

**История развития и
предмет исследования
супрамолекулярной
химии. Классификация
супрамолекулярных
соединений.**

Супрамолекулярная (надмолекулярная) химия (Supramolecular chemistry) — междисциплинарная область науки, включающая химические, физические и биологические аспекты рассмотрения более сложных, чем молекулы, химических систем, связанных в единое целое посредством межмолекулярных (нековалентных) взаимодействий. Объекты супрамолекулярной химии — супрамолекулярные ансамбли, строящиеся самопроизвольно из комплементарных, т. е. имеющих геометрическое и химическое соответствие фрагментов, подобно самопроизвольной сборке сложнейших пространственных структур в живой клетке.

Определение по Жан-Мари Лену: С.х. – химия за пределами молекулы, описывающая сложные образования, которые являются результатом ассоциации двух (или более) химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами.

Согласно терминологии супрамолекулярной химии, компоненты супрамолекулярных ассоциатов принято называть **рецептор** (ρ) и **субстрат** (σ), где субстрат — меньший по размеру компонент, вступающий в связь. Термины **соединение включения**, **клатрат** и **соединение (комплекс) типа гость—хозяин** характеризуют соединения, существующие в твёрдом состоянии и относящиеся к твёрдым супрамолекулярным ансамблям.

Объекты классической химии – молекулы, объекты супрамолекулярной химии – супермолекулы и их ансамбли

Основные понятия и термины супрамолекулярной химии

Супермолекулы – олигомолекулярные образования

Супрамолекулярные ансамбли – полимолекулярные ассоциаты

Типы взаимодействия: ван-дер-ваальсовы силы (< 5 кДж/моль), пи-пи стекинг (0-50 кДж/моль), водородная связь (4-120 кДж/моль), донорно-акцепторные взаимодействия

Принцип плотной упаковки (А. Китайгородский)

молекулы, моделируемые внеш. контуром пересекающихся ван-дер-ваальсовых сфер атомов, в кристаллах "касаются", т.е. не проникают друг в друга и не висят в пустоте. Расстояния между контактирующими атомами соседних молекул обычно отличаются от суммы ван-дер-ваальсовых радиусов не более чем на 5%. При этом молекулы (рис., з) располагаются достаточно плотно (выступ к впадине). Коэф. плотности упаковки $k = zV_{\text{мол}}/V_{\text{яч}}$, где z - число молекул в ячейке, $V_{\text{МОЛ}}$ - объем молекулы, $V_{\text{яч}}$ - объем ячейки, близок к 0,7.

Комплементарность строения

Рецепторы: Кавитанды, краун-эфир, криптанды

Супермолекулы:

Комплексы типа гость-хозяин

Ротаксаны, Катенаны, узлы, дендримеры

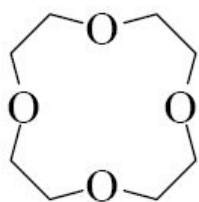
Соединения включения: Клатраты, Интеркалаты

Темплатный (матричный) синтез

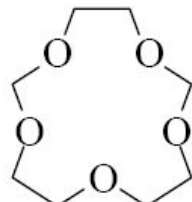
Принцип самосборки (self assembling)

Супрамолекулярные структуры - примеры

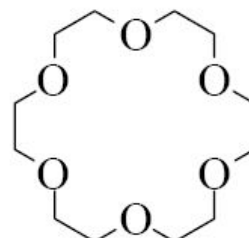
Краун-эфиры и их комплексы различного состава



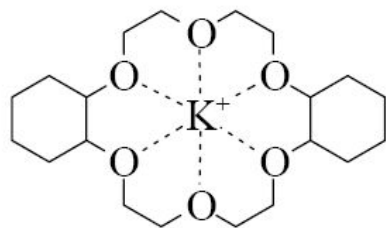
12-Краун-4



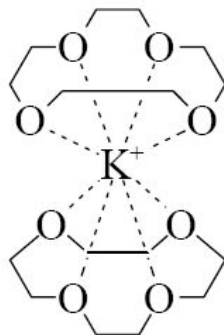
15-Краун-5



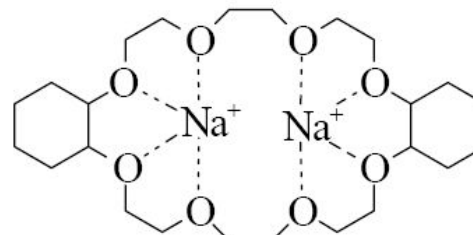
18-Краун-6



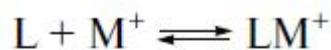
1 : 1



2 : 1



1 : 2

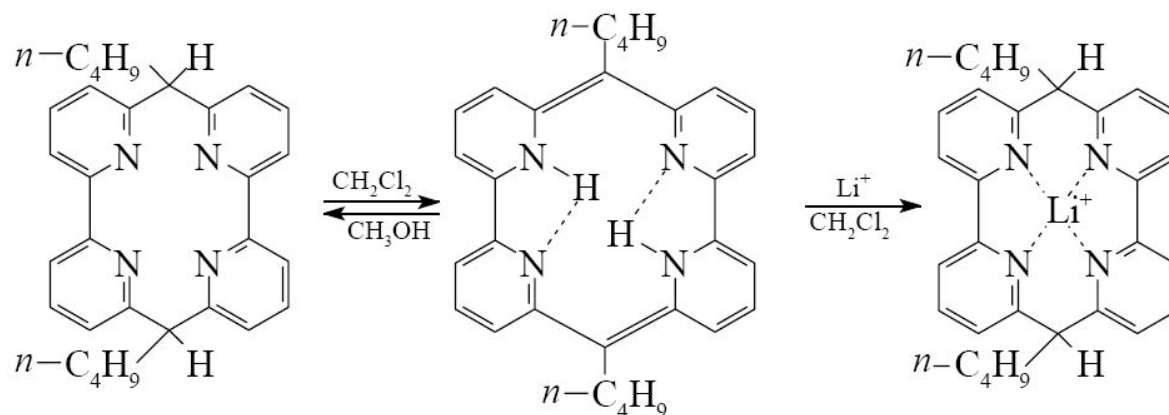
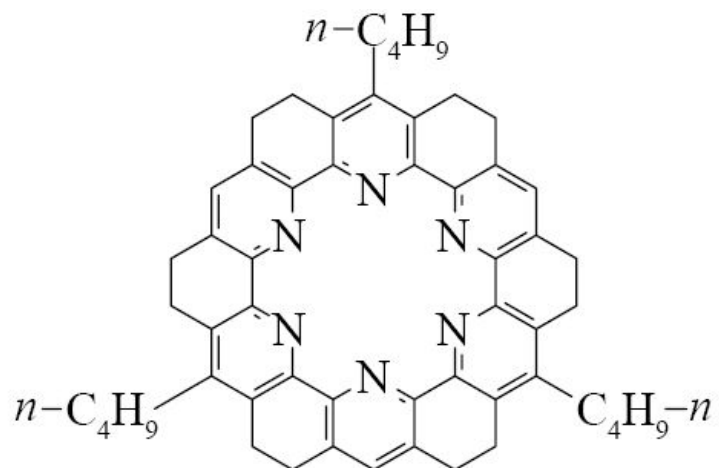
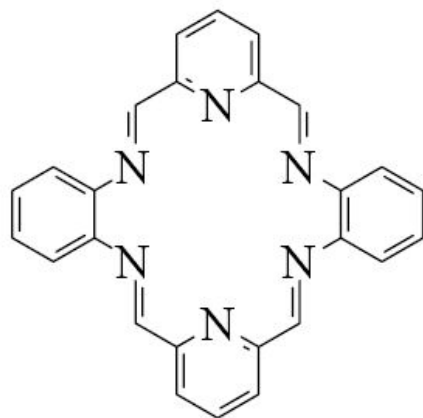


$$K_s = \frac{[LM^+]}{[L][M^+]}$$

| Катион | Диаметр, Е | Краун-эфир | Диаметр полости, Е |
|------------------------------|------------|------------|--------------------|
| Li ⁺ | 1,36 | 12-Краун-4 | 1,2–1,5 |
| Na ⁺ | 1,90 | 15-Краун-5 | 1,7–2,2 |
| K ⁺ | 2,66 | 18-Краун-6 | 2,6–3,2 |
| NH ₄ ⁺ | 2,86 | 18-Краун-6 | 2,6–3,2 |
| Rb ⁺ | 2,94 | 18-Краун-6 | 2,6–3,2 |
| Cs ⁺ | 3,38 | 21-Краун-7 | 3,4–4,3 |

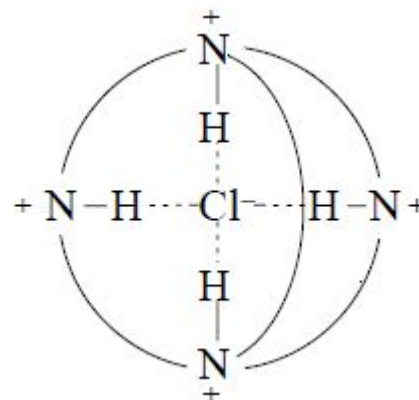
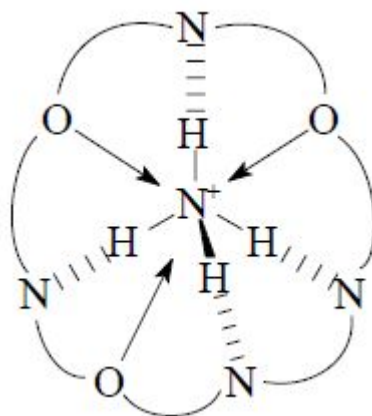
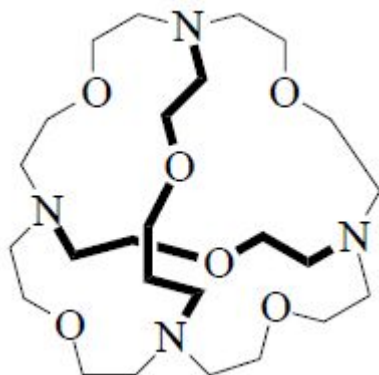
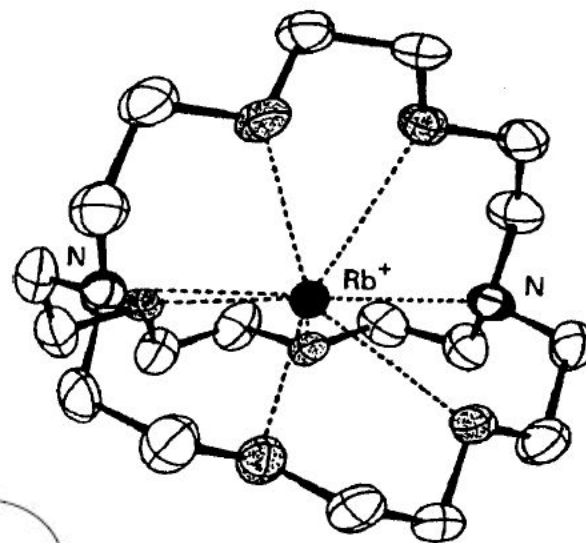
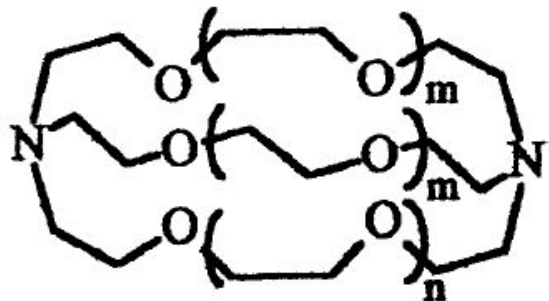
Аза-крауны (торанды)

дают более прочные комплексы с Na^+ и K^+ , чем краун-эфиры

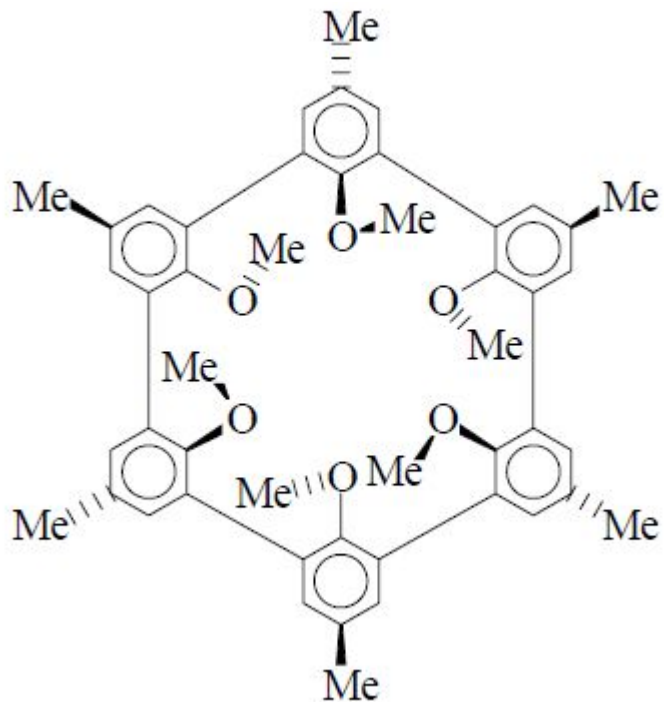


Азакраун-эфир для определения ионов лития

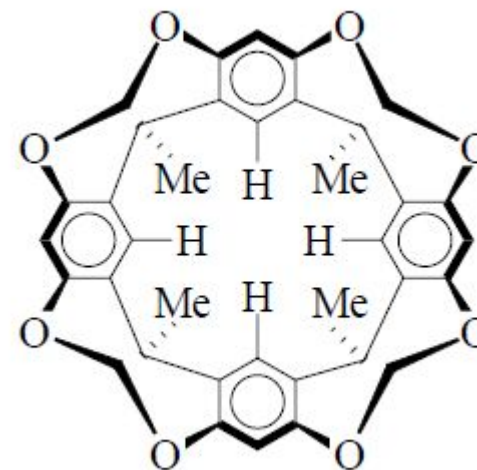
Криптанды и комплексы на их основе



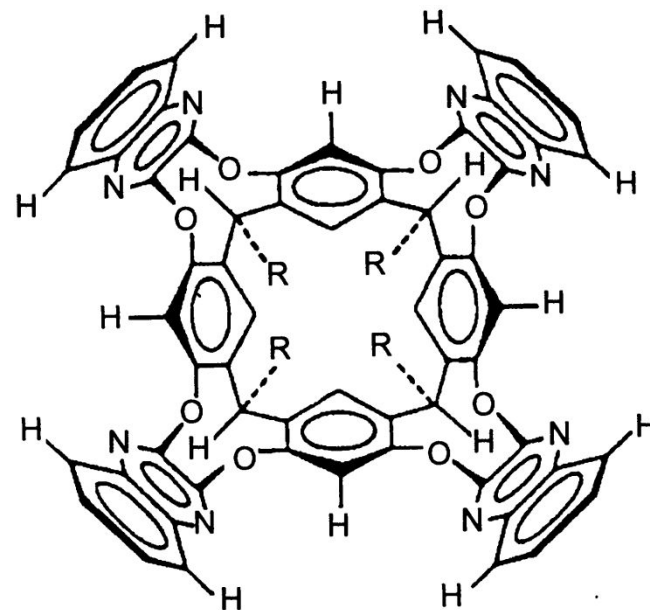
Preorganized receptors



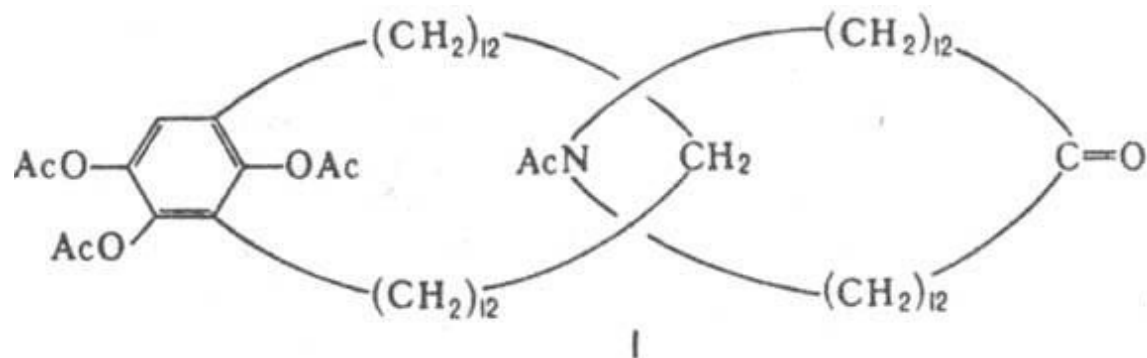
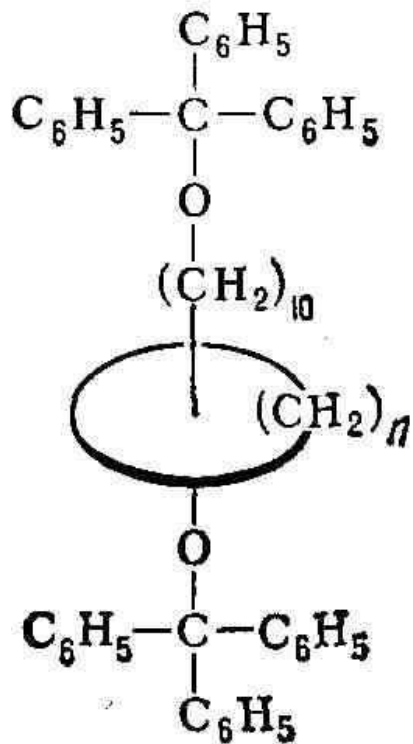
**Сферан
Д**



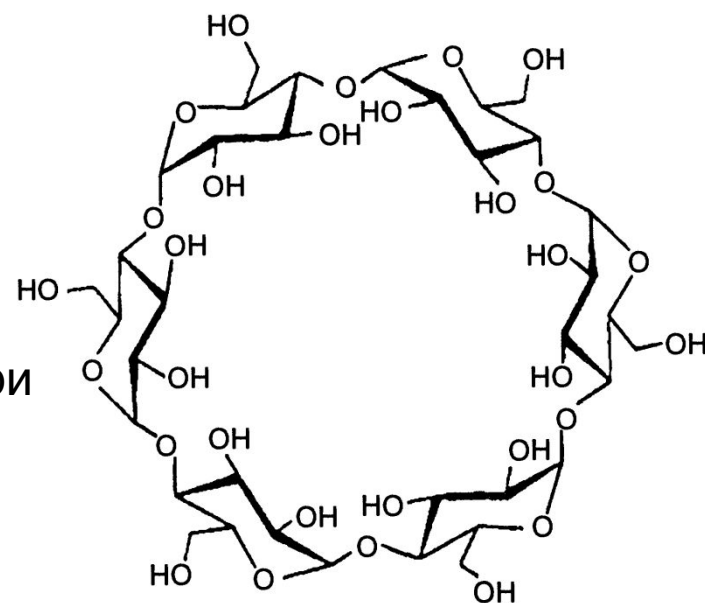
**Кавитанд
Ы**



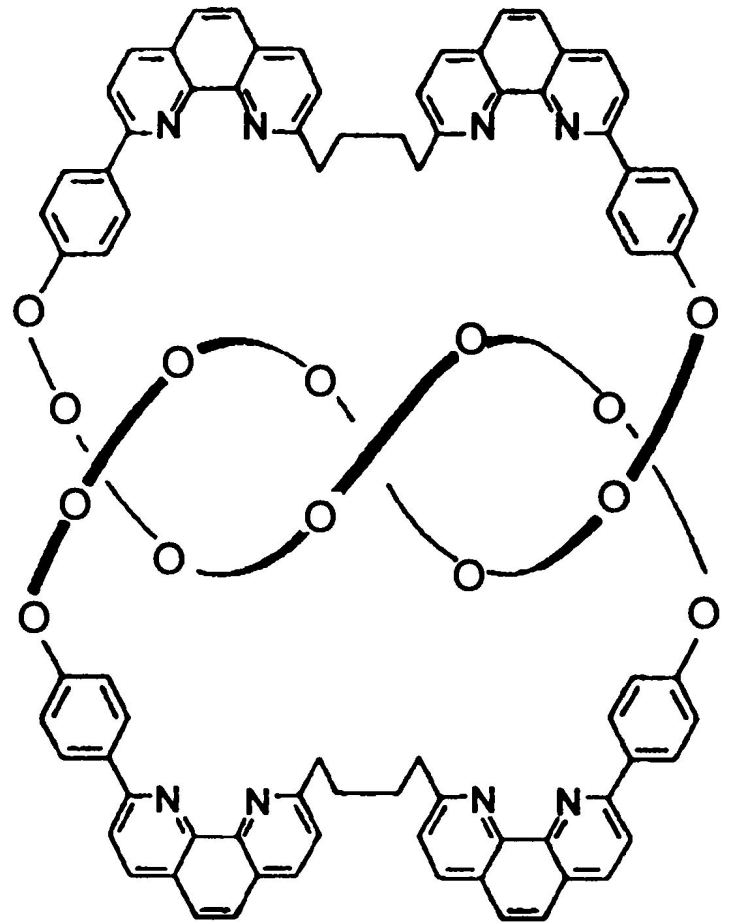
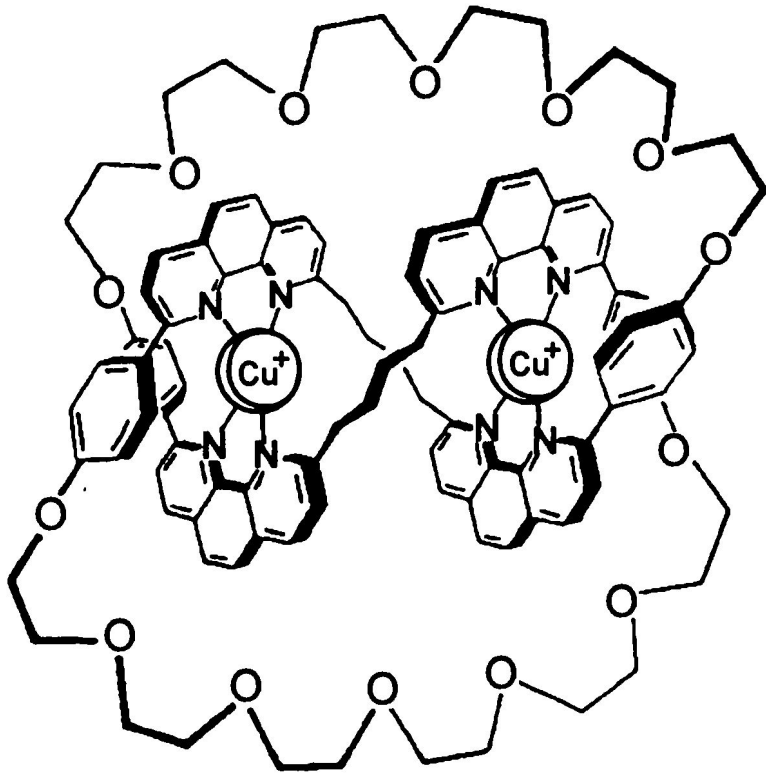
Катенаны и ротаксаны



циклодекстри
H



Молекулярные узлы



История Супрамолекулярной Химии

1778 – Дж. Пристли, аномальный лед (гидрат SO₂)

1811 – Г. Дэви, образование кристаллов при охлаждении газообразного хлора

1936 – Б. Никитин- роль В-д-В взаимодействий при изучении соединений инертных газов

1948 – Г. Пауэлл, клатраты- термин, сформулировал принцип нехимического образования связи

1963 – Ч. Педерсен, краун-эфир, обнаружение

1967 – Ч. Педерсен, синтез и изучение первых краун-эфиров

1960е- Шилл – катенаны и ротоксаны

1968 – Ж.-М. Лен, криптанды

1973 – Ж.-М. Лен, термин супермолекула

1978 – Ж.-М. Лен, термин «супрамолекулярная химия», осн. понятия

1981 – Огино, Охата – ротаксаны из циклодекстринов

1983 – Д. Крам, сферанды и кавитанды

1987 – Ж.-М. Лен, self-assembling

1987 – Лен, Педерсен, Крам – Нобелевская премия «за определяющий вклад в развитие химии макрогетероциклических соединений, способных избирательно образовывать молекулярные комплексы типа гость-хозяин»

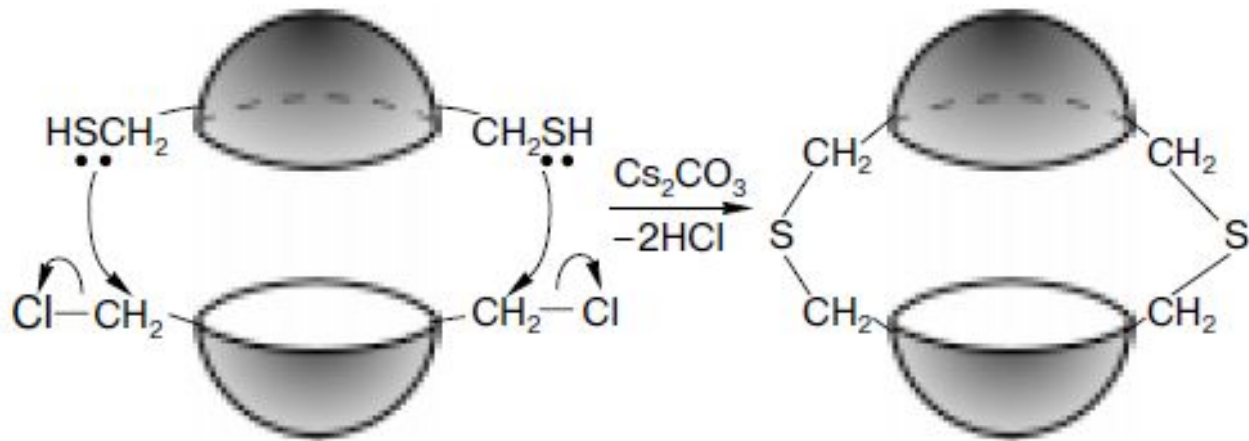
1992 – Стюарт, катенаны из циклодекстринов

Кратко о сферах использования супрамолекулярных структур.

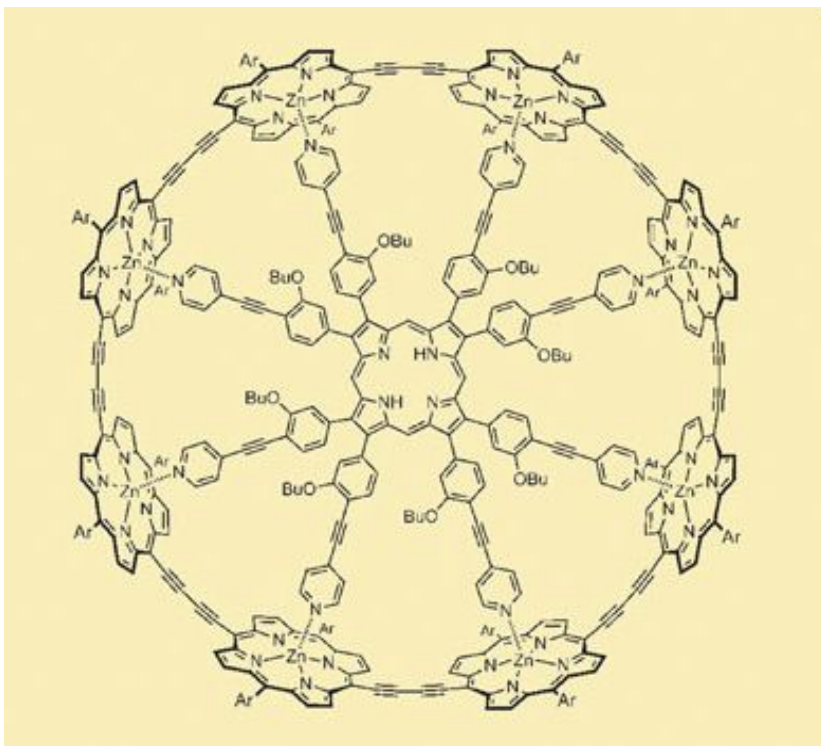
Зачем это все нужно??

- 1) Селективное комплексообразование с щелочными металлами**
- 2) Разделение смесей веществ**
- 3) Аналитическое определение катионов (торанды)**
- 4) Инкапсулирование нестабильных соединений (карцеранды)**
- 5) хранение/транспортировка метана**
- 6) Новые носители информации** Ферромагнитные носители дают плотность 10^7 бит/см², оптические/лазерные диски 10^8 бит/см²
Если в кач-ве носителей информации использовать фуллереновые магнитные кластеры (расст. 5 нм), то м.б. достигнута плотность 4×10^{12} бит/см².
- 7) Разделение водорода и дейтерия (интеркалят $КC_8H_x$)**
- 8) цеолиты. Молекулярные сита**
- 9) Интеркаляты графита как смазочные материалы, новые аккумуляторы**
- 10) Крауны в МФК и аналогичных реакциях**

Синтез карцеранда из двух кавитандовых предшественников



Молекулярный провод



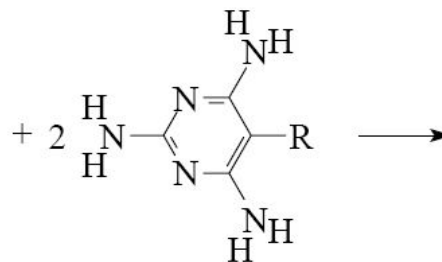
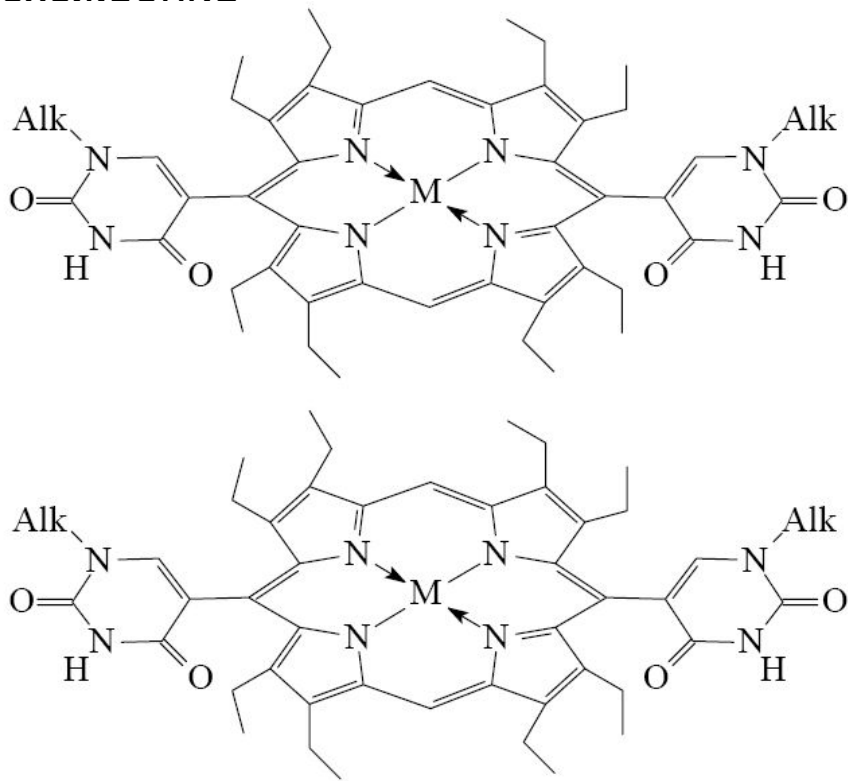
Проводящее кольцо с диаметром всего 3 нм. По предварительному замыслу, такая система должна была отличаться сплошной системой сопряжения, что могло позволять электронам свободно перемещаться по всей системе кратных связей.

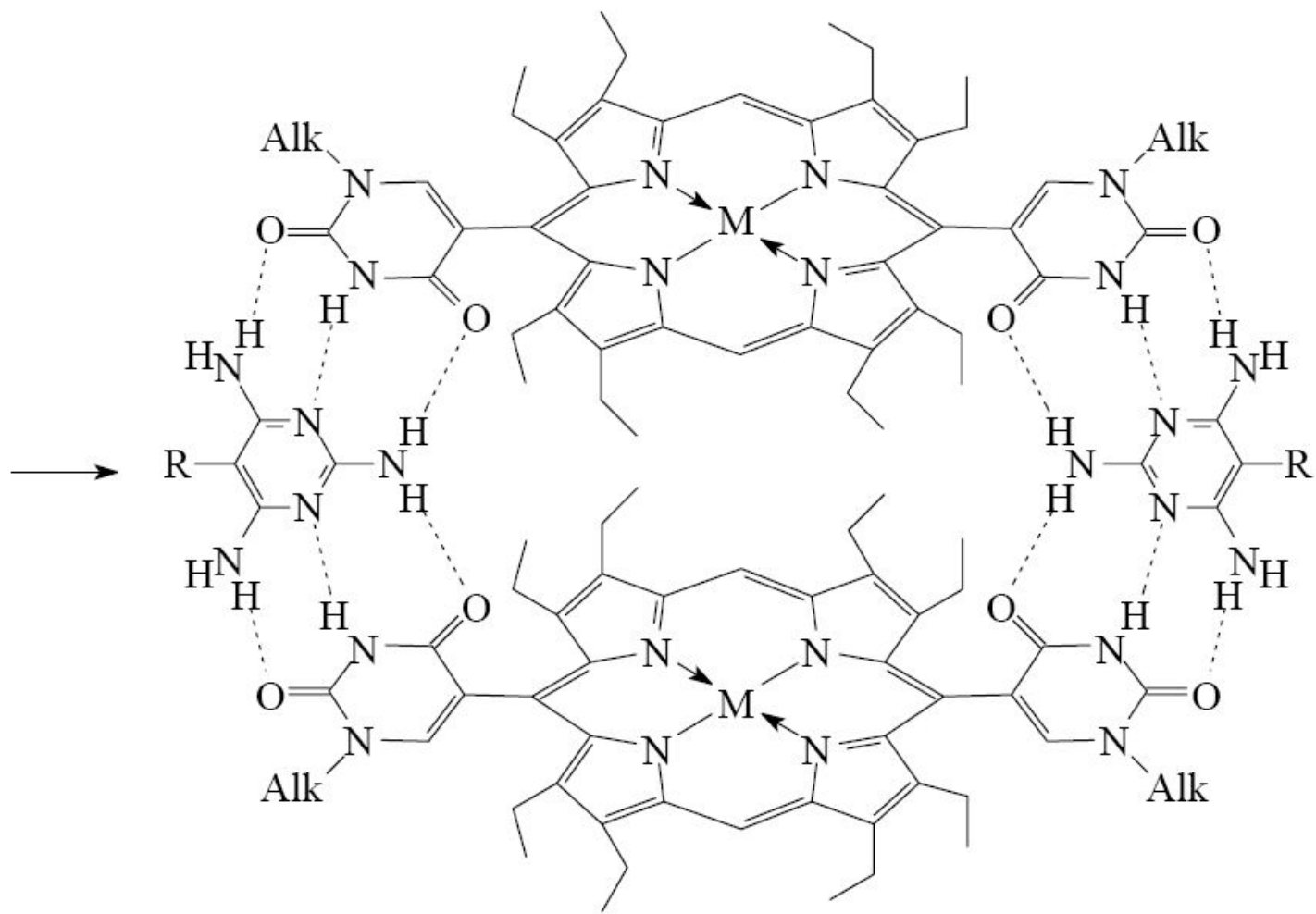
Было получено молекулярное колесо с восемью спицами. Каждая спица заканчивается пиридиновым фрагментом, образующим связь с атомом цинка, находящимся в центре порфиринового кольца. Идея заключалась в том, что молекулярный провод будет «намотан» на шаблон из «спиц» образуя некое подобие велосипедного колеса.

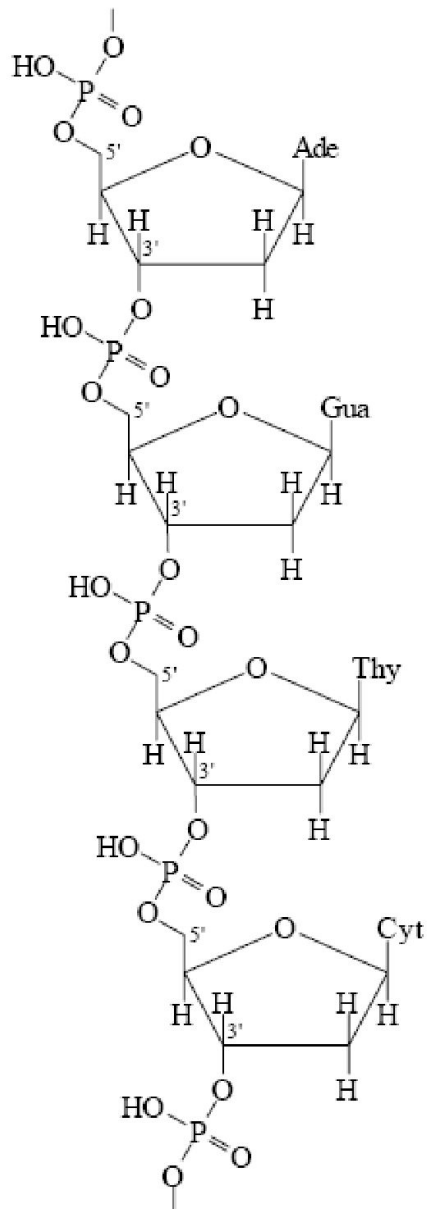
Синтезируя молекулу, исследователи обнаружили, что открытоцепная версия восьмичленного обода нанокольца **самоорганизуется**, оборачиваясь вокруг спиц. Изучение синтезированной структуры физическими методами показало, что конструкция представляет собой цилиндр с восьмилучевой симметрией и диаметром 3 нм.

Принцип самосборки

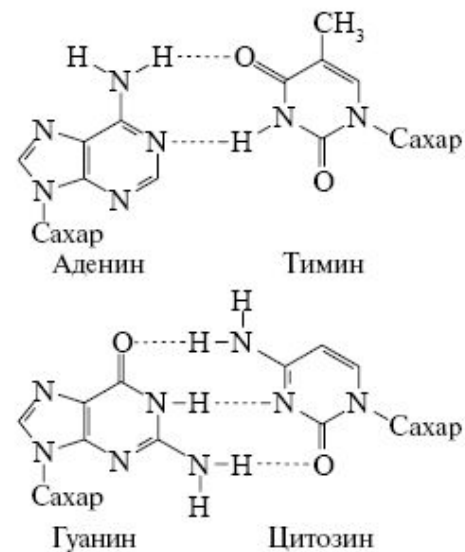
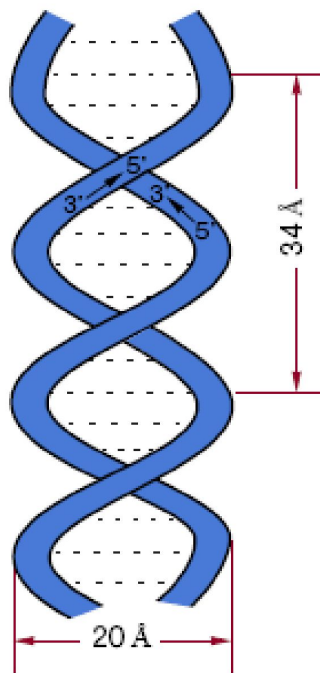
Пример самосборки (self assembling) супрамолекулярных ансамблей за счет образования водородных связей. Идея подобного синтеза заимствована из живой природы – так происходит сборка нуклеиновых кислот, матричный синтез белка. Краун-эфиры и другие молекулы-контейнеры- криптанды, сферанды, кавитанды – являются относительно простым прототипами процессов живой природы и первыми шагами на пути к созданию самовоспроизводящихся макросистем небиогенного происхождения.





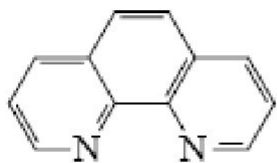
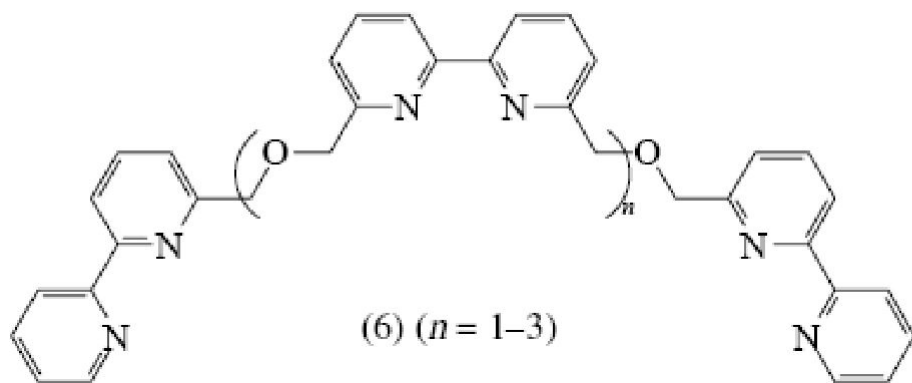


Полинуклеотидная цепь ДНК
с 3'-5'-фосфодиэфирными связями

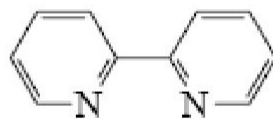


Водородные связи между комплементарными парами оснований в ДНК

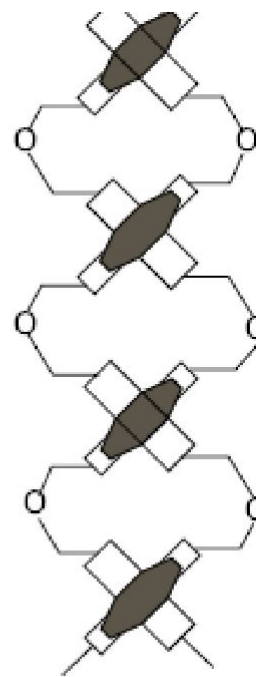
Образование двойной спирали при взаимодействии олигомерных бипиридилов с ионами меди



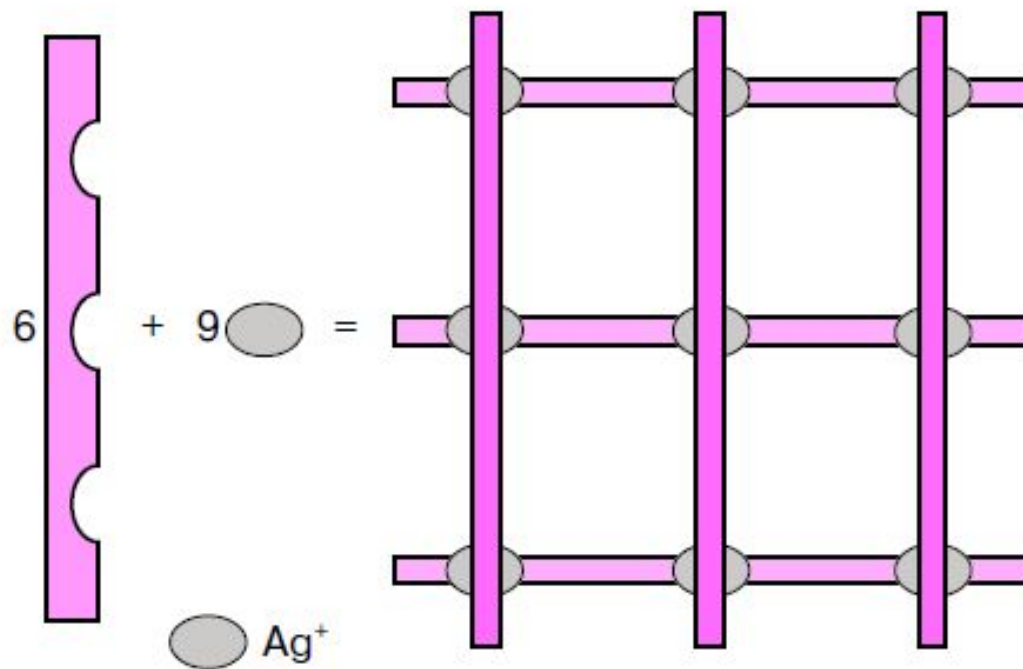
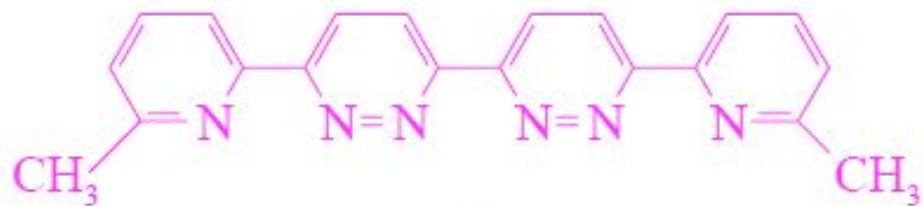
o-фенантролин



2,2'-дипиридил



(7)



Самосборка рецептора и катионов серебра в
решетчатую структуру 3×3

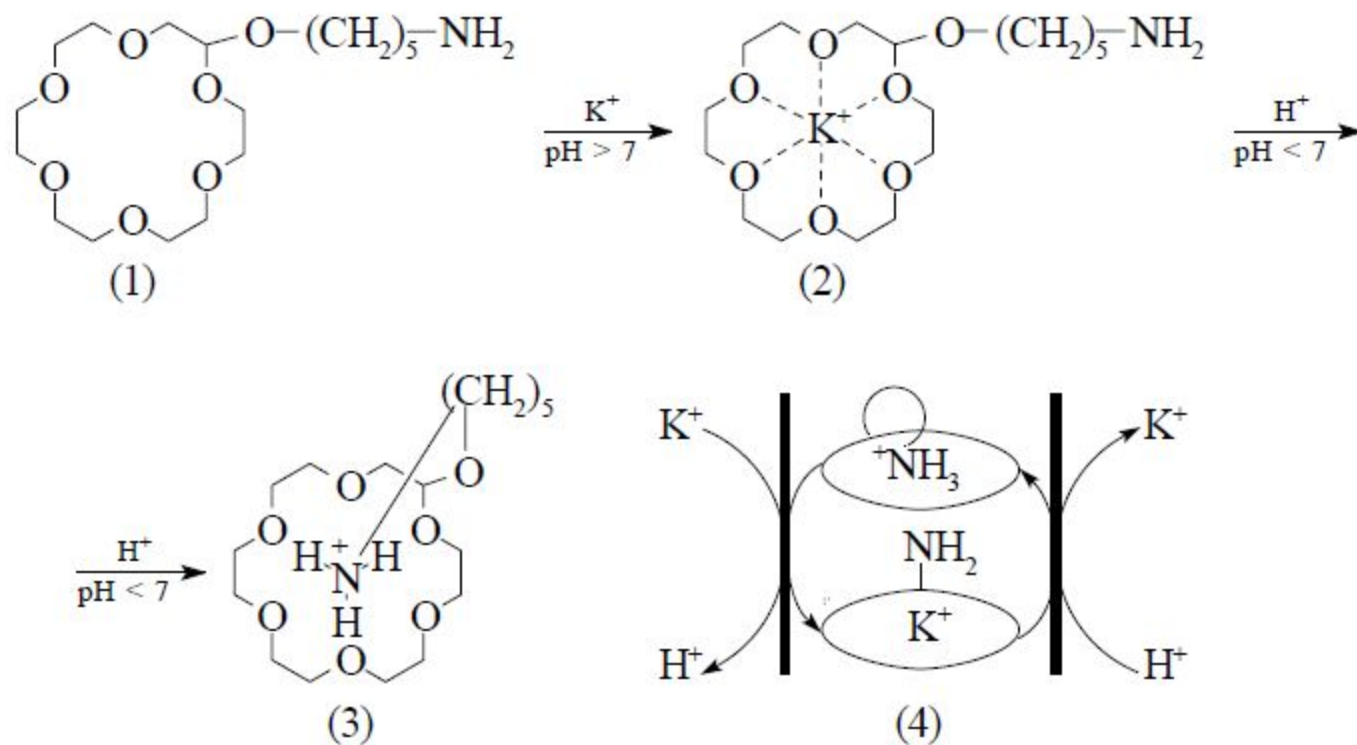
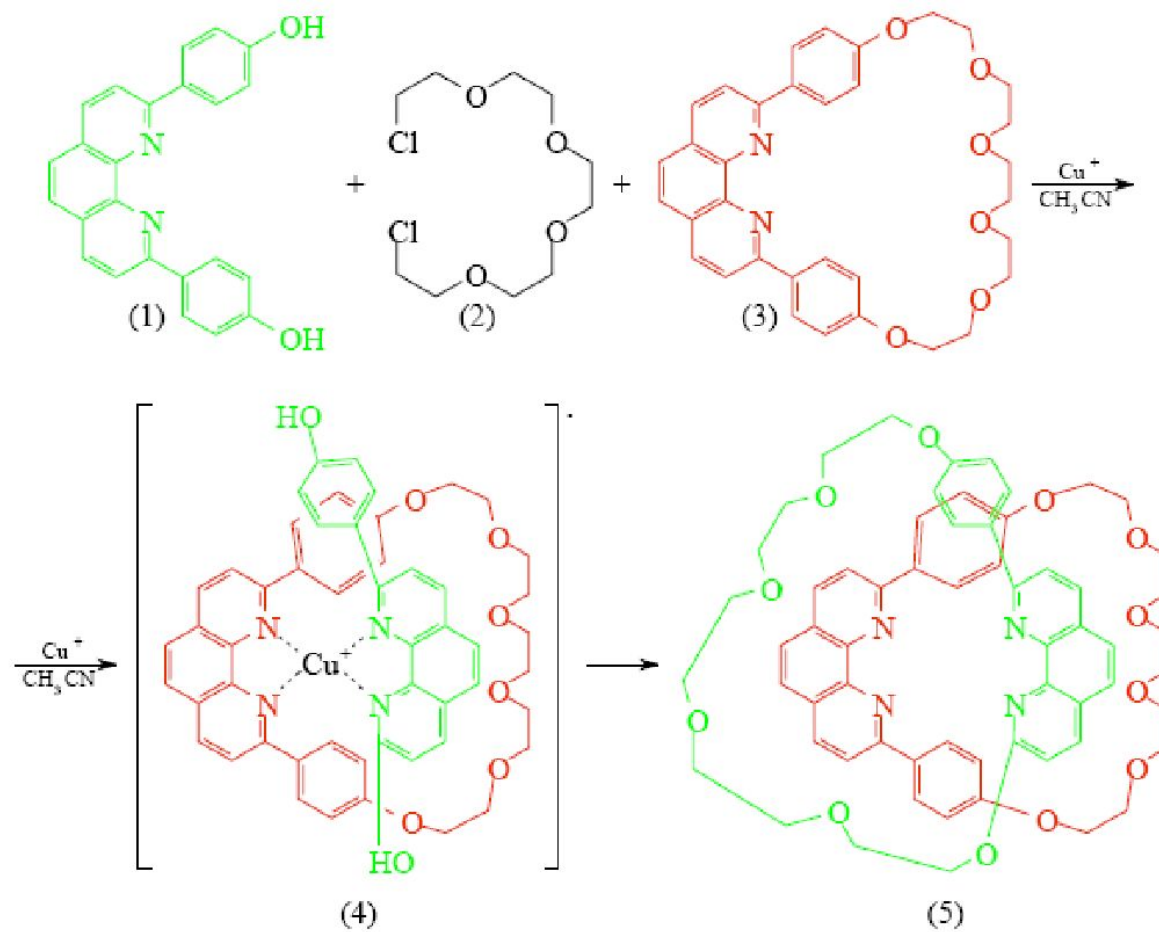
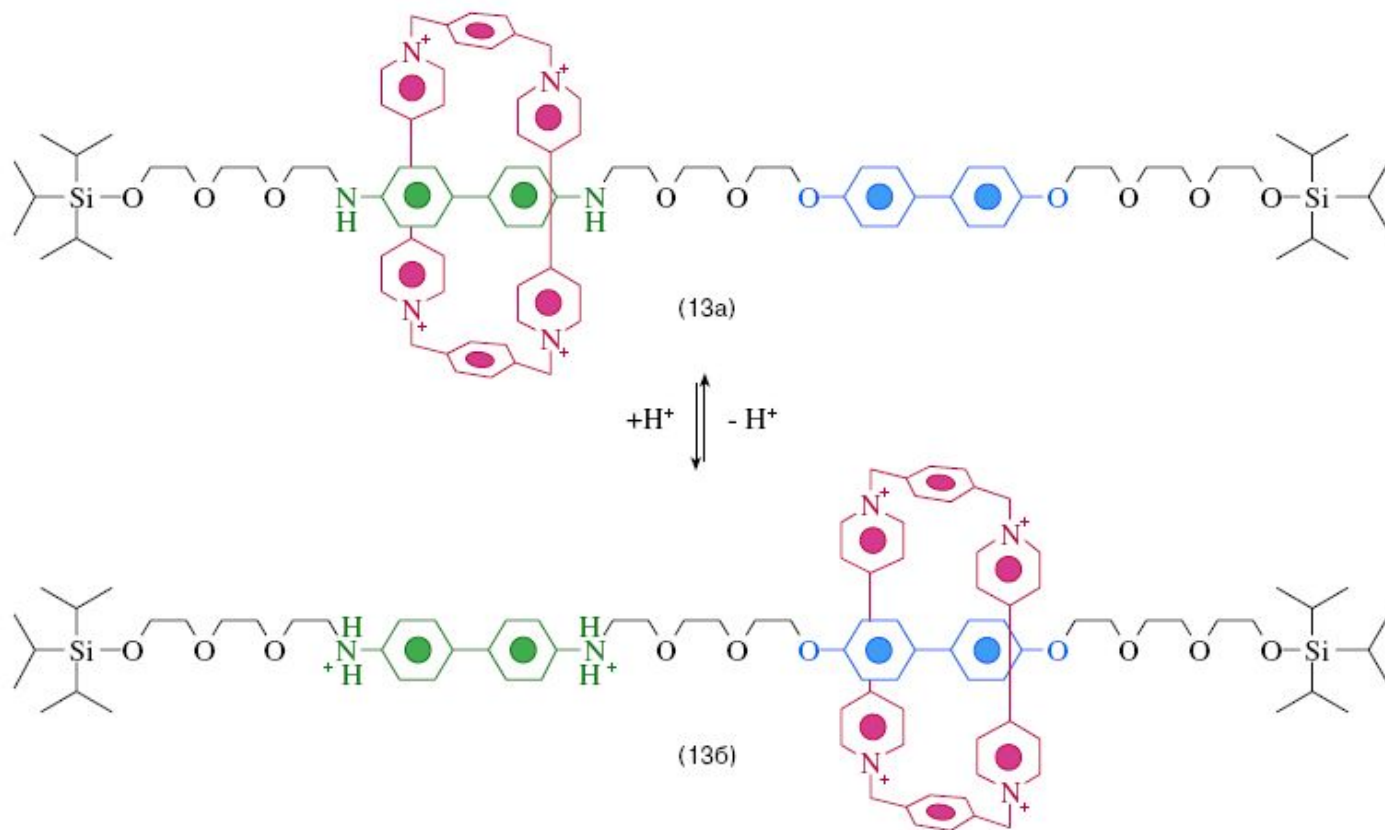


Рис. 2. Схема действия pH-откликающегося ионофора

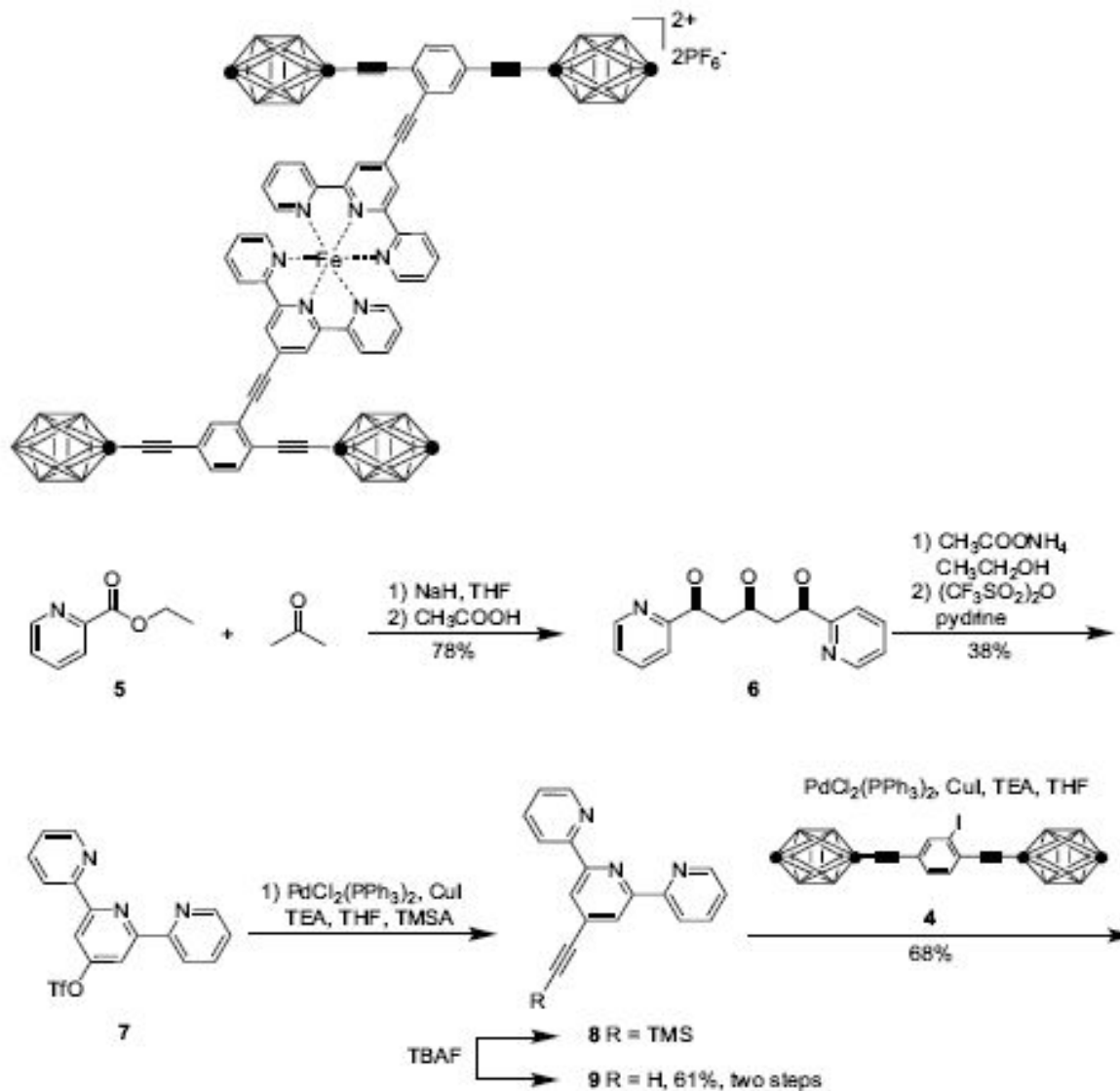
Схема темплатного синтеза дикатенана

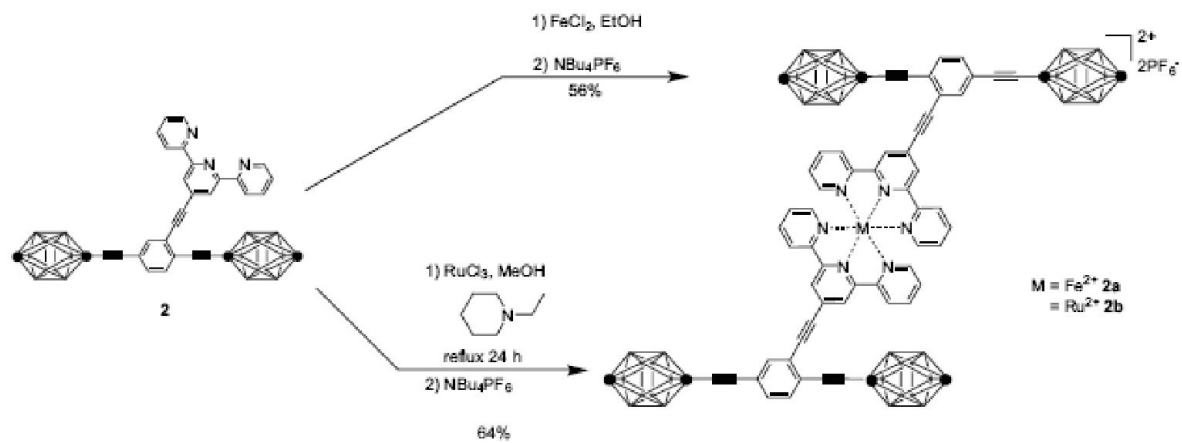


Молекулярный челнок-нановыключатель, переключаемый с помощью регулирования pH раствора. Полагают, что подобные молекулярные устройства обеспечат будущее развитие нанотехнологий, заменяя полупроводниковую технологию, доминирующую в настоящее время.

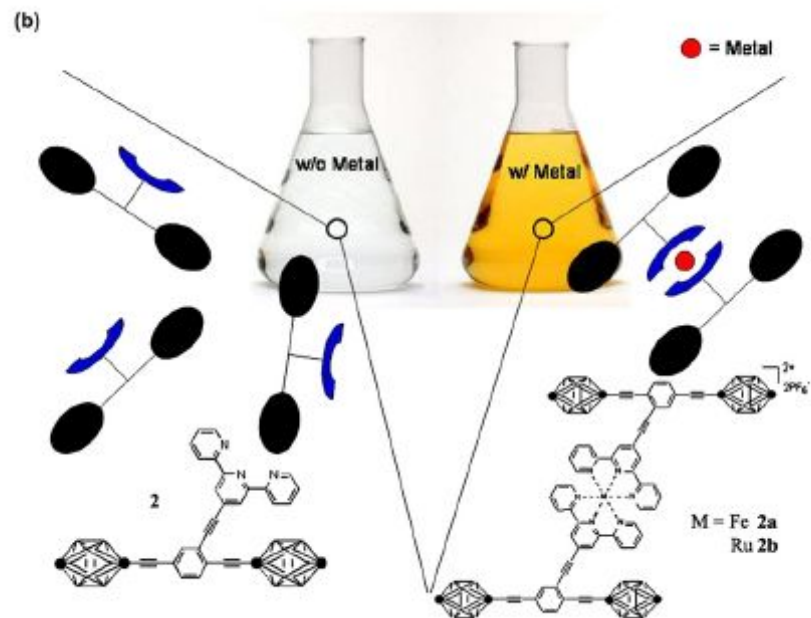


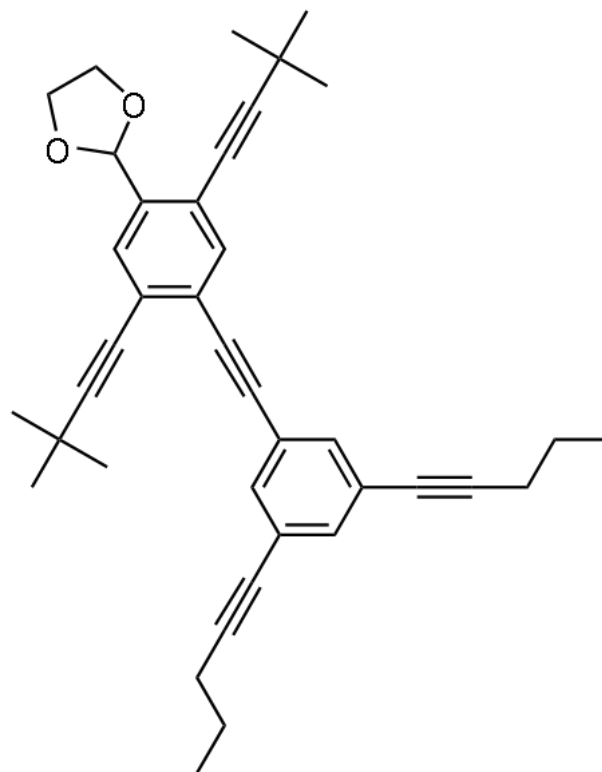
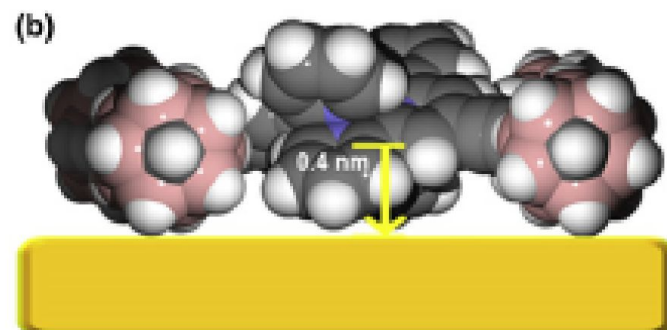
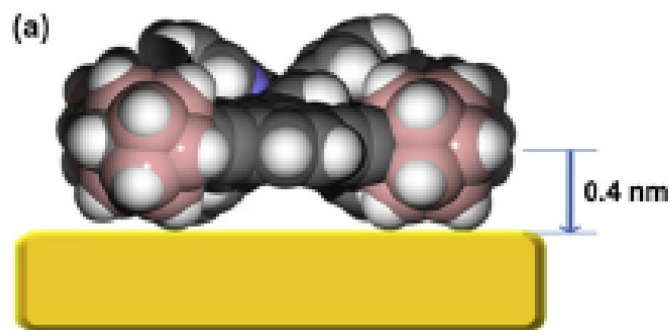
Темплатный синтез наноавтомобилей





Scheme 2. Synthesis of metal-complexed nanocars 2a and 2b.





Литература

:

- 1) Фёгтле, Вебер. Химия комплексов «гость-хозяин». Синтез, структуры, применения. М, Мир, 1988
- 2) Готфрид Шилл. Катенаны, ротаксаны и узлы. М, Мир, 1973
- 3) Жан-Мари Лен. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск, Наука, 1998
- 4) Джонатан Сидд, Джерри Этвуд. Супрамолекулярная химия, в 2х томах. М, Академкнига, 2007

http://vk.com/kubsu_orgchem

Kubsu_orgchem