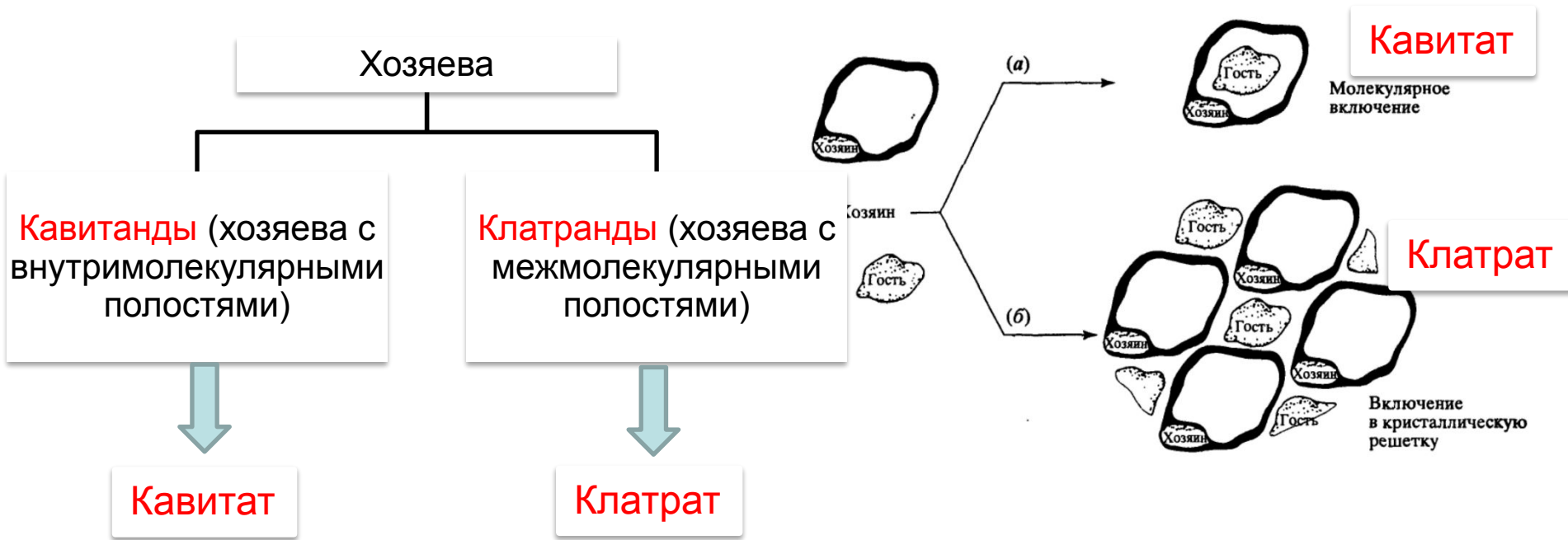


Супрамолекулярная химия

Лекция 3. Связывание нейтральных молекул. Клатраты и кавитаты.

Связывание нейтральных молекул



Особенности связывания нейтральных молекул:

- ❖ Силы связывания – ван-дер-ваальсовы или водородные связи;
 - ❖ Не связываются постоянными электростатическими силами;
 - ❖ Не подвержены координационным взаимодействиям;
 - ❖ Обычно больший размер по сравнению с катионами или анионами.
- Слабое связывание

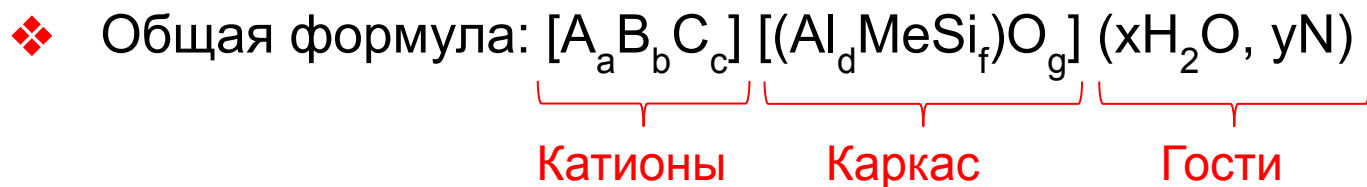
Клатратные гидраты

- ❖ Впервые открыты в 1810 (Г. Дэви) – $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- ❖ Получаются при пониженной температуре и повышенном давлении
- ❖ Получаются при кристаллизации воды в присутствии гидратобразующих молекул (темплатная реакция);
- ❖ Обладают пониженной теплопроводностью;
- ❖ Часто имеют температуру плавления выше, чем у воды.

Значение

Негативное	Позитивное
<ul style="list-style-type: none">❖ Формирование газовых гидратов в процессе добычи и транспортировки природного газа (блокирование трубопроводов и оборудования);❖ Разложение газовых гидратов при бурении может приводить к аварийным ситуациям (неконтролируемые выбросы и воспламенение газа);❖ Высвобождение метана из гидрата при таянии вечной мерзлоты способно усилить парниковый эффект	<ul style="list-style-type: none">❖ В форме газогидратов доступны большие запасы метана;❖ Газовые гидраты могут использоваться как форма хранения и транспортировки газа при низком давлении;❖ Можно использовать для обессоливания морской воды;❖ Можно использовать для разделения газов.

Состав и структура

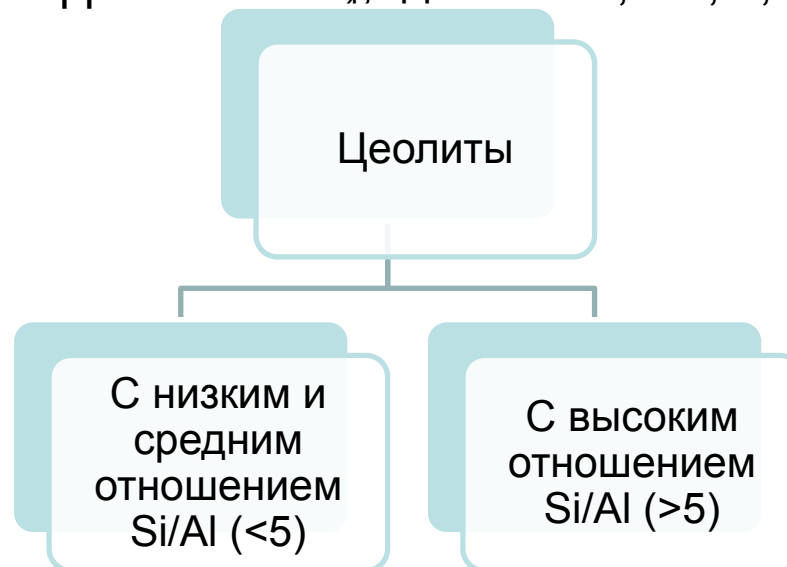


Принципы построения структуры:

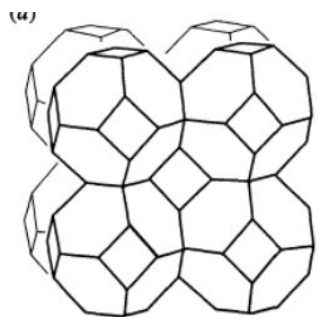
- ❖ Катионы находятся во внутренних полостях структуры, но не заполняют их
- ❖ Нет связей Al – O – Al
- ❖ Стабильны связи Al – O – Si и Si – O – Si
- ❖ В структуру цеолита может входить фрагмент TO_n , где T – Ge, Ga, P, As

Особенности цеолитов:

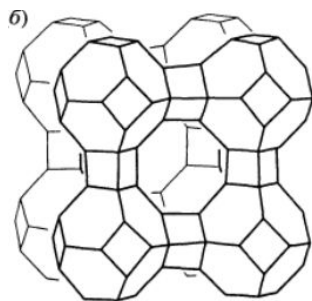
- ❖ Жесткая прочная структура: гости проникают в структуру и покидают ее, не разрушая;
- ❖ Наличие полостей строго определенного размера;
- ❖ Разнообразие структур.



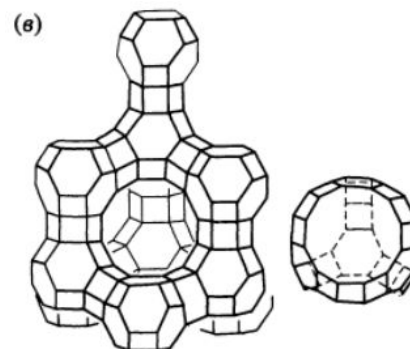
Основные топологии



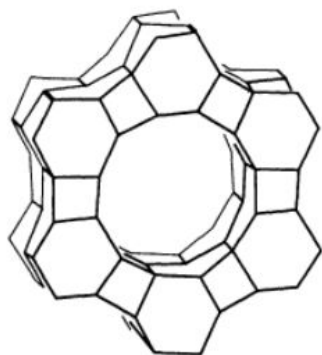
Содалит



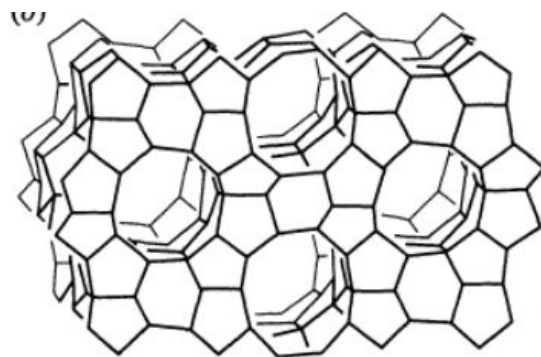
Линде А



Фожазит (цеолит X и Y)



$\text{AlPO}_4\text{-5}$



ZSM-5

В вершинах – тетраэдры
 AlO_4^- или SiO_4

Синтез



Катионы-темплаты и типы образующихся цеолитов

Катионы	Тип цеолита
Na^+	Содалит
$\text{Na}^+ + \text{NMe}_4^+$	Фожазит, содалит, Линде А
$\text{Na}^+ + \text{NPr}_4^+$	ZSM-5
$\text{Na}^+ + \text{бензил-трифениламмоний}$	ZSM-11
$\text{Na}^+ + 15\text{-краун-5}$	Высококремниевый фожазит
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Me}_3\text{N}^+$ ($n=8..16$)	MCM-41

Соотношение Si/Al контролируется pH:

- ❖ При меньших pH кристаллизуются цеолиты, обогащенные Si;
- ❖ При высоких pH кристаллизуются цеолиты, обогащенные Al

Применение

- ❖ Адсорбционное разделение углеводородов;
- ❖ Очистка газов и жидкостей;
- ❖ Молекулярные сита при обезвоживании органических растворителей;
- ❖ Катализаторы.

Цеолиты в катализе

- ❖ Наличие суперкислотного центра (несольватированный протон в полости цеолита) → формирование карбокатионов;
- ❖ Геометрическая селективность (селективность переходного состояния).

Процессы, осуществляемые катализом на цеолитах:

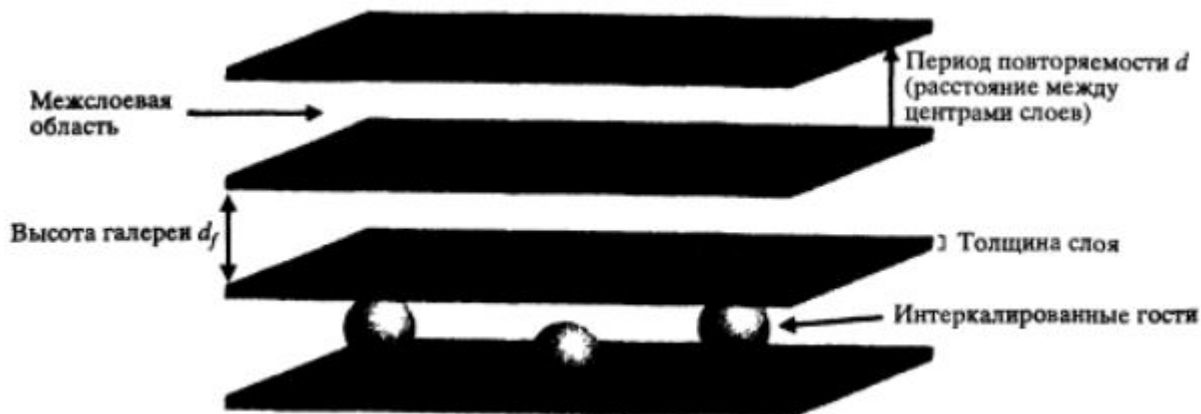
- ❖ Каталитический крекинг;
- ❖ Алкилирование.

Твердые слоистые материалы и интеркаляты

Классы твердых слоистых материалов

Слоистый материал	Формула
1. Незаряженные слои	
(а) Изоляторы	
Глины	
каолинит, дикит	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
серпентин	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Цианид никеля	$\text{Ni}(\text{CN})_2$
(б) Электропроводящие слои	
Графит	C
Дихалькогениды переходных металлов	MX_2 (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W; X = S, Se, Te)
Оксифосфаты металлов(IV)	MOPO_4 (M = V, Nb, Ta)
2. Заряженные слои	
(а) Анионные слои	
Глины	
монтмориллонит	$\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
сапонит	$\text{Ca}_{x/2}\text{Mg}_3(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
вермикулит	$(\text{Na}, \text{Ca})_x(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
мусковит	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
β-Оксид алюминия-натрия	$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$
Оксиды переходных и щелочных металлов	M^IXO_2 (M ^I – щелочной металл; X = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)
(б) Положительно заряженные слои	
Гидротальцит	$[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_6]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

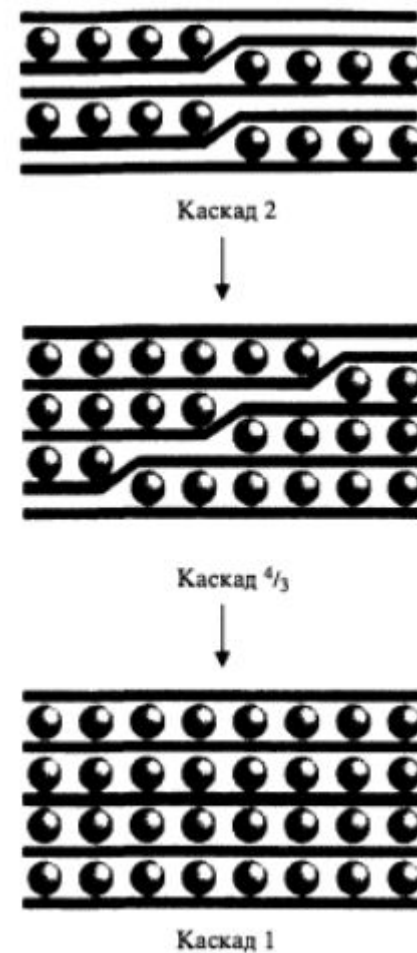
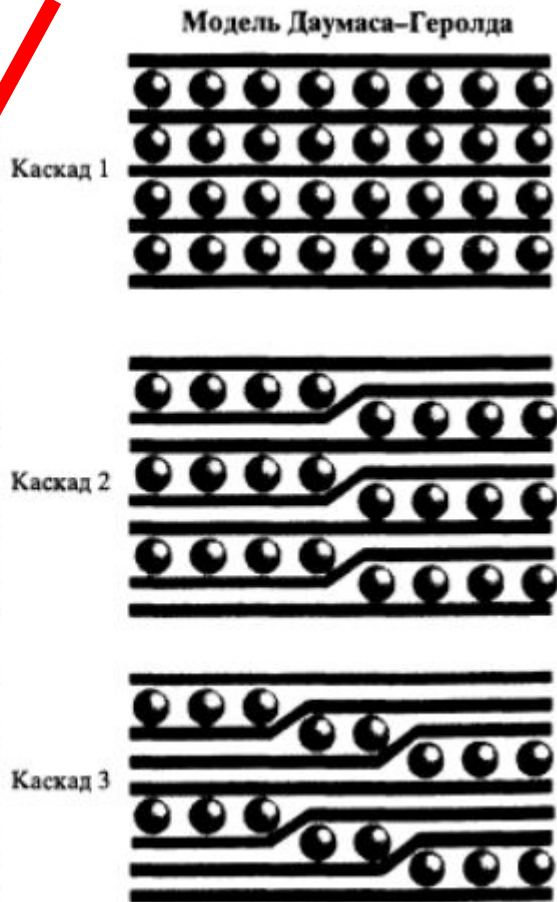
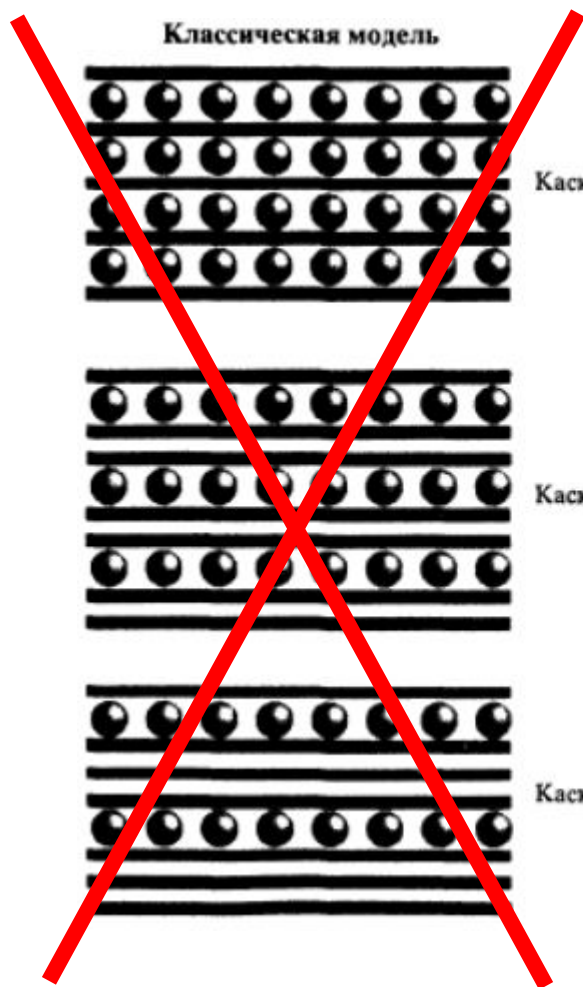
Структура твердых слоистых материалов



Слои хозяина подвижны и могут в определенных пределах изгибаться

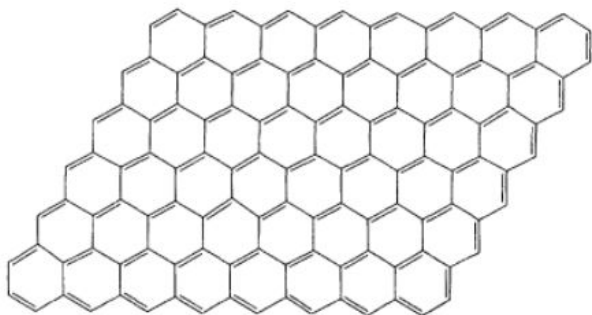
Интеркаляция – процесс внедрения ионов или молекул гостей в межслоевое пространство твердых слоистых материалов. Приводит к изменению межплоскостного расстояния.

Модели процесса интеркаляции



Графитовые интеркаляты

Структура графита

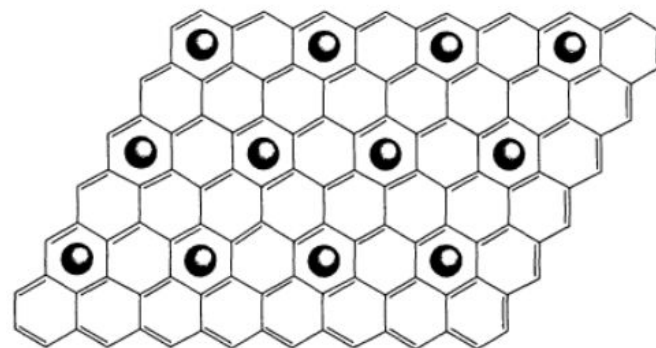


Расстояние между слоями 0,335 нм.0
Слои взаимодействуют по типу π - π стэкинга, уложены со смещением.
Графит – полуметалл по проводимости

Образуемые интеркаляты:

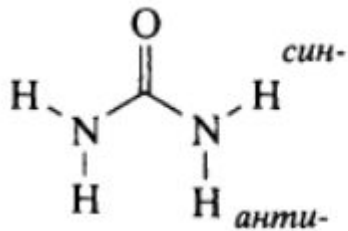
- ❖ С металлами: LiC_6 , MeC_8 (Me = K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Sm, Eu, Yb). Для MeC_8 исчезает взаимное смещение слоев. Результат – резкий рост электропроводности графита до величин, соответствующих электропроводности золота или даже выше;
- ❖ С иными веществами (Br_2 , IBr, ICl)

Структура MeC_8

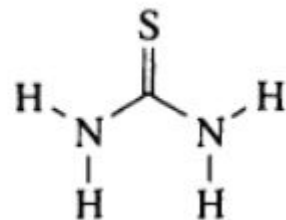


Клатраты мочевины

Структура



Мочевина



Тиомочевина

Мочевина и тиомочевина способны образовывать твердые клатраты с длинноцепными углеводородами типа n-алканов.

При удалении гостя структура мочевины необратимо разрушается.

Потенциальное применение:

разделение линейных и разветвленных углеводов.

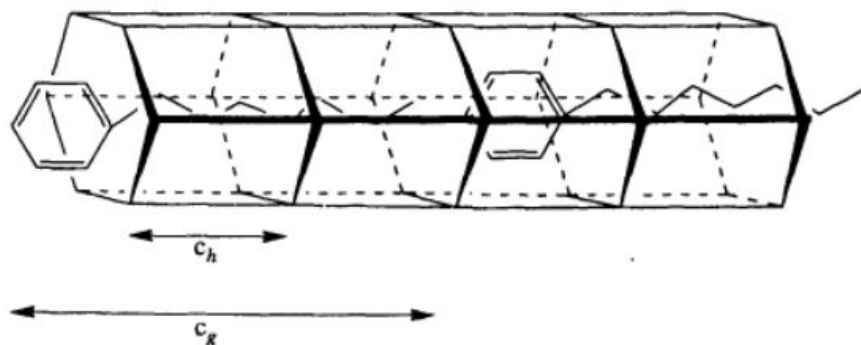
0,55...0,58 нм



Хиральные ленты образованы водородными связями анти-N-H...O и объединены связями син-N-H...O

Клатраты мочевины

Соразмерность

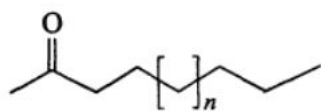


c_h – повторяющееся расстояние хозяина

c_g – повторяющееся расстояние гостя

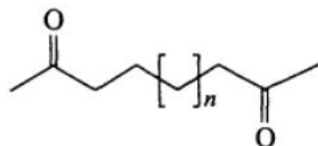
Соразмерность: c_h и c_g соотносятся как небольшие целые числа:

$pc_h = qc_g$, где p, q – небольшие целые числа



(5.8)

$n = 1: \text{(а)}$
 $n = 2: \text{(б)}$
 $n = 3: \text{(в)}$



(5.9)

В отличие от комплексов с н-алканами, в **некоторых** комплексах мочевины с алканонами и алкандионами обнаружена 3-мерная упорядоченность структуры, подразумевающая межканальные взаимодействия между гостями и их регулярную укладку в канале. Объяснение – соразмерность структуры гостя и хозяина

Внутриполостные комплексы нейтральных хозяев

Для кавитатов возможно формирование комплексов не только в твердом состоянии, но и в растворе.

Для комплексообразования как в растворе, так и в твердом состоянии необходимо, чтобы хозяин либо обладал собственной полостью, либо создавал ее путем самосборки.

Молекулы-хозяева должны обладать внутренней кривизной.

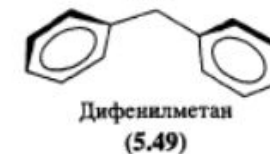
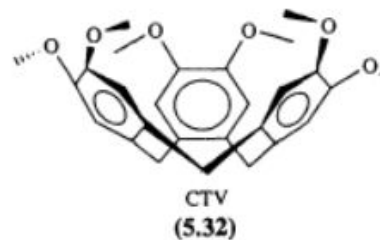
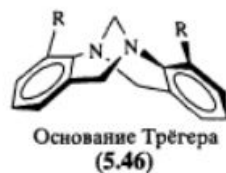
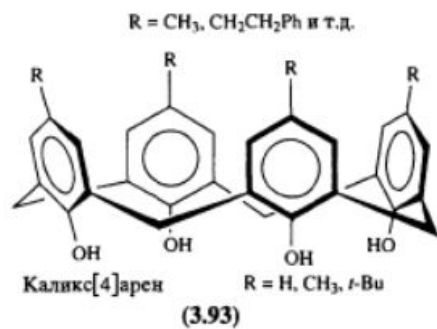
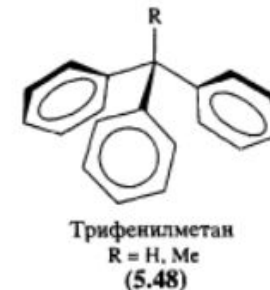
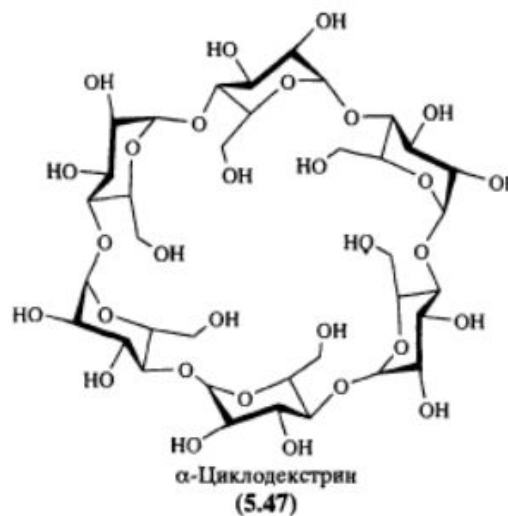
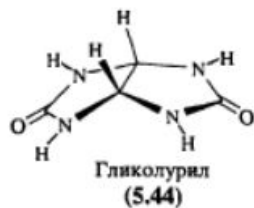
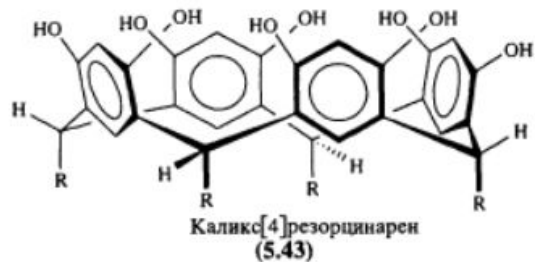
Индивидуальные молекулы-хозяева, обладающие внутренней полостью как в твердом состоянии, так и в растворе – **кавитанды**.

При включении частиц гостя в кавитанд образуются **кавитат** или **кави́плекс**.

Связывание неполярных молекул в неполярных растворителях – относительно слабое. При наличии ион-дипольного взаимодействия или водородных связей связывание – более прочное.

Внутриполостные комплексы нейтральных хозяев

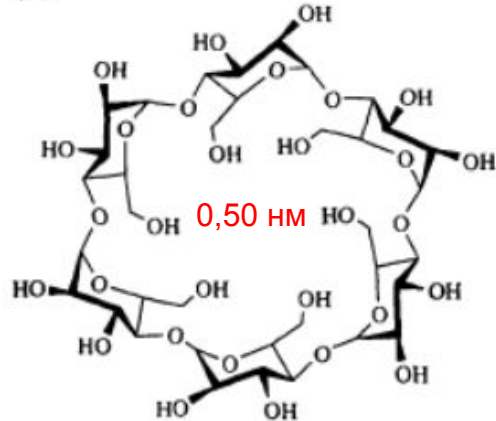
Строительные блоки для внутриполостных хозяев



Внутриполостные комплексы нейтральных хозяев

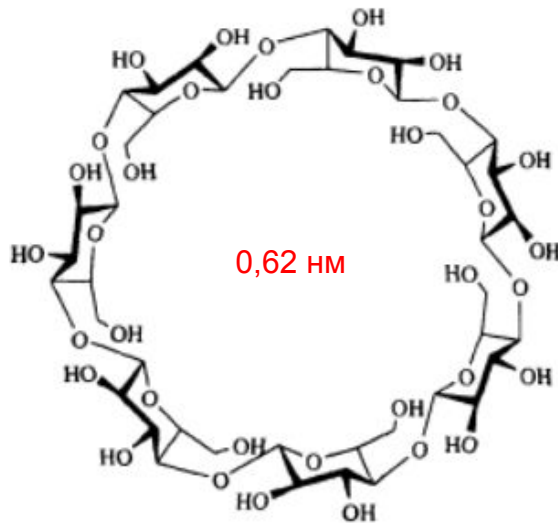
Циклодекстрины

(a) 6 звеньев глюкозы



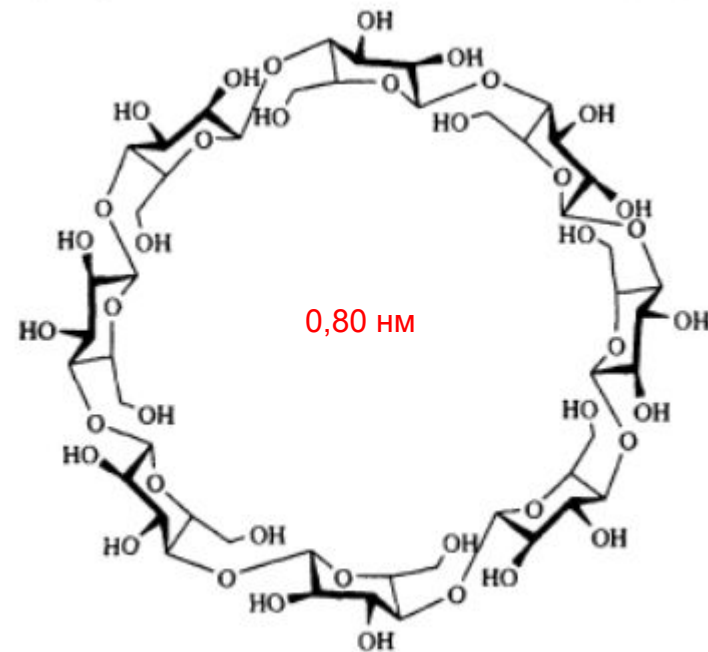
α-Циклодекстрин

7 звеньев глюкозы

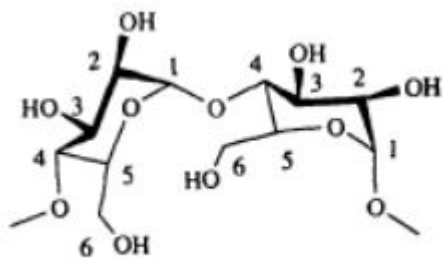


β-Циклодекстрин

8 звеньев глюкозы



γ-Циклодекстрин



1,4-Гликозидная связь

Параметр	α-CD	β-CD	γ-CD
Растворимость в воде, г/л	145	18,5	232
Обычные гости	Бензол, фенол	Нафталин	Антрацен, краун-эфиры

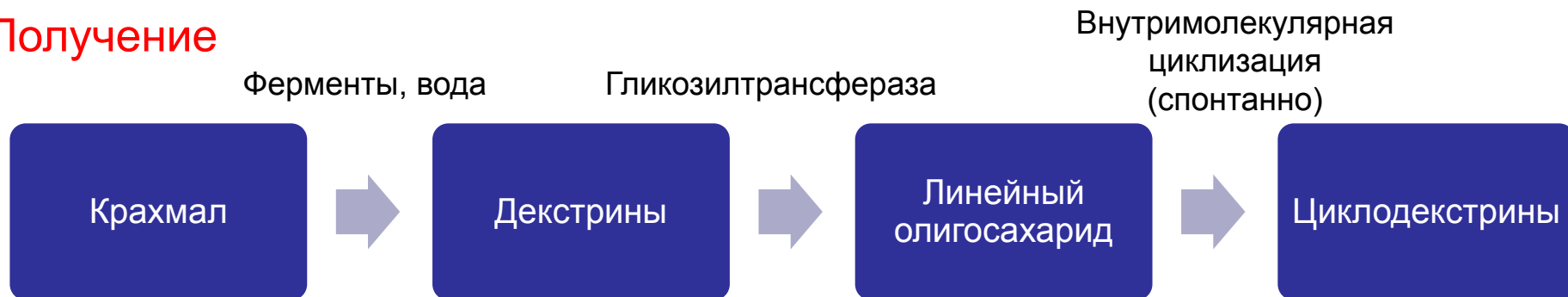
Циклодекстрины

Строение



Циклодекстрины

Получение



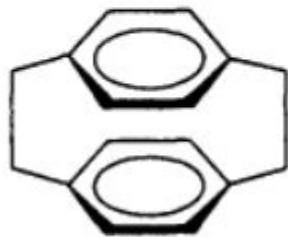
Разделение циклодекстринов – за счет формирования комплексов с неполярными гостями

Применение:

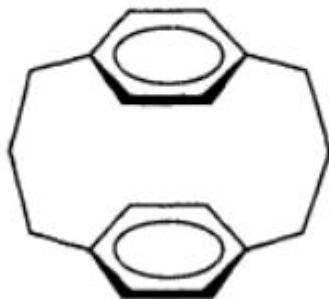
- ❖ В пищевой промышленности – стабилизация душистых масел и специй;
- ❖ В фармации – защита от метаболизма, повышение растворимости лекарства, специфичность к мишени, снижение местного раздражения, маскировка вкуса;
- ❖ В хроматографии, для разделения энантиомеров.

Внутриполостные комплексы нейтральных хозяев

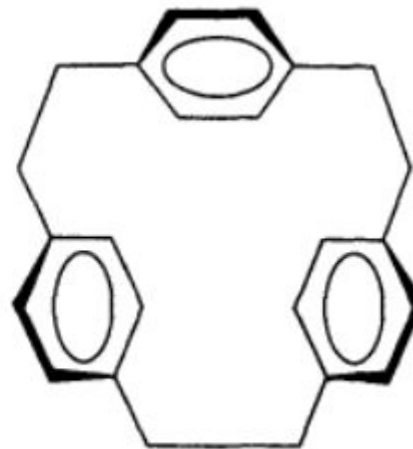
Циклофаны – мостиковые макроциклические системы, включающие ароматические или гетероароматические макроциклы, соединенные алифатическими спейсерами



[2.2]Парацicloфан



[3.3]Парацicloфан

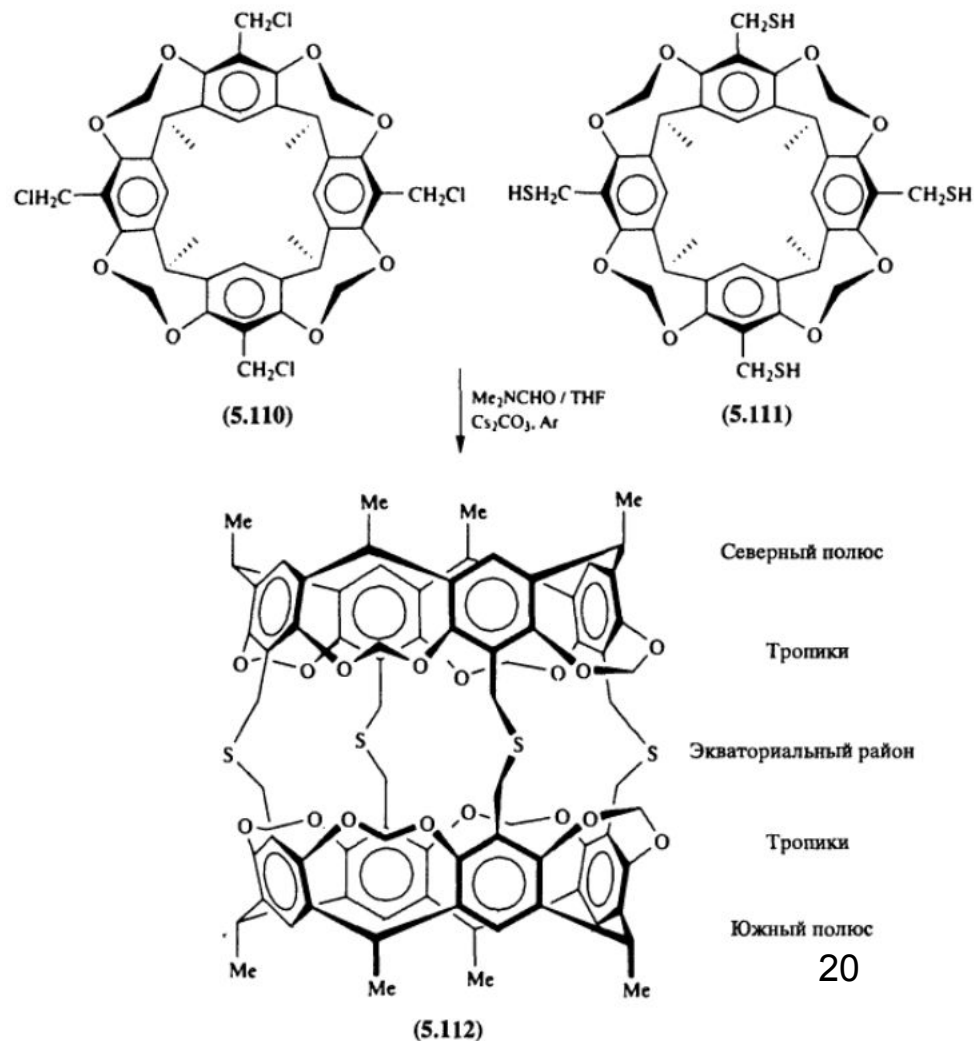


[2.2.2]Парацicloфан

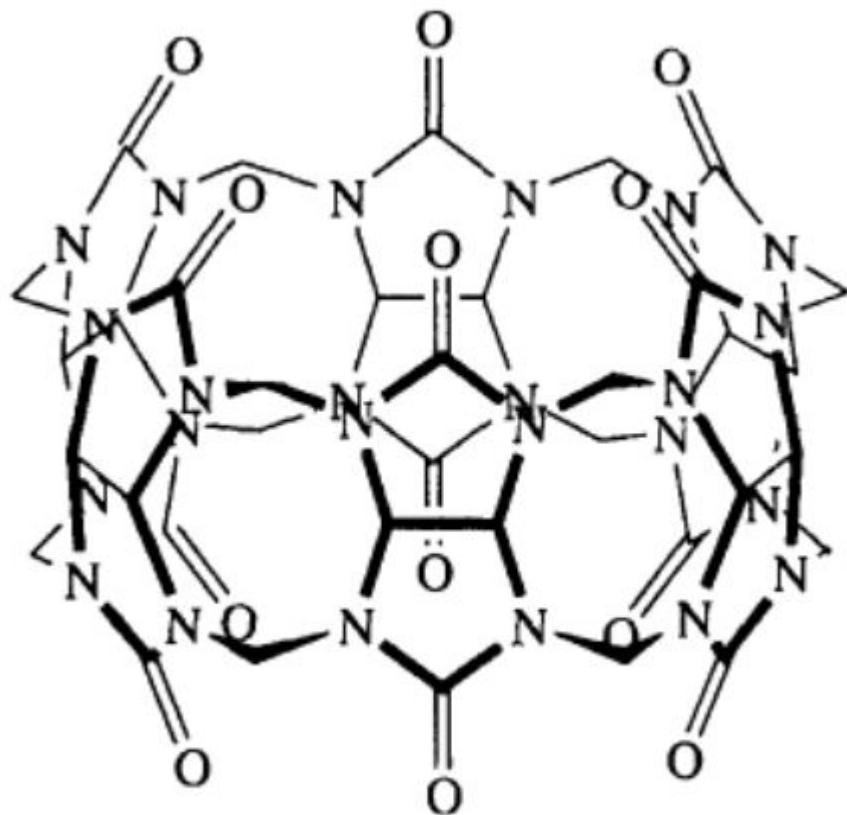
Внутриполостные комплексы нейтральных хозяев

Карцеранд – закрытый молекулярный контейнер или капсула без отверстий значительного размера, через которые гости могли бы входить или выходить

Полукарцеранды – аналоги карцерандов, которые допускают вход или выход гостя с конечным активационным барьером



Кукурбитурил



Кукурбитурил (5.68)

