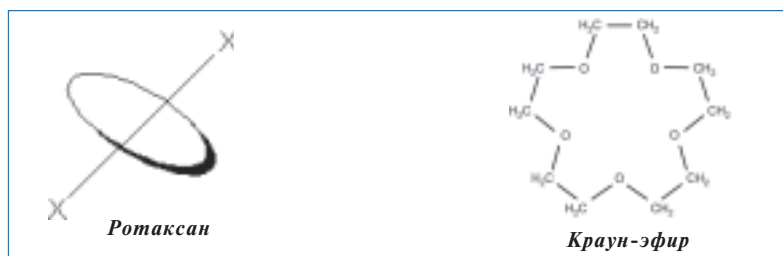


Химия

за пределами полимеров

Супрамолекулярная химия родилась в конце 70-х годов прошлого века и все это время не перестает удивлять своих последователей. Началось с краун-эфиров, потом были синтезированы поистине удивительные молекулы — криптанды, катенанды, сферанды, ротаксаны и многие другие. Основоположник супрамолекулярной химии Жан-Мари Лен назвал ее «химией за пределами молекулы». За тридцать лет из нового направления выделилось несколько, в частности отдельной жизнью зажили супрамолекулярные полимеры. Вероятно, по аналогии их можно назвать «химией за пределами полимеров».

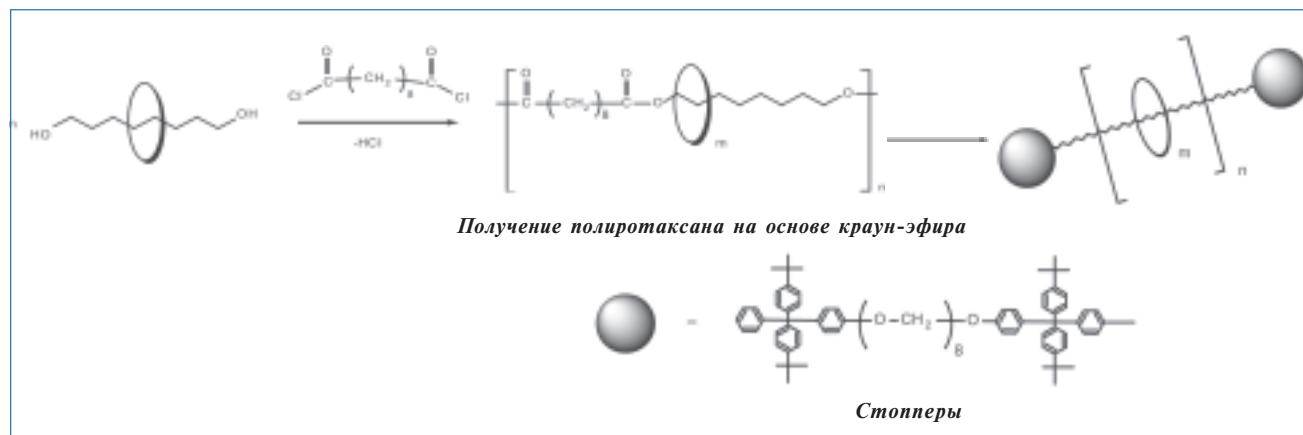
Ротаксаны — один из интереснейших объектов супрамолекулярной химии. Так называют соединения, в которых кольцевые молекулы (различные краун-эфиры, циклодекстрины и др.) надеты на линейную молекулу. Их характерная черта — кольцо и стержень не соединены ковалентными связями, а удерживаются либо слабыми межмолекулярными взаимодействиями, либо к концам стержня прикреплены объемные молекулы — стопперы, которые механически не дают кольцу соскользнуть (в этом случае связь называется топологической).



Но разве кольцо в ротаксане может быть только одно? Конечно, нет. Если позволяет длина линейного фрагмента, то можно получить ротаксан с несколькими кольцами, а если полимеризовать ротаксан — тогда на стержне окажется много колец. Как только это было сделано, появился новый класс соединений, полиротаксаны и новое направление в химии — супрамолекулярная химия полимеров. Новые полимеры интересны прежде всего тем, что это не просто смесь различных молекул, а организованные упорядоченные структуры классического типа «гость—хозяин». Хозяева — краун-эфиры, криптанды, циклодекстрины или каликсарены, а гости — полимеры.

У синтеза новых супрамолекулярных полимеров есть два основных пути. Первый — полимеризация обычного ротаксана без объемных концевых групп, которые пришивают только на последней стадии.

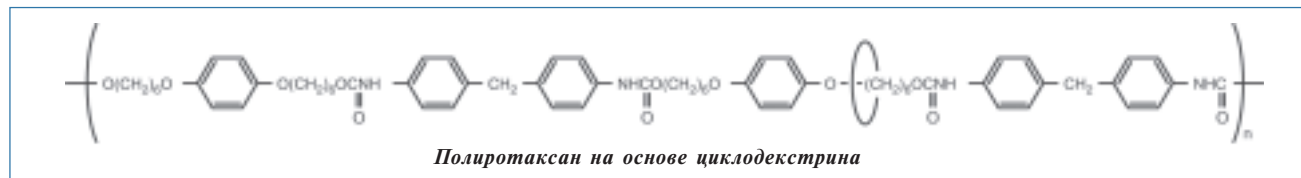
Например, берут линейный спирт, краун-эфир с размером цикла от 30 до 60 атомов и добавляют вещество, которое вступает с молекулами спирта в реакцию поликонденсации. Получается длинный полимер, который продет в колечки краун-эфира.



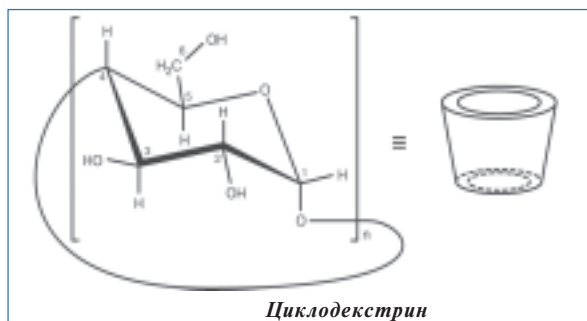
При таком способе синтеза количество колец на цепи зависит от исходного соотношения компонентов, и максимальное их число (около 30% от количества линейных молекул в цепочке) удастся надеть в том случае, если сами краун-эфиры использовать в качестве растворителя в реакции полимеризации.



Таким же образом получают и полимеры с надетыми на цепочку циклодекстринами, которые обозначены на схеме кольцами.

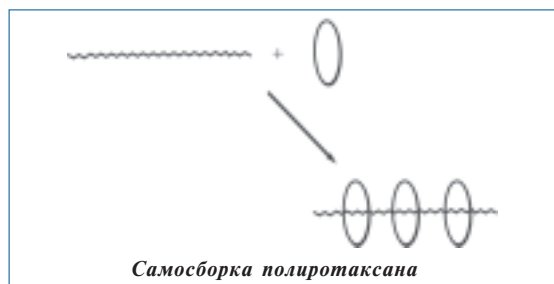


Надо сказать, что использование циклодекстринов вместо краун-эфиров стало новым этапом и направлением в химии ротаксанов, поскольку удалось синтезировать очень интересные полимеры. Циклодекстрины — это циклические олигосахариды, состоящие из D-глюкопириозидных звеньев. Структура молекулы напоминает усеченный конус, полый внутри, — как ведро без дна.

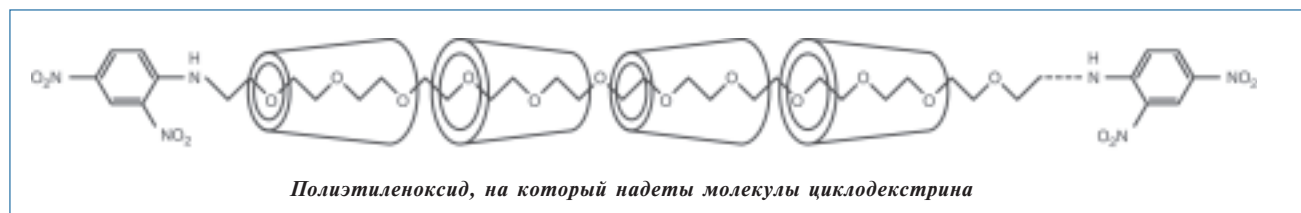


Внутренняя полость у них гидрофобная, поэтому в водном растворе они образуют комплексы включения (когда одна молекула залезает внутрь другой). Важное условие образования и стабильности комплекса — соответствие геометрических характеристик полости циклодекстрина и молекулы гостя. Если полимер с циклодекстрином синтезировать первым способом, то максимальное содержание конусов на цепи — одна молекула циклодекстрина на четыре-пять повторяющихся звеньев полимера.

Второй способ синтеза полиротаксанов — это молекулярная самосборка, в процессе которой длинная молекула уже готового полимера «заползает» в кольца макроциклов.

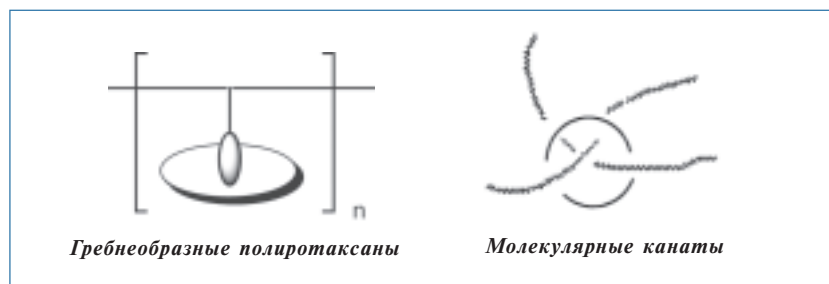


Этот метод гораздо проще, чем первый: циклическую молекулу и полимер растворяют в подходящем растворителе и система самоорганизуется, движимая процессами молекулярного распознавания, которые были описаны Ж.-М. Леном. В случае циклодекстрина и полиэтиленоксида реакция происходит в водном растворе, из которого выпадает в осадок комплекс — циклодекстрин, нанизанный на полимерную цепь.



Есть предположение, что самоорганизация происходит благодаря гидрофобным взаимодействиям между полостью циклодекстрина и звеньями полимера, а также из-за образования водородных связей между ОН-группами соседних молекул-конусов. Забавно, что, в отличие от первого метода, количество конусов на цепи не зависит от соотношения реагентов, а на одну молекулу циклодекстрина всегда приходится два звена этиленоксида. Комплексы такого типа назвали молекулярными ожерельями, но, по сути, если добавить к концам полимера стопперы, получатся обычные полиротаксаны. Вообще, количество колец макроциклов, которые оказываются надеты на цепь посредством самосборки, зависит и от природы полимера, и от особенностей кольца. В некоторых случаях их оказывается не больше 10% от ожидаемых, а иногда — почти 99%!

Ученые синтезировали и другие интересные полиротаксаны, например гребнеобразные — в них циклический фрагмент насажен не на основную полимерную цепь, а на ее боковые ответвления. Другой вариант — в большое кольцо краун-эфира или циклодекстрина параллельно продеты две или несколько молекул полимера. Такие соединения называют молекулярными канатами. Они заведомо отличаются большой прочностью, и, если ученые разработают методы их эффективного синтеза, они могут стать альтернативой нанотрубкам.



Здесь уместно заметить, что полиротаксаны отличаются от других полимеров не только красотой и необычностью молекул. Классический полимер организуется в пространстве как эллипсоид — так называемый гауссовый клубок, а когда мы имеем дело с полиротаксанами, то расстояния между звеньями в клубке сильно увеличиваются.



Это приводит к существенному изменению физических свойств материала: вязкости, температуры стеклования, жесткости, растворимости, эластичности.

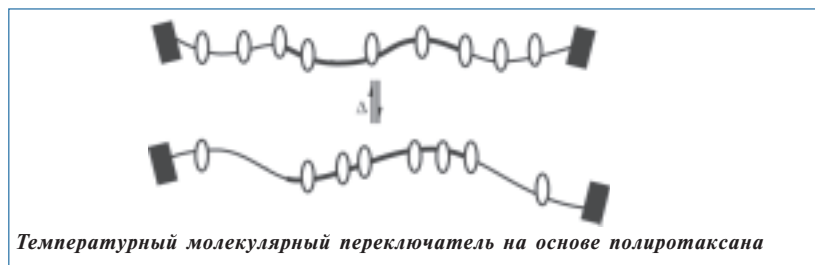
Часто говорят, что XX век был веком полимеров, поскольку они во многом заменили материалы, которыми человек пользовался с древнейших времен: стекло, дерево, металлы. Свойства полимеров универсальны: одни прочнее стали, другие эластичны как резина, третьи термостойки, но их потенциал еще не исчерпан — ученые продолжают синтезировать все новые материалы. Как и в случае с обычными полимерами, свойствами супрамолекулярных можно управлять, меняя их состав. Некоторым полиротаксанам уже нашлось применение. Российские ученые установили, что при образовании полиротаксана изменяются и координационные свойства краун-эфира, следовательно, таким образом можно влиять на селективность захвата кольцом определенных ионов металлов. Молекулярные ожерелья, например, пытаются использовать для очистки соединений в лабораторных условиях.

Но все же пока эти красивые структуры в большей степени интересны именно для фундаментальной науки. Ведь важно понять механизм самосборки, то, как происходит этот процесс. Нанизывание макроциклов на цепь, о котором упоминалось выше, — это только первая стадия самоорганизации молекул. На второй стадии происходит кристаллизация молекулярных ожерелий, при которой комплексы включения располагаются строго определенным образом. Есть еще и третья стадия самоорганизации, когда отдельные кристаллы слипаются и формируют ориентированный осадок. Все это предстоит досконально изучить.

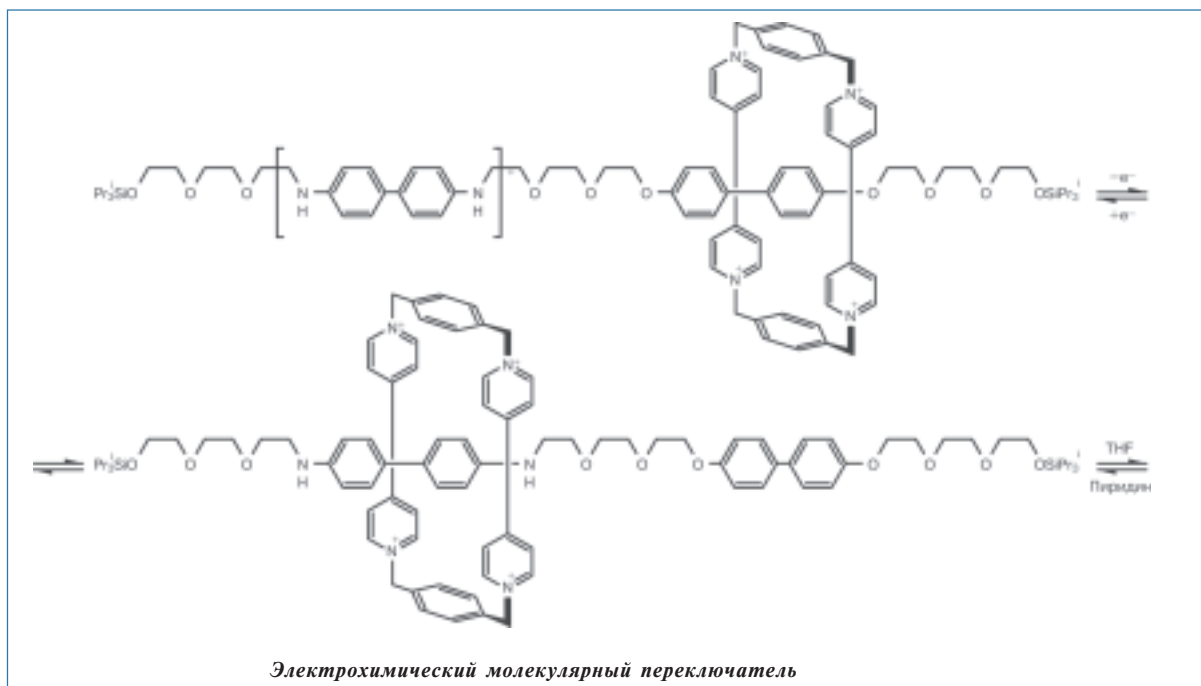
Нельзя не сказать еще о двух возможных применениях полиротаксанов. Первое — это использование их как носителей лекарств. Взаимодействие таких полиротаксанов с клетками крови изучено довольно подробно и установлено, например, что оксипропиленовые полиротаксаны влияют на некоторые свойства мембран. Уже сделаны первые попытки включить в полициклодекстрины теофиллин и инсулин.

Второе применение — это конечно же супрамолекулярные устройства и переключатели. Ротаксаны удобны в этом плане, поскольку можно легко контролировать их молекулярный порядок, то есть пространственное расположение их составляющих. Вводя в молекулы ротаксанов фото-, электро- или ионоактивные группы, можно переносить энергию, электроны или ионы, а также передавать сигналы или хранить информацию.

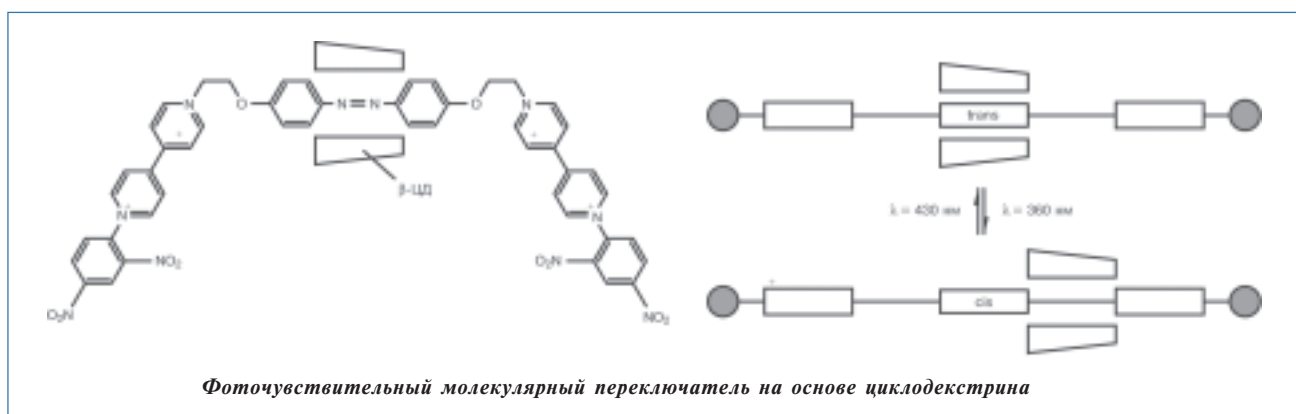
Например, синтезированы температурные молекулярные переключатели на основе циклодекстринов и блок-сополимеров. При комнатной температуре молекулы циклодекстринов распределены равномерно по всем участкам полимерной цепи, а при нагревании циклические фрагменты локализуются на звеньях полипропиленоксида. При этом также меняется растворимость полимера.



Примером электрохимического молекулярного переключателя может быть полимер, содержащий дипиридинильные группы в виде больших колец, нанизанных на цепь. Эти макроциклы перемещаются по цепи в тот момент, когда происходит окислительно-восстановительная реакция.



Фотоактивный молекулярный переключатель работает под действием УФ-излучения, вызывающего переход азобензольного фрагмента (центрального фрагмента на рисунке) из транс- в цис-конформацию. В результате циклодекстриновые кольца (на рисунке трапеции) перемещаются по цепи. При облучении видимым светом система возвращается в исходное состояние.



Подобных примеров уже довольно много, поэтому следующим шагом будет не только изучение работы этих устройств как моделей биологических процессов, но и введение таких элементов в состав более крупных организованных молекулярных ансамблей. А после этого — создание химических машин и развитие химической информатики.

