

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук

РЕФЕРАТ

для сдачи кандидатского минимума по дисциплине
«История и философия науки»
по истории химии

на тему: Динамические полимерные материалы – новый этап в развитии
современной химии

Исполнитель:

аспирант

Шарипова Анастасия Владимировна

Научный руководитель

д.х.н. Балакина М.Ю.

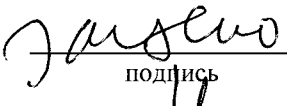
(уч.степень, звание)

подпись

Эксперт

д.ф.н., проф. Курашов В.И.

(уч.степень, звание)



подпись

Казань 2015

Содержание

Введение.....	3
1. Самоорганизация.....	4
2. Супрамолекулярная химия.....	7
3. Структурно-динамическая химия	12
Заключение	15
Литература	16

Введение

Химия относится к естественным наукам, которые изучают окружающий нас материальный мир. Материальные объекты, составляющие предмет изучения химии – это химические элементы и их разнообразные соединения. Изначально основными проблемами химии были получение веществ с полезными свойствами, позднее – объяснение причин происхождения и обусловленности различных свойств веществ. В настоящее время химия характеризуется наличием особого теоретического фундамента – атомно-молекулярных представлений, основанных на квантово-механической модели атома. Наличие такой базы существенно повысило роль теоретической химии по сравнению с предыдущим этапом развития этой науки [1].

С формированием супрамолекулярной химии (химия «за пределами молекулы») и химии высокомолекулярных соединений пришло осознание факта качественной специфики макромолекул по сравнению с низкомолекулярными соединениями. Это привело в 1950-60-е гг. к формированию науки о полимерах в самостоятельную область химии. Причиной повышения интереса к полимерным веществам стало осознание их широких возможностей в плане практического применения, поскольку макромолекулярное строение придает этим веществам уникальные свойства – пластичность, эластичность и т.д. [2]

Химия постепенно распутывает процессы, которые лежат в основе эволюции материи в сторону более сложных систем с новыми свойствами. Пройдя путь от молекулярной химии к супрамолекулярной, в настоящее время химия становится адаптивной.

1. Самоорганизация

Движущей силой эволюции в сторону все более сложных форм материи является фундаментальное понятие: самоорганизация. Самоорганизация - процесс, в ходе которого создается, воспроизводится или совершенствуется организация сложной динамической системы. Процессы самоорганизации могут иметь место только в системах, обладающих высоким уровнем сложности и большим количеством элементов, связи между которыми имеют не жесткий, а вероятностный характер. Свойства самоорганизации обнаруживают объекты различной природы: клетка, организм, биологическая популяция, биогеоценоз, человеческий коллектив и т.д. Процессы самоорганизации выражаются в перестройке существующих и образовании новых связей между элементами системы. Отличительная особенность процессов самоорганизации – их целенаправленный, но вместе с тем естественный, спонтанный характер: эти процессы, протекающие при взаимодействии системы с окружающей средой, в той или иной мере автономны, относительно независимы от среды [3].

Гипотеза об упорядочении в системе за счёт её внутренней динамики высказывалась философом Р. Декартом в пятой части «Рассуждения о методе». Позже он подробно разработал эту идею в так и не опубликованной книге «Le Monde». И. Кант выдвинул небулярную гипотезу, согласно которой планеты образовались из туманности за счёт притяжения и отталкивания, внутренне присущих материи^[1]. Необходимо заметить, что представления о спонтанном возникновении порядка и самоорганизации нетождественны. Атомизм Демокрита или статистика Больцмана рассматривают возникновение порядка как случайность, причём категория порядка является субъективной, наличие порядка кажущееся. В 1947 году термин появился в научной публикации Уилляма Эшби «Принципы самоорганизации динамических систем» [4]. В 1960-е годы термин использовался в теории систем, а в 1970-е — 1980-е стал использоваться в физике сложных систем. Г. Хакен — основатель синергетики определил её

как науку о самоорганизации. До XXI века синергетика казалась монополистом на описание самоорганизации. В связи с сотрудничеством представителей естественных наук в области нанотехнологий выяснилось, что термин самоорганизация, в области супрамолекулярной химии и эволюционной биологии определен иным образом для других феноменов, нежели в синергетике. Кроме того, определение данное в рамках синергетики, благодаря междисциплинарности этой науки, расплылось по разным дисциплинам, стало нечётким.

В повседневной практике мы часто сталкиваемся с явлением самоорганизации молекул, например когда имеем дело с водными растворами моющих средств. Обычные мыла способны образовывать в водном окружении агрегаты или кластеры различной формы. Простейшим агрегатом является мицелла - устойчивая группа из нескольких десятков молекул, например н-октаноата калия. Это соединение представляет собой типичную амфифильную молекулу (от греч. амфи, означающего "с двух сторон", и фило - "любящий"). В ее состав входит углеводородный "хвост" $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$, лишь незначительно растворимый в воде, и полярная "голова" которая обладает прекрасной растворимостью. Поскольку две части с резко различающейся растворимостью химически связаны между собой, возникающий между ними "конфликт интересов" может быть разрешен путем объединения нескольких молекул в мицеллярный агрегат, внешняя оболочка которого состоит из контактирующих с водой полярных групп, а внутренняя область (ядро) заполнена неполярными группами и практически не содержит воды. Таким образом, каждая из частей амфифила попадает в благоприятное окружение. При подходящих концентрациях и температурах процесс молекулярной сборки протекает самопроизвольно, а формирующаяся супрамолекулярная структура термодинамически стабильна.

Мыла - это лишь частный пример гораздо более широкого класса веществ, способных к самоорганизации. Особое место в этом ряду занимают

различные типы ассоциирующих полимерных макромолекул, устроенных подобно обычным амфифилам и поэтому проявляющие сходное поведение. Однако формы самоорганизации полимеров могут быть гораздо более разнообразными. Варьируя химическое строение синтезируемых макромолекул, природу и распределение функциональных групп, удается гибко управлять процессом молекулярной сборки, добиваясь получения сложных регулярных наноструктур с уникальными свойствами.

Картина химического мира весьма отчетливо свидетельствует об отборе элементов. Сейчас известно около 8 млн химических соединений. 96% из них созданы природой из 6-18 основных элементов (Na, K, Ca, Mg, Fe, Si, Al, Cl, Cu, Zn), а из оставшихся 95 элементов таблицы Менделеева природа создала лишь 300000 неорганических соединений.

Определяющими факторами в отборе являются требования соответствия между строительным материалом и объектами с высокоорганизованной структурой. С химической точки зрения такие требования сводились к отбору элементов, способных к образованию прочных и энергоемких химических связей и лабильных, то есть легко подвергающихся гомолизу, гетеролизу или циклическому распределению. В ходе эволюции отбирались те структуры, которые способствовали резкому повышению активности и селективности действия каталитических групп.

2. Супрамолекулярная химия

В 60-х годах XX столетия на стыке химии, физики и биологии сформировался мощный фундамент, создавший условия для развития новой науки — супрамолекулярной химии. Термин «супрамолекулярная химия» и основные понятия этой дисциплины были введены французским ученым Ж.-М. Леном в 1978 г. Супрамолекулярная химия определялась словами: «Подобно тому как существует область молекулярной химии, основанной на ковалентных связях, существует и область супрамолекулярной химии, химии молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей». Впоследствии это первое определение много раз переформулировалось. Пример другого определения, данного Леном: «супрамолекулярная химия – это «химия за пределами молекулы», изучающая структуру и функции ассоциаций двух или более химических частиц, удерживаемых вместе межмолекулярными силами» [5].

Во многих случаях компоненты, образующие супрамолекулярные системы, можно называть (по аналогии с системами, рассматриваемыми в молекулярной биологии) молекулярными рецептором и субстратом, причем последний является меньшим по размеру компонентом, связывания которого и необходимо добиться.

Для того чтобы адекватно описать химический объект, необходимо указать его элементы и типы связей между ними, а также пространственные (геометрические, топологические) характеристики. Объекты супрамолекулярной химии обладают такой же определенностью, как и составляющие их отдельные молекулы. Можно сказать, что «супермолекулы представляют собой по отношению к молекулам то же, что молекулы – по отношению к атомам, причем роль ковалентных связей в супермолекулах играют межмолекулярные взаимодействия» [5].

Согласно Лену, супрамолекулярную химию можно разбить на две широкие, частично налагающиеся друг на друга области:

– химию супермолекул – четко обозначенных олигомолекулярных

частиц, возникающих в результате межмолекулярной ассоциации нескольких компонентов – рецептора и его субстрата (субстратов) и строящихся по принципу молекулярного распознавания;

– химию молекулярных ансамблей – полимолекулярных систем, которые образуются в результате спонтанной ассоциации неопределенного числа компонентов с переходом в специфическую фазу, имеющую более или менее четко обозначенную микроскопическую организацию и зависимые от ее природы характеристики (например, клатраты, мембраны, везикулы, мицеллы).

Супрамолекулярные образования могут быть охарактеризованы пространственным расположением компонентов, их архитектурой, «супраструктурой», а также типами межмолекулярных взаимодействий, удерживающих компоненты вместе. Супрамолекулярные ансамбли обладают вполне определенными структурными, конформационными, термодинамическими, кинетическими и динамическими свойствами, в них могут быть выделены различные типы взаимодействий, различающиеся своей силой, направленностью, зависимостью от расстояний и углов: координационные взаимодействия с ионами металлов, электростатические силы, водородные связи, ванн дер Ваальсовы взаимодействия, донорно-акцепторные взаимодействия и т. д. Сила взаимодействий может варьировать в широком диапазоне, от слабых или умеренных, как при образовании водородных связей, до сильных и очень сильных, как при образовании координационных связей с металлом. Однако в целом межмолекулярные взаимодействия слабее, чем ковалентные связи, так что супрамолекулярные ассоциаты менее стабильны термодинамически, более лабильны кинетически и более гибки динамически, чем молекулы [6].

Таким образом, супрамолекулярная химия охватывает и позволяет рассмотреть с единых позиций все виды молекулярных ассоциатов, от наименьшего возможного (димер) до наиболее крупных (организованных фаз) [6]. При этом необходимо еще раз подчеркнуть, что объекты

супрамолекулярной химии обязательно содержат части (подсистемы), не связанные ковалентно.

Переход от молекулярной к супрамолекулярной химии Лен предложил иллюстрировать схемой, представленной на рис. 1.

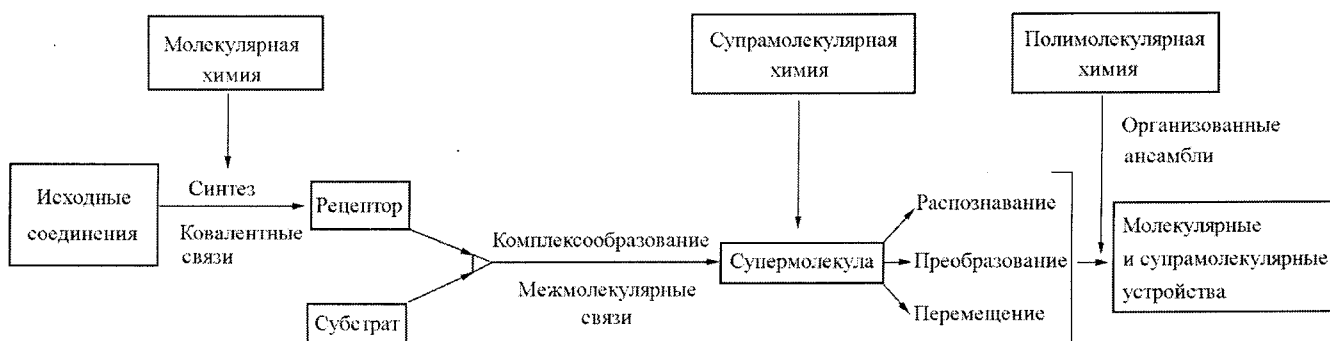


Рис 1. Схема перехода от молекулярной химии к супрамолекулярной

Основные функции супермолекул: молекулярное распознавание, превращение (катализ) и перенос. Функциональные супермолекулы наряду с организованными полимолекулярными ансамблями и фазами могут быть использованы для создания молекулярных и супрамолекулярных устройств [5].

Кроме Лена следует также назвать Ч. Дж. Педерсена и Д. Дж. Крама, работы и исследования которых сыграли важную роль в становлении супрамолекулярной химии. В 1987 г. эти трое ученых были удостоены Нобелевской премии по химии (за определяющий вклад в развитие химии макрогетероциклических соединений, способных избирательно образовывать молекулярные комплексы типа «хозяин-гость»).

Истоки основных понятий супрамолекулярной химии можно найти в работах, выполненных еще в прошлом и самом начале нынешнего века. Так, П. Эрлих в 1906 г. фактически ввел понятия рецептора и субстрата, подчеркивая, что молекулы не реагируют друг с другом, если предварительно не вступают в определенную связь. Однако связывание должно быть не любым, а селективным. Это подчеркивал Э. Фишер еще в 1894 г., сформулировав свой принцип «ключ – замок» – принцип, предполагающий, что в основе молекулярного распознавания лежит

стерическое соответствие, геометрическая комплементарность рецептора и субстрата. Наконец, селективное связывание требует взаимодействия, сродства между партнерами, и корни этой идеи можно искать в трудах А. Вернера, что делает супрамолекулярную химию в этом отношении обобщением и развитием координационной химии.

Как считает Ж.-М. Лен, эти три понятия – фиксация (связывание), распознавание и координация – заложили фундамент супрамолекулярной химии.

Возникновение и развитие супрамолекулярной химии как самостоятельной области в системе химических наук произошло значительно позднее. Вот что пишет по этому поводу Ж.-М. Лен в своей книге [6]: «...для возникновения и бурного развития новой научной дисциплины требуется сочетание трех условий. Во-первых, необходимо признание новой парадигмы, показывающей значение разрозненных и на первый взгляд не связанных наблюдений, данных, результатов и объединяющей их в единое когерентное целое. Во-вторых, нужны инструменты для изучения объектов данной области, и здесь для супрамолекулярной химии решающую роль сыграло развитие современных физических методов исследования структуры и свойств (ИК-, УФ- и особенно ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеновская дифракция и др.), позволяющих изучать даже сравнительно лабильные супрамолекулярные ансамбли, характеризующиеся низкоэнергетическими нековалентными взаимодействиями. В-третьих, необходима готовность научного сообщества воспринять новую парадигму так, чтобы новая дисциплина могла найти отклик не только среди занимающихся непосредственно ею специалистов, но и в близких (и не очень близких) областях науки. Так произошло и с супрамолекулярной химией, насколько можно судить по стремительным темпам ее развития и проникновения в другие дисциплины за последние 25 лет».

По мнению Лена, «...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».

3. Структурно-динамическая химия

Раздел, объединивший в себе как молекулярную, так и супрамолекулярную химию получил название структурно-динамической химии (СДХ). Этот термин был предложен Ж.-М. Леном в 2002 году. СДХ включает в себя системы, образованные за счет обратимых ковалентных молекулярных связей и нековалентных супрамолекулярных взаимодействий. Динамический характер подобных систем позволяет получить разнообразные адаптивные химические системы, что является их ключевым преимуществом по сравнению с традиционными химическими системами. Принципы СДХ дают основу для новых направлений исследований, направленных на разработку биологически активных соединений и адаптивных, динамических материалов. [7]

Структурно-динамические системы, состоящие из полимерных объектов называются динамерами. Динамер может быть определен как динамический полимер, образующийся в результате обратимого взаимодействия мономеров за счет ковалентного или нековалентного взаимодействия. Строение таких полимеров может быть модифицировано за счет введения новых мономеров в систему после завершения процесса полимеризации. Благодаря их способности обмениваться компонентами, эти материалы могут выбирать компоненты в ответ на внешние раздражители или окружающие факторы такие как температура, свет, давление, электрическое поле, а также различные химические эффекты. Таким образом, динамеры ведут себя как адаптивные материалы. Динамеры способны подвергаться обратимым изменениям их свойств (механических, оптических и т.д.) через объединение, разъединение или обмен их компонентами. Библиотека динамеров построена на достаточно разнообразных наборах мономерных составляющих, в идеале реагирующих на внешние раздражители и способных пройти реорганизацию через рекомбинацию связей. Это обеспечит образование динамера, чья структура наилучшим образом будет адаптирована на определенное

воздействие. Кроме того, такой динамер сможет проявлять конкретные функциональные свойства.

Выделяют три основных процесса в динамической химии: реакционная, движущая и структурная динамика. Реакционная динамика затрагивает образование и разрушение химических связей на молекулярном уровне и внутримолекулярных взаимодействий на супрамолекулярном уровне. К движущей динамике относятся молекулярные перемещения, обратимые изменения формы (морфологический обмен, в том числе, конформационные изменения). Структурная динамика включает в себя обратимые изменения в структуре молекулярных и супрамолекулярных объектов через обмен компонентами. Такая структурная пластичность динамеров делает их перспективными материалами для новых адаптивных функциональных материалов и устройств.

Поведение адаптивных химических систем можно представить в терминах адаптивных сетей. Такой подход также применим к адаптивным материалам, в частности, к динамическим полимерам. Наборы динамических составляющих, связанных между собой на уровне структуры (молекулярные и супрамолекулярные массивы) и реакций (наборов связанных реакций) образуют структурно-динамические сети (СДС). Эти сети могут быть объединены в обратимый или необратимый термодинамический процесс. Взаимосвязь между составляющими может вести к их одновременной оптимизации.

Структурно-динамические сети могут быть представлены графами, в которых вершины, ребра и диагонали представляют из себя связи между составляющими сети. Рассмотрим простейший случай из четырех составляющих. Пусть составляющие АВ, АВ', А'В, А'В' расположены в углах квадрата и сгенерированы компонентами А, А', В, В' через обратимые связи. Если, к примеру, физическое или химическое воздействие Е на такую систему приводит к положительной регуляции АВ, то оно одновременно усиливает агониста А'В' и подавляет антагонистов АВ', А'В, с которыми

разделяет компоненту. Так, СДС являются адаптивными и отвечают на воздействия различных факторов изменением веса или частей связанных составляющих и могут называться адаптивными структурными сетями (АСС) [7].

Структурно-динамическая химия использует преимущества динамического разнообразия для изменения и выбора структур. Возможность выбора в химии означает фундаментальное изменение мировоззрения. Если дизайн самоорганизации направлен на получение полного контроля над целой молекулярной или супрамолекулярной системой, то самоорганизация с выбором опирается на структурно-динамическое разнообразие с учетом внутренних или внешних факторов с целью получения адаптации молекулярной системы и открывает путь к новому этапу химии.

Литература

1. Азимов А. Краткая история химии. Развитие идей и представлений в химии. – Спб.: Амфора, 2002. – 269 с.
2. Соловьев Ю. И., Трифонов Д. Н., Шамин А. Н. История химии. Развитие основных направлений современной химии. – М.: Просвещение, 1984. – 335 с.
3. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М., 1983.
4. Ashby W. R. Principles of the Self-Organizing Dynamic System // Journal of General Psychology.— v. 37.— p. 125—128.
5. Лен Ж.-М. // Химия за рубежом., М. 1989. С. 13.
6. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск, 1998.
7. Lehn, J.-M., Perspectives in Chemistry – Steps towards Complex Matter, Angew. Chem. Int. Ed., 52, 2013, 2836-2850.