

Д.х.н., проф. Вацадзе Сергей Зурабович
Химический факультет
Лекция 6

Супрамолекулярные подходы к синтезу нанообъектов



Контрольные вопросы

Лекция 6. Супрамолекулярные полимеры.

1. Координационные полимеры (КП) как подкласс СМ полимеров.
2. 1D, 2D и 3D КП – цепочки, сетки и каркасы – геометрические требования к тектонам.
3. СМ гели. СМ принципы строения цепочек. Молекулярный, нано- и макроуровни структуры.
4. Примеры использования СМ гелей – гелирование органической и водной фазы для их разделения, темплаты для синтеза неорганических материалов.
5. СМ металлогели. Понятие об «умных» и «стимулотропных» материалах.
6. Перспективы применения СМ подходов к получению наноматериалов.

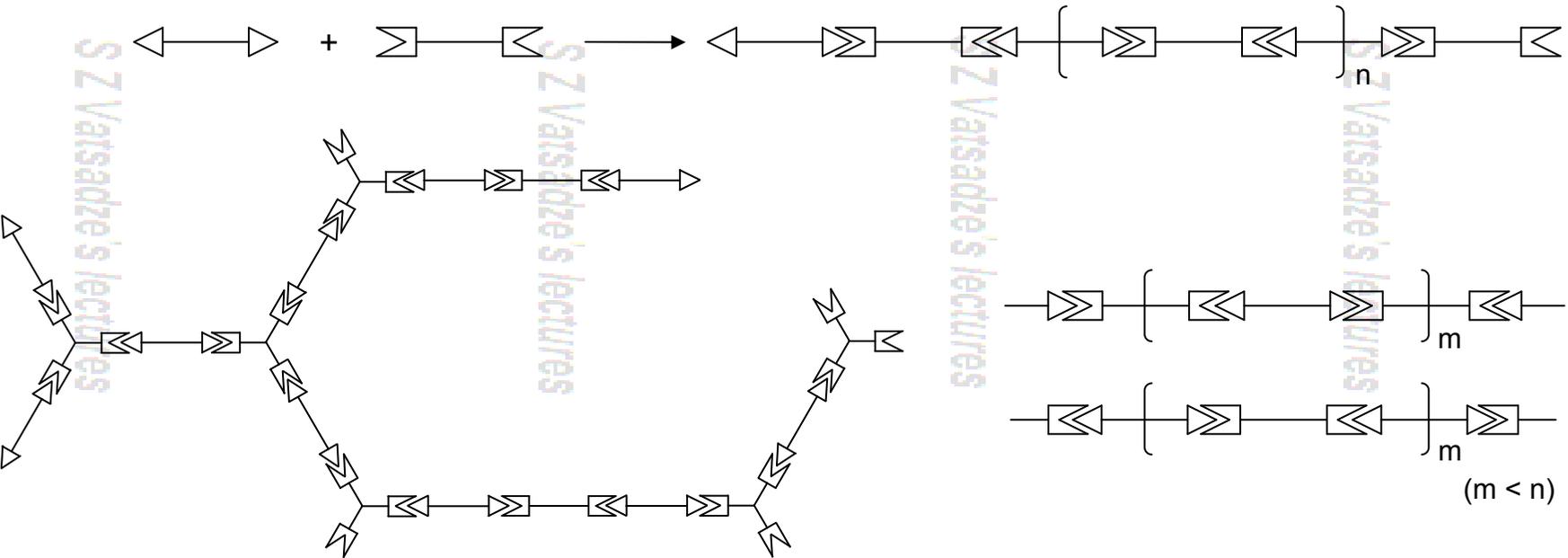
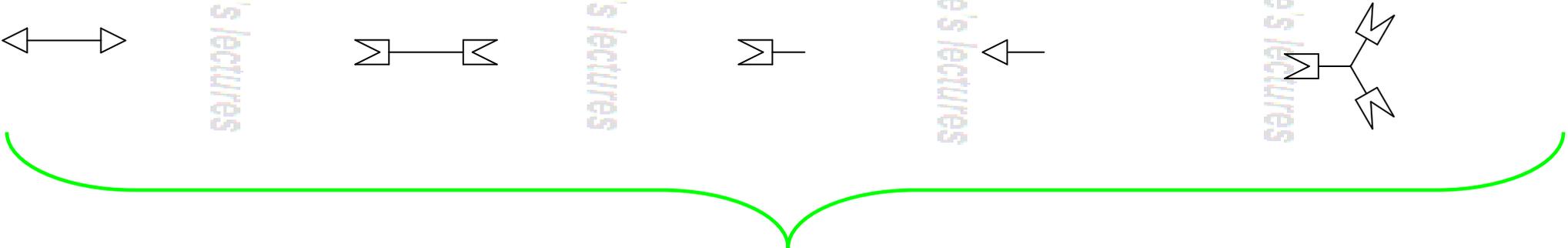
ЧАСТЬ III

Экзо-рецепторы: Координационные полимеры



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ полимеры

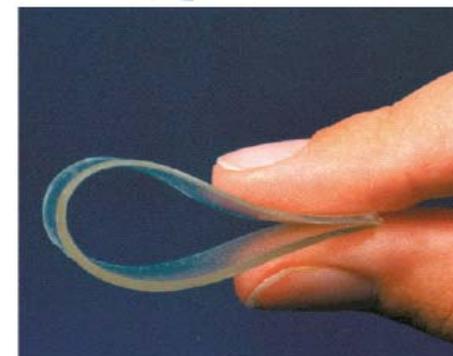
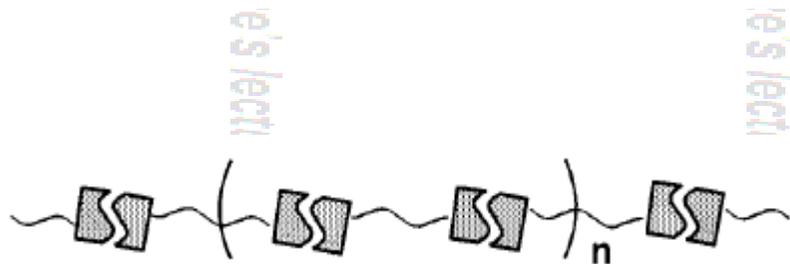
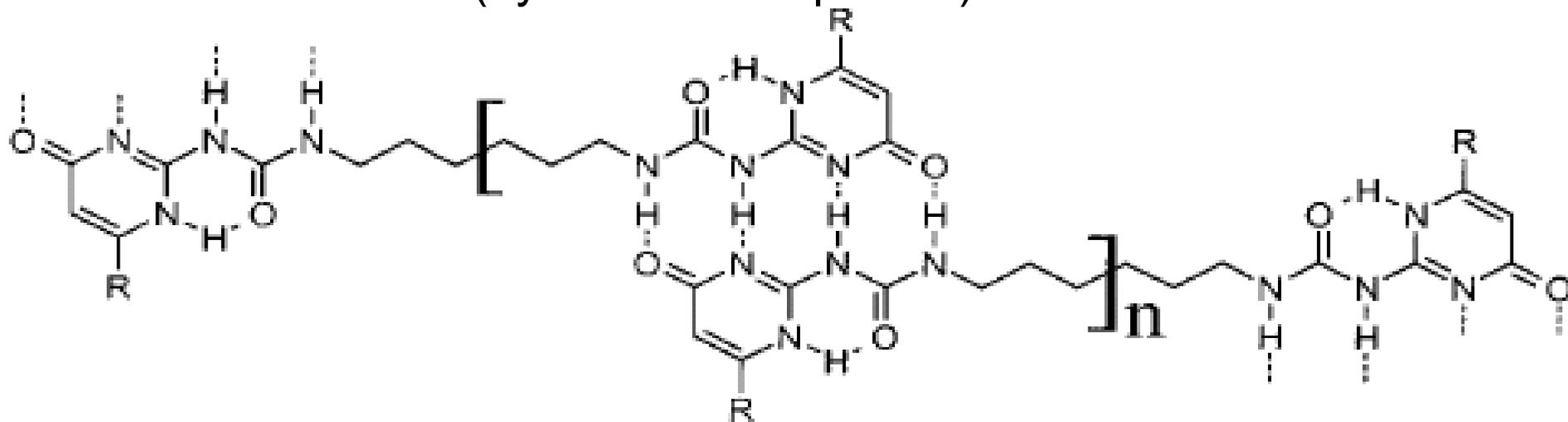
ПОЛИАССОЦИАЦИЯ **КОМПЛЕМЕНТАРНЫХ** МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ, СВЯЗАННЫХ С ПОМОЩЬЮ **НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ!**



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ полимеры

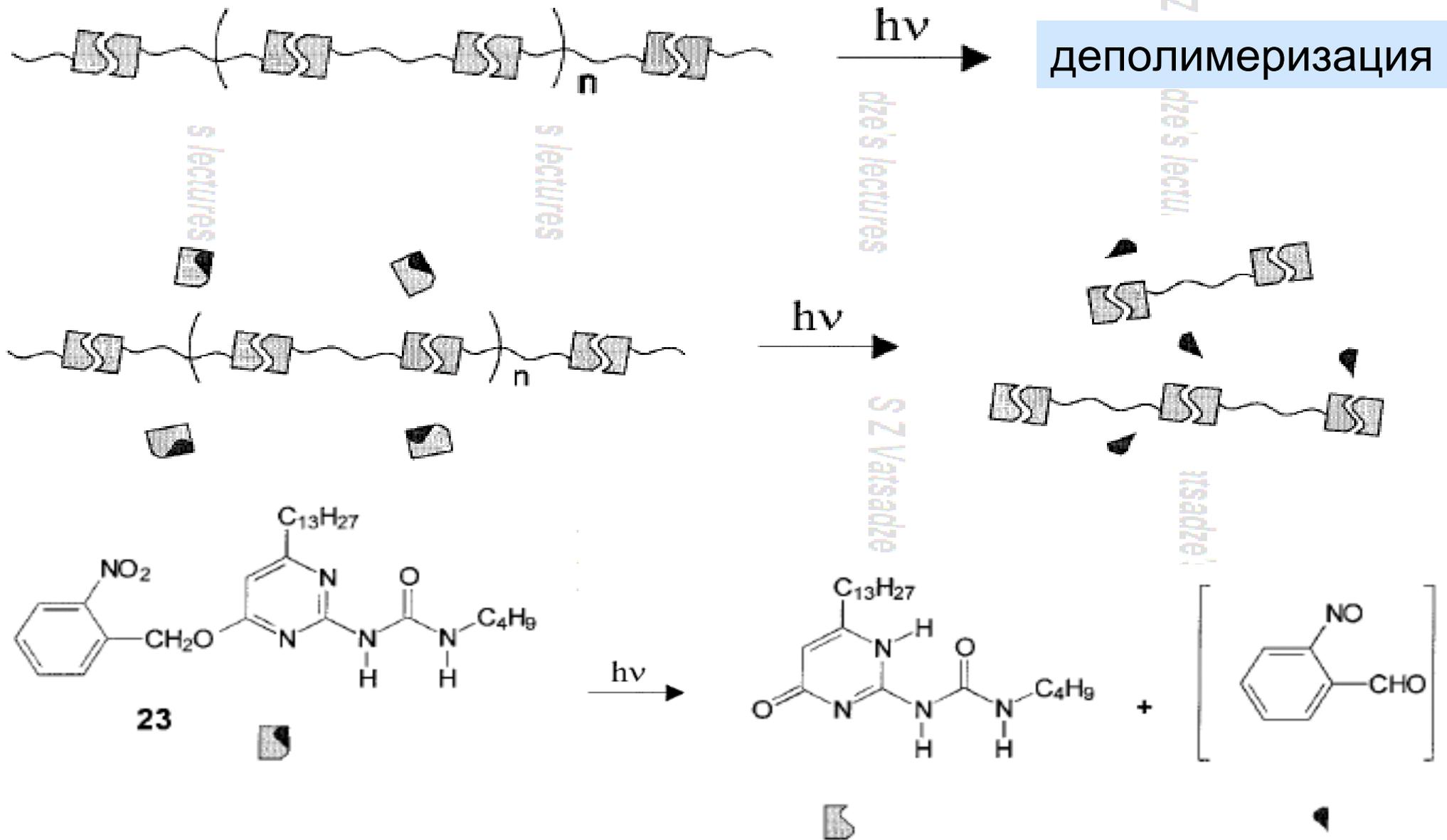
Обратимая природа сборки супрамолекулярных агрегатов открывает возможность создания материалов, которые могут изменять свои свойства в ответ на внешнее воздействие

→ “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)

Хелатирующие
(эндо-
бидентатные)
лиганды

Мостиковые (экзо-бидентатные) лиганды

Сонаправленные

Угловые

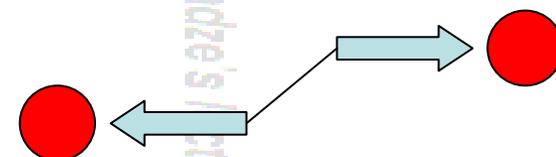
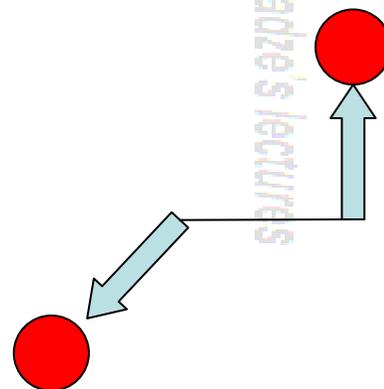
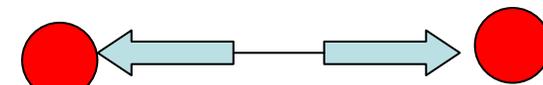
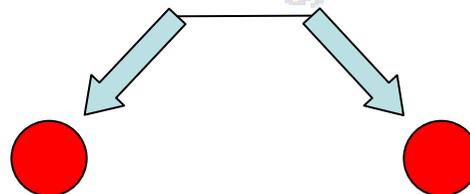
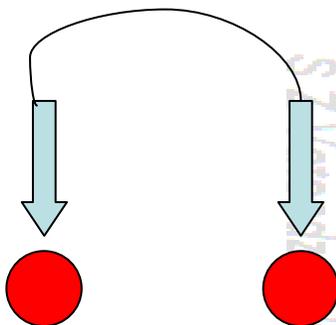
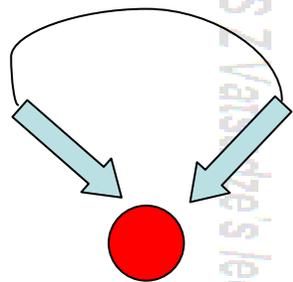
Линейные

$\sim 0^\circ$

$< 180^\circ$

180°

$\sim -90^\circ$



Дискретные

Полимерные

Координационные полимеры

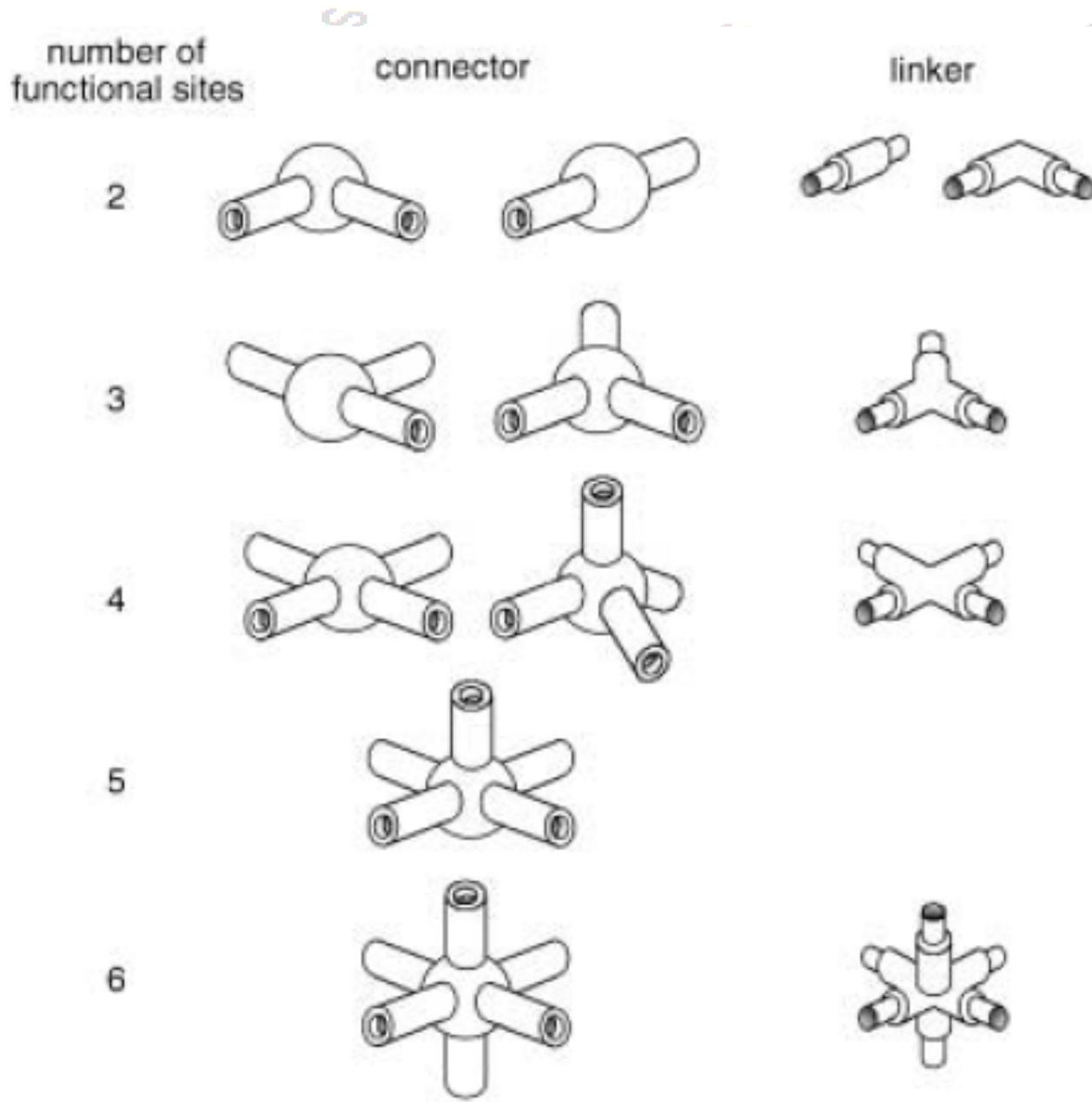


Решение задачи получения координационных полимеров включает в качестве первого этапа синтез "экзо"-дентатных лигандов, способных служить мостиком между катионами металлов в бесконечном кристаллическом ансамбле. При этом геометрические требования к лиганду (направленность донорных электронных пар в пространстве,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

SZ Vatsadze's lectures

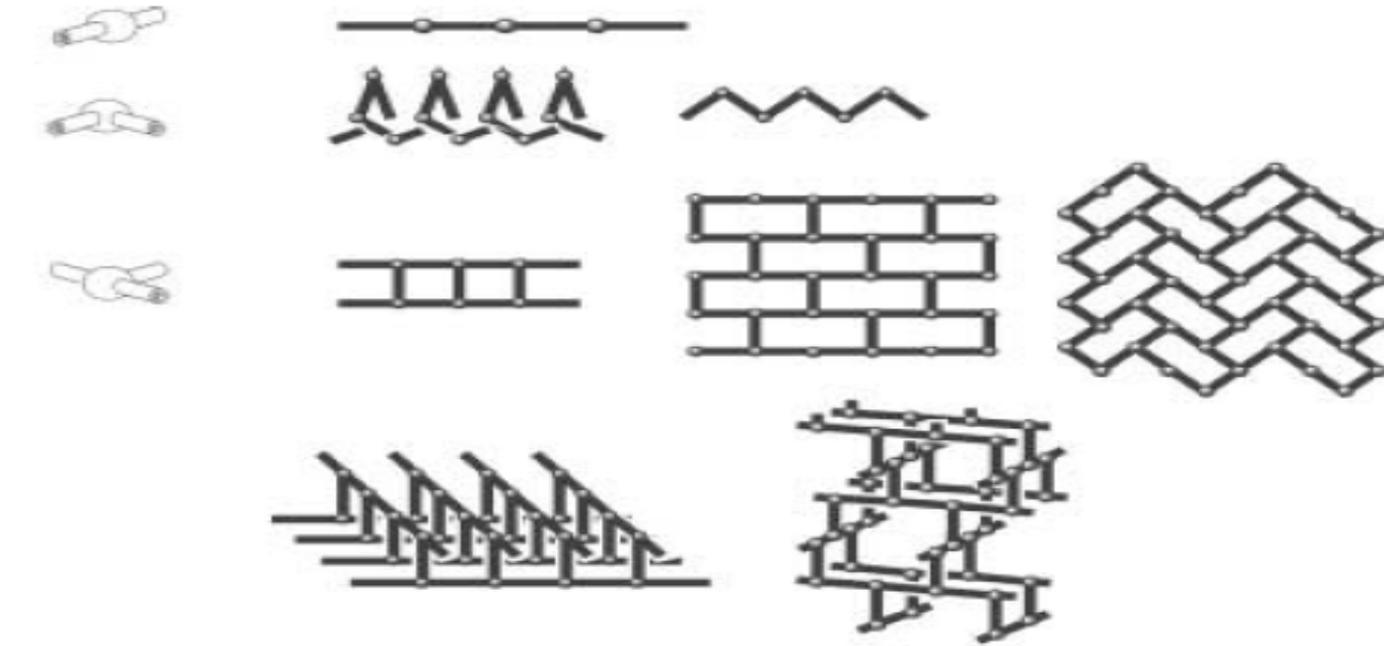
SZ Vatsadze's lectures



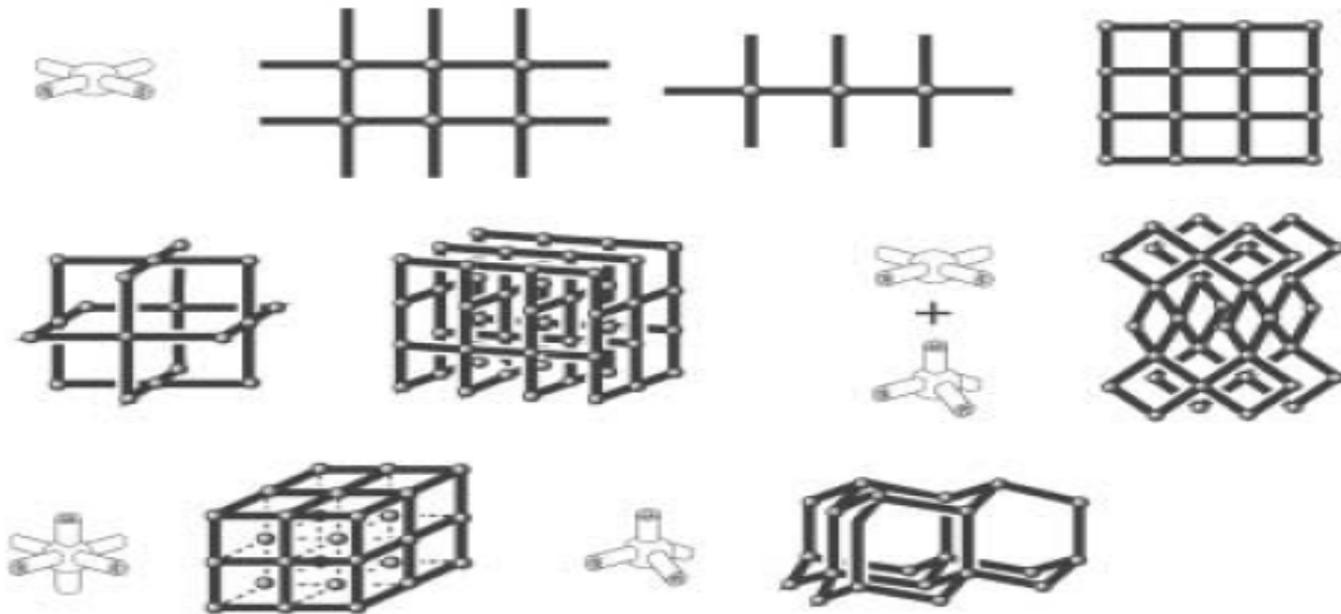
SZ Vatsadze's lectures

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЕ LEGO[®]

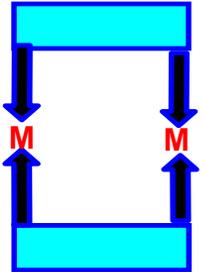
S Z Vatsadze's lectures



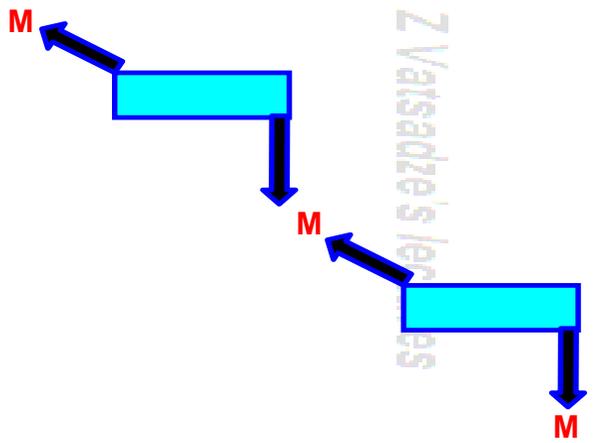
S Z Vatsadze's lectures



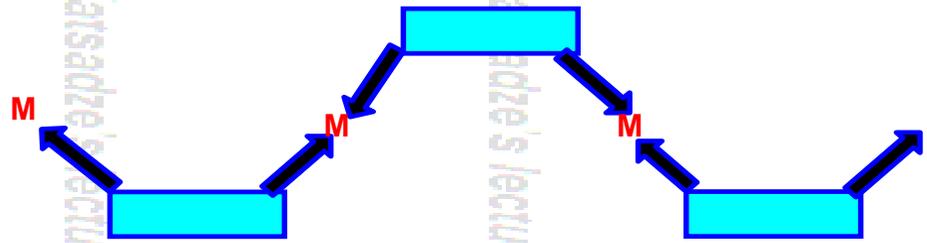
Различные первичные структурные мотивы (для линейной координации металла), определяемые конформацией гибкого лиганда



A
Цисоид-I / **син**



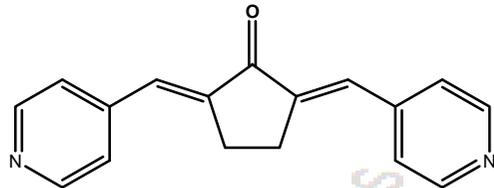
B
Трансоид / **анти**



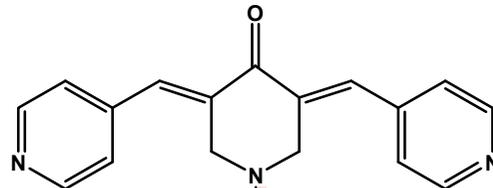
C
Цисоид-II / **анти**

Также возможно: цисоид-I / **анти**,
трансоид / **син**,
цисоид-II / **син**

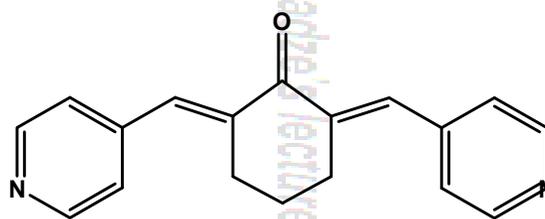
Дальнейшие взаимодействия между первичными мотивами, в конечном итоге приводящие к упаковке в кристалле, определяются балансом энергий, соответствующих супрамолекулярным синтонам (природа аниона, водородные связи, диполь-дипольные взаимодействия, стекинг, металлофильные контакты)



L2



L7

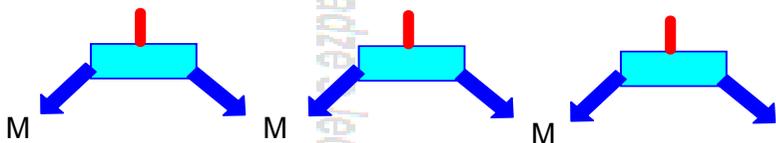


L8

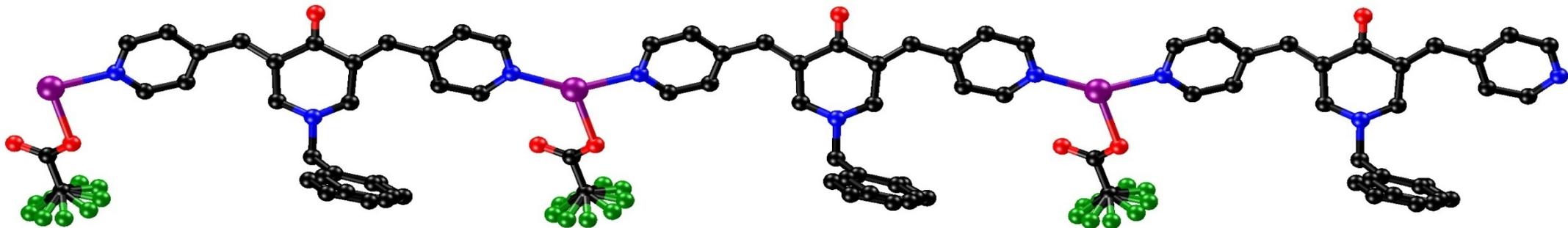
L2*AgCF₃CO₂
Ag...Ag 16.95(1)

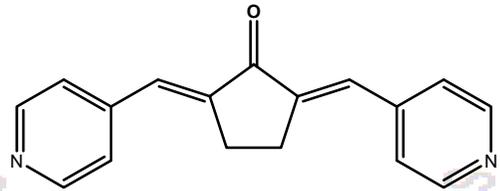
L7*AgCF₃CO₂
Ag...Ag 17.10(1)

L8*AgCF₃CO₂
Ag...Ag 17.263(3)

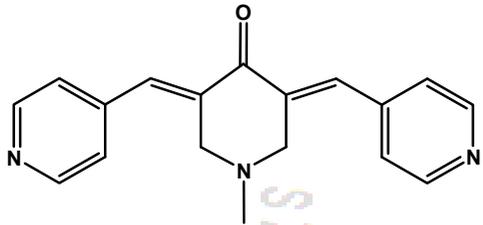


Син-цепочки:
характерные *только*
для трифторацетата серебра

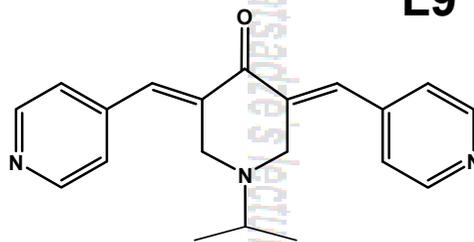




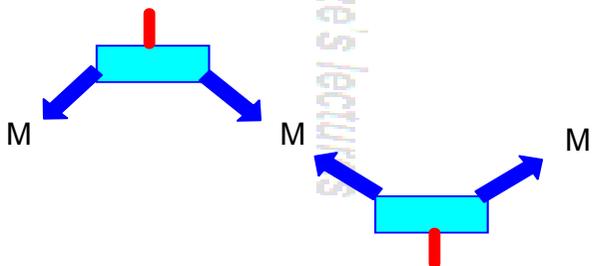
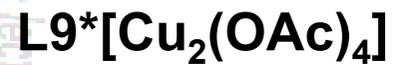
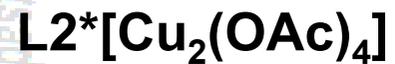
L2



L9



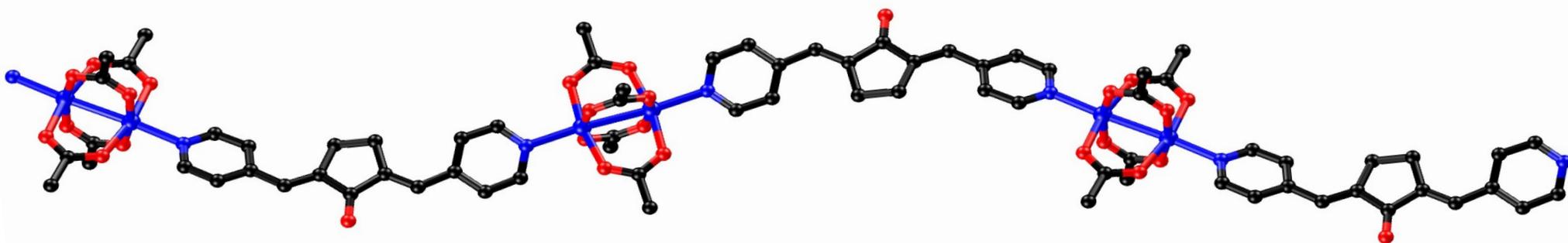
L10



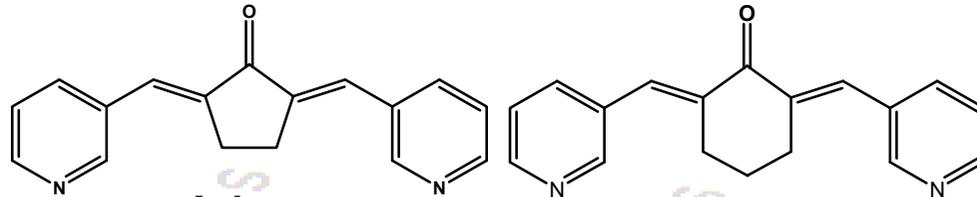
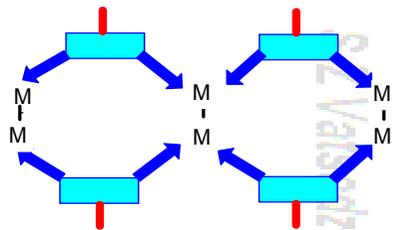
Анти-цепочки:

характерные *только* для

ацетата меди



Лесенки



L1

L3

L1*AgCF₃CO₂

Ag...Ag 14.485(9)

L3*AgNO₃

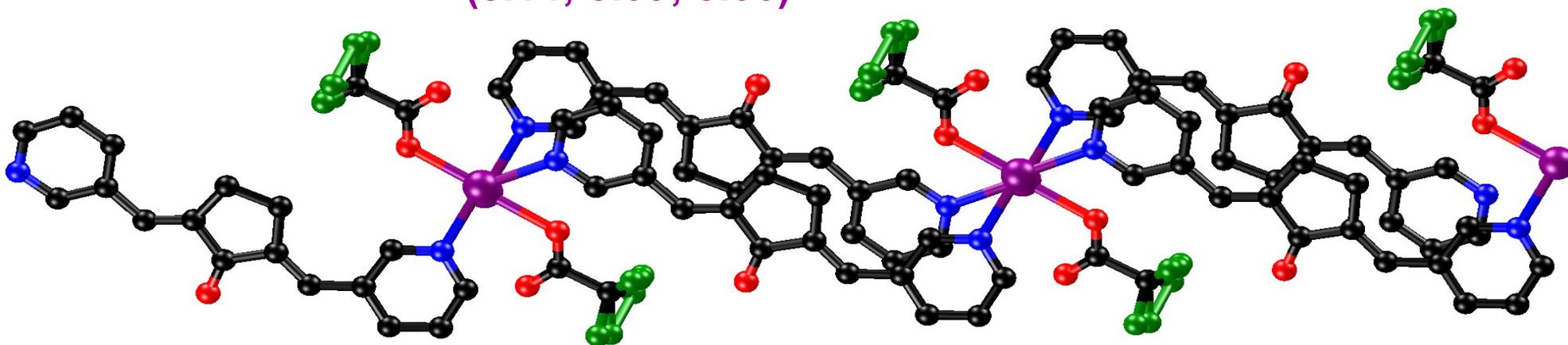
Ag...Ag 14.924(4)

L3*AgCF₃CO₂

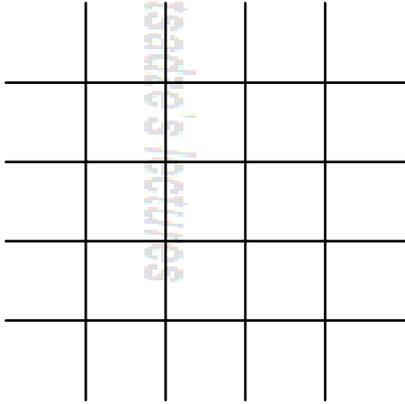
Ag...Ag 14.9614(6)



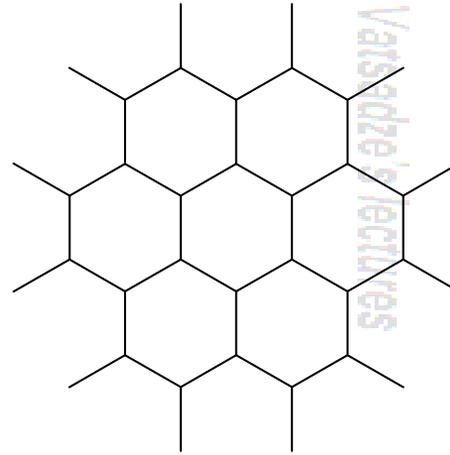
Аргентофильные вз-я
(3.14; 3.09; 3.06)



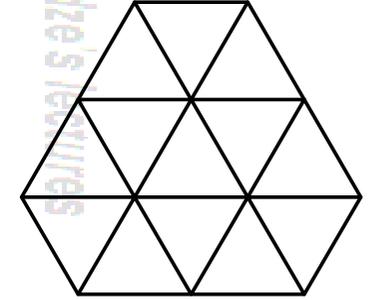
Правильные



4.4

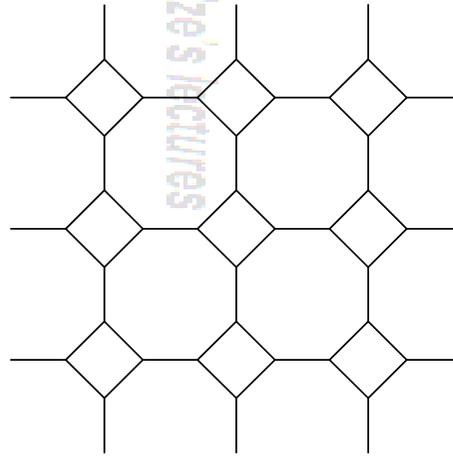


6.3



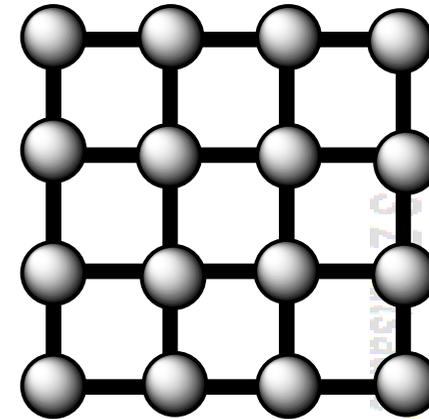
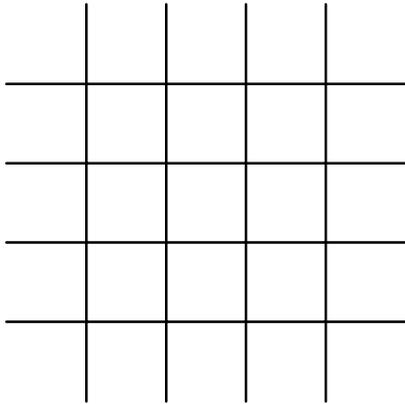
3.6

Полуправильная

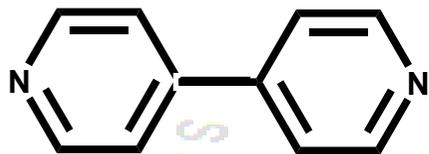


4.8²

Общий вид правильной 4.4 сетки

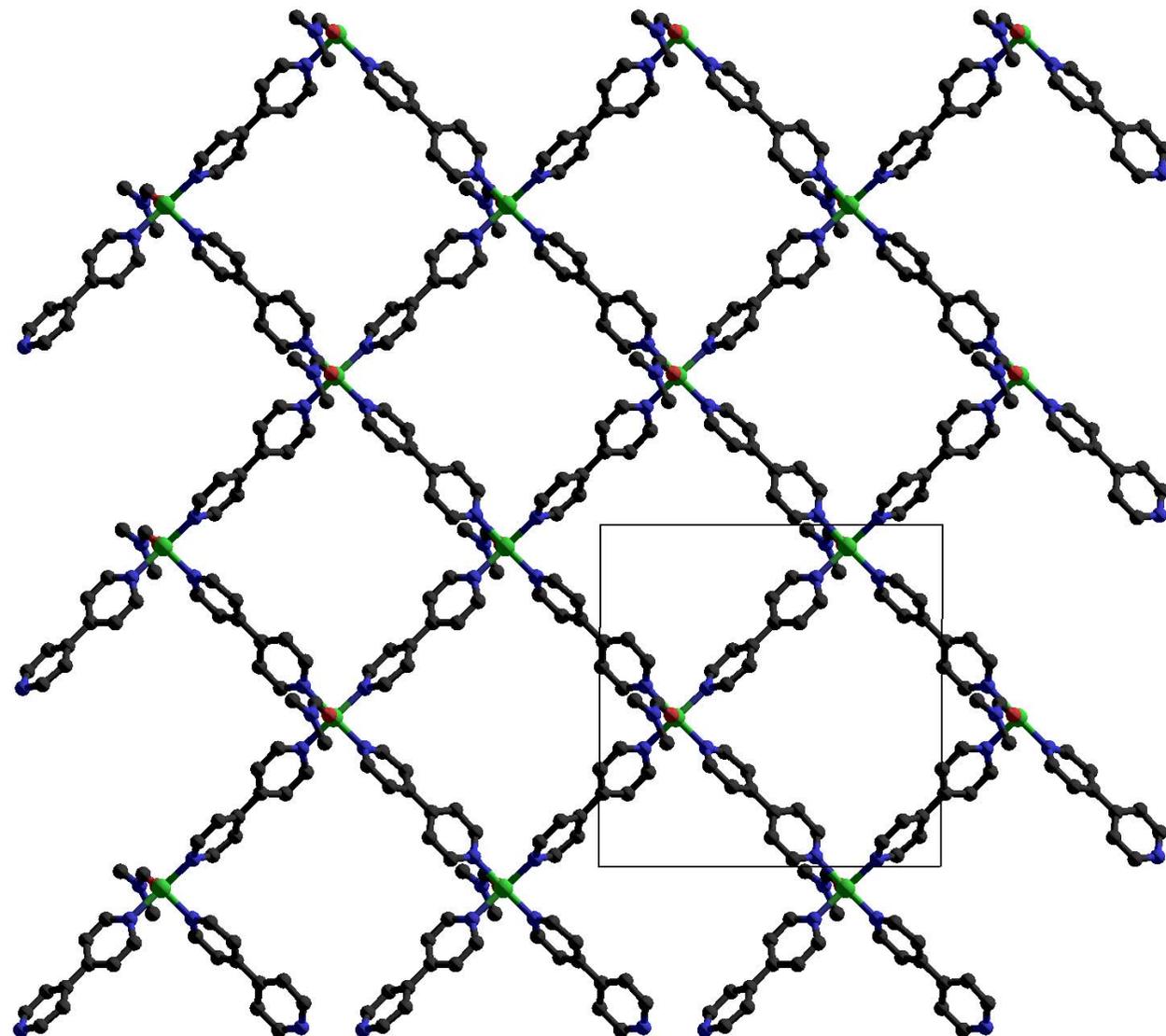


Комбинация комплементарных **тетракоординированного** металла (квадрат, вершина) и **линейного** бидентатного лиганда (ребро).

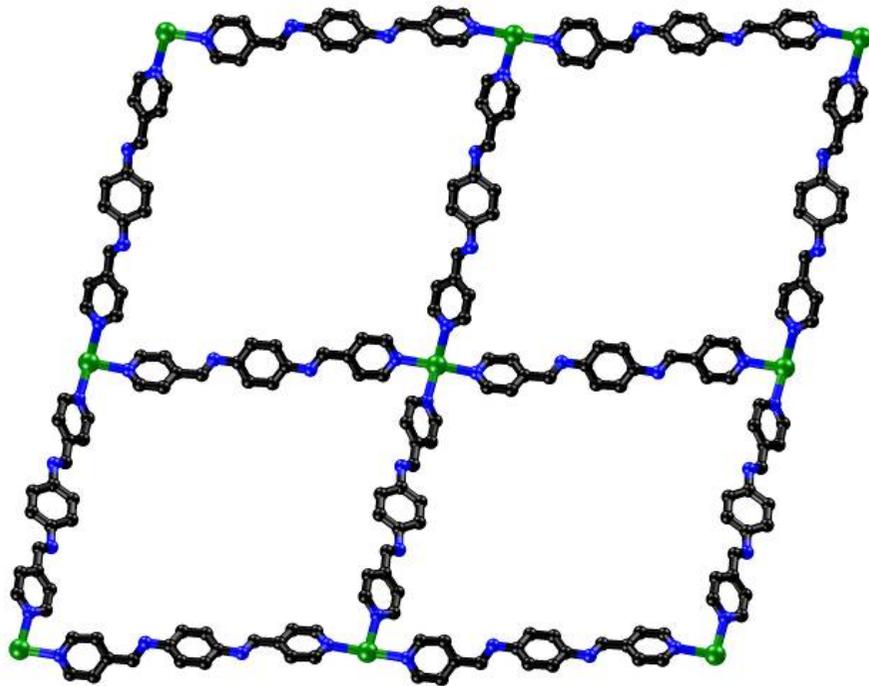
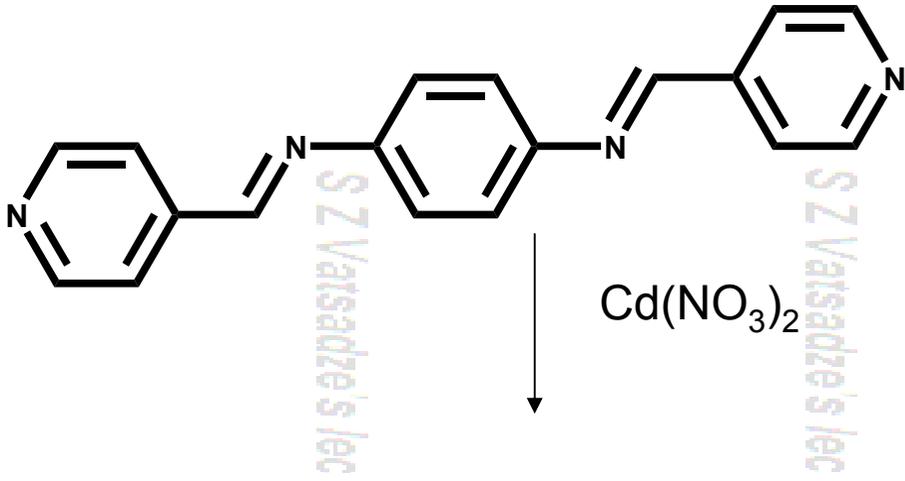


Cu^{2+}

1. Bisp + CuCl_2
2. + AgNO_3
3. Фильтрование AgCl
4. + 4,4'-bipy



$\text{Cu}\dots\text{Cu}$ 11.12x11.19

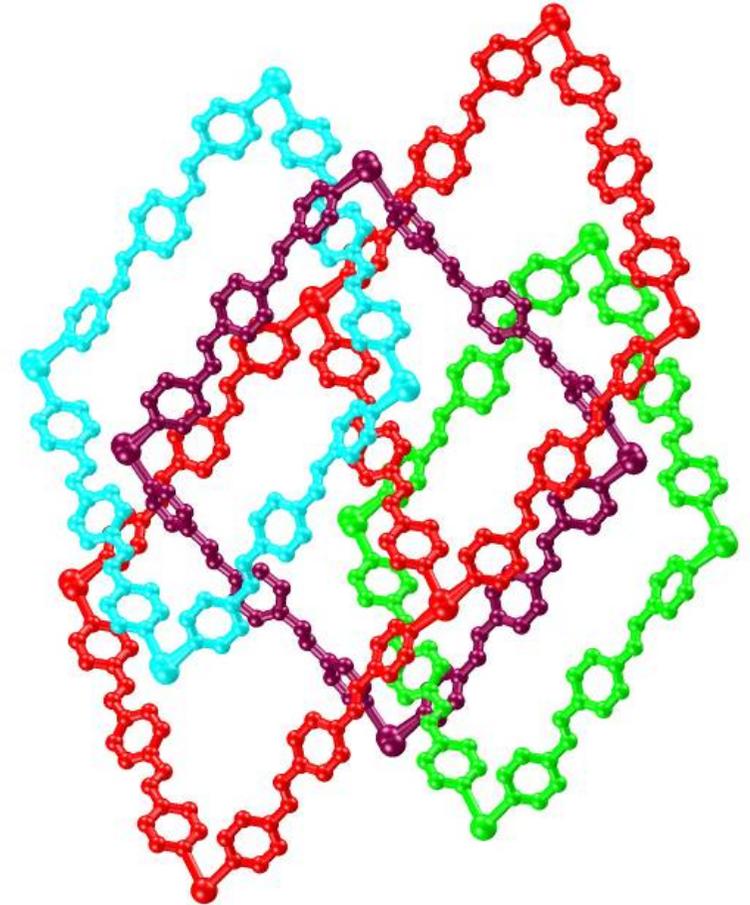


Cd...Cd 20.442x20.261



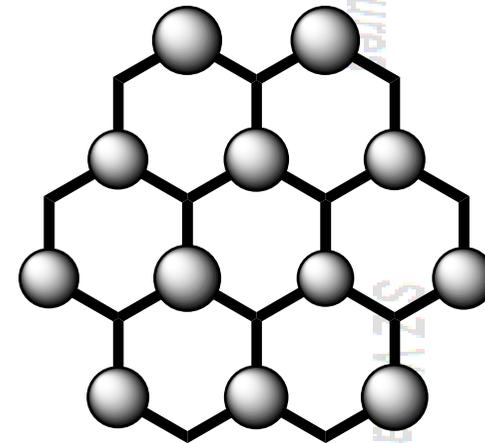
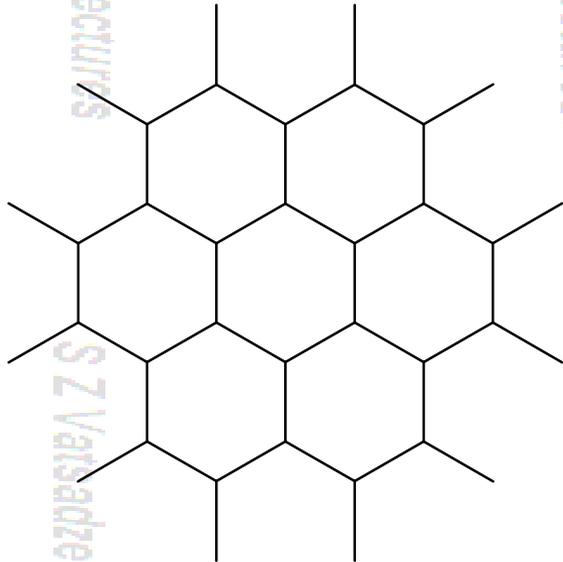
S Z Vaisadze's lectures

S Z Va



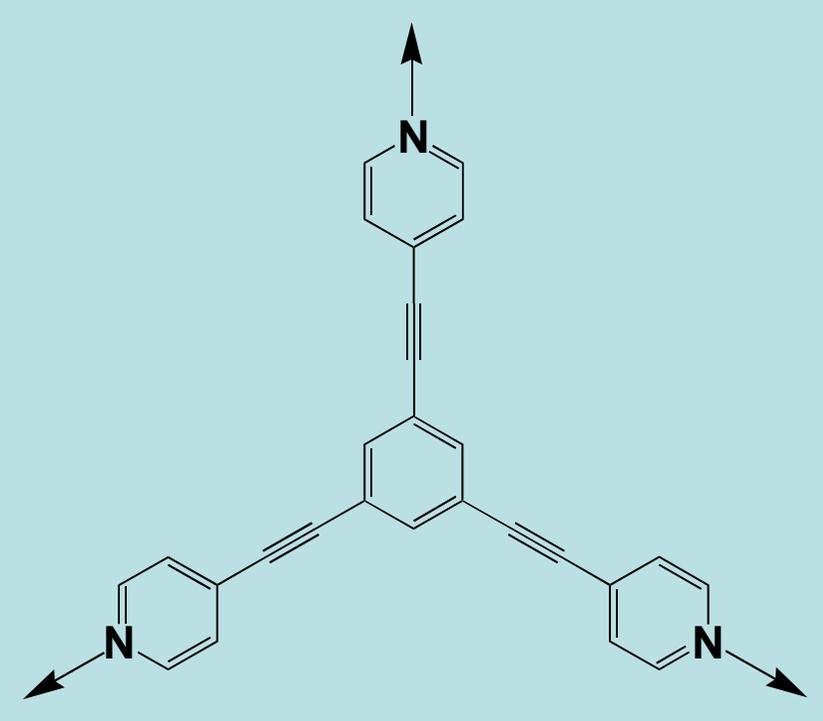
S Z Vaisadze's lectures

Общий вид правильной 6.3 сетки

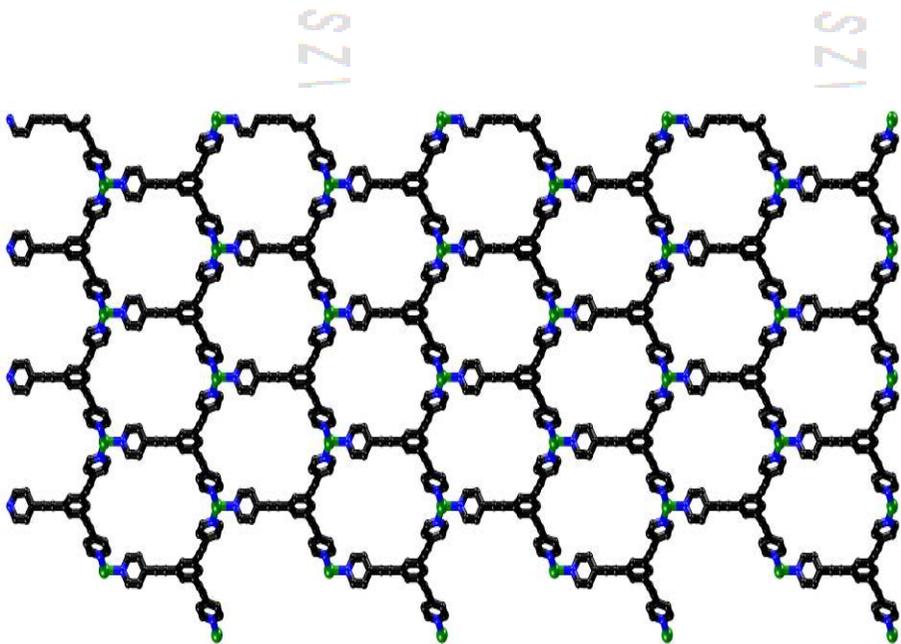
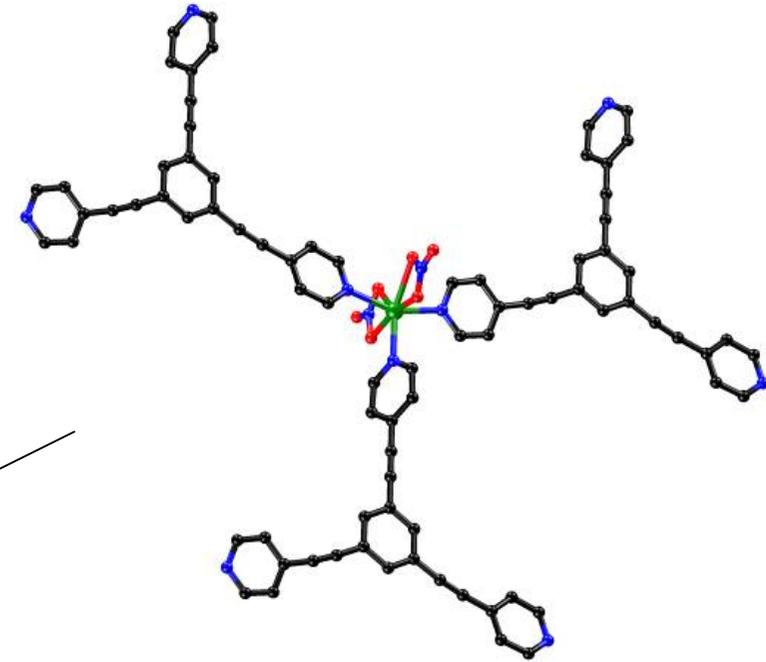


Комбинация комплементарных
трехкоординированного металла
(треугольник, вершина) и
тридентатного лиганда (треугольник,
вершина+ребро).

Экзо-рецепторы 2D



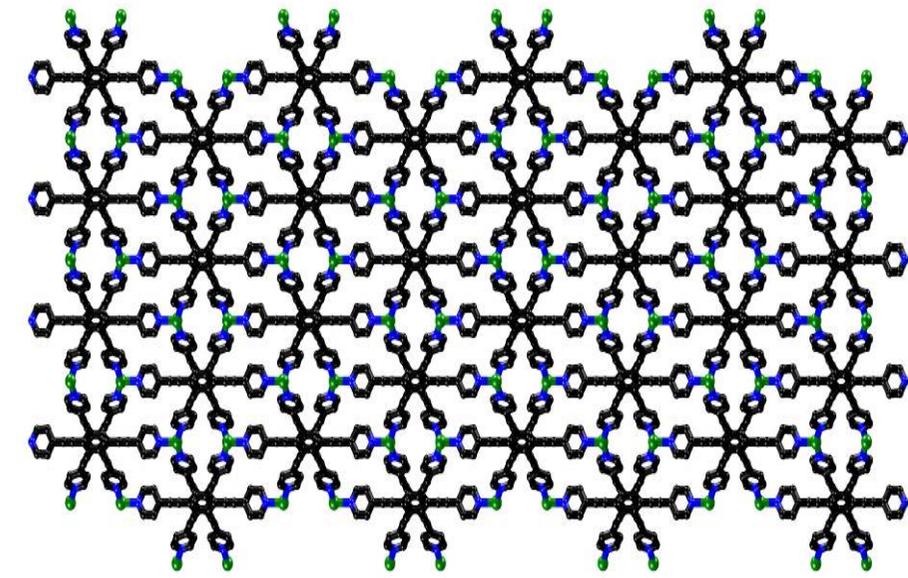
S Z Vatsadze's lectures

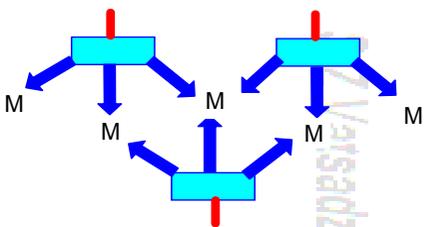


S Z

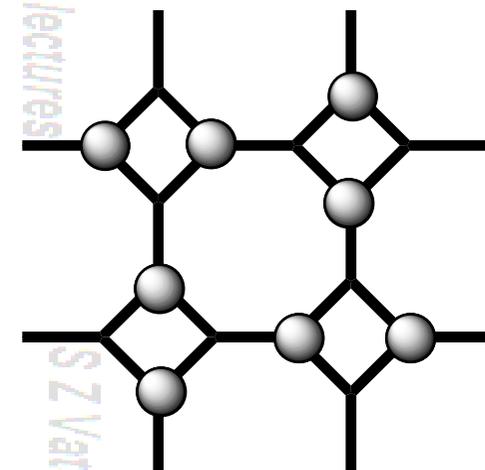
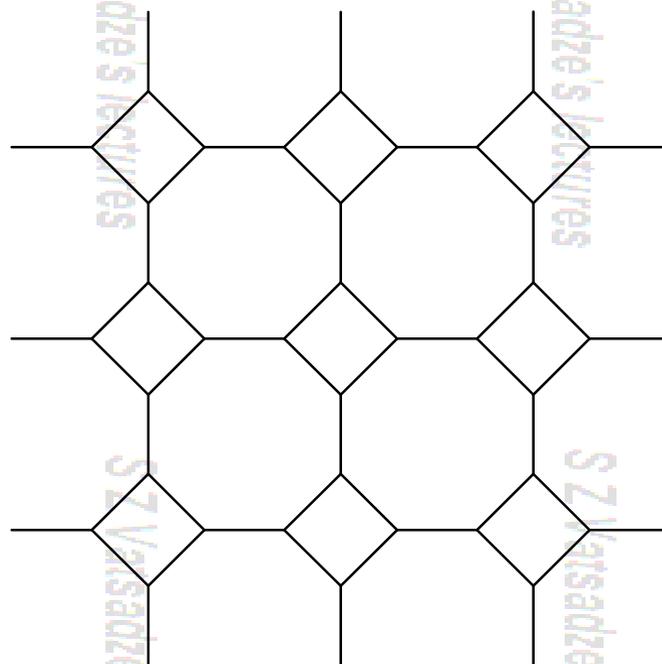
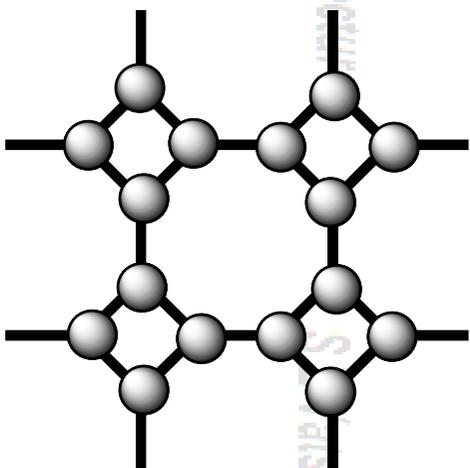
S Z

$\text{Cd} \dots \text{Cd}$
17.28



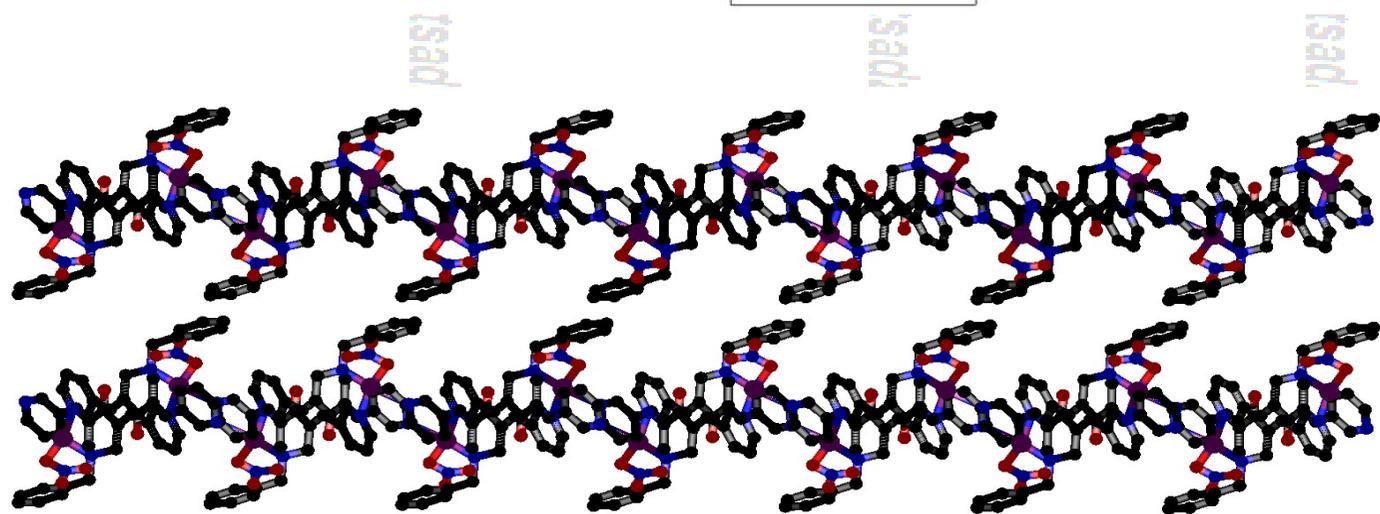
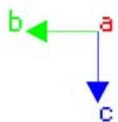
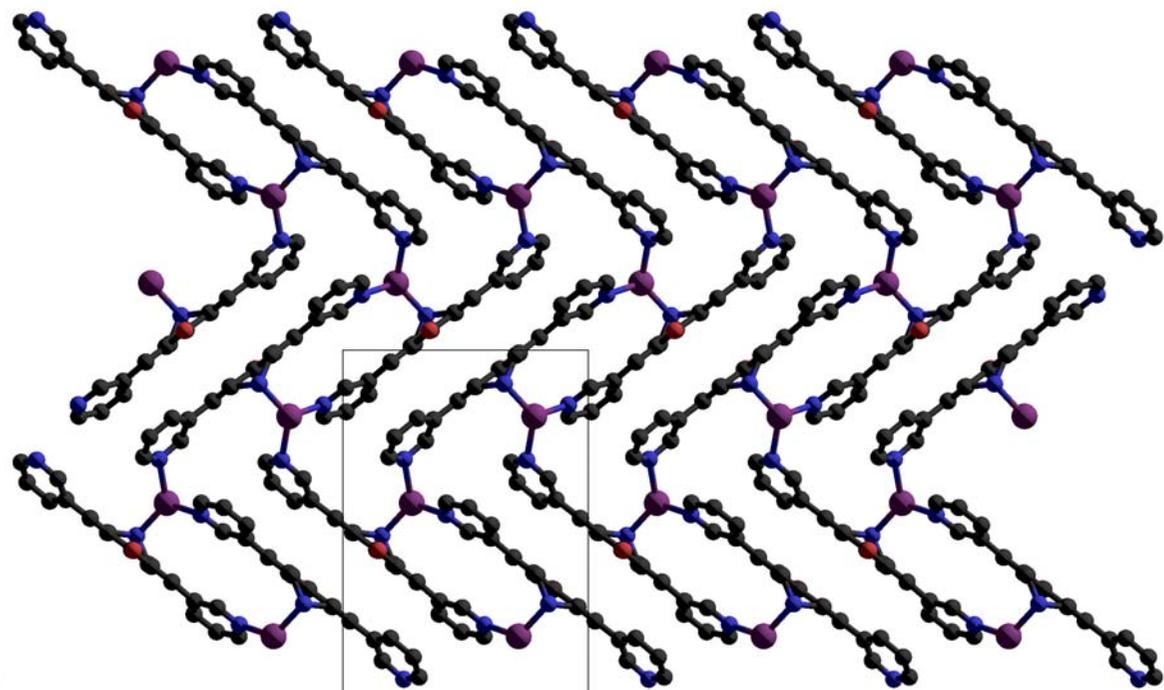
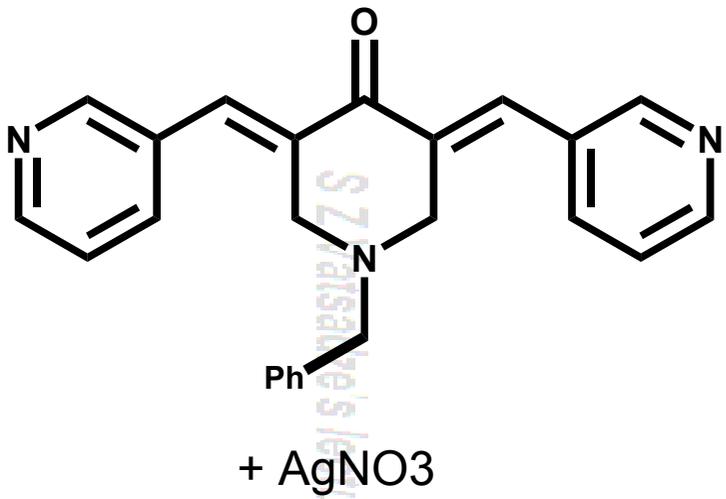


Общий вид полуправильной 4.8^2 сетки.



Комбинация
трехкоординированного металла
(вершина) и **бидентатного**
лиганда (ребро).

Комбинация комплементарных
трехкоординированного металла
(вершина) и **тридентатного** лиганда
(вершина+ребро).



SZ Vatsadze's lectures

SZ Vatsadze's lectures

ЧАСТЬ IV

Супрамолекулярные гели



Ключевые публикации:

- N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Supramolecular gels: Functions and uses*, Chem. Soc. Rev., **2005**, 34, 821–836.
- S. Rieth, C. Baddeley, J. D. Badjic, *Prospects in controlling morphology, dynamics and responsiveness of supramolecular polymers*, Soft Matter, **2007**, 3, 137–154.
- Top. Curr. Chem., 256, 1–270, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2005**.
- R. G. Weiss, P. Terech (ed.), *Molecular Gels. Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer, **2006**.
- P. Terech, R. G. Weiss, *Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels*, Chem. Rev. **1997**, 97, 3133-3159.
- F. M. Menger, K. L. Caran, *Anatomy of a Gel. Amino Acid Derivatives That Rigidify Water at Submillimolar Concentrations*, J. Am. Chem. Soc., **2000**, 122, 11679-11691
- K. Sada, M. Takeuchi, N. Fujita, M. Numata, S. Shinkai. *Post-polymerization of preorganized assemblies for creating shapecontrolled functional materials*, Chem. Soc. Rev., **2007**, 36, 415–435.
- J.-P. Desvergne, A. G. L. Olive, N. M. Sangeetha, J. Reichwagen, H. Hopf, A. D. Guerzo, *Self-assembling and light-harvesting properties of fluorescent linear condensed aromatic gelators*, Pure Appl. Chem., **2006**, 78, 12, 2333–2339.
- M. Suzuki, T. Sato, H. Shiraib, K. Hanabusa, *Powerful low-molecular-weight gelators based on L-valine and L-isoleucine with various terminal groups*, New J. Chem., **2006**, 30, 1184–1191.
- L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Supramolecular Polymers*, Chem. Rev., **2001**, 101, 4071-4097.
- Andrew R. Hirst, Beatriu Escuder, Juan F. Miravet, and David K. Smith, *High-Tech Applications of Self-Assembling Supramolecular Nanostructured Gel-Phase Materials: From Regenerative Medicine to Electronic Devices*, Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, 47, 8002 – 8018

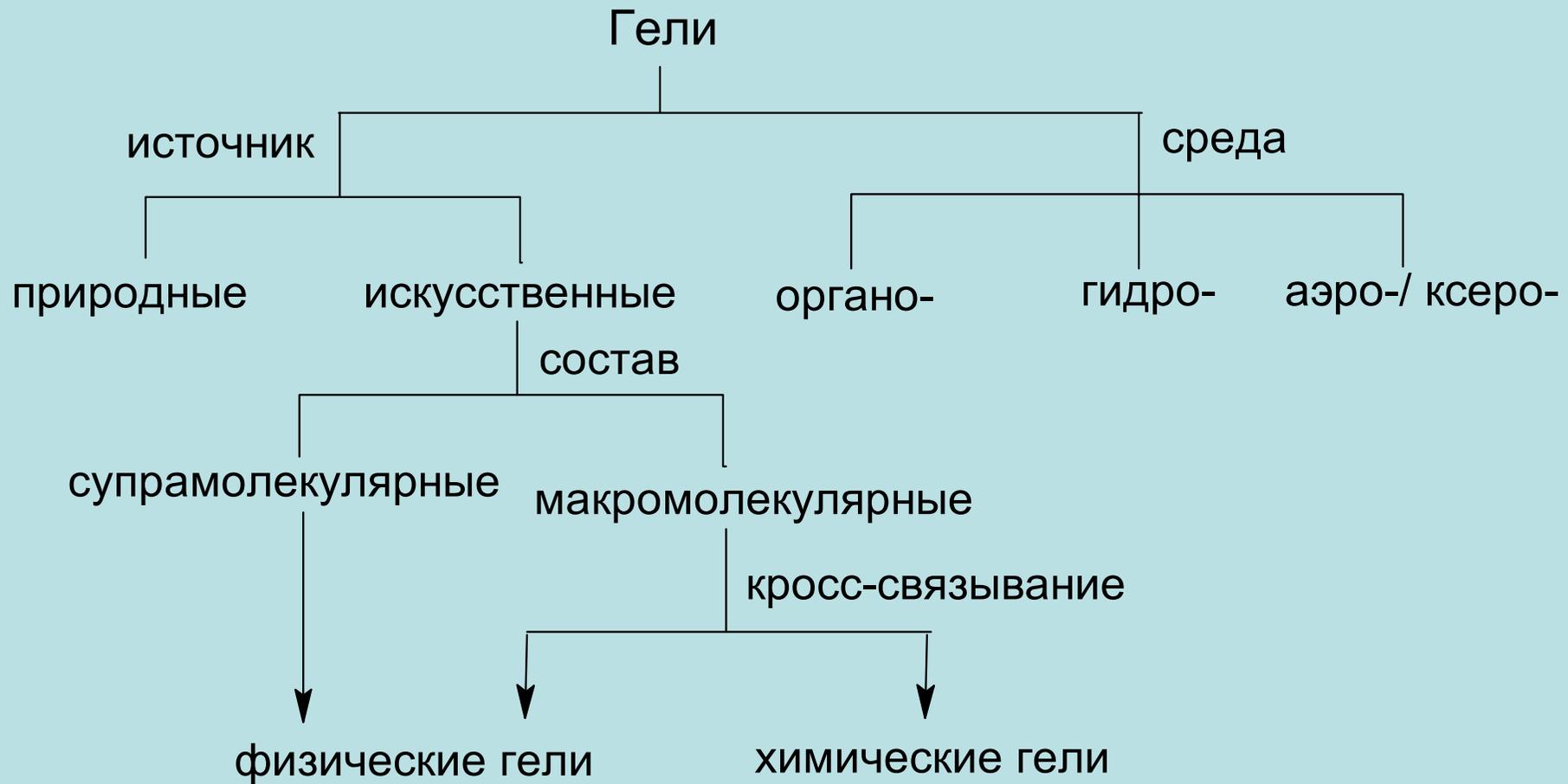
Гели (от лат. *gelo* - застываю) – дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсионной фазы образуют пространственную структурную сетку. Представляют собой твердообразные («студенистые») тела, способные сохранять форму, обладающие упругостью (эластичностью) и пластичностью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

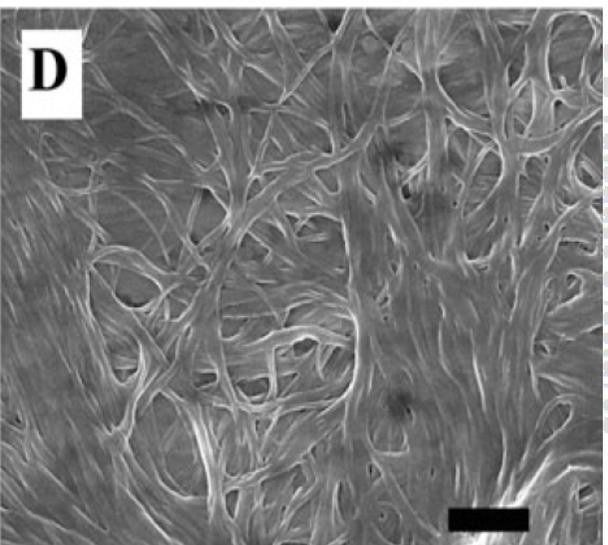
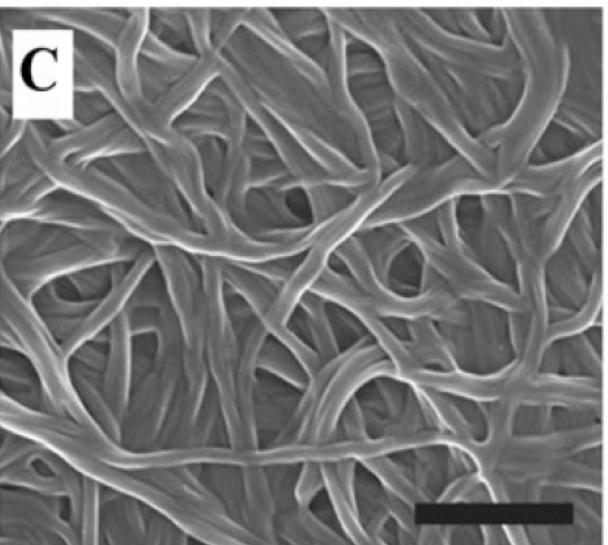
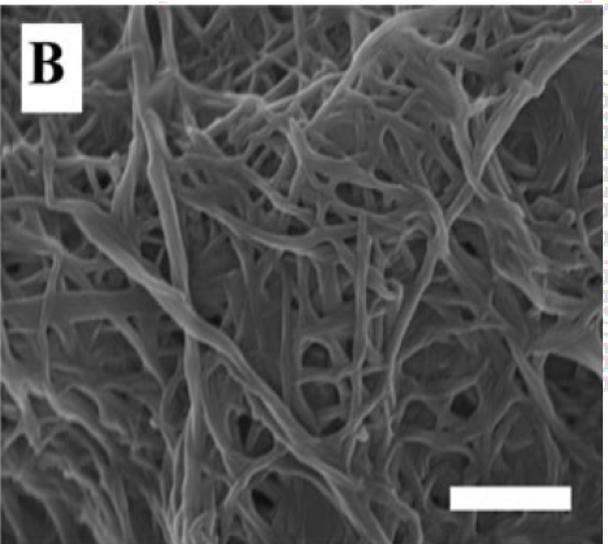
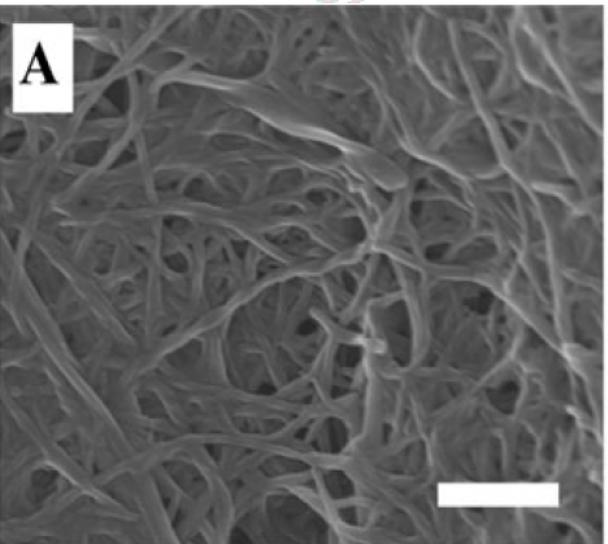
[i]. Abdallah D.J., Weiss R.G. Organogels and Low Molecular Mass Organic Gelators // Adv. Mater. – 2000. – V. 12. – № 17. – pp. 1237-1247.

[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-phenylalanylglycine: a low molecular-mass gelling agent // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1995. – pp. 2063-2064.

[iv]. Sohma 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 Vatsadze's lectures



S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

Молекулярный
уровень

Наноруровень

Макроскопический уровень

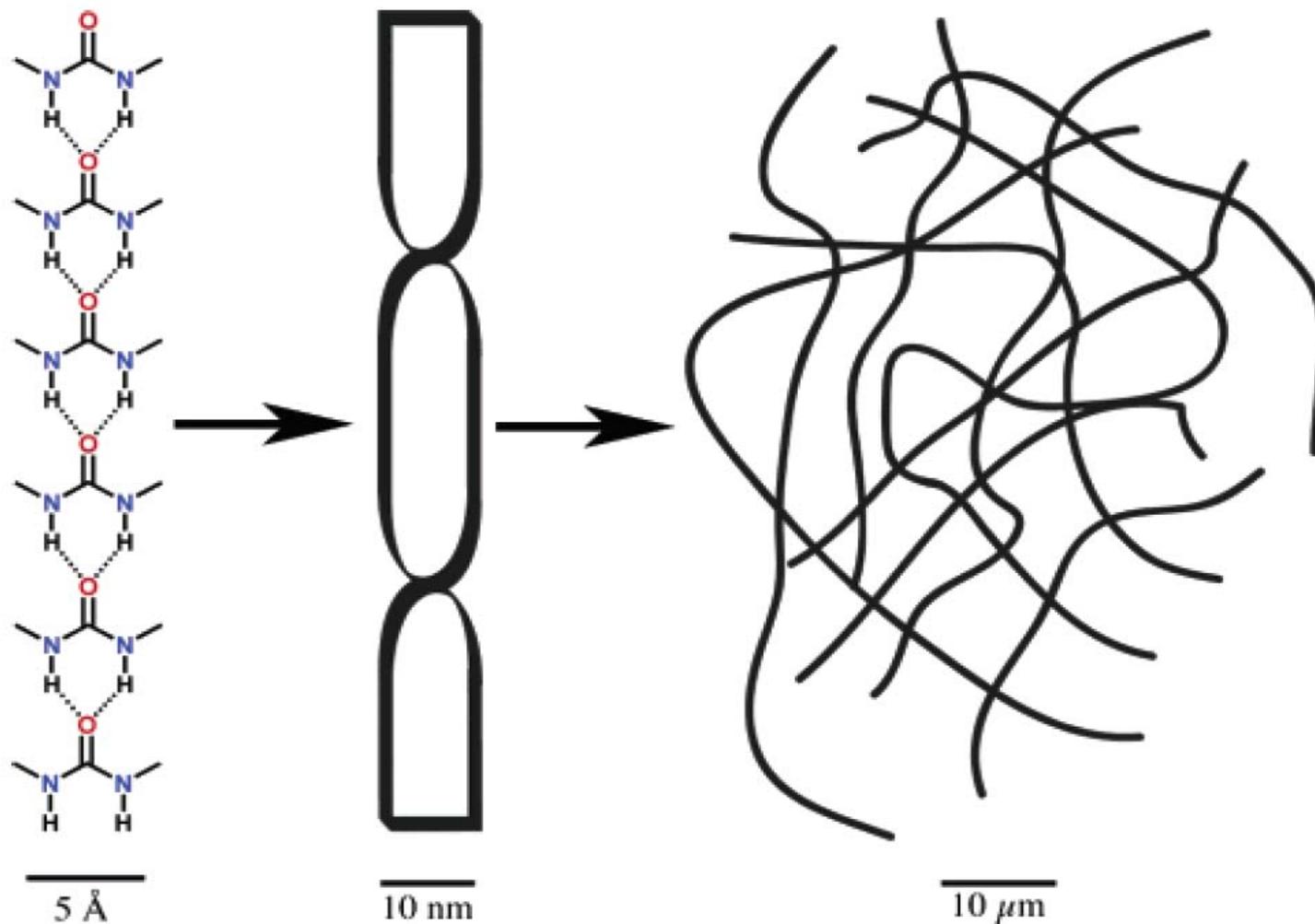
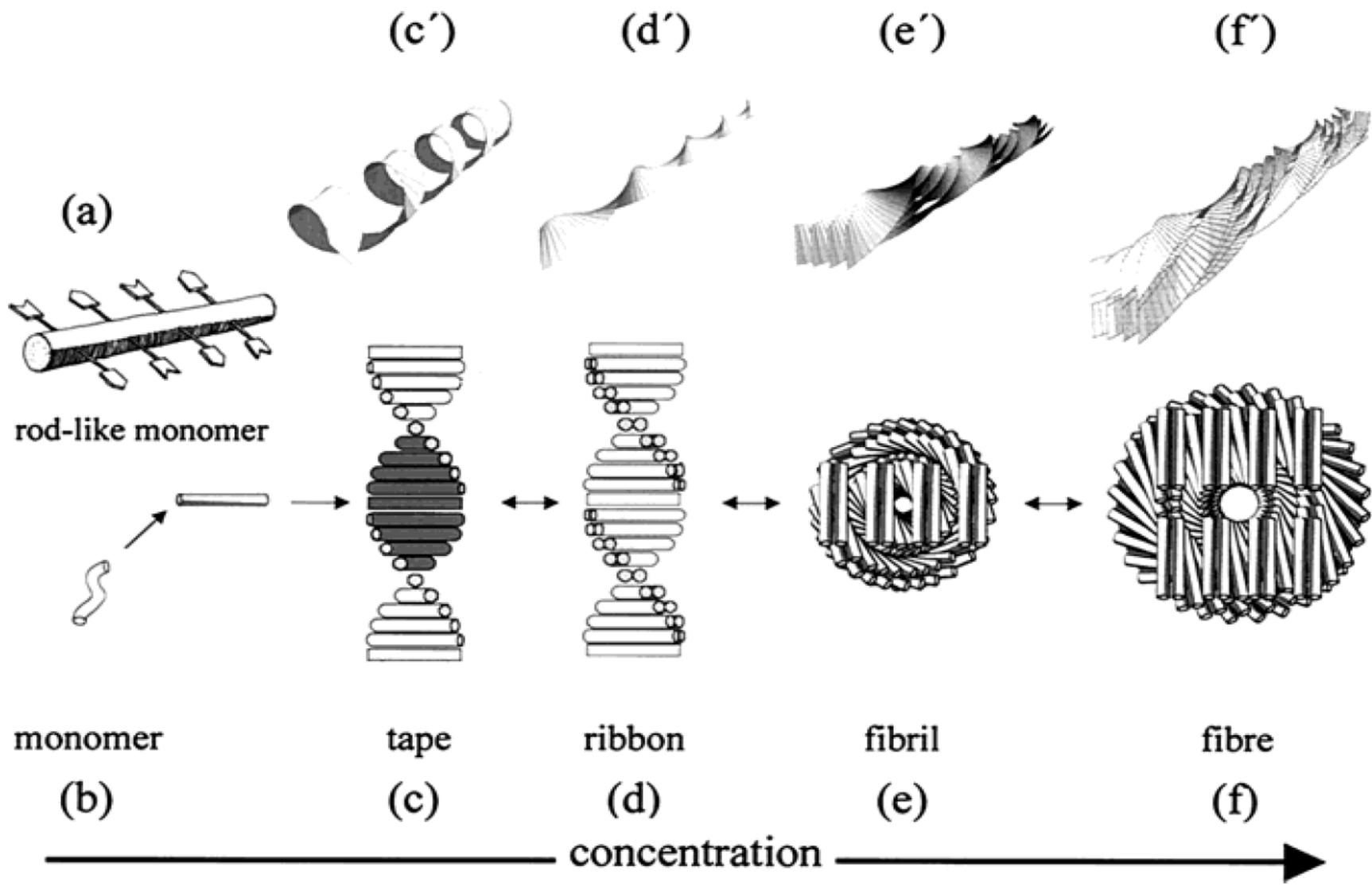
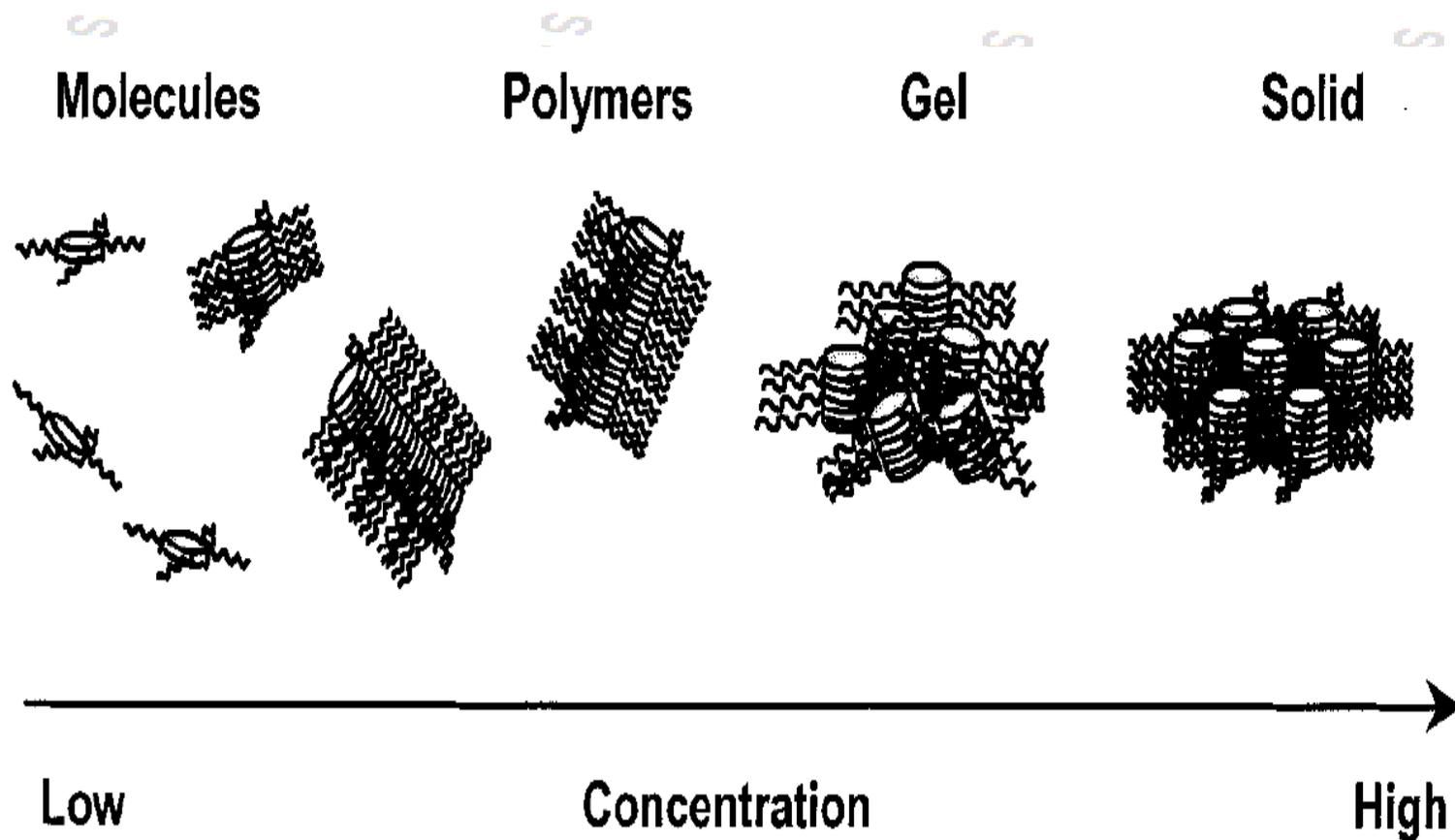
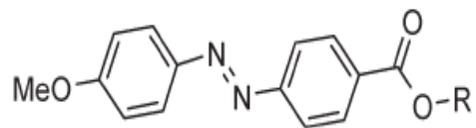


Figure 1. The primary, secondary, and tertiary structure of a self-assembled physical gel.

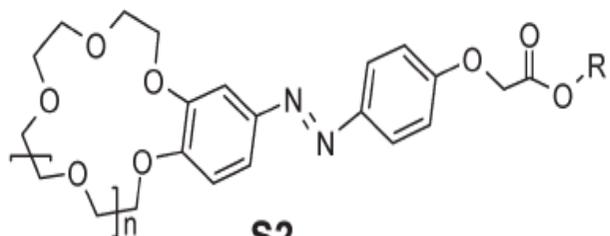




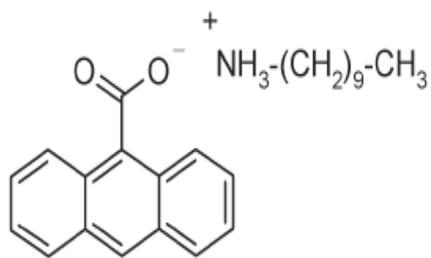
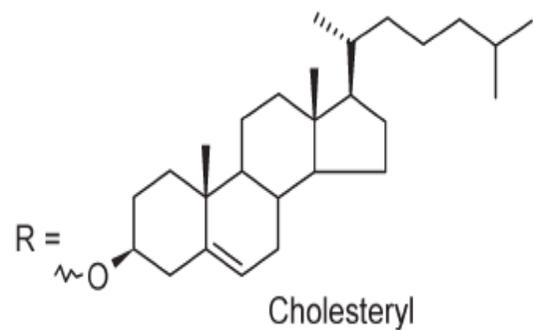
Self-assembly of discotic molecules with the different aggregates given as a function of concentration.



S1

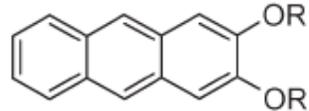


S2



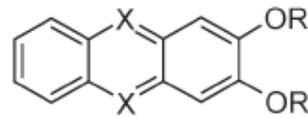
S3

Chart 2 Stimuli sensitive gels.



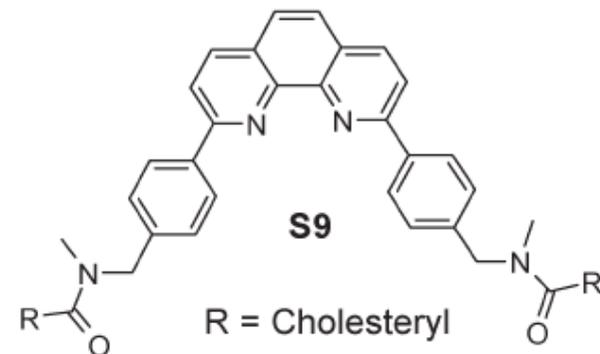
R = $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

S7

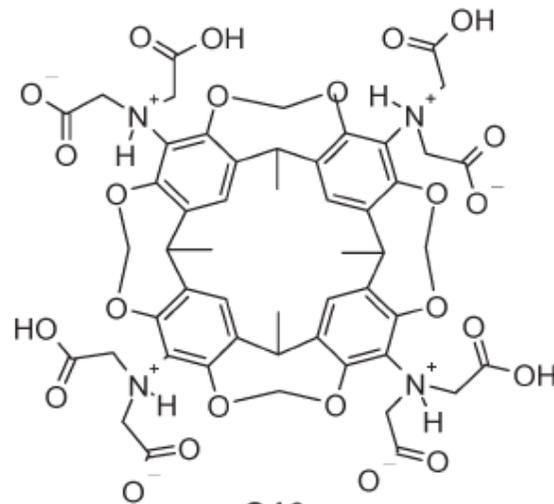


R = $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$

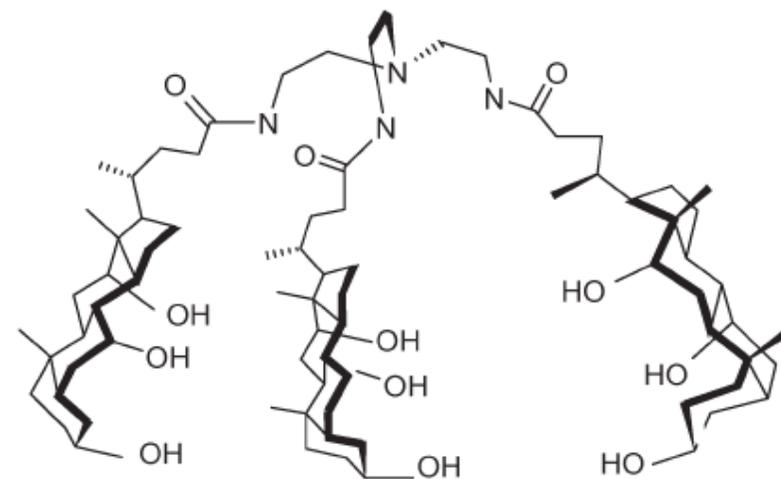
S8



S9



S10



S11

Chart 5 pH sensitive gelators.

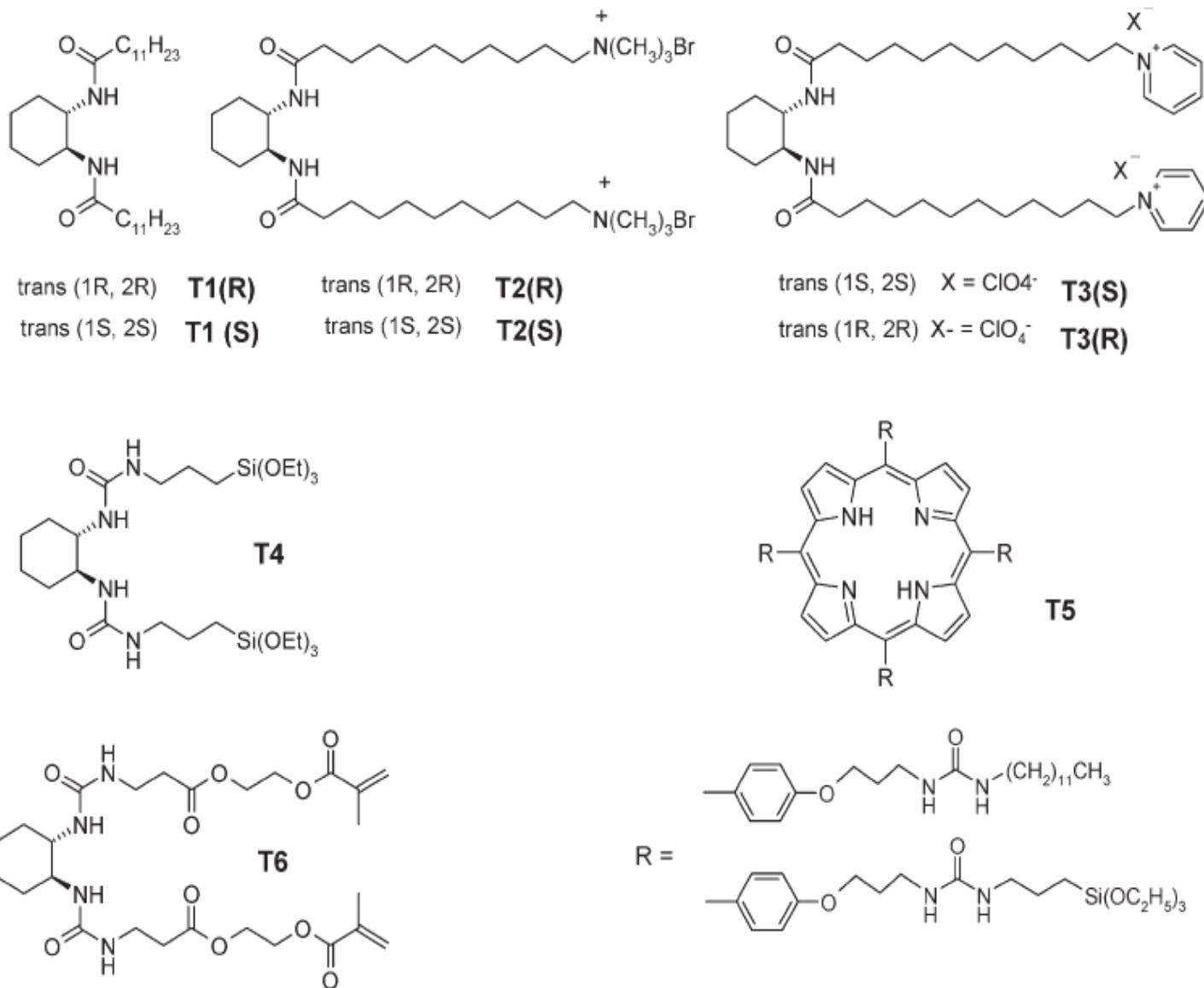


Chart 10 Gelators used to construct template architectures.

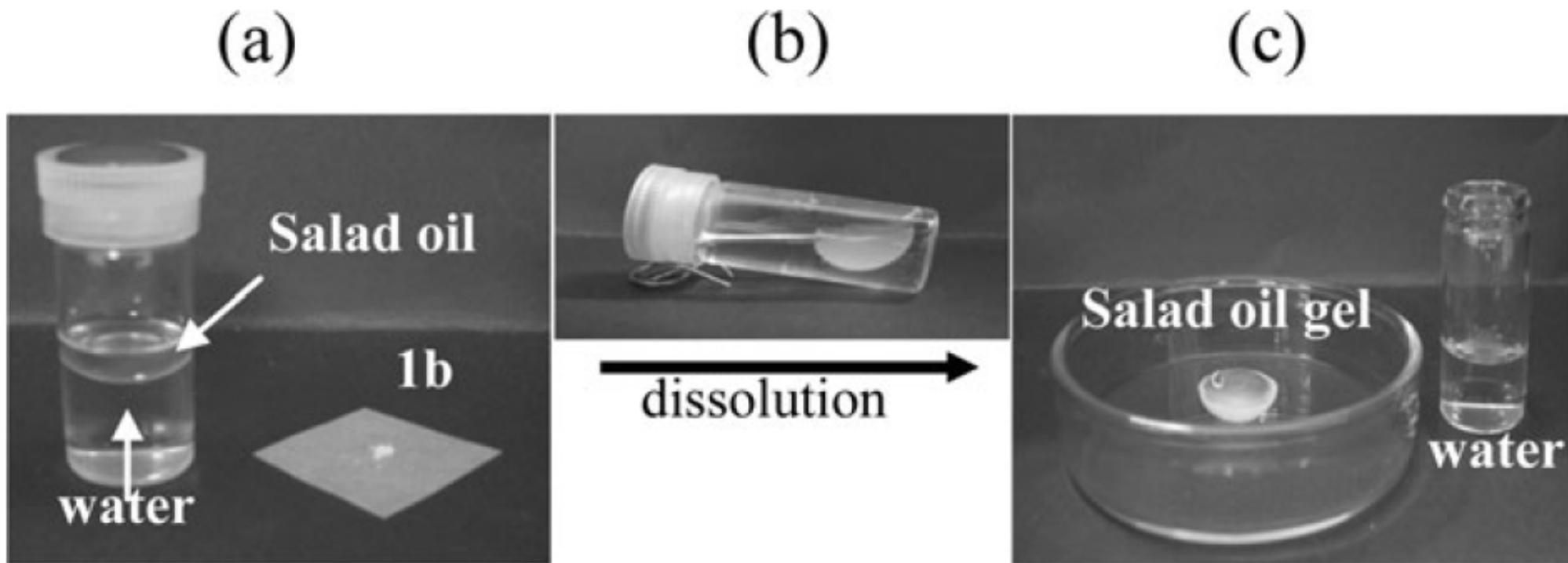
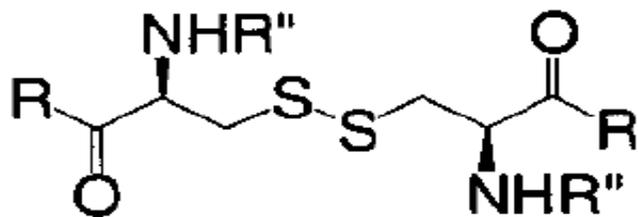


Fig. 4 Typical procedure for selective gelation.

“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

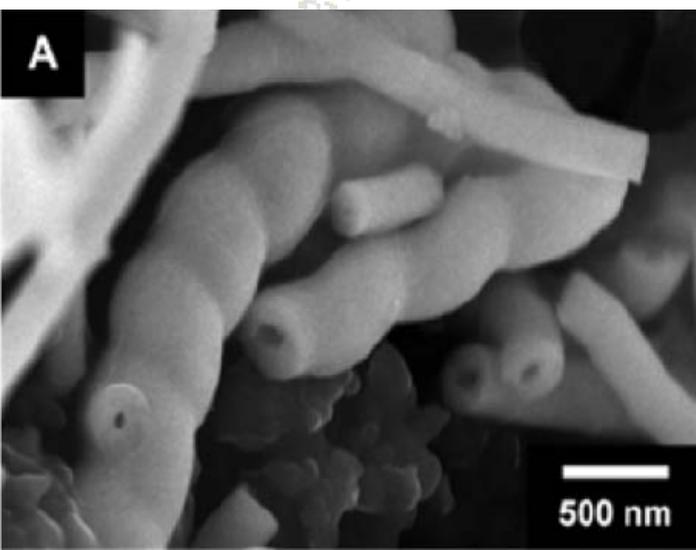
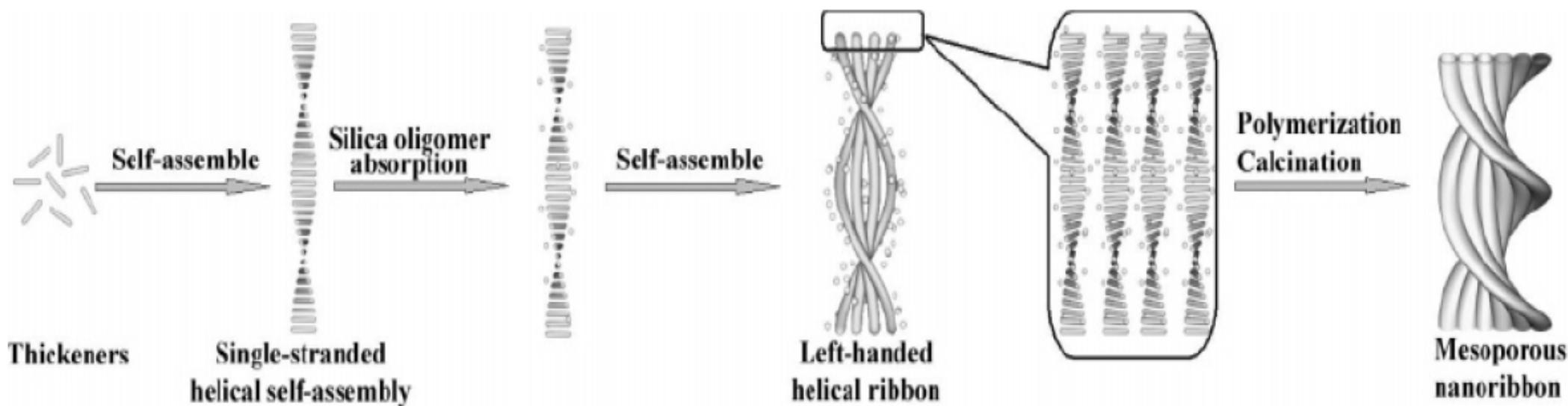


- (4, R=NH₂, R''=*p*-nitrobenzoyl)
- (5, R=NH₂, R''=benzoyl)
- (6, R=NH₂, R''=*p*-toluoyl)
- (7, R=NH₂, R''=*p*-anisoyl)
- (8, R=NH₂, R''=3,5-dimethoxybenzoyl)
- (9, R=NH₂, R''=3,5-dinitrobenzoyl)
- (10, R=NH₂, R''=2-naphthoyl)
- (11, R=NHMe, R''=benzoyl)

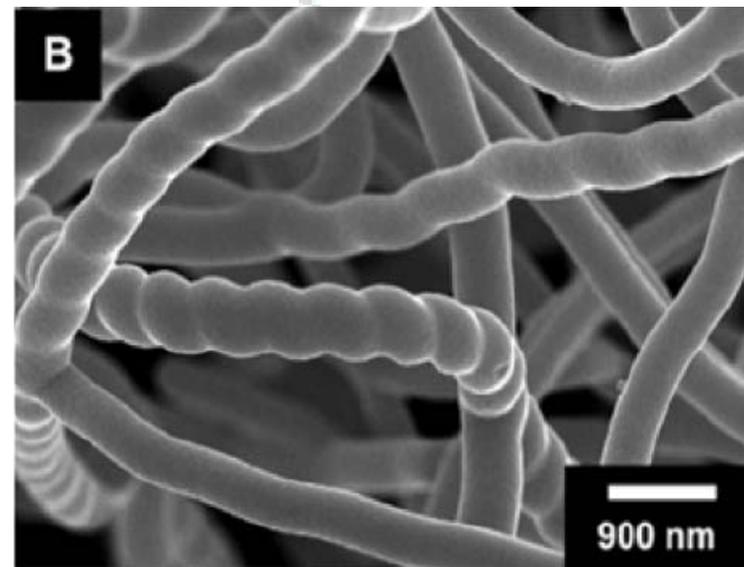
“Thus concludes our anatomy. We have used the multiple tools of organic synthesis, X-rays, electron microscopy, light microscopy, rheology, and calorimetry, and, nonetheless, the precise anatomical features of gels are still elusive. Yet we know a great deal more about our gels, and gels in general, 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

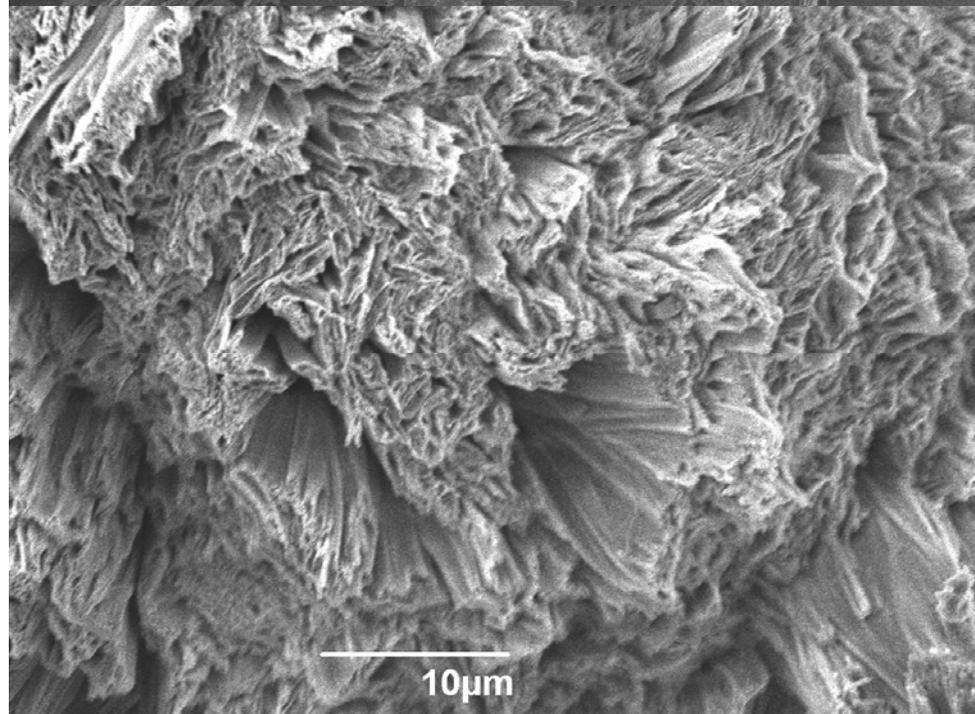
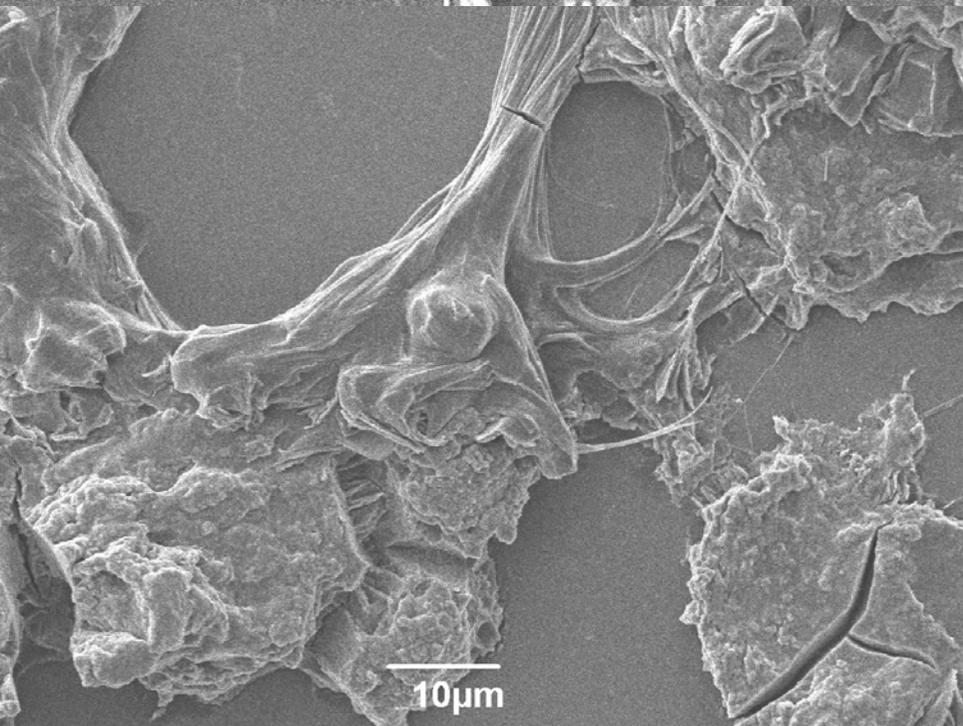
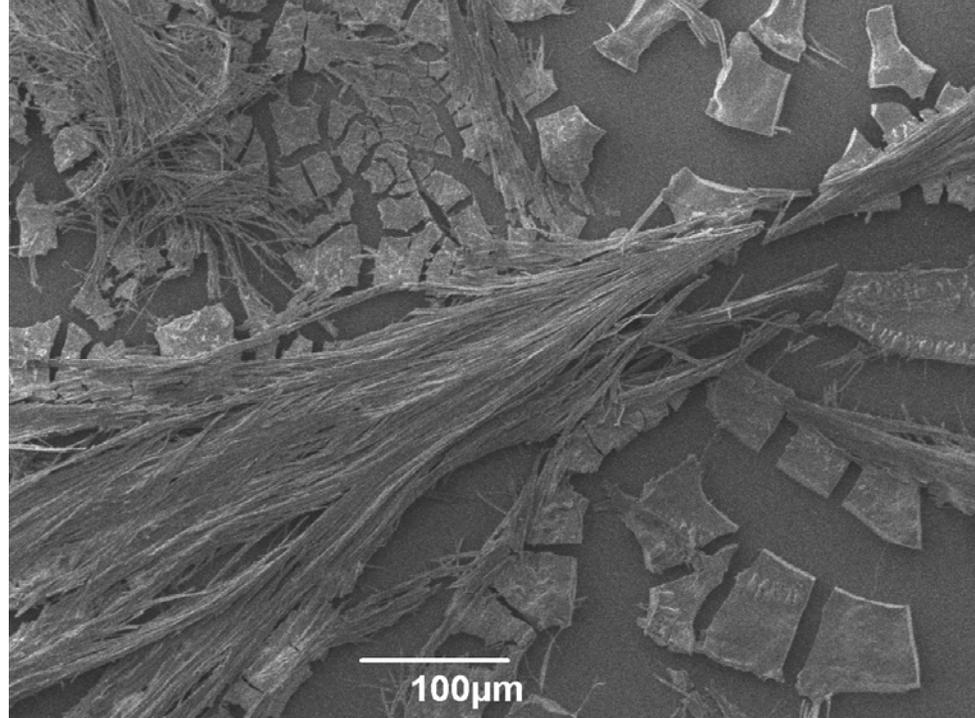
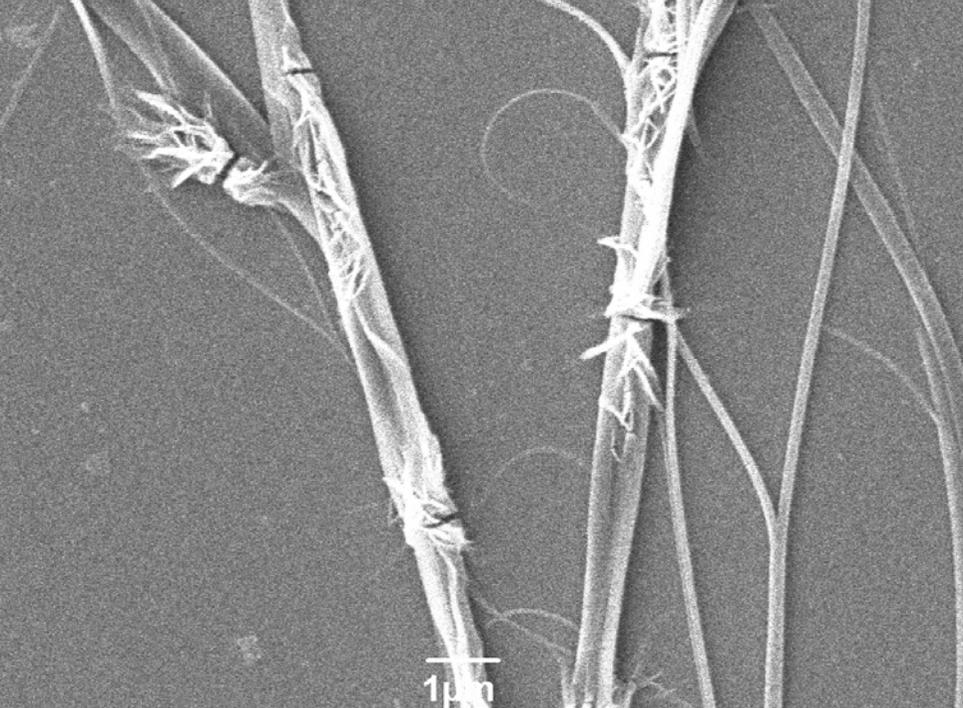


SEM images of tantalum oxide fibers obtained from (A) (*R,R*)-enantiomer and (B) (*S,S*)-enantiomers of **T3**. (Hanabusa, *JACS*, 2002, 124, 6550.)

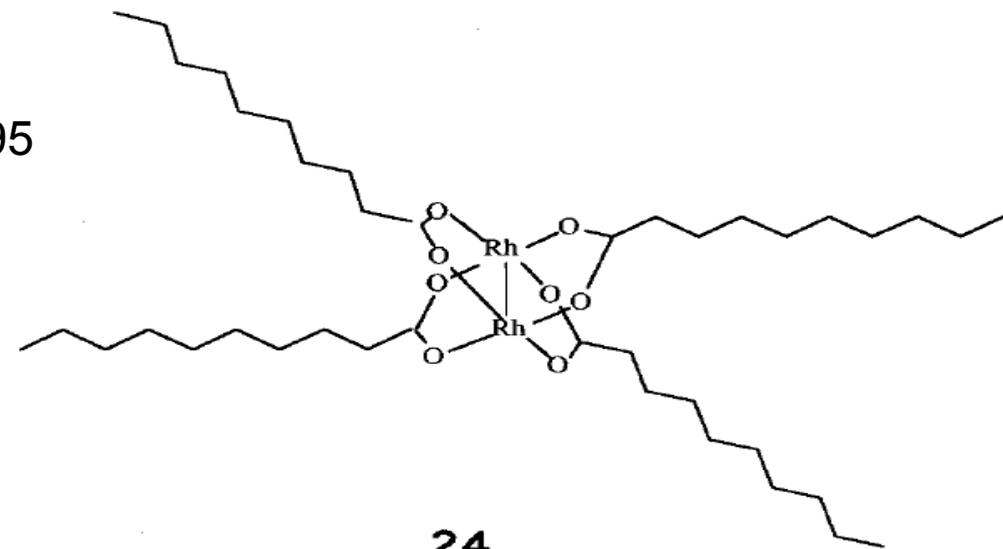
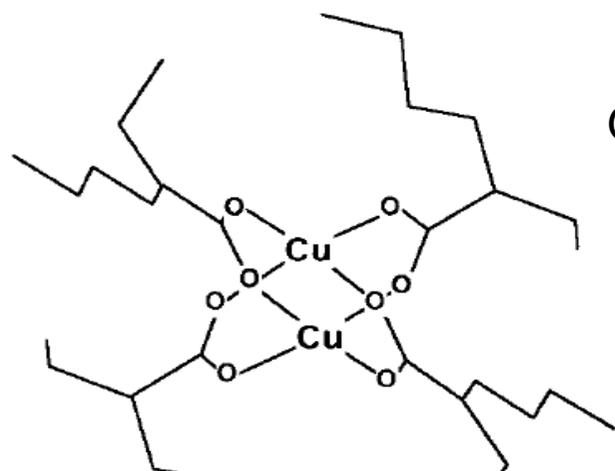




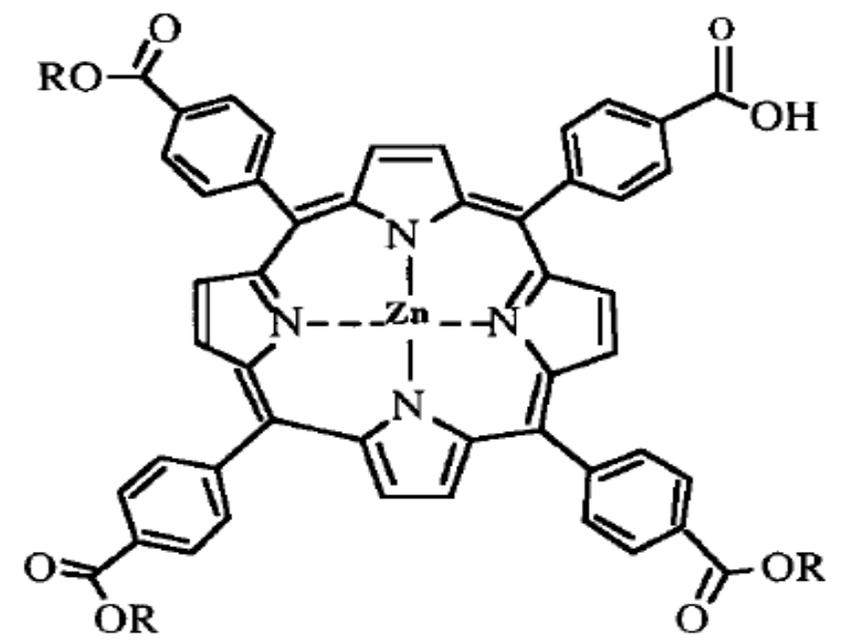
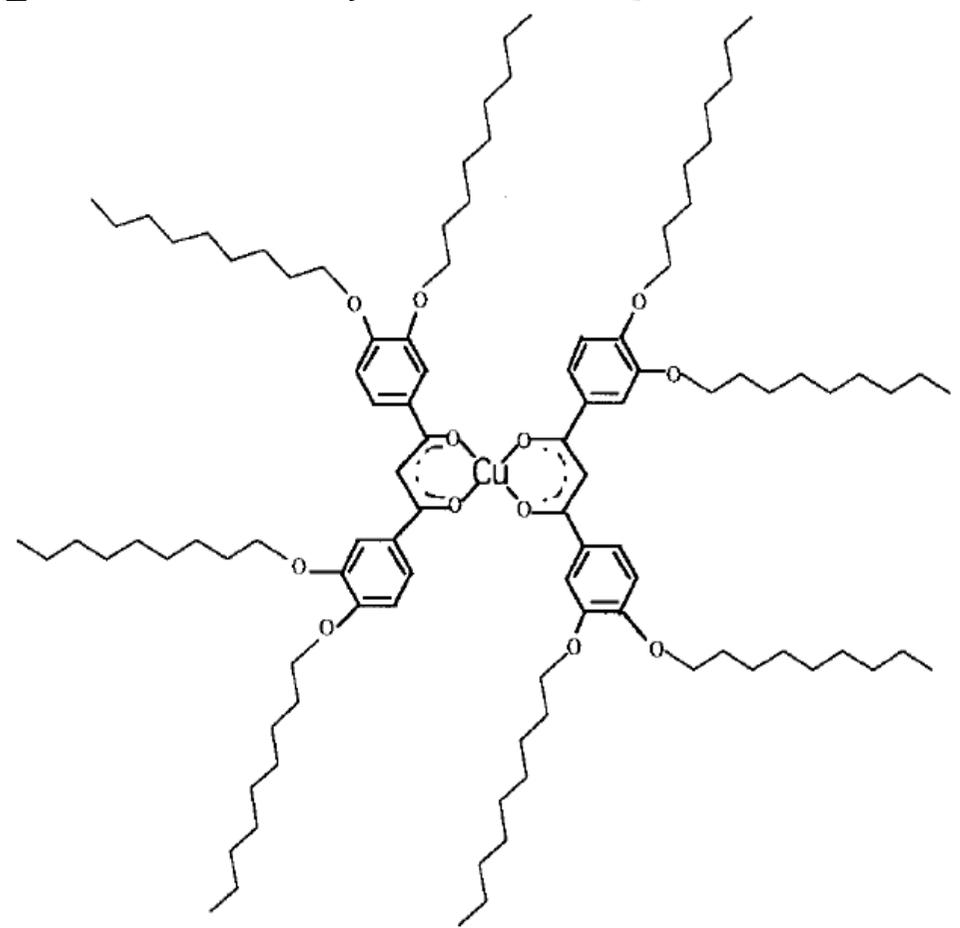
2008/05/03 21:51



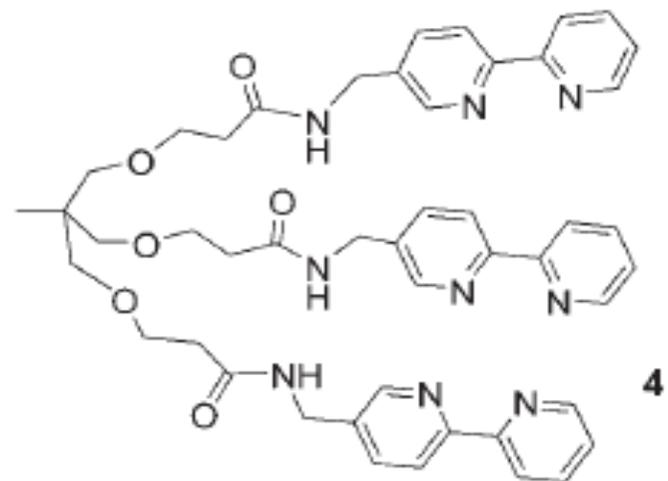
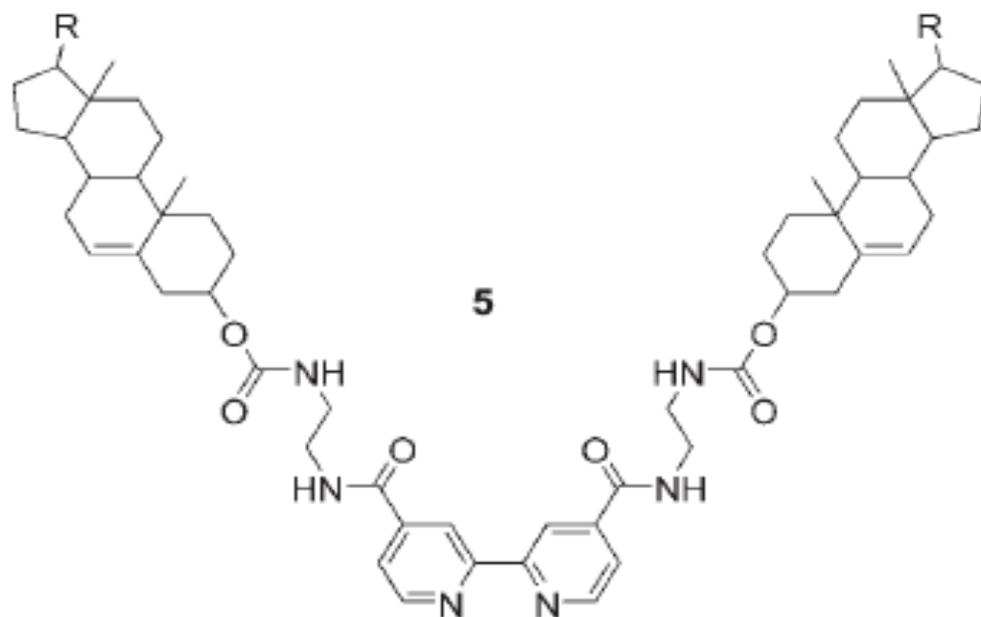
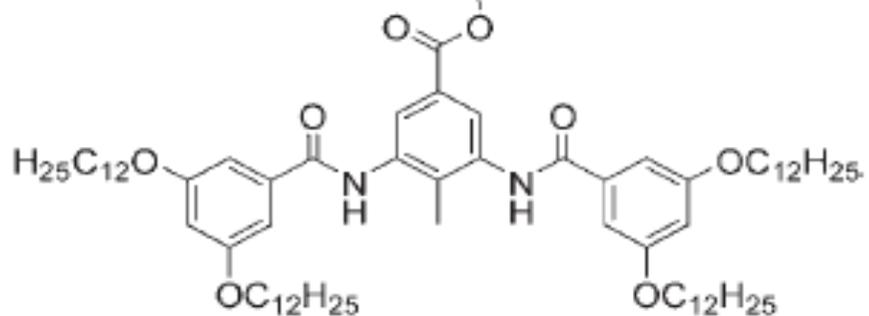
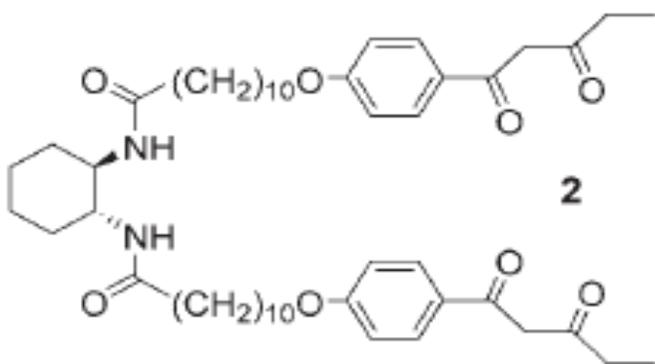
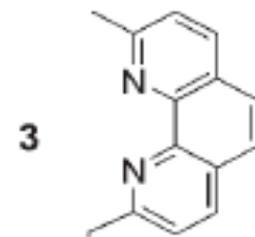
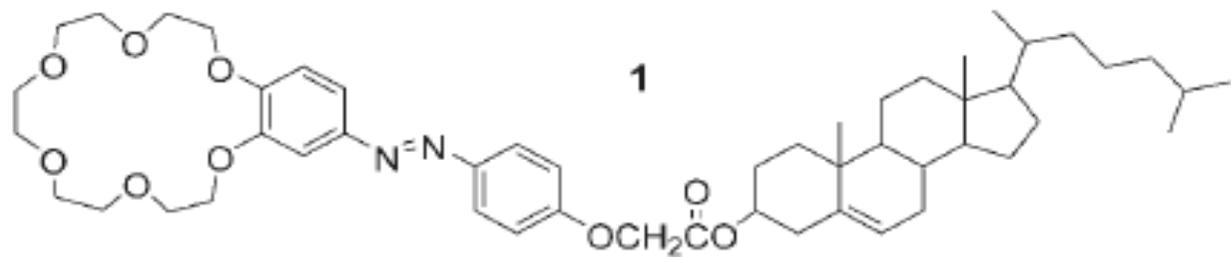
Guenet, *Langmuir*, 1995

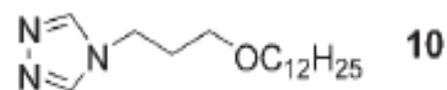
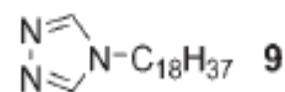
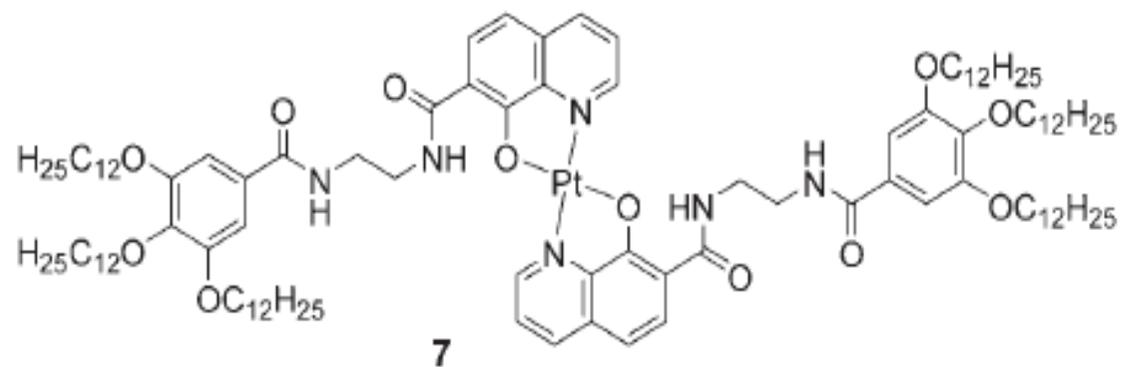
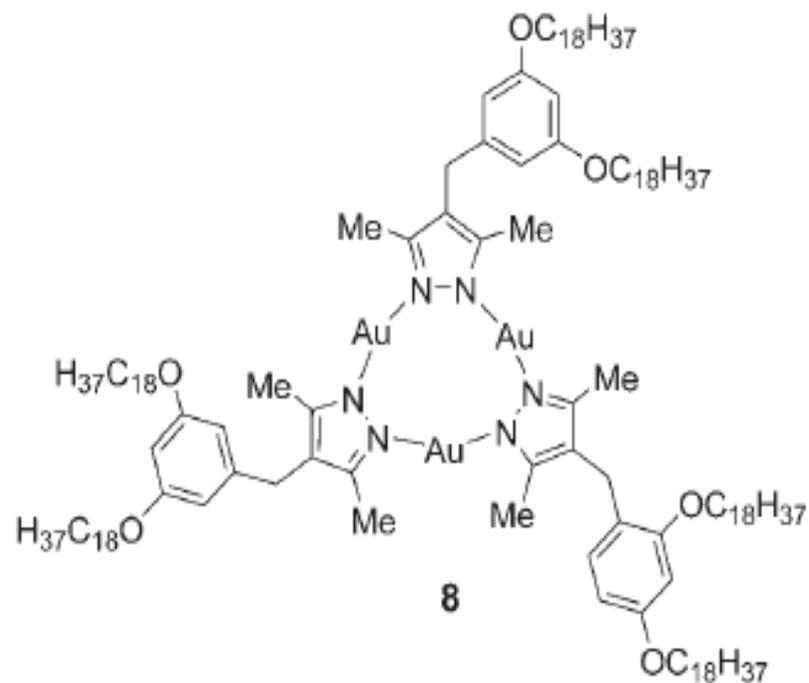
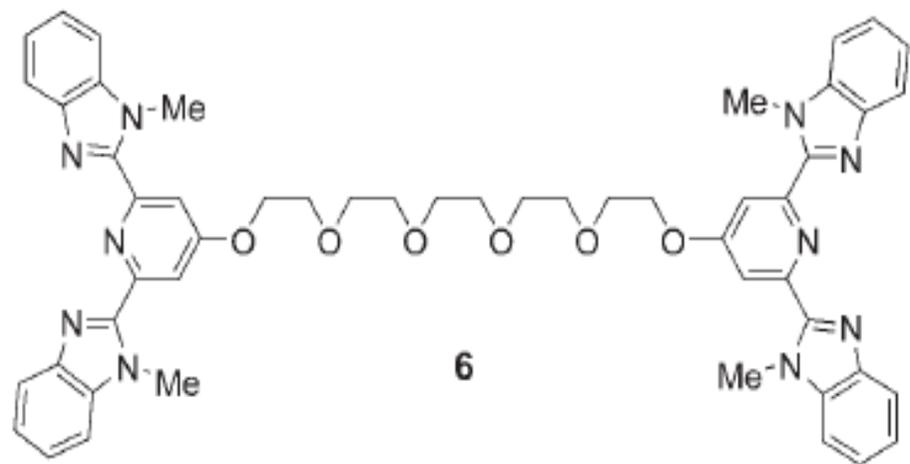


24



Terech, Weiss, *ChemRev*, 1997





res

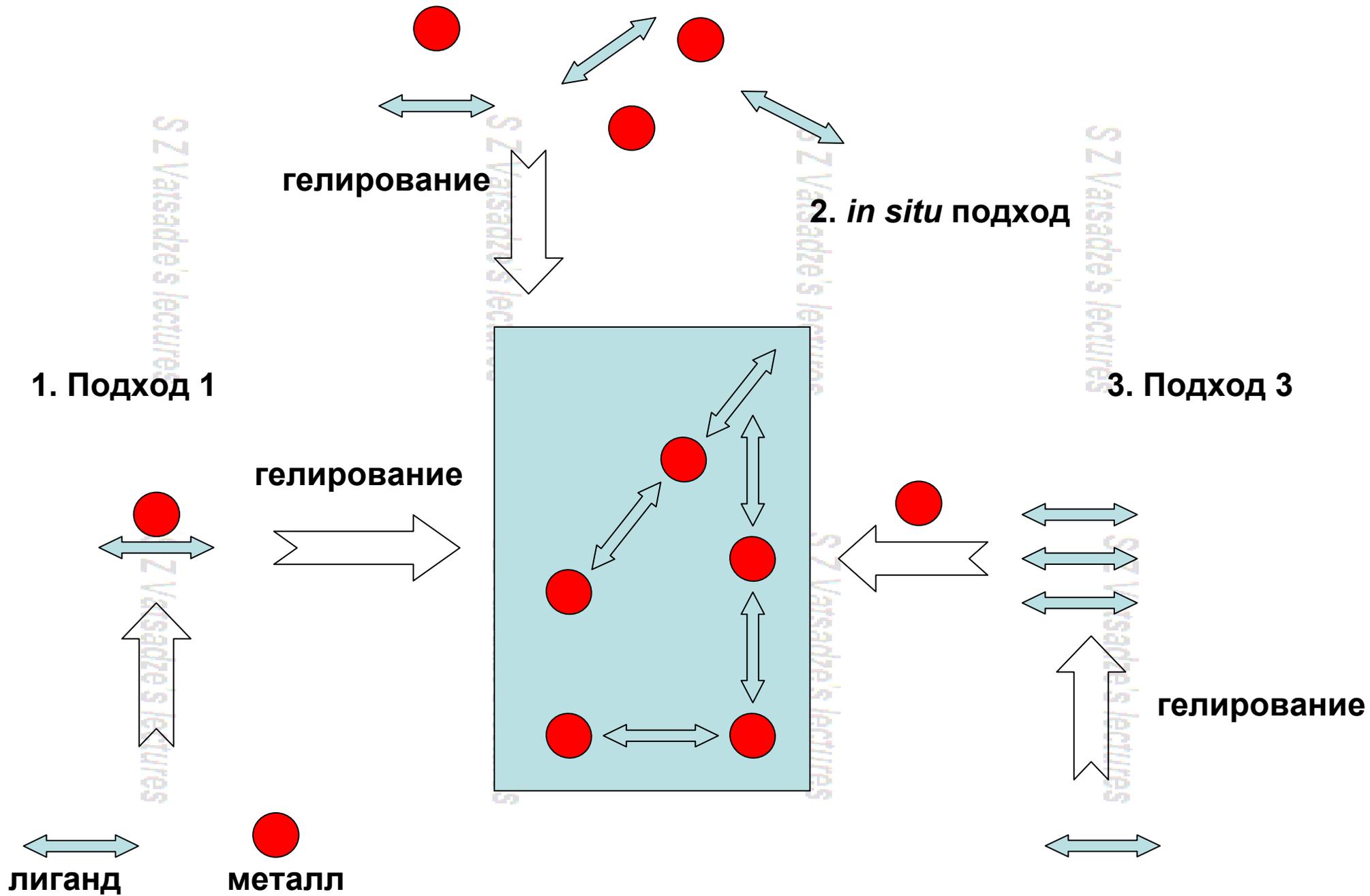
res

res

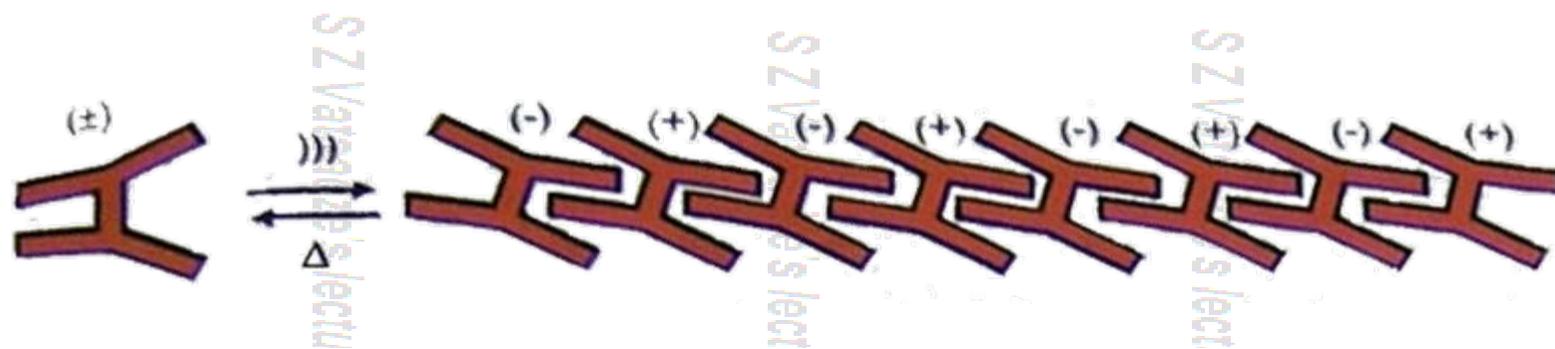
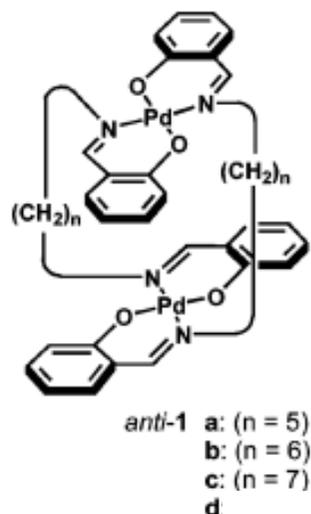
res

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.**

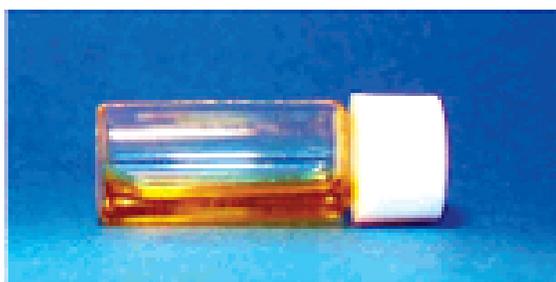


Реагируют на звук

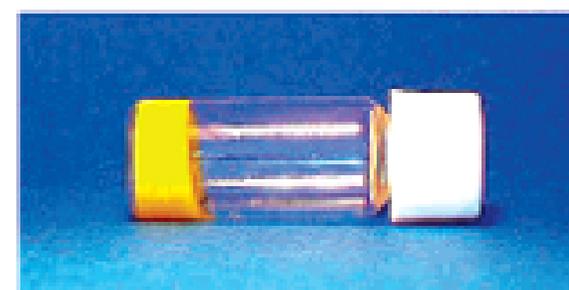
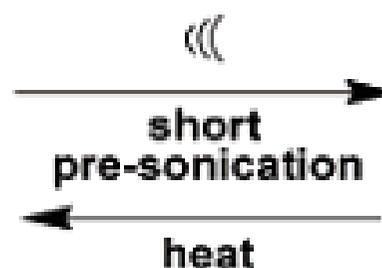


(a)

(b)



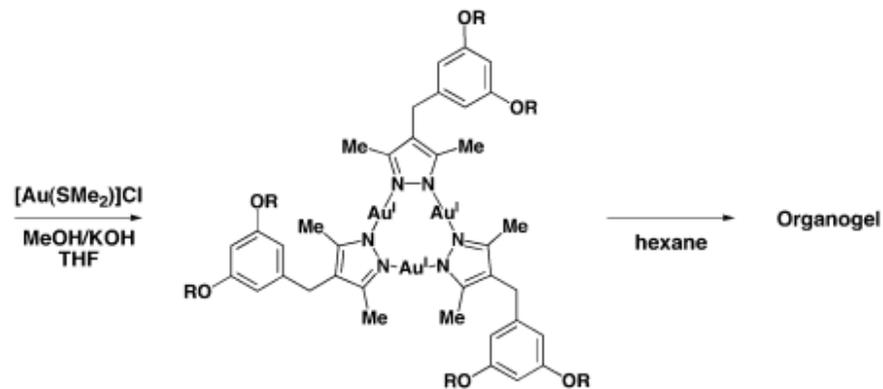
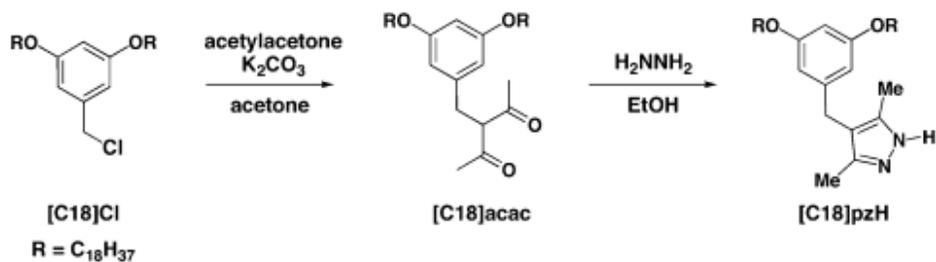
Stable Sol



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 катионы



S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

Luminescence hardly visible
($\lambda_{\text{ext}} = 254 \text{ nm}$)

Daylight

Green
($\lambda_{\text{ext}} = 365 \text{ nm}$)

(a) Ag^+ \leftrightarrow Cl^-

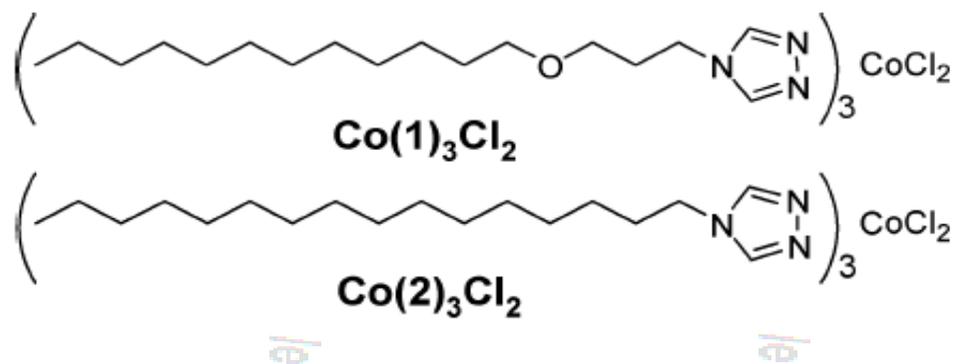
(b) **Red**
($\lambda_{\text{ext}} = 254 \text{ nm}$)

(c) Ag^+ \leftrightarrow Cl^-

(d) **Blue**
($\lambda_{\text{ext}} = 365 \text{ nm}$)

Cool (Gel) \leftrightarrow Heat (Sol)

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



Реагируют на температуру

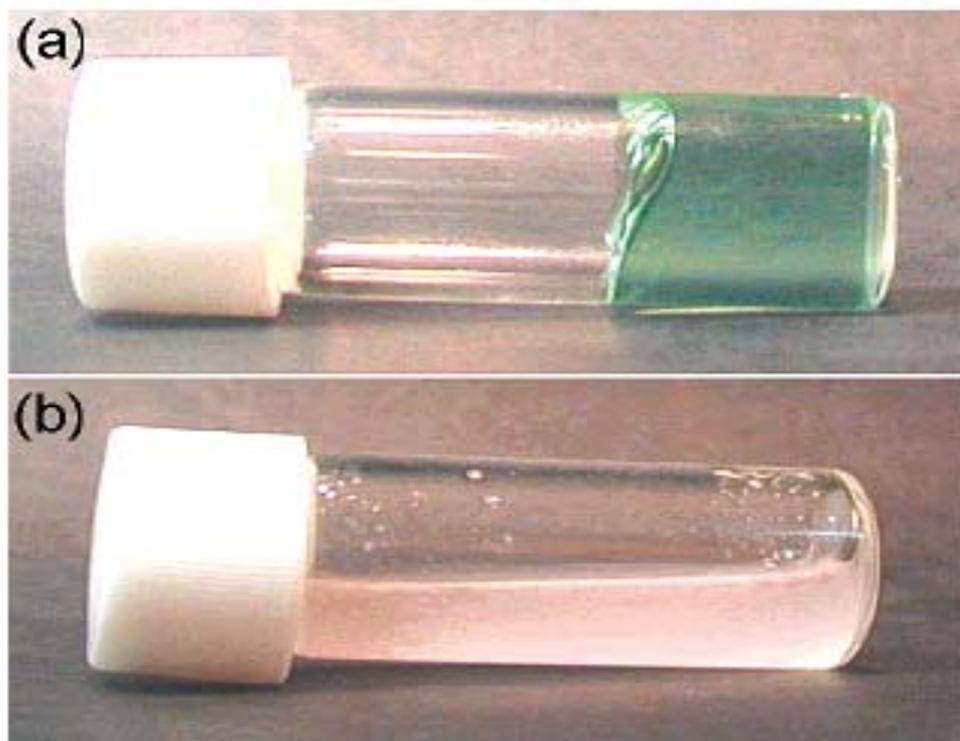
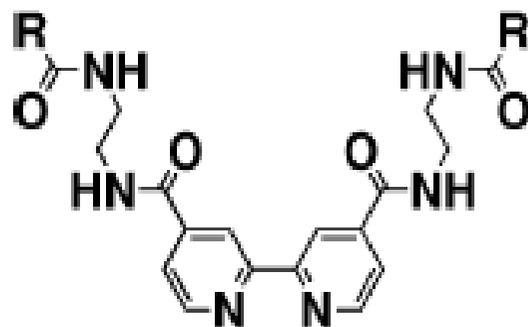
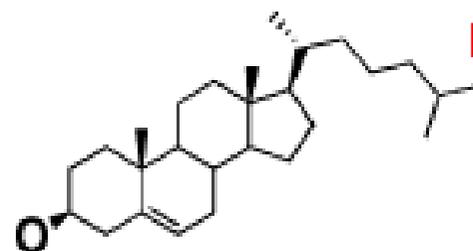


Figure 1. Pictures of $\text{Co(I)}_3\text{Cl}_2$ in chloroform: (a) a blue gel-like phase at 25 °C; (b) a pale pink solution at 0 °C.

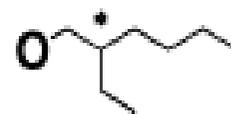


ures

1: R =



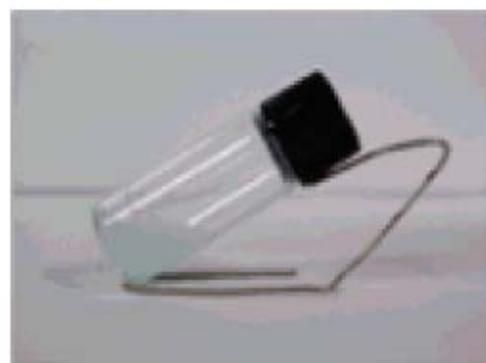
2: R =



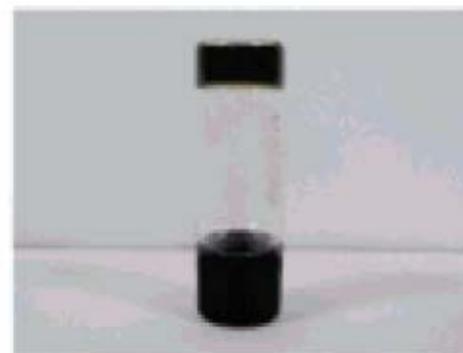
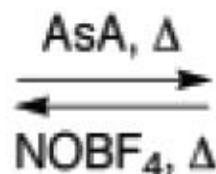
ures

Реагируют на редокс

SZ Vaisadzė's lectures



Sol



Gel

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

Общее количество работ по металлогелям ~40. 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.

ПЕРСПЕКТИВЫ



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

→ *супрамолекулярные*

◆ ДИСКРЕТНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАНОСТРУКТУРЫ

→ *органические
неорганические
гибридные*

◆ ПОЛИМЕРЫ

◆ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, ГЕЛИ

◆ СЛОИ И ПЛЕНКИ

◆ МЕМБРАНЫ

→ *за счет
распознавания
и направленной
самоорганизации*

◆ 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