



Супрамолекулярная химия - молекулярная социология

Влияние коллектива на индивидуума зависит от:

- Индивидуума
- Типа коллектива
- Внешних условий

ЛЮДИ

- группа друзей
- альпинистская группа
- фирма
- толпа
- колонна на параде

МОЛЕКУЛЫ

- раствор
 - стекло
 - кристалл
 - пленка
 - мембрана
 - нуклеопротеид

ЛЮДИ

- обстановка в обществе
- условия жизни
- род занятий

МОЛЕКУЛЫ

- температура
- давление
- магнитное поле
- электрическое поле

● Супрамолекулярная химия изучает:

- • Роль среды в химических реакциях
- • Молекулы в составе коллективов:
 - синтез ансамблей молекул
 - межмолекулярные взаимодействия
 - свойства молекул в коллективе
 - свойства коллектива как целого
 - анализ и описание структуры коллектива
 - создание устройств на основе молекулярных коллективов (молекулярная электроника)
 - имитация и изучение биологических процессов
- Влияние условий на коллективы молекул

- Направления исследований (1):
- • Выявление существования межмолекулярных связей и нахождение их энергетических характеристик (при помощи спектроскопических методов - ИК-, КР-, неупругое рассеяние нейтронов),
- • Выявление существования межмолекулярных связей и нахождение их геометрических характеристик (при помощи дифракционных методов),
- • Статистические исследования межмолекулярных взаимодействий на основании анализа данных, накопленных для большого массива соединений,

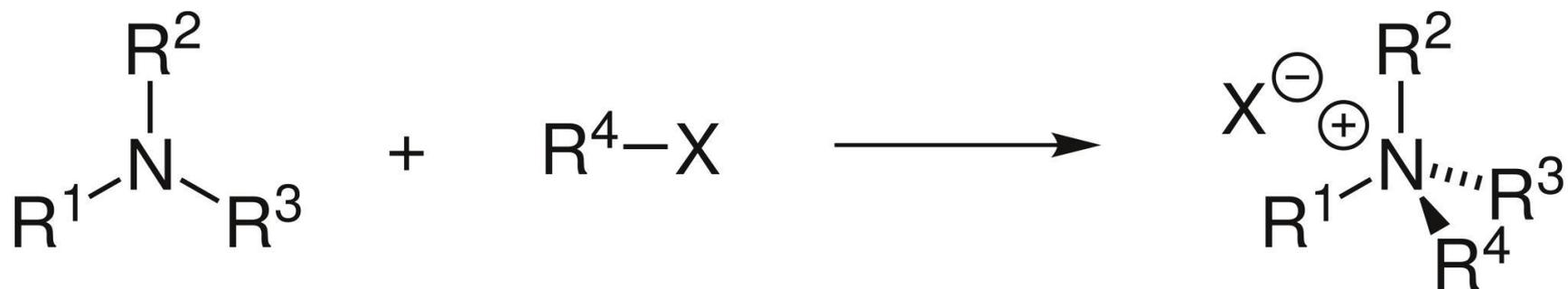
Направления исследований (2):

- Использование межмолекулярных взаимодействий в синтезе химических соединений (новые классы сложных органических молекул, координационных соединений, композиты, биохимический синтез),
- Использование межмолекулярных взаимодействий для дизайна и синтеза новых кристаллических структур (инженерия кристаллов), пленок, жидких кристаллов, мембран, мицелл, а также их модифицирования,
- Использование межмолекулярных взаимодействий для дизайна и синтеза новых материалов с заданными свойствами или для модификации уже имеющихся материалов,

● Направления исследований (3):

- Исследование роли межмолекулярных взаимодействий и надмолекулярной организации в формировании физических свойств (анизотропия отклика на внешние воздействия, такие, например, как изменения температуры, давления), магнитные свойства, цветность и др.,
- Моделирование межмолекулярных взаимодействий для расчетов энтальпий и энтропий с целью предсказания полиморфизма: существования, условий получения и свойств максимально возможного числа полиморфных модификаций,
- Экспериментальное и теоретическое исследование роли межмолекулярных взаимодействий в фазовых переходах и химических реакциях с участием супрамолекулярных ансамблей.

- “Реакция неотделима от среды, в которой она протекает” Н. Меншуткин, 1890 г.



Влияние среды на константу скорости (при 20°C) реакции Меншуткина

Растворитель	k, относительная
гексан	1
эфир	120
хлороформ	1300
нитрометан	110 000

СРЕДА:

- • Растворитель
- • Любые иные ионы / молекулы
- • Окружение в кристалле
- • Подложка
- • Матрица
- • Клетка

РОЛЬ ИНДИВИДУУМА

- H_2S H_2O
- $T_{\text{кип}} = -62^\circ\text{C}$ $T_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C}$

РОЛЬ УСЛОВИЙ

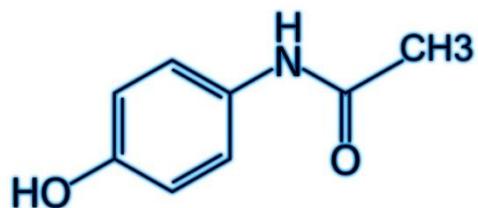
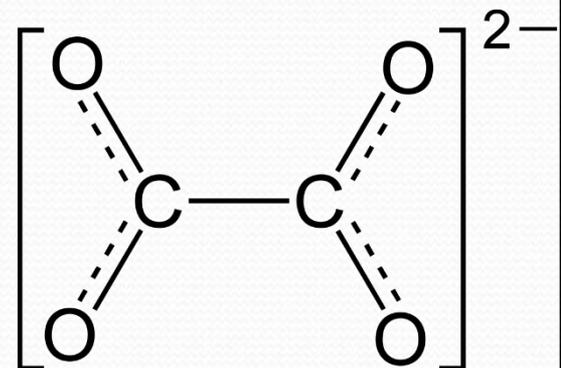
- пар
- • жидкость
- • 13 видов кристаллических льдов
- • несколько видов аморфных льдов

РОЛЬ КОЛЛЕКТИВА

	ВОДА	ЛЕД обычный	ЛЕД высокого давления
угол Н-О-Н	106	107	109
внутри и межмолекулярные НО связи	разупорядочены		равны
плотность, г/см ³	1,0	0,92	2,8

- 
- Влияние среды на индивидуума:
 - • Изменение конформации
 - • Валентная изомеризация
 - • Изменение дипольного момента
 - • Влияние на химическую устойчивость
 - • Влияние на маршрут реакции

- Изменение конформации :
- Оксалат -ион
- • Изолированный - скрученный (90°);
- • В кристалле - плоский



Парацетамол

- Парацетамол
- Изолированная молекула - плоская;
- • В кристалле - скрученная (20°)

Дипольные моменты :

	Изолированная молекула	Кристалл
Мочевина	5.15	7.04
Гистидин	15.9	17.4

Влияние среды на аминокислоты:

- Кристаллы, водные растворы

- цвиттер-ионы
 $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CHR}-\text{COO}^-$

Гидрофобные матрицы

молекулы

$\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$

Роль среды в химических реакциях

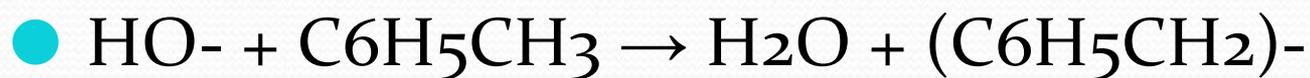
- ОТНОСИТЕЛЬНАЯ КИСЛОТНОСТЬ
- • Газовая фаза:
 - $\text{H}_2\text{O} < \text{CH}_3\text{OH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 < \text{CH}\equiv\text{CH} < \text{CH}_3\text{COCH}_3$
- • Водные растворы:
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \lll \text{H}_2\text{O}$ (в 1020 раз!)

Молекулярные кристаллы

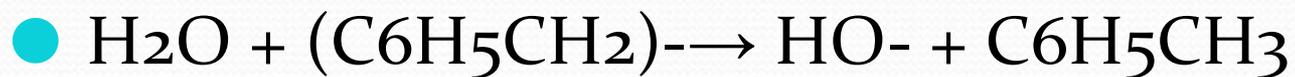
- Молекула - в окружении себе подобных

Топохимический принцип: Стереохимический ход превращения контролируется взаимодействиями реагирующих молекул с их окружением в кристалле, то есть локальной структурой вблизи места реакции

● • Газ:



● • Водный раствор:



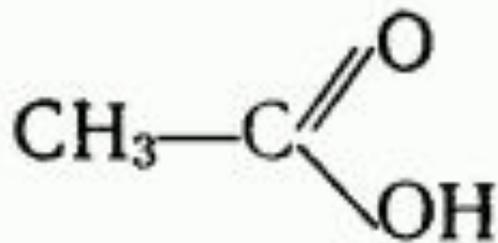
- • Газ:
- Большие анионы с делокализованным зарядом •
- Водный раствор:
- Малые анионы с более высокой плотностью заряда

- $\text{HA} + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{BH}$ •
- Газ: Кислотность определяется энергией разрыва связи HA и сродством к электрону иона B- •
- Водный раствор: Кислотность определяется взаимодействием с растворителем

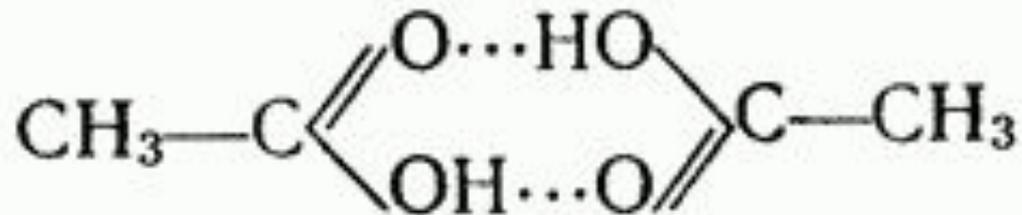
Супрамолекулярные системы



- Супермолекулы: хорошо определенные, дискретные межмолекулярные ассоциаты нескольких компонентов - рецептора и его субстрата (ов), двух и более молекул и т. д.
- Супрамолекулярные ансамбли: полимолекулярные образования, возникающие при ассоциации неопределенно большого числа компонентов в специфическую фазу, которая может быть охарактеризована определенной микроскопической организацией и макроскопическими свойствами

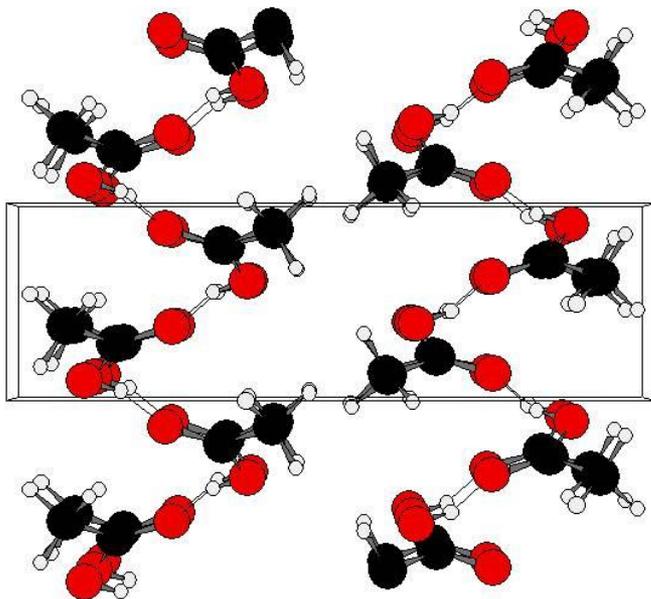


мономер

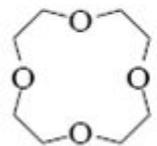


димер

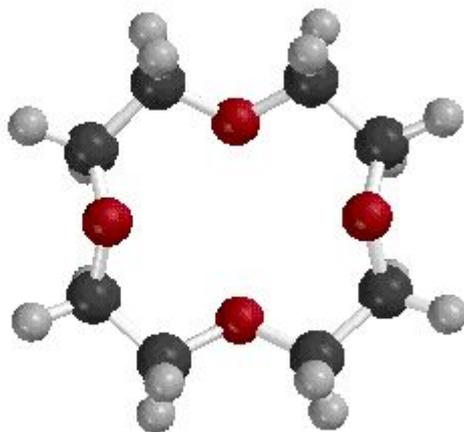
Кристалл уксусной кислоты



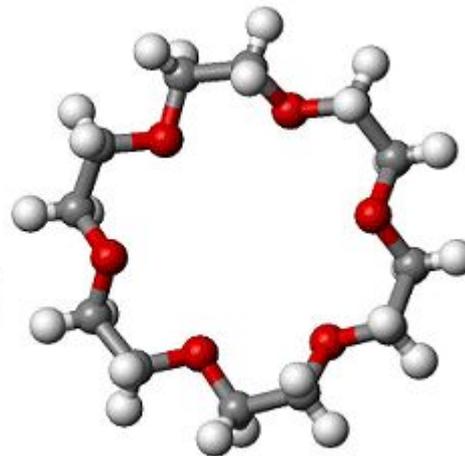
—



12-Краун-4

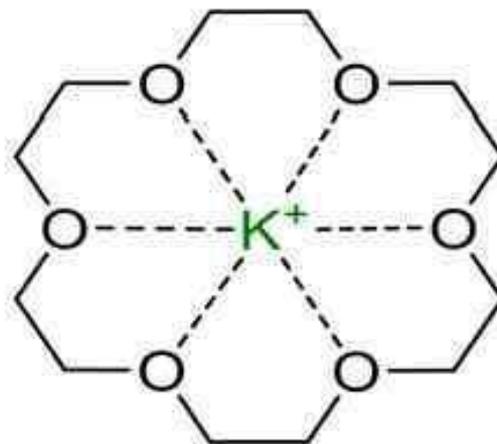
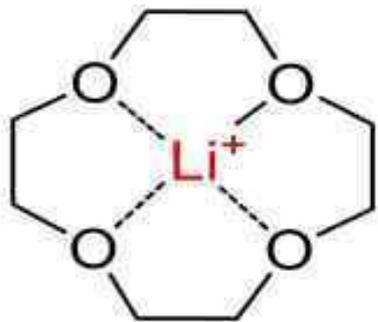


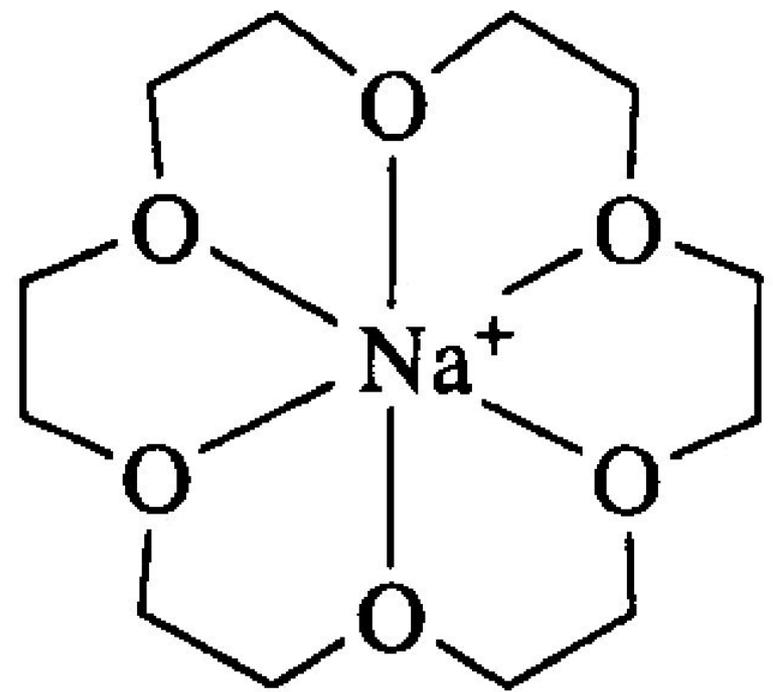
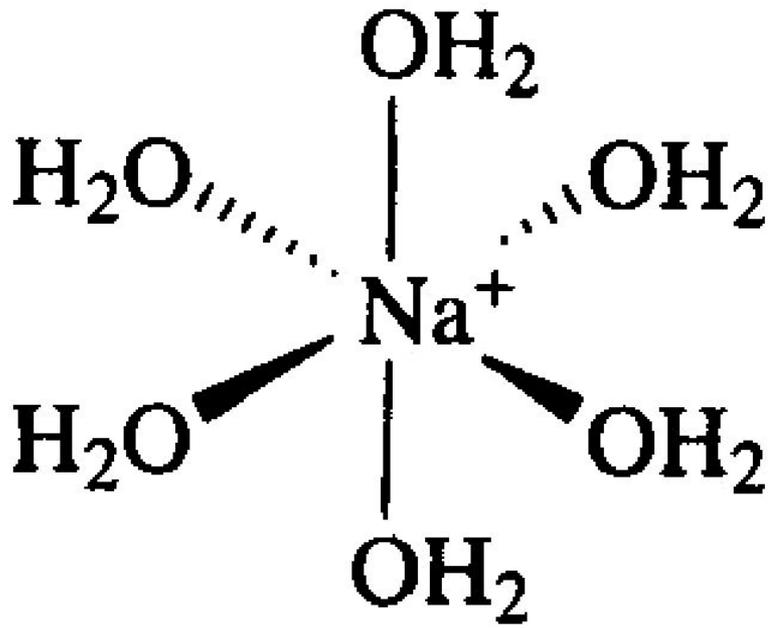
18-Краун-6





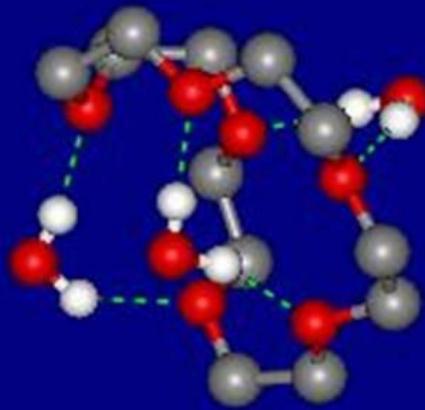
Комплексы краун-эфиров с катионами щелочных металлов



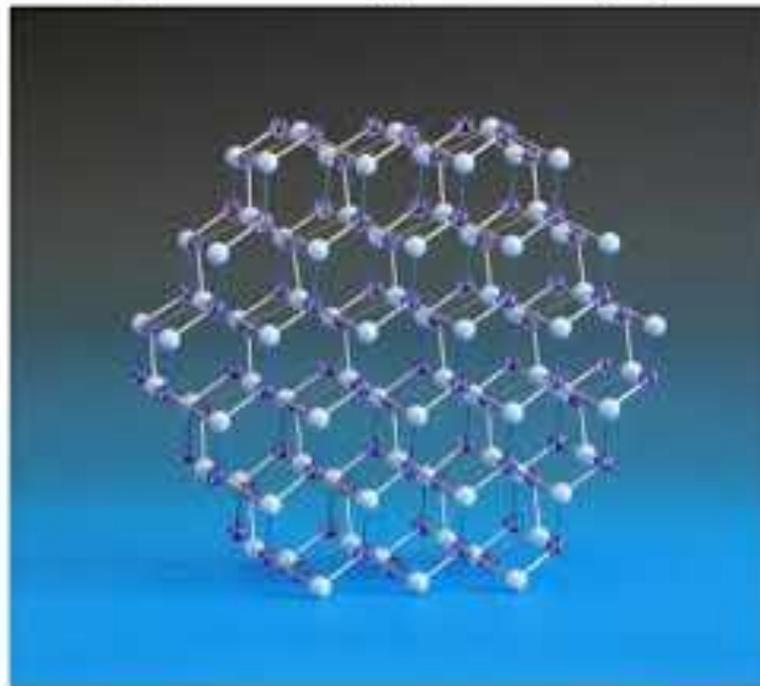


. Na^+ -комплексы с молекулами воды (а) и краун-эфиром (б)

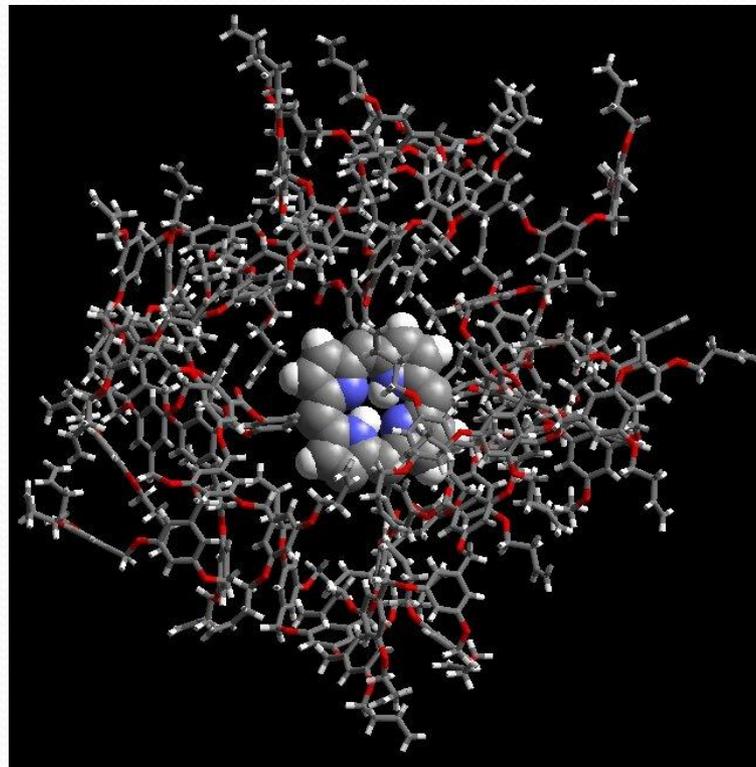
Краун-эфир в растворе



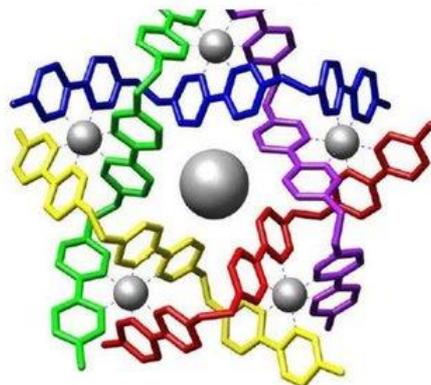
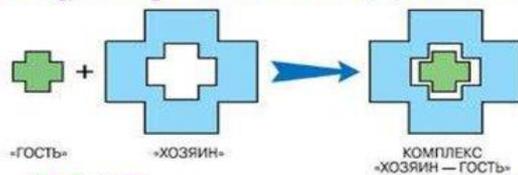
Кристаллоподобный эфир



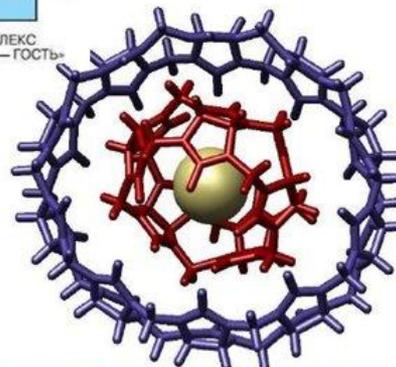
Примеры больших супермолекул, дендиммеры



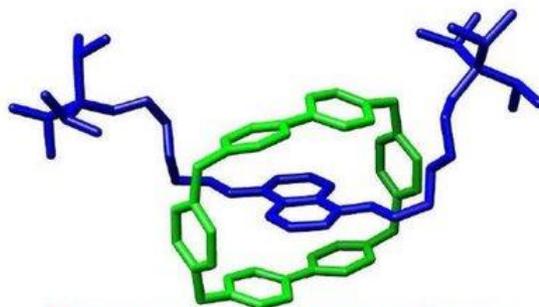
Супрамолекулярные соединения (комплексы комплексов)



Пример механически-скреплённого молекулярного ансамбля ротаксана

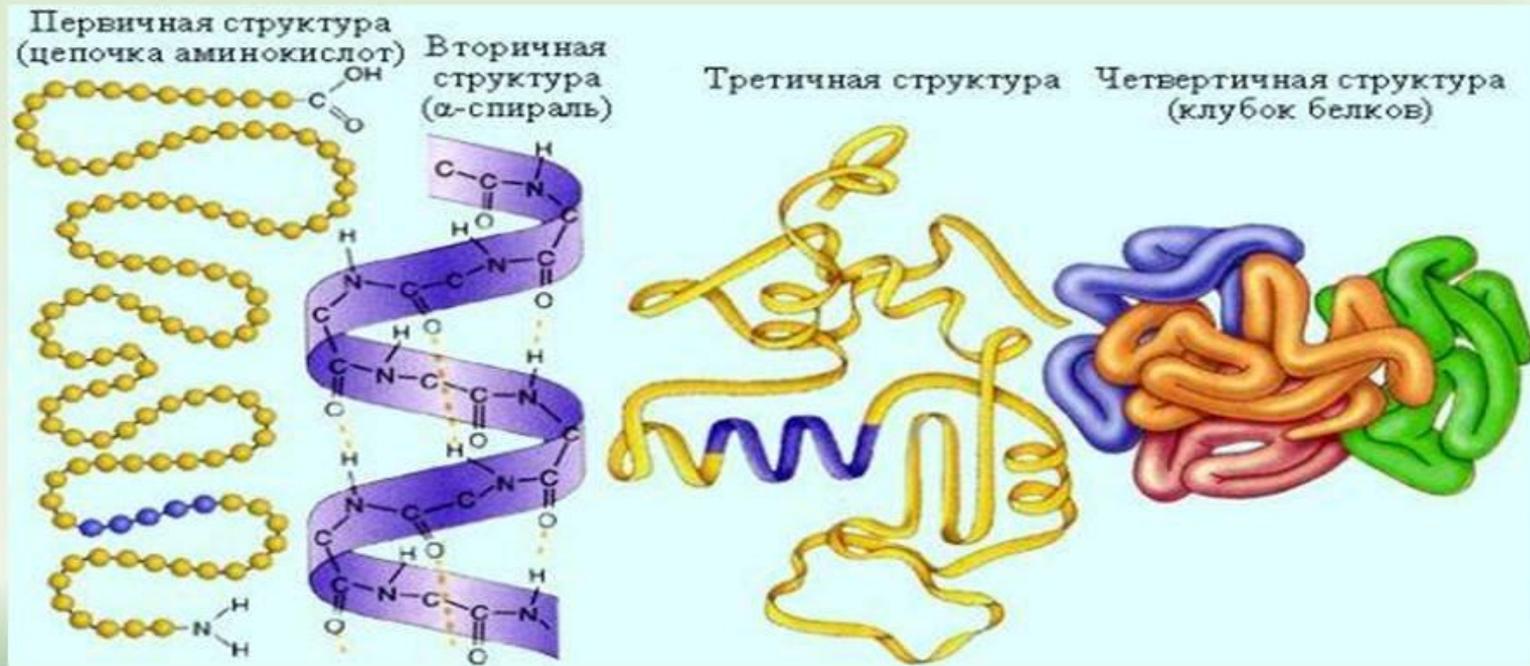


Супрамолекулярный комплекс нона хлора, кукурбит[5]урила и кукурбит[10]урила.



Соединение типа гость-хозяин р-ксилиламмония, связанного с кукурбитурилом

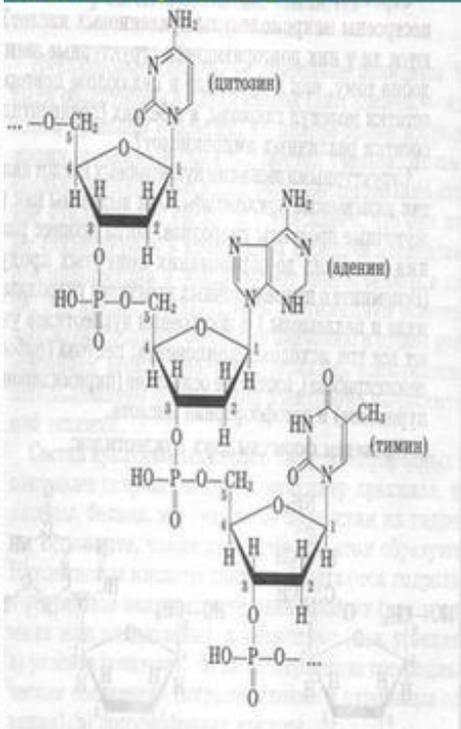
Уровни организации белковой молекулы



Структура молекулы нуклеотидов

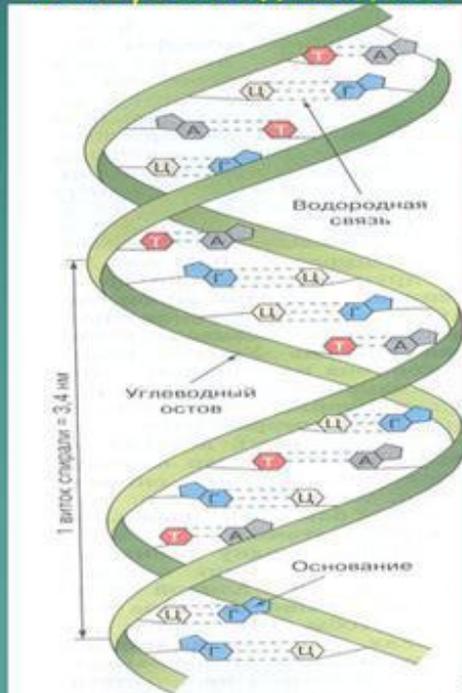
первичная

Чередование
моноклеотидов



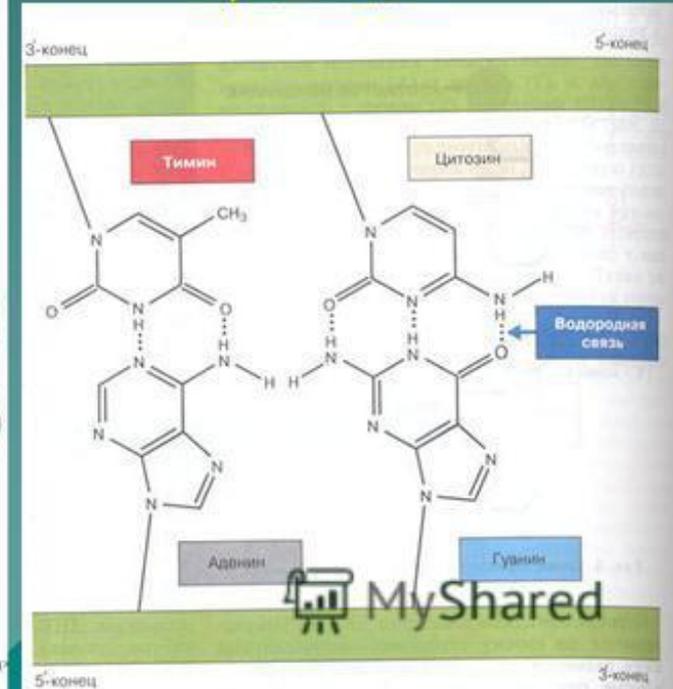
вторичная

Двойная спираль, состоящая из
двух переплетенных
полинуклеотидных цепей

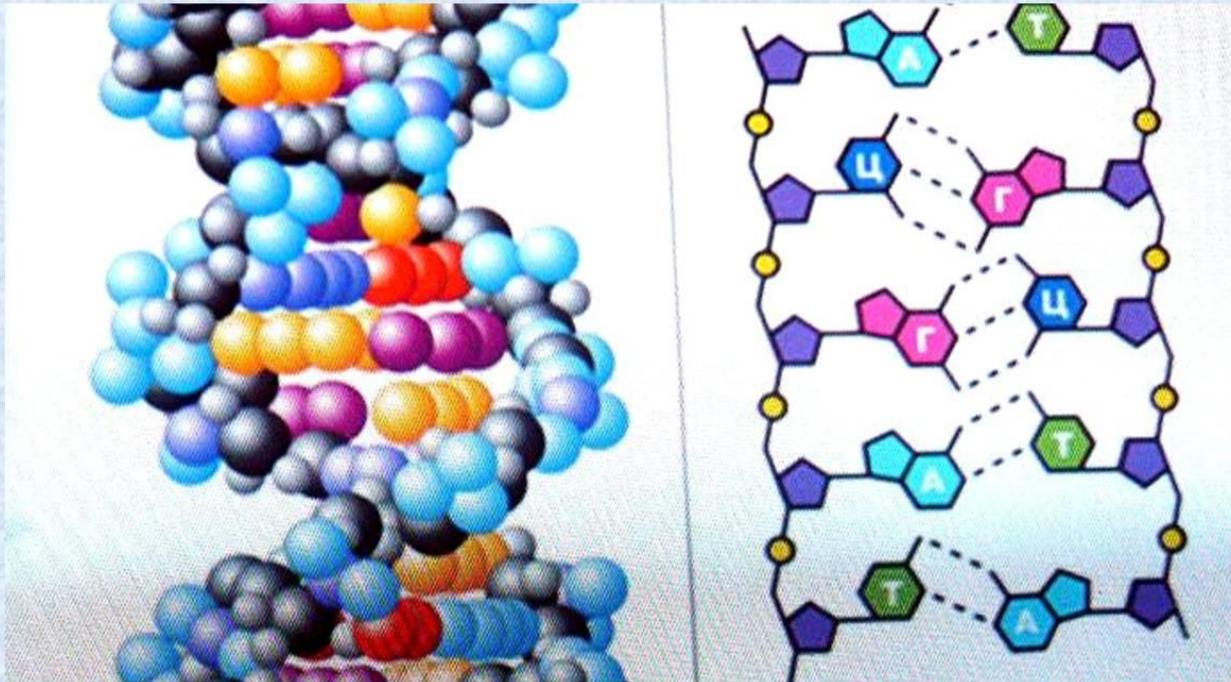


третичная

Пространственное
расположение ДНК и РНК в
виде компактной палочки,
клубка и т.д.



Вторичная структура нуклеиновых кислот

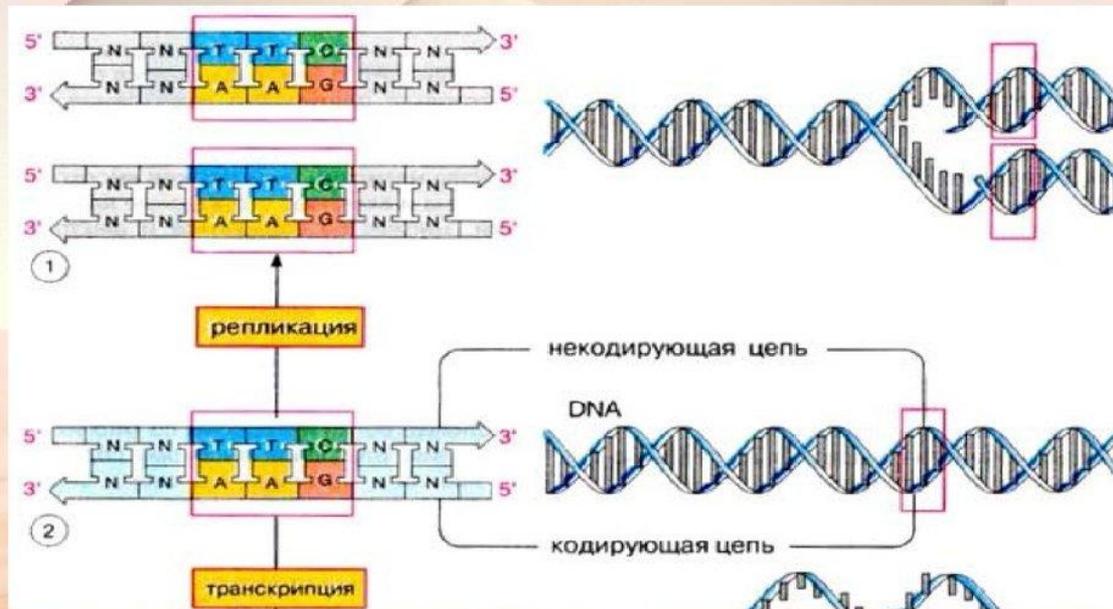


Молекула ДНК – спиральная, состоит из двух полинуклеотидных цепей, закрученных вокруг общей оси – **вторичная структура**. Пары оснований располагаются строго перпендикулярно оси двойной спирали, подобно перекладинам в перевитой веревочной лестнице. Эти пары имеют почти точно одинаковые размеры, поэтому в структуру двойной спирали «вписываются» любые последовательности пар оснований. Данное строение и отражает модель Уотсона-Крика.

- В основе синтеза лежат:
- • Самоорганизация
- • Молекулярное распознавание •
Комплементарность взаимодействий и формы
- • Принцип “ключ-замок” •
- Высокая селективность

Биологические процессы

Репликация → Транскрипция



SU.RENDER'98 "Three Graces"

Репликация и транскрипция

За счет селективности достигаются:

- • Управление составом продуктов
- • Контроль за полиморфизмом
- • Контроль за биологическими процессами

- 1. Влияние растворителя на реакции - 19 век
- 2. Возможность образования молекулярных и ионномолекулярных ассоциатов, не объяснимых представлениями о валентных связях - Конец 19-начало 20 века
- 3. Влияние кристаллических структур на свойства и реакции - Начало 20 века
- 4. Принцип “ключ-замок” Фишера (геометрическая комплементарность для молекулярного распознавания) - 1894 год
- 5. Правило аналогии Никитина (роль пространственной комплементарности в образовании смешанных молекулярных кристаллов) - 1936-1939

Выводы:

- Реакция неотделима от среды, в которой она происходит
- Поэтому возникла необходимость перейти от химии индивидуальных молекул к химии молекул в коллективе

Выводы:

- Супрамолекулярная химия имеет дело с супермолекулами и супрамолекулярными ансамблями
- За образование, структуру и свойства тех и других отвечают сравнительно слабые межмолекулярные взаимодействия

Выводы

- Перейдя от индивидуальных малых молекул к супермолекулам и супрамолекулярным ансамблям, химия вплотную приблизилась к системам и проблемам биологии
- Супрамолекулярные устройства могут достичь биологических по селективности и тонкости регулировки, превосходя их по разнообразию (?)