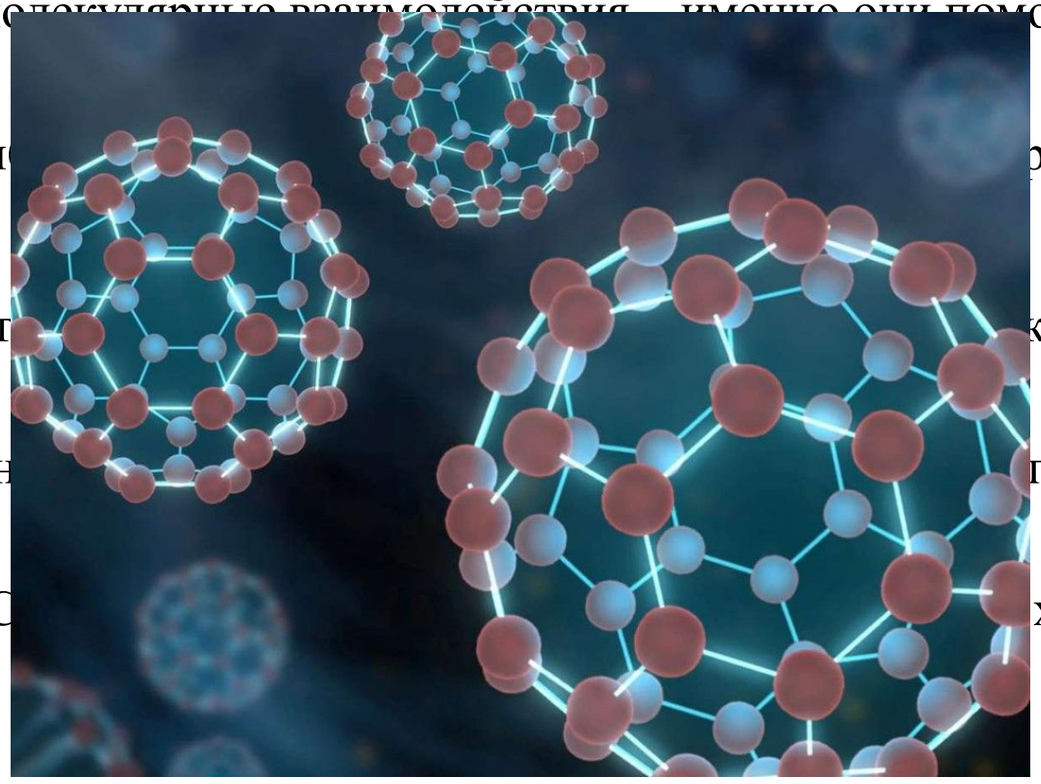
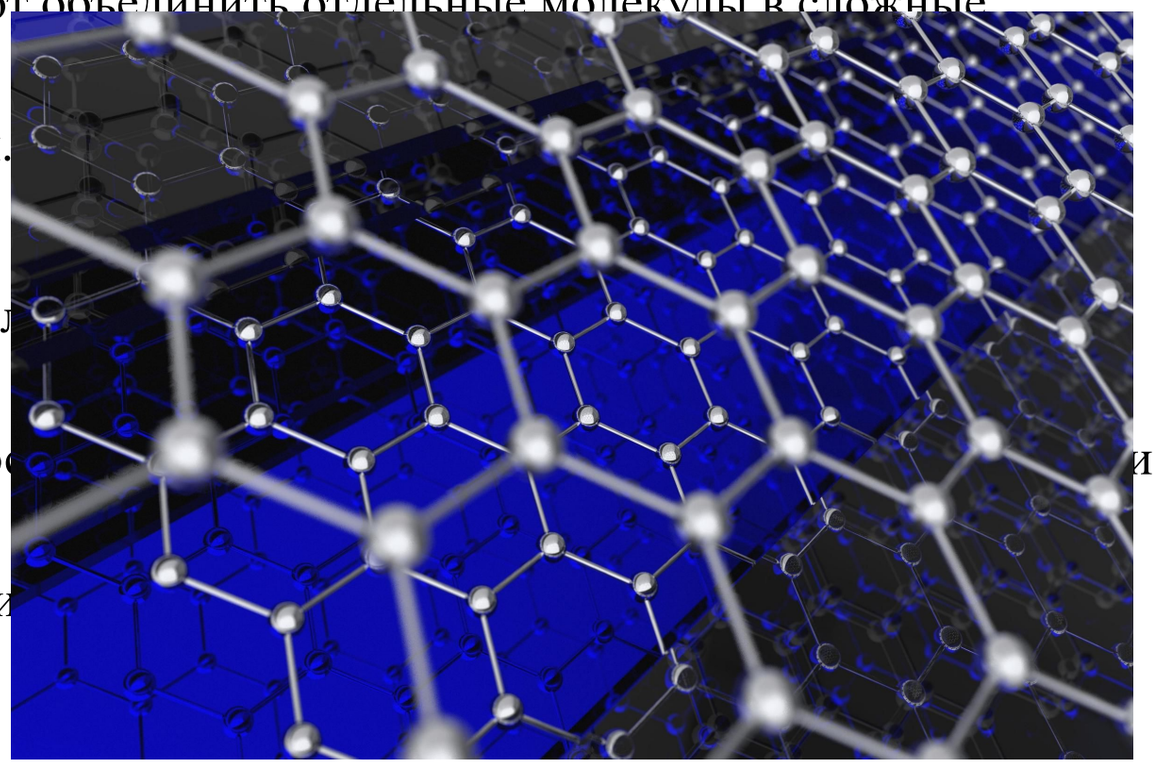
Синтез супрамолекулярных структур: ферроцен, дендримеры, краун-эфиры, геликаты (спиралевидные структуры), межмолекулярная самосборка порфиринов, сборка из блоков неорганических структур

Выполнила студентка:
Егорова Татьяна
Группа: Хемо-08-19

Супрамолекулярная химия – область химии, исследующая супрамолекулярные структуры (ансамбли, состоящие из двух и более молекул, удерживаемых вместе посредством межмолекулярных взаимодействий); «химия молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей» (определение Ж.-М. Лена).

Традиционная химия основана на ковалентных связях между атомами. В то же время для синтеза сложных наносистем и молекулярных устройств, используемых в нанотехнологии, возможностей одной ковалентной химии недостаточно, ведь такие системы могут содержать несколько тысяч атомов. На помощь приходят межмолекулярные взаимодействия – именно они помогают объединить отдельные молекулы в сложные ансам рами.





Прост комп

обычн полос и

ион. С хими

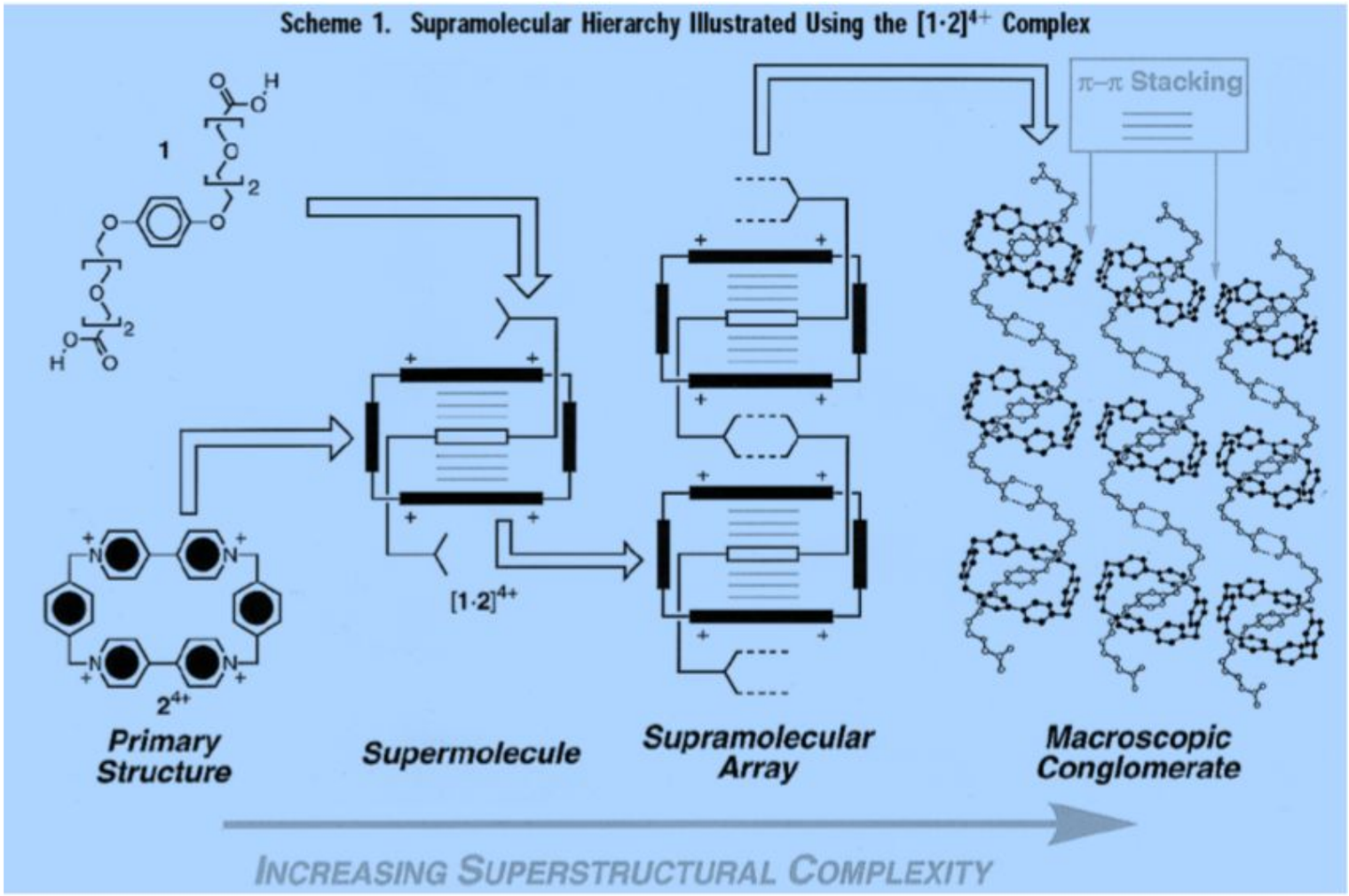
молекулярным распознаванием

- комплексы с большим числом связей между комплементарными хозяином и гостем обладают высокой структурной организацией.

- Супрамолекулярные структуры очень широко распространены в живой природе. Все реакции в живых организмах протекают с участием ферментов – катализаторов белковой природы. Ферменты – идеальные молекулы-хозяева. Активный центр каждого фермента устроен таким образом, что в него может попасть только то вещество, которое соответствует ему по размерам и энергии; с другими субстратами фермент реагировать не будет. Другим примером супрамолекулярных биохимических структур служат молекулы ДНК, в которых две поли- нуклеотидные цепи комплементарно связаны друг с другом посредством множества водородных связей. Каждая цепь является одновре- менно и гостем, и хозяином для другой цепи.

Процесс образования супрамолекул можно сравнить с собиранием конструктора «Лего»: каждая участвующая во взаимодействии частица является строительным блоком, (кирпичиком) молекулярного конструктора, причем, в составе супрамолекулярного агрегата они (кирпичики) удерживаются межмолекулярными взаимодействиями, по своей природе обратимыми. Таким образом, супрамолекулярный синтез заключается в соединении в одну динамическую систему с помощью нековалентных взаимодействий двух и более независимо существующих частиц (молекул, кластеров, ионов, атомов). Схематично иерархические ступени в ходе повышения сложности супрамолекулярных структур изображены на Рис. 1.

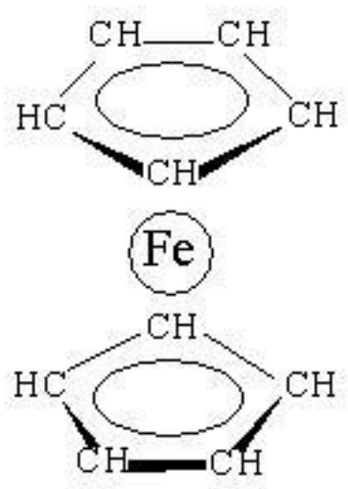
Рисунок 1. Иерархия супрамолекулярных структур39 (пояснения см. в тексте).



Объединение двух компонентов – производных параквата и гидрохинона – в супермолекулу происходит за счет π–π–стекинг взаимодействий между электронодефицитными и электроноизбыточными бензольными кольцами. В кристалле дополнительно появляются слабые аттрактивные C-H...O контакты. Супермолекула состава 1:1 за счет водородных связей между периферическими карбоксильными группами гидрохинонового компонента может далее агрегировать с образованием супрамолекулярного полимера («образования», в оригинале39 «supramolecular array»), следующего по сложности уровня надмолекулярной системы. Паракватный компонент не принимает участие в этом типе взаимодействий. Но за счет самокомплементарных π–π–стекинг взаимодействий паракватных компонентов, уже связанных в супермолекулы и супрамолекулярные полимеры, образуются двумерные сетки (следующий по сложности уровень организации), объединение которых и приводит к трехмерной кристаллической структуре (высший в данном примере уровень структурной организации).

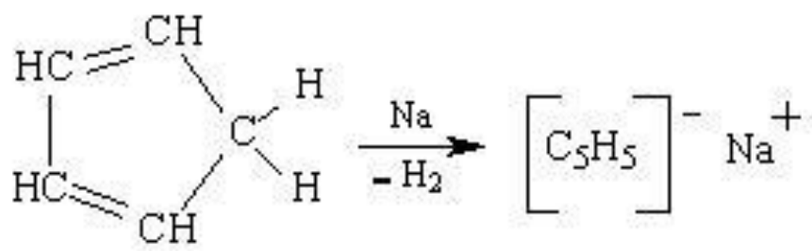
Ферроцен

ФЕРРОЦЕН – бис-циклопентадиенилжелезо, устойчивое железоорганическое соединение (то есть, содержащих связь Fe–C), кристаллическое вещество оранжевого цвета

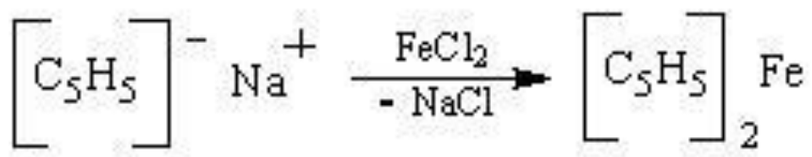


Молекула имеет форму сандвича, атом железа находится между двумя параллельными плоскостями органических циклов

Получают ферроцен двухстадийным синтезом. Вначале проводят взаимодействие циклопентадиена с металлическим натрием, при этом фактически происходит замещение водорода на натрий, как при реакции металла с кислотой. В результате получают циклопентадиенил натрия, ионное соединение (подобное NaCl):

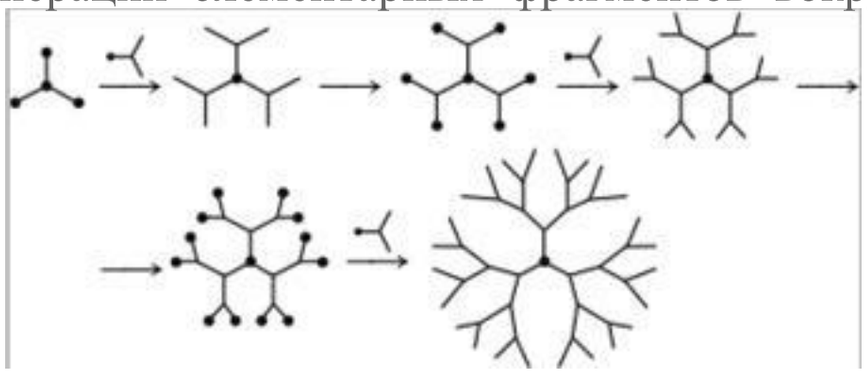


Полученное соединение, реагируя с галогенидом Fe(II), образует ферроцен:

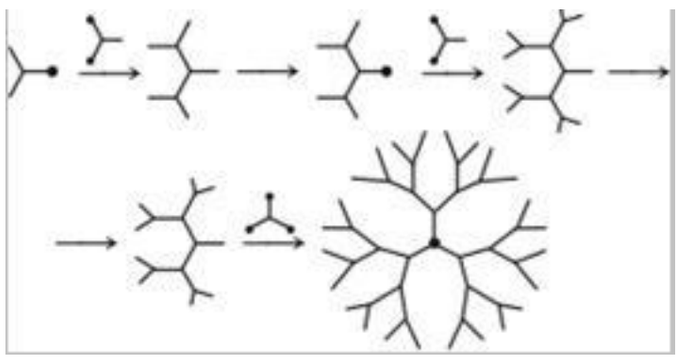


Дендримеры

Макромолекулы дендримеров имеют специфическую (в основном шарообразную) плотноупакованную форму: каркас каждой молекулы представляет собой концентрические слои разветвляющихся элементарных звеньев. Для дендримеров, отличающихся меньшей упорядоченностью молекулярного каркаса, используют название «гиперразветвленные», «сверхразветвленные» и «высокоразветвленные полимеры». Одним из принципиальных различий между дендримерами и сверхразветвленными полимерами является метод их синтеза. Первые получают путем многократного повторения выбранной последовательности реакций, что позволяет ступенчато наращивать новые генерации элементарных фрагментов вокруг центрального ядра дендритной молекулы (дивергентная схема):



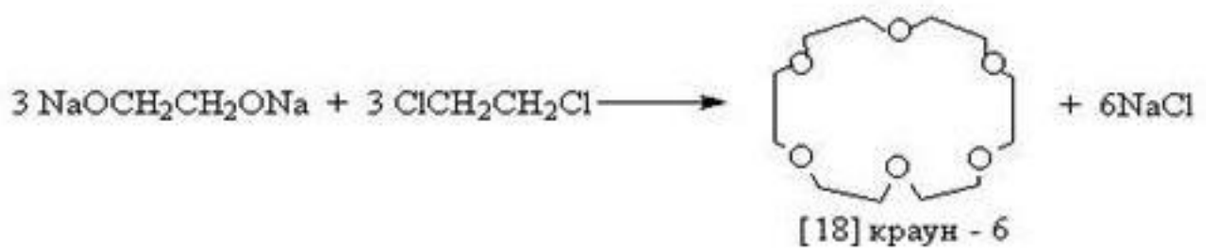
или используют обратный прием: формирование молекулы начинается с ее периферии и протекает с укрупнением на каждой стадии интермедиатов- дендронов, имеющих условную форму конуса, и лишь на последней стадии дендроны присоединяются к ядру, образуя законченную дендритную макромолекулу (конвергентная схема):



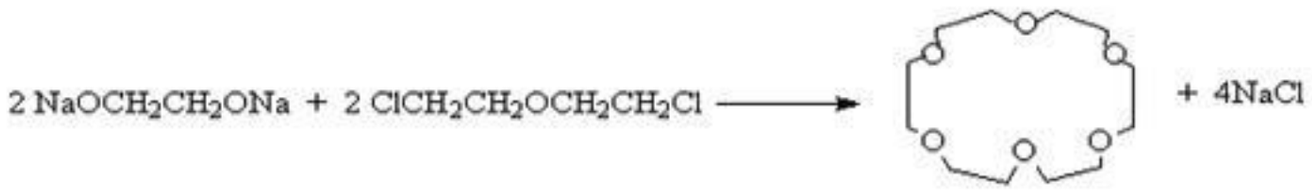
В обоих случаях формирование каждой генерации включает обычно нс менее двух реакций: присоединение исходного мономера с защищенными функциональными группами (рост цепи) и снятие защиты с функциональных групп (активация).

Краун-эфиры

Существует множество методов синтеза краун - соединений, однако наиболее важный аспект любого из них заключается в подавлении побочных реакций, приводящих к линейным полимерам, для преимущественного протекания реакции циклизации, приводящей к циклическим соединениям. Обычно для синтеза краун - соединений используют реакцию Вильямсона:



или галогенов b,--b ' - дигалогеналкиловых эфиров.



Для подавления образования побочных линейных полимеров часто применяются следующие методы: способ высокого разбавления, двухстадийная конденсация, матричные реакции.

Супрамолекулярная самосборка

Под термином «запрограммированная система» подразумевается такая химическая система, в природе молекулярных строительных блоков которой (в смысле размера, формы, симметрии и электронных свойств их активных центров) содержится вся информация, необходимая для получения желаемой суперструктуры.

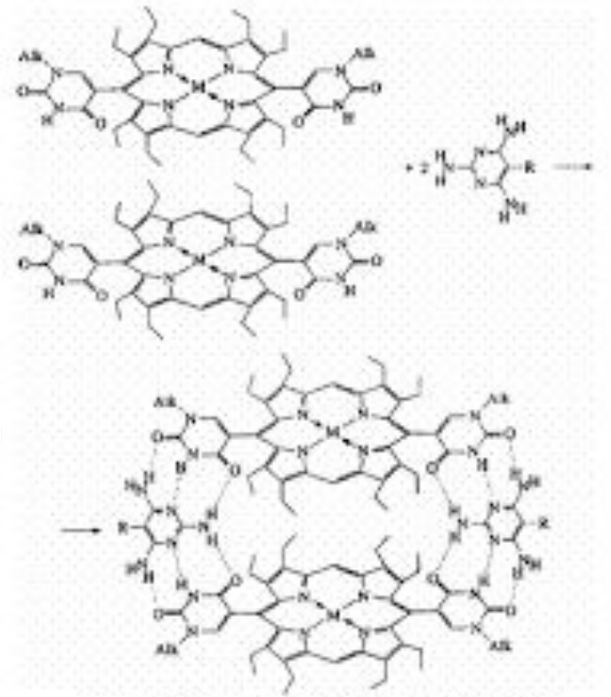


Рис 7. Самосборка с участием межмолекулярных водородных связей

Среди процессов самосборки мы должны различать молекулярную само ю самосборку.

1)Молекулярная самосборка включает образование ковалентных связей химической процедуры, контролируемой стереохимическими параметрами реакции и конформационными характеристиками интермедиатов, например при получении макроциклов в результате конденсации аминов и альдегидов или криптандов.

2)Супрамолекулярная самосборка подразумевает основанную на узнавании обратимую спонтанную ассоциацию ограниченного числа тектонов (молекулярные компоненты), протекающую под контролем сравнительно лабильных межмолекулярных нековалентных взаимодействий, таких, как координационные взаимодействия, водородные связи и диполь-дипольные взаимодействия.

Обратимость супрамолекулярной самосборки — важное свойство конечных систем выбирать