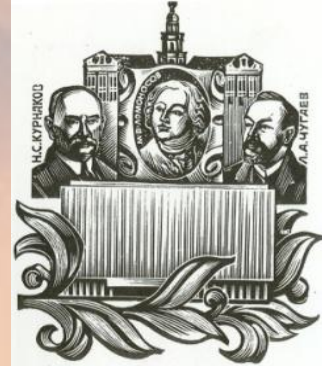




Российская Академия Наук

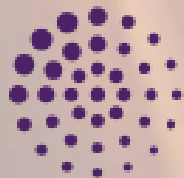


МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ И ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ

Член-корреспондент РАН, Горбунова Ю.Г.

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

yulia@igic.ras.ru



СИРИУС
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

Сочи, 2 июля 2017 г.

МЕЧТЫ И ФАНТАЗИИ СБЫВАЮТСЯ!



Есть мечта?
Беги к ней!

Не получается?
Иди к ней!

Не получается?
Ползи к ней!

Не можешь?

Ляг и лежи в направлении мечты!

Каким я видела 2000 год?



WhatsApp

ВНИЗУ ПОЛНЫМ-ПОЛНО МЕСТА: ПРИГЛАШЕНИЕ В НОВЫЙ МИР ФИЗИКИ

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.**

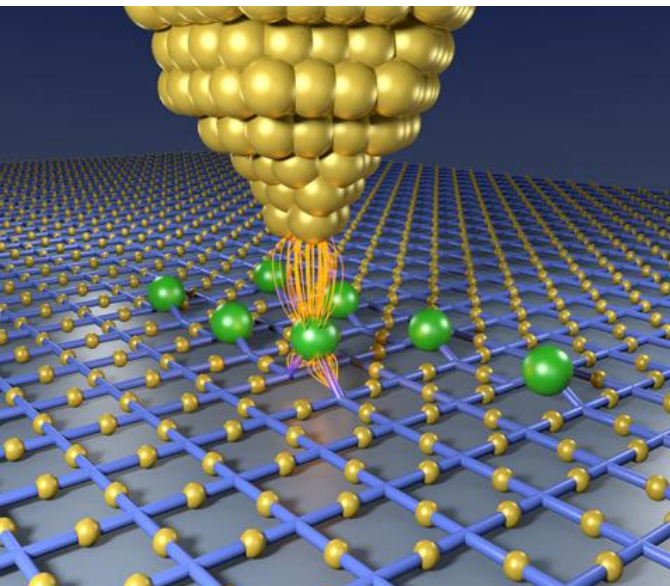
....когда-нибудь (например, в 2000 г.) люди будут удивляться тому, что до 1960 г. никто не относился серьезно к исследованиям этого мира....Представьте себе возможности, которые откроются в случае изготовления **микроскопических объектов, способных выполнять механические действия!**

В сущности, производство таких сверхмалых объектов может быть коммерчески интересным. 4

6 ВНИЗУ ПОЛНЫМ-ПОЛНО МЕСТА: ПРИГЛАШЕНИЕ В НОВЫЙ МИР ФИЗИКИ

И наконец, рискну предложить еще одну идею (рассчитанную, возможно, лишь на очень далекое будущее), которая мне представляется исключительно интересной.

Речь идет о возможности располагать атомы в требуемом порядке — именно атомы, самые мелкие строительные детали нашего мира! Что произойдет, когда мы научимся реально выстраивать или укладывать атомы поштучно в заданной последовательности (разумеется, при этом будут сохраняться какие-то ограничения, например укладка атомов в структуры, соответствующие нестабильным химическим соединениям).



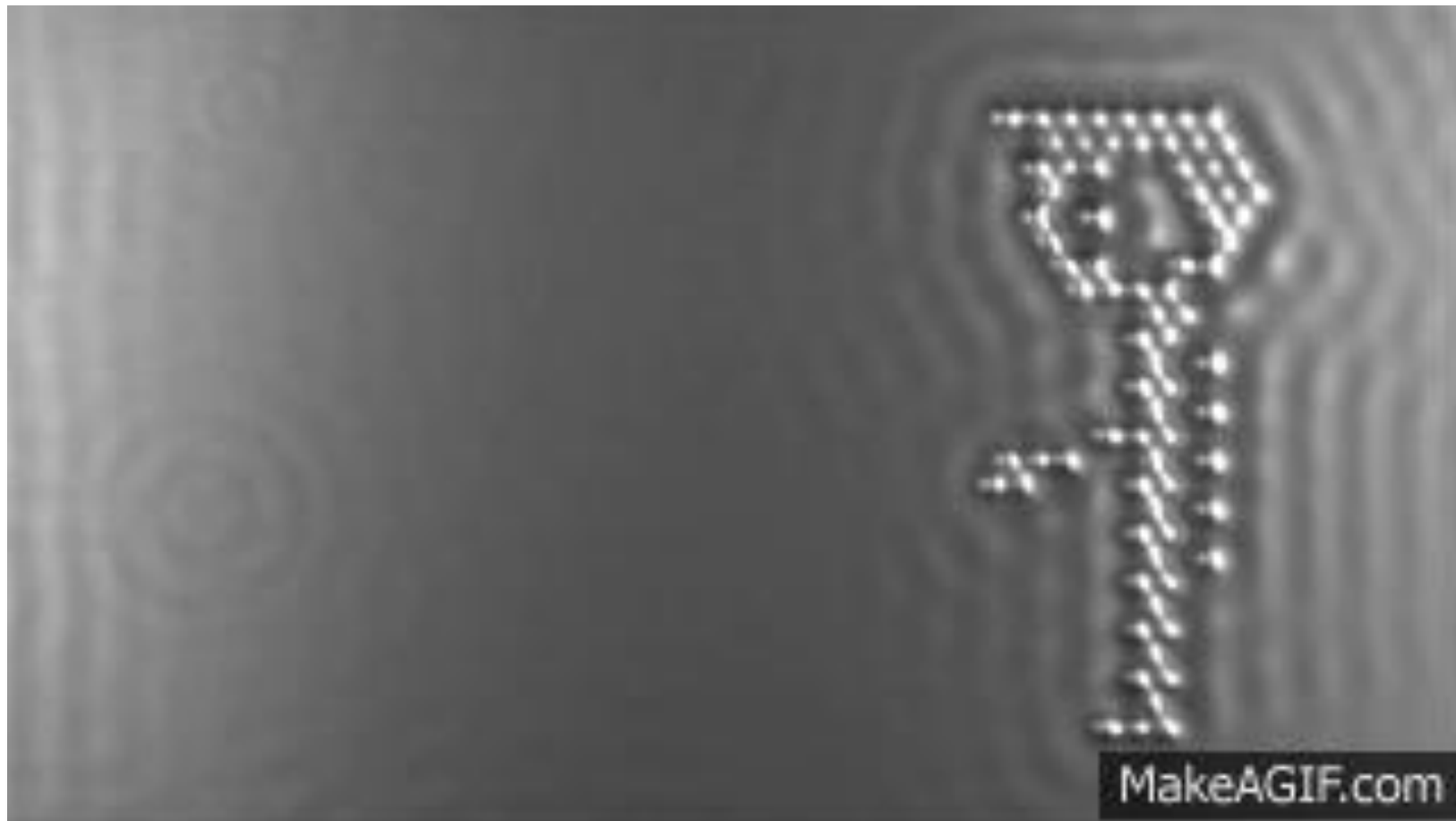
Р. Фейнман, 1960 г.

1981 - Герд Карл Биннинг и Гейнрих Рорер из швейцарского подразделения компании IBM изобрели сканирующий туннельный микроскоп

1986 - Биннинг и Рорер за изобретение СТМ и Э. Руск за изобретение просвечивающего электронного микроскопа были удостоены Нобелевской премии.

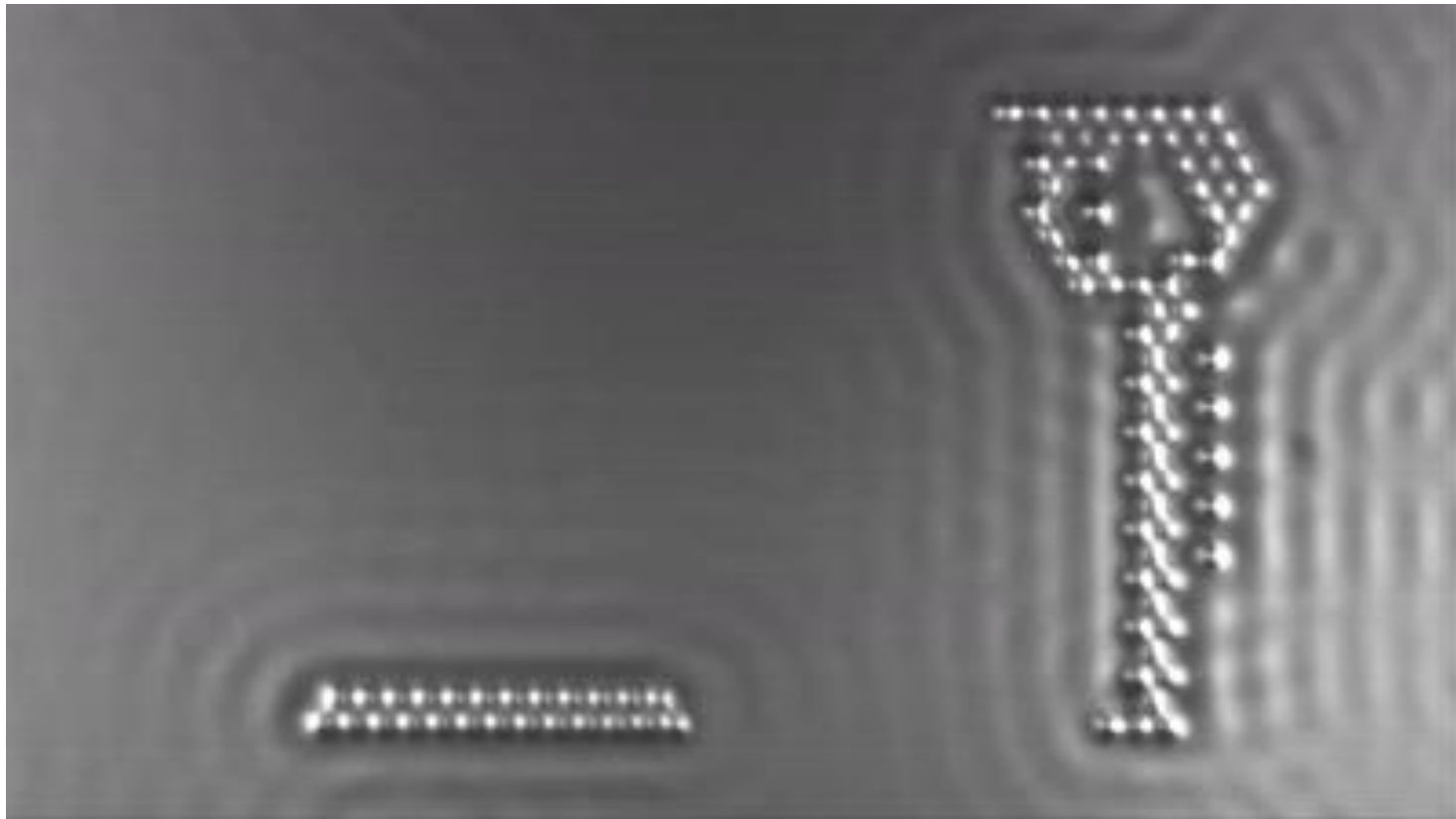
Самый "маленький" мультфильм: A BOY AND HIS ATOM

65 молекул CO на медной подложке, IBM, 2012

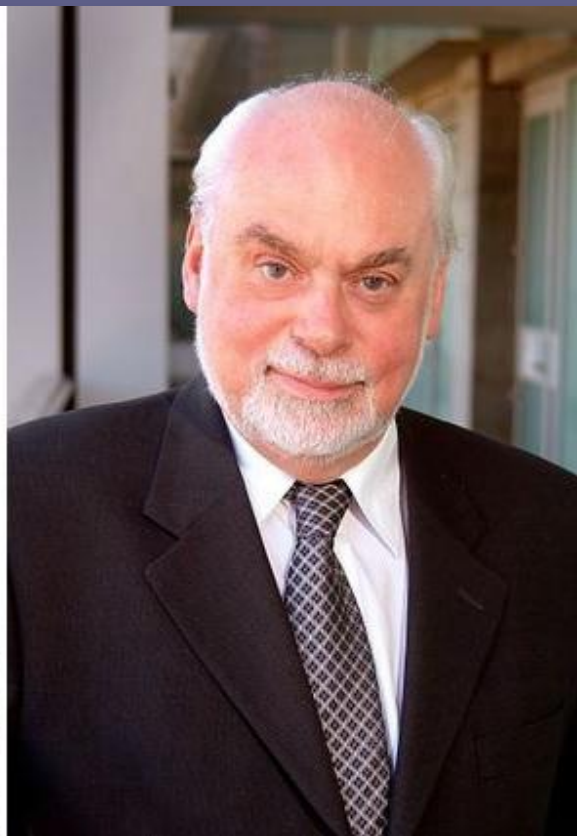


Самый "маленький" мультфильм: A BOY AND HIS ATOM

65 молекул CO на медной подложке, IBM, 2012



Нобелевская премия по химии за 2016 год



Жан Пьер Саваж

Джеймс Стоддарт

Бернард Феринга

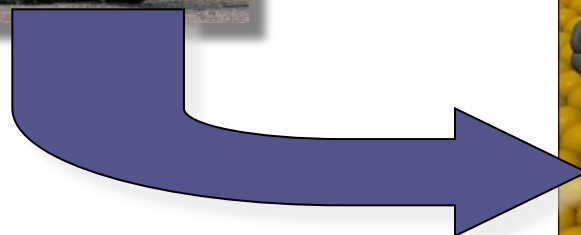
за дизайн и синтез молекулярных машин

Молекулярные машины

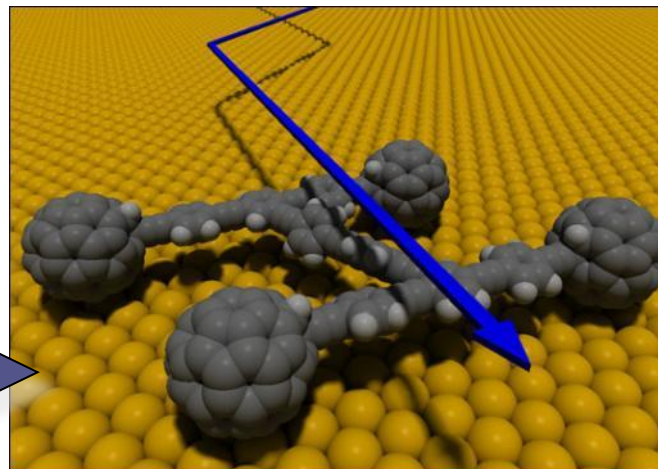
Молекулярная машина: ансамбль дискретных молекулярных компонент, которые могут совершать механическое движение относительно друг друга под воздействием внешних факторов

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

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

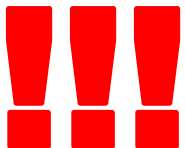


миниатюризация



Энергия, заставляющая молекулярную машину работать

- **Химическая**
полярность растворителя
pH
ионы металлов
 - **Электрохимическая**
 - **Фотохимическая**
- } Нет отходов!



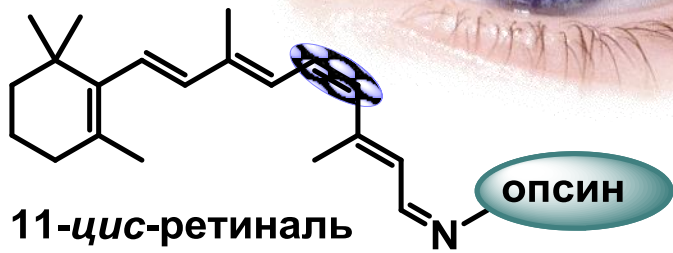
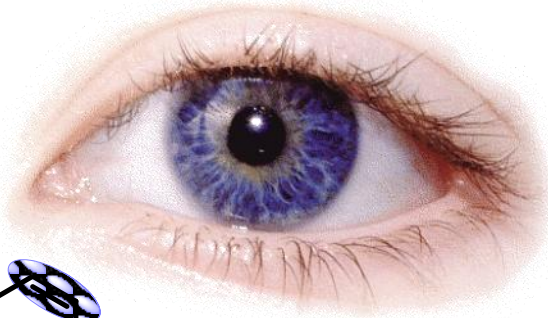
ОБРАТИМОСТЬ
КОНТРОЛЬ ДВИЖЕНИЯ
НАПРАВЛЕННОСТЬ



Переключатели *in vivo* и *in vitro*



In vivo

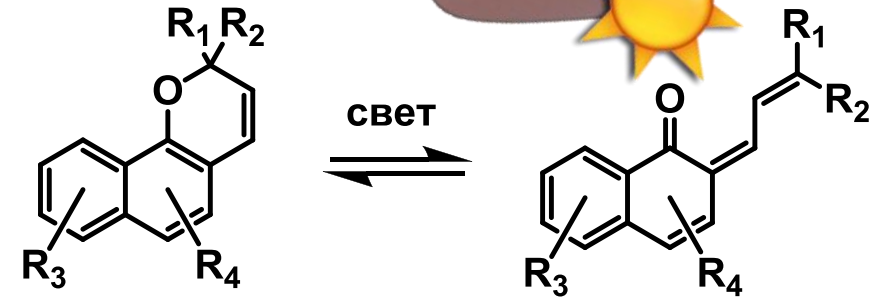
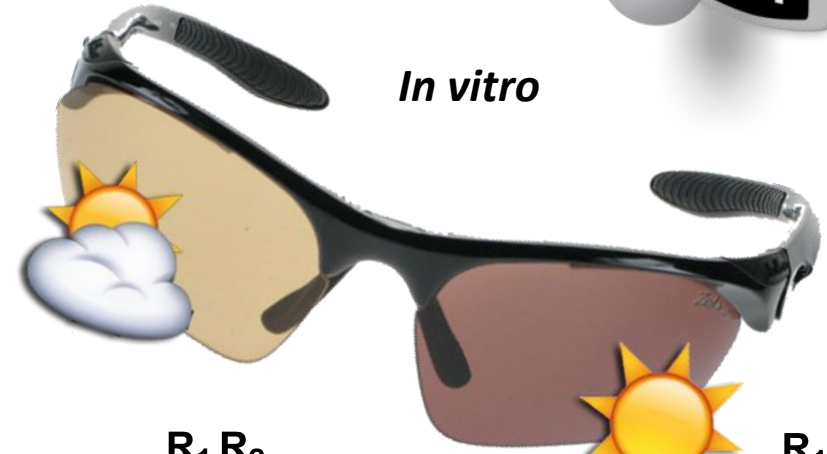


↕ СВЕТ



передача
нервного
импульса

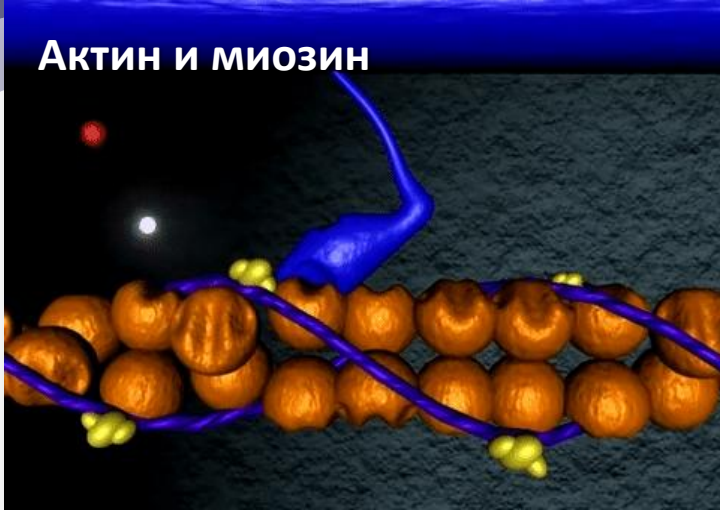
In vitro



фотоизомеризация
нафтопирана

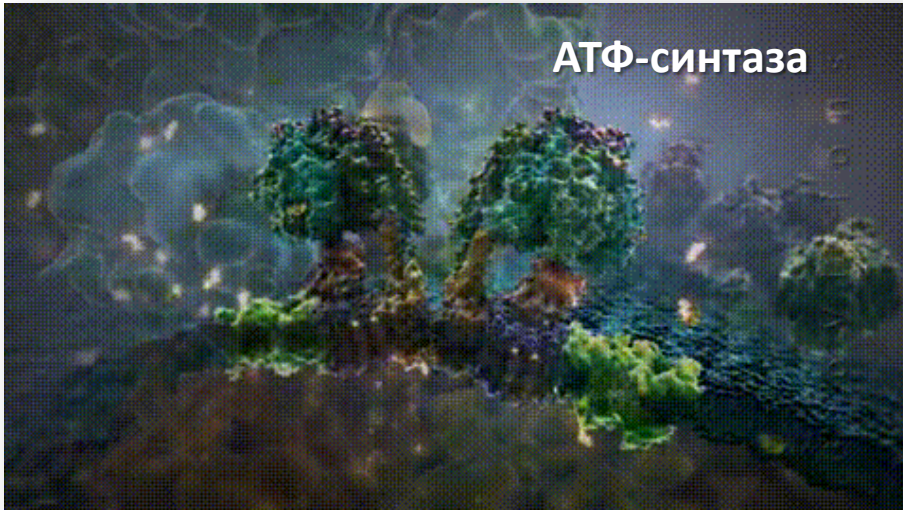
Движение в живой Природе на молекулярном уровне

Актин и миозин



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

АТФ-синтаза



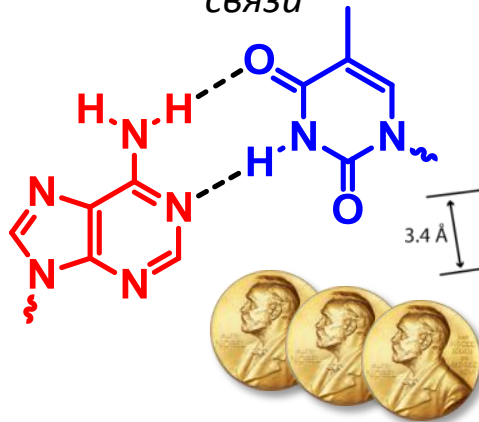
Кинезин



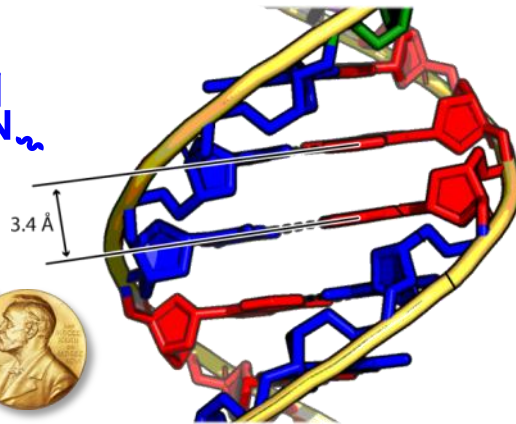
Самосборка *in vivo* и *in vitro*

In vivo

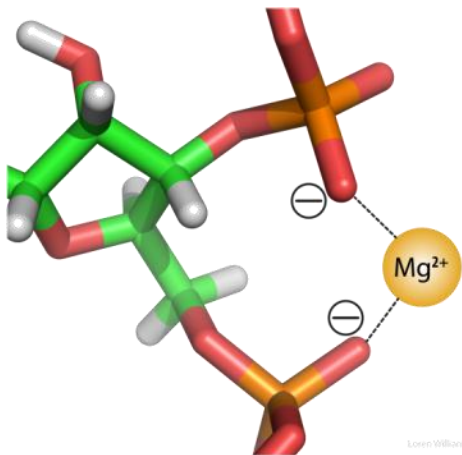
Водородные связи



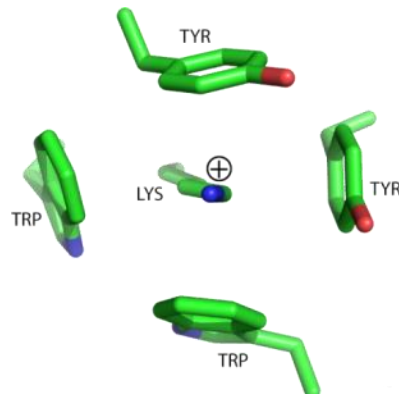
Стекинг-взаимодействия



Электростатические взаимодействия



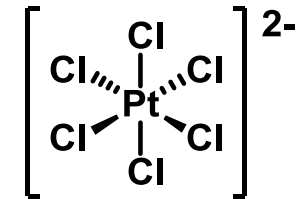
π-катионные взаимодействия



In vitro

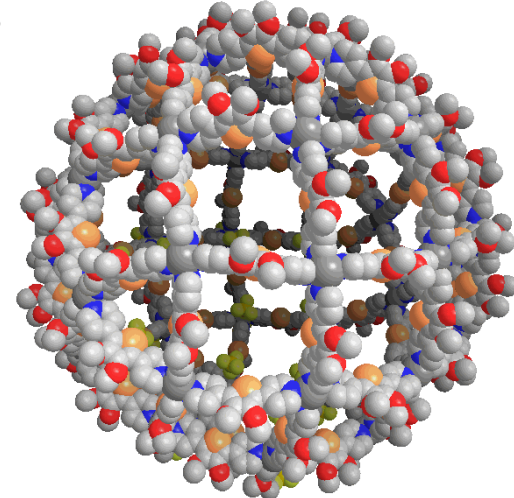
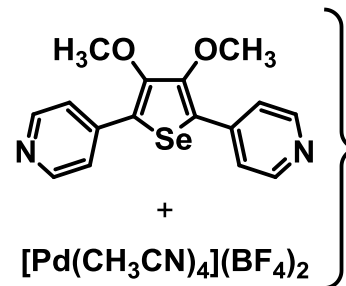


1893 – теория строения комплексных соединений (А.Вернер)



Химическая эволюция

2016 – самосборка ансамбля Pd₄₈L₉₆ из 144 компонентов

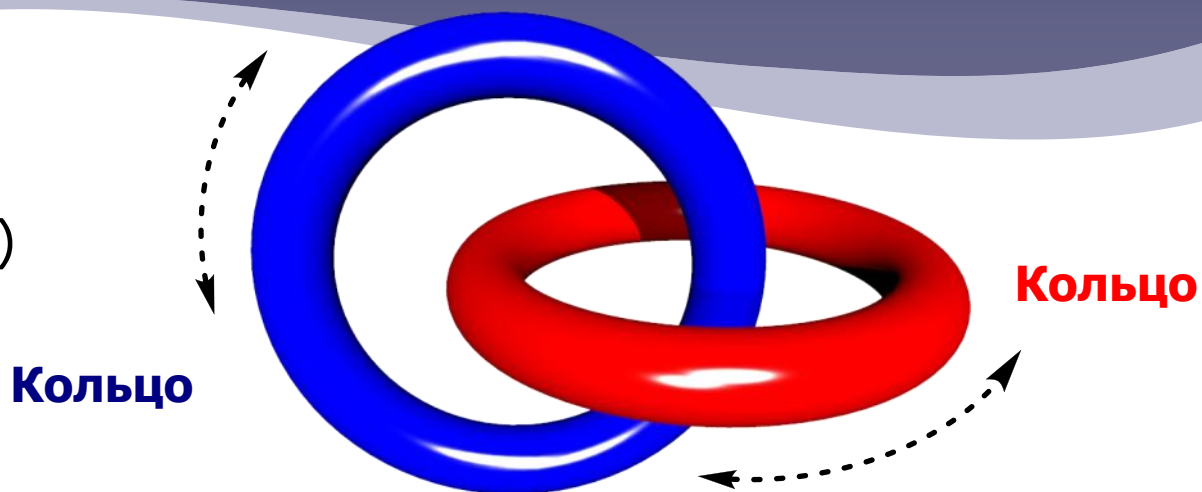


• *Nature*, 2016, 540, 563–566

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

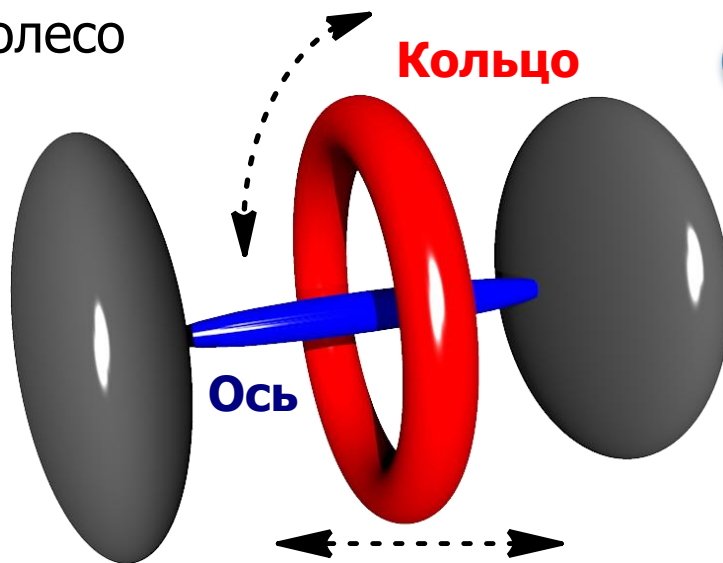
Катенан

(*catena* – цепь, лат.)



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

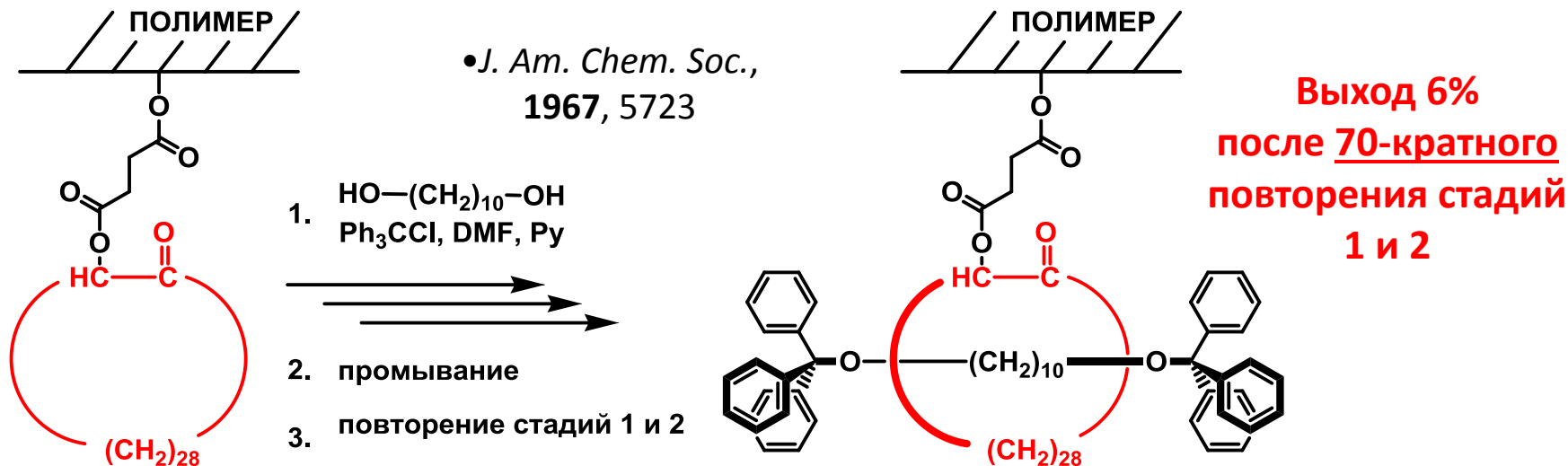
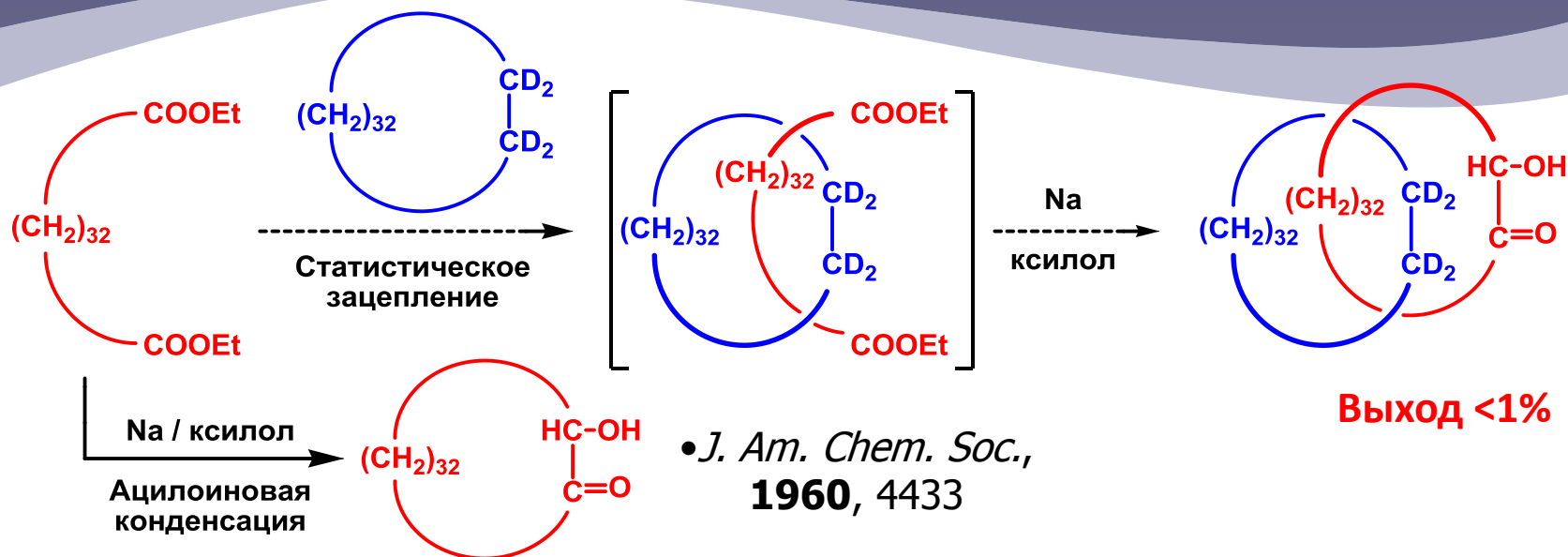
Объемные группы - стопперы



Механическая СВЯЗЬ

Первые примеры синтеза катенанов и ротаксанов

статистический подход

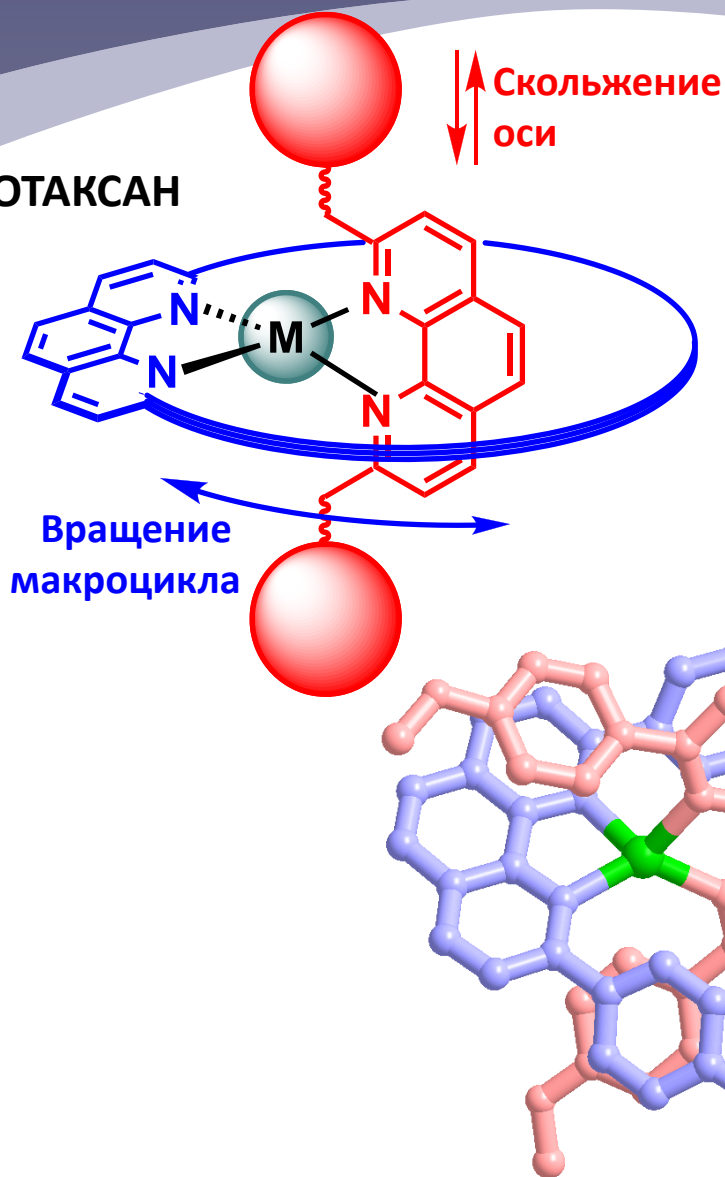


Координационный подход к получению катенанов и ротаксанов

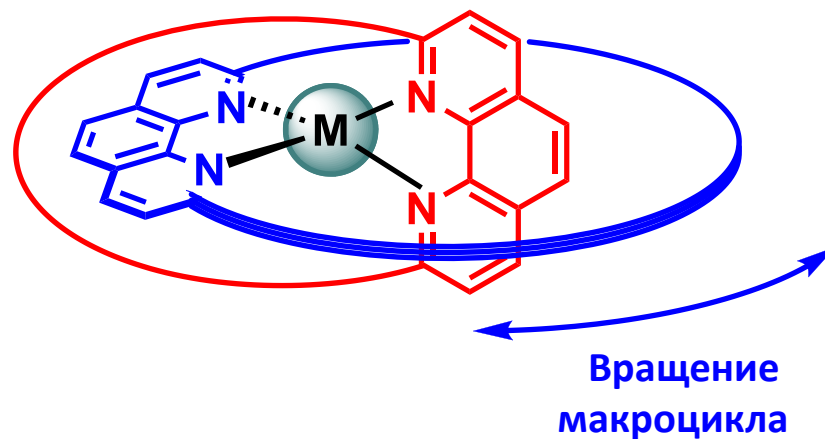


Координационный подход к получению катенанов и ротаксанов

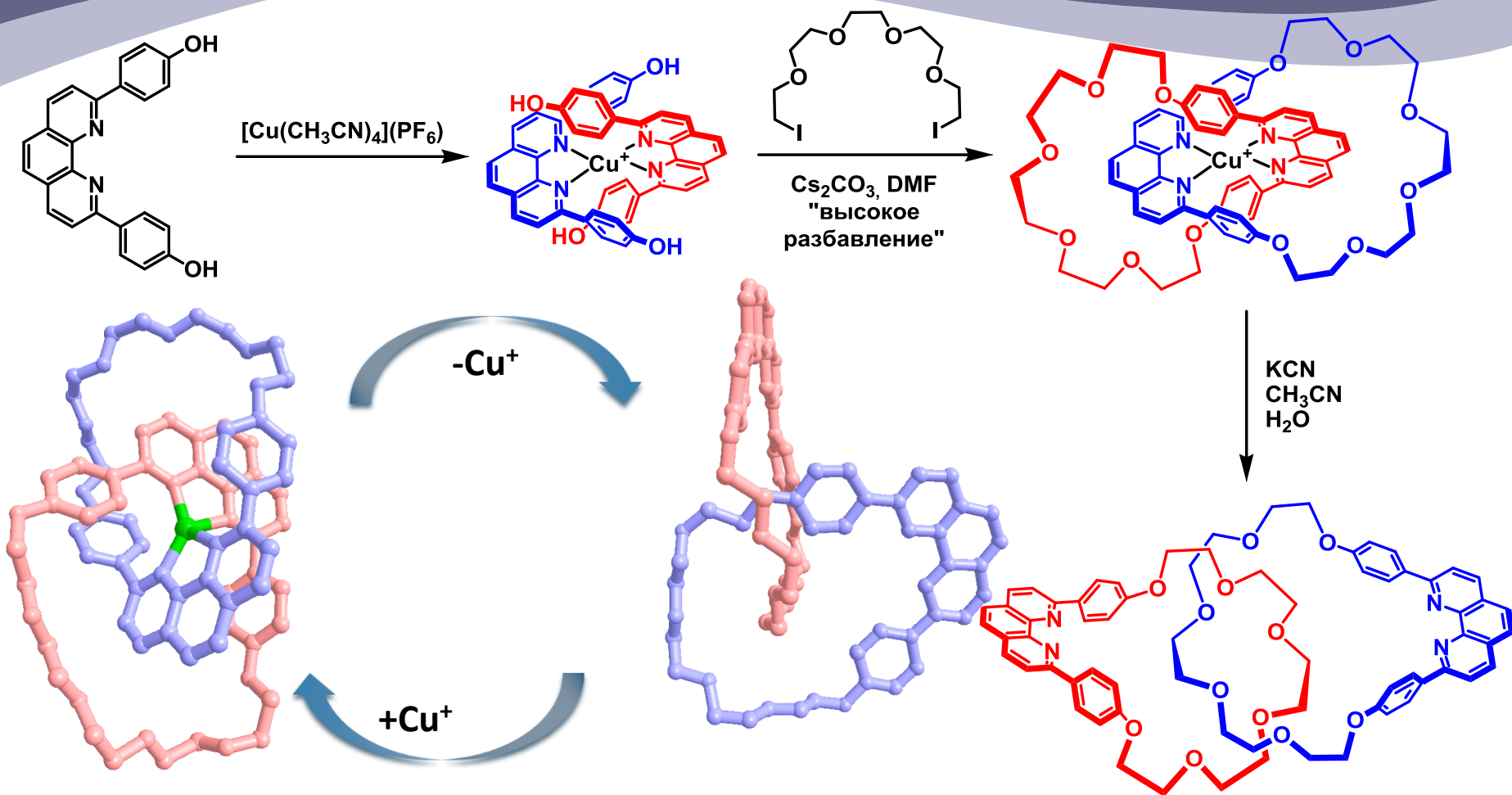
РОТАКСАН



КАТЕНАН



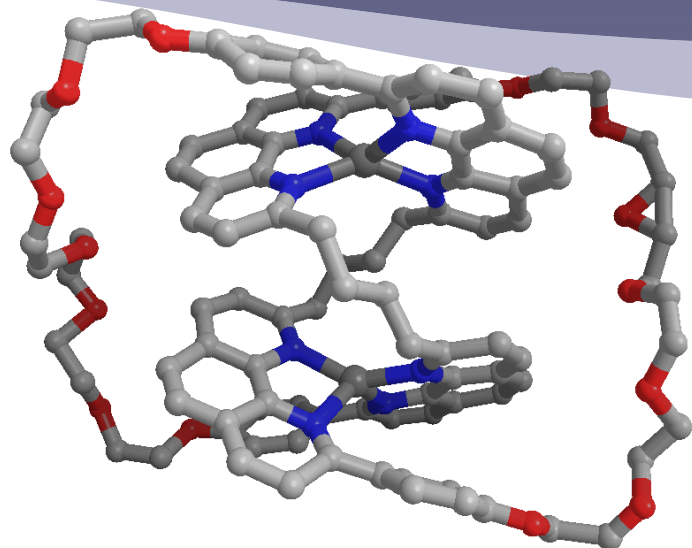
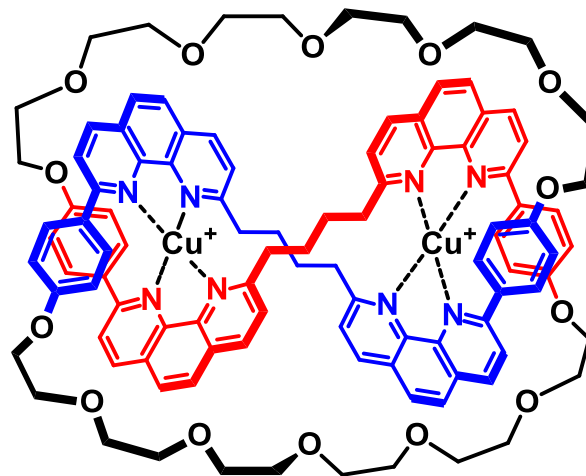
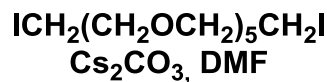
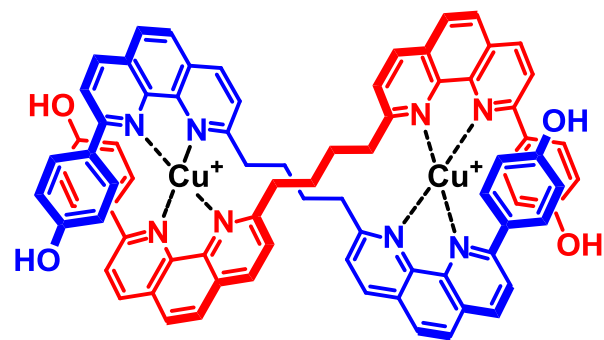
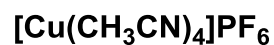
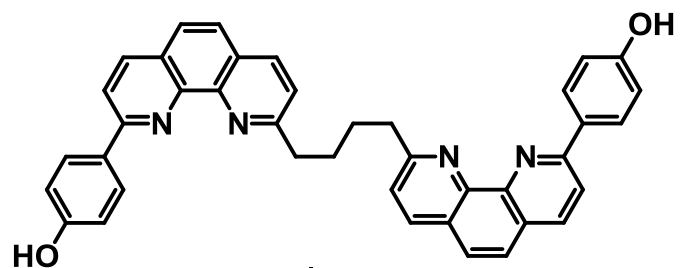
Координационный подход к получению катенанов



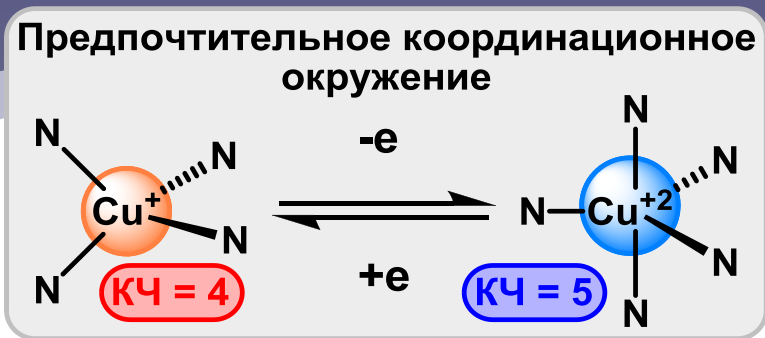
• *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 5091

• *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 3043 • *Chem. Commun.*, **1985**, 244

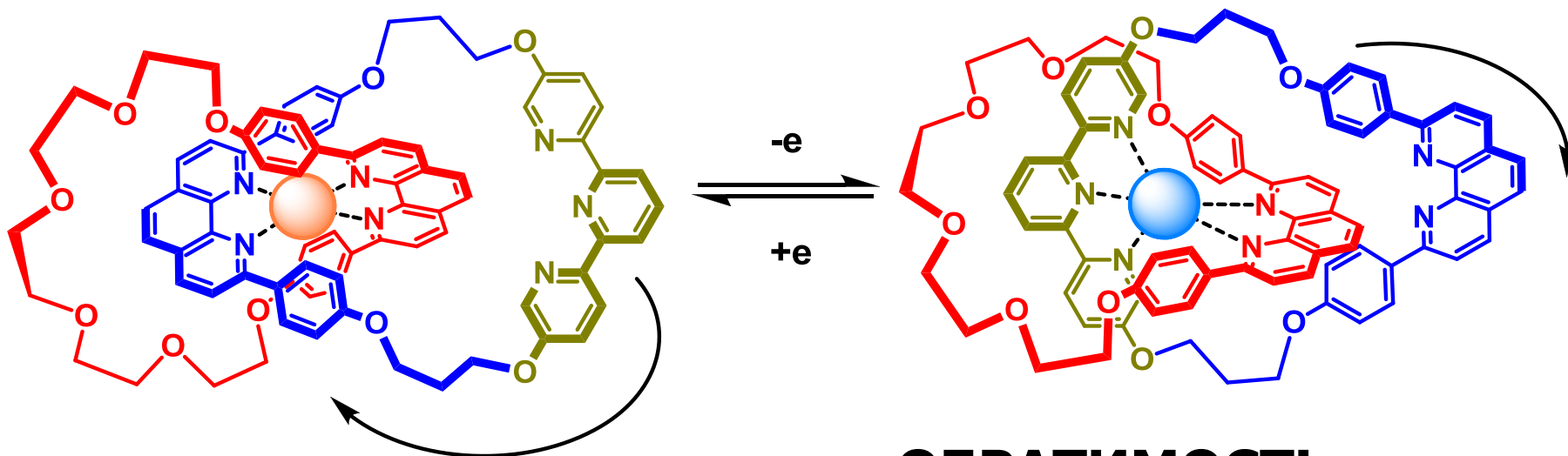
Координационный подход к получению молекулярных узлов



Молекулярный ротор на основе катенана

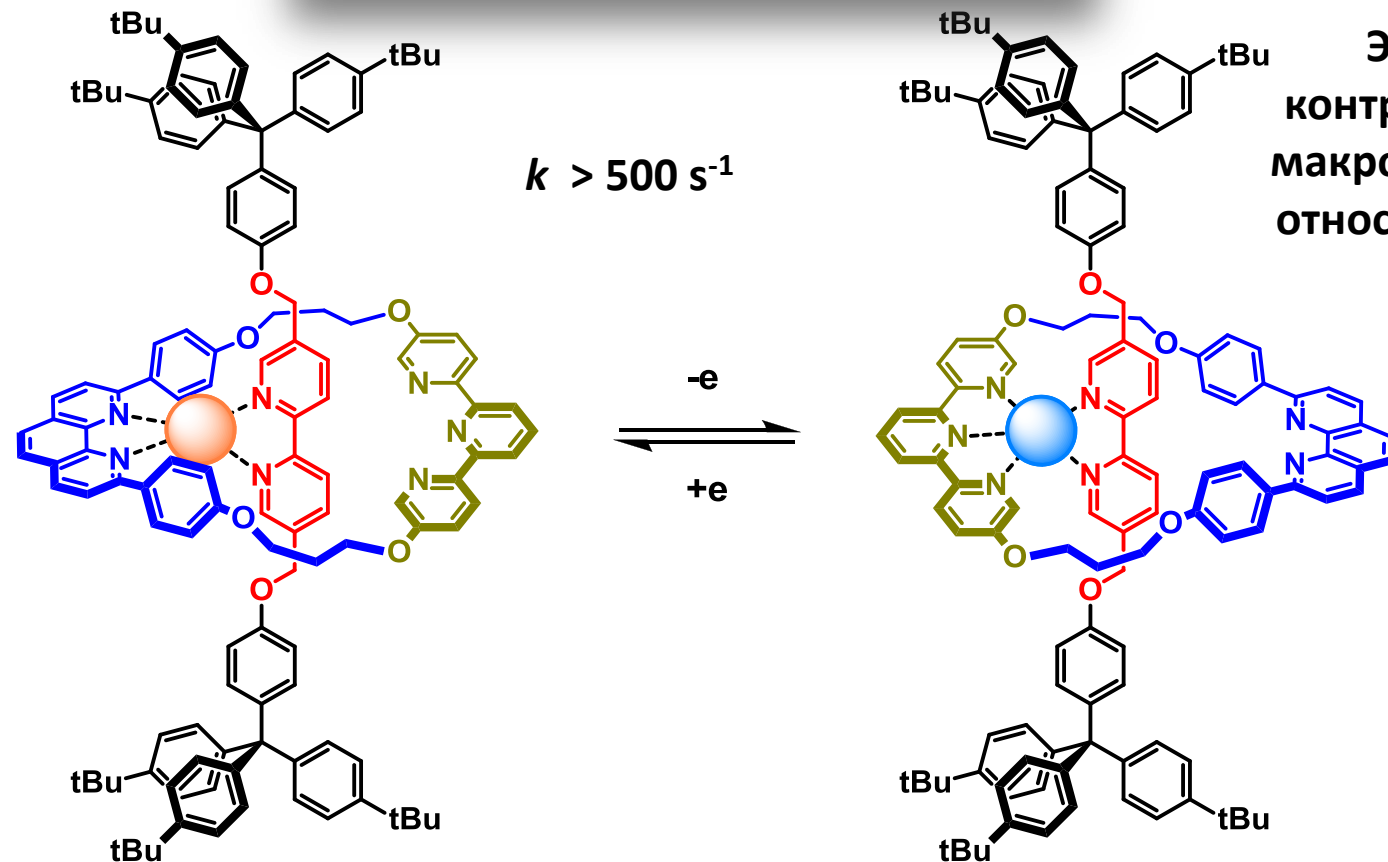
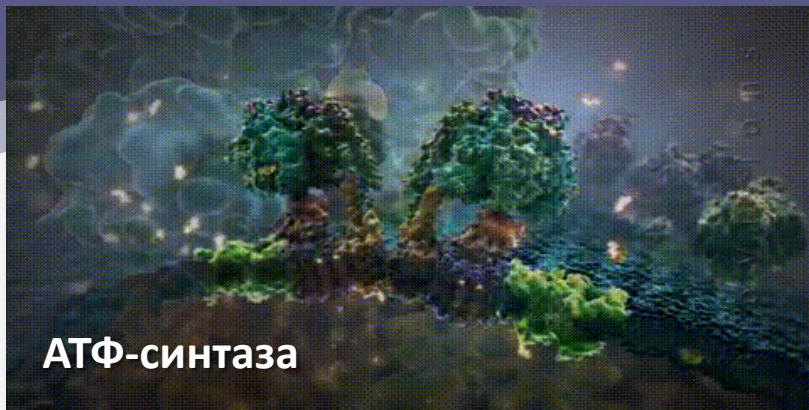


Электрохимически-контролируемое вращение
макроциклических лигандов относительно друг друга



ОБРАТИМОСТЬ
КОНТРОЛЬ ДВИЖЕНИЯ
НАПРАВЛЕННОСТЬ

Молекулярный ротор на основе ротаксана

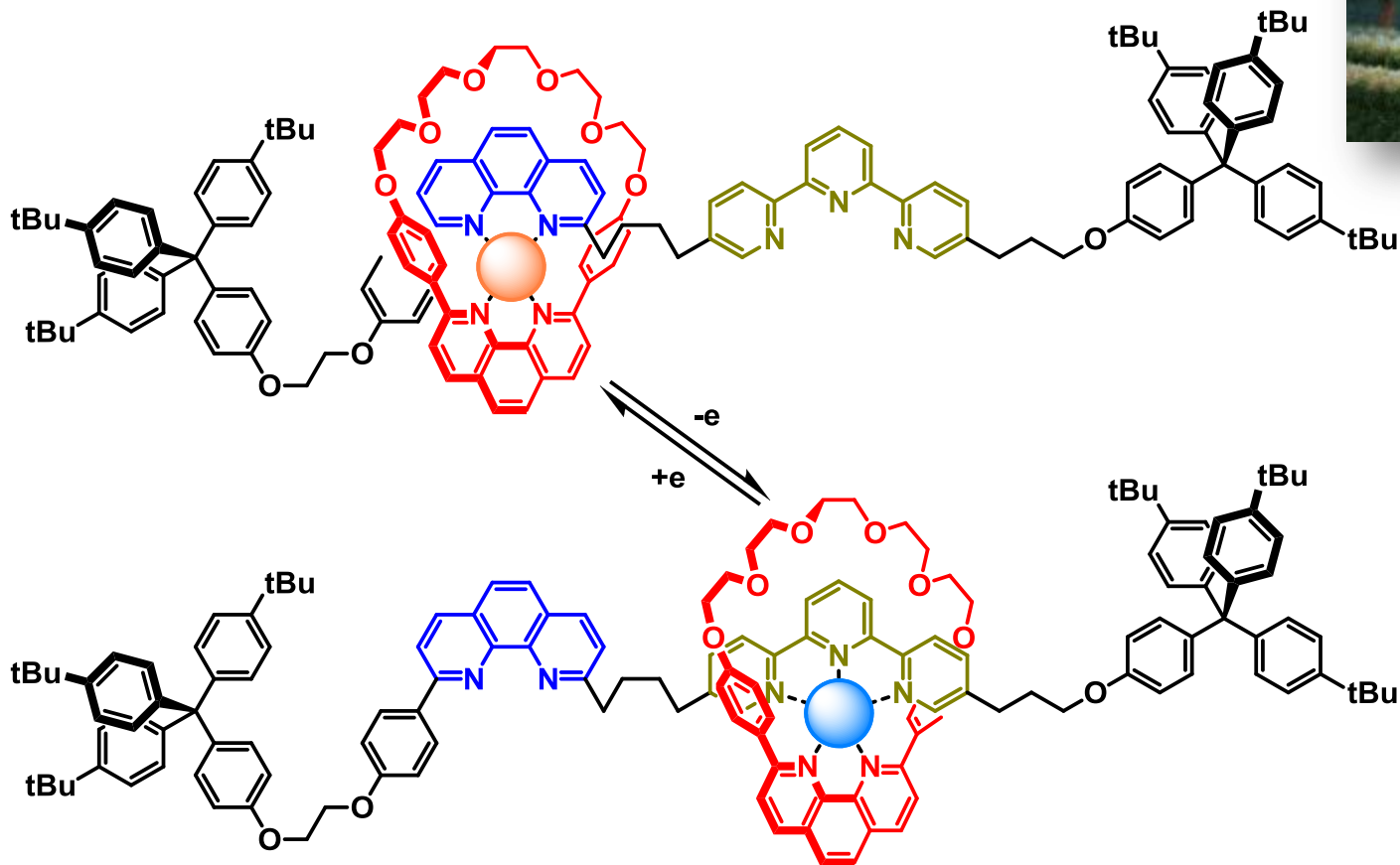
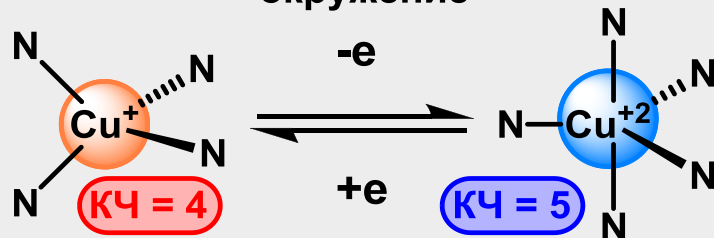


Электрохимически-
контролируемое вращение
макроциклического лиганда
относительно оси ротаксана

• *Chem. Commun.*,
2004, 474

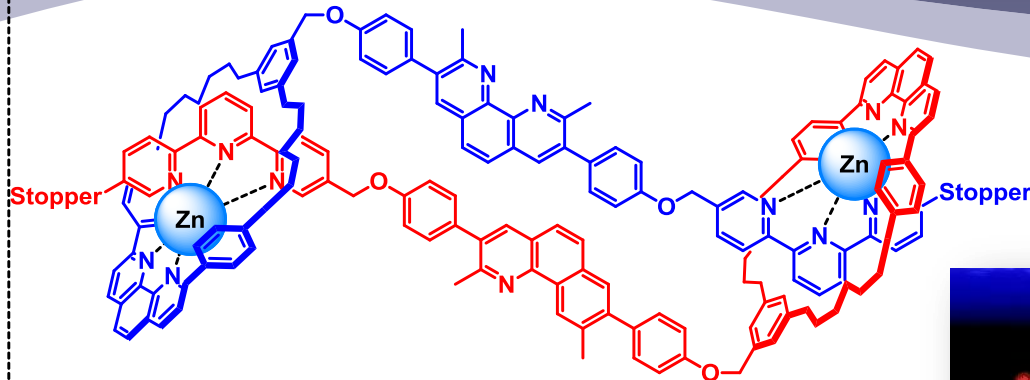
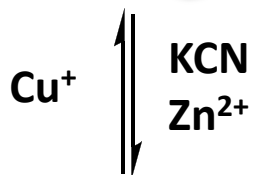
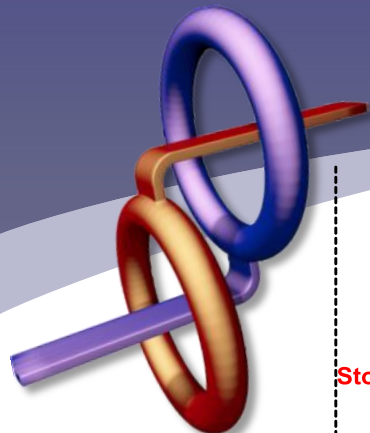
Молекулярный шаттл на основе ротаксана

Предпочтительное координационное окружение

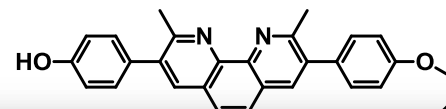


• *Tetrahedron Lett.*,
1997, 38, 3521

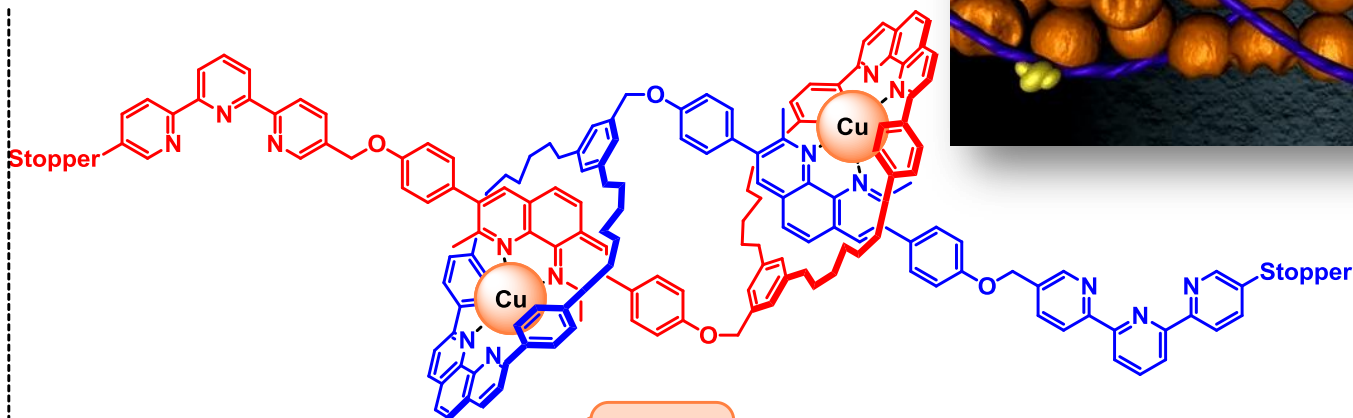
Молекулярные мускулы: контроль линейного размера ротаксана



65 A

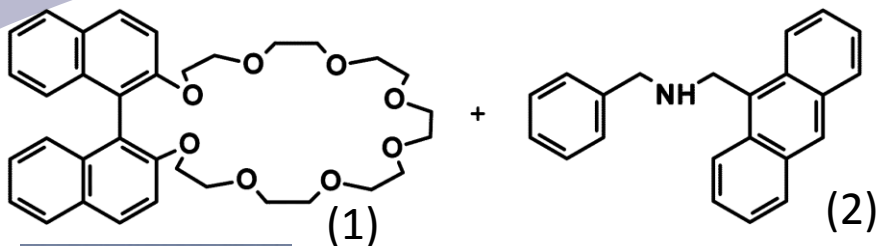


АКТИН И МИОЗИН

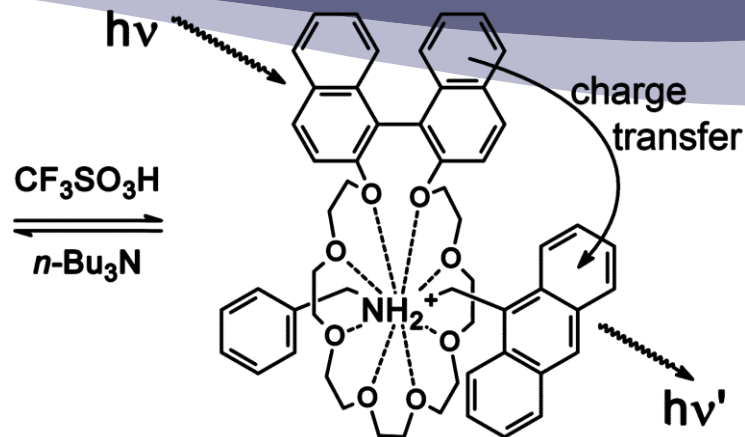


83 A

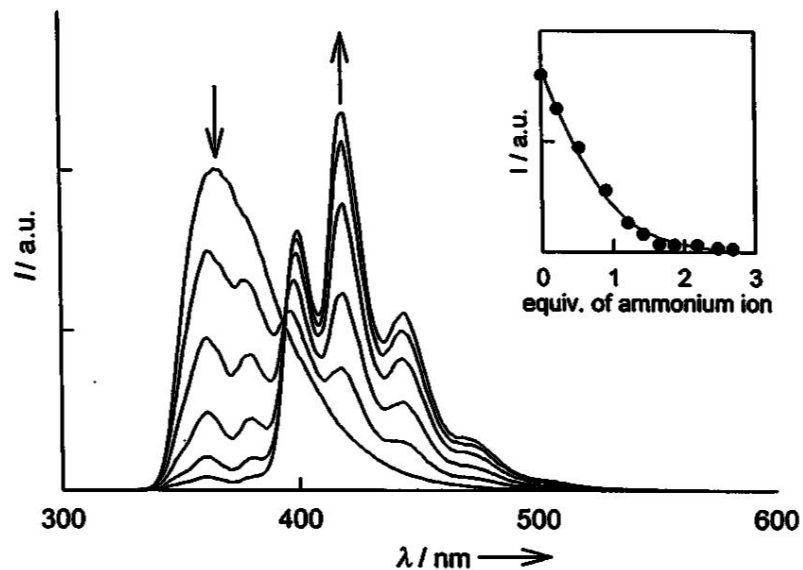
Молекулярные вилка и розетка



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



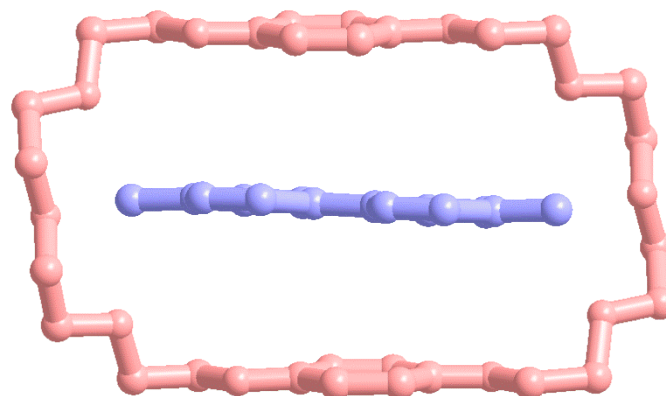
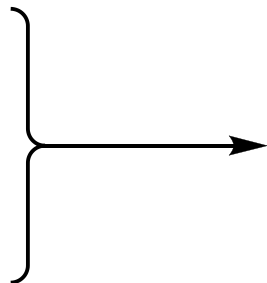
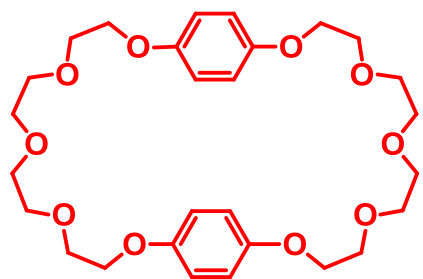
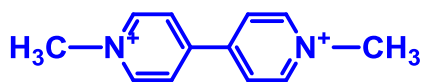
Изменение спектра флуоресценции (1) при протонировании амина (2)



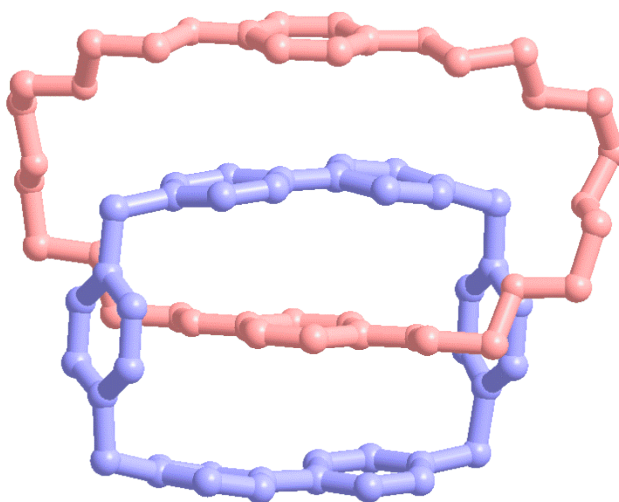
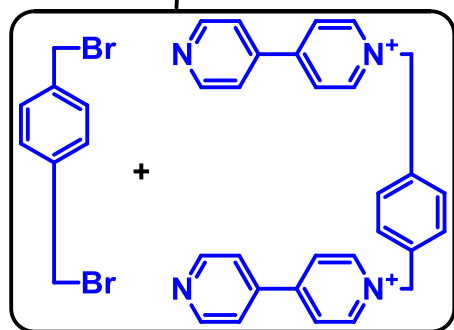
Донорно-акцепторные катенаны и ротаксаны



Prof. Fraser STODDART
Northwestern University

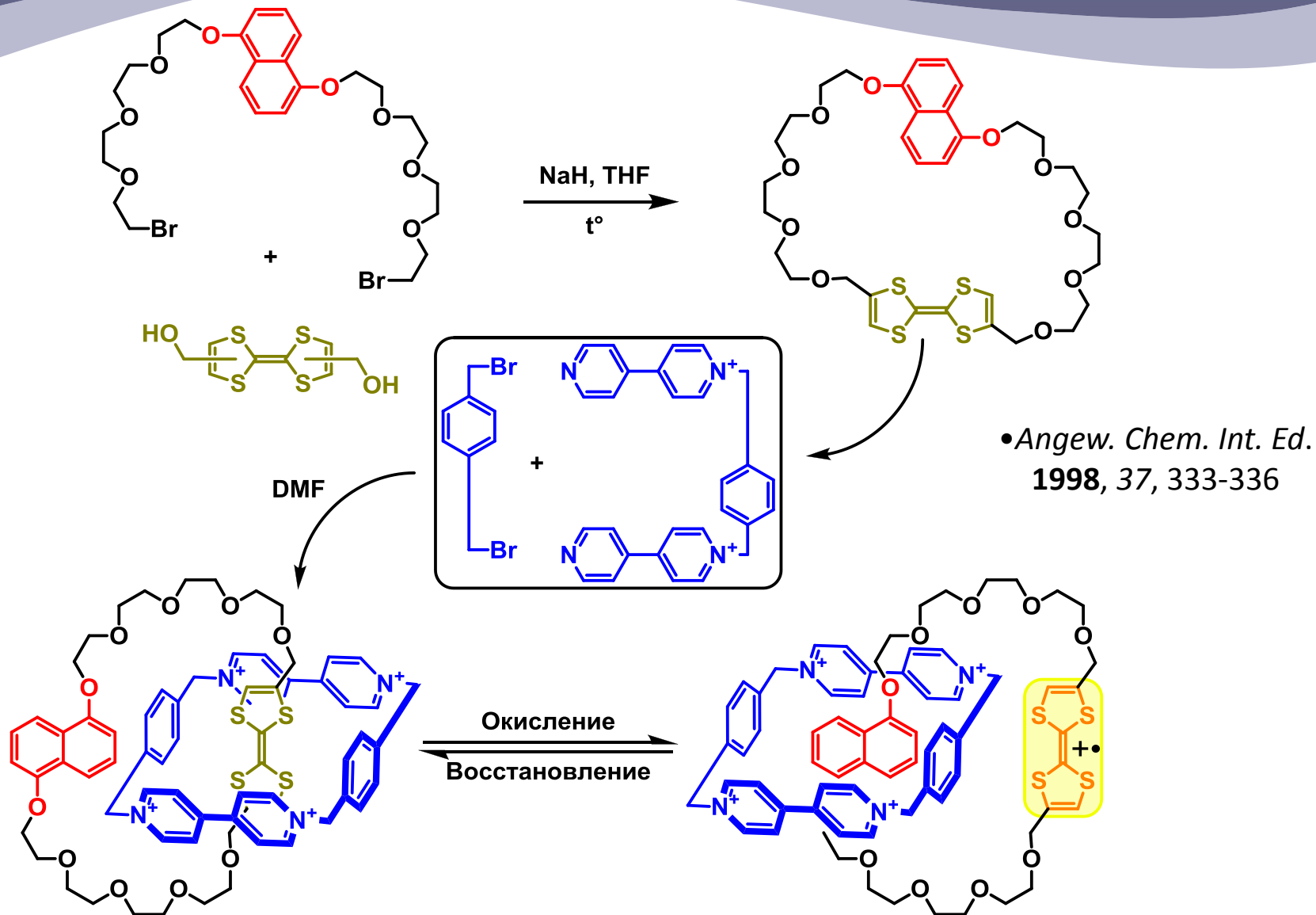


• *J. Chem. Soc.,
Chem. Commun.*, **1987**,
1066-1069

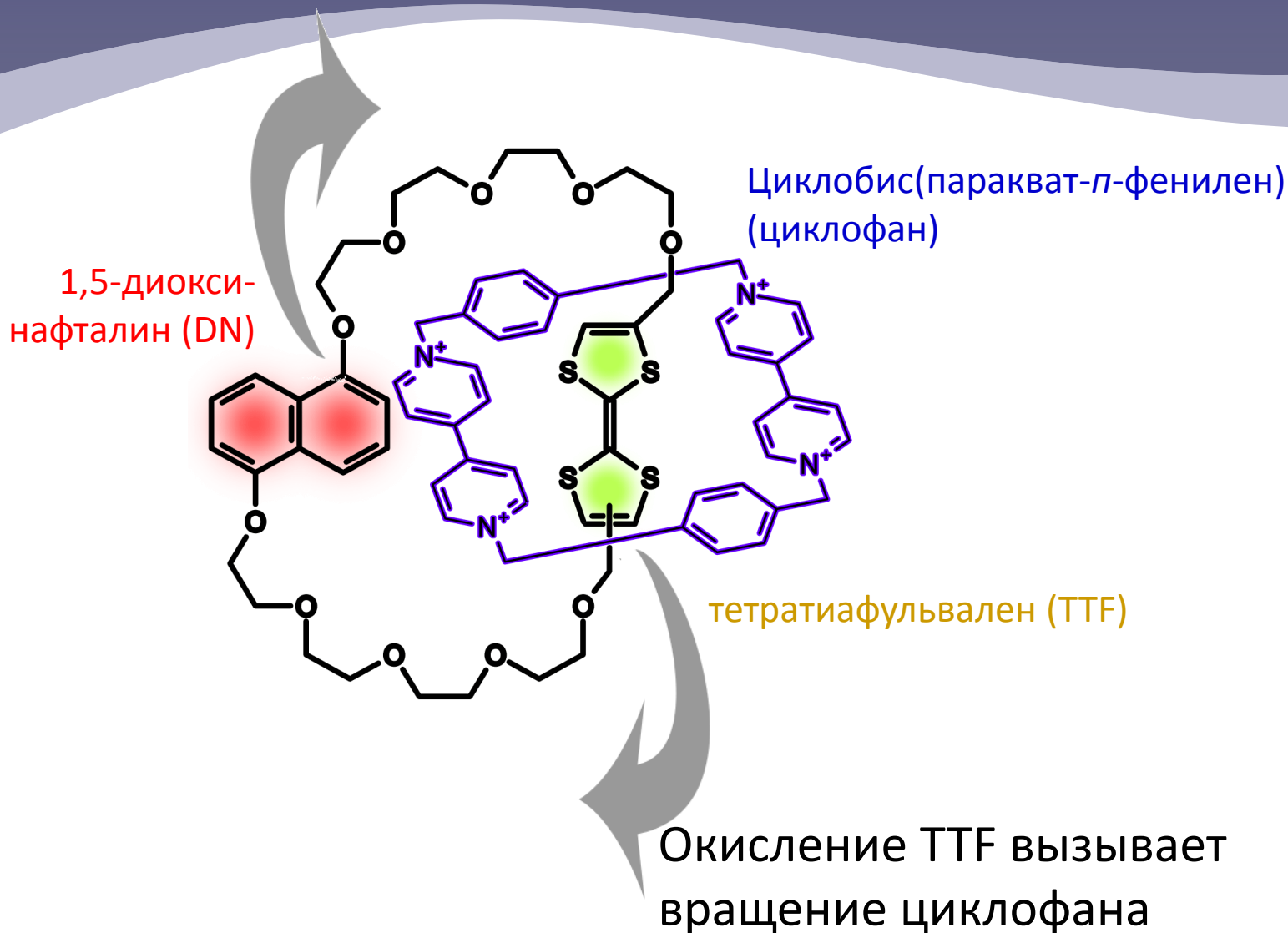


• *Angew. Chem.
Int. Ed. in English*
1989, 28, 1396

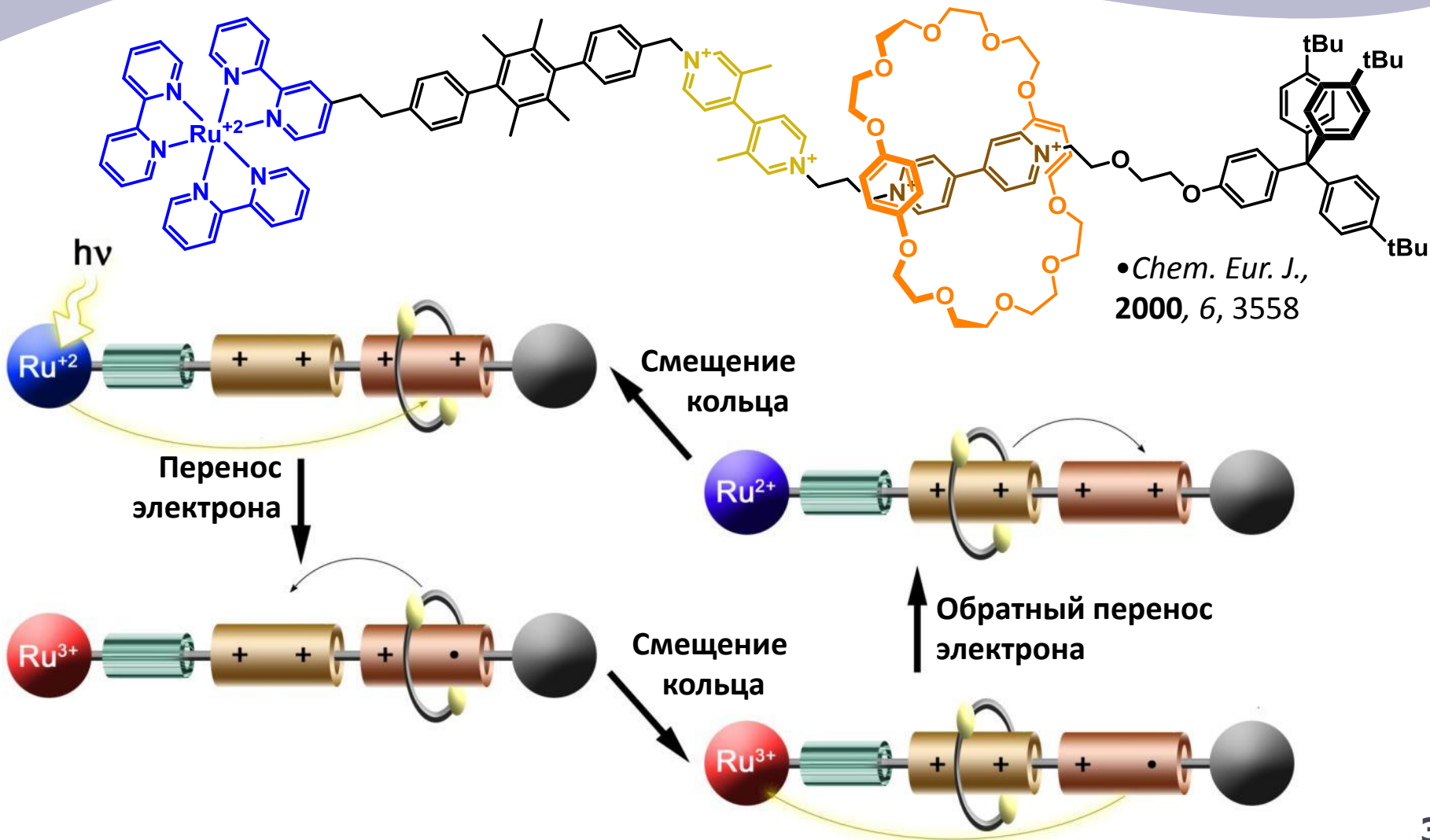
Молекулярный ротор на основе катенана



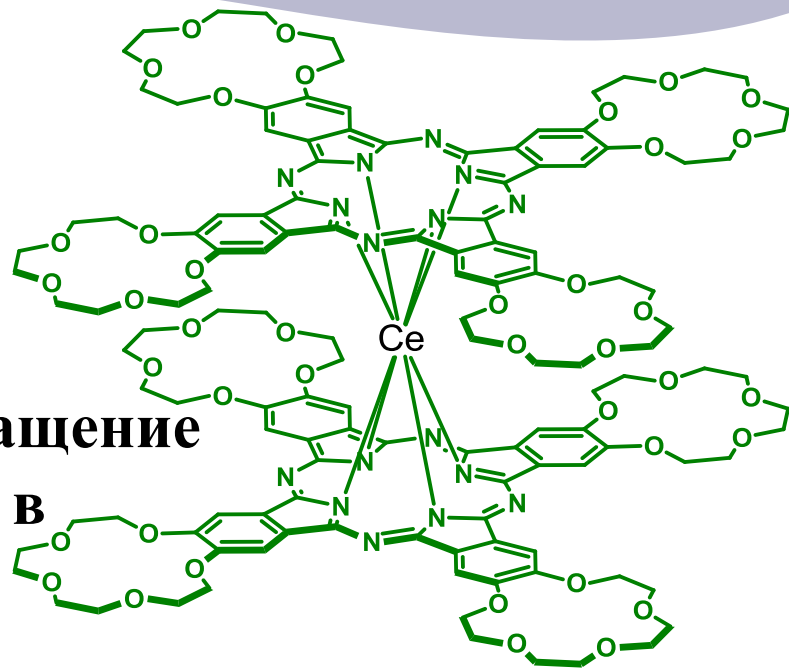
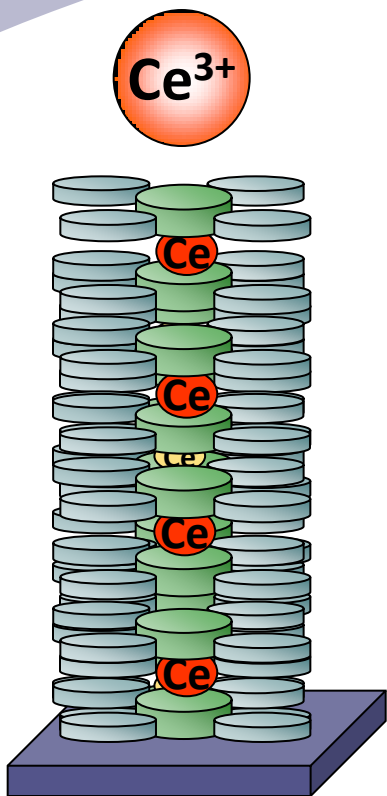
Молекулярный мотор: электрохимический контроль вращения



Молекулярный шаттл, управляемый светом



Молекулярный мускул



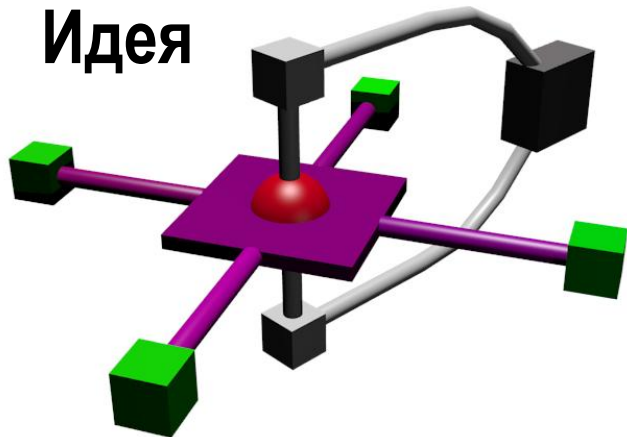
1. Эффективное превращение химической энергии в механическую
2. Логические операции
3. Высокая обратимость

S. Selektor et al.//J. Phys. Chem. C. , 2014, V. 118, № 8, p. 4250–4258.

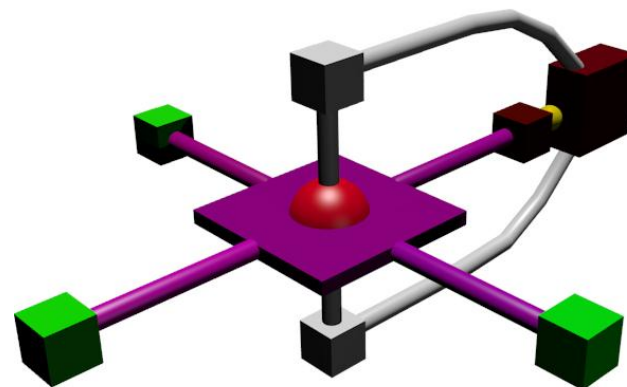
Молекулярные турникеты

Совместно с проф. М. В. Хоссеини (унив. Страсбурга)

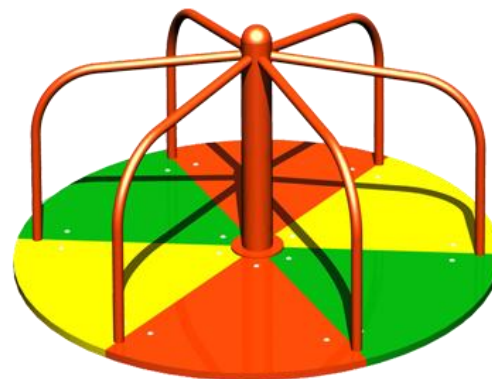
Идея



Открытая система

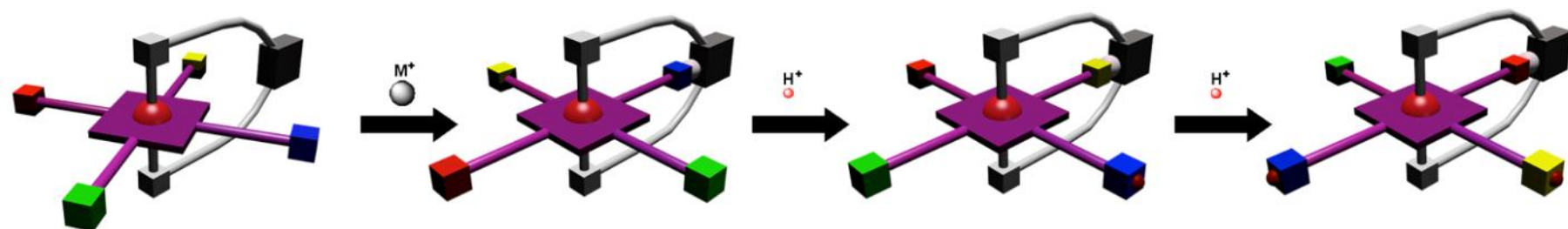


Закрытая система



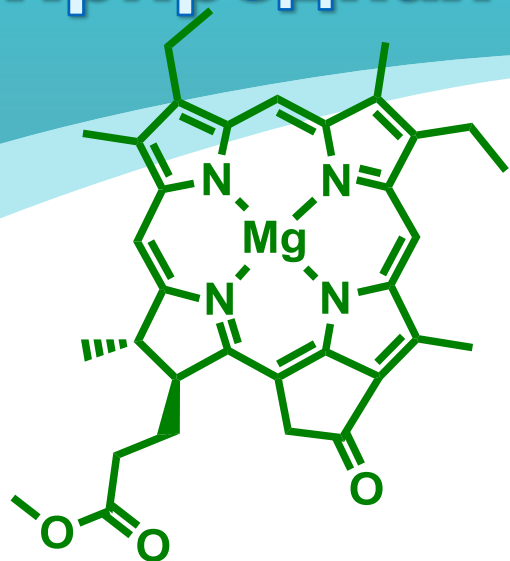
Молекулярные турникеты

Совместно с проф. М. В. Хоссеини (унив. Страсбурга)

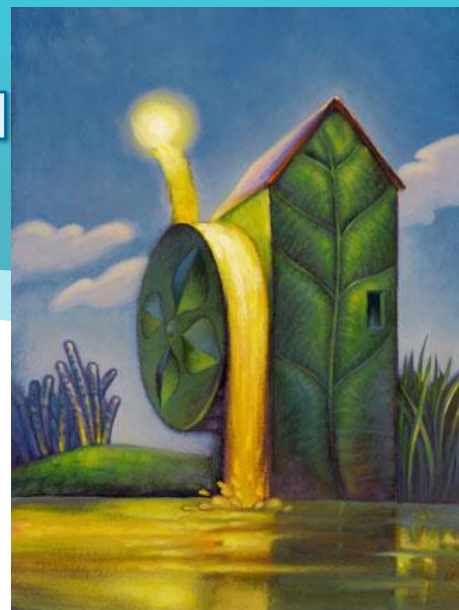
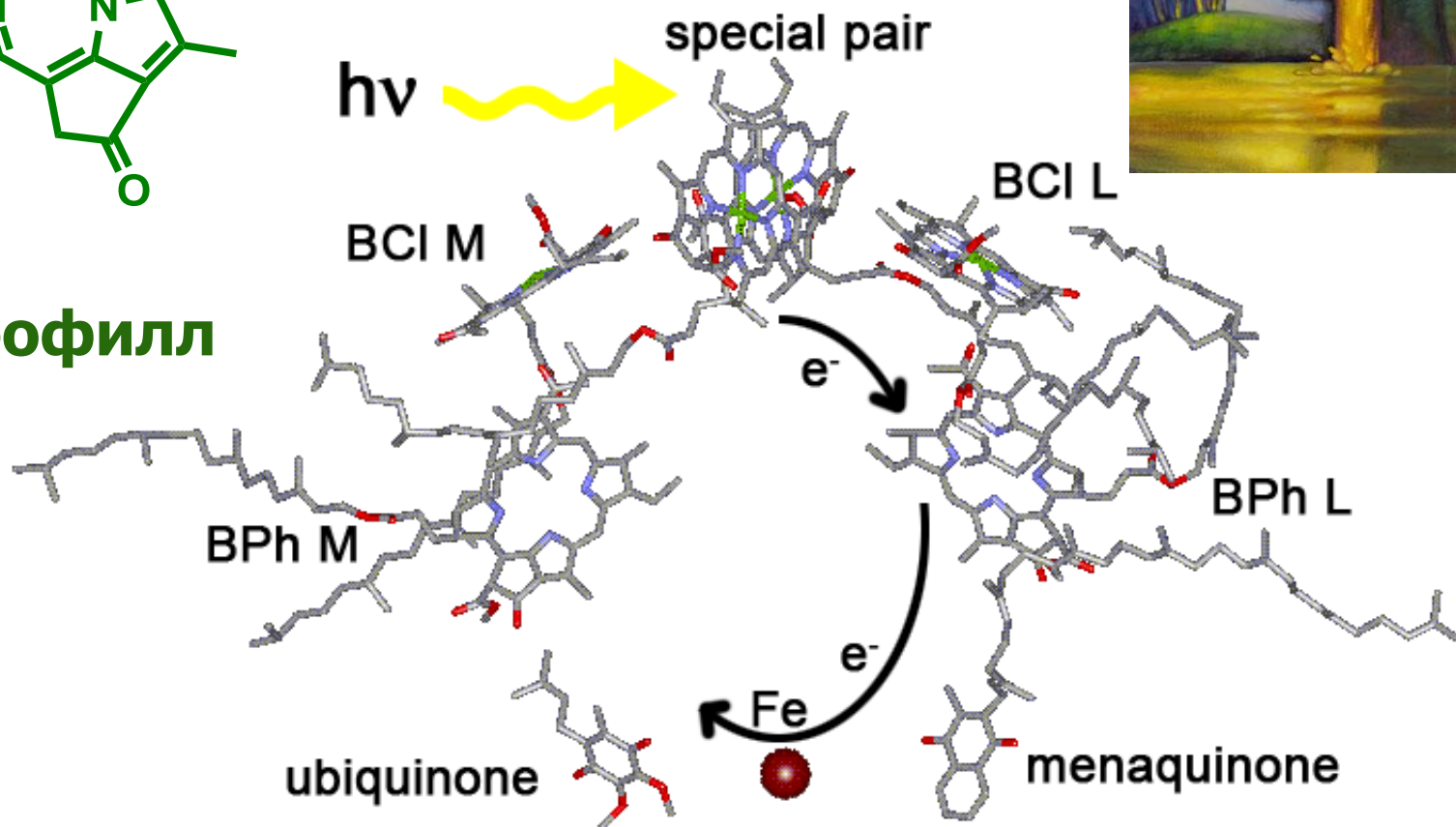


Движение контролируется разными координационными группами (синий – лутидин, желтый – пиридин, красный – бензонитрил) за счет селективного связывания или протонирования

Природная фотосинтетическая система



Хлорофилл



Первичное разделение зарядов обеспечивается высокой упорядоченностью ансамбля тетрапиррольных макроциклов

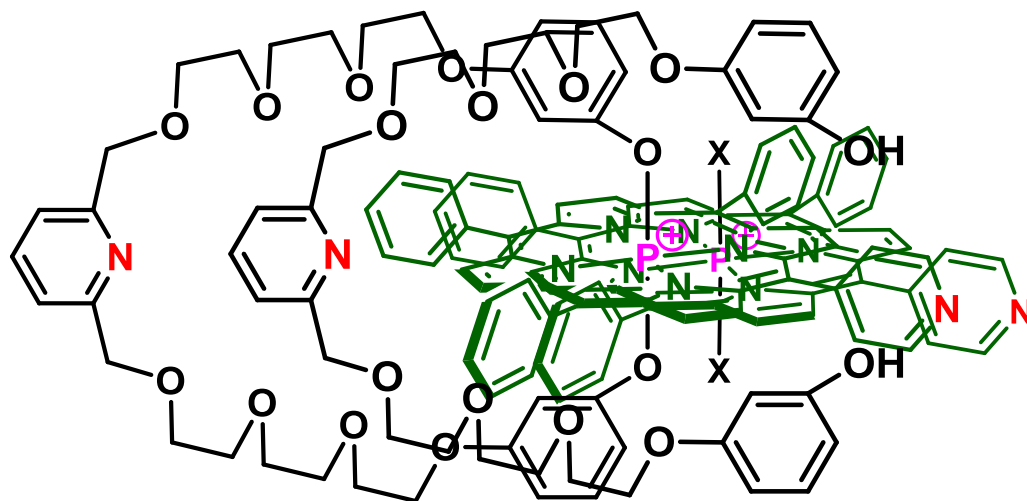
ФОСФОР В НАШЕЙ ЖИЗНИ



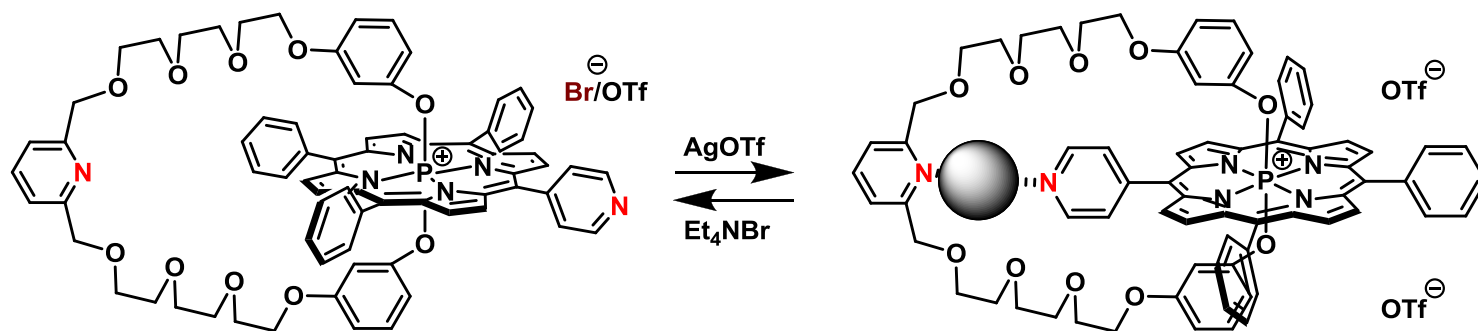
"Без фосфора нет движения, ибо химизм мышечных сокращений - это целиком химия фосфорных соединений»

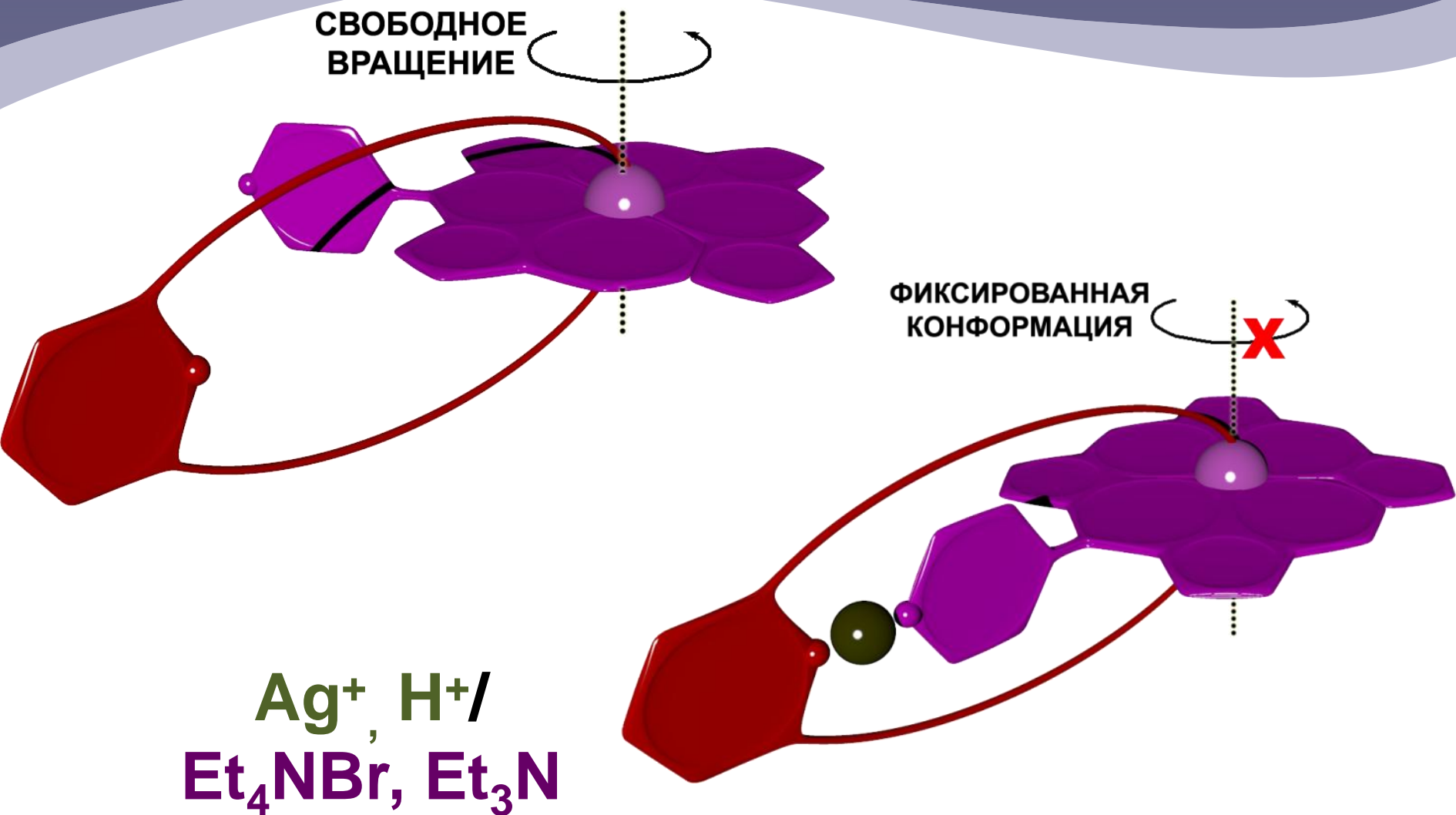
В.А. Энгельгардт (1894—1984)

Молекулярный турникет на основе порфирина фосфора(V)

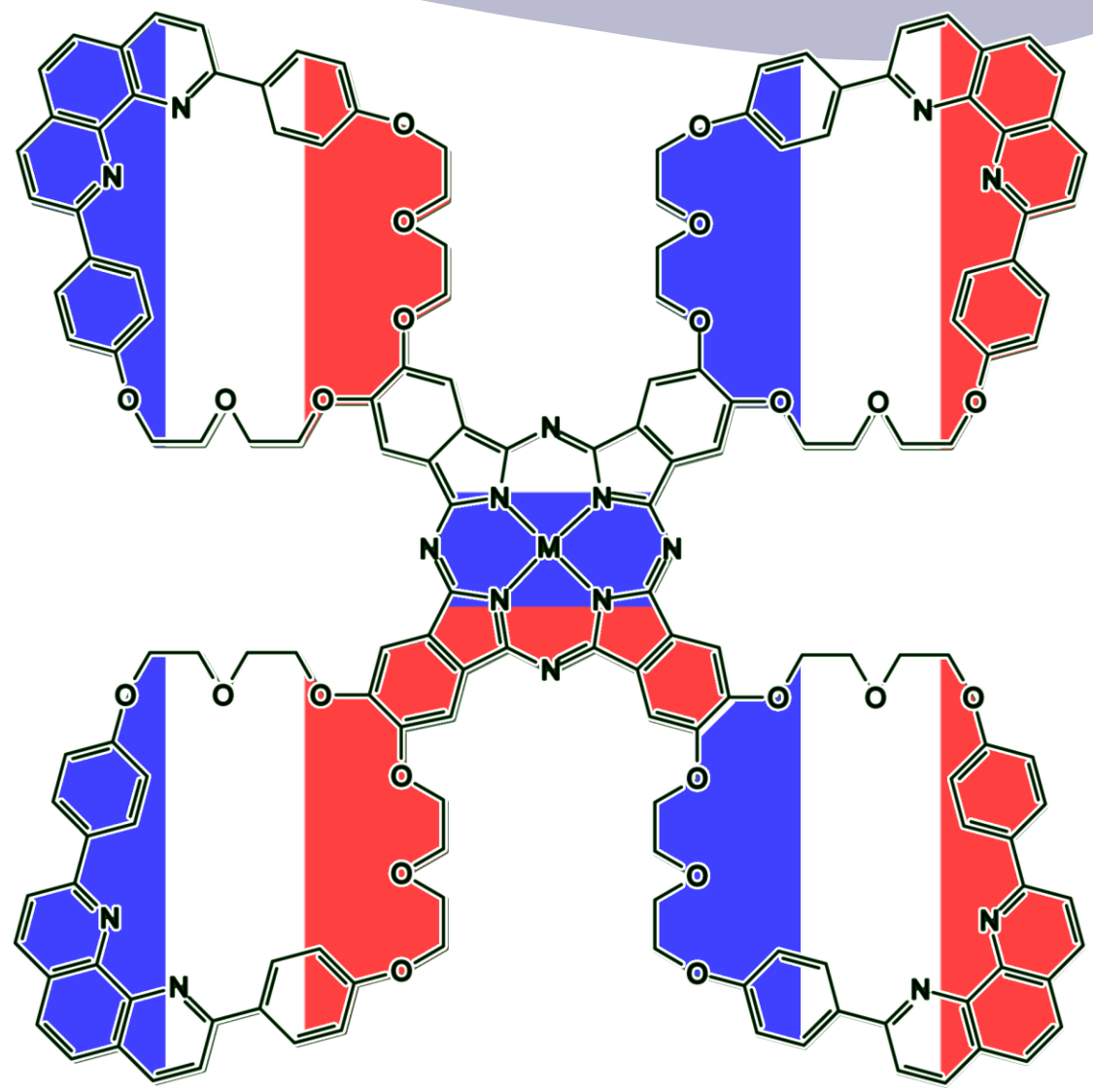


I. Meshkov et al. *Inorganic Chemistry*,
2016, 55, 10774–10782.

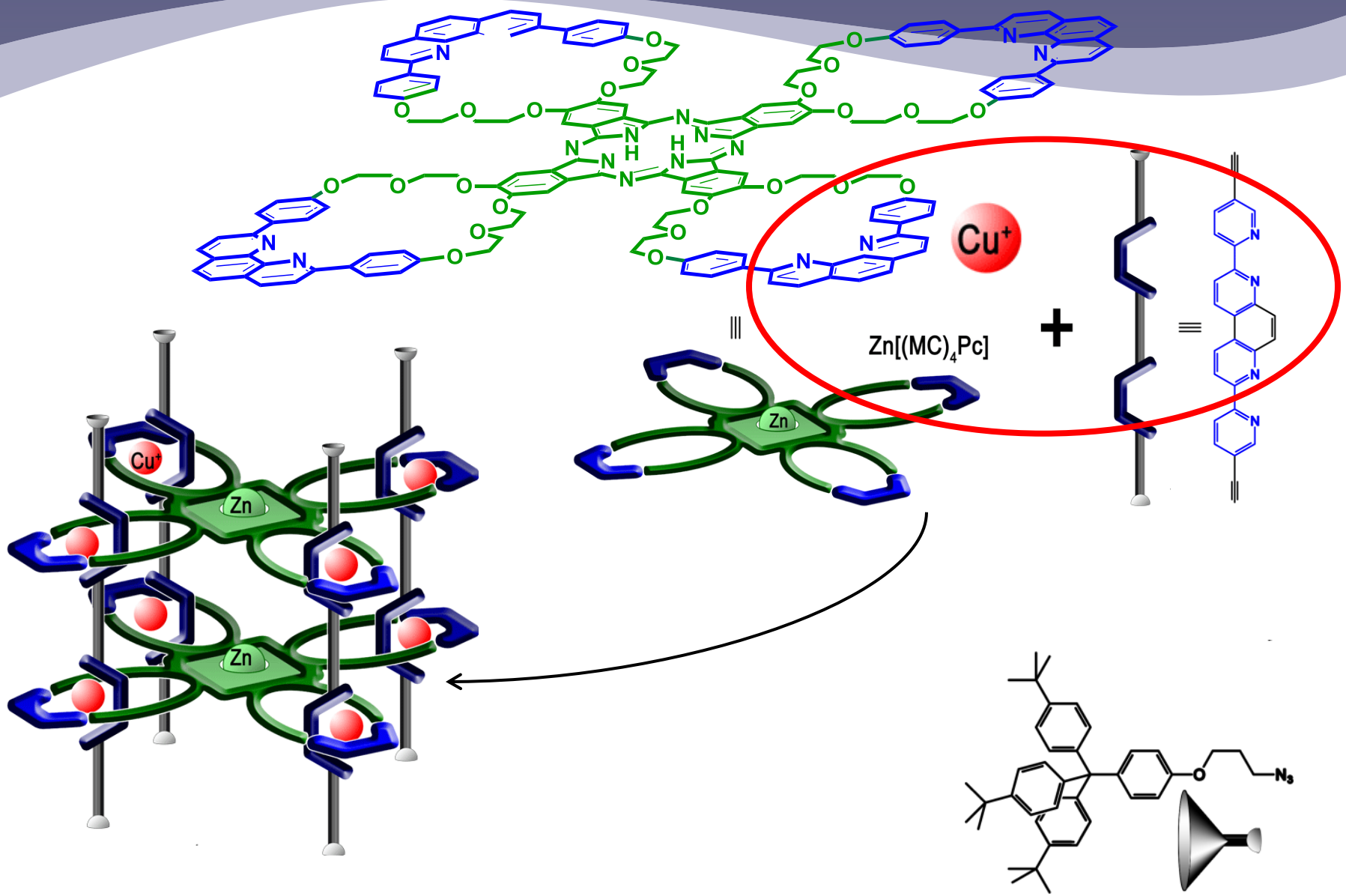




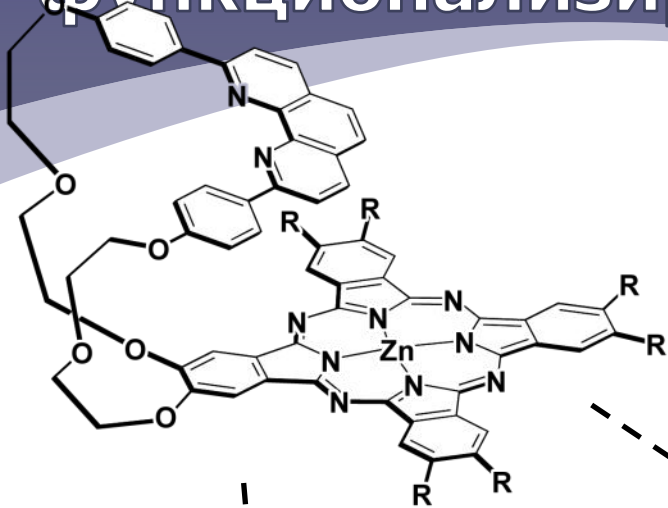
Российско-французская молекула Совместно с проф. Ж.-П. Соважем



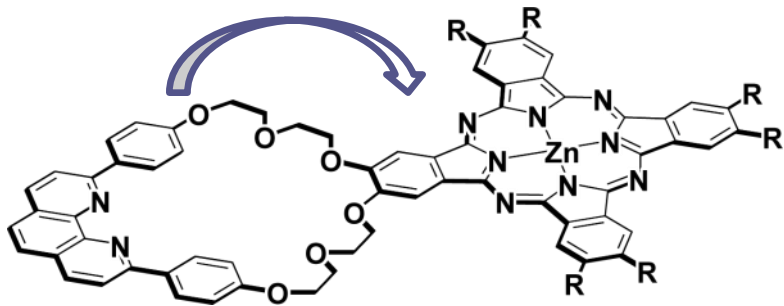
Российско-французская молекула Совместно с проф. Ж.-П. Соважем



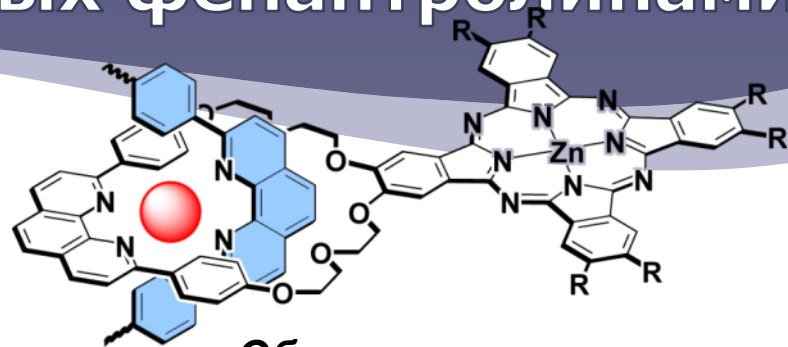
Перспективы использования фталоцианинов, функционализированных феноantroлинами



Молекулярные переключатели

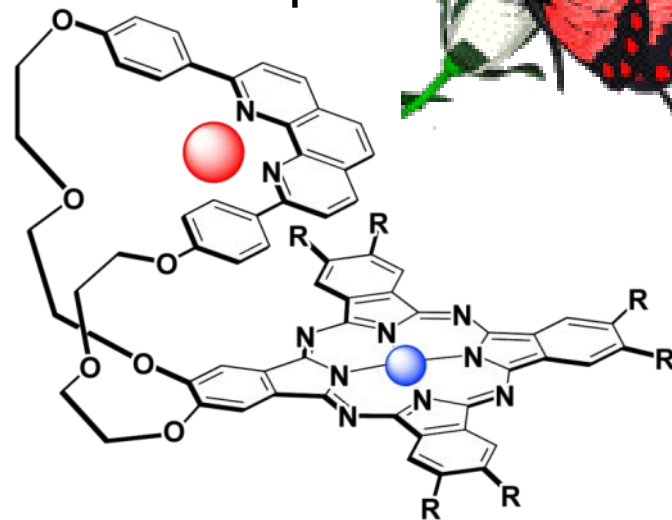


Смещение феноантролина на $\sim 8\text{\AA}$ при конформационном переходе



Образование ротаксанов

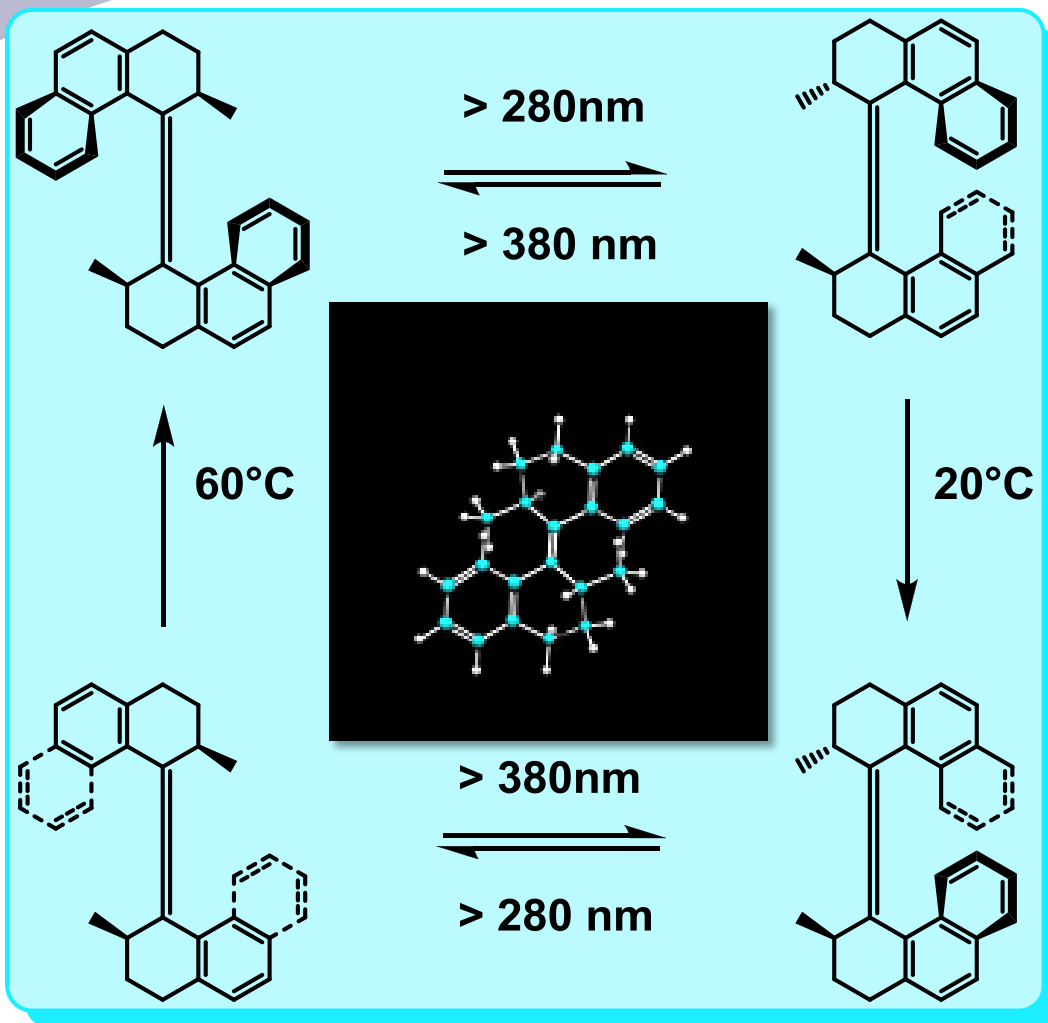
Гетероядерные комплексы



Молекулярный мотор



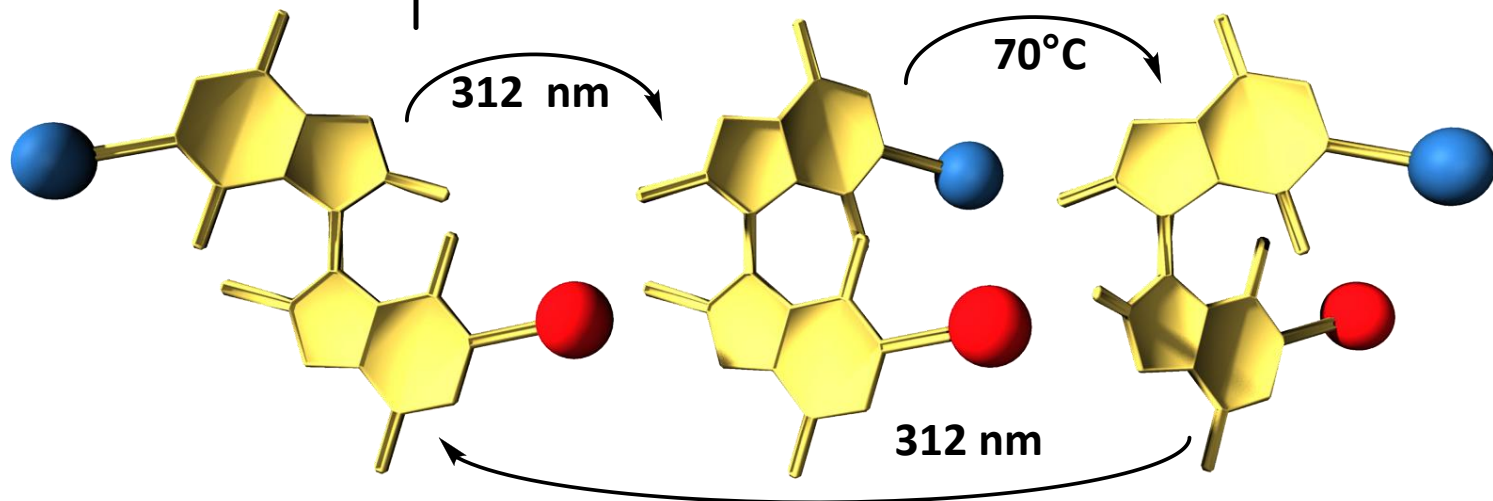
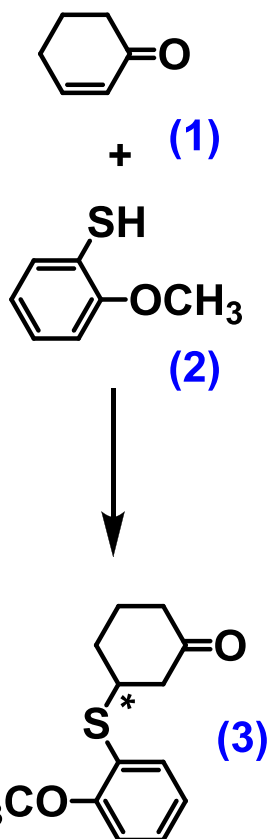
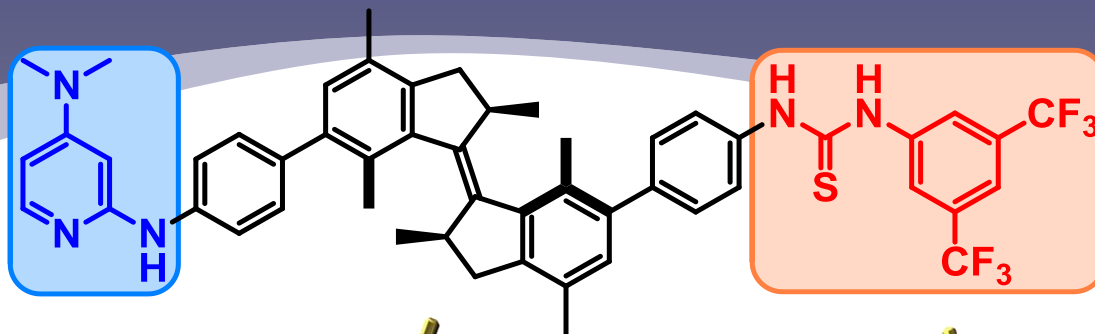
Prof. Bernard FERINGA
University of Groningen



Обратимая фотоуправляемая
изомеризация стерически-
затрудненных алкенов

• *Nature*, 1999, 401 (6749), 152

Катализатор с переключаемой стереоселективностью



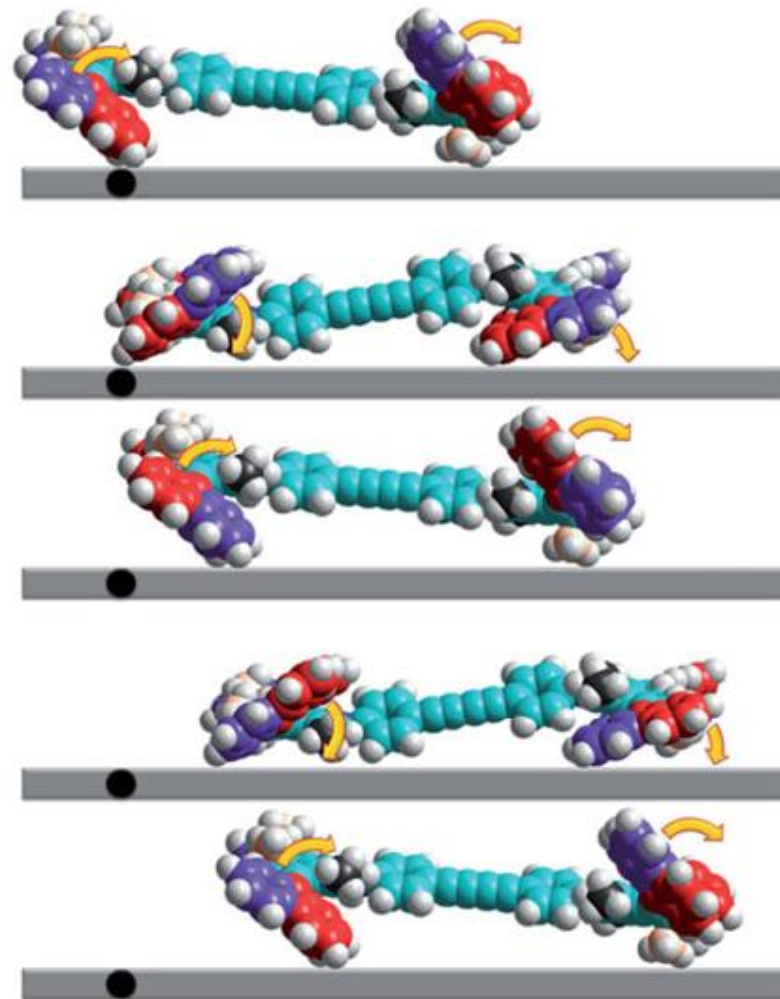
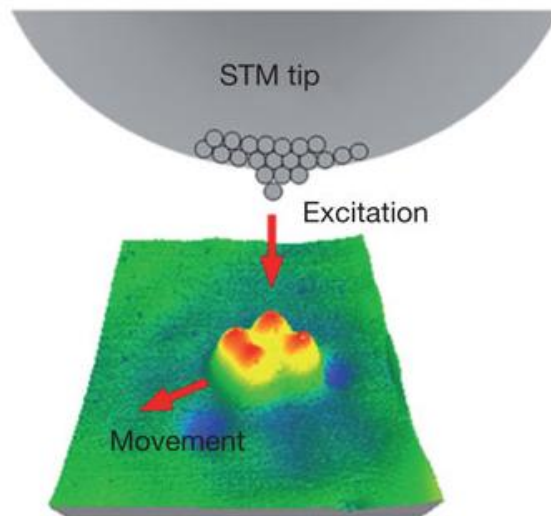
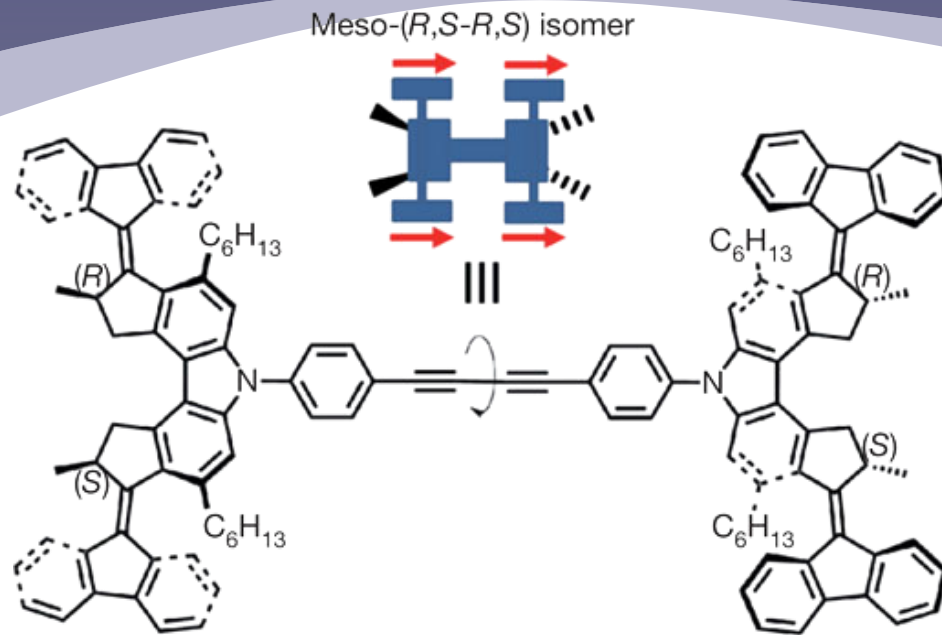
Катализ
образования
рацемического
(3)

Катализ
образования
R-(3)

Катализ
образования
S-(3)

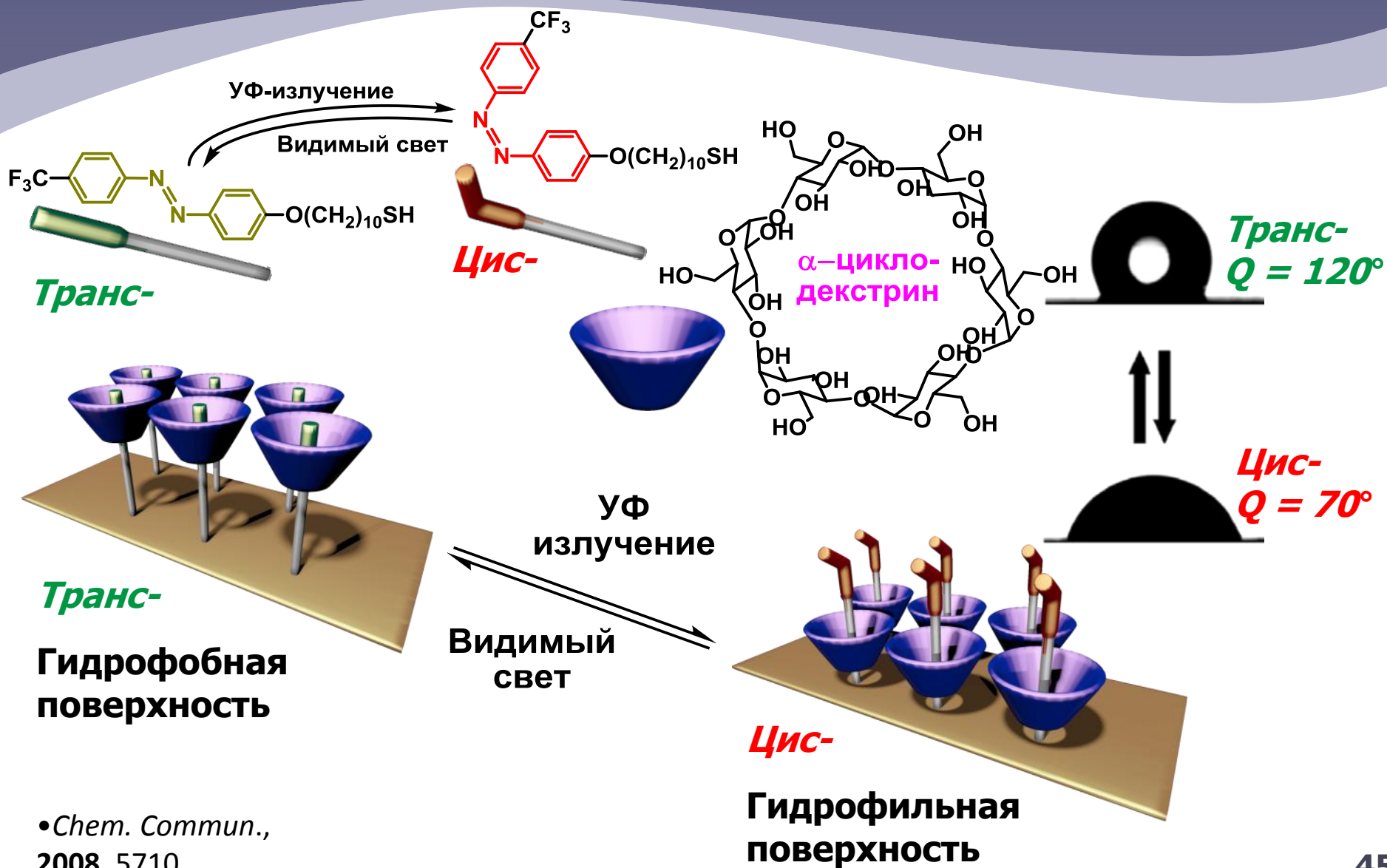
• *Science*, 2011, 331, 1429

Молекулярная нано-машина

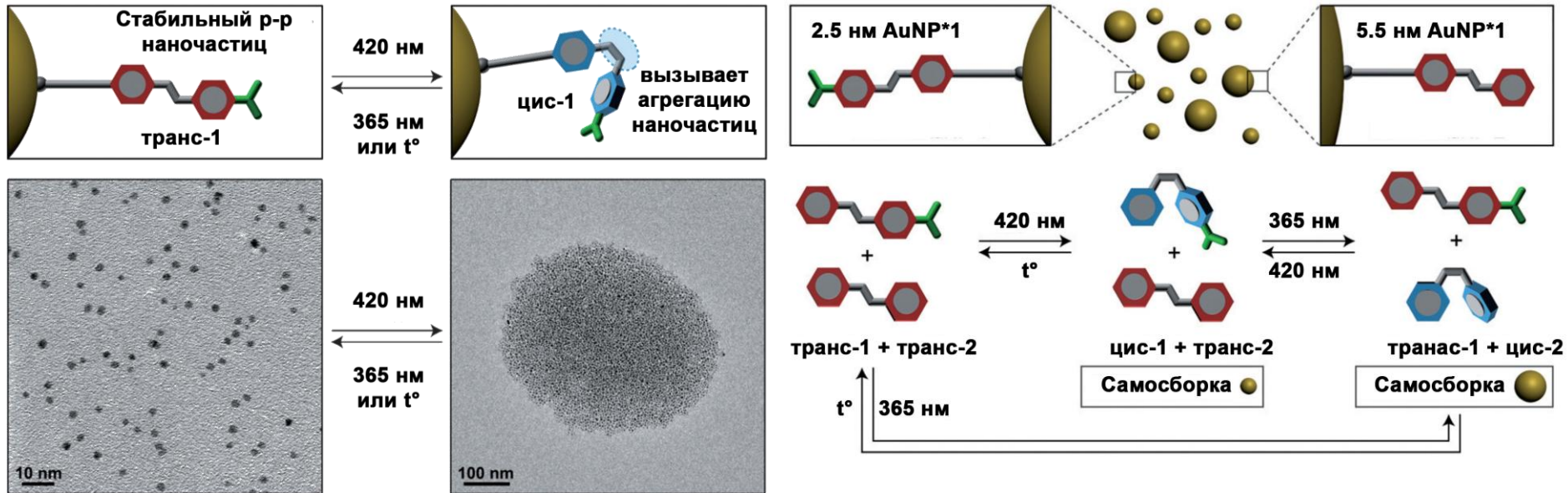
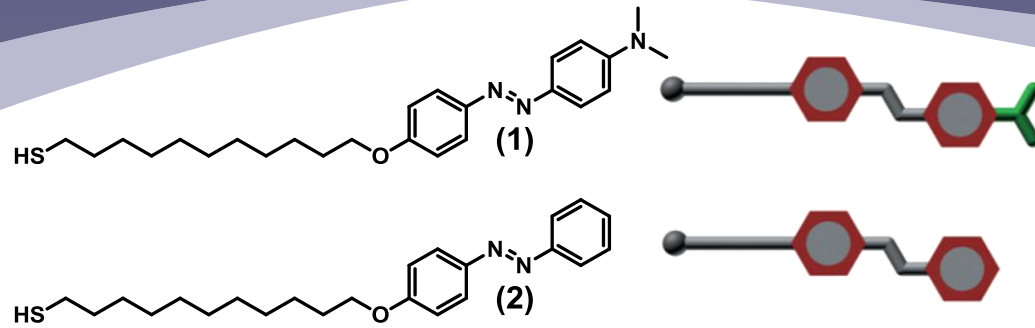


• *Nature*, 2011,
479, 208–211

Фотоиндуцированное переключение гидрофобности поверхности



Селективная фотоконтролируемая обратимая агрегация наночастиц золота

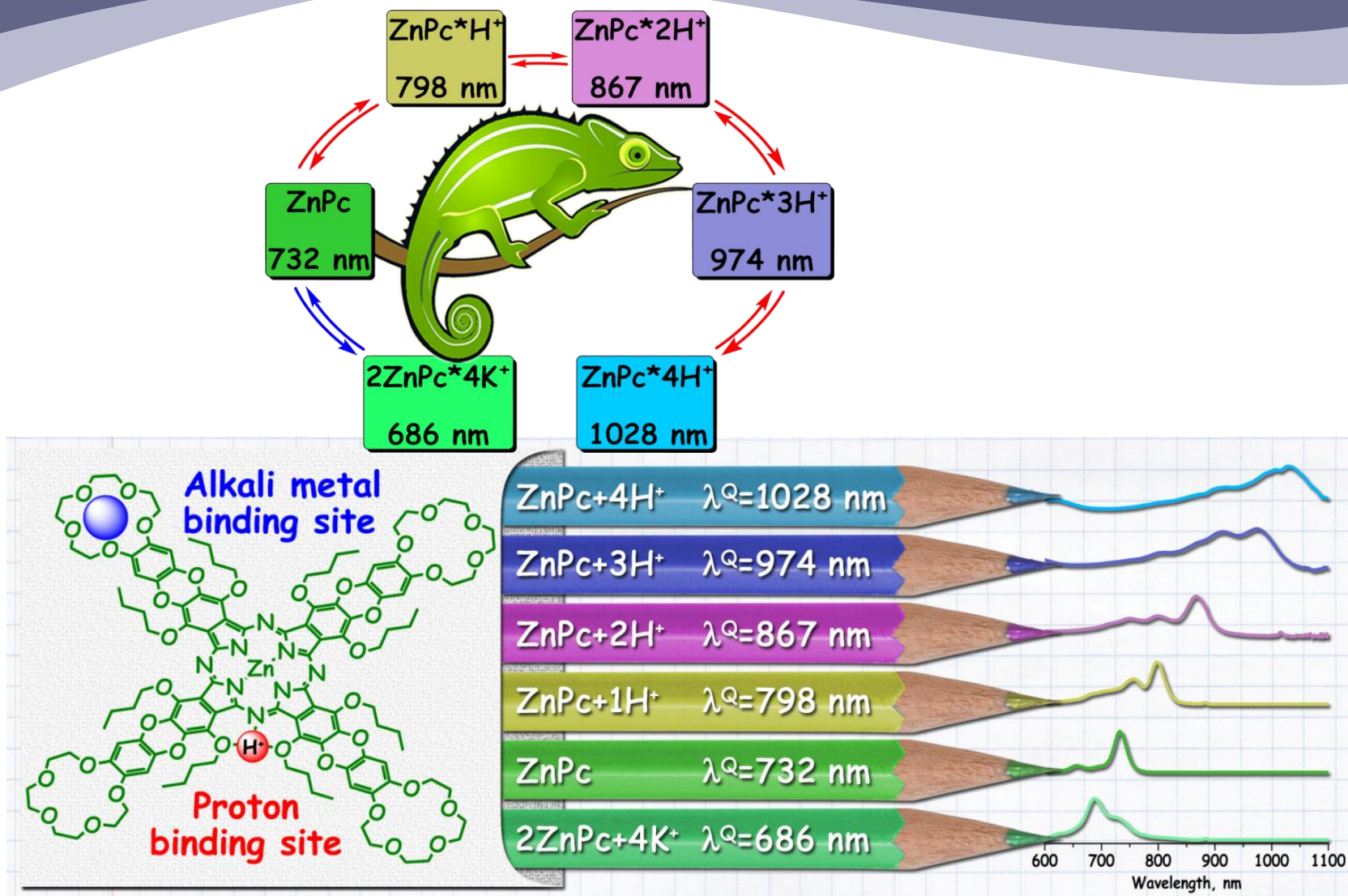


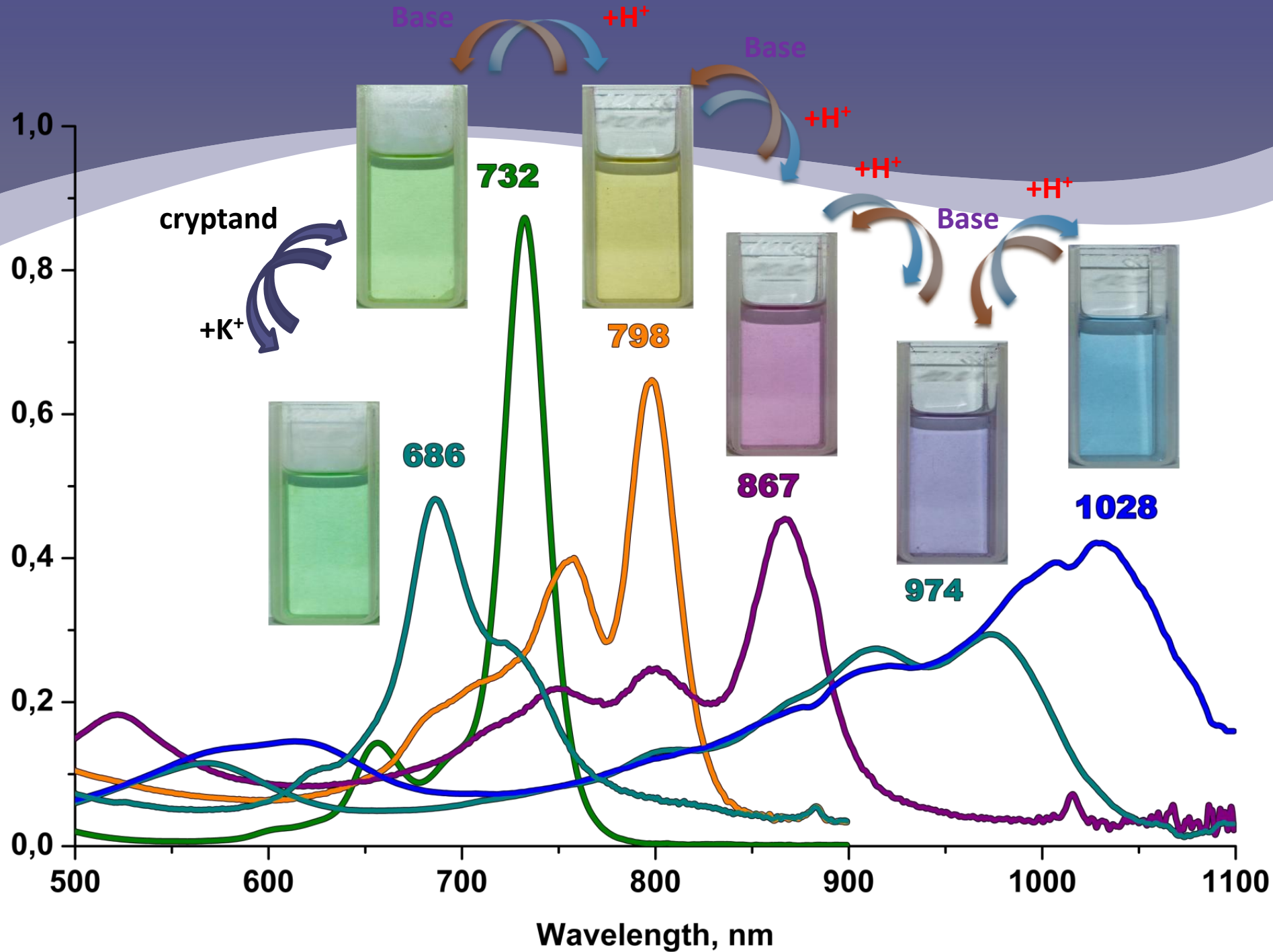
Молекулярный переключатель (molecular switch)

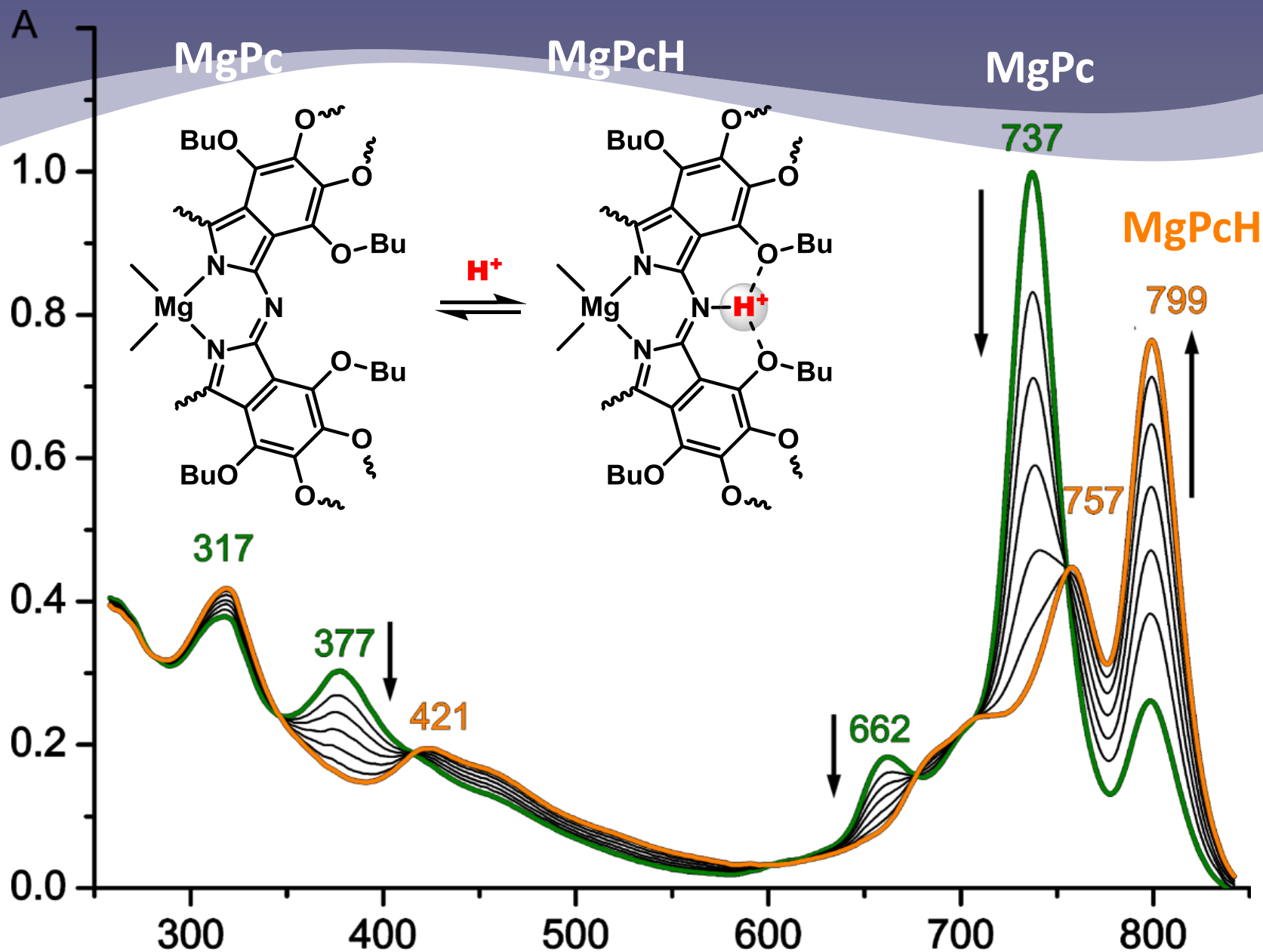
молекула, которая может существовать в двух или более устойчивых формах, между которыми возможны обратимые переходы при внешнем воздействии — нагревании, освещении, изменении кислотности среды, действии химических веществ, магнитном или электрическом воздействии

**Фотохромные и электрохромные материалы
Магнитные материалы и материалы для спинтроники
Сенсоры
И т.д.**

Молекулярный хамелеон: обратимая настройка оптических свойств







Перспективы

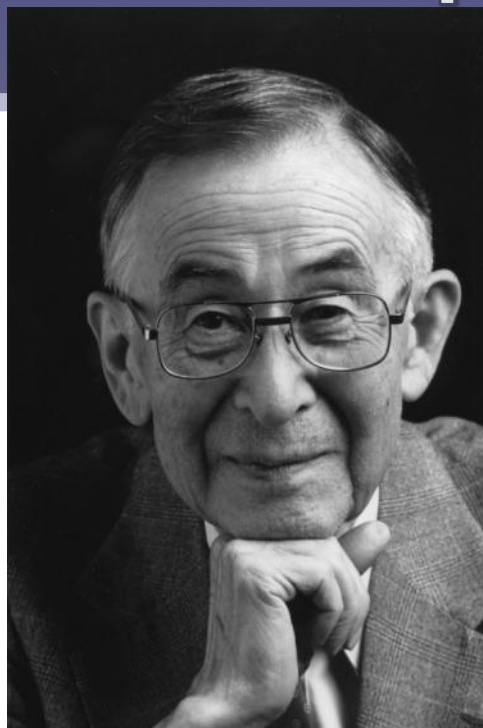
- Информационные системы
- Умные материалы
- Адаптивный катализ
- Самозалечивающиеся материалы
- Системы адресной доставки лекарств
- Настраиваемая медицина
- Мягкие роботы

и т.д.

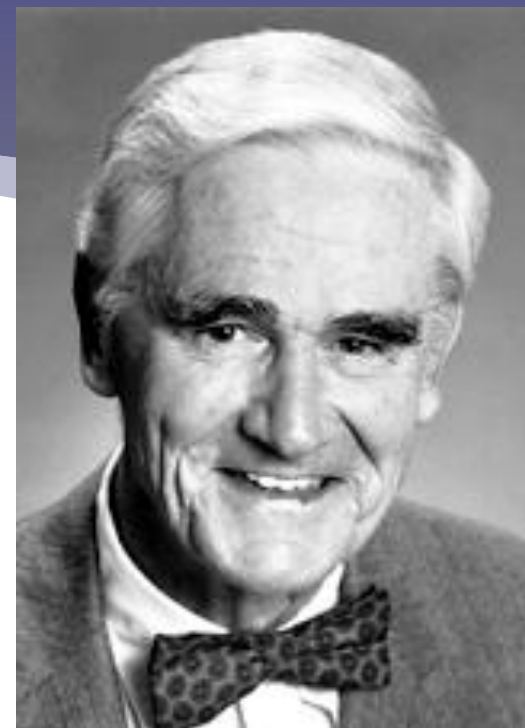
1987 г. Нобелевская премия по химии



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!





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"

Мечты
НЕ РАБОТАЮТ
ПОКА
НЕ РАБОТАЕШЬ
ТЫ



НЕ БОЙСЯ,
ЧТО
НЕ ПОЛУЧИТСЯ.
БОЙСЯ,
ЧТО
НЕ ПОПРОБУЕШЬ.

ЛАЙФХАКЕР