ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Создание фотоактивных супрамолекулярных структур, устройств и машин

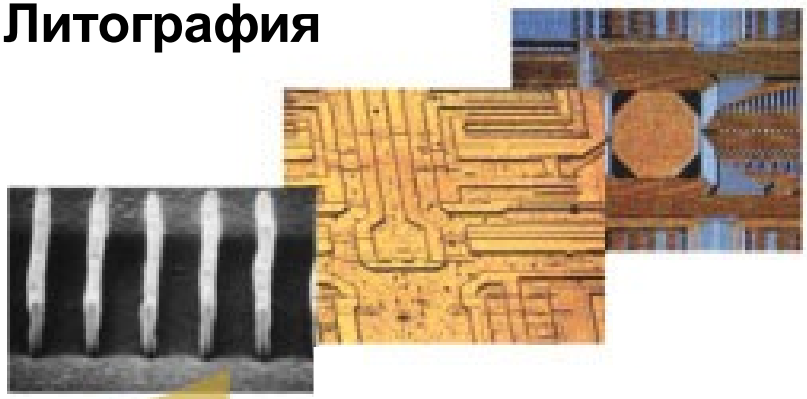
Громов Сергей Пантелеймонович

http://suprachem.photonics.ru;
http://www.photonics.ru/.

НАНОТЕХНОЛОГИЯ “СНИЗУ ВВЕРХ”

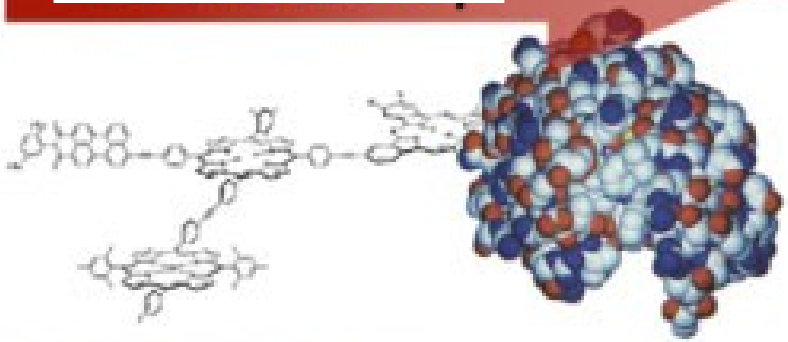
СТРАТЕГИИ СОЗДАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ АРХИТЕКТУР

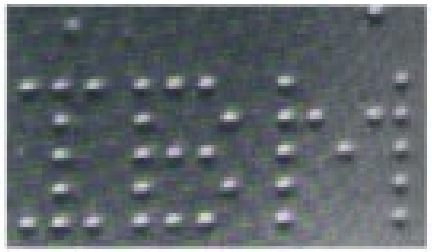
Литография



СНИЗУ ВВЕРХ

СВЕРХУ ВНИЗ





Органический синтез
Супрамолекулярная самосборка

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ УСТРОЙСТВА И МАШИНЫ

Супрамолекулярными устройствами называют структурно-организованные и функционально интегрированные химические системы.

К *супрамолекулярным машинам* относят устройства, в которых реализация функции происходит в результате механического перемещения компонентов относительно друг друга.

J.-M. Lehn

Они могут быть использованы :

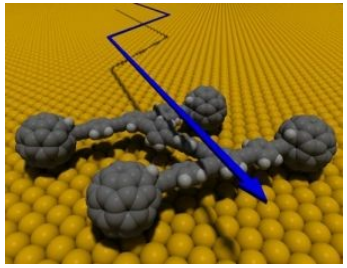
“Для создания механизмов и машин для генерации, преобразования и передачи энергии и движения на наноуровнях, для создания наноинструмента для контроля, диагностики наноколичеств материалов и веществ.”

Критические технологии РФ

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

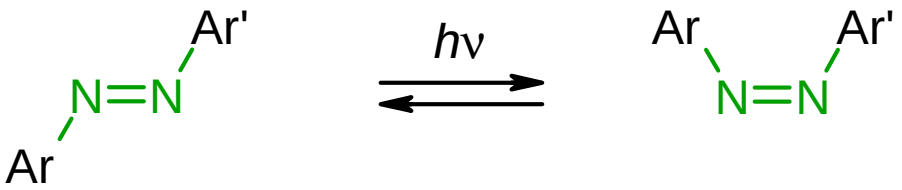
Способы управления супрамолекулярными структурами, устройствами и машинами

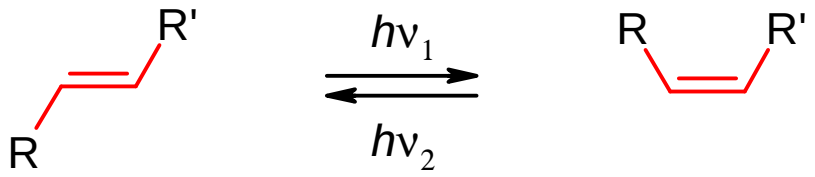
- **Фотопереключение** - $h\nu$
- **Электрохимическое переключение** - e^-
- **Химическое переключение** - H^+, M^{n+}
- **Термическое переключение** - Δ



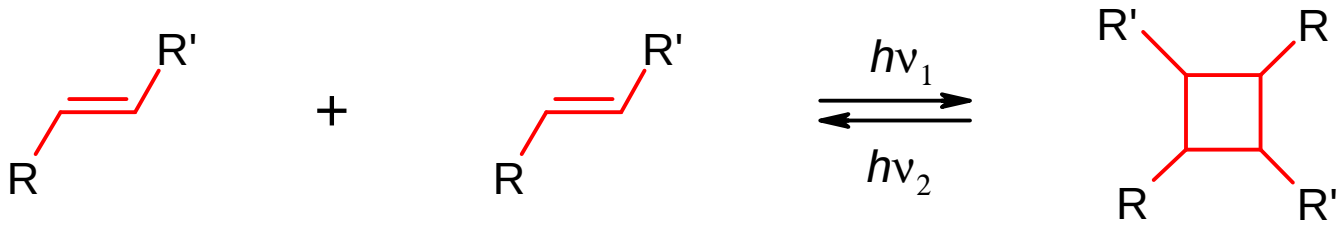
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Фотоантенны супрамолекулярных структур, устройств и машин на основе непредельных соединений





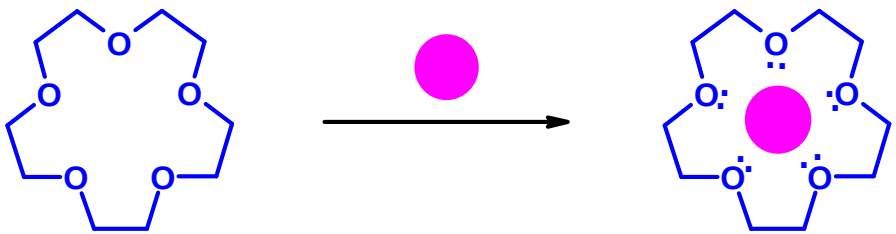
транс-изомер *цис*-изомер



циклобутан

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Фотоактивные супрамолекулярные структуры и устройства на основе непредельных и краун-соединений



краун-эфир комплекс

- катион металла или аммония

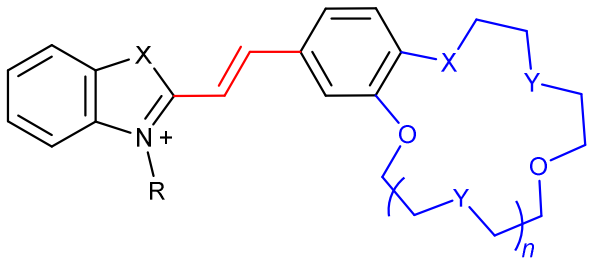
фотопереключаемое супрамолекулярное устройство

фотопереключаемое супрамолекулярное устройство

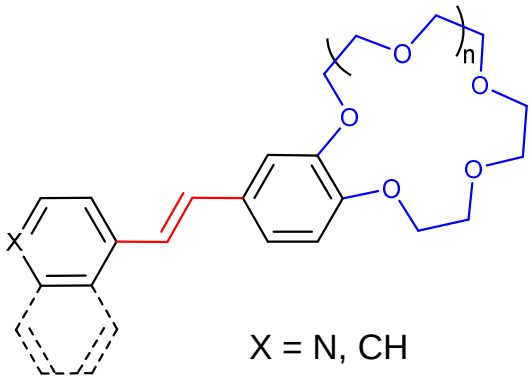
34 Обзора, 10 книг и глав в книгах.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

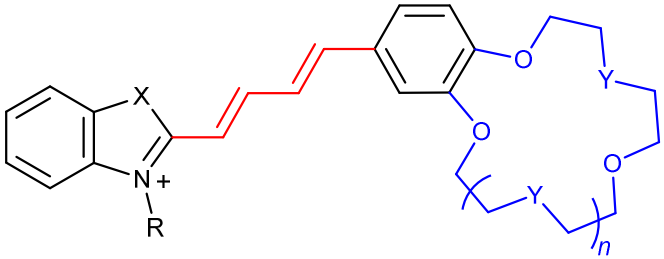
Краунсодержащие непредельные соединения



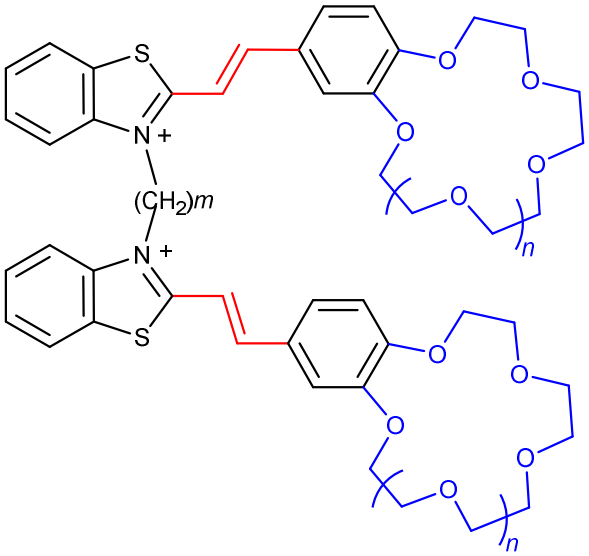
X, Y = O, S, NMe, CMe_2



X = N, CH



X, Y = O, S, CMe_2

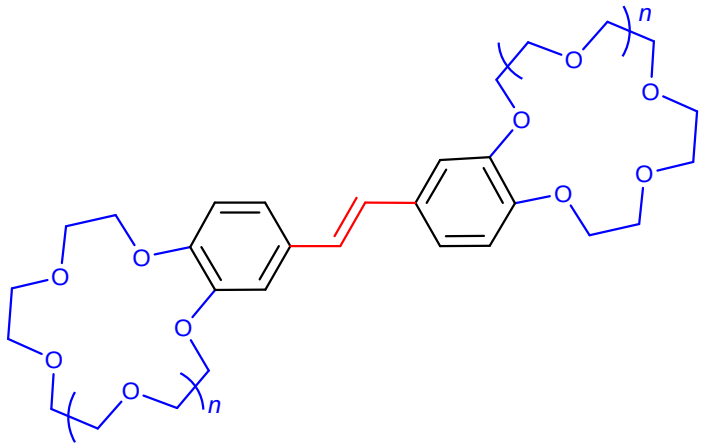


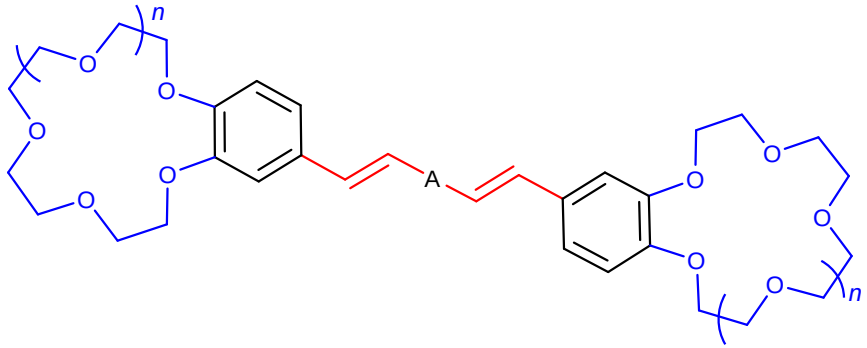
n = 1, 2

34 Обзора, 10 книг и глав в книгах.

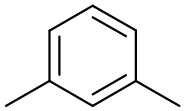
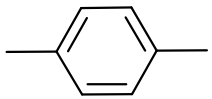
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

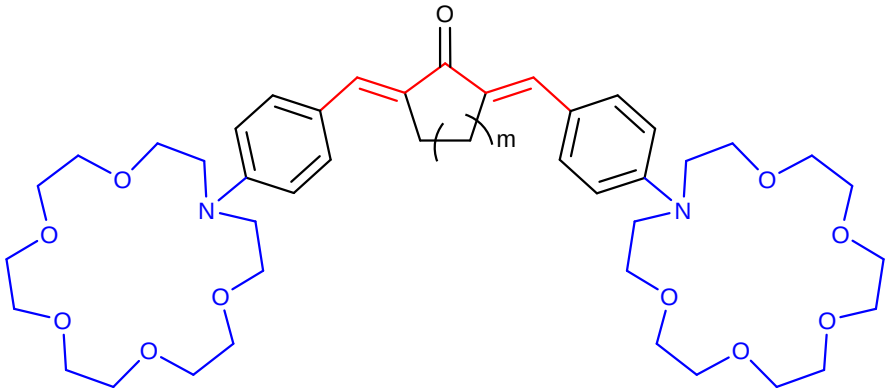
Краунсодержащие непредельные соединения





n = 1, 2

A =  ; 

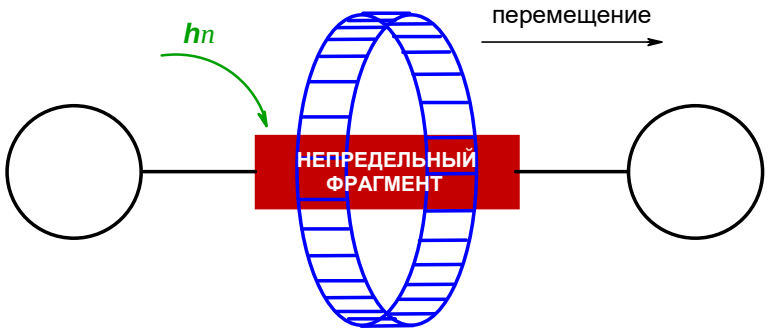


m = 0 - 2

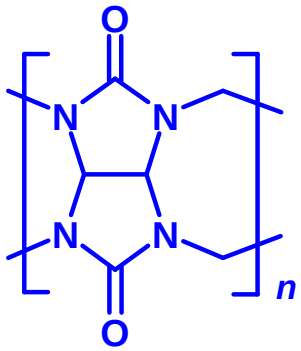
34 Обзора, 10 книг и глав в книгах.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Фотоуправляемые супрамолекулярные машины на основе непредельных соединений, кукурбитурилов и циклодекстринов

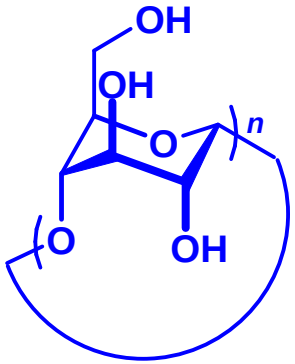


фотоуправляемая супрамолекулярная машина



кукурбитурилы

n = 6-8



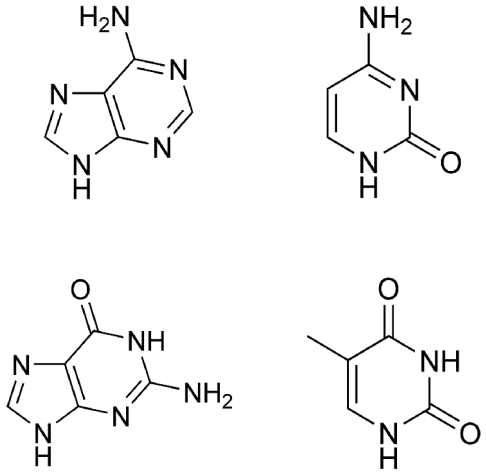
циклодекстрины

8 Обзоров и 2 книги.

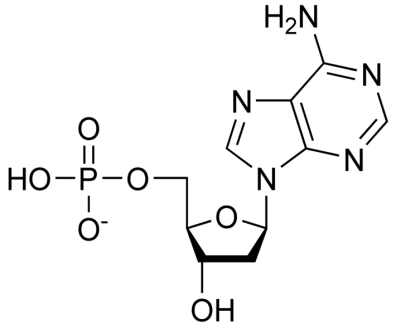
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОНСТРУКТОР В ЖИВОЙ ПРИРОДЕ

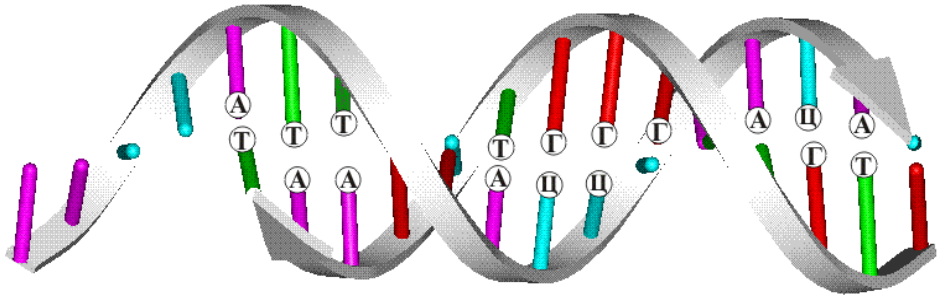
Нуклеиновые кислоты



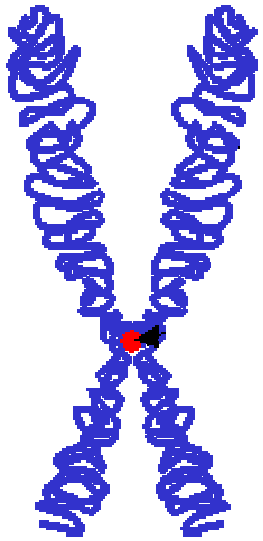
азотистые основания



нуклеотиды



нуклеиновые кислоты

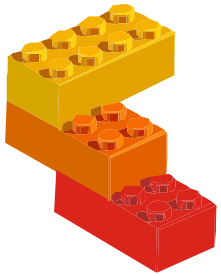


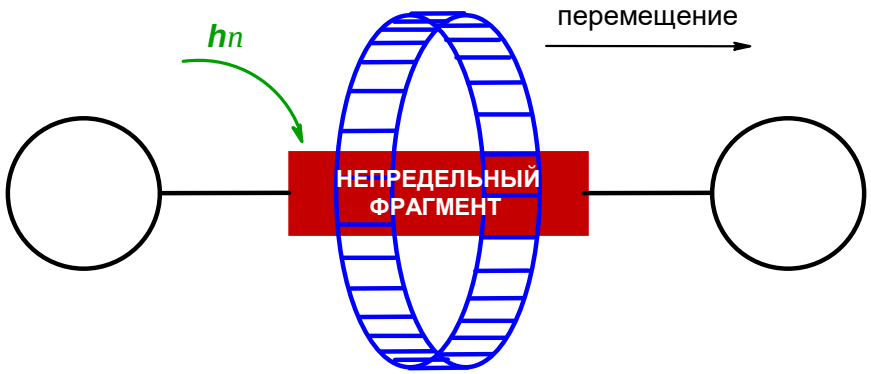
хромосомы

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КОНСТРУКТОР ФОТОАКТИВНЫХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР, УСТРОЙСТВ И МАШИН В НАНОТЕХНОЛОГИИ

фотопереключаемое супрамолекулярное устройство





фотоуправляемая супрамолекулярная машина

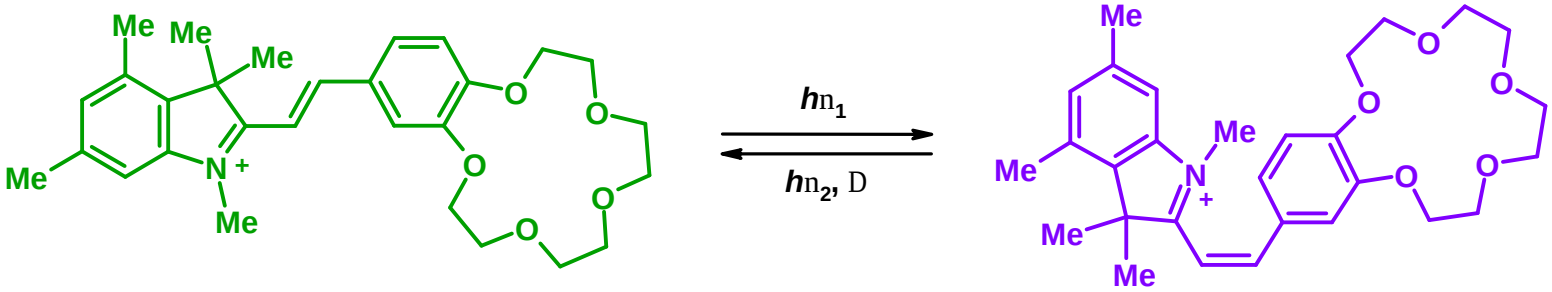
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Самосборка
в фотоактивные супрамолекулярные структуры и устройства с участием водородных связей

Часть I

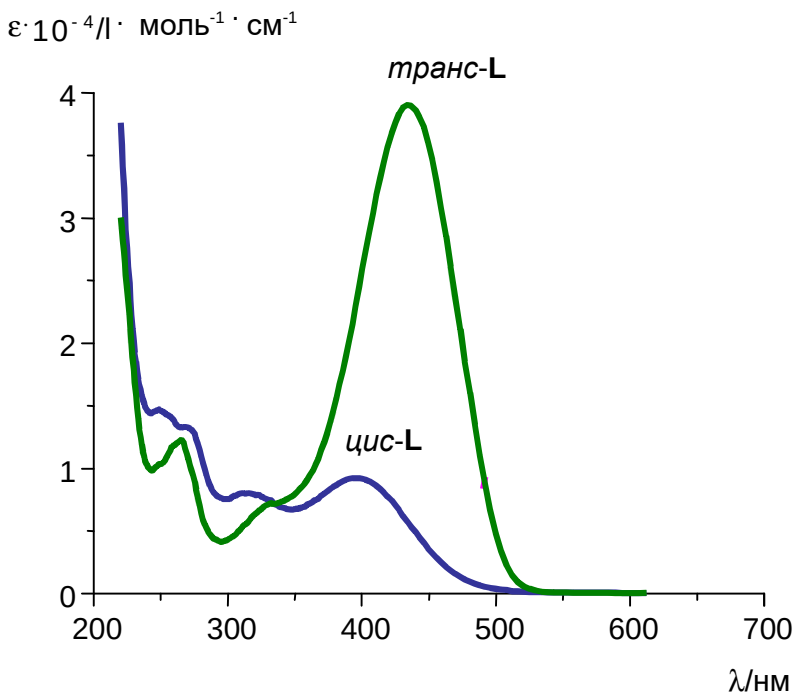
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

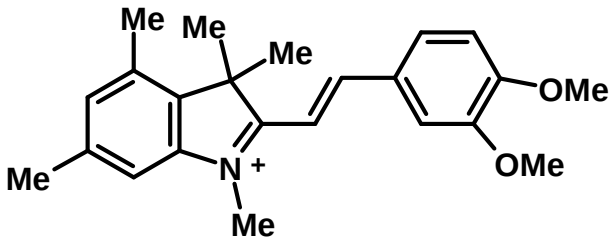
Транс-цис-фотоизомеризация краунсодержащих стириловых красителей (КСК)



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

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

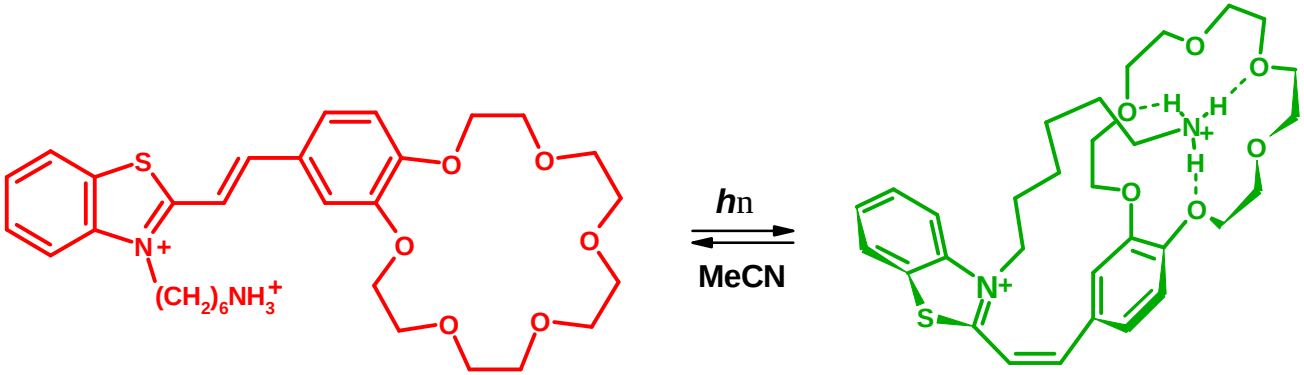




41 Публикаций в научных журналах и патентов, 1991 – 2025 гг.

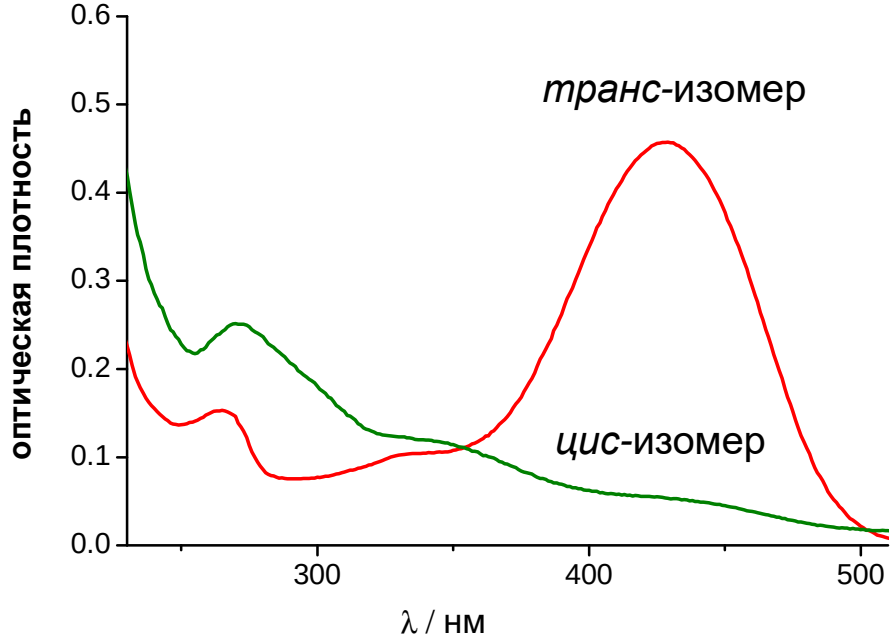
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Внутримолекулярное комплексообразование *цис*-изомеров КСК



транс-изомер

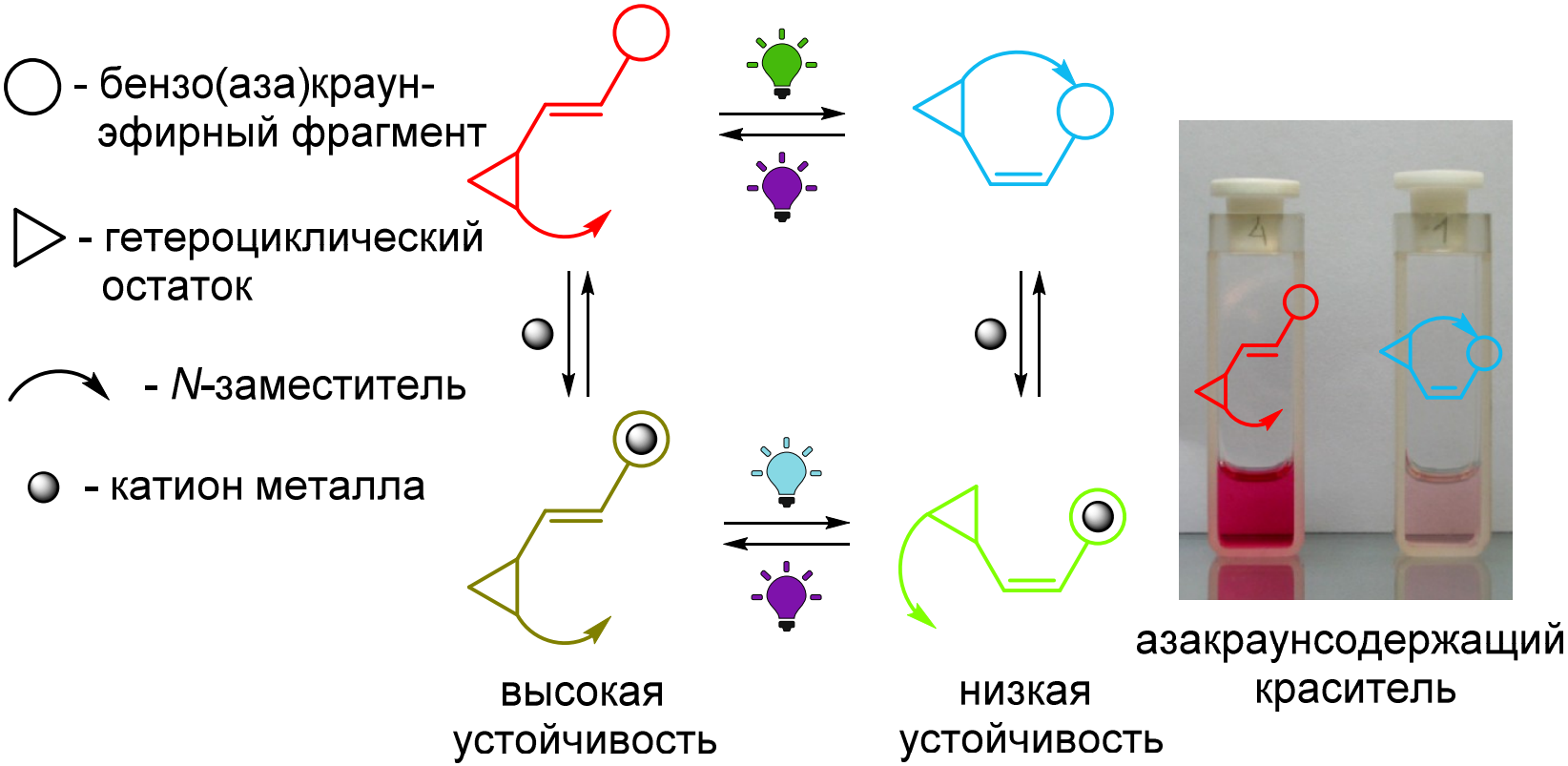
катион-“накрытый” комплекс *цис*-изомера



41 Публикаций в научных журналах и патентов, 1991 – 2025 гг.

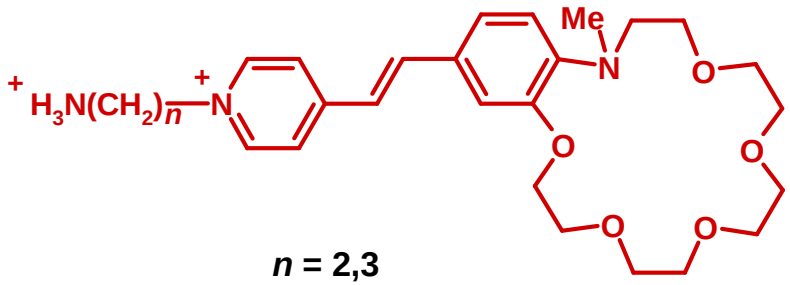
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

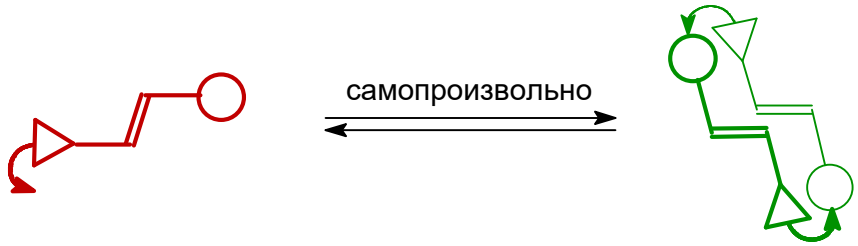
Фотопереключаемые супрамолекулярные устройства на основе КСК

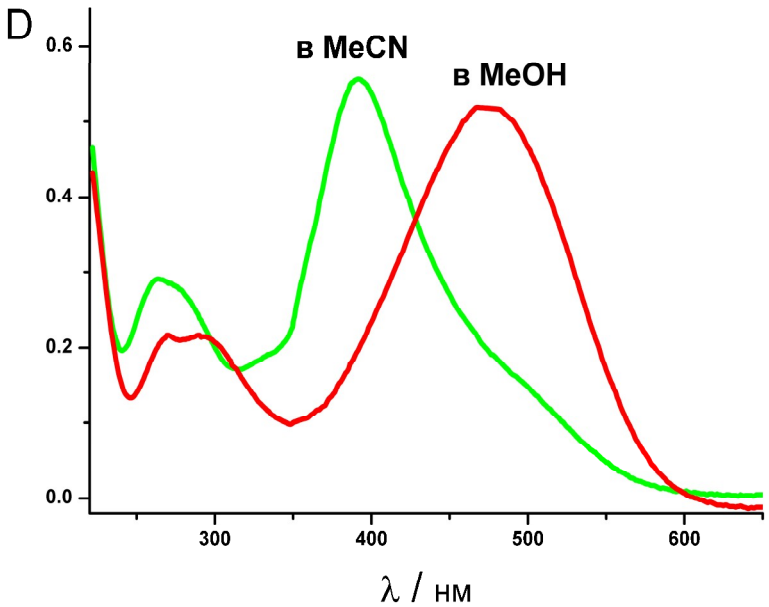


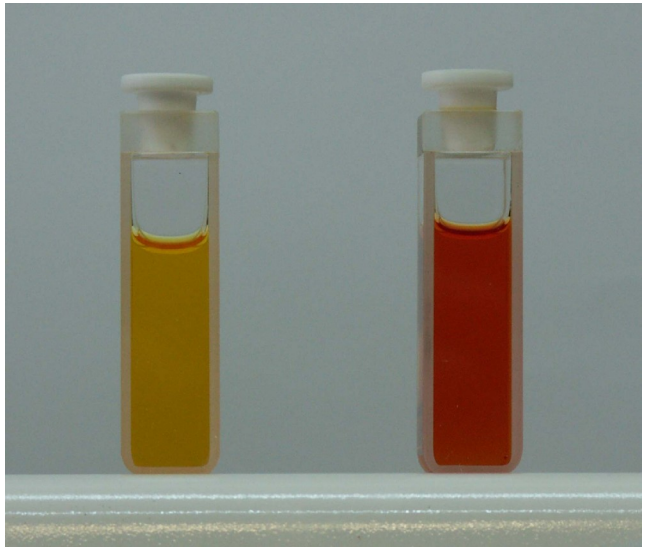
Катион-“накрытые” и анион-“накрытые” комплексы - это изменение стабильности комплексов более чем на 3 порядка и очень большие гипсохромные сдвиги при облучении светом.

Димеризация КСК







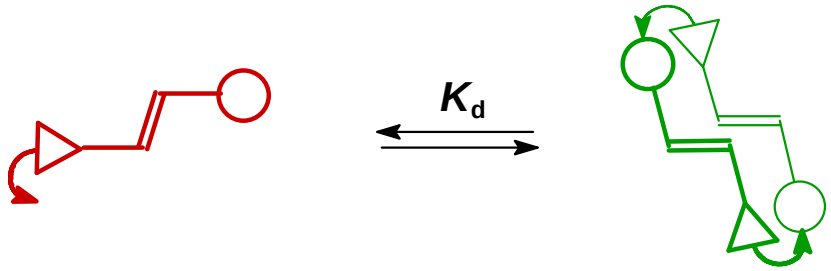


в MeCN в MeOH

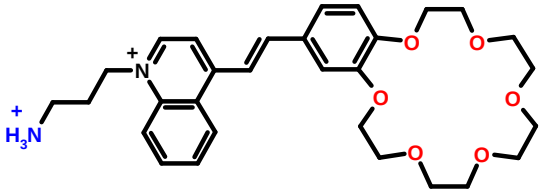
48 Публикаций в научных журналах и патентов, 2005 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

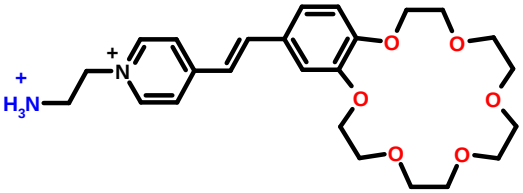
ДИМЕРИЗАЦИЯ КСК



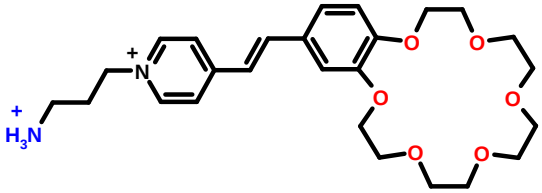
lg K_d



8.03

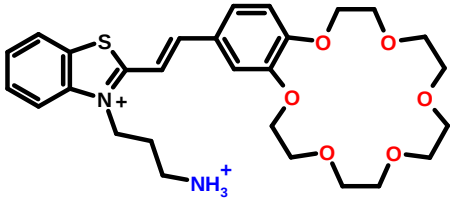


7.90

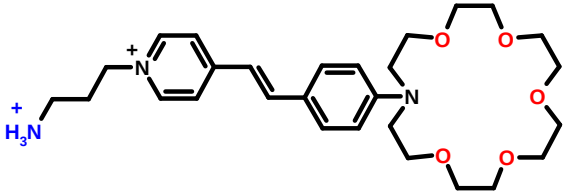


7.12

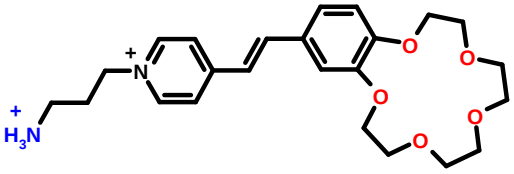
lg K_d



5.87



3.61



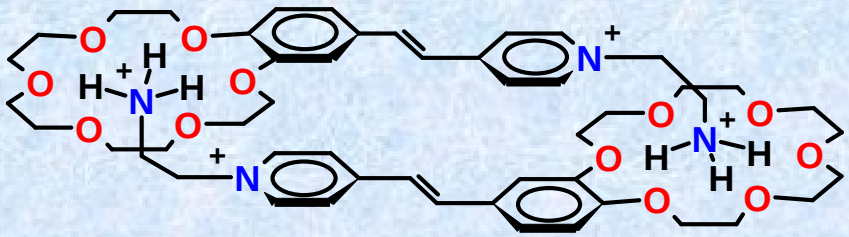
2.44

в CD_3CN

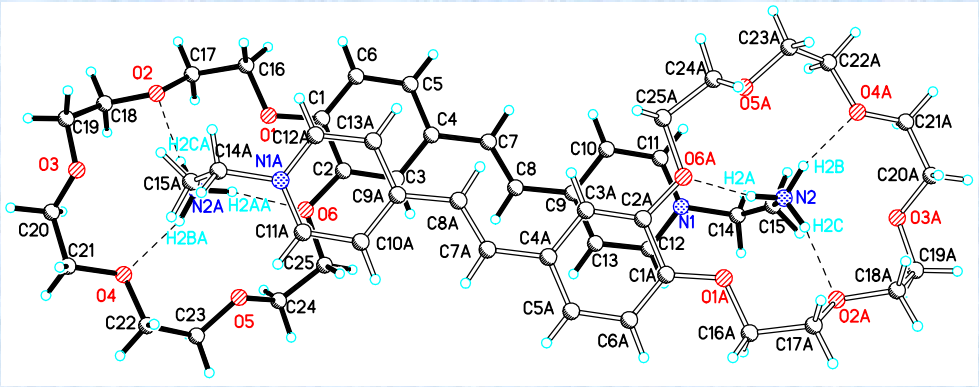
48 Публикаций в научных журналах и патентов, 2005 – 2024 гг.

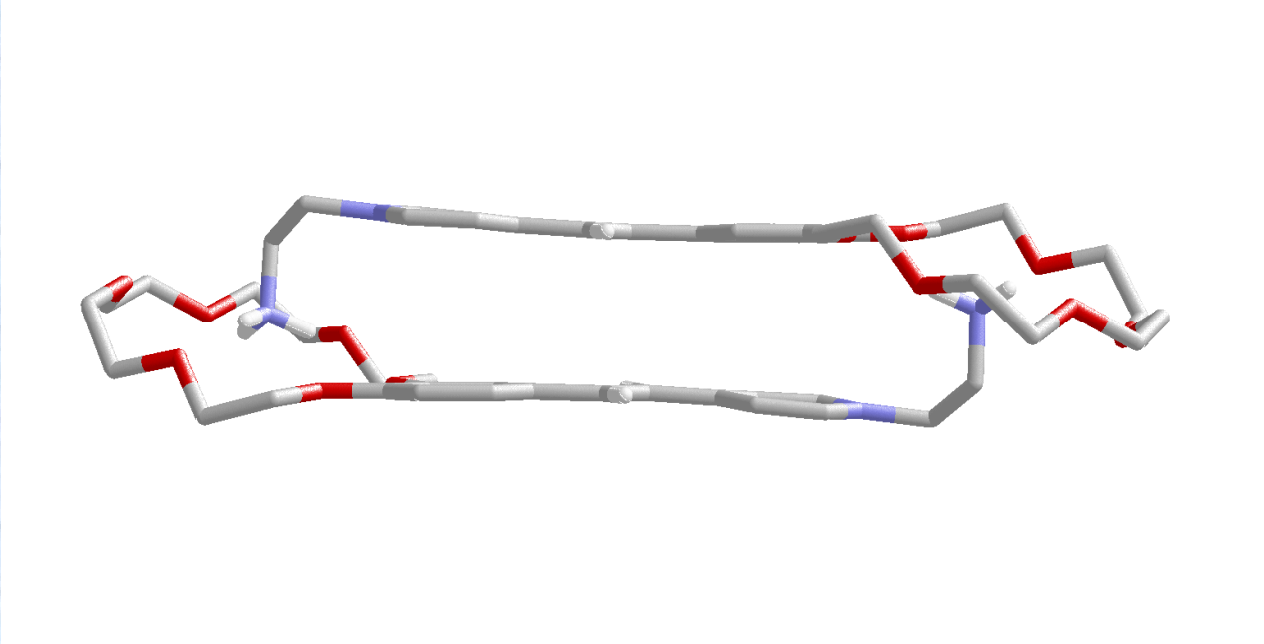
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

РСА димерных комплексов КСК



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

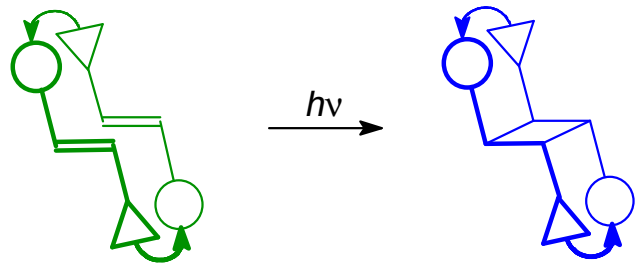




48 Публикаций в научных журналах и патентов, 2005 – 2024 гг.

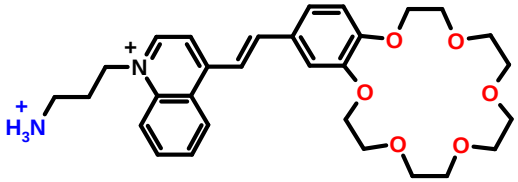
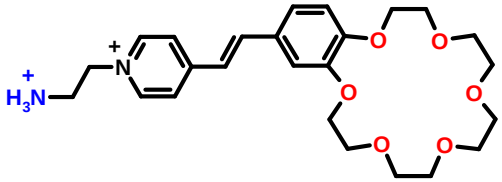
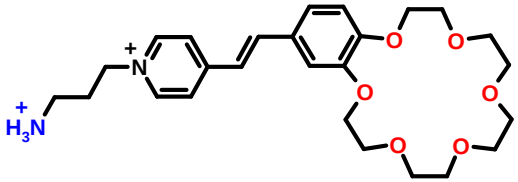
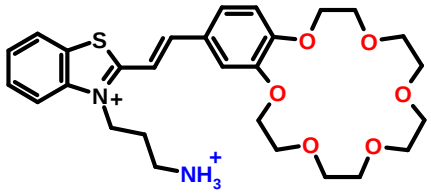
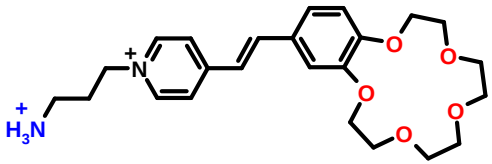
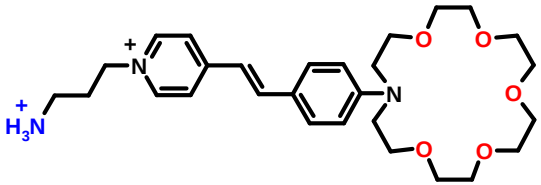
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

[2 + 2]-Фотоциклоприсоединение КСК



$F_{ФЦП}$ = до 0.38

син-"голова-к-хвосту" *син*-изомер

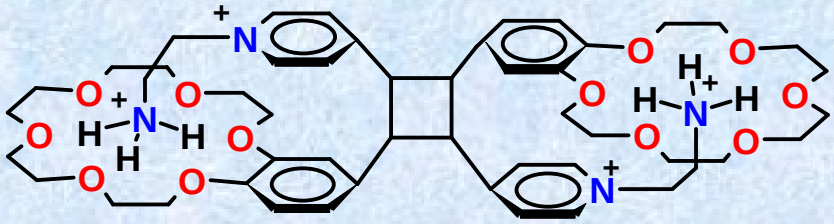
	Выход, %		Выход, %
	100		33
	100		0
	40		0

Фотоактивные супрамолекулярные структуры, устройства и машины на основе димерных и псевдодимерных комплексов - это уникальное стереоспецифическое циклоприсоединение и образование мультитопных рецепторов.

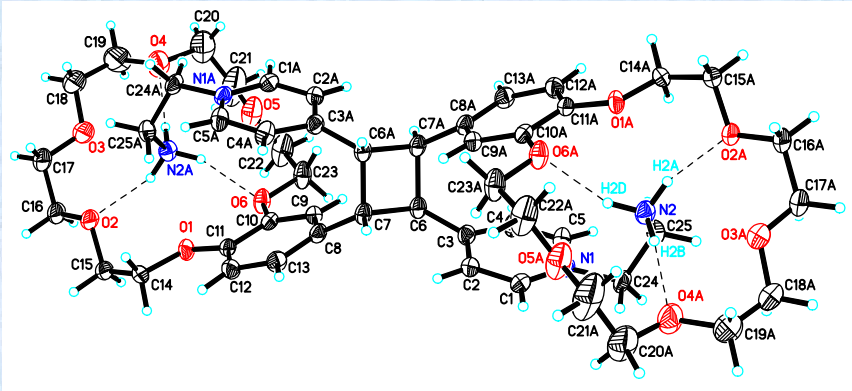
48 Публикаций в научных журналах и патентов, 2005 – 2024 гг.

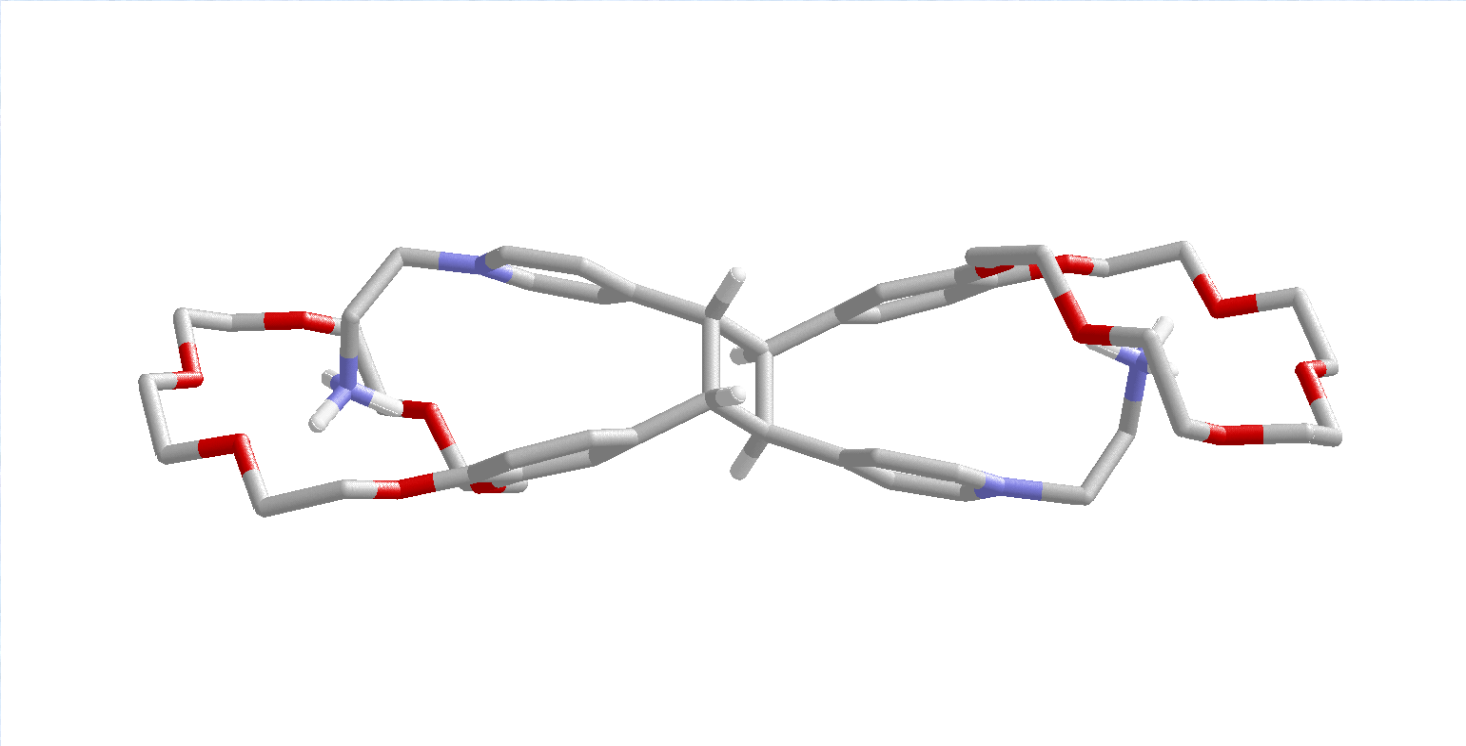
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Рентгеноструктурный анализ циклобутана



син-циклобутан

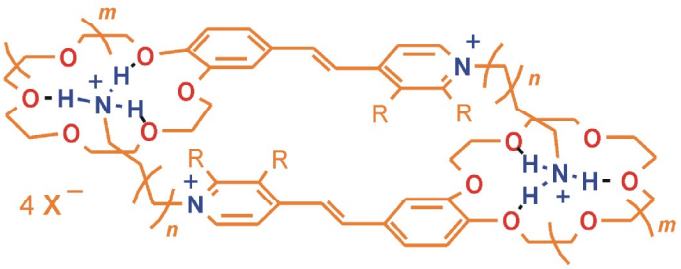




48 Публикаций в научных журналах и патентов, 2005 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

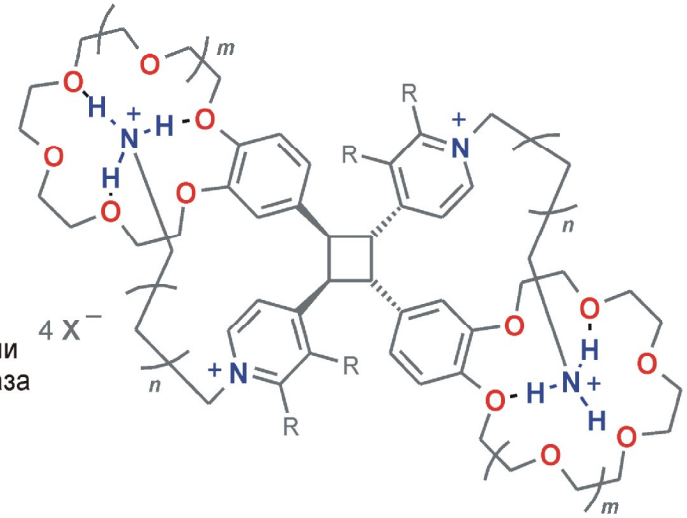
Супрамолекулярные фотопереключатели на основе аммонийалкильных производных КСК



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

димерные комплексы
стириловых красителей

$h\nu_1$ ⇀
↽ $h\nu_2$
раствор или
твердая фаза



rctt изомеры
производных циклобутана

краситель

циклобутан

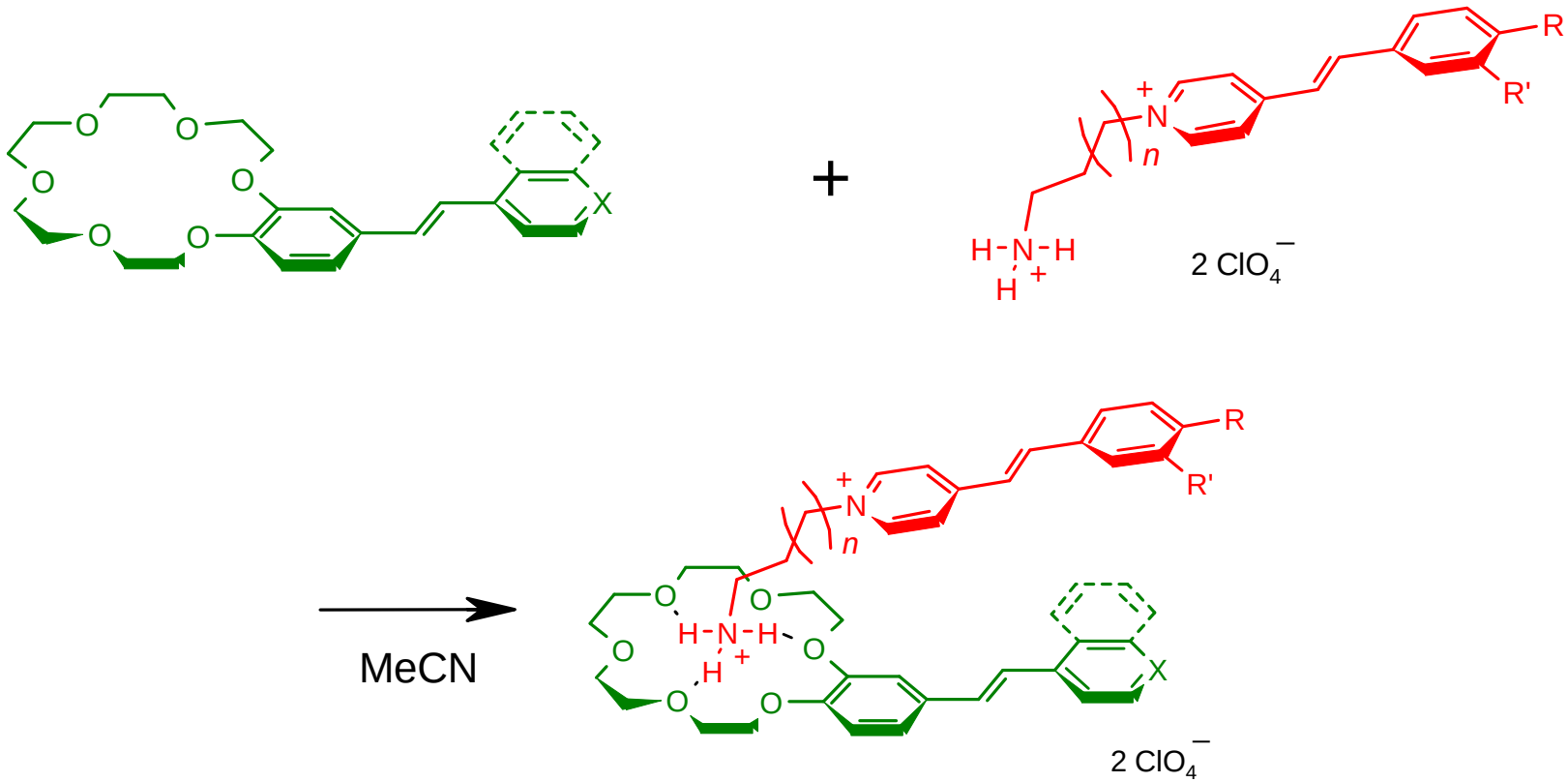
(X = ClO_4;
R = H; *n* = *m* = 1)

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

48 Публикаций в научных журналах и патентов, 2005 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Образование псевдодимерных комплексов КСК



lg *K* = 3.1 - 3.7

X = $NEt^{+}ClO_4^{-}$, N, CH

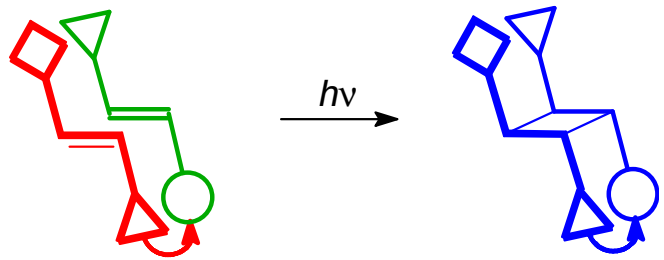
R, R' = H, OMe, SMe, NMe_2, NO_2, Cl

n = 0, 1, 3

48 Публикаций в научных журналах и патентов, 2005 – 2024 гг.

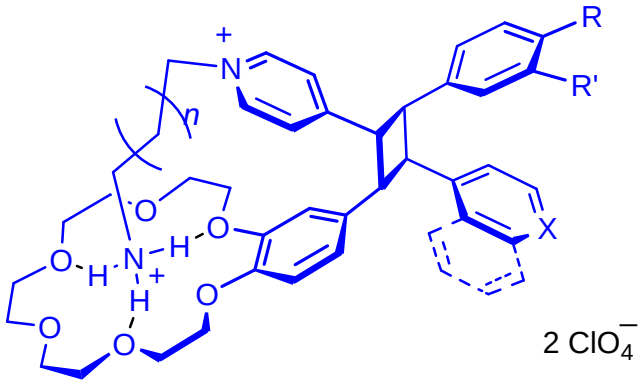
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

кросс [2 + 2]-Фотоциклоприсоединение КСК



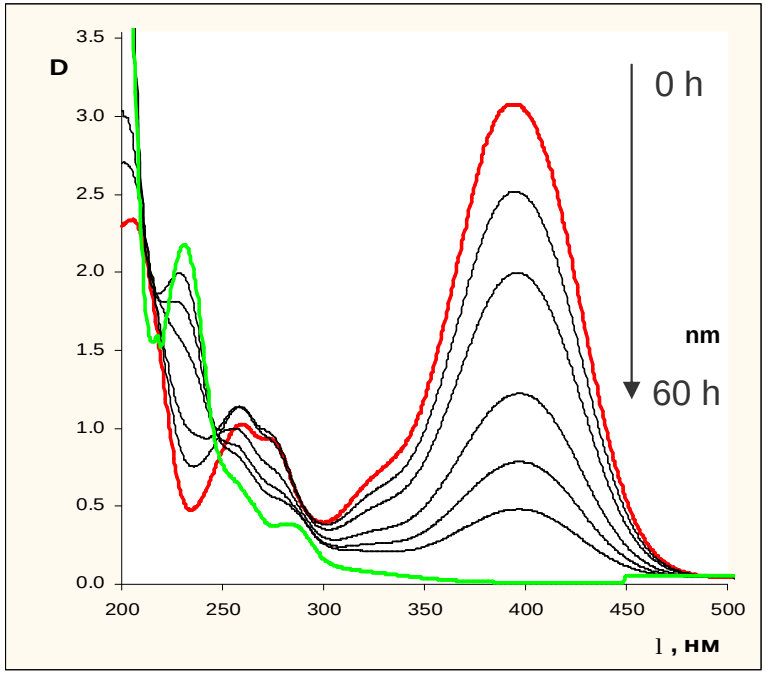
один из 38
возможных изомеров

син-"голова-к-хвосту"



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

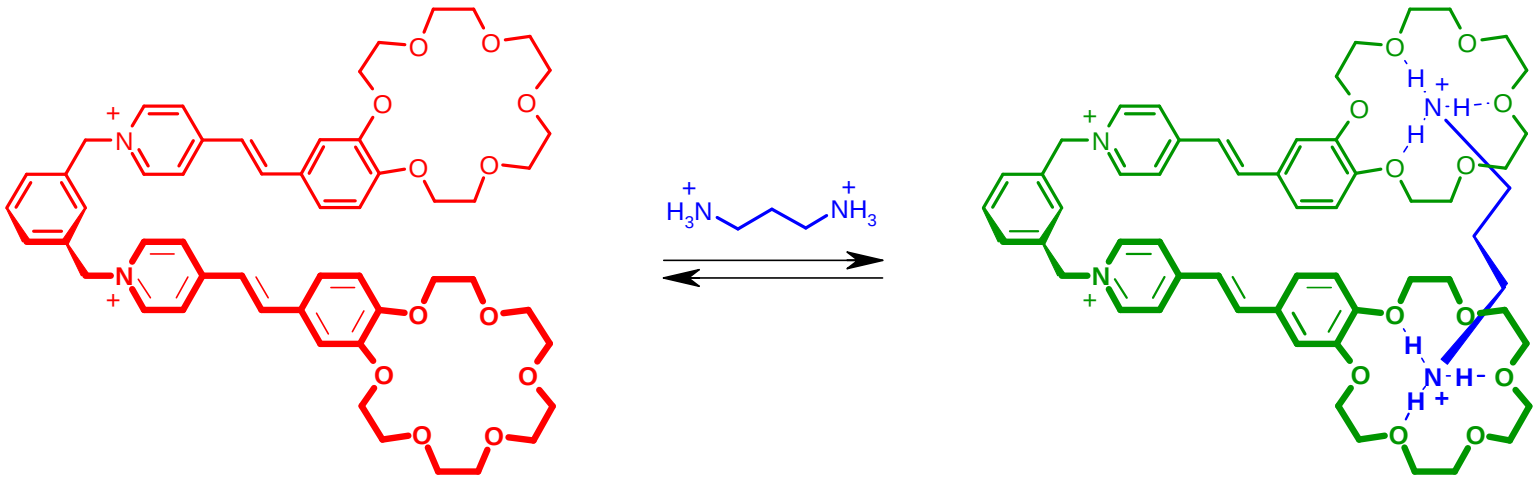
rctt изомеры

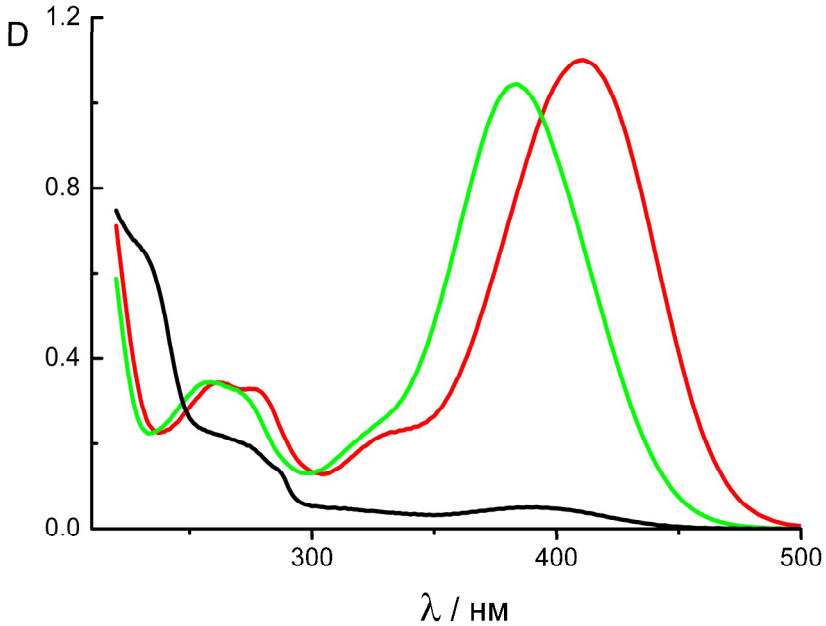


48 Публикаций в научных журналах и патентов, 2005 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

ОБРАЗОВАНИЕ ПСЕВДОСЭНДВИЧЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ бис-КСК

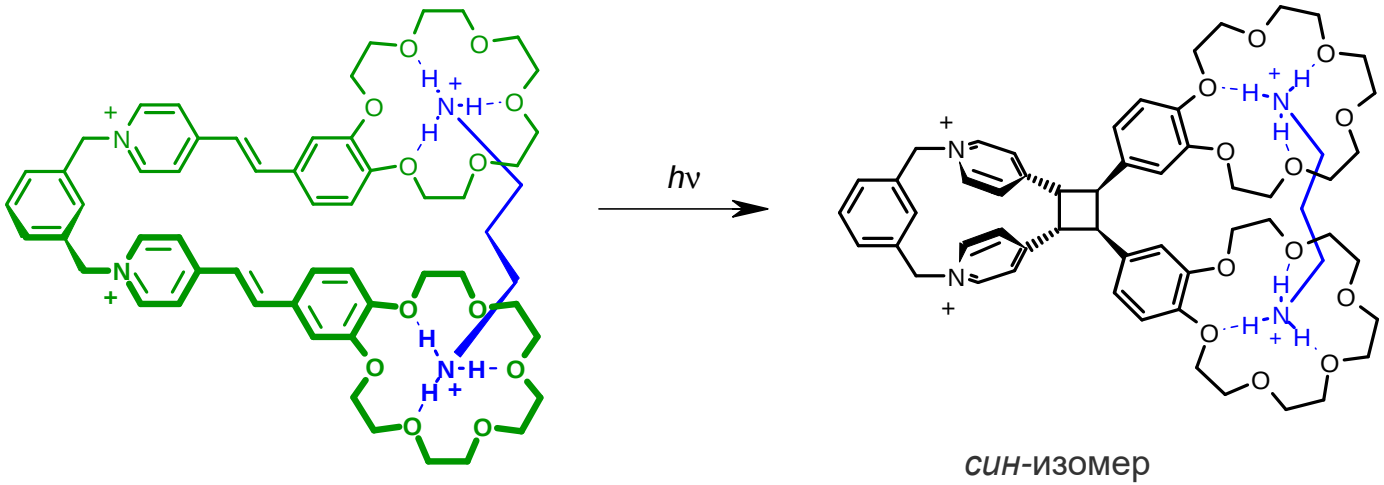


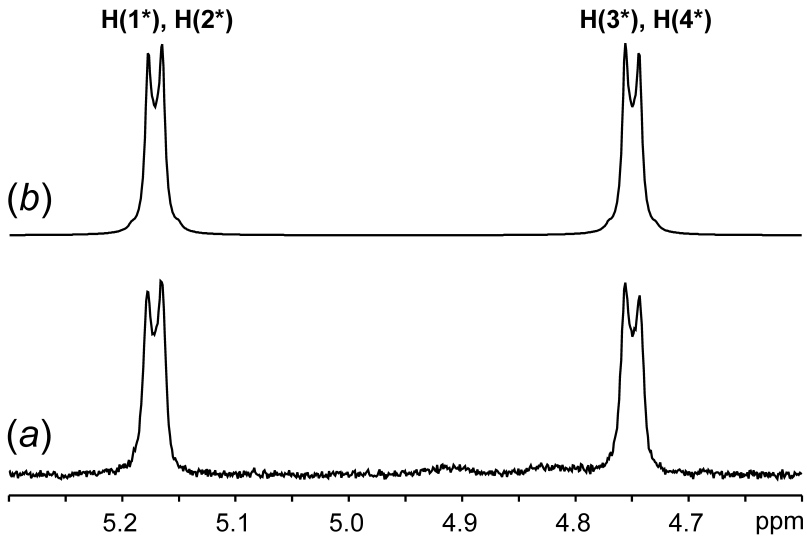


48 Публикаций в научных журналах и патентов, 2005 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Внутримолекулярное [2 + 2]-фотоциклоприсоединение бис-КСК



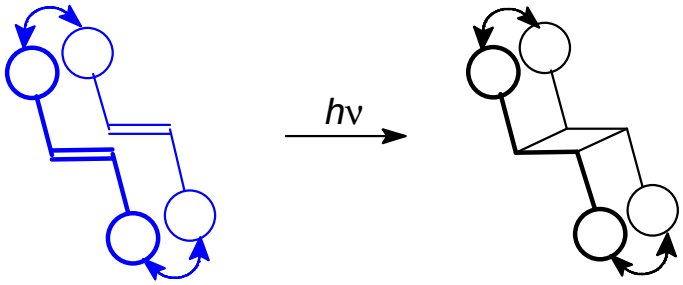


(*a*) Экспериментальный и (*b*) теоретический ЯМР ^{1}H спектр циклобутановых протонов

48 Публикаций в научных журналах и патентов, 2005 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

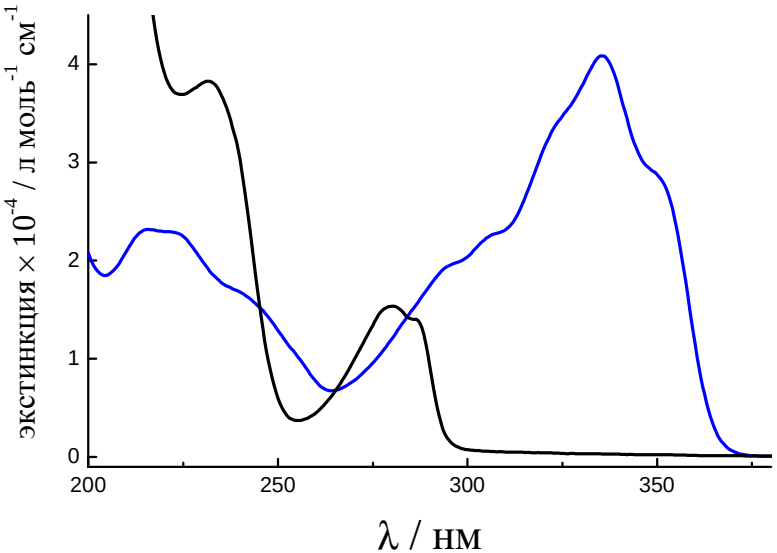
Образование биспсевдосэндвичевых комплексов и [2 + 2]-автофотоциклоприсоединение бис-КС

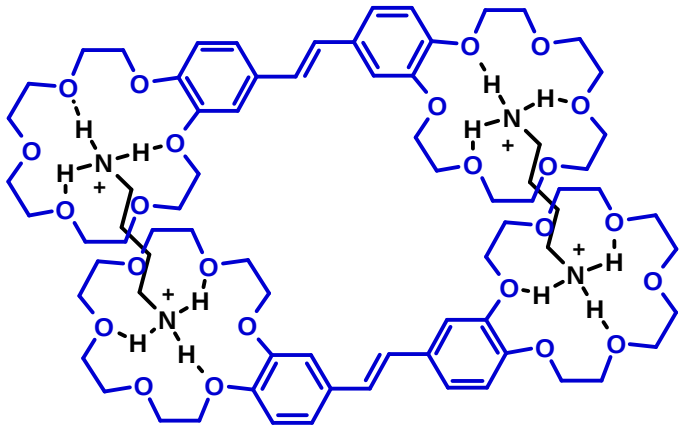


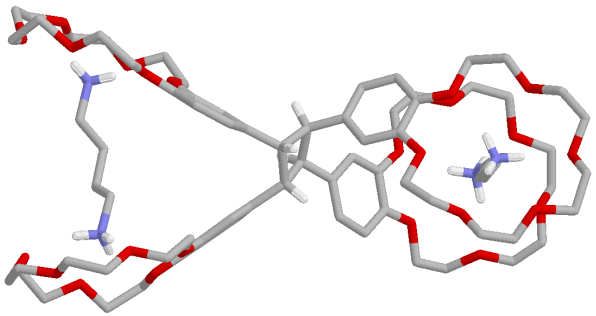
син-комплекс *син*-изомер

$F_{ФЦП}$ = до 0.27

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





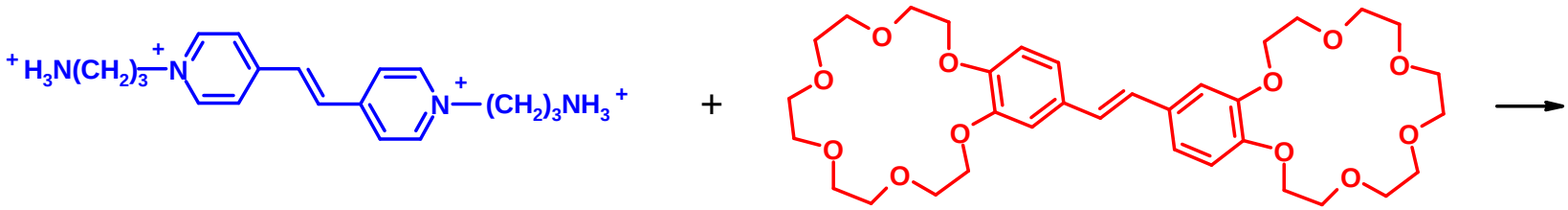


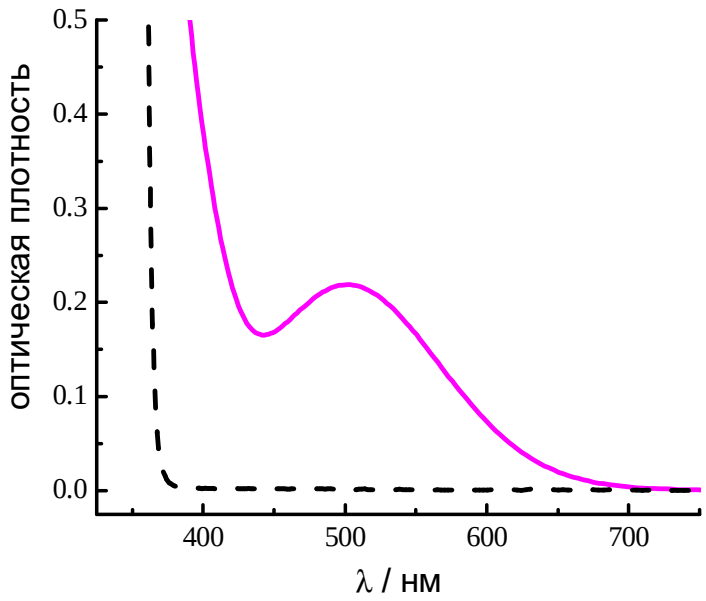
син-изомер

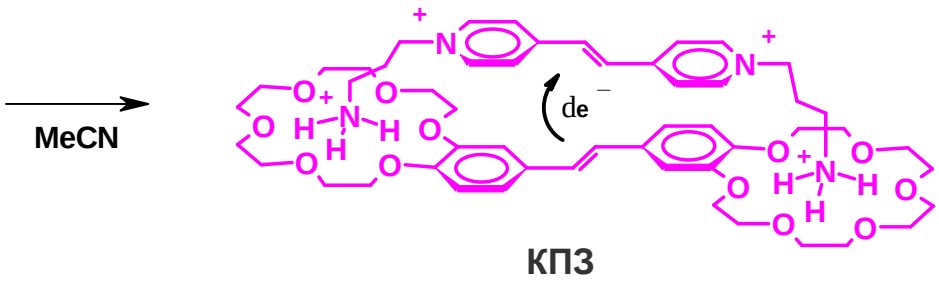
48 Публикаций в научных журналах и патентов, 2005 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Образование супрамолекулярных комплексов с переносом заряда (КПЗ)





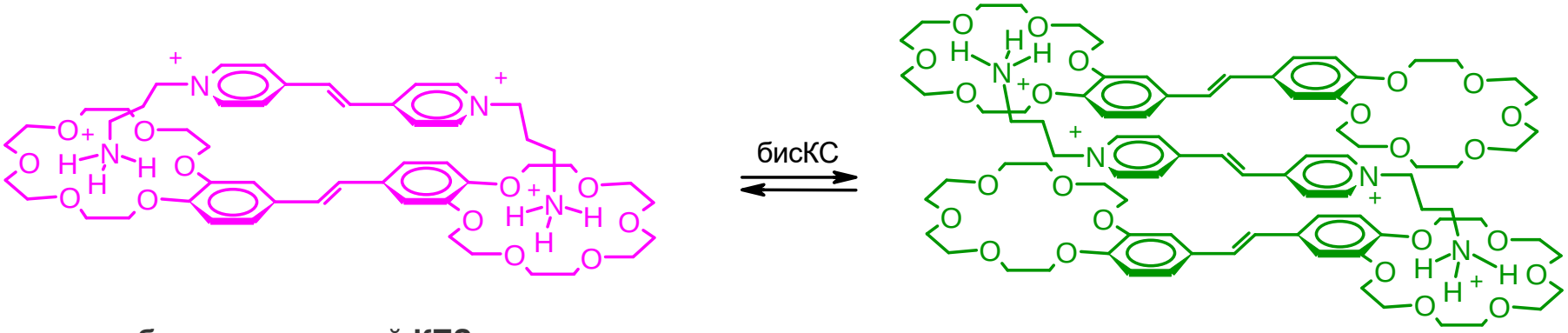


lg *K* = 9.08

24 Публикации в научных журналах, 1999 – 2025 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

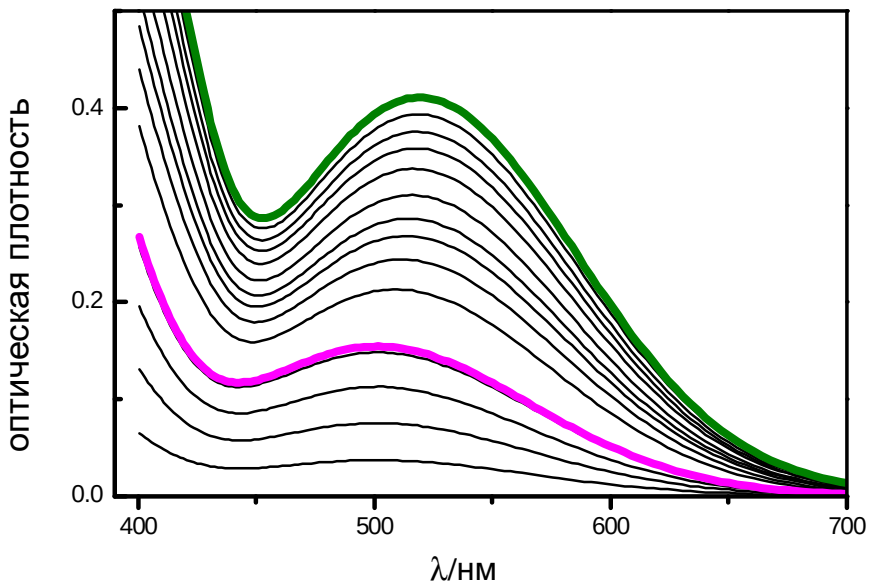
Образование супрамолекулярных КПЗ



бимолекулярный КПЗ

тримолекулярный КПЗ

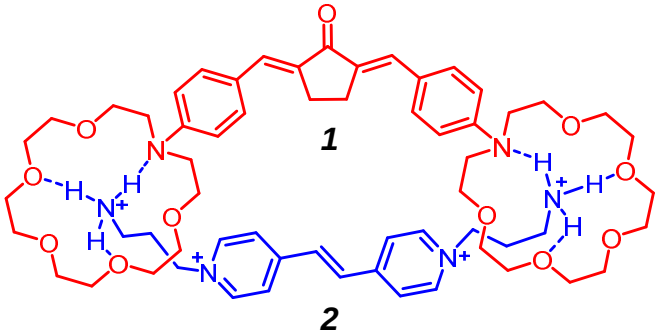
lg *K* = 3.27



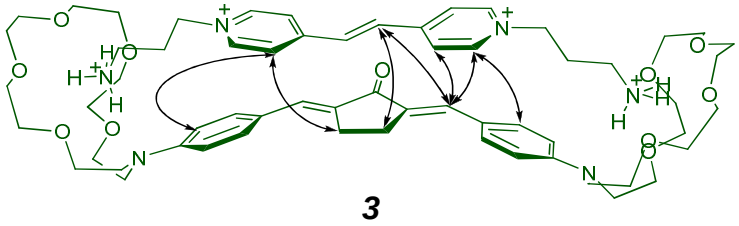
24 Публикации в научных журналах, 1999 – 2023 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

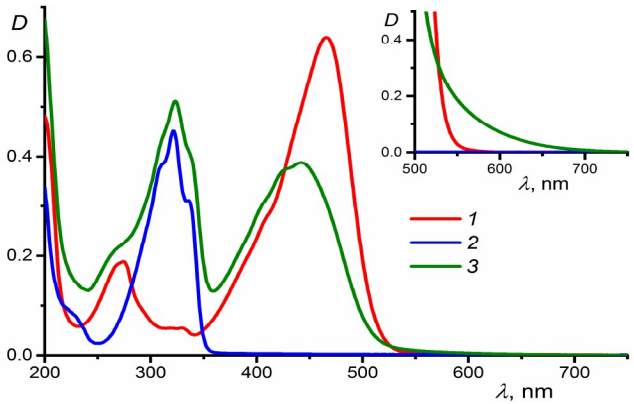
Флуоресцентные супрамолекулярные сенсоры «выключено-включено» (“off–on”) на основе КПЗ

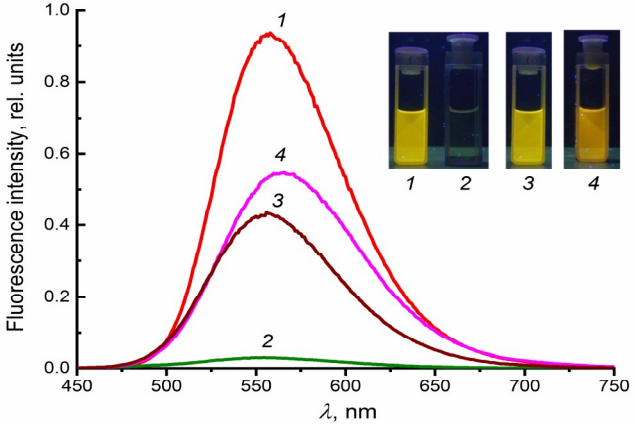


КПЗ
слабая флуоресценция



Структура рассчитана методом DFT,
указаны NOE-взаимодействия из спектра ЯМР





Флуоресцентный сенсор
для ионов 1,12-додекандиаммония (***3***) и Ca^{2+} (***4***)

Катионы металлов и аммония вызывают разрушение КПЗ, что приводит к появлению интенсивной флуоресценции. Это позволяет использовать КПЗ этого типа в флуоресцентных супрамолекулярных сенсорах на катионы металлов и аммония.

24 Публикации в научных журналах, 1999 – 2023 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

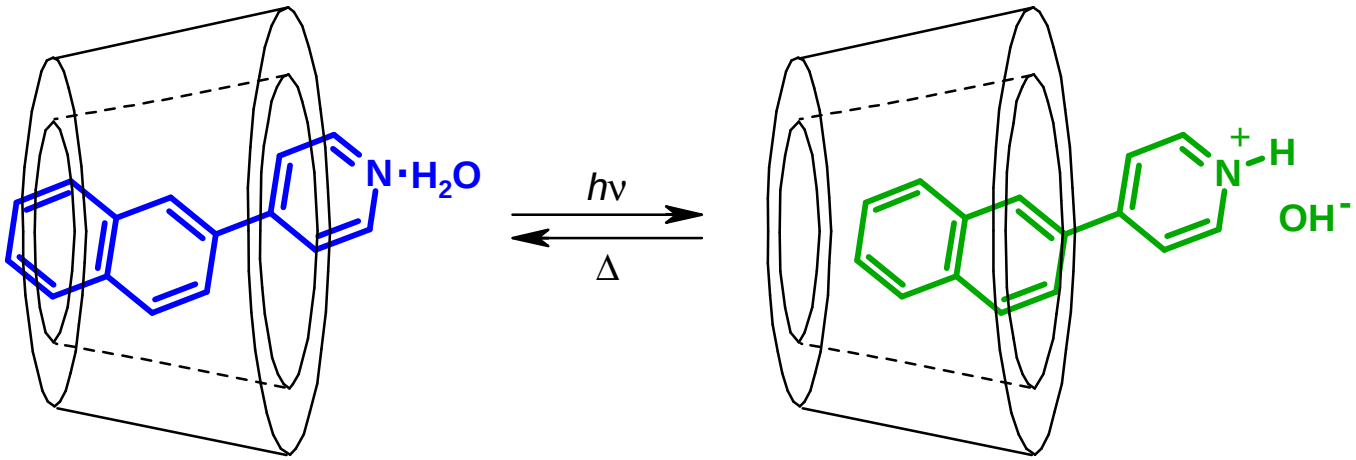
Самосборка

в фотоуправляемые супрамолекулярные машины

Часть II

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА



1·H_2O@HP-β-CD

lg*K* = 1.9

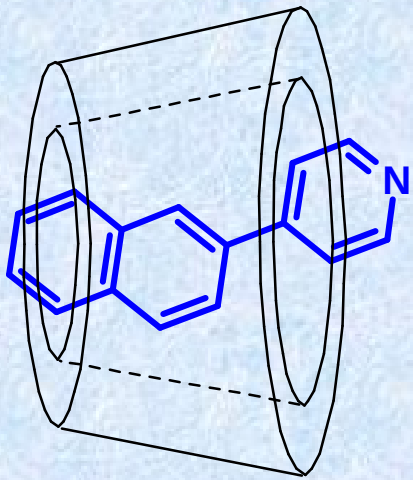
1H^+OH^-@HP-β-CD

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

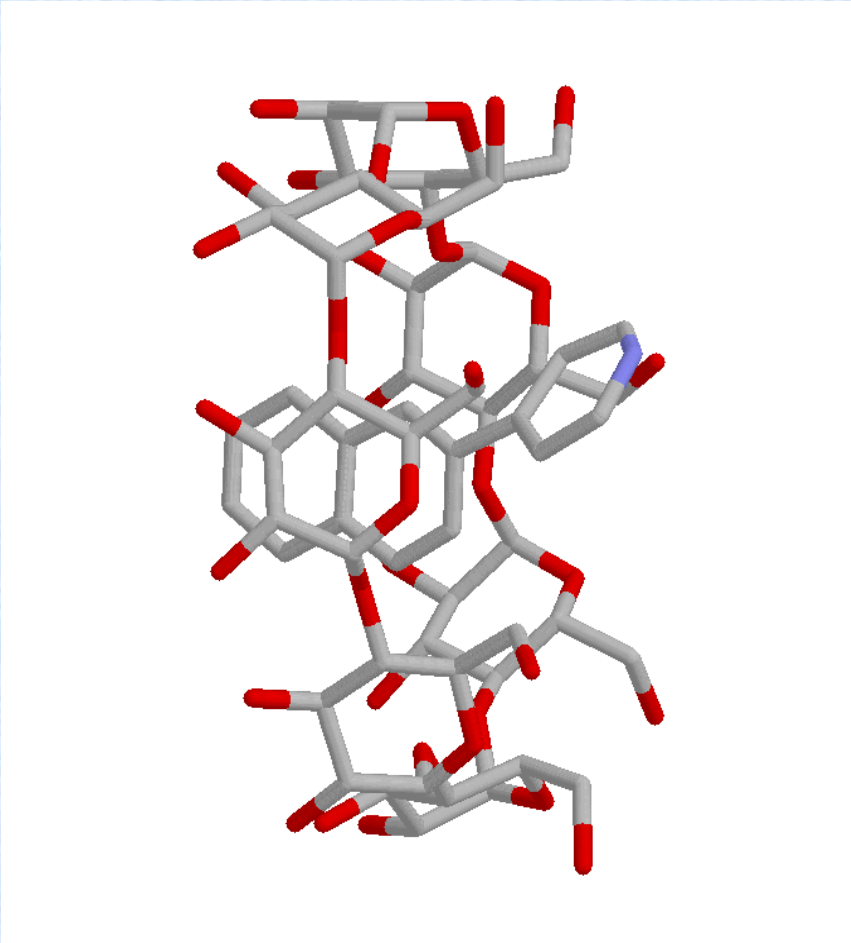
10 Публикаций в научных журналах, 2004 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

РСА фотоуправляемой супрамолекулярной машины



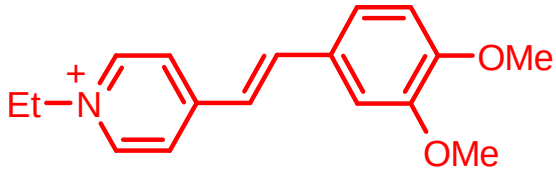
1@β-CD



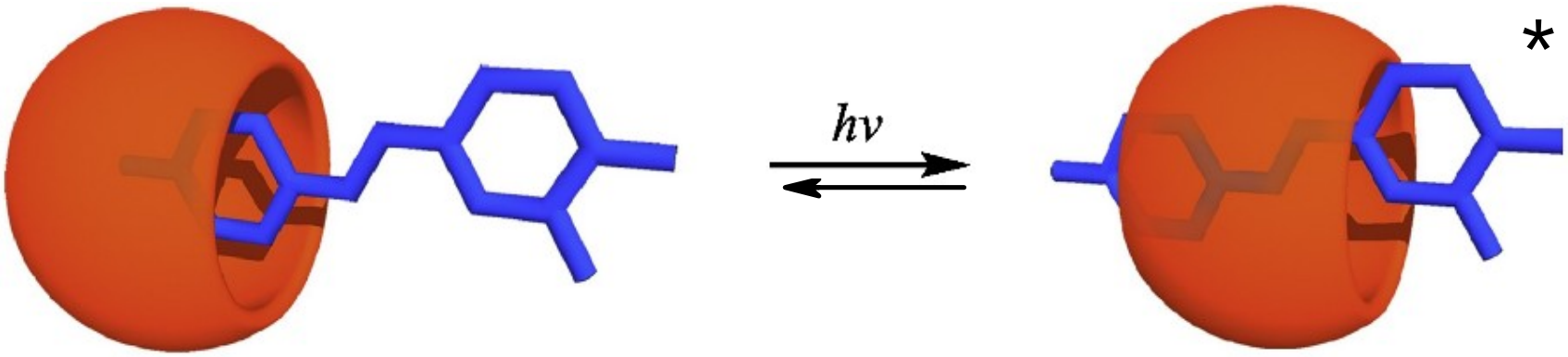
10 Публикаций в научных журналах, 2004 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА



СК

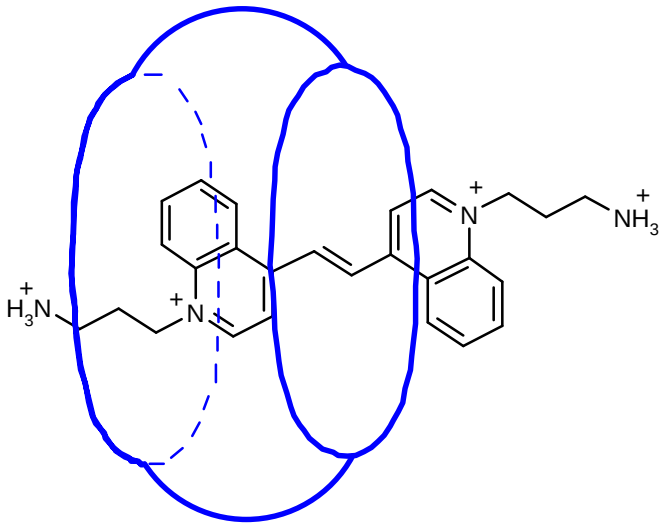


СК@CB[7]

СК@CB[7] *

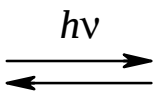
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

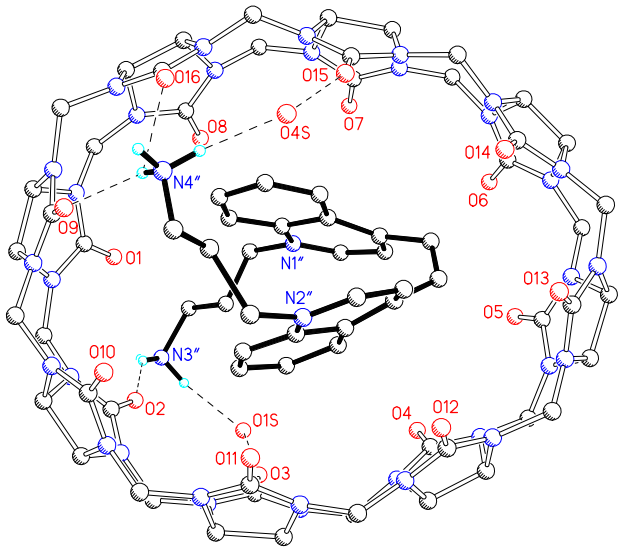
ФОТОУПРАВЛЯЕМАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МАШИНА



транс-**V**@CB[8]

lg *K* = 4.6





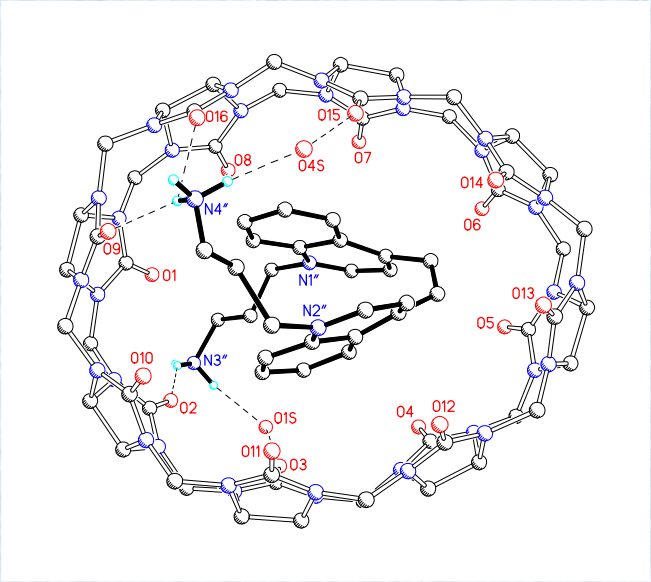
цис-**V**@CB[8]

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

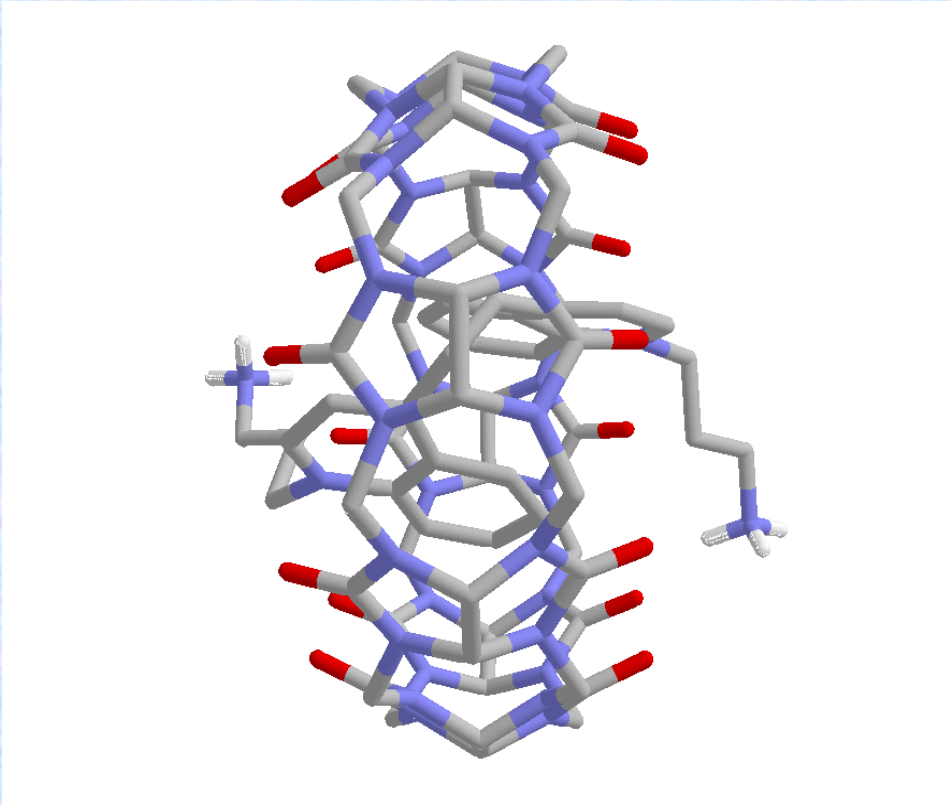
24 Публикации в научных журналах, 2004 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

РСА фотоуправляемой супрамолекулярной машины



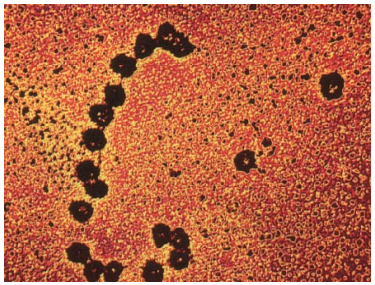
цис-**V**@CB[8]

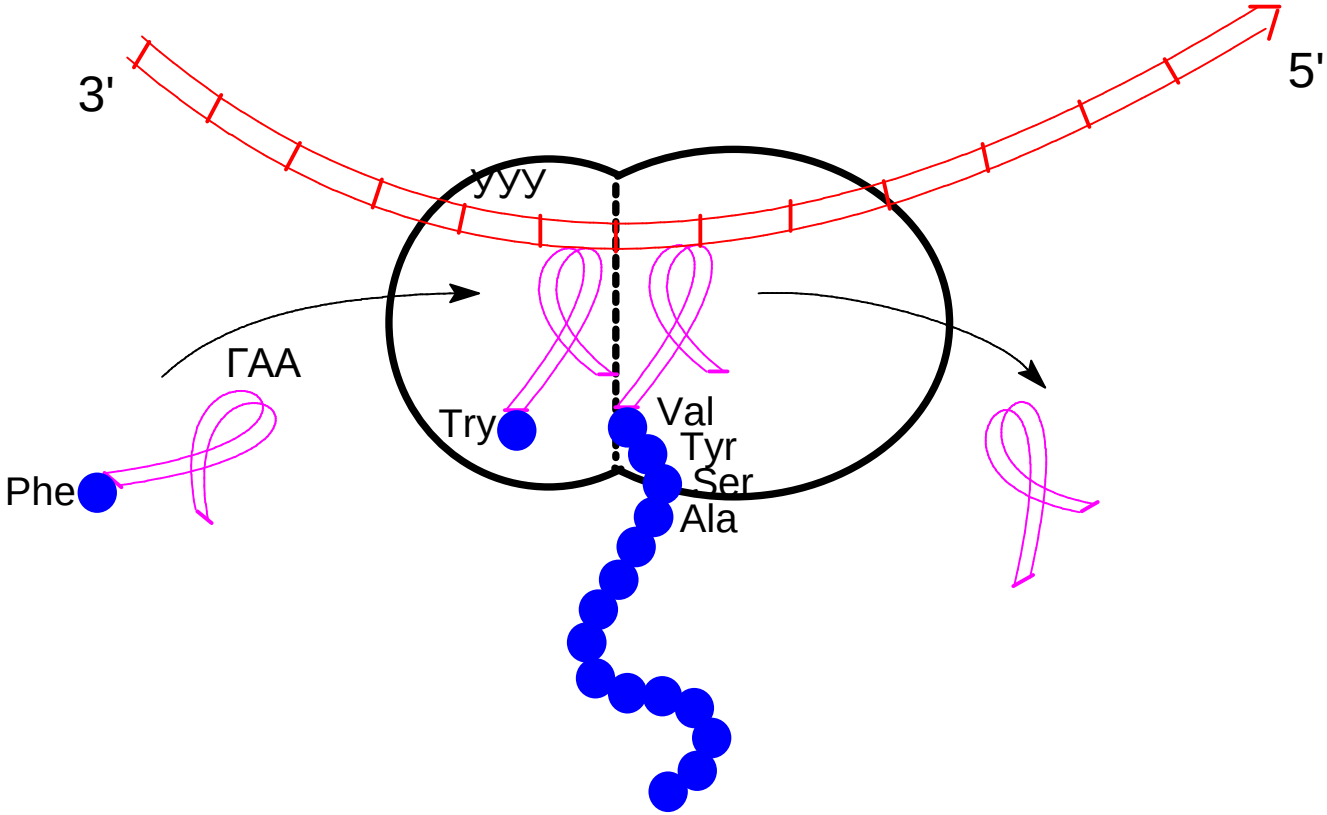


24 Публикации в научных журналах, 2004 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

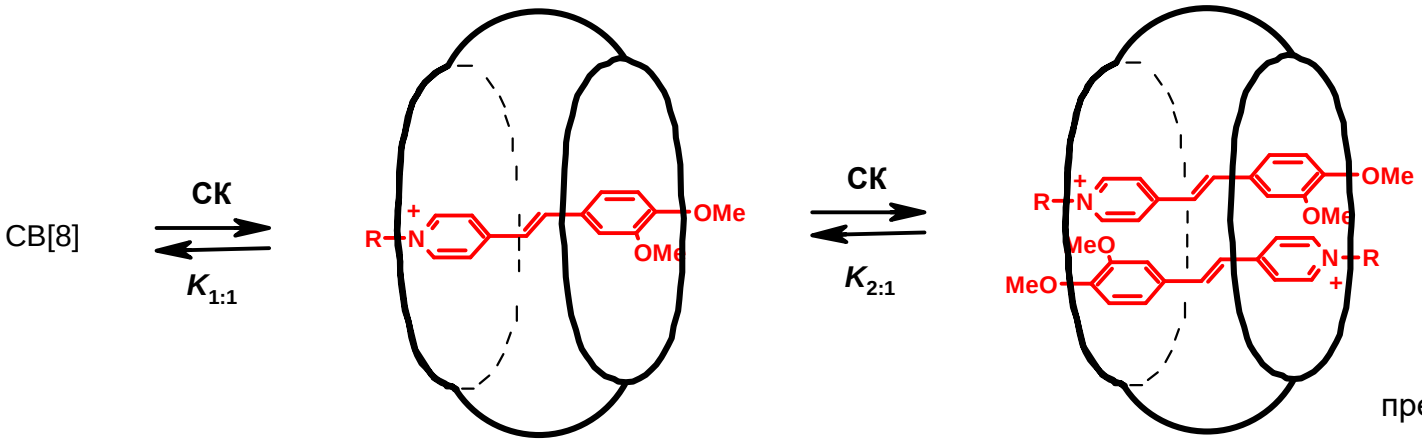
Рибосома – природный супрамолекулярный ассемблер





ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

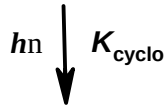
ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ

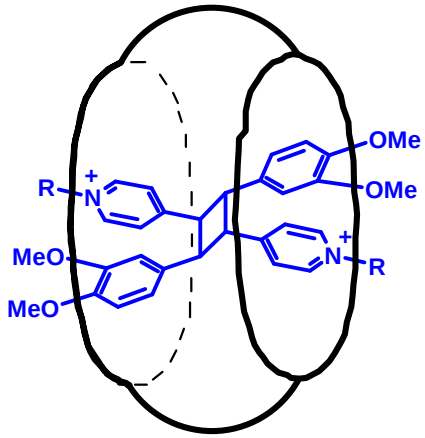


СК@CB[8]

(**СК**)$_2$@CB[8]

Время предорганизации ~ 4 пс





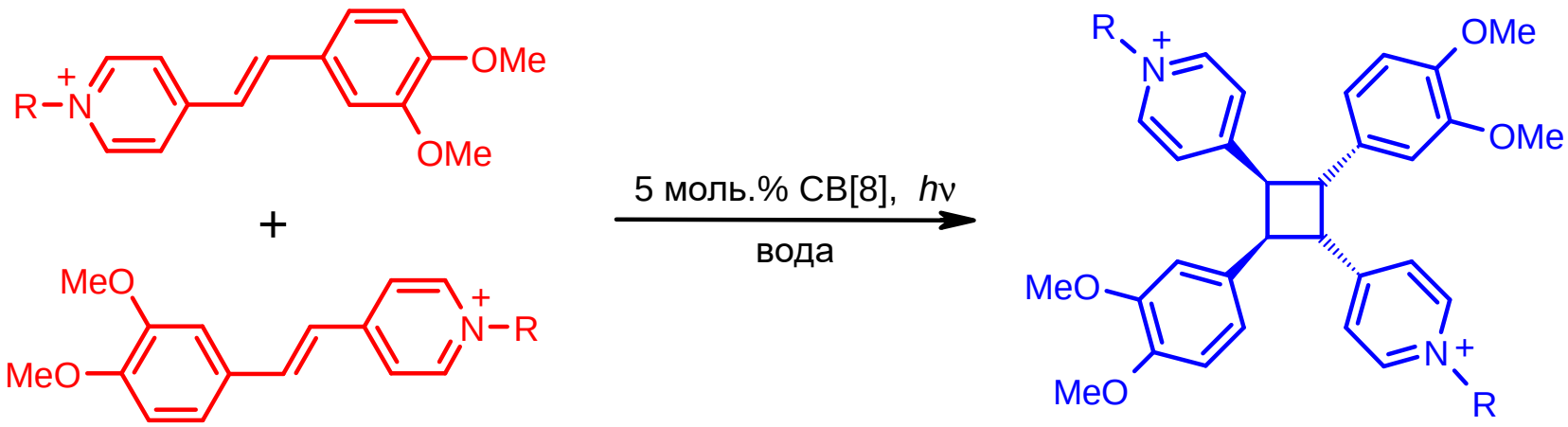
циклобутан@CB[8]

СК	CB[8]		
R	lg $K_{1:1}$	lg $K_{2:1}$	lg K_{cyclo}
Et	4.9	4.1	4.3
$(CH_2)_3NH_3^+$	5.0	4.4	4.8
$(CH_2)_3SO_3^-$	4.0	**2.6**	**3.2**

24 Публикации в научных журналах, 2004 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АССЕМБЛЕР НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[8]УРИЛА



стириловые красители (**СК**)

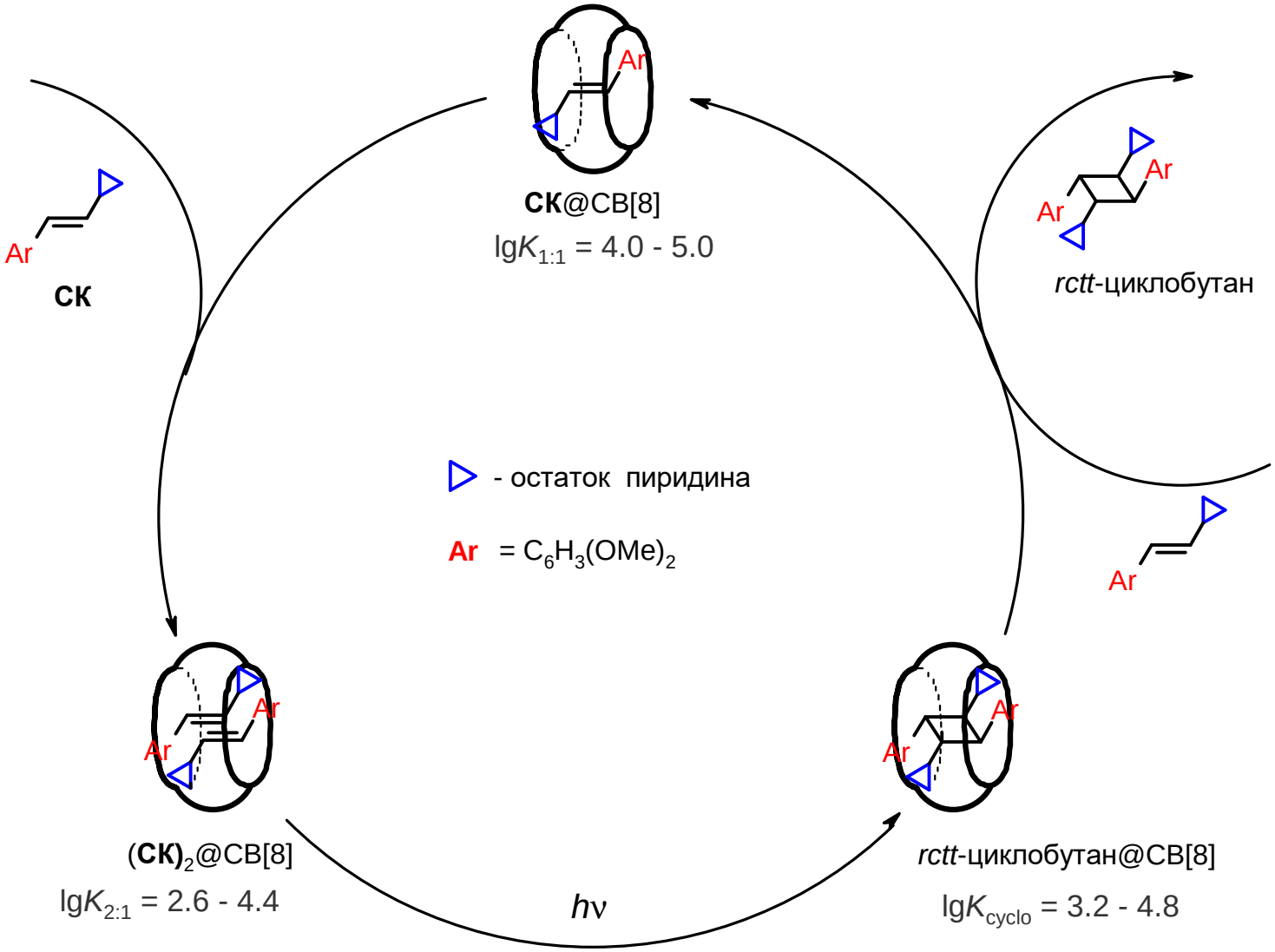
rctt-изомеры циклобутанов

Неописанные ранее фотоуправляемые супрамолекулярные ассемблеры на основе кукурбитурилов - это молекулярные машины способные направлять химические реакции за счет позиционирования молекул.

24 Публикации в научных журналах, 2004 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

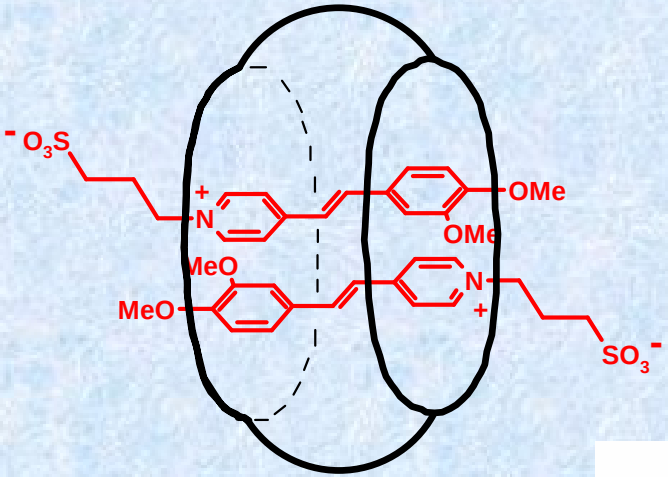
ФОТОУПРАВЛЯЕМЫЙ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ АССЕМБЛЕР НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[8]УРИЛА



24 Публикации в научных журналах, 2004 – 2024 гг.

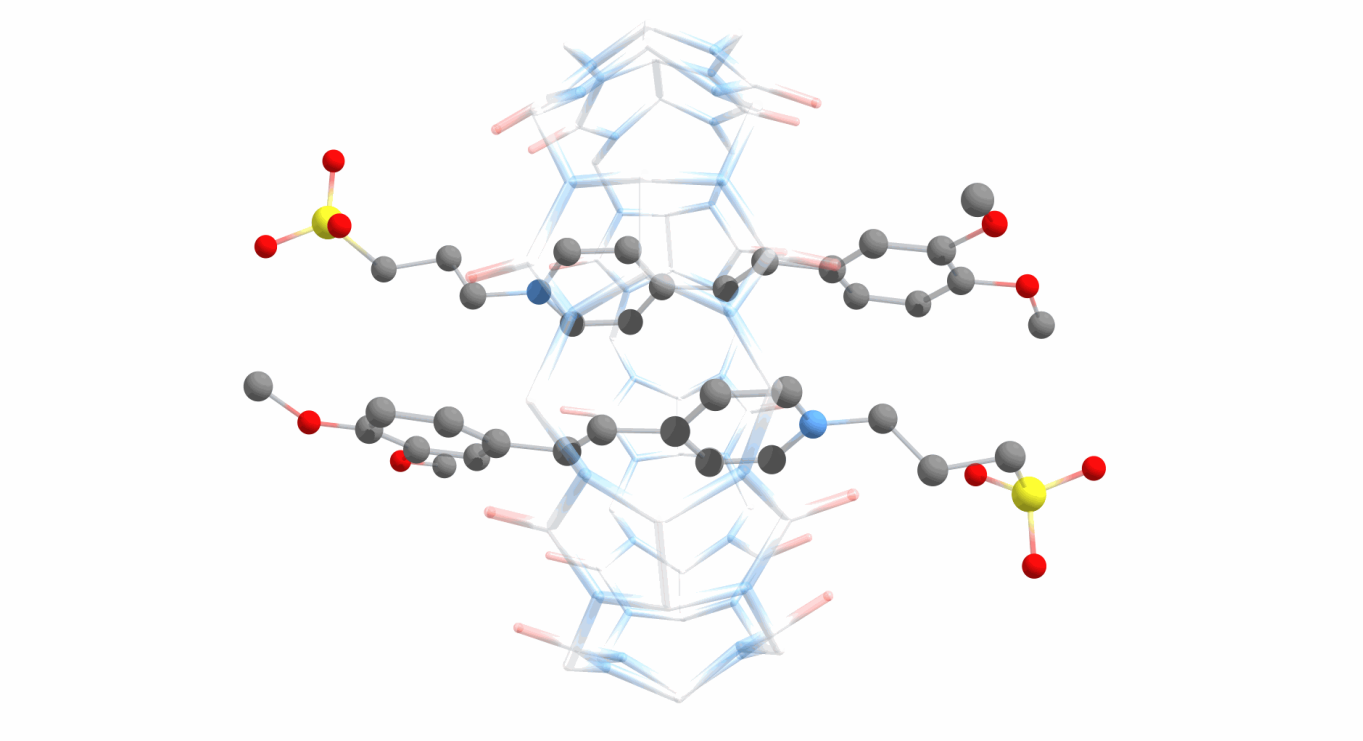
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

РСА фотоуправляемого супрамолекулярного ассемблера



(**СК**)$_2$@CB[8]

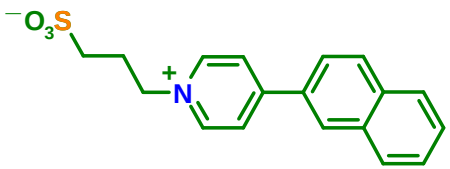
Время предорганизации ~ 4 пс

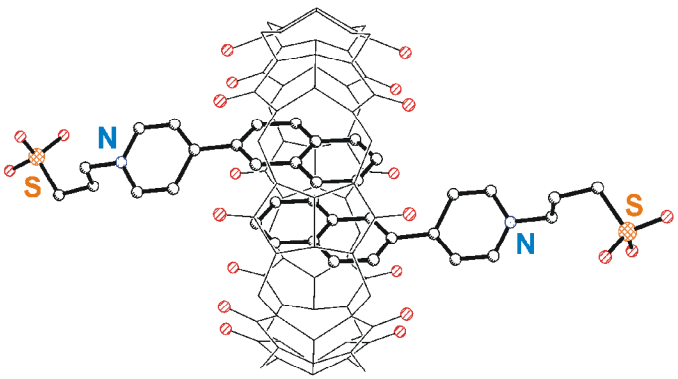


24 Публикации в научных журналах, 2004 – 2024 гг.

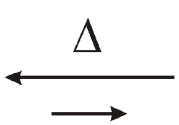
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

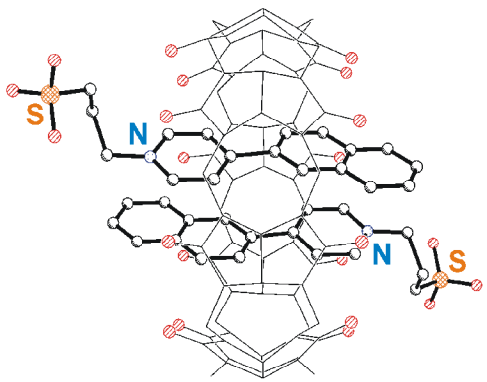
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЖЕРНОВА НА ОСНОВЕ КУКУРБИТ[8]УРИЛА



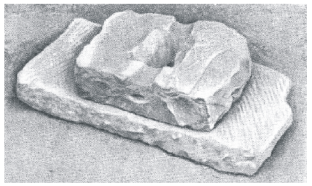


экзо-комплекс
(гость)$_2$@CB[8]





эндо-комплекс
(гость)$_2$@CB[8]



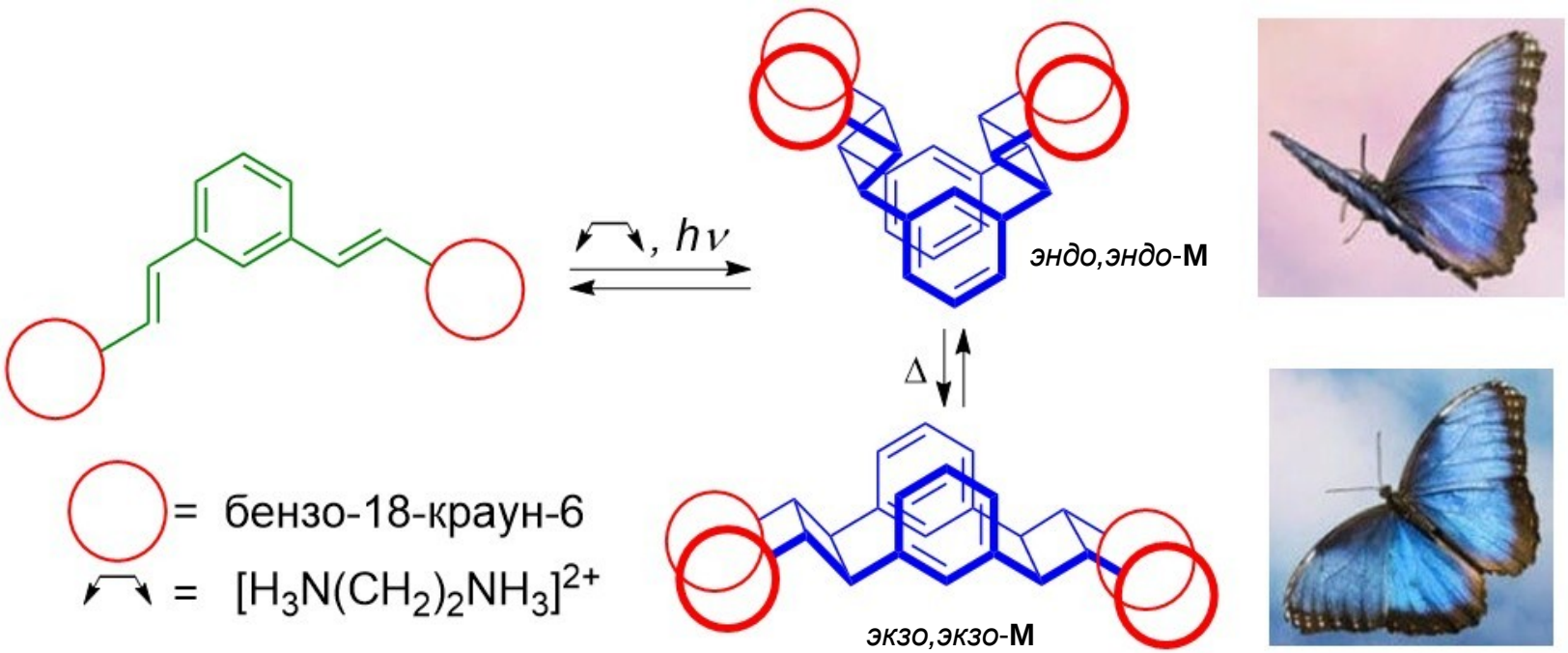
древние
жернова

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

24 Публикации в научных журналах, 2004 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Фотоуправляемая супрамолекулярная машина на основе баттерфляй-эффекта термической изомеризации тетра(краун)метациклофана



48 Публикаций в научных журналах и патентов, 2005 – 2024 гг.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

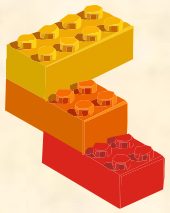
Можно реализовать все основные типы фотопроцессов:

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

23 Обзора, 9 книг и глав в книгах.

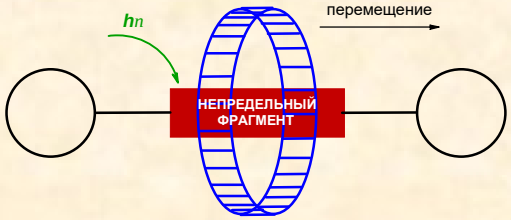
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Супрамолекулярный конструктор фотоактивных супрамолекулярных структур, устройств и машин



Уникальный комплекс необходимых характеристик:

- **Доступность непредельных и макроциклических соединений с точки зрения органического синтеза.**
- **Склонность к самопроизвольной организации в разнообразные супрамолекулярные архитектуры**
- **Свойство в зависимости от структуры претерпевать различные типы фотохимических превращений.**
- **Способность к молекулярному фотопереключению с высокой эффективностью.**



23 Обзора, 9 книг и глав в книгах.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Прикладной потенциал:
новая методология построения материалов для супрамолекулярной и нанофотоники

29 патентов

Продемонстрировано 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

34 Обзора, 10 книг и глав в книгах.

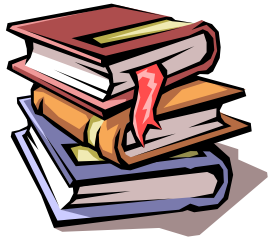
ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Публикации:

Более 430 публикаций в научных журналах и патентов

Сотрудничество

- ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии 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 – 2025)
- Министерство науки и высшего образования РФ (1999 - 2025)
- 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)

http://suprachem.photonics.ru

Премии и награды:

Государственная премия РФ
в области науки и технологий (2018)

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

Премия им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (2023)

Научное открытие СССР (1980)

http://www.photonics.ru/;
http://suprachem.photonics.ru.

ЦЕНТР ФОТОХИМИИ

Спасибо за внимание !

http://suprachem.photonics.ru;
http://www.photonics.ru/.