



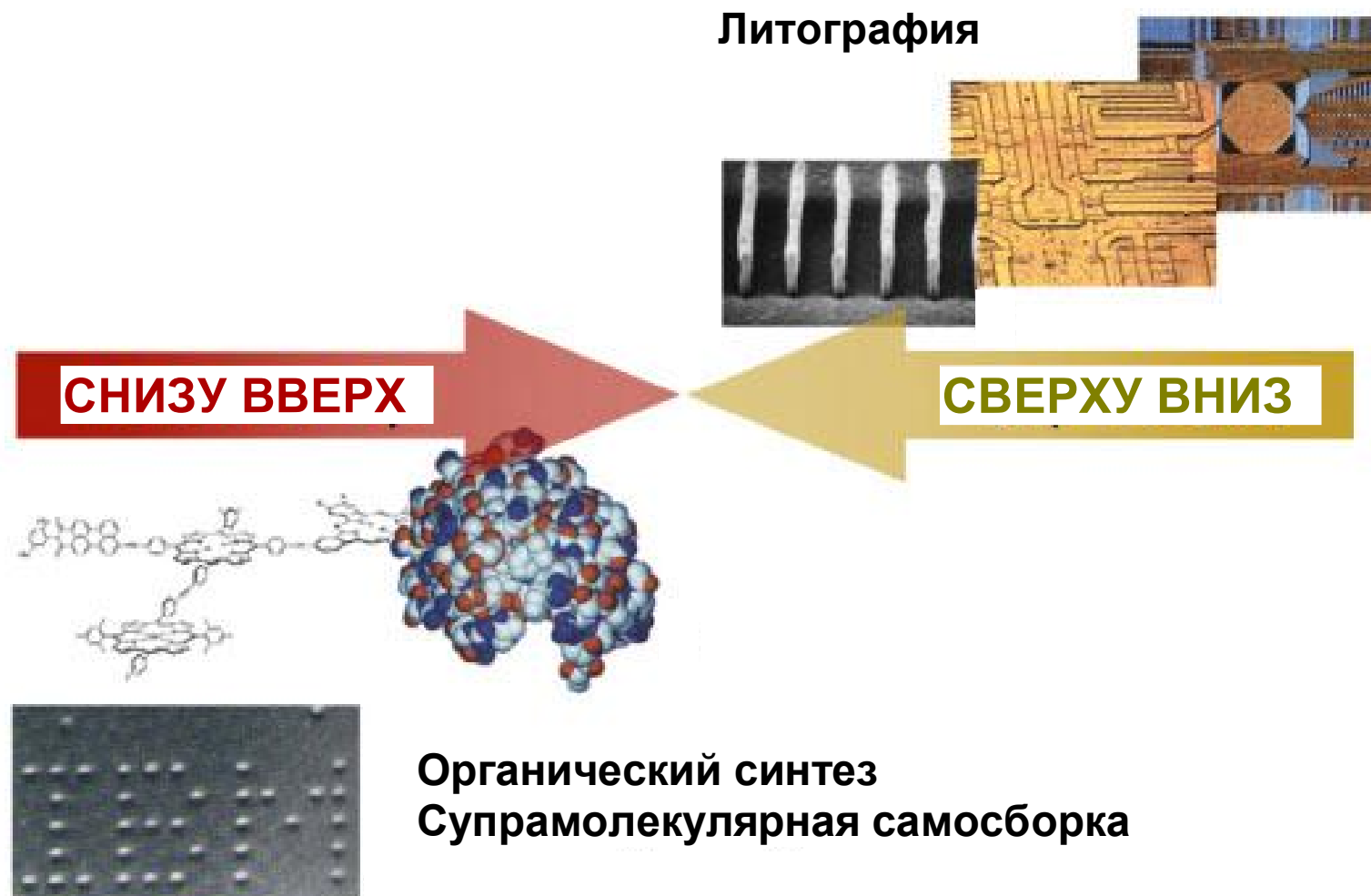
Тема 1

От молекулярной к супрамолекулярной ХИМИИ

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

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

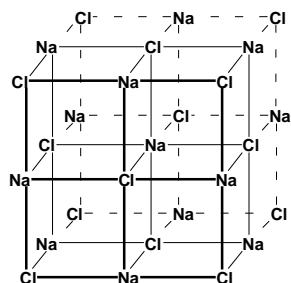
Водородные связи

Диполь - дипольные взаимодействия

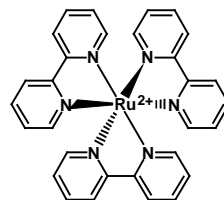
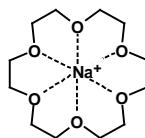
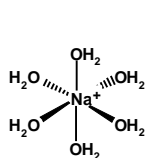
Стэкинг-взаимодействия

Гидрофобные взаимодействия

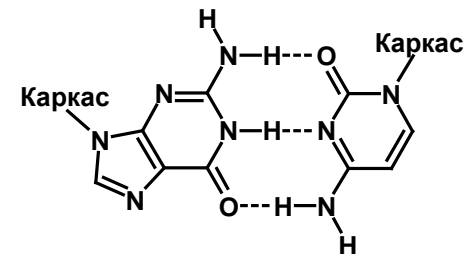
Природа супрамолекулярных взаимодействий



Ион-ионные взаимодействия
100-350 кДж·моль⁻¹

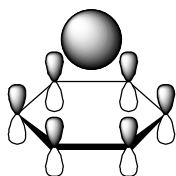
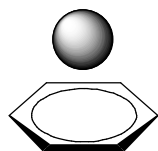


Ион-дипольные взаимодействия
50-200 кДж·моль⁻¹

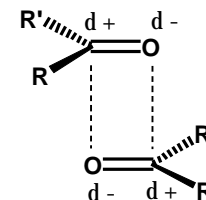
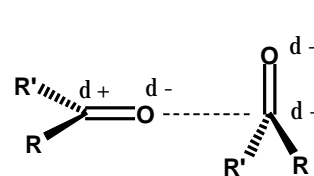


Гуанин Цитозин

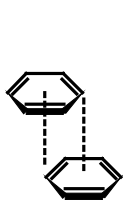
Водородная связь
4-120 кДж·моль⁻¹



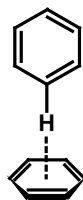
Катион- π -взаимодействия
5-80 кДж·моль⁻¹



Диполь-дипольные взаимодействия
5-50 кДж·моль⁻¹

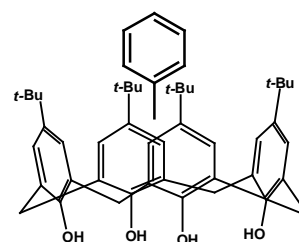


Плоскость к плоскости



Торец к плоскости

π - π -стэкинг взаимодействия
0-50 кДж·моль⁻¹



Гидрофобные взаимодействия
<5 кДж·моль⁻¹

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,
средства 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»

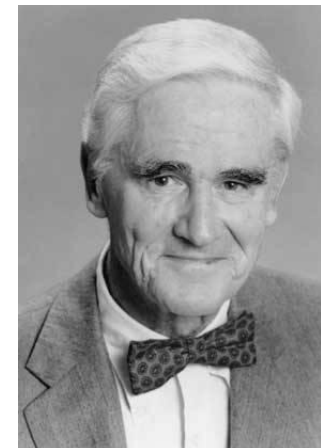
1967 – Ч. Педерсен:
синтез краун-эфиров

1969 - Ж.-М. Лен:
синтез криптандов

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

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

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



Дональд Крам



Жан-Мари Лен

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ – МЕЖДИСЦИПЛИНАРНАЯ ОБЛАСТЬ НАУКИ

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

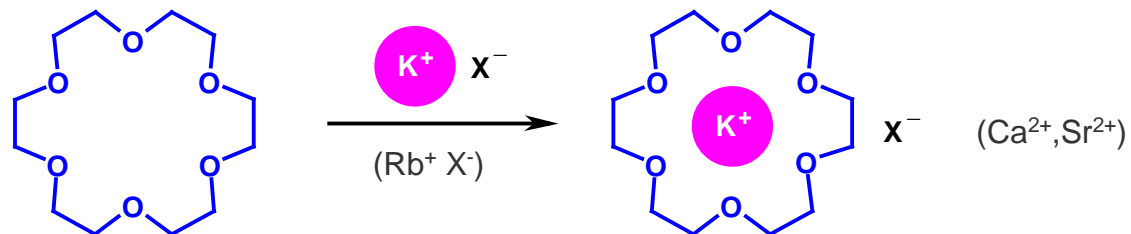
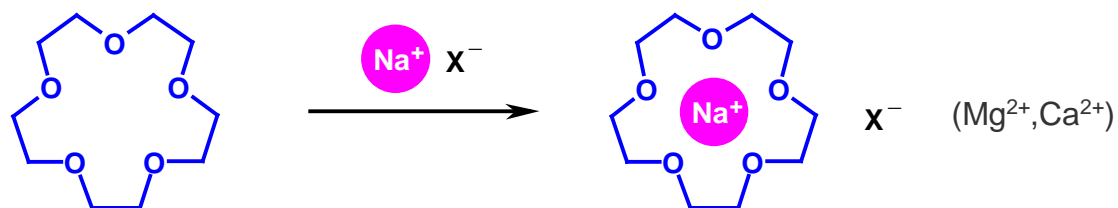
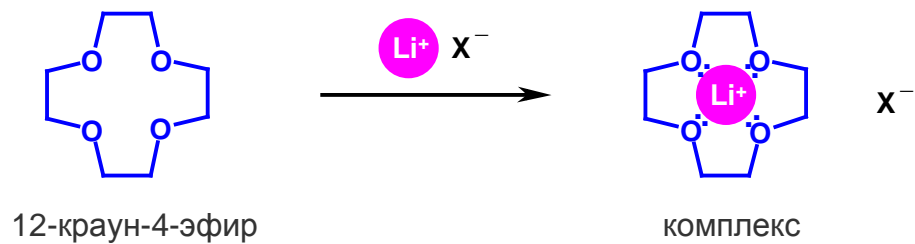
МЕТОДЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

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

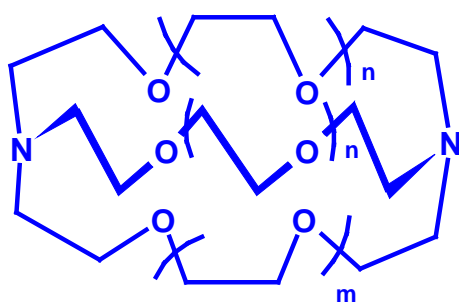
ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

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

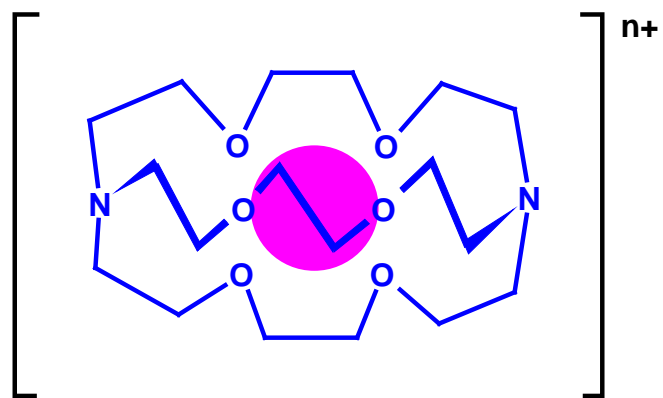
Сферическое распознавание катионов металлов



Криптанты ионов металлов

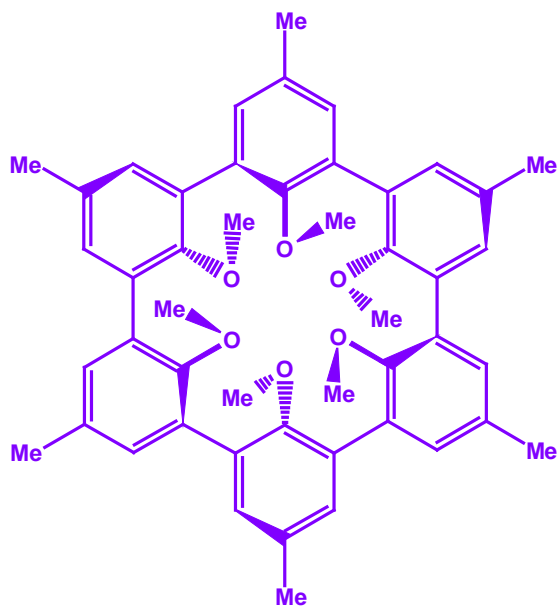


Криптанд

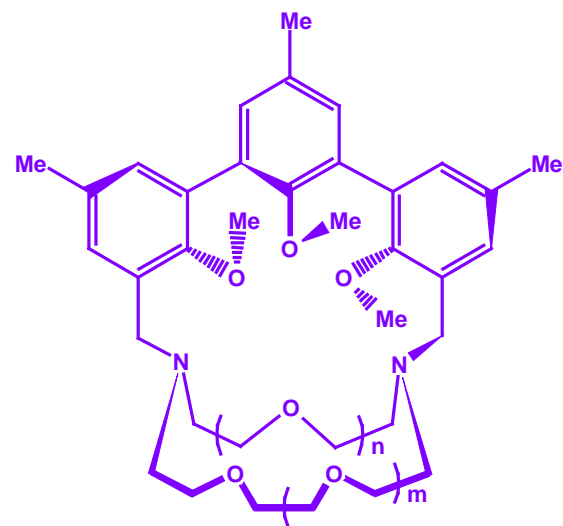


Комплекс с M^{n+}

ДРУГИЕ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ

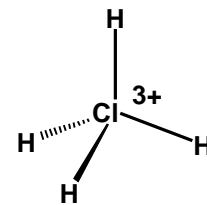
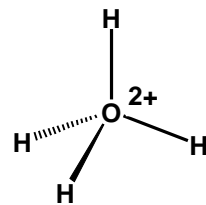
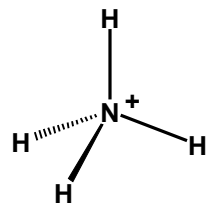
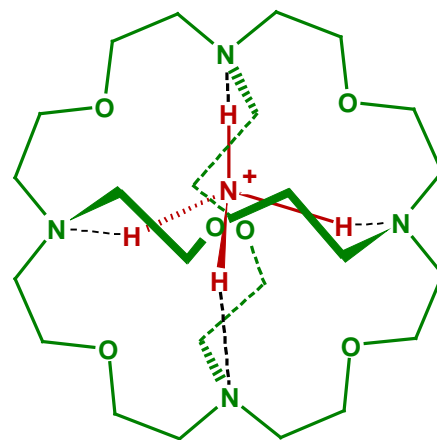
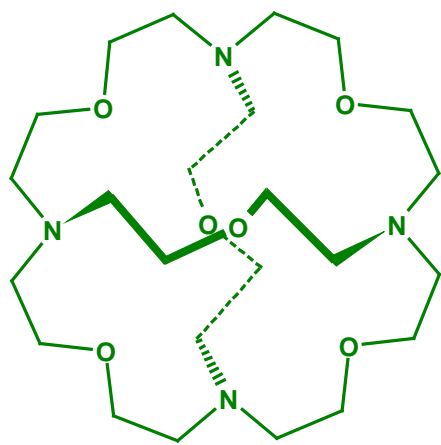


Сферанды

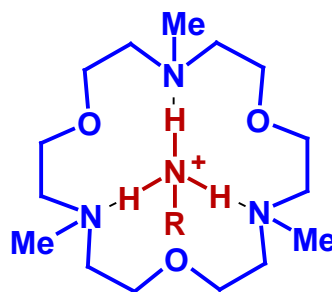
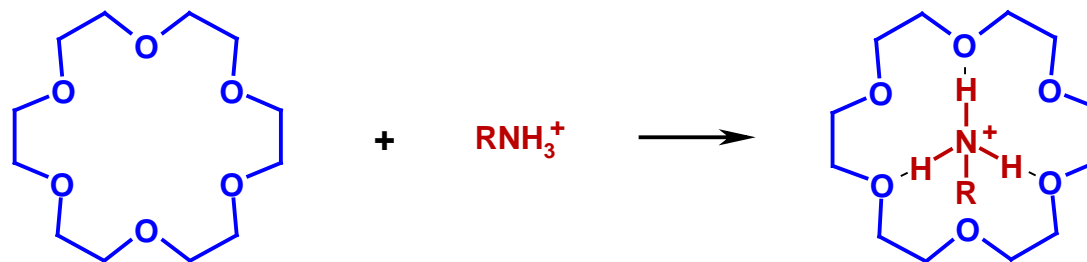


Криптосферанды

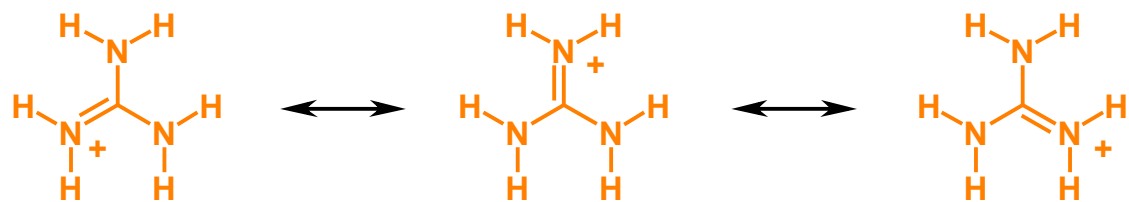
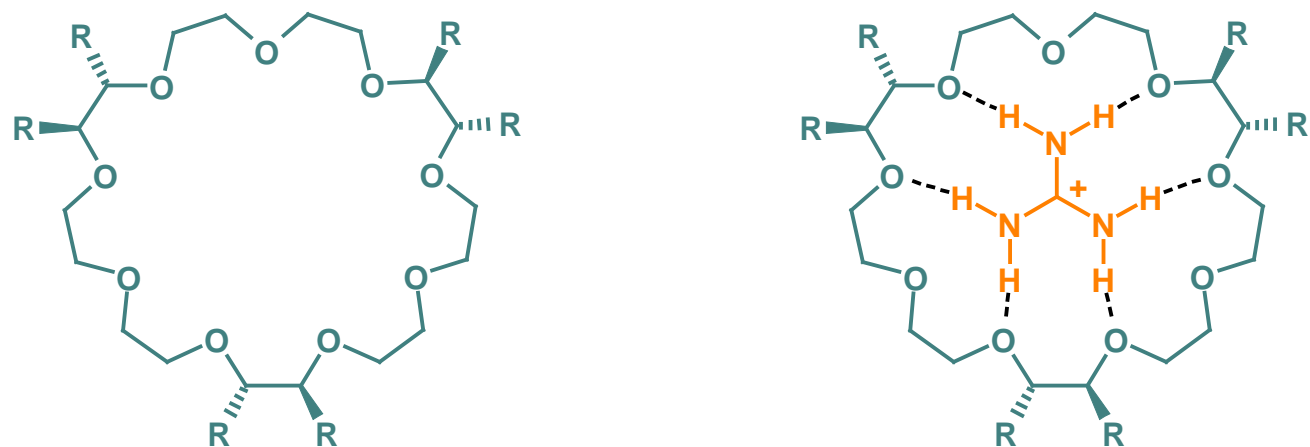
Тетраэдрическое распознавание макротрициклическими криптандами



Распознавание ионов аммония

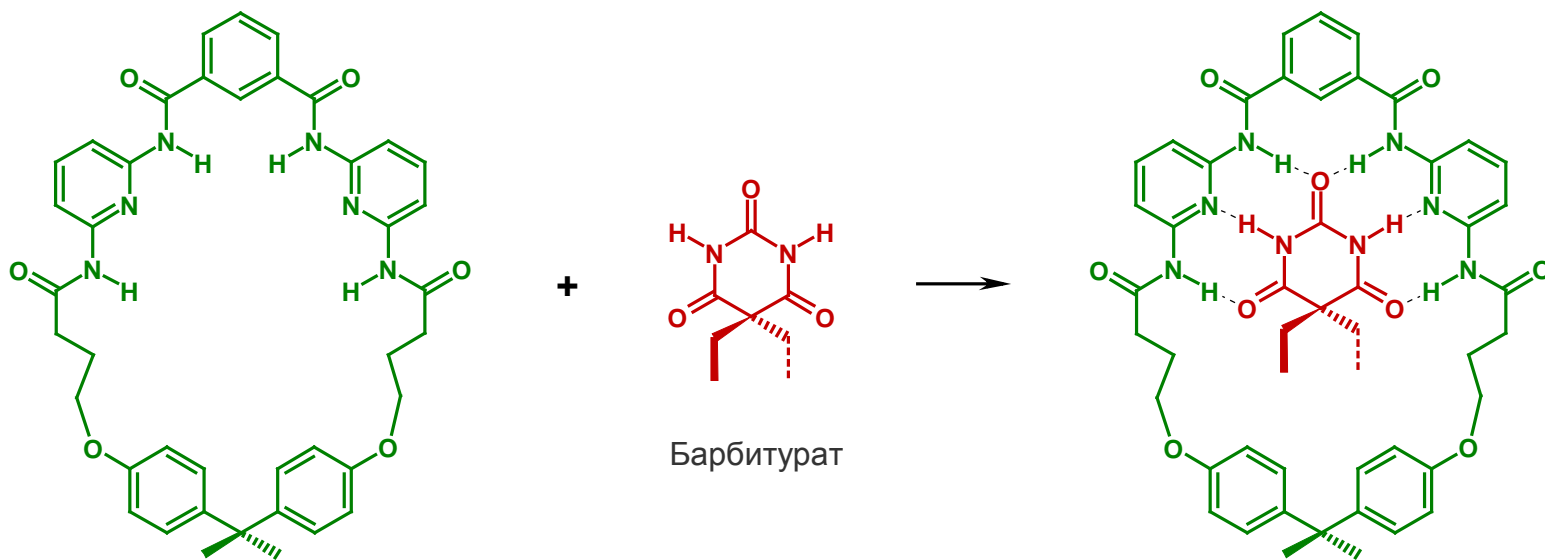


Распознавание катиона гуанидиния

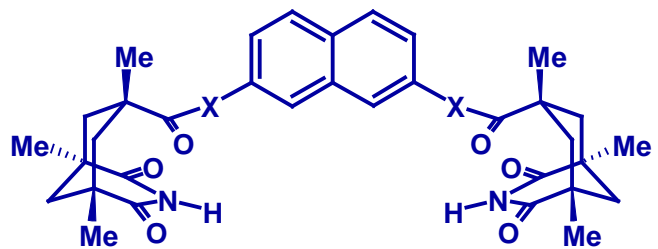


Катион гуанидиния

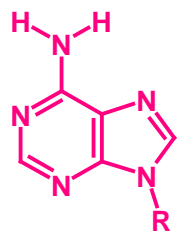
Связывание и распознавание нейтральных молекул



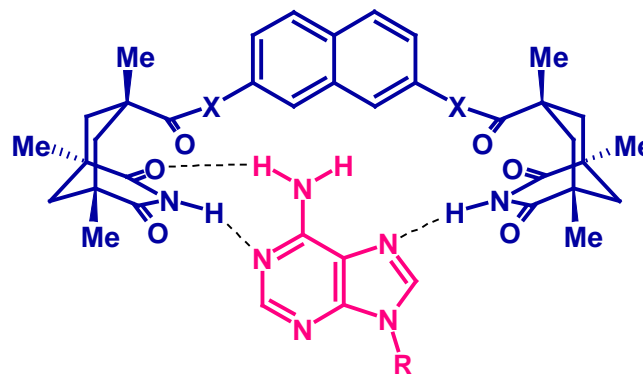
Связывание и распознавание нейтральных молекул



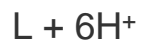
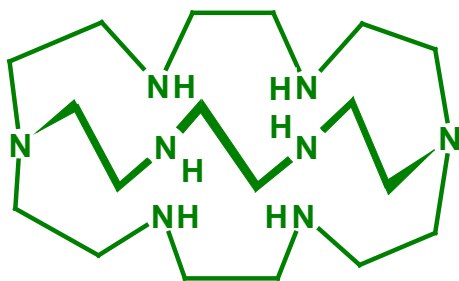
рецептор Ребека



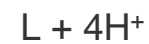
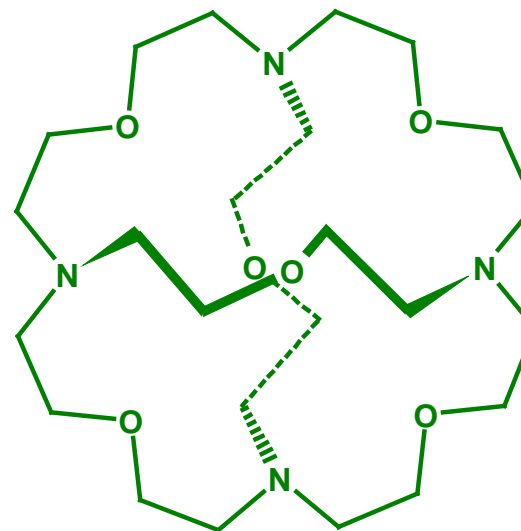
производное аденина



Сферическое распознавание анионов

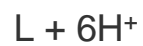
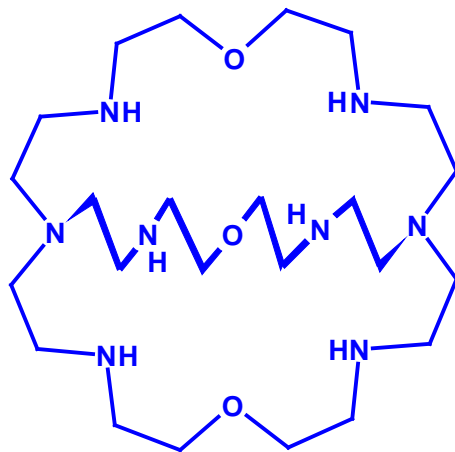


рецептор на F^-

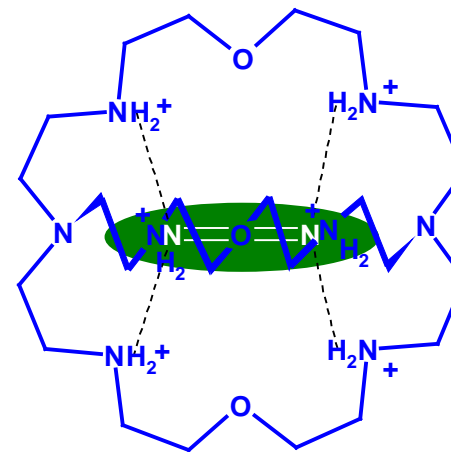


рецептор на Cl^-

Линейное распознавание анионов

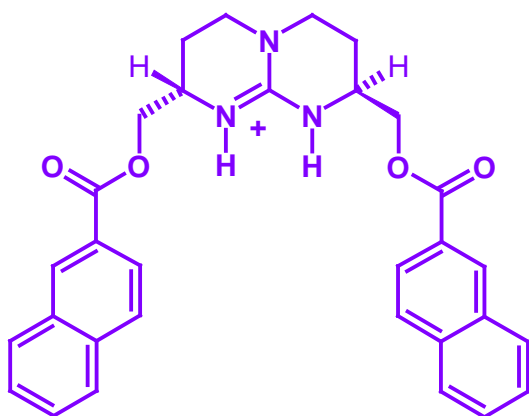


рецептор на N_3^-

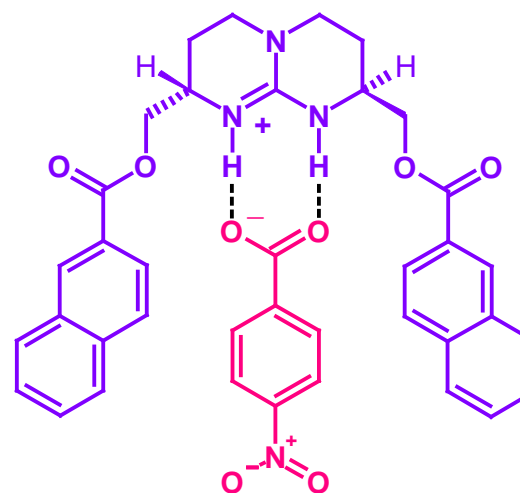
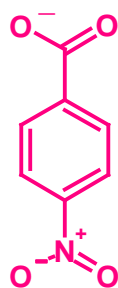


анион N_3^-

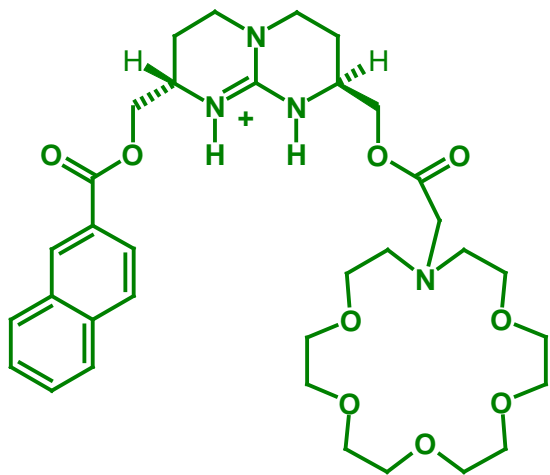
Множественное распознавание



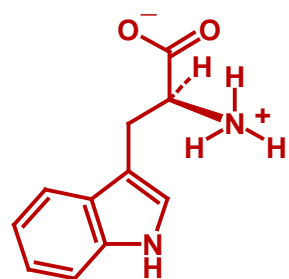
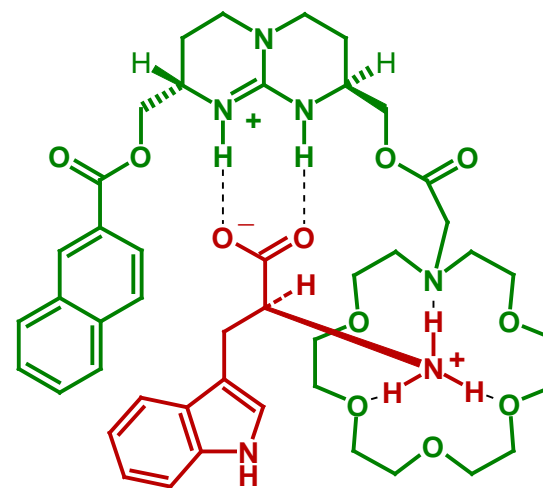
дитопный рецептор



Множественное распознавание



Триптоновый рецептор



Триптофан

Основная литература:

1. Лен Ж.-М., Супрамолекулярная химия. - Новосибирск: Наука, 1998.
2. Сид 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>