

# Супрамолекулярная химия

---

---

Лекция 6. Явление самосборки в супрамолекулярные и наноразмерные ансамбли

**Темплатирование** – супрамолекулярное содействие синтезу, шаблонирование с привлечением (постоянным или временным) вспомогательных частиц.

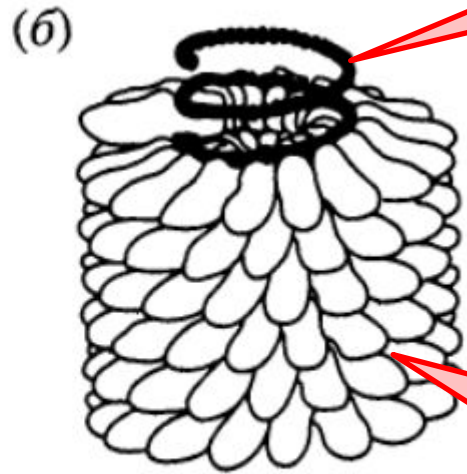
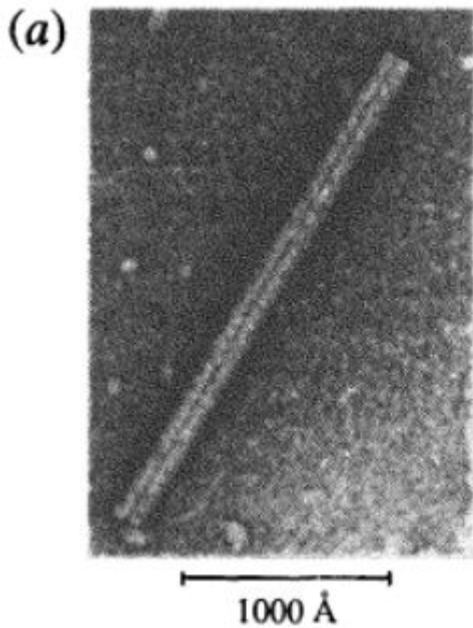
**Молекулярная самосборка** – образование ковалентных связей как часть химической процедуры, контролируемой стереохимическими параметрами реакции и конформационными характеристиками интермедиатов (напр., получение макроциклов в результате конденсации аминов и альдегидов).

**Супрамолекулярная самосборка** – основанная на распознавании обратимая спонтанная ассоциация ограниченного числа молекулярных компонентов, протекающая под контролем относительно лабильных межмолекулярных нековалентных взаимодействий (координационные взаимодействия, водородные связи, диполь-дипольные взаимодействия).

**Самоорганизация** – взаимодействие между составными частями самособирающихся объектов и объединение этих взаимодействий, приводящее к явлениям коллективного характера.

Темплатирование может быть стадией самосборки.

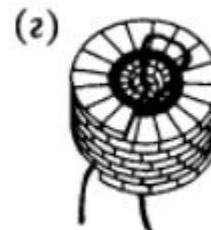
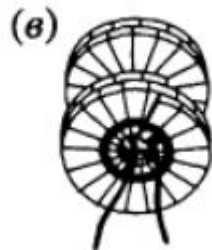
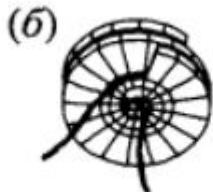
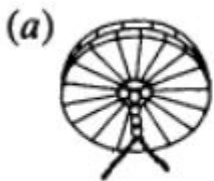
## Самосборка в природе



РНК

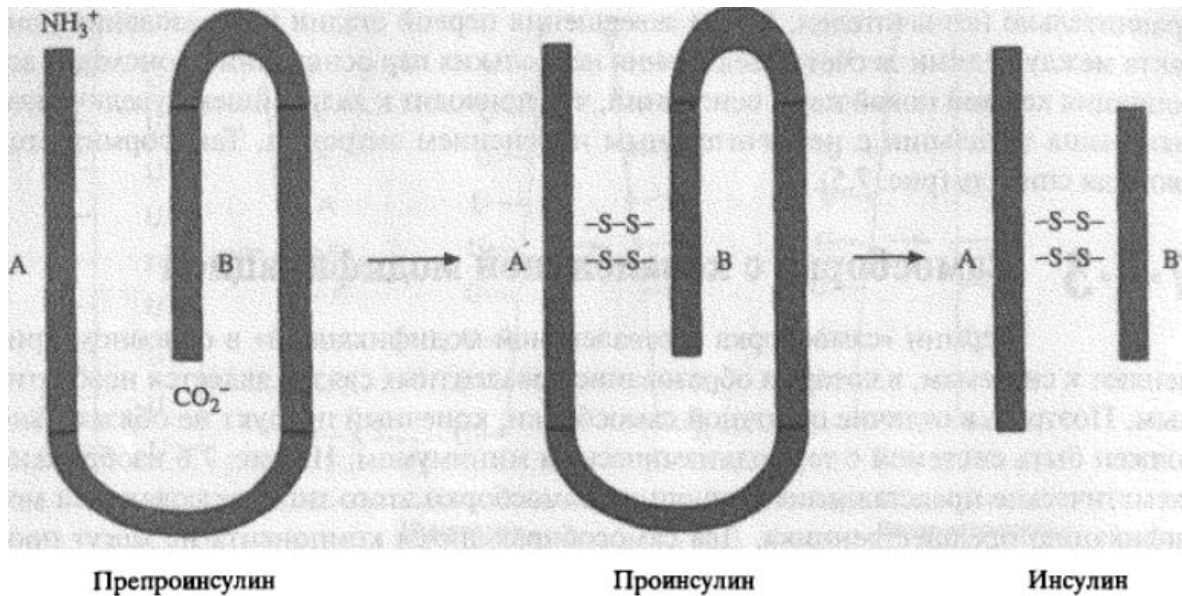
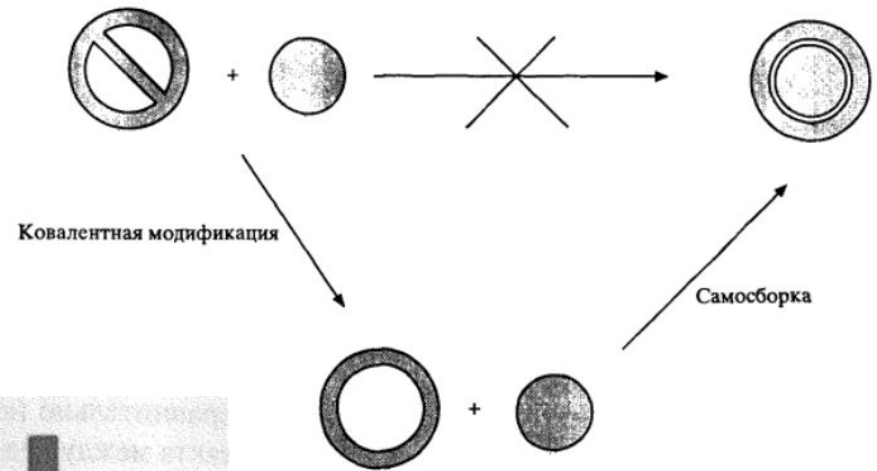
*Вирус табачной мозаики*

Белковые  
субъединицы (2130  
шт из 158  
аминокислотных  
остатков каждая)



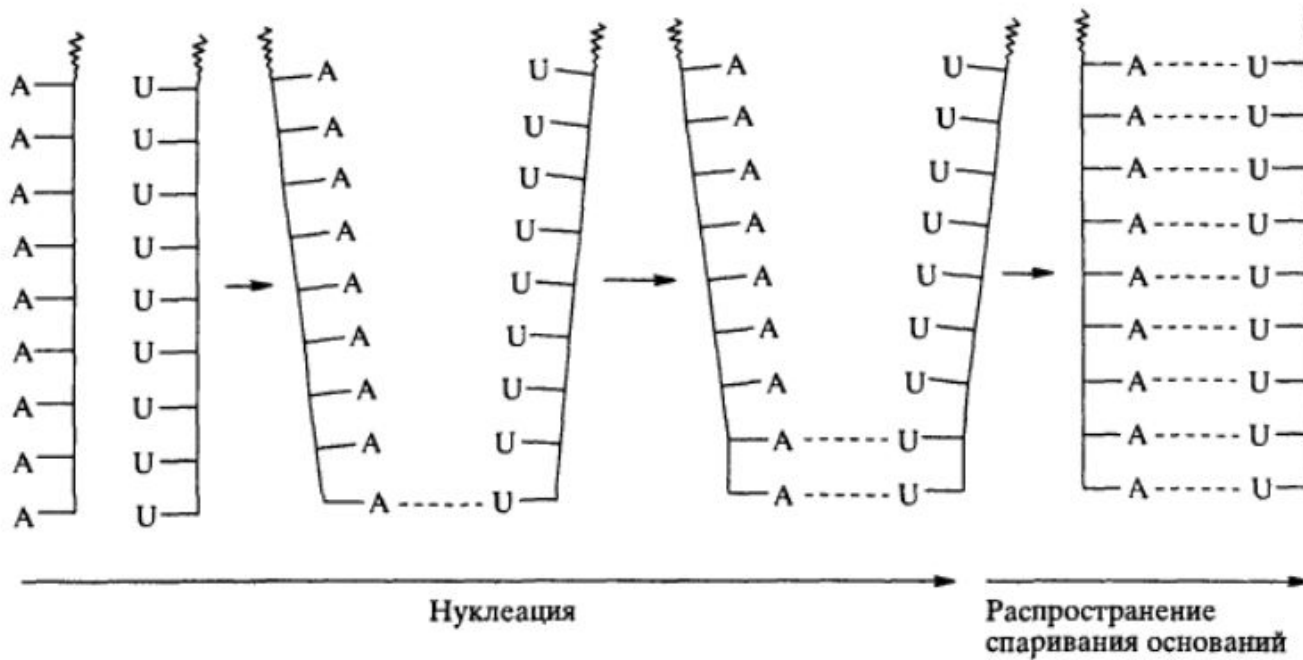
# Самосборка с ковалентной модификацией

**Самосборка с ковалентной модификацией** – ситуация, когда при самосборке происходит модификация предшественника с ковалентным химическим превращением. Модификация может произойти как до, так и после самосборки.



*Биосинтез инсулина самосборкой с последующей ковалентной модификацией*

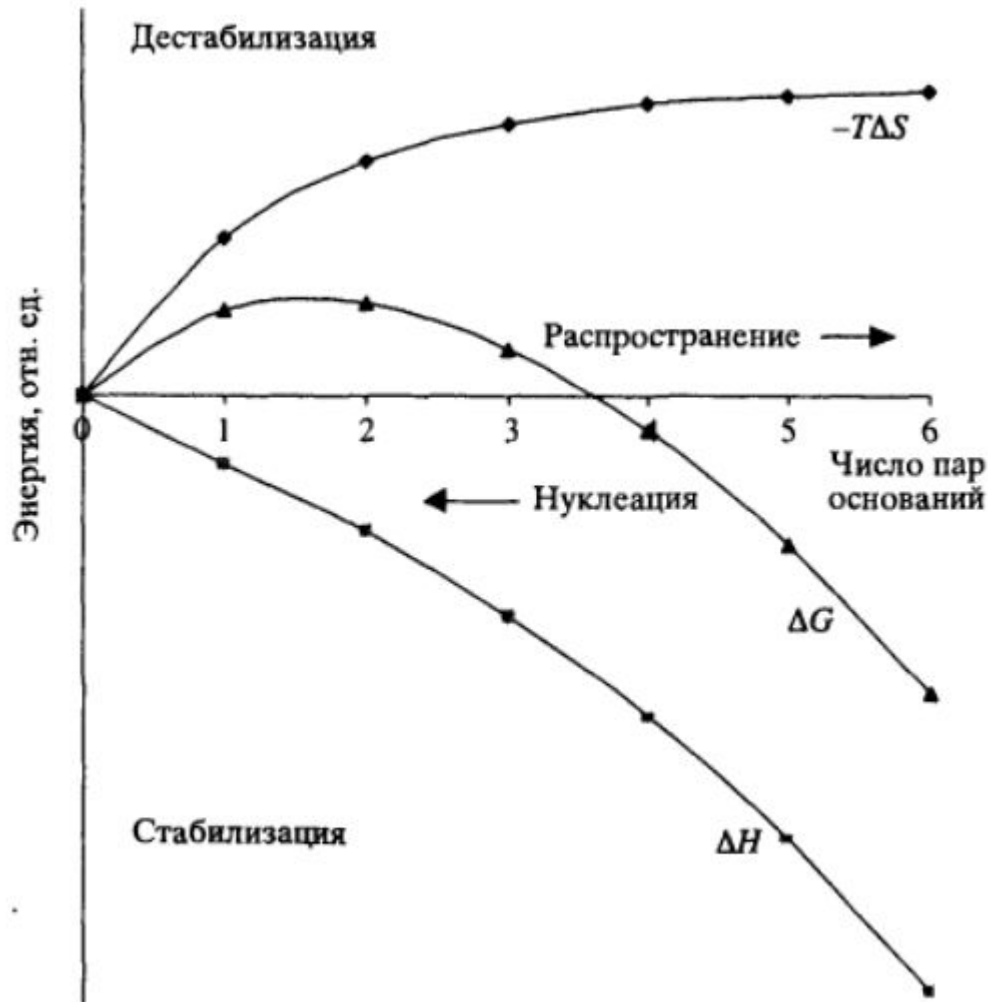
Строгая самосборка – не подразумевает ковалентную модификацию .



*Самосборка  
двойной  
спирали  
нуклеиновых  
кислот*

В строгой самосборке участвуют слабые взаимодействия, процесс обратим → конечный продукт термодинамически выгоден. Если в процессе сборки будет совершена ошибка, она будет исправлена автоматически благодаря тому, что процесс обратим, а «ошибочный» продукт не столь стабилен, как продукт правильной сборки.

## Термодинамика строгой самосборки



Самосборка приводит к упорядочению – энтропийный фактор неблагоприятен.

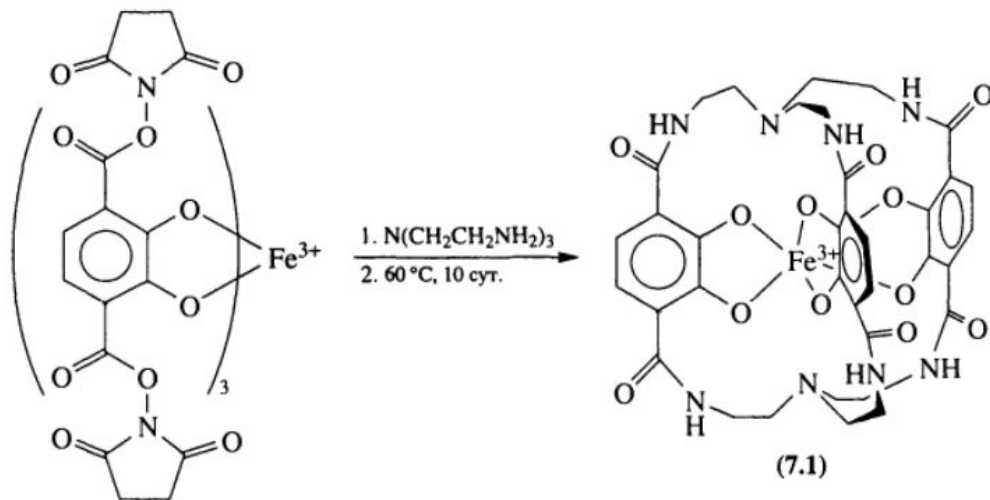
Энтальпийный фактор при формировании двойной спирали нуклеиновых кислот обусловлен формированием водородных связей, благоприятен; возрастает с увеличением числа связей

# Темплатирование. Темплатные эффекты

## Темплатирование катионами металлов

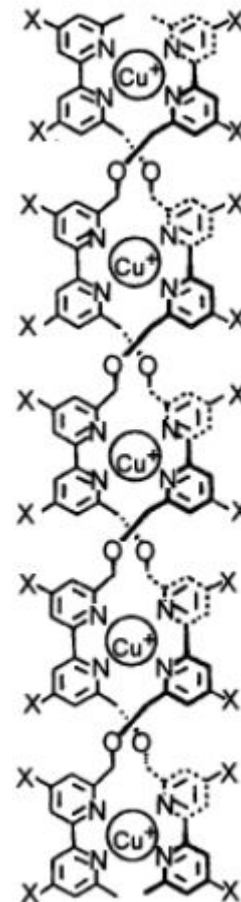
### Особенности:

- ❖ Обеспечивает кинетический контроль;
- ❖ Координационная геометрия металла контролирует геометрию комплекса;
- ❖ Ионы металлов связываются в комплексе, как правило, очень прочно и трудно удаляются.



**Кинетический темплатный эффект:** предпочтительное образование интермедиата предорганизованной структуры.

**Термодинамический темплатный эффект:** присутствие темплата стабилизирует систему или способствует удалению (например, осаждением) циклического продукта.



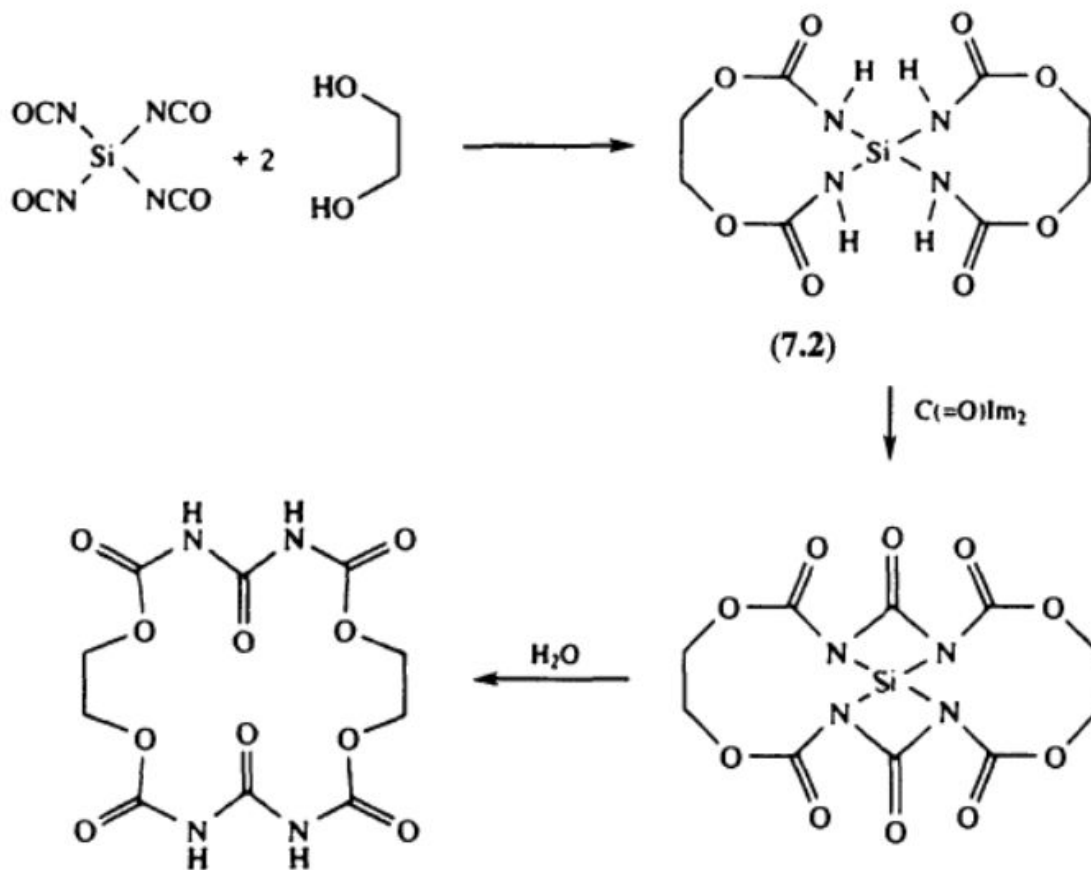
*Геликат*

# Темплатирование. Темплатные эффекты

## Темплатирование атомами неметаллов

### Особенности:

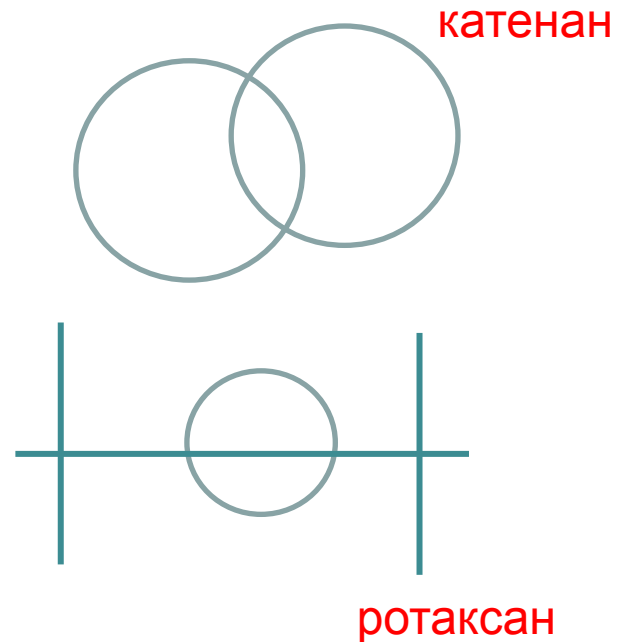
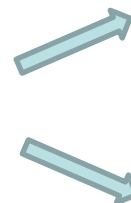
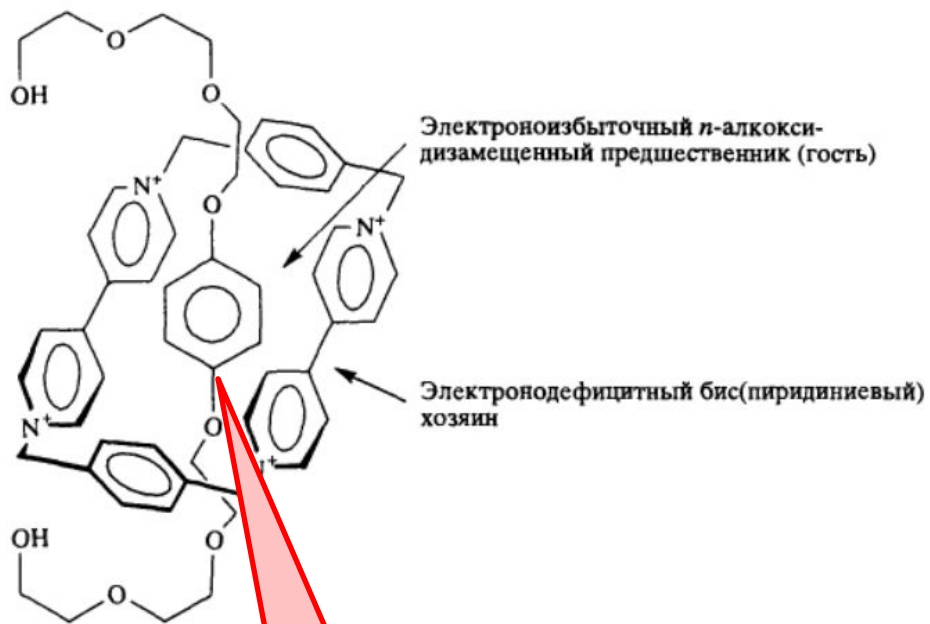
- ❖ Атом неметалла часто можно довольно легко удалить (напр., гидролизом).
- ❖ Можно получить свободные макроциклы, в которых атомы O, N, S остаются относительно нуклеофильными.





# Темплатирование. Темплатные эффекты

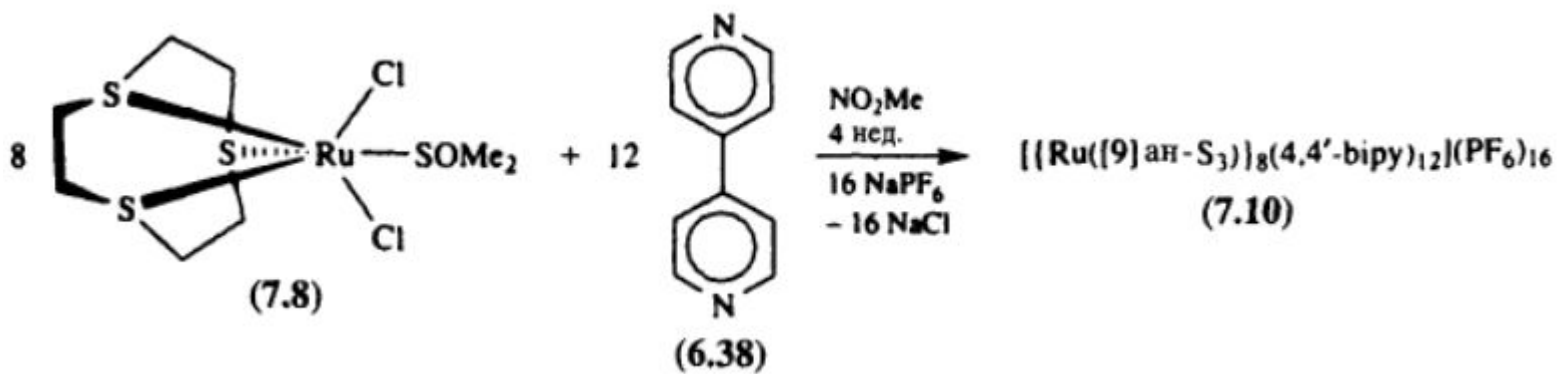
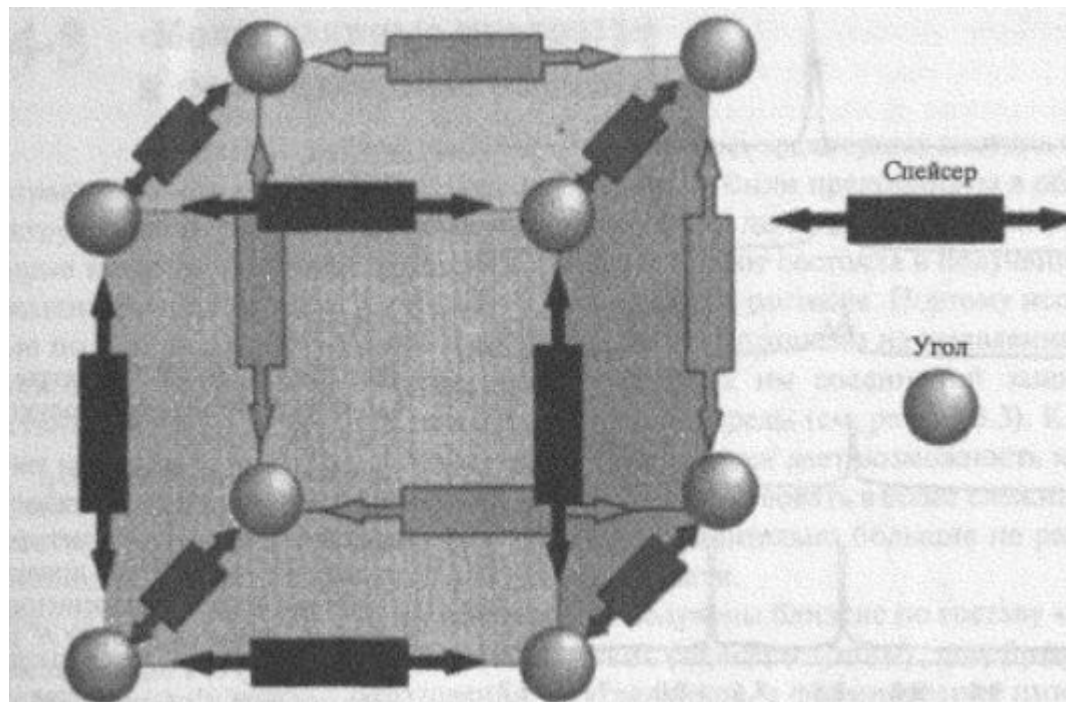
## Темплатирование молекулами



π-π-СТЭКИНГ

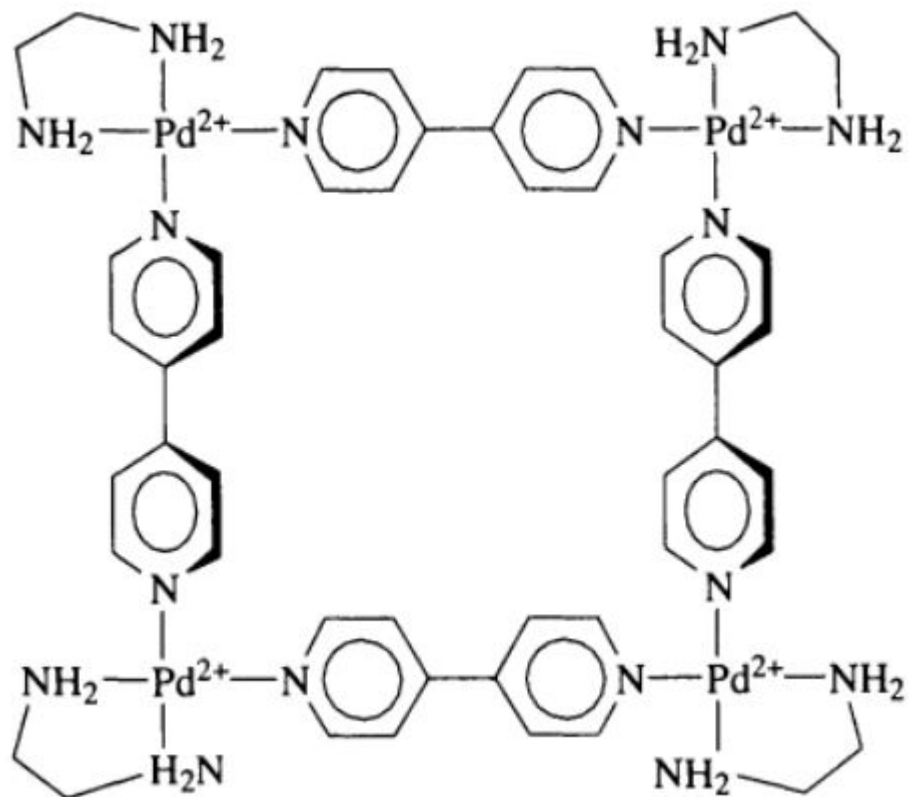
# Самосборка координационных соединений

## Супрамолекулярный куб



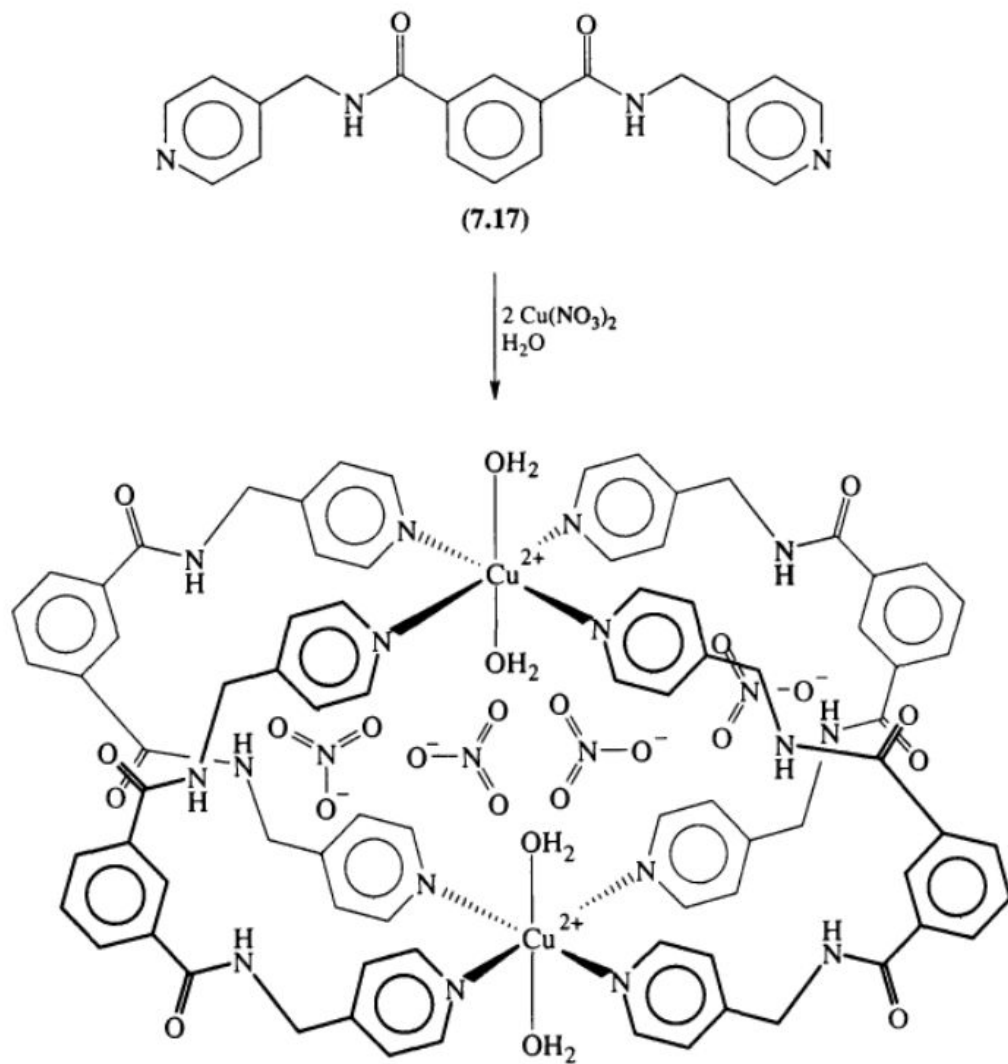
# Самосборка координационных соединений

## Молекулярный квадрат

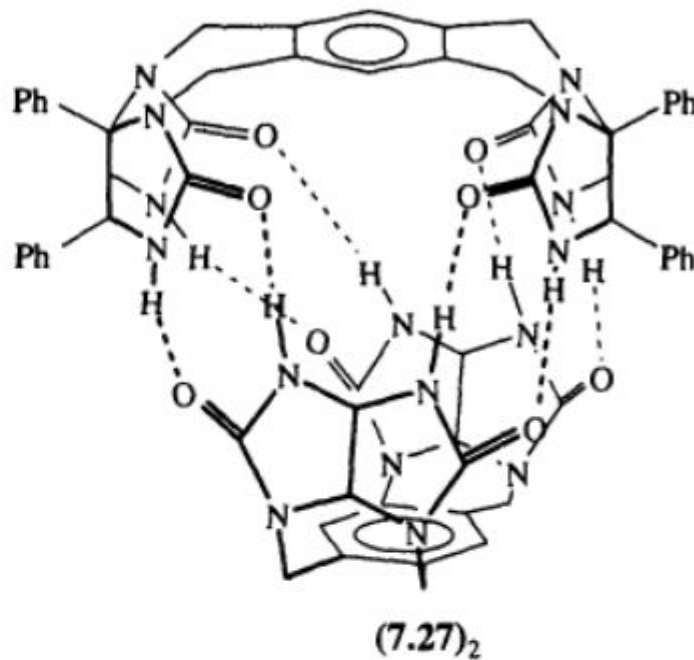
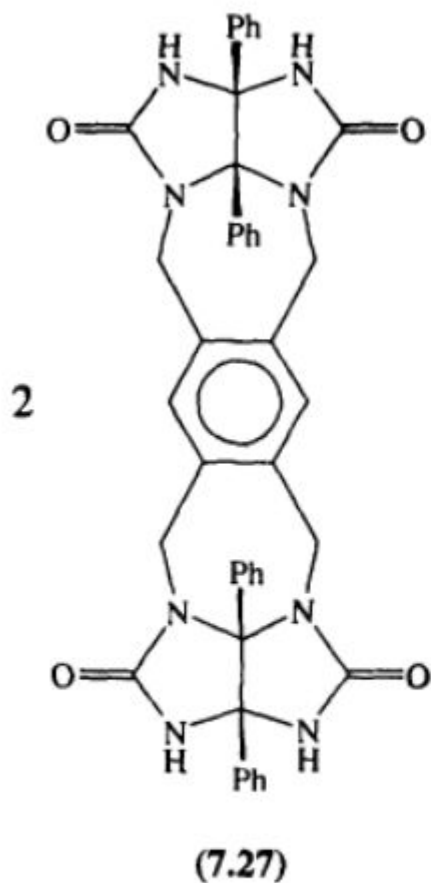


# Самосборка координационных соединений

## 3-мерные капсулы



# Самосборка комплексов с помощью водородных связей

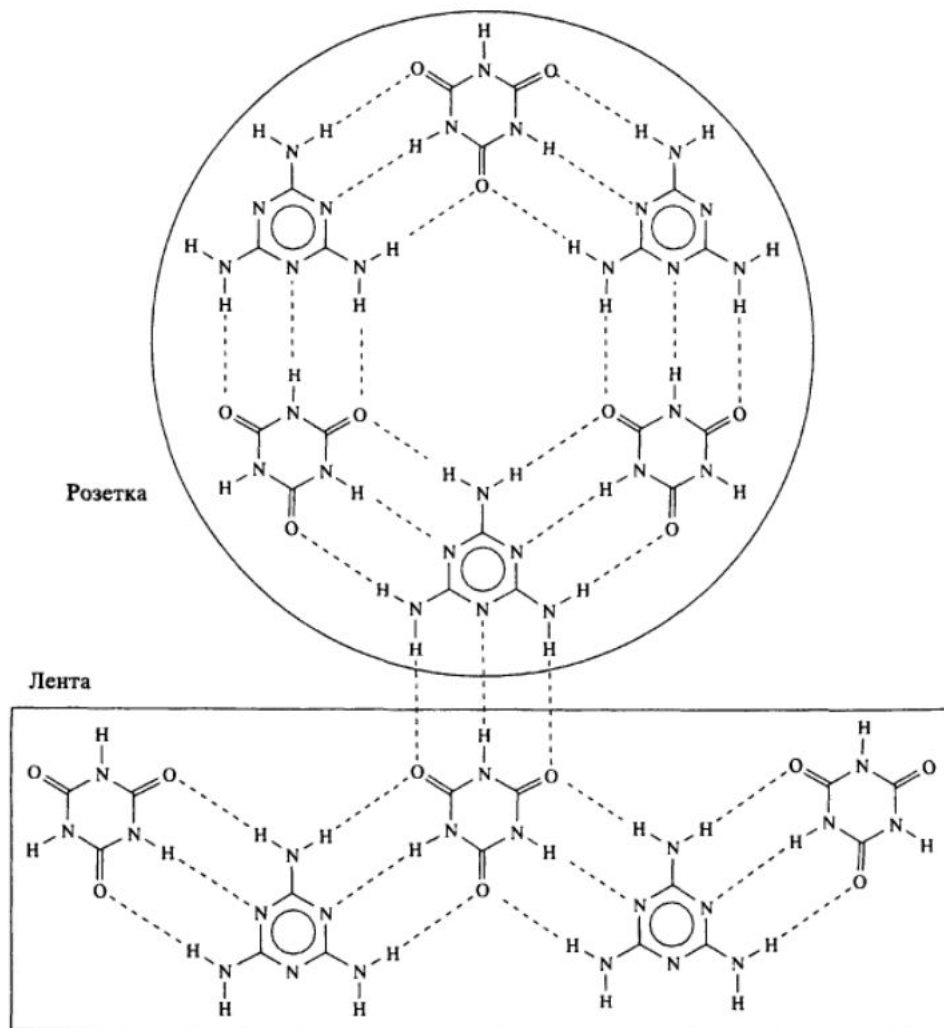


«Теннисный мячик»

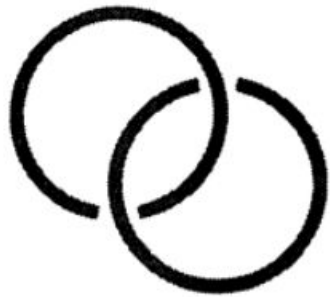
Преимущество водородных связей:  
направленность

# Самосборка комплексов с помощью водородных связей

## Комплексы меламина и циануровой кислоты в твердом состоянии



## Номенклатура



[2]Катенан ([2]катенанд)



[2]Катенат



[3]Катенан ([3]катенанд)



[2]Псевдоротаксан

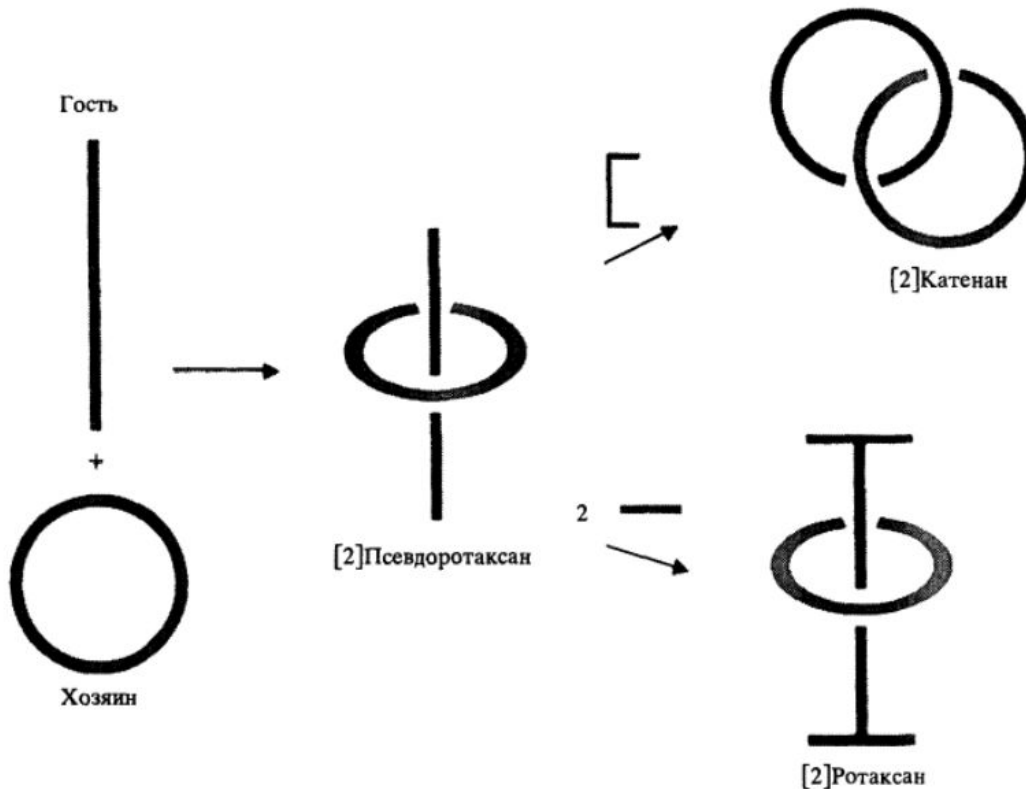


[2]Ротаксан



[3]Ротаксан

## Схема синтеза



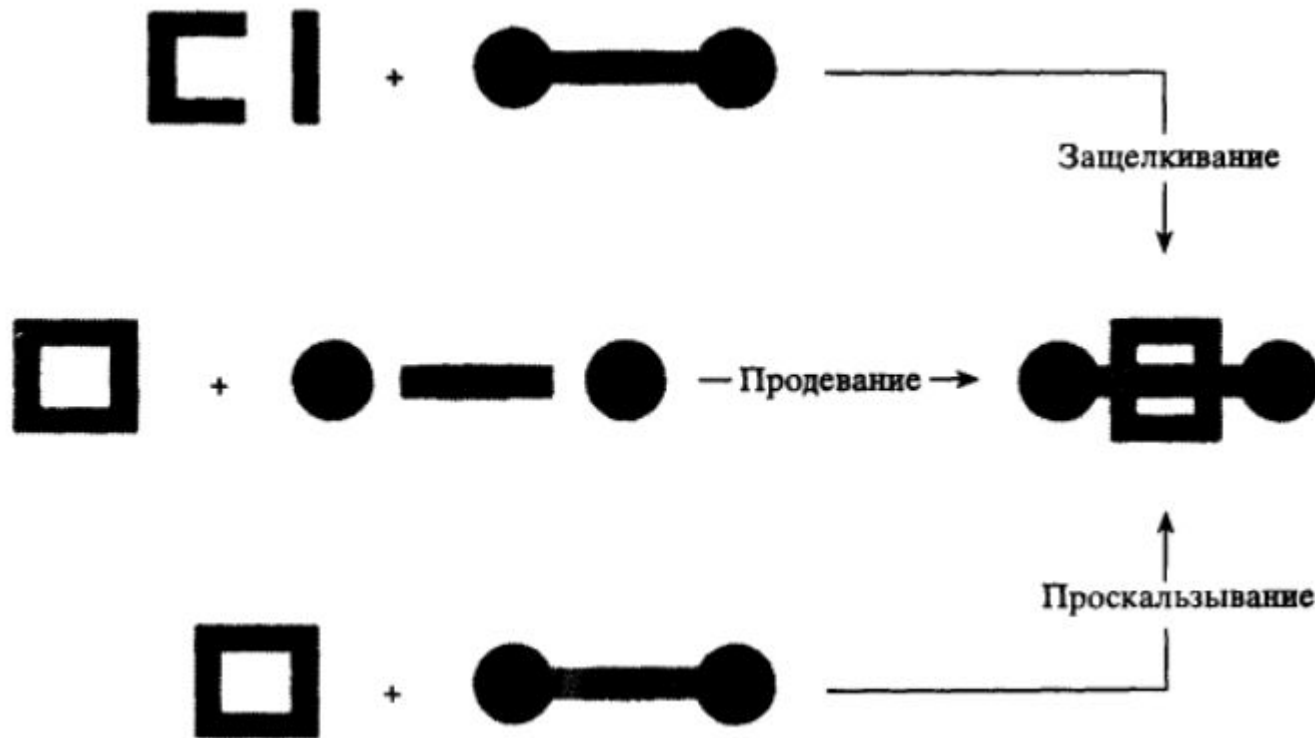
**Подходы к синтезу:** статистический и управляемый.

**Статистический:** макроциклизация может произойти в тот редкий момент времени, когда линейный компонент проходит через макроциклический. Дает очень малые выходы.

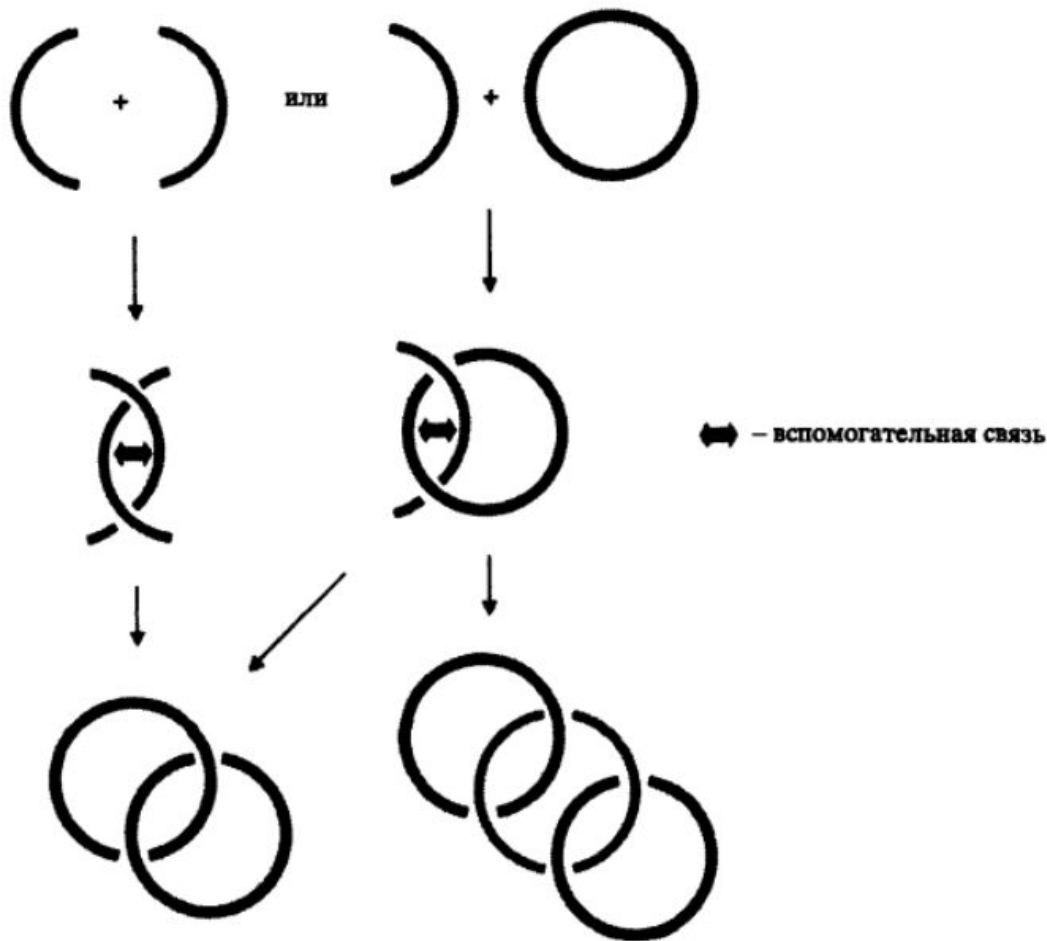
**Управляемый:** стимулирование продевания линейного компонента за счет предорганизации (ассоциации)

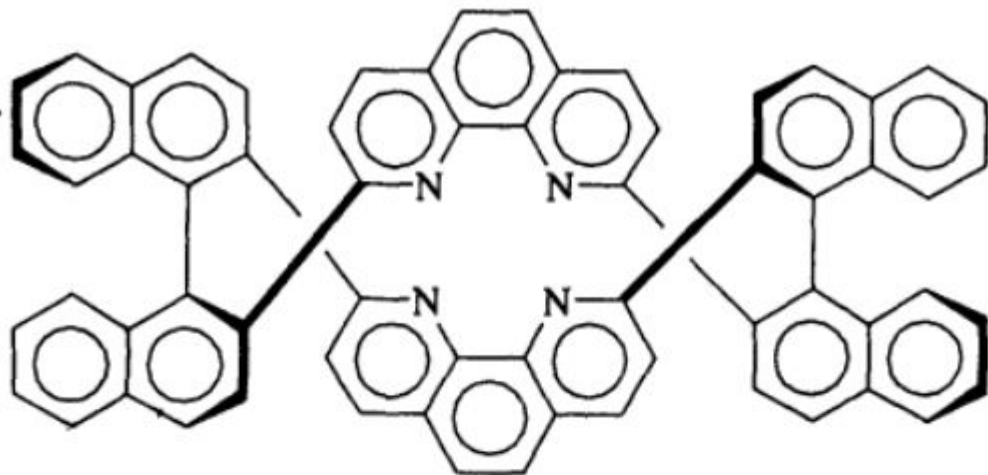


## Способы синтеза ротаксанов



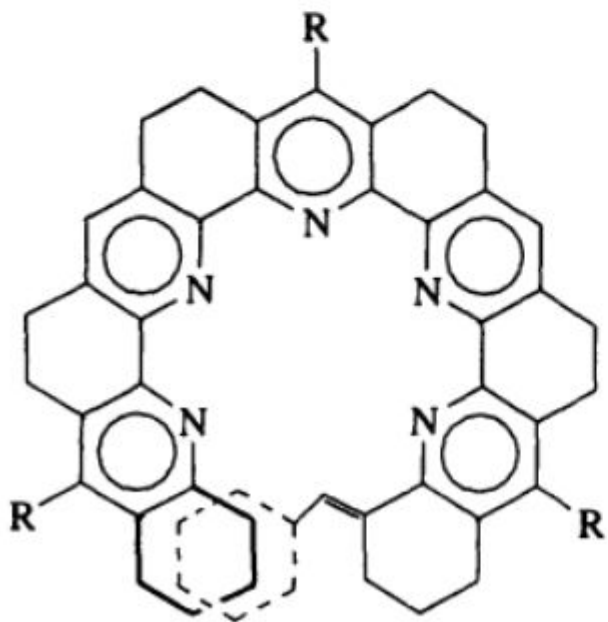
## Вспомогательные связи



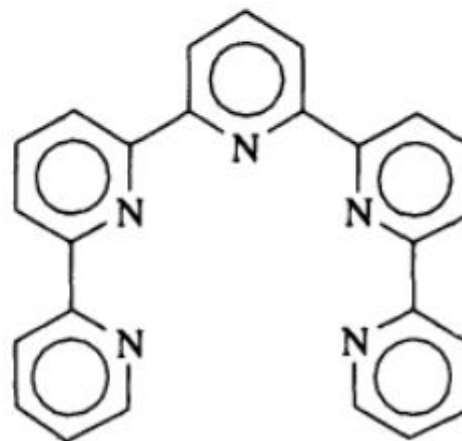


(7.79)

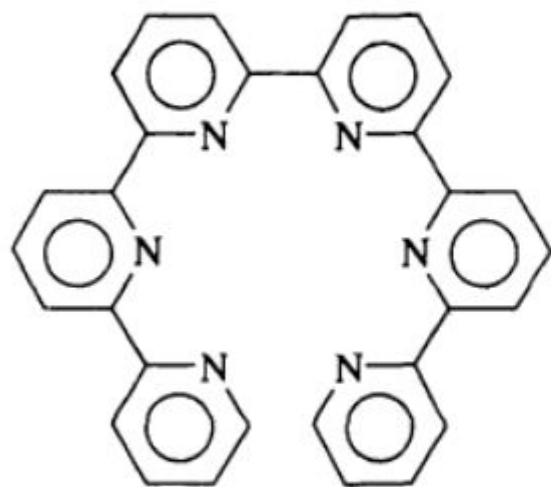
Геликанды



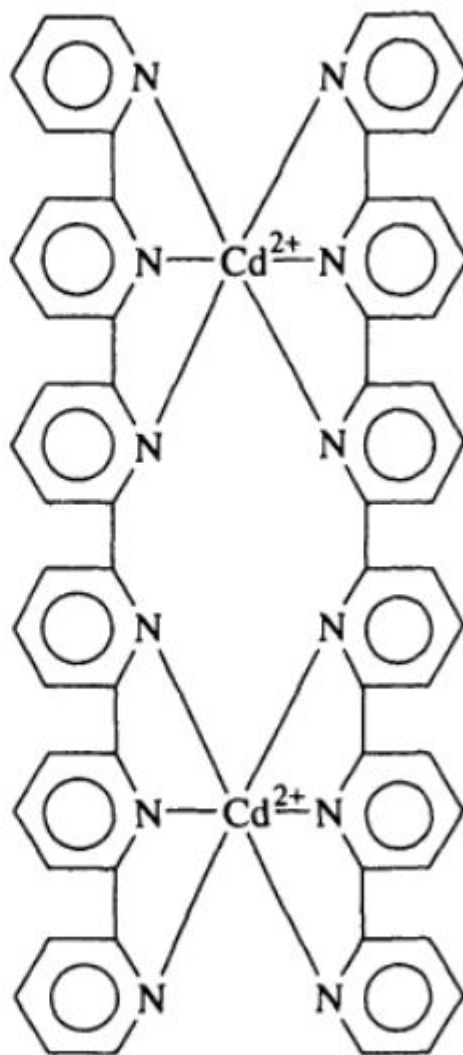
(7.80)



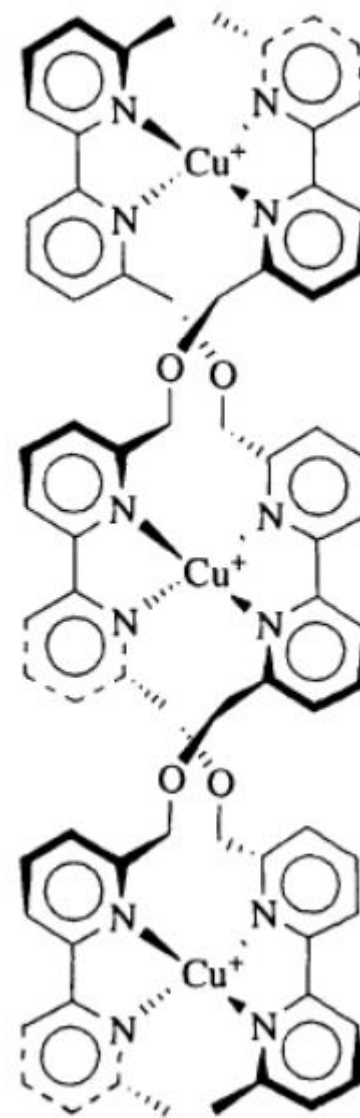
(7.81)



(7.83)



(7.84)



**Позитивная кооперативность:** однажды начавшись, последующая сборка комплекса облегчается

# Каталитическая самосборка

