

I Всероссийская молодёжная школа-конференция
“Успехи синтеза и комплексообразования”

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ УПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЕЙ [2 + 2]-ФОТОЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ОЛЕФИНОВ В РАСТВОРЕ

Е.Н. Ушаков,¹ С.П. Громов²

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

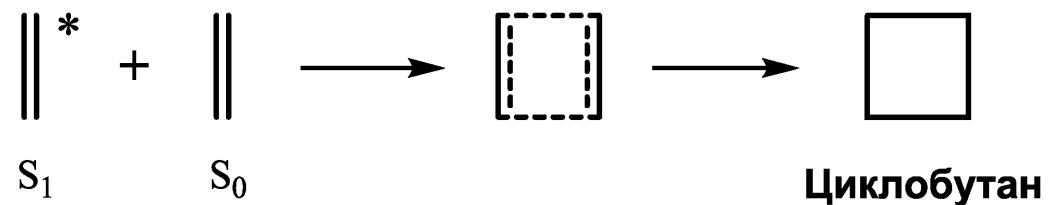
² Центр фотохимии РАН, Москва

Е.Н. Ушаков, С.П. Громов. *Успехи химии* **2015**, 84 (8), 787

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

[2 + 2]-Фотоциклоприсоединение (ФЦП) олефинов

ФОТОДИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА



Применение

I. Органический синтез, включая синтез фармацевтических препаратов и природных соединений

- [1] N. Hoffmann / Photochemical Reactions as Key Steps in Organic Synthesis // *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052–1103; DOI: 10.1021/cr0680336
- [2] T. Bach, J. P. Hehn / Photochemical Reactions as Key Steps in Natural Product Synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1000–1045; DOI: 10.1002/anie.201002845

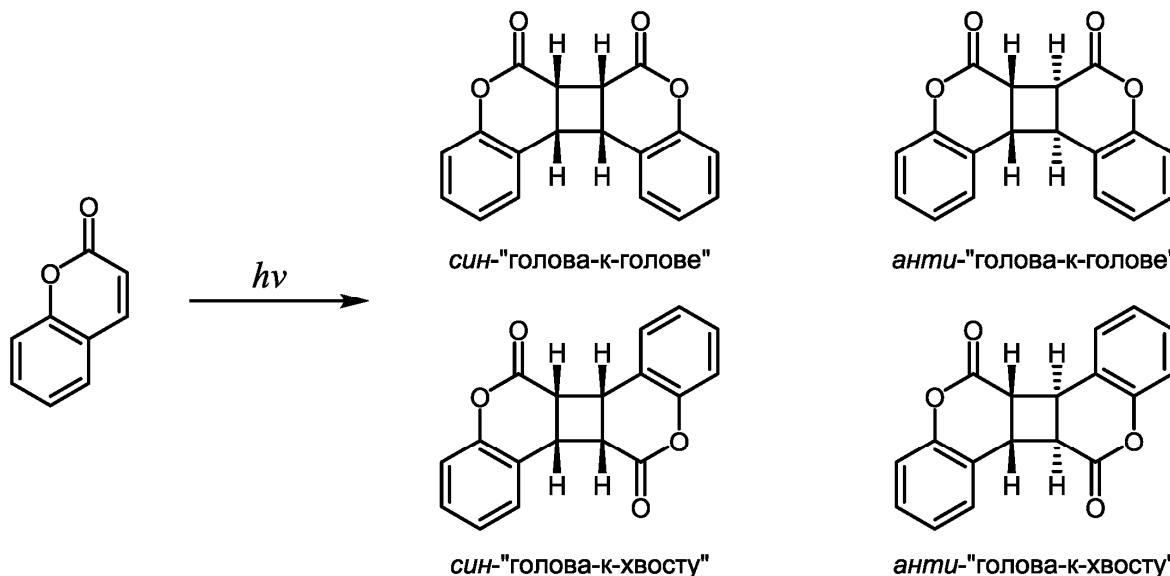
II. Химия материалов

- [3] Y. Sonoda / Solid-State [2+2] Photodimerization and Photopolymerization of α,ω -Diarylpolyene Monomers: Effective Utilization of Noncovalent Intermolecular Interactions in Crystals // *Molecules* **2011**, *16*, 119–148; DOI: 10.3390/molecules16010119

Бимолекулярное ФЦП в растворе. Основные проблемы

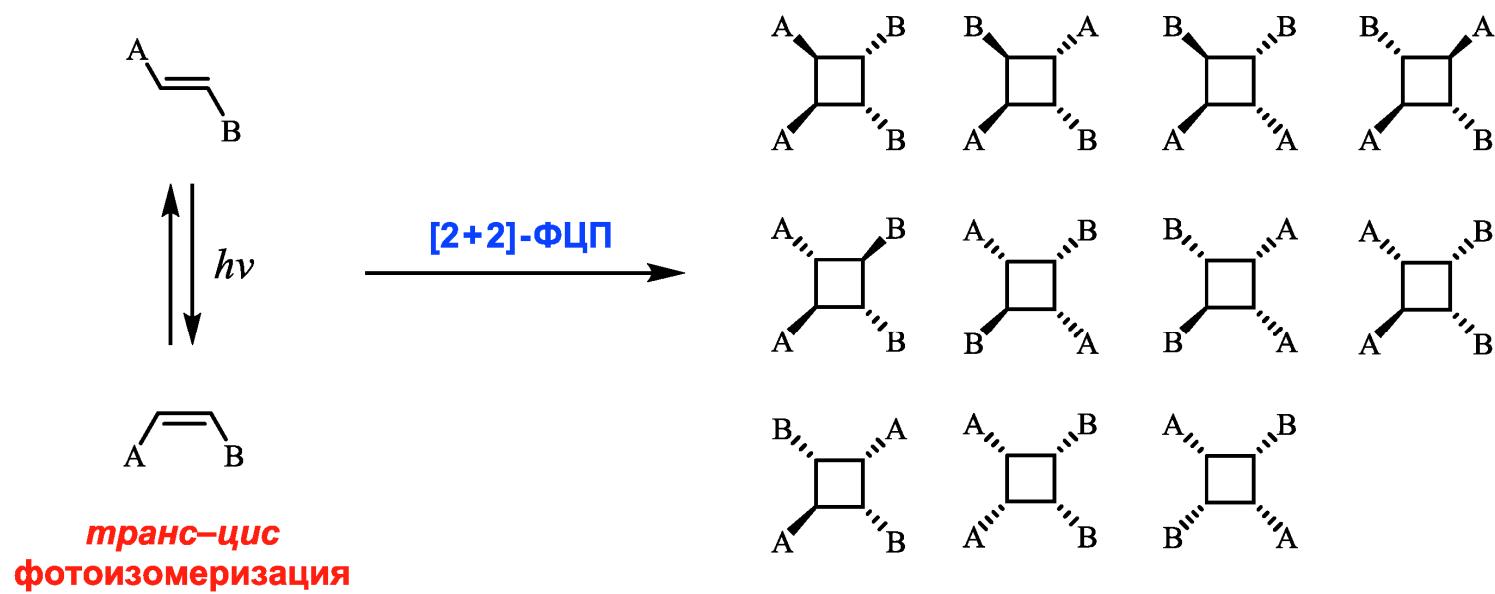
- I. Низкая эффективность, т. е. малый квантовый выход, из-за короткого времени жизни электронно-возбужденного состояния
- II. Плохая селективность – возможно образование смеси разных изомеров циклобутана

ФОТОДИМЕРИЗАЦИЯ КУМАРИНА В БЕНЗОЛЕ:



Бимолекулярное ФЦП в растворе. Основные проблемы

ФОТОДИМЕРИЗАЦИЯ 1,2-ДИЗАМЕЩЕННОГО ЭТИЛЕНА:



Супрамолекулярные методы управления реакцией [2 + 2]-ФЦП олефинов в растворе

- I. Локализация реагентов в супрамолекулярных контейнерах
- II. Самосборка посредством водородных связей
- III. Катион-индуцированная самосборка
- IV. Другие методы

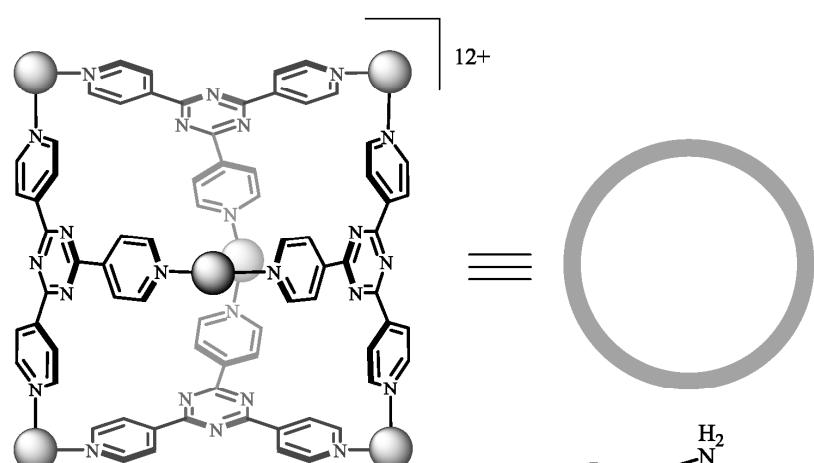
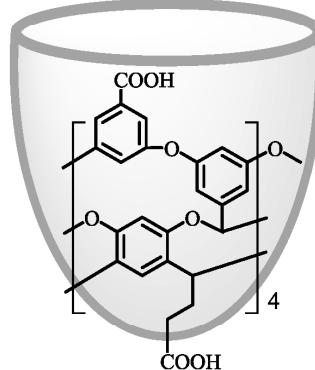
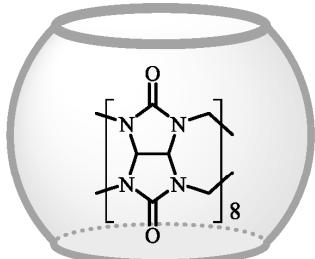
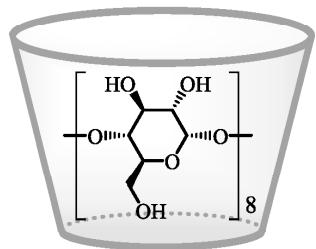
Топохимические принципы*

Критическую роль в реакции ФЦП играют геометрические факторы:

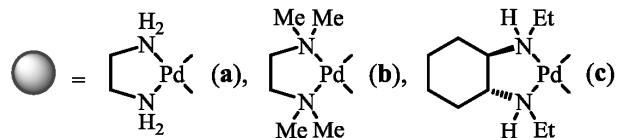
- 1. Реагирующие олефиновые связи должны быть параллельны друг другу
- 2. Расстояние между связями $< 4 \text{ \AA}$ (оптимальное расстояние 3.5 \AA)

* G. M. J. Schmidt, Photodimerization in the Solid State. *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 647
V. Ramamurthy, K. Venkatesan, Photochemical Reactions of Organic Crystals. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 433

I. Супрамолекулярные контейнеры (нанореакторы)

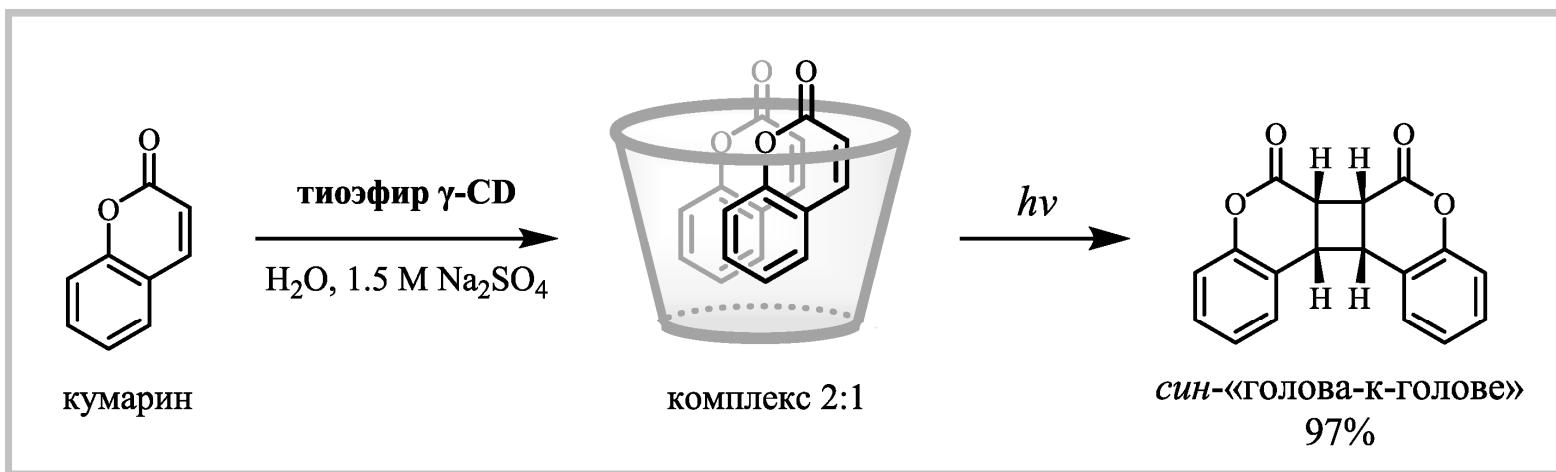
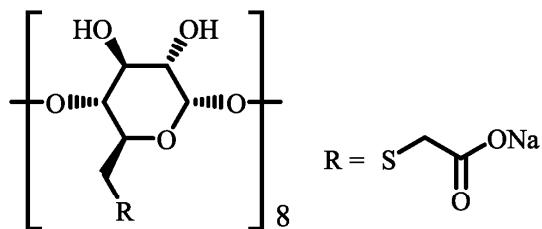


Координационные наноклетки PdC(a–c)



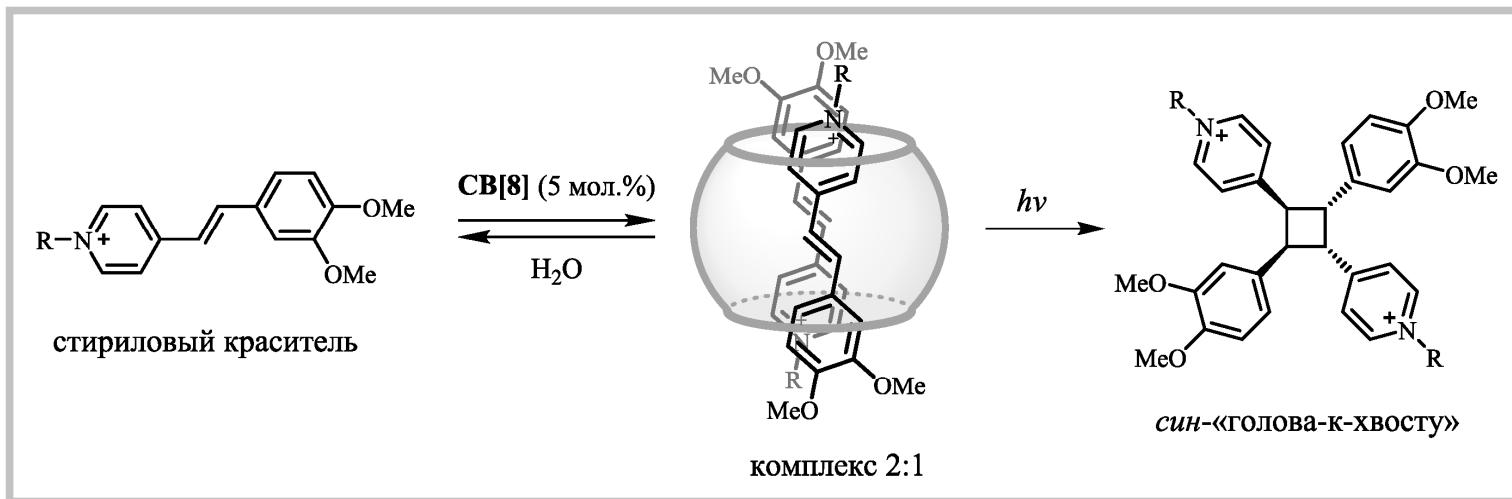
γ-Циклодекстрины

Легкорастворимые
тиоэфирные производные γ-CD:

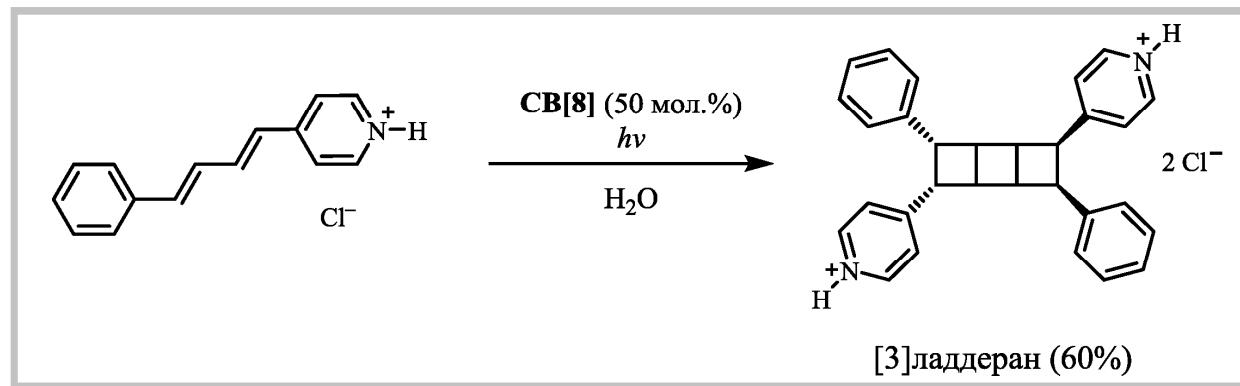


H.M. Wang, G. Wenz. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1858

Кукурбит[8]урил

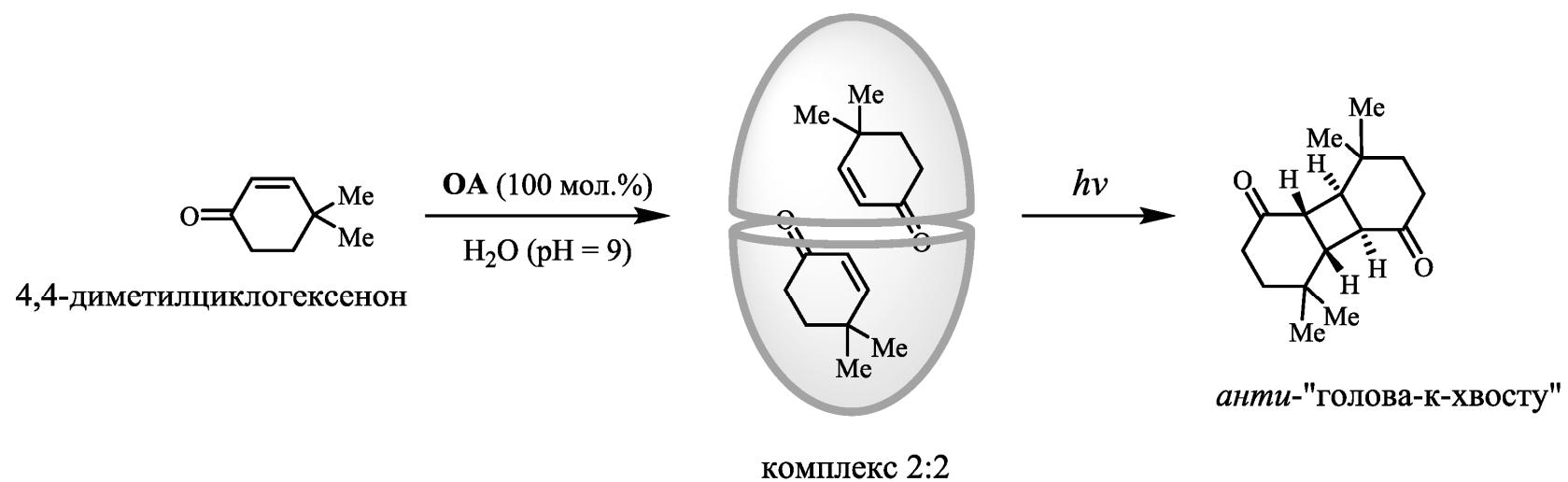


S.P. Gromov, A.I. Vedernikov, L.G. Kuz'mina, et al. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2587



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

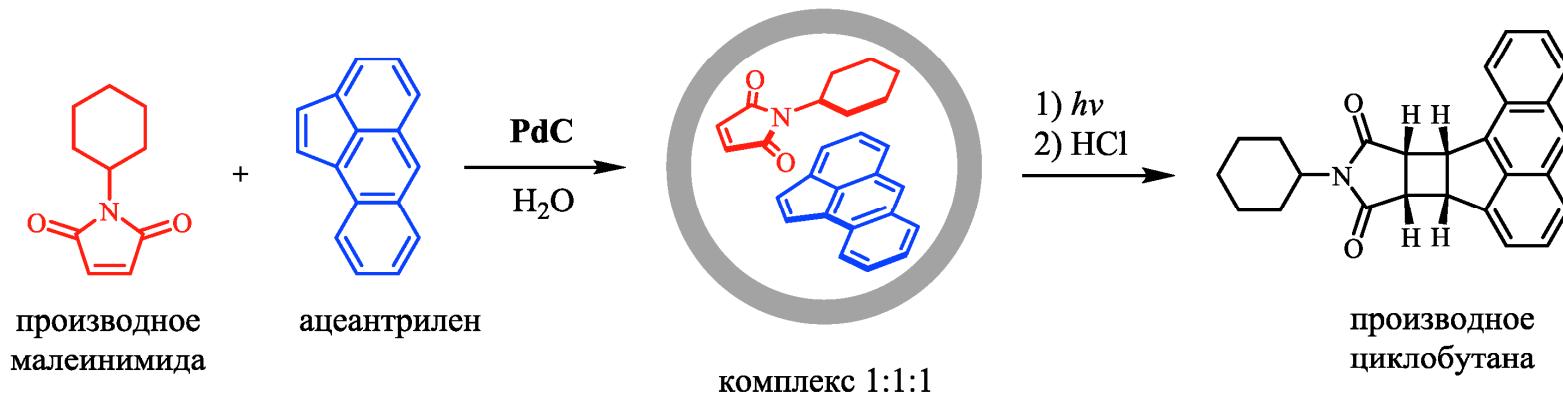
Октакарбоновая кислота



A. Parthasarathy, S.R. Samanta, V. Ramamurthy. *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 73

Координационные наноклетки

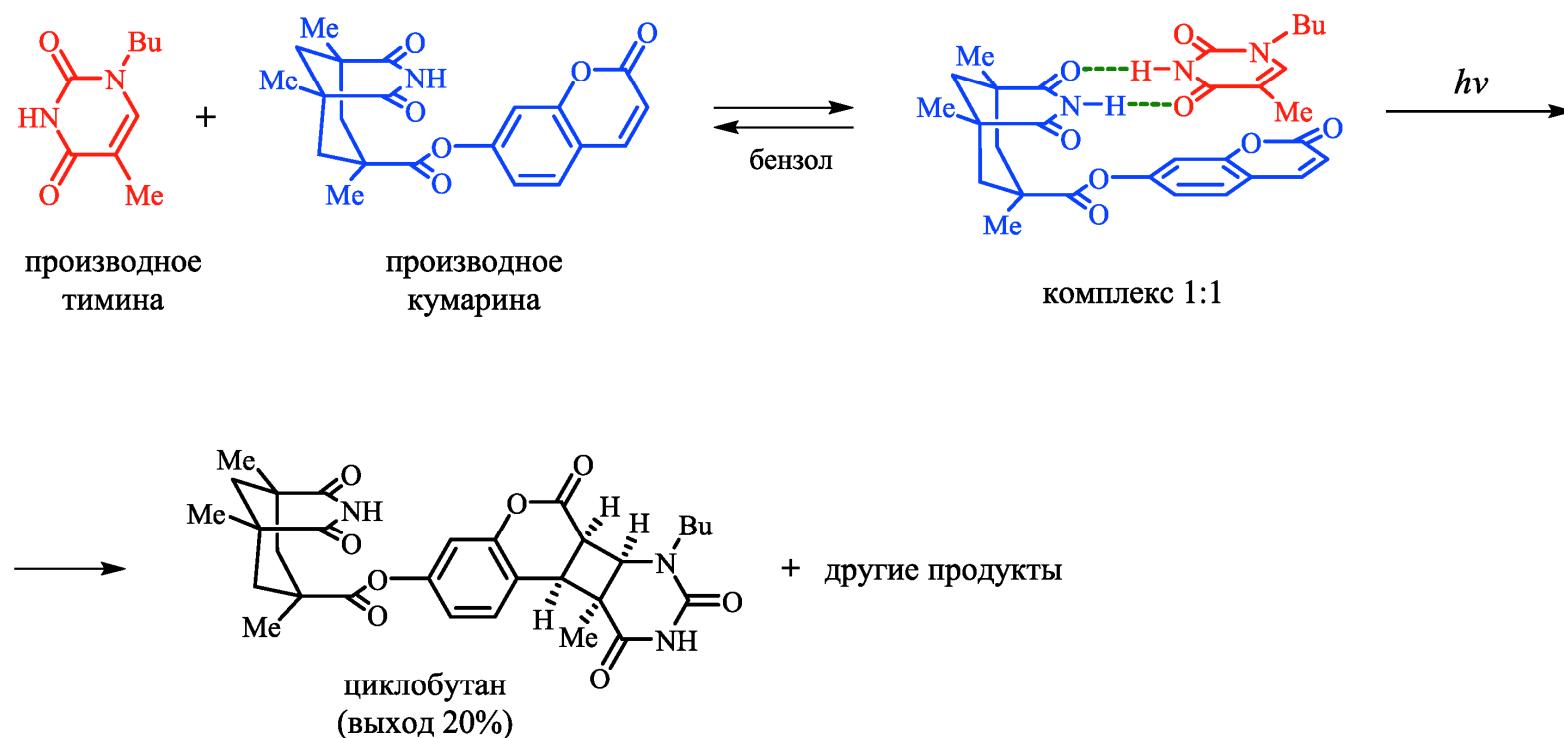
Фотоиндуцированное кросс-циклоприсоединение



T. Murase, S. Peschard, S. Horiuchi, et al. *Supramol. Chem.* **2011**, 23, 199

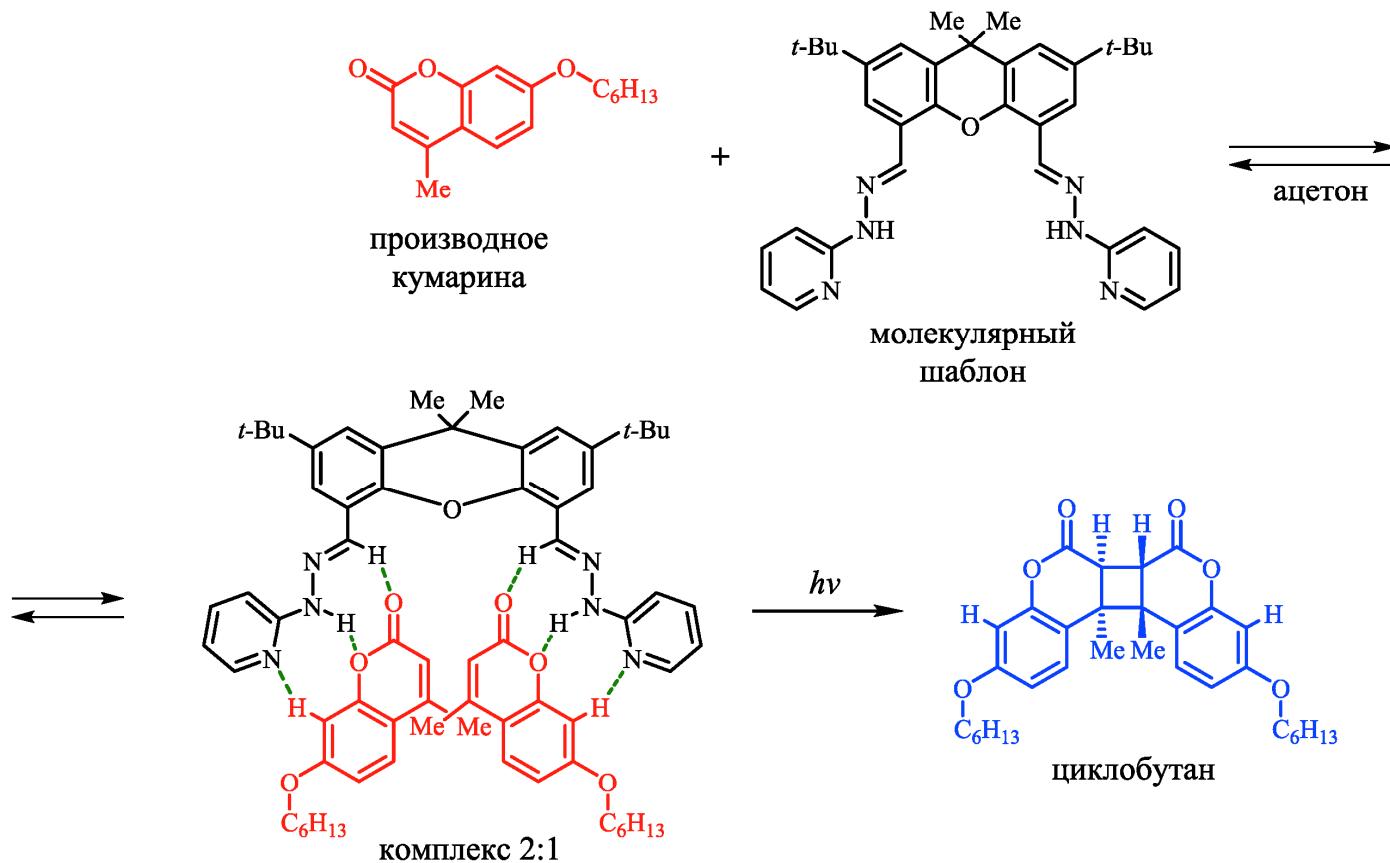
II. Самосборка посредством водородных связей

Прямая самосборка



K. Mori, O. Murai, S. Hashimoto, Y. Nakamura. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8523

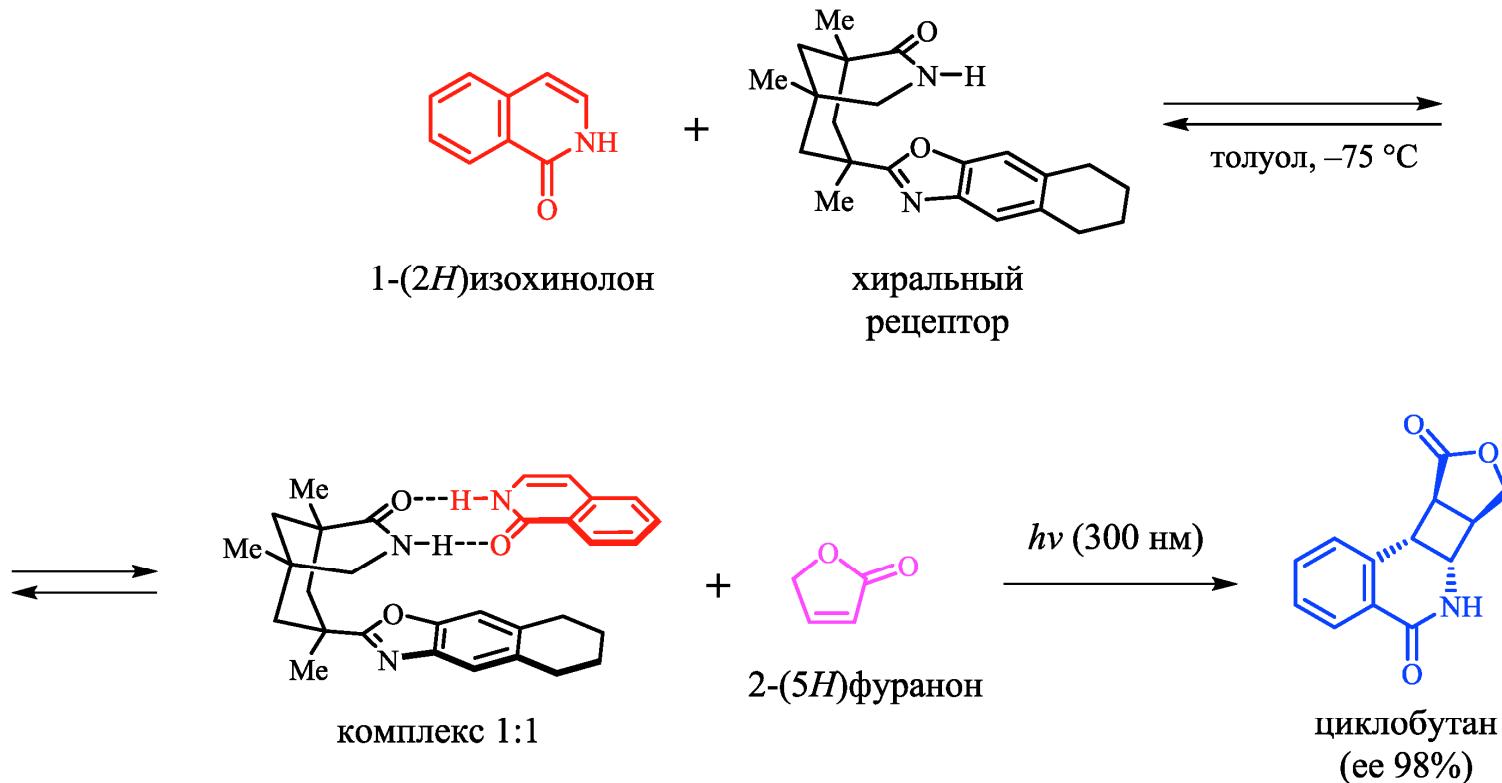
Темплатные методы



W.G. Skene, E. Couzigné, J.-M. Léhn. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5560

Темплатные методы

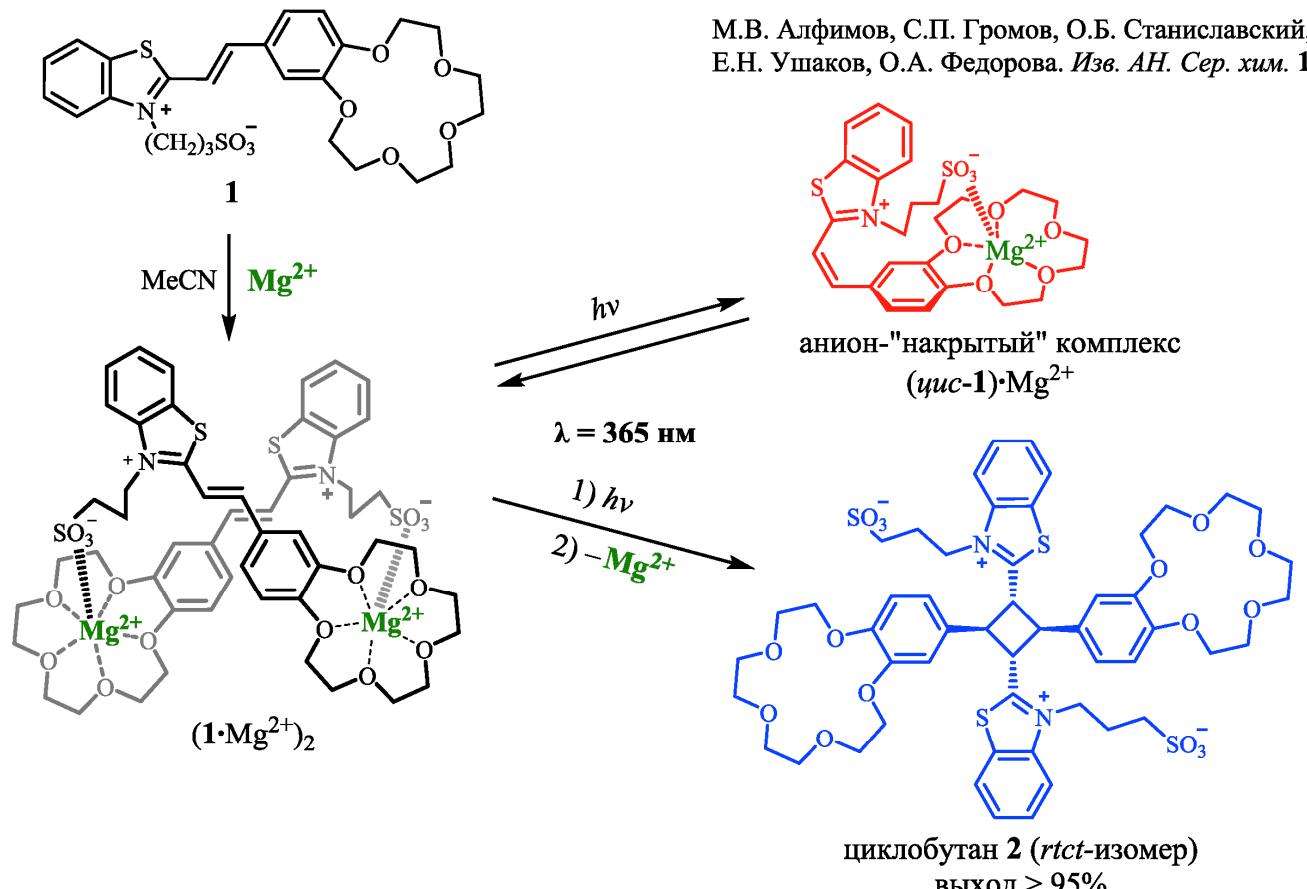
Энантиоселективное [2 + 2]-ФЦП 1-(2*H*)изохинолона с 2-(5*H*)фурланоном



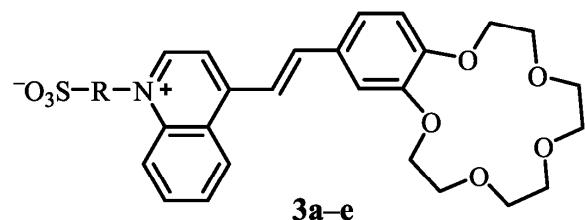
S.C. Coote, T. Bach. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14948

III. Катион-индуцированная самосборка

Катионы металлов

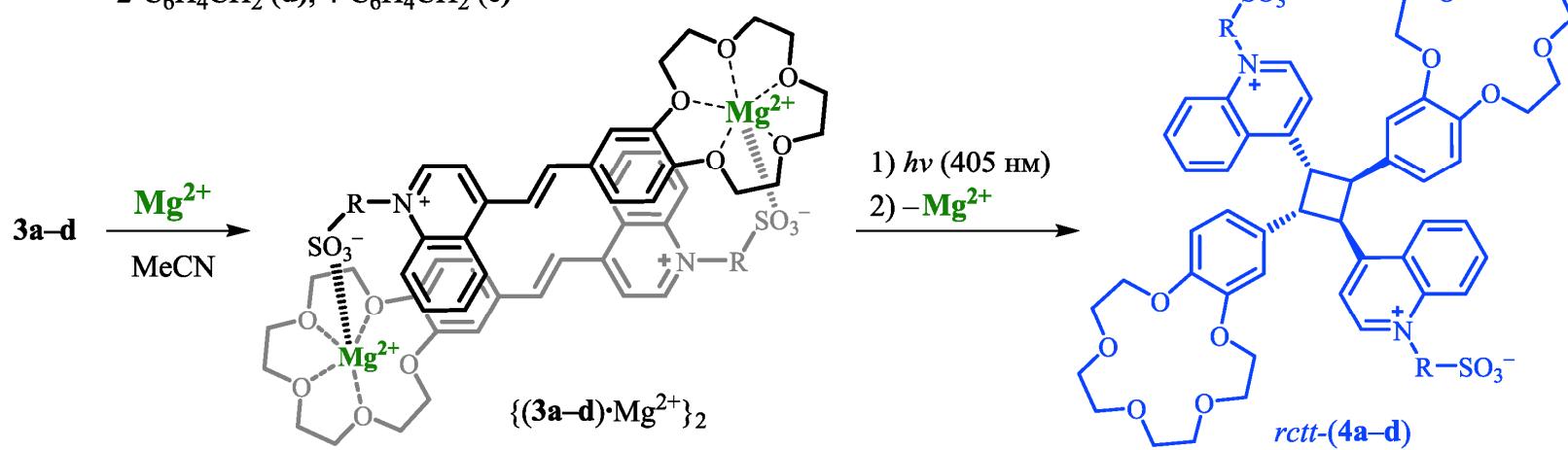


Катионы металлов



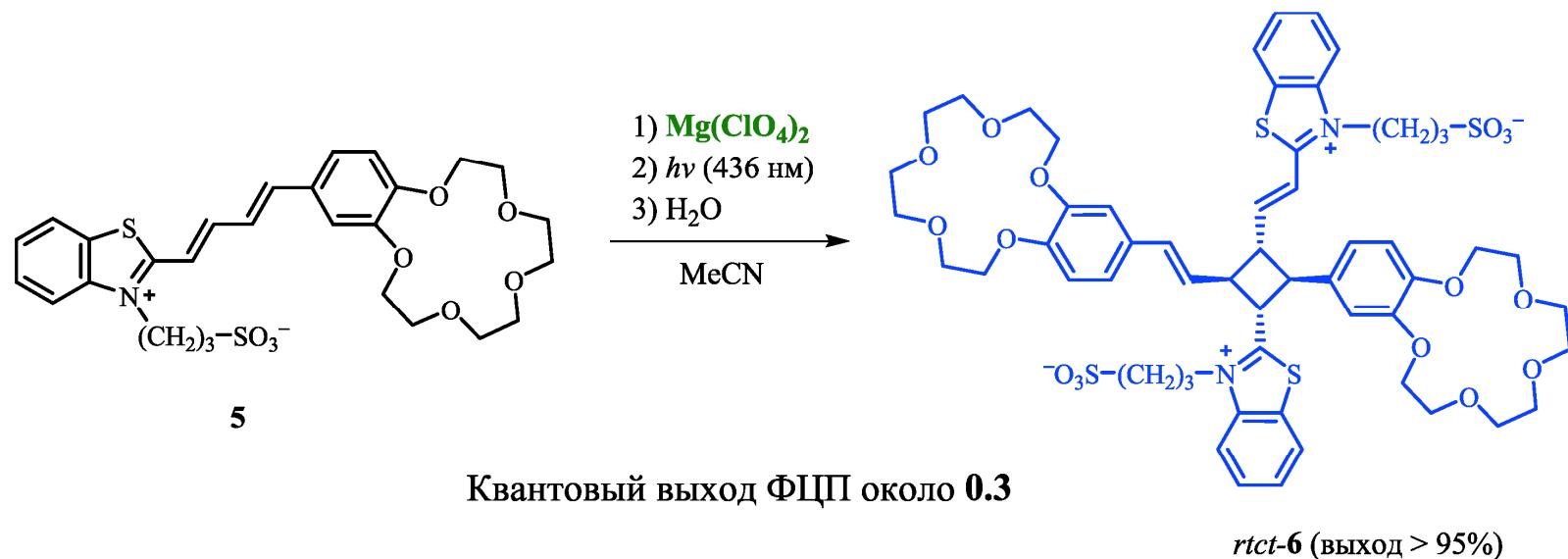
$R = (\text{CH}_2)_2$ (**a**), $(\text{CH}_2)_3$ (**b**), $(\text{CH}_2)_4$ (**c**),
 $2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (**d**), $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ (**e**)

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



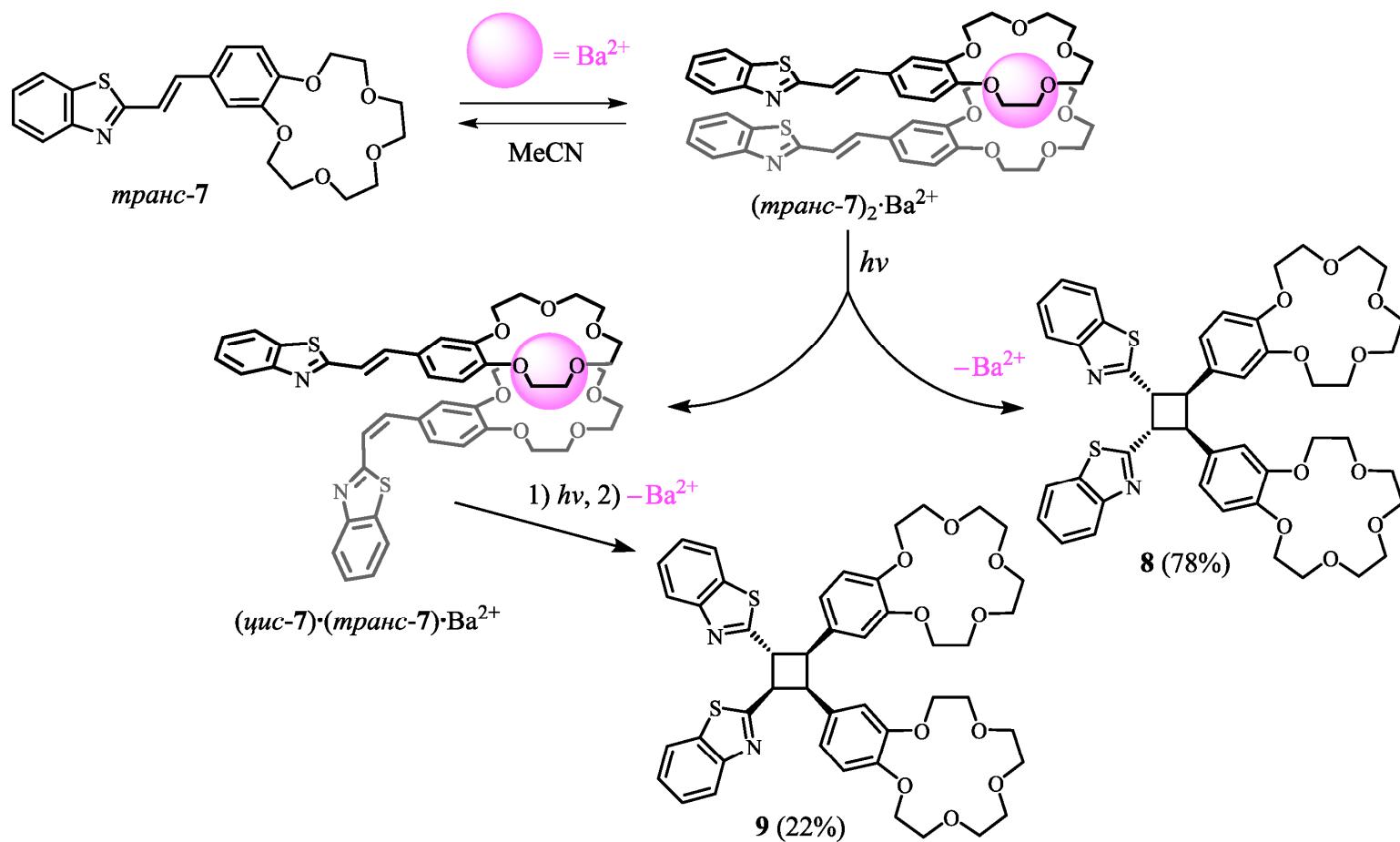
В случае **3a** квантовый выход ФЦП около **0.2**

Катионы металлов



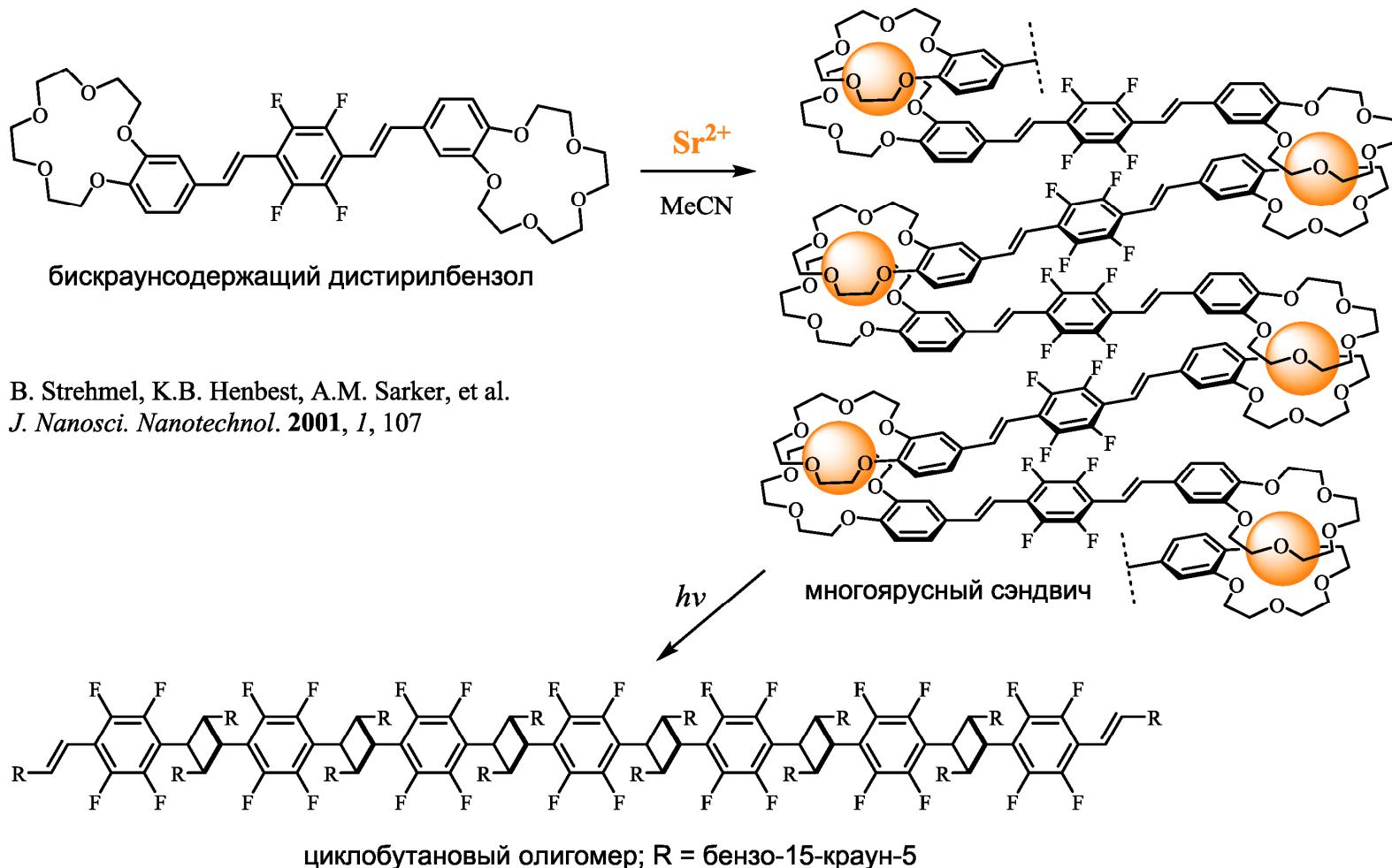
E.N. Ushakov, A.I. Vedernikov, M.V. Alfimov, S.P. Gromov. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 15

Катионы металлов

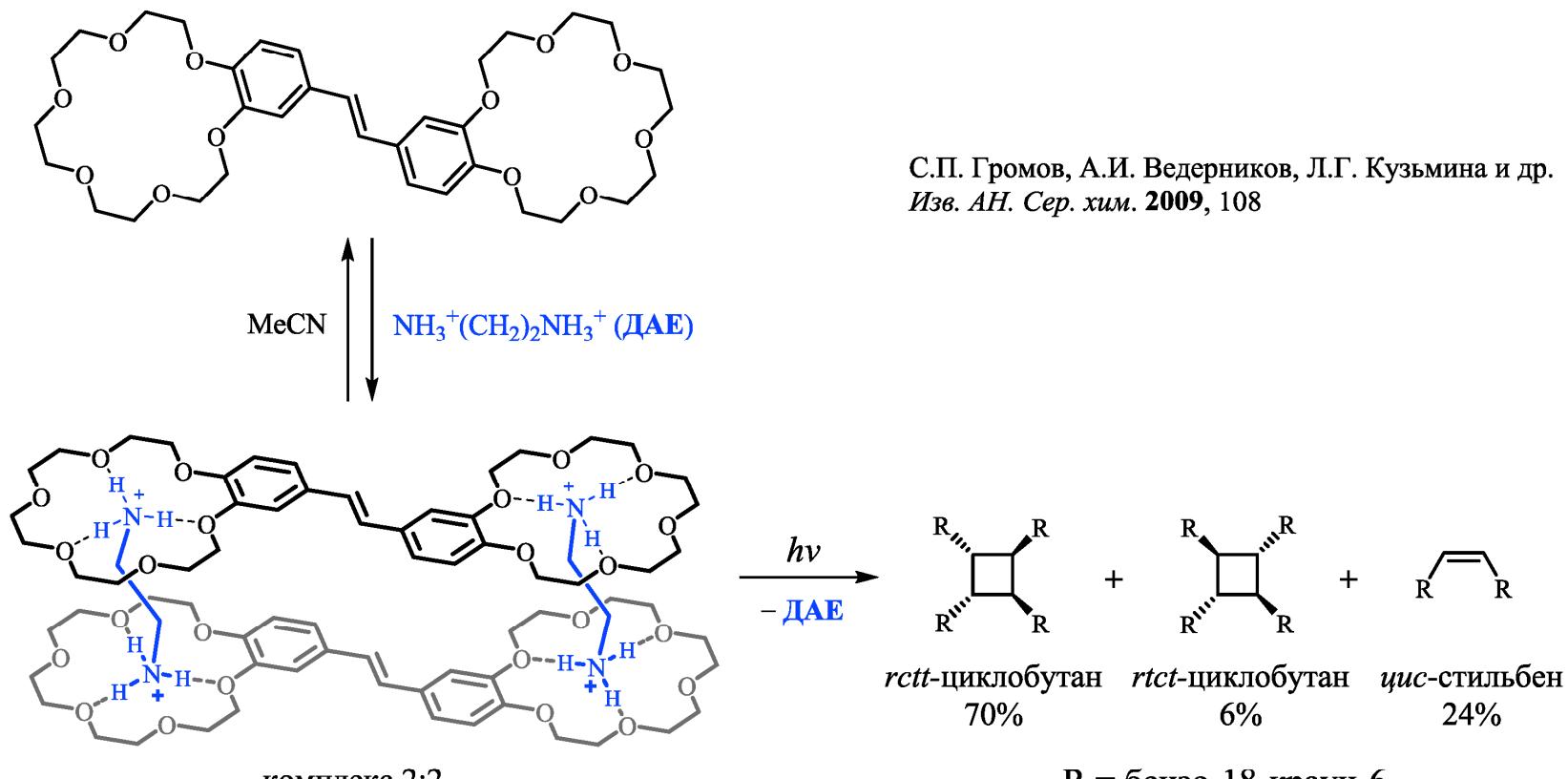


С.П. Громов, А.И. Всдерников, Ю.В. Федоров и др. *Изв. АН. Сер. хим.* **2005**, 1524

Катионы металлов



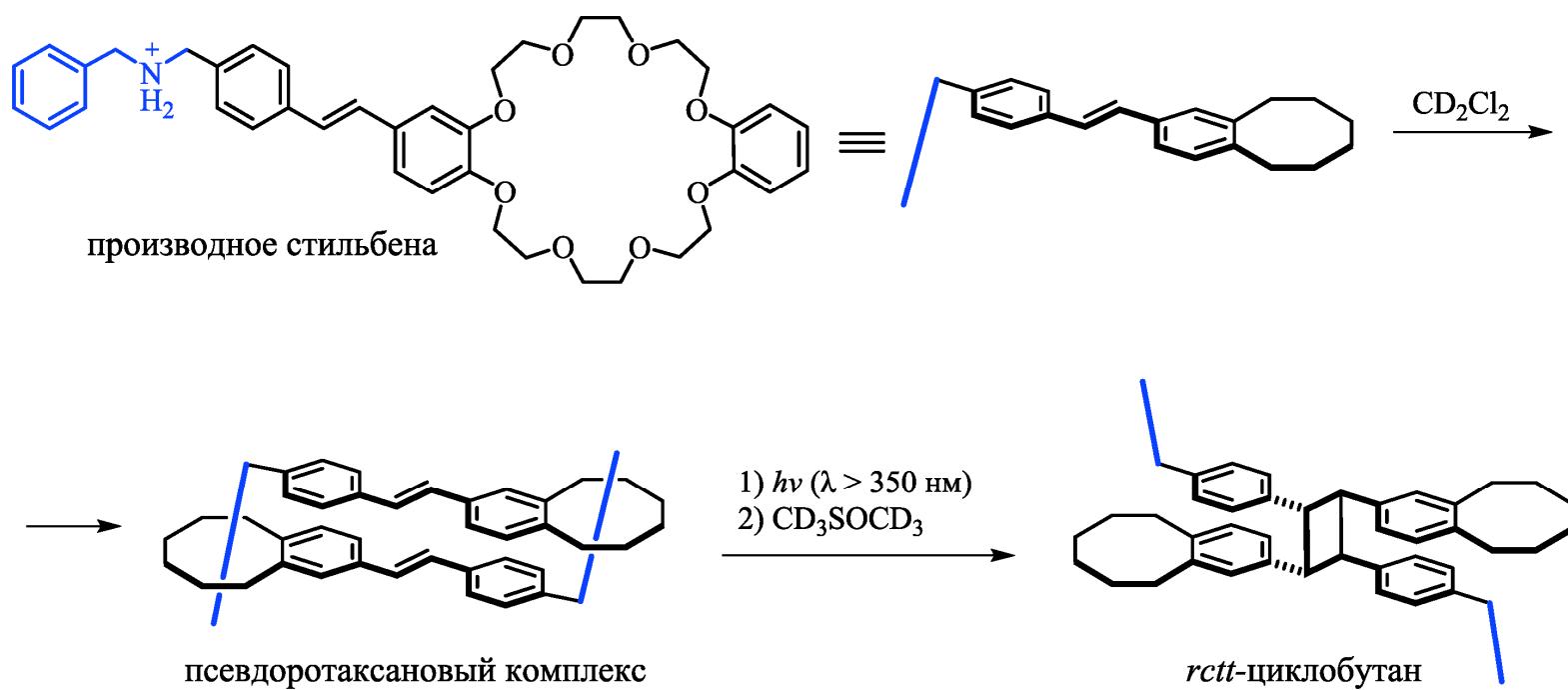
Ионы аммония



Квантовый выход ФЦП **0.27**

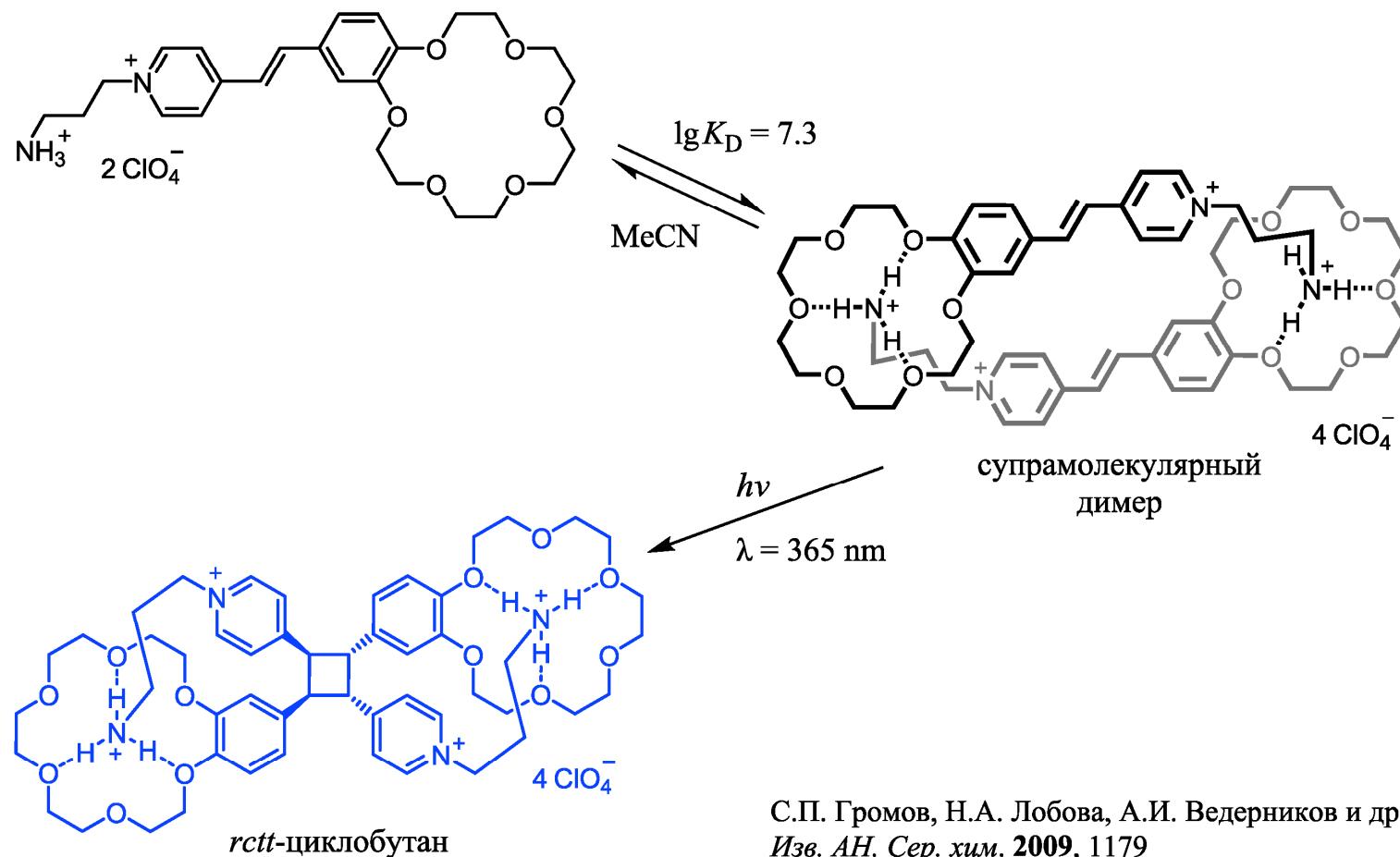
О.В. Пикалов и др. "Успехи синтеза и комплексообразования", стендовый доклад

Ионы аммония



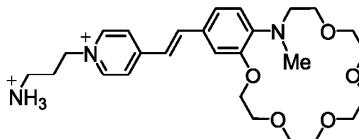
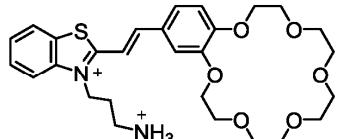
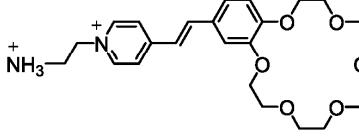
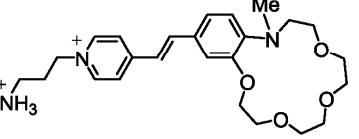
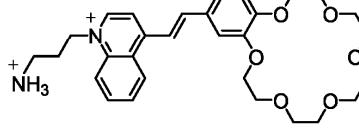
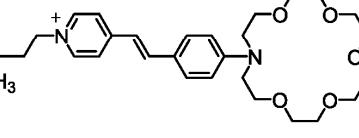
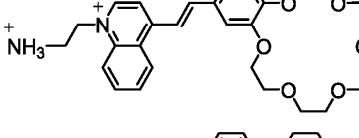
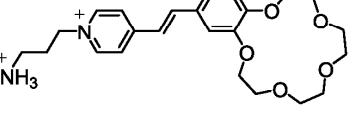
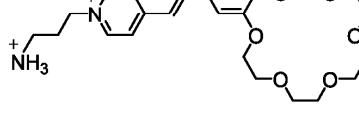
D.G. Amirsakis, A.M. Elizarov, M.A. Garcia-Garibay, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1126

Ионы аммония



Корреляции структура–свойство

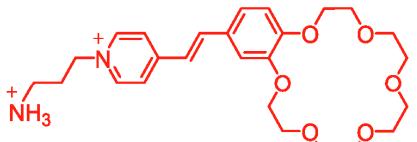
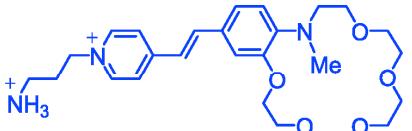
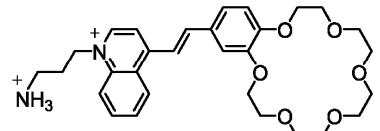
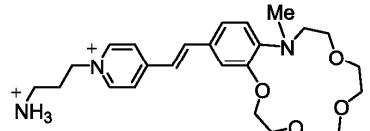
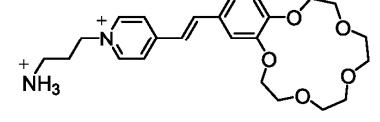
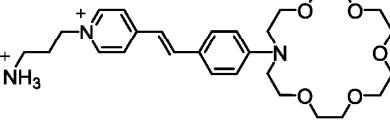
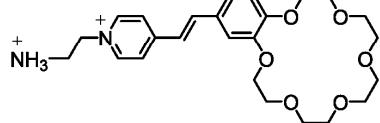
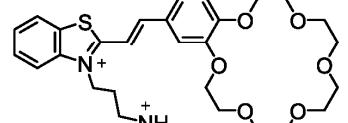
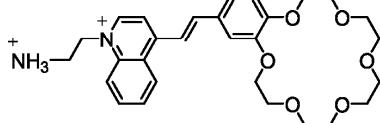
Константы равновесия димеризации красителей в MeCN при ионной силе 0.01 М

Краситель	$\log K_D$	Краситель	$\log K_D$
	8.8		6.1
	8.1		3.7
	7.7		3.6
	7.4		3.5
	7.3		

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

Корреляции структура–свойство

Квантовые выходы супрамолекулярного [2 + 2]-ФЦП в MeCN

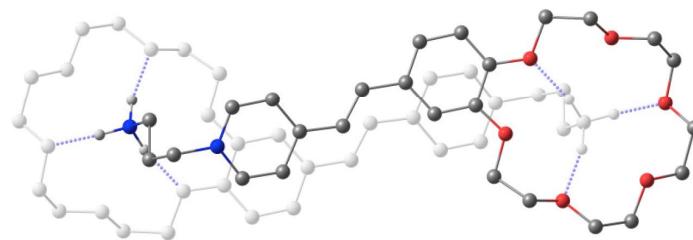
Краситель	$\log K_D$	Краситель	$\log K_D$
	0.38		$\leq 10^{-4}$
	0.27		$\leq 10^{-4}$
	0.26		$\leq 10^{-4}$
	0.049		$< 10^{-4}$
	0.0065		

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

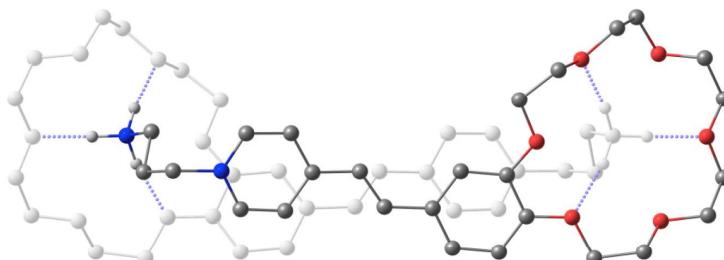
Геометрии супрамолекулярных димеров в растворе

Метод расчета: функционал B3LYP-D3(BJ), базис 6-31G(d), модель сolvатации C-PCM.

Фотоактивный димер

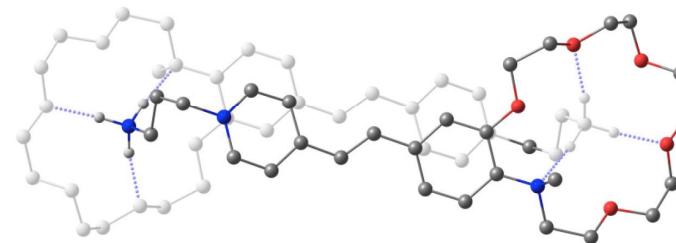


Конформер син-«голова-к-хвосту» (15.5%)
Расстояние между олефиновыми связями: 3.45 Å

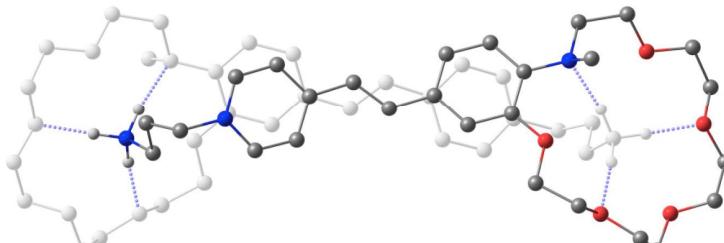


Конформер анти-«голова-к-хвосту»

Фотоинертный димер



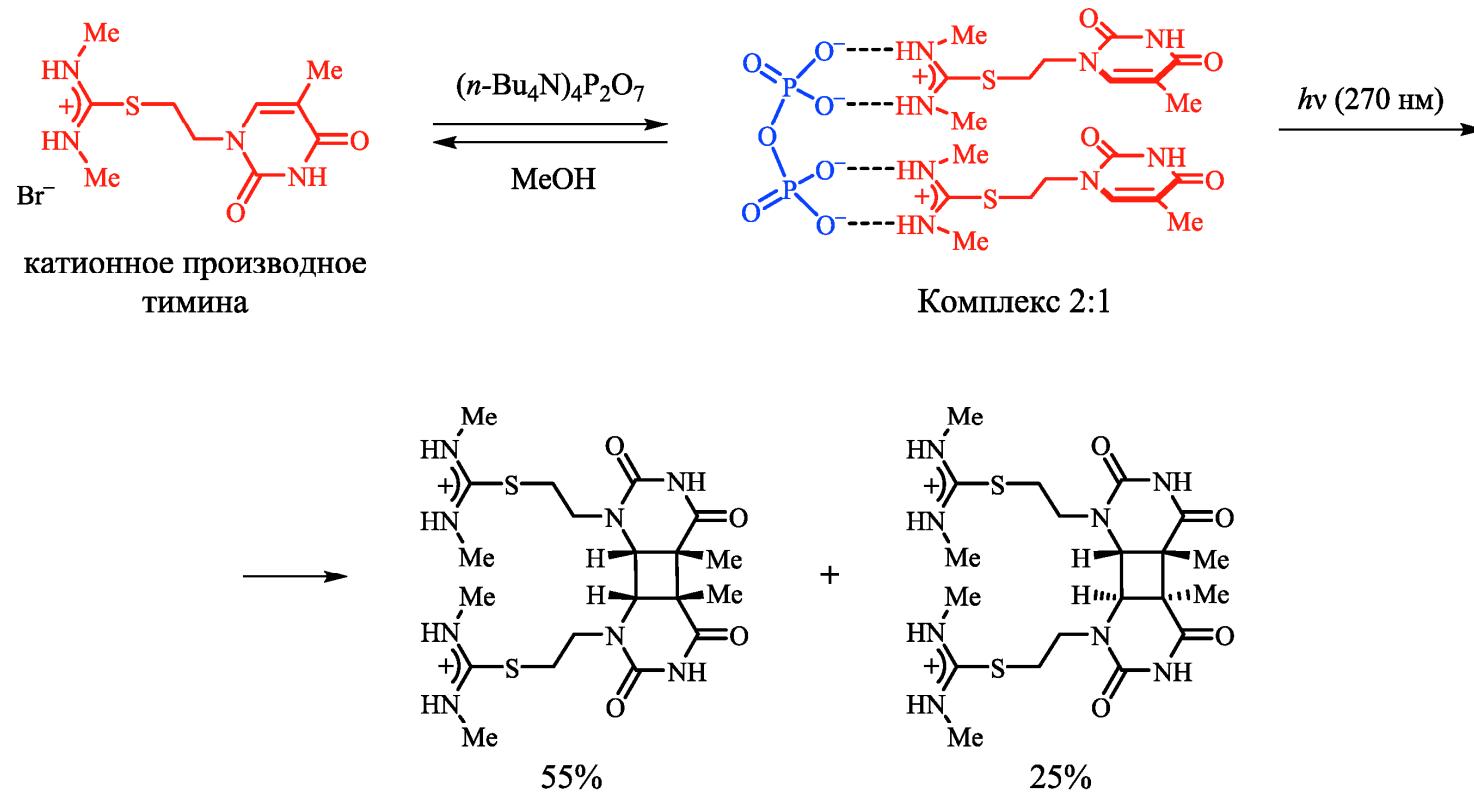
Конформер син-«голова-к-хвосту» (11.9%)
Расстояние между олефиновыми связями: 3.56 Å



Конформер анти-«голова-к-хвосту»

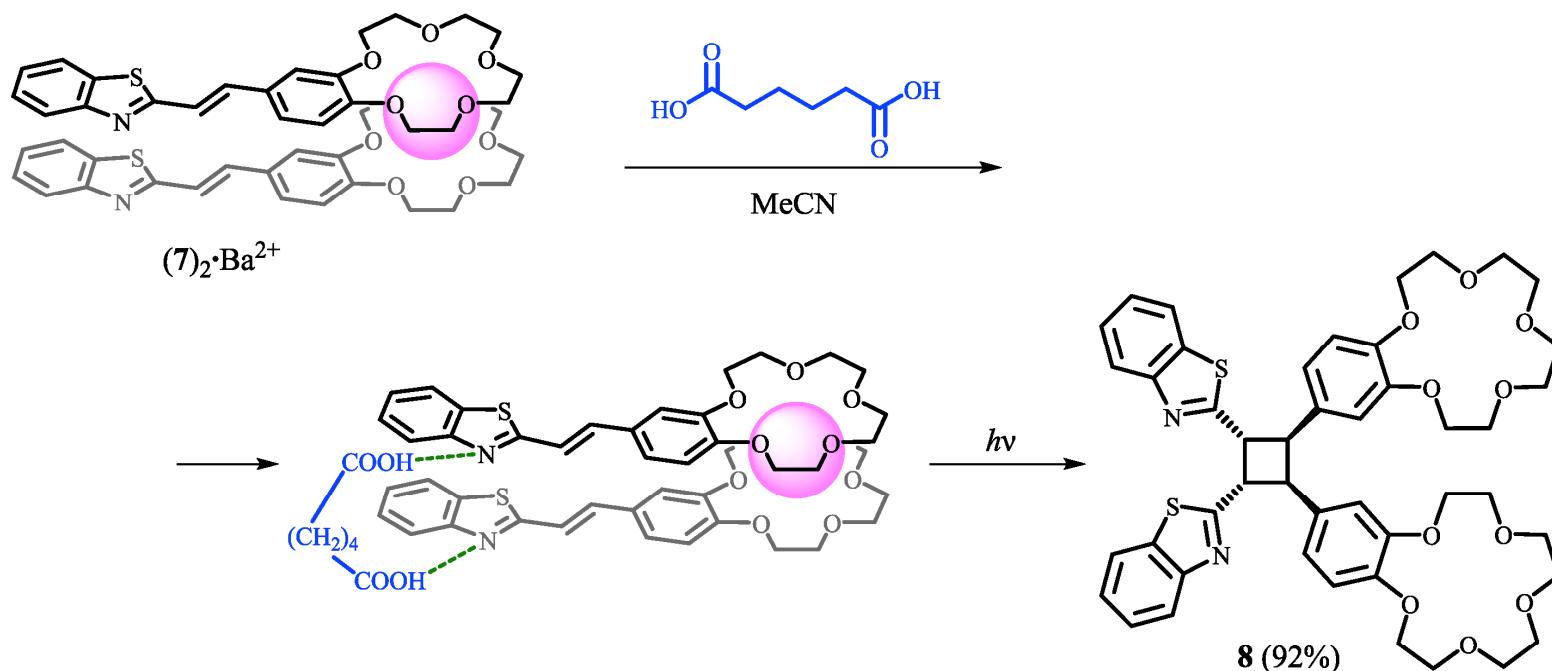
Другие супрамолекулярные методы управления ФЦП

Использование анионных шаблонов



Y. Kato, S. Nishizawa, N. Teramae. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4407

Комбинированный подход



С.П. Громов, А.И. Ведерников, Ю.В. Федоров и др. *Изв. АН. Сер. хим.* **2005**, 1524

Преимущества и недостатки супрамолекулярных методов управления реакцией [2 + 2]-ФЦП олефинов в растворе

Супрамолекулярные контейнеры

Преимущества: метод не требует специальной модификации реагентов; работает в водной среде.
Недостатки: необходим тщательный отбор реагентов по размерам; трудности с выделением инкапсулированных фотопродуктов; высокая стоимость комплексонов; экранирующее поглощение в УФ-области спектра (PdC, OA).

Самосборка посредством водородных связей (темплатные методы)

Преимущества: использование хиральных рецепторов-шаблонов может обеспечить высокую энантиоселективность реакций кросс-ФЦП с участием циклических олефинов.
Недостатки: низкая устойчивость многокомпонентных комплексов; метод малоэффективен в случае нециклических олефинов.

Катион-индуцированная самосборка

Преимущества: метод не только позволяет активировать реакцию, но и обеспечивает её высокую стереоспецифичность даже в случае нециклических олефинов.
Недостатки: необходима модификация реагентов лигандными группами, метод применим преимущественно в органических растворителях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 14-13-00076)