

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»

РЕФЕРАТ

для сдачи кандидатского экзамена по дисциплине

«История и философия науки»,

Отрасль науки


на тему: «Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие и перспективы»

04.06.01 – Наименование специальности

02.00.04 Наименование направления подготовки

Выполнил:

аспирант
**Кушназарова Рушана
Абдурашитовна**



Подпись, дата

Проверил:

Научный руководитель
Захарова Люция Ярулловна,
д.х.н., профессор



подпись

Принял:

Курашов Владимир Игнатьевич,
доктор философских наук,
заведующий кафедрой Философии
и истории науки КНИТУ



подпись


Содержание

Введение	3
1. Понятия и язык супрамолекулярной химии	4
2. Развитие представлений супрамолекулярной химии	6
3. Предмет изучения.....	9
4. Взаимодействие супрамолекулярной химии с другими областями науки .	11
4.1 Супрамолекулярная химия и нанотехнологии	11
4.2 Супрамолекулярная химия в биологии и медицине	13
4.3 Супрамолекулярная химия и инженерия кристаллов.....	14
4.4 Молекулярные устройства	15
Список литературы.....	17

Введение

Супрамолекулярная химия – одна из наиболее популярных, стремительно развивающихся областей экспериментальной химии. Кто только ею не занимается! Она привлекает исследователей своей наглядностью и позволяет истолковывать обычные понятия на молекулярном уровне. По своей природе она крайне междисциплинарна. Химики, биохимики, биологи, экологи, инженеры, физики, математики и ученые других специальностей, занимающиеся супрамолекулярной химией, разрушают традиционные границы своих дисциплин и вместе идут к определенной цели.

Супрамолекулярная химия рассматривает образование и поведение ансамблей органических и неорганических молекул, исследует процессы высокоспецифичного распознавания, реагирования, транспорта, анализирует устойчивость супрамолекулярных ансамблей, динамику взаимодействия составляющих частиц, взаимное влияние и взаимопревращение компонентов. Она использует законы органической синтетической химии для получения компонентов супрамолекулярных ансамблей, координационную химию комплексов, физическую химию для изучения взаимодействий компонент, а также понятия и законы биохимии для рассмотрения функционирования супрамолекулярных ансамблей. Со времени своего возникновения (1978 г.) супрамолекулярная химия выделилась как самостоятельный предмет со своими объектами, понятиями, постоянно расширяющимся кругом задач.

1. Понятия и язык супрамолекулярной химии

Собственный язык химии создается словарным запасом химических и структурных формул молекул и синтаксическими конструкциями их взаимных превращений. По мере того как возникает, растет и становится все более зрелой новая область науки, она вырабатывает свои основные понятия и создает свою новую терминологию, для того чтобы называть эти понятия, определять их и описывать объекты, лежащие в их основе.

Любое определение имеет ясное крепкое ядро, но часто размытые границы там, где начинается взаимопроникновение и пересечение понятий. Эта размытость границ также играет в действительности положительную роль, поскольку именно она часто способствует взаимному обогащению и перекрестному «опылению» различных областей науки. Все сказанное, безусловно, приложимо к супрамолекулярной химии и ее языку [1].

Супрамолекулярная химия в том виде, в каком мы знаем ее сегодня, началась с изучения селективного связывания катионов щелочных металлов природными и синтетическими макроциклическими и макрополициклическими лигандами, краун-эфирами и криптандами [2]. Область исследований расширилась, что привело к осознанию молекулярного распознавания как новой области химических исследований, которая, поставив в центр внимания межмолекулярные взаимодействия и процессы в общем, распространившись на целый спектр смежных областей, выросла в супрамолекулярную химию.

Определение супрамолекулярной химии как «химии молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей» дал один из ее выдающихся основателей Ж.-М. Лен, лауреат Нобелевской премии, которой он был удостоен в 1987 г. за работы в этой области. Выражаясь разговорным языком, можно сказать, что это «химия вне молекулы». Другие определения включают выражения типа: «химия нековалентной связи» и «химия за пределами молекулы». Определения этого типа образно представлены на рис.

1, иллюстрирующем связь между молекулярной и супрамолекулярной химией на примере как структуры, так и функций.

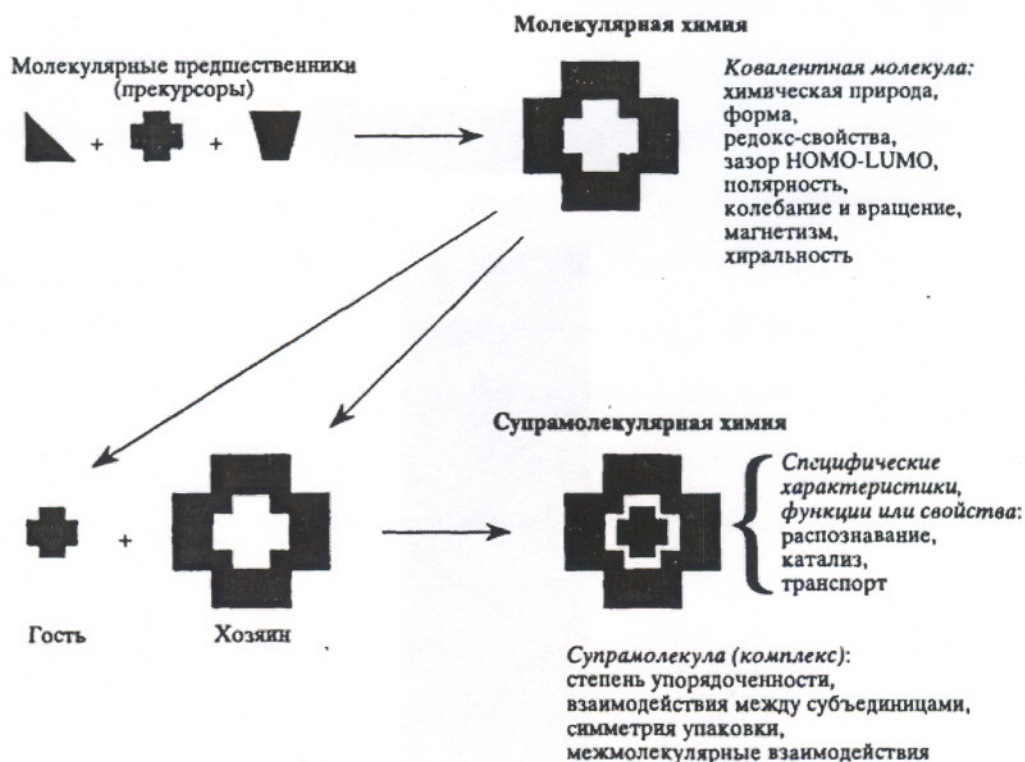


Рис. 1 – Сравнение диапазонов молекулярной и супрамолекулярной химии согласно Ж.-М. Лену [2].

Супрамолекулярная химия в результате своего развития превратилась в когерентный и чрезвычайно жизнеспособный организм, со своими понятиями и объектами исследования, постоянно расширяющий круг своих задач и включающий новые области науки. Был выработан специальный язык, который, несмотря на то что все еще остается далеко не совершенным и не до конца разработанным, начинает получать все большее распространение. Некоторые из терминов этого языка были заимствованы из других, ранее возникших дисциплин, в особенности из координационной химии и биологии.

Зарождение и развитие супрамолекулярной химии показывают, как параллельно возникают, развиваются и влияют друг на друга понятия, термины и собственно исследования: новые результаты приводят к появлению новых понятий и требуют введения новых терминов, новые

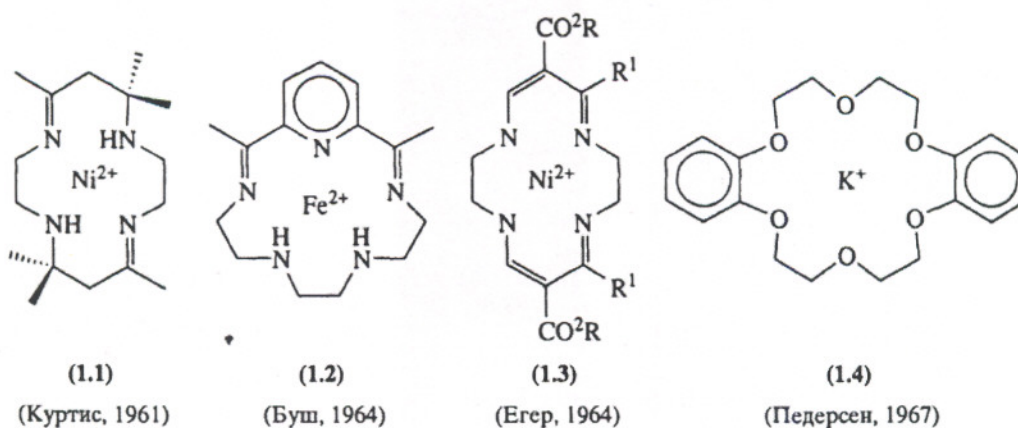
понятия и термины намечают новые линии исследования и открывают творческому воображению новые горизонты.

В настоящий момент язык супрамолекулярной химии находится в стадии становления, его словарный запас расширяется, его синтаксис развивается, формируются понятия и тривиальные термины. Для того чтобы описывать супрамолекулярные явления единообразно, требуется выработка систематической номенклатуры, которая позволила бы заносить информацию о супрамолекулярных системах в базы данных и извлекать ее из них, как это делается сейчас повсеместно в химической информатике применительно к молекулярным структурам. По мере развития супрамолекулярной химии требуются правила для обозначения типа, числа и способа связывания партнеров, центров связывания, взаимодействий, типов супрамолекулярных архитектур и т. д. Это справедливо также по отношению к пространственно ограниченным системам, таким как "самозацепляющиеся" структуры или полимолекулярные ансамбли. Назрела необходимость создания единой номенклатуры и терминологии супрамолекулярной химии. Объединяющая сила и междисциплинарный характер понятий супрамолекулярной химии привлекли в эту область представителей самых различных химических дисциплин. Это вызвало включение в супрамолекулярную химию разделов, ранее развивавшихся как независимые дисциплины. Для того чтобы сохранить свое лицо и не утратить своей силы, супрамолекулярная химия должна пытаться избежать того, чтобы становиться слишком широким и расплывчатым понятием [1].

2. Развитие представлений супрамолекулярной химии

Супрамолекулярная химия считается молодой дисциплиной, которая берет свое начало в конце 60-х – начале 70-х годов прошлого века. Однако ее концепции и представления, а также многие простые (и не совсем простые) супрамолекулярные химические системы были известны почти с момента зарождения современной химии. Большая часть супрамолекулярной химии обязана развитию химии макроциклов во второй половине 60-х годов, в

частности макроциклических лигандов для катионов металлов. Можно идентифицировать четыре фундаментальные системы полученные в группах Куртиса (N. Curtis), Буша (W. Busch), Ерепа (E.-G. Jager) и Педерсена (C. Pedersen), в трех из которых были использованы реакции конденсации альдегидов и аминов с образование иминов (основания Шиффа). Концептуально можно рассматривать эти системы как аналоги природных макроциклов (ионофоров, гемов, фталоцианинов и др.). К ним следует добавить циклофаны Д. Крама и позднее сферанды и карцеранды. Стоит отметить огромный вклад Ж.-М. Лена, получившего криптанды в конце 60-х годов и с тех пор продолжающего плодотворно работать в этой области.



Следует признать, что на сегодня супрамолекулярная химия является одной из наиболее быстроразвивающихся областей исследований. Ее междисциплинарная природа привела к широкому сотрудничеству между физиками, специалистами по компьютерному моделированию, кристаллографами, химиками-неорганиками и химиками, изучающими твердое состояние, органиками-синтетиками, биохимиками и биологами. Эстетическая привлекательность супрамолекулярных соединений и непосредственная связь между наглядным представлением, молекулярным моделированием и поведением хозяев и их комплексов в эксперименте до такой степени способствовали развитию этой области, что теперь она является полноправным членом сообщества химических дисциплин [2].

Таблица 1. Основные вехи в развитии супрамолекулярной химии

Год	Автор: достижение, открытие
1810	Г. Дэви: открытие гидрата хлора
1823	М. Фарадей: формула гидрата хлора
1841	С. Шафо: изучение интеркалятов графита
1849	Ф. Вёлер: клатрат Р-гидрохинонН25
1891	А. Вилье и Хебд: соединения включения циклодекстринов
1893	А. Вернер: координационная химия
1894	Э. Фишер: концепция «ключ—замок»
1906	П. Эрлих: введение понятия «рецептор»
1937	К. Вольф: введение термина «супермолекула» для описания организованных образований, возникающих при объединении координационно насыщенных частиц (например, димера уксусной кислоты)
1939	Л. Полинг: водородные связи описаны в фундаментальном труде «The nature of chemical bond»
1940	М. Бенген: каналные соединения включения мочевины
1948	Г. Пауэл: рентгеноструктурный анализ соединений включения С-гидрохинона; введение термина «клатрат» для описания соединений, в которых один компонент включен в каркас другого
1949	К. Браун и А. Фартинг: синтез [2.2]парациклофана
1953	У. Уотсон и Ф. Крик: структура ДНК
1956	Д. Кроуфут-Ходжкин: рентгеноструктурный анализ витамина В12
1959	Д. Крам: пробный синтез циклофановых комплексов с переносом заряда ($c(NCJC=C(CNJ))$)
1961	Н. Куртис: первое макроциклическое основание Шиффа из ацетона и этилендиамина
1964	В. Буш и Э.-Г. Егер: макроциклические основания Шиффа
1967	Ч. Педерсен: синтез краун-эфиров
1968	К. Парк и Х. Симмондс: хозяева-катапинанды для анионов
1969	Ж.-М. Лен: синтез первых криптандов
1969	Дж. Этвуд: жидкие клатраты из солей алкилалюминия
1973	Д. Крам: хозяева-сферанды, полученные для проверки важности предорганизации
1978	Ж.-М. Лен: введение термина «супрамолекулярная химия» и ее определения «химия молекулярных ансамблей и

	межмолекулярной связи»
1979	Г. Гокель и М. Окахара: создание лариат-эфиров как подкласса хозяев
1981	Ф. Фёгтле и Э. Вебер: поданды-хозяева и развитие номенклатуры
1987	Присуждение Нобелевской премии по химии Д. Краму, Ж.-М. Лену и Ч. Педерсену за их работы по супрамолекулярной химии
1996	Дж. Этвуд, Дж. Дэвис, Д. Мак-Никол и Ф. Фёгтле: опубликование книги «Comprehensive supramolecular chemistry», в которой содержатся результаты работ почти всех основных групп, а также обобщены достижения и рассмотрено современное состояние этой области
1996	Присуждение Нобелевской премии по химии Х. Крото, Р. Смолли и Р. Кёрлу за их работы по химии фуллеренов

3. Предмет изучения

Если классическая химия имеет дело с реакциями, в ходе которых происходит разрыв и образование валентных связей между атомами, то в супрамолекулярной химии связи между супрамолекулами носят невалентный характер. Это: ван-дер-Ваальсова связь, водородная связь, электростатическая связь, а также эффекты влияния среды. Супрамолекулы состоят из рецептора и субстрата, где субстрат – меньший по размеру компонент, вступающий в связь. Субстратов может быть несколько. Связь рецептора и субстрата носит характер молекулярного распознавания по типу «замок – ключ». Основными типами рецепторов являются криптанды, кавитанды и каликсарены. Криптанды – это бициклические азотсодержащие эфиры, атомы азота которых способны координировать катионы металлов внутри образовавшейся полости (от греч. *cryptos* – скрытый). Кавитанды – это макроциклы, состоящие из нескольких бензольных колец, поверхности которых образуют полости (от лат. *cavitas* – пустота). Каликсарены – это продукты циклической олигомеризации фенола с формальдегидом, внешний вид которых напоминает чашу (от лат. *calix* – чаша). Основными видами супрамолекул являются следующие: комплексы типа «гость – хозяин»,

ротаксаны, катенаны (рис. 2). Ротаксаны – супрамолекулы, составленные из двух частей: циклической и линейной по типу «колесо – ось». Роль «оси» играет линейная часть супрамолекулы, а роль «колеса» – ее циклическая часть. При этом «колесо» может не только вращаться вокруг «оси», но и совершать вдоль нее колебательные движения. Соскочить с «оси» «колесо» не может, благодаря наличию на ее концах своеобразных «заглушек».

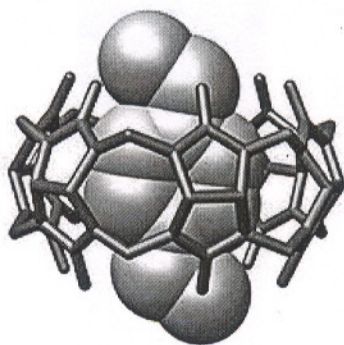


Рис. 2 – супрамолекулярный комплекс типа «гость-хозяин» [3].

Катенаны – супрамолекулы, в которых циклические части продеты одна в другую подобно звеньям цепи.

Возникающие в результате ассоциации супрамолекул супрамолекулярные ансамбли подразделяются на мицеллы, везикулы, мембраны, жидкие кристаллы и другие типы структур. Мицеллы – это частицы, окруженные слоем молекул или ионов (от лат. *micella* – крошечка). Везикулы – это супрамолекулярные ансамбли, содержащие внутри себя пустоты, заполненные какими-либо растворенными веществами (от лат. *vesicula* – пузырек). Мембраны часто имеют вид молекулярного сита.

К числу возникающих путем самосборки твердых супрамолекулярных соединений относятся клатраты и интеркалаты. Клатраты – это супрамолекулярные соединения, состоящие из кристаллической решетки «хозяина», в полостях которой находятся молекулы, атомы или ионы «гости» (от лат. *clathratus* – защищенный решеткой (клеткой)). Интеркалаты – это соединения, образующиеся в результате внедрения (интеркаляции) каких-либо реагентов в межслоевое пространство кристаллических веществ со

слоистым типом структуры (от лат. *intercalatus* – вставленный). На рис. 3 показано кристаллическое строение клатратов.

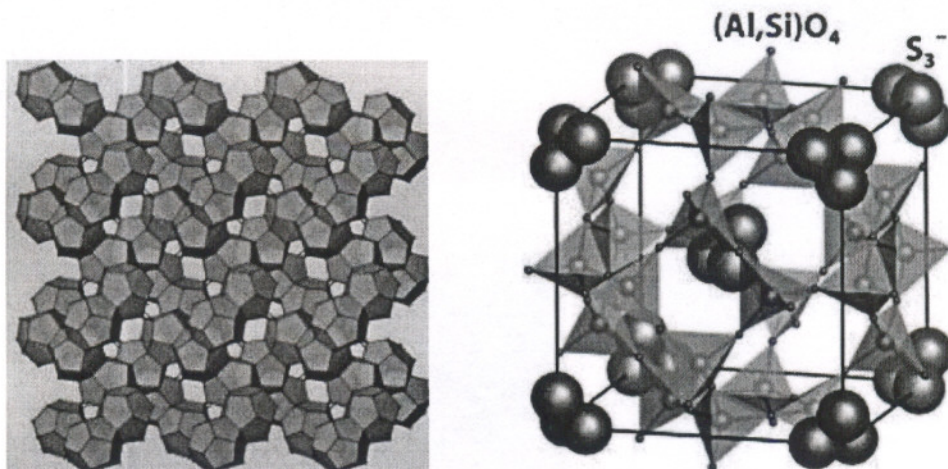


Рис. 3 – Структура клатрата (слева) и ее пример - структура природного синего пигмента ультрамарина. Анионы серы располагаются в пустотах содалитовой клетки [6].

4. Взаимодействие супрамолекулярной химии с другими областями науки

4.1 Супрамолекулярная химия и нанотехнологии

Супрамолекулярная химия и самоорганизация. Наноразмерный характер супрамолекул, их способность к самосборке и самоорганизации находят естественное применение при создании наноматериалов, о которых шла речь в разделе 6. Пониманием внутреннего единства синергетики, нанонауки и супрамолекулярной химии была пронизана лекция нобелевского лауреата Ж.-М. Лена «Нанонаука и нанотехнологии. Подход самоорганизации», прочитанная им на 26 июня 2008 г. на пленарном заседании Санкт-Петербургского научного форума «Наука и общество. Нанотехнологии: исследования и образование». В своем докладе Ж.-М. Лен остановился на создании двумерных металло-супрамолекулярных решеток, способах разметки супрамолекулярных электронных компонентов, трехмерных супрамолекулярных структурах: решетках, цилиндрах и других аспектах приложения супрамолекулярной химии к нанотехнологиям.

Супрамолекулярный дизайн. Одним из перспективных научных направлений, возникших на стыке супрамолекулярной химии и нанотехнологий, является инженерия кристаллов или супрамолекулярный дизайн. Основная идея инженерии кристаллов – конструирование периодических структур с необходимой супрамолекулярной организацией, позволяющей реализовать в создаваемом материале желаемое свойство. Универсального решения основополагающей проблемы инженерии кристаллов – каким должен быть элементарный блок, чтобы получить кристалл с желаемыми структурой и свойствами, – на сегодняшний день не существует. Однако разработаны следующие подходы, позволяющие использовать и контролировать слабые связи между супрамолекулярными частицами:

- принцип плотной упаковки Китайгородского;
- правила Эддер для водородных связей;
- концепция супрамолекулярного синтона – характерного способа связности между группами соседних молекул;
- концепция тектона – молекулы, образующей в кристалле сильные направления взаимодействия.

Молекулярный дизайн лежит в основе получения «разумных» наноматериалов с управляемой самоорганизацией. На внешние воздействия (облучение, изменение кислотности среды, электрический ток и т. п.) такие материалы реагируют изменением окраски, температуры, формы и других свойств. Одним из достижений в этой области является создание тонких пленок перовскита – окисла, содержащего свинец, цирконий и титан. Эти пленки обладают сильным электрокалорическим эффектом: при уменьшении приложенного напряжения на 25 В материал охлаждается на 12°. Такие устройства (кулеры) могут найти применение для охлаждения компьютерных микросхем, в автомобильной и космической промышленности, в кондиционерах и бытовых холодильных установках, а также

биотехнологических системах (сенсорах и системах формирования изображений) [4].

4.2 Супрамолекулярная химия в биологии и медицине

Биологический мир буквально наполнен наноразмерными супрамолекулярными структурами. К ним относятся ферменты (белки с каталитической активностью), молекулы ДНК и РНК, рибосомы, клеточные везикулы, вирусы и другие объекты. Отличительной особенностью таких объектов является их способность к агрегации и самосборке. Примером могут служить липосомы, которые при определенных условиях способны самостоятельно формироваться из смеси липидов.

Адресная доставка биологически активных молекул и лекарственных препаратов. Часто на практике используют уже существующие в природе биологические наночастицы. Например, аденовирусы с подавленной системой репликации могут быть эффективно использованы и для местной неинвазивной вакцинации через кожу. Для локальной доставки биологически активных молекул в медицине могут применяться различные наночастицы (рис. 4). Сочетание подходов физического (радиочастотного) воздействия и использования наночастиц позволяет, например, проводить эффективную эпидермальную доставку ДНК-плазмид (кольцевых молекул ДНК, способных вызывать экспрессию находящихся в них генов в клетках-мишенях). При этом исследователям удалось не только доставить молекулы ДНК, но и наблюдать их экспрессию в клетках кожи. Сочетание достижений нанотехнологии и супрамолекулярной химии, в частности, применение нанороботов, в которых в качестве нанодвигателей используются ротаксаны, начинает играть все большую роль в современной медицине. Предполагается, что лекарственные препараты нового поколения будут доставляться такими нанороботами строго в нужное место организма и строго в необходимых количествах.

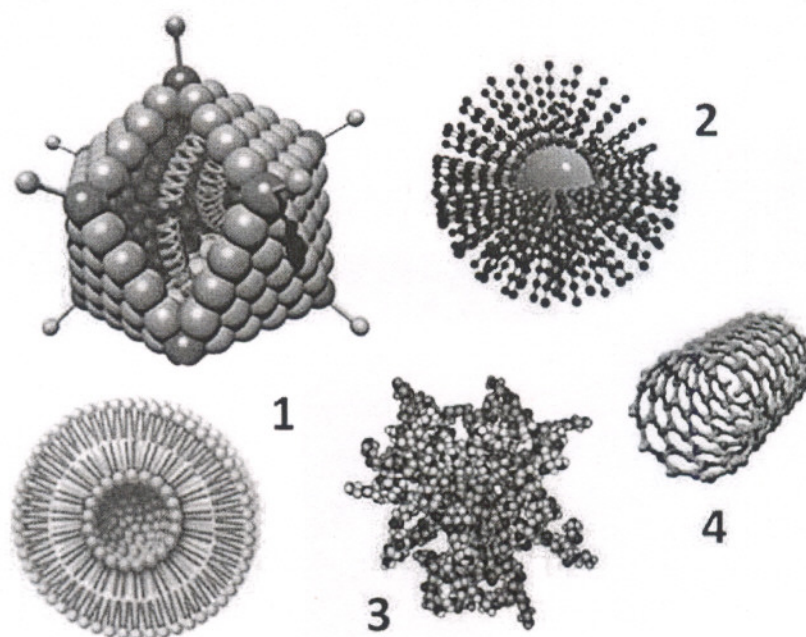


Рис. 4 – Наночастицы, используемые в доставке терапевтических молекул: 1 – липосома и аденовирус; 2 – полимерная наноструктура; 3 – дендример; 4 – углеродная нанотрубка [6].

4.3 Супрамолекулярная химия и инженерия кристаллов

Инженерия кристаллов – направление супрамолекулярной химии, нацеленное на конструирование периодических структур с желаемой супрамолекулярной организацией.

Основная идея «инженерии кристаллов» – конструирование периодических структур с желаемой супрамолекулярной организацией, позволяющей реализовать или модифицировать в ожидаемом материале желаемое свойство. В основе такого «конструирования» лежит возможность предвидеть особенности структуры и некоторые свойства конечного материала, исходя из природы и строения «элементарных блоков», образующих кристаллическую фазу, т.е. молекул, ионов, координационных центров, лигандов или их простейших ассоциатов.

Концепция инженерии кристаллов была обоснована Г. Шмидтом, указавшим на определяющее влияние взаимного расположения молекул в конденсированной фазе на их реакционную способность и стереохимию образующихся продуктов [5].

Таким образом, с помощью одних только невалентных взаимодействий оказалось возможным целенаправленно изменять химические свойства соединений. Ярким примером супрамолекулярного контроля химических свойств служат реакции фотодимеризации молекул коричной кислоты и ее производных [1]. *Транс-о*-Этоксикоричная кислота существует в виде трех кристаллических модификаций (полиморфы α , β и γ).

В полиморфах α и β двойные связи соседних молекул находятся в непосредственной близости, поэтому при облучении этих твердых фаз молекулы в них димеризуются. В α -полиморфе молекулы упакованы «хвост к голове», и продуктом реакции является 2,2'-диэтокси- α -труксил-ловая кислота, тогда как в β -полиморфе молекулы упакованы «голова к голове», и продуктом реакции является 2,2'-диэтокси- β -труксиновая кислота. В γ -полиморфе расположение молекул неблагоприятное, и реакция не происходит.

4.4 Молекулярные устройства

Синтез даже низкомолекулярных веществ методами традиционной органической или координационной химии зачастую может казаться утомительным и однообразным процессом. С каждой стадией синтеза все больше и больше продукта теряется, даже на относительно высокопроизводительных этапах, а цена - и материалов, и труда специалиста, осуществляющего синтез, - резко возрастает. В то же время основная цель родственных химии дисциплин, например химической технологии, - максимальное упрощение химических синтезов. Однако такой подход сегодня использовать невозможно, так как для решения современных задач необходимы специалисты высокого класса, способные создавать уникальные химические соединения. В полной мере это относится к получению интермедиатов и больших молекул, молекулярных систем и наноразмерных машин.

Создание таких больших агрегатов, чему многие специалисты в области супрамолекулярной химии придают большое значение, проложит

путь к конструированию новых ультраминиатюрных компонентов для компьютерных, электронных и оптических устройств. К настоящему времени уже проделана огромная работа по созданию «запрограммированных систем», в которых небольшие, легко получаемые молекулярные компоненты автоматически собираются вместе, образуя намного более крупные и более сложные агрегаты. Под термином «запрограммированная система» понимается такая химическая система, в природе молекулярных строительных блоков которой (в смысле размера, формы, симметрии и электронных свойств их активных центров) содержится вся информация, необходимая для получения желаемой суперструктуры. Такой супрамолекулярный ансамбль собирается самостоятельно, т.е. без участия каких-либо внешних воздействий (факторов) [2].

Список литературы

1. Лен, Ж.-М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы / Ж.-М. Лен. – М.: Наука, 1998.
2. Ствд Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. Пер. с англ.: в 2 т. / Джонатан В. Сид, Джерри Л. Этвуд. - М. : ИКЦ «Академкнига», 2007.
3. Зоркий, П. М. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы / П. М. Зоркий, И. Е. Лубнина // Вест. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 1999. – Т. 40. – № 5. – С. 300–307.
4. Гудилин, Е. А. Нанотехнология и самоорганизация в лекции нобелевского лауреата Жан-Мари Лена / Е. А. Гудилин. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nanometer.ru>.
5. Стойков, И. И. Начала супрамолекулярной химии / И. И. Стойков. – Казань: ООО «Регентъ», 2001.
6. Шевельков, А. В. Бесшумные и вечные супрамолекулярные холодильники – долой «кулеры» и фреон! / А. В. Шевельков. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nanometer.ru>.