

Д.х.н., проф. Вацадзе Сергей Зурабович
Химический факультет
Лекция 5

Супрамолекулярные подходы к синтезу нанообъектов



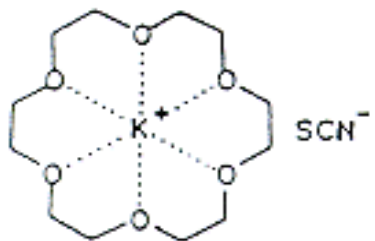
Контрольные вопросы

Лекция 5. Дискретные супрамолекулярные нанообъекты.

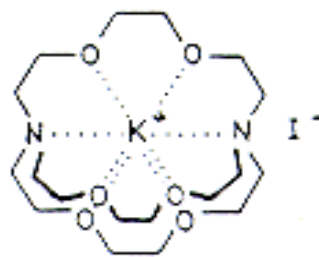
1. Определение супрамолекулярной (СМ) химии. Супермолекулы и СМ ансамбли.
2. СМ тектоны и синтоны.
3. Классификация межмолекулярных взаимодействий. Понятие об их энергетике и направленности.
4. Водородная связь (ВС). Компоненты ВС. Множественные ВС. ВС в Природе. Примеры синтетического использования ВС.
5. Эндо-рецепторы. Координационная связь (КС). Примеры дискретных комплексов.
6. Экзо-рецепторы. Примеры использования для построения дискретных (0D) СМ многоугольников и многогранников.
7. Нанокapsулы – принципы построения на основе ВС и КС.
8. Катенаны и ротаксаны. Принципы работы молекулярных наномашин.

1987

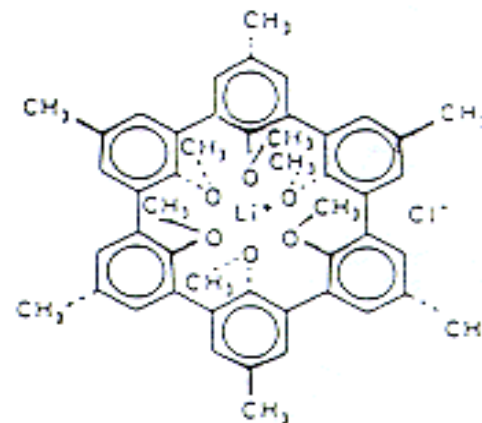
Доналд Джеймс Крам, Жан Мари Лен и Чарльз Педерсен
 «За разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями высокой избирательности».



Crown ether complex
according to Pedersen



cryptand complex
= cryptate
according to Lehn



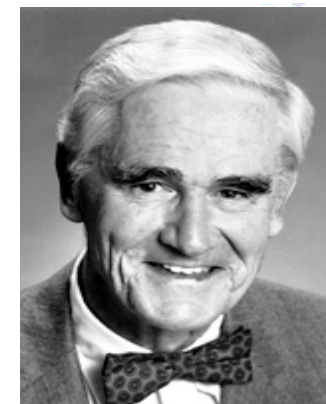
host-guest complex
according to Cram



Ч. Педерсен



Ж. М. Лен



Д. Д. Крам

1987

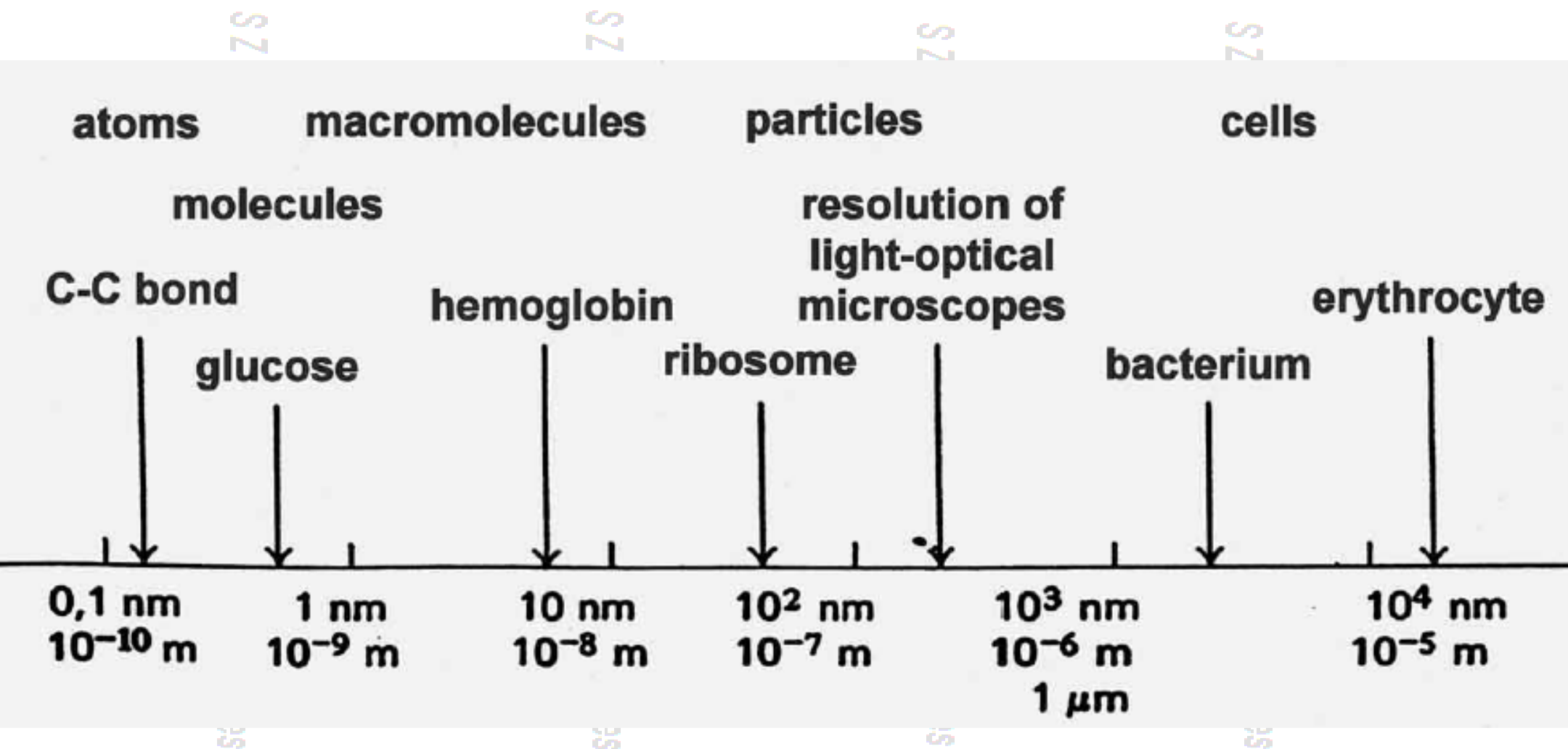
Ключевые публикации:

- 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**.
- С. З. Вацадзе, *Актуальные проблемы химии координационных полимеров. Успехи синтеза экзо-денатных тектонов*, LAP, **2011**.
- 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**.

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



Размеры молекул, биомолекул и клеток



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

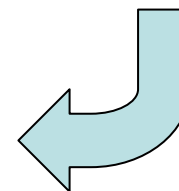
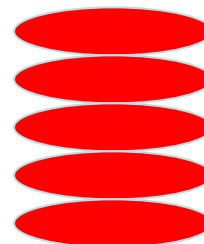
Супрамолекулярные ансамбли – полимолекулярные ассоциаты, возникающие в результате спонтанной ассоциации компонентов в специфическую фазу (пленка, слой, мембрана, везикула, мицелла, мезоморфная фаза, кристалл)

Олигомолекулярная
(супермолекулы):

нековалентно-связанные
ансамбли из нескольких
компонентов

Полимолекулярная
(супрамолекулярные
ансамбли):

ассоциаты большого
количества компонентов



Новые
материалы

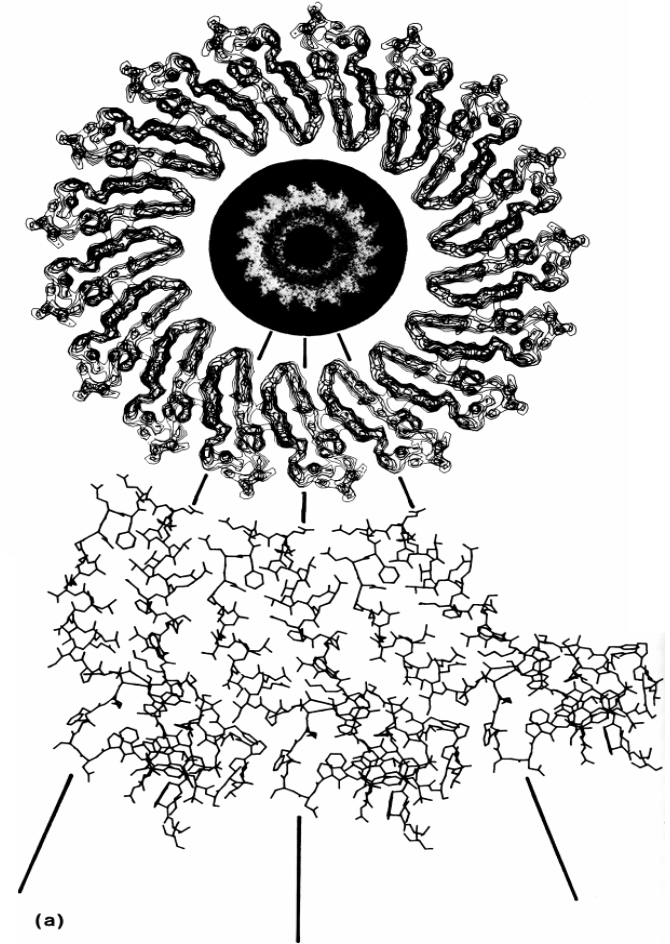
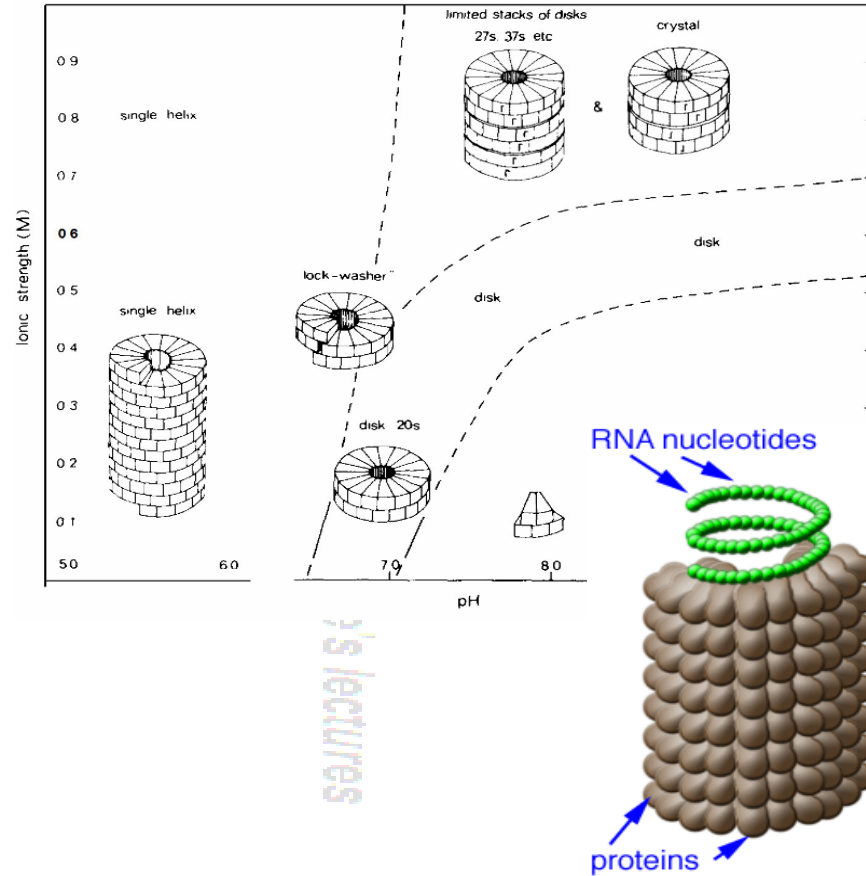
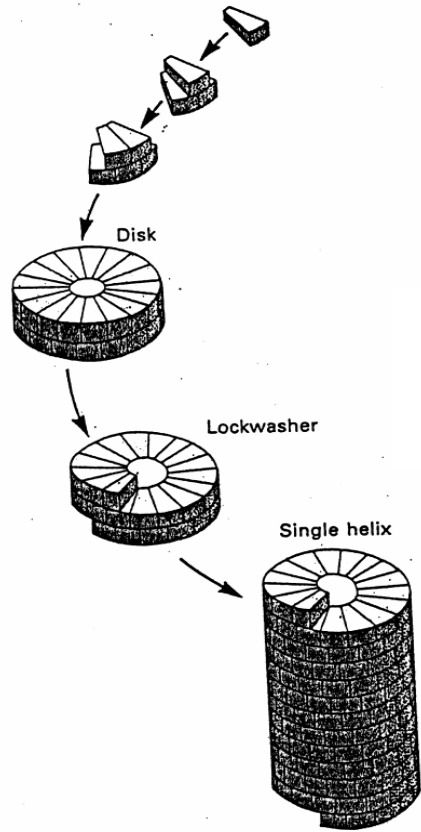
пленка, слой, мембрана,
везикула, мицелла,
мезоморфная фаза, гель,
кристалл

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**).

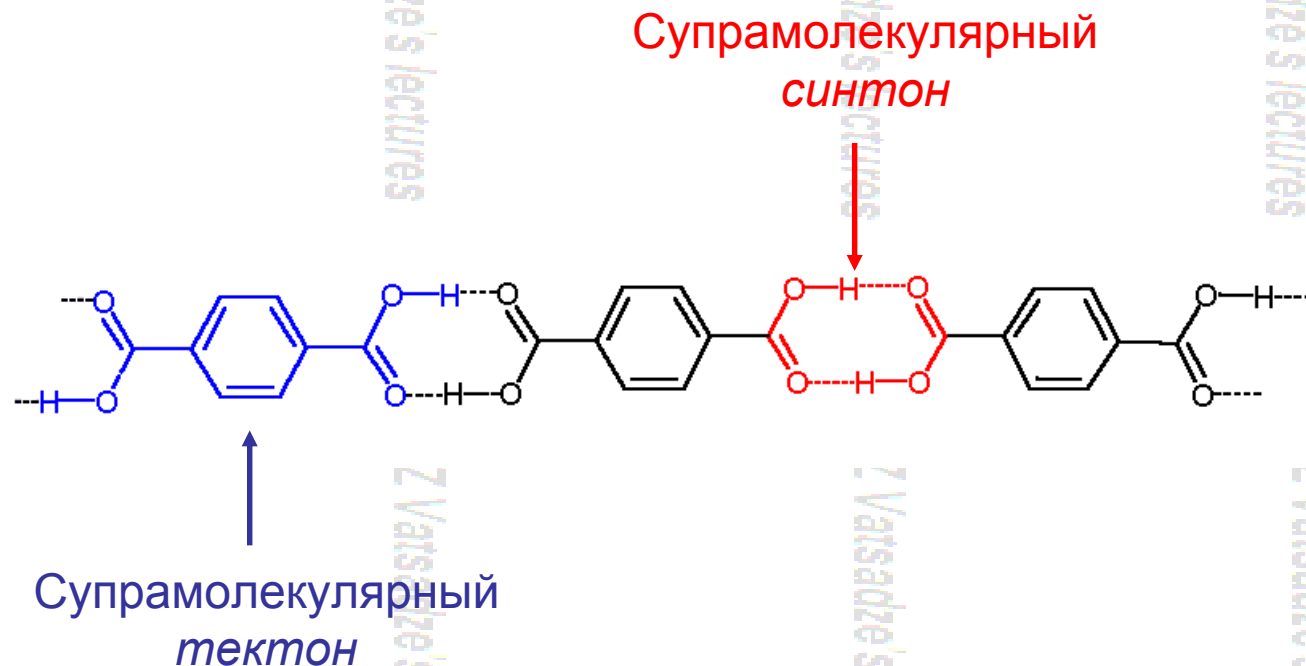
САМООРГАНИЗАЦИЯ вируса табачной мозаики

Введение



из 2130 белковых субъединиц + 1 молекулы вирусной РНК

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



Супрамолекулярные тектоны

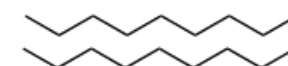
Супрамолекулярные строительные блоки, способные к самосборке в упорядоченные структуры

(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	

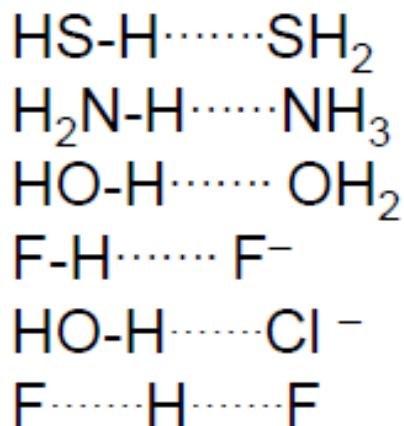


ЧАСТЬ I
Водородная связь



Водородная связь (кДж/моль)

S Z Vaisadze's lec



idze's lectures

S Z Vaisadze's lec

- 7
 - 17
 - 22
 - 29
 - 55
 - 165

idze's lectures

S Z Vaisadze's lec

S-H
 N-H
 O-H
 F-H
 Cl-H
 F-H

idze's lectures

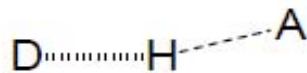
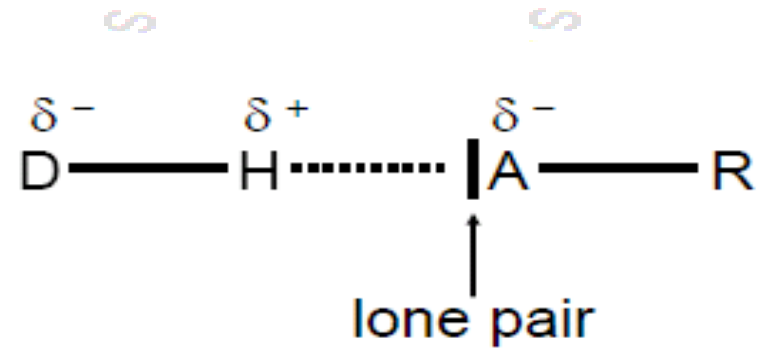
S Z Vaisadze's lec

- 363
 - 386
 - 459
 - 565
 - 428
 - 565

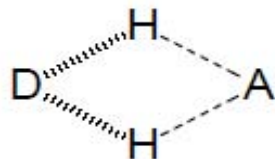
idze's lectures

Водородная связь (ВС)

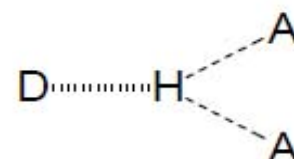
D Donor
A Acceptor



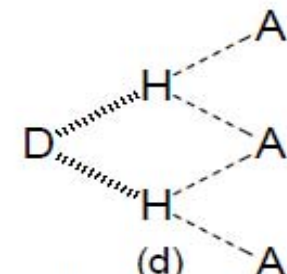
(a)
nearly linear



(b)
bifurcated



(c)
bifurcated



(d)
three center
bifurcated

Различные варианты множественных ВС



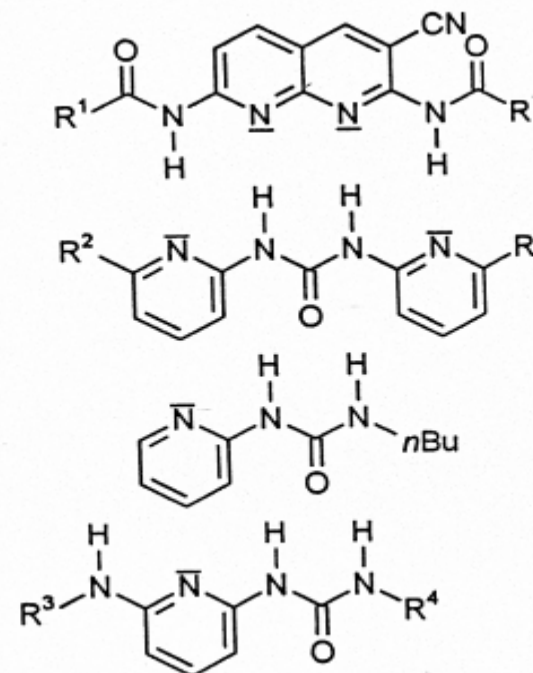
D : H-Bond ACCEPTOR Site
A : H-Bond DONOR Site

DAAD:

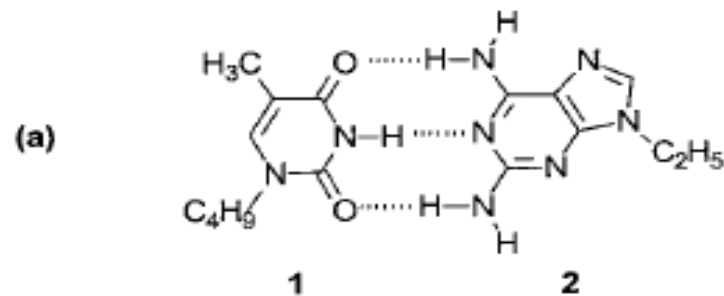
ADDA:

ADD:

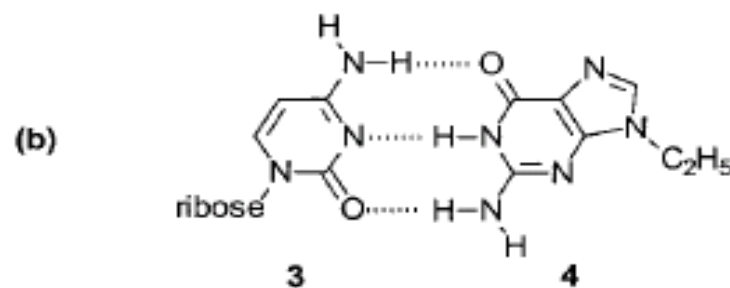
DADD:



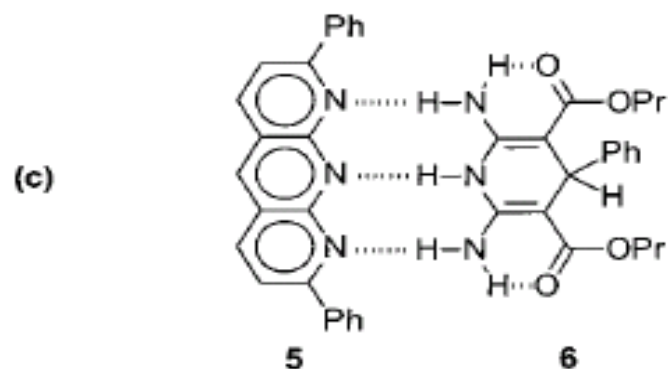
Различные варианты множественных ВС



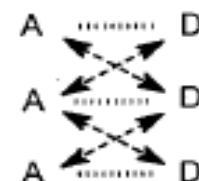
$$K_a = 10^2 - 10^3 \text{ M}^{-1}$$



$$K_a = 10^4 - 10^5 \text{ M}^{-1}$$



$$K_a > 10^5 \text{ M}^{-1}$$

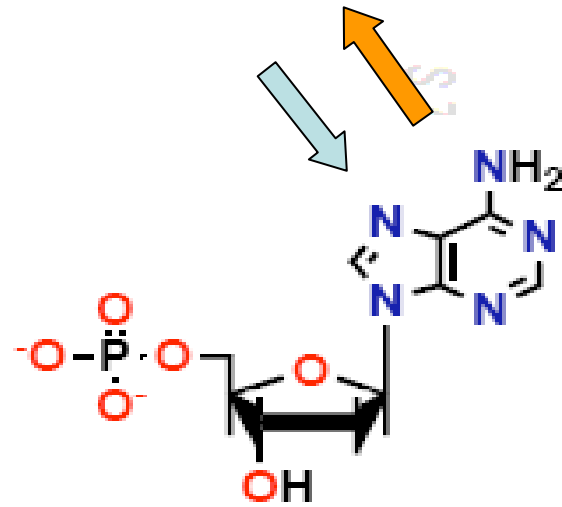


..... = (attractive) hydrogen bond

= attractive secondary interaction
 = repulsive secondary interaction

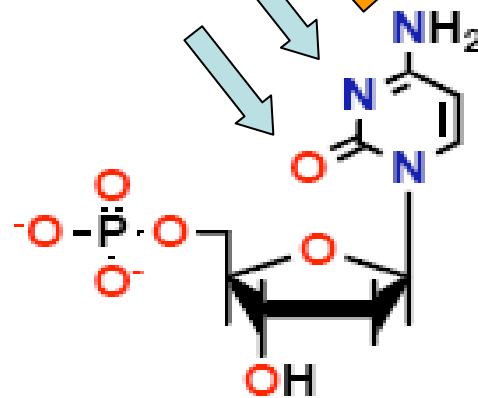
Водородная связь играет важнейшую роль в Природе....

S. L. Vaisanen's lectures

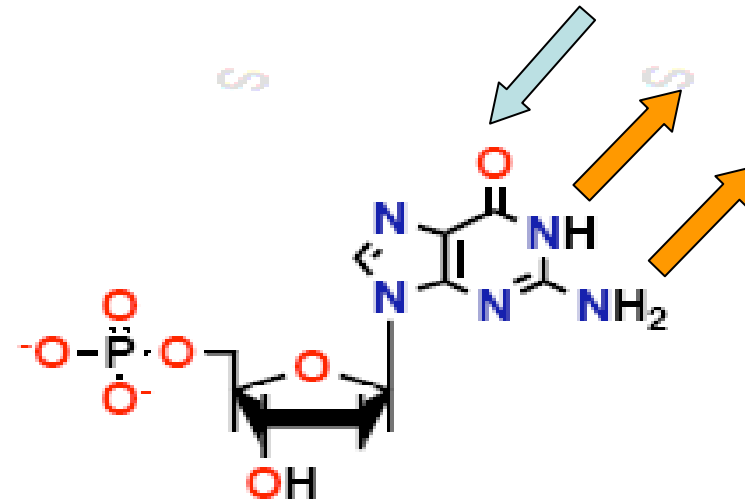


AMP

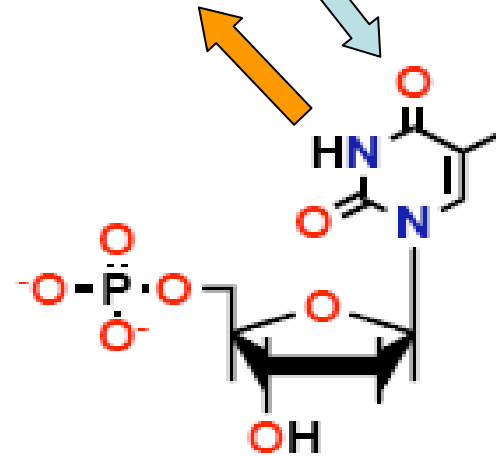
S. L. Vaisanen's lectures



CMP



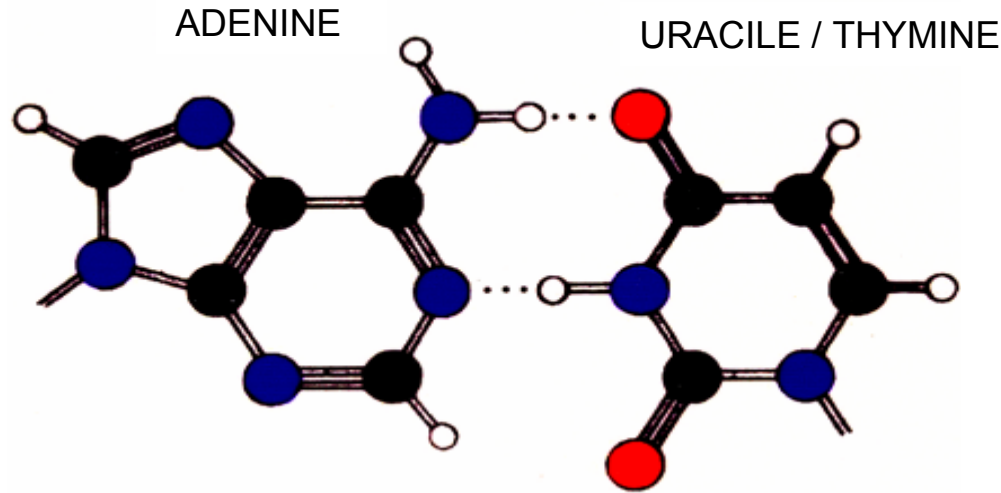
GMP



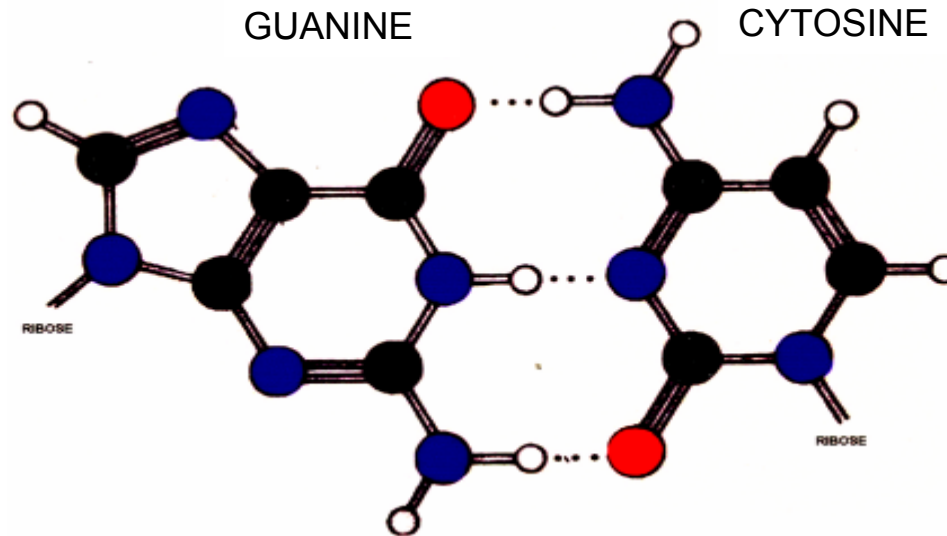
TMP

Водородная связь играет важнейшую роль в Природе....

ДВЕ

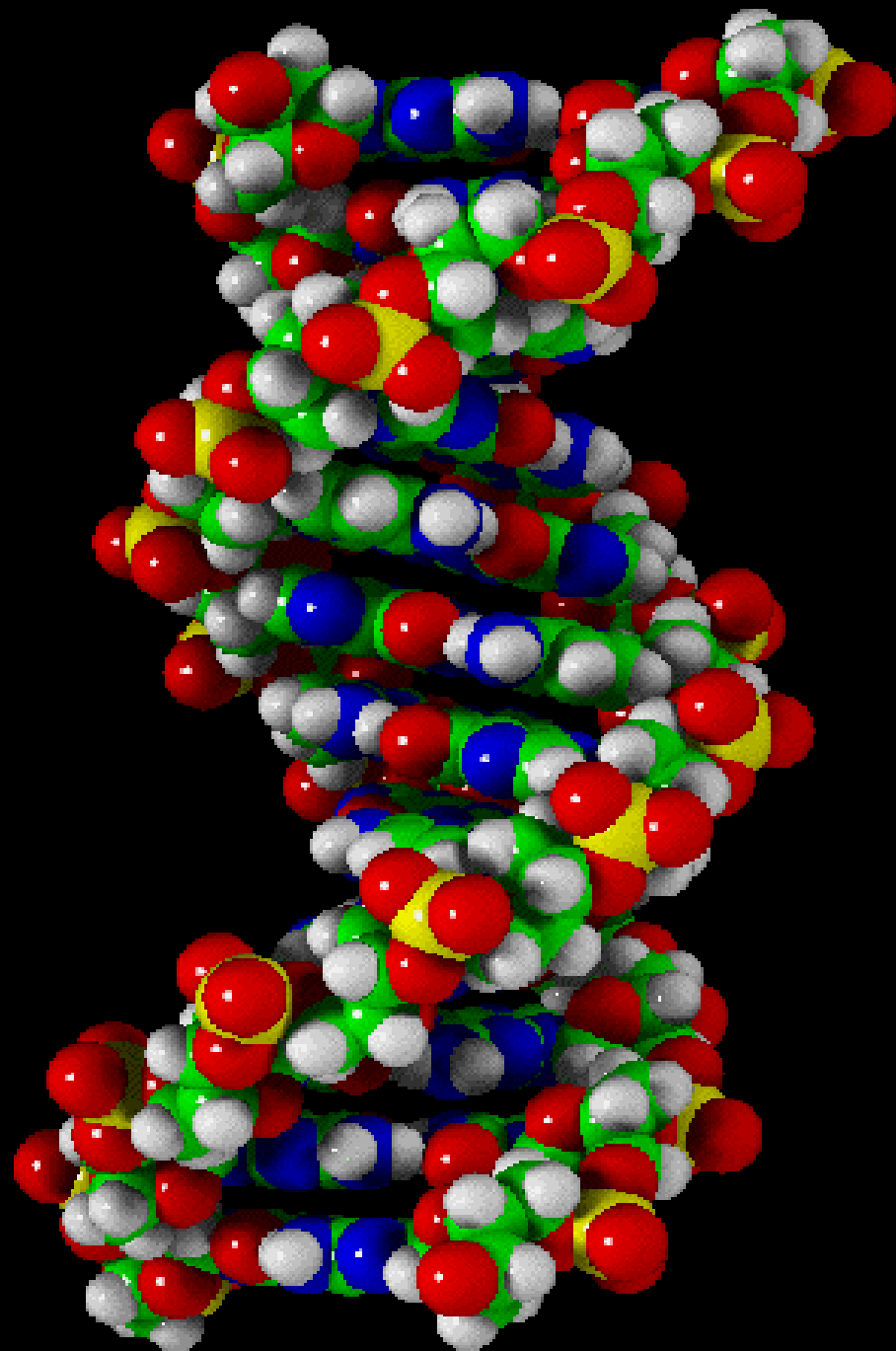
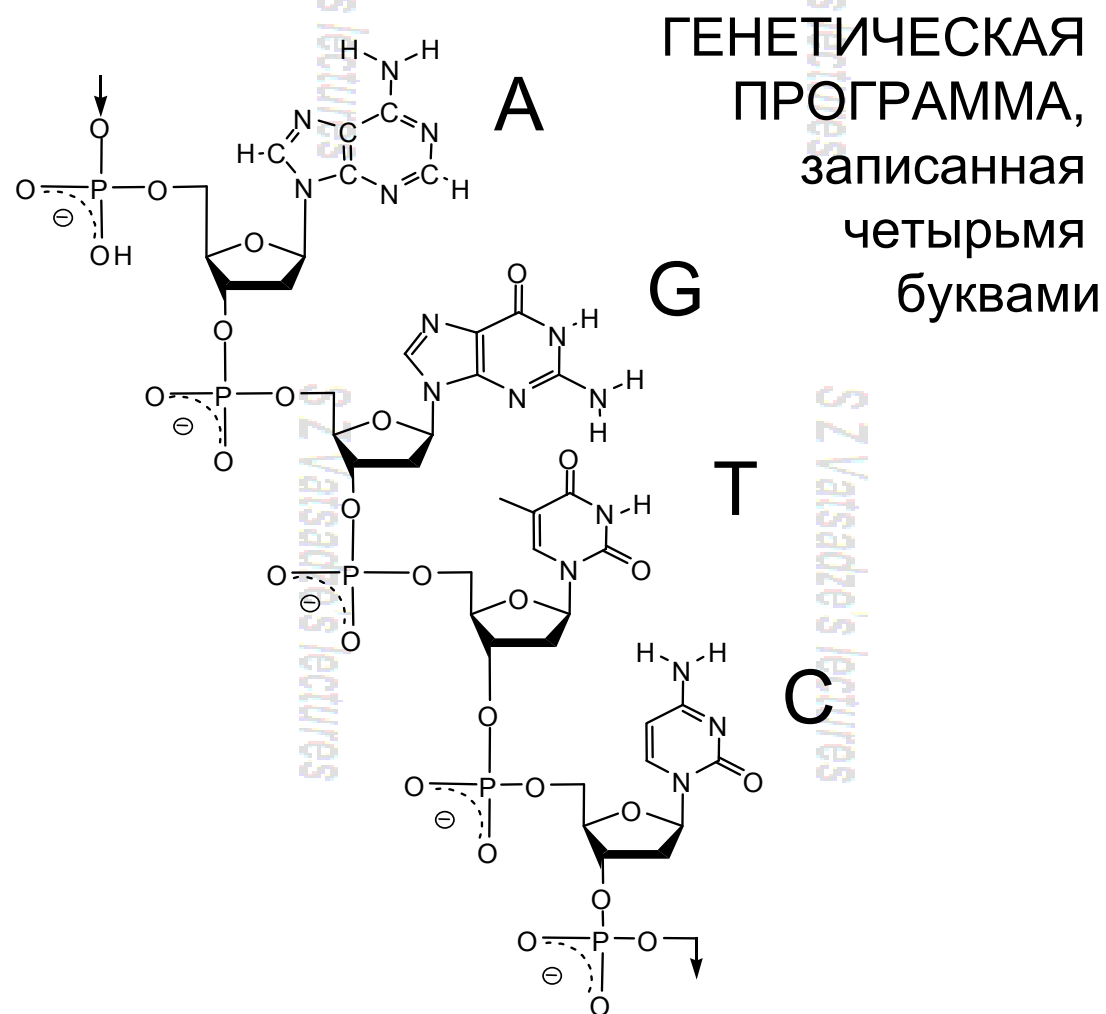


ТРИ



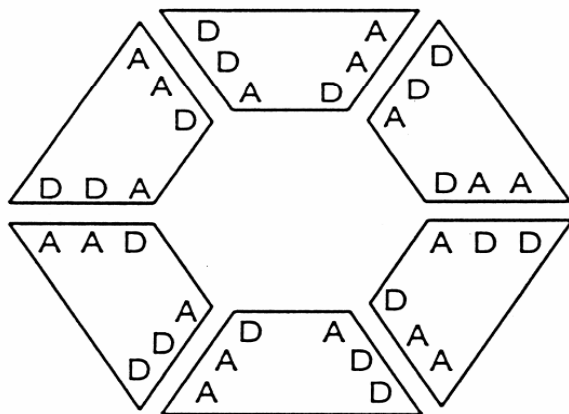
ВОДОРОДНЫЕ связи
между
КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ
сайтами

ДВОЙНАЯ СПИРАЛЬ нуклеиновых кислот

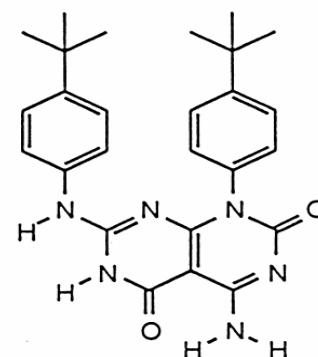
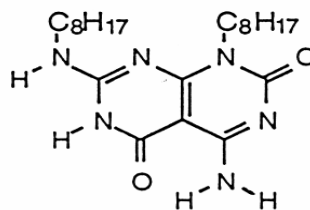
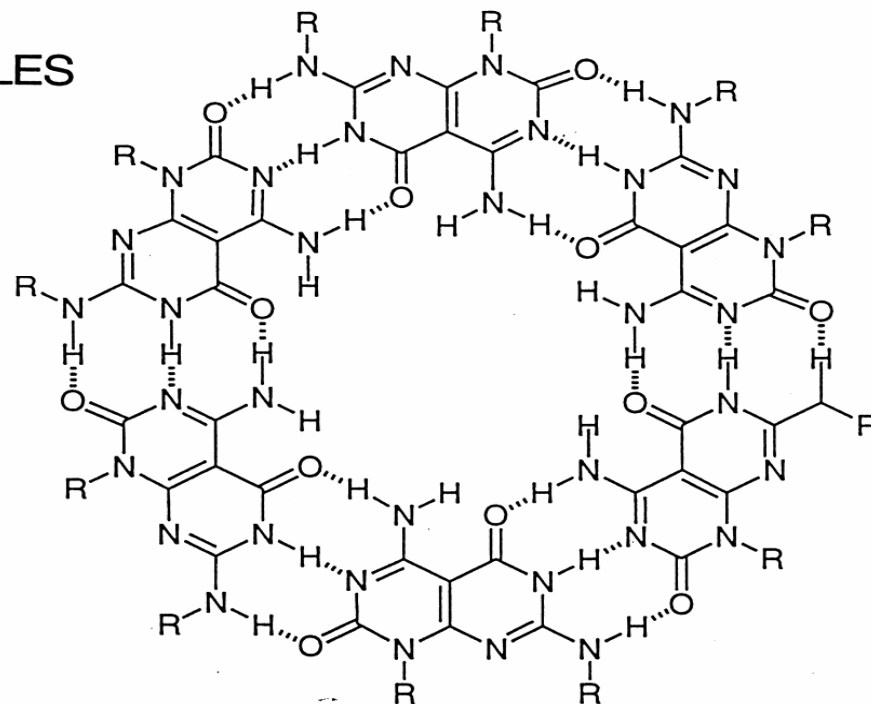
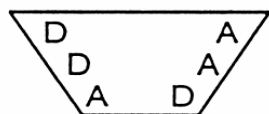


ГОМОКОМПЛЕМЕНТАРНАЯ самосборка

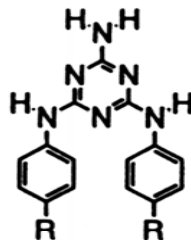
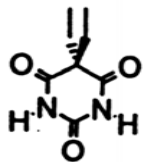
ENFORCED SELF-ASSEMBLY OF SUPRAMOLECULAR MACROCYCLES FROM SELF-COMPLEMENTARY JANUS HETEROCYCLES



➡ Univocal self-assembly
Single supramolecular structure
a supramolecular macrocycle

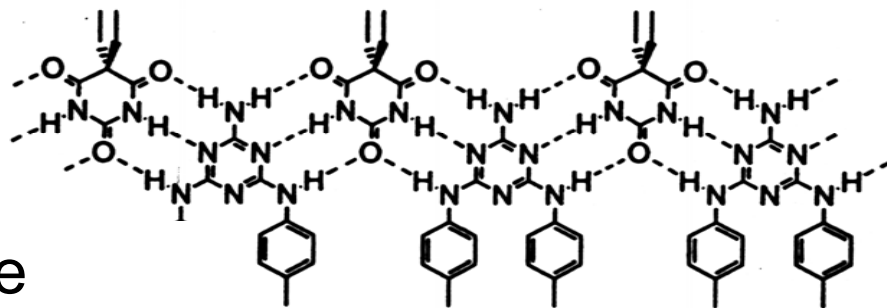


ГЕТЕРОКОМПЛЕМЕНТАРНАЯ самосборка

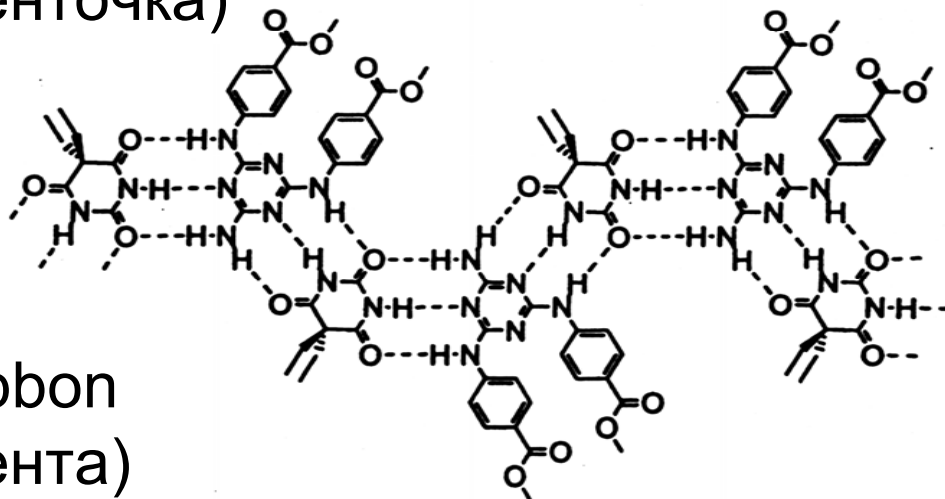


3 возможные супрамолекулярные структуры

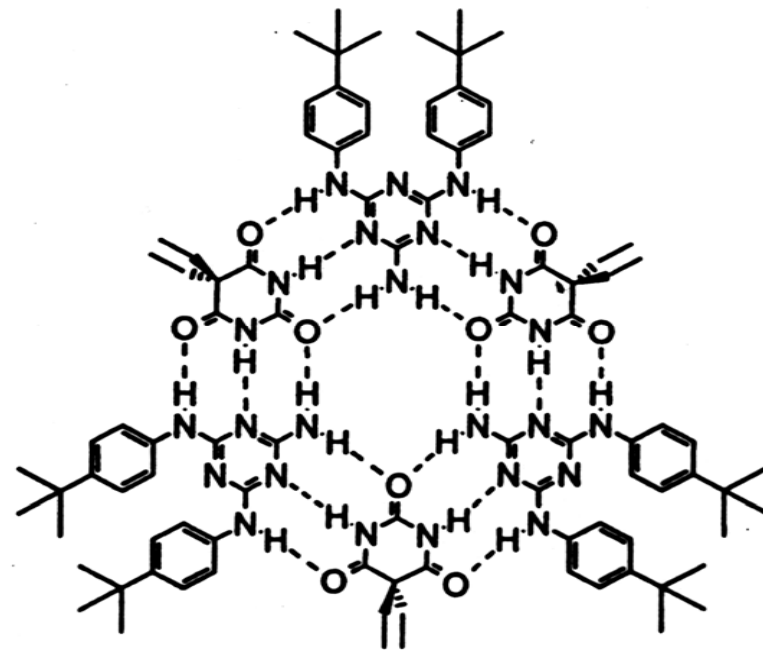
Таре
(ленточка)



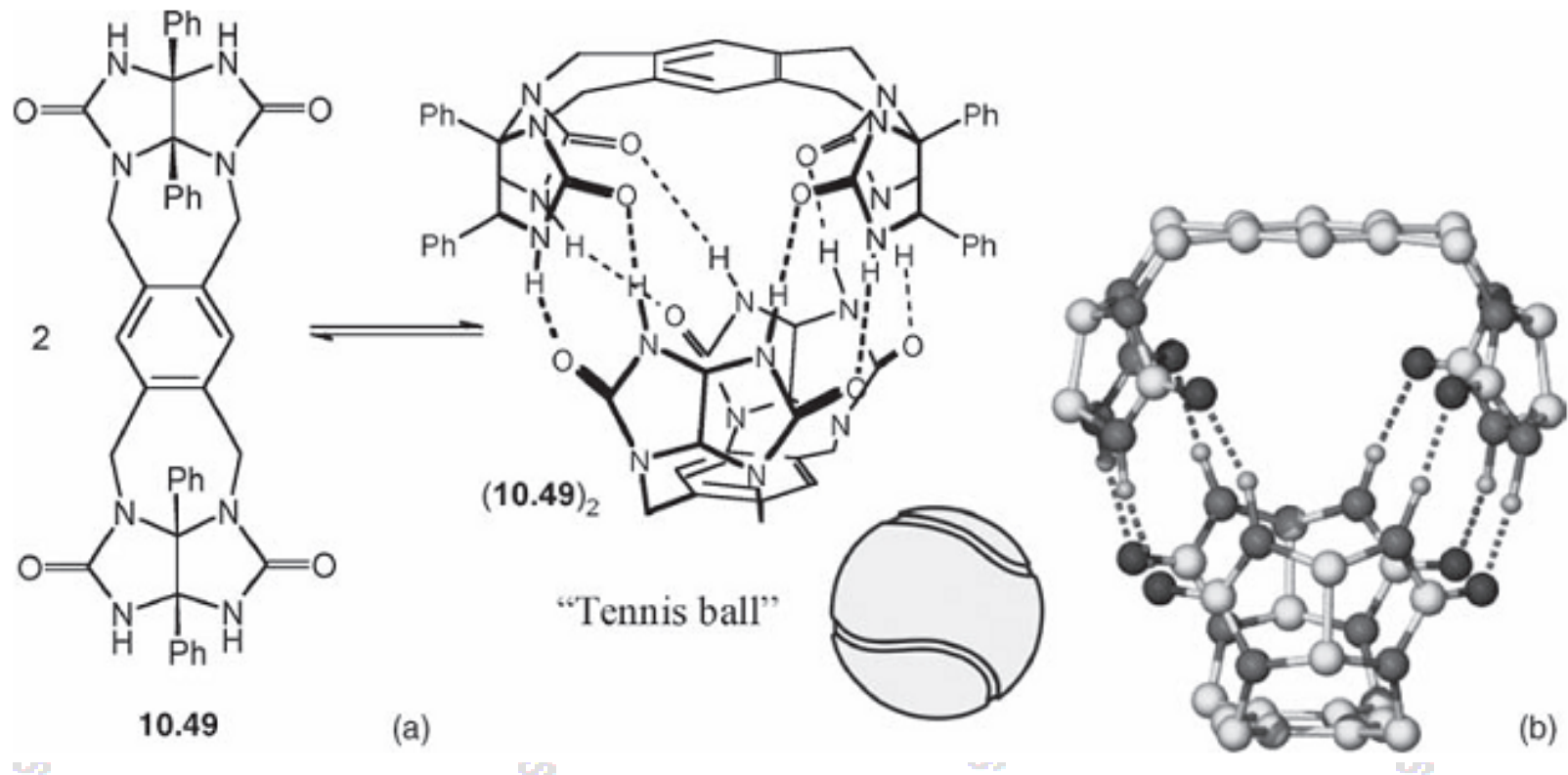
Ribbon
(лента)



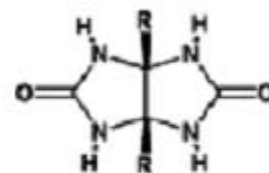
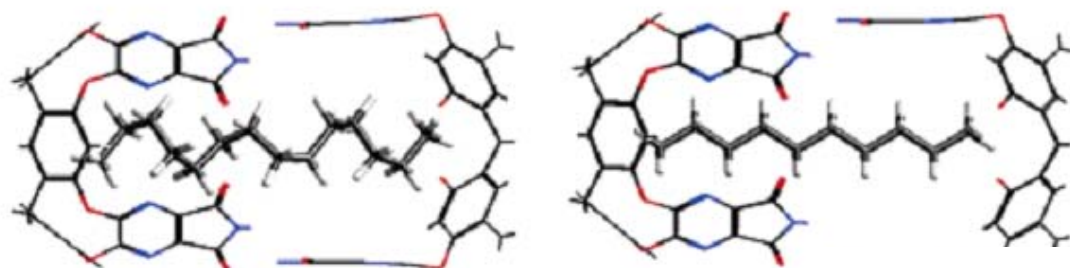
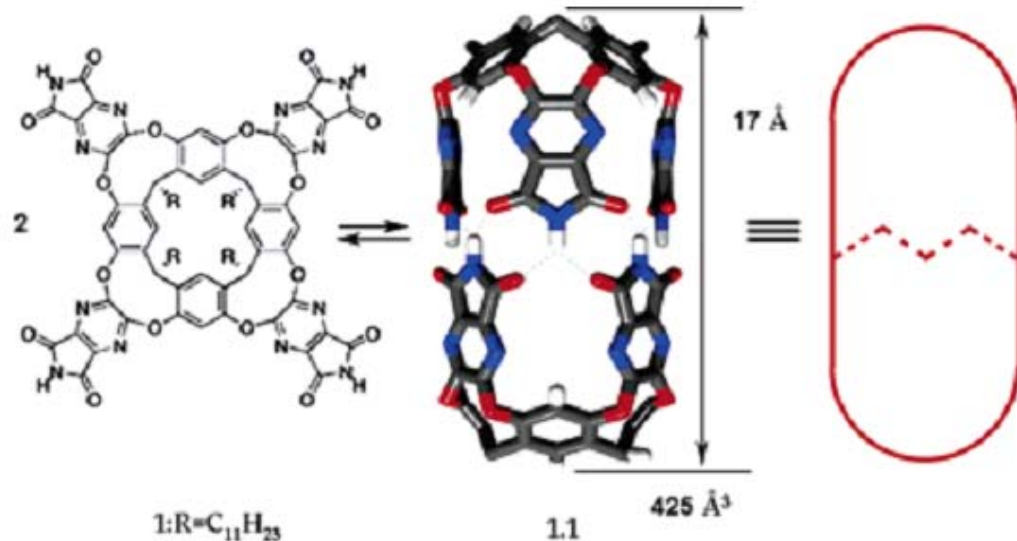
Macrocycle
(макроцикл)



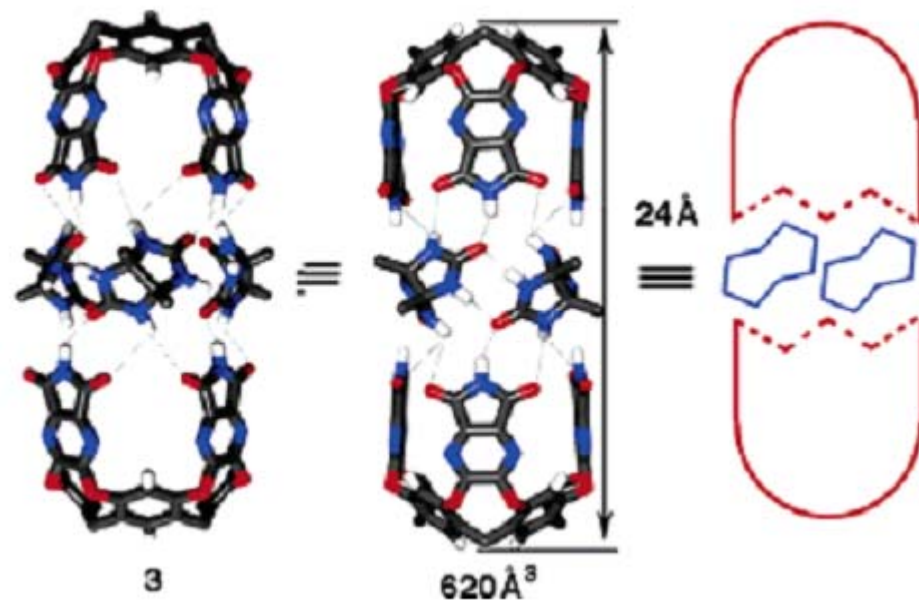
ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫЕ нанотеннисные шары (Rebek)



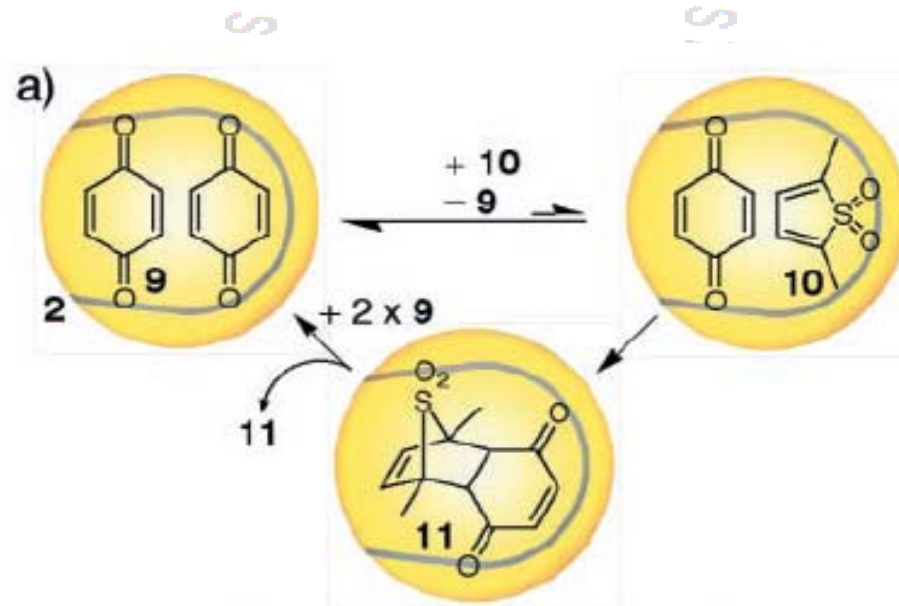
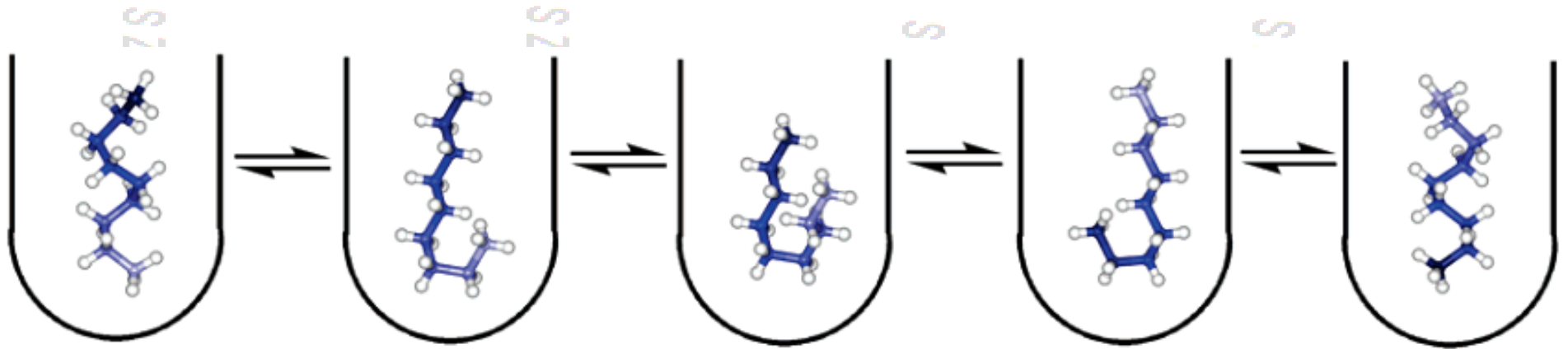
ВОДОРОДНОСВЯЗАННЫЕ нанокапсулы (Rebek)



2a) $R = PhOC_5H_{17}$
2b) $R = PhC_{12}H_{25}$



ВОДОРОДНОСВЯЗАННЫЕ нанокapsулы (Rebek)



ЧАСТЬ II

Эндо-рецепторы (0 D)

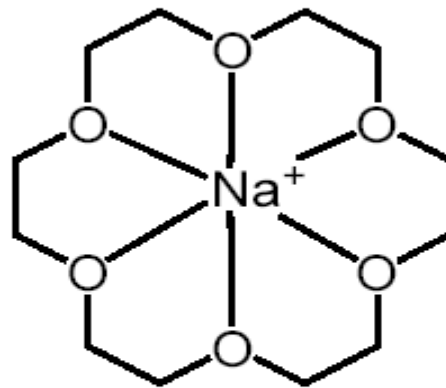
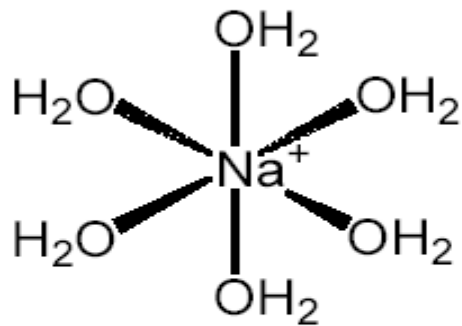


Дискретные металлосупрамолекулярные образования:

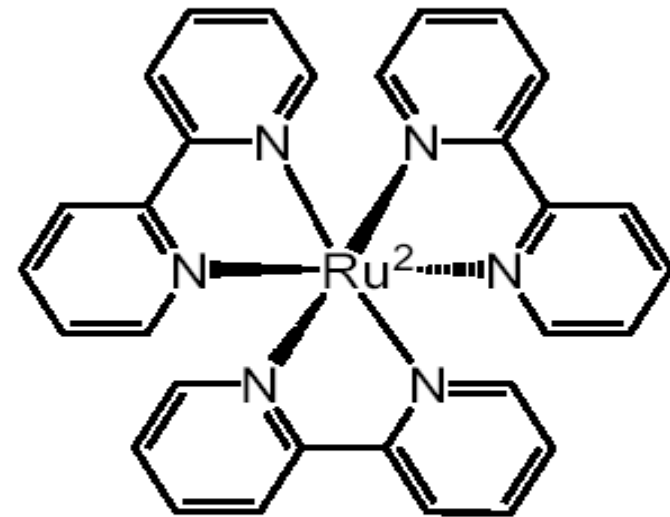
Краун-эфиры, криптанды, клатрохелаты

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)

Хелатирующие
(эндо-
бидентатные)
лиганды

Мостиковые (экзо-бидентатные) лиганды

Сонаправленные

Угловые

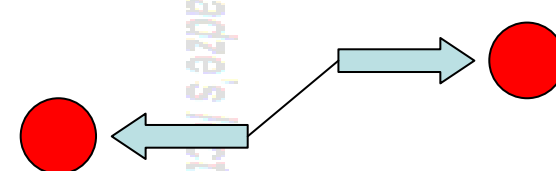
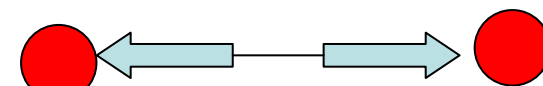
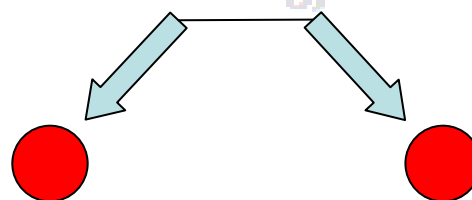
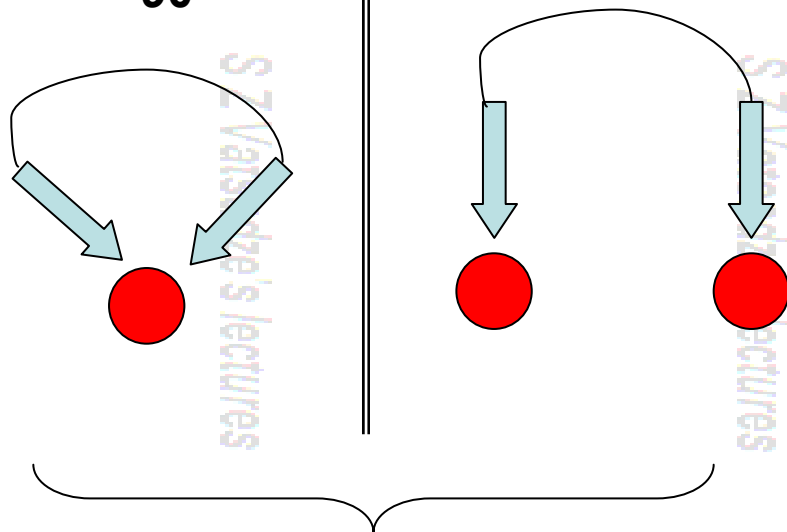
Линейные

$\sim 0^\circ$

$< 180^\circ$

180°

$\sim -90^\circ$



Дискретные

Полимерные

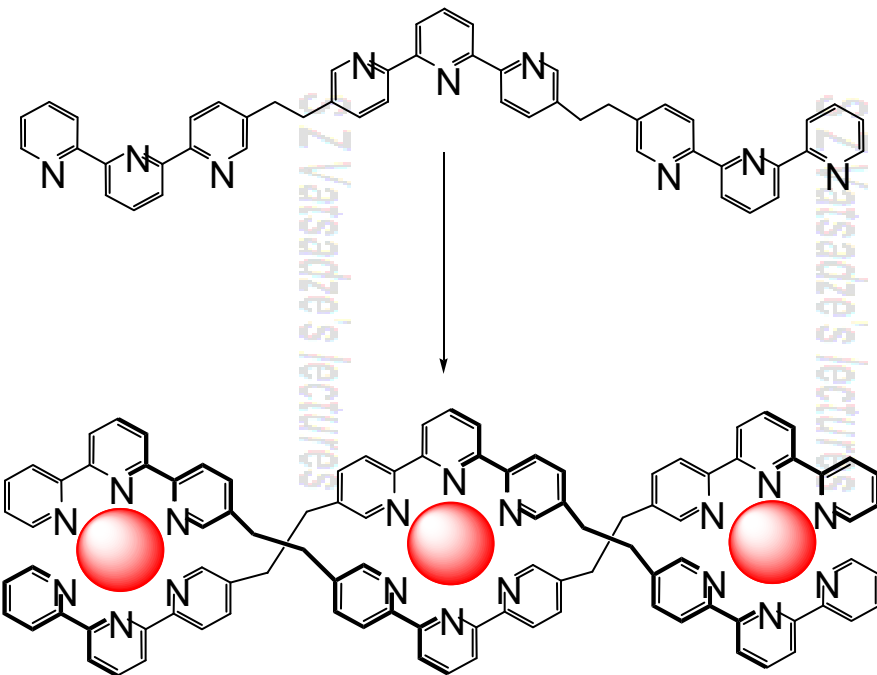
Дискретные металлосупрамолекулярные образования:

Краун-эфиры, криптанды, клатрохелаты

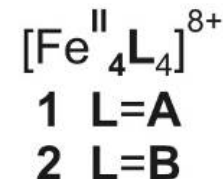
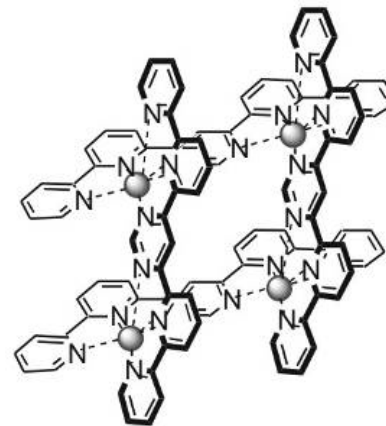
Металлациклы

Объемные структуры – платоновы и архимедовы тела

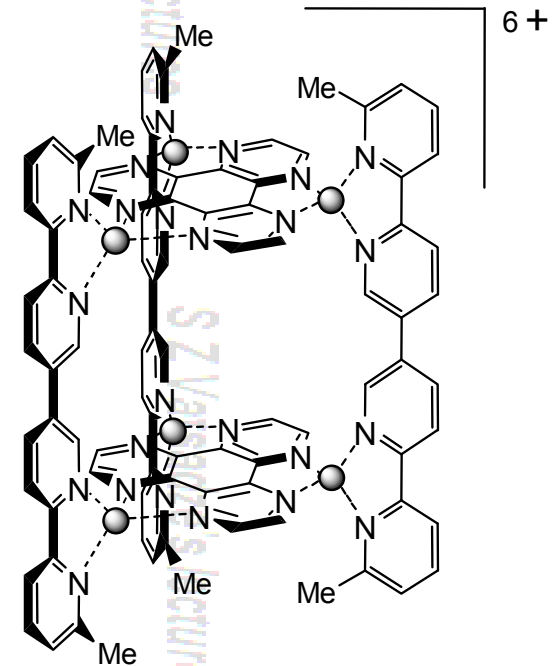
Геликаты



Этажерки

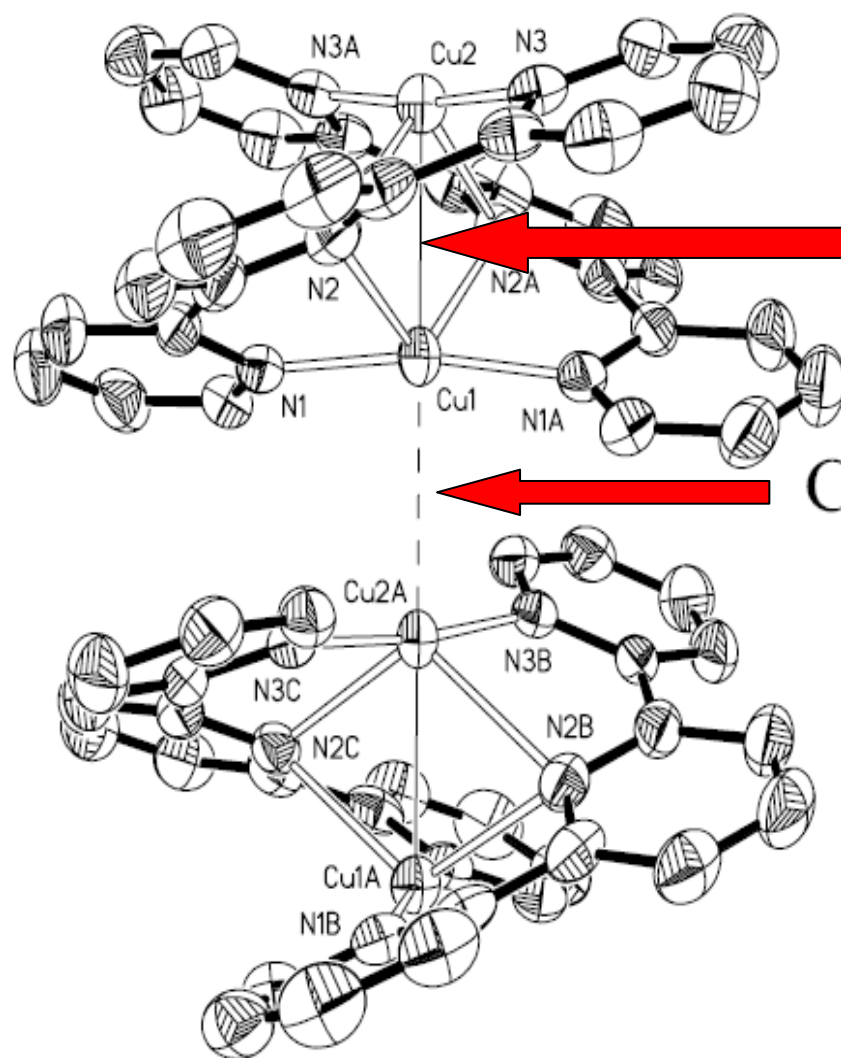


Решетки



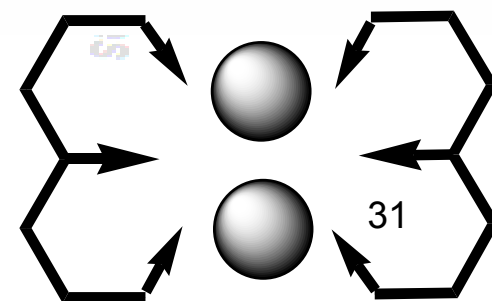
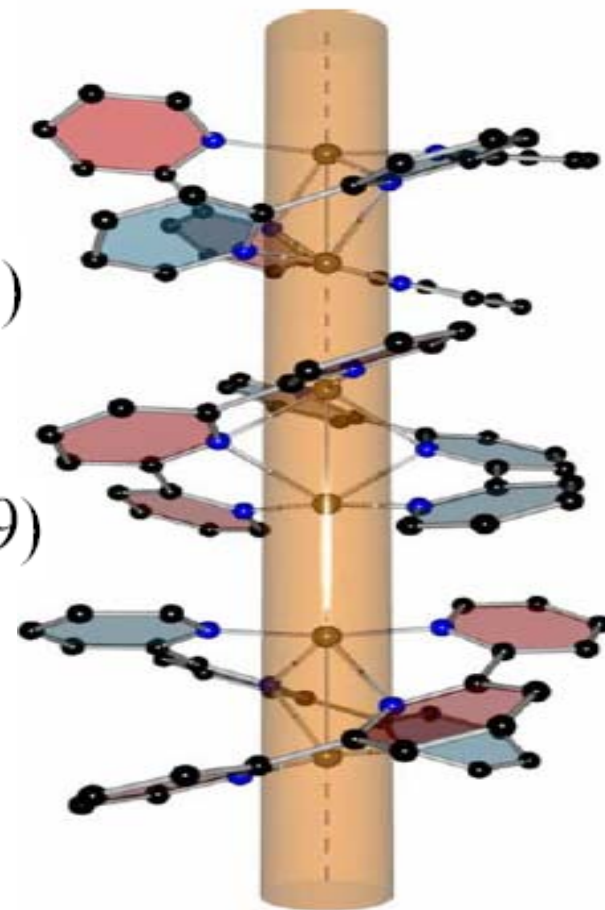
Дискретные металлосупрамолекулярные образования:

Геликаты



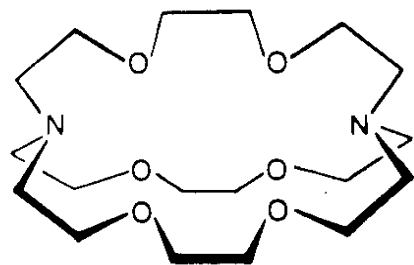
Cu(1)–Cu(2) 2.6371(9)

Cu(1)–Cu(2A) 2.9951(9)

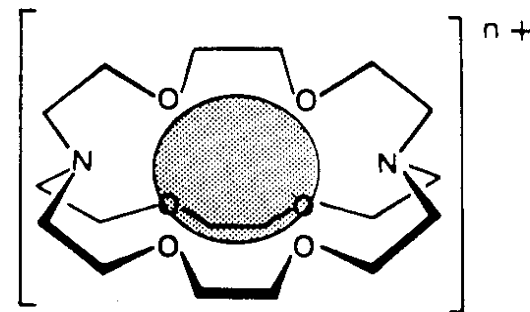
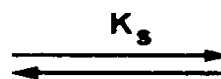
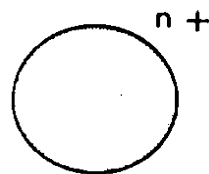


S.Vatsadze et al, *Inorg. Chem. Comm.*, 2004, 7, 799-802

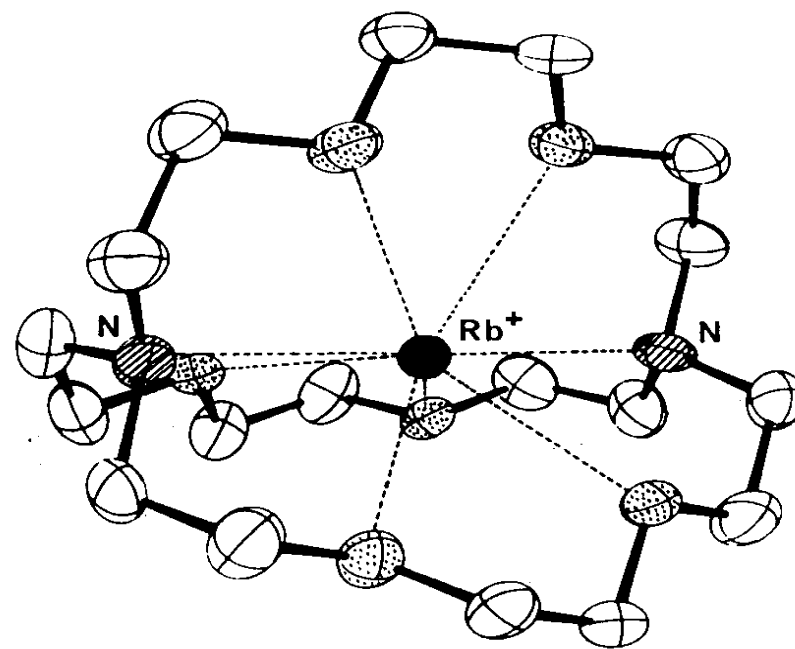
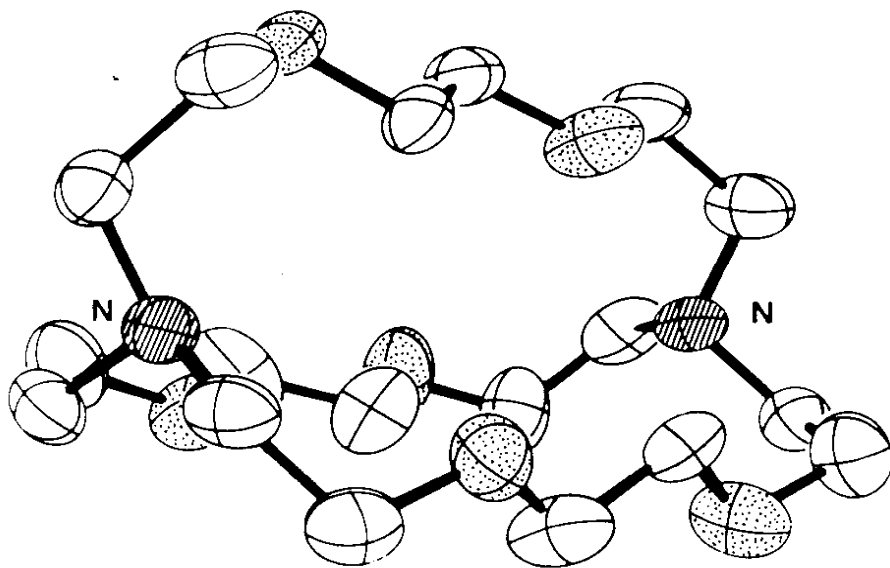
ОБРАЗОВАНИЕ макробициклического криптата



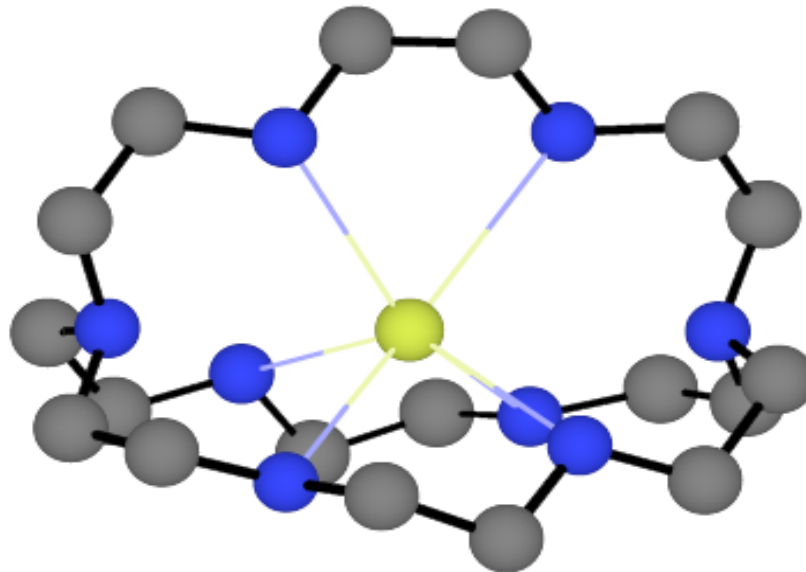
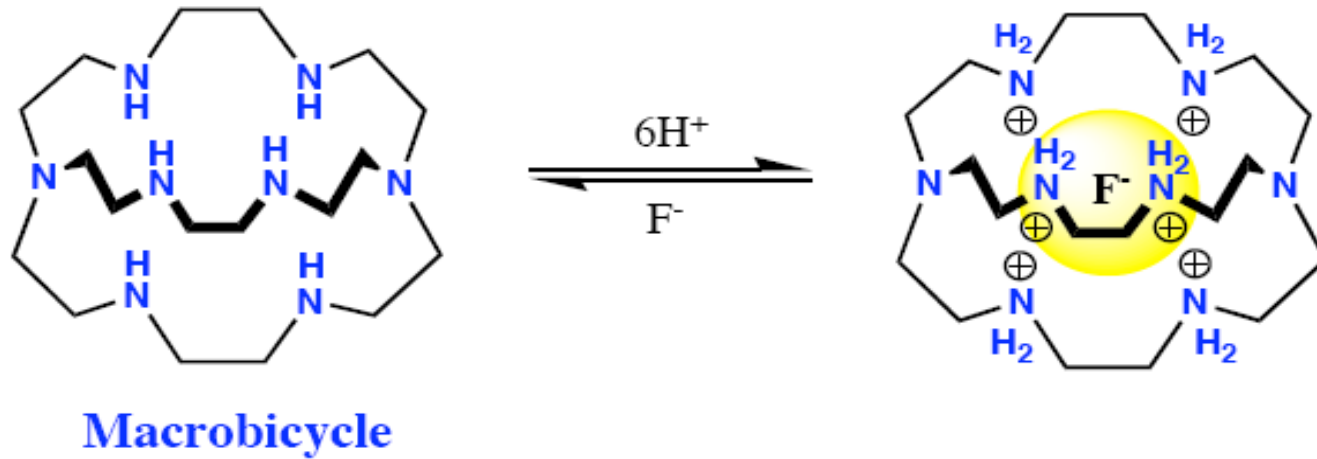
[2.2.2] CRYPTAND



[2.2.2] CRYPTATE



ИНКАПСУЛИРОВАНИЕ аниона в полость положительно заряженного макробициклического криптанда



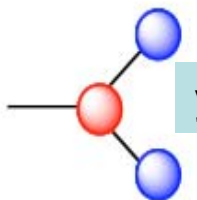
ПРОБЛЕМА создания рецепторов на анионы



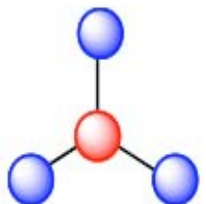
сферические : F^- , Cl^- , Br^- , I^-



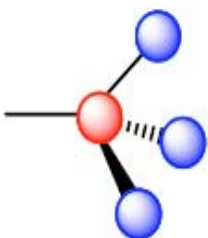
линейные : N_3^- , O_2^{2-} , $\text{M}(\text{CN})_2^-$



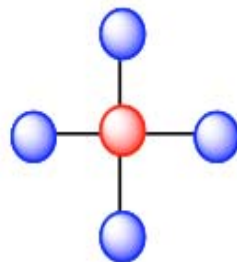
угловые RCO_2^-



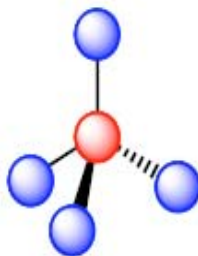
тригонально-планарные : NO_3^- , CO_3^{2-}



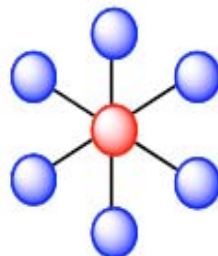
тригональные RSO_3^-



квадратные MX_4^{2-} , $(\text{M}(\text{CN})_4)^{2-}$



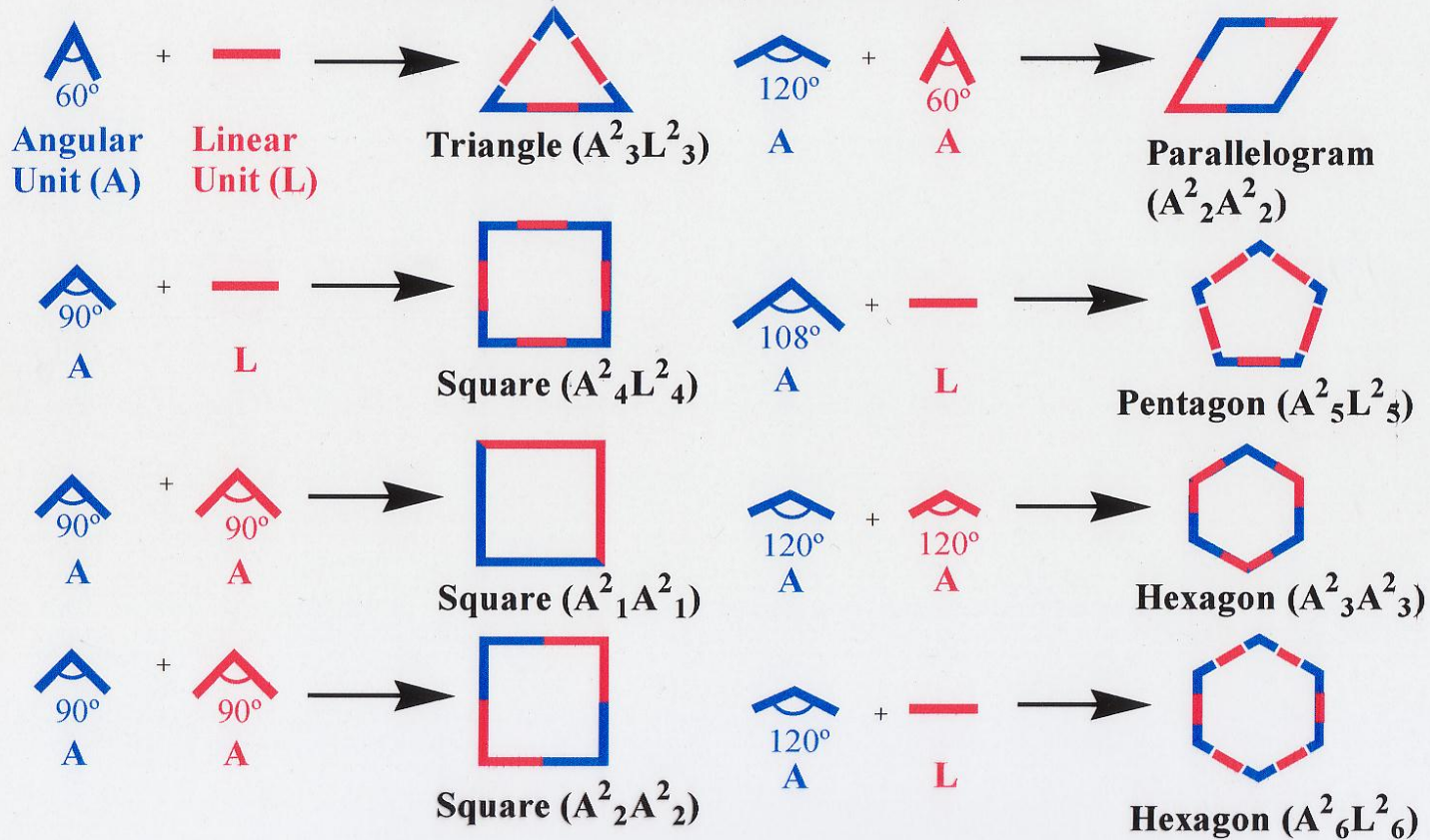
тетраэдрические : XO_4^{n-} (BF_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-})



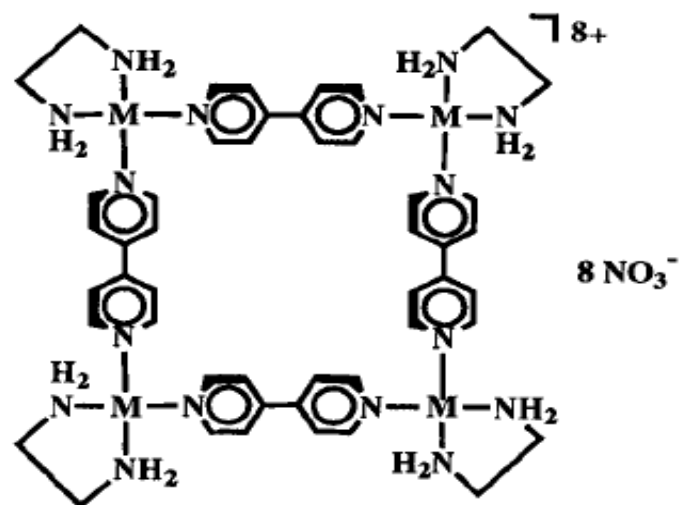
октаэдрические : MX_6^{n-} (PF_6^- , $\text{M}(\text{CN})_6^{3-}$, PO_4^{3-})

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ LEGO^R (Stang)

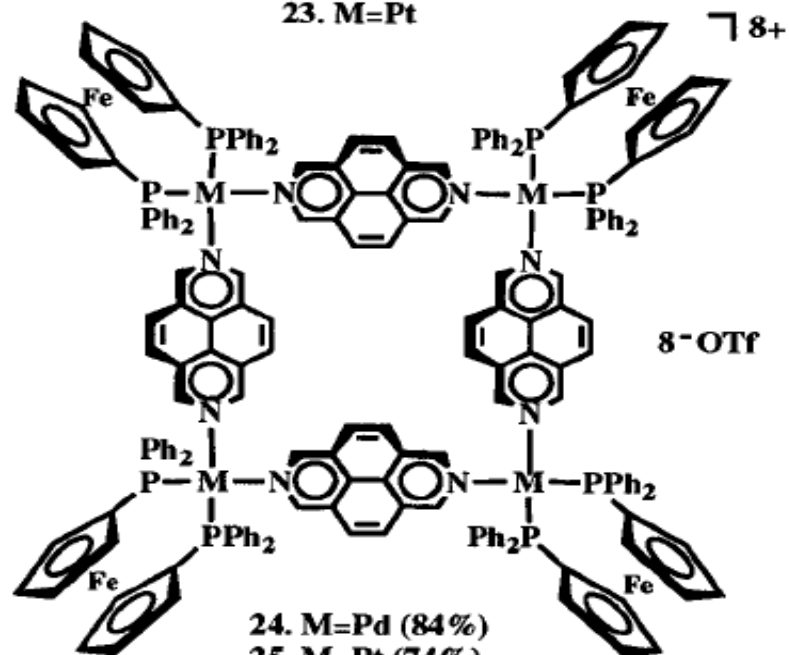
Self-Assembly of Convex Polygons



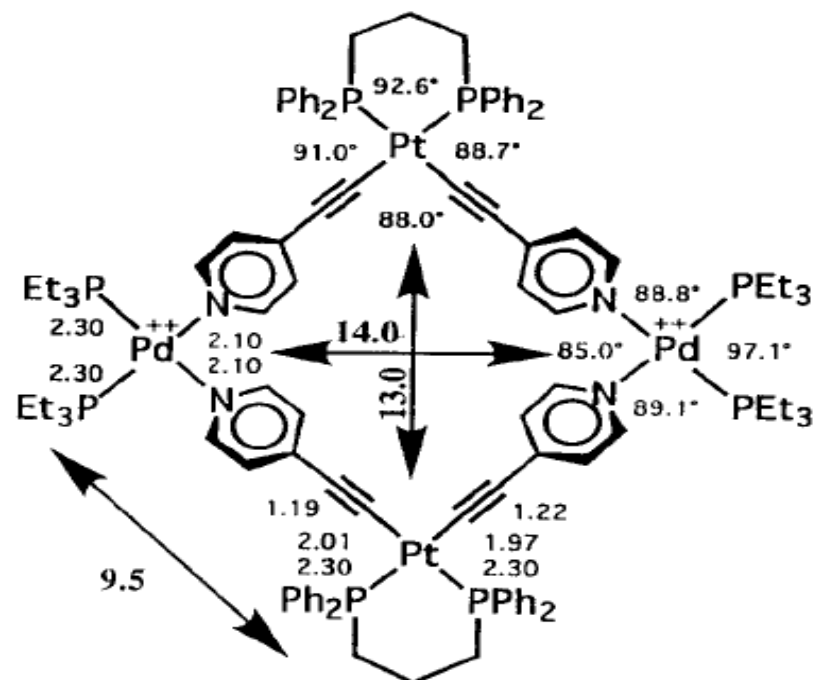
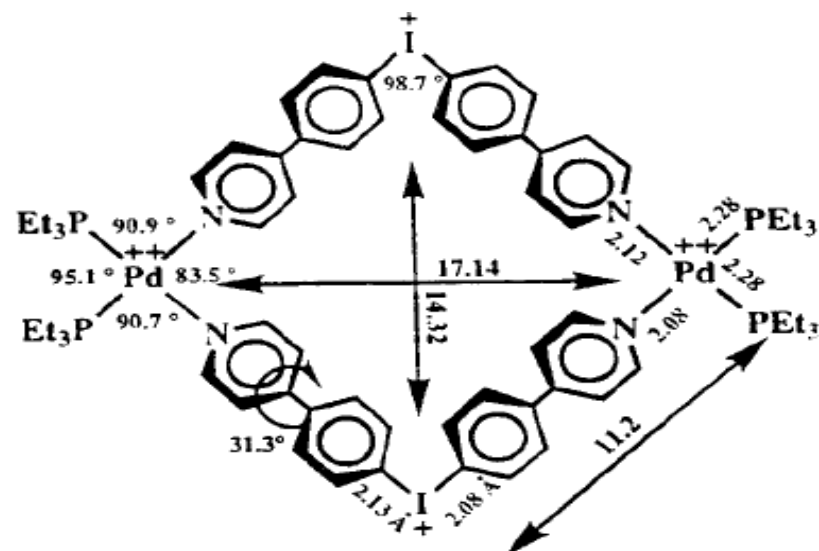
МЕТАЛЛАквадраты и МЕТАЛЛАпрямоугольники (Stang)



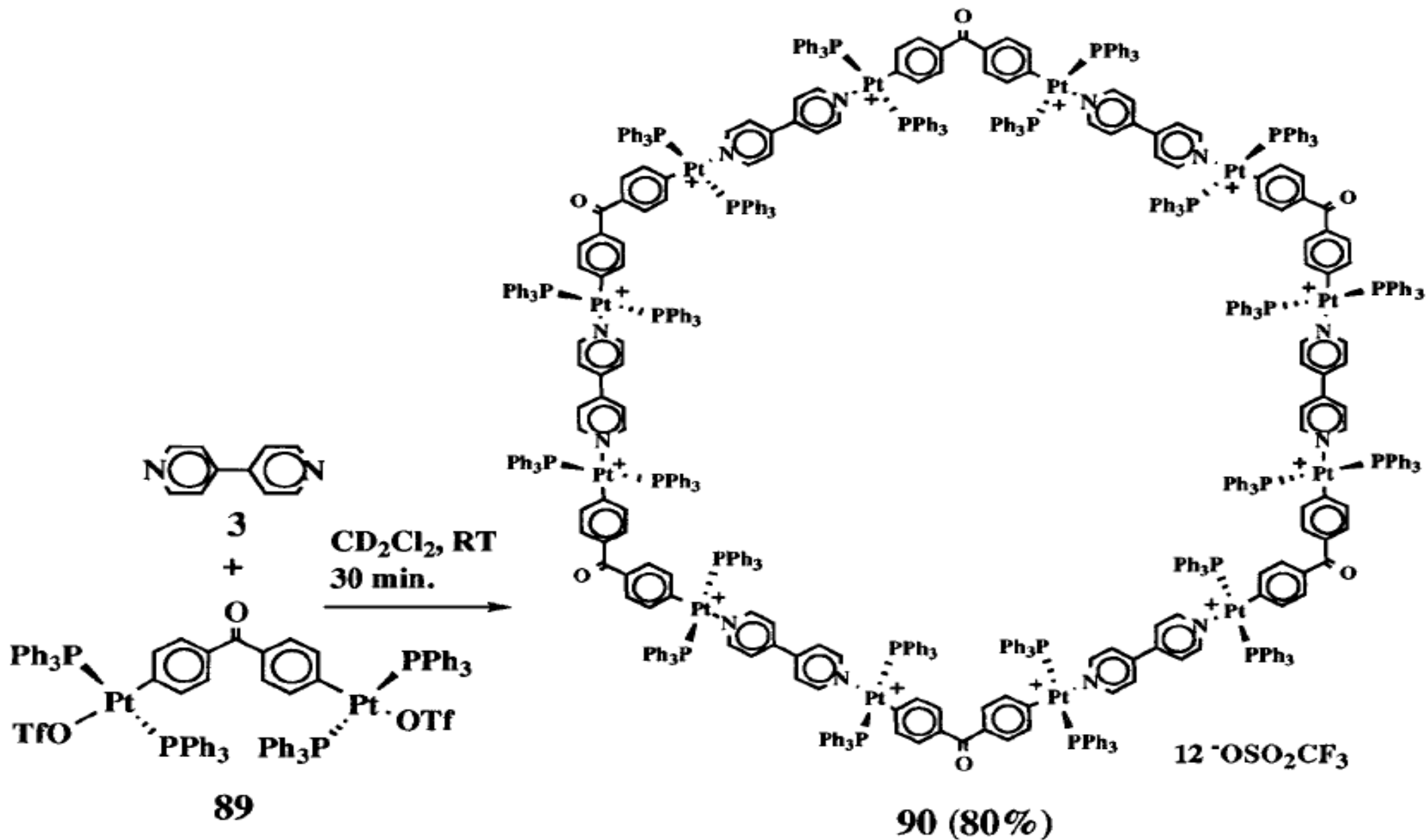
22. $M=\text{Pd}$
23. $M=\text{Pt}$



24. $M=\text{Pd}$ (84%)
25. $M=\text{Pt}$ (74%)

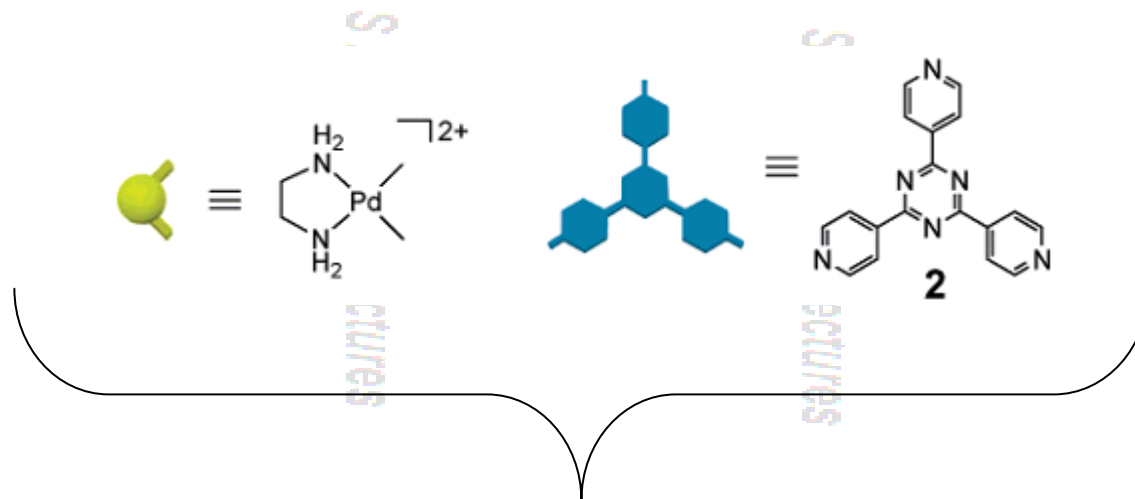


МЕТАЛЛАшестиугольники (Stang)

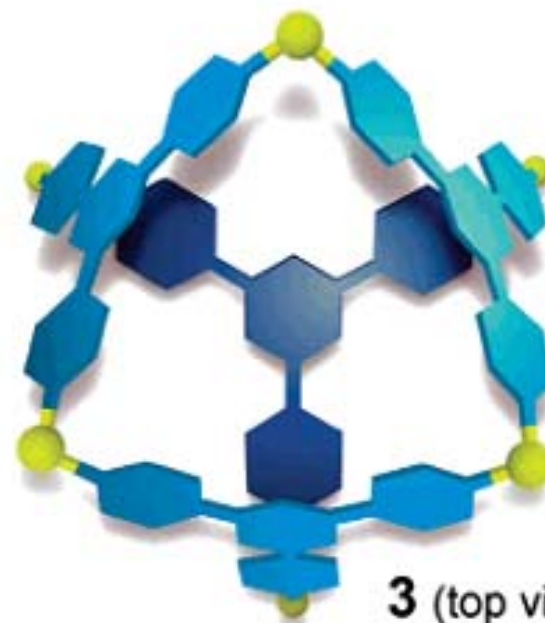
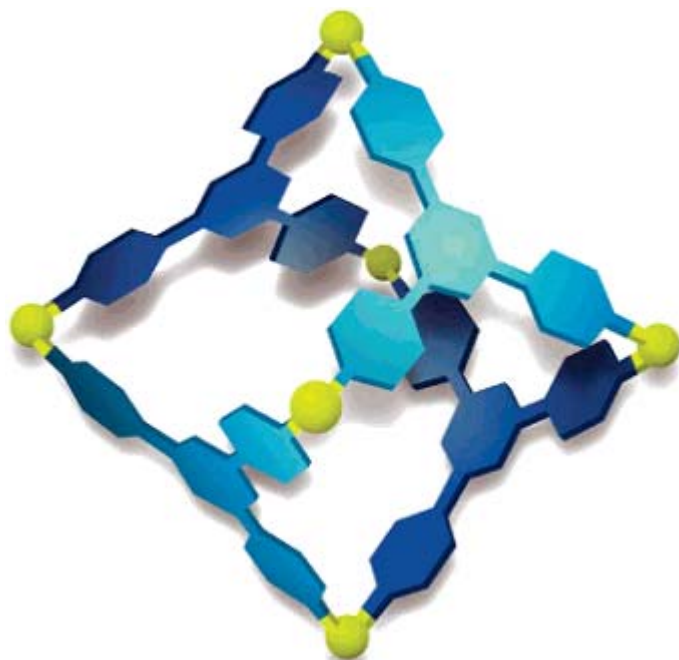


МЕТАЛЛАОктаэдры: $[\text{Pd}_6\text{L}_4]^{12+}$ (Fujita)

SZ Vaisadze's lectures

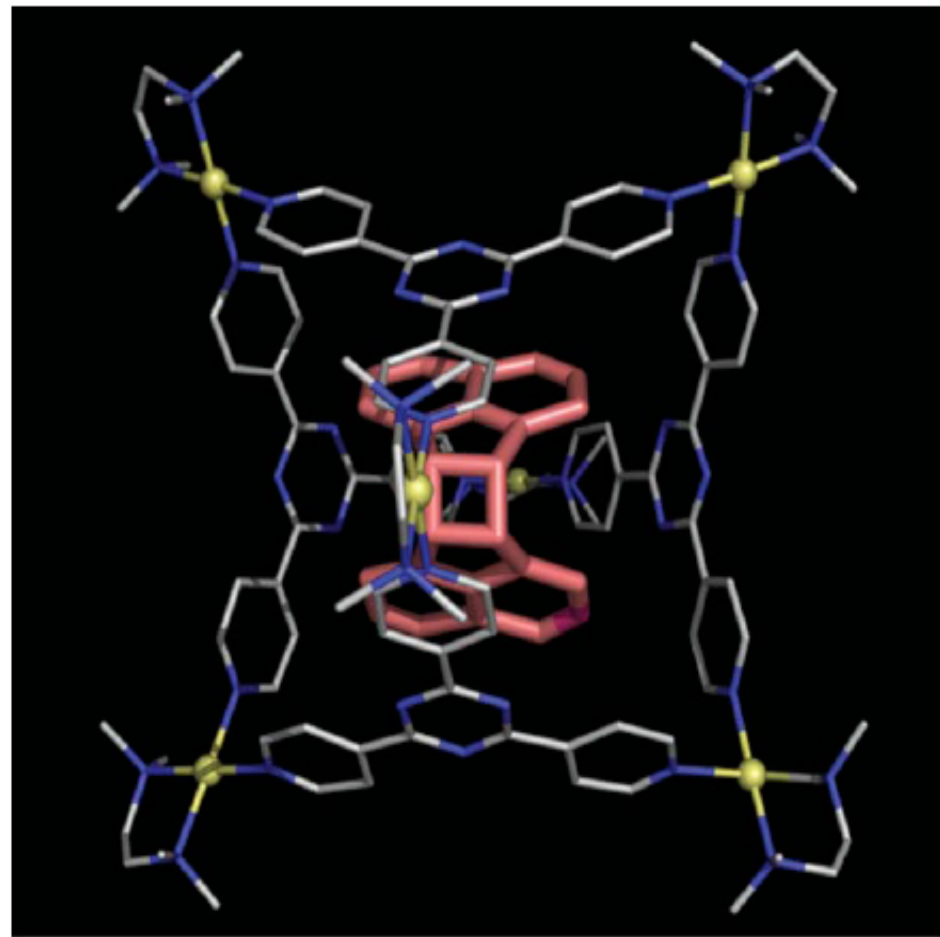
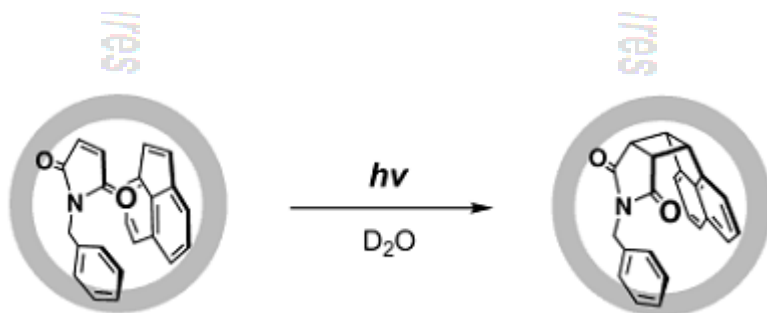
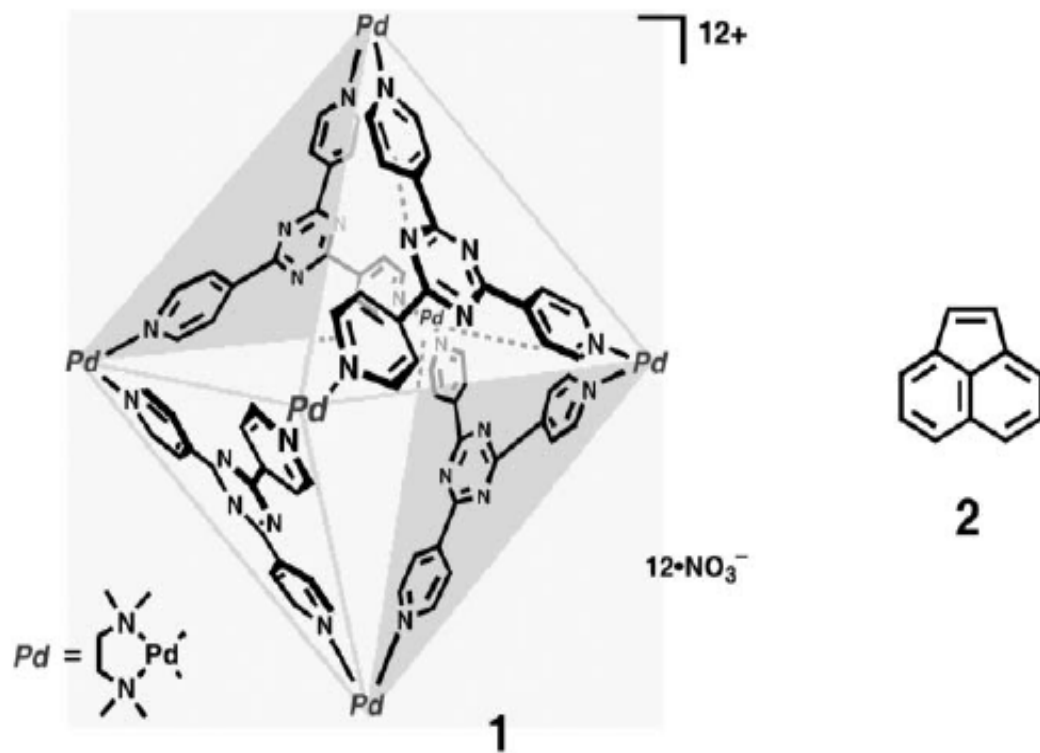


SZ Vaisadze's lectures



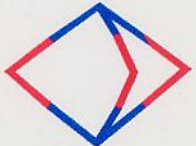
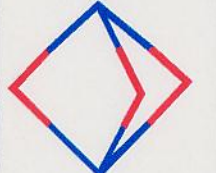
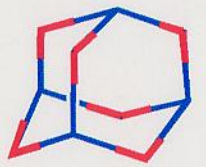
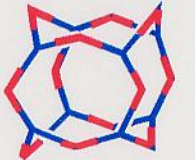
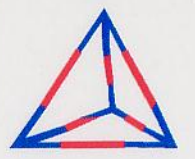
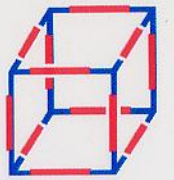
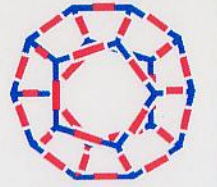
3 (top view)

МЕТАЛЛАоктаэдры: ускорение и изменение селективности реакций циклоприсоединения внутри капсулы $[\text{Pd}_6\text{L}_4]^{12+}$ (Fujita)



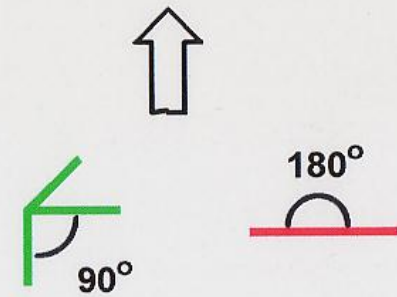
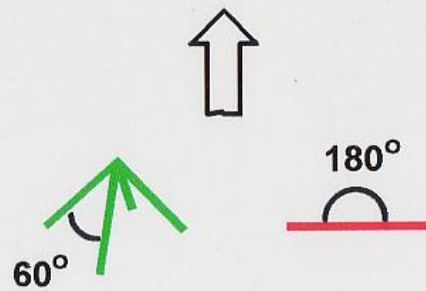
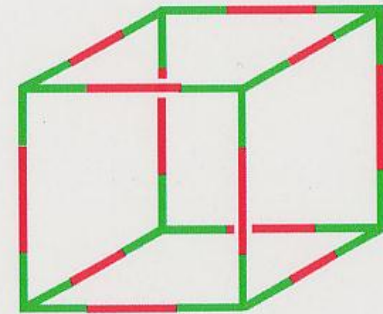
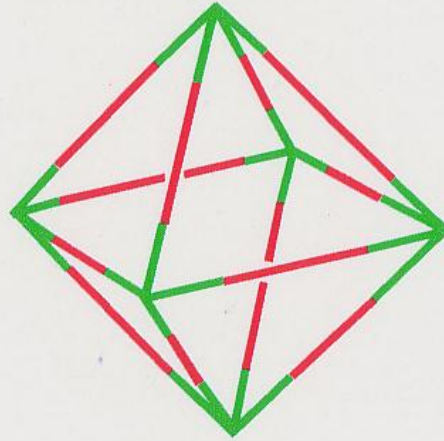
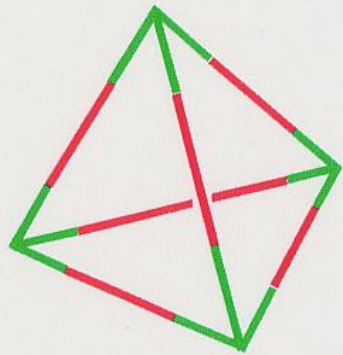
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ LEGO[®] (Stang)

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	

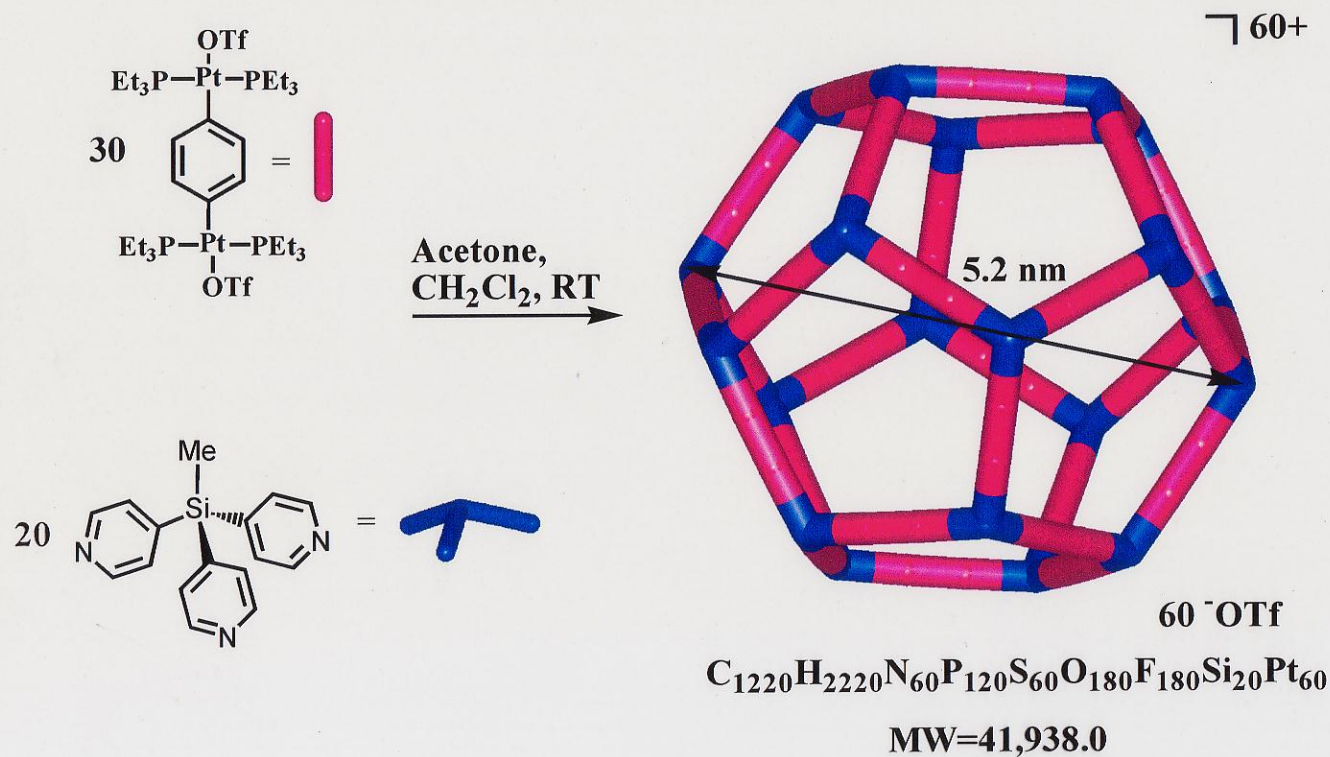
МЕТАЛЛПолиэдры: (Stang)

Edge-Directed Self-Assembly



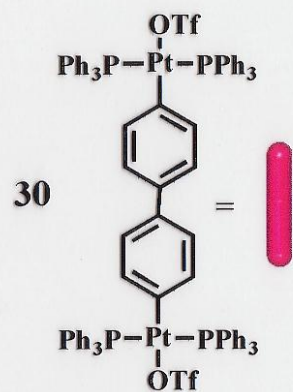
МЕТАЛЛАполиэдры: (Stang)

Self-Assembly of a Nanoscopic Silicon Dodecahedron

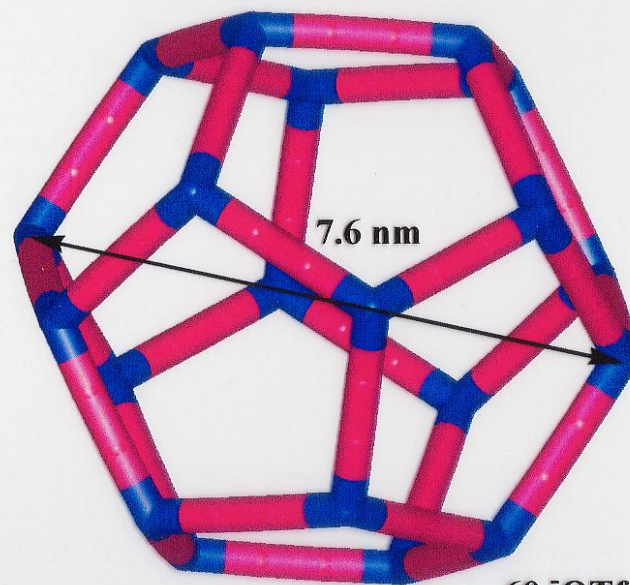
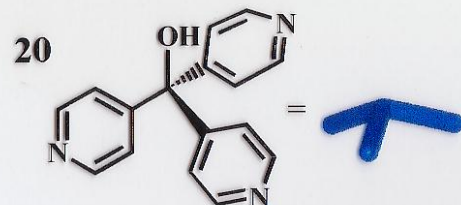


МЕТАЛЛАполиэдры: (Stang)

Self-Assembly of a Nanoscopic Dodecahedron



Acetone,
 CH_2Cl_2 , RT
 95%

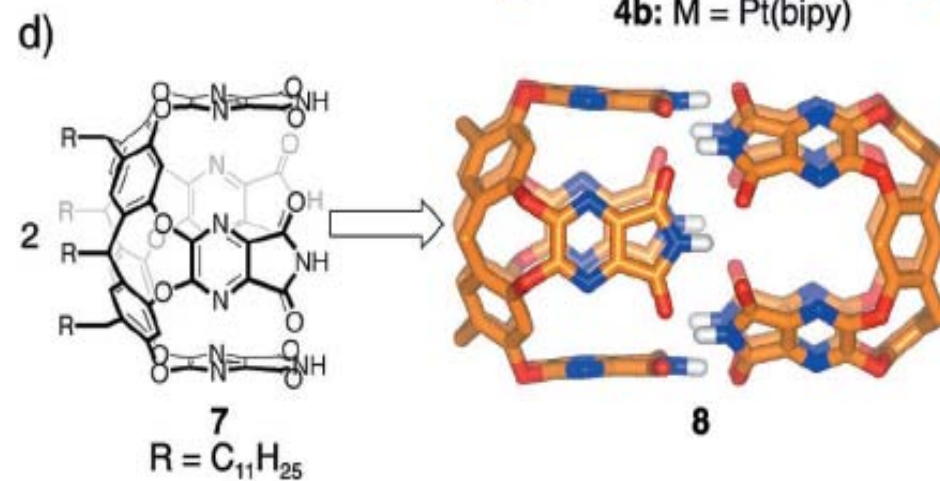
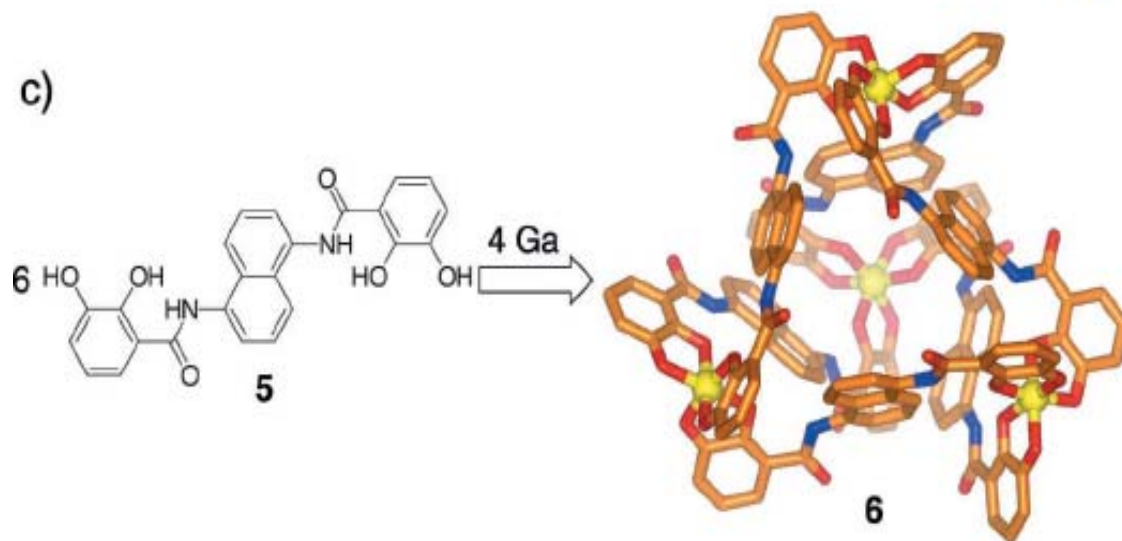
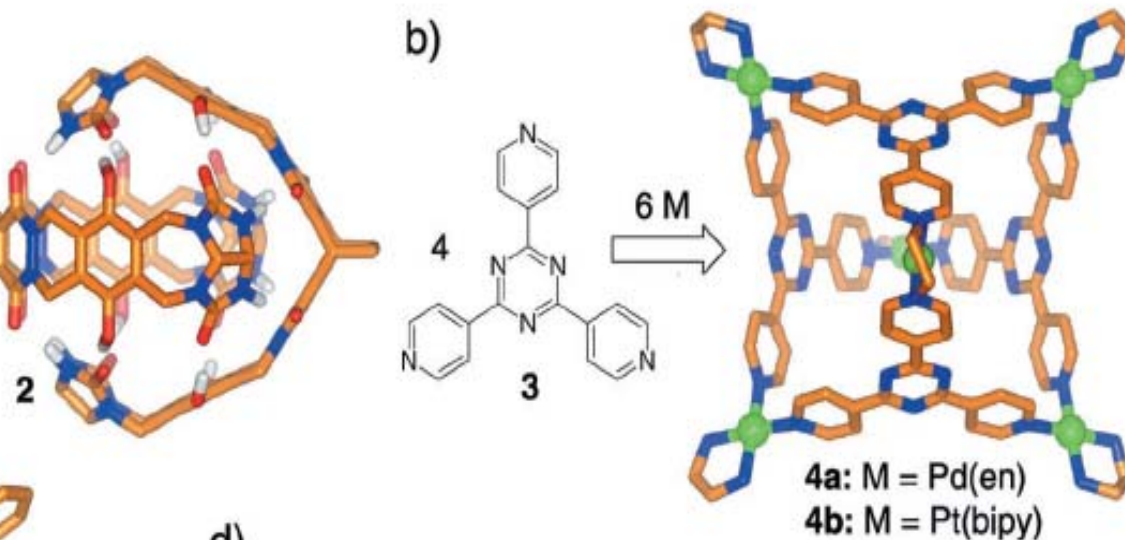
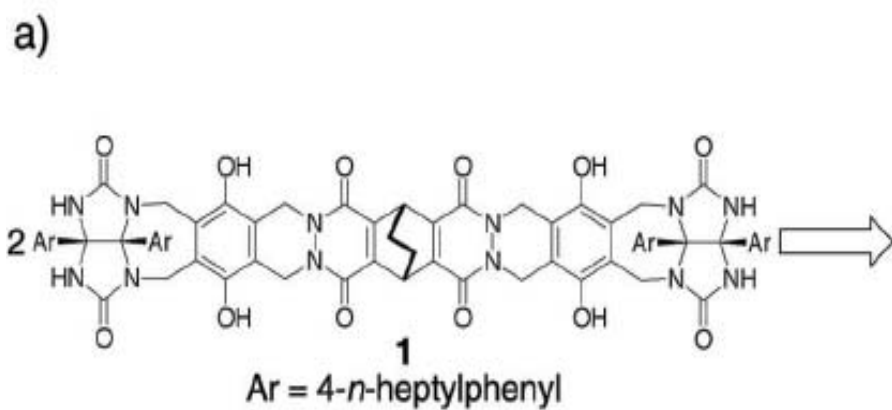


60 OTf

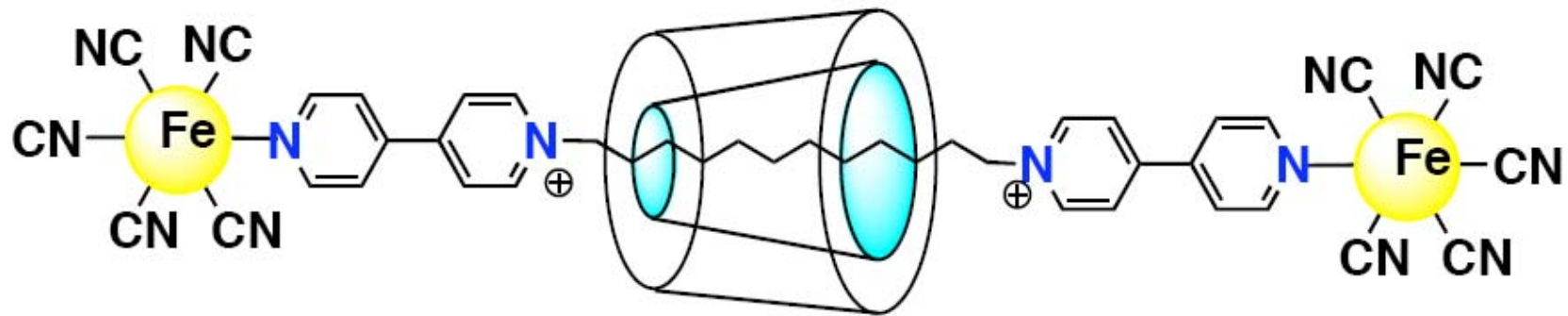
$\text{C}_{2900}\text{H}_{2300}\text{N}_{60}\text{P}_{120}\text{S}_{60}\text{O}_{200}\text{F}_{180}\text{Pt}_{60}$
 MW=61,955.4

60+

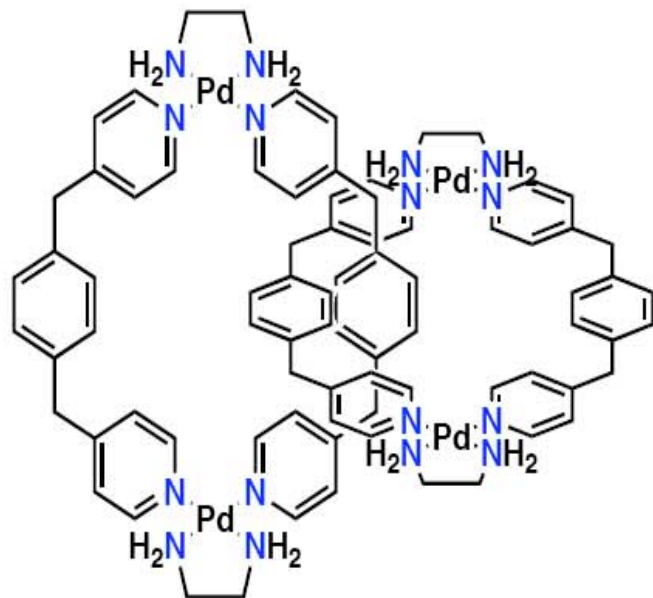
РАЗНООБРАЗИЕ нанокапсул:



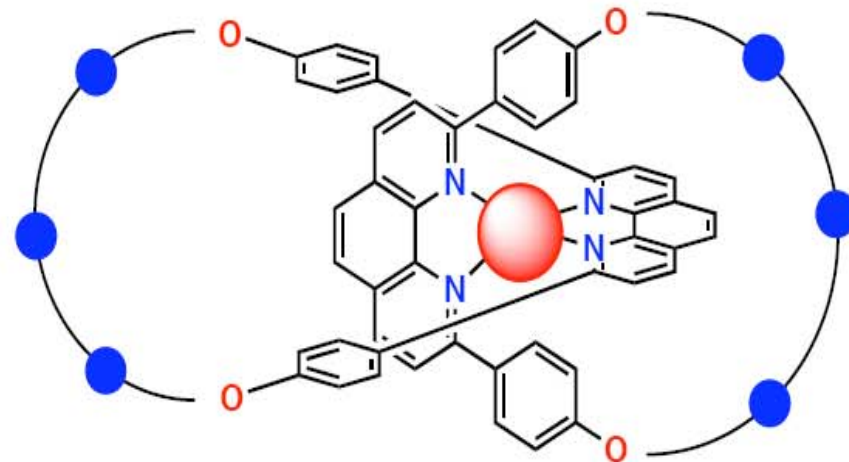
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ машины



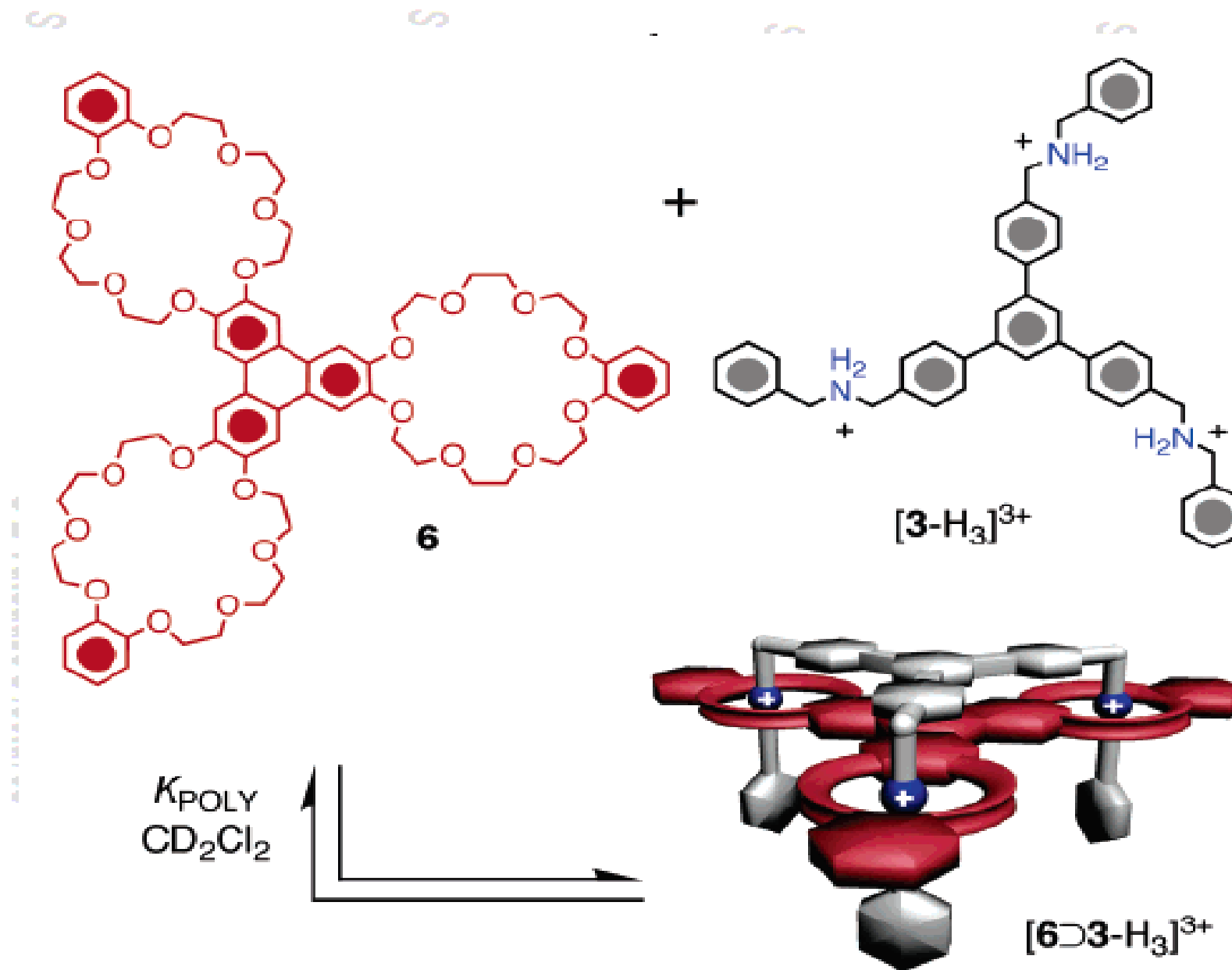
РОТАКСАНЫ



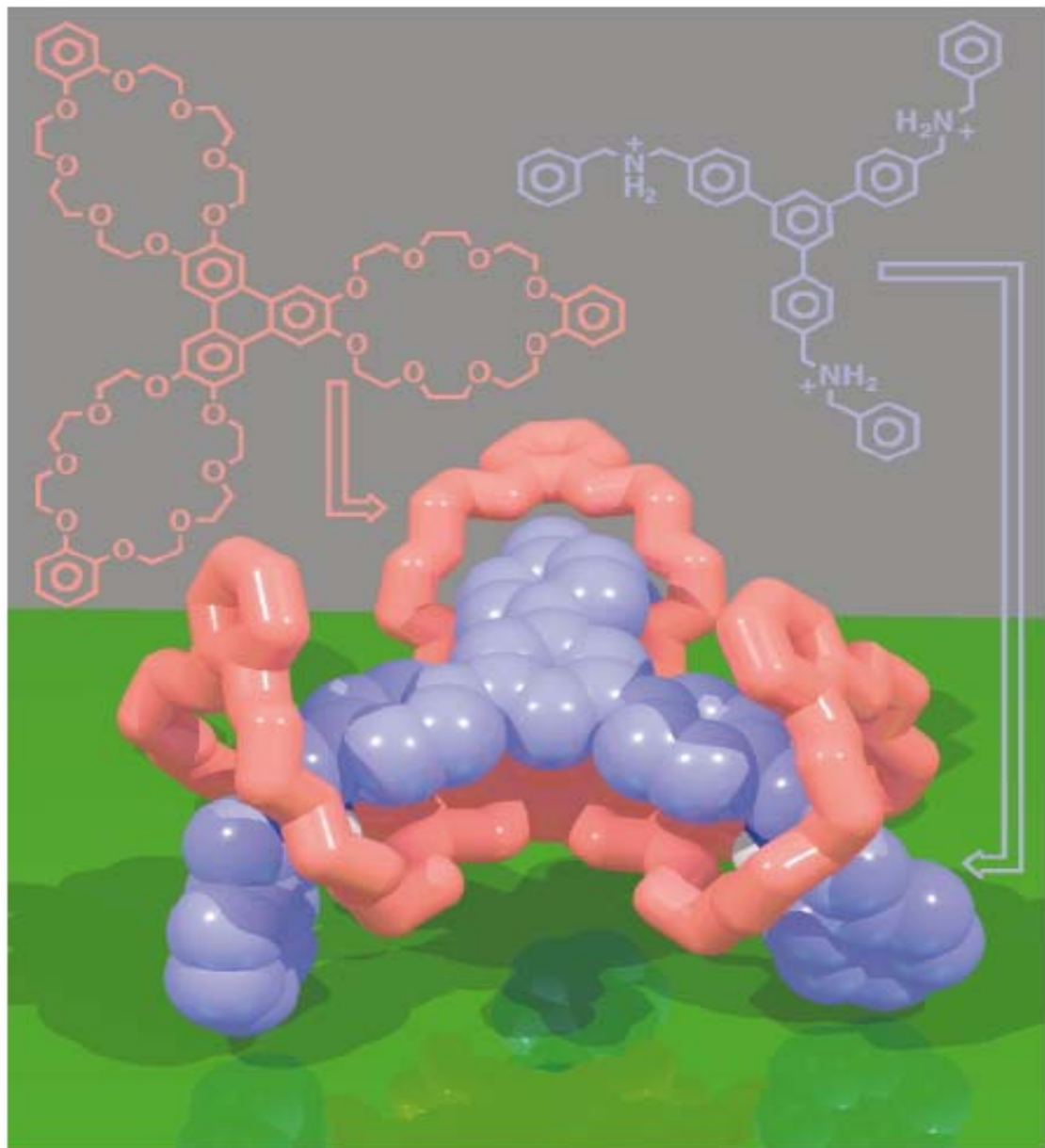
КАТЕНАНЫ



МОЛЕКУЛЯРНЫЕ машины



МОЛЕКУЛЯРНЫЕ машины



S Z Vaisadze's lectures

S Z Vaisadze's lectures

S Z Vaisadze's lectures

S Z Vaisadze's lectures

S Z Vaisadze's lectures

S Z Vaisadze's lectures

