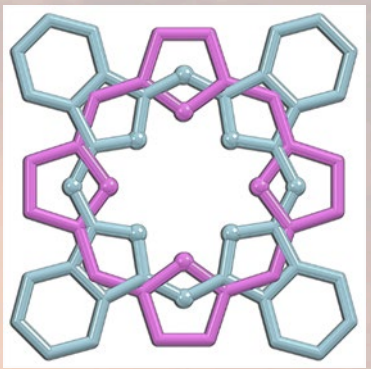


Технологии будущего: умные материалы и молекулярные машины

Горбунова Ю.Г.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

МГУ им. М.В. Ломоносова

Yulia.gorbunova@gmail.com

27.06.2022

Рождественская лекция в канун 1960 г.

РИЧАРД ФИЛЛИПС ФЕЙНМАН (1918–1988)

Мне хочется обсудить одну малоизученную область физики, которая представляется весьма важной и перспективной и может найти множество ценных технических применений. Речь идет о проблеме контроля и управления строением вещества в интервале очень малых размеров.

….когда-нибудь (например, **в 2000 г.**) люди будут удивляться тому, что до 1960 г. никто не относился серьезно к исследованиям этого мира….Представьте себе возможности, которые откроются в случае изготовления микроскопических объектов, способных выполнять механические действия!

В сущности, производство таких сверхмалых объектов может быть коммерчески интересным.

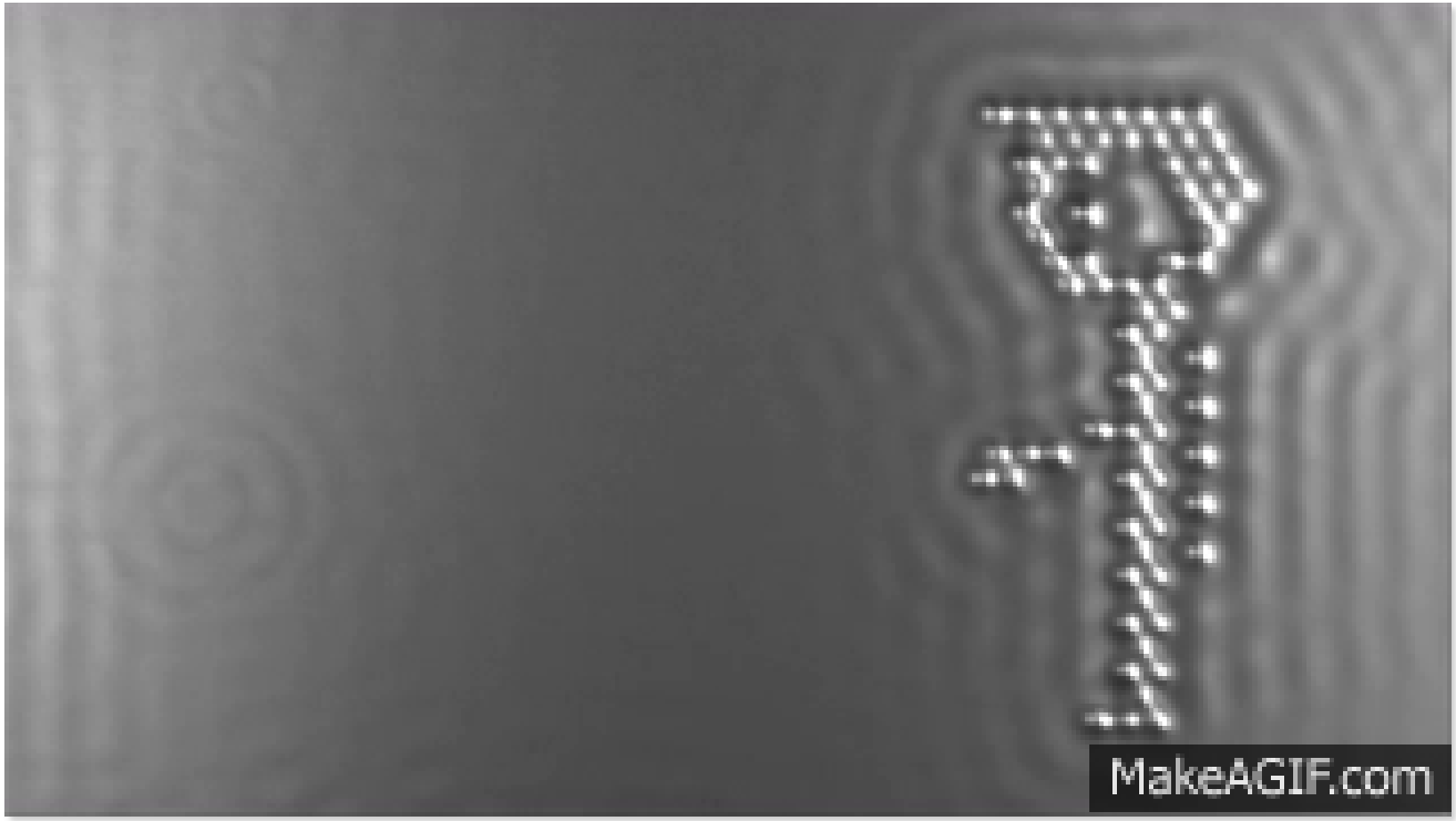
Современная электроника

За последние 60 лет шкала компонент электронных приборов уменьшилась от 10^{-1} м до 10^{-8} м.

Успехи в области супрамолекулярной химии позволяют достичь дальнейшего совершенствования в области миниатюризации компонент электронных приборов.

Самый “маленький” мультфильм: A BOY AND HIS ATOM

65 молекул CO на медной подложке, туннельный сканирующий микроскопIBM, 2012



УМНЫЕ **ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ** **СМАРТ МАТЕРИАЛЫ**

это материалы, свойства которых изменяются при воздействии каких-либо <u>внешних факторов</u>

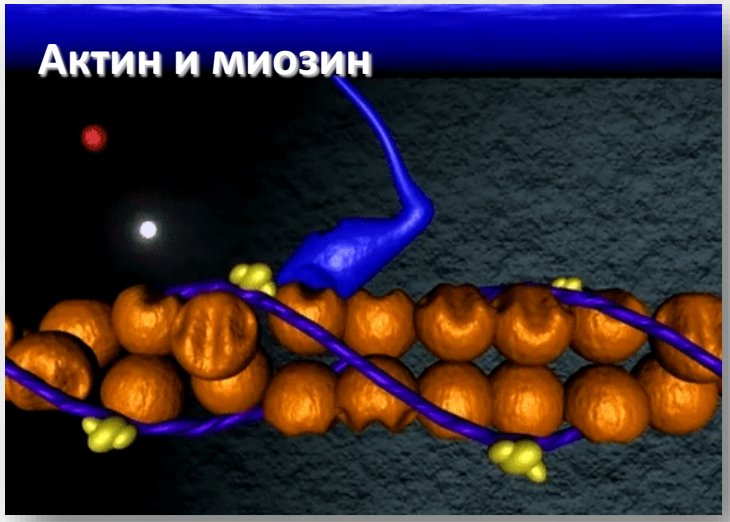
- механические нагрузки
- электрическое или магнитное поля
- температура
- свет
- влажность
- химические свойства среды

КЛАССИФИКАЦИЯ УМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

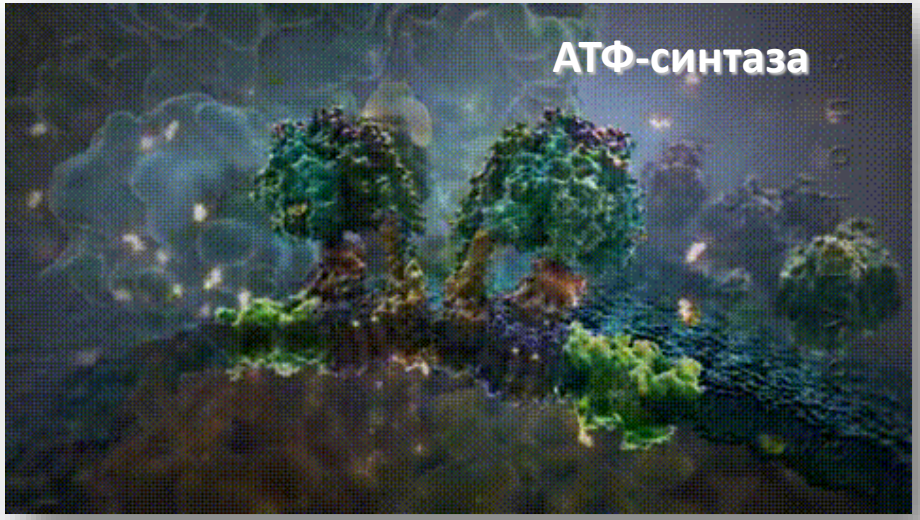
- Самовосстанавливающиеся материалы
- Сплавы с «эффектом памяти формы»
- Самосмазывающиеся материалы
- Самоочищающиеся материалы
- Магнитореологические жидкости
- Пьезоэлектрики
- Фотомеханические материалы
- Электрохромные материалы
- Пироэлектрики
- «Умные» гели
- Магнитострикционные и электрострикционные материалы

gifs.com

Движение – жизнь!

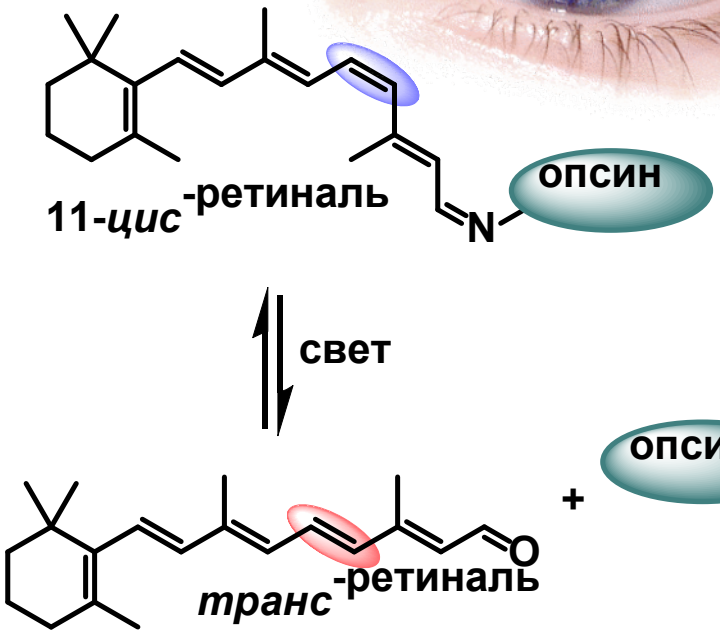


- самосборка
- функционирование в неравновесных условиях
- отклик на внешние факторы
- направленность
- обратимость и стабильность



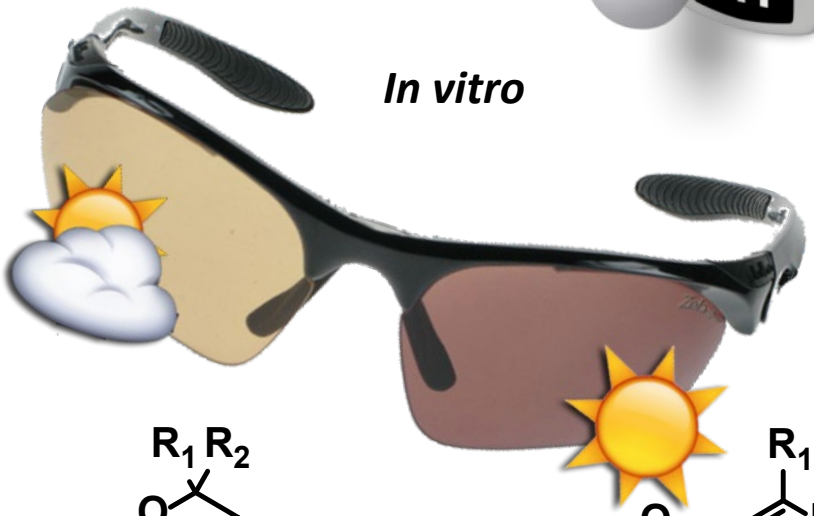
Переключатели *in vivo* и *in vitro*

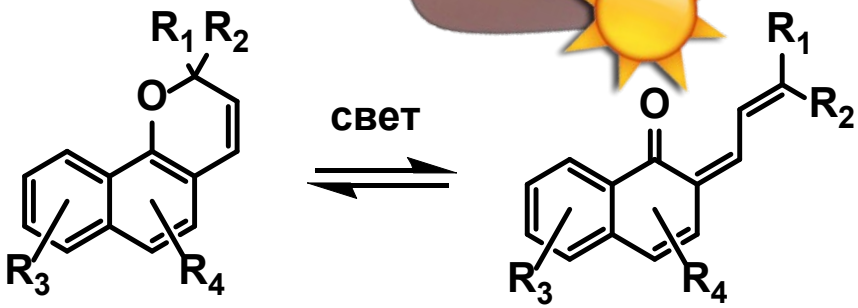
In vivo



передача нервного импульса

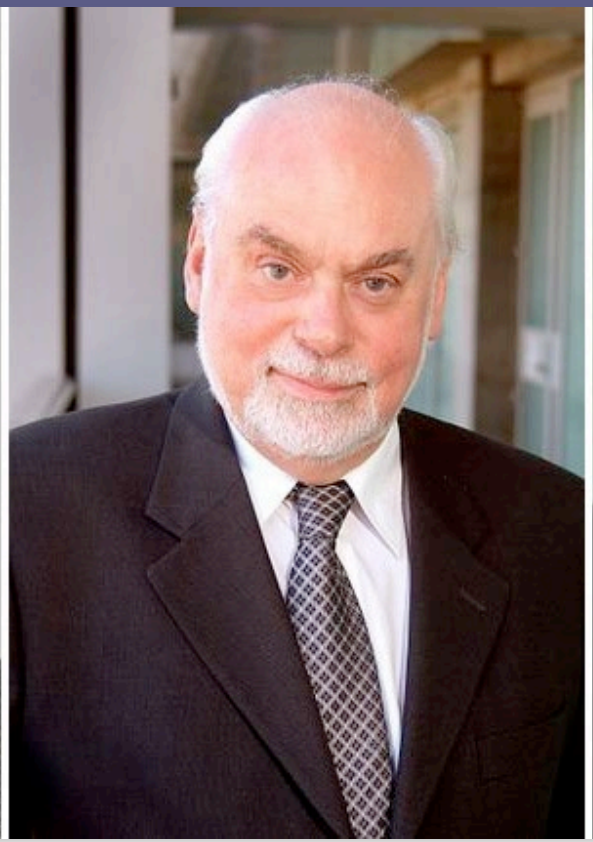
In vitro





фотоизомеризация нафтопирана

Нобелевская премия по химии за 2016 год



Жан Пьер Саваж **Джеймс Стоддарт** **Бернард Феринга**

за дизайн и синтез молекулярных машин

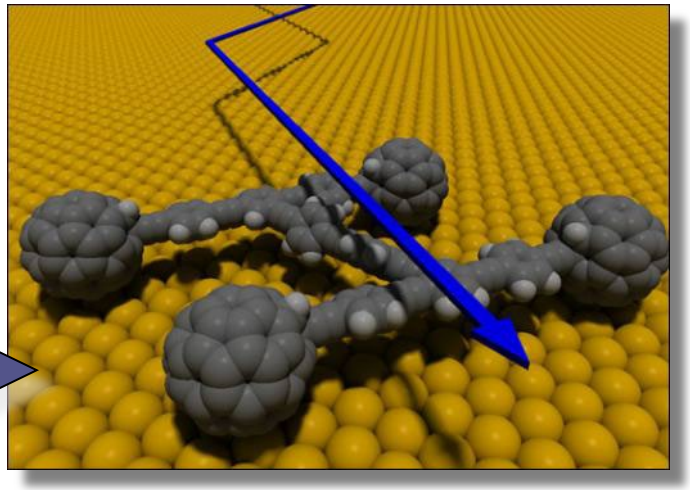
Молекулярные машины

Молекулярная машина: ансамбль дискретных молекулярных компонент, которые могут совершать механическое движение относительно друг друга под воздействием внешних факторов

J.P.Sauvage, *Acc.Chem.Res.*, **1998**, *31*, 611-619

R. Ballardini et al., *Acc.Chem.Res.*, **2001**, *34*, 445-455

миниатюризация



Энергия, заставляющая молекулярную машину работать

- **Химическая**

  полярность растворителя

  pH

  ионы металлов

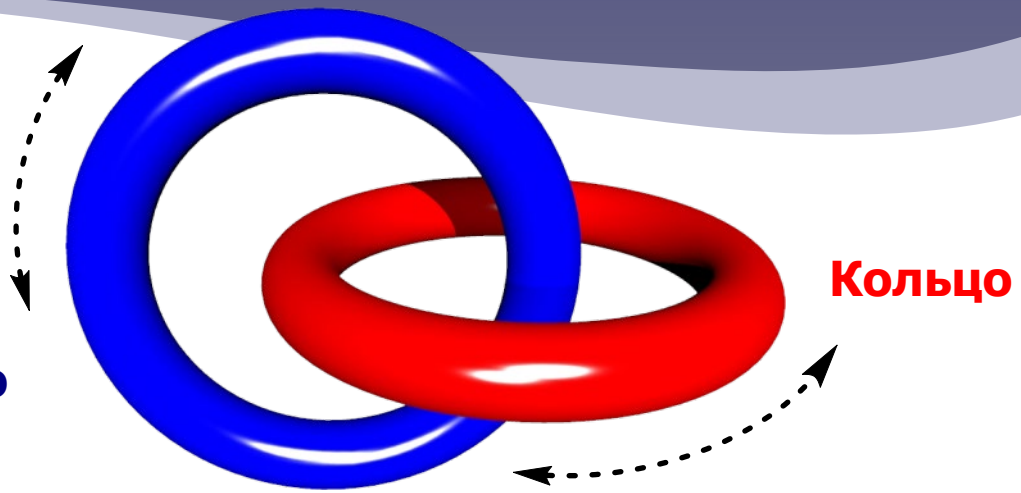
- **Электрохимическая**
- **Фотохимическая**

} **Нет отходов!**

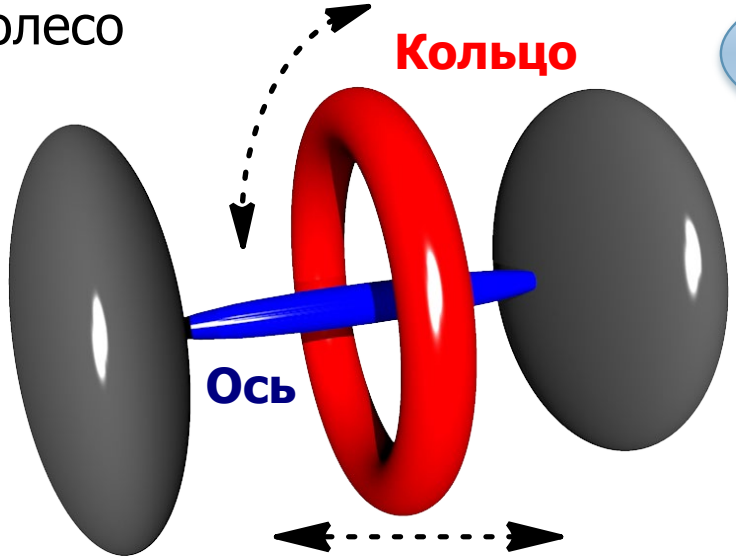
!!! **ОБРАТИМОСТЬ**
КОНТРОЛЬ ДВИЖЕНИЯ
НАПРАВЛЕННОСТЬ **!!!**

Катенаны и ротаксаны - ансамбли, построенные из механически-зацепленных молекул

Катенан
(*catena* – цепь, лат.)



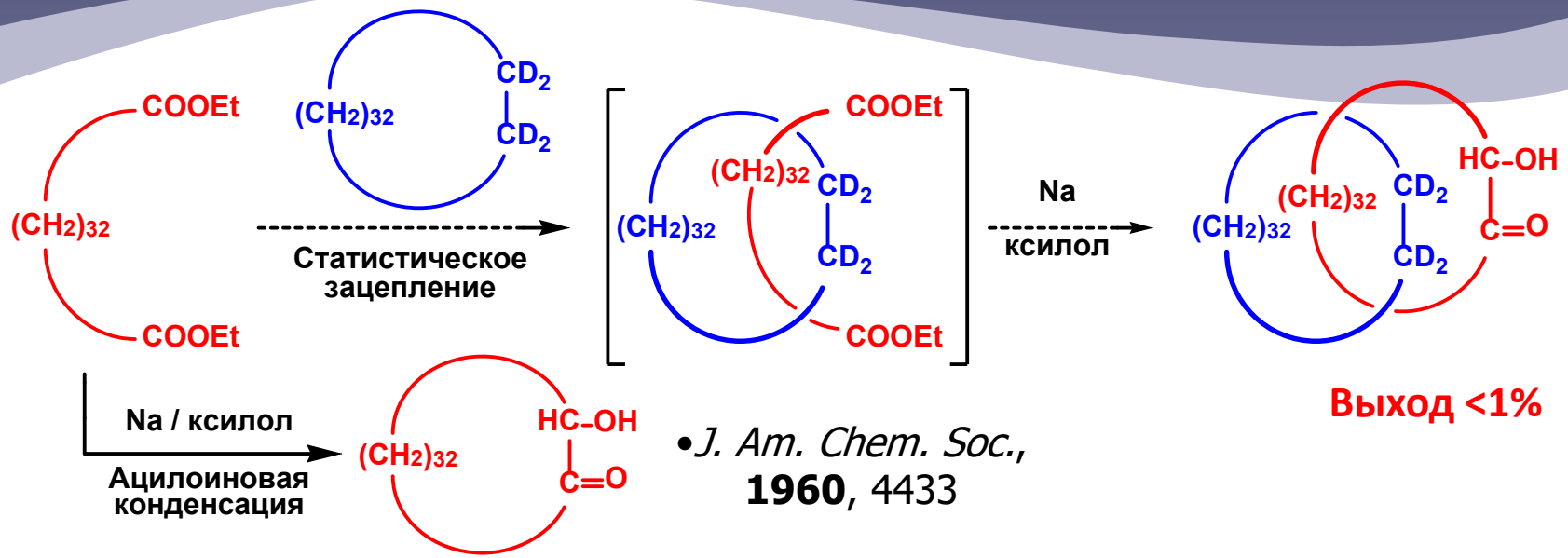
Ротаксан (*rota* – колесо + *axis* – ось, лат.)



Объемные группы - стопперы

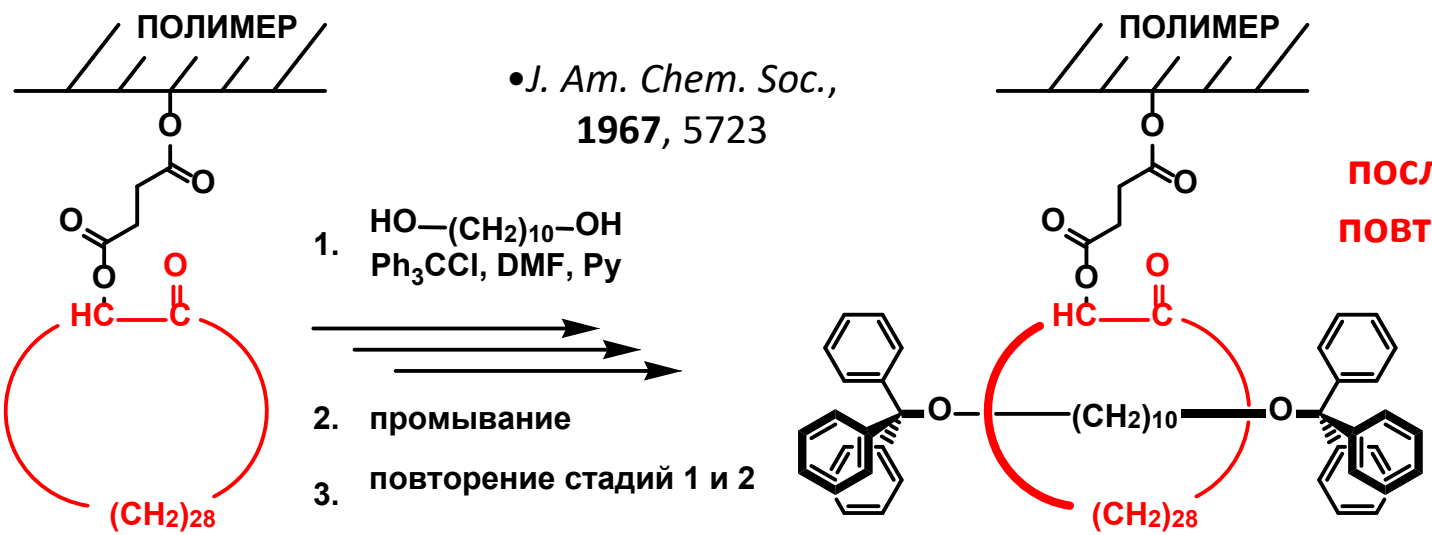
Механическая связь

Первые примеры синтеза катенанов и ротаксанов
статистический подход



•*J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 4433

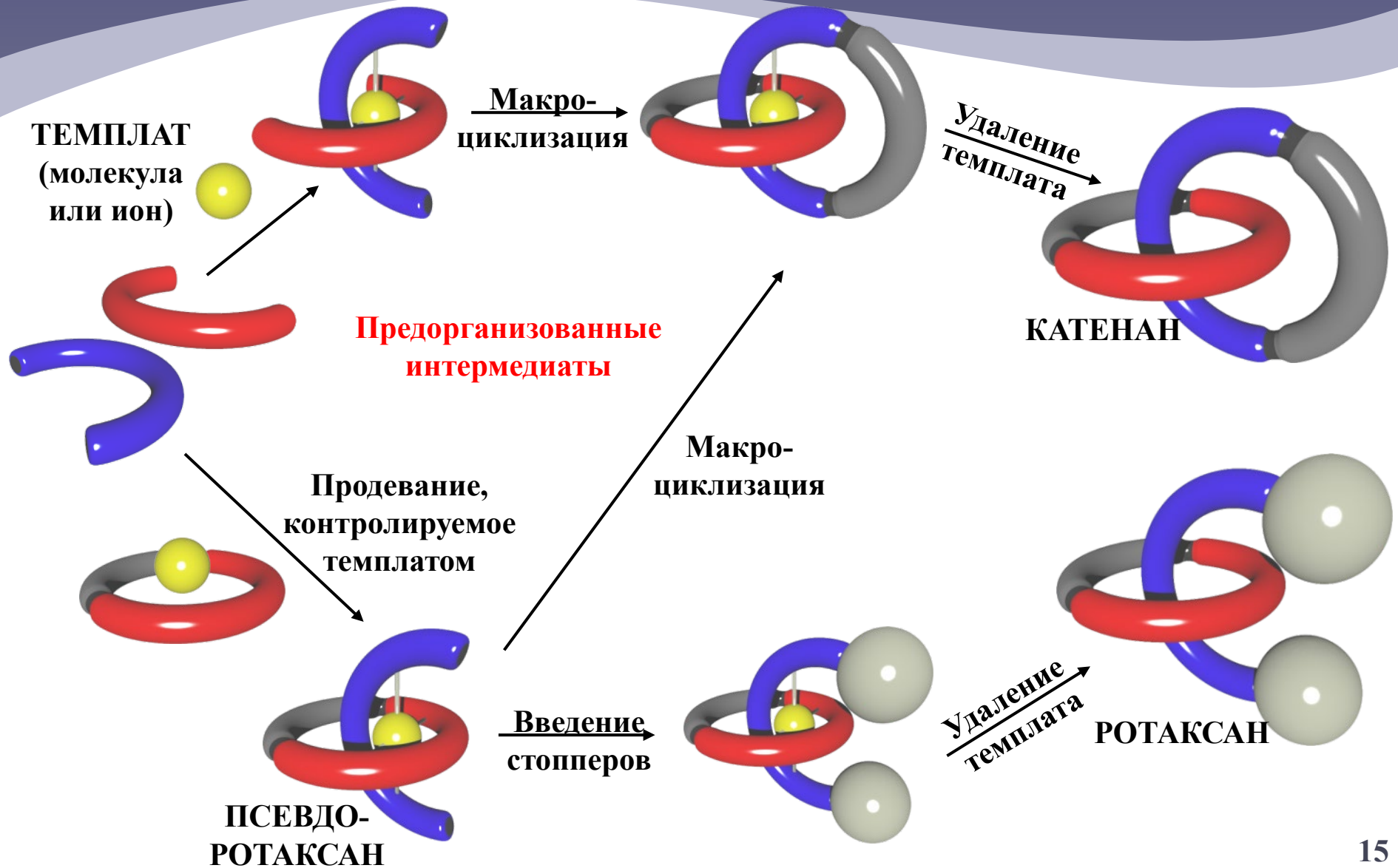
Выход <1%



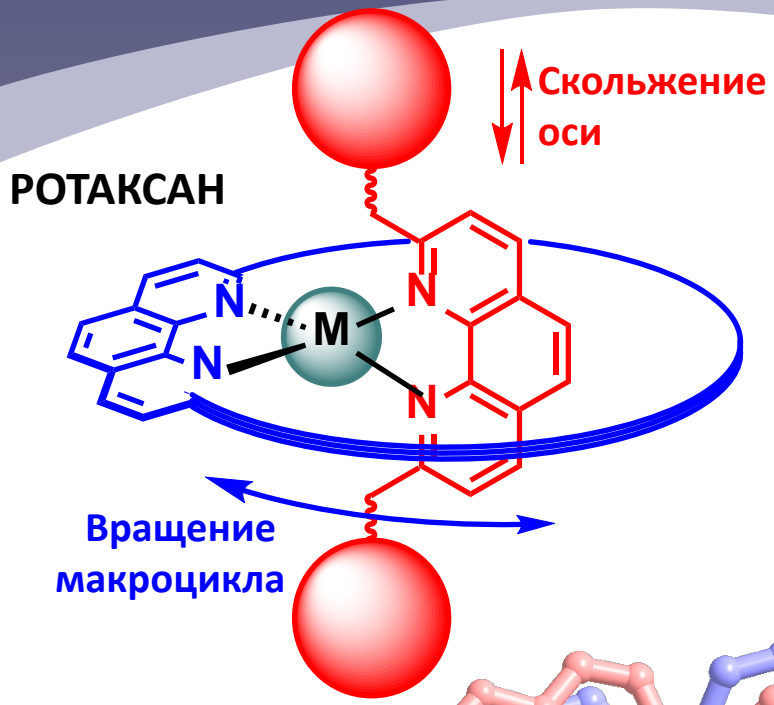
•*J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 5723

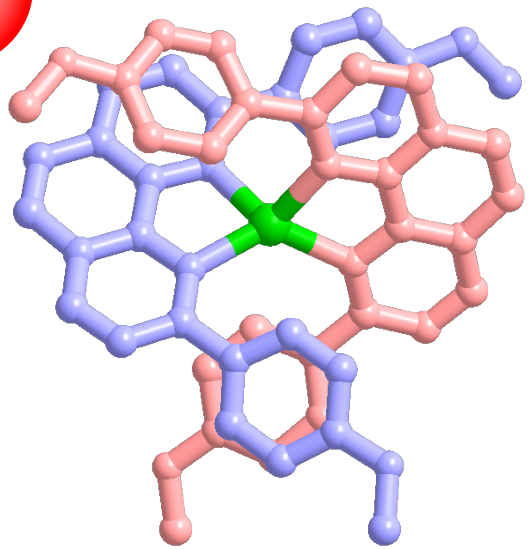
Выход 6% после 70-кратного повторения стадий 1 и 2

Координационный подход к получению катенанов и ротаксанов

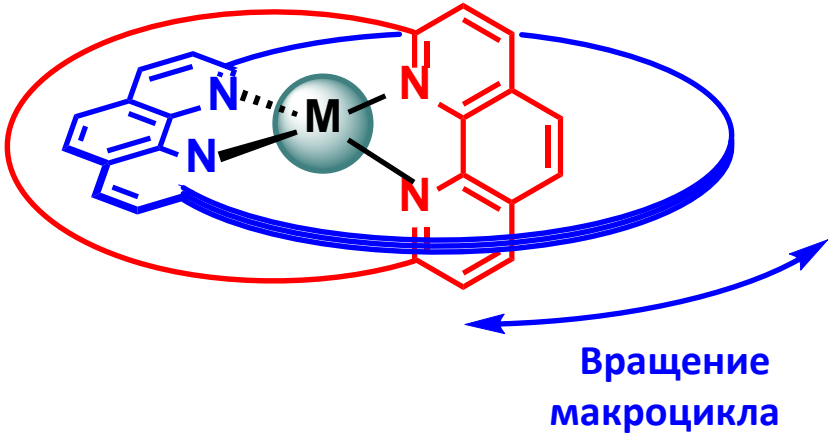


Координационный подход к получению катенанов и ротаксанов

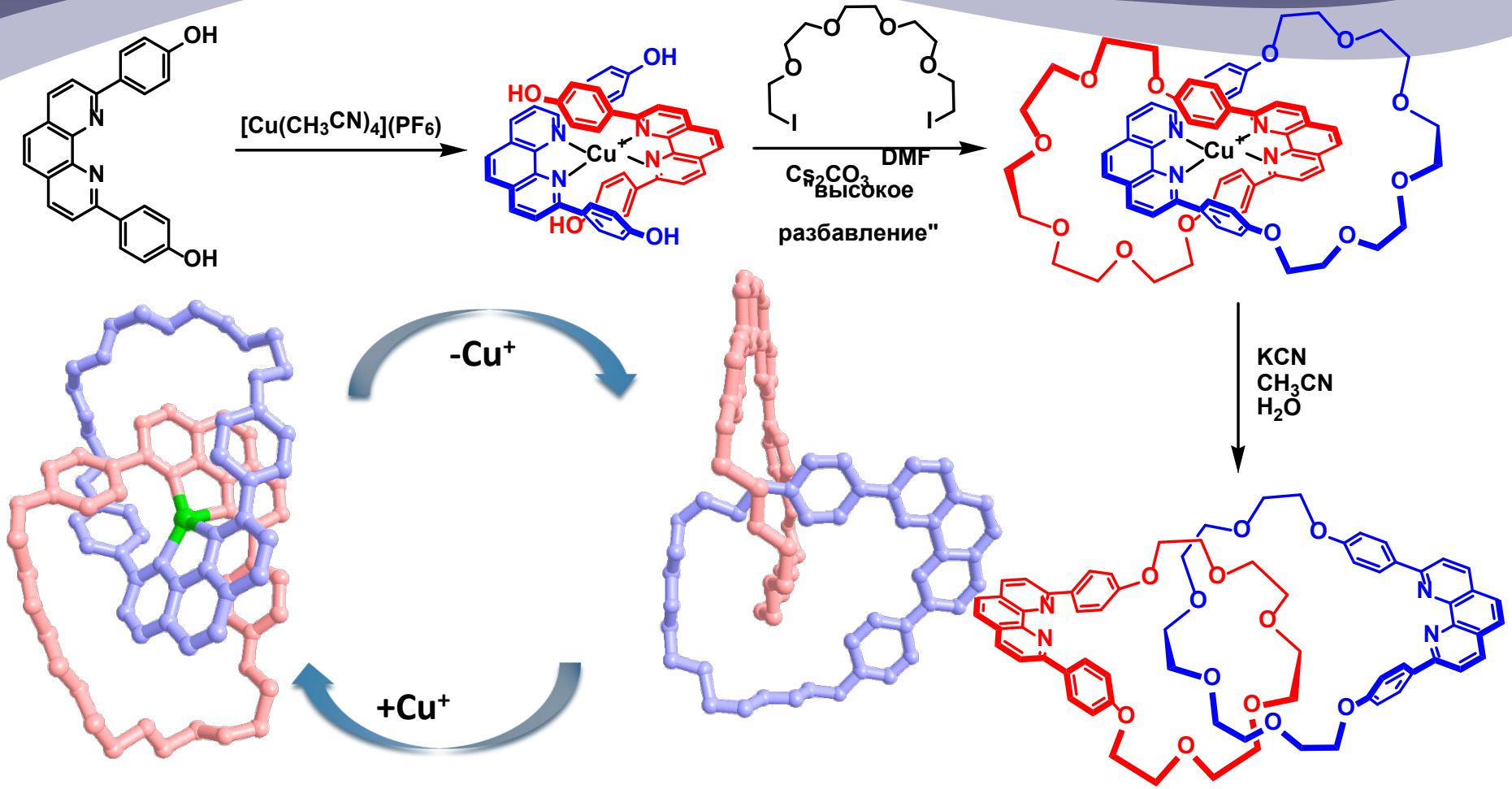




КАТЕНАН

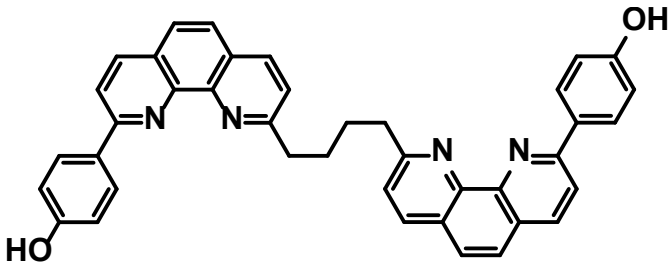


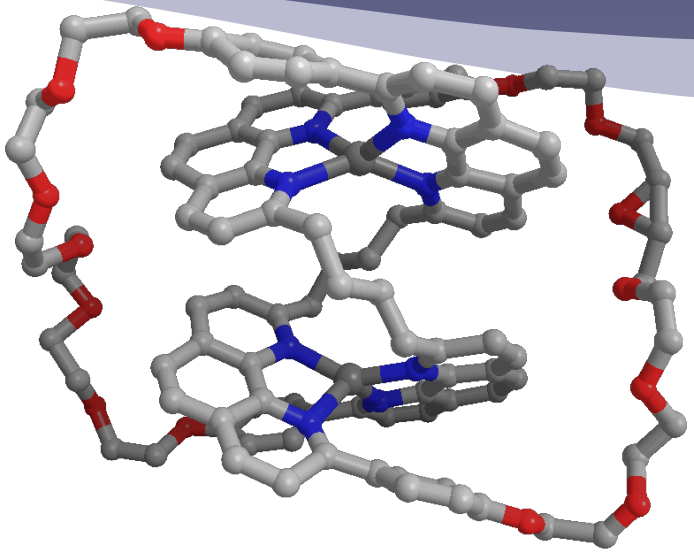
Координационный подход к получению катенанов



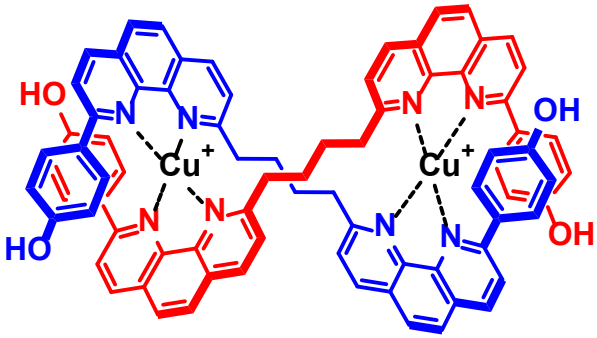
- *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 5091
- *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 3043 • *Chem. Commun.*, **1985**, 244

Координационный подход к получению молекулярных узлов

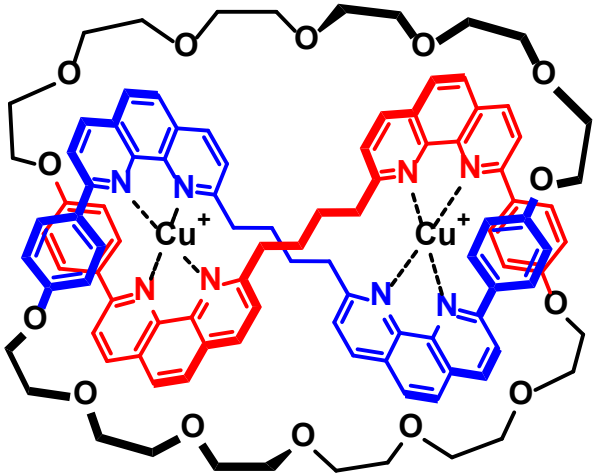




$[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$

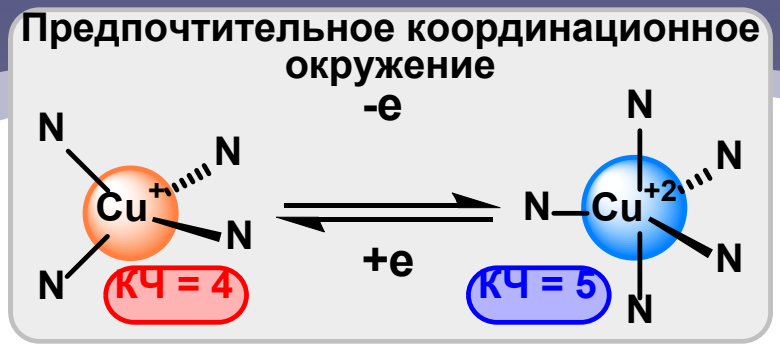


$ICH_2(CH_2OCH_2)_5CH_2I$
Cs_2CO_3, DMF

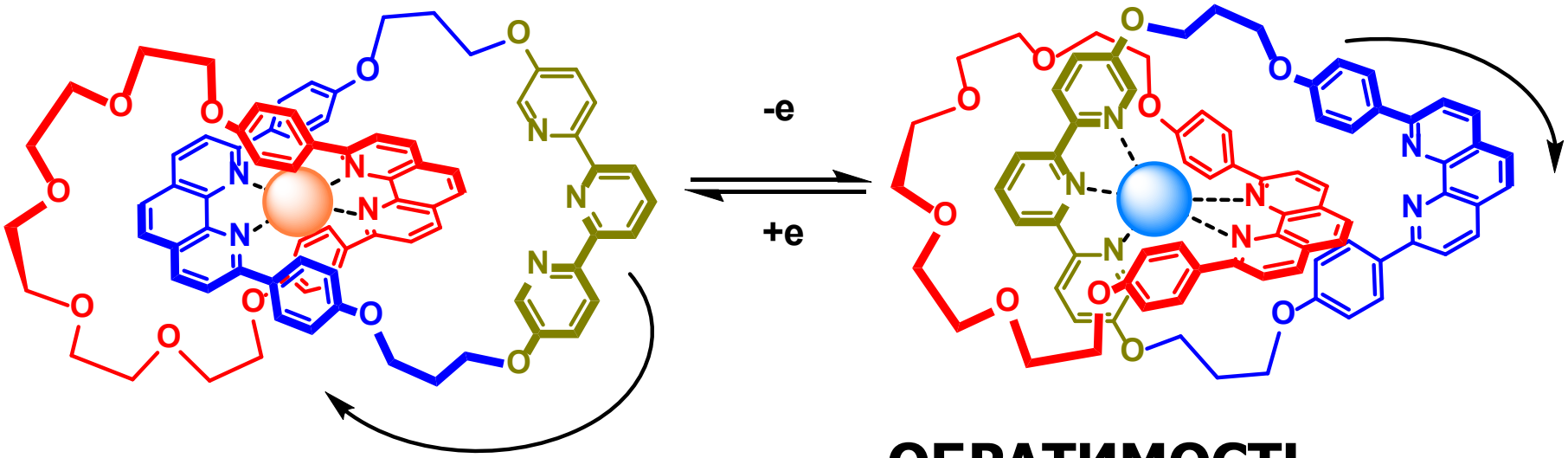


- *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 189

Молекулярный ротор на основе катенана



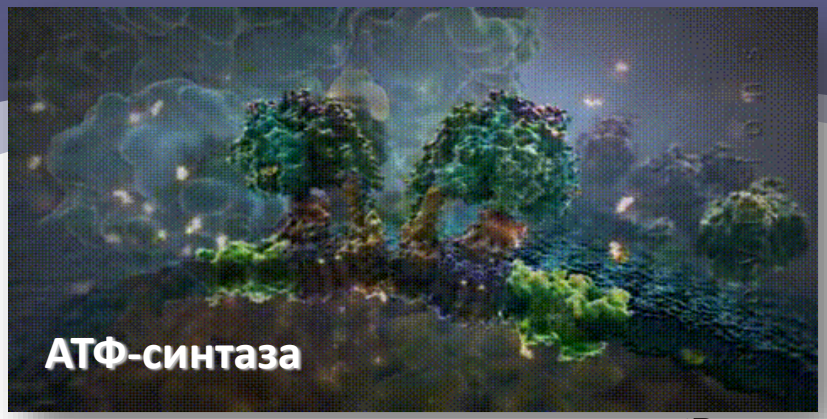
Электрохимически-контролируемое вращение макроциклических лигандов относительно друг друга

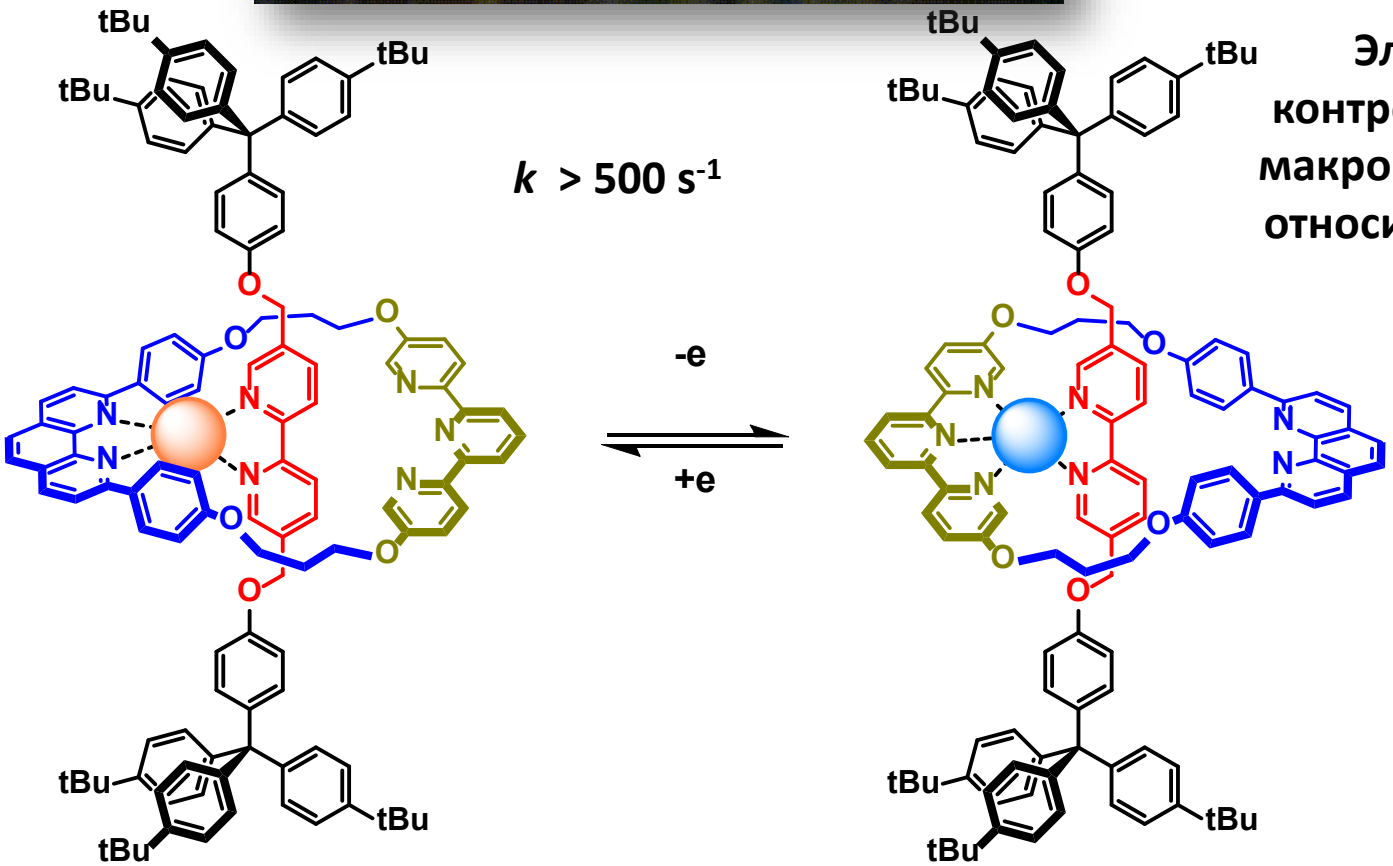


ОБРАТИМОСТЬ
КОНТРОЛЬ ДВИЖЕНИЯ
НАПРАВЛЕННОСТЬ

•*J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9399

Молекулярный ротор на основе ротаксана



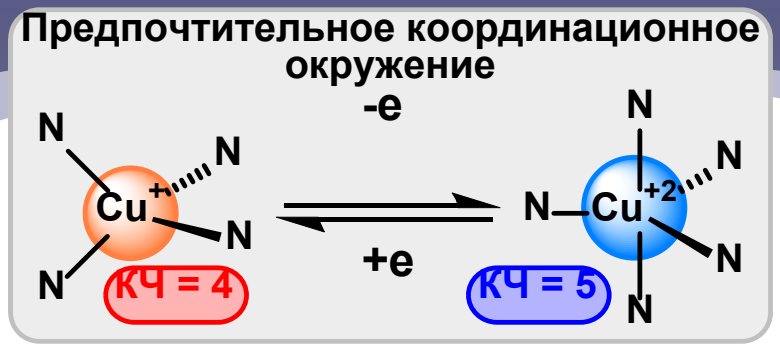


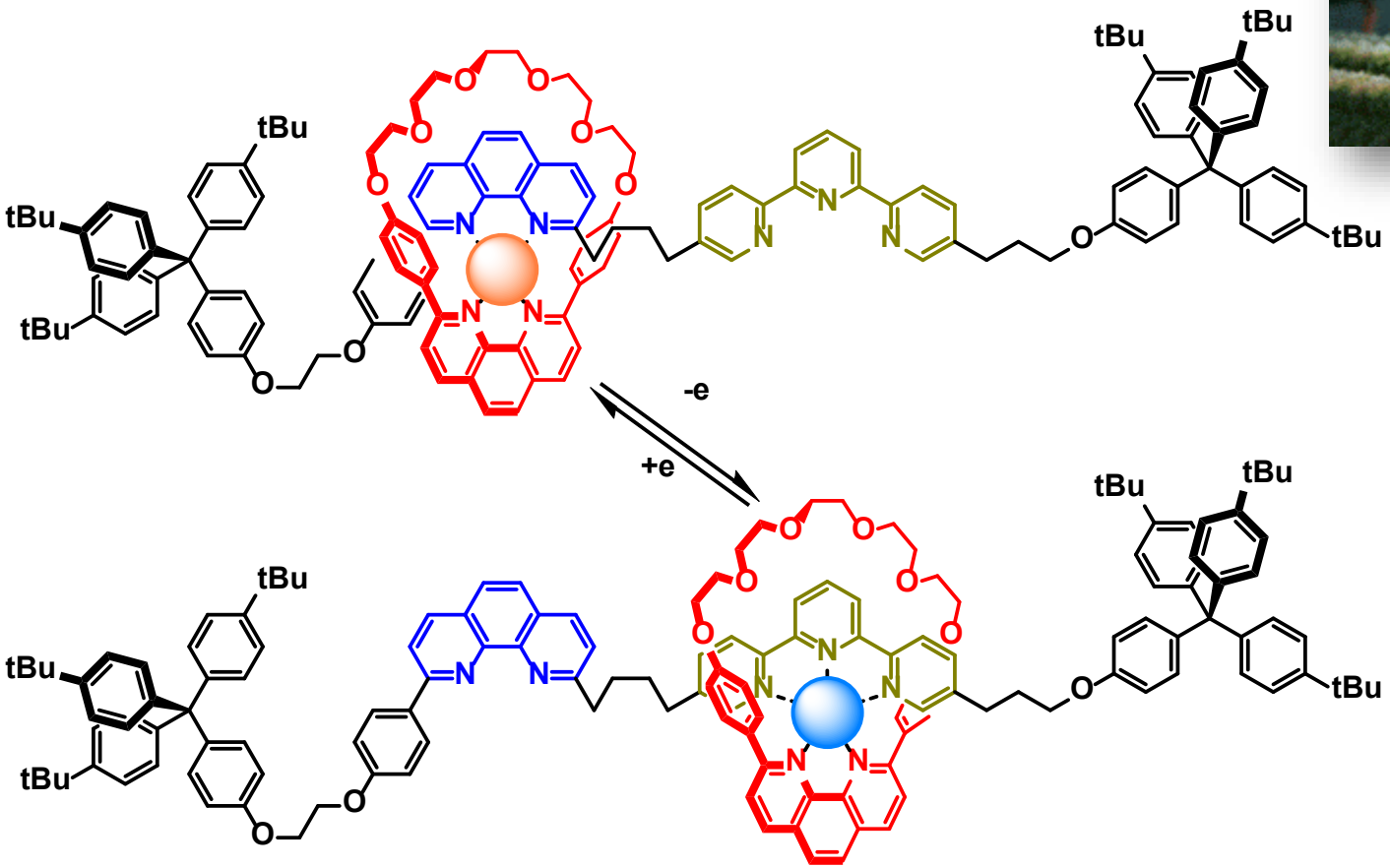
k > 500 s^{-1}

Электрохимически-контролируемое вращение макроциклического лиганда относительно оси ротаксана

• *Chem. Commun.*, **2004**, 474

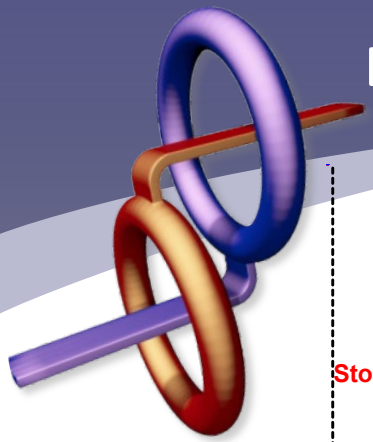
Молекулярный шаттл на основе ротаксана



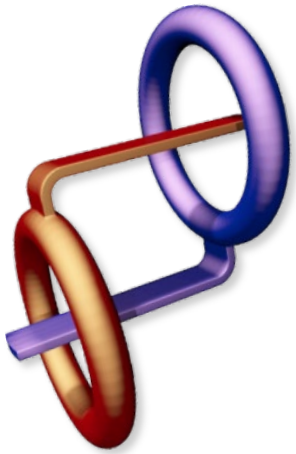


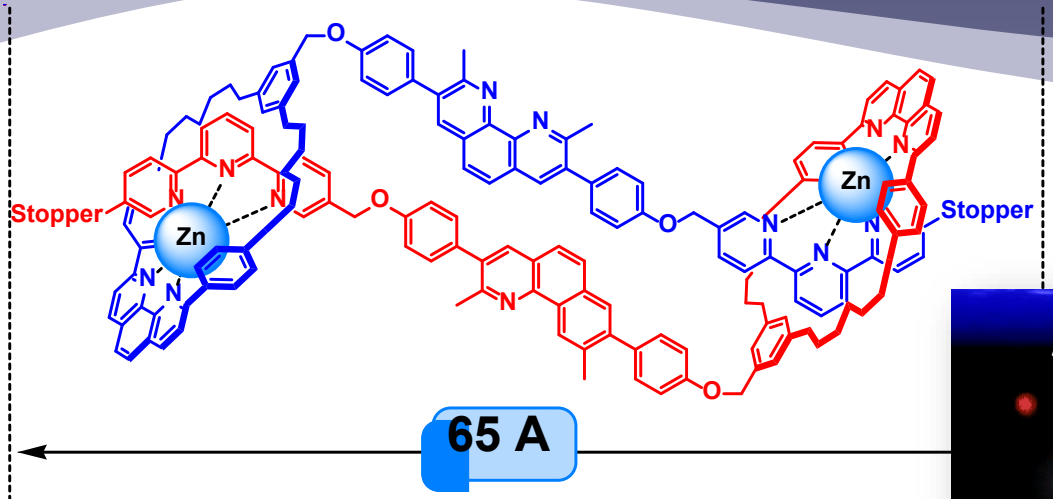
- *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 3521

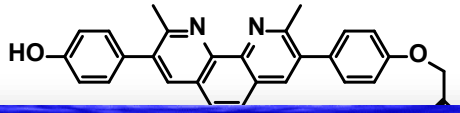
Молекулярные мускулы:
контроль линейного размера ротаксана

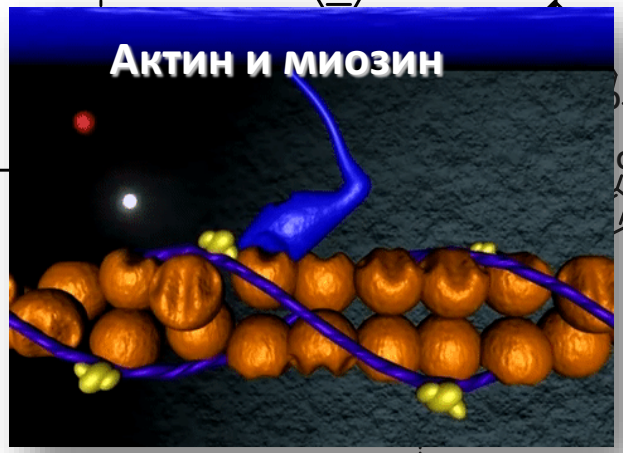


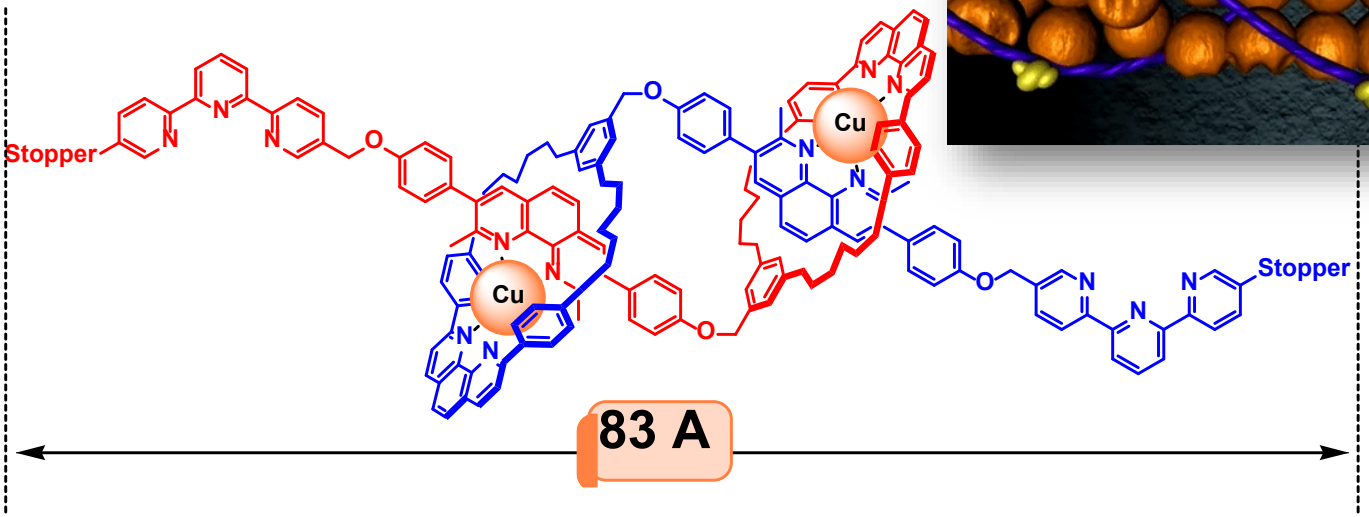
Cu^+ ⇄ KCN, Zn^{2+}





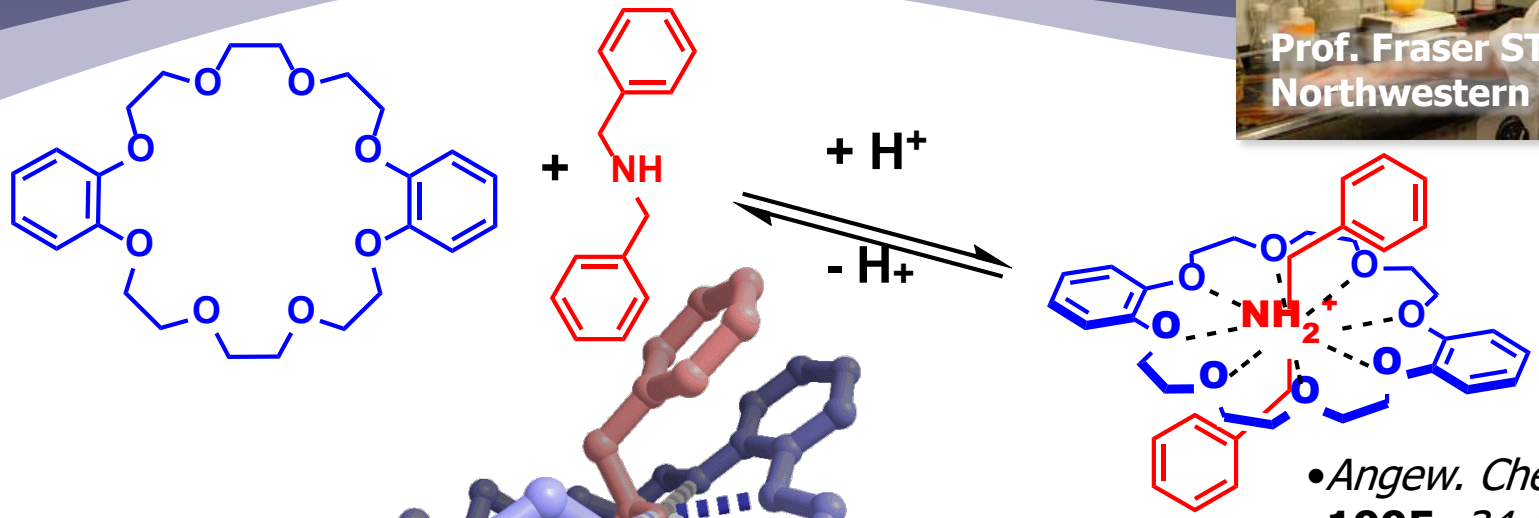


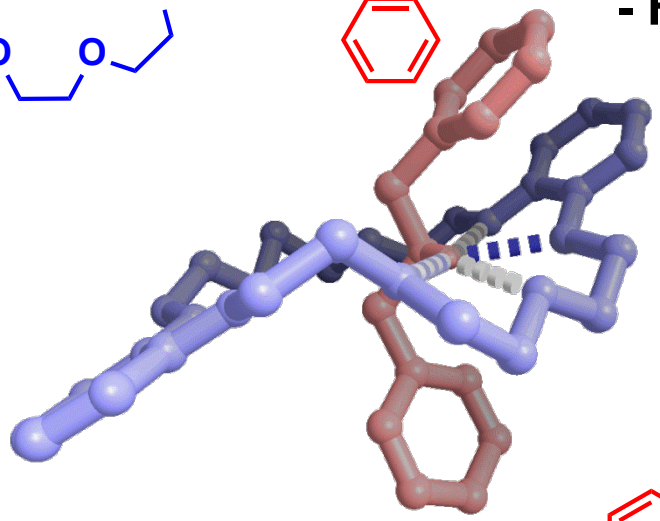




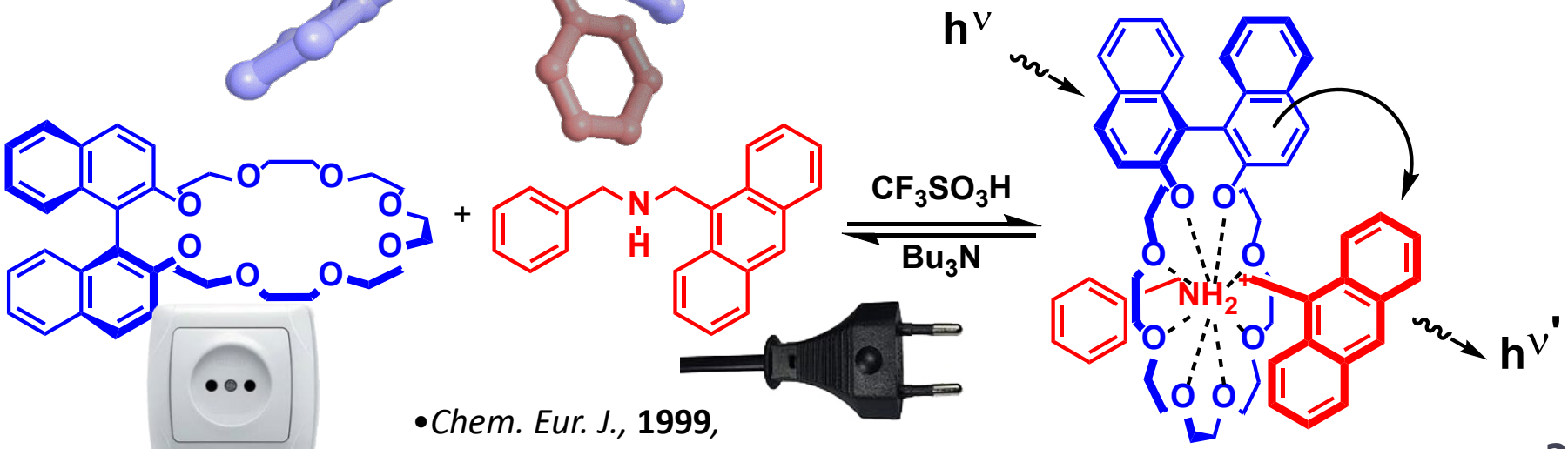
•*Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284.

Образование ротаксанов за счет водородный связей



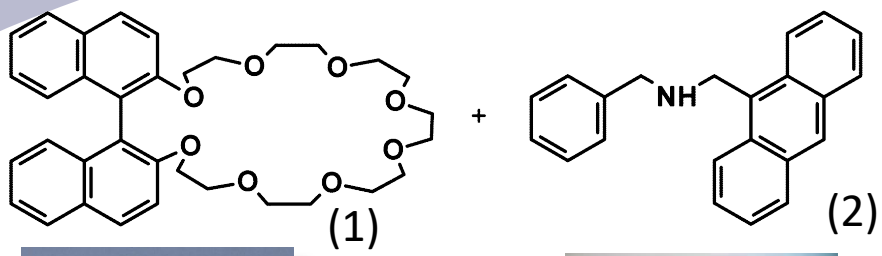


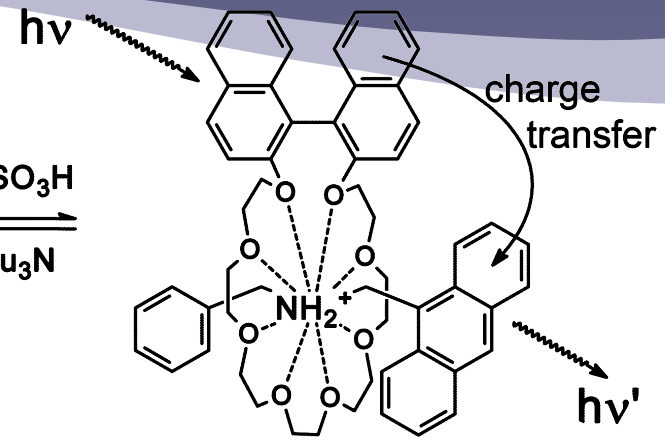
•*Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 1865–1869



•*Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 984-989

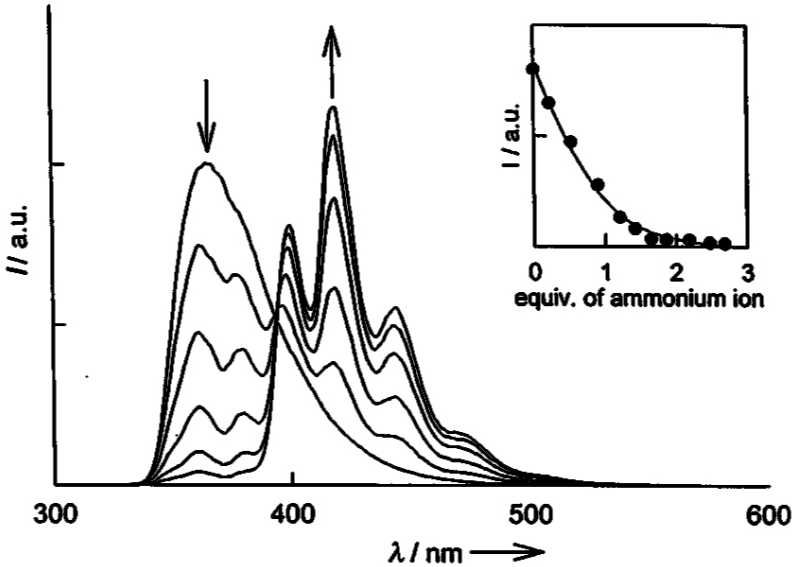
Молекулярные вилка и розетка





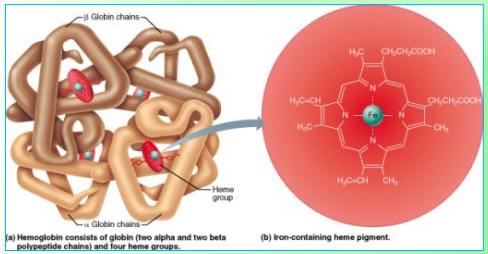
Изменение спектра флуоресценции (1) при протонировании амина (2)

- протонирование амина (2) ведет к подавлению флуоресценции бинафтила (1) за счет образования псевдоротаксана (3)

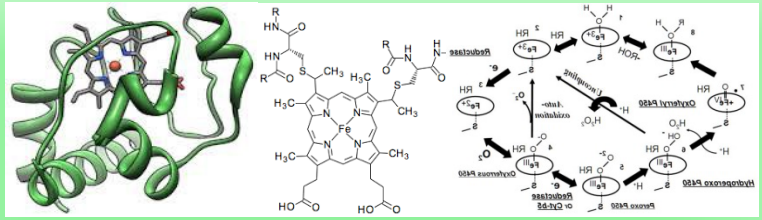


Eléna Ishow, et al. *Chem.Eur.J.*, 1999, *5*, 3, *984-989*

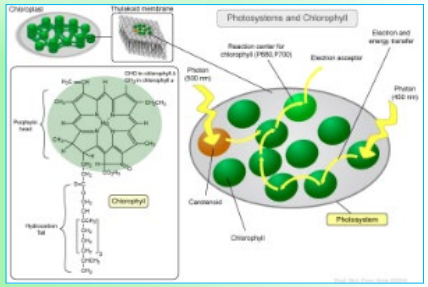
Порфирины в природе



Транспорт кислорода (гемоглобин)



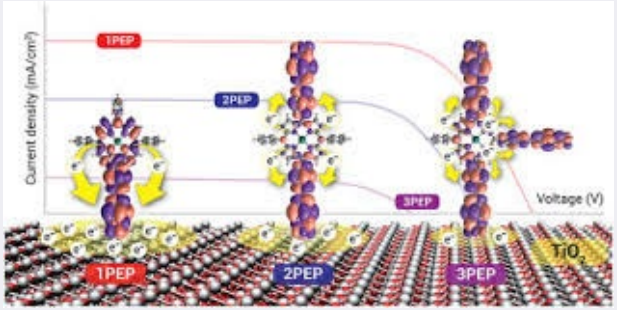
Активация кислорода (Цитохром P450)



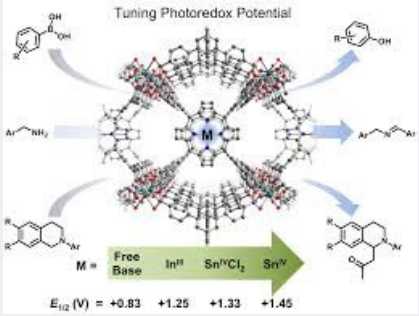
Фотосинтез (хлорофилл)

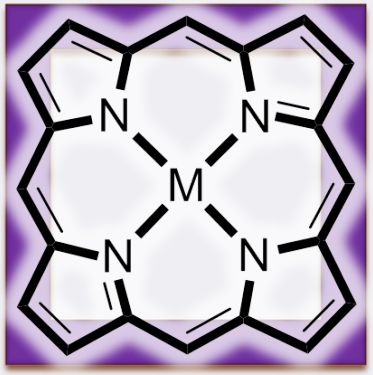
Применение синтетических порфиринов

Сенсибилизированные красителями солнечные элементы



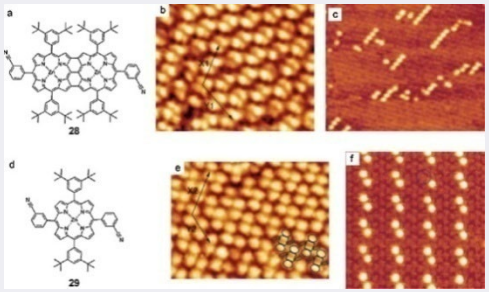
Гомогенный и гетерогенный катализ



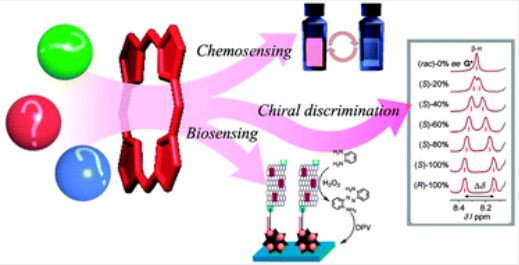


M = 2H, Metal

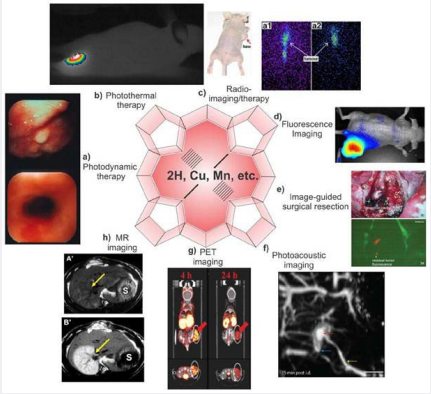
Молекулярная электроника



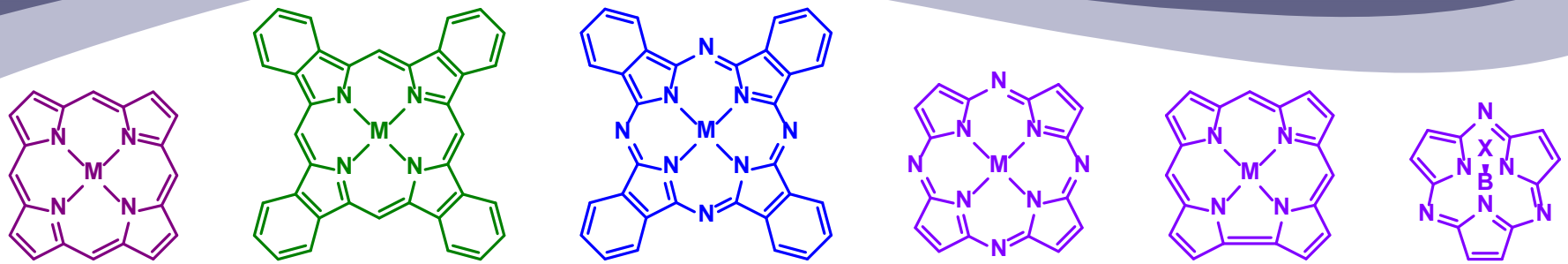
Хемосенсоры



Визуализация биологических объектов и терапия



Молекулярные переключатели на основе тетрапиррольных макроциклов



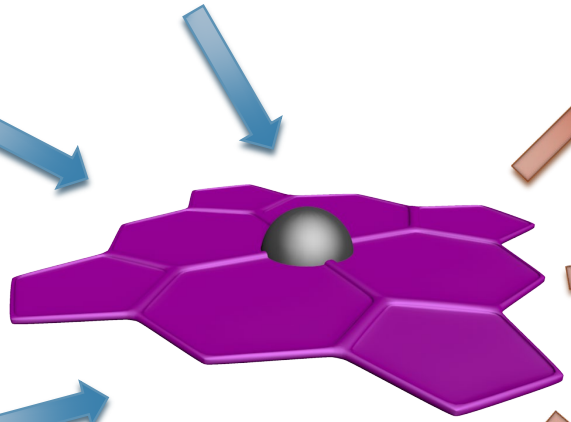
INPUT

Аксиальная координация

Воздействие света

Редокс-процессы

Связывание ионов



Изменение спектральных свойств

Изменение динамики возбужденных состояний

Изменение магнитных и каталитических свойств

OUTPUT

Системы обработки химической информации!

Coord. Chem. Rev. **2019**, *387*, **325–347.**

Contents lists available at ScienceDirect

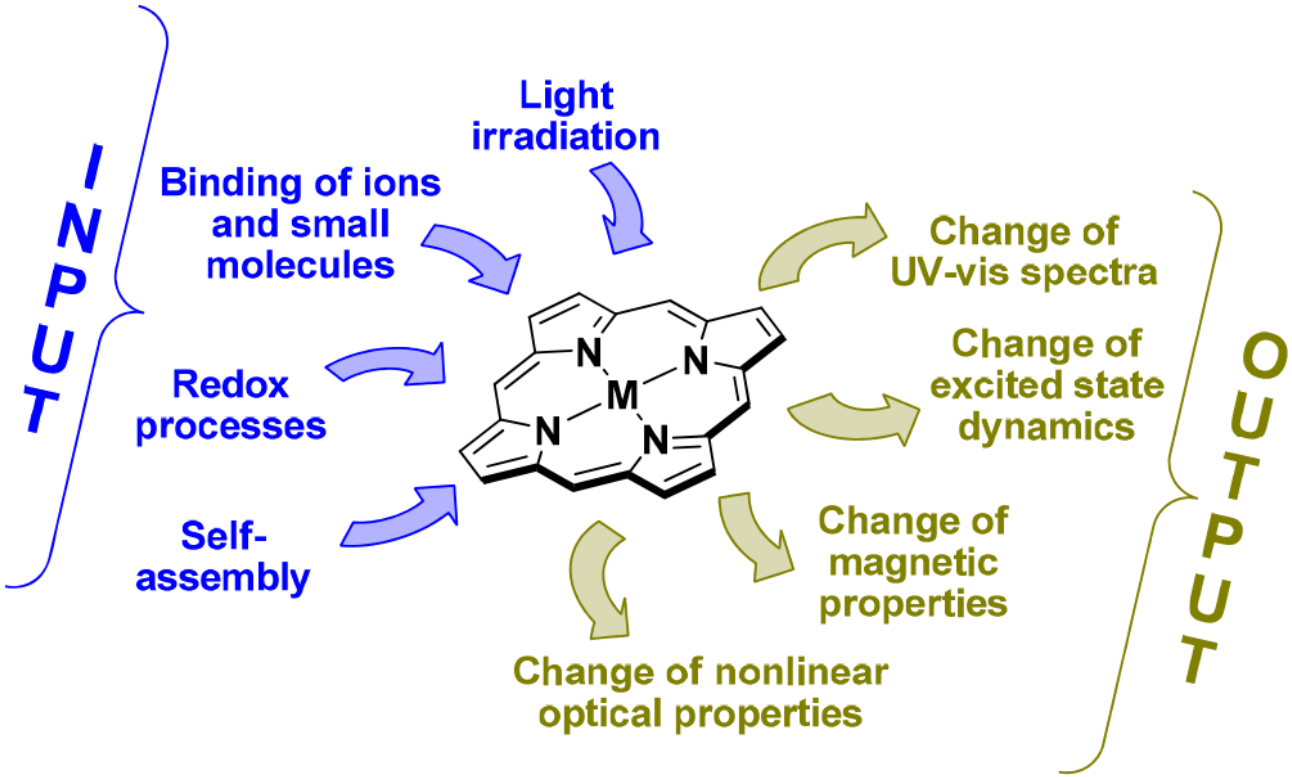
Coordination Chemistry Reviews

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ccr

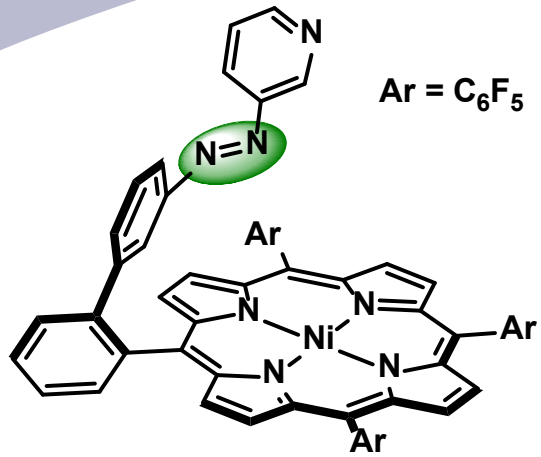
Review

Functional molecular switches involving tetrapyrrolic macrocycles

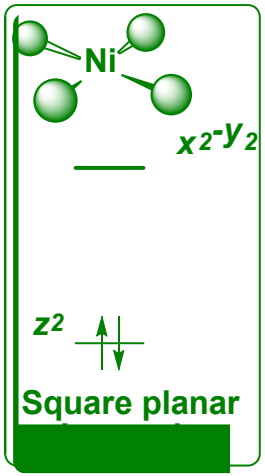
Alexander G. Martynov [a,*], Evgeniya A. Safonova [a], Aslan Yu. Tsivadze [a,b], Yulia G. Gorbunova [a,b,*]



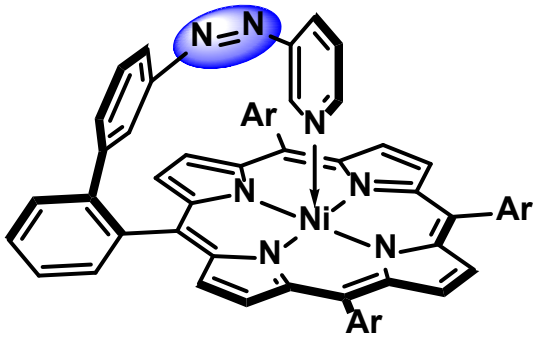
Фотоиндуцированное переключение магнитных свойств порфирината никеля(II)

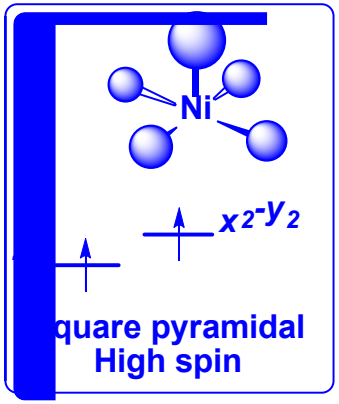


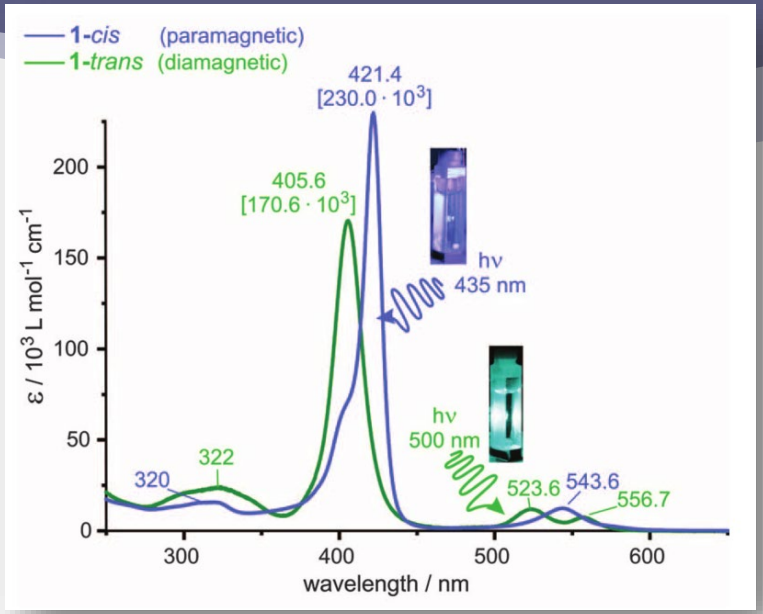
Ar = C_6F_5

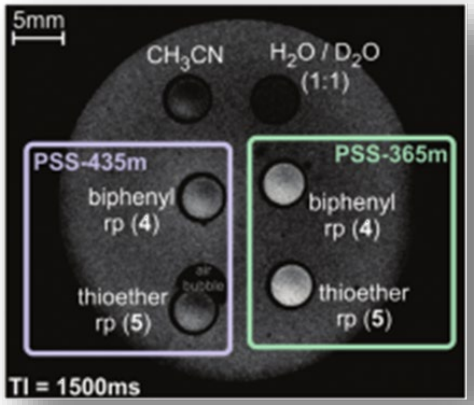


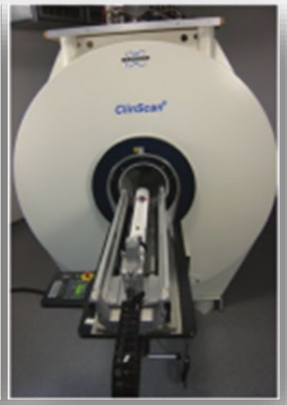
500 nm ⇄ 435 nm





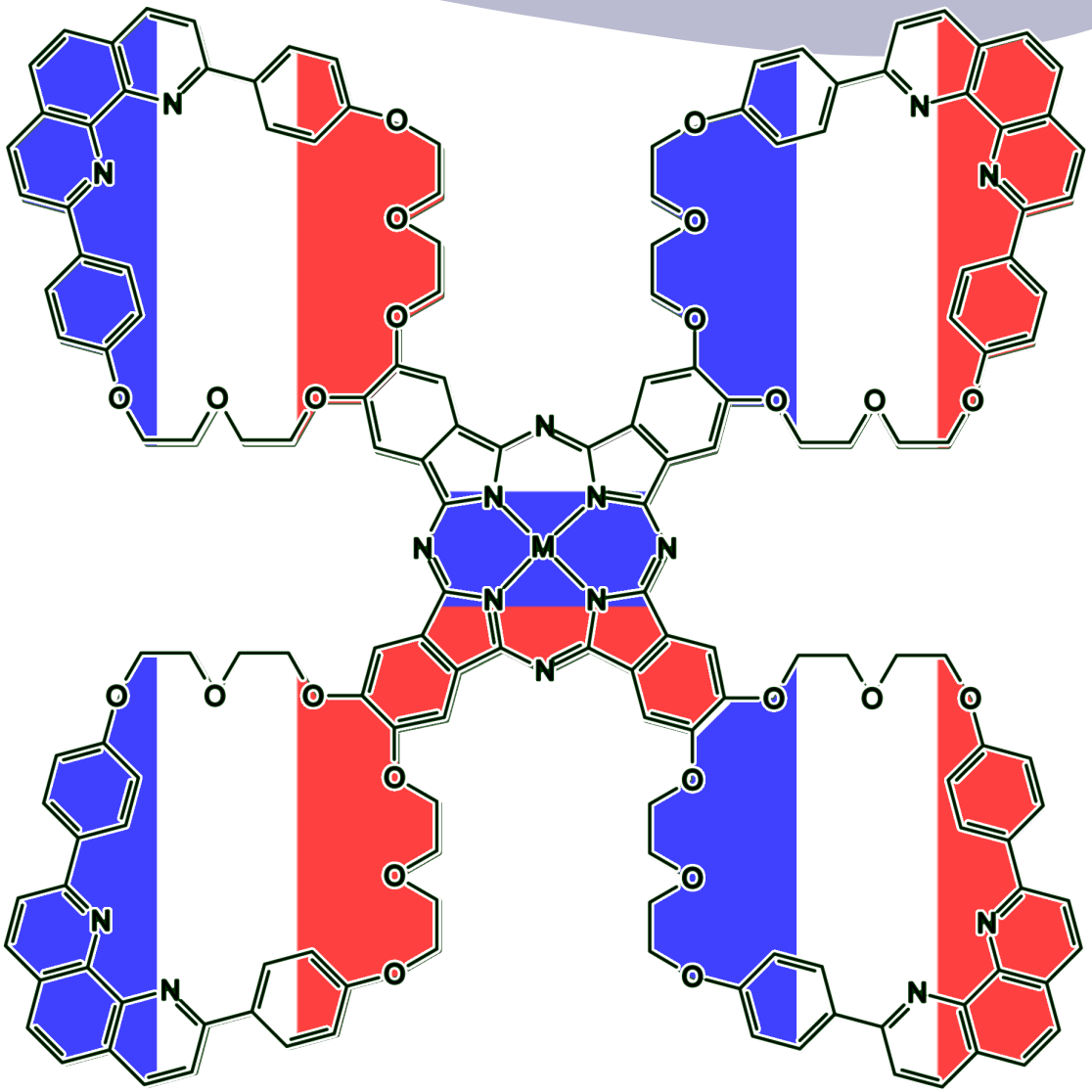




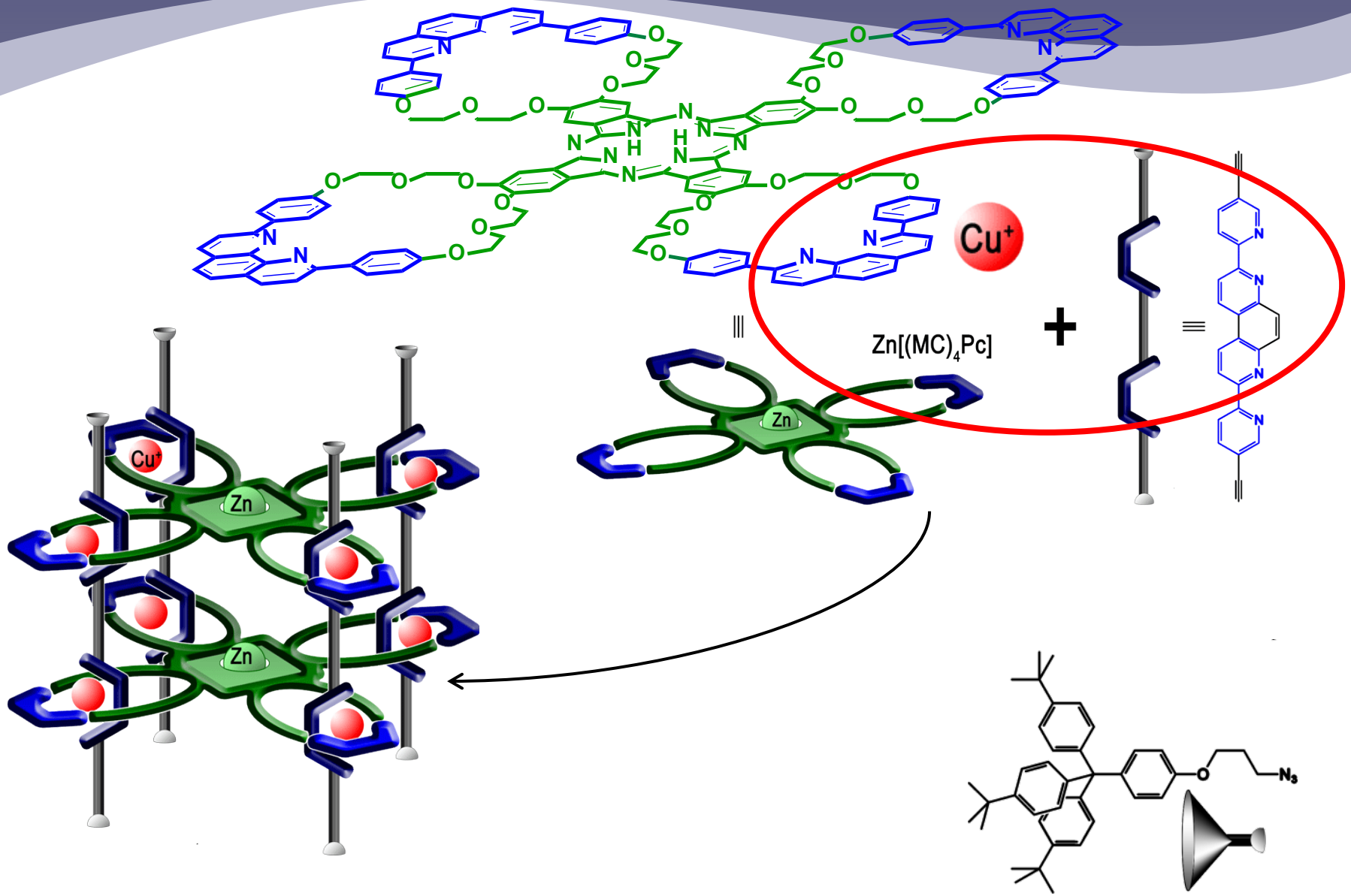


•*Science*, **2011**, *331*, 445–448

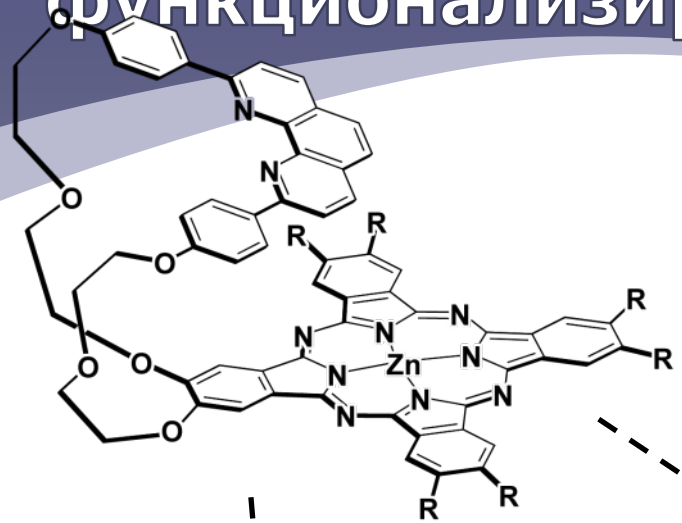
Российско-французская молекула
Совместно с проф. Ж.-П. Соважем

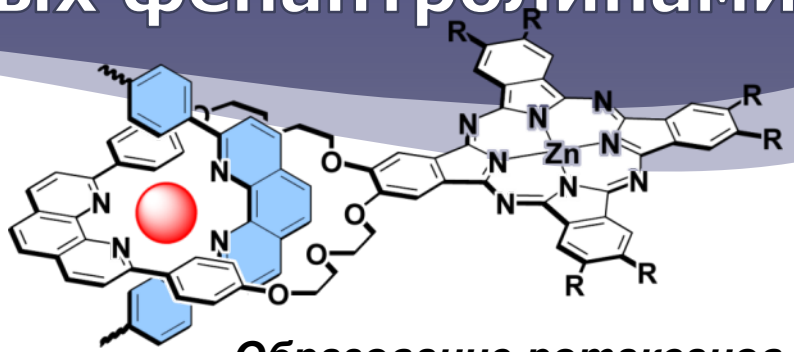


Российско-французская молекула Совместно с проф. Ж.-П. Соважем



Перспективы использования фталоцианинов, функционализированных фенантролинами

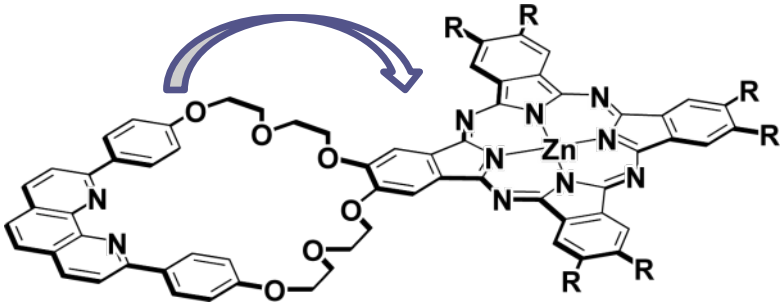




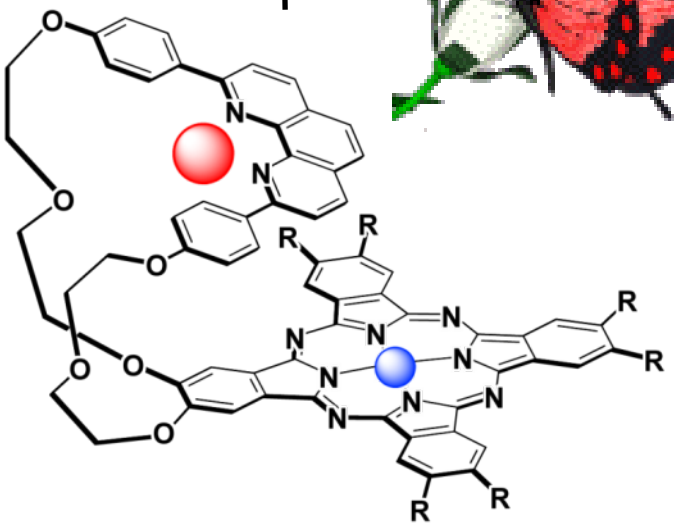
Образование ротаксанов

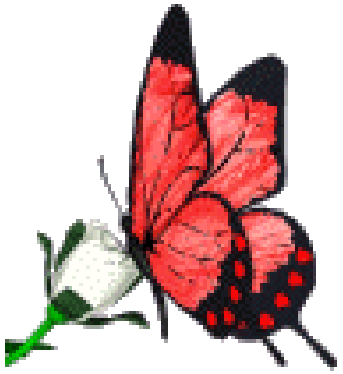
Гетероядерные комплексы

Молекулярные переключатели

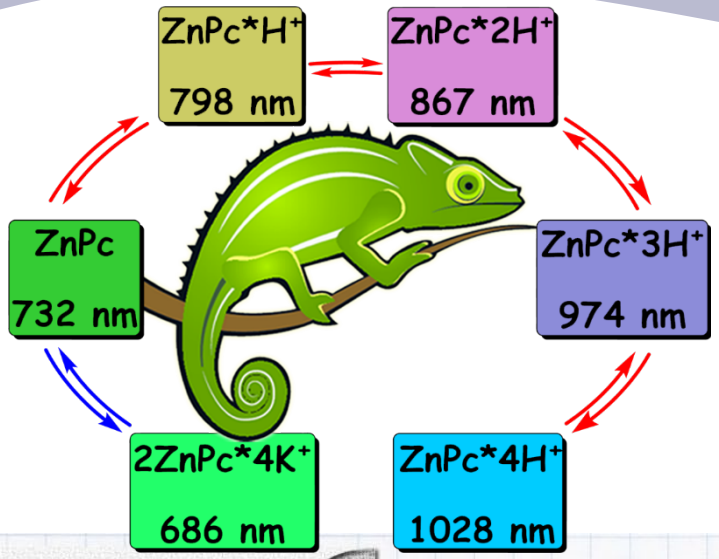


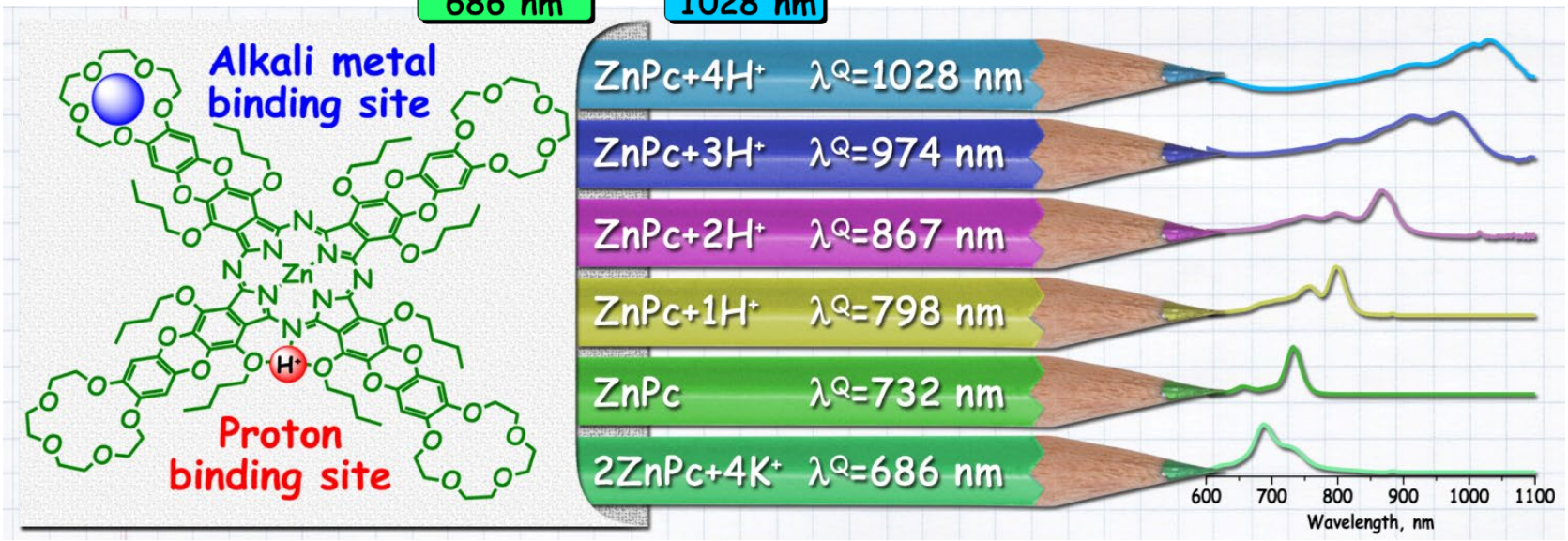
Смещение фенантролина на ~8Å при конформационном переходе





Молекулярный хамелеон: обратимая настройка оптических свойств

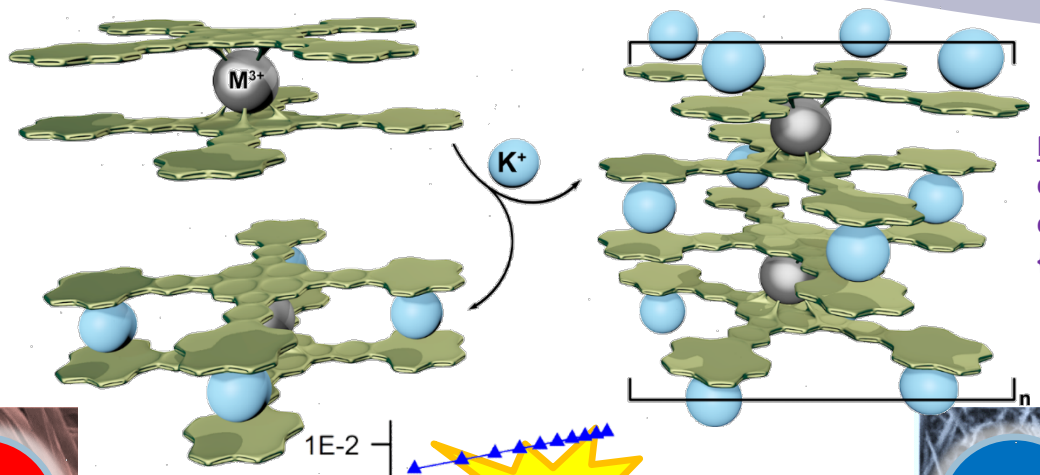




•Inorg. Chem., **2016**, *55*(5), 2450–2459.

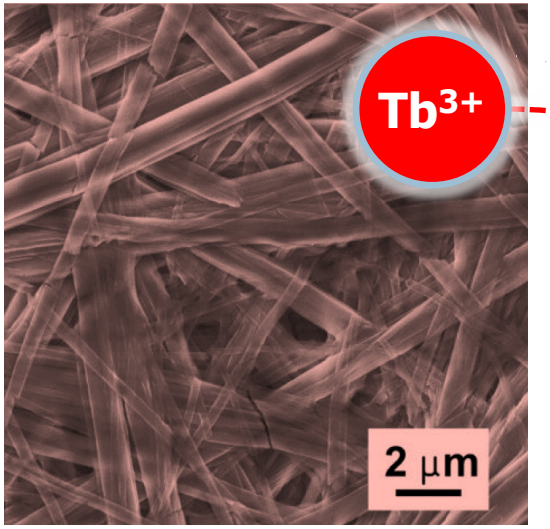
Супрамолекулярные проводники на основе краун-замещенных двухпалубных комплексов: получение рециклизуемой органической электроники

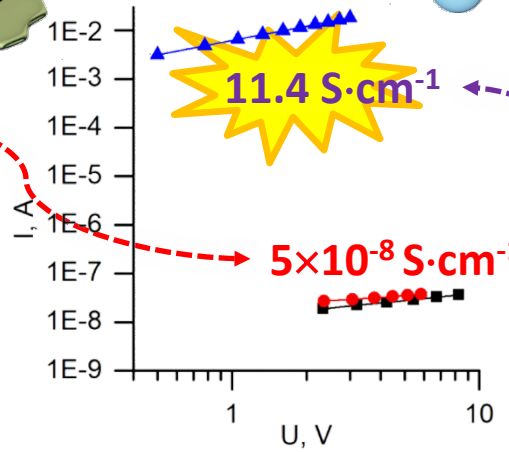
Мономерный рецептор $Ln[(15C5)_4Pc]_2$

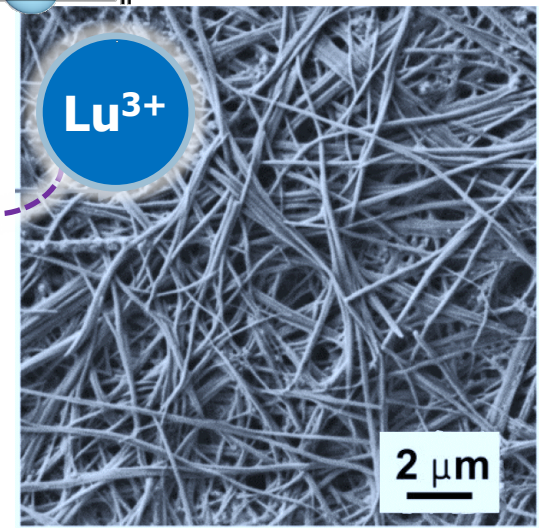


Внутримолекулярное встраивание катионов без образования полиядерных ансамблей - $Ln[(15C5)_4Pc]_2 \bullet 4K^+$

Межмолекулярное связывание, приводящее к образованию полимеров $\{Ln[(15C5)_4Pc]_2 \bullet 4K^+\}_n$

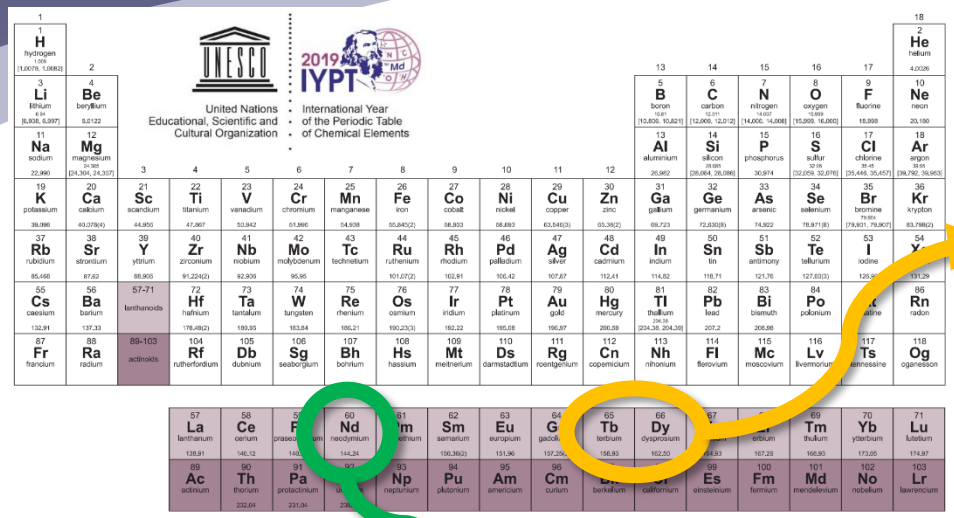


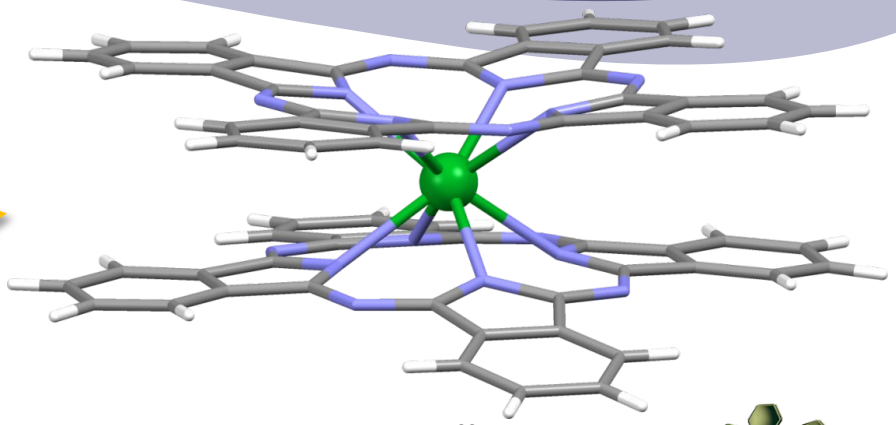


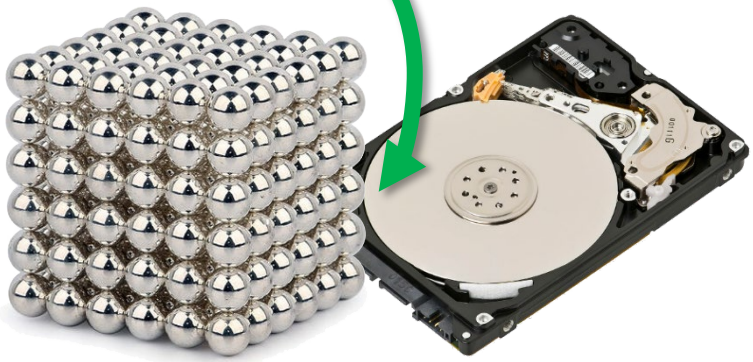


•*Inorg. Chem.* **2021**, *60* (20), 15509

Молекулярные запоминающие устройства

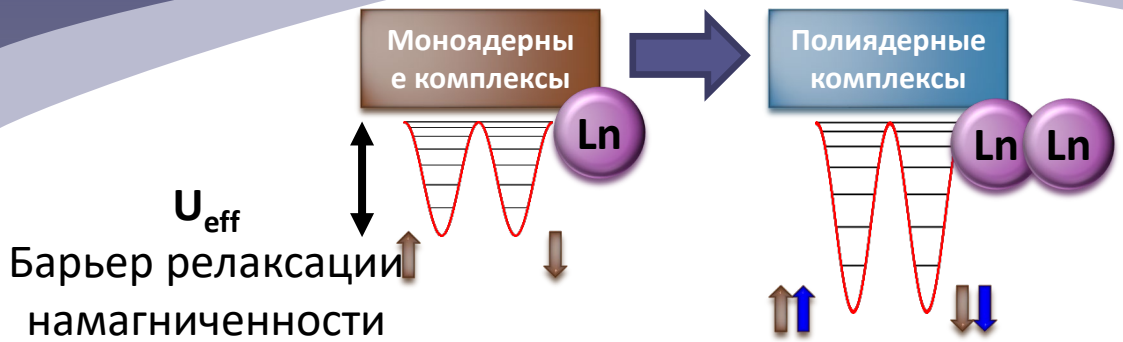




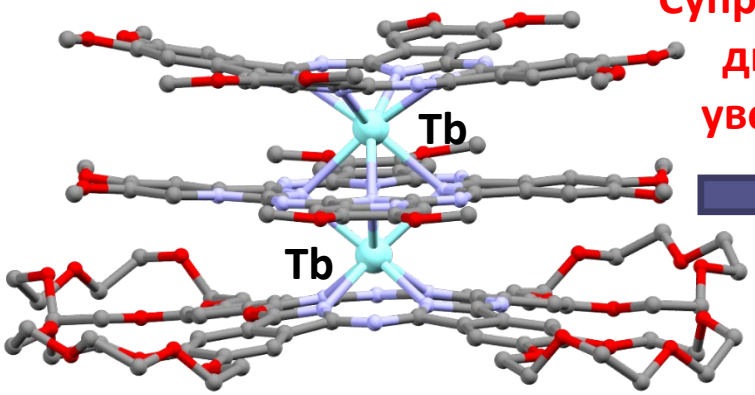


Мономолекулярный магнит: как на одном квадратном миллиметре записать десятки терабит информации

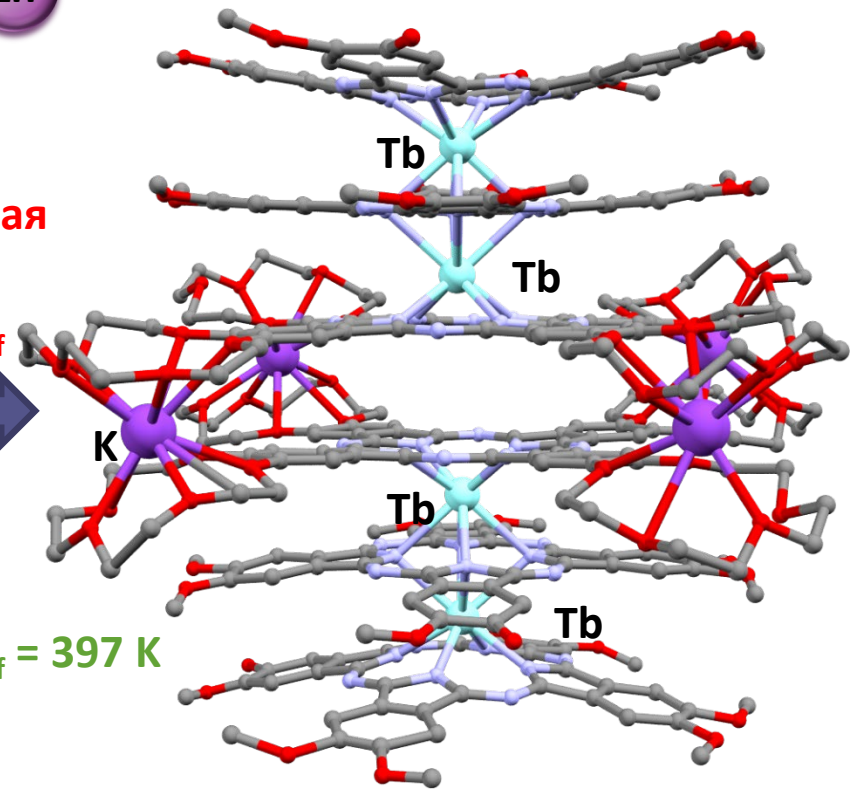
Супрамолекулярная сборка молекулярных магнетиков



Супрамолекулярная димеризация увеличивает U_{eff}



U_{eff} = 273 K

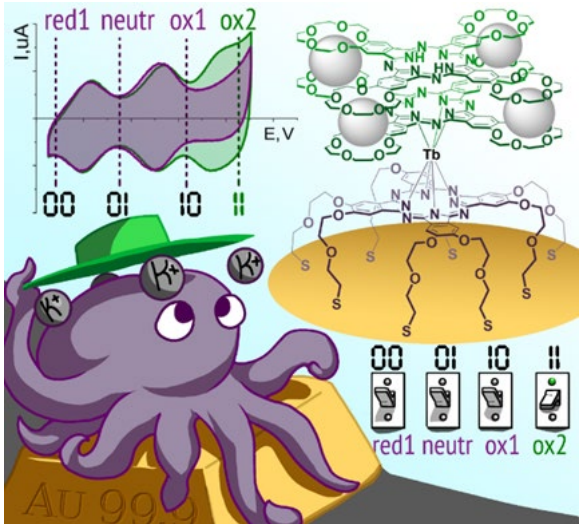


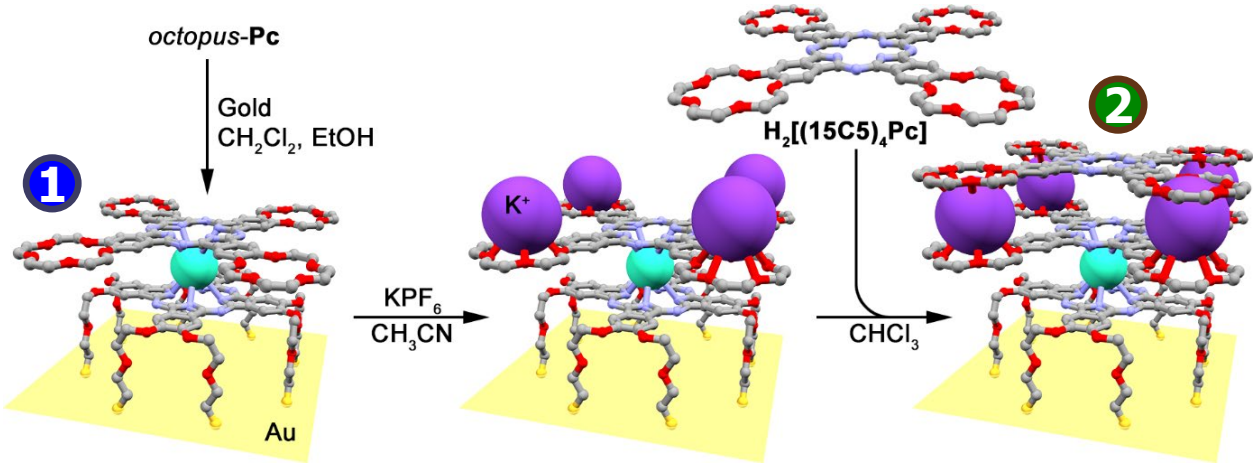
U_{eff} = 397 K

Увеличение U_{eff} способствует расширению применимости молекулярных магнетиков

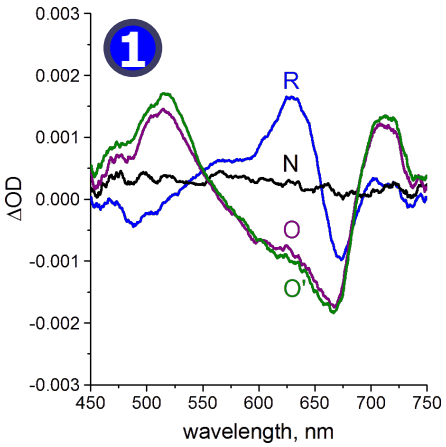
- *Dalton Trans.* ***2016***; 45, 9320-9327
- *Inorganic Chemistry* **2020**; 59, 9424–9433
- *Inorganic Chemistry* **2021**; 60, 9110-9121

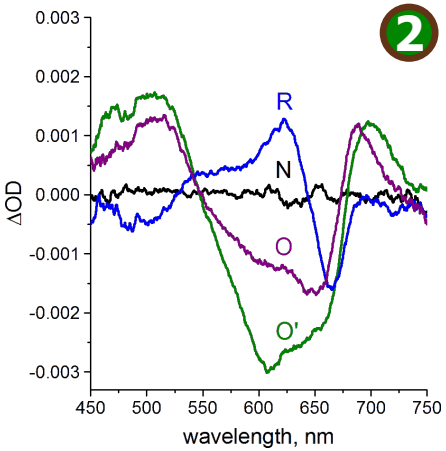
Осьминогоподобный бисфталоцианин как основа для редокс-переключаемого устройства хранения информации



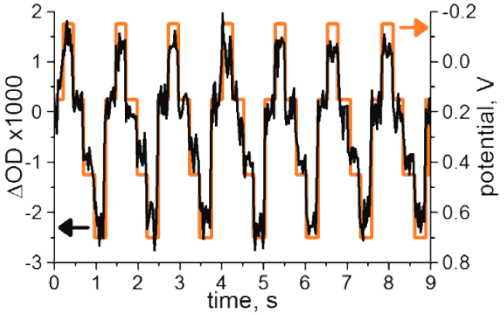


Differential visible range absorption spectra of mono- and bilayer



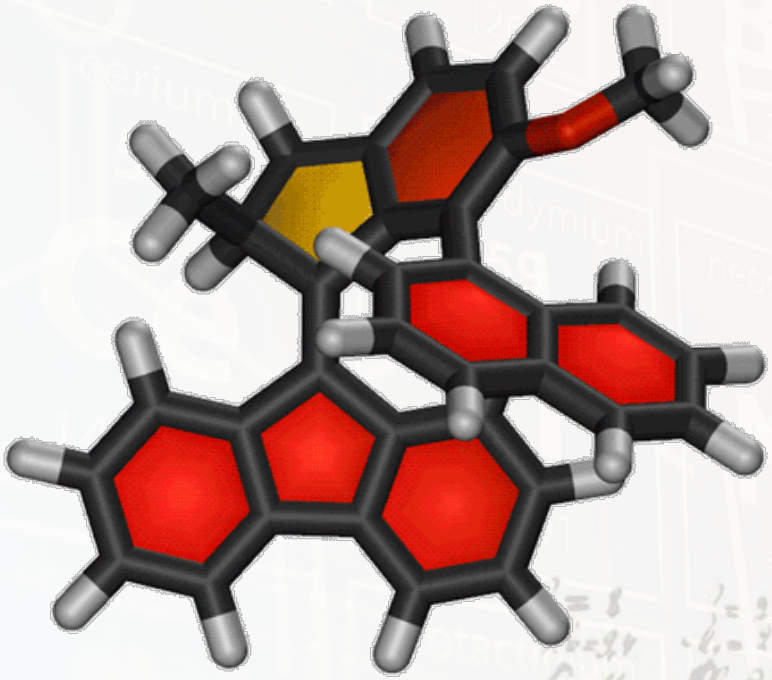


Reversibility and reproducibility of the optical responce



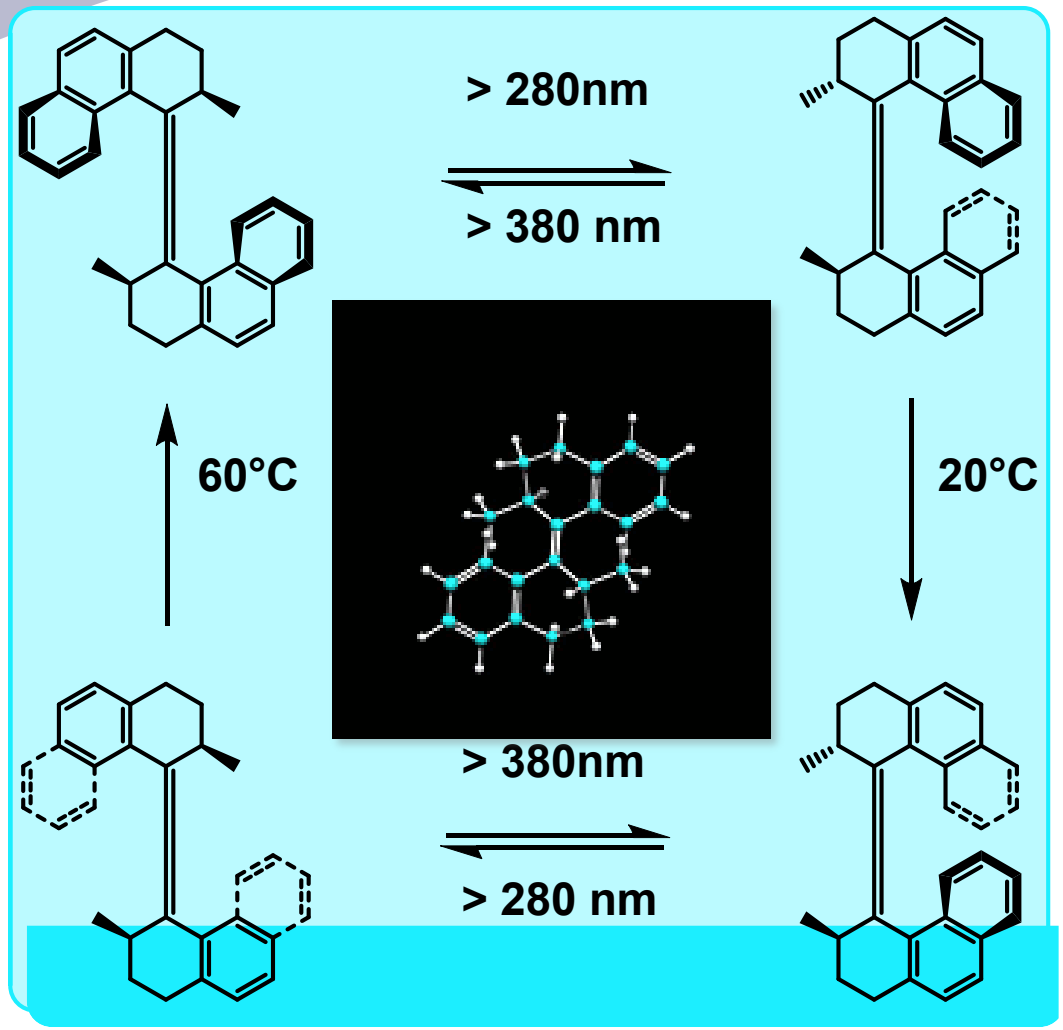
Small, 2022, 18, 2104306

От химического синтеза к контролю молекулярного движения



Молекулярный мотор (B.Ferringa)

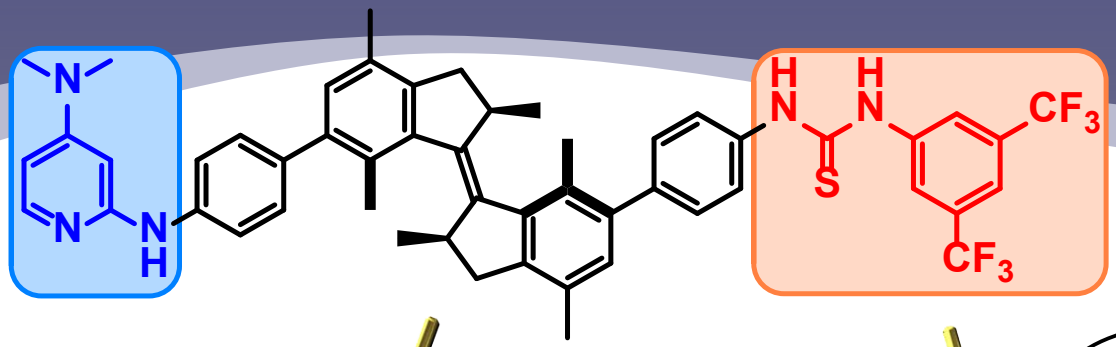
Молекулярный мотор

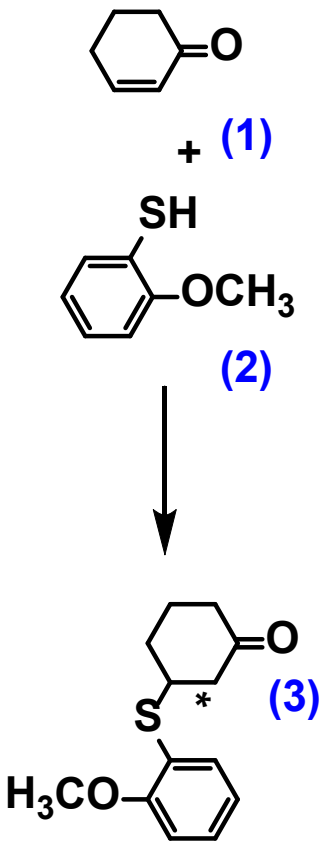


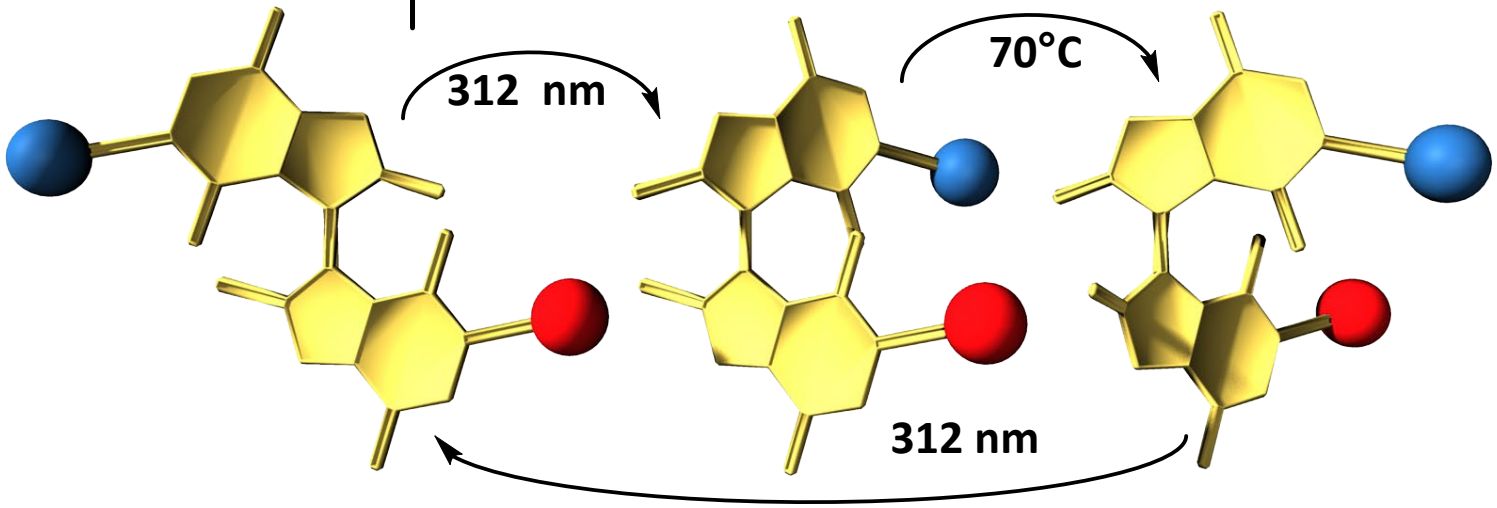
Обратимая фотоуправляемая изомеризация стерически-затрудненных алкенов

- *Nature*, **1999**, *401* (6749), 152

Катализатор с переключаемой стереоселективностью







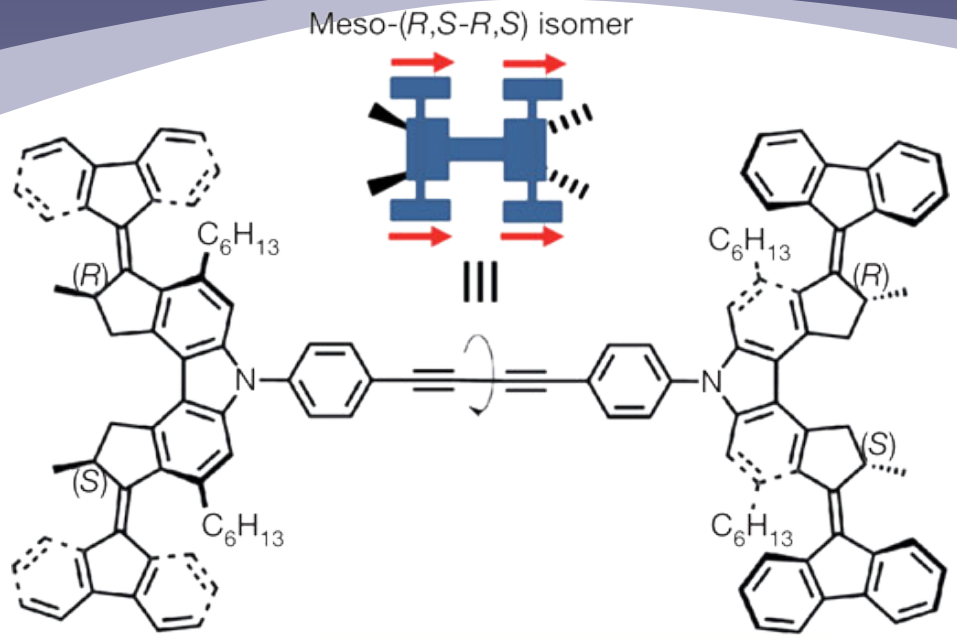
Катализ образования рацемического (3)

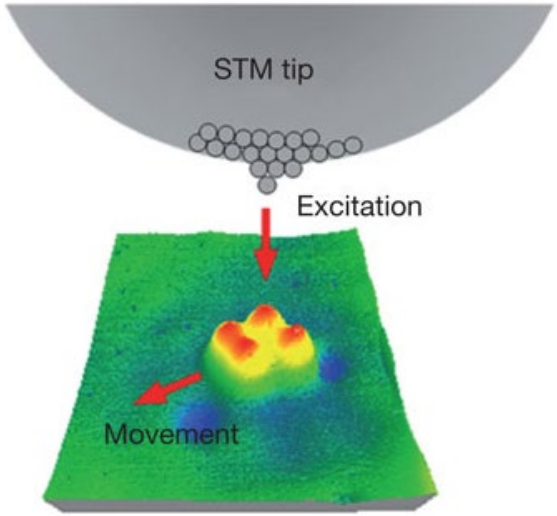
Катализ образования R-(3)

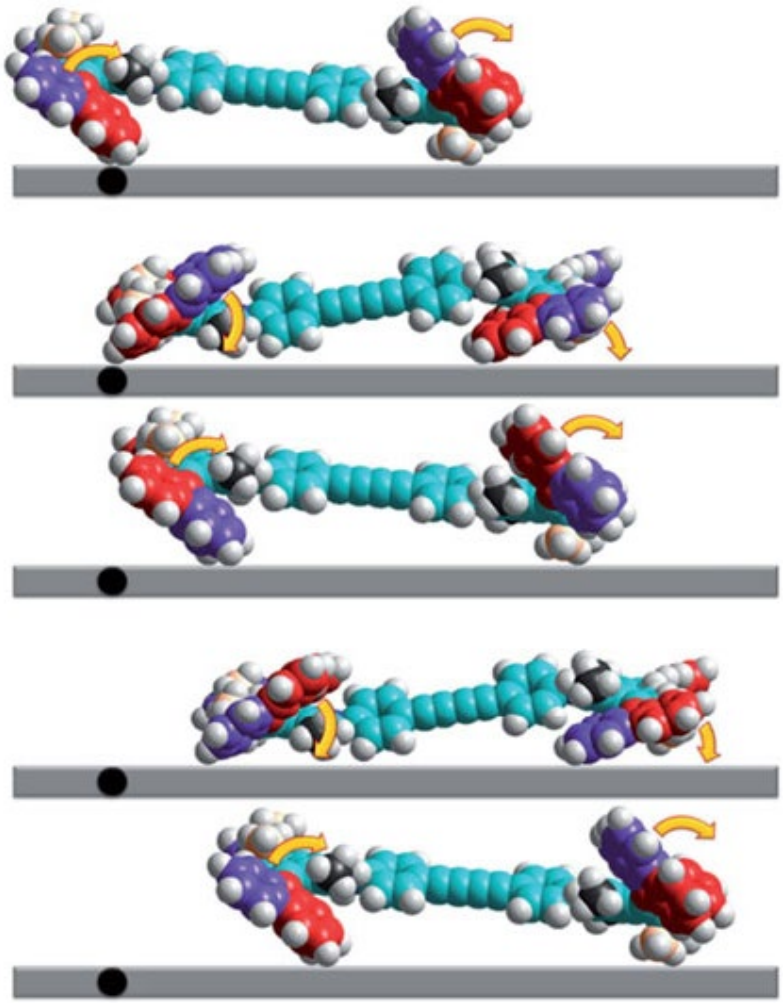
Катализ образования S-(3)

•*Science*, **2011**, *331*, 1429

Молекулярная нано-машина







•*Nature*, **2011**, 479, 208–211

Перспективы

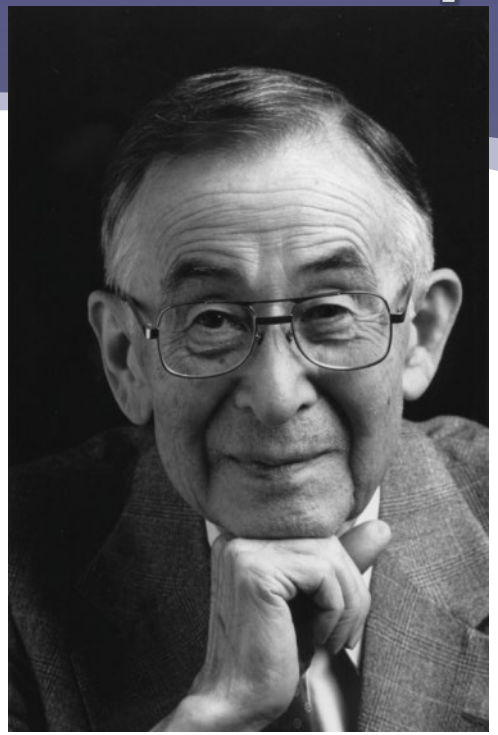
- Информационные системы
- Умные материалы
- Адаптивный катализ
- Самозалечивающиеся материалы
- Системы адресной доставки лекарств
- Настраиваемая медицина
- Мягкие роботы

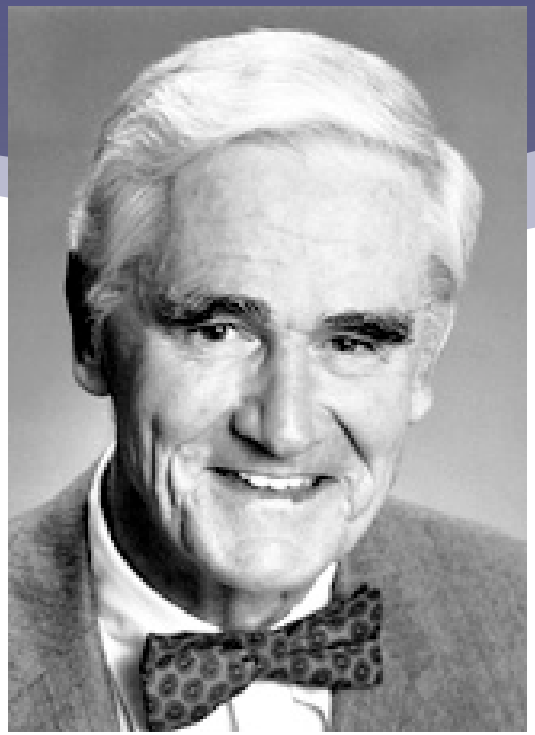
и т.д.

НОБЕЛЕВСКИЙ КОМИТЕТ

"С точки зрения развития науки, молекулярные двигатели сейчас на том же этапе, что и электрический двигатель в 1830е годы. Тогда ученые показали работу кривошипных механизмов и колец, не зная, что это приведет к созданию поездов, стиральных машин, вентиляторов и кухонных комбайнов"

1987 г. Нобелевская премия по химии





Жан-Мари Лен **Чарльз Педерсен** **Дональд Крам**

«За разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями с высокой селективностью»

Химия комплекса «гость-хозяин»

Мы ♥ науку!

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ!