

Супрамолекулярная химия

Лекция 6. Явление самосборки в супрамолекулярные и наноразмерные ансамбли

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

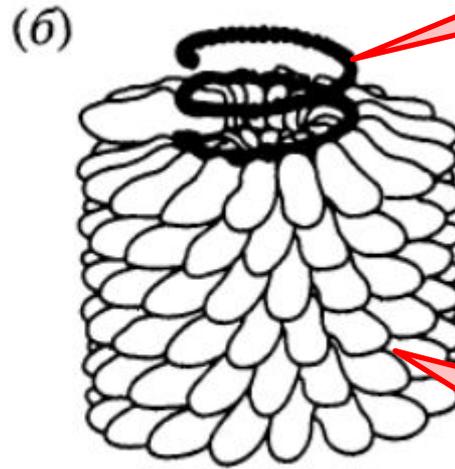
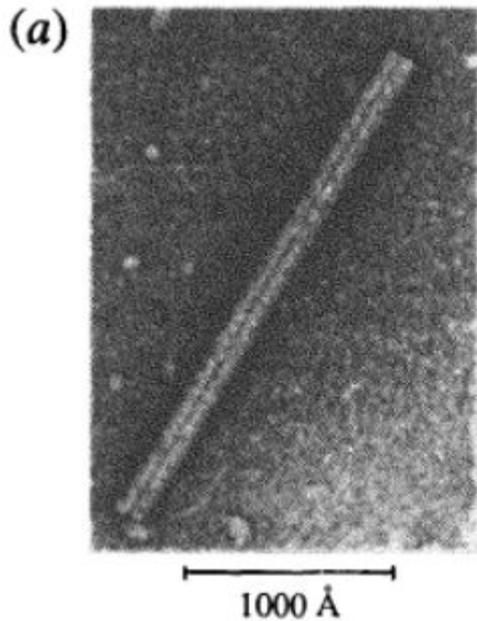
Молекулярная самосборка – образование ковалентных связей как часть химической процедуры, контролируемой стереохимическими параметрами реакции и конформационными характеристиками интермедиатов (напр., получение макроциклов в результате конденсации аминов и альдегидов).

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.

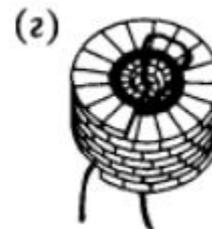
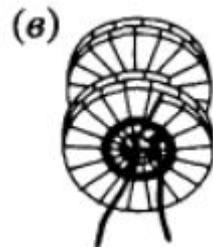
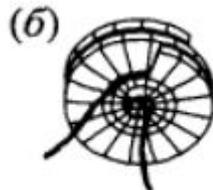
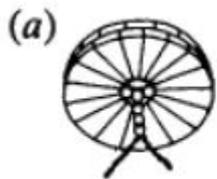
Самосборка в природе



РНК

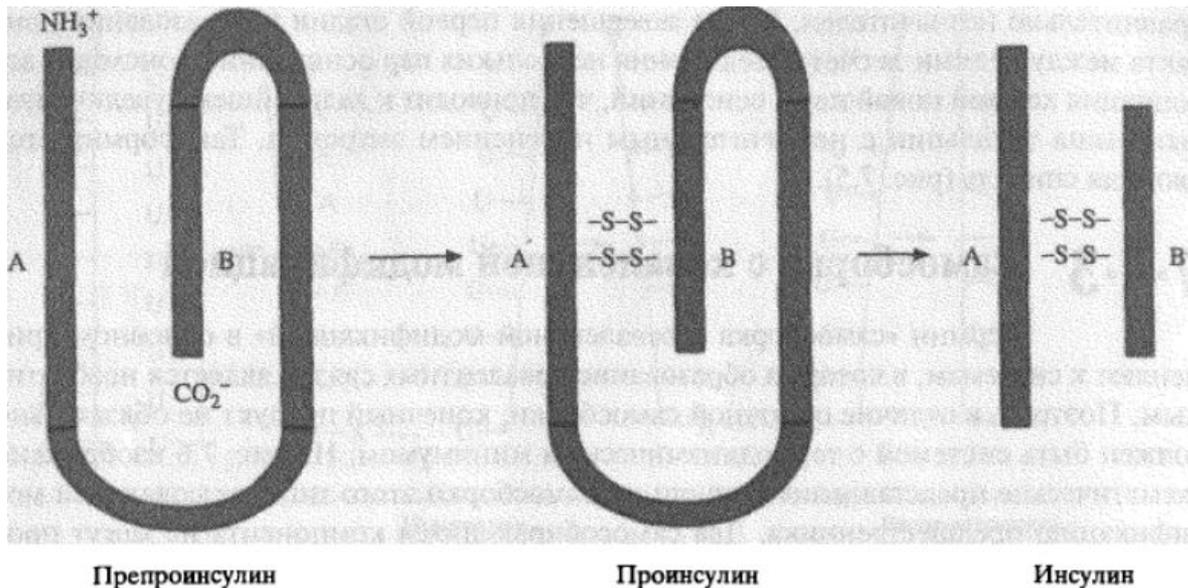
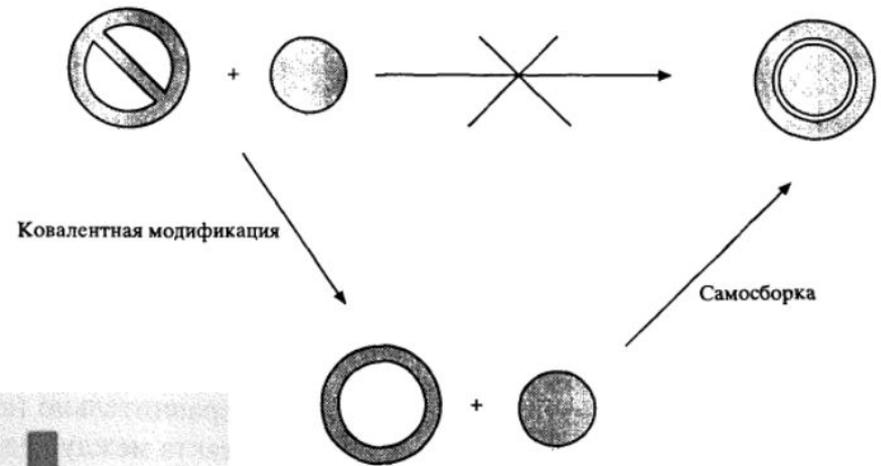
Вирус табачной мозаики

Белковые
субъединицы (2130
шт из 158
аминокислотных
остатков каждая)



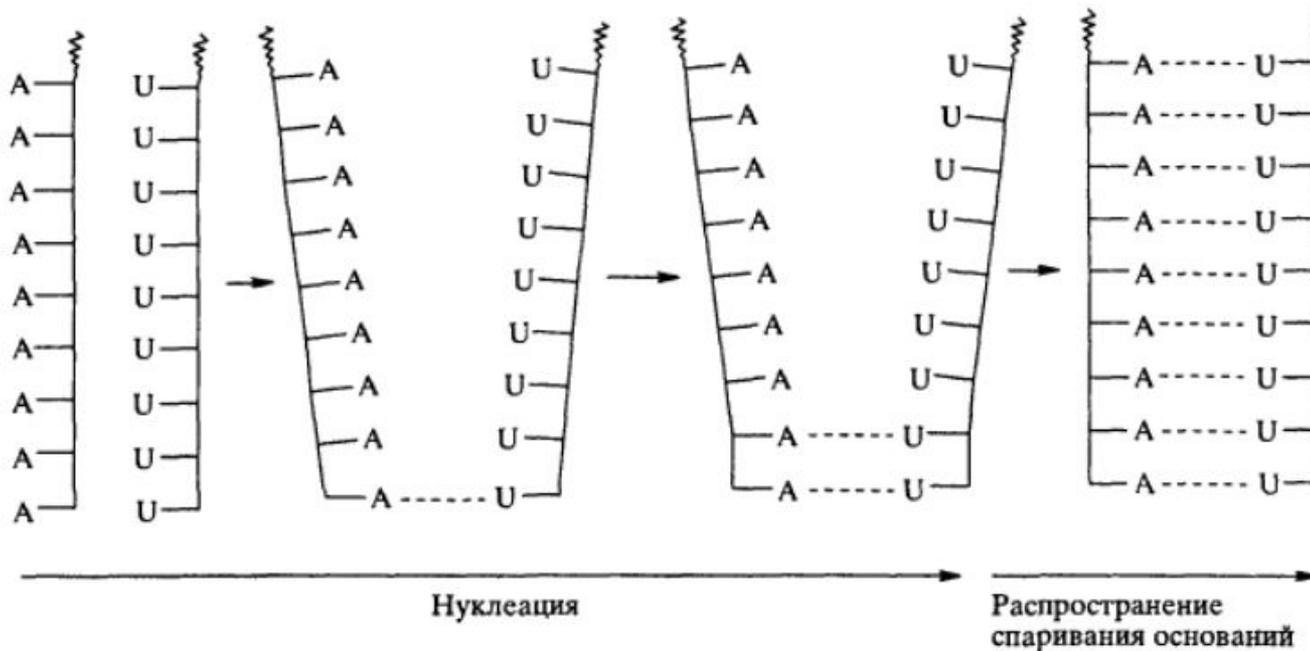
Самосборка с ковалентной модификацией

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*

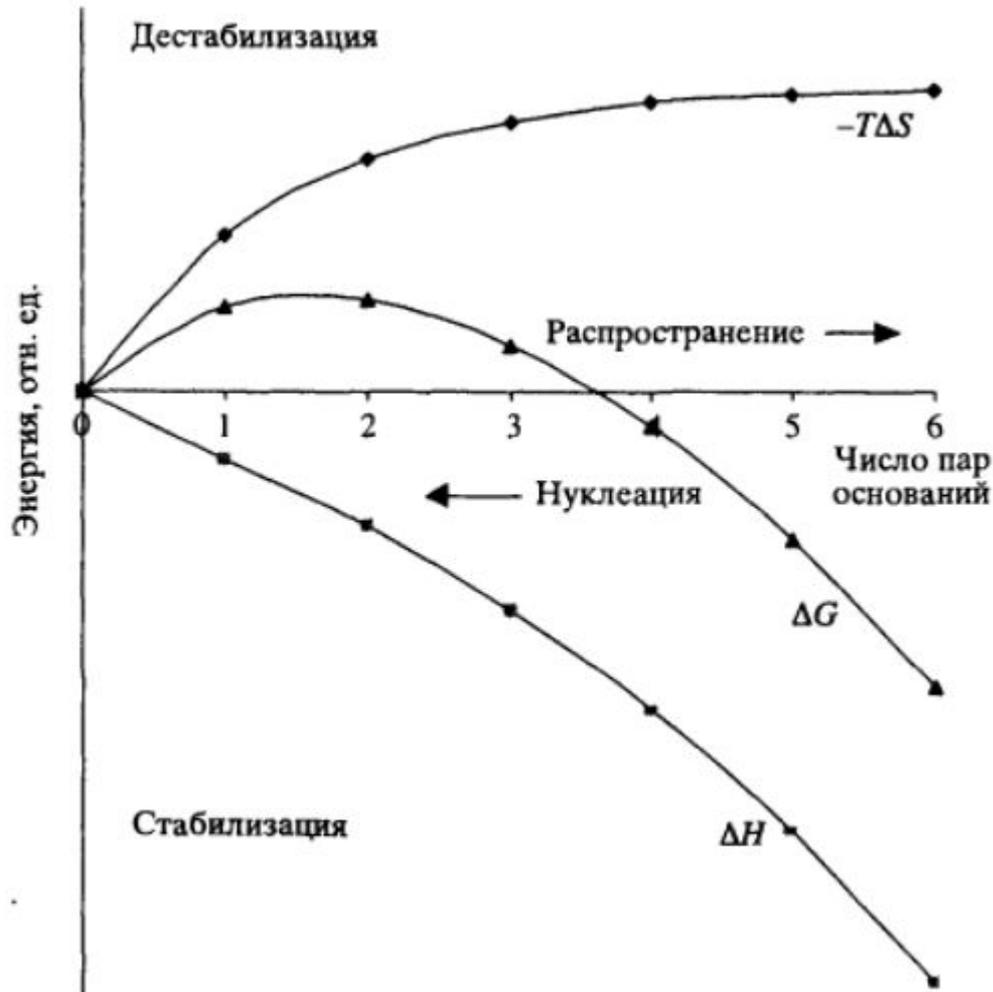
Строгая самосборка – не подразумевает ковалентную модификацию .



*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.

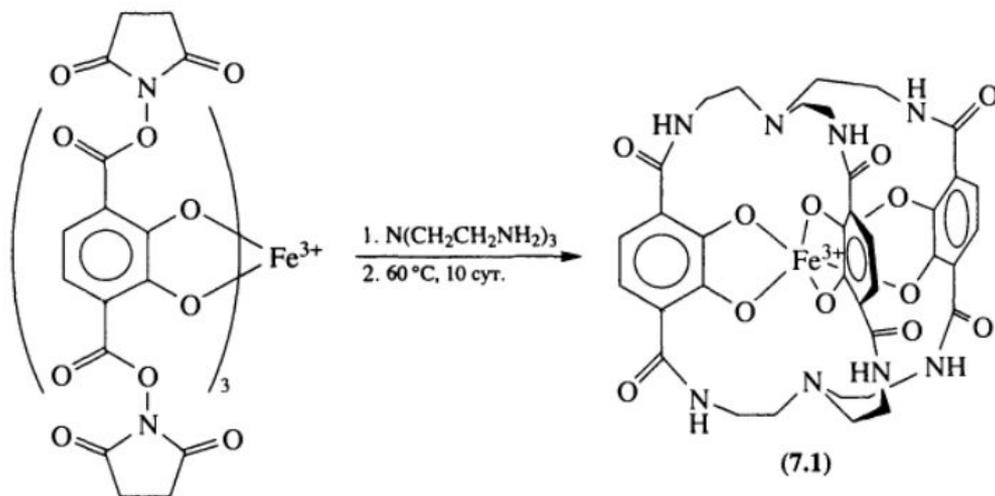
Энтальпийный фактор при формировании двойной спирали нуклеиновых кислот обусловлен формированием водородных связей, благоприятен; возрастает с увеличением числа связей

Темплатирование. Темплатные эффекты

Темплатирование катионами металлов

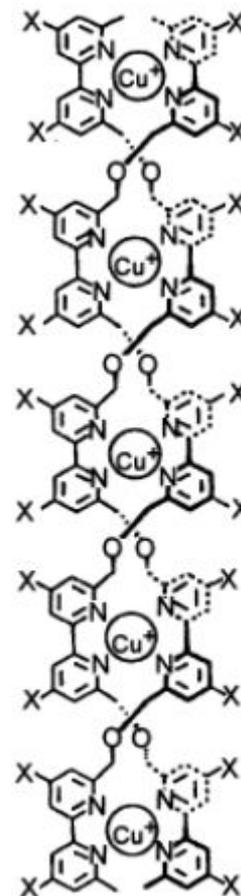
Особенности:

- ❖ 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.



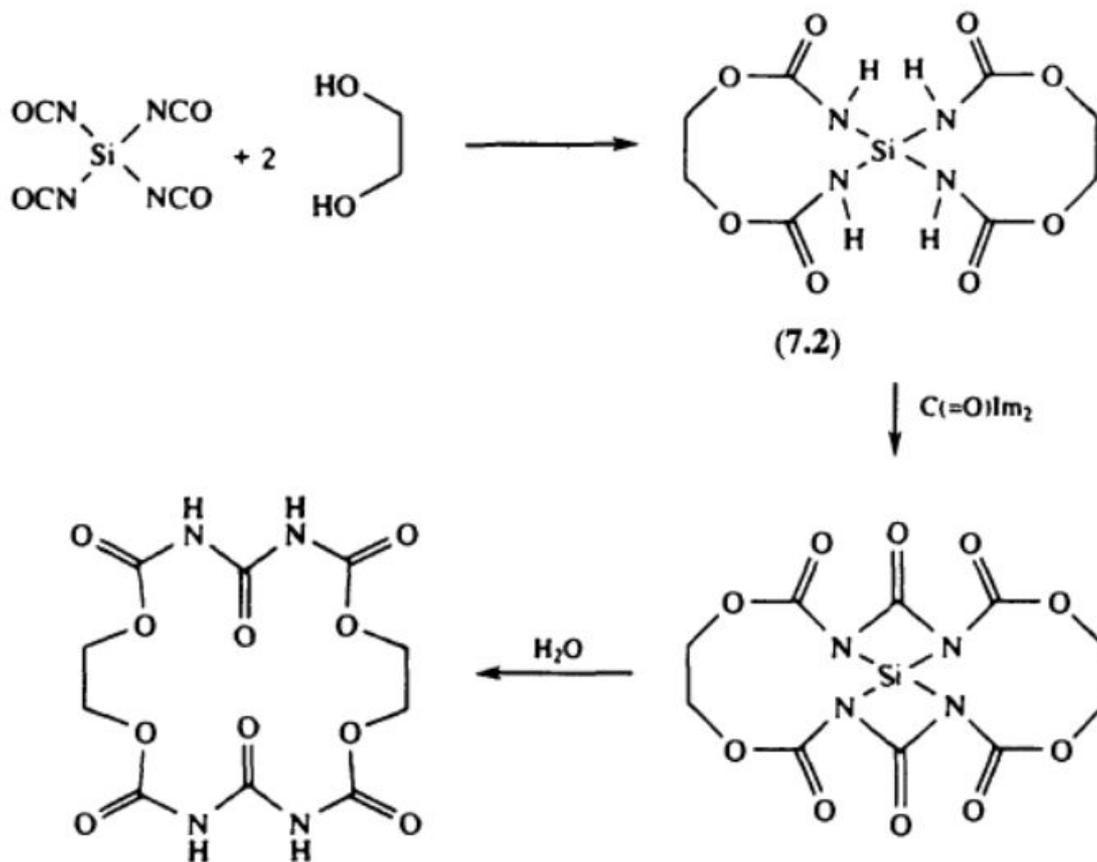
Геликат

Темплатирование. Темплатные эффекты

Темплатирование атомами неметаллов

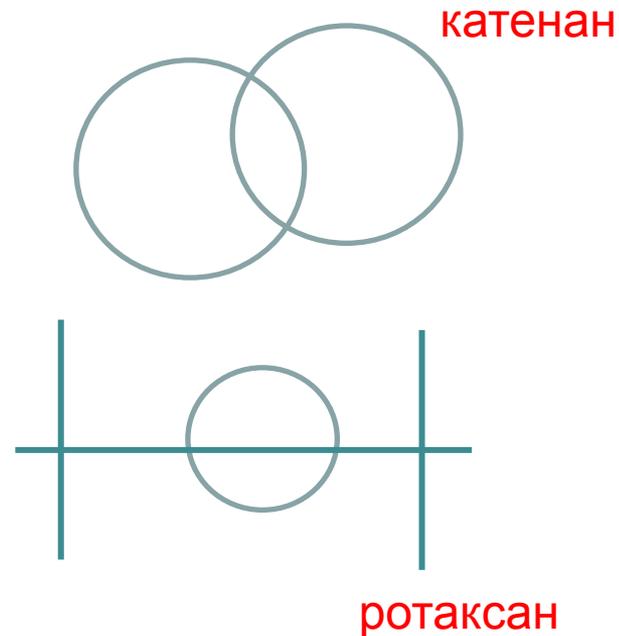
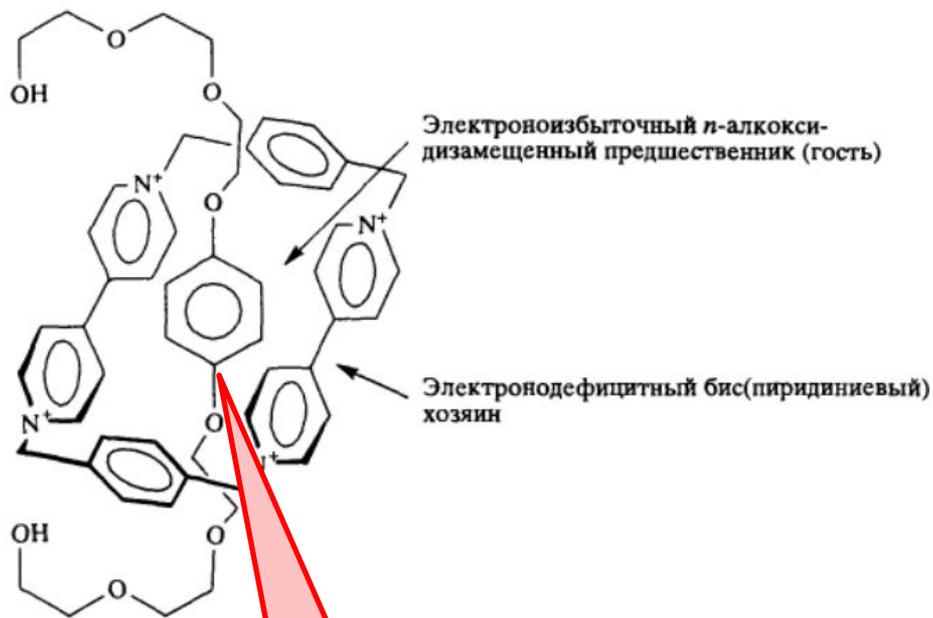
Особенности:

- ❖ 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

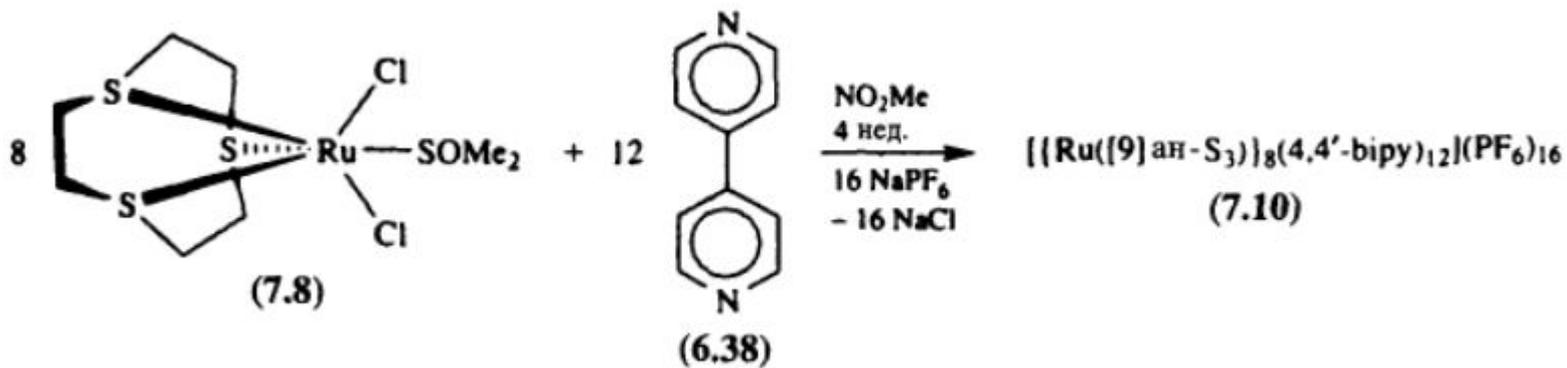
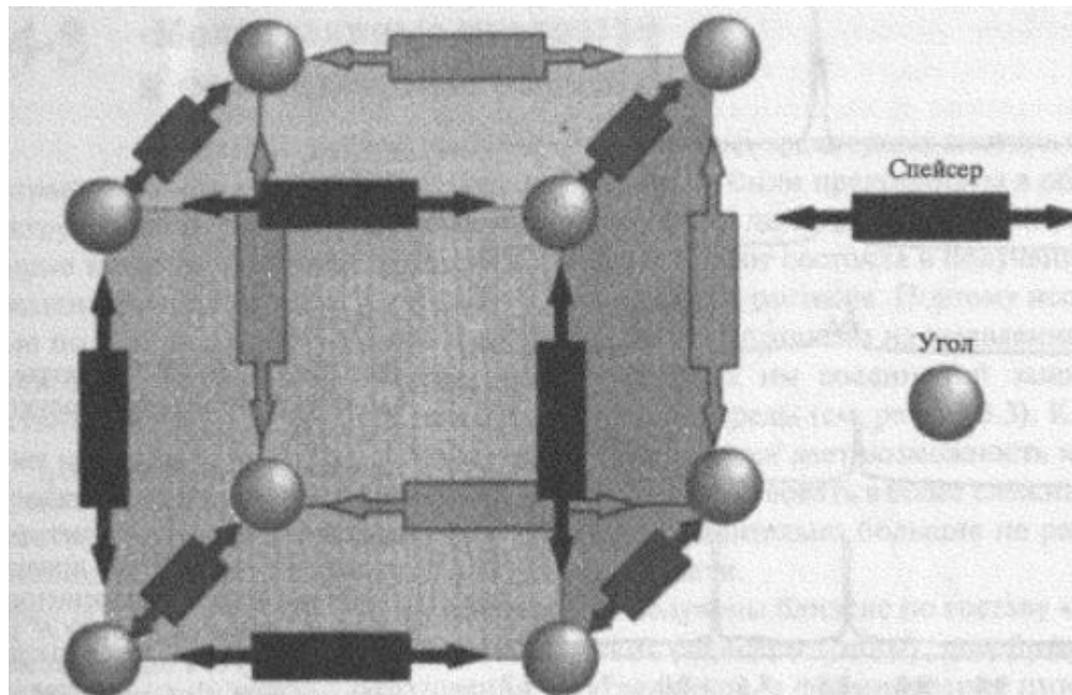
Темплатирование молекулами



π-π-СТЭКИНГ

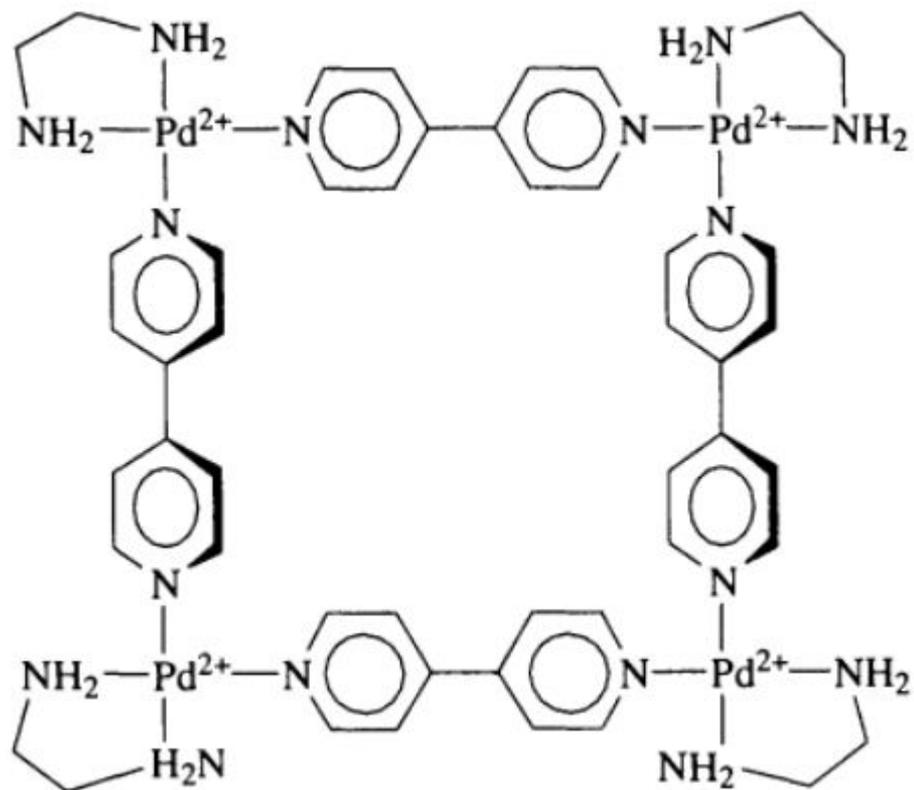
Самосборка координационных соединений

Супрамолекулярный куб



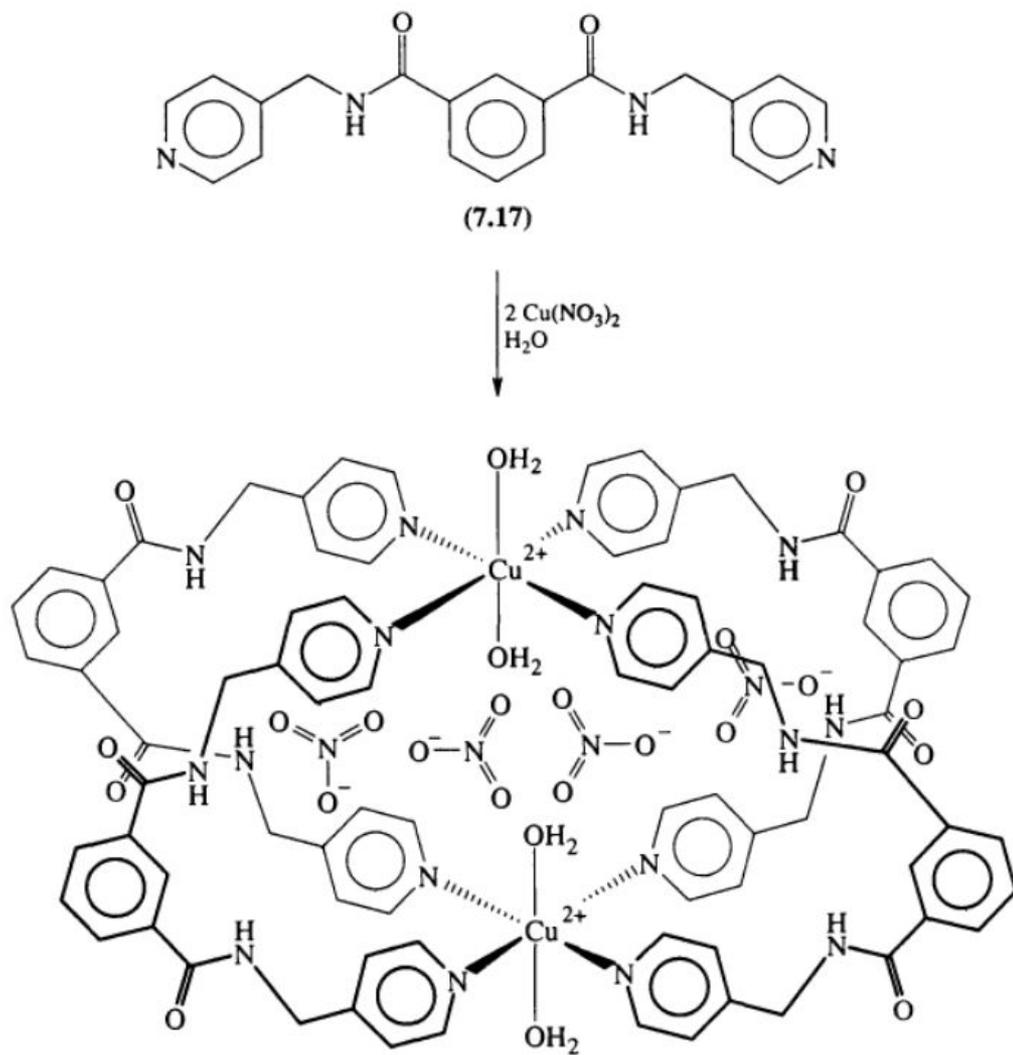
Самосборка координационных соединений

Молекулярный квадрат

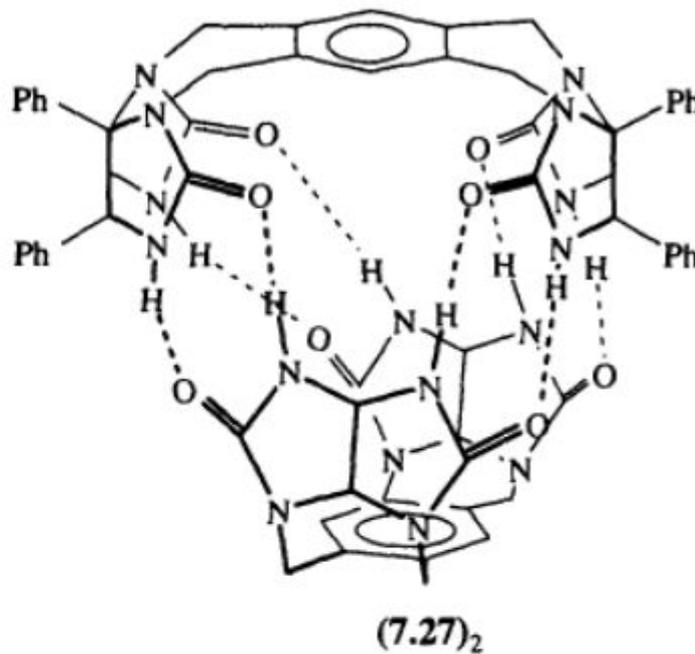
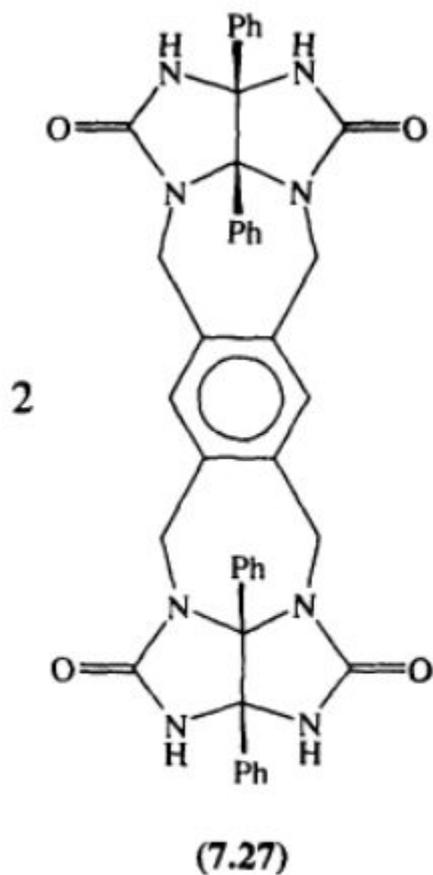


Самосборка координационных соединений

3-мерные капсулы



Самосборка комплексов с помощью водородных связей

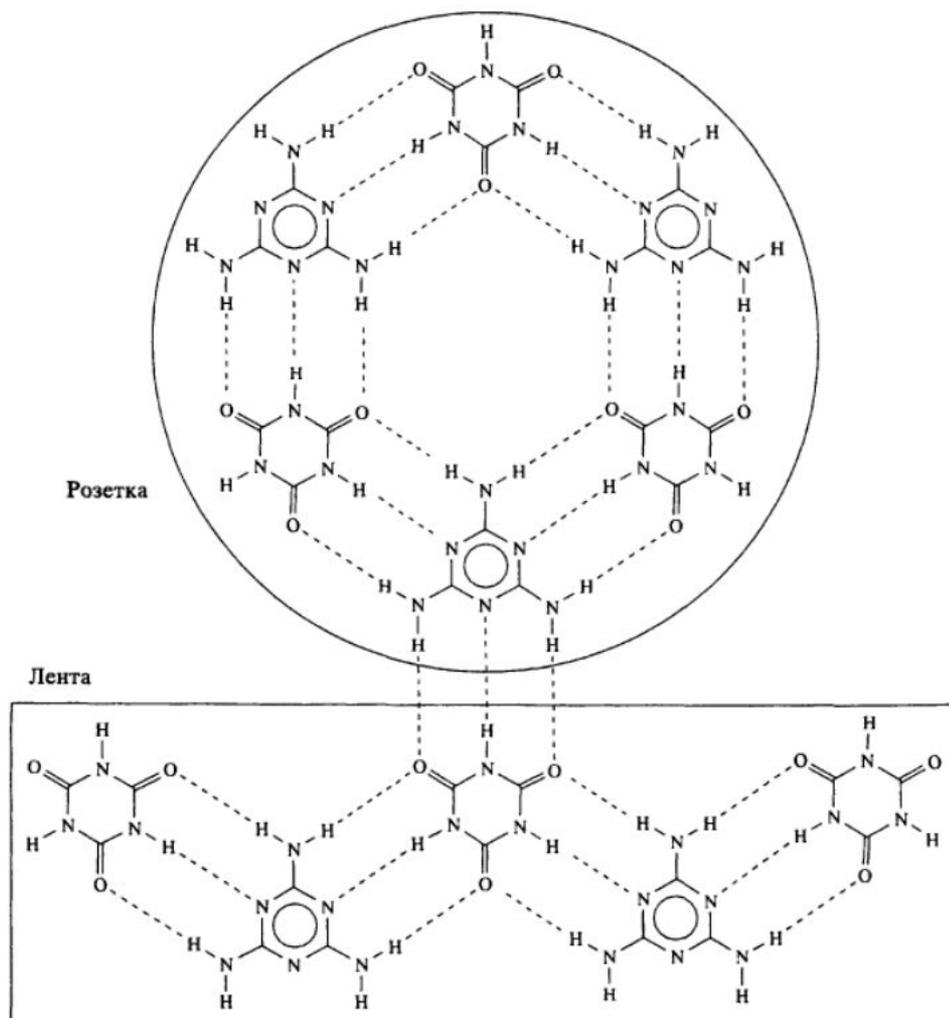


«Теннисный мячик»

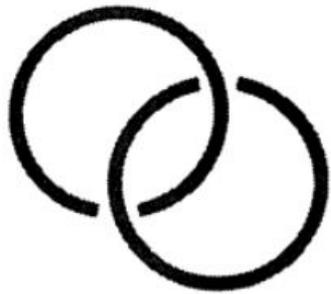
Преимущество водородных связей:
направленность

Самосборка комплексов с помощью водородных связей

Комплексы меламина и циануровой кислоты в твердом состоянии



Номенклатура



[2]Катенан ([2]катенанд)



[2]Катенат



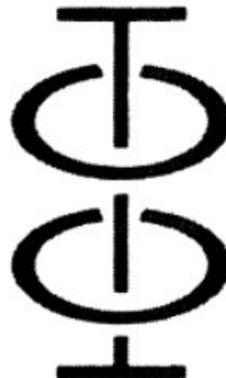
[3]Катенан ([3]катенанд)



[2]Псевдоротаксан

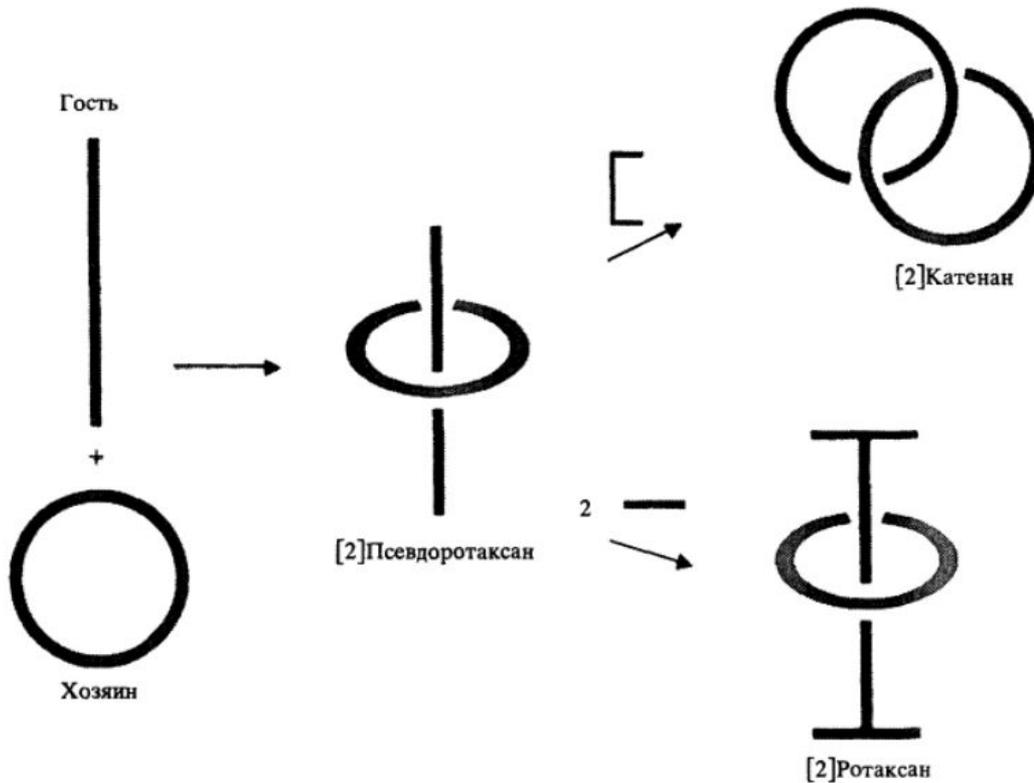


[2]Ротаксан



[3]Ротаксан

Схема синтеза

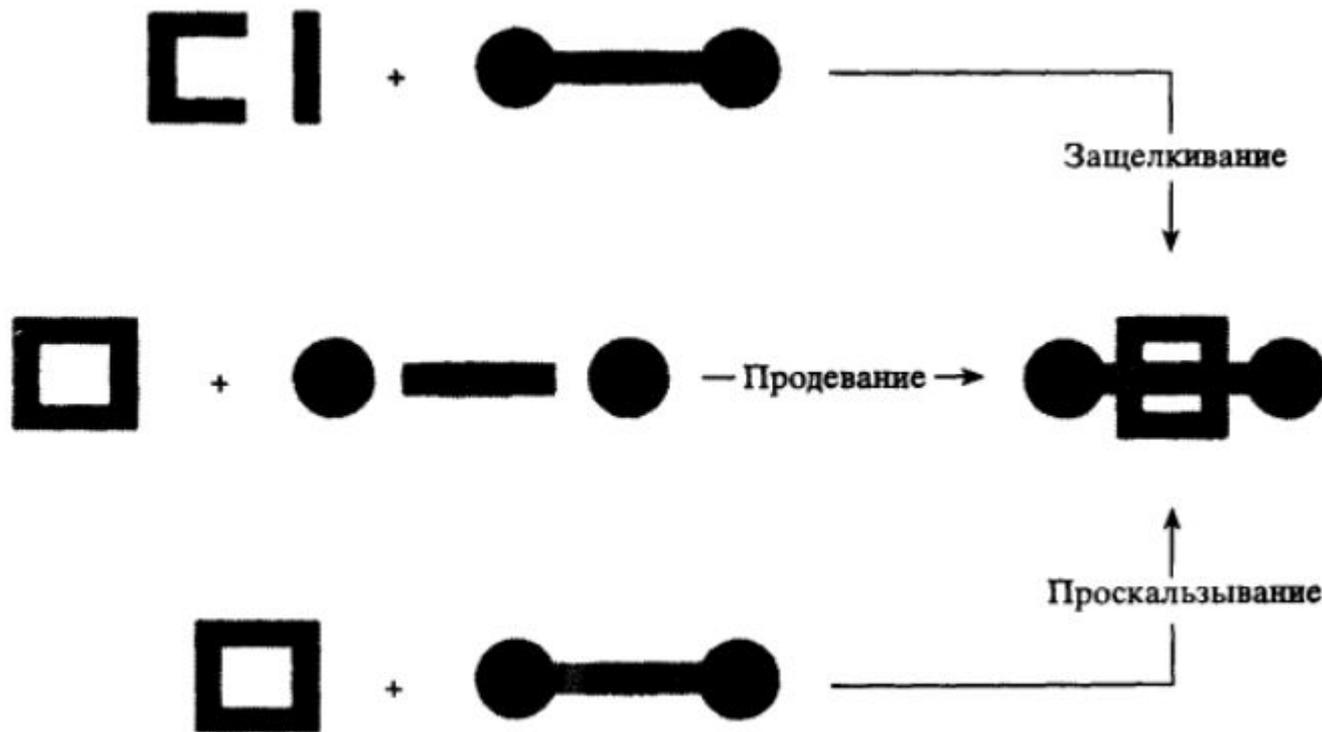


Подходы к синтезу: статистический и управляемый.

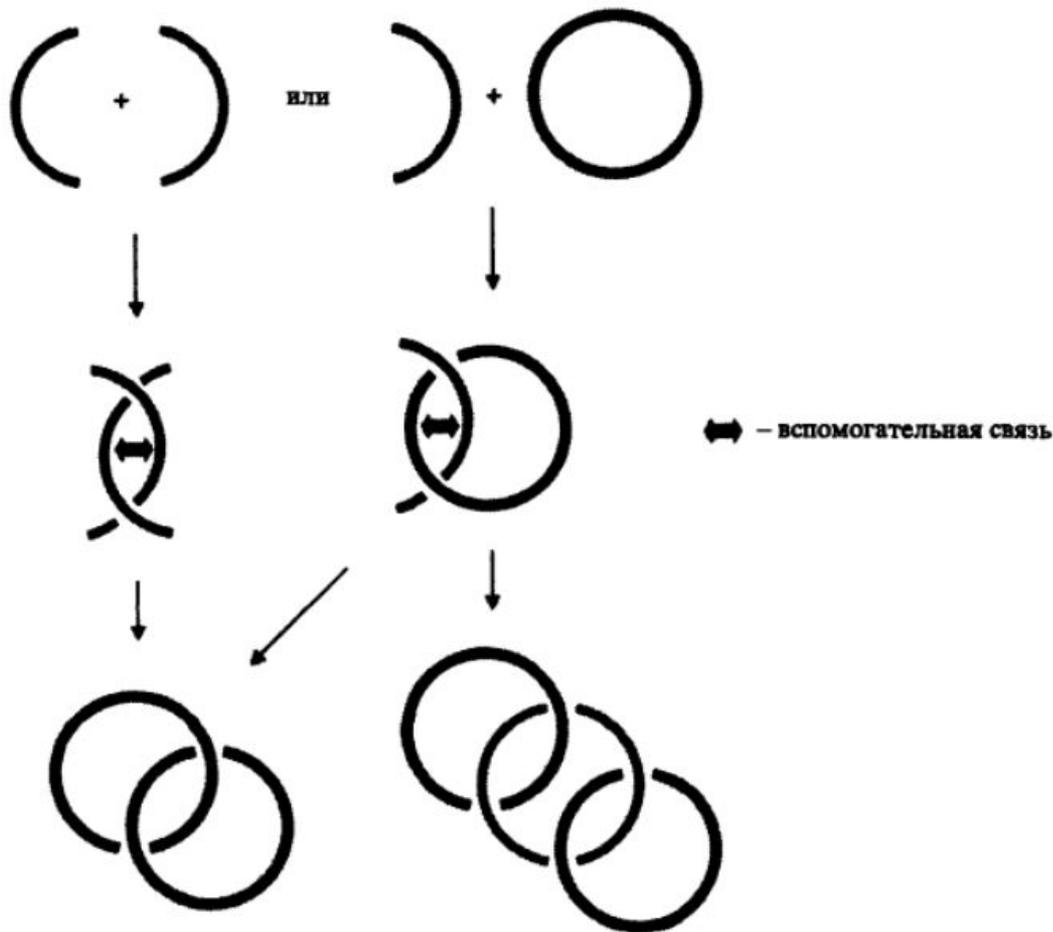
Статистический: макроциклизация может произойти в тот редкий момент времени, когда линейный компонент проходит через макроциклический. Дает очень малые выходы.

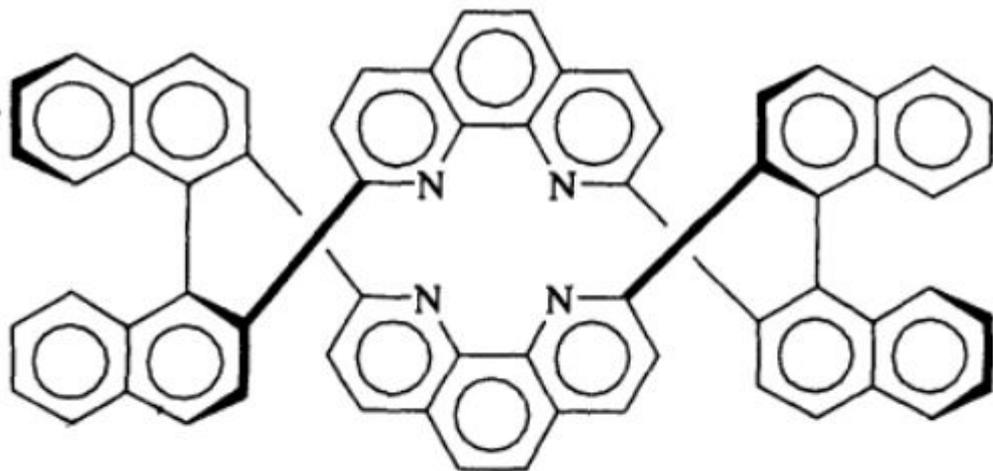
Управляемый: стимулирование продевания линейного компонента за счет предорганизации (ассоциации)

Способы синтеза ротаксанов



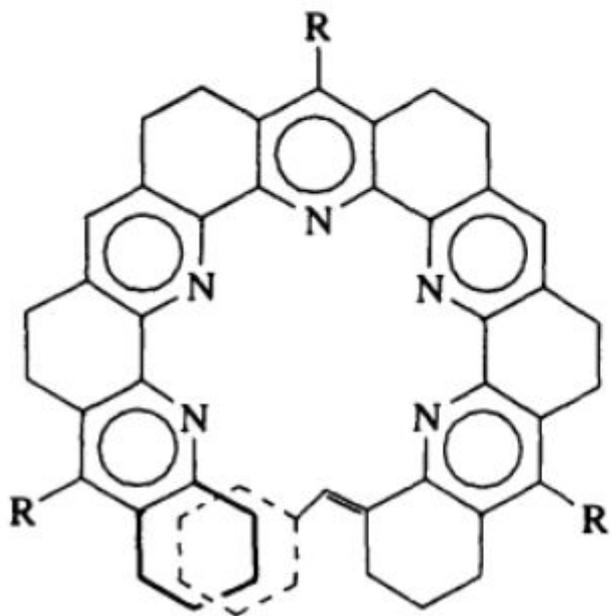
Вспомогательные связи



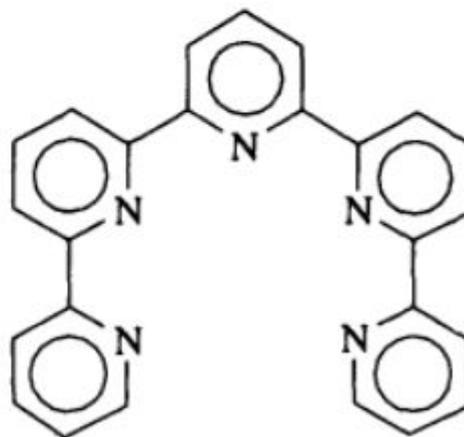


(7.79)

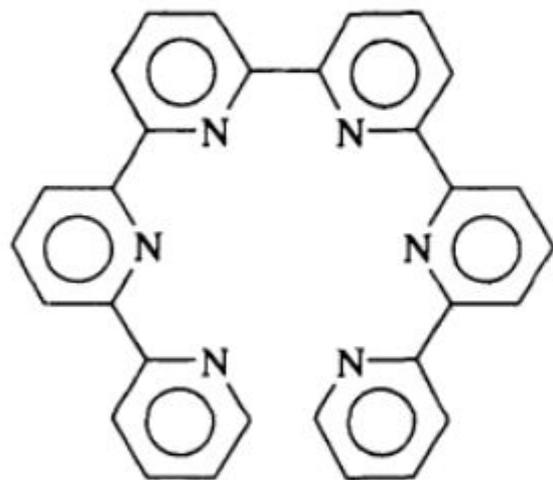
Геликанды



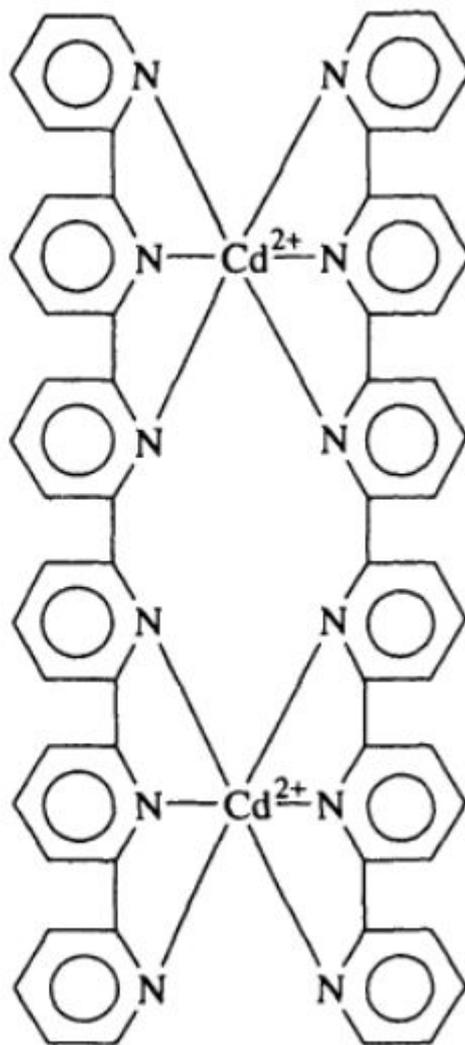
(7.80)



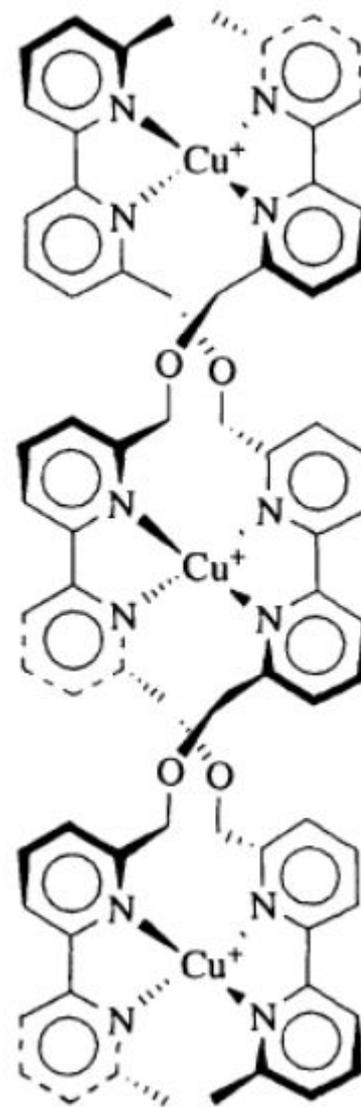
(7.81)



(7.83)



(7.84)



Позитивная кооперативность: однажды начавшись, последующая сборка комплекса облегчается

Каталитическая самосборка

