

Вацадзе Сергей Зурабович

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР



Доктор химических наук,
НИЛ Биологически активных органических соединений,
кафедра органической химии,
Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова

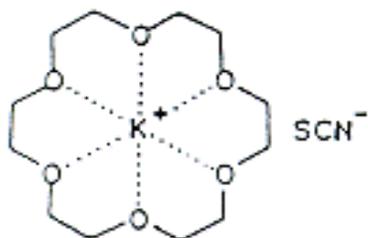
szv@org.chem.msu.ru

1987

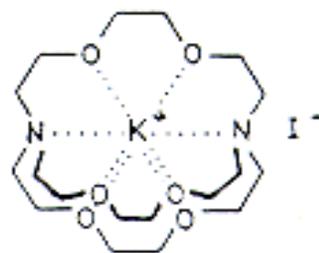
Доналд Джеймс Крам, Жан Мари Лен и Чарльз Педерсен
 «За разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями высокой избирательности»



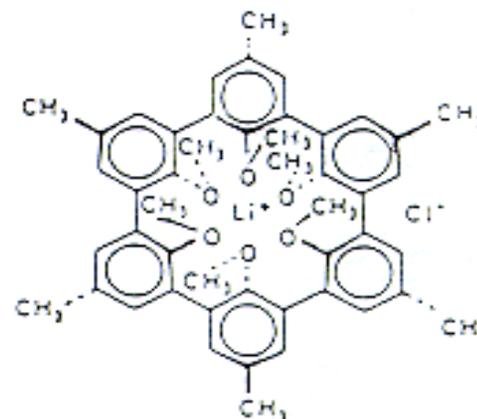
ze's lectures



Crown ether complex according to Pedersen



cryptand complex = cryptate according to Lehn



host-guest complex according to Cram

S Z Vatsadze's lectures



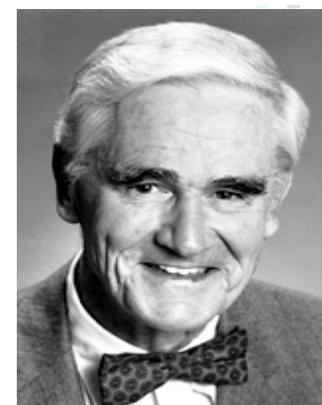
Ч. Педерсен

tsadze's lectures



Ж. М. Лен

sadze's lectures



Д. Д. Крам

1987

Ключевые публикации:

- Жан-Мари Лен *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*, Новосибирск, Наука, **1998**.
- Дж. В. Стивд., Дж. Л. Этвуд, *Супрамолекулярная химия*, пер. с англ., в 2-х тт., под ред. акад. А. Ю. Цивадзе, М: ИКЦ «Академкнига», **2007**.
- J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, (Eds), *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, Oxford, UK, **1996**.
- H.-J. Schneider, A. K. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, **2000**.
- H. Dodziuk, *Introduction to Supramolecular Chemistry*, Springer, **2002**.
- J. W. Steed, J. L. Atwood (eds.), *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Marcel Dekker, New York, NY, USA, **2004**.
- P. J. Cragg, *Practical Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2006**.
- K. Ariga, T. Kunitake, *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2006**
- J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. John Wiley & Sons. Ltd. **2007**.

ЖАН-МАРИ ЛЕН

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ

Концепции
и перспективы



Copyrighted Material

Supramolecular Chemistry

Jonathan W. Steed
and
Jerry L. Atwood

Second Edition



 WILEY

Copyrighted Material

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)

Супрамолекулярная химия

Введение

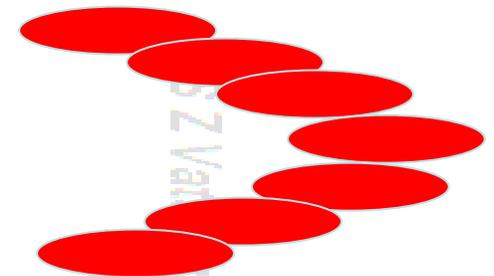
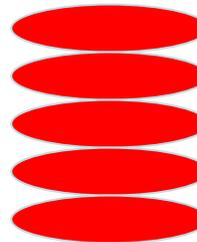
Олигомолекулярная
(супермолекулы):

нековалентно-связанные
ансамбли из нескольких
компонентов



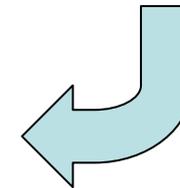
Полимолекулярная
(супрамолекулярные
ансамбли):

ассоциаты большого
количества компонентов

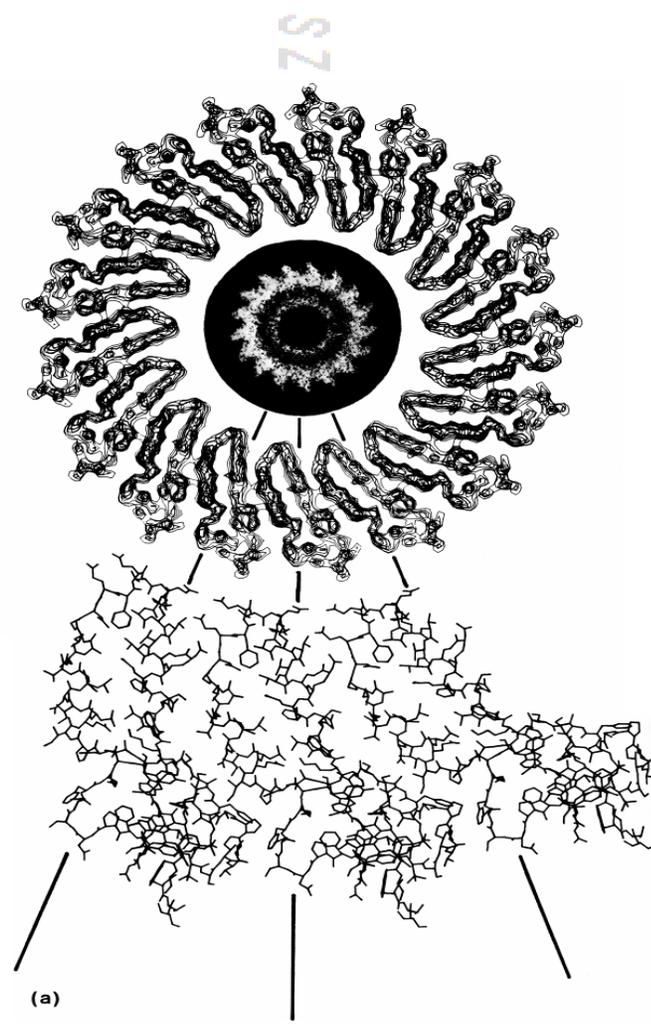
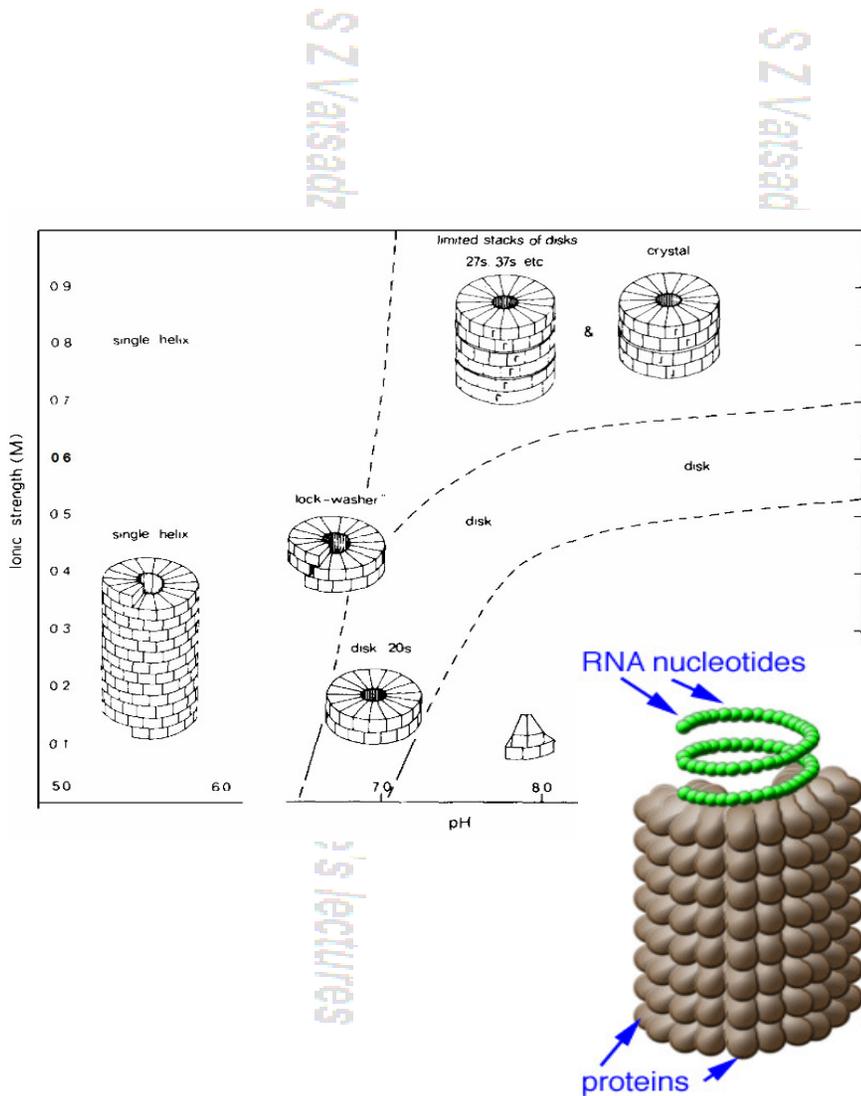
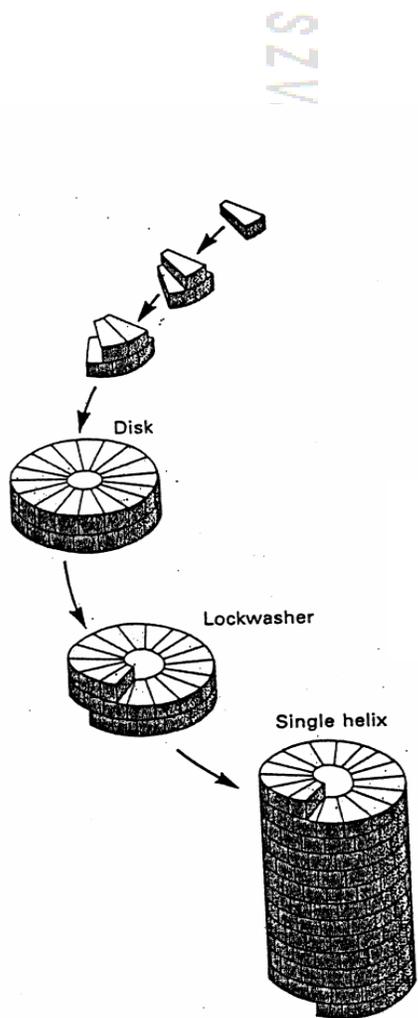


Новые
материалы

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



САМООРГАНИЗАЦИЯ вируса табачной мозаики

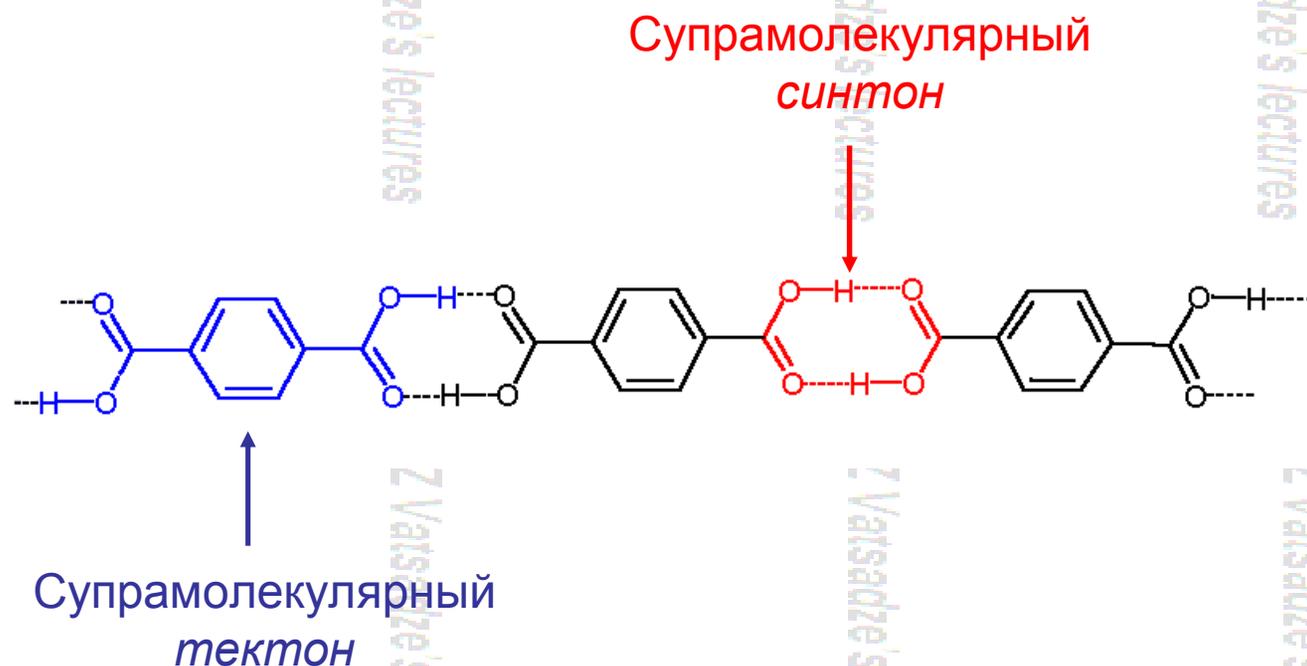


из 2130 белковых субъединиц + 1 молекулы вирусной РНК

Изучение **синтеза, устойчивости и динамики** искусственных многокомпонентных супрамолекулярных ансамблей является важным элементом для понимания процессов самоорганизации и молекулярного распознавания в природе. Кроме того, этот подход позволяет получать новые классы материалов и устройств для технологий будущего.

Перспективы построения все более сложных суперструктур с использованием **нековалентного синтеза** зависят от нашего понимания того, как отдельные компоненты будущей системы связаны между собой, как можно управлять этим связыванием с точки зрения супрамолекулярных взаимодействий (**распознавание**) и внешнего воздействия (**переключение**).

Супрамолекулярные взаимодействия, позволяющие соединять молекулярные строительные блоки (*тектоны*) запрограммированным и воспроизводимым путем (G.R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, 34, 2311)



Супрамолекулярные тектоны

Супрамолекулярные строительные блоки, способные к самосборке в упорядоченные структуры

(J. Wuest, *JACS*, 1991, 113, 4696)

Межмолекулярные взаимодействия =

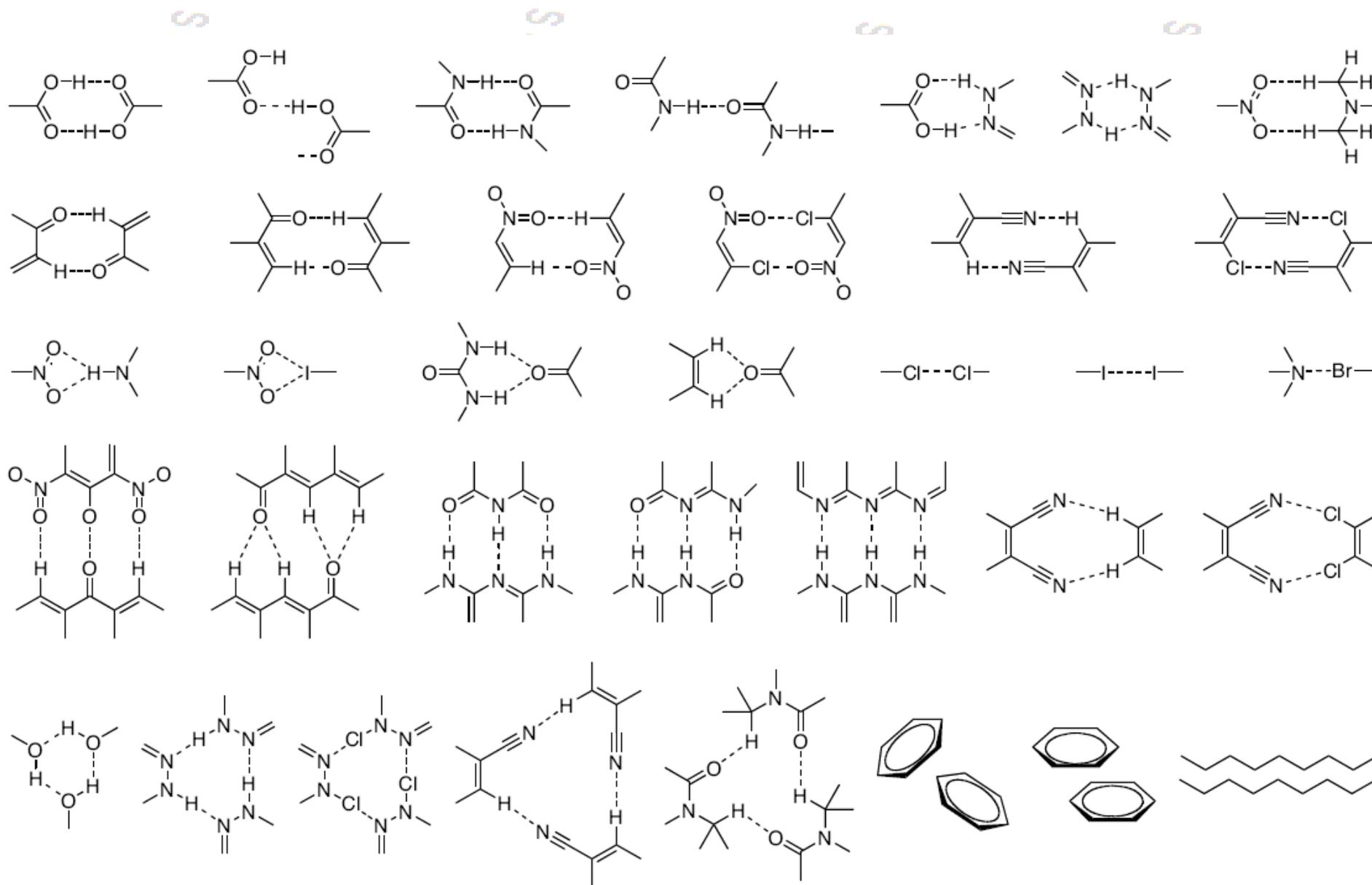
= Супрамолекулярные синтоны

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

Межмолекулярные взаимодействия =
= Супрамолекулярные синтоны (Desiraju)

Введение



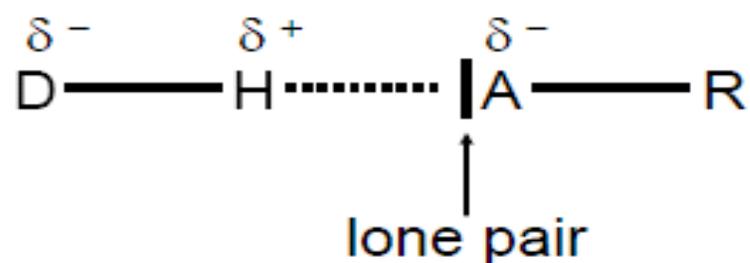
ЧАСТЬ I

Водородная связь



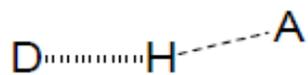
Водородная связь (Schneider)

D Donor
A Acceptor

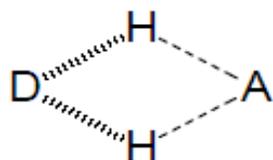


Some gas phase data for intermolecular hydrogen bonds

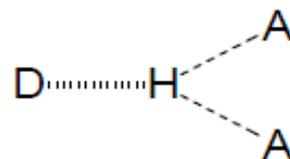
	E (kJmol⁻¹)
[F-H-F]	163
HOH·····OH ⁻	135
MeOH·····H ⁺ ·····MeOH	131
DMSO·····H ⁺ ·····DMSO	106
MeOH·····MeOH	32
HOH·····HOH	22



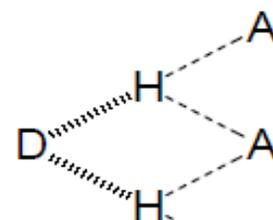
(a)
nearly linear



(b)
bifurcated

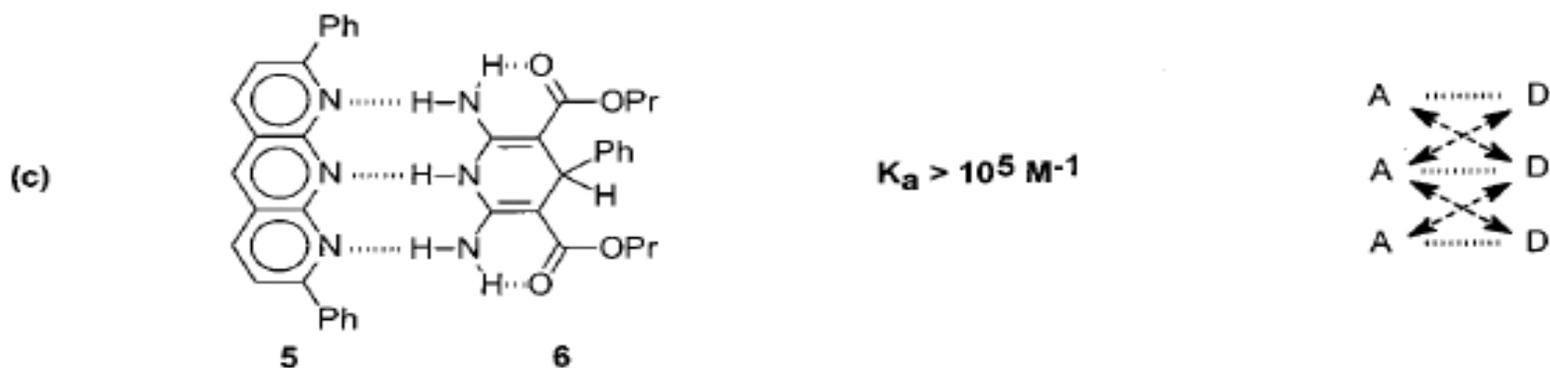
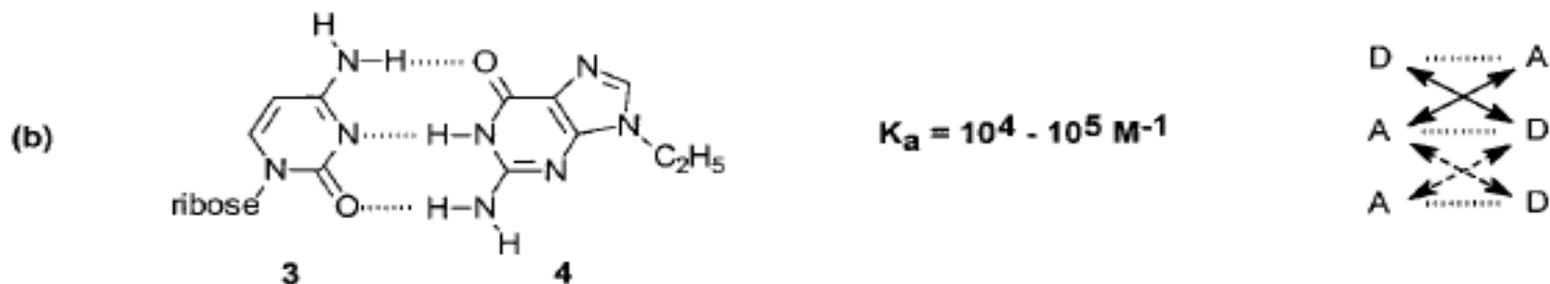
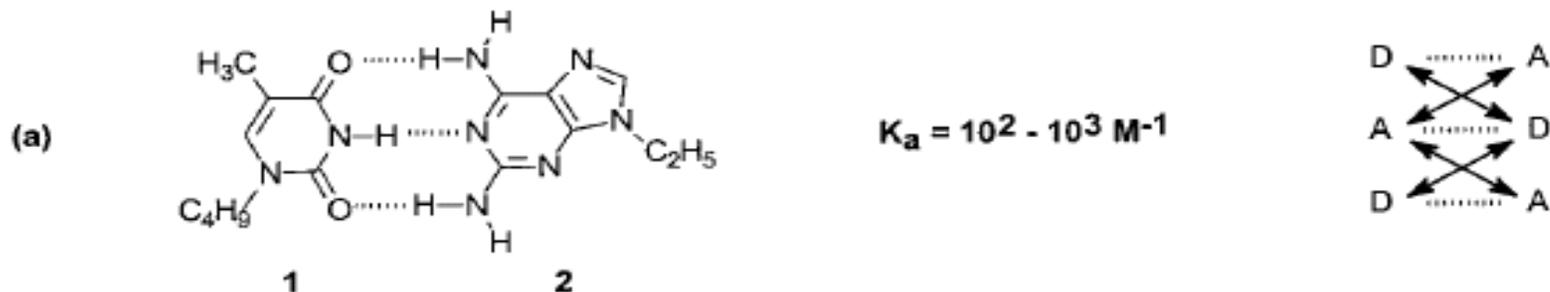


(c)
bifurcated



(d)
three center
bifurcated

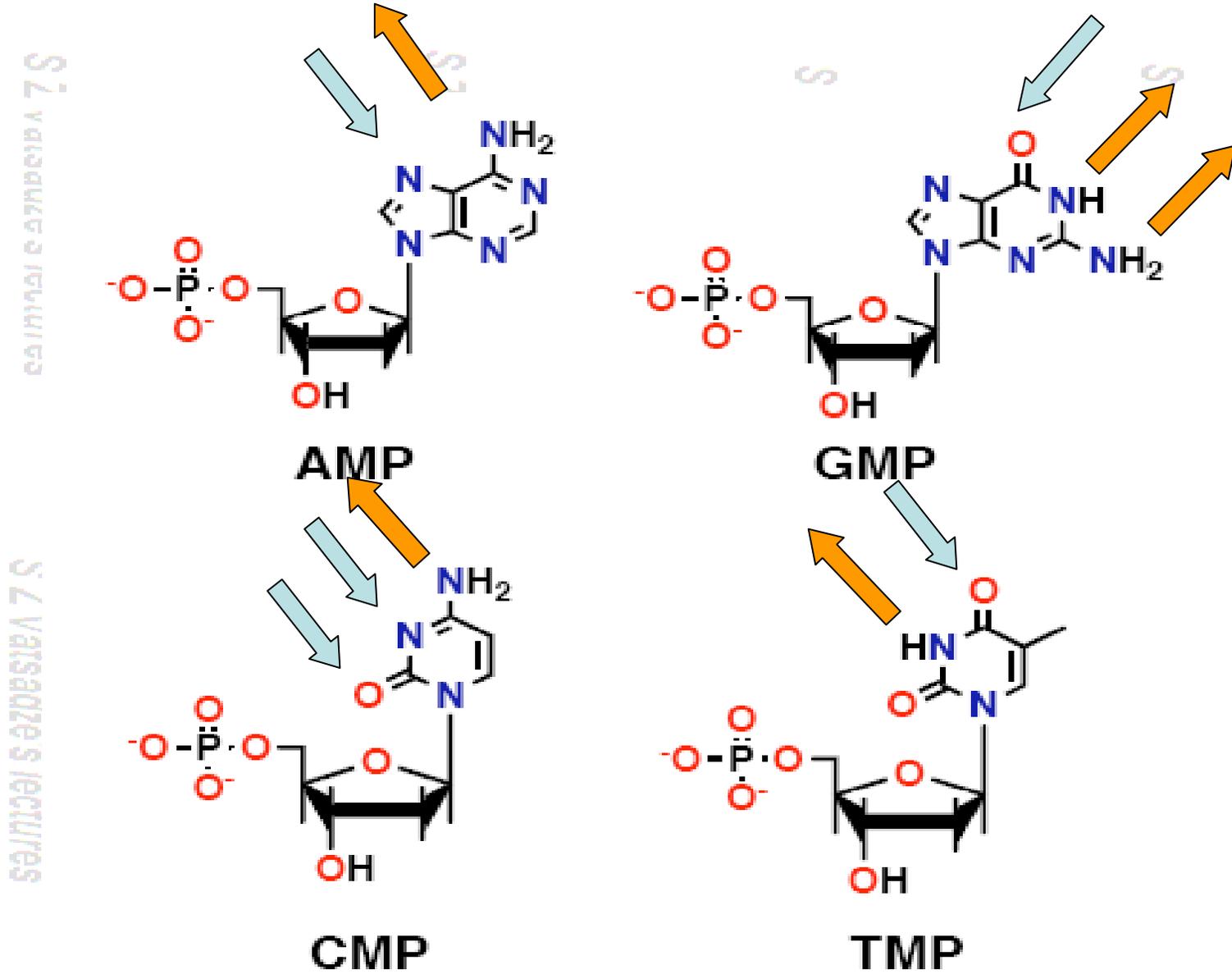
Различные варианты множественных ВС (Meijer)



..... = (attractive) hydrogen bond

= attractive secondary interaction
 = repulsive secondary interaction

Водородная связь играет важнейшую роль в Природе....

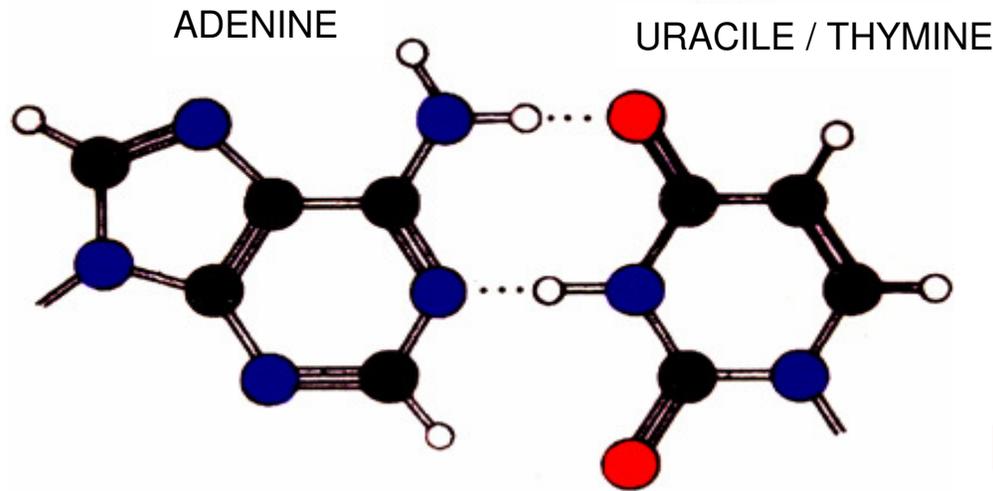


S.7 Vatsa's lectures

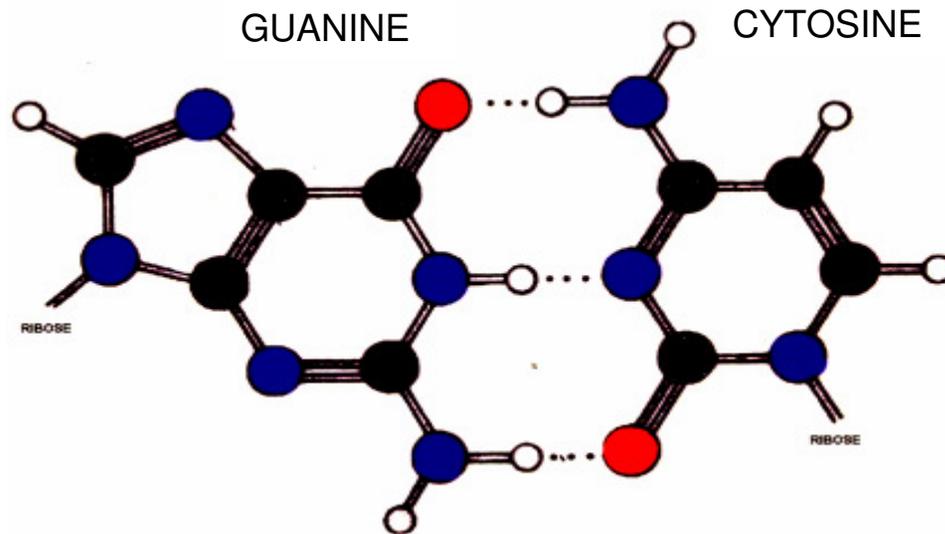
S.7 Vatsa's lectures

Водородная связь играет важнейшую роль в Природе....

ДВЕ

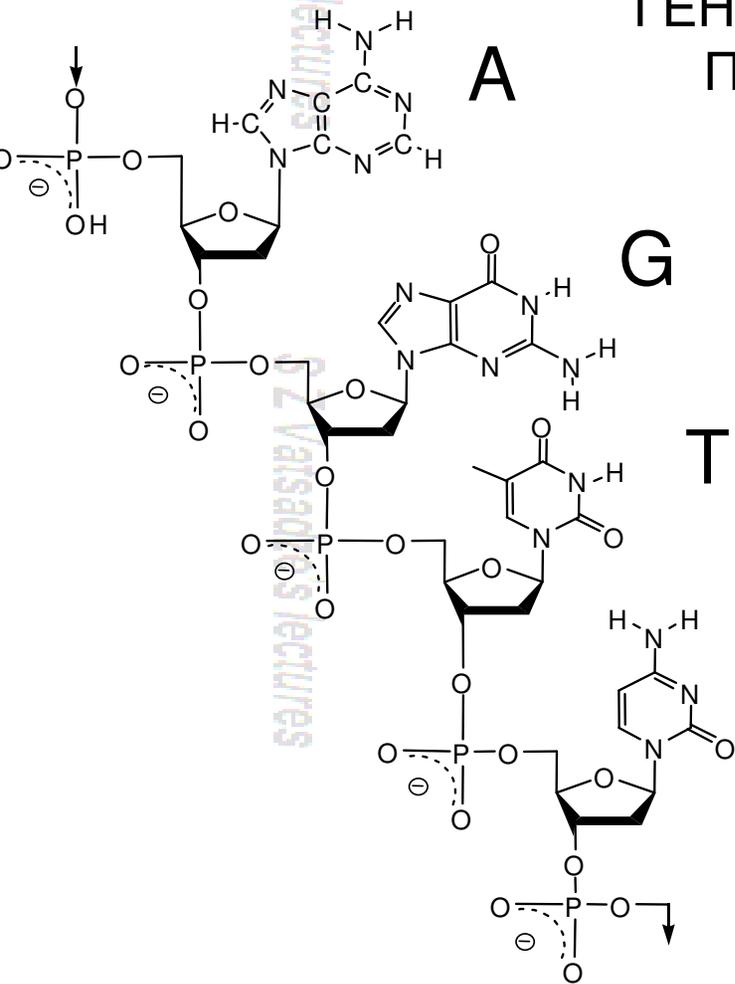


ТРИ

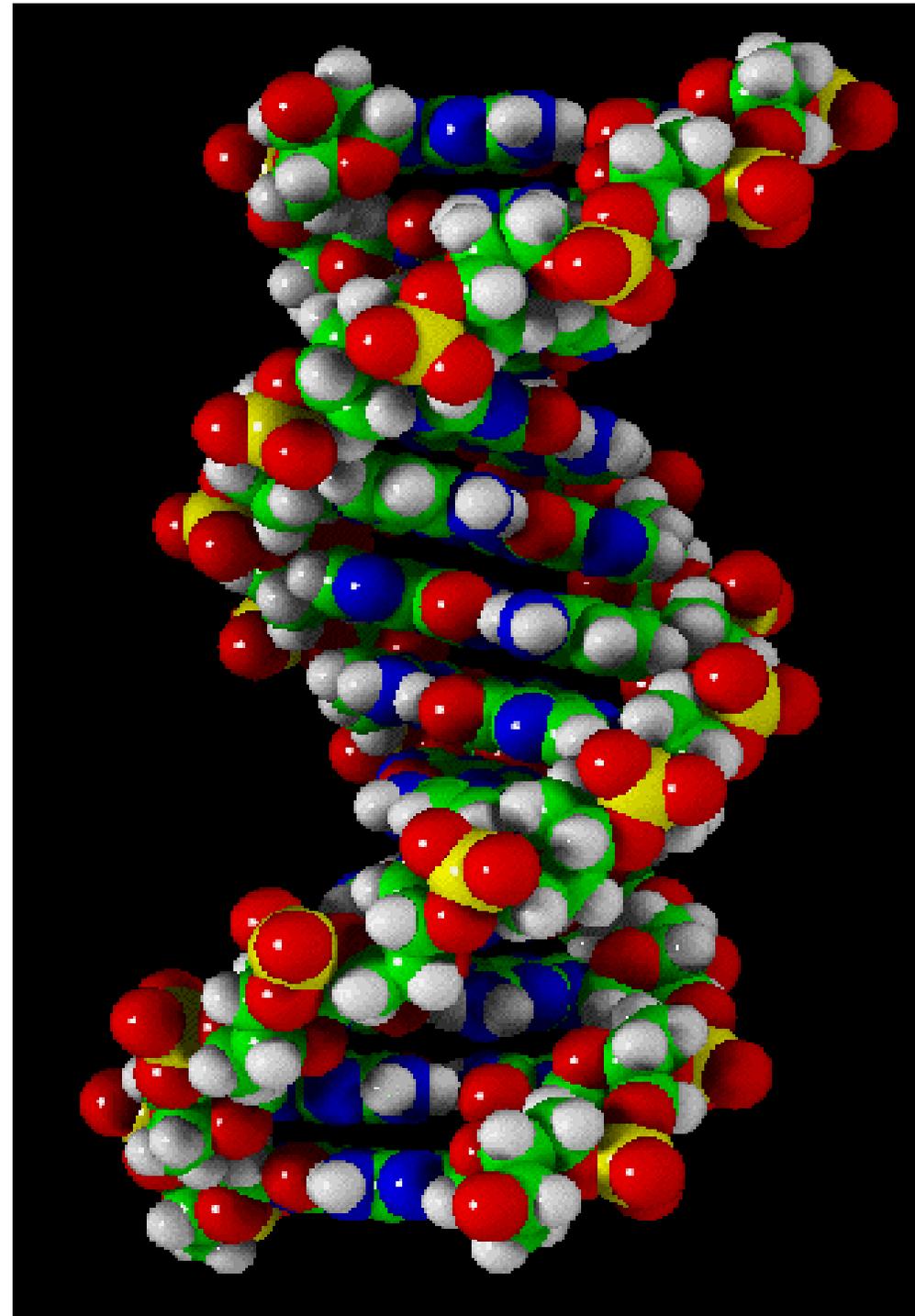


ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ
между
КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ
сайтами

ДВОЙНАЯ СПИРАЛЬ нуклеиновых кислот

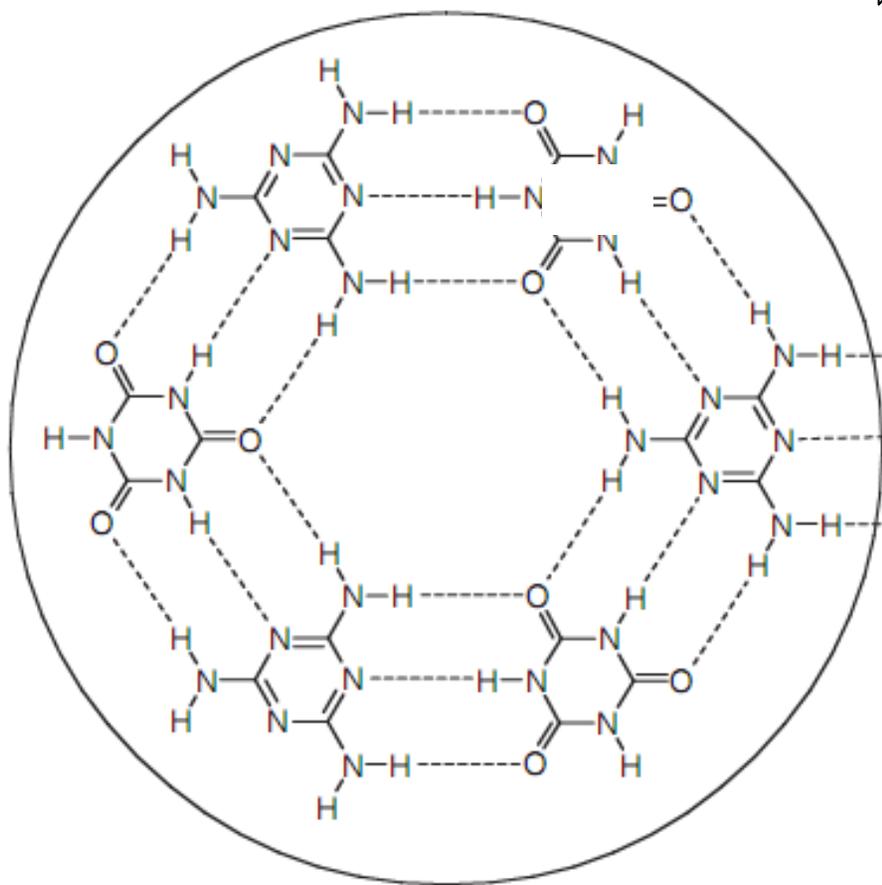


ГЕНЕТИЧЕСКАЯ
ПРОГРАММА,
записанная
четырьмя
буквами

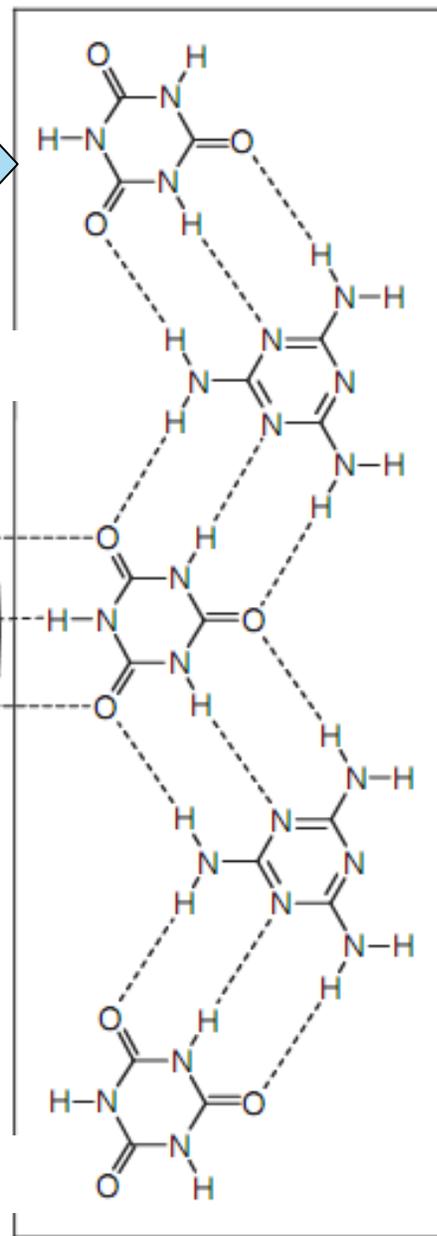


ГЕТЕРОКОМПЛЕМЕНТАРНАЯ самосборка (Whitesides)

5.7 Whitesides's lectures

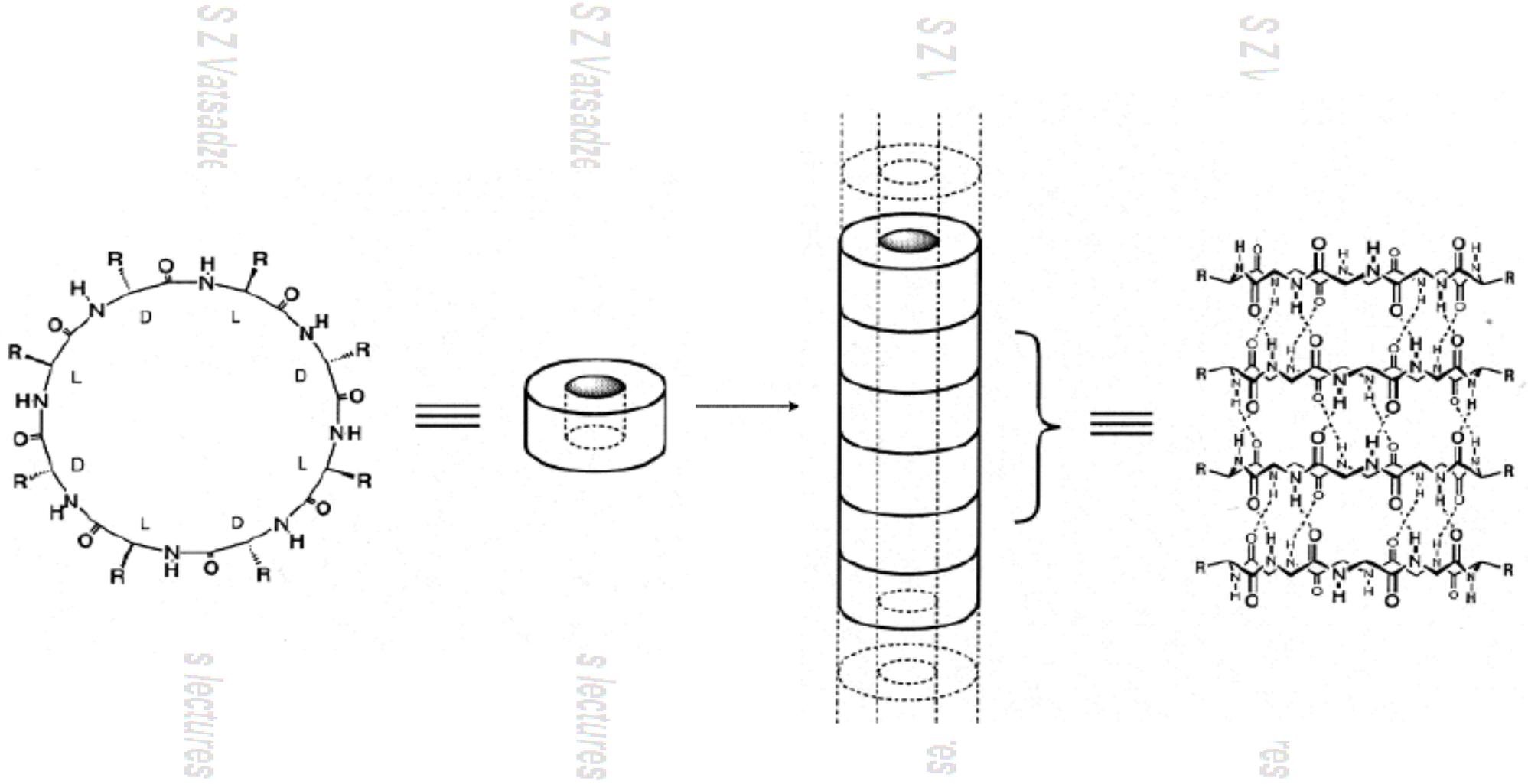


Macrocycle
(макроцикл)



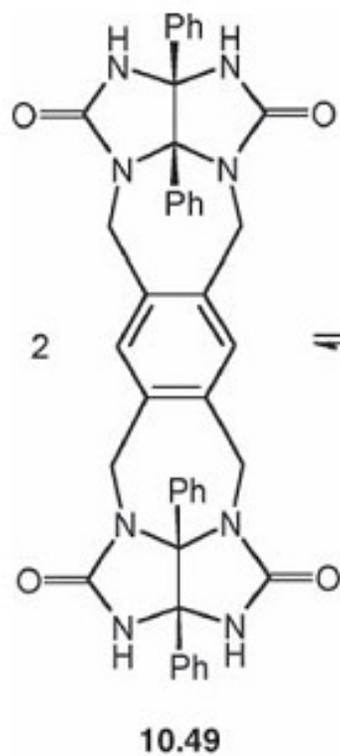
Тape
(ленточка)

НАНОТРУБКИ на основе циклических пептидов (Ghadiri)



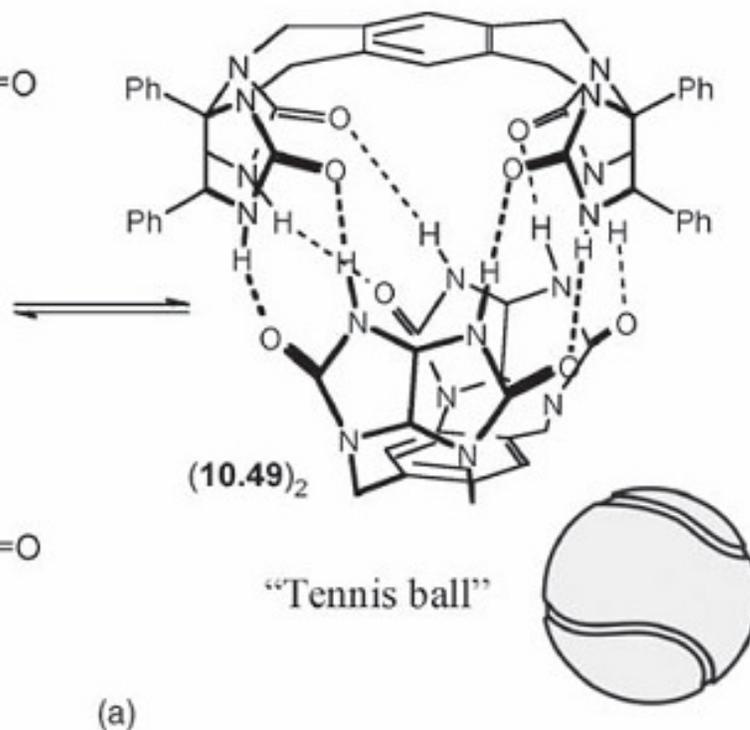
ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫЕ нанотеннисные шары (Rebek)

S Z Vatsadz



5

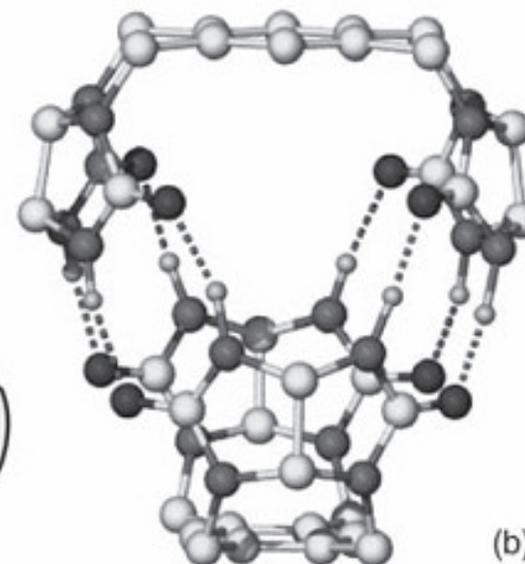
S Z Vatsadz



(a)

5

S Z Vatsadz

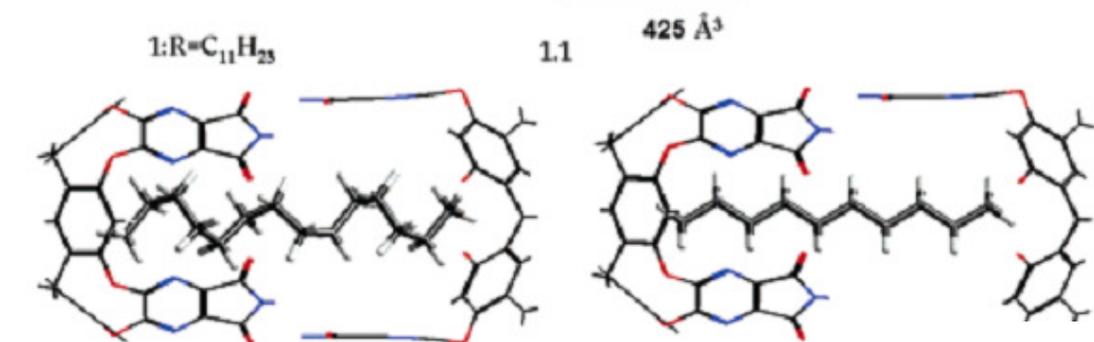
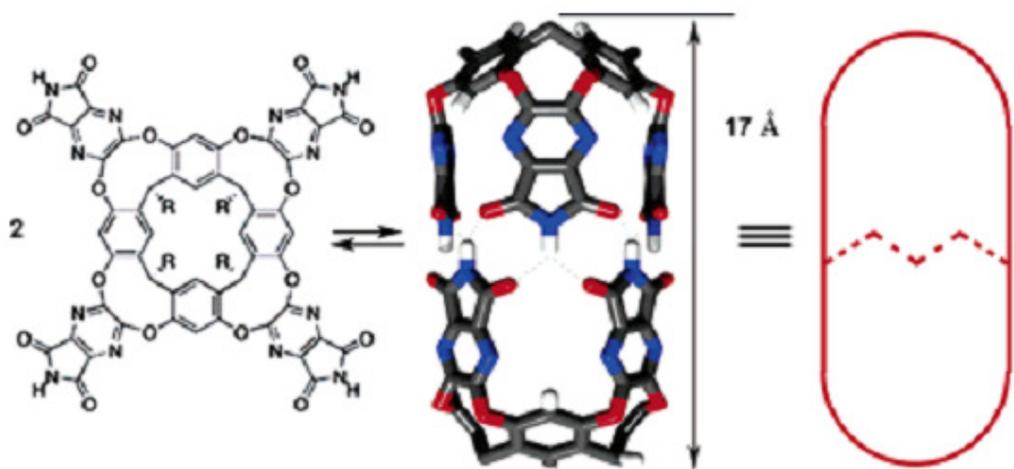


(b)

S Z Vatsadz

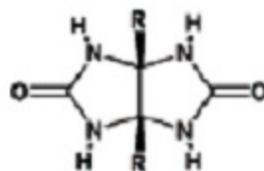
5

ВОДОРОДНОСВЯЗАННЫЕ нанокапсулы (Rebek)

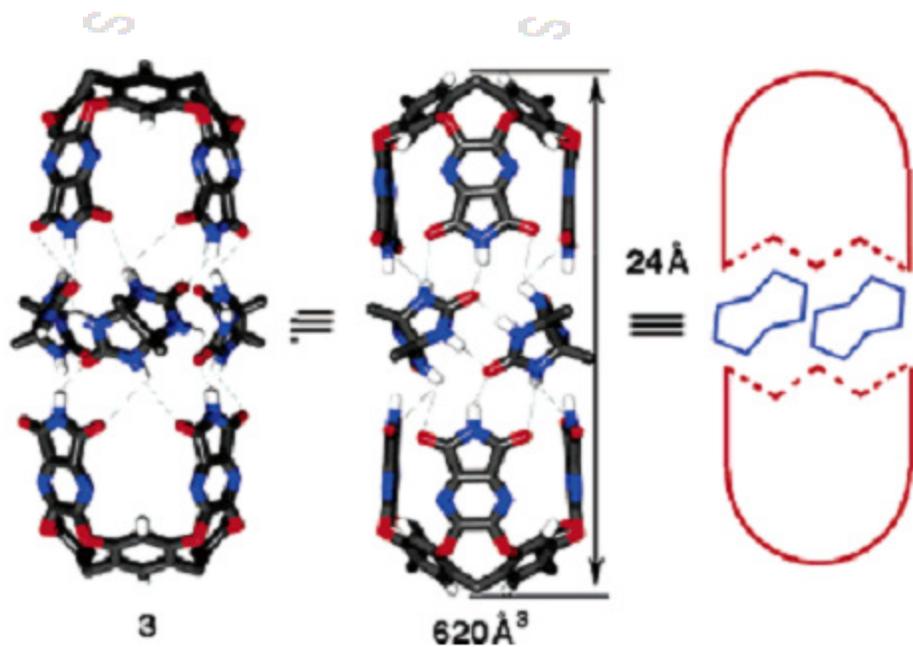


Vatsadze's lectures

Vatsadze's lectures



2a) R=PhOC₅H₁₇
2b) R=PhC₁₂H₂₅



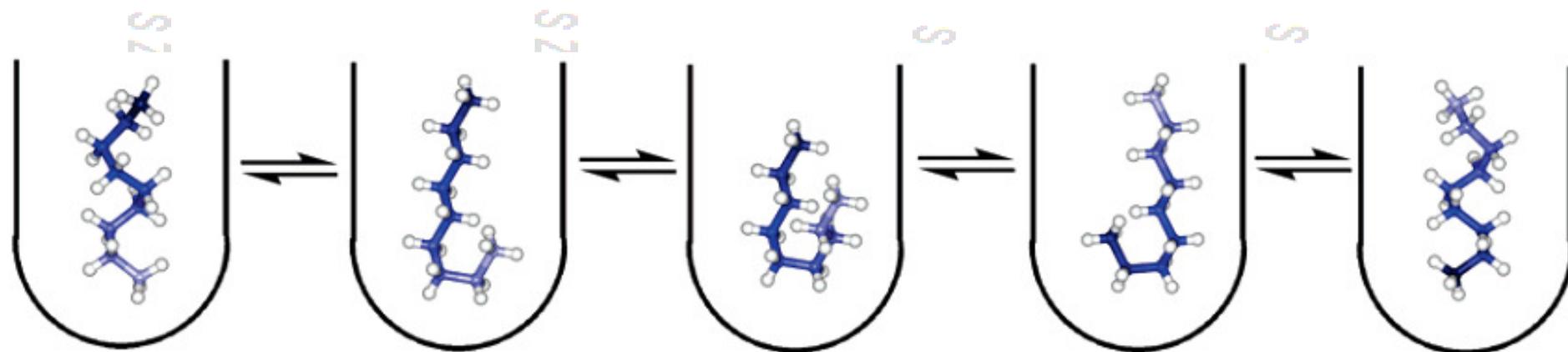
Vatsadze's lectures

Vatsadze's lectures

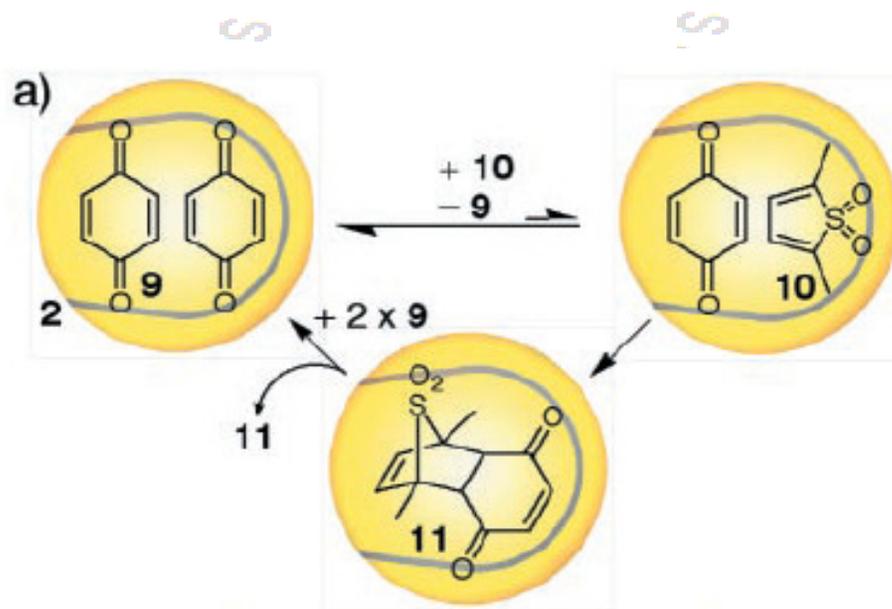
S

S

ВОДОРОДСВЯЗАННЫЕ нанокapsулы (Rebek)



S Z Vatsadze's lectures



S Z Vatsadze's lectures

ЧАСТЬ II

**Координационная связь.
Эндо-рецепторы (0 D)**

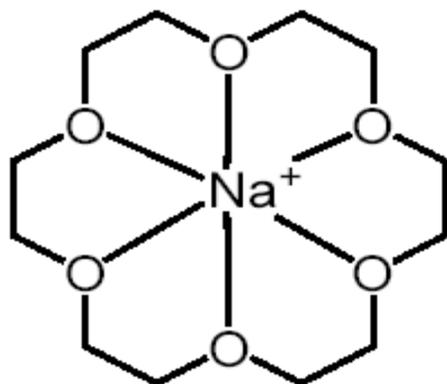
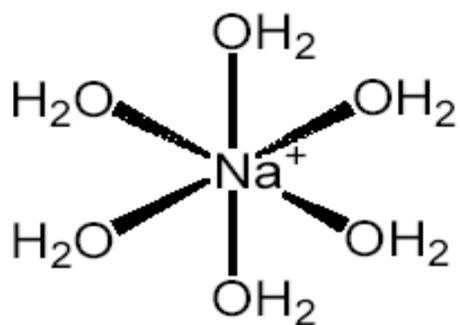


Дискретные металлосупрамолекулярные образования:

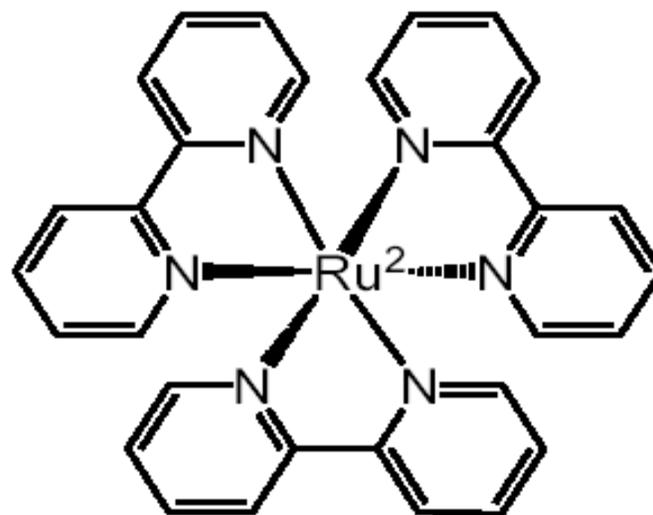
Краун-эфиры, криптанды, клатрохелаты

Металлациклы

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



Na⁺ crown ether complex



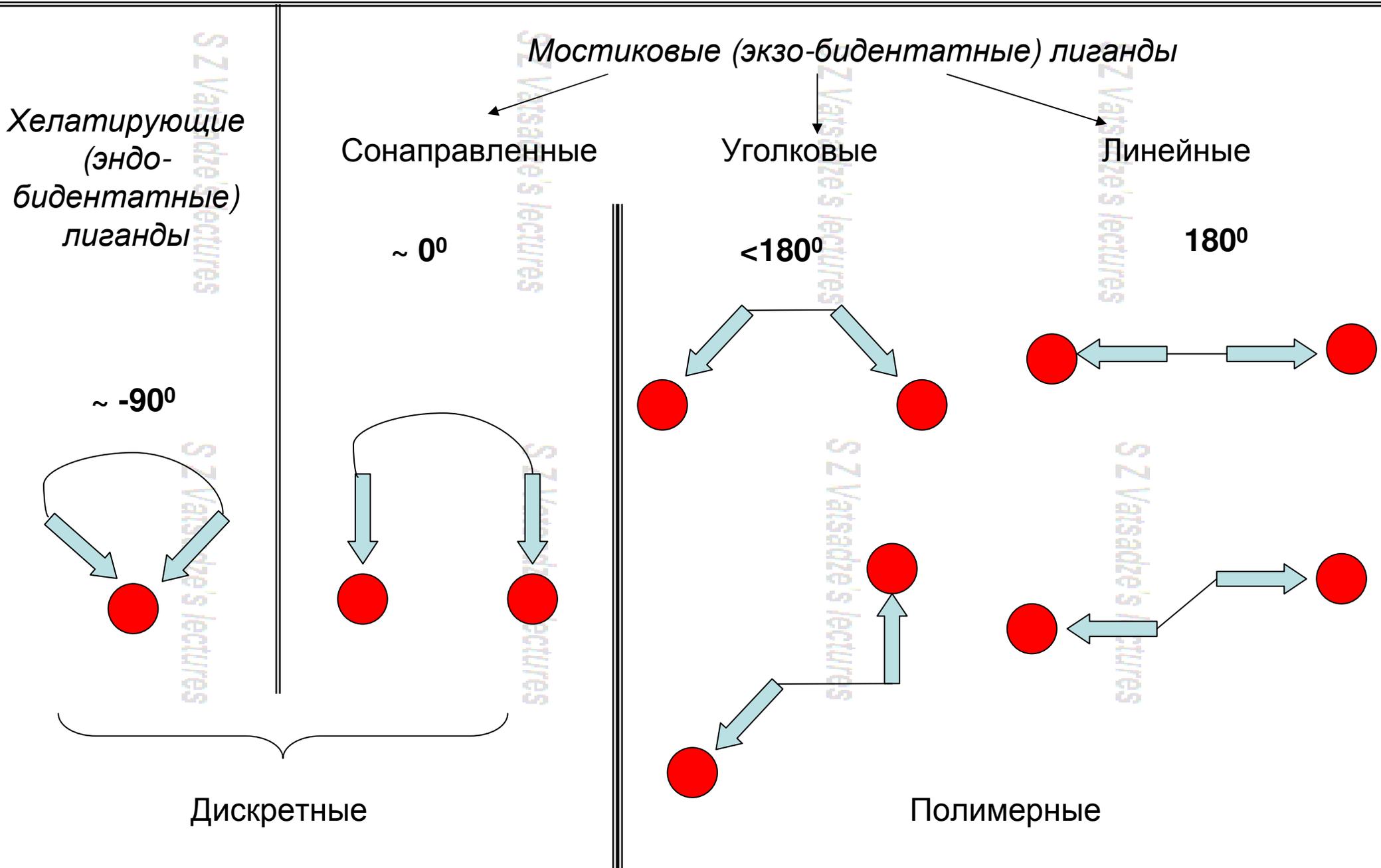
[Ru(bpy)₃]²⁺
Bpy = 2,2'-bipyridyl

mostly non-covalent

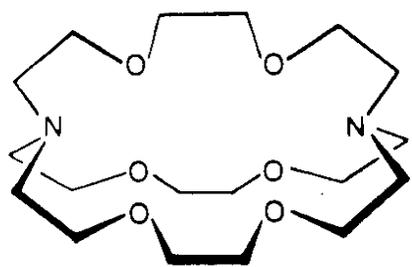
covalent contribution

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

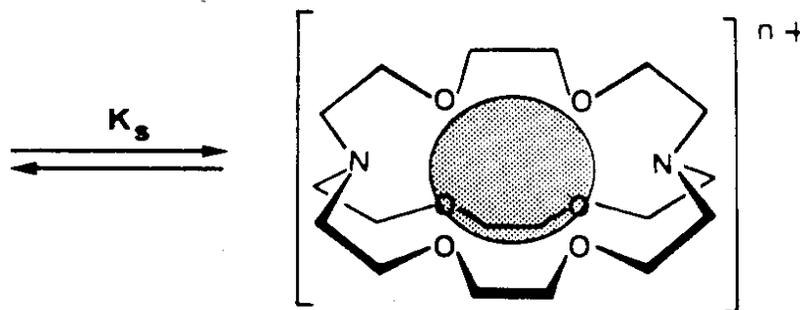
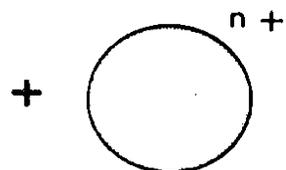
Эндо-рецепторы (0 D)



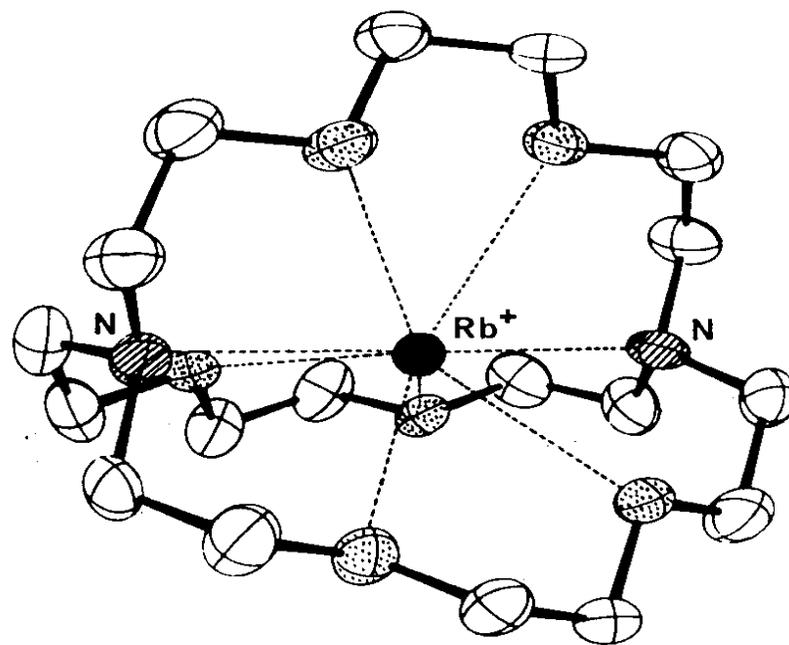
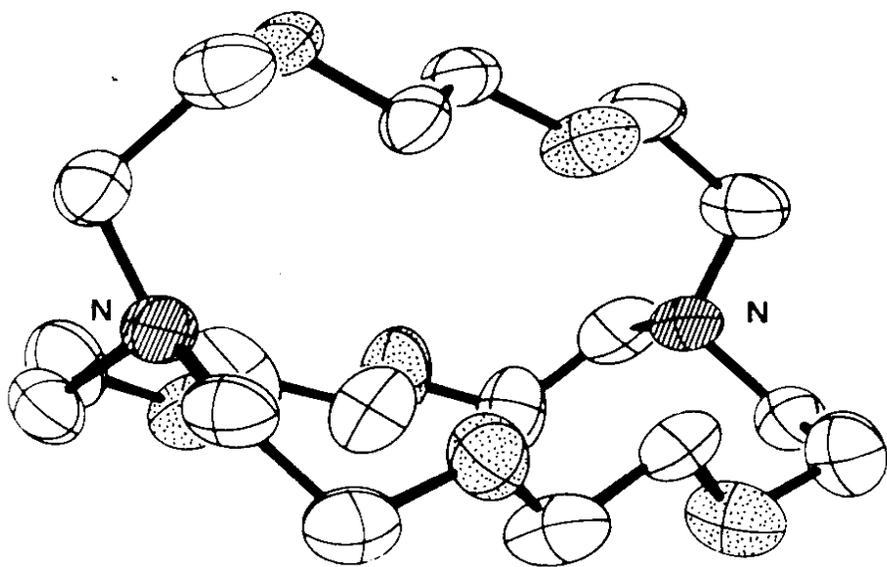
ОБРАЗОВАНИЕ макроциклического криптата



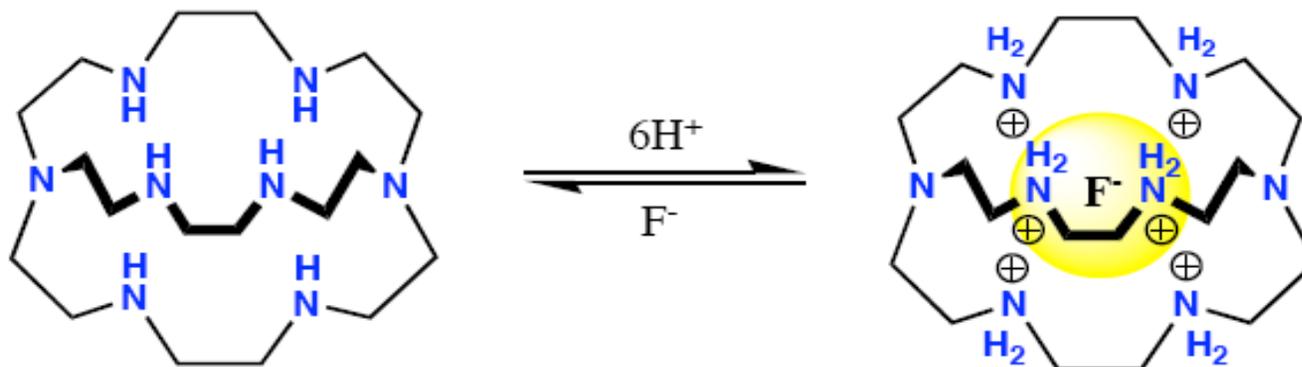
[2.2.2] CRYPTAND



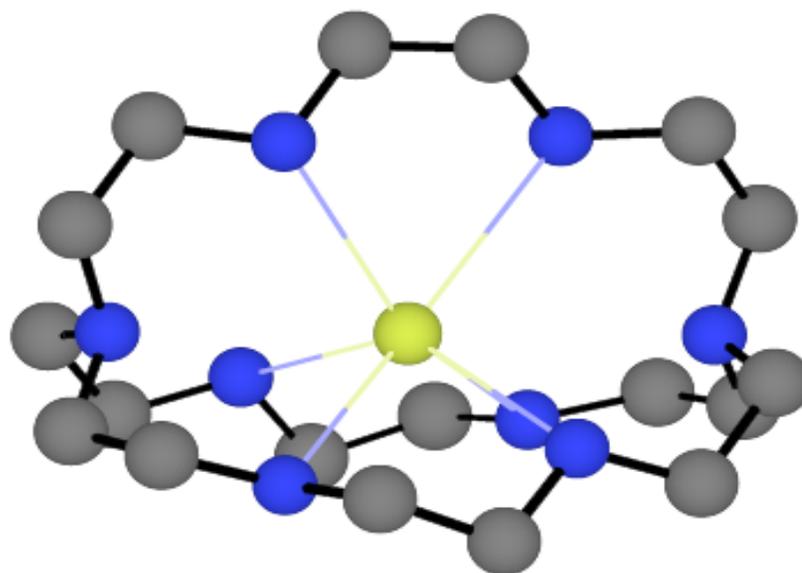
[2.2.2] CRYPTATE



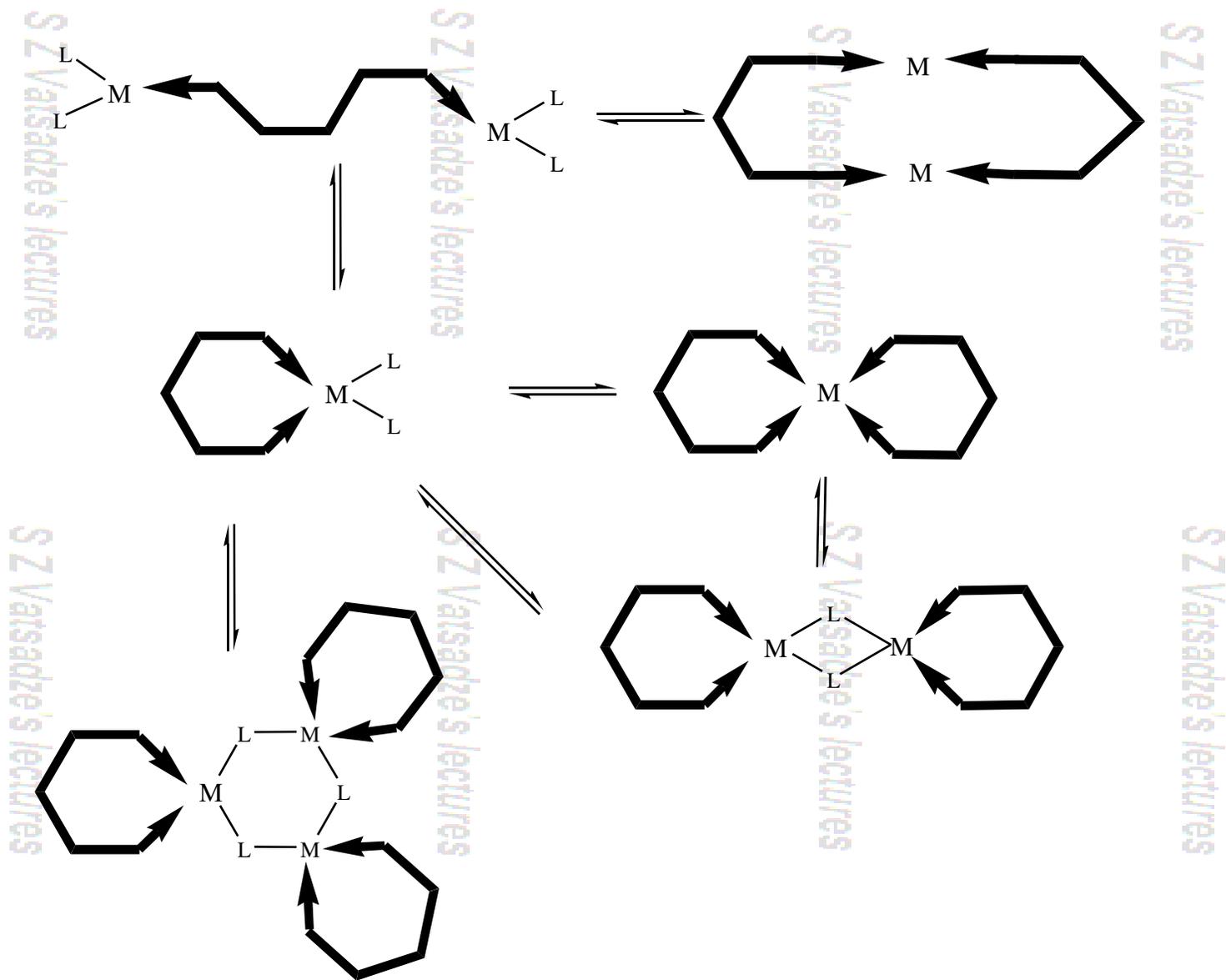
ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ аниона в полость положительно заряженного макроциклического криптанда



Macrobicycle

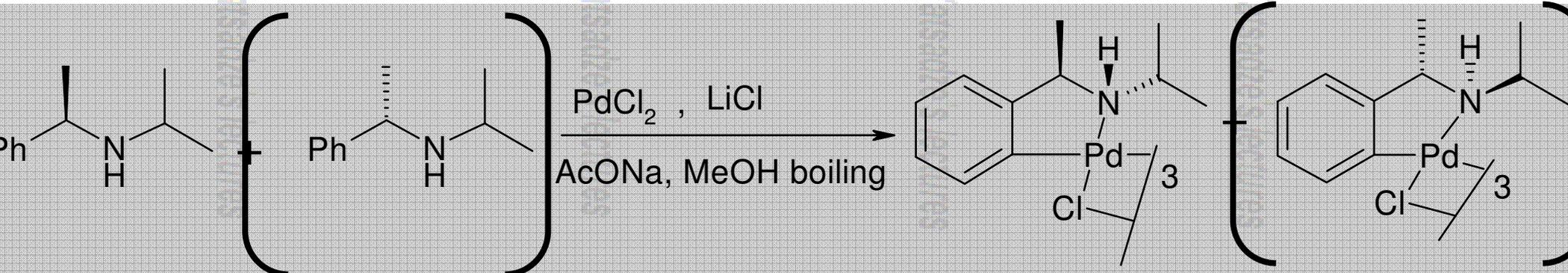


Возможные моды взаимодействия бидентатного хелатирующего лиганда с ионом металла



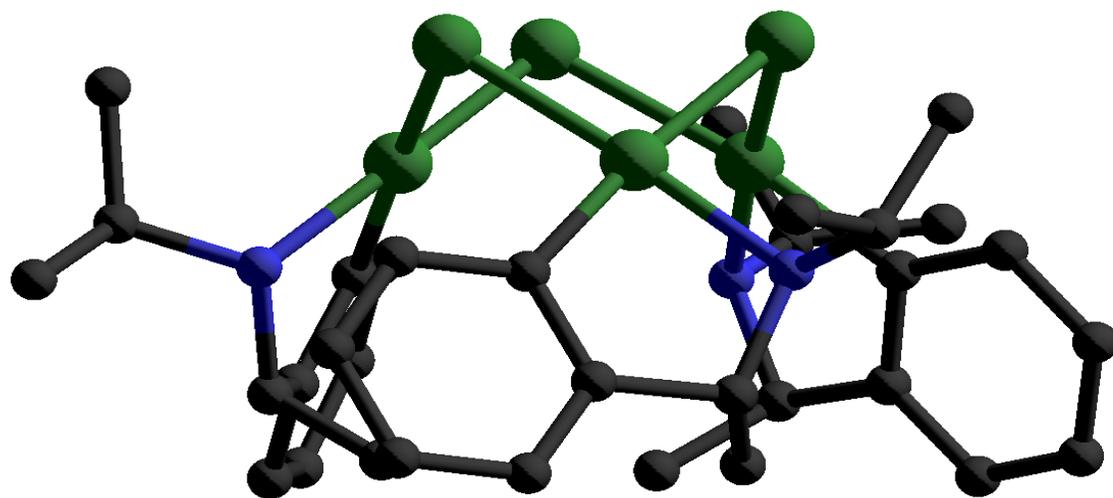
Орто-палладированные бензиламины

Эндо-рецепторы (0 D)



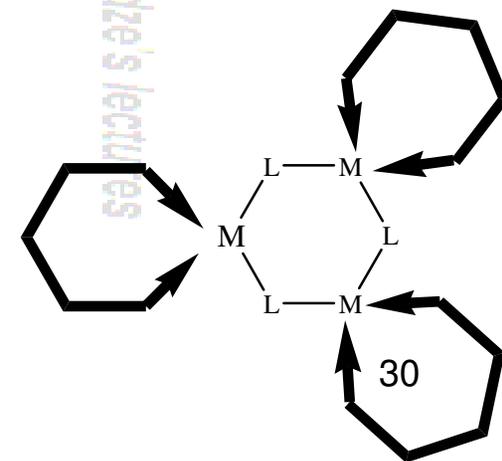
(R,R,R)

(S,S,S)



(R,R,R)

$\text{Pd} \dots \text{Pd}$ 3.55-3.60

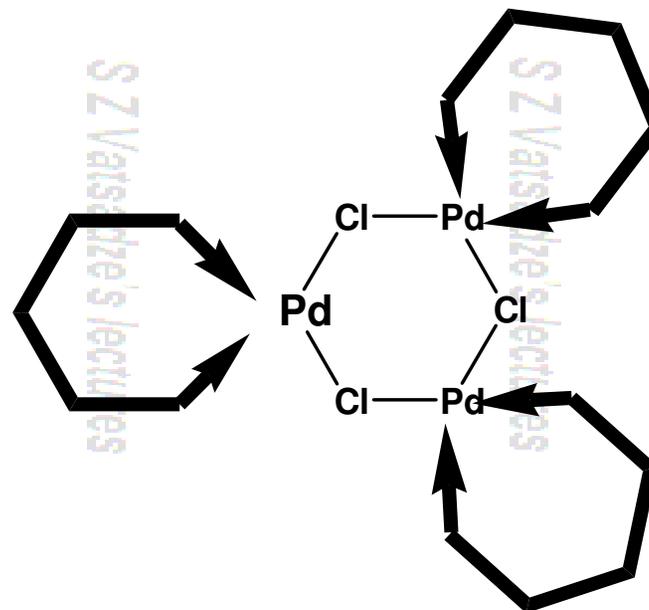
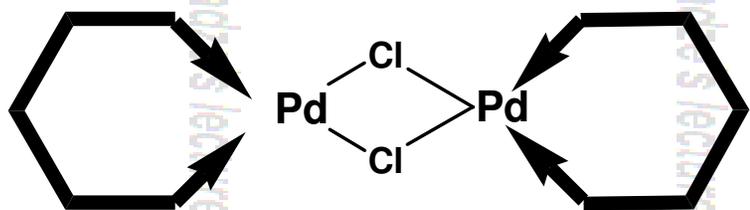


Орто-палладированные бензиламины

Эндо-рецепторы (0 D)

(*R,R*) или (*S,S*) (для рацемата также (*R,S*))

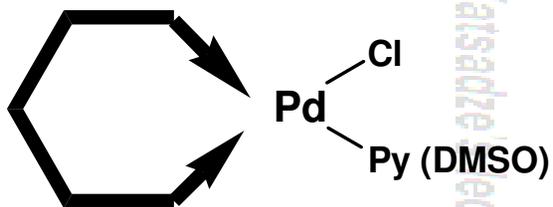
Syn/Anti



Py (DMSO)



(*R*)
или (*S*)



Энантиоселективный гидролиз эфиров α -аминокислот

(*R,R,R*)
или (*S,S,S*)

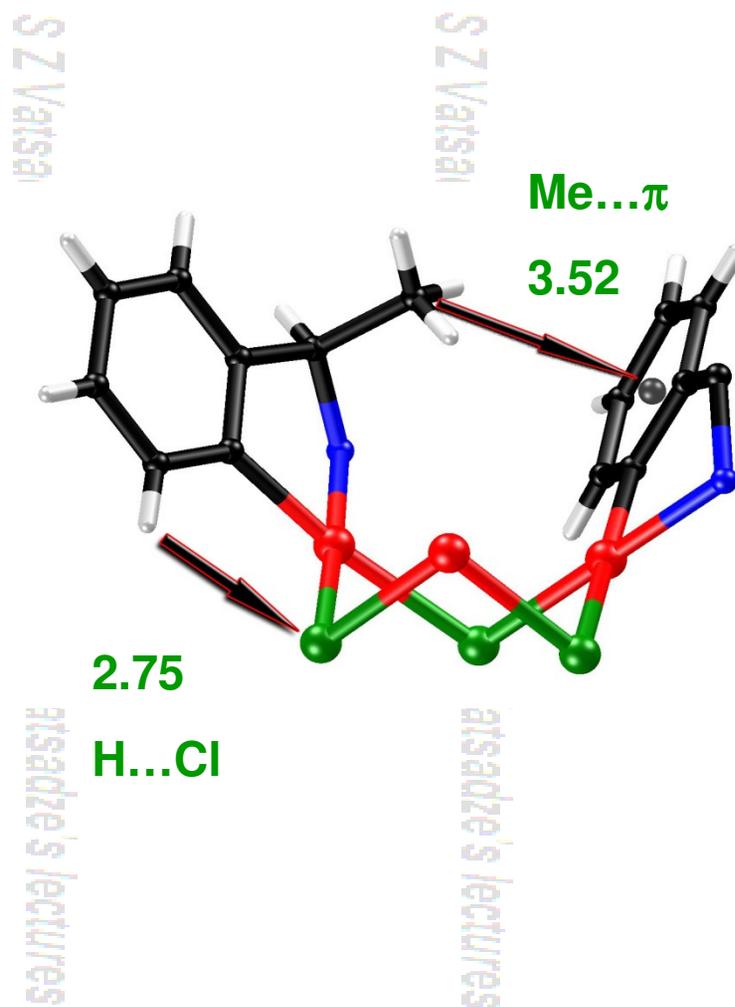
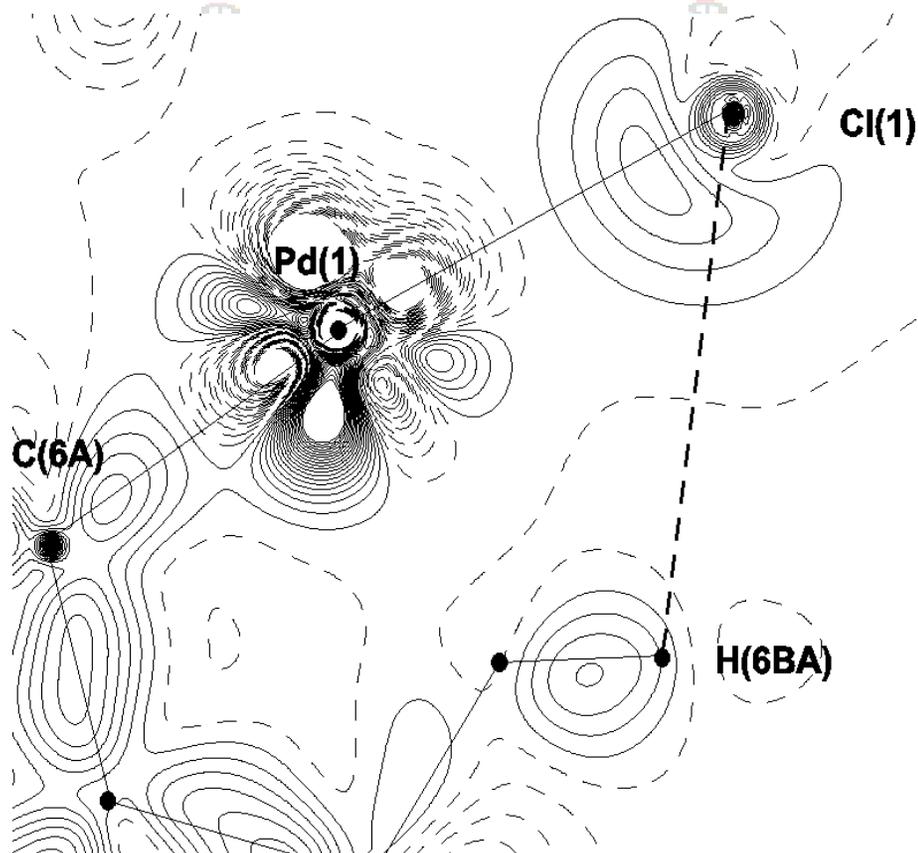
Равновесие димер/тример найдено в CDCl_3 , C_6D_6 и $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ (ЯМР), в CHCl_3 и CH_2Cl_2 (ESI масс-спектры).

Мономеризация происходит при растворении тримера в DMSO-d_6 или добавлении пиридина.

Орто-палладированные бензиламины:

Внутримолекулярные взаимодействия в тримере, которые его стабилизируют

Эндо-рецепторы (0 D)



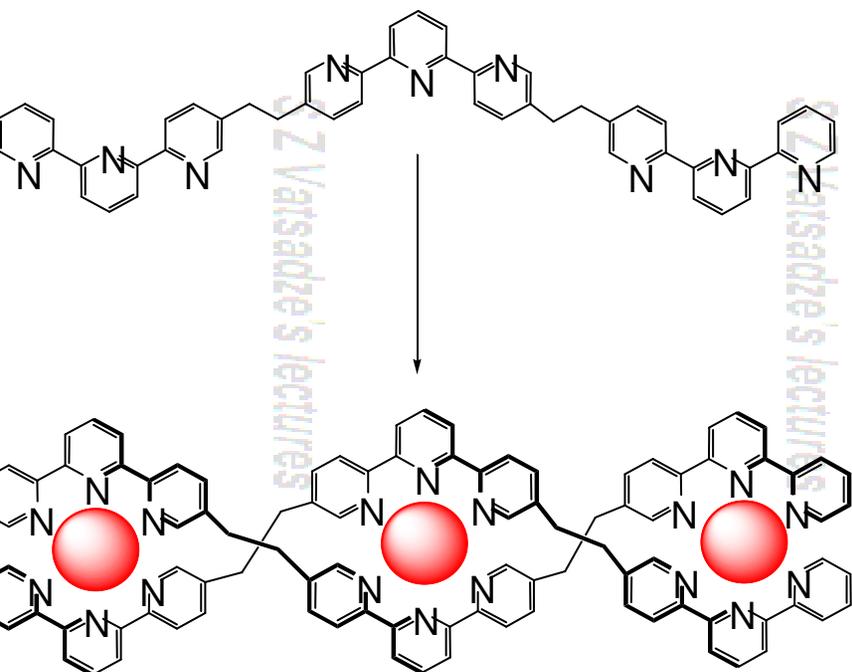
Дискретные металлосупрамолекулярные образования:

Краун-эфиры, криптанды, клатрохелаты

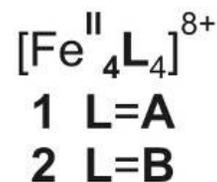
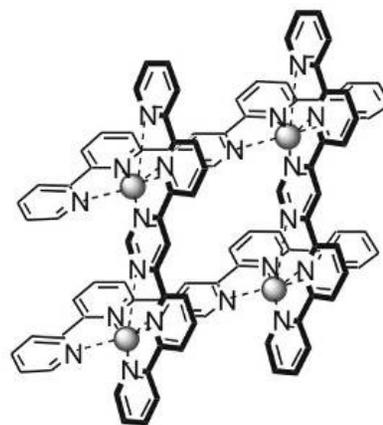
Металлациклы

Объемные структуры – платоновы и архимедовы тела

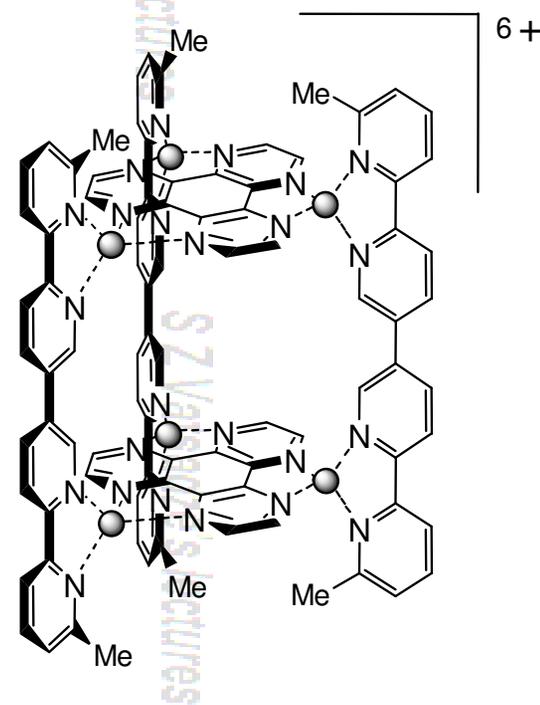
Геликаты



Этажерки

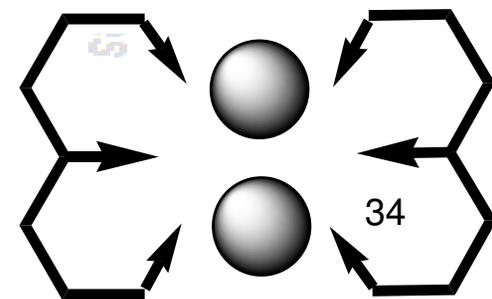
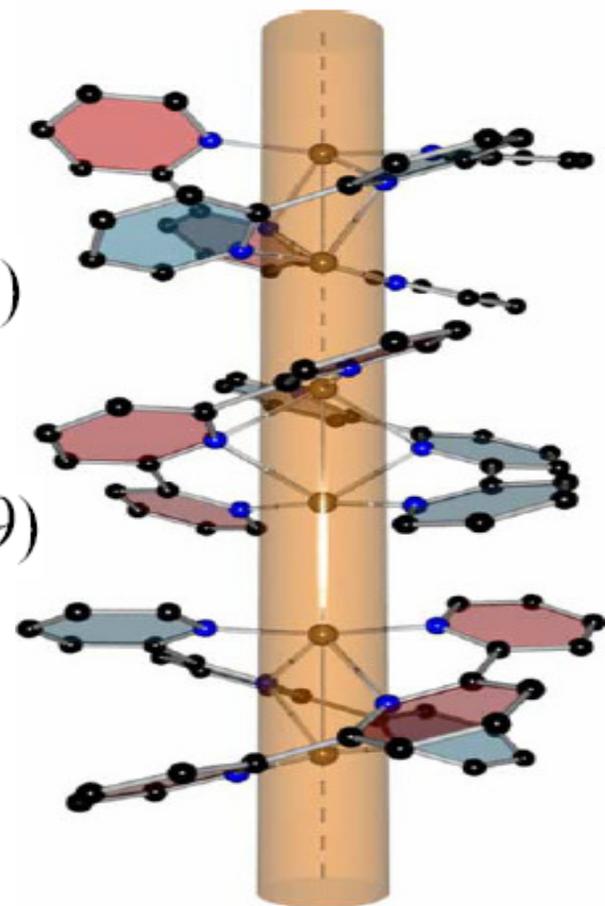
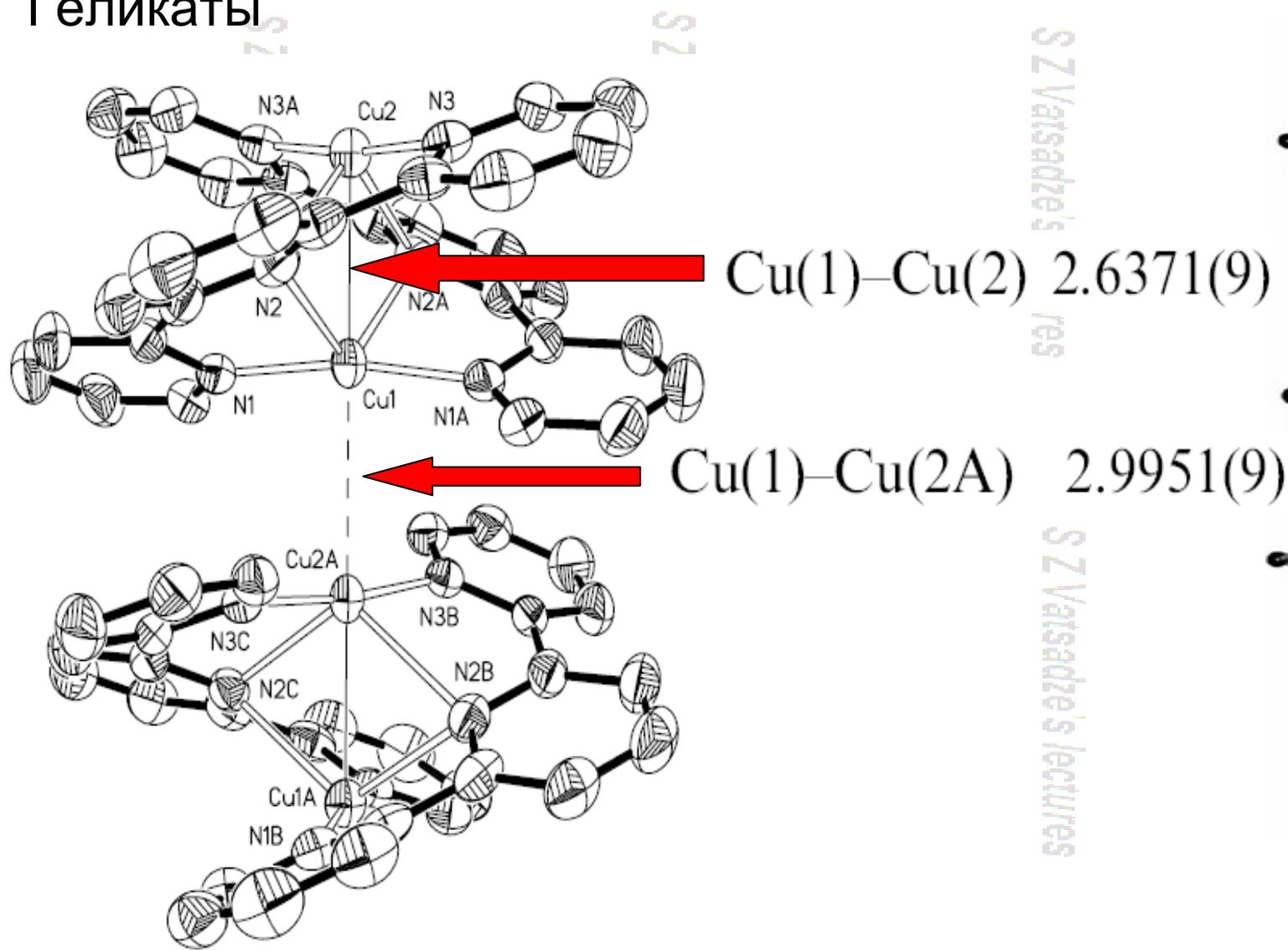


Решетки



Дискретные металлосупрамолекулярные образования:

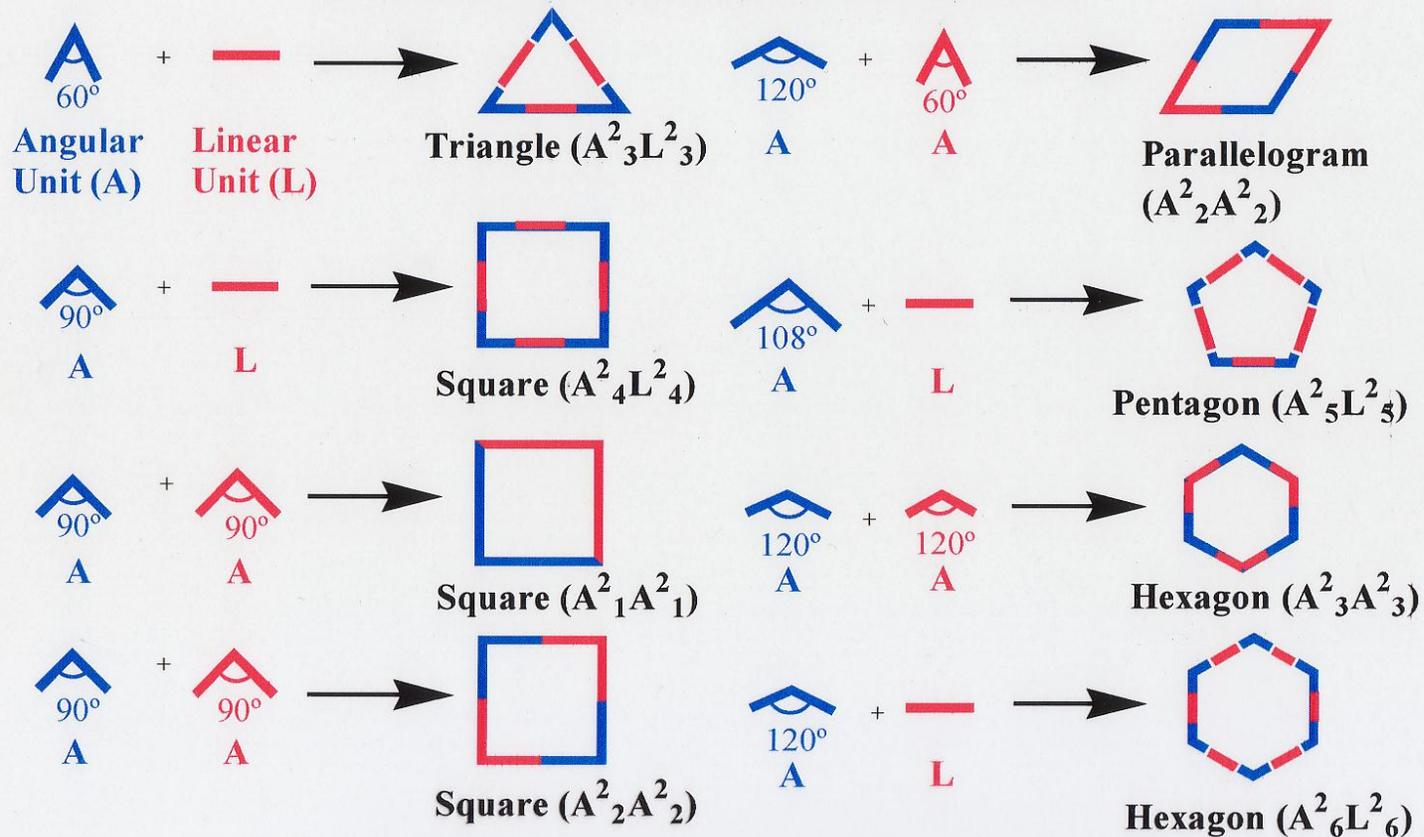
Геликаты



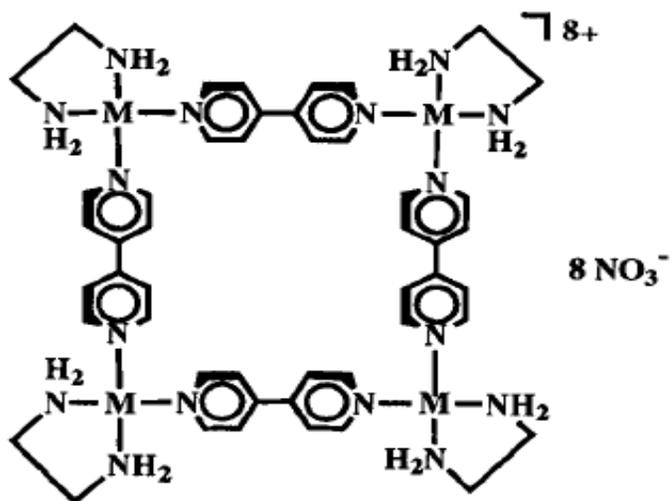
S.Vatsadze et al, *Inorg. Chem. Comm.*, 2004, 7, 799-802

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ LEGO^R (Stang)

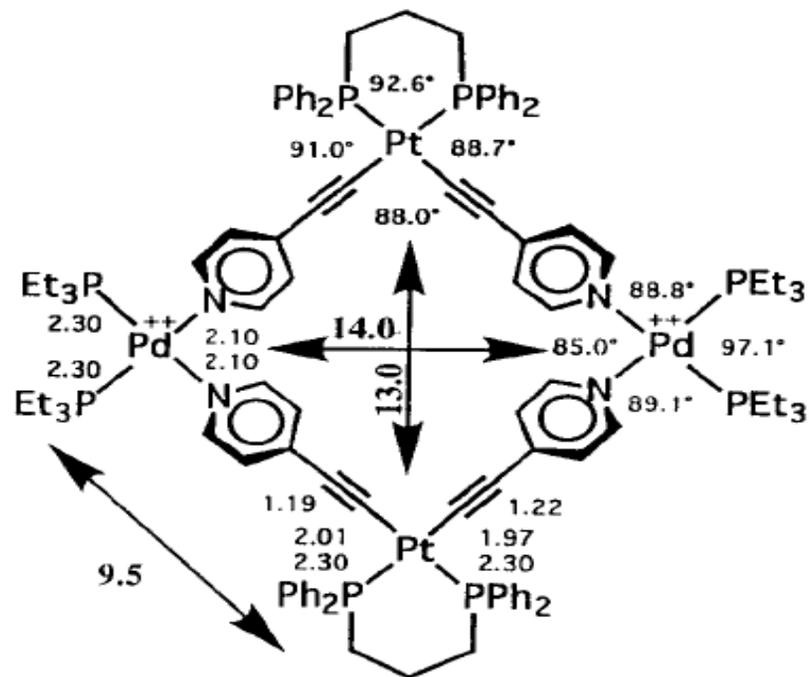
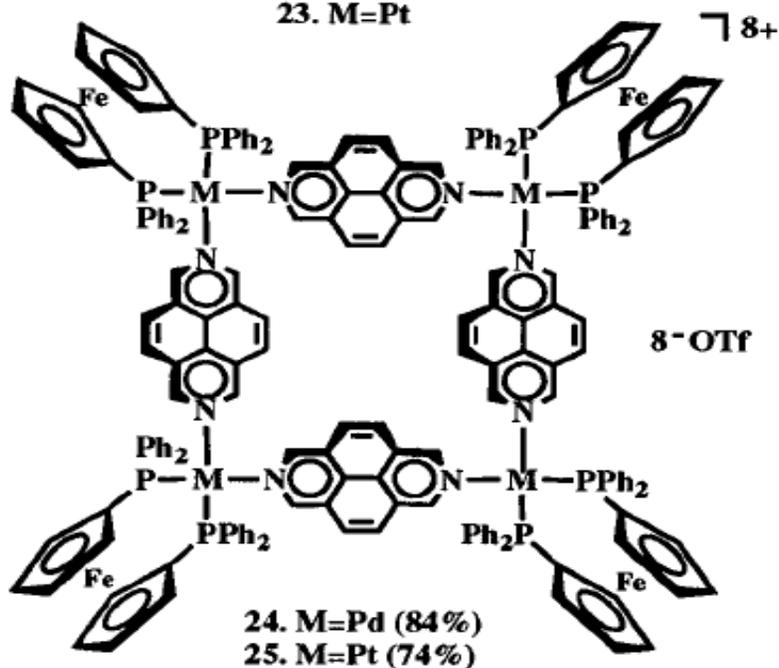
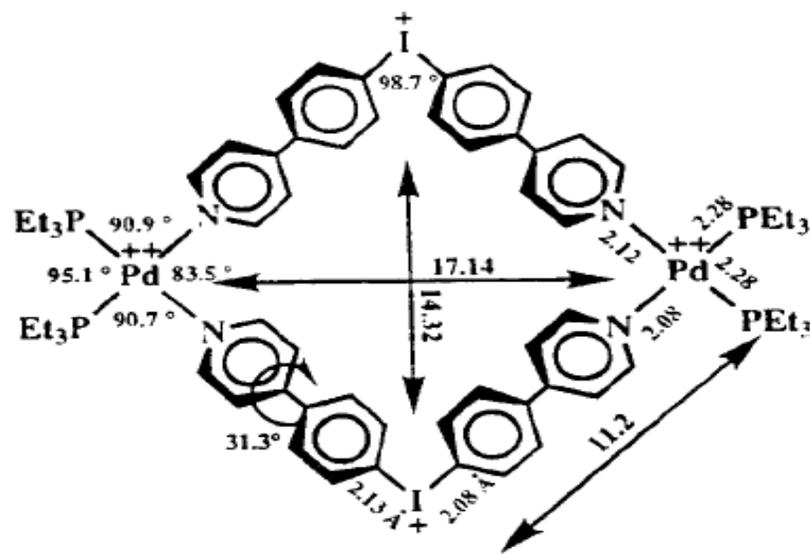
Self-Assembly of Convex Polygons



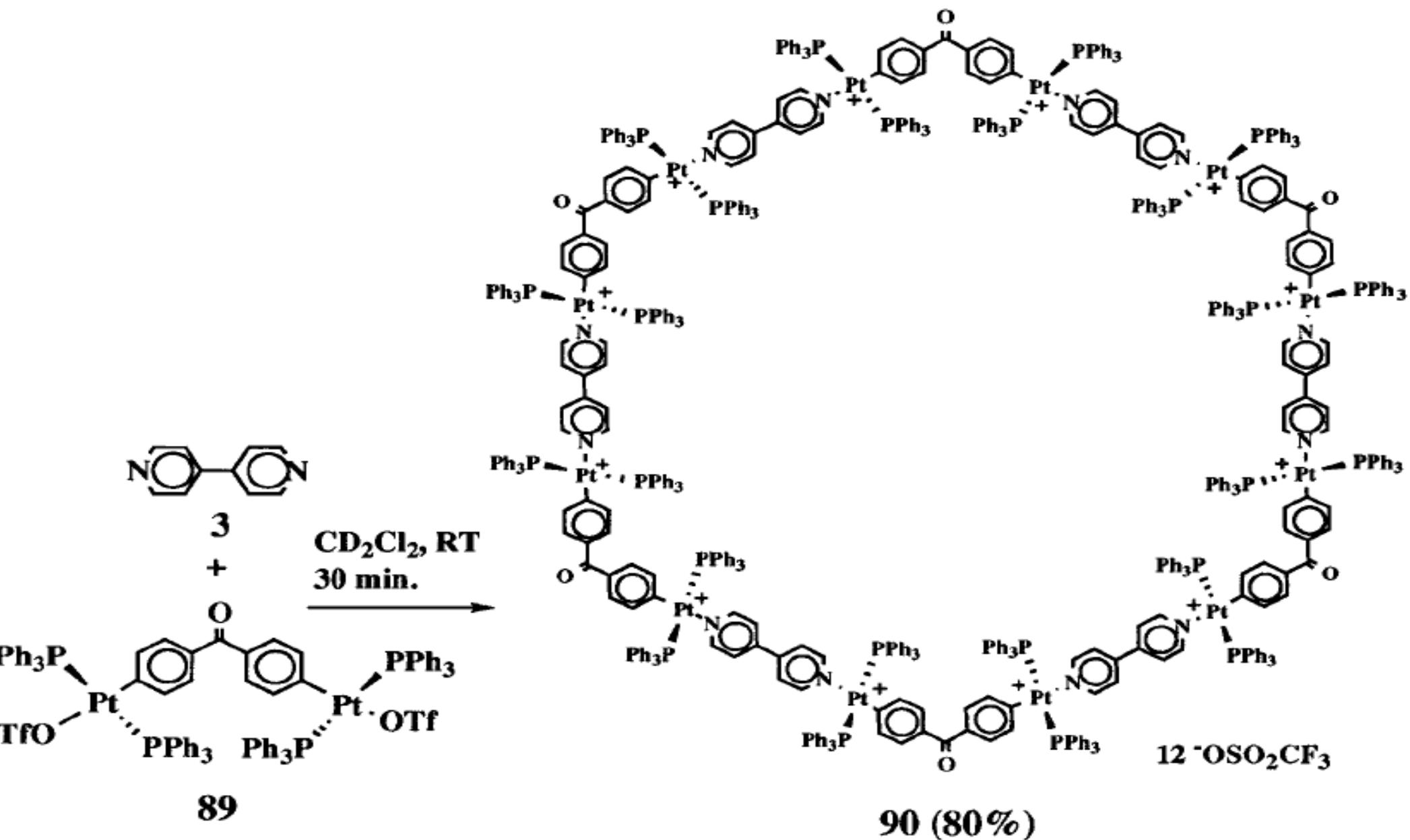
МЕТАЛЛАквадраты и МЕТАЛЛАпрямоугольники (Stang)



22. M=Pd
23. M=Pt

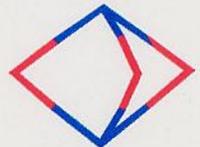
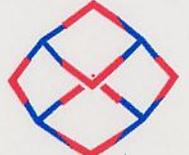
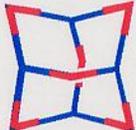
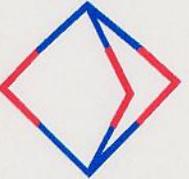
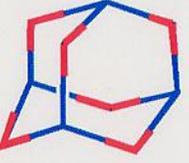
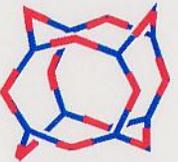
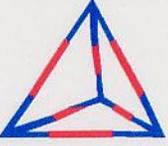
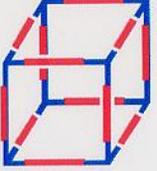
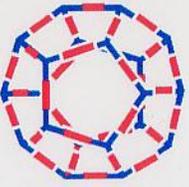


МЕТАЛЛАШЕСТИУГОЛЬНИКИ (Stang)



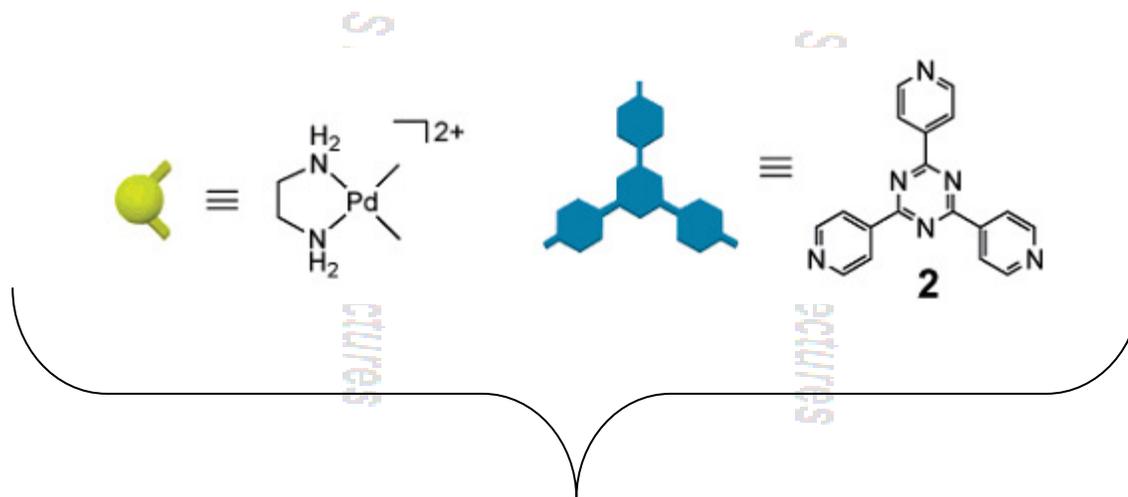
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ LEGO^R (Stang)

Library of Molecular Polyhedra and Related Cages

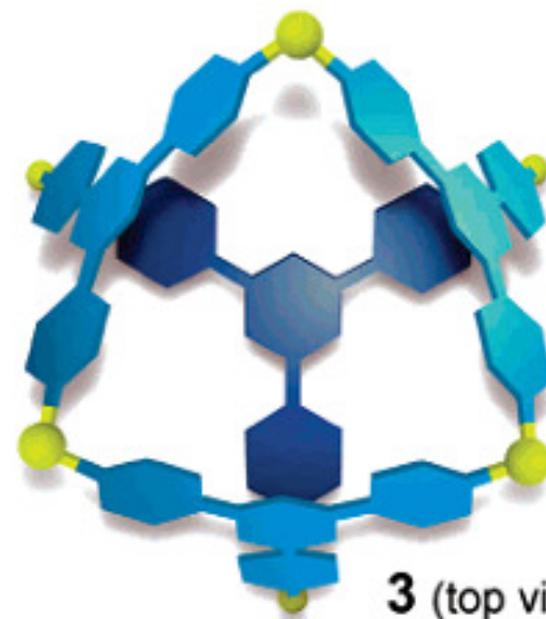
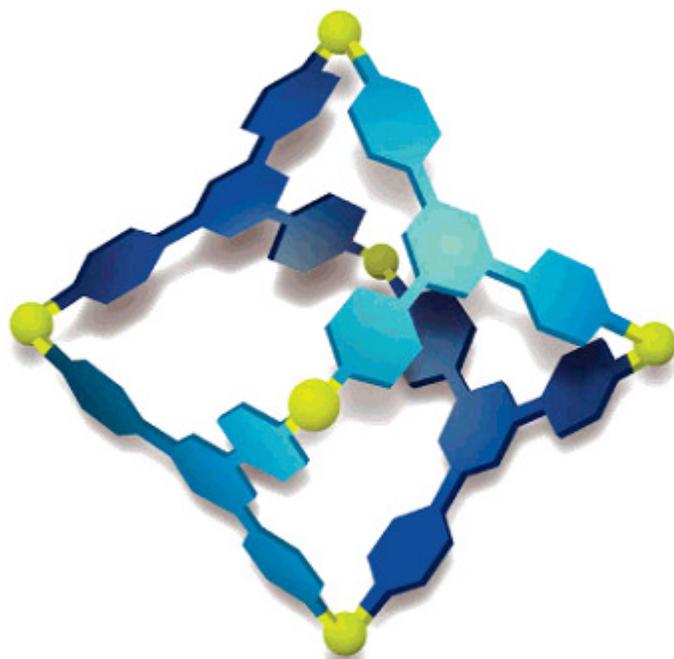
Tritopic Subunit Ditopic Subunit	 60°	 90°	 109°	 120°
 80-90°		 trigonal bipyramid	 "double square"	 truncated tetrahedron
 109°	 trigonal bipyramid		 adamantanoid	 cuboctahedron
 180°	 tetrahedron	 cube	 dodecahedron	

МЕТАЛЛАоктаэдры: $[\text{Pd}_6\text{L}_4]^{12+}$ (Fujita)

S Z Vatsadze's lectures

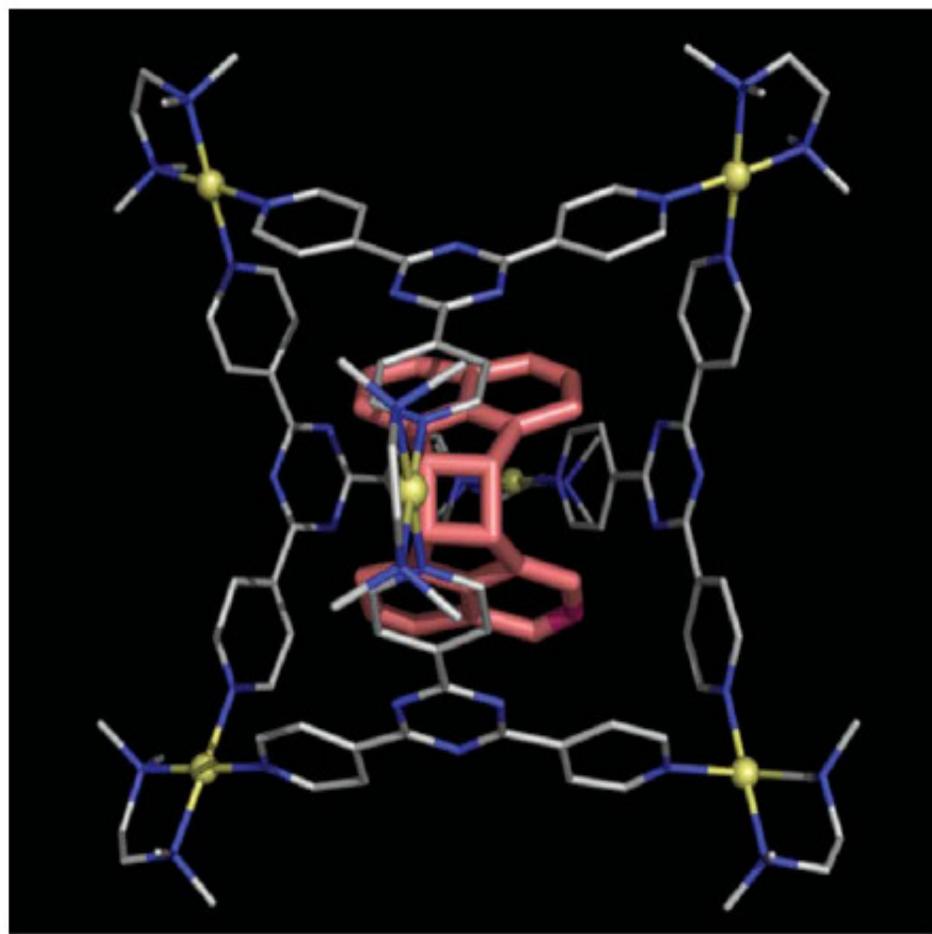
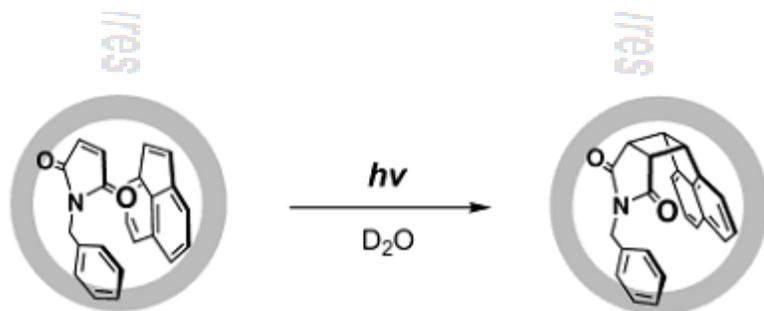
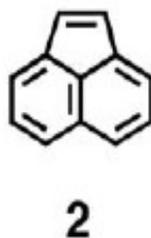
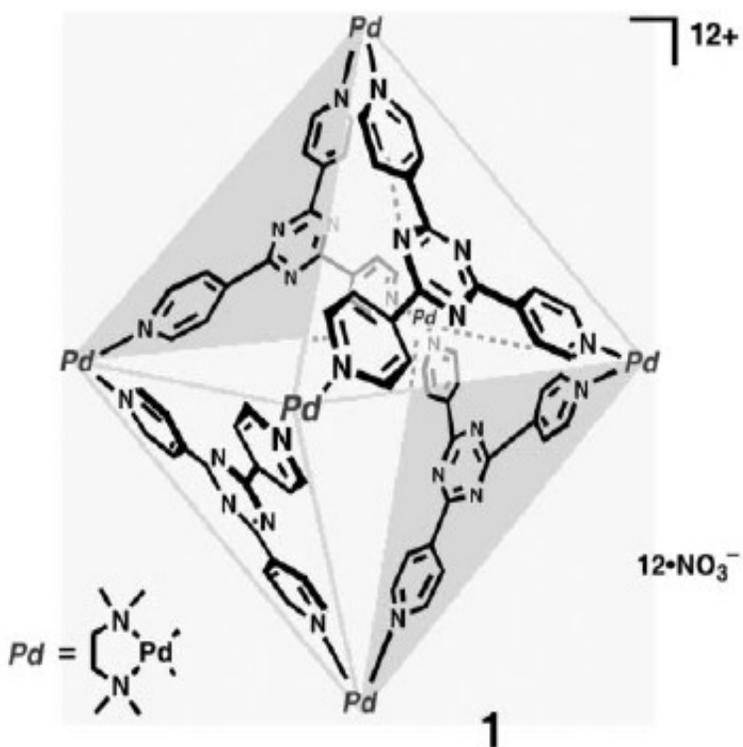


S Z Vatsadze's lectures



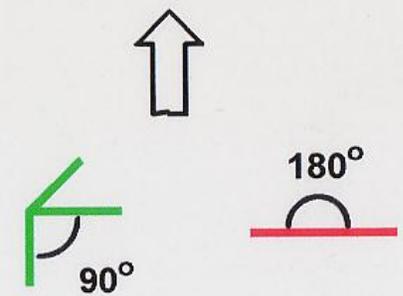
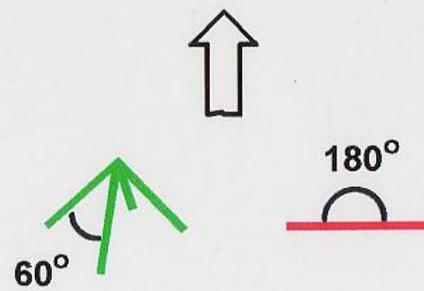
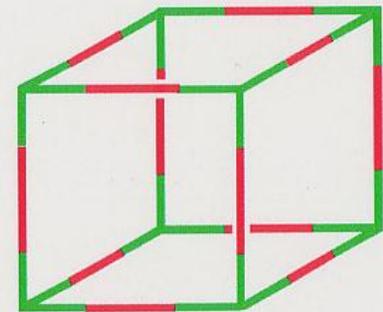
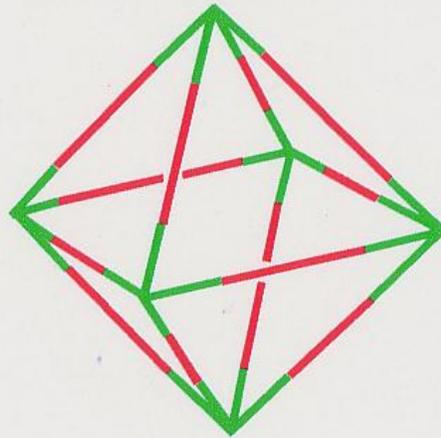
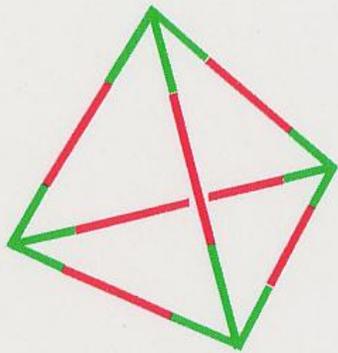
3 (top view)

МЕТАЛЛОоктаэдры: ускорение и изменение селективности реакций циклоприсоединения внутри капсулы $[Pd_6L_4]^{12+}$ (Fujita)



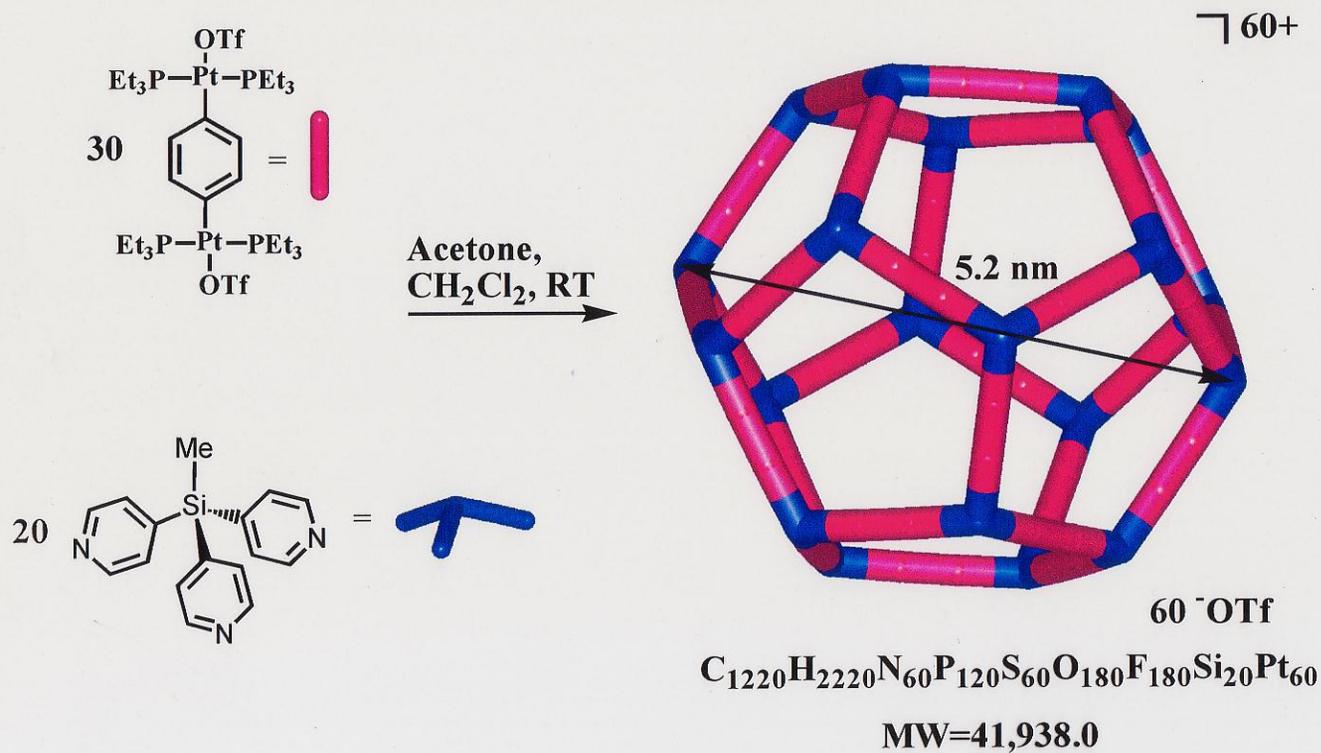
МЕТАЛЛАполиэдры: (Stang)

Edge-Directed Self-Assembly



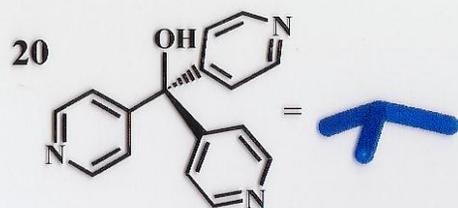
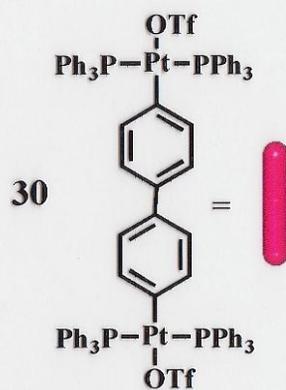
МЕТАЛЛПОЛИЭДРЫ: (Stang)

Self-Assembly of a Nanoscopic Silicon Dodecahedron

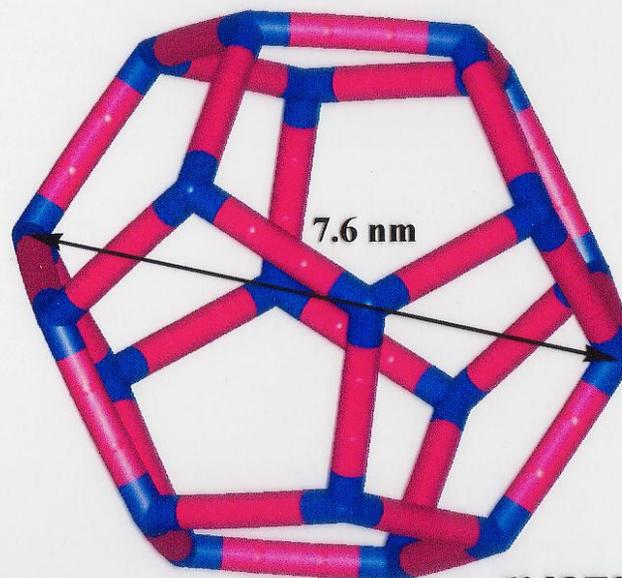


МЕТАЛЛПОЛИЭДРЫ: (Stang)

Self-Assembly of a Nanoscopic Dodecahedron



Acetone,
 CH_2Cl_2 , RT
95%

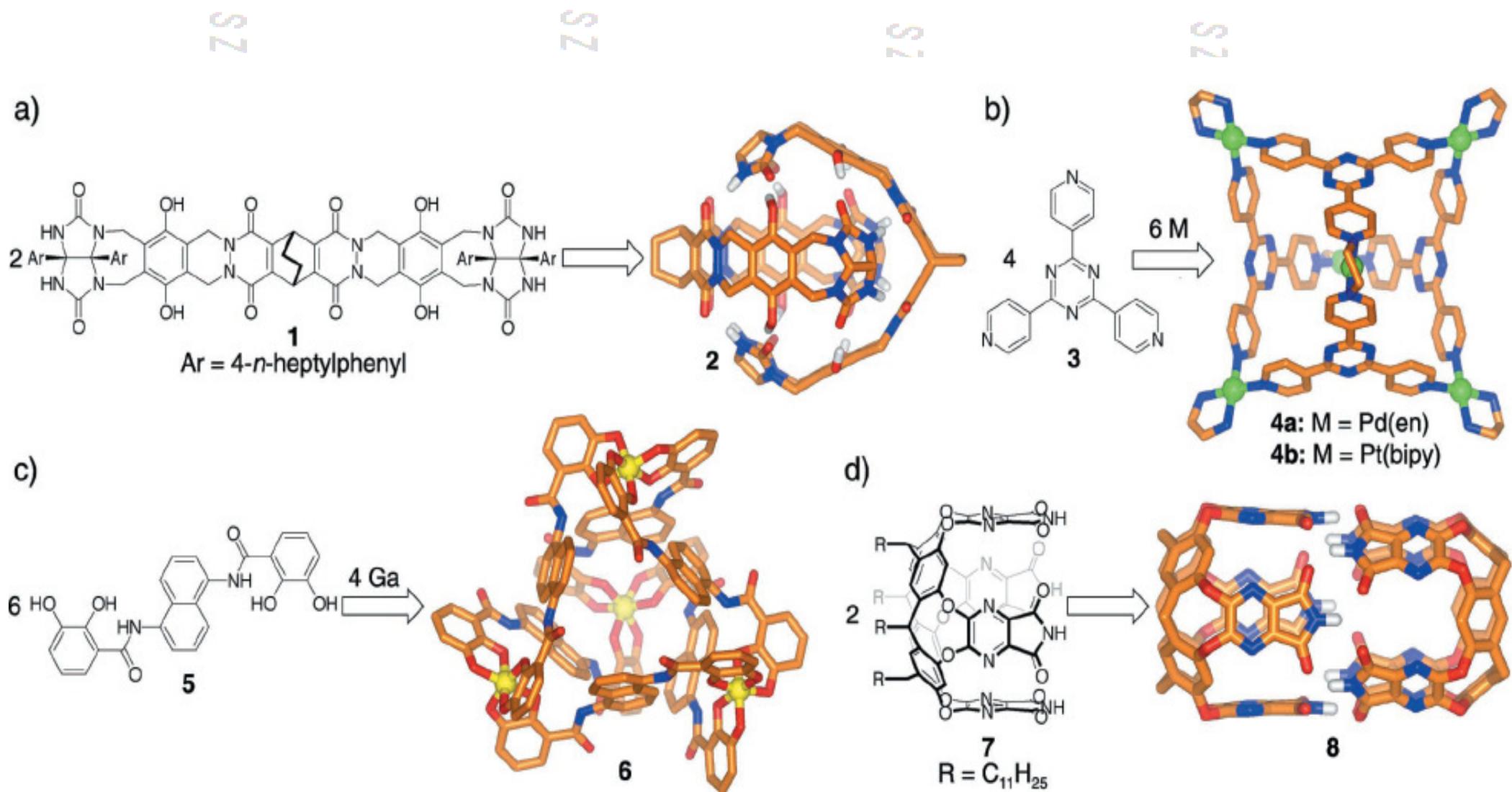


60⁻OTf

$\text{C}_{2900}\text{H}_{2300}\text{N}_{60}\text{P}_{120}\text{S}_{60}\text{O}_{200}\text{F}_{180}\text{Pt}_{60}$
MW=61,955.4

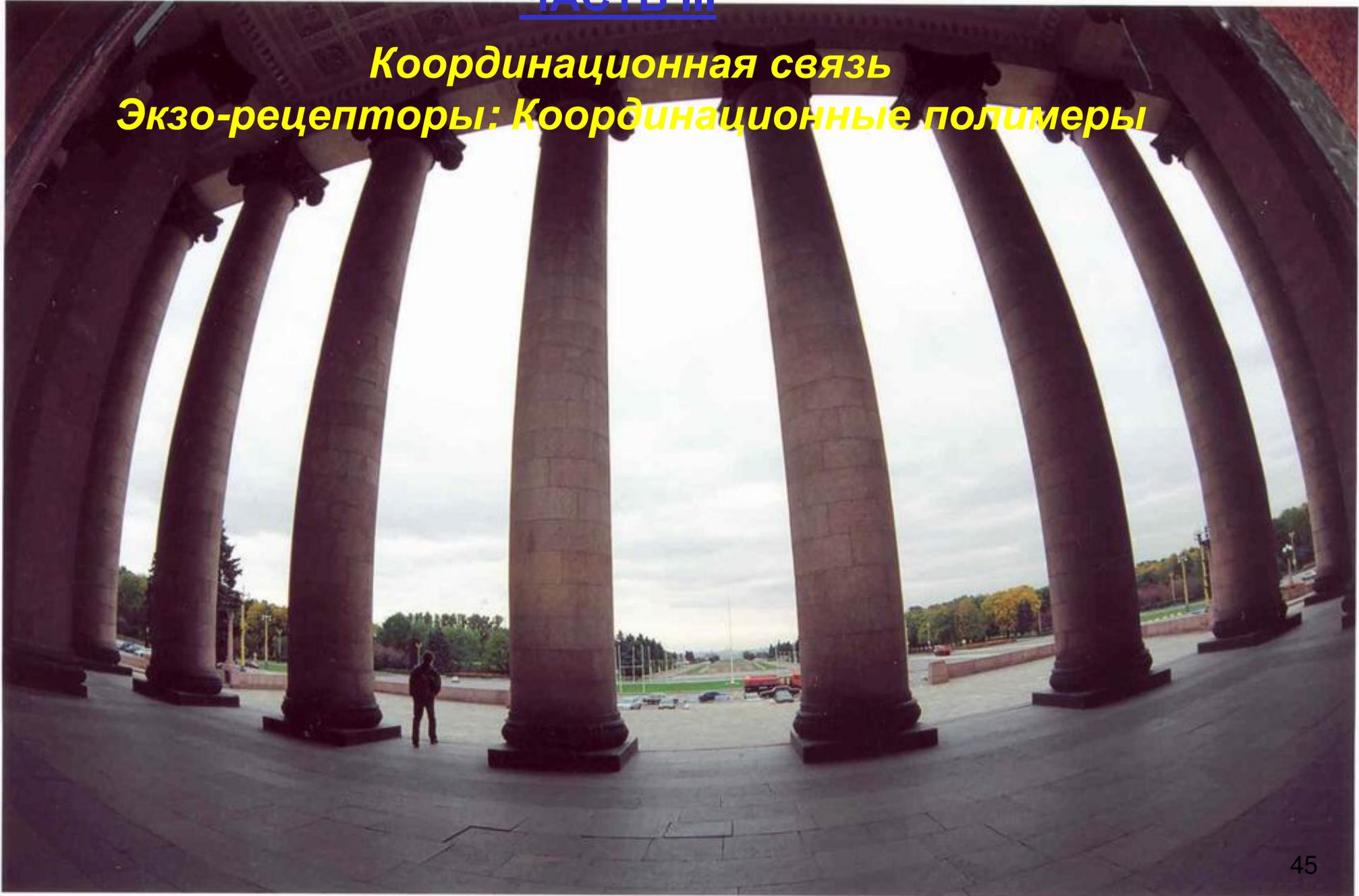
60⁺

РАЗНООБРАЗИЕ нанокapsул:



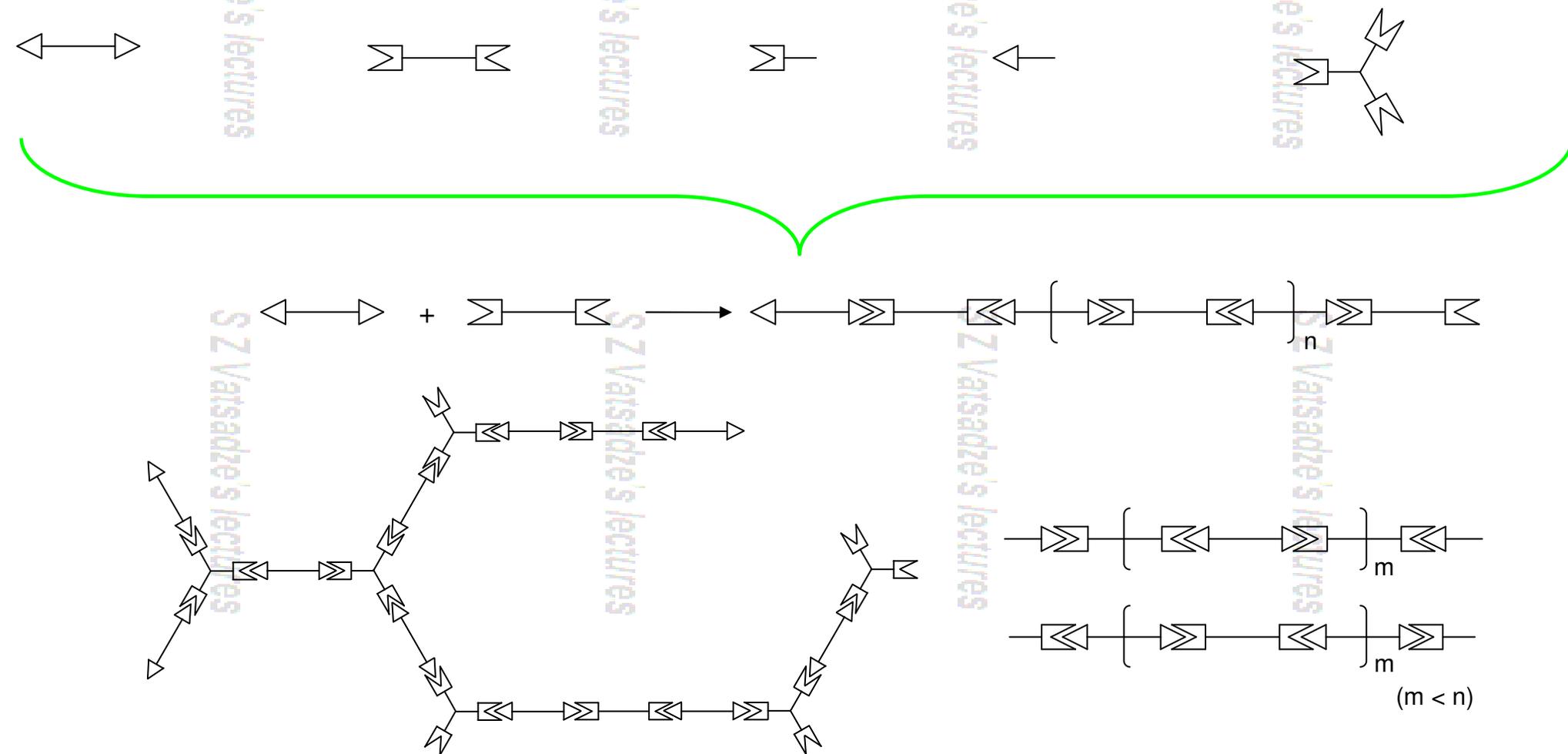
ЧАСТЬ III

Координационная связь Экзо-рецепторы: Координационные полимеры



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ полимеры

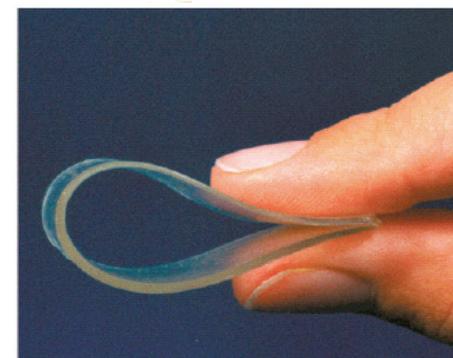
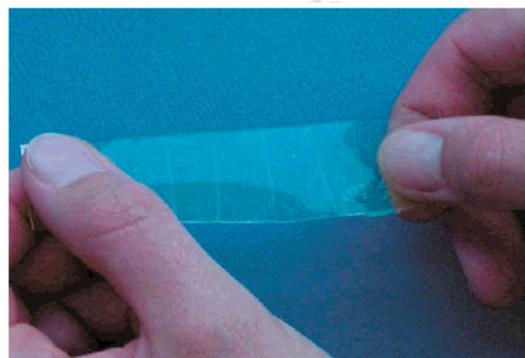
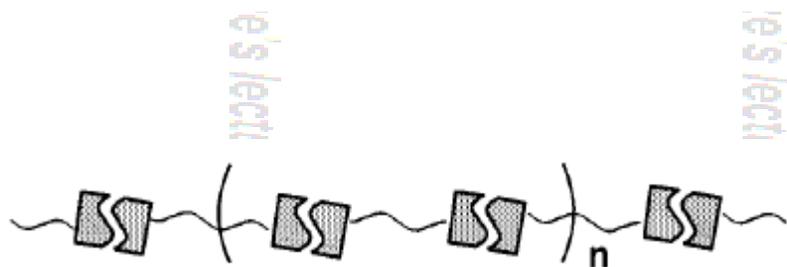
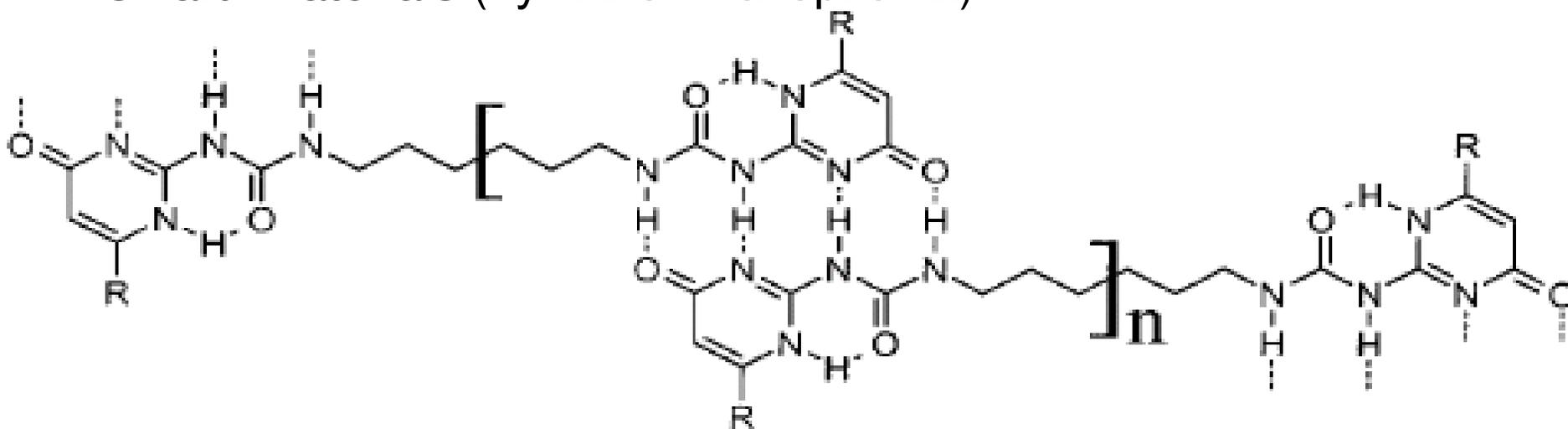
ПОЛИАССОЦИАЦИЯ **КОМПЛЕМЕНТАРНЫХ** МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ,
связанных с помощью **НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ!**



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ полимеры

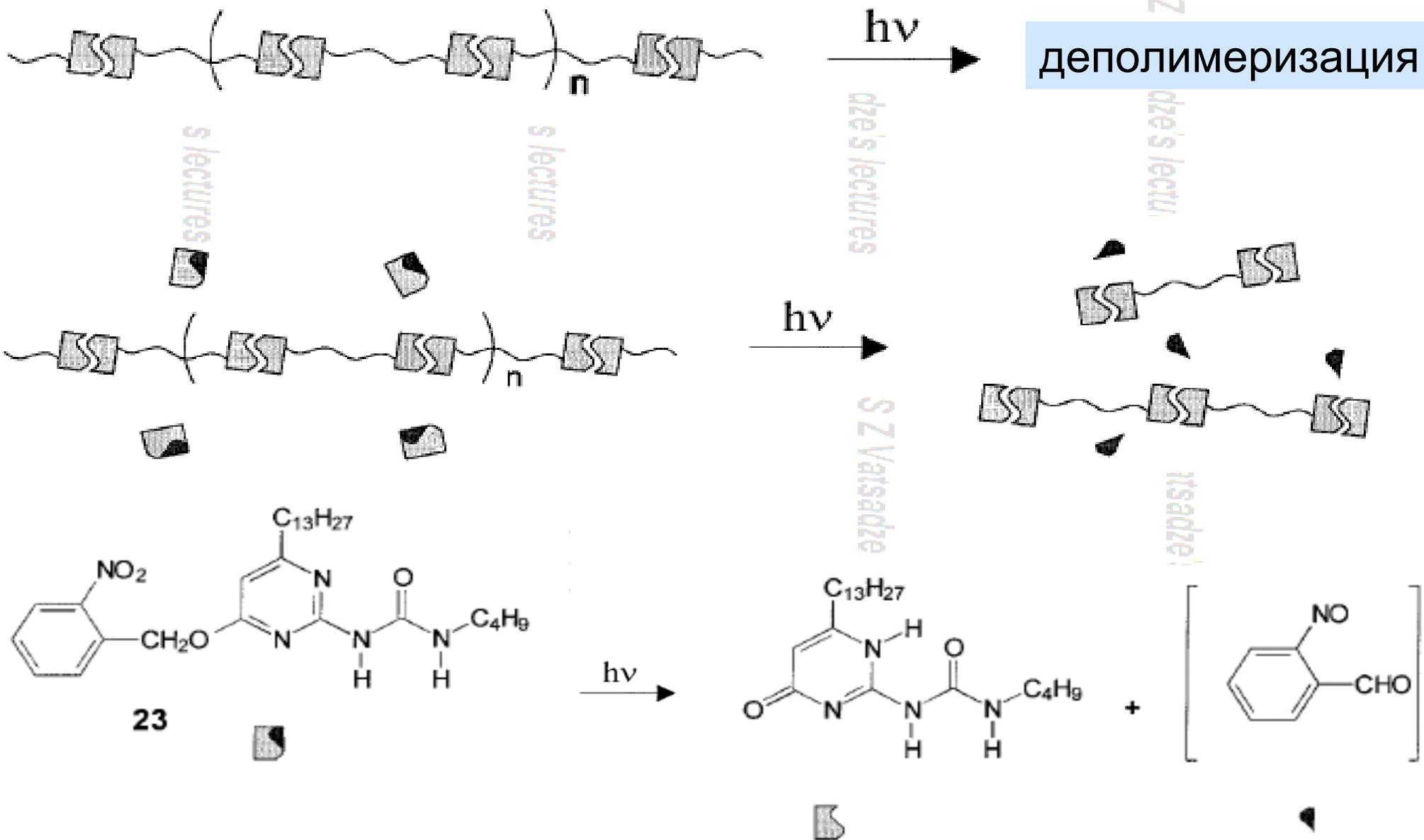
Обратимая природа сборки супрамолекулярных агрегатов открывает возможность создания материалов, которые могут изменять свои свойства в ответ на внешнее воздействие

→ “smart” materials («умные» материалы)



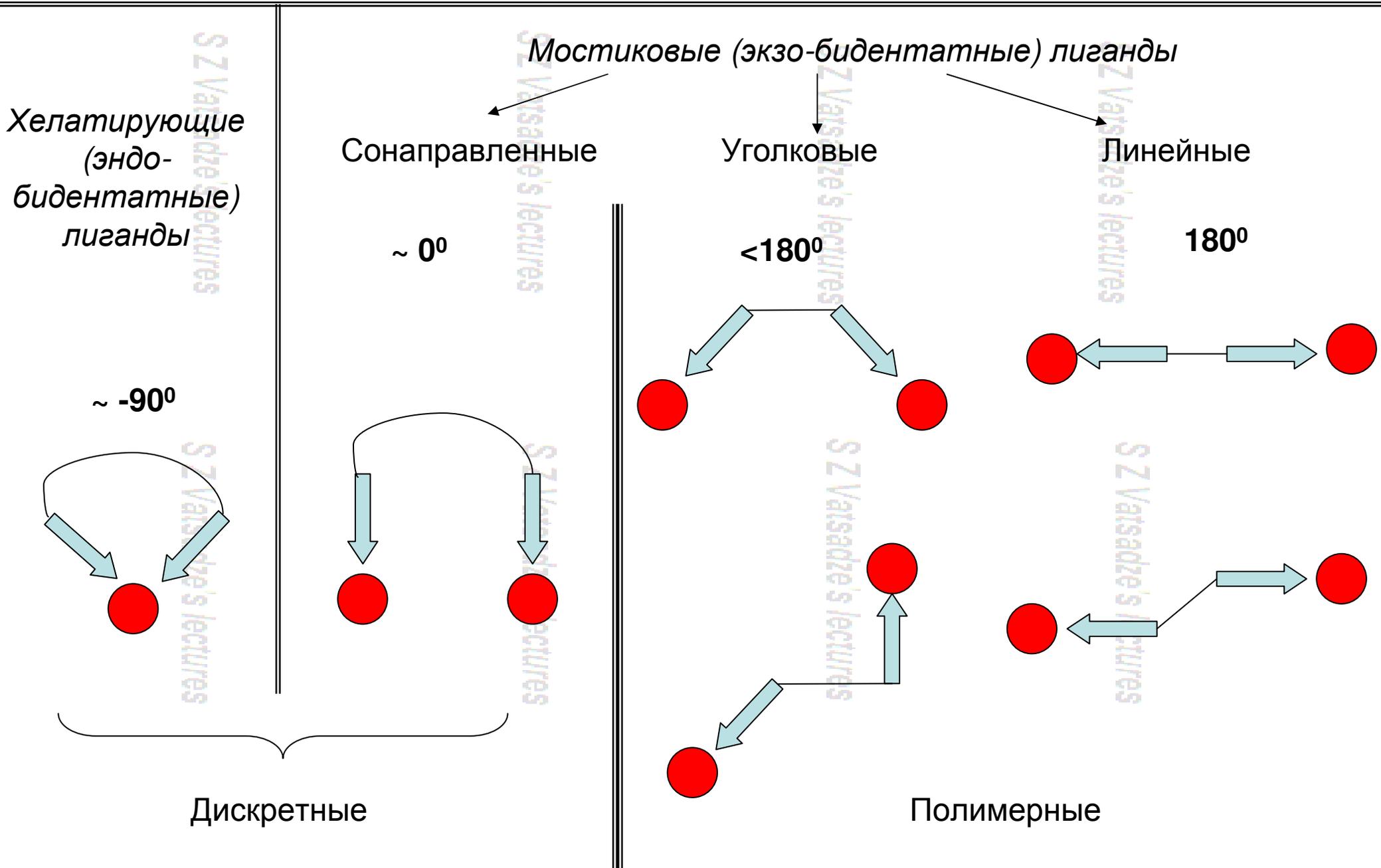
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ полимеры

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

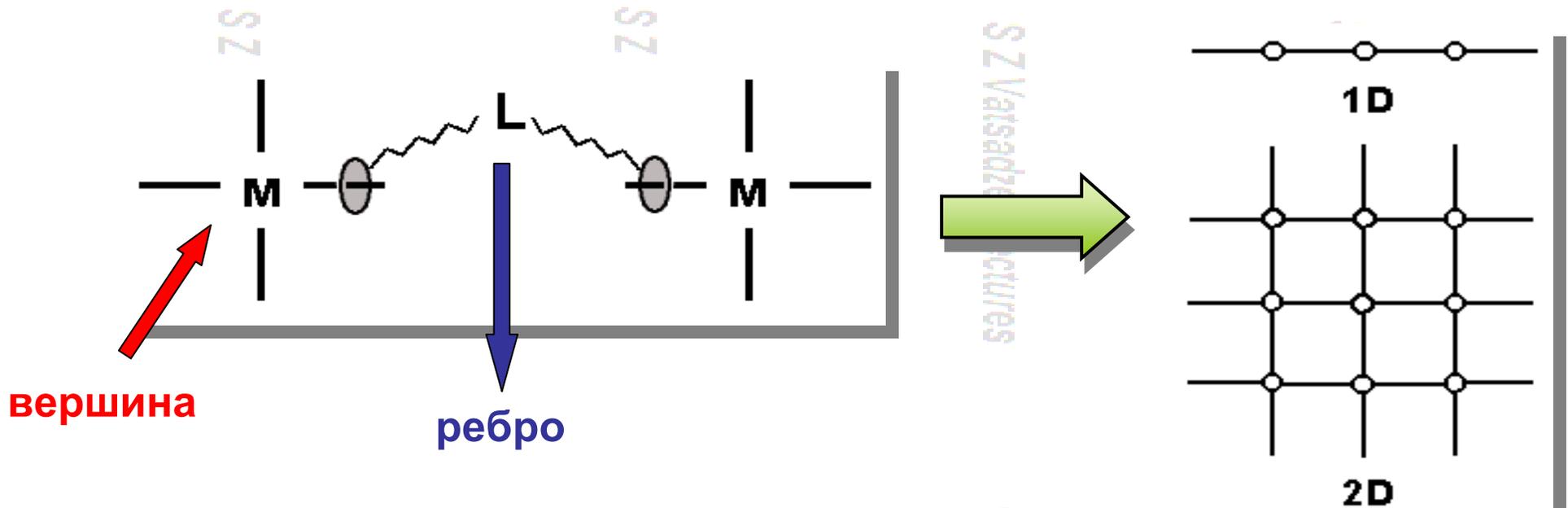


Угол связывания (bite angle) – угол между направлениями векторов неподеленных пар донорных атомов

Эндо-рецепторы (0 D)



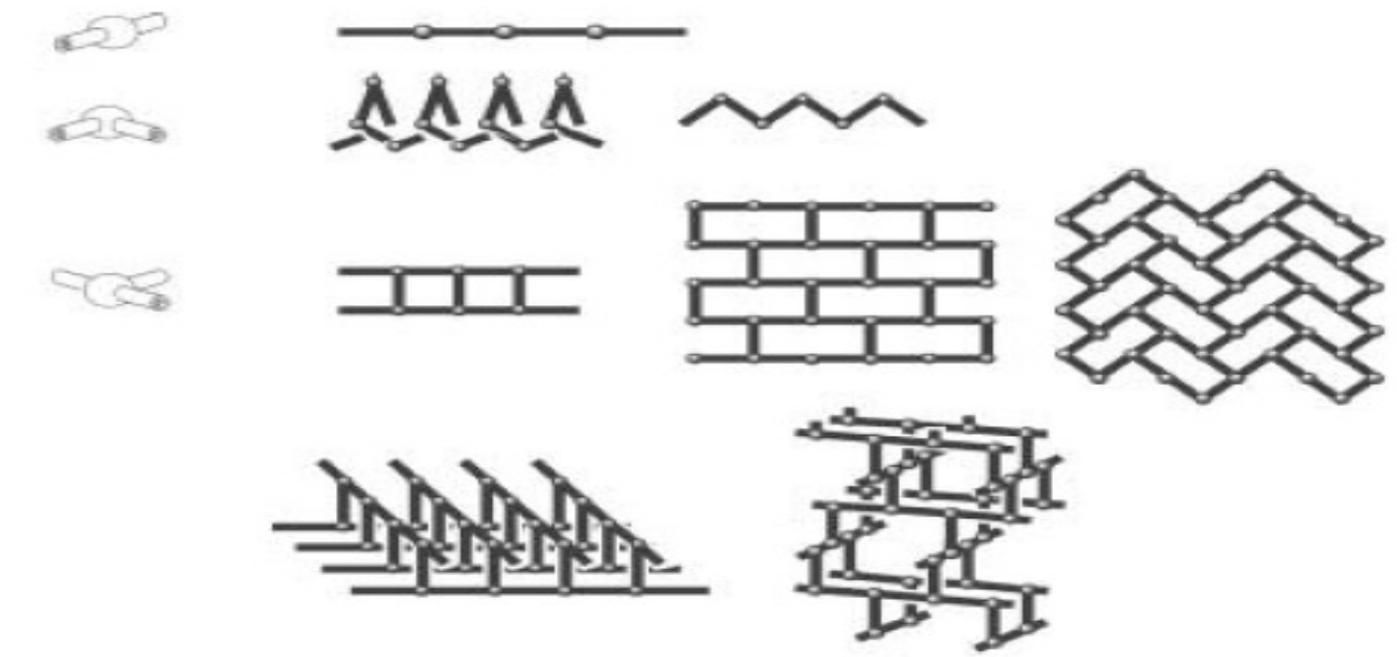
Координационные полимеры



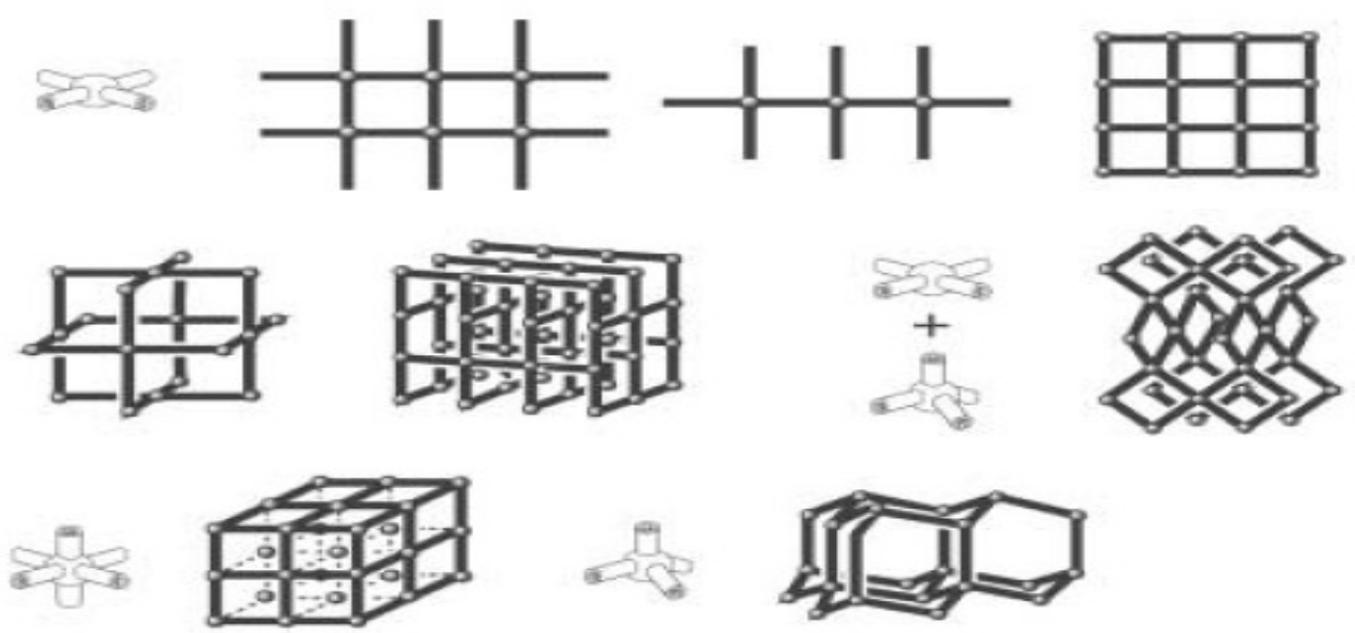
Решение задачи получения координационных полимеров включает в качестве первого этапа синтез "экзо"-дентатных лигандов, способных служить мостиком между катионами металлов в бесконечном кристаллическом ансамбле. При этом геометрические требования к лиганду (направленность донорных электронных пар в пространстве, 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 Vatsadze's lectures



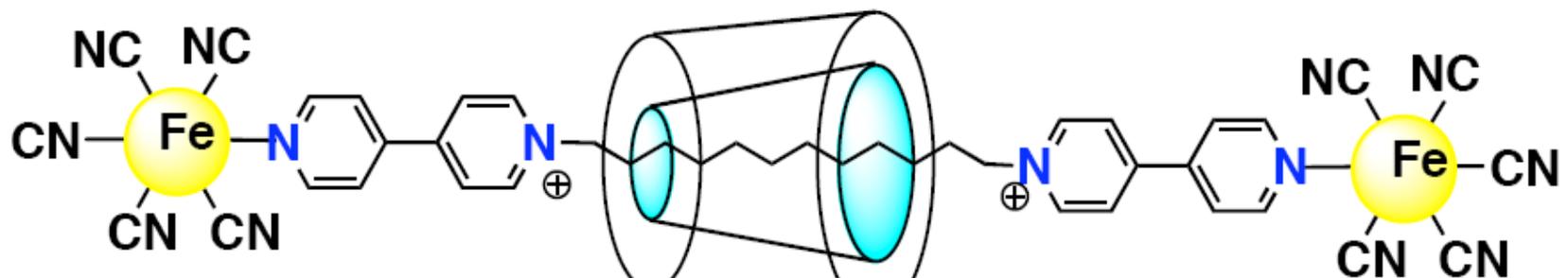
S Z Vatsadze's lectures



ПЕРСПЕКТИВЫ



РОТАКСАНЫ И КАТЕНАНЫ



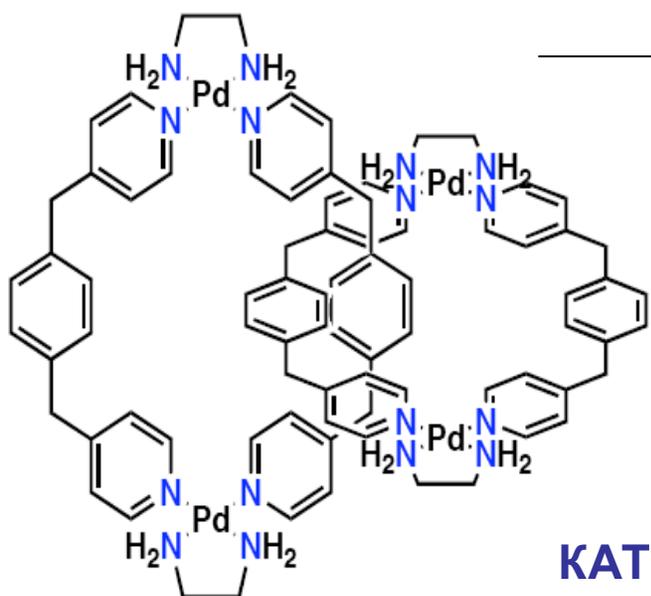
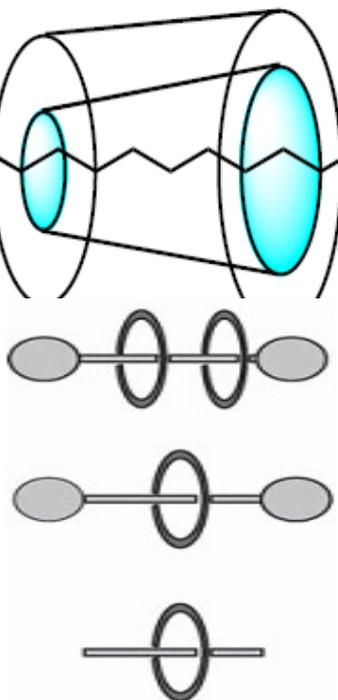
55

РОТАКСАНЫ

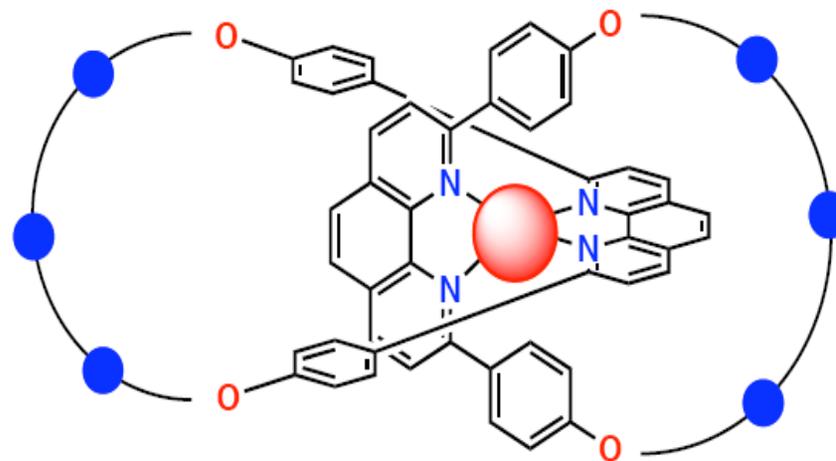
55

55

55



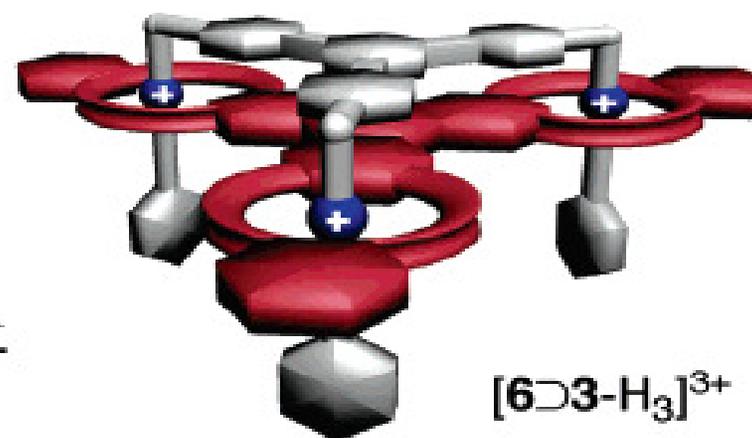
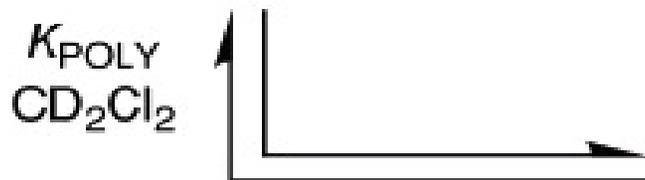
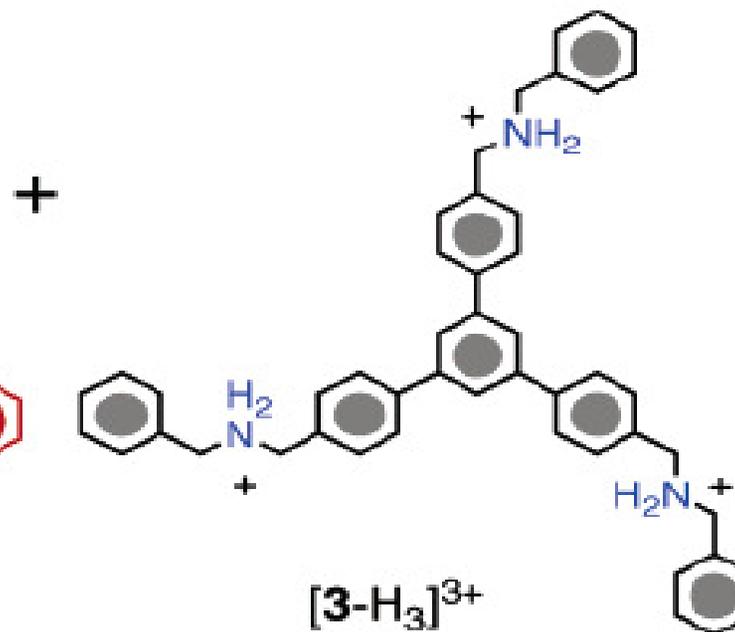
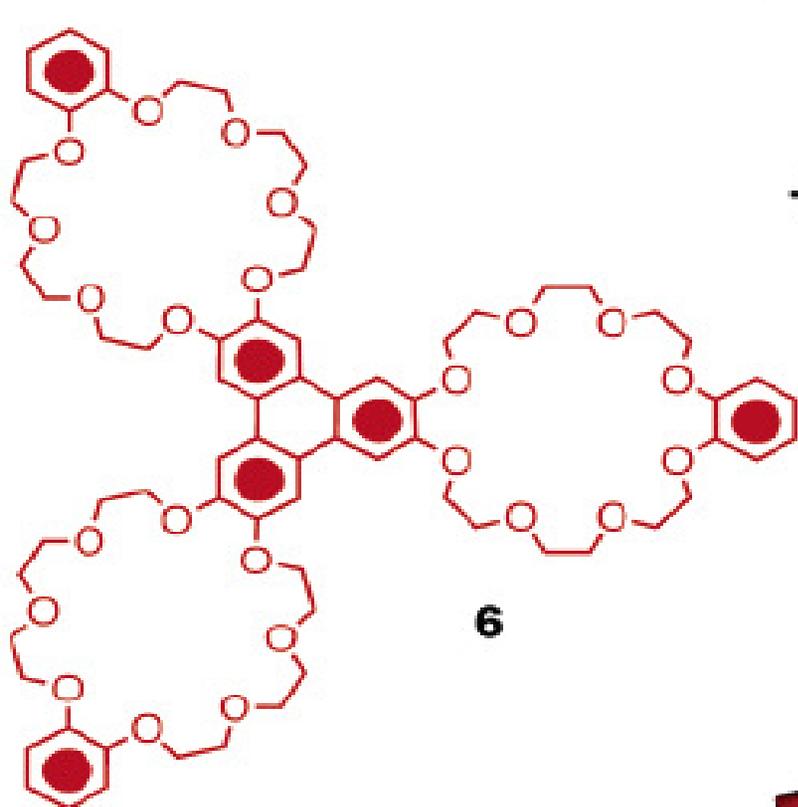
КАТЕНАНЫ



МОЛЕКУЛЯРНЫЕ машины (Stoddard)

5.7 Vatsanos lectures

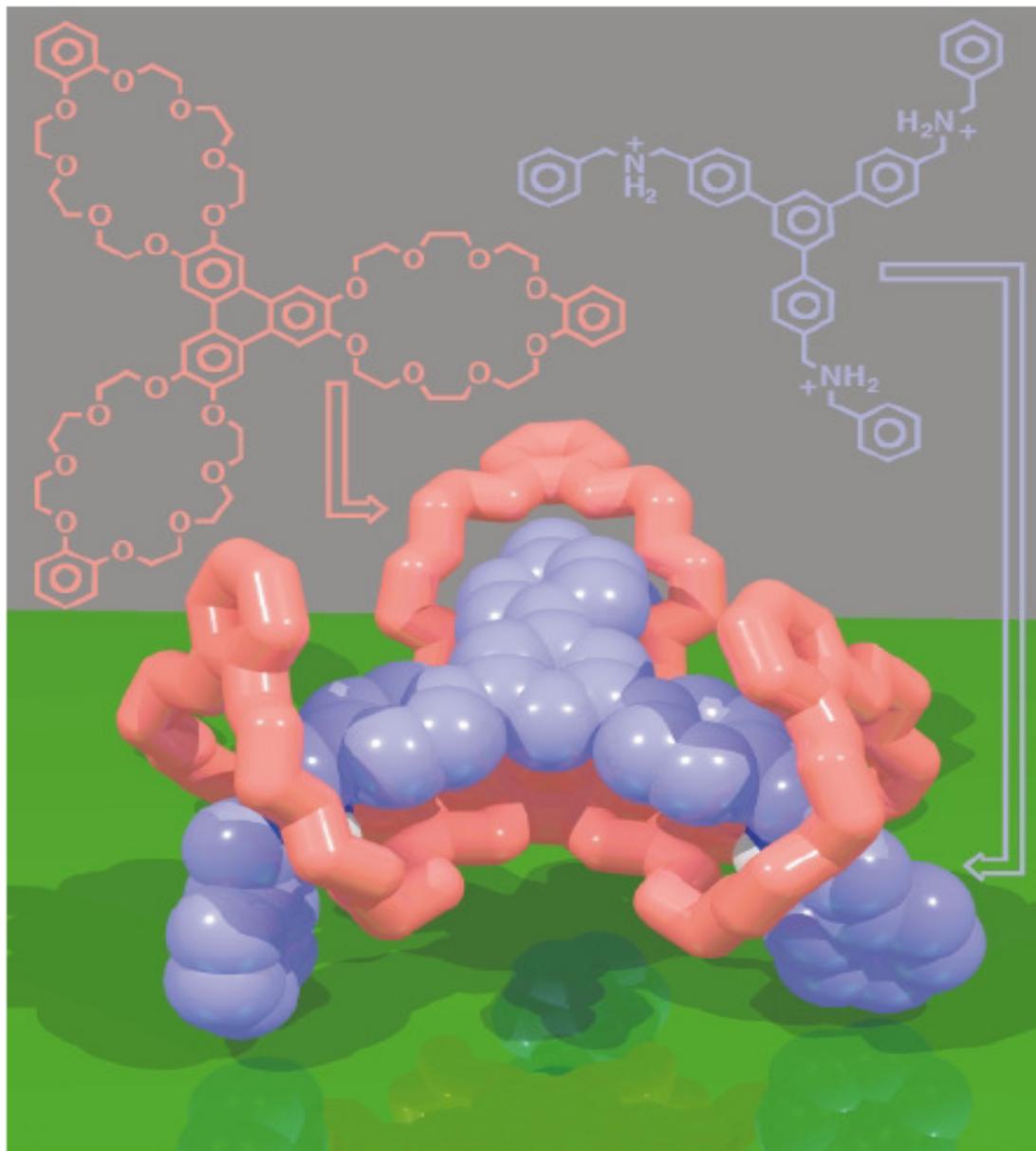
5.7 Vatsanos lectures



МОЛЕКУЛЯРНЫЕ машины (Stoddard)

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

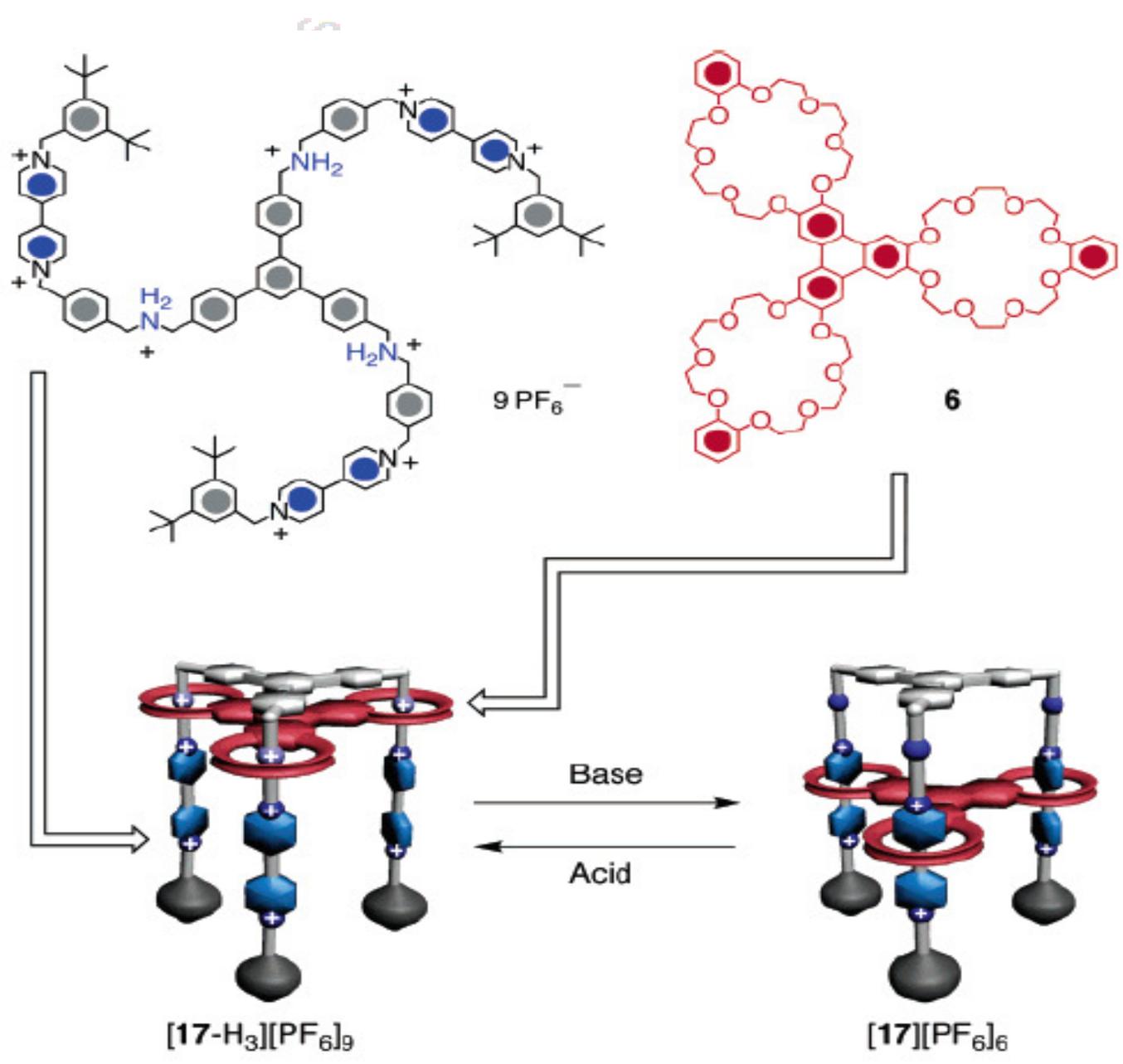


S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures



ПЕРСПЕКТИВЫ

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

→ *супрамолекулярные*

→ *органические
неорганические
гибридные*

→ *за счет
распознавания
и направленной
самоорганизации*

- ◆ ДИСКРЕТНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАНОСТРУКТУРЫ
- ◆ ПОЛИМЕРЫ
- ◆ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, ГЕЛИ
- ◆ СЛОИ И ПЛЕНКИ
- ◆ МЕМБРАНЫ
- ◆ организованные в растворе АГРЕГАТЫ
- ◆ Упорядоченные КРИСТАЛЛЫ

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 НАНОМАНИПУЛИРОВАНИЮ

➔ От ФАБРИКАЦИИ к САМООРГАНИЗАЦИИ