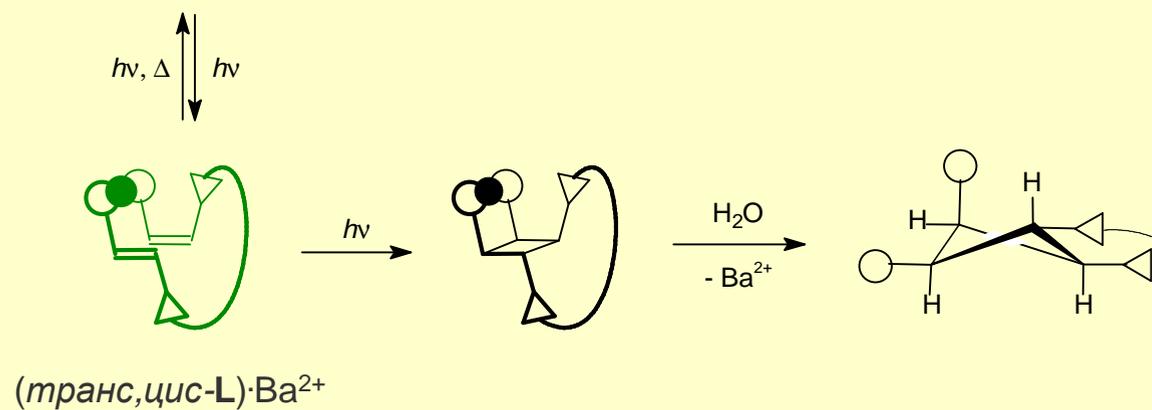
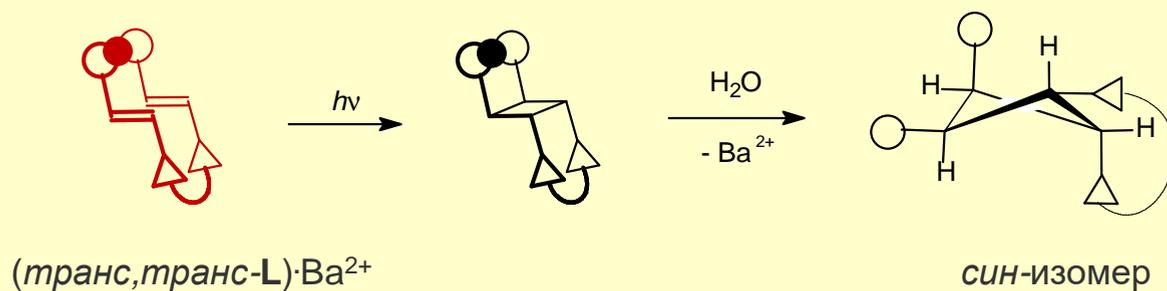
# Рентгеноструктурный анализ



# Внутримолекулярное [2 + 2]-фотоциклоприсоединение бисКСК



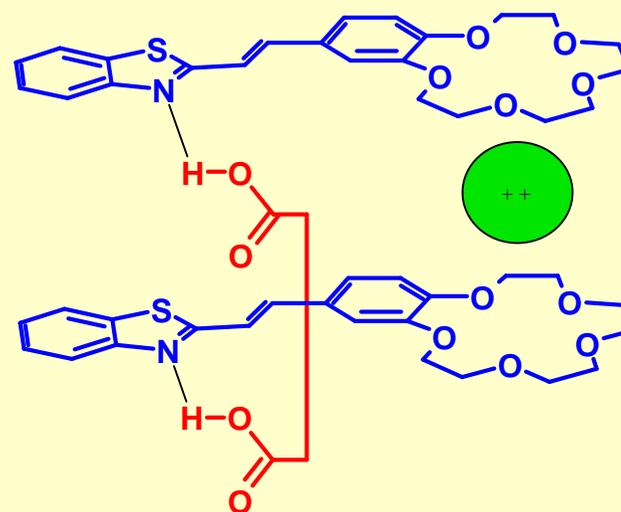
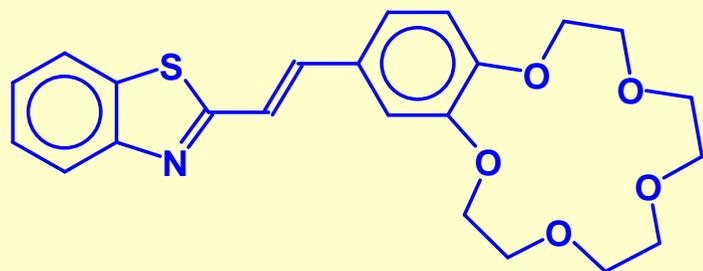
(*транс,транс*-L)·Ba<sup>2+</sup>



$$F_{\text{фцп}} = 0.001$$

$$F_{\text{ретро-фцп}} = 0.3$$

# [2 + 2]-Фотоциклоприсоединение гетарилфенилэтенон

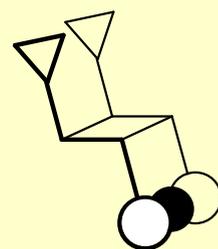
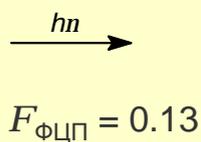


$(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2; n = 0-4$



сун-"голова-к-голове"

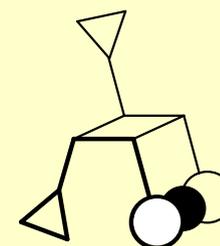
$\lg K_{11} = 4.74$



сун-изомер

$\lg K_{11} = 7.69$

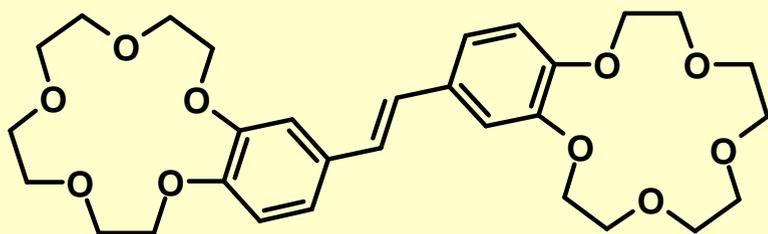
+



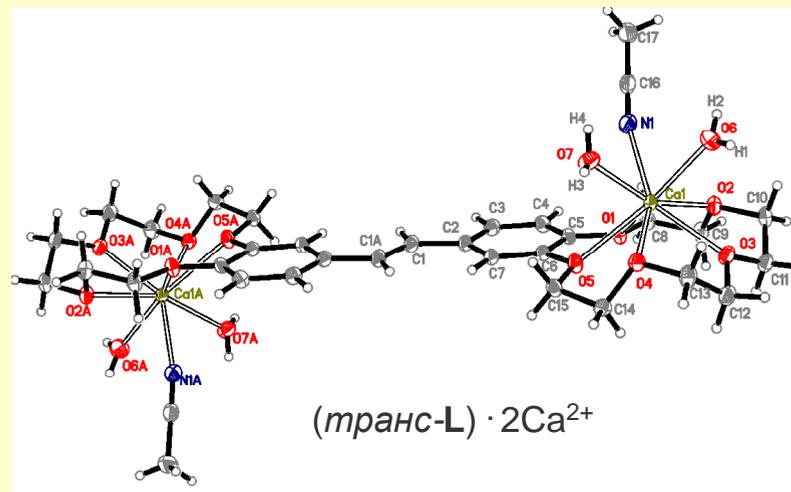
$\lg K_{11} = 7.21$

● -  $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$

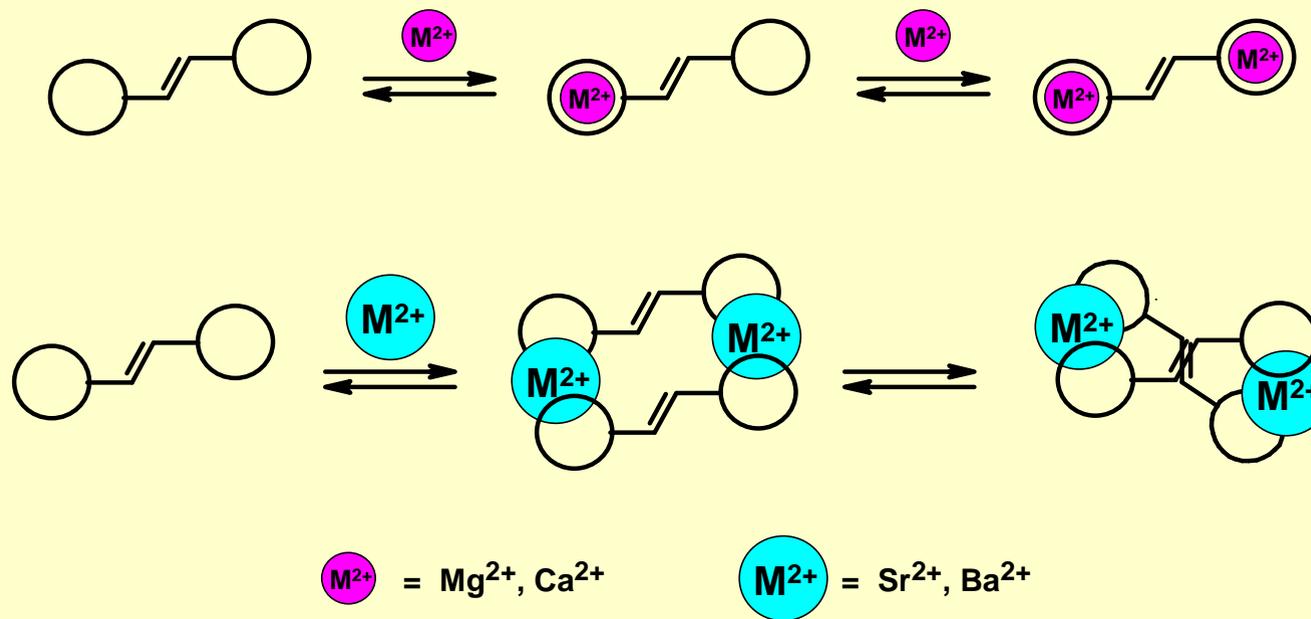
# Комплексообразование бисКС



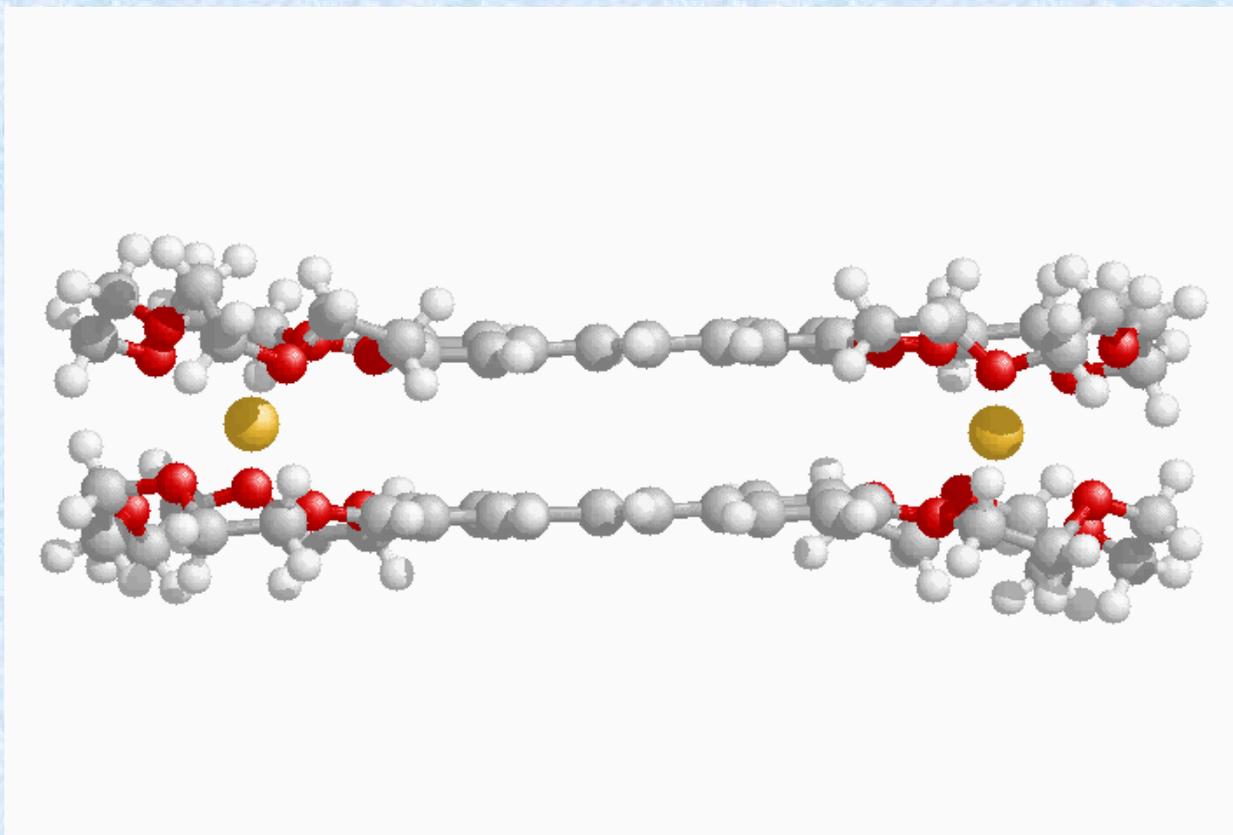
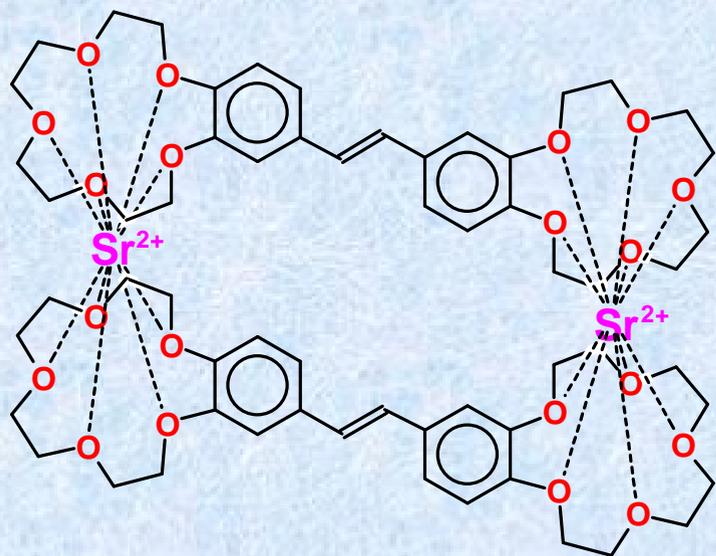
транс-L



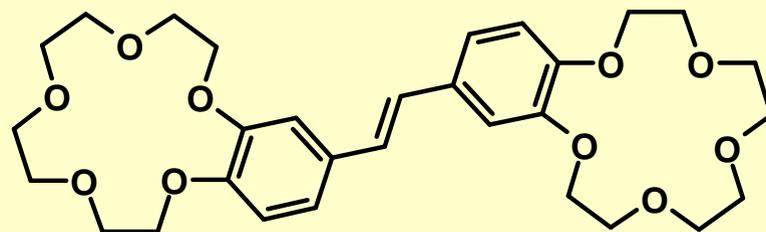
(транс-L) · 2Ca<sup>2+</sup>



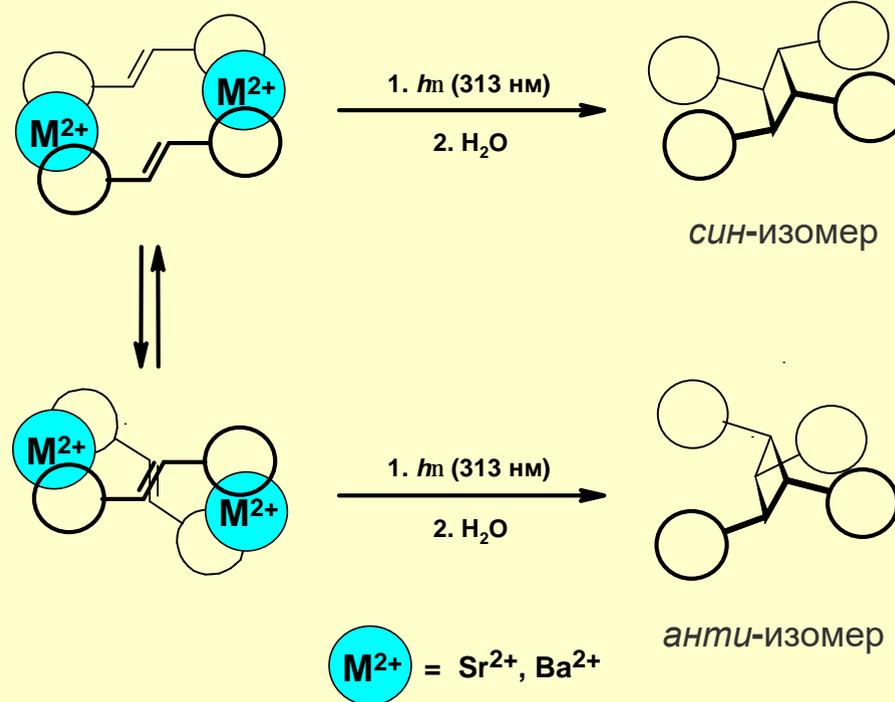
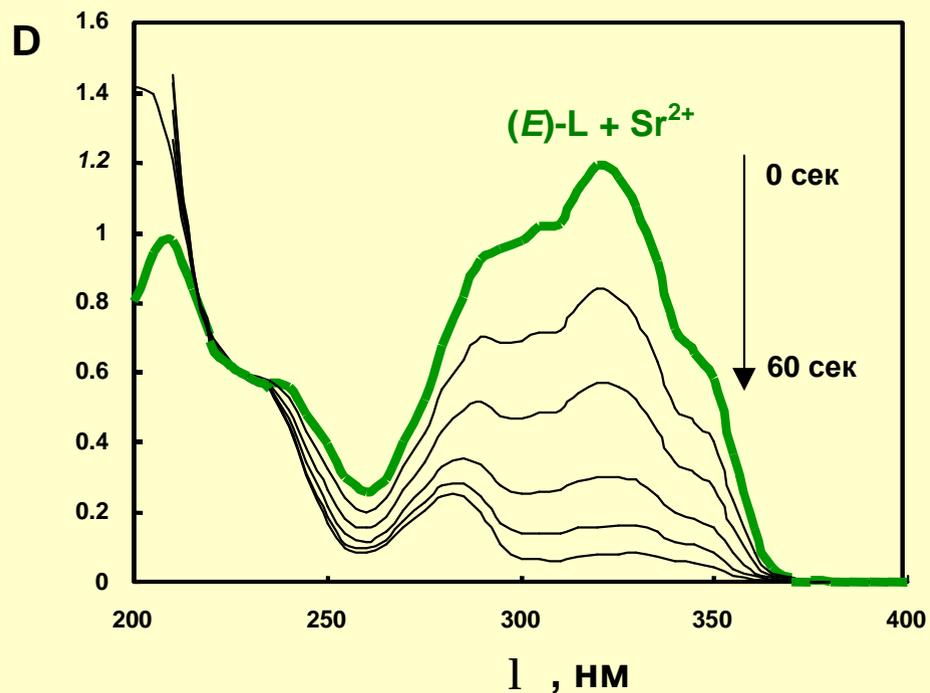
# Рентгеноструктурный анализ



# [2 + 2]-Фотоциклоприсоединение бисКС



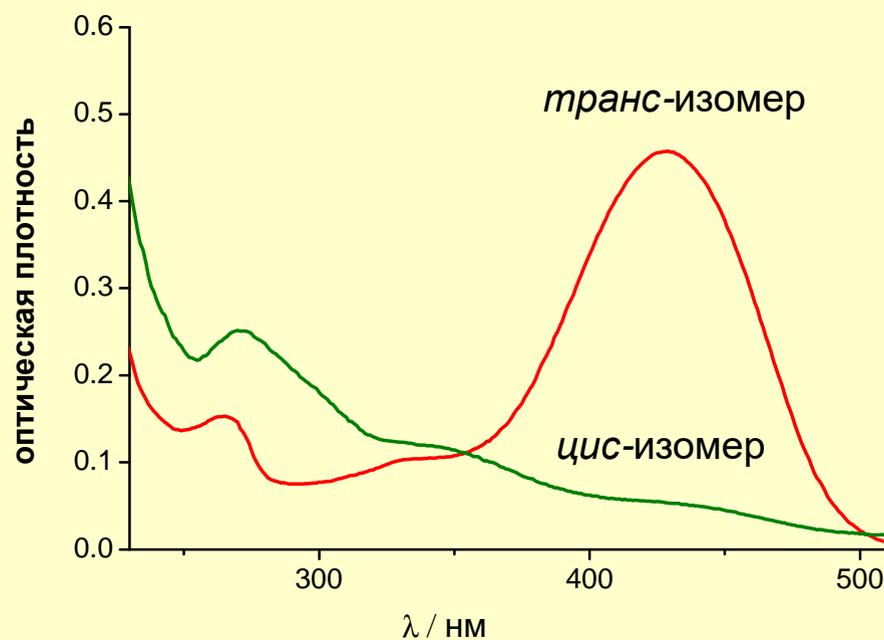
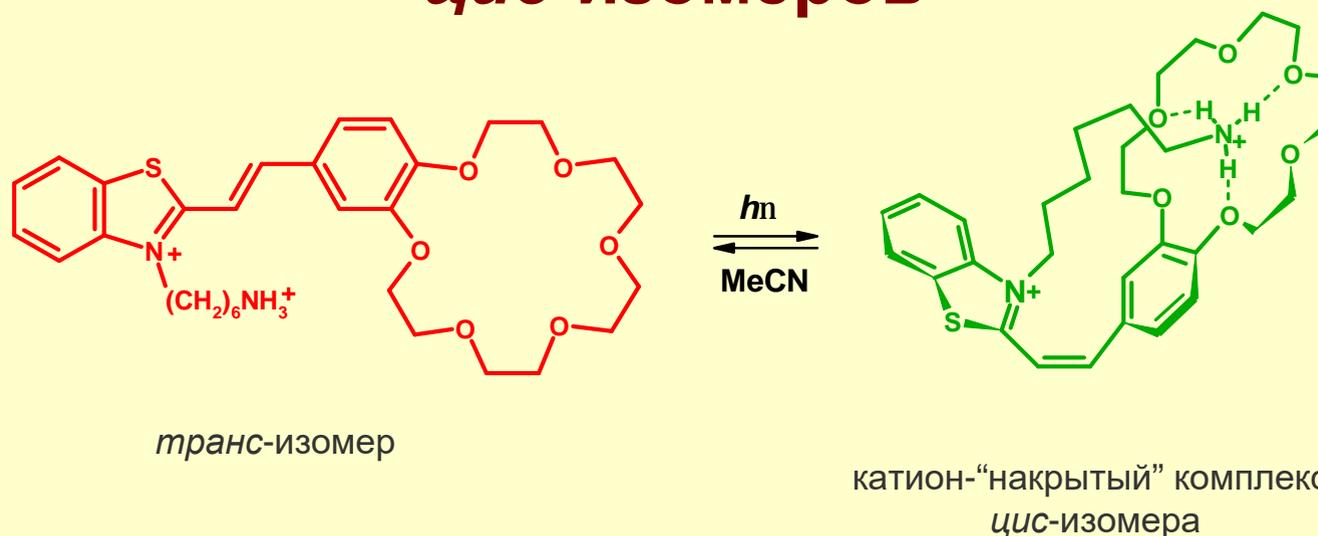
транс-L



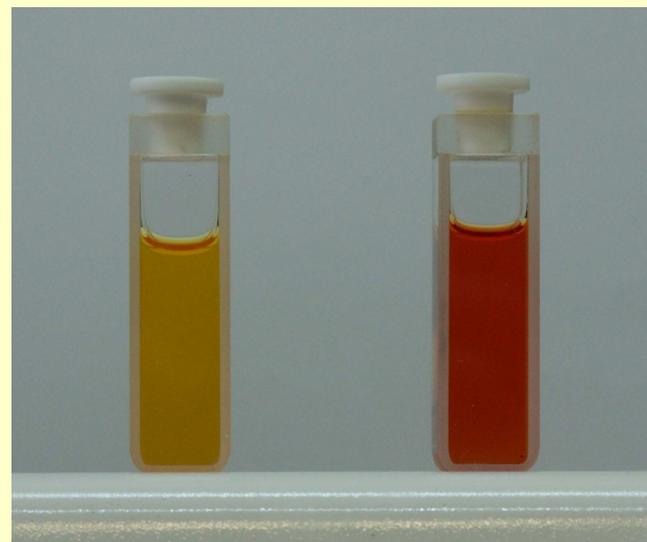
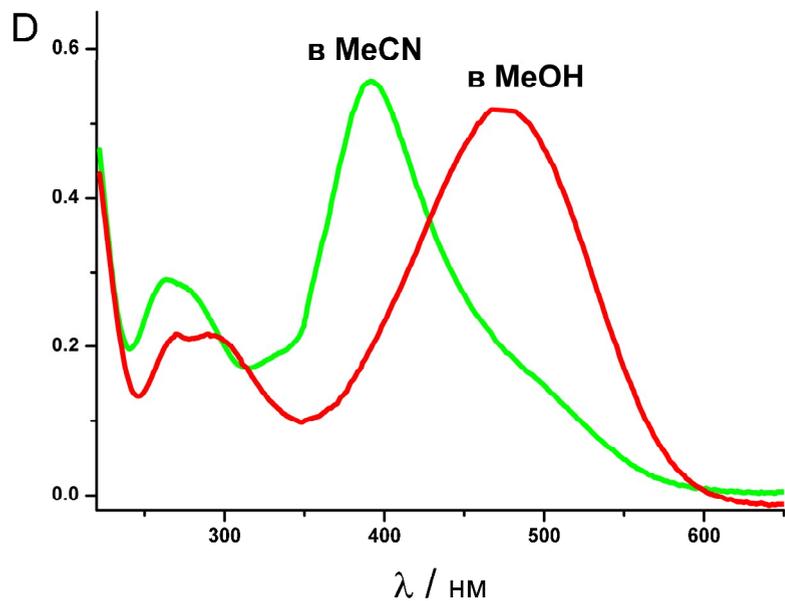
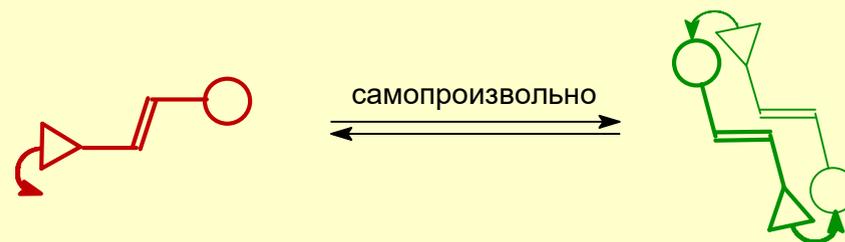
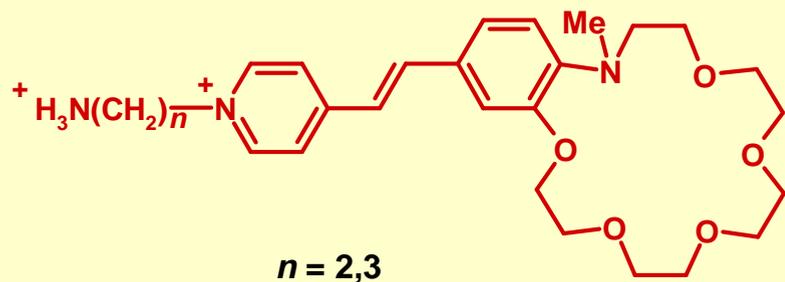
**Самосборка  
в фотопереключаемые супрамолекулярные устройства  
с участием водородных связей**

Часть II

# Внутримолекулярное комплексообразование цис-изомеров



# Димеризация КСК

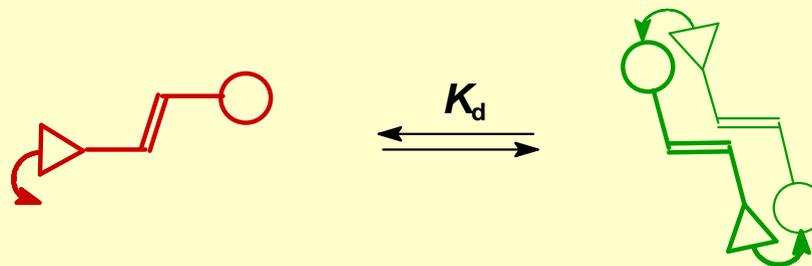


в MeCN

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.

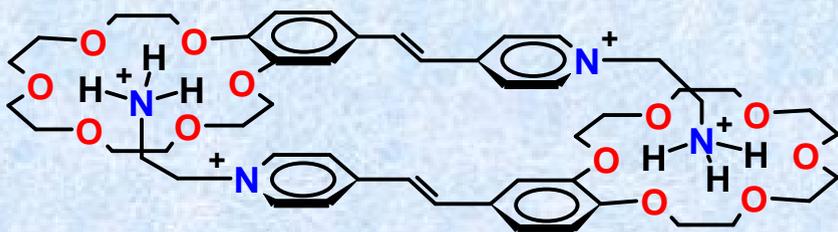
# ДИМЕРИЗАЦИЯ



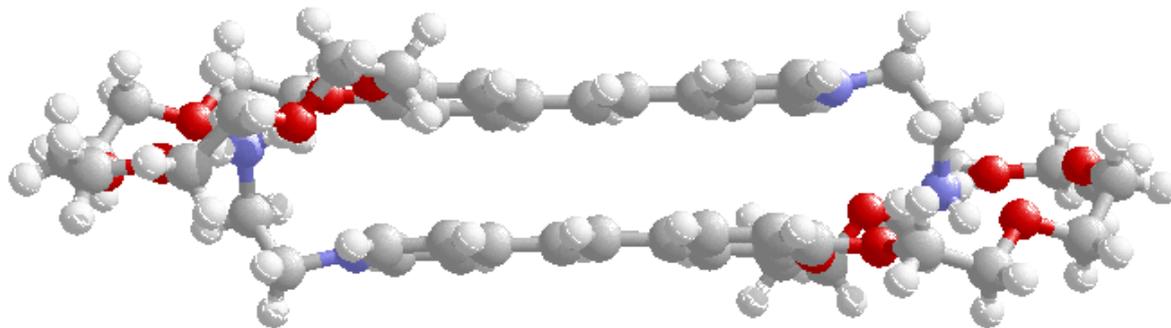
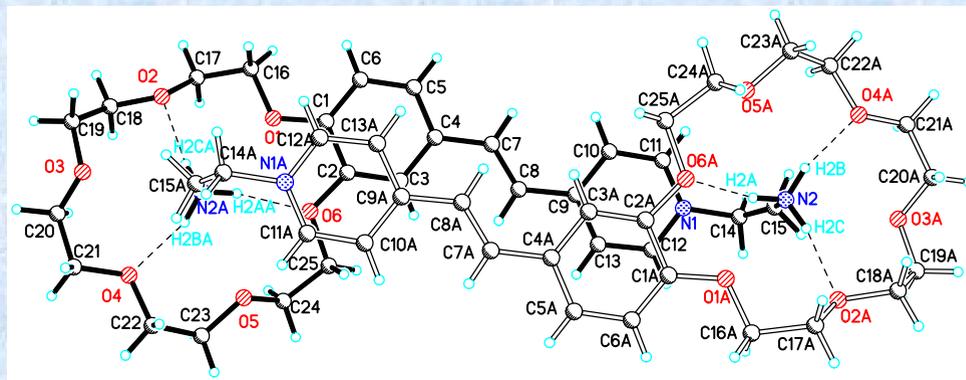
	$\lg K_d$		$\lg K_d$
	<b>8.03</b>		<b>5.87</b>
	<b>7.90</b>		<b>3.61</b>
	<b>7.12</b>		<b>2.44</b>

в  $\text{CD}_3\text{CN}$

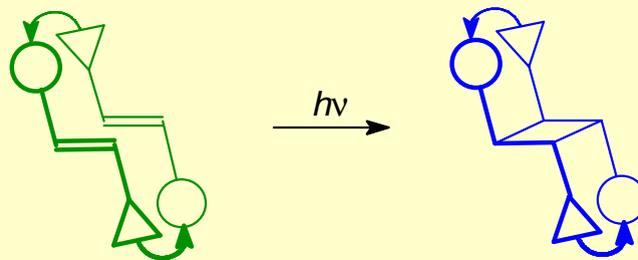
# РСА димерных комплексов КСК



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



# [2 + 2]-Фотоциклоприсоединение КСК



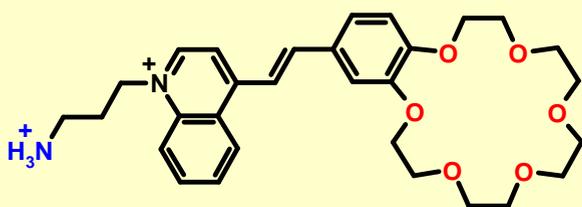
$$F_{\text{ФЦП}} = \text{до } 0.38$$

син-"голова-к-хвосту"

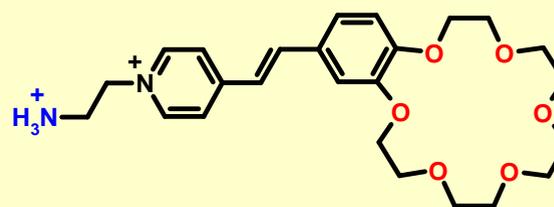
син-изомер

Выход, %

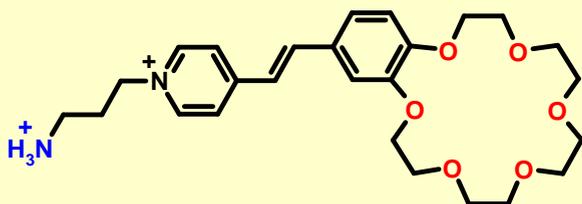
Выход, %



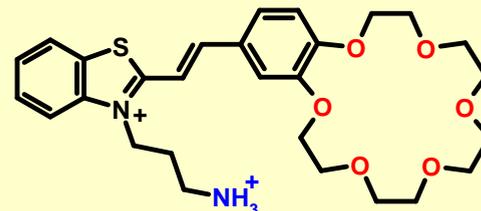
100



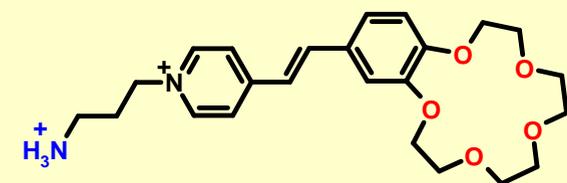
33



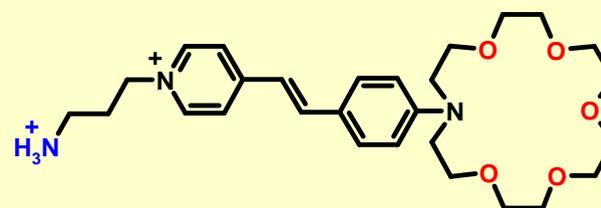
100



0



40

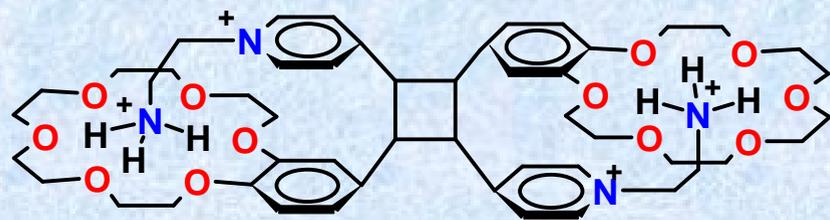


0

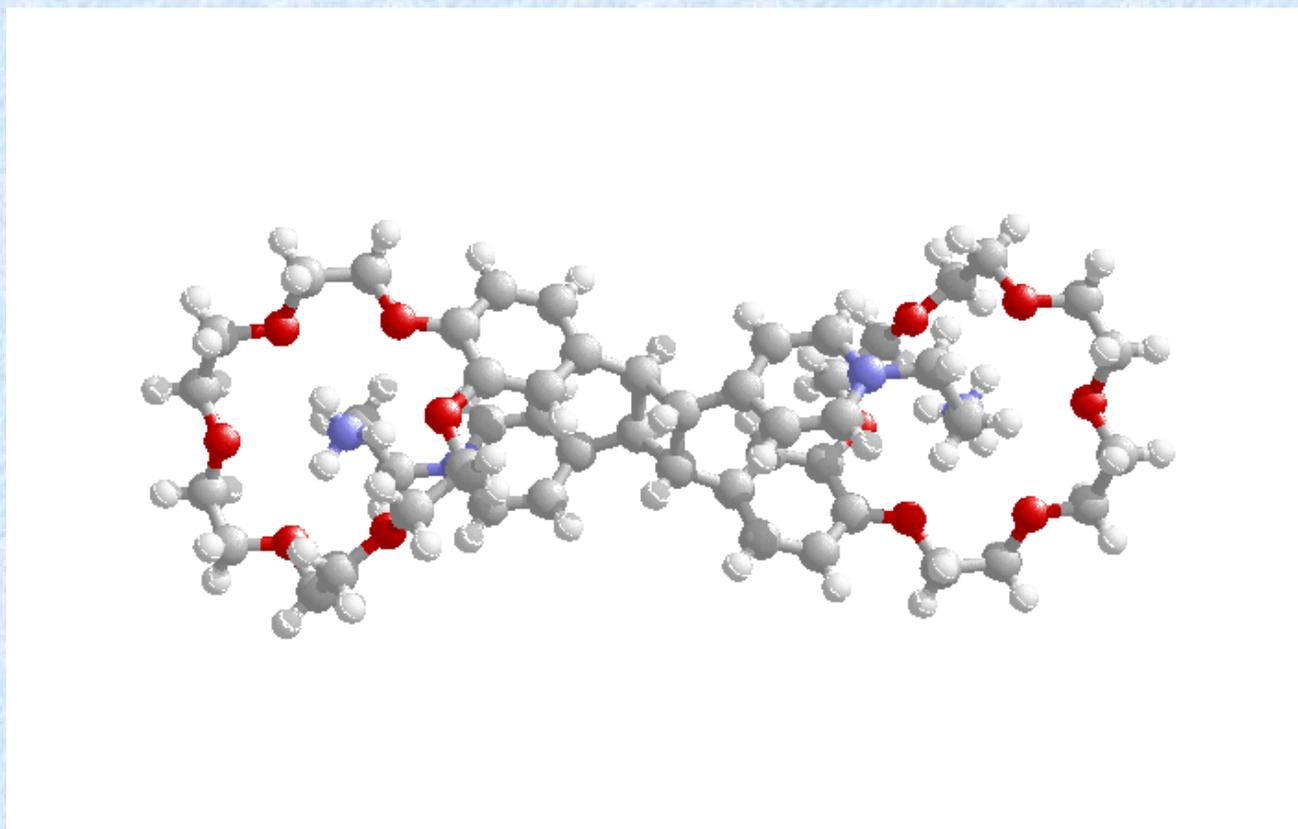
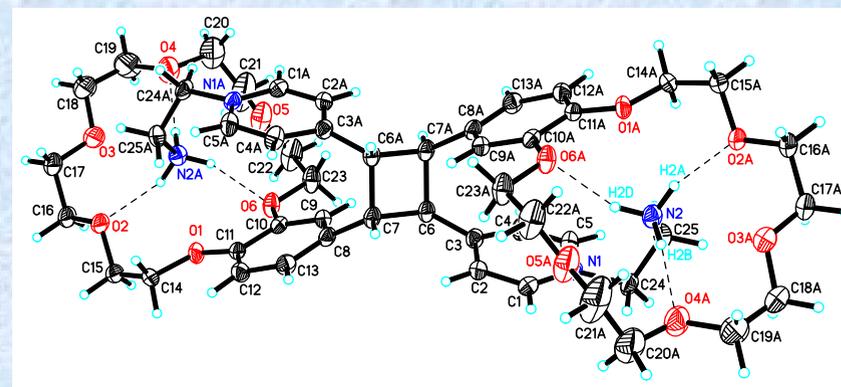
Патент РФ 2278134 2006;  
Изв. АН. Сер. хим. 2009, 58, 1179;  
J. Org. Chem. 2014, 79, 11416;  
J. Phys. Chem. A 2015, 119, 13025.

в MeCN, время облучения, 4 ч

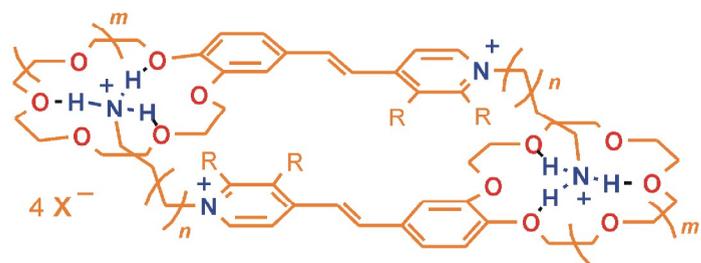
# Рентгеноструктурный анализ циклобутана



син-циклобутан

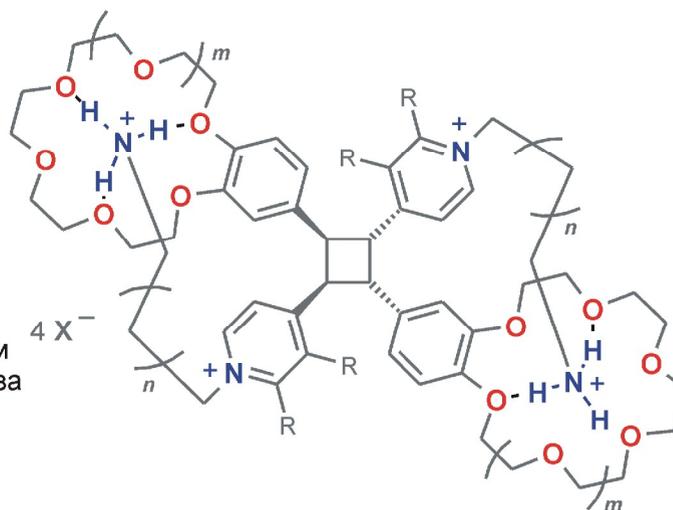
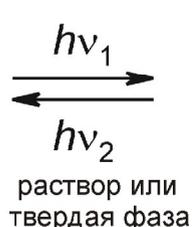


# Супрамолекулярные фотопереключатели на основе аммонийалкильных производных краунсодержащих стириловых красителей



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

димерные комплексы  
стириловых красителей



*rctt* изомеры  
производных циклобутана

краситель

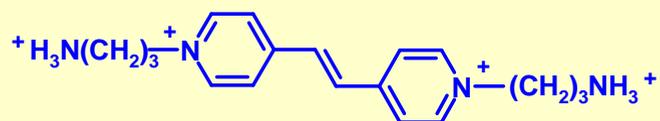


циклобутан

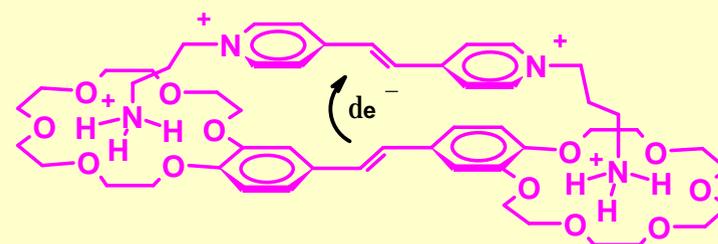
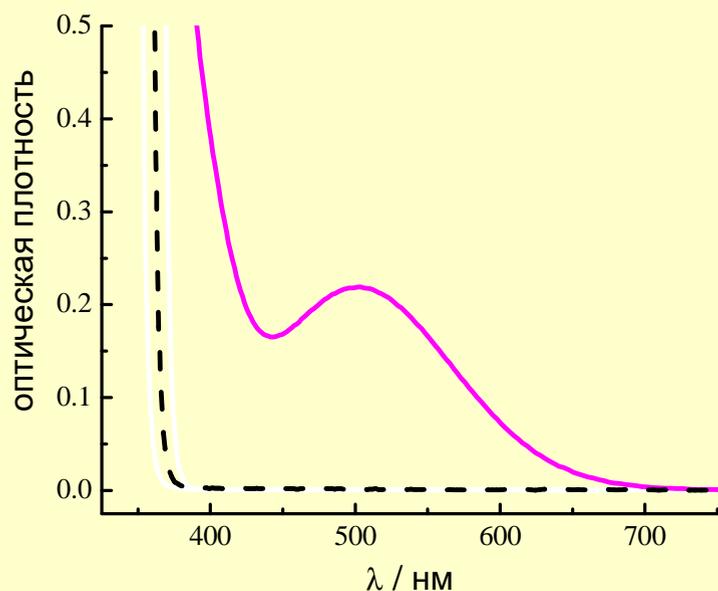
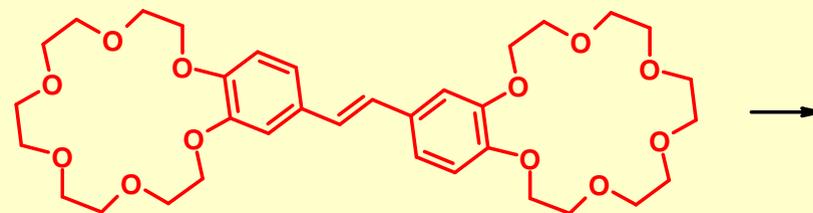
( $X = \text{ClO}_4^-$ ;  
 $R = \text{H}; n = m = 1$ )

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

# Образование комплексов с переносом заряда бисКС



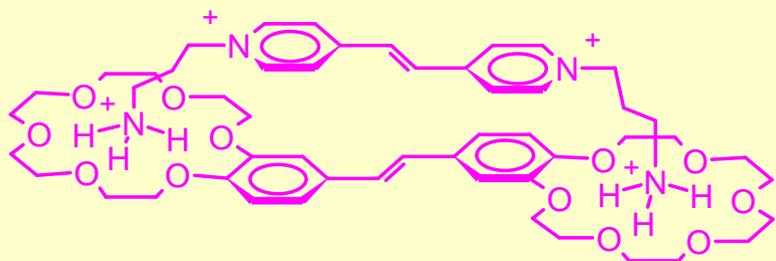
+



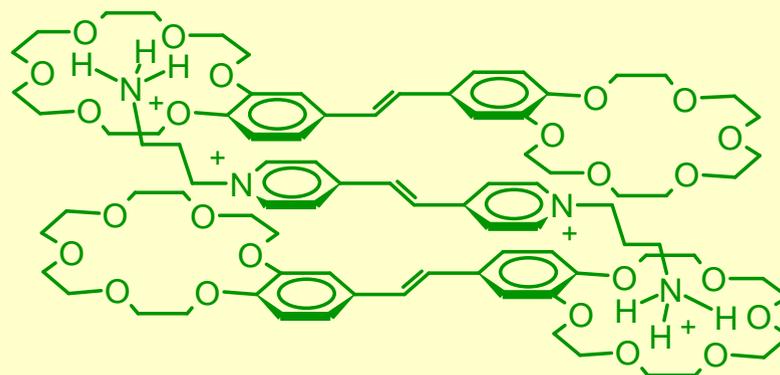
$\lg K = 9.08$

*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.

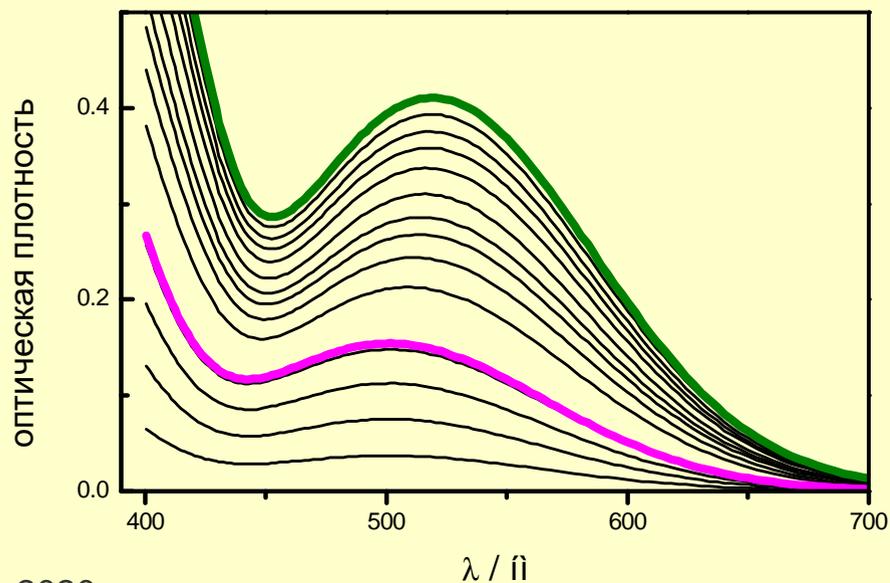
# Образование комплексов с переносом заряда



бимолекулярный КПЗ



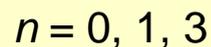
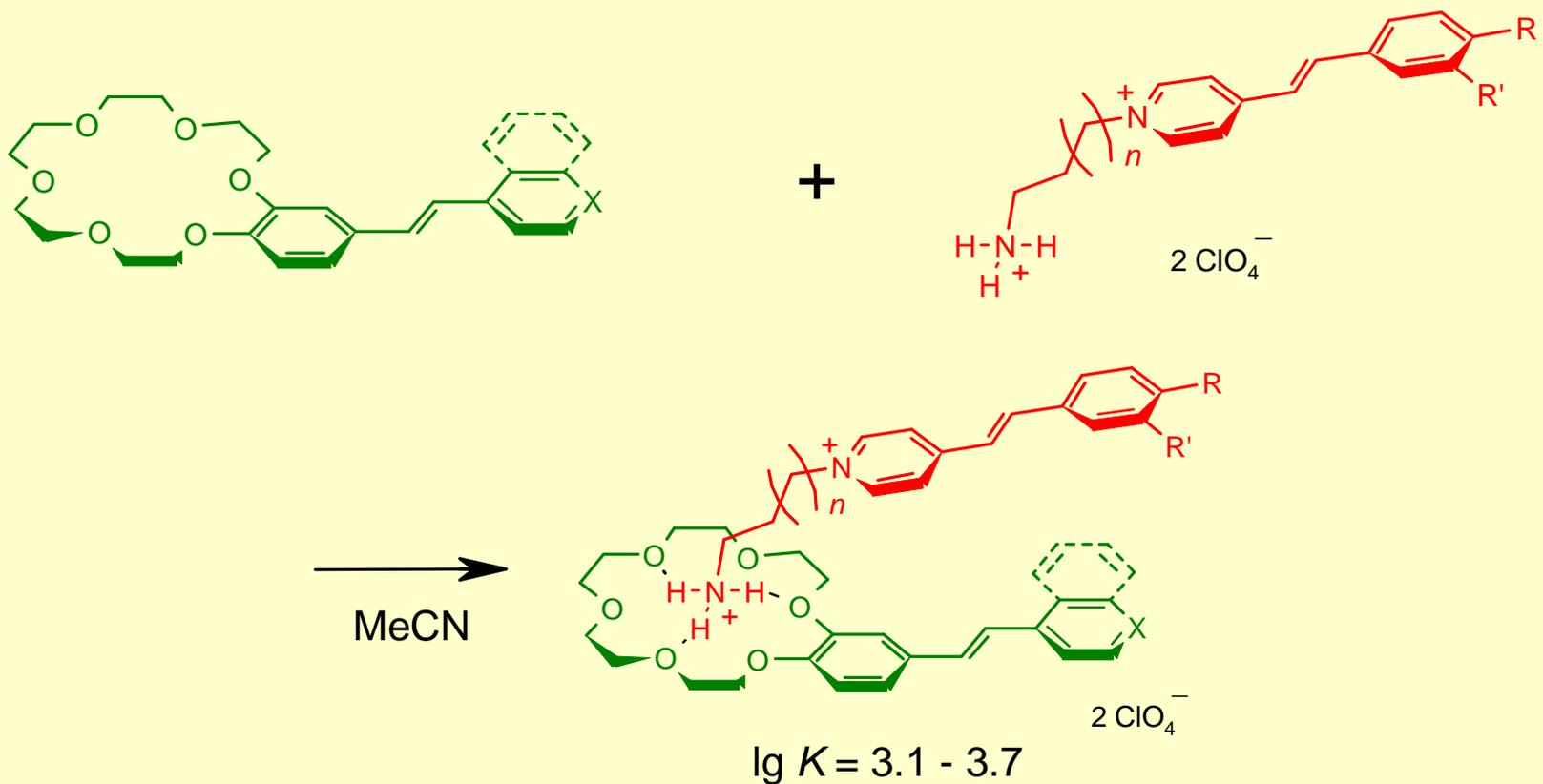
тримолекулярный КПЗ



lg K = 3.27

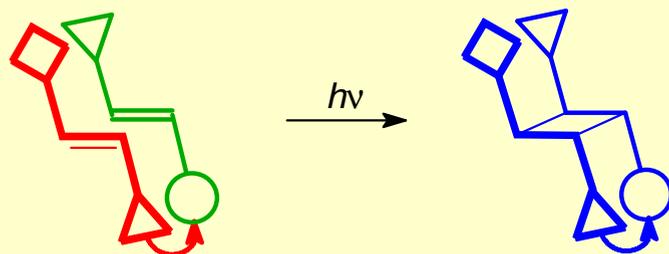
*J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 2020;  
*New. J. Chem.* **2005**, 29, 881;  
*J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6768;  
*J. Photochem. Photobiol. A* **2019**, 372, 89.

# Образование псевдодимерных комплексов



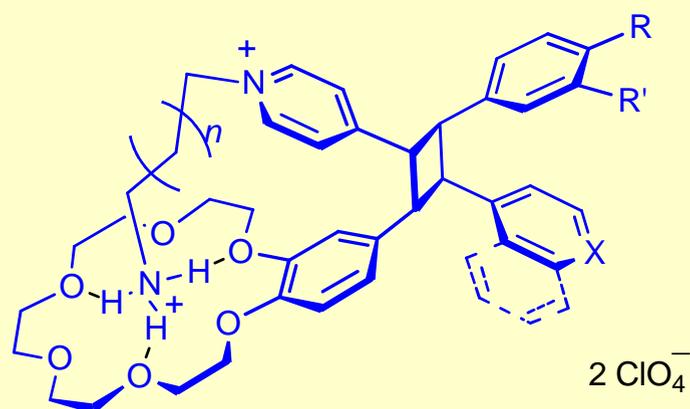
*Mendeleev Commun.*, **2007**, 17, 29;  
*New. J. Chem.* **2016**, 40, 7542;  
*Dyes Pigments* **2020**, 172, 107825;  
*J. Org. Chem.* **2021**, 86, 3164.

# кросс [2 + 2]-Фотоциклоприсоединение



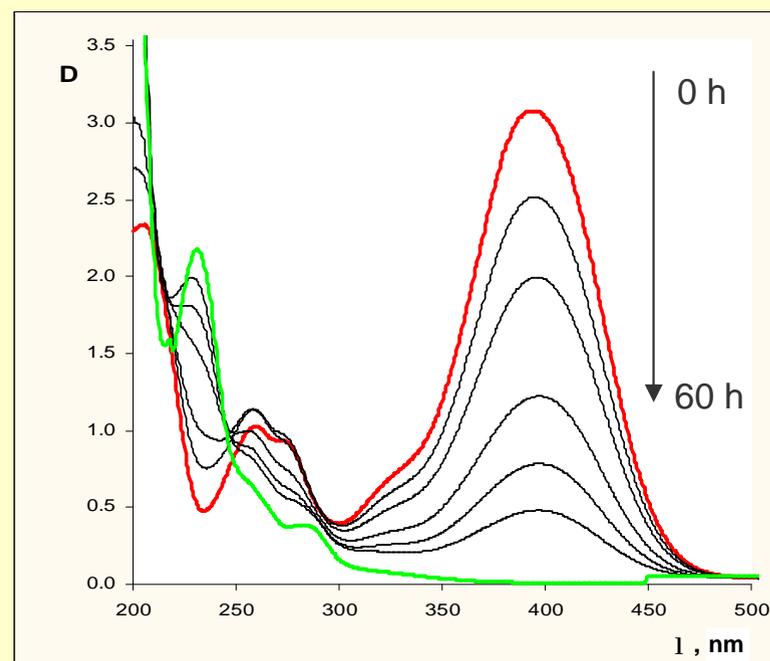
один из 38  
возможных изомеров

сис-"голова-к-хвосту"



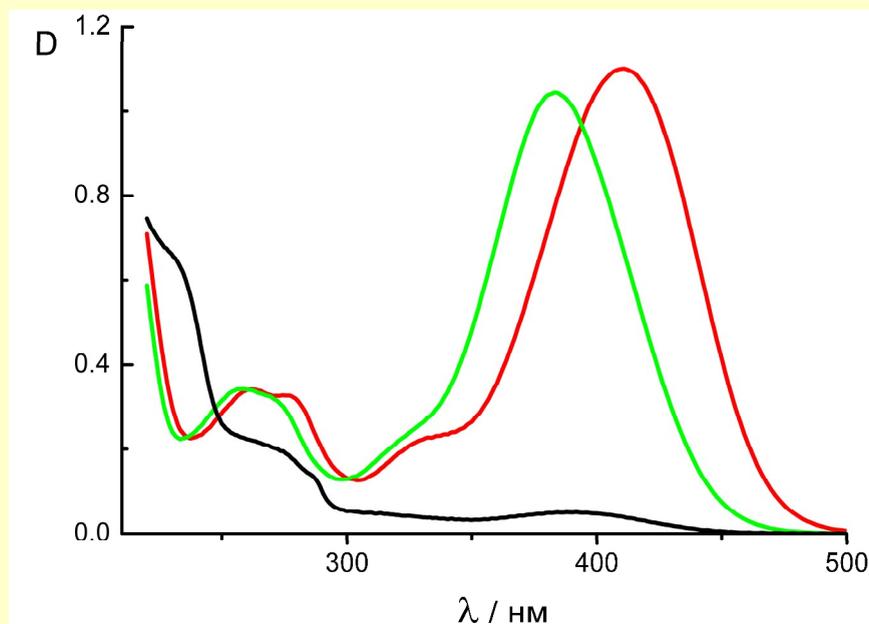
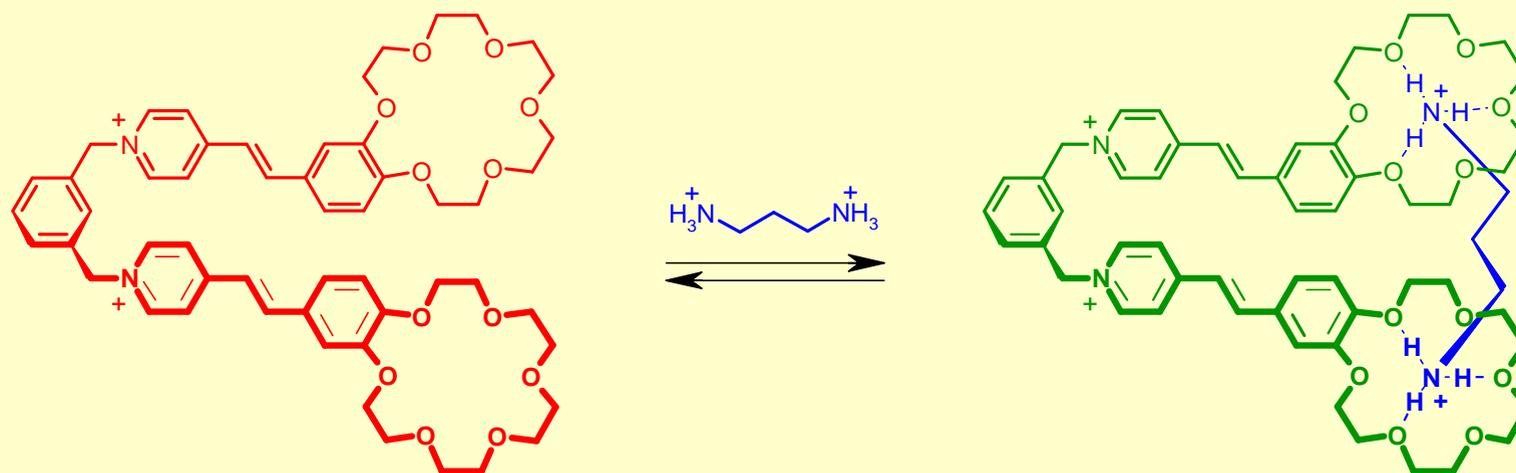
X = N<sup>+</sup>Et ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, N, CH

*rcft* изомеры

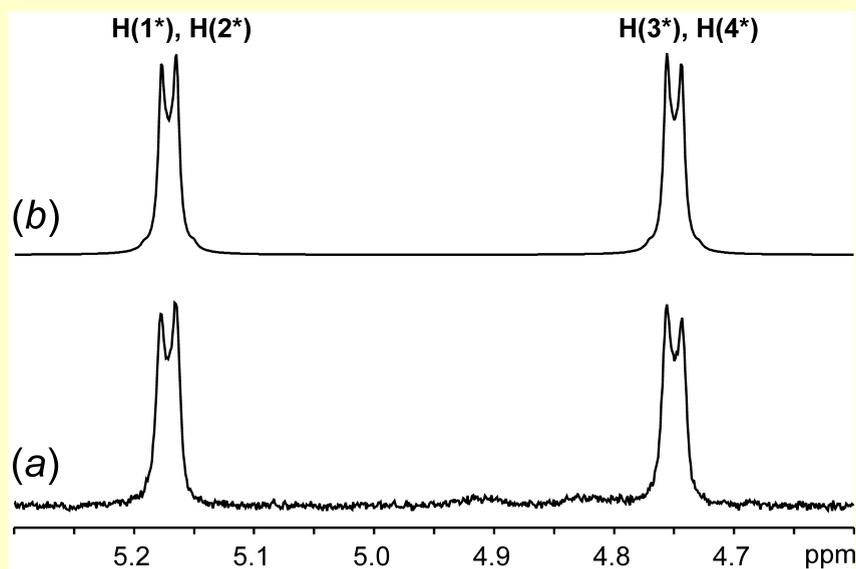
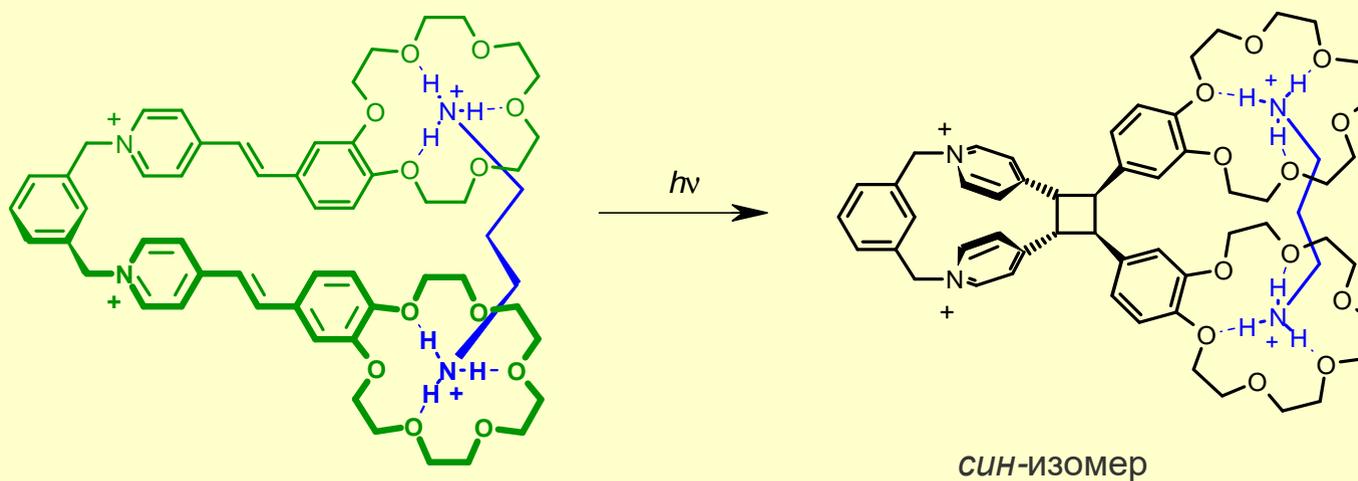


*Mendeleev Commun.*, **2007**, 17, 29;  
 Патент РФ 2383571 **2010**;  
*New. J. Chem.* **2016**, 40, 7542;  
*Dyes Pigments* **2020**, 172, 107825;  
*J. Org. Chem.* **2021**, 86, 3164.

# ОБРАЗОВАНИЕ ПСЕВДОСЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ

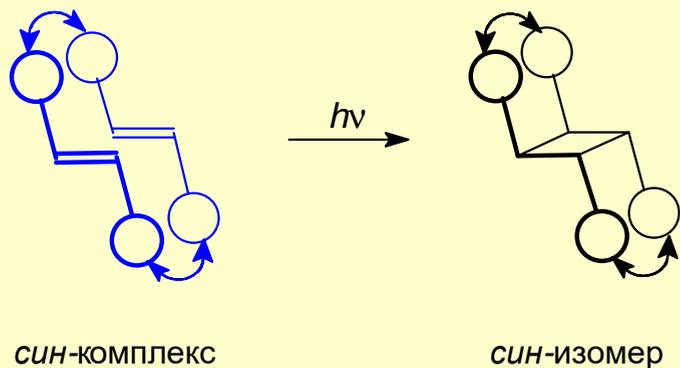


# Внутримолекулярное [2 + 2]-фотоциклоприсоединение

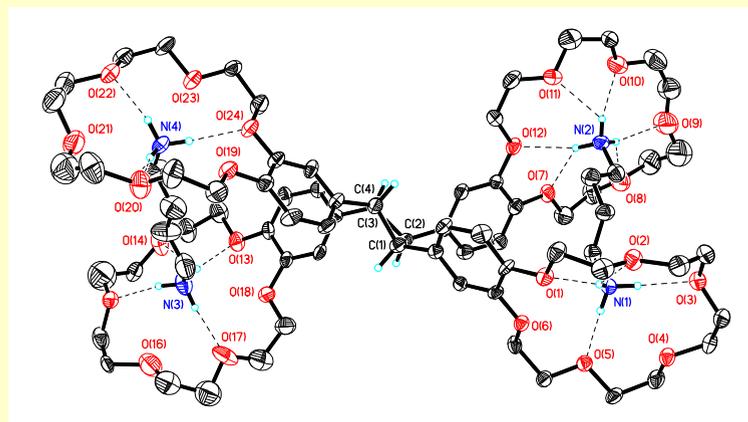
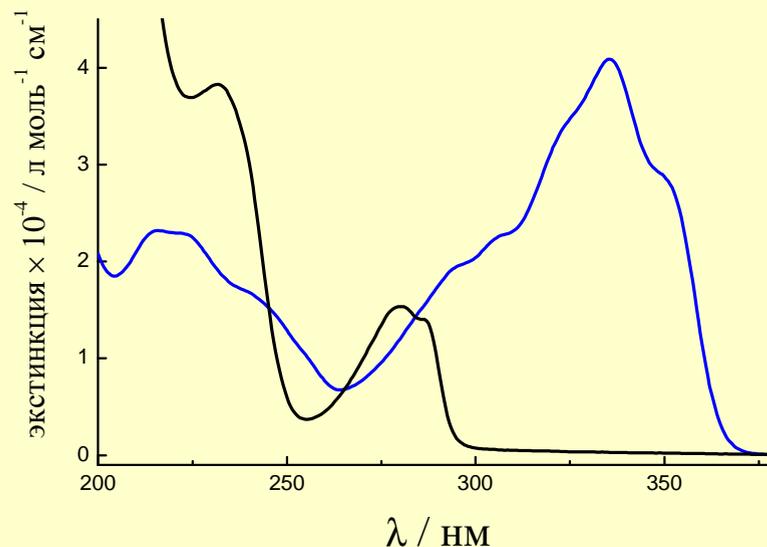
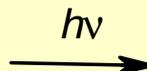
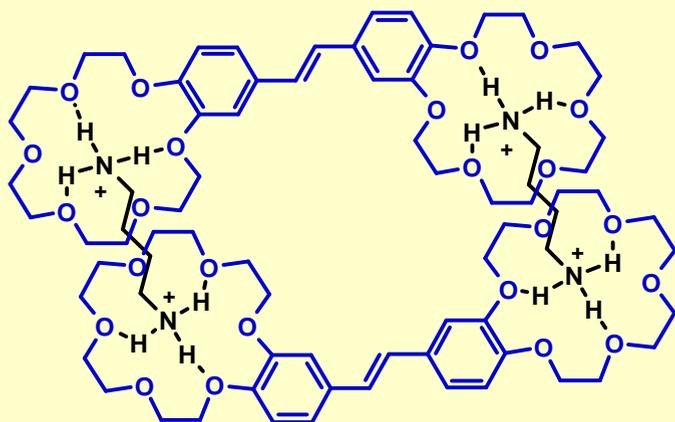
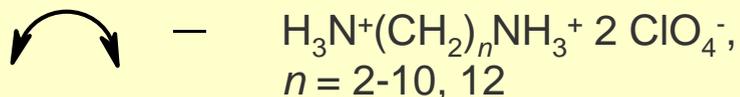


(a) Экспериментальный и (b) теоретический ЯМР  $^1\text{H}$  спектр циклобутановых протонов

# Образование биспсевдосэндвичевых комплексов и [2 + 2]-автофотоциклоприсоединение



$$F_{\Phi\Pi} = \text{до } 0.27$$



сИН-изомер

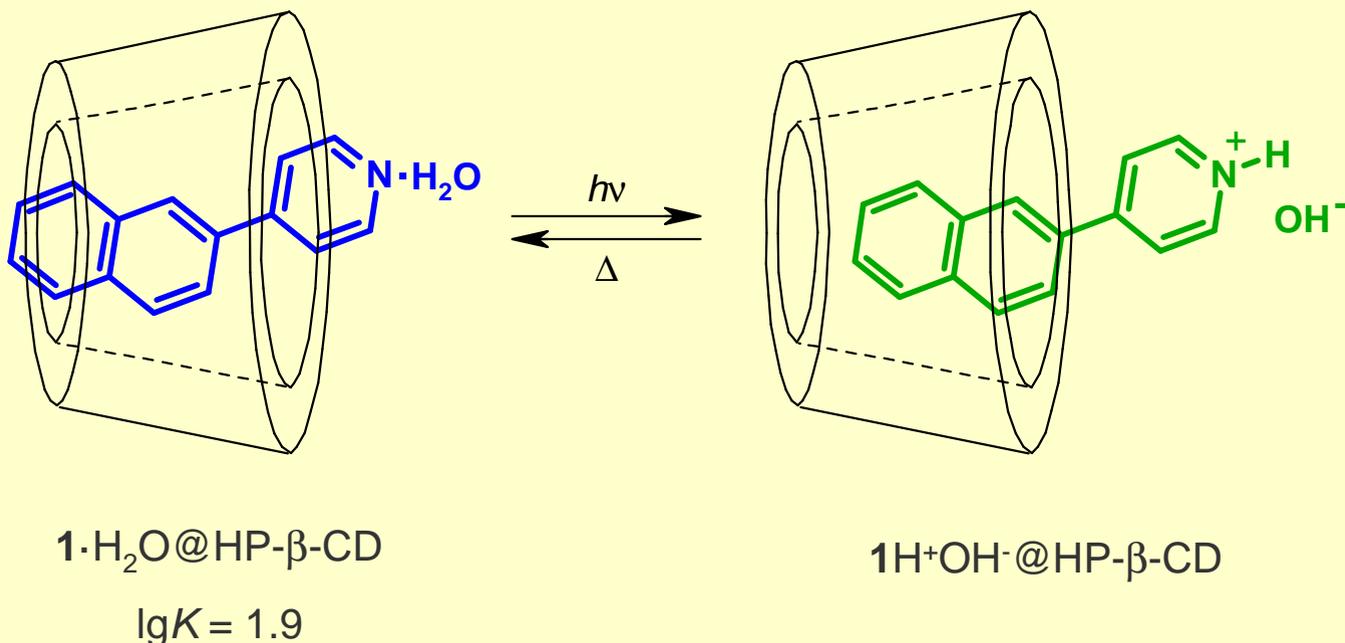
Изв. АН. Сер. хим. **2009**, 58, 108;  
 New J. Chem. **2011**, 35, 724;  
 J. Photochem. Photobiol. A. **2017**, 340, 80.

**Самосборка  
в фотоуправляемые супрамолекулярные машины**

Часть III

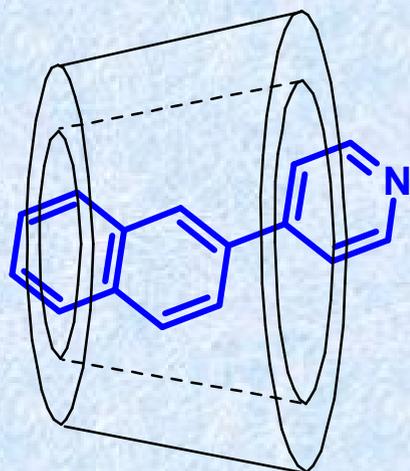


# ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА

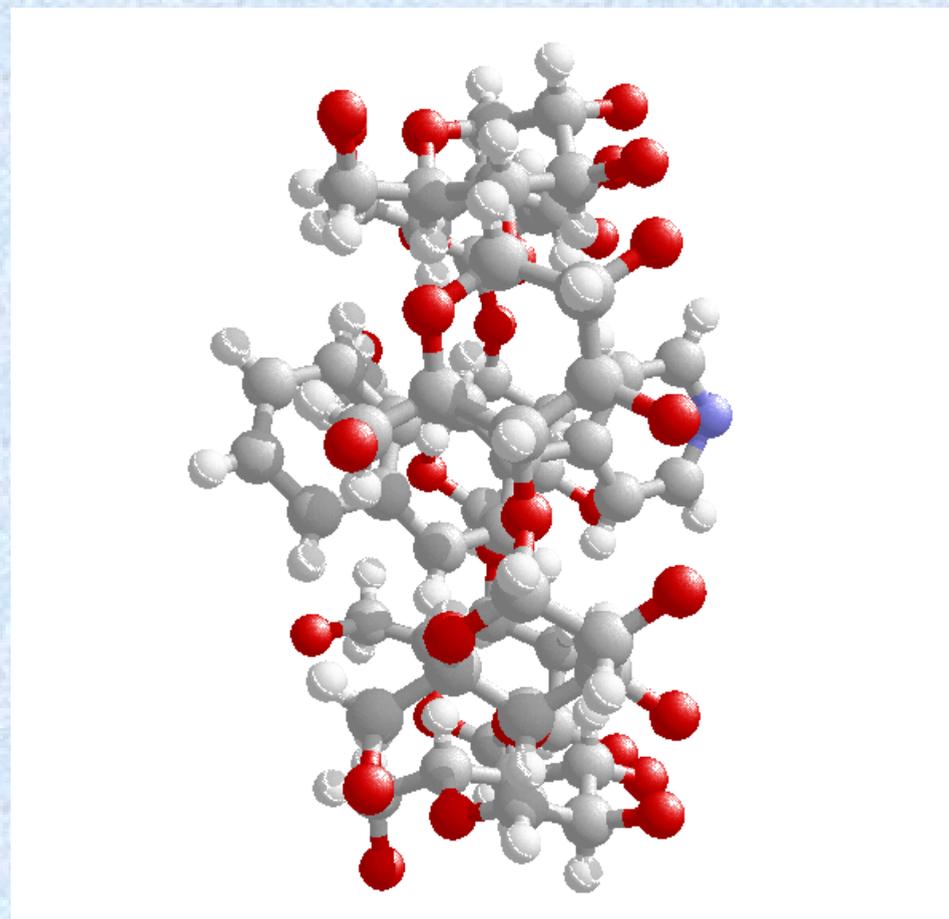


Обнаружение обратимого фотоиндуцированного механического перемещения нафтилпиридина в полости  $\beta$ -циклодекстрина позволило разработать новый вид фотоуправляемых супрамолекулярных машин.

# РСА фотоуправляемой супрамолекулярной машины

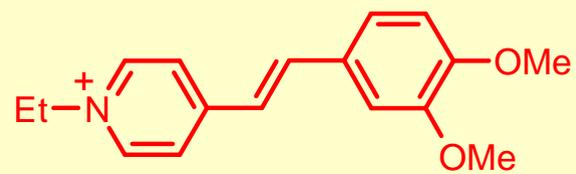


1@β-CD

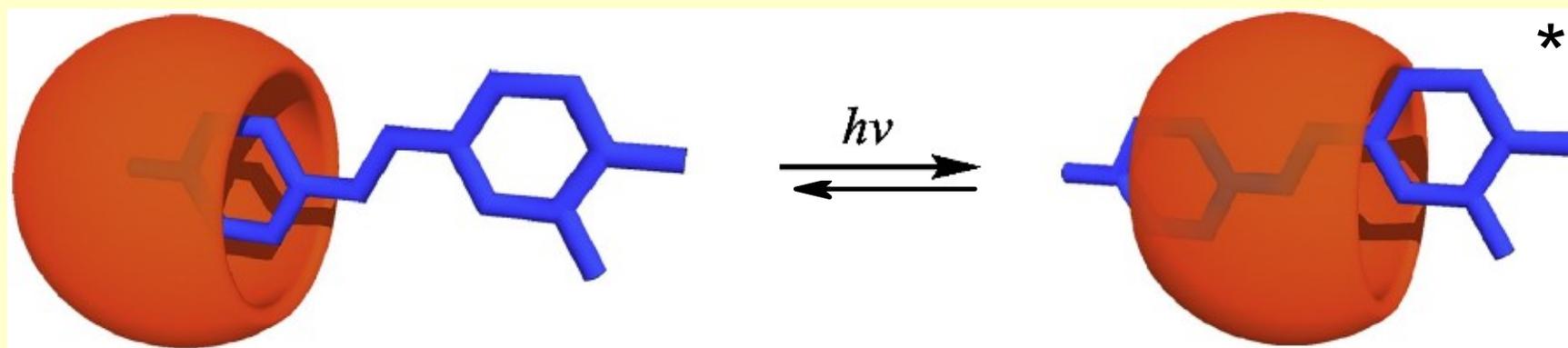


Изв. АН. Сер. хим. **2004**, 53, 2420;  
*J. Photochem. Photobiol.* **2011**, 217, 87;  
Изв. АН. Сер. хим. **2013**, 62, 2150.

# ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА



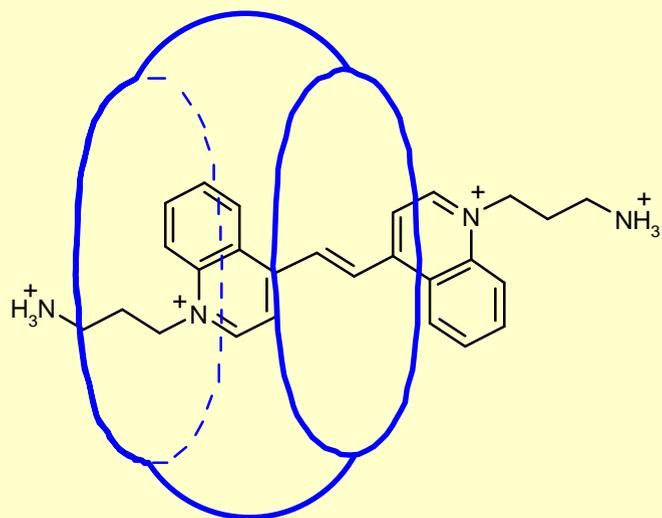
CK



CK@CB[7]

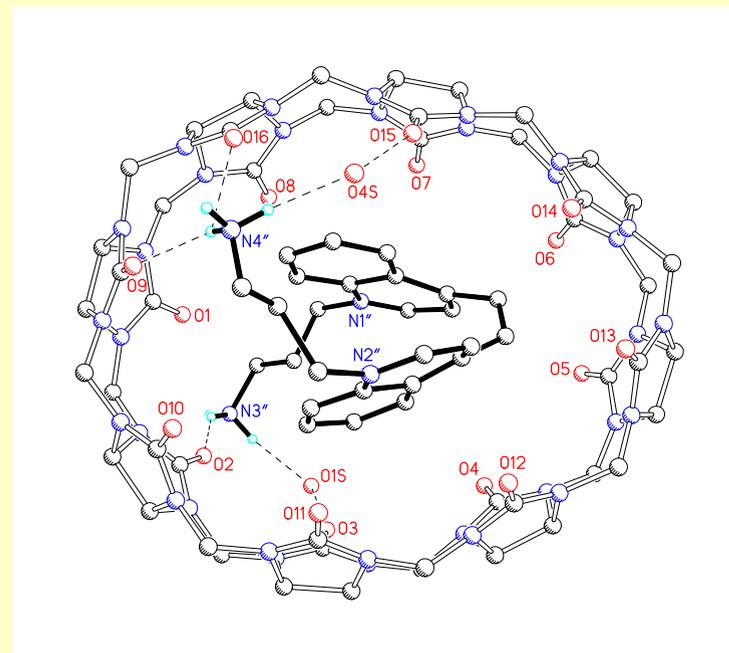
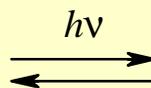
CK@CB[7] \*

# ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА



*транс-V@CB[8]*

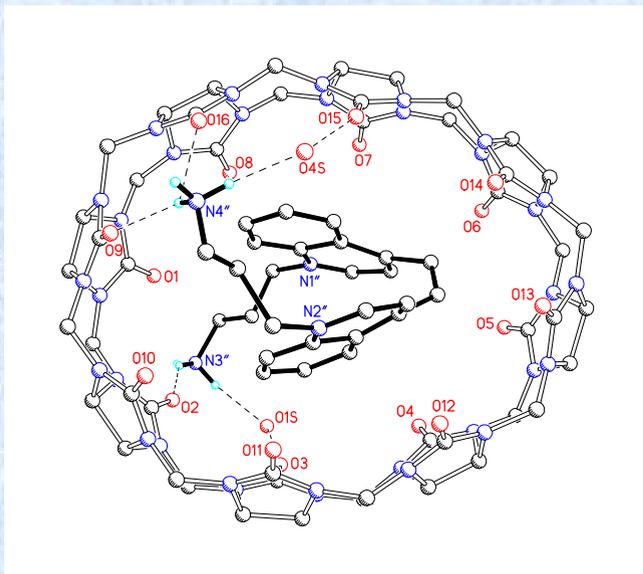
$\lg K = 4.6$



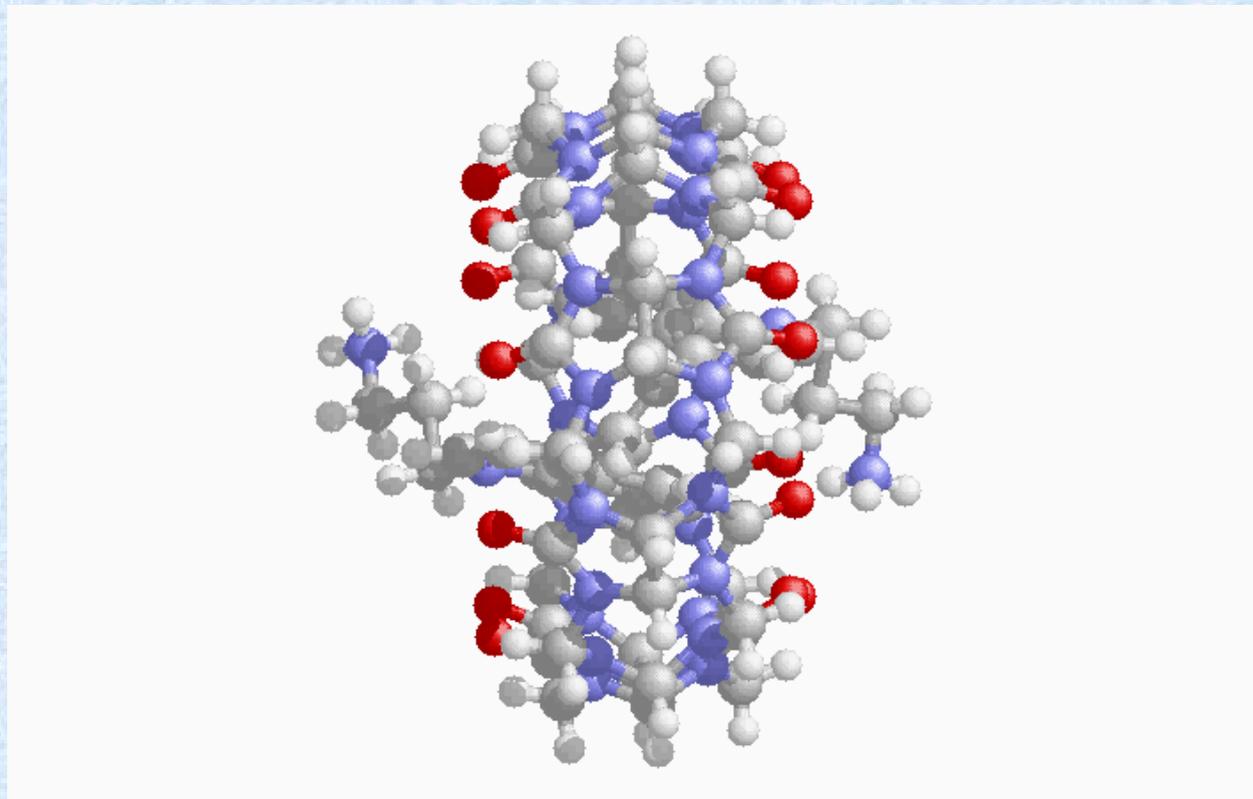
*цис-V@CB[8]*

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

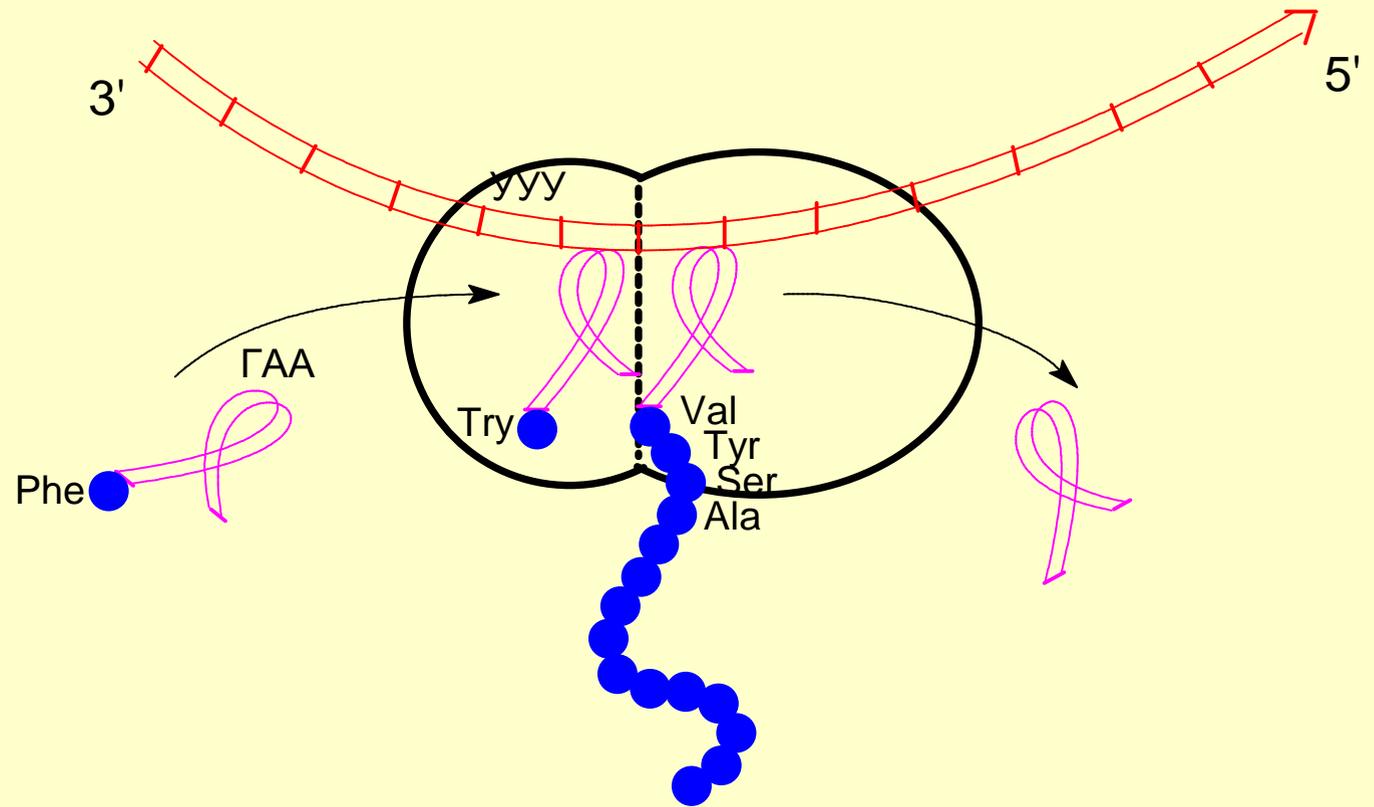
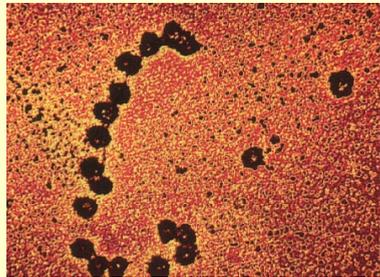
# РСА фотоуправляемой супрамолекулярной машины



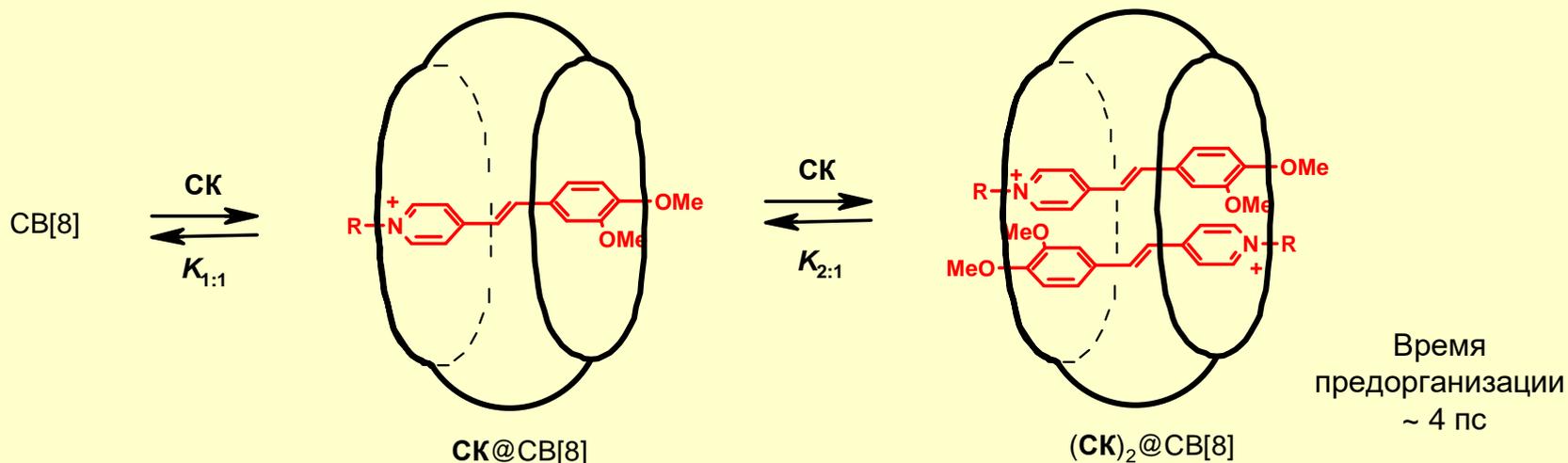
*цис-V@CB[8]*



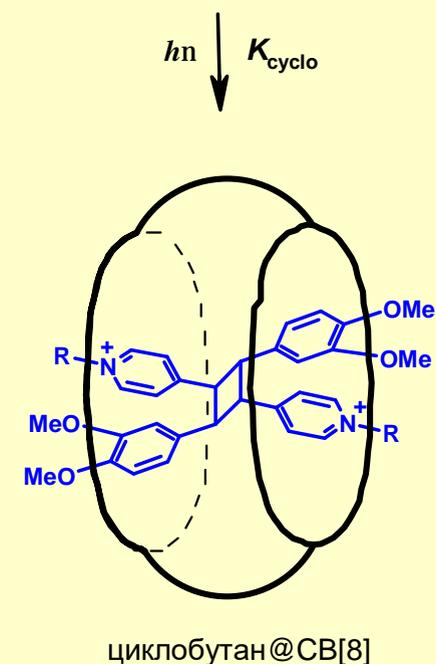
# Рибосома – природный молекулярный ассемблер



# ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ

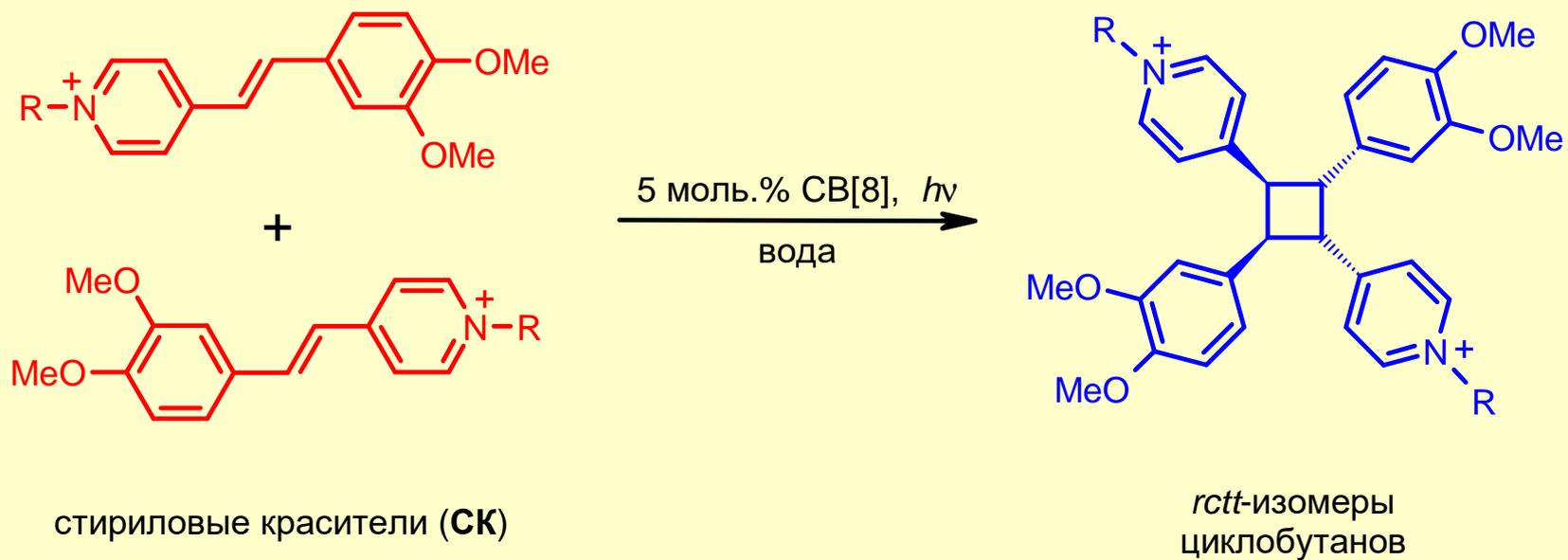


CK	CB[8]			
	R	lg $K_{1:1}$	lg $K_{2:1}$	lg $K_{\text{cyclo}}$
Et		4.9	4.1	4.3
$(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$		5.0	4.4	4.8
$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$		4.0	<b>2.6</b>	<b>3.2</b>



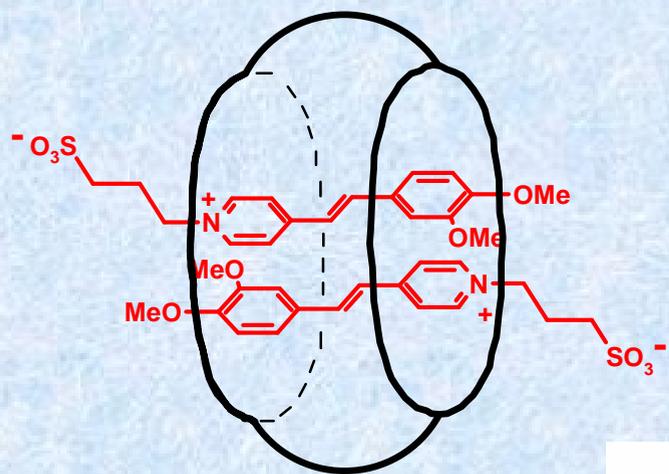
*Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2587;  
*J. Phys. Chem. A.* **2011**, 115, 4505;  
*J. Photochem. Photobio. A.* **2013**, 253, 52;  
*Chem. Phys. Lett.* **2016**, 647, 157.

# ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АССЕМБЛЕР НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[8]УРИЛА



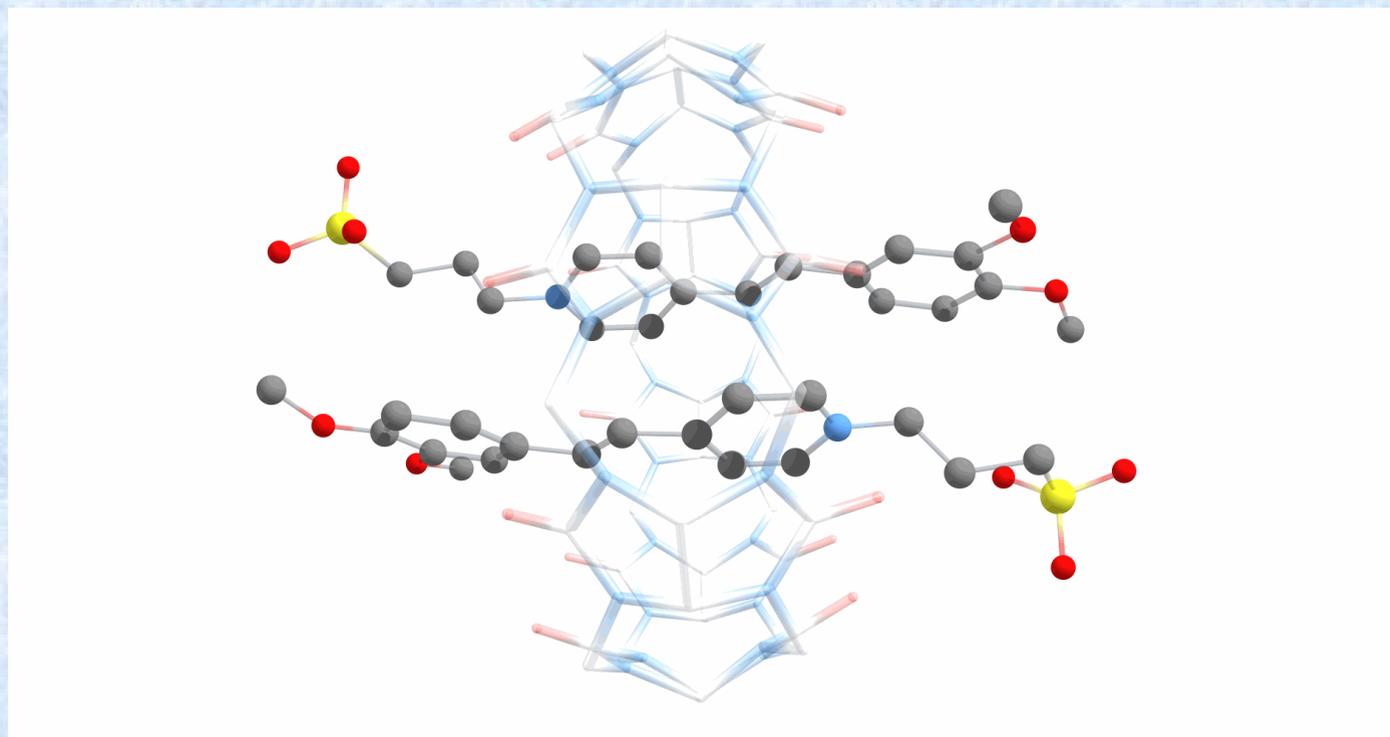


# РСА фотоуправляемого супрамолекулярного ассемблера

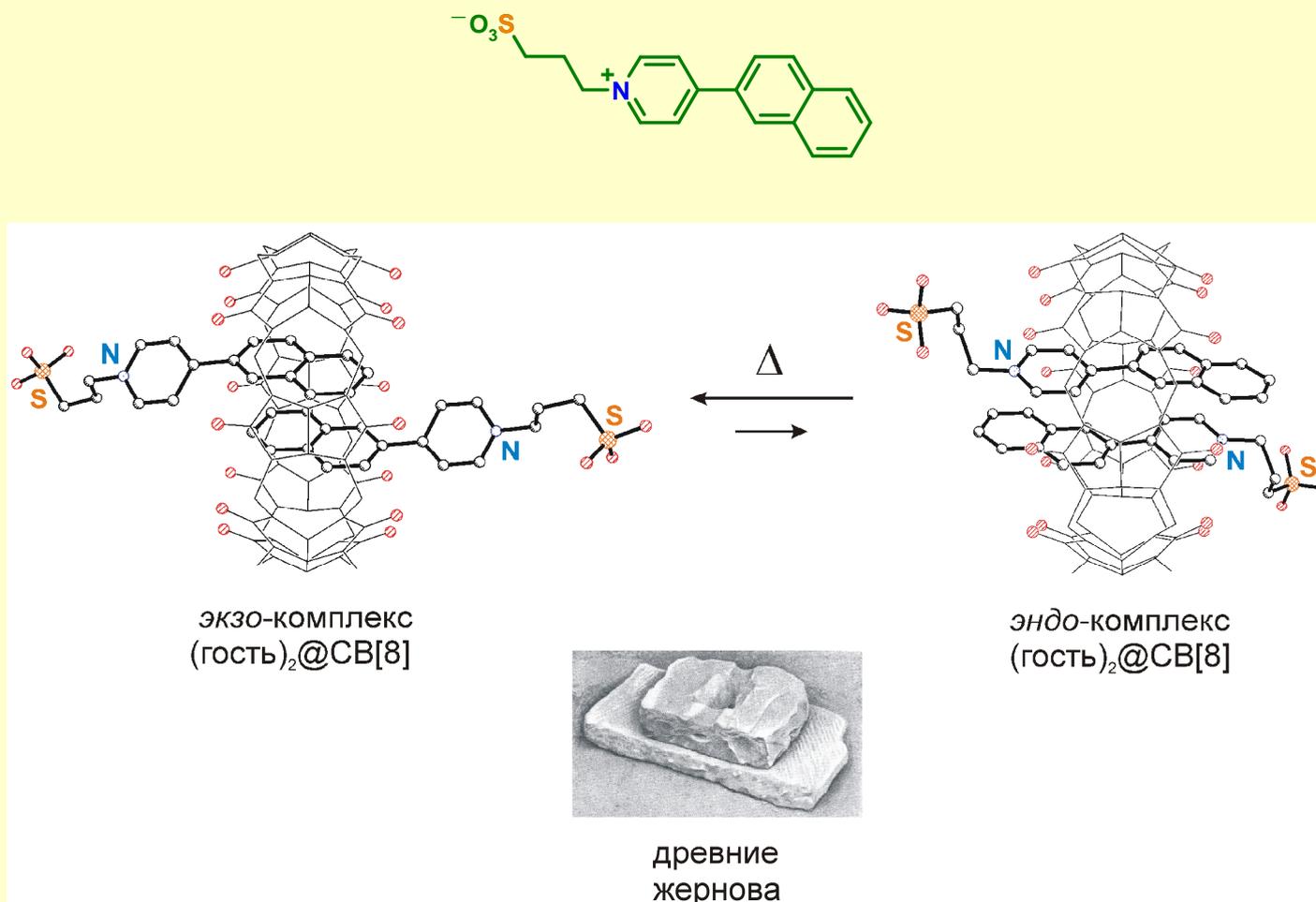


(СК)<sub>2</sub>@CB[8]

Время предорганизации ~ 4 пс



# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЖЕРНОВА НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[8]УРИЛА



Производные нафталина и кукурбитурилы образуют комплексы включения различной структуры и стехиометрии; гости способны к транслокациям в полостях кукурбит[7,8]урилов.

# 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 фотоактивных супрамолекулярных устройств и машин



Уникальный комплекс необходимых характеристик:

- § Доступность непередельных 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.



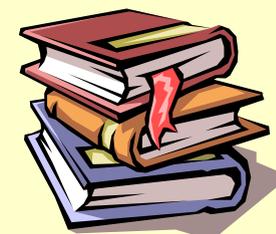


## ***Публикации:***

**Более 350 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**
- **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 - 2022)
- Министерство науки и высшего образования РФ (1999 - 2022)
- 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)

**РНФ** | Российский научный фонд





# Спасибо за внимание !

IV Школа-конференция для молодых ученых  
«Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и  
медицине: фундаментальные проблемы и перспективы»

