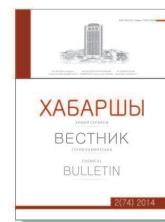




CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 54:372.8

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_2105-109

М.К. Курманалиев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

E-mail: mkk@mail.ru

О внедрении курса «Супрамолекулярная химия»

В статье показаны возможные перспективы внедрения дисциплины «супрамолекулярная химия» в учебный процесс по подготовке магистров и докторов PhD по специальностям «Химия» и «Химическая технология». Курс «Супрамолекулярная химия» знакомит слушателей с основами супрамолекулярной химии, способами связывания молекул и ионов, самособирающимися и самоорганизующимися химическими системами. Супрамолекулярная химия является междисциплинарной областью науки, включающей химические, физические и биологические аспекты рассмотрения сложных химических систем, связанных в единое целое посредством межмолекулярных нековалентных взаимодействий. Интенсивное изучение супрамолекулярных комплексов связано с тем, что такие соединения зачастую обладают перспективными свойствами: сверхпроводимостью, каталитической и ионообменной активностью, ярко выраженной анизотропией электрических, магнитных и оптических свойств. Учитывая огромный интерес к данной проблематике ученых всего мира, целесообразно ввести дисциплину «супрамолекулярную химию» для обучения магистров и докторов PhD в университетах нашей республики.

Ключевые слова: учебный процесс; курс; супрамолекулярная химия; субстрат; супрамолекула; самосборка.

М.К. Курманалиев
«Супрамолекулярная химия» пәнін енгізу туралы

Макалада химия және химиялық технология мамандықтарының магистрлері мен PhD докторанттарын дайындауда оку үдерісіне «супрамолекуляр химия» пәнін енгізу мүмкіндіктері көрсетілген. Курс тындаушыларды супрамолекуляр химия негіздерімен, молекула мен иондардың байланысу тәсілдерімен, өзінен-өзі жиналатын және өзінен-өзі бірігетін химиялық жүйелермен таныстырады. Супрамолекуляр химия – молекулааралық ковалентті емес байланыстар арқылы біртұтас байланысқан күрделі химиялық жүйелерді қамтитын және химиялық, физикалық және биологиялық аспекттердің біріктіретін пәнаралық ғылым болып табылады. Супрамолекуляр комплекстерді интенсивті зерттеу – мұндай қосылыстарда перспективті қасиеттерінің болуымен яғни, аса өткізіштік, каталитикалық және ионалмастырыш активтілік, ерекше анизотропты электрлік, магниттік және оптикалық қасиеттерінің болуымен бірден-бір байланысты. Әлемдік деңгейде туындаған ғалымдар қызығушылығын ескере отырып, «супрамолекуляр химия» пәнін еліміздің университеттеріне магистрлер мен PhD докторларды оқыту үшін енгізу дұрыс шешім болар еді.

Түйін сөздер: рецептор; субстрат; супрамолекула; өздігінен жинақталу.

M.K. Kurmanaliev
On the implementation of the course "Supramolecular Chemistry"

The paper shows the possible perspectives of introduction of the discipline "Supramolecular chemistry" into the learning process for masters and PhD students of "chemistry" and "chemical technology" specialty. The course "Supramolecular chemistry" introduces students to the basics of supramolecular chemistry, ways of binding molecules and ions, self-assembling and self-organizing chemical systems. Supramolecular chemistry is an interdisciplinary field of science, including chemical, physical and biological aspects of complex chemical systems connected in a single whole by

intermolecular non-covalent interactions. Intensive study of supramolecular complexes occurs due to the fact that these compounds often have promising properties: superconductivity, catalytic and ion-exchange activity, a pronounced anisotropy of the electrical, magnetic and optical properties. Taking into account the huge interest in the subject of scientists around the world, it is advisable to introduce the discipline of "supramolecular chemistry" for the training of masters and PhD degree in the universities of our country.

Key words: learning process; course; supramolecular chemistry; receptor; substrate; supramolecules; self-assembly.

Впервые термин «супрамолекулярная химия» был введен в 1987 г. Лауреатом Нобелевской премии Жаном-Мари Леном и определен как «...химия за пределами молекулы, описывающая сложные образования, которые являются результатом ассоциации двух (или более) химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами» [1]. Последующие годы были отмечены взрывообразным развитием этой молодой междисциплинарной науки. За прошедший период издано более 50 монографий, 11-томная энциклопедия «Comprehensive Supramolecular Chemistry», появились серии книг «Advances in Supramolecular Chemistry» и «Perspective of Supramolecular Chemistry», журнал «Supramolecular Chemistry», часто проводятся международные семинары, лекции, школы и конгрессы, посвящаемые данной области [2].

Супрамолекулярная химия является междисциплинарной областью науки, включающей химические, физические и биологические аспекты рассмотрения сложных химических систем, связанных в единое целое посредством межмолекулярных нековалентных взаимодействий. Интенсивное изучение супрамолекулярных комплексов связано с тем, что такие соединения зачастую обладают перспективными свойствами: сверхпроводимостью, каталитической и ионообменной активностью, ярко выраженной анизотропией электрических, магнитных и оптических свойств.

Супрамолекулярная химия рассматривает образование и поведение ансамблей органических и неорганических молекул, исследует процессы высокоспецифического распознавания, реагирования, транспорта, анализирует устойчивость супрамолекулярных ансамблей, динамику взаимодействия и взаимопревращения компонентов. Супрамолекулярная химия использует законы органической химии для получения компонентов супрамолекулярных ансамблей, координационную химию комплексов, физическую химию для изучения взаимодействий компонентов, химию высокомолекуляр-

ных соединений для создания супрамолекулярных полимеров, а также понятия и законы биохимии для рассмотрения функционирования супрамолекулярных ансамблей. Со времени своего возникновения супрамолекулярная химия выделилась как самостоятельный предмет со своими объектами, понятиями, постоянно расширяющимся кругом задач. К настоящему времени выработан специфический язык, описывающий понятия супрамолекулярной химии.

Супрамолекулярная химия носит исключительно важный характер, в этой связи многие ведущие университеты внедрили в учебный процесс по подготовке бакалавров, магистров и PhD докторов дисциплину «Супрамолекулярная химия». Данная дисциплина читается не только для студентов химических специальностей, а также и для студентов других специальностей, например физика, биотехнология, нанотехнология, информационная технология, материаловедение и др.

В университетах нашей республики дисциплина «Супрамолекулярная химия» не изучается. Однако, ученые ведут научно-исследовательскую работу по синтезу макромолекул-рецепторов, способных к селективному связыванию органических и неорганических субстратов [3]. Учитывая огромный интерес к данной проблематике ученых всего мира, целесообразно ввести дисциплину «супрамолекулярную химию» для обучения магистров и докторов PhD.

Нами разработана примерная учебная программа курса в соответствии с требованиями государственного стандарта высшего профессионального образования для химических специальностей. Дисциплина требует основательного знания органической, неорганической и физической химии. Курс «Супрамолекулярная химия» предназначен для студентов химического факультета и знакомит с основами супрамолекулярной химии, способами связывания молекул и ионов, самособирающимся и самоорганизующимися химическими системами. Значительное

внимание уделяется таким важным областям, как супрамолекулярная биохимия и супрамолекулярный синтез.

Основной целью дисциплины является формирование у студентов представления о супрамолекулярных и самоорганизующихся системах.

Программа предполагает самостоятельное изучение отдельных тем, анализ научной литературы. Выполнение лабораторного практикума обеспечивает лучшее усвоение и закрепление изучаемого материала.

Содержание учебной дисциплины

Введение. Понятие супрамолекулярной химии. Основные этапы развития супрамолекулярной химии. Классификация супрамолекулярных соединений.

Природа супрамолекулярных взаимодействий.

Направленные и ненаправленные, селективные и неселективные взаимодействия. Водородные связи различных типов, Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, другие нековалентные взаимодействия. Геометрические и энергетические характеристики. Принципы молекулярного распознавания. Предорганизация и комплементарность.

Рецепторы, связывающие катионы.

Общие закономерности катионного комплексообразования. Селективность. Макроциклический и темплатный эффекты. Краун-эфиры: строение, номенклатура и свойства. Комплексы с ионами щелочных металлов. Соответствие размеров полости и иона и устойчивость комплексов включения. Классификация комплексов по типам. Конформационные состояния краун-эфиров. Получение краун-эфиров: методы синтеза, темплатный эффект. Применение краун-эфиров: экстракция и разделение катионов. Удаление радионуклидов. Конструирование ионофора. Переработка ядерных отходов.

Криптанды как трехмерные аналоги краун-эфиров. Строение. Синтез криптандов. Сферанды. Особенности строения. Поданды – общая характеристика. Хромоионофоры. Особенности комплексообразования подандами.

Каликсарены. Строение, получение, свойства и комплексы каликсаренов. Стереохимия каликсаренов. Применение каликсаренов. Кукурбитурилы. Строение, получение, свойства и комплексы кукурбитурила. Высокоупорядочен-

ные органические-неорганические гибридные материалы с большими каналами, размеры и форму которых можно контролировать. Использование кукурбитурилов для выделения стронция.

Ротаксаны и катенаны. Номенклатура. Катенаны в природе. Принципиальные схемы синтеза катенанов. Статистические и темплатные методы. Катенаны, формируемые с помощью стэкинг взаимодействий. Геликаты. Спиральные координационные комплексы. Геликаты: синтетические аспекты.

Связывание анионов.

Общие закономерности анионного комплексообразования. Концепция рецептора для анионов. Сходящие и расходящие центры связывания. Координационное число и геометрия связанного аниона. Биологические рецепторы анионов. Протонные хелатообразующие реагенты. Катапинанды. Антикрауны.

Связывание нейтральных молекул.

Строение и свойства клатратов. Определение и классификация клатратов. Органические и неорганические клатратные соединения. Молекулярные клатраты.

Цеолиты. Внутриполостные комплексы нейтральных молекул: связывания в растворе и в твердом состоянии. Внутренняя кривизна хозяев: связывание гостей кавитандами. Координационное число и геометрия связанного аниона.

Циклодекстрины. Строение и свойства циклодекстринов. Типы циклодекстринов. Форма молекул циклодекстринов. Соединения включения циклодекстринов. Свойства внутренней полости. Константа равновесия гостя. Типы комплексов включения – канальные, клеточные и слоистые структуры. Циклодекстрины: промышленное применение. Применение в пищевой и фармацевтической промышленности. Использование циклодекстринов в хроматографии. Циклофаны. Номенклатура. Синтез циклофанов. Криптофаны. Ковалентные полости: карцеранды и полукарцеранды.

Супрамолекулярная химия фуллеренов.

Самосборка в супрамолекулярные ансамбли.

Запрограммированные системы. Кинетический и термодинамический аспекты самосборки. Самосборка координационных соединений. Самосборка неорганических и органических структур. Биохимическая самосборка. Само-

сборка закрытых комплексов с помощью водородных связей. Супрамолекулярный синтез.

Супрамолекулярная химия полимеров.

Принципы создания супрамолекулярных полимеров. Классификация супрамолекулярных полимеров. Супрамолекулярные полимеры с ковалентными связями. Супрамолекулярные полимеры с межмолекулярными взаимодействиями.

Дендримеры. Классификация: дендримеры, арборолы и сильванолы. Структура дендримеров. Методы получения. Нелинейная полимеризация. Дивергентный синтез. Конвергентный синтез. Функционализация дендримеров. Аналитическая техника изучения дендримеров. Применение и перспективы химии дендримеров.

Супрамолекулярная биохимия.

Порфириновые и тетрапиррольные макроциклы. Биохимическая самосборка. Супрамолекулярные особенности фотосинтеза. Структура биополимеров (нуклеиновых кислот и белков). Специфические взаимодействия нуклеиновых кислот. Супрамолекулярные системы на основе нуклеиновых кислот. Супрамолекулярные системы на основе белков. Взаимосвязь «структура-функция». Ферментативные процессы.

Супрамолекулярное взаимодействие и катализ. Супрамолекулярный металлокатализ.

Супрамолекулярный катализ. Супрамолекулярное взаимодействие и катализ. Катализ активными рецепторами катионов. Взаимодействие молекул-рецепторов с анионами. Катализ рецепторами типа циклофанов. Супрамолекулярный металлокатализ. Сокатализ: катализ синтетических реакций. Биомолекулярный и супрамолекулярный катализ.

Молекулярные машины и устройства.

Определение термина «молекулярные машины». Молекулярные распознавания, информация, сигналы. Молекулярные переключатели и молекулярные моторы. Биологические (природные) молекулярные машины. Синтетические молекулярные машины. Химические управляемые молекулярные челноки и нанолифты. Молекулярные челноки на солнечной энергии. Молекулярные пропеллеры. Молекулярные пинцеты. Молекулярные роботы.

Физико-химические методы исследования супрамолекулярных комплексов.

Рентгеноструктурный анализ. Спектроскопические методы. Сканирующая микроскопия. Эллипсометрия. Электрохимические методы исследования.

Перспективы развития супрамолекулярной химии.

Новейшие достижения в создании молекулярных машин и в конструировании супрамолекулярных ансамблей. Супрамолекулярная химия и нанотехнология.

Приобретаемые компетенции

По окончании изучения дисциплины магистрант (PhD-докторант) должен знать:

- основы молекулярных составляющих супрамолекулярных систем, особенности их структурной организации;

- физико-химические основы устойчивости взаимодействий «рецептор-субстрат», включая механизмы хирального распознавания;

- основные принципы самоорганизации супрамолекулярных структур;

- теоретические основы методов конструирования молекулярных машин;

- методы исследования супрамолекулярных комплексов, уметь:

- оценивать возможность образования комплексов «гость-хозяин» для выбранной пары соединений по параметрам химических структур и по набору и по геометрии расположения функциональных групп;

- оценивать потенциальные возможности (предорганизацию) молекулярных систем;

- выбрать метод исследования супрамолекулярных комплексов заданного типа, должен владеть:

- навыками планирования исследований по разработке определенного типа синтетических рецепторов ("хозяев", супрамолекулярных рецепторов, переносчиков, катализаторов) в соответствии с требуемыми характеристиками разрабатываемых супрамолекулярных систем;

- умением применять полученные знания на практике.

Супрамолекулярная химия, которая стала в последние годы одной из наиболее интенсивно развивающихся областей химии, признается в качестве приоритетного направления и входит в лекционные курсы ведущих зарубежных вузов. Поэтому внедрение данного курса в вузах республики является актуальным.

Литература

- 1 Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.
- 2 Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. – М.: Академкнига, 2007. – Т.1-2. – 480 с.
- 3 Ергожин Е.Е., Курманалиев М.К. Полимеры на основе краун-соединений. – Алматы: Фылым, 1994. – 267 с.

References

- 1 Len ZhM (1998) Supramolecular chemistry [Supramolekulyarnya himiya]. Nauka, Novosibirsk, Russia. ISBN: 5-02-031603-2
- 2 Steed JW, Atwood JL (2000) Supramolecular chemistry. Wiley. ISBN: 0471987913
- 3 Ergozhin EE, Kurmanaliev MK (1994) Polymers based on crown compounds. [Polimery na osnove kraun-soedineniy]. Gylym, Almaty, Kazakhstan.