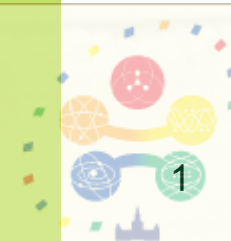


Вацадзе Сергей Зурабович

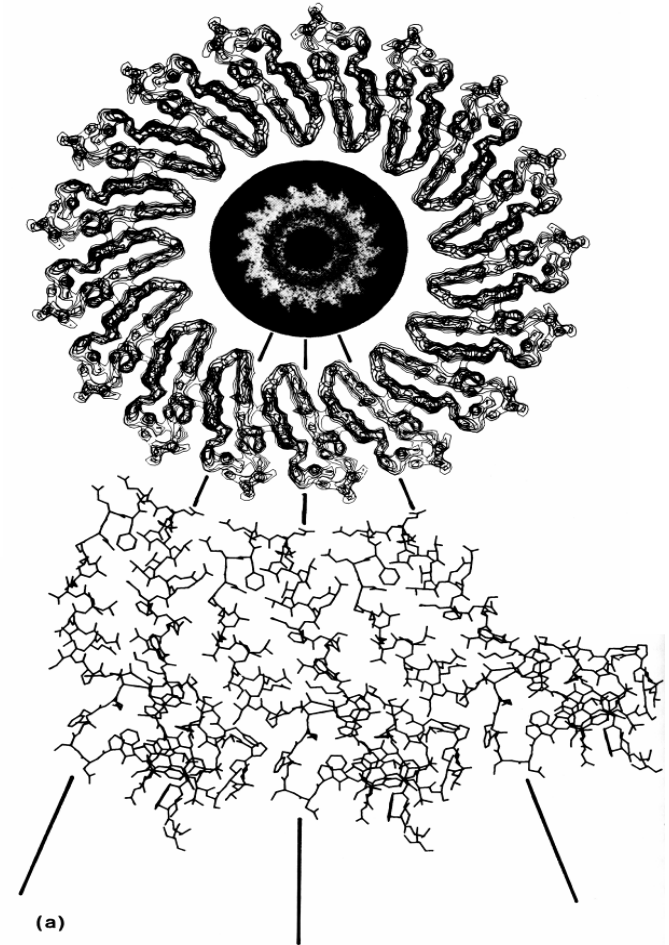
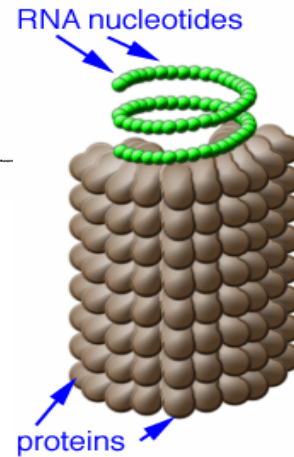
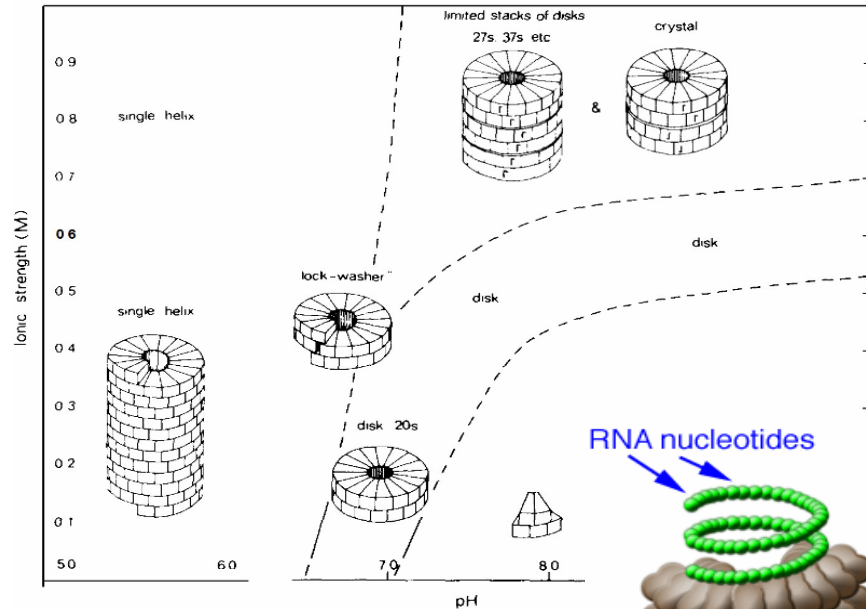
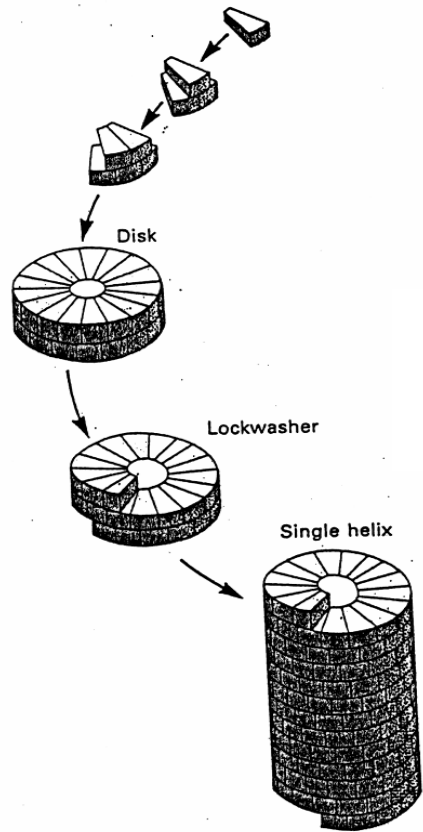
Супрамолекулярный подход к «умным материалам»

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
НИЛ Биологически активных органических соединений, кафедра
органической химии,
Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова
szv@org.chem.msu.ru



САМООРГАНИЗАЦИЯ вируса табачной мозаики

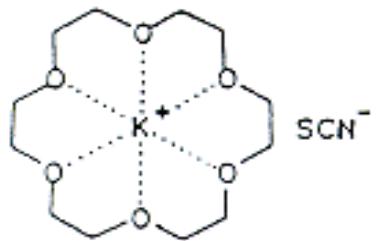
Введение



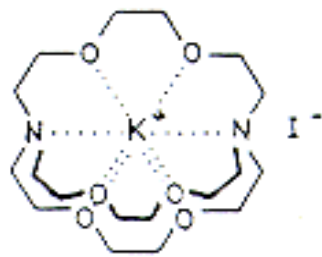
из 2130 белковых субъединиц + 1 молекулы вирусной РНК

1987

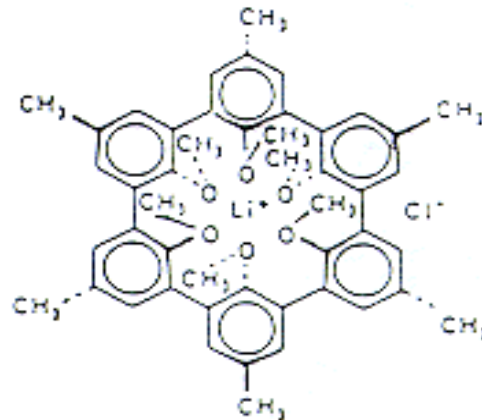
Доналд Джеймс Крам, Жан Мари Лен и Чарльз Педерсен
 «За разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями высокой избирательности».



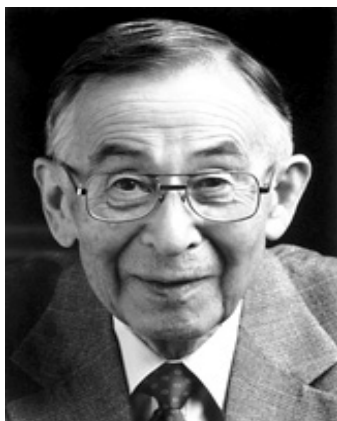
Crown ether complex according to Pedersen



cryptand complex = cryptate according to Lehn



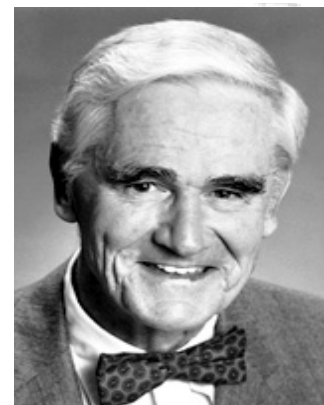
host-guest complex according to Cram



Ч. Педерсен



Ж. М. Лен



Д. Д. Крам

1987



**Декан химического
факультета МГУ, академик
РАН, профессор
В. В. Лунин**

**Лауреант Нобелевской
премии по химии,
профессор
Ж.-М. Лен**

Уровни организации материи:

элементарная частица – ядро - атом – молекула – **супермолекула** – **супрамолекулярный ансамбль** -- клетка - - организм



Супрамолекулярная химия – химия за пределами молекул, изучает организованные ансамбли более высокого уровня сложности, такие как ассоциаты двух (и более молекул), удерживаемые межмолекулярными силами

Жан-Мари Лен «Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы», Новосибирск, Наука, 1998, с. 22

Супермолекулы – хорошо определенные, дискретные олигомолекулярные образования, возникающие за счет межмолекулярной ассоциации нескольких компонентов в соответствии с некоторой программой, работающей на основе принципов молекулярного распознавания

Супрамолекулярные ансамбли – полимолекулярные ассоциаты, возникающие в результате спонтанной ассоциации компонентов в специфическую фазу (пленка, слой, мембрана, везикула, мицелла, мезоморфная фаза, кристалл)

олигомолекулярная

полимолекулярная

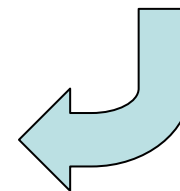
нековалентно-связанные ансамбли из нескольких компонентов

ассоциаты большого количества компонентов



Новые материалы

пленка, слой, мембрана, везикула, мицелла, мезоморфная фаза, гель, кристалл



Межмолекулярные взаимодействия =

= Супрамолекулярные синтоны

| | |
|---|------------------|
| Ион-ион | 100-350 кДж/моль |
| Ион-диполь | 50-200 кДж/моль |
| Водородная связь | 4-120 кДж/моль |
| Катион-π-система | 50-80 кДж/моль |
| Диполь-диполь | 5-50 кДж/моль |
| π-π-стекинг | 0-50 кДж/моль |
| Металлофильные вз-я | <10 кДж/моль* |
| Ван-дер-Ваальсовы вз-я | <5 кДж/моль |
| Также существуют: гидрофобные вз-я; комплексы с переносом заряда | |

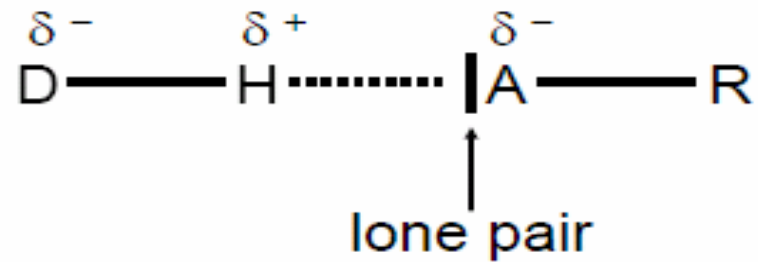
ЧАСТЬ I

Водородная связь

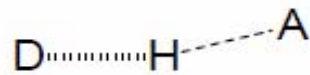


Водородная связь

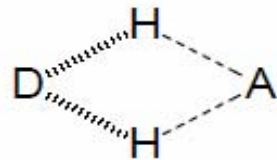
D Donor
A Acceptor



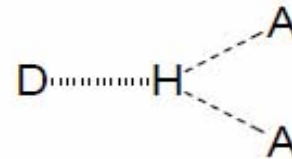
| | E (kJmol⁻¹) |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| [F-H-F] | 163 |
| HOH.....OH ⁻ | 135 |
| MeOH.....H ⁺MeOH | 131 |
| DMSO.....H ⁺DMSO | 106 |
| MeOH.....MeOH | 32 |
| HOHHOH | 22 |



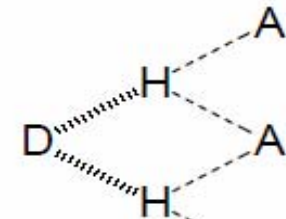
(a)
nearly linear



(b)
bifurcated

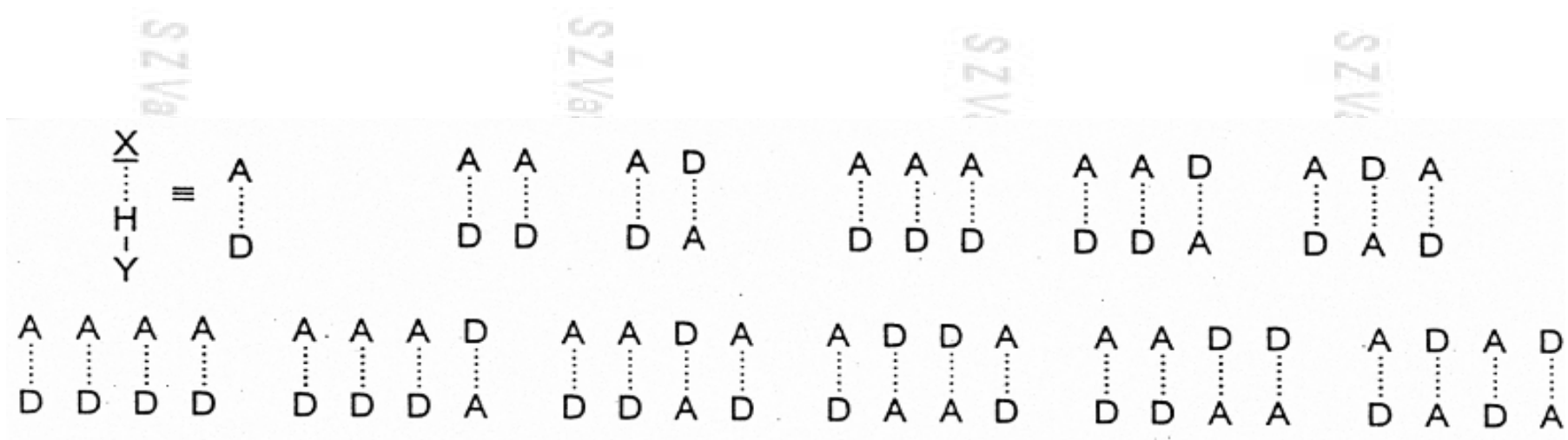


(c)
bifurcated



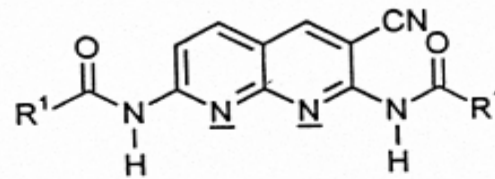
(d)
three center
bifurcated

Различные варианты множественных ВС

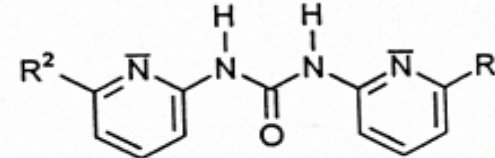


D : H-Bond ACCEPTOR Site
 A : H-Bond DONNOR Site

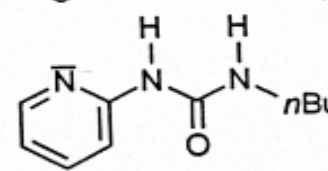
DAAD:



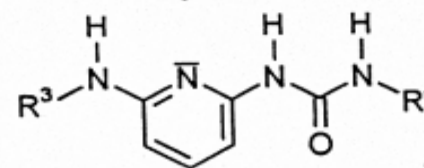
ADDA:



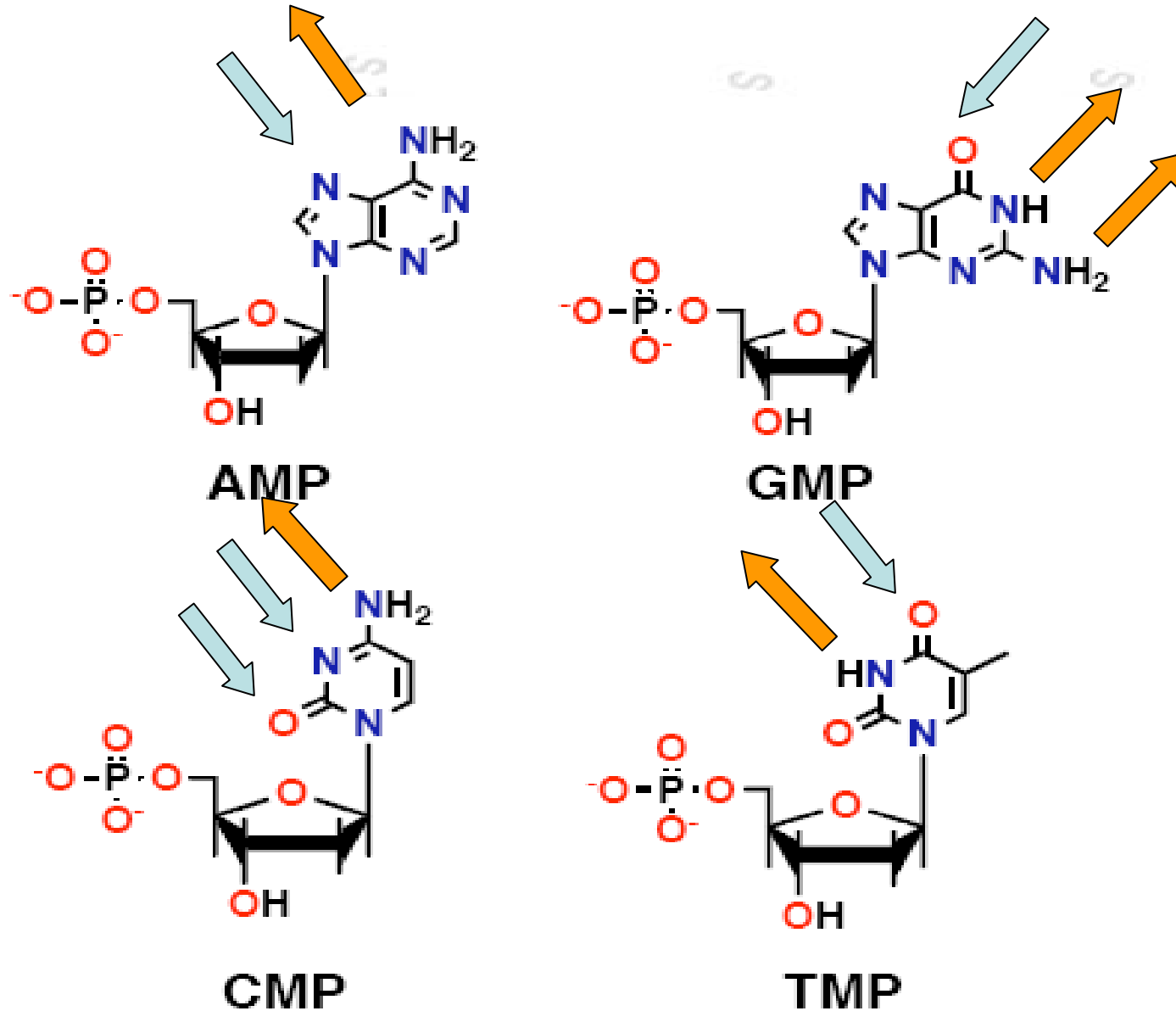
ADD:



DADD:

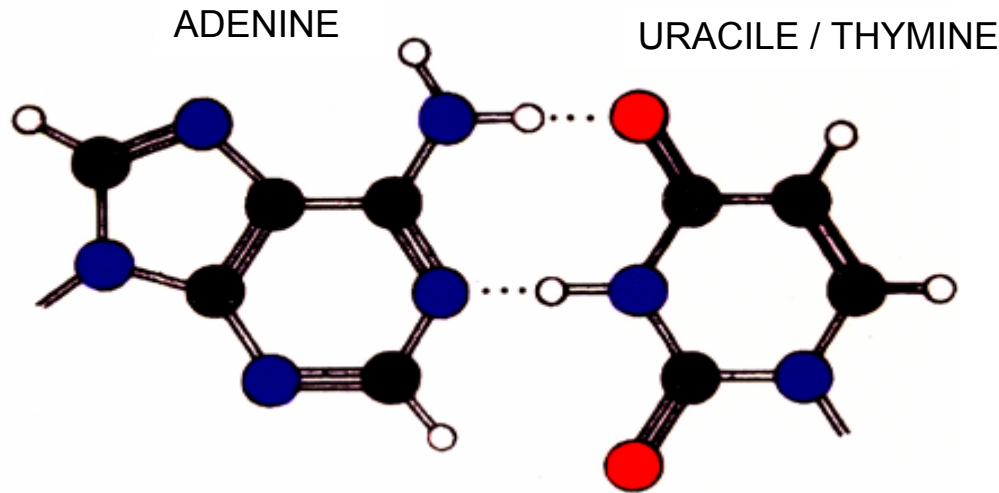


Водородная связь играет важнейшую роль в Природе....

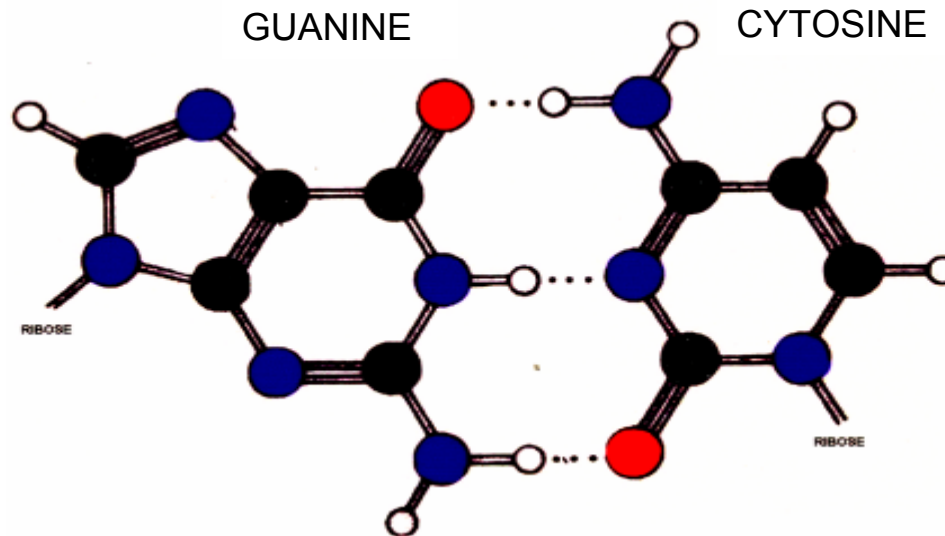


Водородная связь играет важнейшую роль в Природе....

ДВЕ

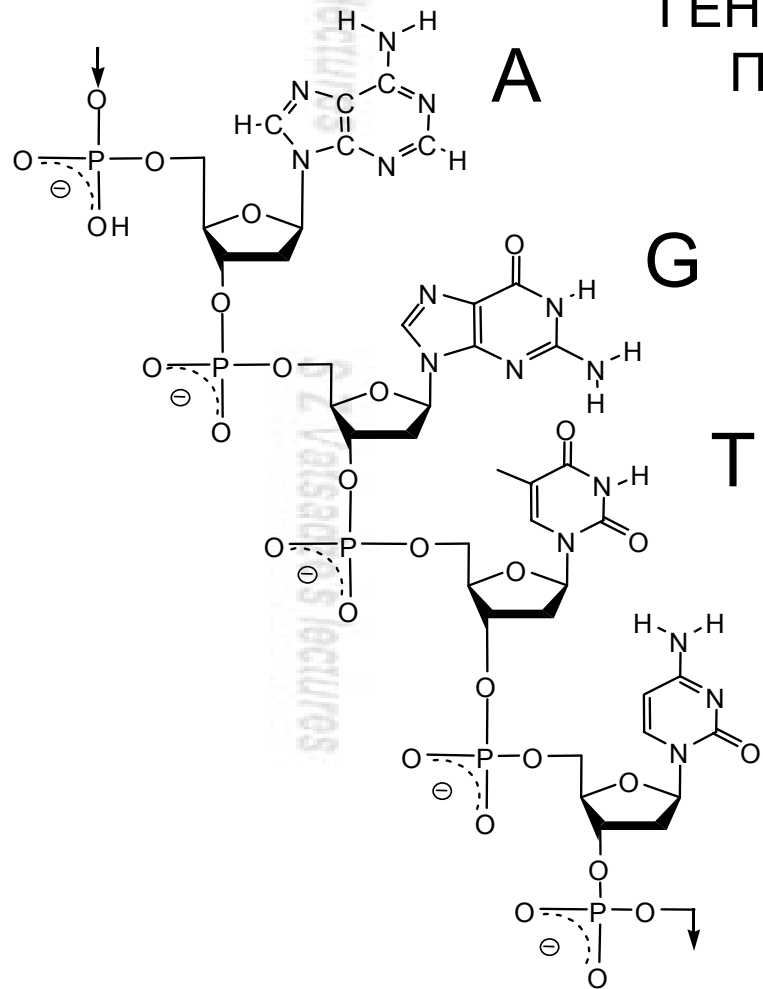


ТРИ



ВОДОРОДНЫЕ связи
между
КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ
сайтами

ДВОЙНАЯ СПИРАЛЬ нуклеиновых кислот

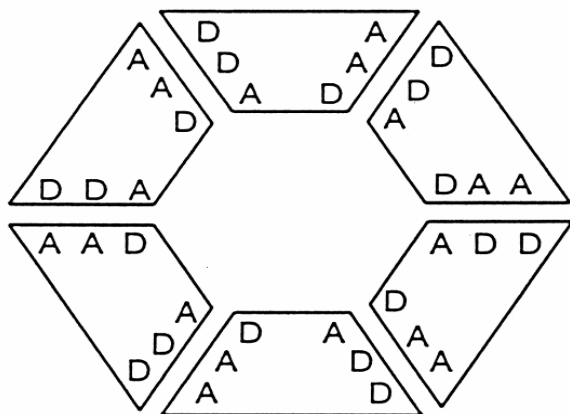


ГЕНЕТИЧЕСКАЯ
ПРОГРАММА,
записанная
четырьмя
буквами

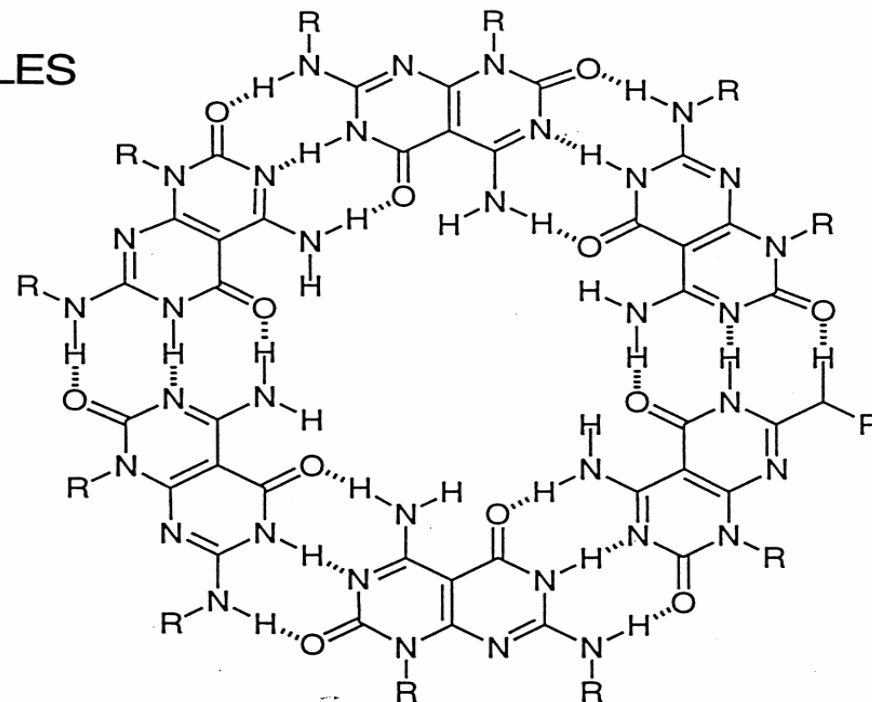
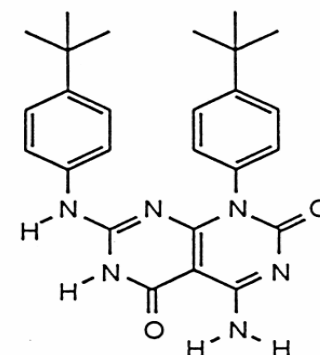
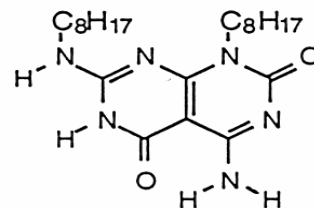
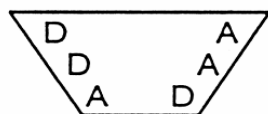


ГОМОКОМПЛЕМЕНТАРНАЯ самосборка

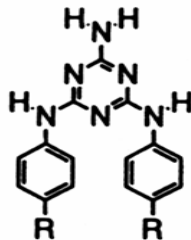
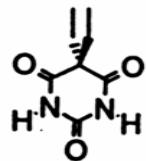
ENFORCED SELF-ASSEMBLY OF SUPRAMOLECULAR MACROCYCLES FROM SELF-COMPLEMENTARY JANUS HETEROCYCLES



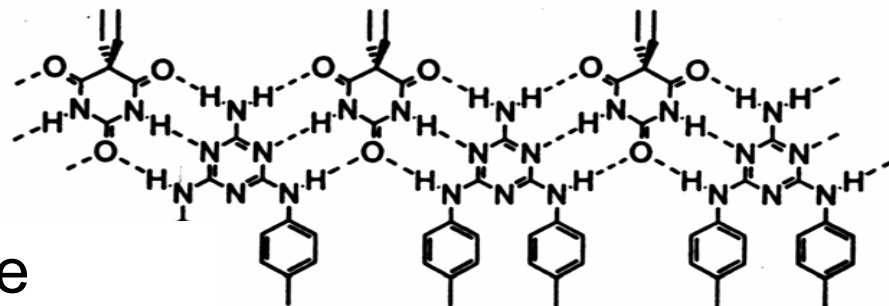
➔ Univocal self-assembly
Single supramolecular structure
a supramolecular macrocycle



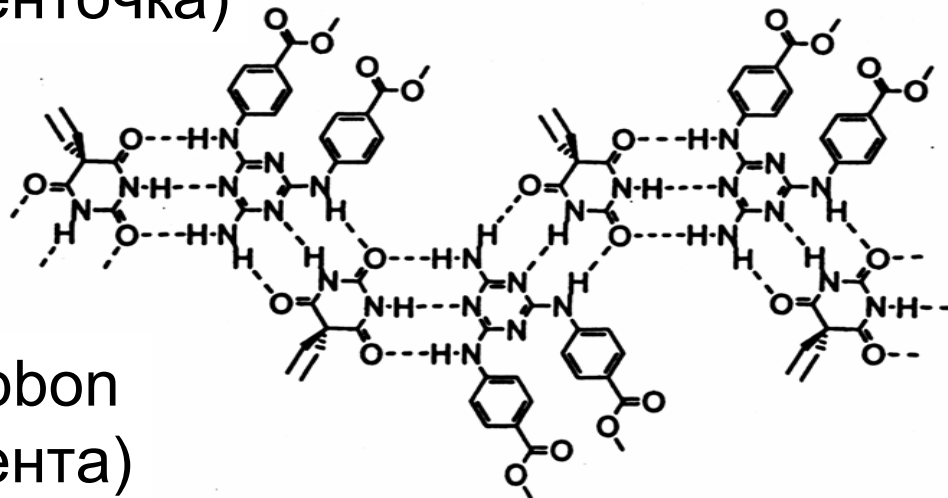
ГЕТЕРОКОМПЛЕМЕНТАРНАЯ самосборка



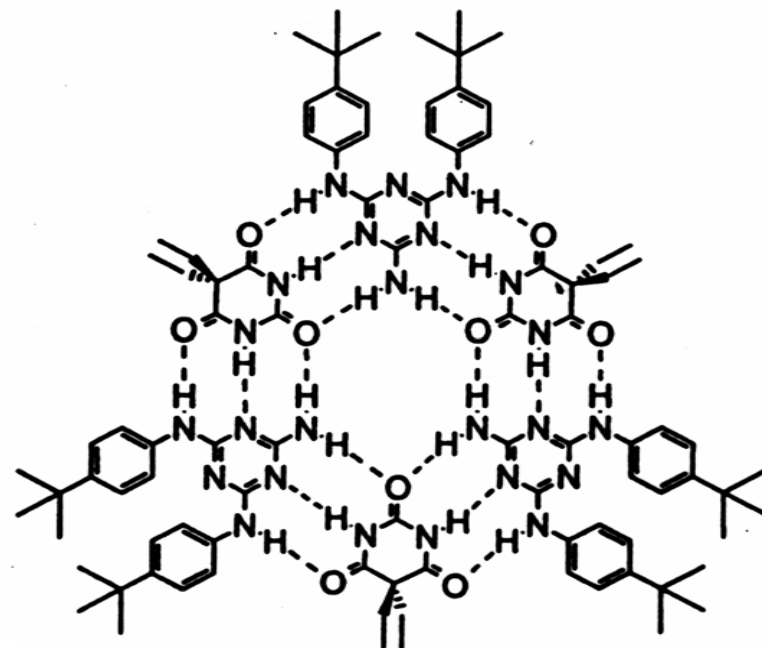
3 возможные супрамолекулярные структуры



Таре
(ленточка)

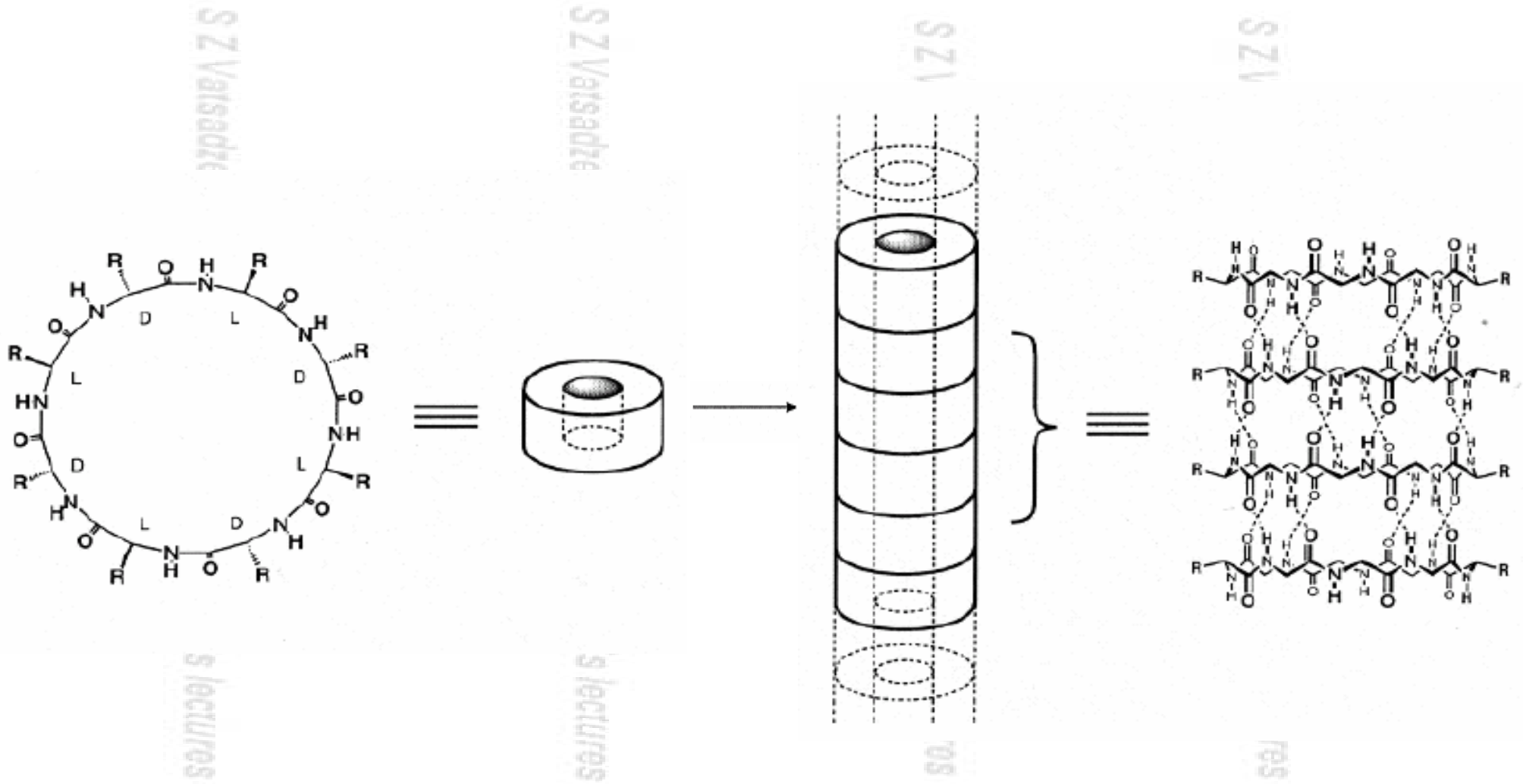


Ribbon
(лента)



Macrocyclic
(макроцикл)

НАНОТРУБКИ на основе циклических пептидов



ЧАСТЬ II

Эндо-рецепторы (0 D)



Угол связывания (bite angle) – угол между направлениями векторов неподеленных пар донорных атомов

Эндо-рецепторы (0 D)

Хелатирующие
(эндо-
бидентатные)
лиганды

Мостиковые (экзо-бидентатные) лиганды

Сонаправленные

Угловые

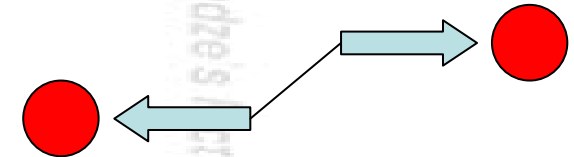
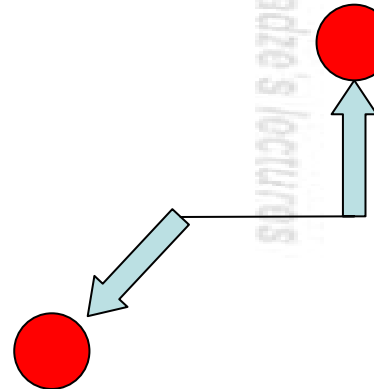
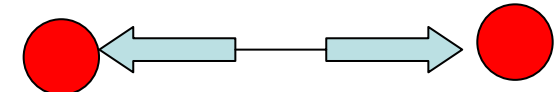
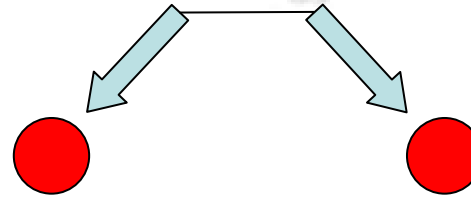
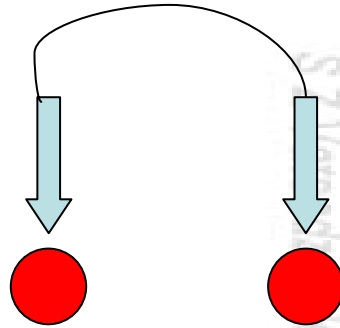
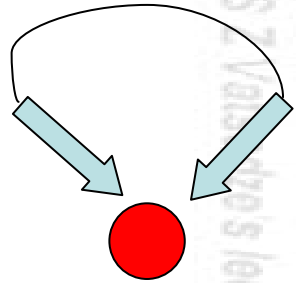
Линейные

$\sim 0^\circ$

$< 180^\circ$

180°

$\sim -90^\circ$



Дискретные

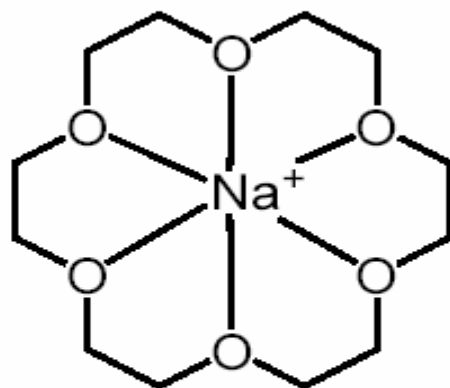
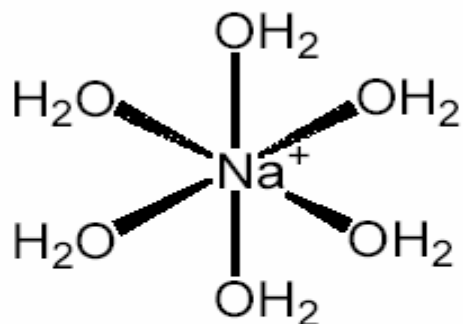
Полимерные

Дискретные металлосупрамолекулярные образования:

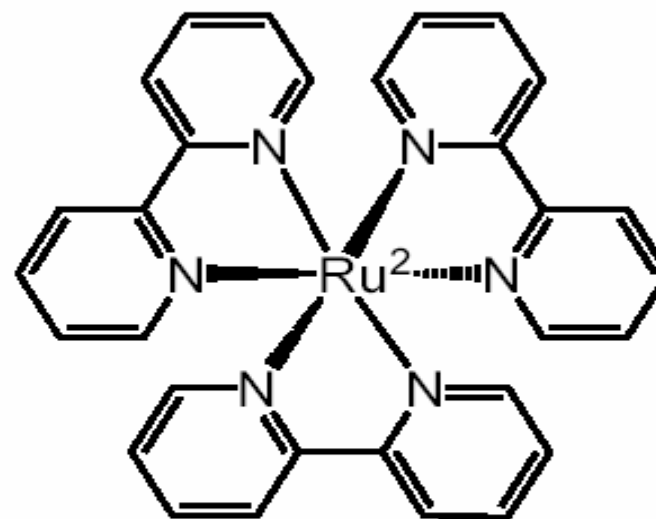
Краун-эфиры, криптанды, клатрохелаты

Металлациклы

1.6.2 Ion – dipole interactions (50 – 200 kJ mol⁻¹)



Na⁺ crown ether complex

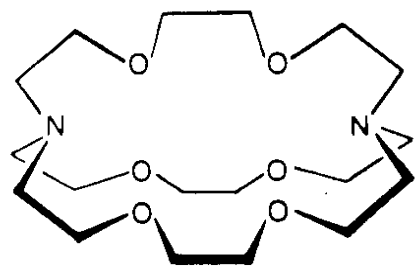


[Ru(bpy)₃]²⁺
Bpy = 2,2'-bipyridyl

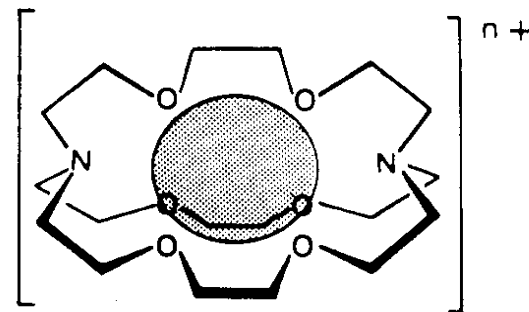
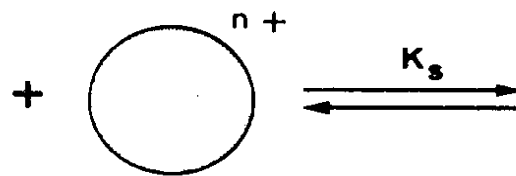
mostly non-covalent

covalent contribution

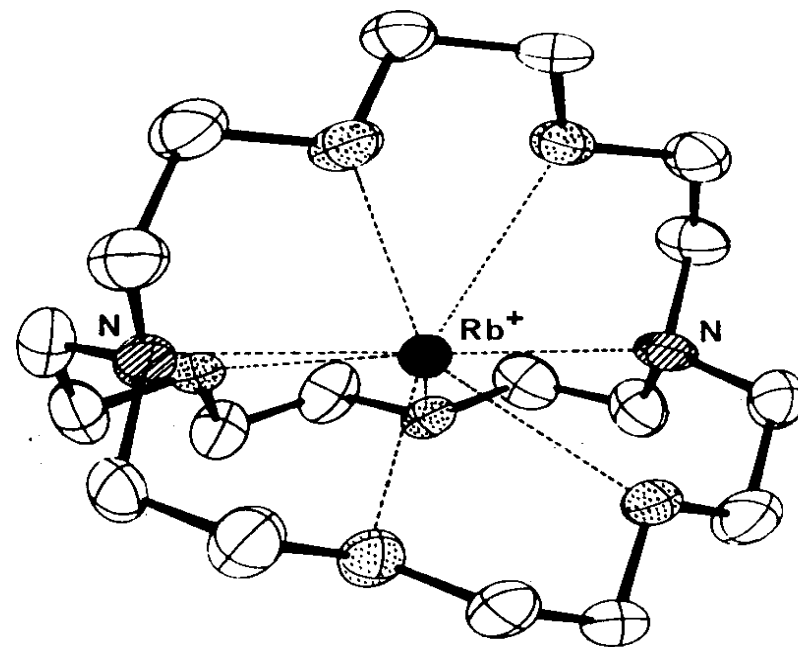
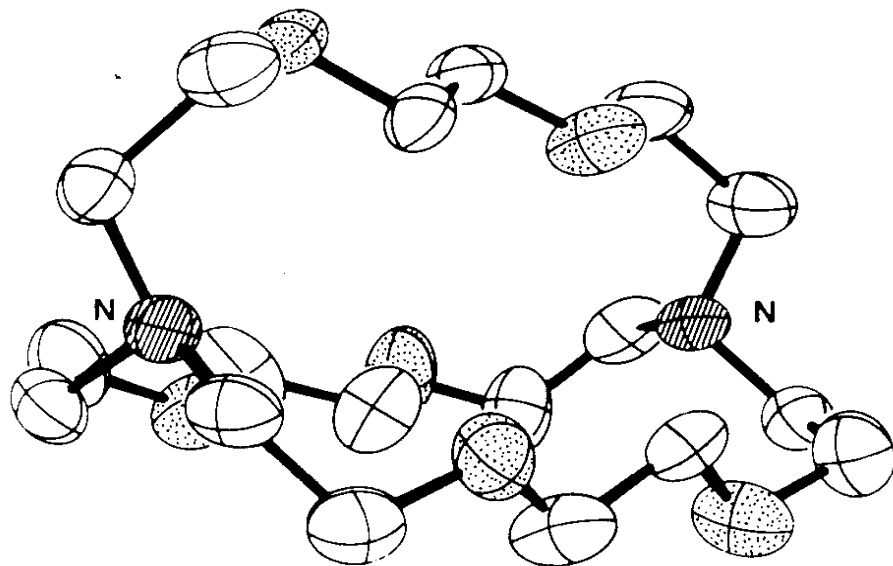
ОБРАЗОВАНИЕ макробициклического криптата



[2.2.2] CRYPTAND



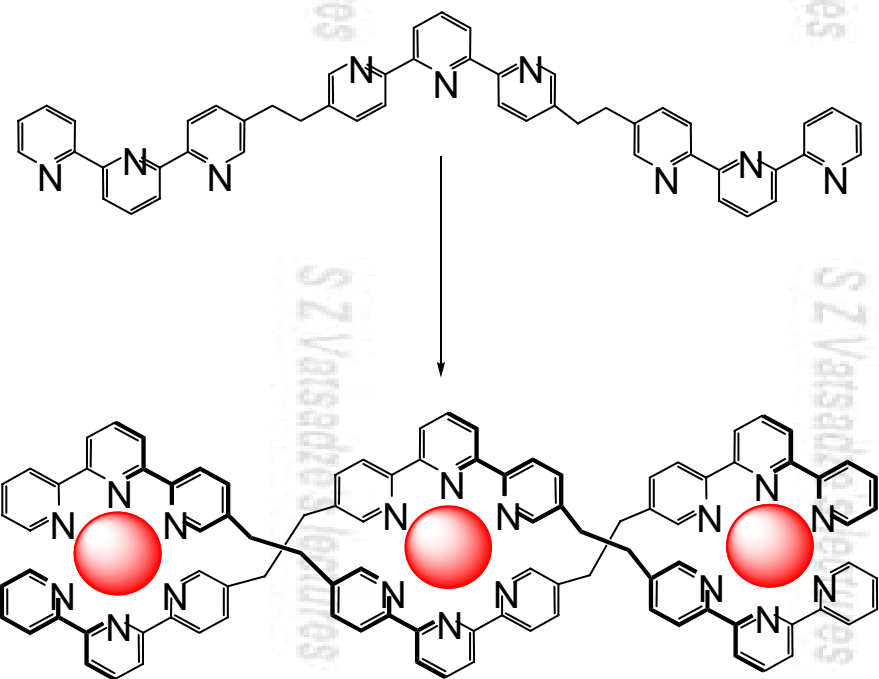
[2.2.2] CRYPTATE



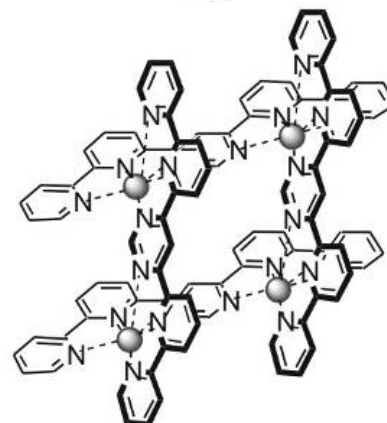
Дискретные металлосупрамолекулярные образования:

Объемные структуры – платоновы и архимедовы тела

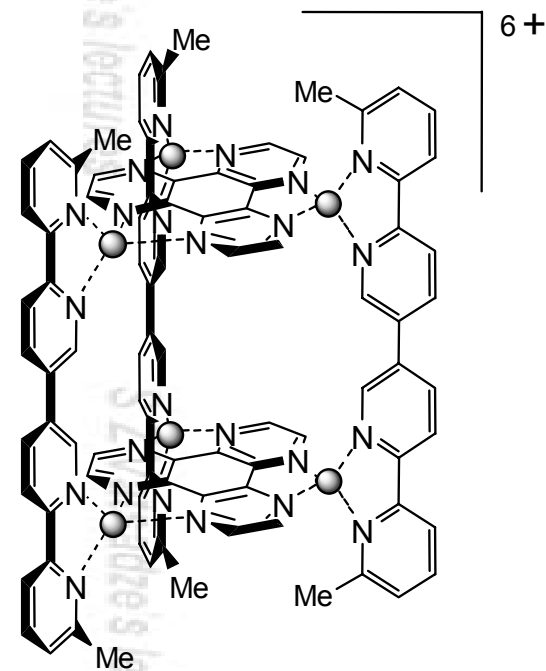
Геликаты



Этажерки

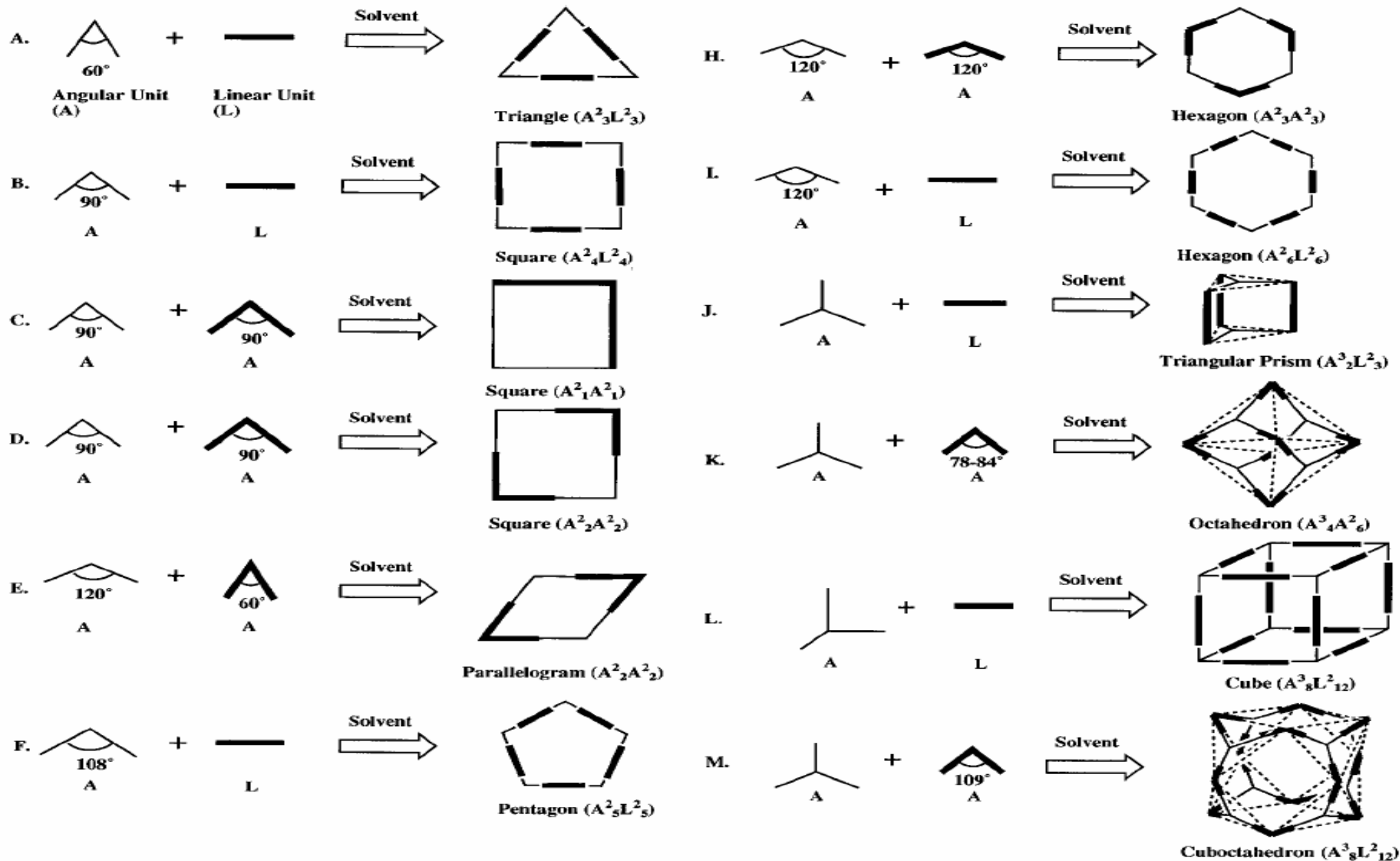


1 L=A
2 L=B

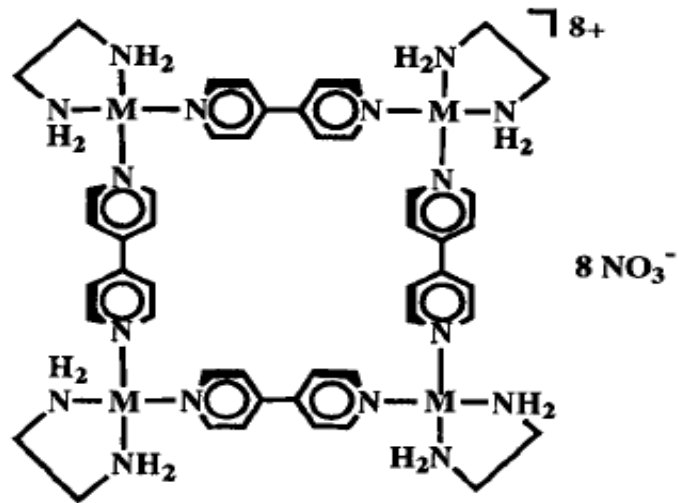


Решетки

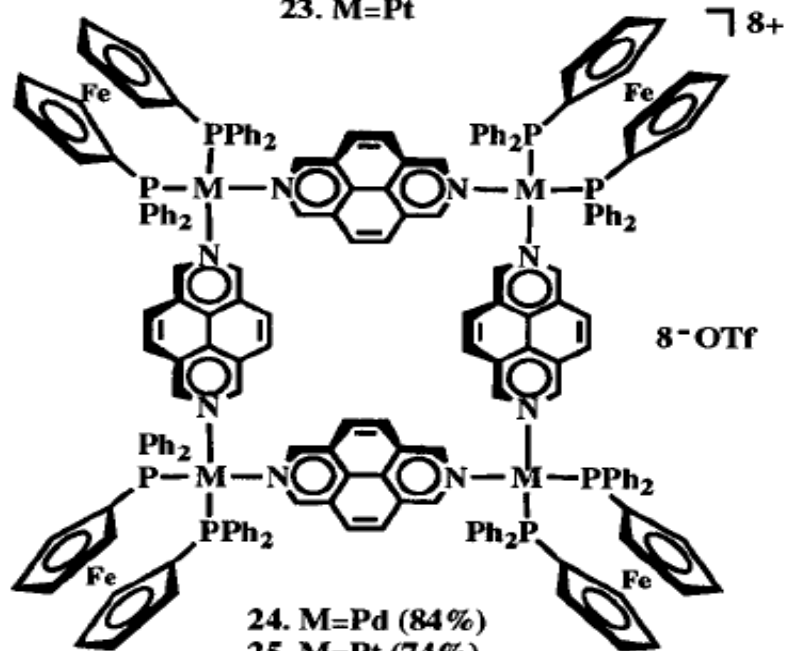
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ LEGO[®]



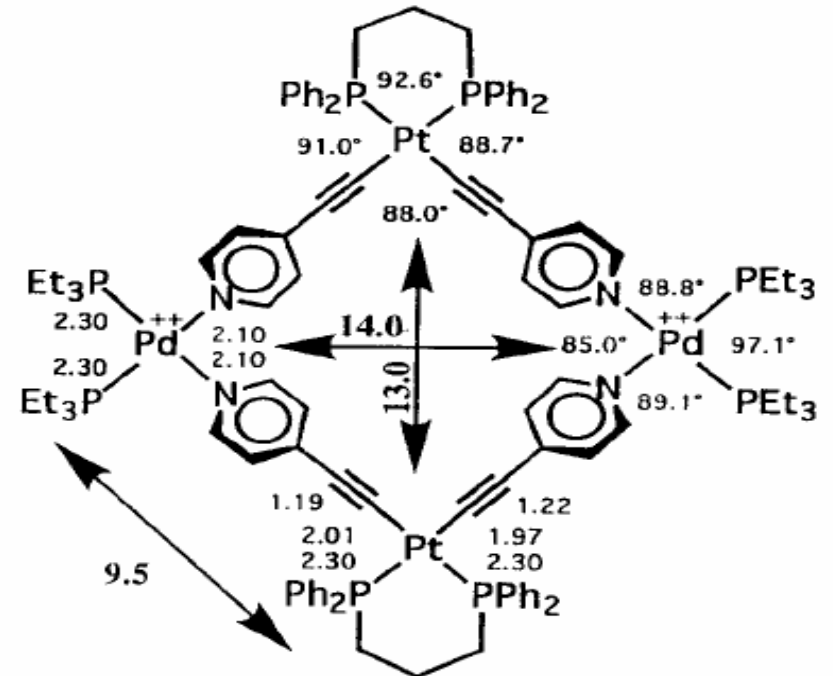
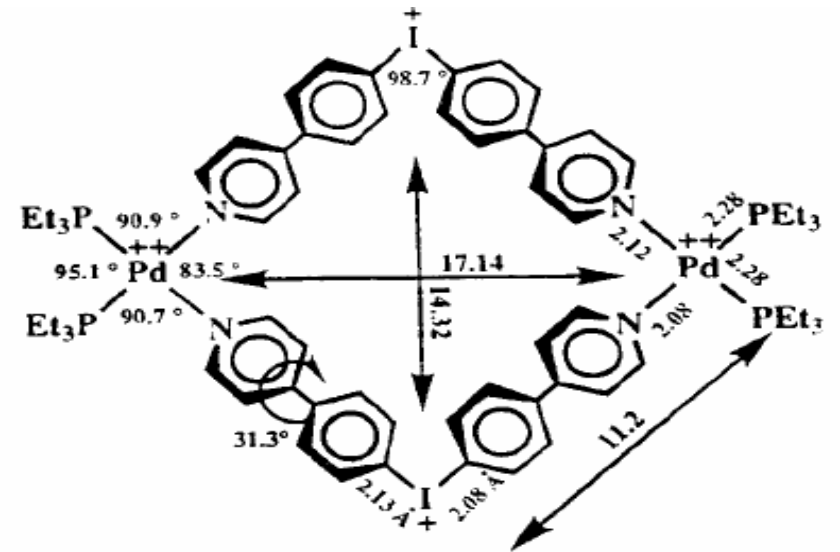
МЕТАЛЛАквадраты и МЕТАЛЛАпрямоугольники



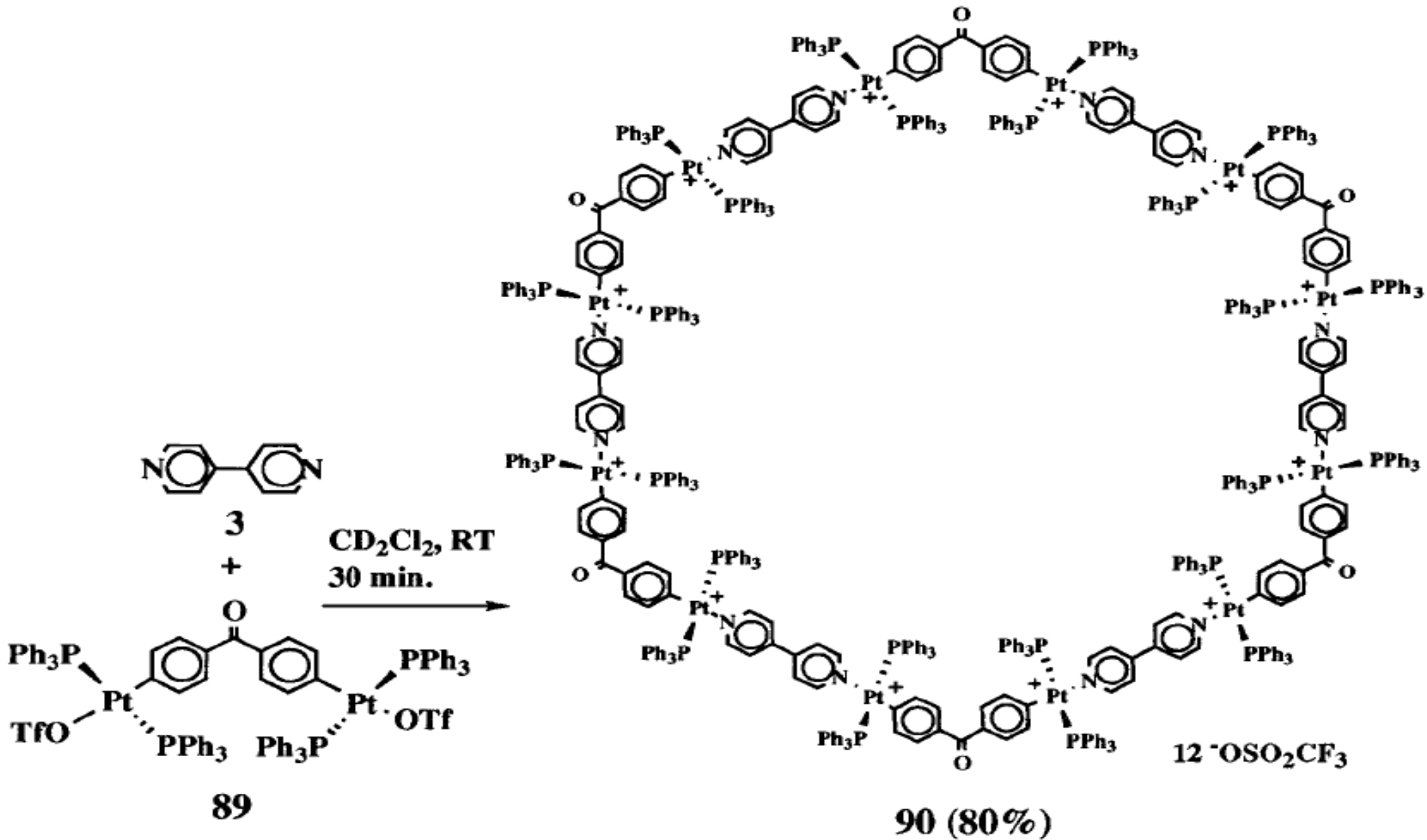
22. M=Pd
23. M=Pt



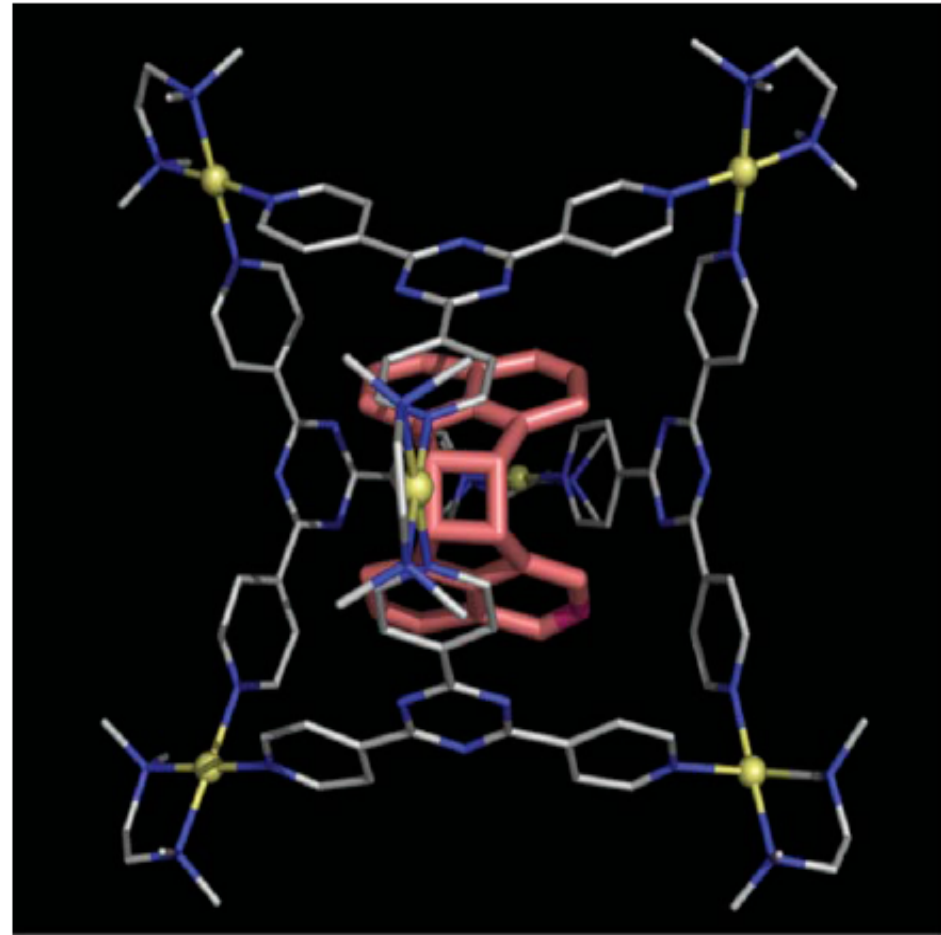
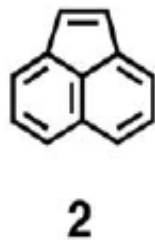
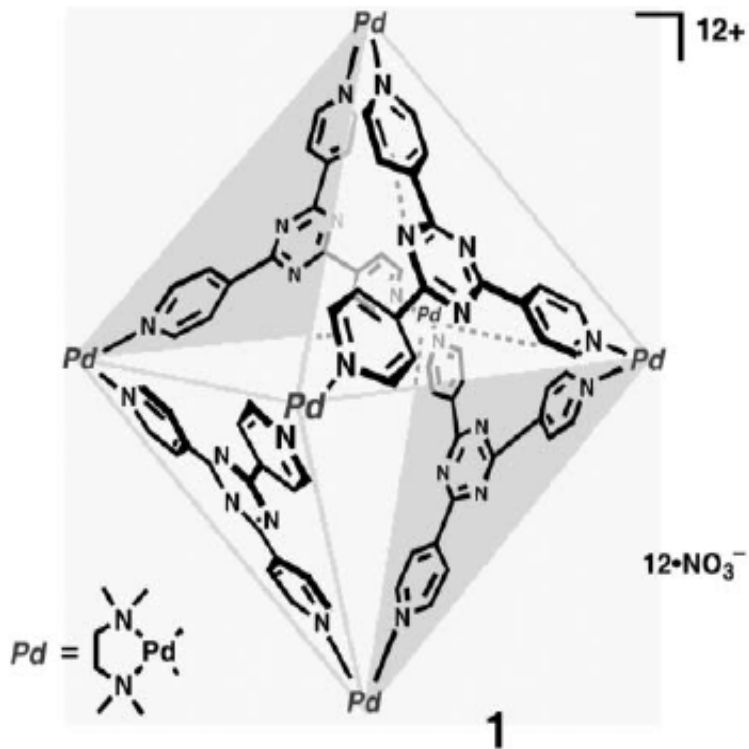
24. M=Pd (84%)
25. M=Pt (74%)



МЕТАЛЛАШЕСТИУГОЛЬНИКИ



МЕТАЛЛАоктаэдры: ускорение и изменение селективности реакций циклоприсоединения внутри капсулы $[Pd_6L_4]^{12+}$



ЧАСТЬ III

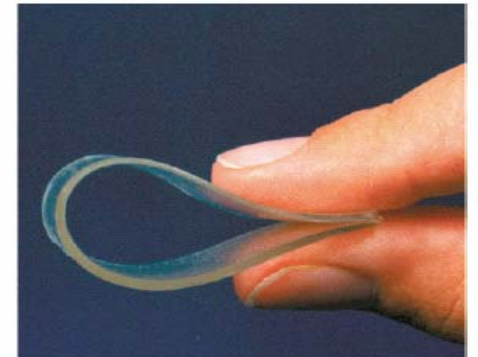
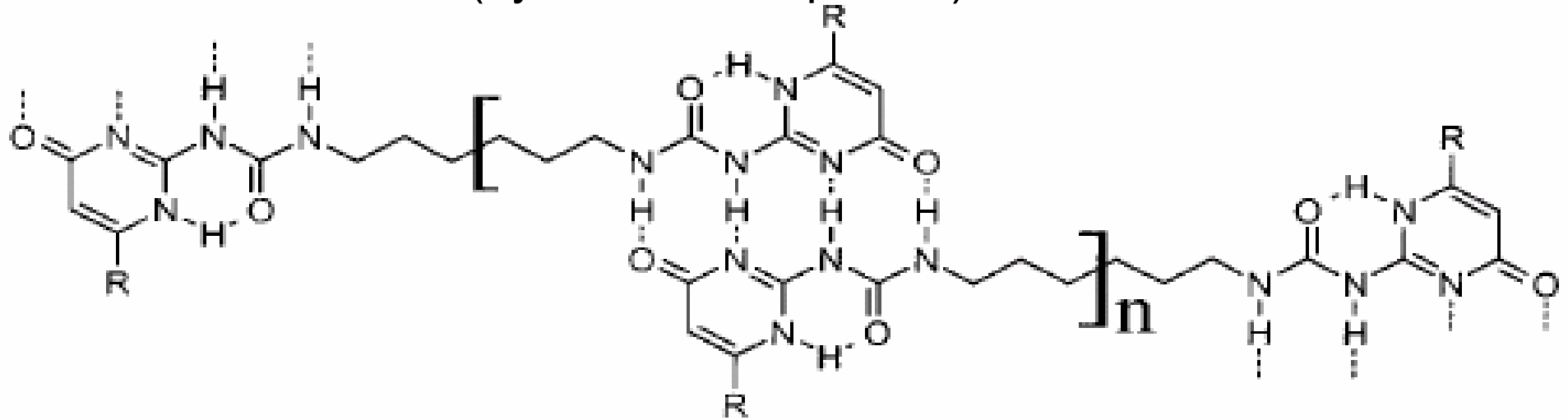
Экзо-рецепторы: Координационные полимеры



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ полимеры

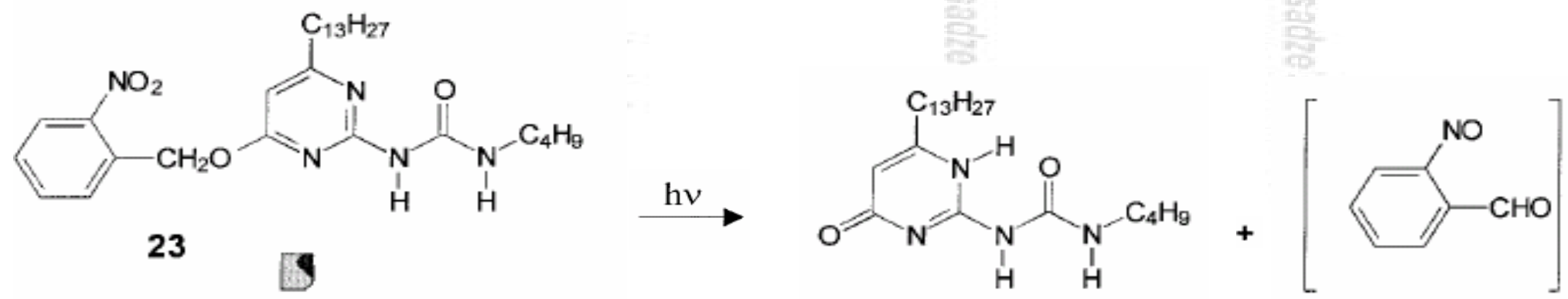
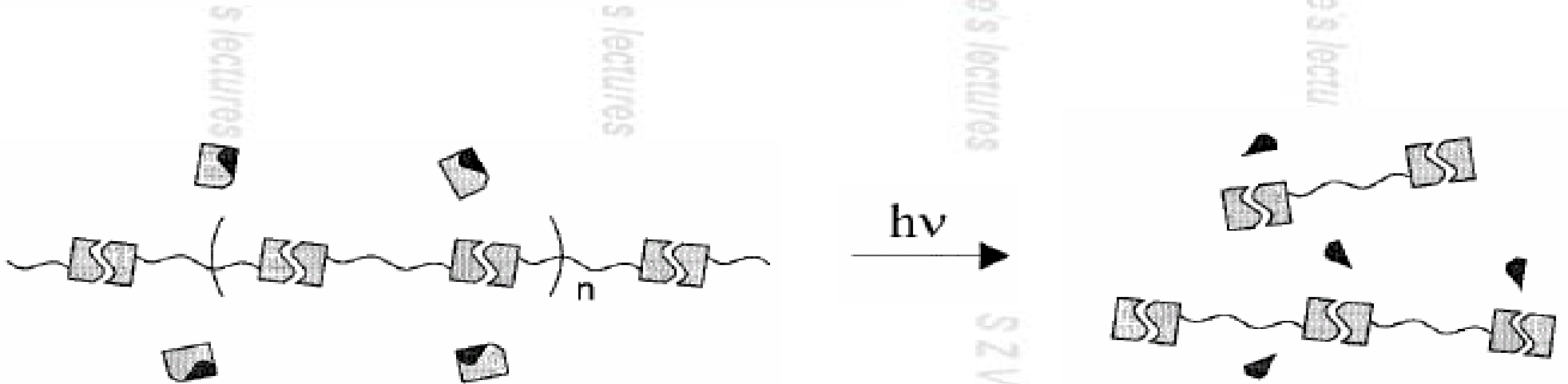
Обратимая природа сборки супрамолекулярных агрегатов открывает возможность создания материалов, которые могут изменять свои свойства в ответ на внешнее воздействие

→ “smart” materials («умные» материалы)

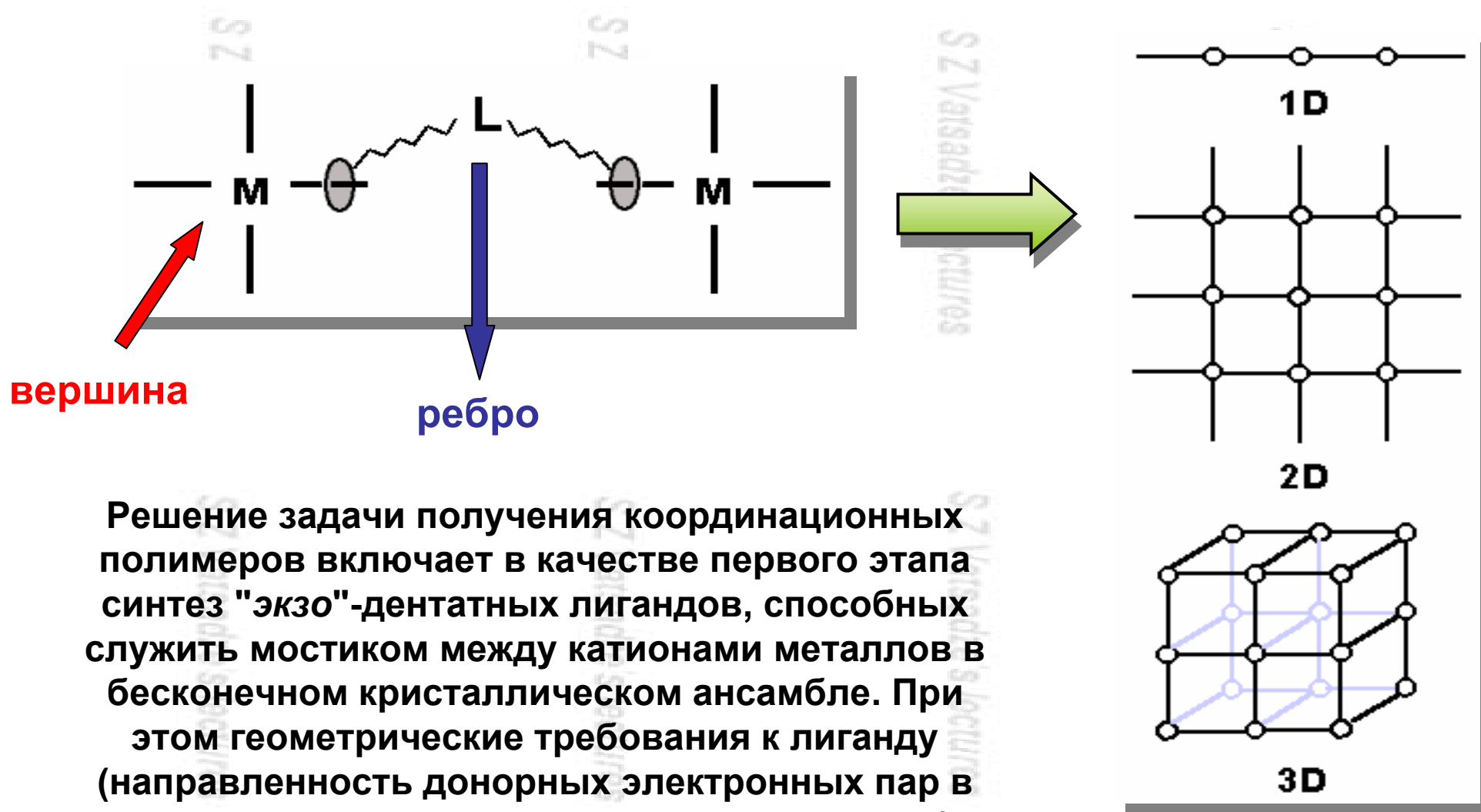


СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ полимеры

Обратимая природа сборки супрамолекулярных агрегатов открывает возможность создания материалов, которые могут изменять свои свойства в ответ на внешнее воздействие



Координационные полимеры



Решение задачи получения координационных полимеров включает в качестве первого этапа синтез "экзо"-дентатных лигандов, способных служить мостиком между катионами металлов в бесконечном кристаллическом ансамбле. При этом геометрические требования к лиганду (направленность донорных электронных пар в пространстве, а также структурная жесткость) предполагают, что он способен координировать два (или более) иона металла с образованием полимерных структур вида ..M-L-M-L...

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ LEGO[®]

S Z Vaisadze's lectures

S Z Vaisadze's lectures

S Z Vaisadze's lectures

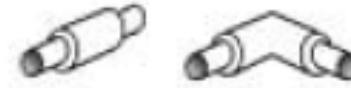
S Z Vaisadze's lectures

number of functional sites

connector

linker

2



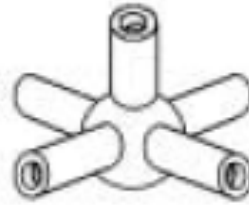
3



4



5

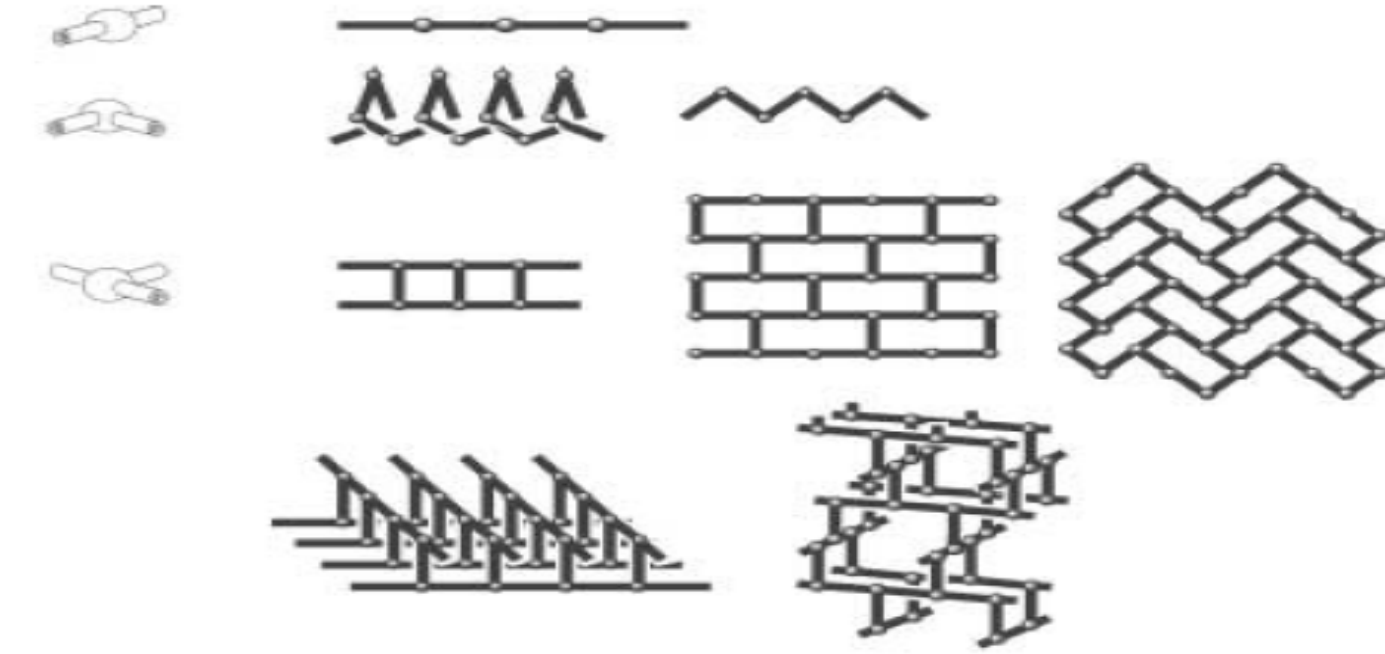


6

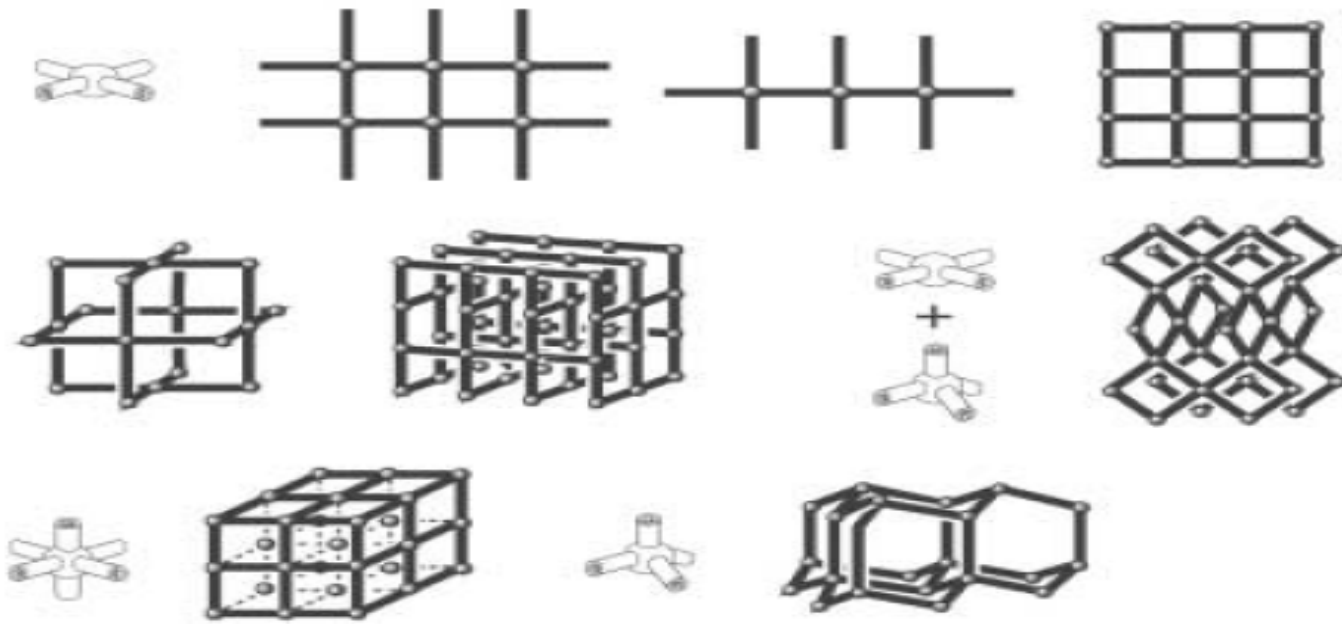


СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ LEGO[®]

S Z Vaisardo's lectures



S Z Vaisardo's lectures



ЧАСТЬ IV

Супрамолекулярные гели



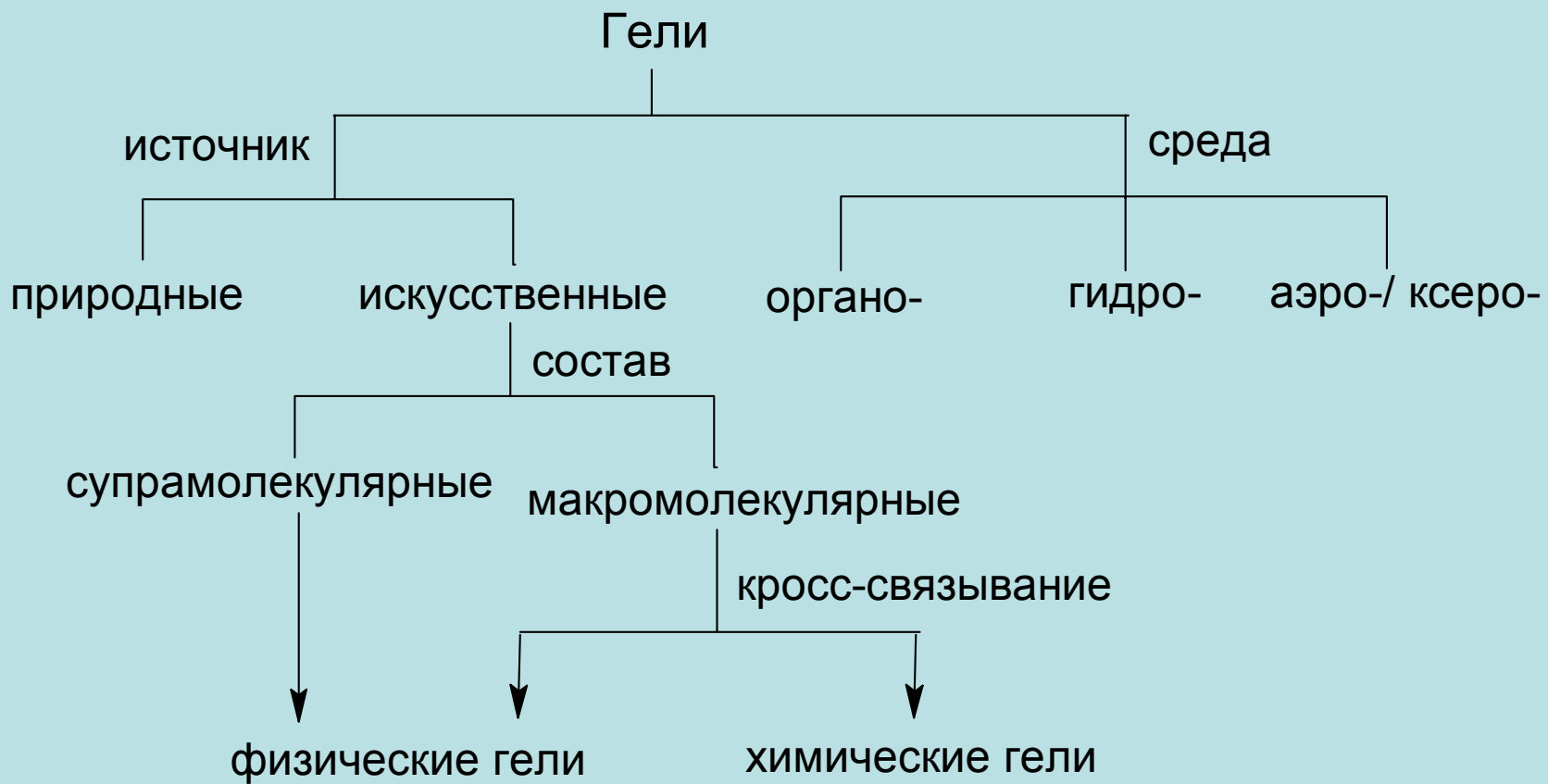
Гели (от лат. *gelo* - застываю) – дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсионной фазы образуют пространственную структурную сетку. Представляют собой твердообразные («студенистые») тела, способные сохранять форму, обладающие упругостью (эластичностью) и пластичностью [ii].

Гели относятся к роду вязкоупругих твердых материалов с протяженной структурой и постоянными во времени (в масштабах эксперимента) макроскопическими размерами [iii]. Они образуются из гелирующего органического соединения и жидкости-растворителя, причем концентрация гелирующего агента может составлять менее 2 мас.%.

В зависимости от гелируемой среды гели делятся на органогели, гидрогели и аэро- (ксеро-)гели. Гели также классифицируют по природе гелирующего агента: гели высокомолекулярных соединений (полимеров) и низкомолекулярных соединений. В последнем случае супрамолекулярная природа гелей наиболее выражена, и далее речь пойдет именно о них.

[ii]. Химическая энциклопедия, т. 1, М.: Советская Энциклопедия, 1988.

[iii]. Terech P., Weiss R. G. Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels // Chem. Rev. – 1997. – V. 97. – pp. 3133-3160.



Так называемые «гели на основе низкомолекулярных соединений» (**Low Molecular-Weight Gels**) получаются из соединений с небольшой молекулярной массой (<3000) [i], [ii]. На микроуровне эти гели представляют собой вытянутые волокноподобные структуры, связанные между собой множественными нековалентными взаимодействиями (водородные связи, Ван дер Ваальсовы взаимодействия, π - π стекинг и т.д.) [iii]. Явление гелирования органических растворителей некоторыми классами низкомолекулярных органических соединений объясняется тем, что образующаяся трехмерная супрамолекулярная структура захватывает и иммобилизует окружающие молекулы растворителя, как в полости каркаса, так и в результате специфических межмолекулярных взаимодействий [iv].

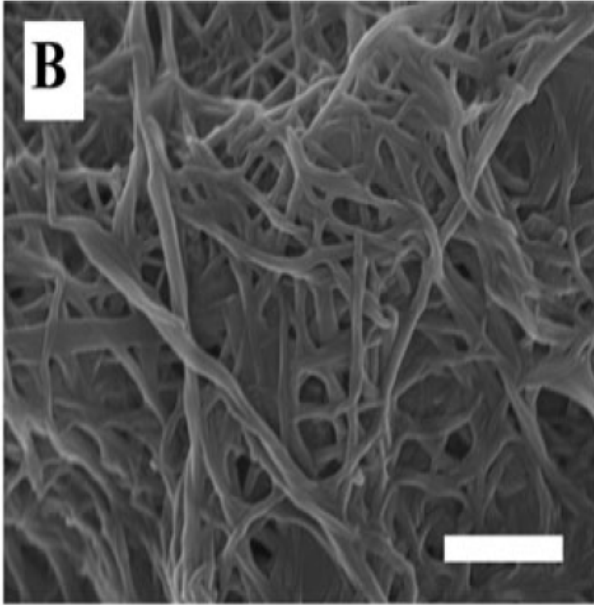
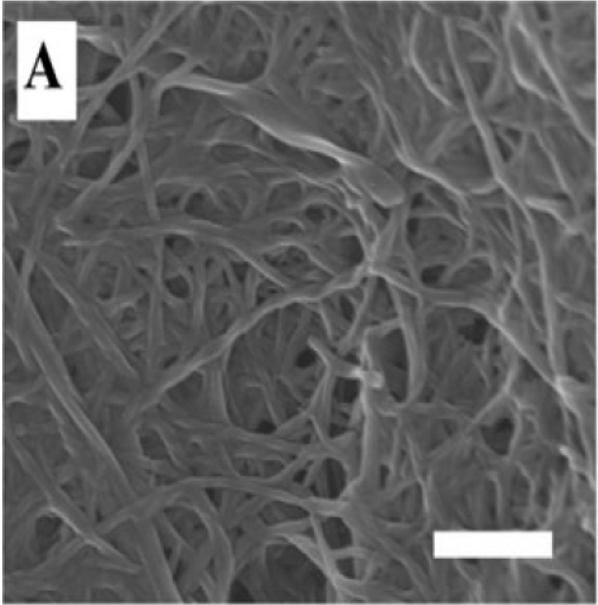
[i]. Abdallah D.J., Weiss R.G. Organogels and Low Molecular Mass Organic Gelators // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12. – № 17. – pp. 1237-1247.

[ii]. Sada K., Takeuchi M., Fujita N., Numata M., Shinkai S. Post-polymerization of preorganized assemblies for creating shape-controlled functional materials // *Chem.Soc.Rev.* – 2007. – V. 36. – pp. 415-435.

[iii]. Stock H.T., Turner N.J., McCague R. N-(2-carboxybenzoyl)-L-phenylalanyl-glycine: a low molecular-mass gelling agent // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1995. – pp. 2063-2064.

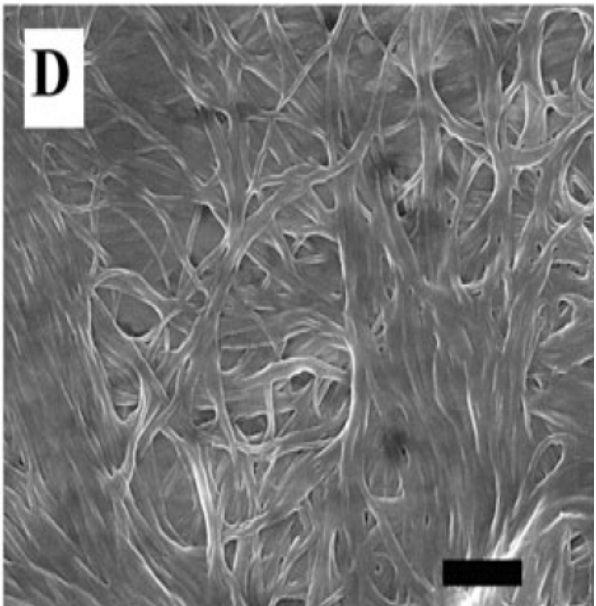
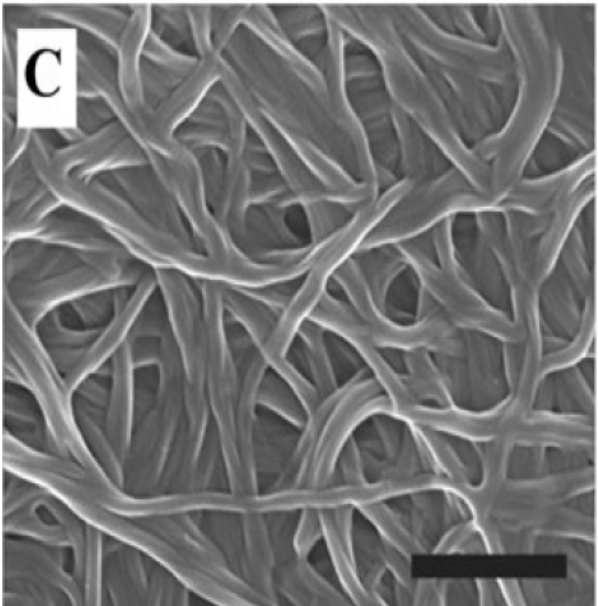
[iv]. Sohna J.-R.S.; Fages F. A trisbipyridine tripodal ligand as toluene gelator. Phase transition-triggered binding of iron(II) // *Chem. Commun.* – 1997. – pp. 327-328.

S Z Vaisadze's leciures



S Z Vaisadze's leciures

S Z Vaisadze's leciures



S Z Vaisadze's leciures

Молекулярный
уровень

Наноруровень

Макроскопический уровень

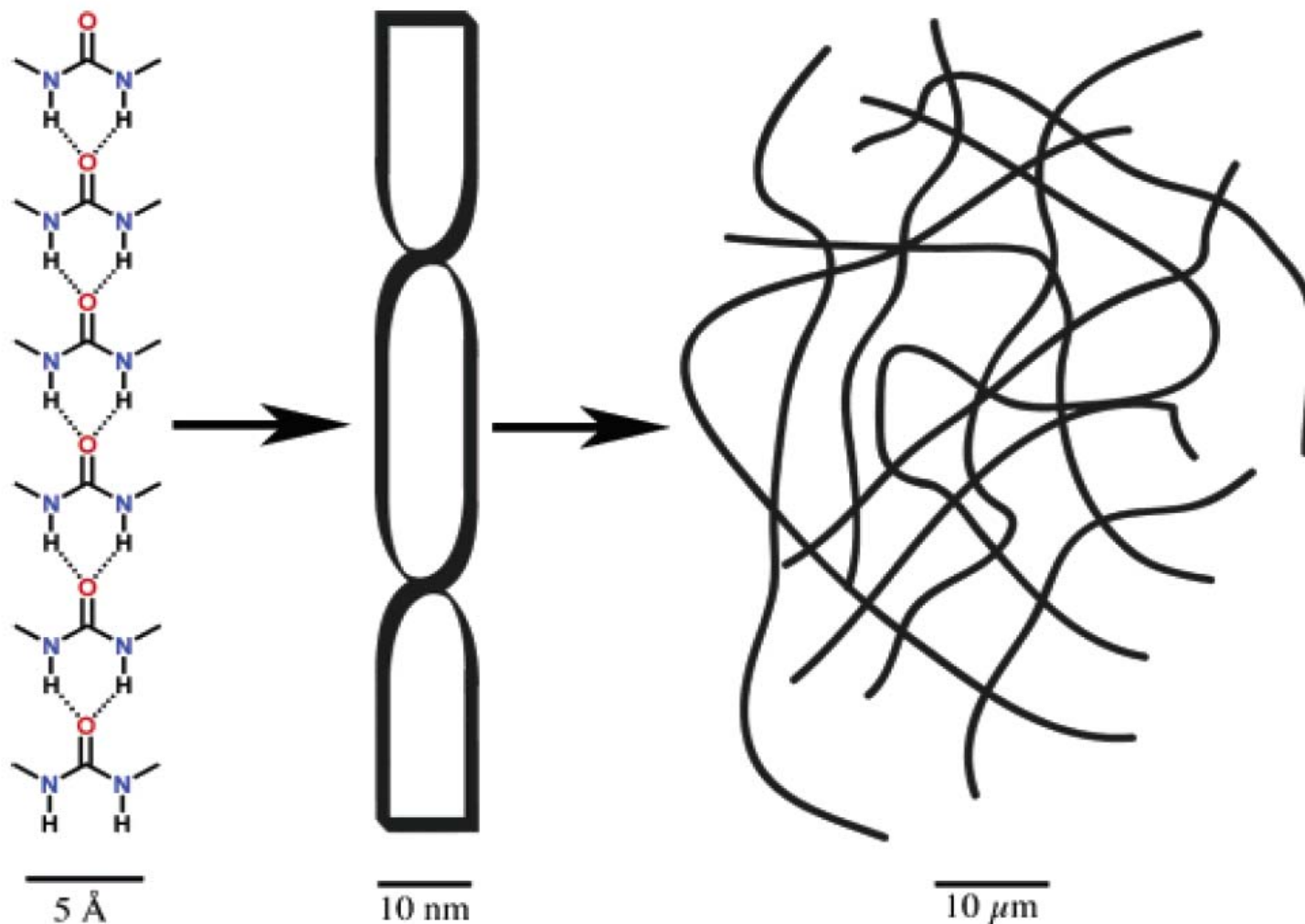
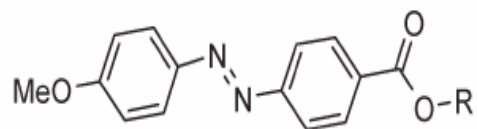
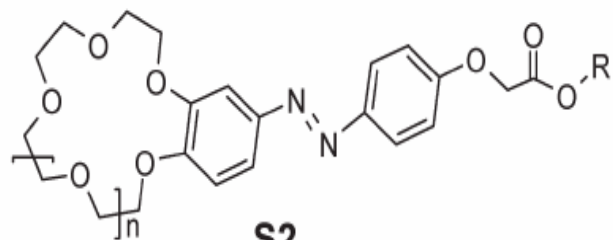


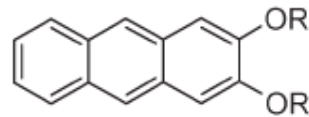
Figure 1. The primary, secondary, and tertiary structure of a self-assembled physical gel.



S1

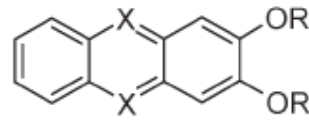


S2



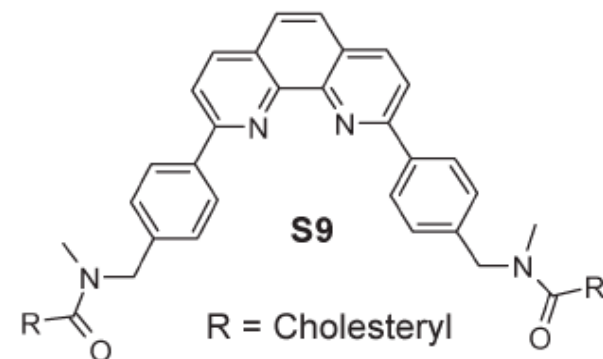
R = C₁₀H₂₁

S7



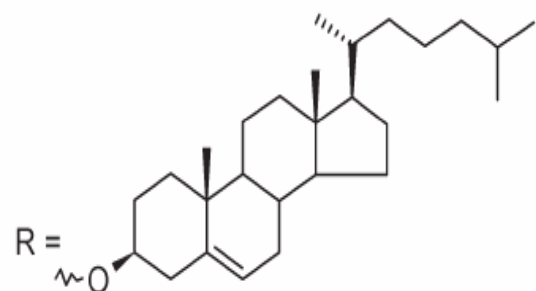
R = C₁₁H₂₃

S8

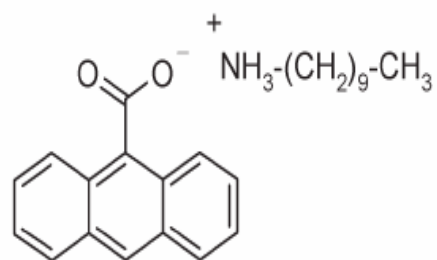


S9

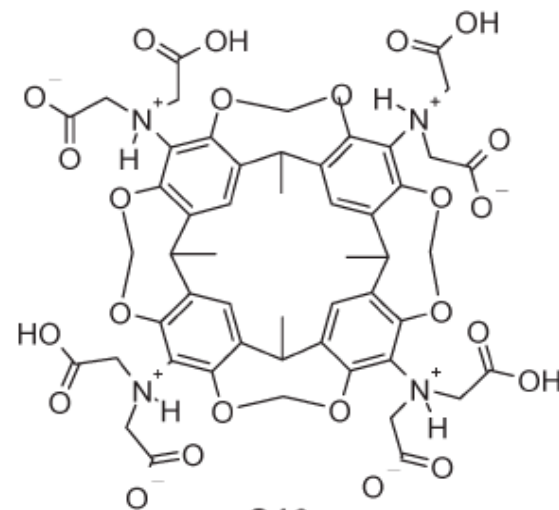
R = Cholesteryl



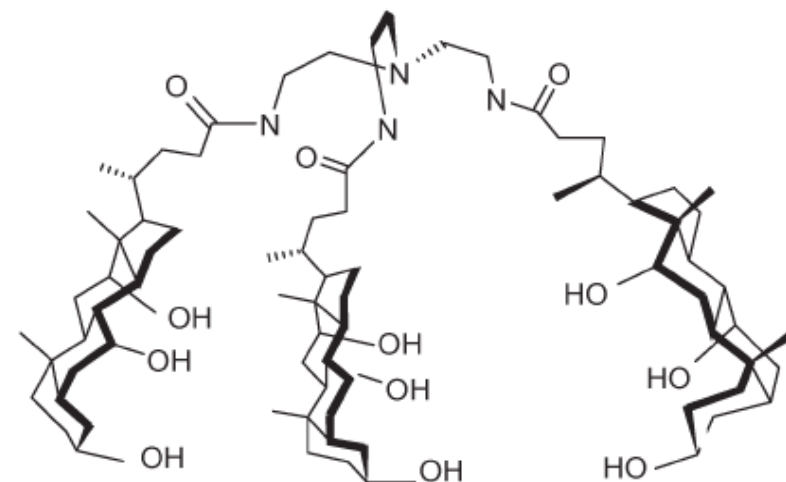
Cholesteryl



S3



S10



S11

Chart 5 pH sensitive gelators.

Chart 2 Stimuli sensitive gels.

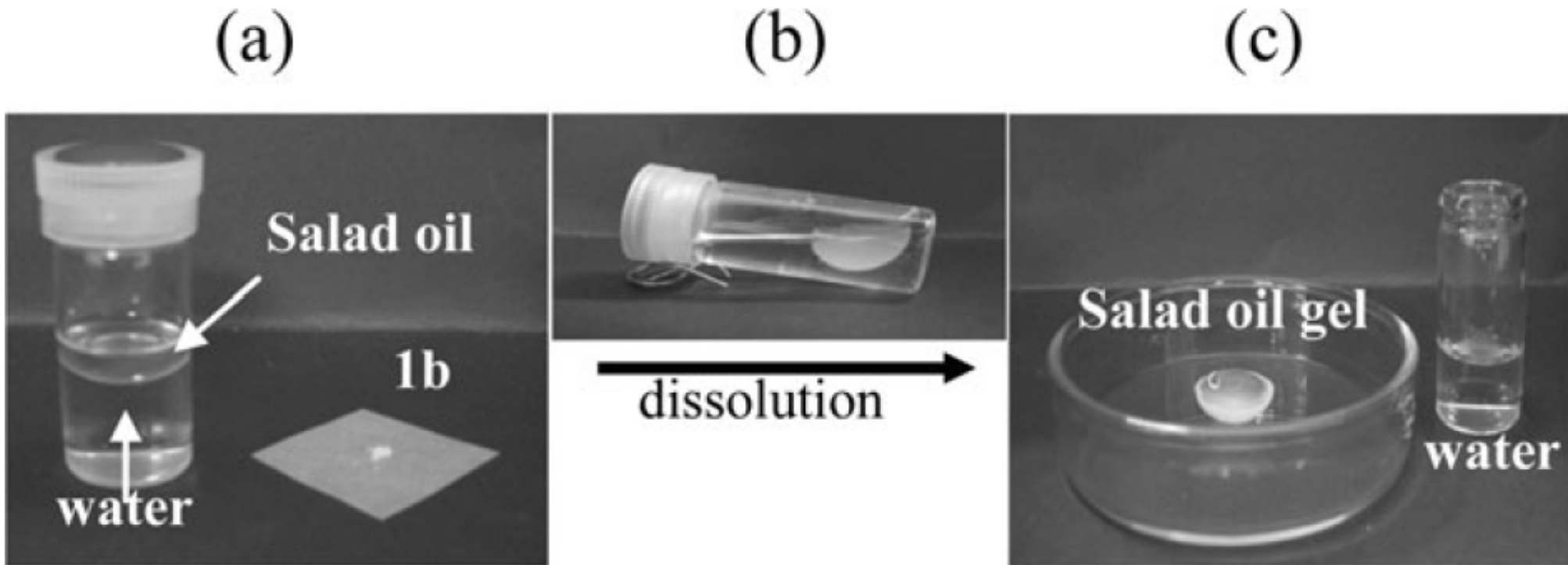
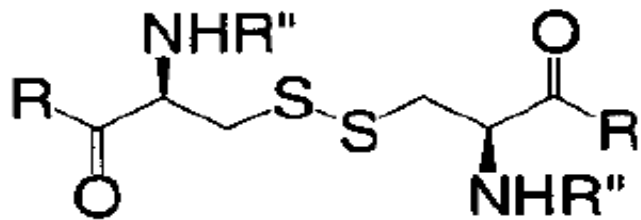


Fig. 4 Typical procedure for selective gelation.

“Вода (0.9 mL) и растительное масло (0.1 mL) помещают в бюкс и к полученной двухфазной системе добавляют **1b** (2 mg). **1b** солюбилизуют нагреванием или добавлением этанола. После растворения образуется органогель, не смешивающийся с водой (Fig. 4(b)). Органогель отделяют от воды фильтрованием или простым «выниманием» (Fig. 4(c)). Тот же подход можно применять и к другим органическим веществам, включая топлива.”

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ гели

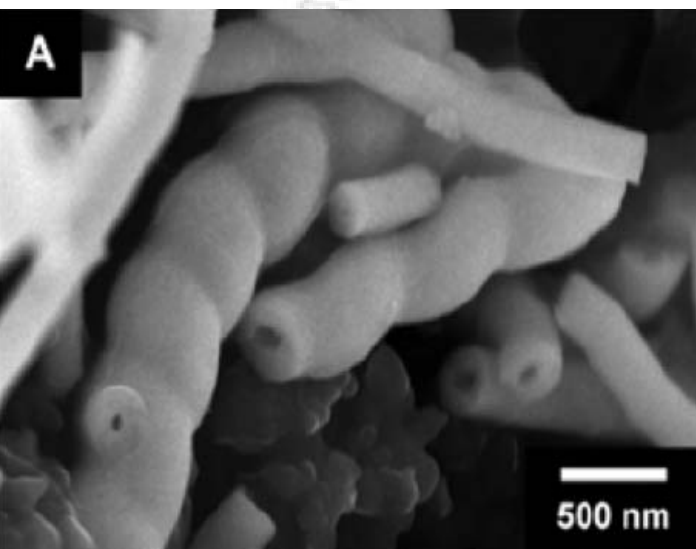
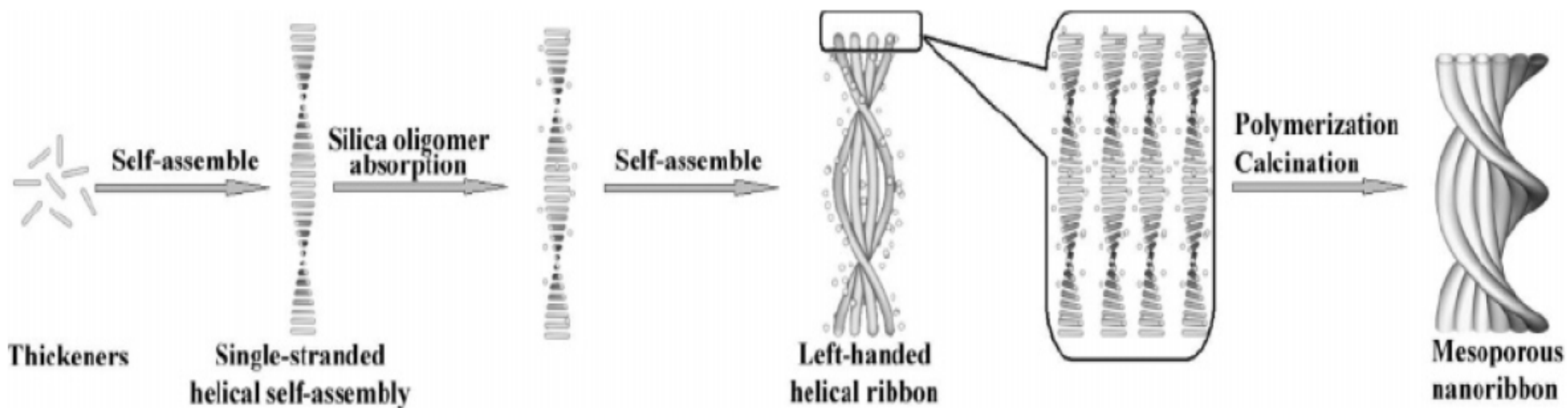


- (4, R=NH₂, R''=*p*-nitrobenzoyl)
- (5, R=NH₂, R''=benzoyl)
- (6, R=NH₂, R''=*p*-toluoyl)
- (7, R=NH₂, R''=*p*-anisoyl)
- (8, R=NH₂, R''=3,5-dimethoxybenzoyl)
- (9, R=NH₂, R''=3,5-dinitrobenzoyl)
- (10, R=NH₂, R''=2-naphthoyl)
- (11, R=NHMe, R''=benzoyl)

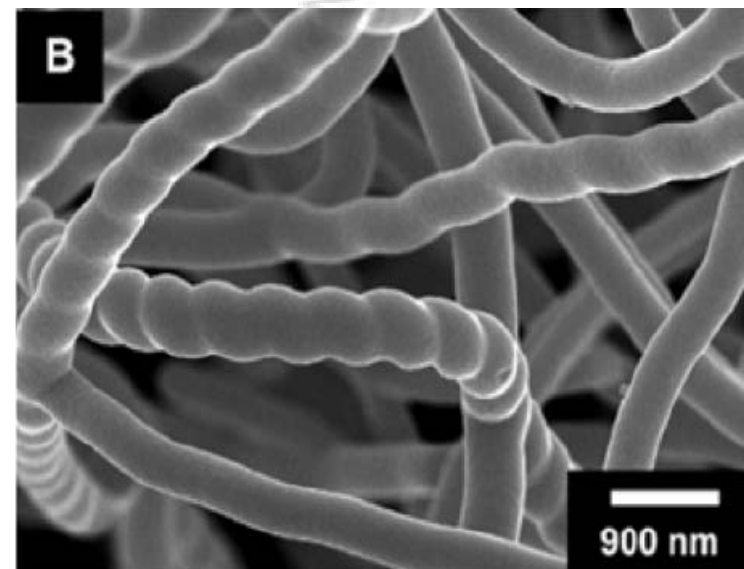
“Thus concludes our anatomy. We have used the multiple tools of organic synthesis, X-rays, electron microscopy, light microscopy, rheology, and calorimetry, and, nonetheless, the precise anatomical features of gels are still elusive. Yet we know a great deal more about our gels, and gels in general, than when we began, and this alone justifies the effort. If our gelators, which function at amazingly low concentrations and high temperatures, prove to have commercial applications (as may well be the case), all the better.” (Menger, *JACS*, 2000)

Авторы нашли, что соединение (10) гелирует воду в концентрации 0.25mM, ~0.01%, (попробуйте сосчитать, сколько молекул воды «удерживает» одна молекула гелеобразователя).

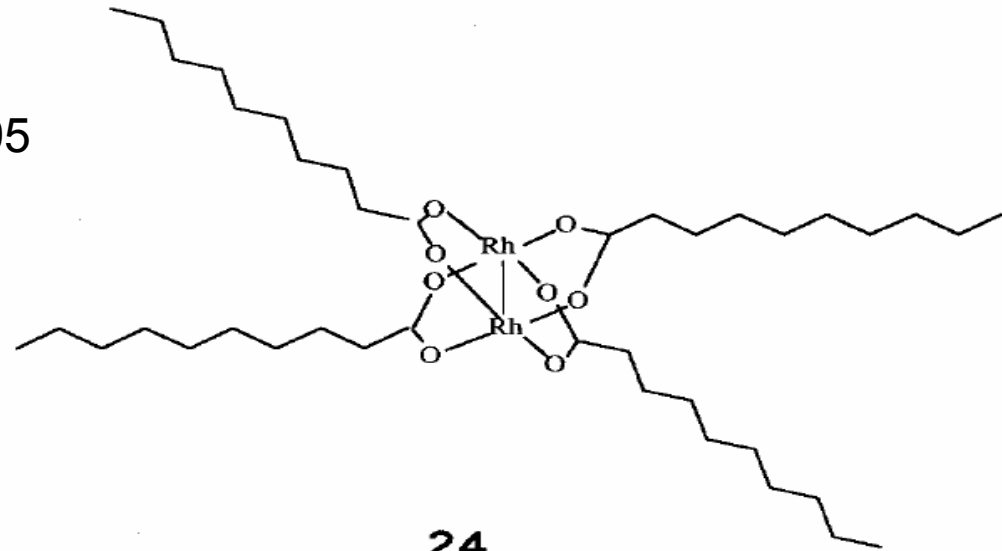
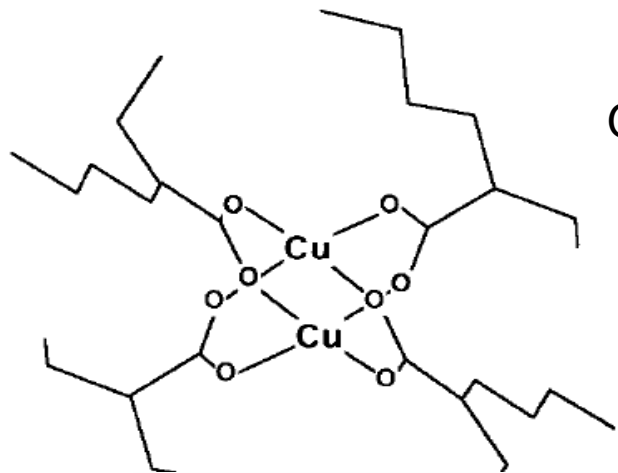
Транскрипция супрамолекулярных темплатов как метод получения новых неорганических матриц



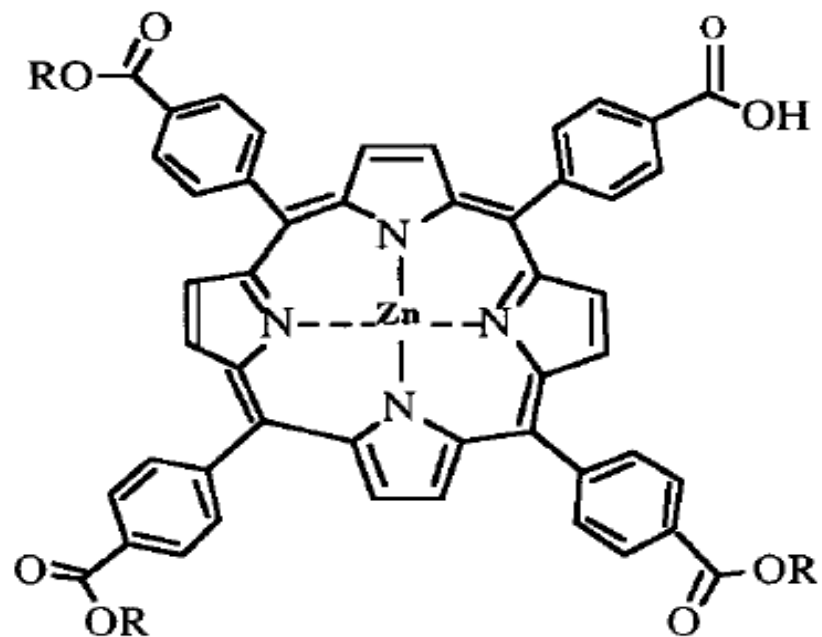
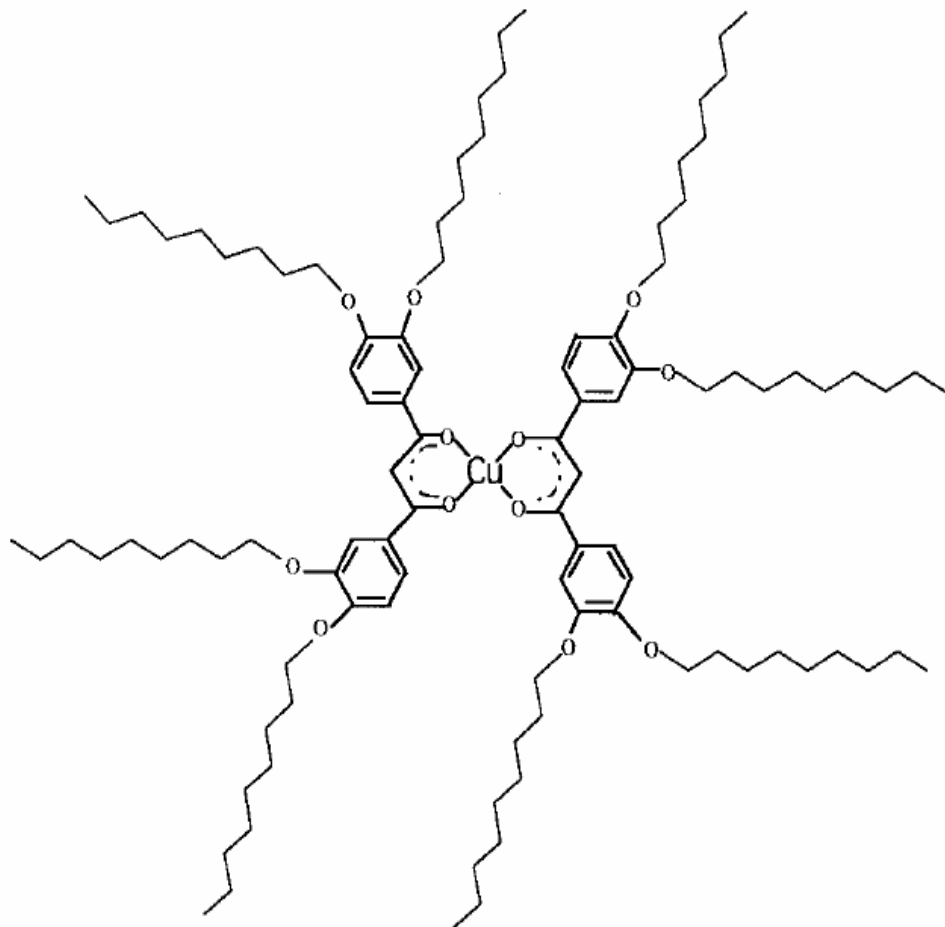
SEM images of tantalum oxide fibers obtained from (A) (R,R) -enantiomer and (B) (S,S) -enantiomers of T3. (Hanabusa, *JACS*, 2002, 124, 6550.)



Guenet, *Langmuir*, 1995



24



Terech, Weiss, *ChemRev*, 1997

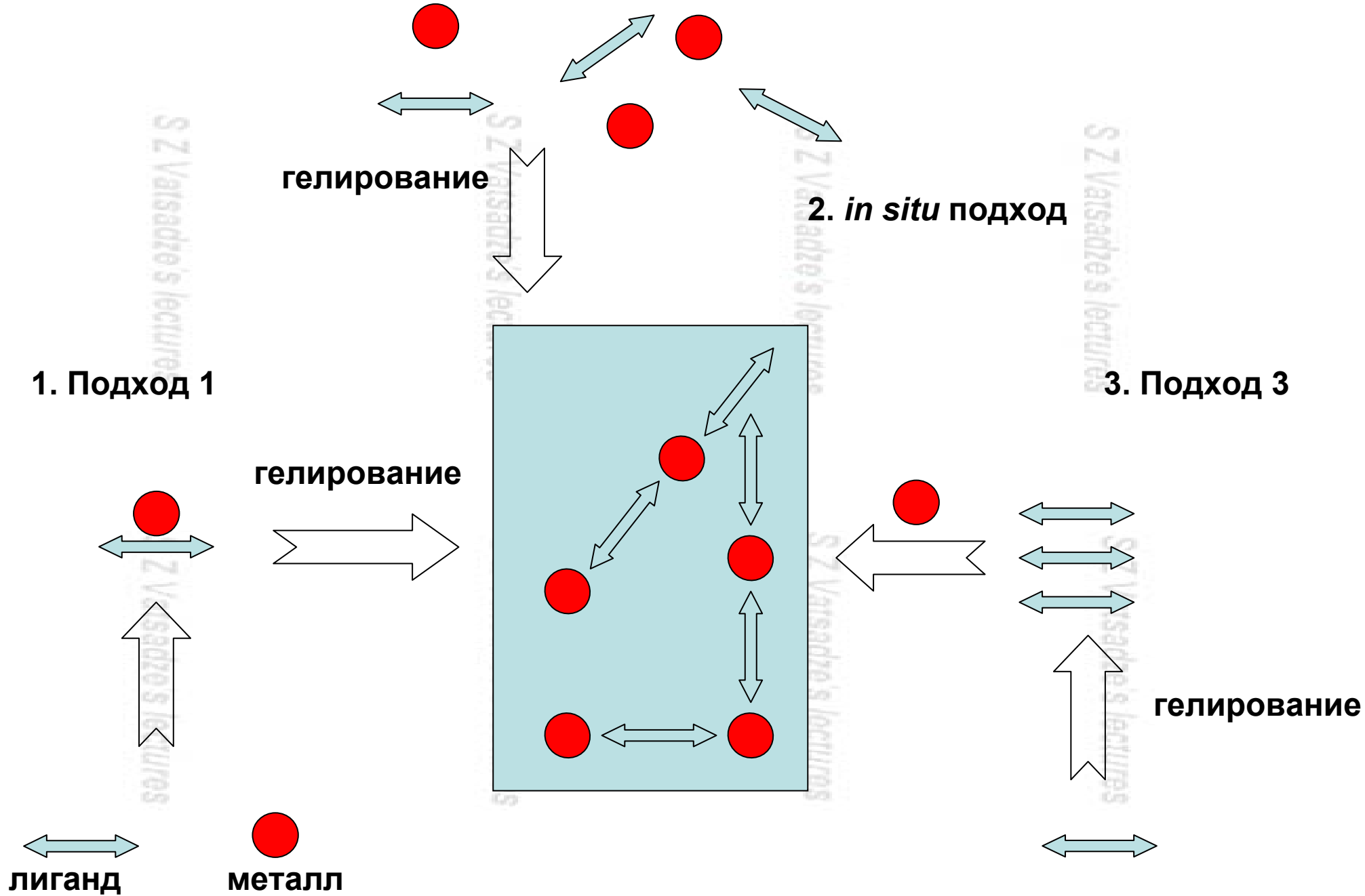
Общее количество работ по металлогелям ~36. Среди них есть упоминание следующих свойств: анион-чувствительные (2), анти-термочувствительный (1), металл-чувствительные (3), рецептор-чувствительный (1), редокс-чувствительный (1), механочувствительные (5), звукочувствительный (1), каталитически активные (5), люминесцентные (5), магнитные (2), гели для пленок (3), гели для нанопроволок (2), гели для удаления органики (3), гели как пористые теплаты для неорганики (1), гели как теплаты для органополимеризации (1).

Каталитически активные металлогели:

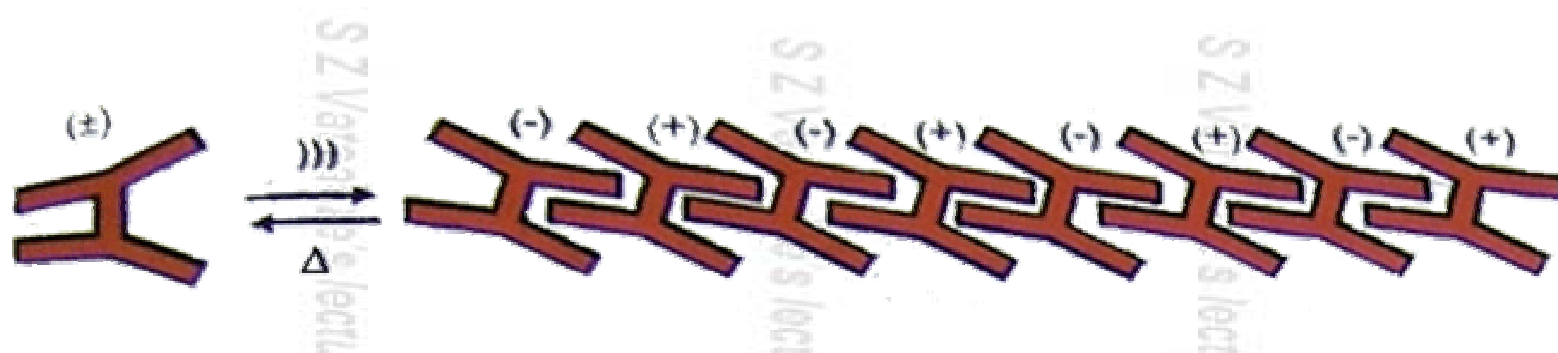
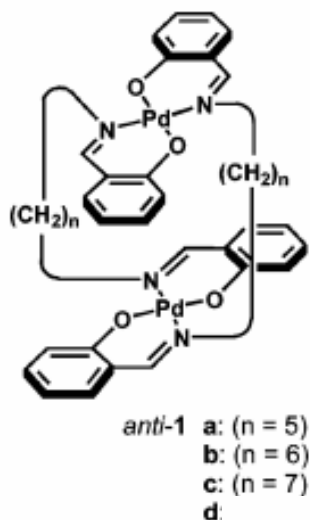
1. G. Bühler, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, K. H. Dötz, *A Metal–Carbene Carbohydrate Amphiphile as a Low-Molecular-Mass Organometallic Gelator*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 2494–2497.
2. T. Tu, W. Assenmacher, H. Peterlik, R. Weisbarth, M. Nieger, K. H. Dötz, *An Air-Stable Organometallic Low-Molecular-Mass Gelator: Synthesis, Aggregation, and Catalytic Application of a Palladium Pincer Complex*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 6368–6371.
3. B. Xing, M.-F. Choi, B. Xu, *Design of Coordination Polymer Gels as Stable Catalytic Systems*, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 5028-5032.
4. Q. Wang, Z. Yang, X. Zhang, X. Xiao, C. K. Chang, B. Xu, *A Supramolecular-Hydrogel-Encapsulated Hemin as an Artificial Enzyme to Mimic Peroxidase*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4285 –4289.
5. J. F. Miravet, B. Escuder, *Pyridine-functionalised ambidextrous gelators: towards catalytic gels*, *Chem. Commun.*, **2005**, 5796–5798.

На основании анализа литературы мы сформулировали три подхода к получению металлогелей:

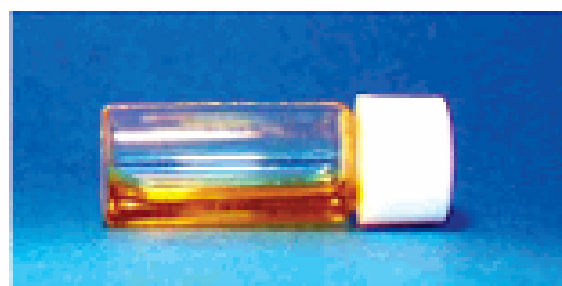
- 1) синтез комплекса металла с лигандом, который затем способен гелировать какой-либо органический растворитель;**
- 2) координационный подход, т.е. получение геля *in situ* при координации металла с лигандом;**
- 3) внедрение ионов металла в имеющийся супрамолекулярный органический ансамбль.**



Реагируют на звук

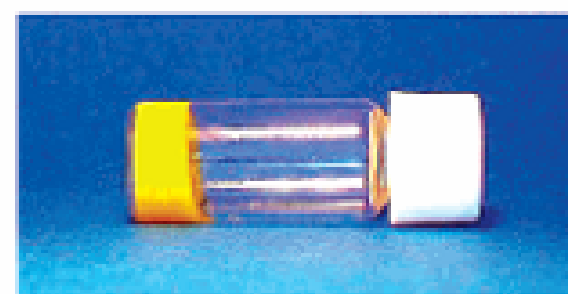
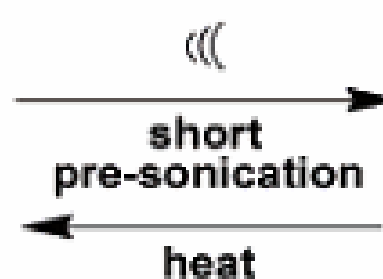


(a)



Stable Sol

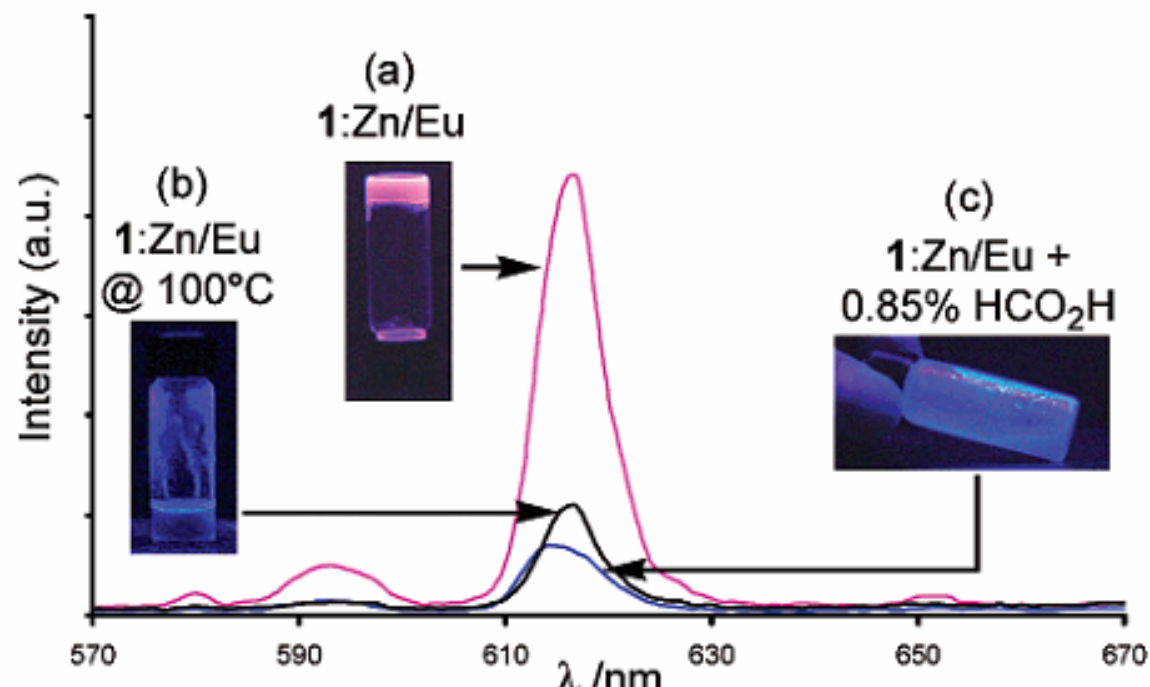
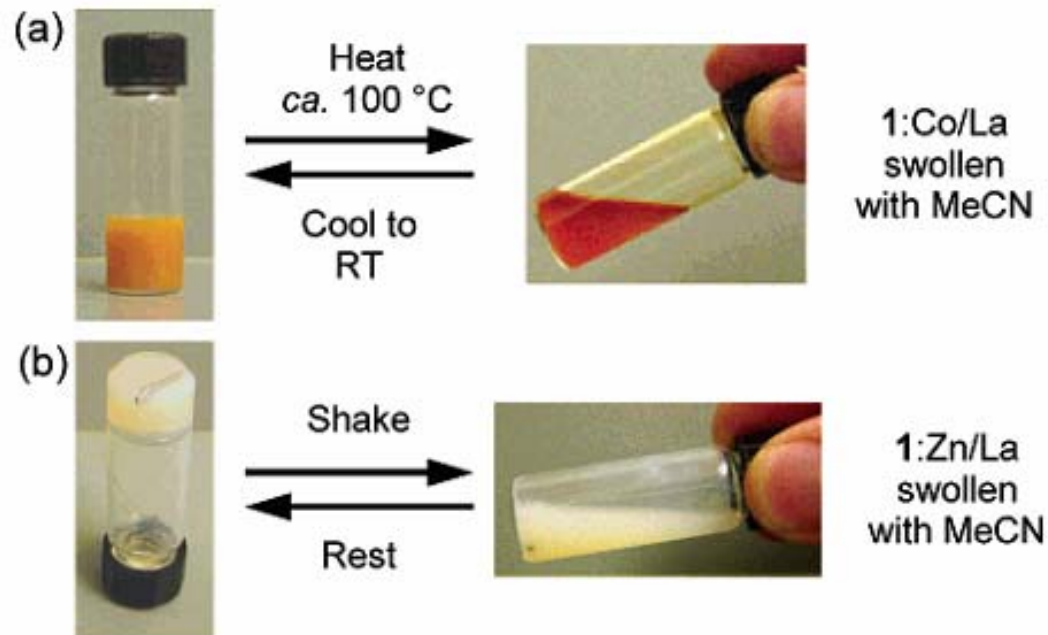
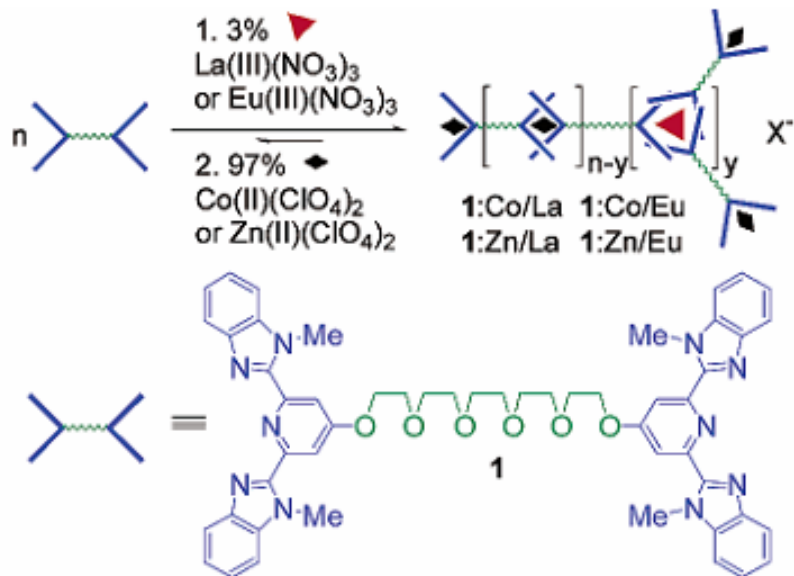
(b)



Stable Gel

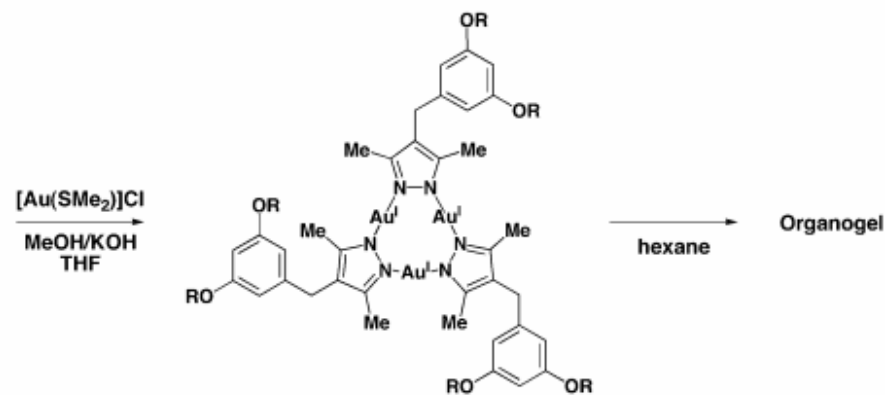
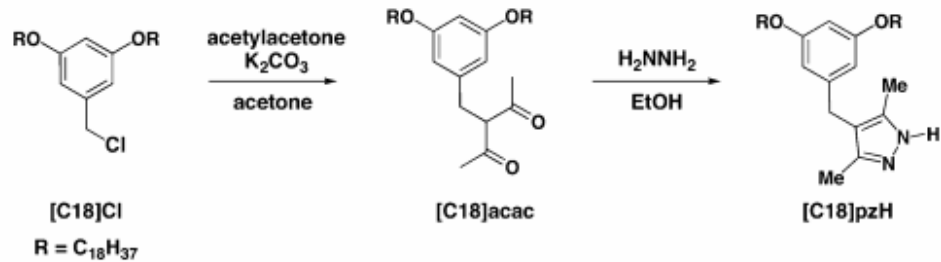
Figure 1. *anti-1a* in acetone at 293 K. (a) A long-lived, stable solution under nonsonication conditions. (b) A gel just after pre-sonication (0.45 W/cm², 40 kHz, 3 s).

Реагируют на температуру и pH



S Z Vaisadzis's lectures

Реагируют на катионы



S Z Vaisadzė's lectures

S Z Vaisadzė's lectures

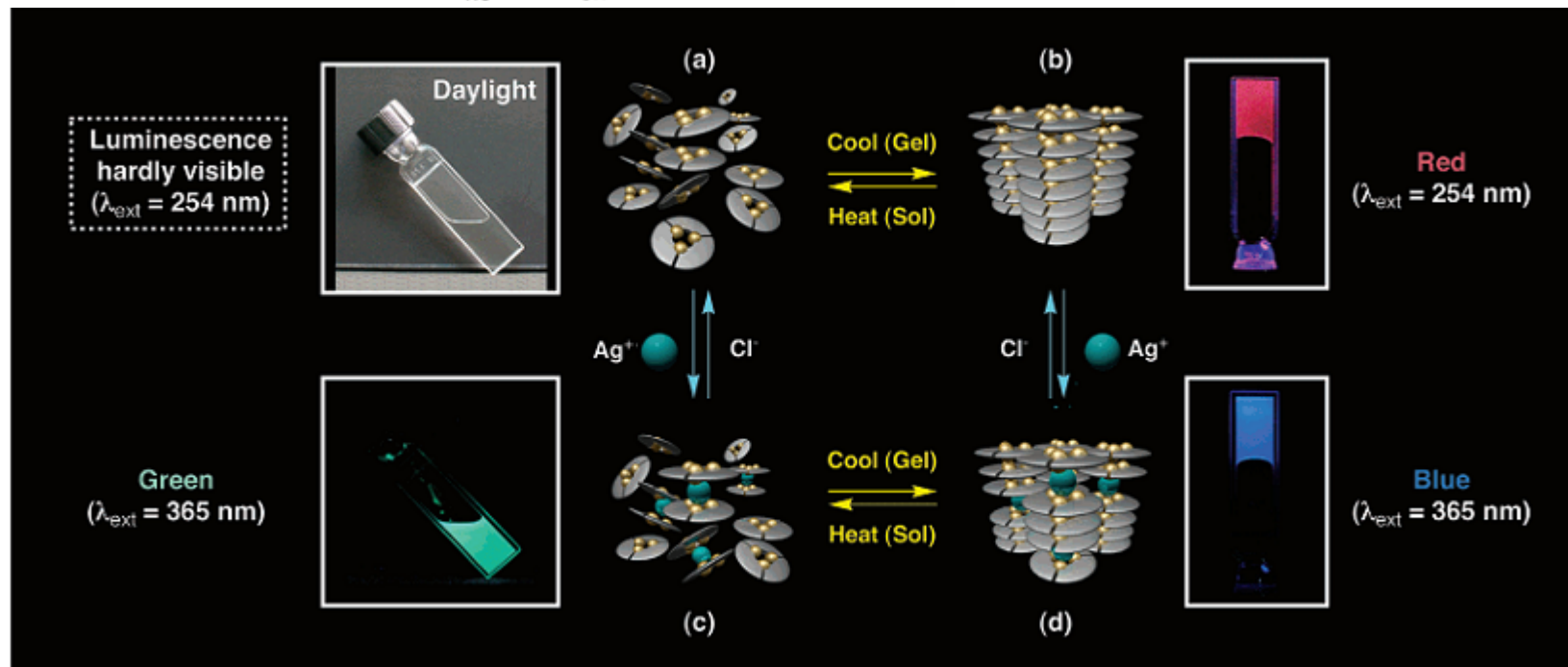
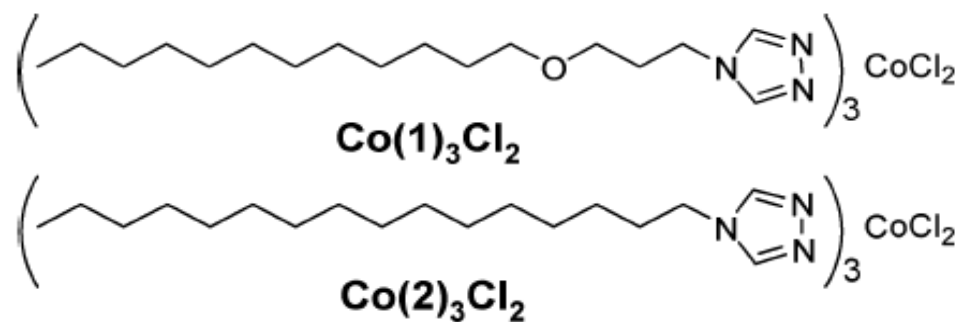


Chart 1. Chemical Structures of Lipophilic Co(II) Triazole Complexes



Реагируют на температуру
«наоборот»

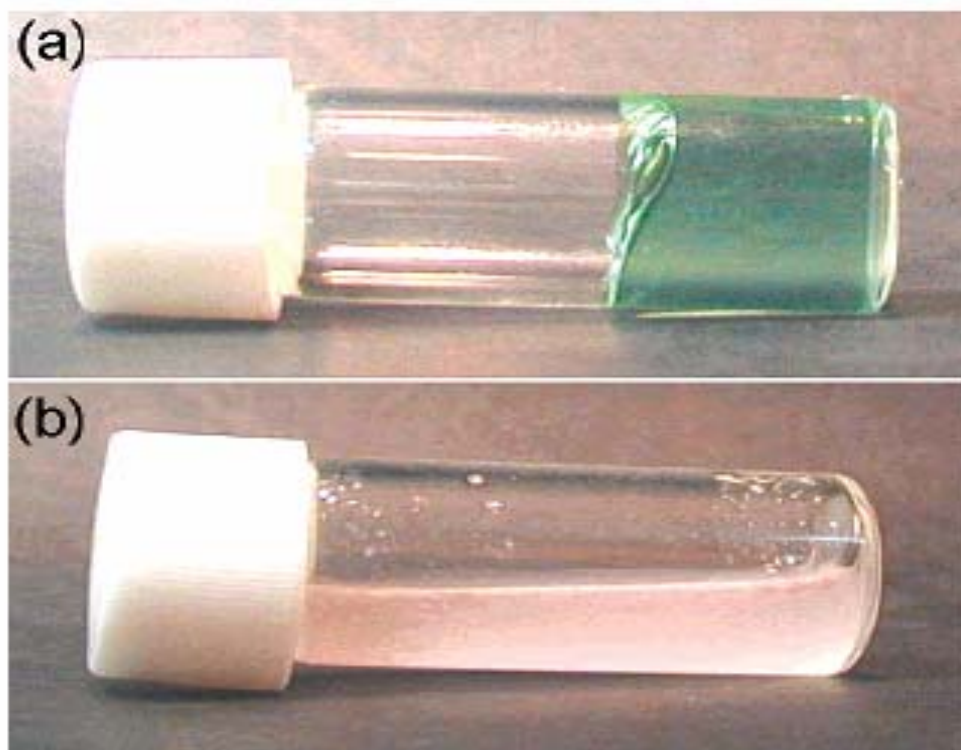
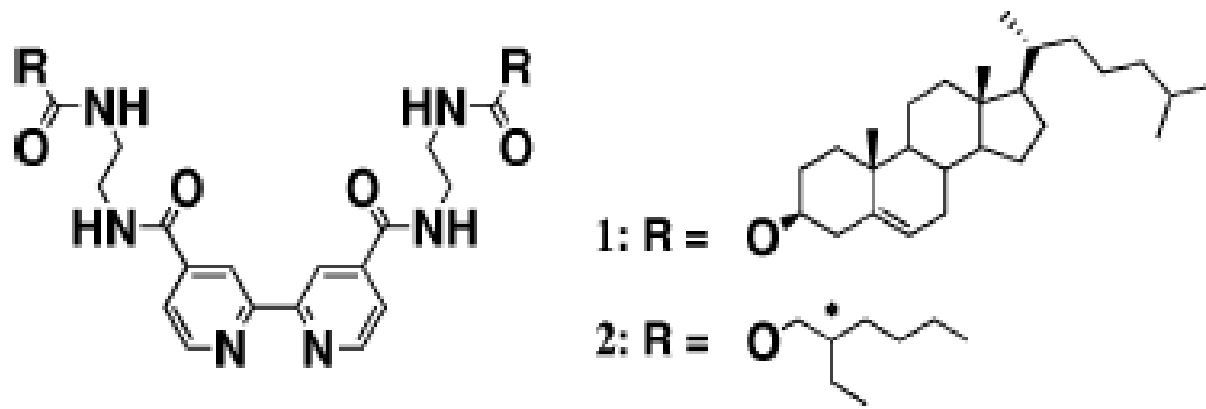


Figure 1. Pictures of $\text{Co(I)}_3\text{Cl}_2$ in chloroform: (a) a blue gel-like phase at 25 °C; (b) a pale pink solution at 0 °C.



Реагируют на окислители/восстановители



Sol



Gel

Figure 3. Phase transition and thermochromic behavior of $\text{Cu(II)} \cdot \mathbf{1}_2$: $\mathbf{1} + 0.5$ equiv of Cu(OTf)_2 , $[\mathbf{1}] = 8.7 \text{ mmol dm}^{-3}$ in 1-PrCN, $[\text{ascorbic acid (AsA)}] = [\text{NOBF}_4] = 6.9 \text{ mmol dm}^{-3}$.

ПЕРСПЕКТИВЫ



ПЕРСПЕКТИВЫ

От

МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

- ★ образование путем самоорганизации за счет
- ★ нековалентных взаимодействий и
- ★ процессов молекулярного распознавания



ДИНАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

ПЕРСПЕКТИВЫ

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

→ *супрамолекулярные*

◆ ДИСКРЕТНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАНОСТРУКТУРЫ

◆ ПОЛИМЕРЫ

→ *органические
неорганические
гибридные*

◆ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, ГЕЛИ

◆ СЛОИ И ПЛЕНКИ

◆ МЕМБРАНЫ

→ *за счет
распознавания
и направленной
самоорганизации*

◆ организованные в растворе АГРЕГАТЫ

◆ Упорядоченные КРИСТАЛЛЫ

ПЕРСПЕКТИВЫ

НАНОНАУКА

ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

ФИЗИЧЕСКИЙ

БИОЛОГИЧЕСКИЙ

ПОШАГОВЫЙ

ИНТЕГРИРОВАННЫЙ

НАНОФАБРИКАЦИЯ

САМООРГАНИЗАЦИЯ

НАНОМАНИПУЛИРОВАНИЕ

АДАПТАЦИЯ

ПЕРСПЕКТИВЫ

НАНОНАУКА и НАНОТЕХНОЛОГИИ

ПРОГРАММИРУЕМАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ

⇒ Спонтанное, но контролируемое образование:

хорошо оформленных
больших
сложных
функциональных

супрамолекулярных архитектур

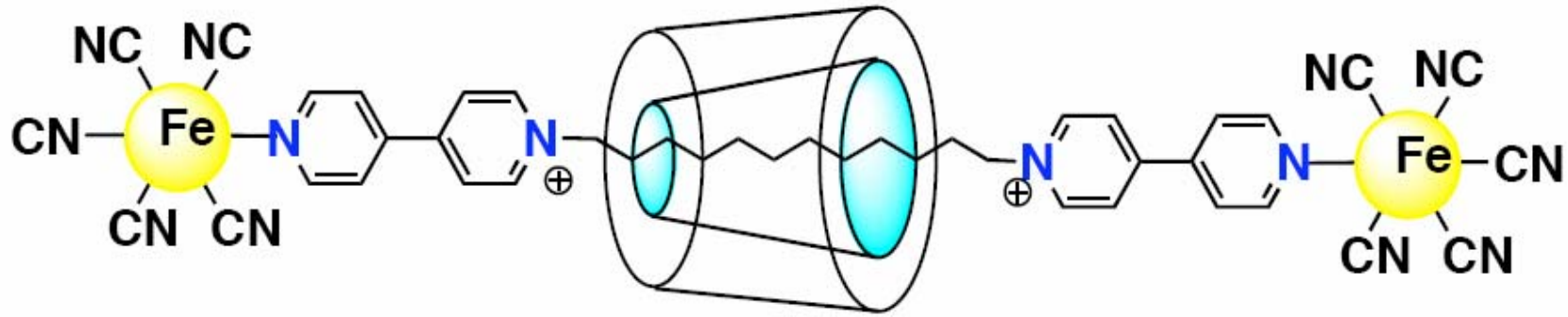
⇒ Мощная альтернатива и/или комплементарный метод
НАНОФАБРИКАЦИИ и НАНОМАНИПУЛРОВАНИЮ

➔ От ФАБРИКАЦИИ к САМООРГАНИЗАЦИИ

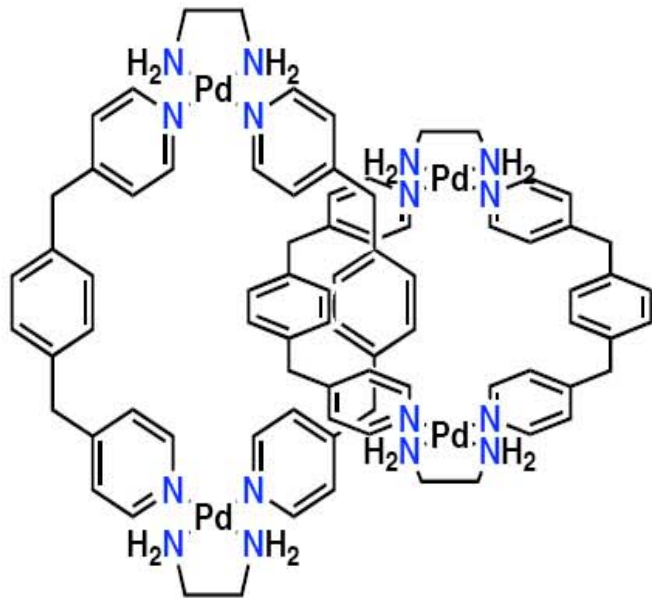
Спасибо за внимание!!!



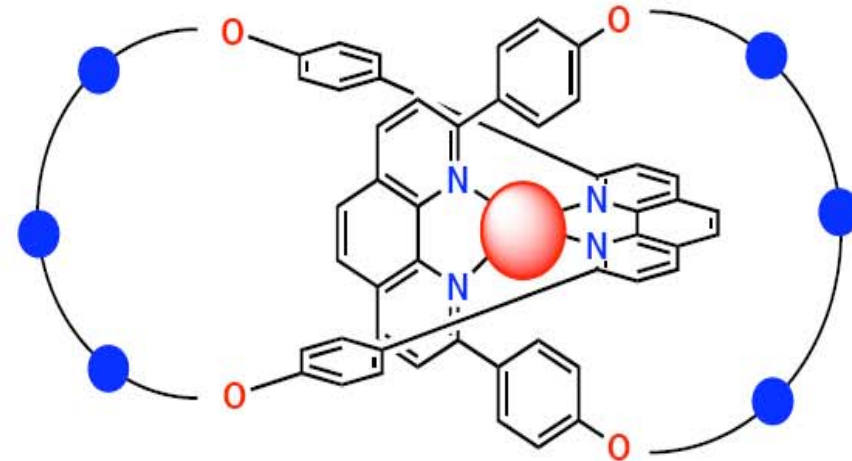
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ машины



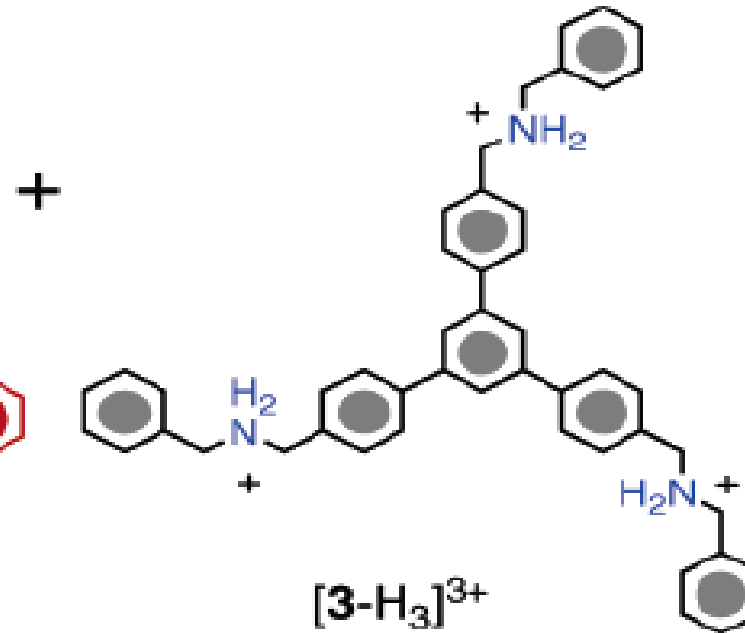
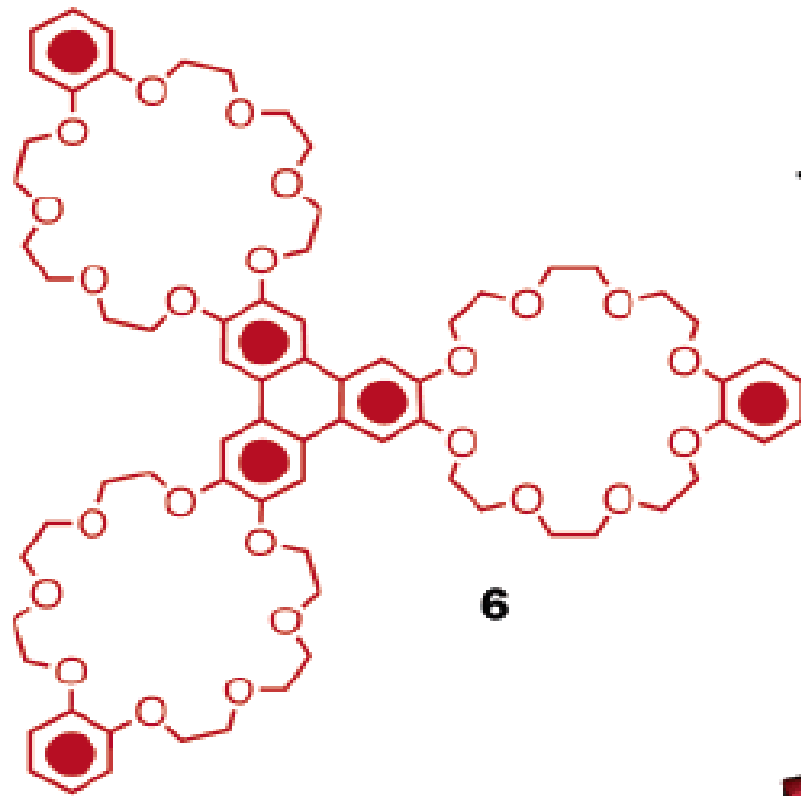
РОТАКСАНЫ



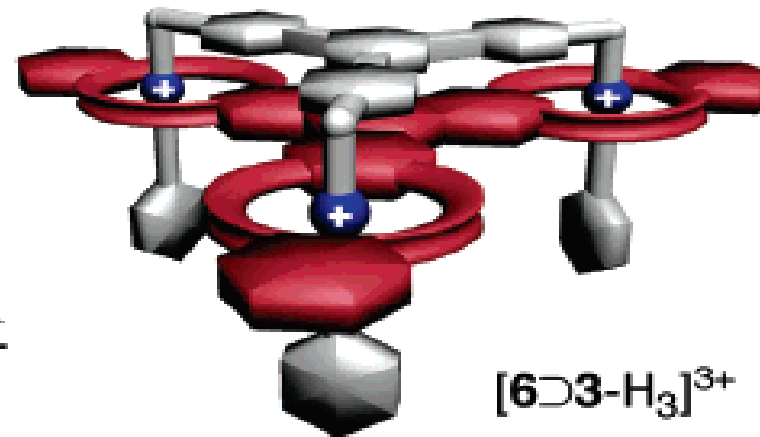
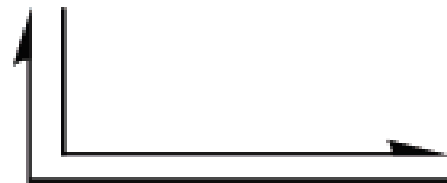
КАТЕНАНЫ



МОЛЕКУЛЯРНЫЕ машины



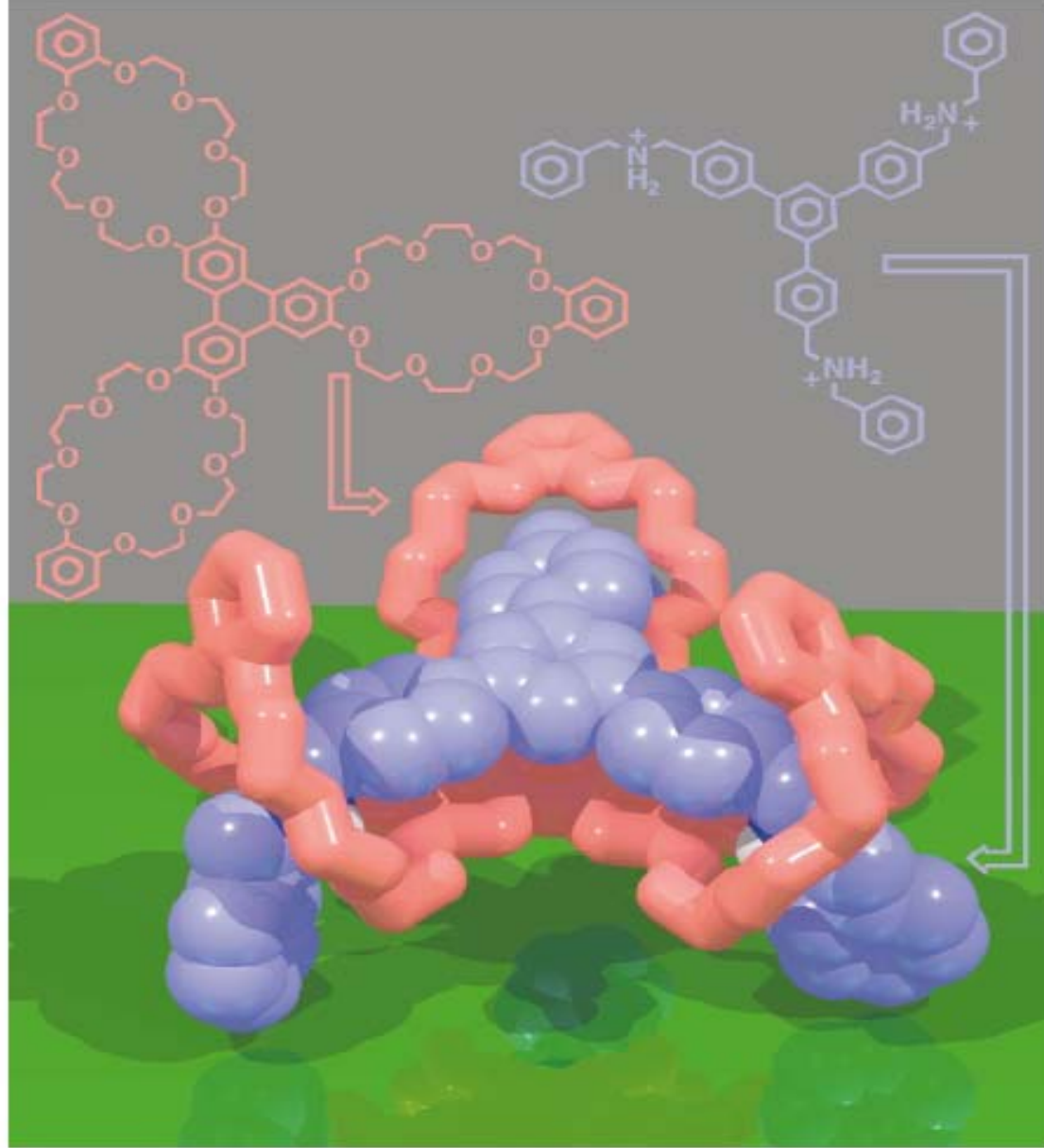
K_{POLY}
 CD_2Cl_2



МОЛЕКУЛЯРНЫЕ машины

S Z Vaisadze's lectures

S Z Vaisadze's lectures



S Z Vaisadze's lectures

S Z Vaisadze's lectures

S Z Vaisardo's lectures

S Z Vaisardo's lectures

