



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
**ЦЕНТР ФОТОХИМИИ**



## Тема 1

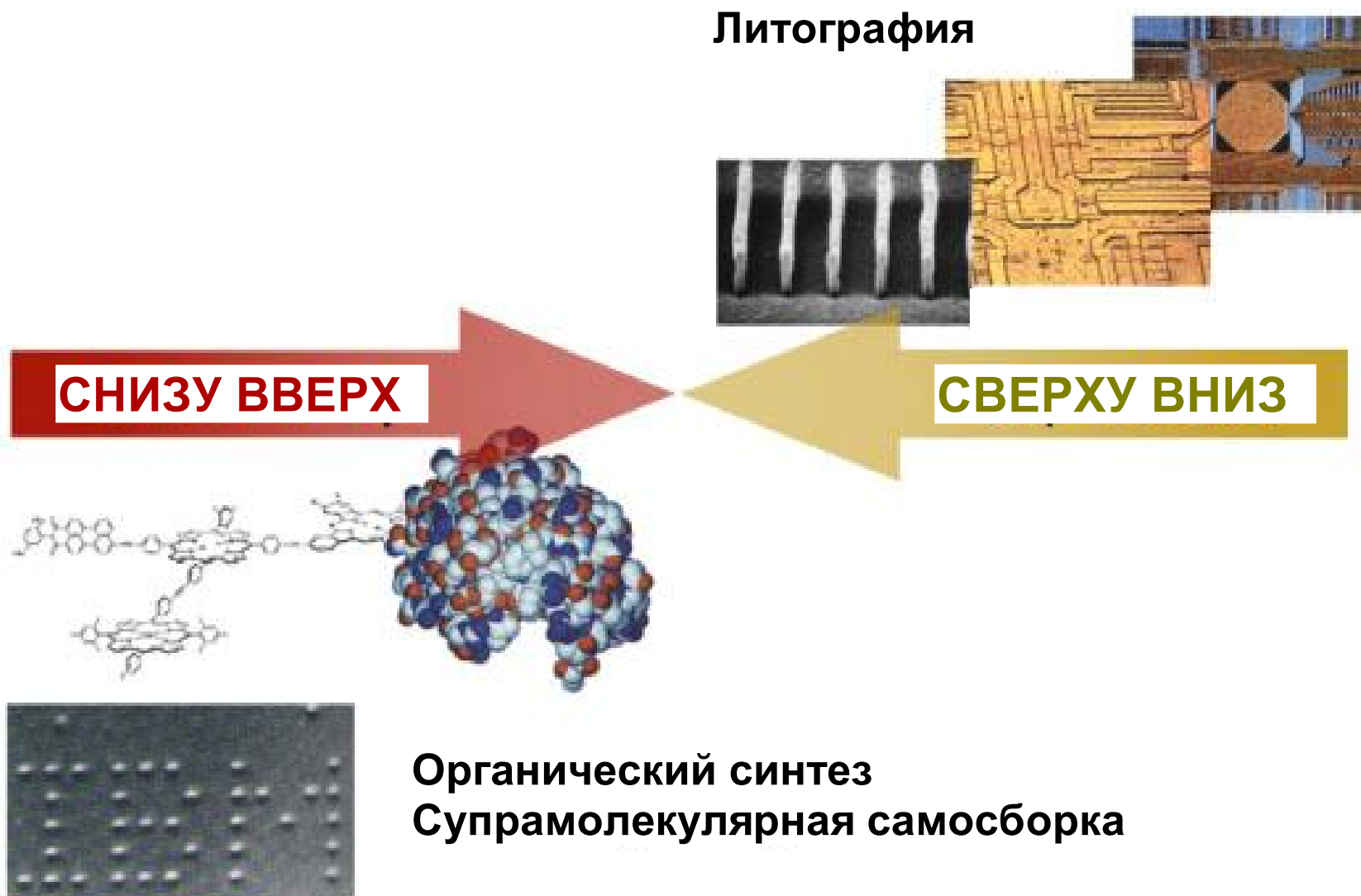
# От молекулярной к супрамолекулярной ХИМИИ

Чл.-корр. РАН, проф.  
Громов Сергей Пантелеймонович

<http://suprachem.photonics.ru>

**НАНОТЕХНОЛОГИЯ “СНИЗУ ВВЕРХ”**

# СТРАТЕГИИ СОЗДАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ АРХИТЕКТУР



# ИЕРАРХИЯ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВА

**Атомы**

a      b      c

**Молекулы**

A (a-a)    B (a-b)    C (a-c)

ковалентные связи

**Супрамолекулярные системы**

A.....A    A.....B    Супермолекулы

A.....B.....C  
          ⋮          ⋮  
          C.....A

Супрамолекулярные ансамбли

нековалентные связи  
(межмолекулярные)

# ТИПЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ

**Координационные связи**

**Ион - ионные взаимодействия**

**Ион - дипольные взаимодействия**

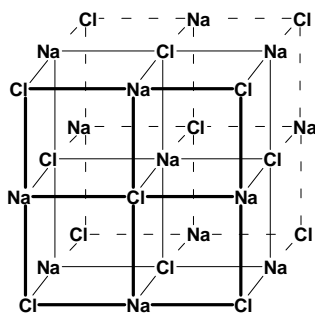
**Водородные связи**

**Диполь - дипольные взаимодействия**

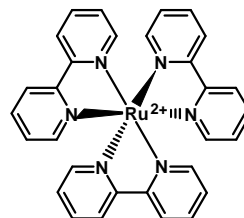
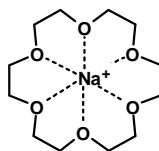
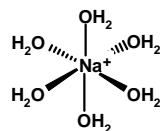
**Стэкинг-взаимодействия**

**Гидрофобные взаимодействия**

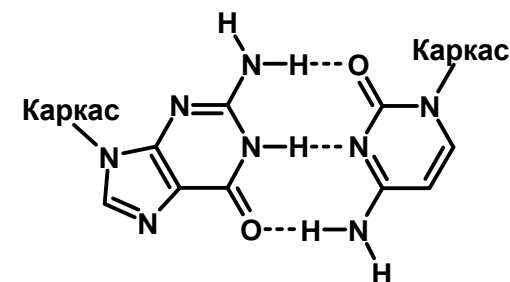
# Природа супрамолекулярных взаимодействий



Ион-ионные взаимодействия  
100-350 кДж·моль<sup>-1</sup>

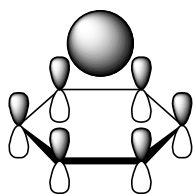
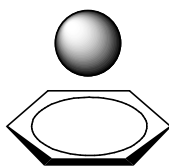


Ион-дипольные взаимодействия  
50-200 кДж·моль<sup>-1</sup>

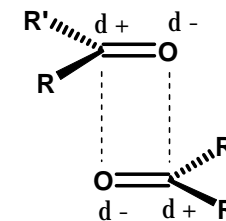
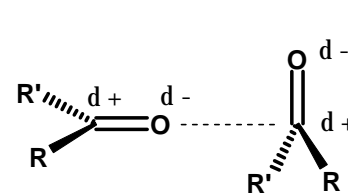


Гуанин                      Цитозин

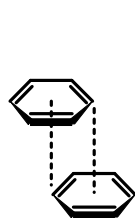
Водородная связь  
4-120 кДж·моль<sup>-1</sup>



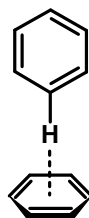
Катион-π-взаимодействия  
5-80 кДж·моль<sup>-1</sup>



Диполь-дипольные взаимодействия  
5-50 кДж·моль<sup>-1</sup>

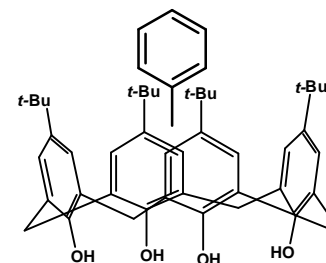


Плоскость к плоскости



Торец к плоскости

π-π-стэкинг взаимодействия  
0-50 кДж·моль<sup>-1</sup>



Гидрофобные взаимодействия  
<5 кДж·моль<sup>-1</sup>

# СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАТОВ

- Менее стабильны термодинамически
- Более лабильны кинетически
- Более гибки динамически

Супрамолекулярная химия имеет дело с “мягкими связями” и относится к “мягкой химии”.

# Основные вехи в развитии супрамолекулярной химии

**1893 – А. Вернер:  
координационная химия**

(Связывание требует взаимодействия,  
сродства между партнерами)



Альфред Вернер



Эмиль Фишер

**1894 - Э. Фишер:  
концепция «ключ – замок»**

(В основе молекулярного распознавания  
лежит стерическое соответствие,  
геометрическая комплементарность)

**1906 – П. Эрлих:  
введение понятия «рецептор»**

(Молекулы не реагируют друг с другом,  
если не вступают в связь)



Пауль Эрлих



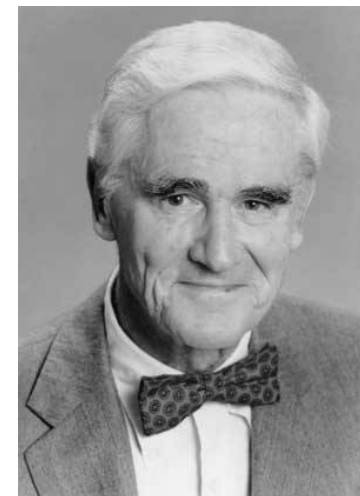
# Основные вехи в развитии супрамолекулярной химии



Лайнус Полинг

1939 – Л. Полинг:  
описание водородной связи в работе  
«Природа химической связи»

1967 – Ч. Педерсен:  
синтез краун-эфиров



Дональд Крам

1969 - Ж.-М. Лен:  
синтез криптандов

1973 - Д. Крам:  
хозяева-сферанды, полученные  
для проверки важности предорганизации

1978 - Ж.-М. Лен:  
введение термина  
«супрамолекулярная химия»



Жан-Мари Лен



Чарльз Педерсен

Нобелевская премия (1987 г) «за разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями с высокой селективностью».



# Основные вехи в развитии супрамолекулярной химии



Жан-Пьер Соваж



Джеймс Фрезер Стоддарт



Бернард Феринга

**Ж.-П. Соваж:**

Молекулярные машины и механически сцепленные молекулы, в том числе катенаны, ротаксаны и узлы. Первым получил узел-трилистник и молекулярный мускул.

**Д. Ф. Стоддарт :**

Темплатный синтез, молекулярное распознавание, процессы самосборки и широкий круг вопросов по химии механически сцепленных молекул.

**Б. Феринга :**

Молекулярные моторы.

Нобелевская премия (2016 г) «за дизайн и синтез молекулярных машин».

# СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ – МЕЖДИСЦИПЛИНАРНАЯ ОБЛАСТЬ НАУКИ

- Органическая химия
- Координационная химия
- Физическая химия
- Биохимия
- Материаловедение

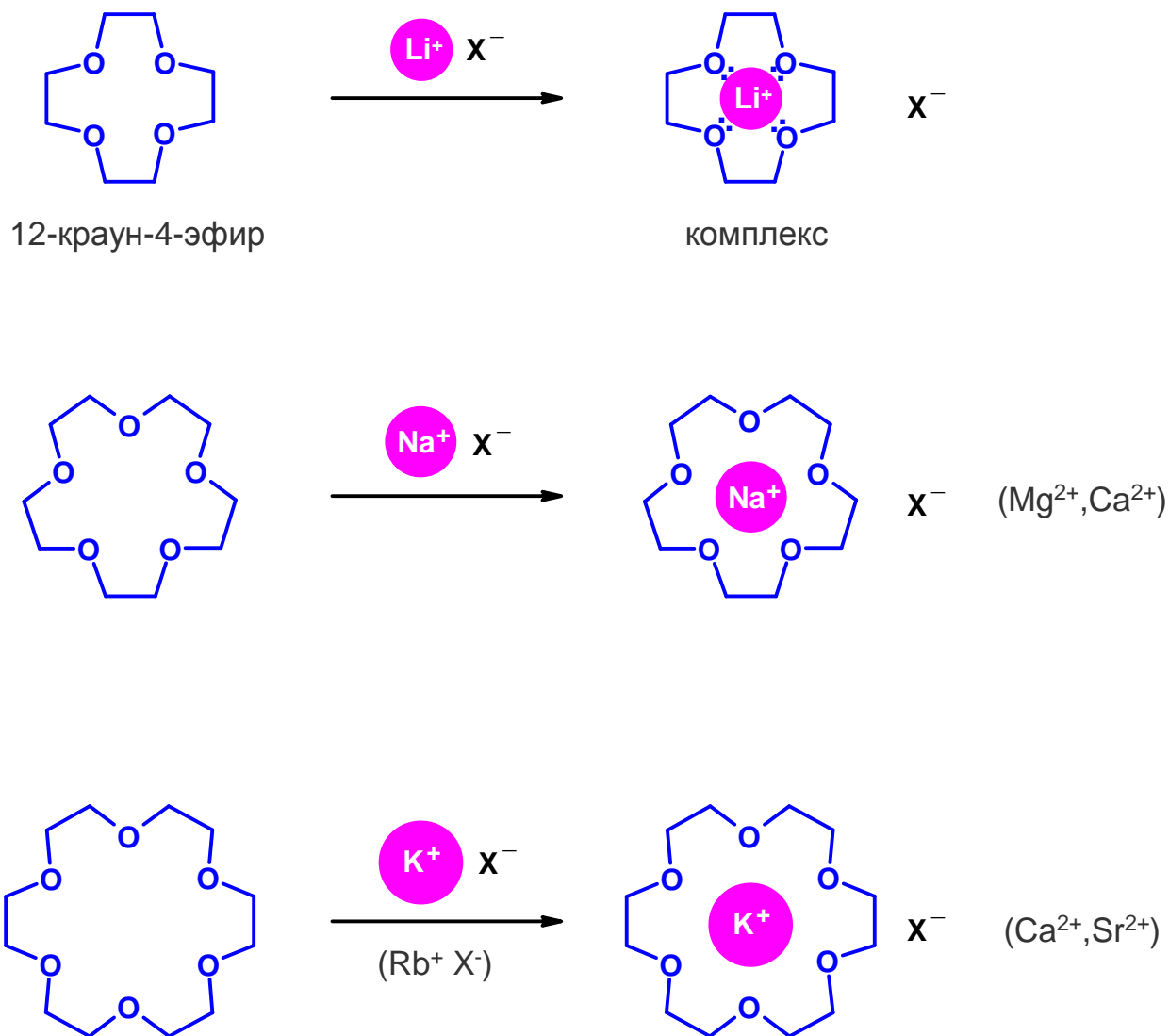
# МЕТОДЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

- ЯМР – спектроскопия
- Рентгеноструктурный анализ
- Масс-спектрометрия
- Электронная спектроскопия
- Вычислительные методы

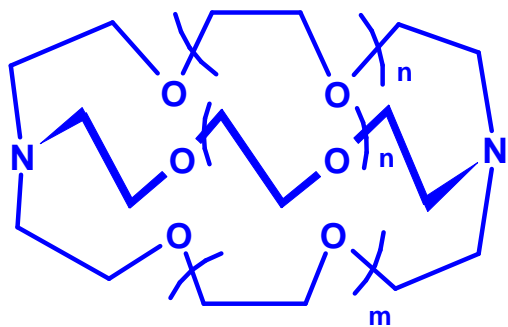
# ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

- Молекулярное распознавание
- Самосборка и самоорганизация
- Создание молекулярных устройств и машин
- Репликация

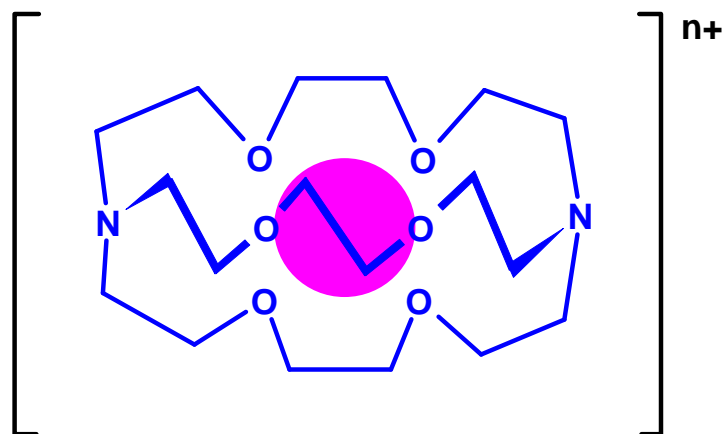
# Сферическое распознавание катионов металлов



# Криптаты ионов металлов

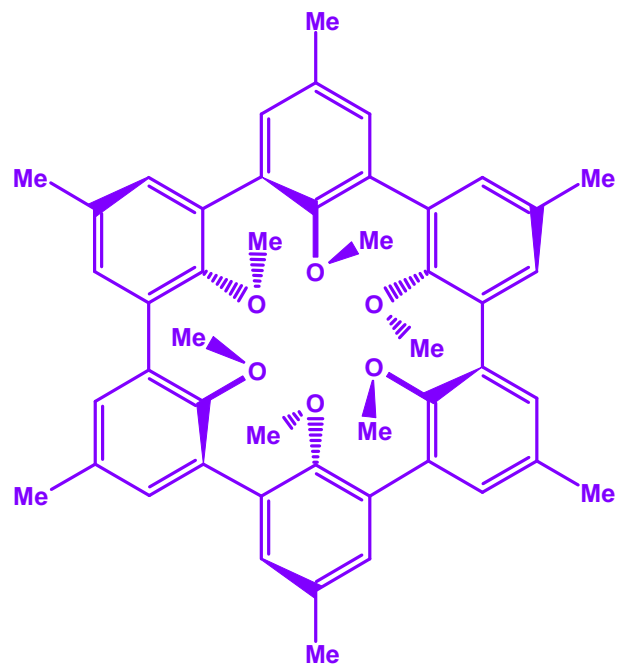


Криптан

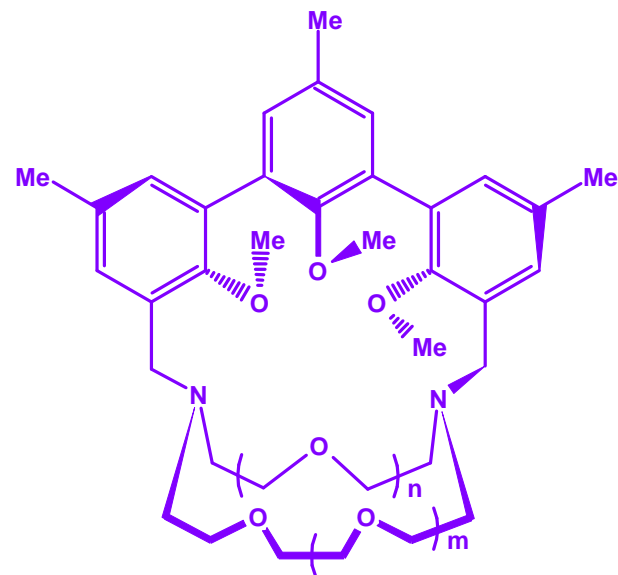


Комплекс с  $M^{n+}$

# ДРУГИЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ



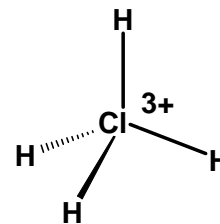
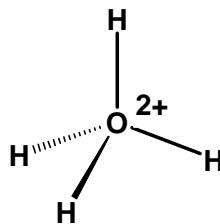
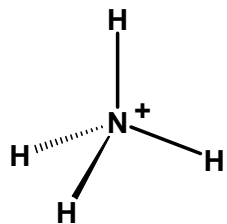
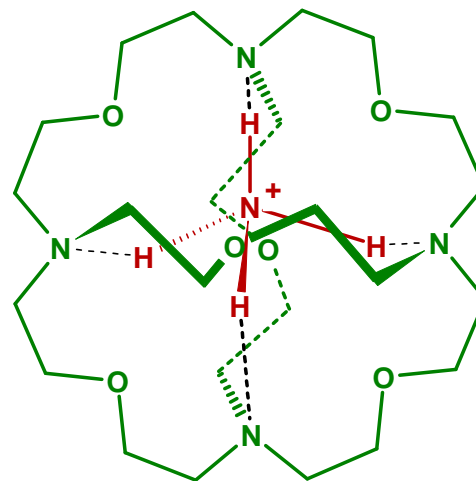
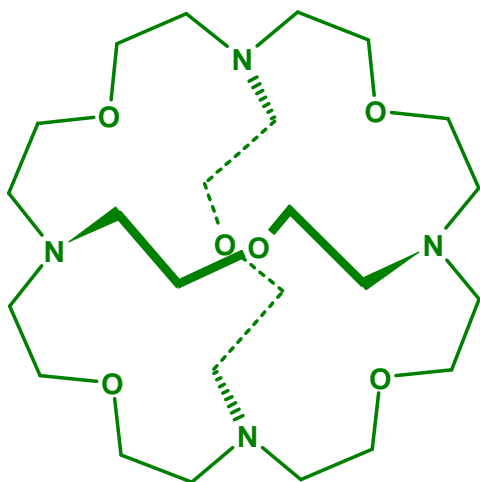
Сферанды



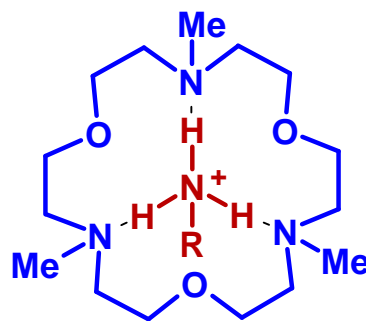
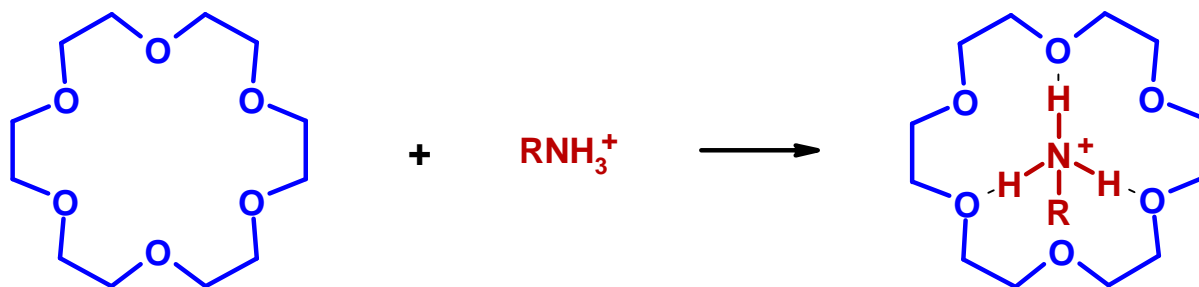
Криптосферанды



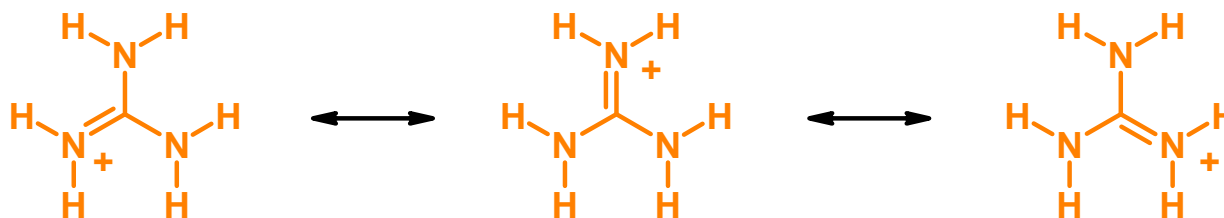
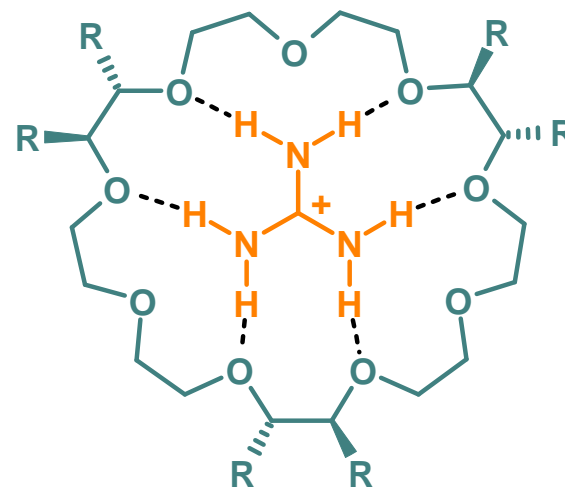
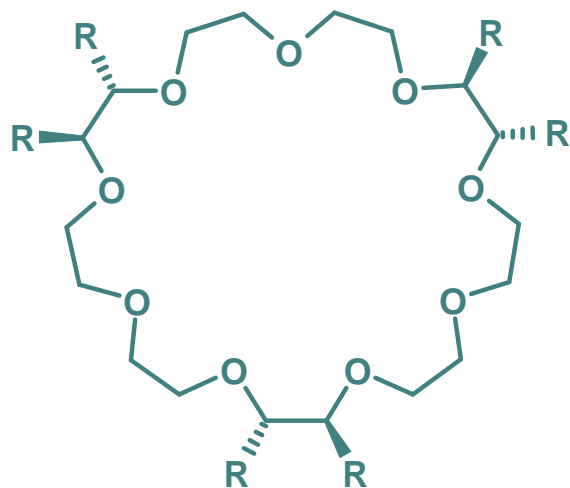
# Тетраэдрическое распознавание макротрициклическими криптандами



# Распознавание ионов аммония

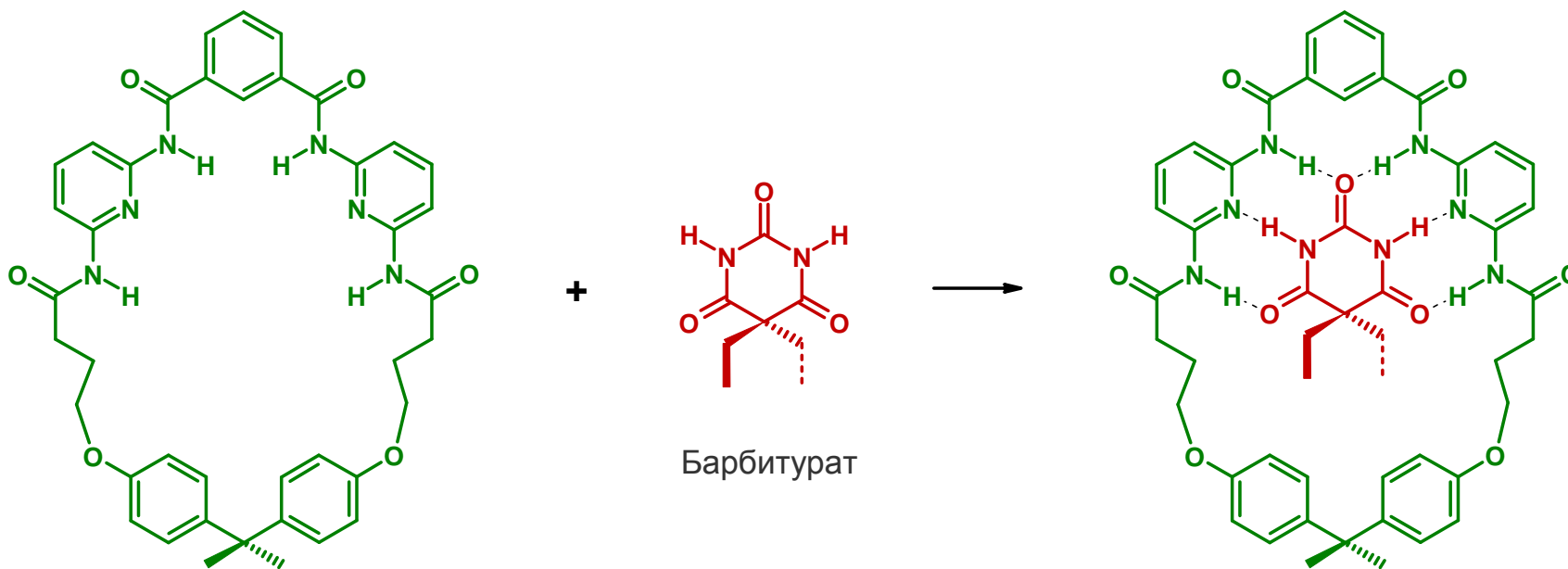


# Распознавание катиона гуанидиния

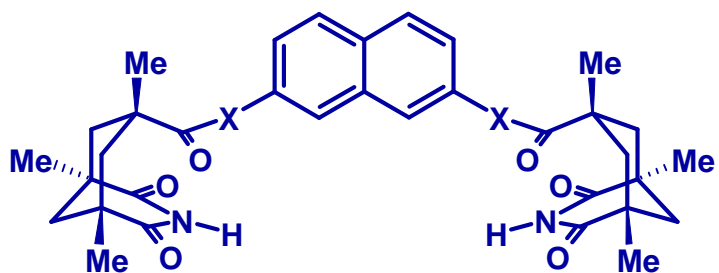


Катион гуанидиния

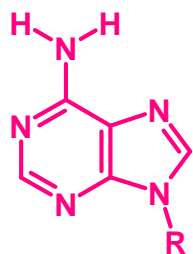
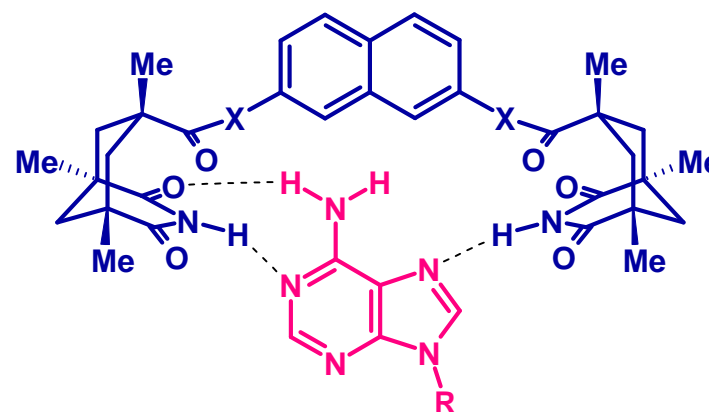
# Связывание и распознавание нейтральных молекул



# Связывание и распознавание нейтральных молекул

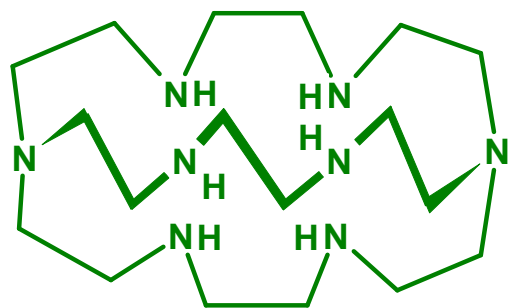


рецептор Ребека

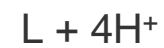
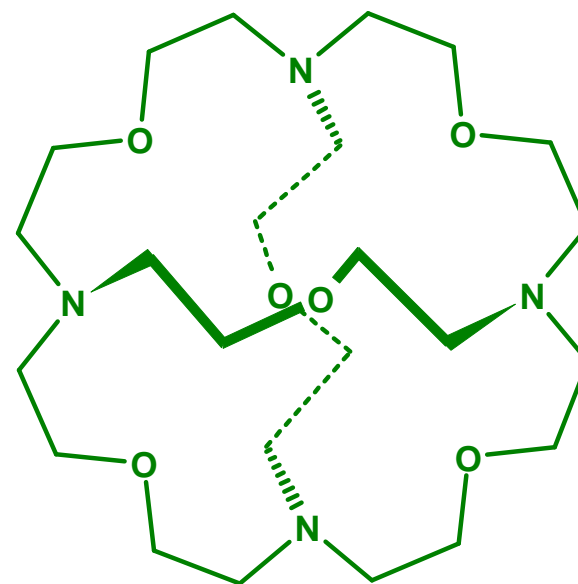


производное аденина

# Сферическое распознавание анионов

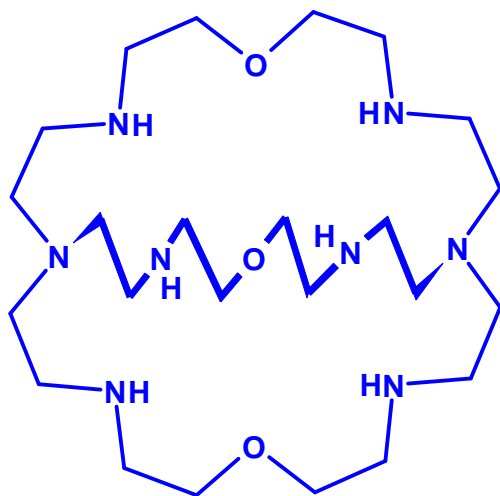


рецептор на  $F^-$

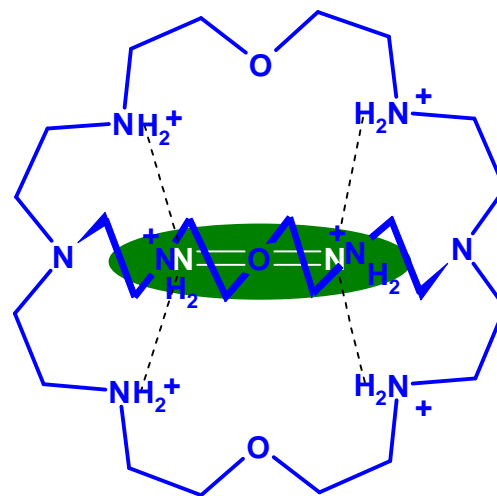


рецептор на  $Cl^-$

# Линейное распознавание анионов



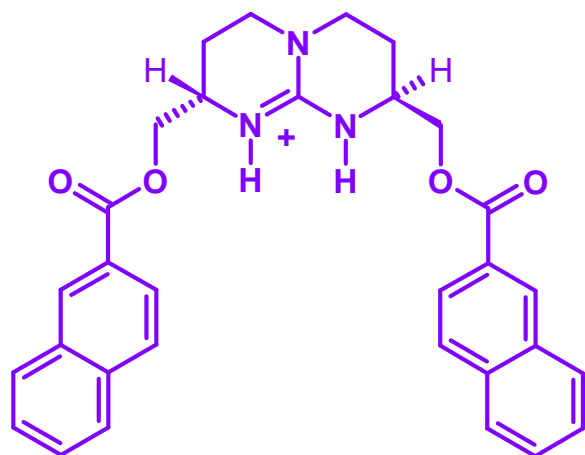
рецептор на  $N_3^-$



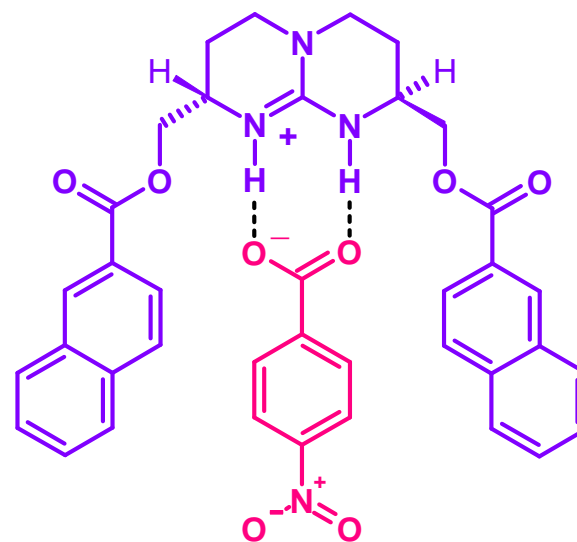
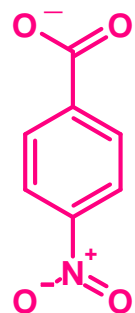
анион  $N_3^-$



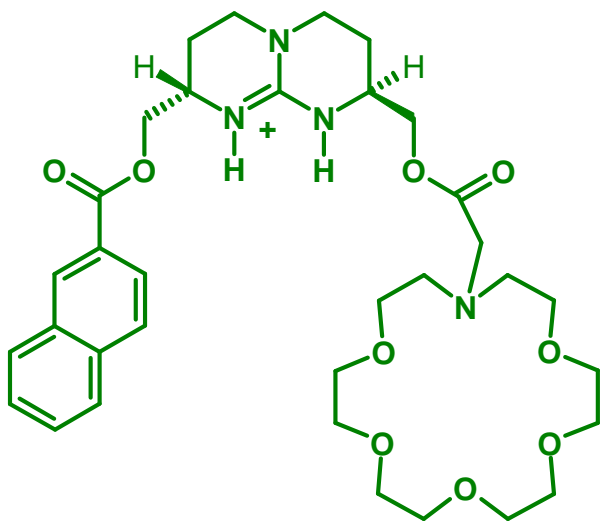
# Множественное распознавание



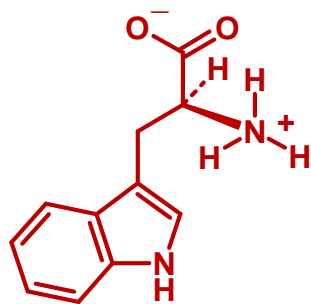
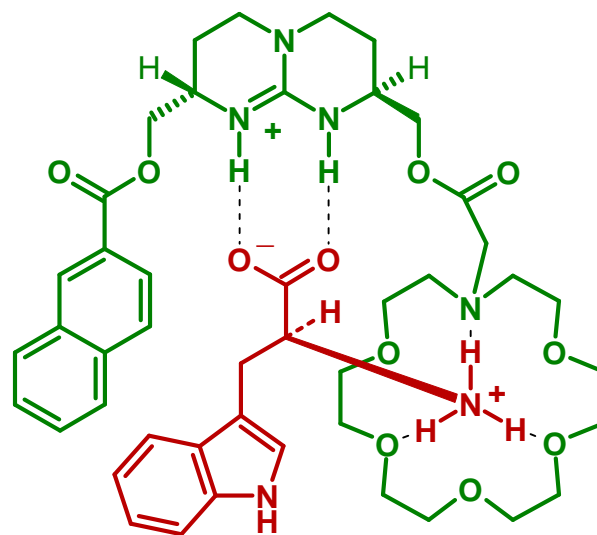
дитопный рецептор



# Множественное распознавание



Триптоный рецептор



Триптофан

## **Основная литература:**

1. Лен Ж.-М., Супрамолекулярная химия. - Новосибирск: Наука, 1998.
2. Стид Дж. В., Этвуд Дж. Л., Супрамолекулярная химия. - т. 1, 2. – Москва: Академкнига, 2007.
3. Скопенко В. В., Цивадзе А. Ю., Савранский Л. И., Гарновский А. Д., Координационная химия, ИКЦ Москва: Академкнига, 2007, 487 с.



**Спасибо за внимание !**

# Лаборатория супрамолекулярной химии и нанотехнологии органических материалов (химфак МГУ)

## Лаборатория синтеза и супрамолекулярной химии фотоактивных соединений (Центр фотохимии РАН)

### *Доступные для исследований приборы*

Спектрофотометр Cary-4000.

Хроматограф среднего давления для градиентной флэш-хроматографии Buchi C-601/C-615.

Хроматограф высокого давления Waters-600E.

Спектрофлуориметр Shimadzu RF-5301.

Спектрометр ЯМР Bruker DRX-500.

**Краткое содержание научных исследований Вы найдете на WWW-сервере Центра фотохимии РАН по адресу:**

**<http://suprachem.photonics.ru>**