

8-дәріс. СТЕРЕОКОМПЛЕКСТЕР (STEREOCOMPLEXES)

1. Дәрістің мақсаты

- Интерполимерлік комплекстердің бір түрі – стереокомплексстердің табиғатын түсіндіру;
- Механизмін, құрылымын, термостабильділігін және қасиеттерін сипаттау;
- Физикалық және молекулааралық факторлардың стереокомплекс түзілуіне әсерін түсіндіру;
- Қолдану салаларын көрсету және зерттеуші дағдыларын дамыту.

Күтілетін нәтижелер: білім алушы

- ☐ Интерполимерлік және стереокомплексстердің негізгі анықтамаларын біледі;
 - ☐ Аморфтық және кристалдық комплекстердің құрылымдық айырмашылықтарын сипаттай алады;
 - ☐ Стереокомплекс түзілу механизмі мен фазалық өзгерістерін түсінеді;
 - ☐ Физикалық және химиялық факторлардың әсерін бағалай алады;
 - ☐ Стереокомплексстердің фармацевтика, материалтану және биотехнологиядағы қолдануын сипаттай алады;
 - ☐ Ғылыми әдебиеттерді талдай алады және негізгі қорытынды шығара алады;
 - ☐ Өзін-өзі тексеру сұрақтарына дұрыс жауап бере алады.
-

2. Анықтамасы және жалпы сипаттамасы

Стереокомплекс — екі немесе одан да көп полимер тізбектерінің молекулалық стереохимиялық үйлесімі арқасында байланысқан интерполимерлік комплекс.

Классикалық мысал:

- PLLA (L-лактид) + PDLA (D-лактид) → PLLA/PDLA стереокомплекс PLA.
- Полимерлердің хиральділігі мен тактикалығы маңызды рөл атқарады.

Негізгі ерекшеліктер:

- Кристалдық немесе полукристалдық құрылымға ие;
- Жоғары термостабильдік;
- Физикалық және химиялық тұрақтылық жоғары;
- Кристалдық тор механикалық беріктік береді.

Түсініктеме:

Стереокомплекс — бұл аморфтық интерполимерлік комплекстерге қарағанда **тұрақты және құрылымдық**, сондықтан олар гидрогельдер, пленкалар және биоматериалдарда маңызды.

3. Механизм

3.1. Бастапқы кезең (Initial stage)

- Полимерлер ерітіндіде еркін орналасқан, өзара маңызды байланыс жоқ;
- Сутектік, иондық және ван-дер-Ваальс өзара әрекеттесулері аз;
- Ерітінді аморфтық, тұтқырлық төмен.

3.2. Дағдарыстық кезең (Crisis stage)

- $\Delta G \approx 0$, яғни Гиббс энергиясы минималды;
- Полимерлер бір-біріне жақындап, молекулааралық өзара әрекеттесулер күшейеді;
- Кристалдық немесе полукристалдық құрылым қалыптаса бастайды;
- Ерітінді тұтқырлығы кенет өседі, фазалық бөліну байқалуы мүмкін.

3.3. Тұрақты кешен (Stable stage)

- Полимерлер кристалдық немесе полукристалдық тор түзеді;
- Жүйе жаңа термодинамикалық тұрақты күйге жетеді;
- Структура физикалық және химиялық тұрғыдан тұрақты;
- Еріткіште баяу ериді, механикалық беріктік жоғары.

4. Құрылымдық ерекшеліктер

4.1. Аморфтық vs Кристалдық комплекстер

Қасиеті	Аморфтық комплекс	Стереоконкомплекс (кристалдық/полукристалдық)
Молекулалық реттелу	Жоқ, хаотикалық	Бар, нақты кристалдық тор
Байланыс	Физикалық (Н-bond, ван-дер-Ваальс)	Физикалық + стереохимиялық, тұрақты тор
Тұрақтылық	Орташа, еріткіштің әсерінен өзгеруі мүмкін	Жоғары, термостабильдік жоғары
Еріткіште ерігіштік	Жақсы	Төмен
Механикалық қасиеттер	Икемді	Берік, қатты
Қолдану	Ерітінділер, мерзімді гельдер	қысқа Тұрақты гидрогельдер, пленкалар, биоматериалдар

4.2. Кристалдық құрылым мысалдары

- PLLA/PDLA стереоконкомплекс PLA – торлы құрылым, кристалдық домендер;
- PLA стереоконкомплексерінде енділілік (enantiomer) маңызды, дұрыс орналасқан молекулалық жолақтар кристалдық тор түзеді.

5. Физикалық және химиялық факторлар

1. **Полимерлік молекулалардың стерео үйлесімі:**
 - Enantiomer немесе тактикалық құрылым дұрыс үйлессе, стереоконкомплекс тұрақты болады.
2. **Температура:**

- Жоғары температурада Н-байланыс әлсірейді, бірақ кристалдық тор сақталады.

3. **pH және иондық күш:**

- Электростатикалық өзара әрекеттесулер тордың тұрақтылығын аздап өзгерте алады.

4. **Концентрация:**

- Полимер концентрациясы жеткілікті болса, кристалдық тор қалыптасады.

6. Қолдану салалары

1. **Фармацевтика:**

- Стереокөмлекс PLA гидрогельдері;
- Controlled release дәрі тасымалдау жүйелері;

Биосәйкестілігі жоғары биополимерлі құрылымдар. Міне, сіз берген **Қолдану салалары: Фармацевтика** бөлімін кеңейтіп, толық сипаттау:

Қолдану салалары: Фармацевтика

Стереокөмлекстер фармацевтикада кеңінен қолданылады, себебі олар:

- **Тұрақты және биосәйкестілік қасиеттерге ие**, яғни организмге қауіпсіз;
- **Механикалық және термиялық беріктікке ие**, яғни дәрі тасымалдау жүйелерінде тұрақты жұмыс істейді;
- **Контрольді босатуды (controlled release) қамтамасыз етеді**, дәріні қажет мөлшерде және ұзақ уақыт бойы шығара алады.

1. Стереокөмлекс PLA гидрогельдері

- PLA (полилактид) стереокөмлекстері суда гель түзіп, **биосәйкестілігі жоғары** құрылымдар жасайды;
- Гидрогель полимер желісі арқылы **су молекулаларын ұстап**, дәріні баяу шығару үшін матрица ретінде қызмет етеді;
- Қолдану мысалы: инъекциялық гелдер, жараларды қалпына келтіру, дәнекерлеуші матрица.

2. Controlled release дәрі тасымалдау жүйелері

- Стереокөмлекс PLA гидрогельдері **дәріні баяу және басқарылатын түрде босата алады**;
- Артықшылықтары: дәрі концентрациясын тұрақты ұстап, терапевтикалық тиімділікті арттырады;
- Қолдану мысалы: онкологиялық препараттарды локалды жеткізу, гормондық терапия, антибиотиктерді ұзақ мерзімдік жеткізу.

3. Биосәйкестілігі жоғары биополимерлі құрылымдар

- PLA стереокөмлекстері организмде **қолайлы деградация** қасиетіне ие (биодеградацияға бейім);
- Ферменттер немесе жасушалармен **иммобилизация** үшін қолданылады;
- Қолдану мысалы: жасушалық терапия, тін инженериясы, импланттық материалдар.

2. Қолдану салалары: Материалтану

Стереокомплексстер материалтануда жоғары механикалық беріктік, термостабильдік және құрылымдық тұрақтылық қасиеттерімен ерекшеленеді. Олардың қолданылуы бірнеше бағытта дамуда:

1. Мембраналар және пленкалар

- Стереокомплекс PLA немесе басқа полимерлерден жасалған пленкалар жоғары кристалдық торға ие, сондықтан еріткіштерге төзімді, ұзақ мерзімді қызмет көрсетеді;
- Мембраналар сүзу, газ өткізгіштік, биосәйкестілік қасиеттерін қамтамасыз етеді;
- Қолдану мысалы: биоразлагаемые сүзгі жүйелері, қоршаған ортаға арналған нанопленкалар, медициналық қорғаныш пленкалар.

2. Механикалық беріктік қажет құрылымдар

- Кристалдық стереокомплексстер материалдың беріктігін арттырады, қаттылық пен термостабильділік береді;
- Бұл қасиет құрылымдық және инженерлік материалдарда маңызды;
- Қолдану мысалы: биомедициналық импланттар, инженерлік құрылғылар, берік пленкалар мен 3D-пішіндер.

3. 3D-желілер және интеллектуалды материалдар

- Стереокомплексстер 3D-желілер мен торлы құрылымдарды жасауға қолайлы, себебі молекулалық тор тұрақтылық береді;
- Интеллектуалды материалдар (stimuli-responsive materials) температура, рН немесе жарыққа жауап береді;
- Қолдану мысалы: тін инженериясында жасанды матрица, биодеградацияға қабілетті 3D-принт материалдары, сенсорлық құрылғылар.

3. Қолдану салалары: Биотехнология

Стереокомплексстер биотехнологияда биосәйкестілігі жоғары, тұрақты және функционалды құрылымдар жасау үшін қолданылады. Олар ферменттер мен жасушаларды иммобилизациялау және гидрогельдер жасауға өте ыңғайлы.

1. Ферменттер мен жасушаларды иммобилизациялау

- Стереокомплекс гидрогельдері ферменттер мен жасушаларды полимерлік матрицада тұрақты ұстау мүмкіндігін береді;
- Бұл ферменттердің немесе жасушалардың биологиялық белсенділігін ұзақ уақыт сақтауға мүмкіндік жасайды;
- Қолдану мысалы: биокатализаторлар, биосенсорлар, жасушалық культивация жүйелері.

2. Биосәйкестілігі бар гидрогельдер

- Стереокомплекс гидрогельдері организмде қауіпсіз және биодеградацияға қабілетті;
- Гидрогельдер су молекулаларын ұстап, дәріні баяу босата алады, сонымен қатар жасушалар мен биомолекулалар үшін қолайлы орта жасайды;
- Қолдану мысалы: тін инженериясы, controlled release дәрі тасымалдау жүйелері, жараларды қалпына келтіру, биомедициналық импланттар.

7. Мысалдар

Полимерлер	Түрі	Қасиеттер
PLLA + PDLA	Стереокөмплес PLA	Кристалдық термостабильдік, топ, release controlled
PAA + PEG	Аморфтық көмплес	Гидрогель, судағы ерітінді, қысқа мерзімді гель
Poly(L-lactide)-co-glycolide + PDLA	Стереокөмплес	Биодеградацияға тұрақты, механикалық беріктік

Қайталау сұрақтары:

1. Стереокөмплес дегеніміз не?
2. Стереокөмплес мен аморфтық интерполимерлік көмплесердің айырмашылығы қандай?
3. Кристалдық немесе полукристалдық топ стереокөмплесіе қалай түзіледі?
4. Н-bond және ван-дер-Ваальс өзара әрекеттесулері стереокөмплес тұрақтылығына қалай әсер етеді?
5. PLLA және PDLA комбинациясының ерекшеліктері қандай?
6. Температура және рН стереокөмплес құрылымына қалай әсер етеді?
7. Стереокөмплесердің фармацевтикадағы қолдану мысалдары қандай?
8. Стереокөмплесердің механикалық беріктігі қайдан шығады?
9. Аморфтық және кристалдық көмплесердің ерігіштік қасиеттері қалай ерекшеленеді?
10. Controlled release жүйелерінде стереокөмплесердің артықшылығы неде?

8. Сілтемелер (Библиография)

1. Im, S.H.; Im, D.H.; Park, S.J.; Chung, J.J.; Jung, Y.; Kim, S.H. *Stereocomplex Polylactide for Drug Delivery and Biomedical Applications: A Review*. *Molecules*, 2021, 26(10): 2846. <https://doi.org/10.3390/molecules26102846>
2. Luo, F.; et al. *Recent Progress in Enhancing Poly(Lactic Acid) Stereocomplex Formation*. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 688. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00688>
3. Wei, D.Y.; Chen, N.; Yin, Z.W.; Li, Y.-B.; Zheng, G.-F.; Bian, J.-J.; Pan, H.-W.; Guo-Qiang W.; He, L.-T.; Zhao, Y.; Zhang, H.-L. *Crystallization Properties, Heat Resistance, and Hydrolytic Resistance of Poly(L-lactide)/Poly(D-lactide) Blend Enhanced by In situ Formation of Stereocomplex Polylactide*. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2025, 43: 1549-1564. <https://doi.org/10.1007/s10118-025-3385-8>
4. Slager, J. *Biopolymer Stereocomplexes*. *Biopolymers*, 2003; 70: 93-102. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12706050>