Самоорганизующиеся молекулы.

Загидуллин Алмаз. Казанский клуб нанотехнологий.

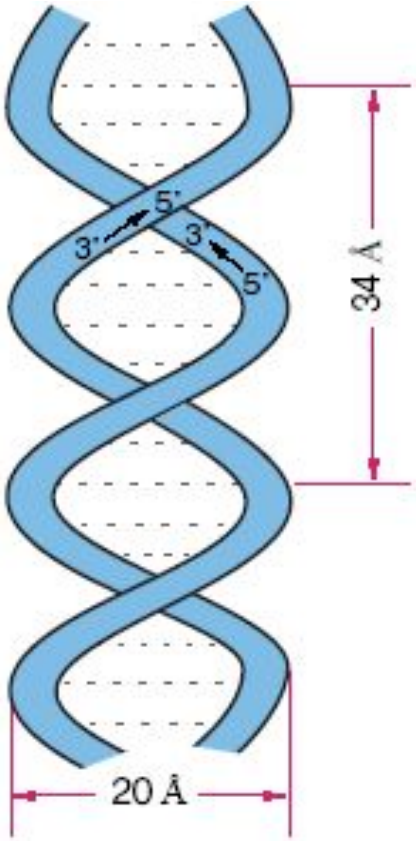
Молекулярная самосборка и самоорганизация.

- Спонтанная ассоциация нескольких или многих компонентов, приводящая к возникновению либо дискретных олигомерных супермолекул, либо протяженных полимолекулярных ансамблей (молекулярные слои, пленки,мембраны и так далее). Контроль за процессом осуществляется со стороны межмолекулярных нековалентных взаимодействий, удерживающих компоненты системы вместе.

- **Самоорганизация** – это набор процессов самоассоциации, но это уже упорядоченная самоассоциация, которая:

1. Затрагивает только нековалентный или супрамолекулярный уровень;
2. Многокомпонентна;
3. Представляет собой сложный самопроизвольный процесс, ведущий к возникновению порядка в простанстве и во времени.

Механизм сцепления двух спиралей ДНК.



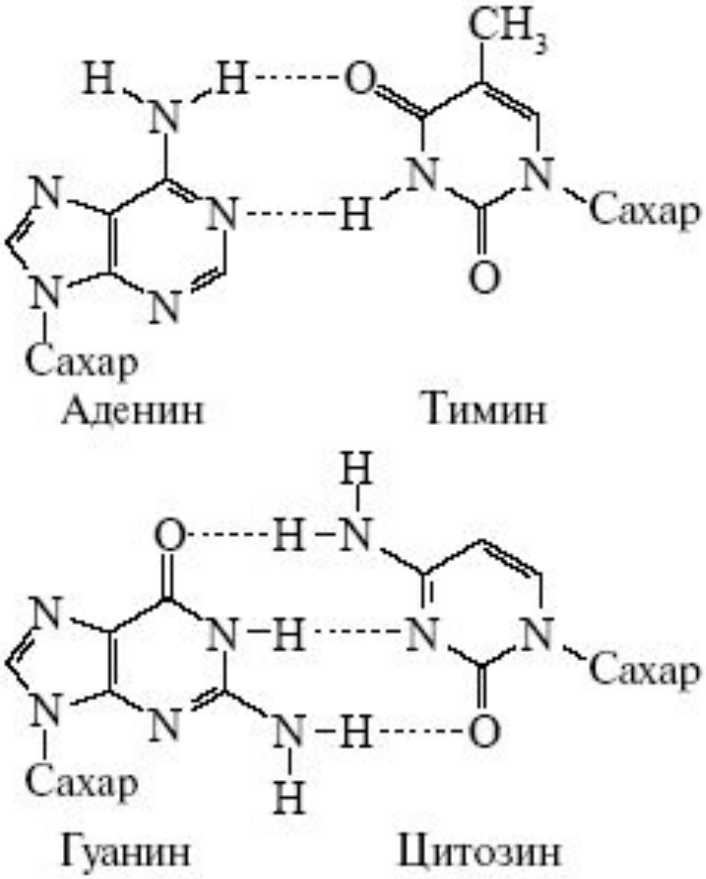
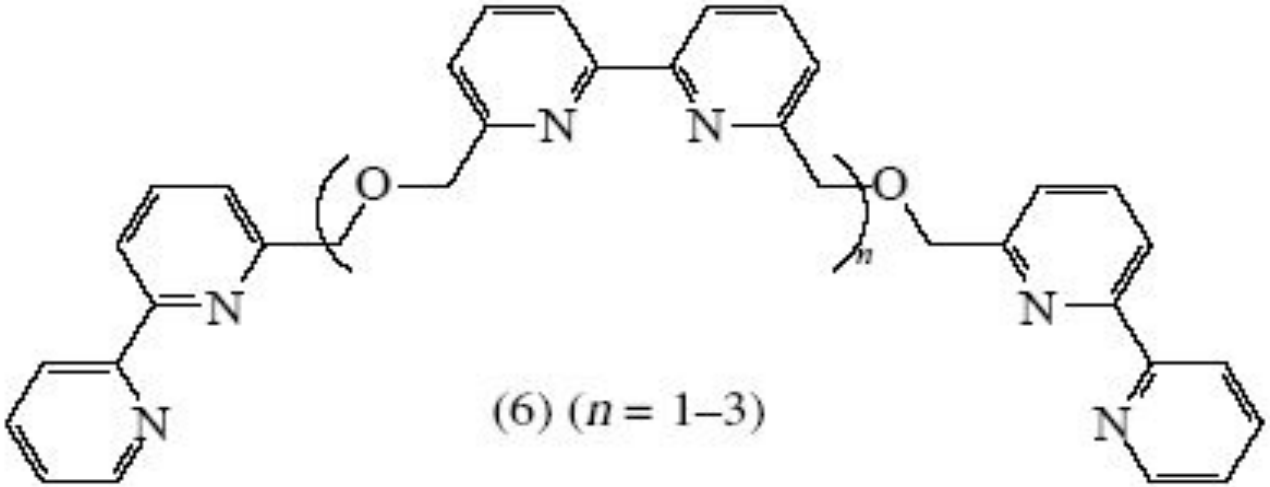


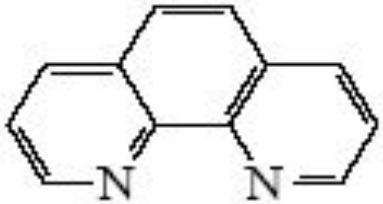
Рис. 1. Схематическое изображение двойной спирали ДНК (пунктиром обозначены водородные связи между парами пурин-пиримидиновых оснований)

Водородные связи между комплементарными парами оснований в ДНК

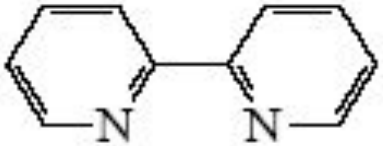
Загидуллин Алмаз. Казанский клуб нанотехнологий.



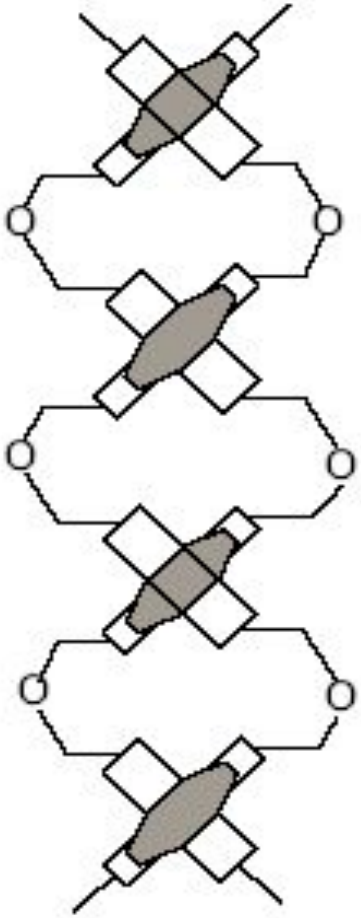
(6) (n = 1–3)



о-фенантролин



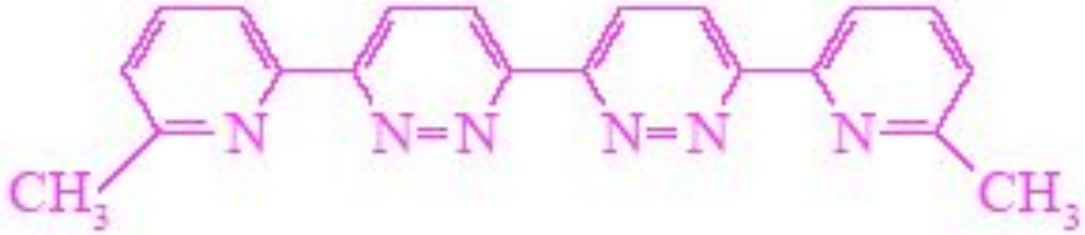
2,2'-дипиридил



(7)

Рис. 3. Образование двойной спирали при взаимодействии олигомеров (6) с ионами Cu^+

- Олигомер(6), состоящий из нескольких фрагментов 2,2-дипиридила, соединенных гибкими эфирными мостиками, в присутствии Cu^+ образуют двойную спираль (7), закрученную вокруг оси, на которой расположены ионы Cu^+ .



(8)

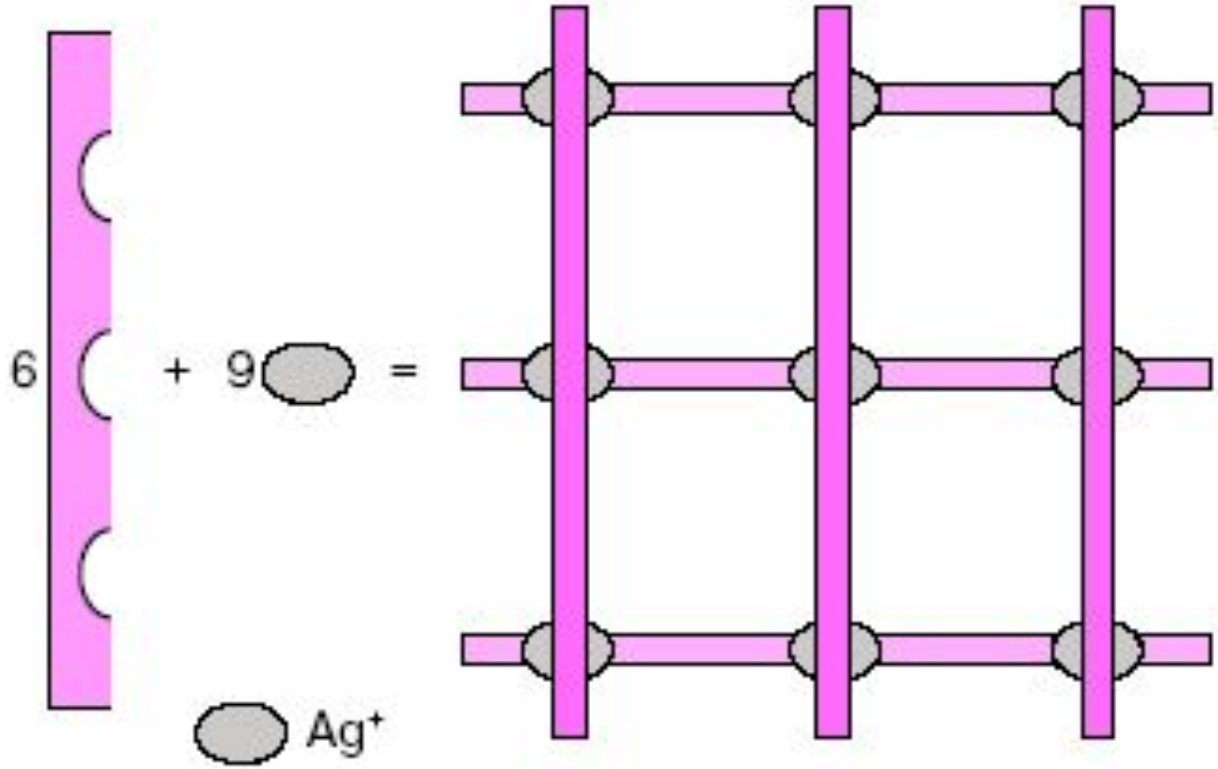
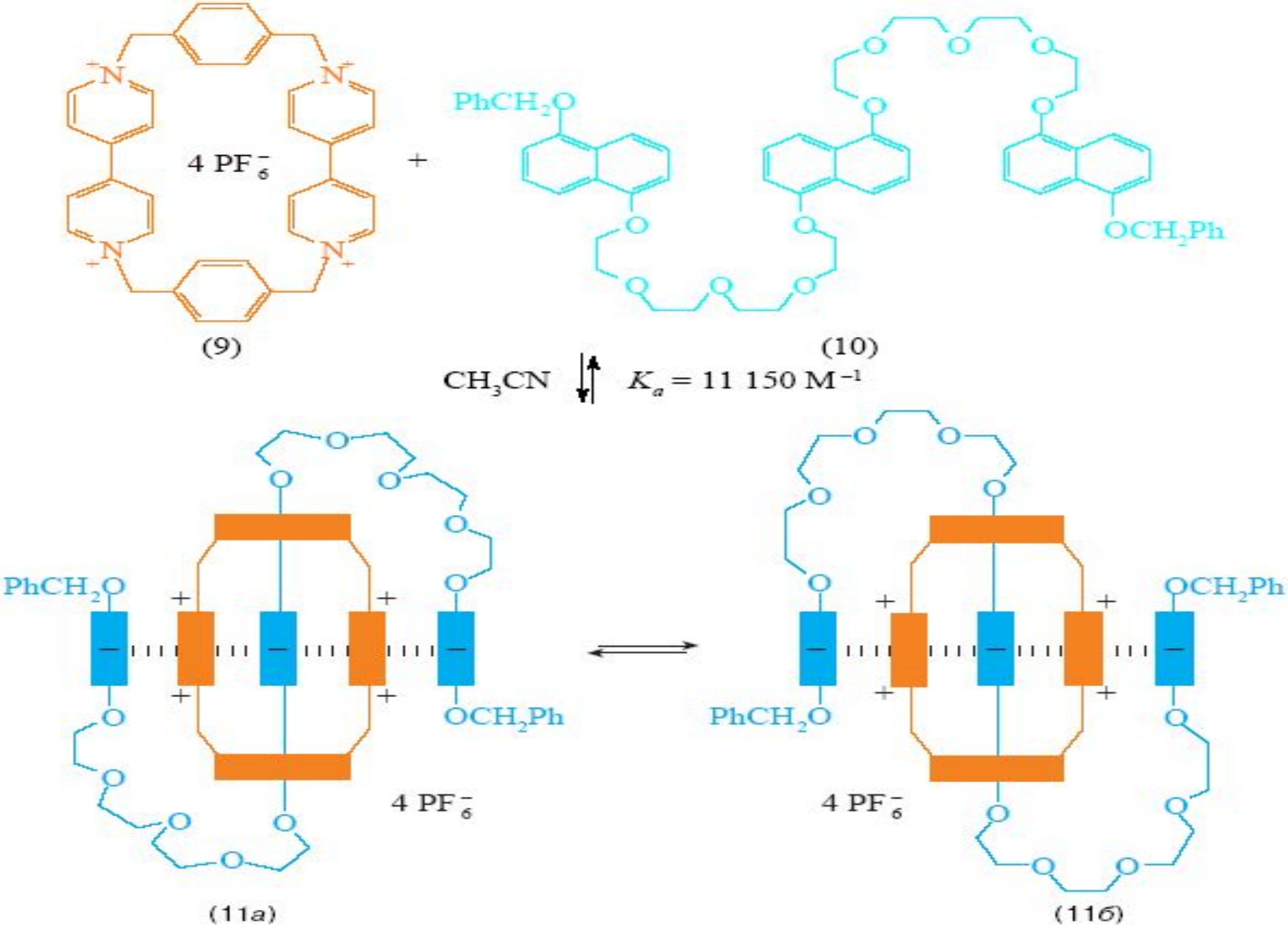


Рис. 4. Самоорганизация лиганда (8) и ионов серебра в решетчатую структуру 3 × 3

- Комбинированный гексадентантный лиганд (8) в присутствии ионов серебра подвергается самоорганизации с образованием решетчатой структуры. В образовании решетки принимают участие 6 молекул лиганда и 9 ионов серебра. (Самоорганизация идет за счет координацонных связей)



Загидуллин Алмаз. Казанский клуб нанотехнологий.

Рис. 5. Пример самосборки молекул за счет электростатических взаимодействий

- Это был пример самосборки за счет электростатических взаимодействий. В ходе этой ассоциации нитевидная молекула полиэфира продевается в цикл и удерживается за счет ион-дипольного взаимодействия положительно заряженных остатков 4,4-дипиридила и электроноизбыточных остатков нафтола.
- Другой пример: процесс формирования наночастиц металлов из отдельных атомов металла можно тоже рассматривать как самосборку или самоорганизацию атомов с образованием ансамблей.
- На другом слайде показана самосборка засчет водородных связей. Образующаяся структура(12) имеет форму клетки.

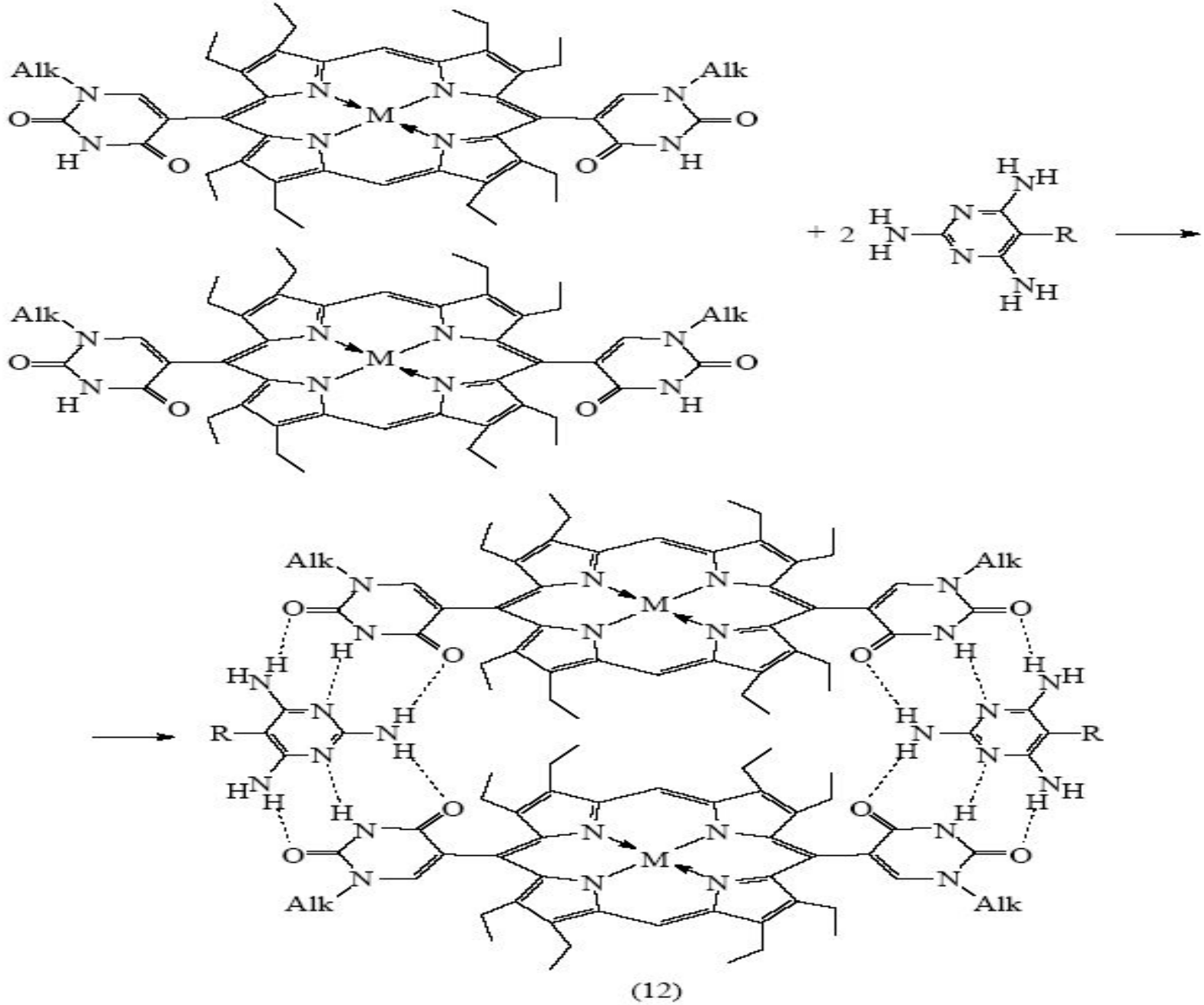
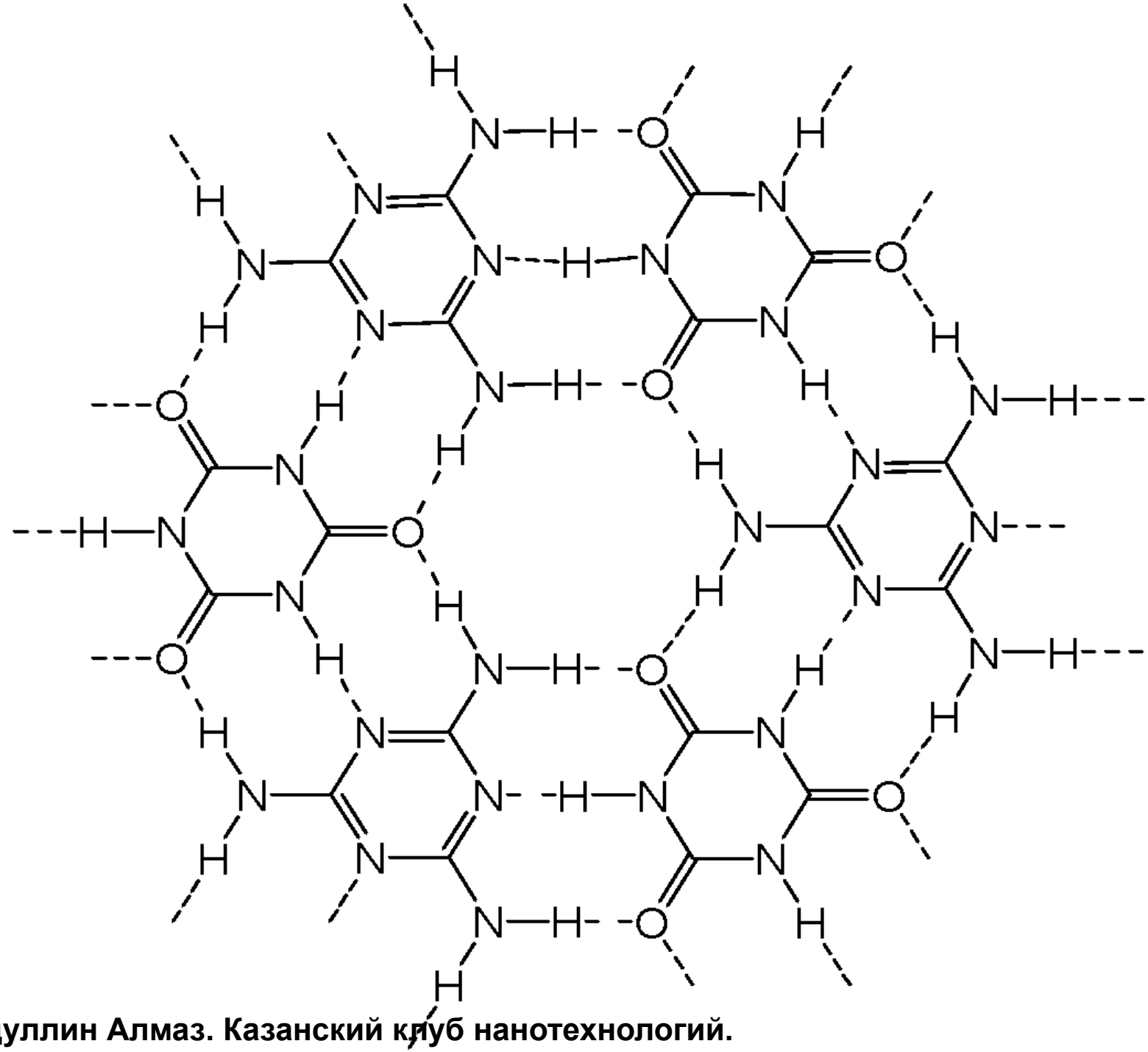


Рис. 6. Самосборка за счет межмолекулярных водородных связей

Загидуллин Алмаз. Казанский клуб нанотехнологий.



Загидуллин Алмаз. Казанский клуб нанотехнологий.

Самосборка полимерных молекул.

- Особое место занимают различные типы ассоциирующих полимерных макромолекул. 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. В последнее время стало ясно, что на этом пути открываются далеко идущие перспективы, в частности при решении прикладных задач таких авангардных направлений, как молекулярная микроэлектроника и молекулярная нанотехнология.

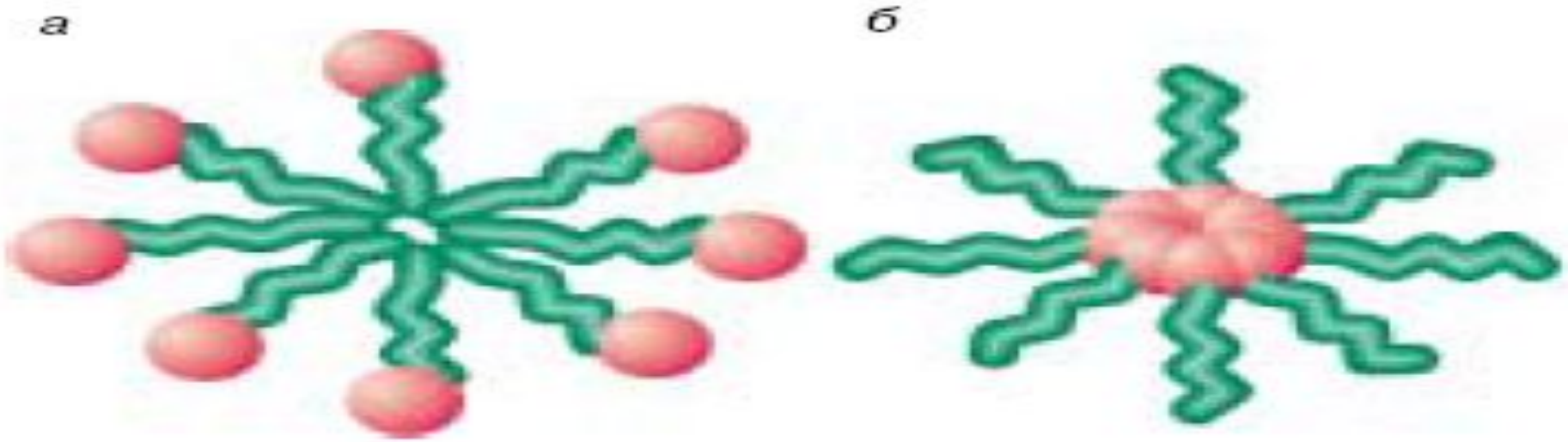


Рис. 1. Схематический вид мицеллы в полярной (*а*) и неполярной (*б*) средах. Ассоциирующие группы показаны красным цветом, углеводородные хвосты – зеленым

- **Простейшим агрегатом является мицелла – устойчивая группа из нескольких десятков молекул. “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. При подходящих концентрациях и температурах процесс молекулярной сборки протекает самопроизвольно, а сформировавшаяся супрамолекулярная структура термодинамически стабильна.**

- При низкой концентрации раствора подавляющее число амфифильных молекул находится в неассоциированном состоянии (в виде мономеров). Если концентрация растворенного вещества увеличивается и достигает некоторого значения в системе возникают мицеллярные агрегаты различного размера, форма которых близка к сферической (см. рис. 1). При постоянной температуре мицеллярная фаза находится в термодинамическом равновесии с раствором мономеров.
- Рост концентрации сдвигает равновесие в сторону образования более крупных мицелл. При этом сферические агрегаты с радиусом 1 нм могут превращаться в эллипсоидальные, а затем и в цилиндрические агрегаты с радиусом 10 нм. Последние напоминают слегка изогнутые трубки, в которых углеводородные цепи размещаются внутри цилиндрических оболочек, построенных из полярных частей молекул. Дальнейший рост концентрации приводит к формированию так называемой гексагональной фазы – частично упорядоченной структуры с приблизительно гексагональной упаковкой параллельно ориентированных цилиндров, пространство между которыми заполнено водой (рис. 3,*а*). При еще более высокой концентрации амфифилов эта структура трансформируется в ламеллярную фазу, напоминающую слоеный пирог, в котором слои воды перемежаются с двойными слоями амфифильных молекул(рис. 3,*б*).

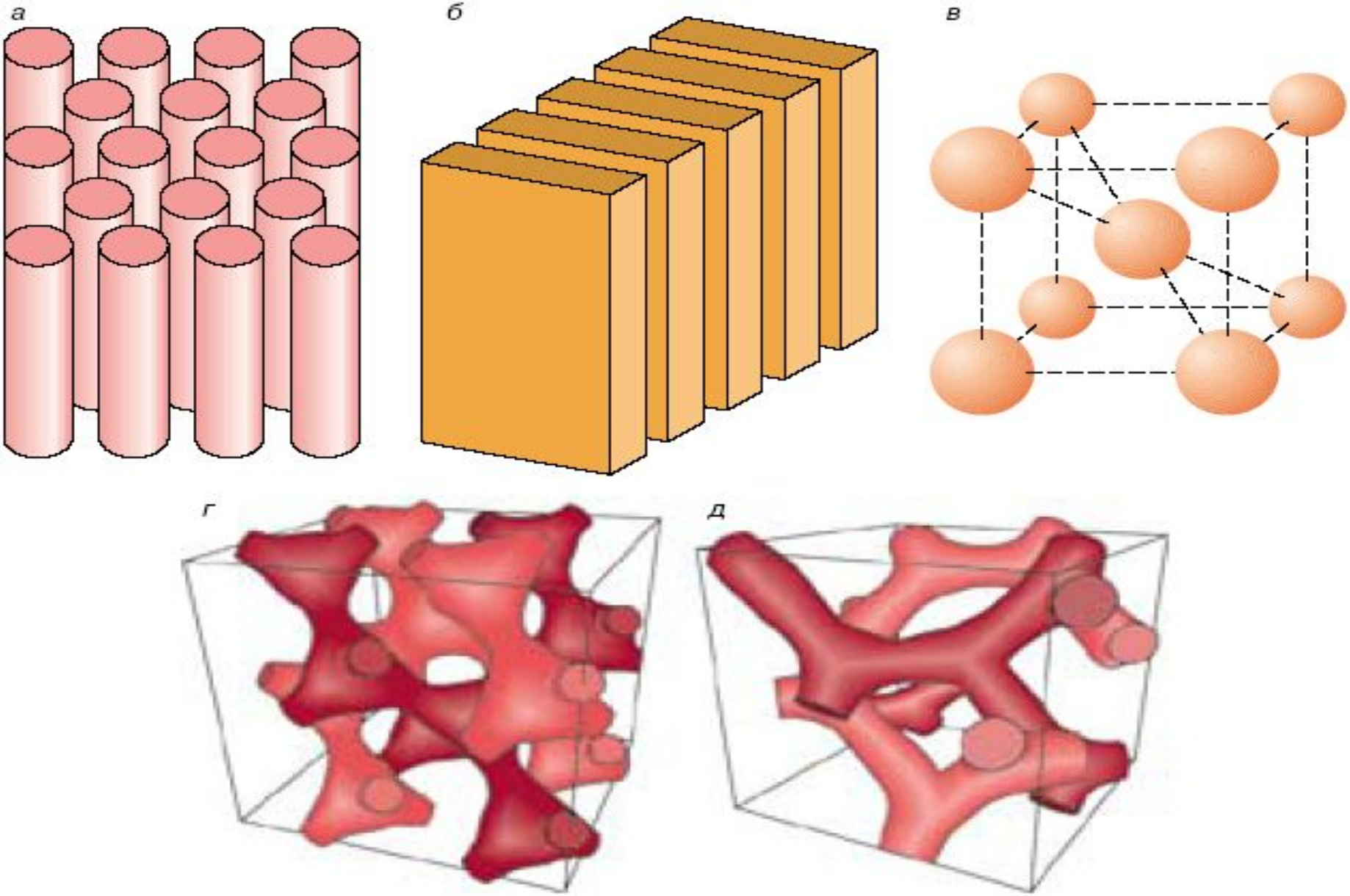


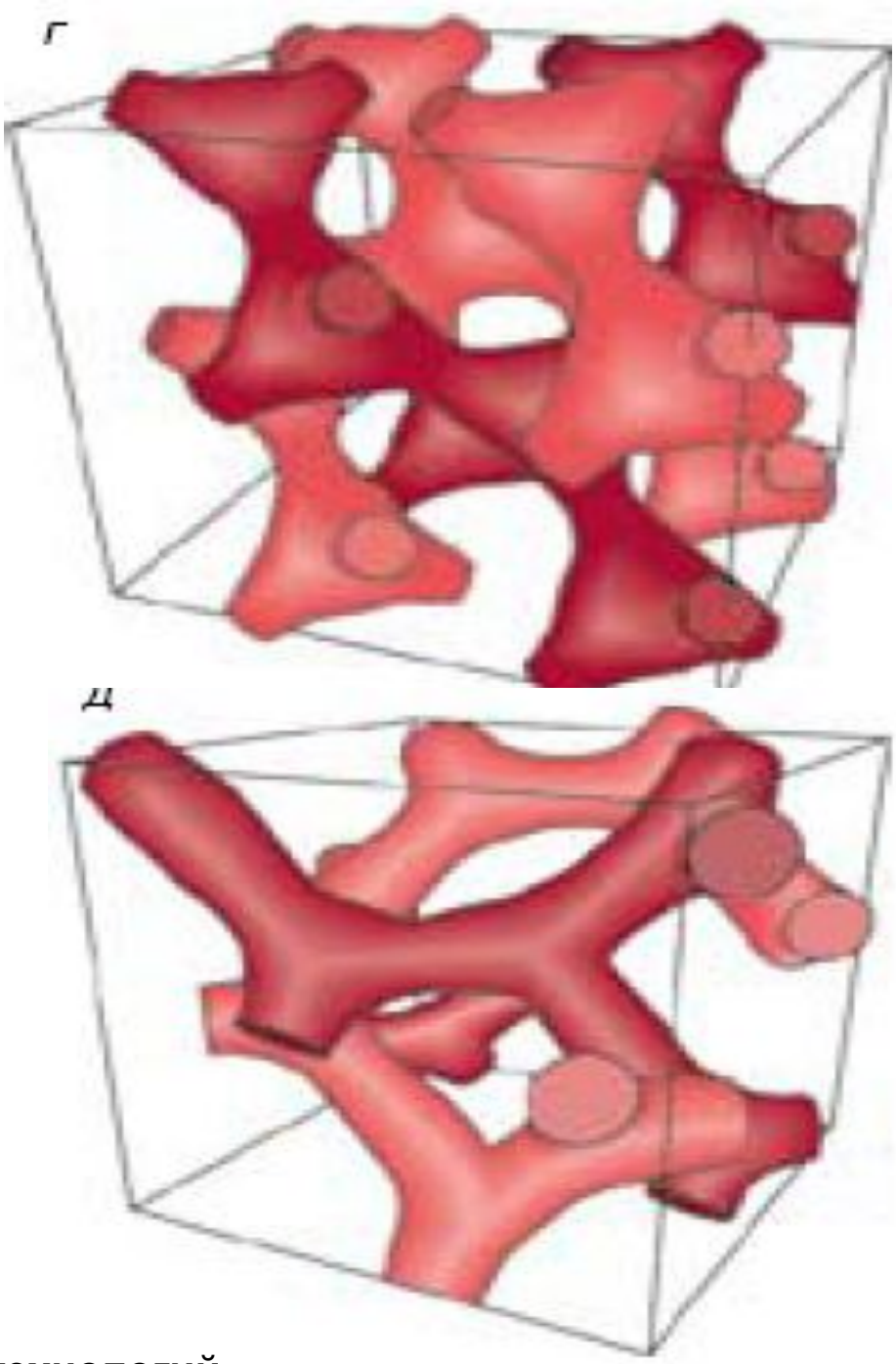
Рис. 3. Схематическое изображение некоторых регулярных суперструктур: *а* – гексагональная мезофаза, *б* – ламеллярная мезофаза, *в* – кубическая мезофаза, *г* – биконтинуальная двойная алмазная структура, *д* – биконтинуальная гироидная структура

Загидуллин Алмаз. Казанский клуб нанотехнологий.

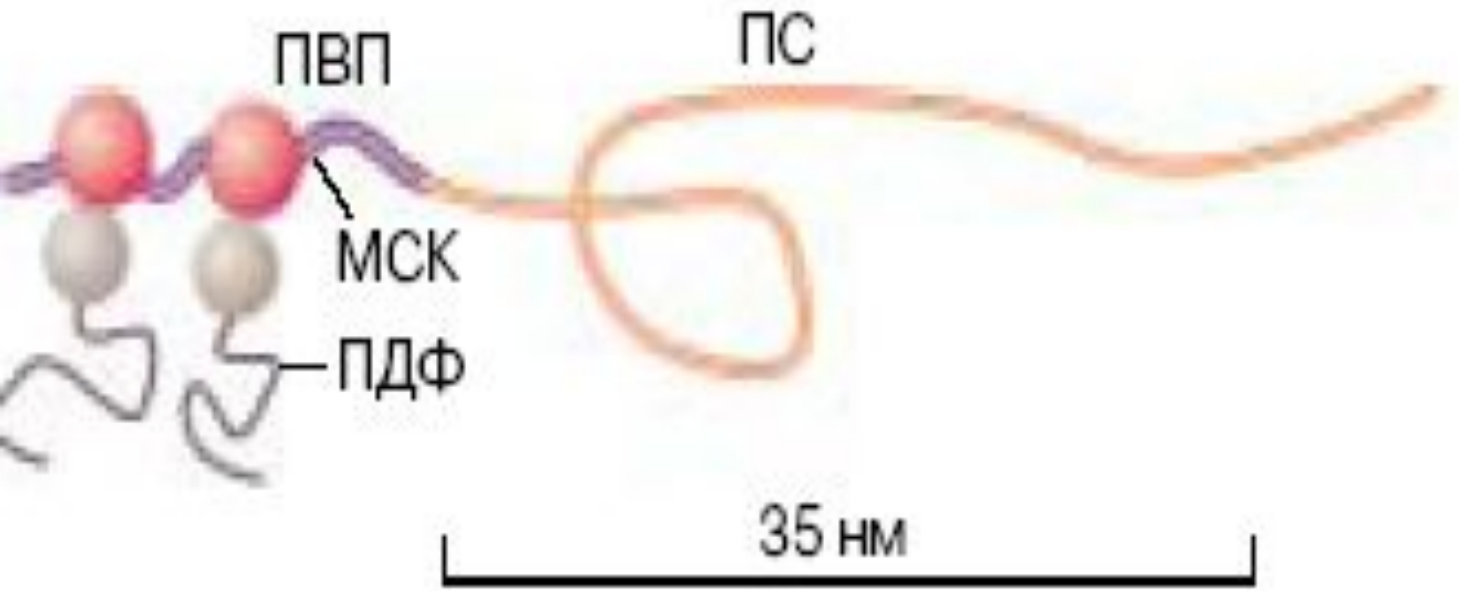
Формы организации.

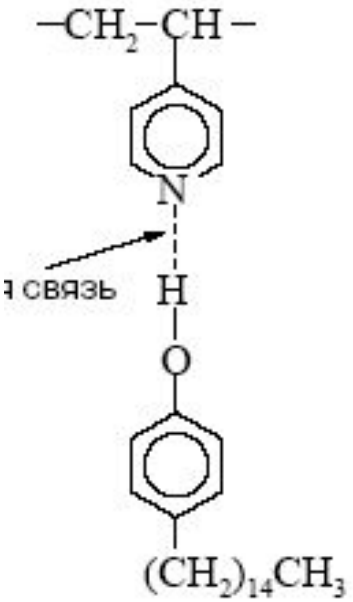
- Все названные классические типы структур возможны и для самоорганизующихся полимеров. Для полимерных систем структурное разнообразие (полиморфизм) даже шире, чем в случае низкомолекулярных амфифилов. Это определяется как большим химическим разнообразием макромолекул, так и более высокой стабильностью формирующихся суперструктур, что обусловлено энтропийными причинами.
- Одна из таких периодически организованных трехмерных структур представляет собой кубическую мезофазу с элементами симметрии объемоцентрированной кубической (ОЦК) решетки (рис. 3,*в*). В этом случае блоки одного типа образуют сферические мицеллоподобные домены с размером 10 нм, которые составляют каркас структуры, а блоки другого типа заполняют междоменное пространство. Такая нанометровая морфология характерна для расплавов блочных сополимеров с нейтральными блоками.

Другим примером высокоорганизованной суперструктуры, которая наблюдается как для низкомолекулярных амфифилов, так и для некоторых блочных сополимеров, является биконтинуальная двойная алмазная структура (рис 3,г). Ее можно представить в виде двух взаимопроникающих, но не связанных между собой непрерывных сеток, которые регулярно заполняют пространство. Обе сетки идентичны друг другу и имеют тетраэдрическое строение, такое же, как у обычной алмазной решетки.



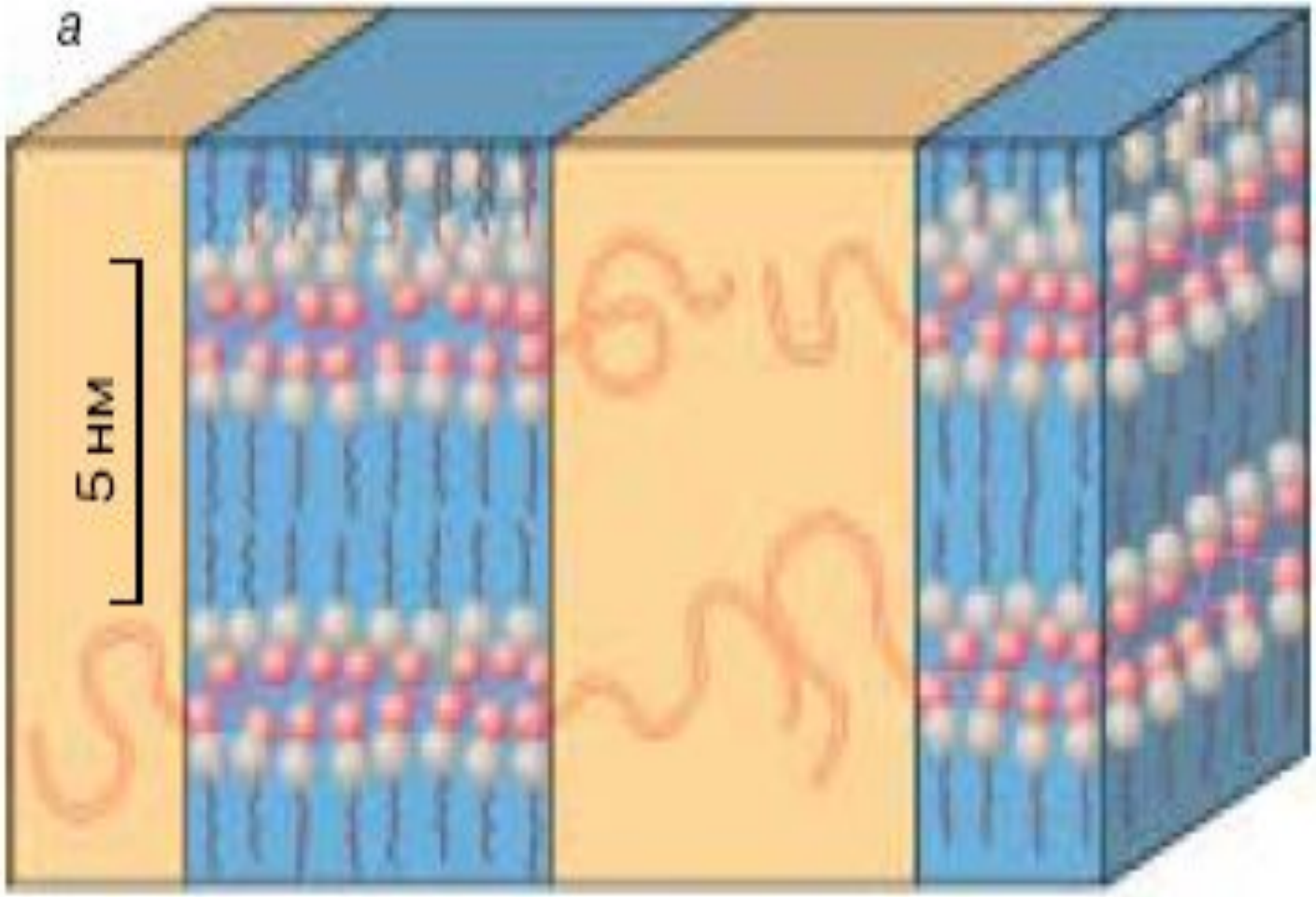
Полимерные системы с перестраивающейся микроархитектурой.



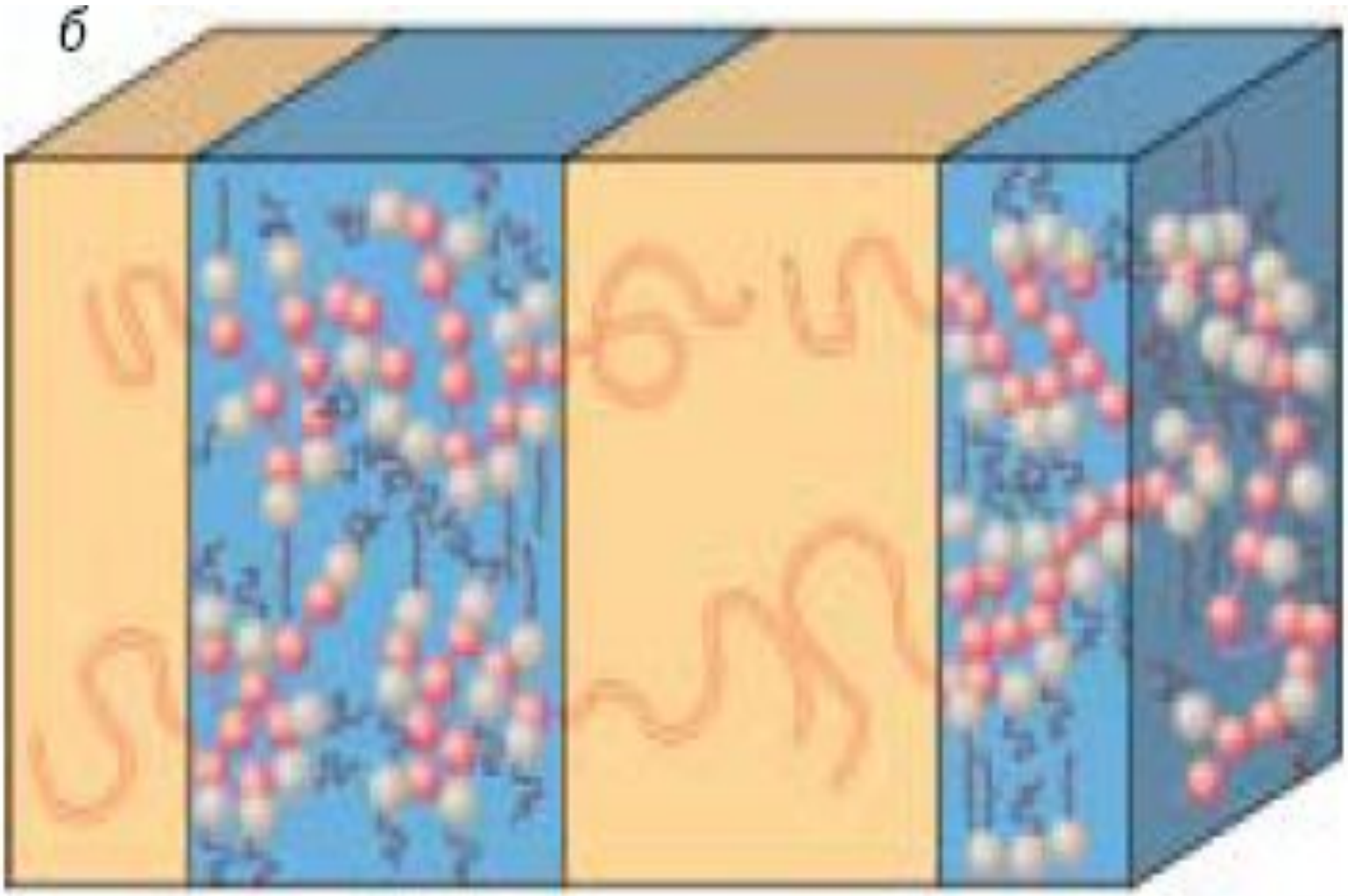


- Рассмотрим один из примеров. Эта система состоит из двухблочного сополимера поли-4-винилпиридин (ПВП)/полистирол (ПС), протонированного по атомам азота пиридиновых групп метилсульфоновой кислотой (МСК), к которой, в свою очередь, могут присоединяться амфифильные молекулы пентадецилфенола (ПДФ) за счет водородных связей.

- При температуре ниже 100°С молекулярная самосборка приводит к формированию иерархической ламеллярной морфологии с чередованием двух типов слоев, построенных из блоков ПВП-ПДФ и ПС (рис. *а*). Небольшое повышение температуры разрушает слоевую микроструктуру первого типа (рис.*б*). При этом электропроводность системы резко возрастает. Выше 150°С блоки ПВП-ПДФ организуются в цилиндры (рис.*в*), а электропроводность скачкообразно падает. Таким образом, в узком температурном интервале данная система может работать как молекулярное электронное устройство.



Загидуллин Алмаз. Казанский клуб нанотехнологий.



Загидуллин Алмаз. Казанский клуб нанотехнологий.

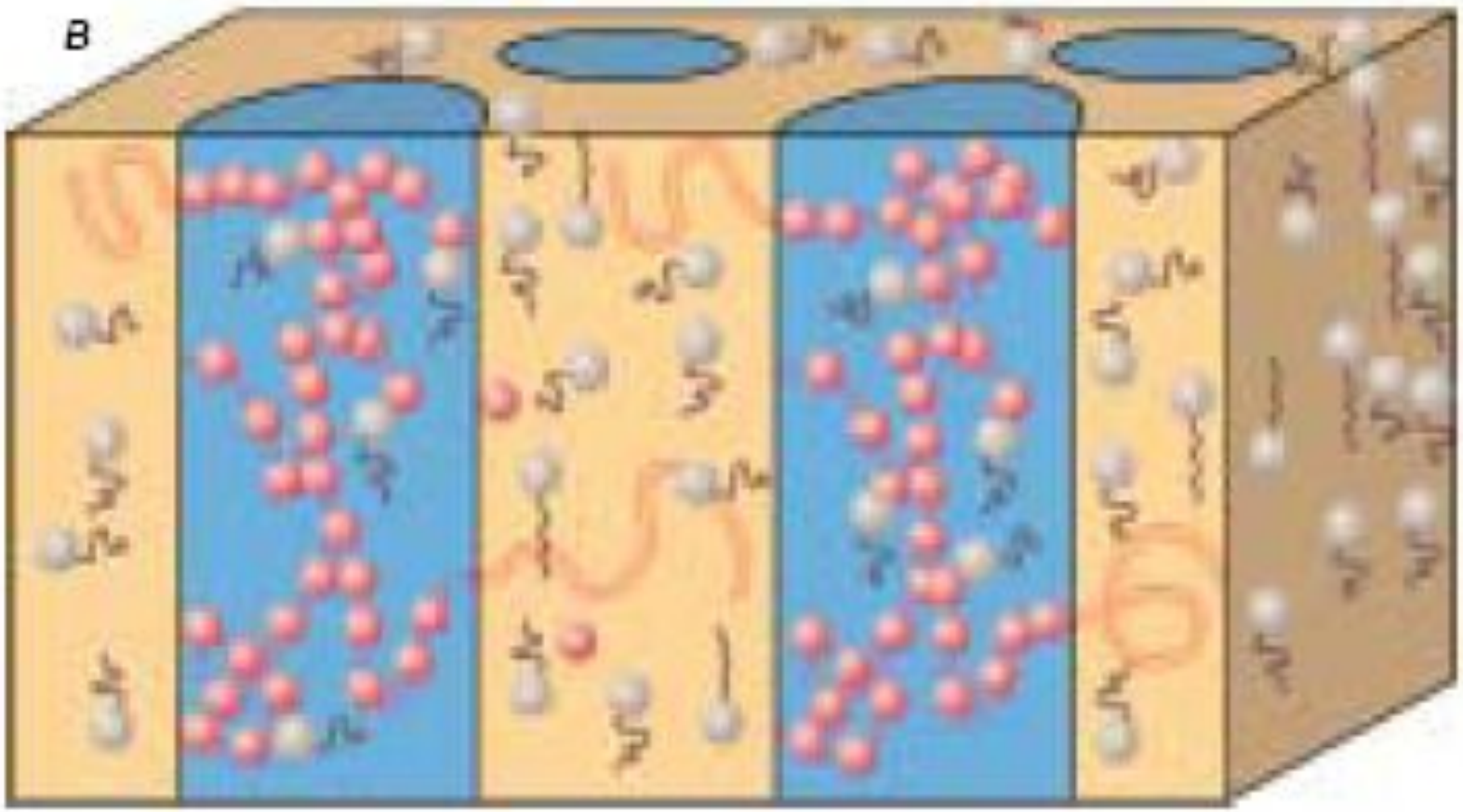


Рис. 5. Супрамолекулярный ансамбль с перестраивающейся микроархитектурой при температуре $T \leq 100°C$ (*а*), $100°C < T < 150°C$ (*б*) и $T \geq 150°C$ (*в*)

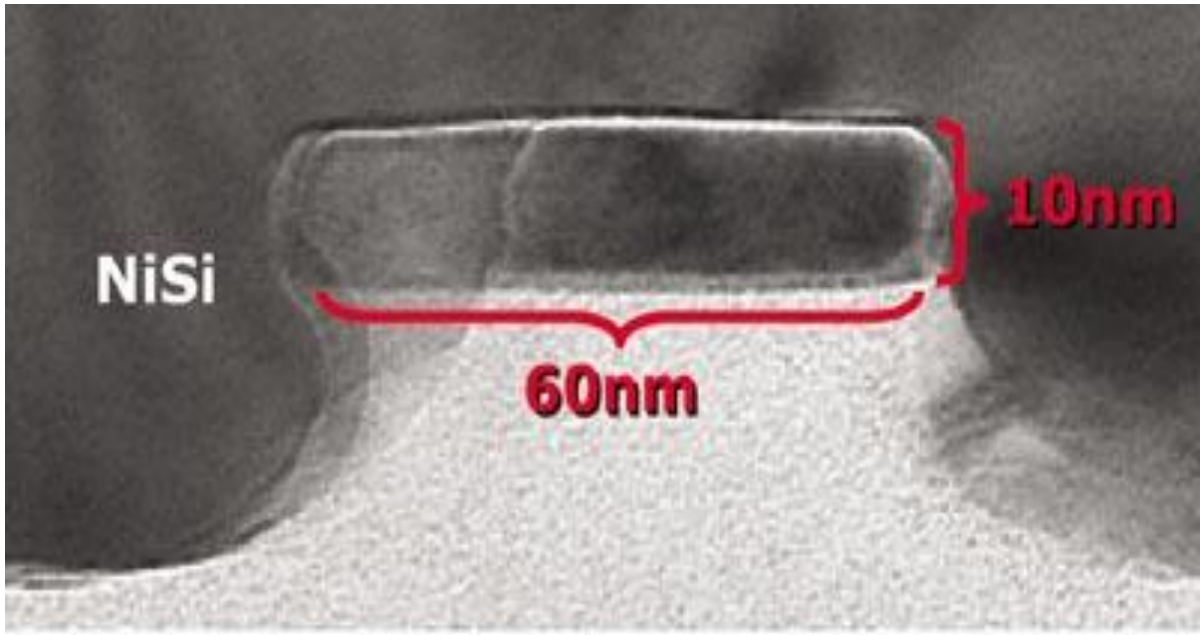
Загидуллин Алмаз. Казанский клуб нанотехнологий.

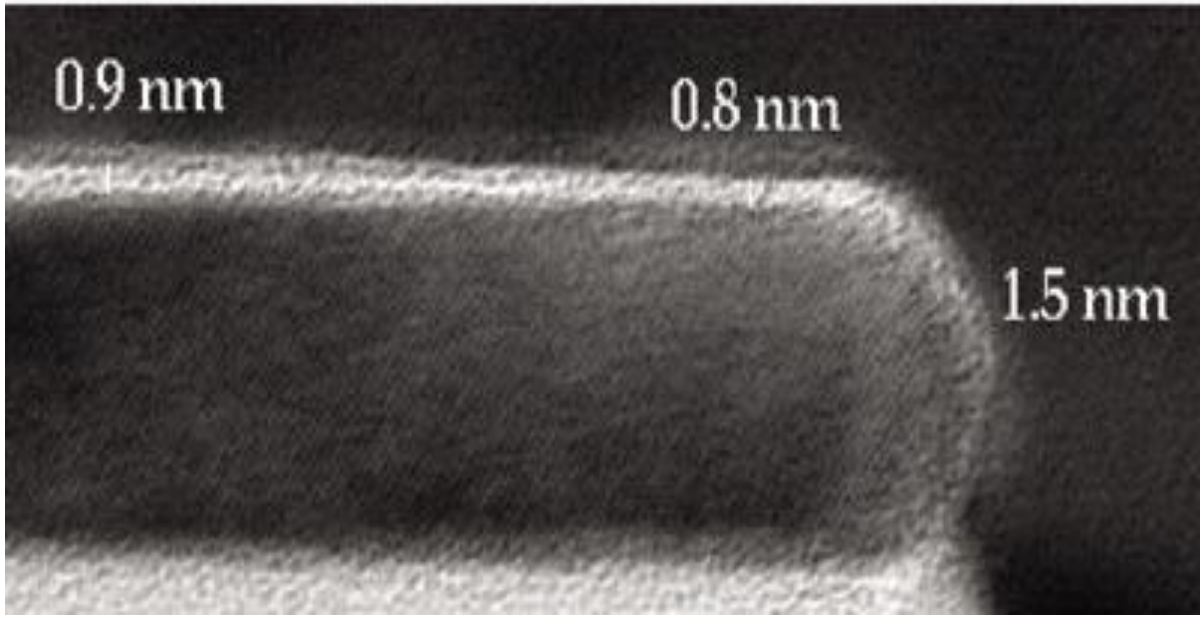
Применение самоорганизующихся полимеров.

Сюда относятся как достаточно традиционные задачи по созданию новых конструкционных материалов, так и сравнительно недавно возникшие задачи, направленные на создание устройств молекулярной макро- и оптоэлектроники, частично упорядоченных молекулярных сред различного функционального назначения (например, для регулируемого катализа химических реакций или транспорта ионов и молекул) и т.д. Во всех случаях интерес к самоорганизующимся полимерам определяется их способностью, с одной стороны, образовывать устойчивые и часто весьма упорядоченные наноструктуры, а с другой – легко менять формы самоорганизации лишь при небольших изменениях внешних параметров.

Заключение.

- Самоорганизующиеся молекулы и полимеры смогут сыграть решающую роль в развитии нанотехнологий. В большинстве случаев традиционный химический синтез может служить лишь в качестве первой ступени – начального этапа по наработке необходимых молекулярных заготовок (строительных блоков). Следующий этап – это самоорганизация таких блоков в трехмерные супрамолекулярные ансамбли с той или иной иерархией структурных уровней. Самоорганизация полимеров в объеме позволяет выйти соответствующим молекулярным нанотехнологиям в третье измерение.





Ученые IBM, применяя самоорганизующиеся полимерные молекулы, смогли создать нанокристаллический массив, способный служить основой для микросхем флэш-памяти. Путем самосборки эти молекулы образовывали на кремниевой подложке правильную гексагональную решетку с шагом около 40 нм (диаметр "пустот", находящихся в узлах решетки, равнялся 20 нм). Она выполняла роль своеобразного трафарета для воспроизведения полученной наномолекулярной картины в оксиде кремния и формирования требуемой нанокристаллической структуры.
Как полагают в IBM, пилотное промышленное внедрение метода самосборки может начаться через 3--5 лет. В дальнейшем же она, вполне вероятно, станет инструментом для получения "трехмерных" микросхем.

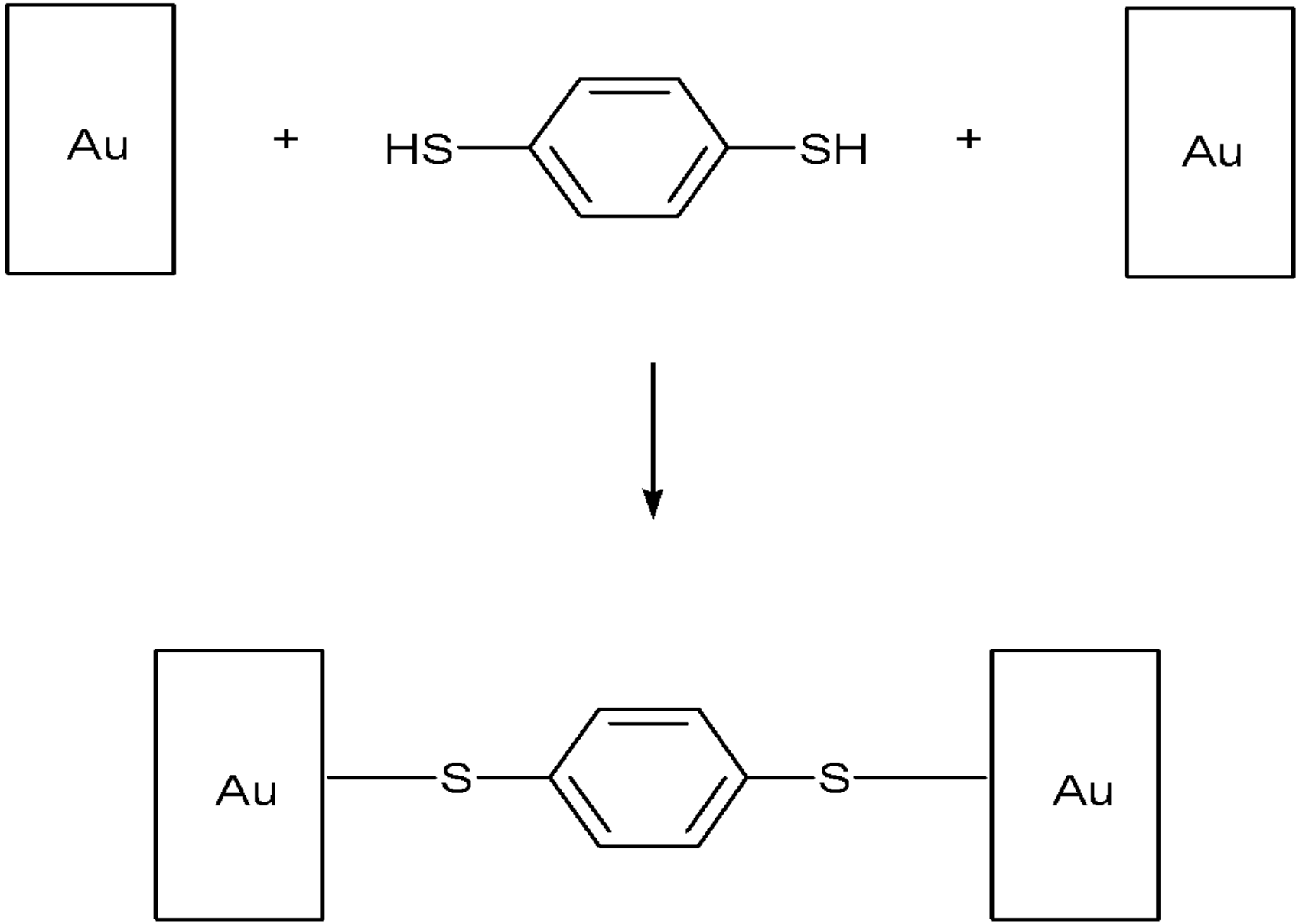
Загидуллин Алмаз. Казанский клуб нанотехнологий.

Наномашины получат каркас из молекул РНК.

- Исследователи из Университета Пердью утверждают, что молекулы РНК могут стать идеальным материалом для создания каркасов для нанороботов будущего.
  Все элементы микроскопических машин, например, транзисторы и проводники, необходимо закреплять на какой-то основе. Однако, процесс создания этой основы является чрезвычайно трудоемким и сложным. В свою очередь, самоорганизующиеся молекулы могли бы стать идеальным решением проблемы.
  В частности, уже сейчас американским ученым удалось "заставить" молекулы рибонуклеиновой кислоты формировать несложные пространственные фигуры - треугольники, спирали и пр. Из этих простейших элементов впоследствии предполагается собирать комплексные остовы для нанороботов. Правда, прежде ученым предстоит решить проблему низкой продолжительности жизни РНК.

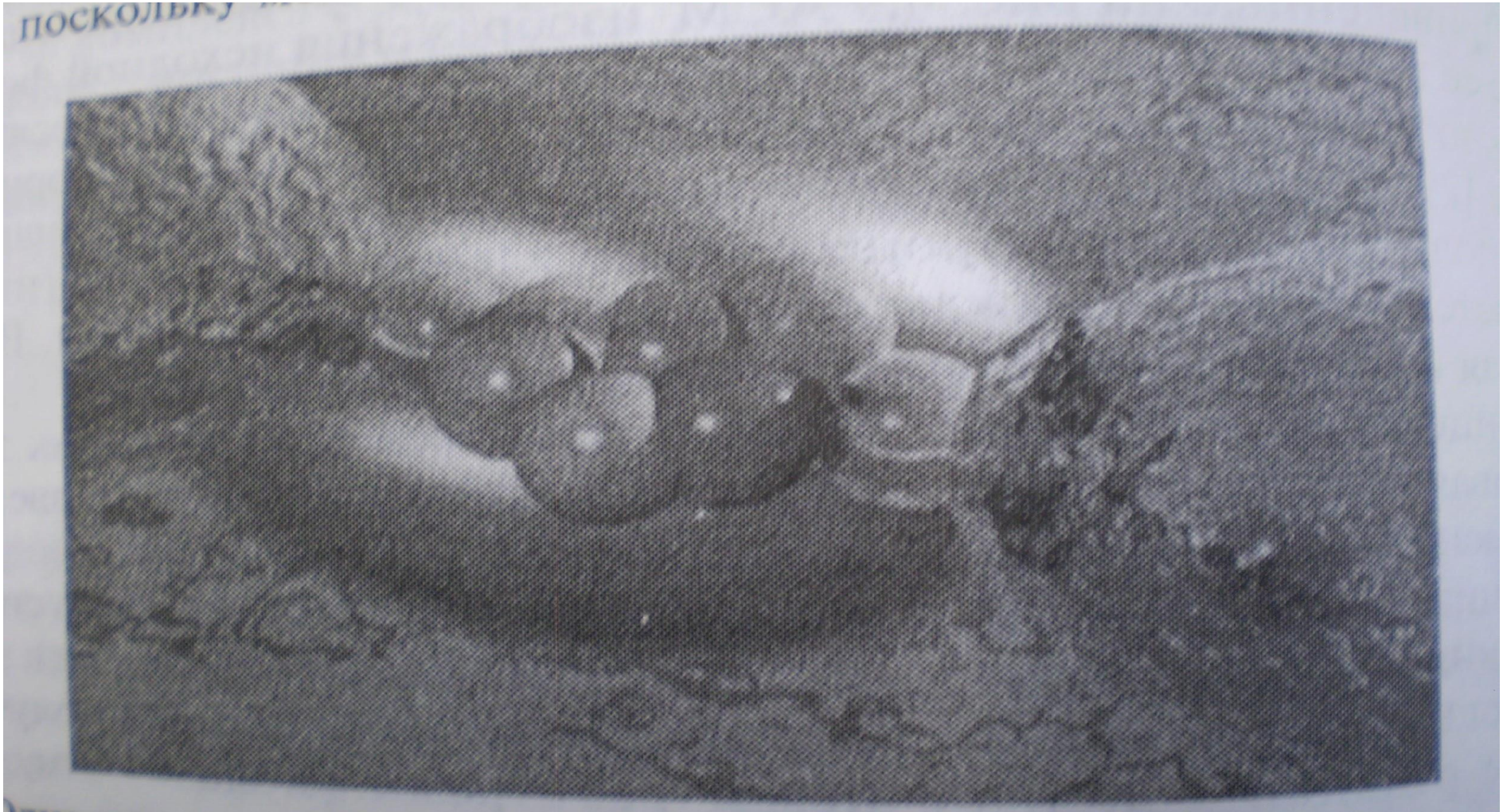
Малые Электронные устройства.

- Рисунок схематически демонстрирует новые возможности самосборки, поскольку молекула сконструирована специально таким образом, что атомы серы концевых групп автоматически осаждаются на контакты из золотой проволоки. Протекание тока обеспечивают электронные облака. Система представляет собой предельно малое электронное устройство.



Загидуллин Алмаз. Казанский клуб нанотехнологий.

Одна молекула соединяет два металлических контакта.



Одна молекула, соединяющая два металлических контакта чер

Спасибо за внимание!