

Вацадзе Сергей Зурабович

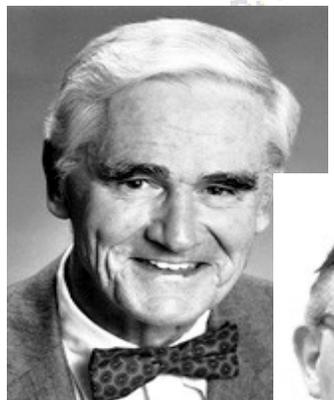
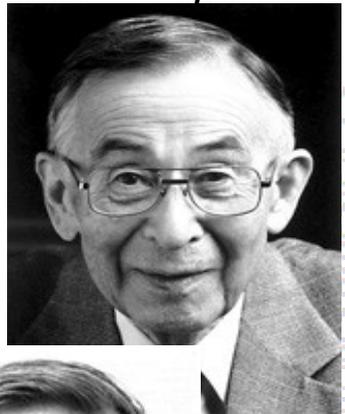
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ХИМИЯ: концепции и перспективы

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
НИЛ Биологически активных органических соединений, кафедра
органической химии,
Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова
szv@org.chem.msu.ru

1987

Ч. Педерсен

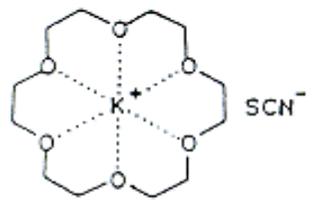
Доналд Джеймс Крам, Жан Мари Лен и Чарльз Педерсен
 «За разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями высокой избирательности».



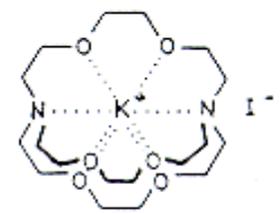
Д. Д. Крам



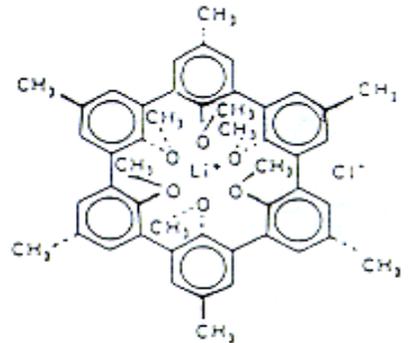
Ж. М. Лен



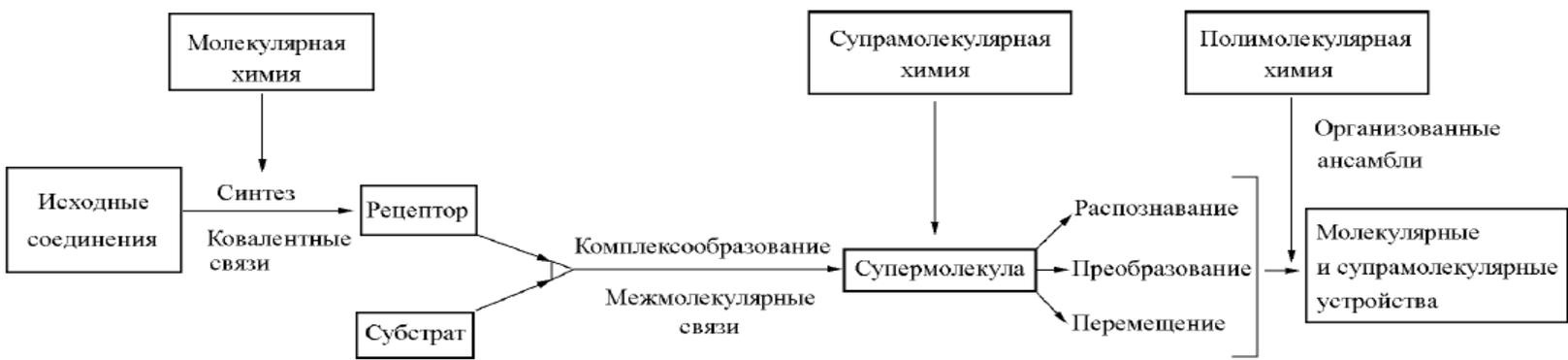
Crown ether complex according to Pedersen



cryptand complex = cryptate according to Lehn



host-guest complex according to Cram



1987

Рис. 1. Схема перехода от молекулярной химии к супрамолекулярной



**Декан химического
факультета МГУ, академик
РАН, профессор
В. В. Лунин**

**Лауреант Нобелевской
премии по химии,
профессор
Ж.-М. Лен**

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

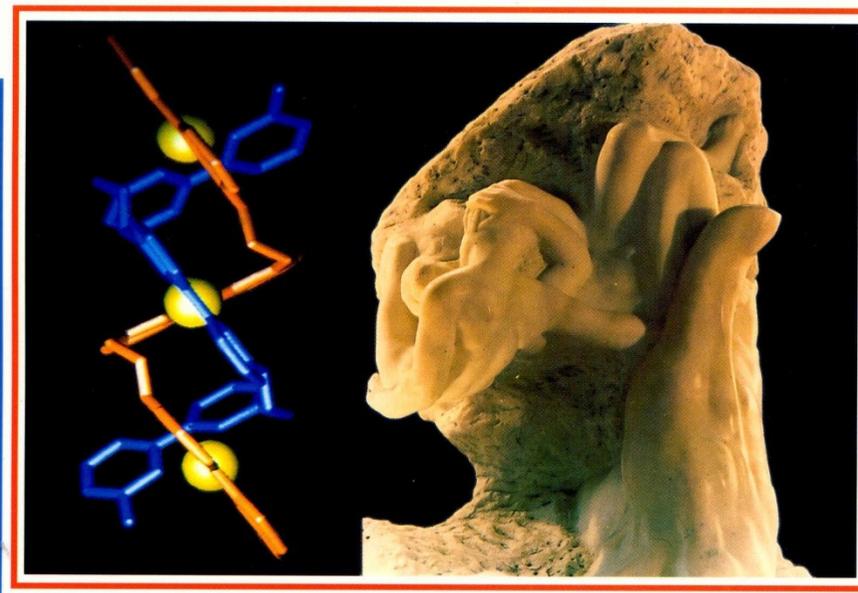
S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

Введение

JEAN-MARIE LEHN

SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY



CONCEPTS AND PERSPECTIVES



ЖАН-МАРИ ЛЕН

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ

ХИМИЯ

Концепции
и перспективы



Уровни организации материи:

элементарная частица – ядро - атом – молекула – **супермолекула** – **супрамолекулярный ансамбль** -- клетка - - организм



Супрамолекулярная химия – химия за пределами молекул, изучает организованные ансамбли более высокого уровня сложности, такие как ассоциаты двух (и более молекул), удерживаемые межмолекулярными силами

Жан-Мари Лен «Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы», Новосибирск, Наука, 1998, с. 22

Супермолекулы – хорошо определенные, дискретные олигомолекулярные образования, возникающие за счет межмолекулярной ассоциации нескольких компонентов в соответствии с некоторой программой, работающей на основе принципов молекулярного распознавания

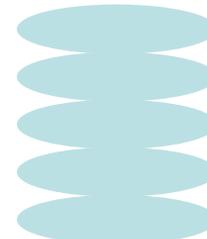
Супрамолекулярные ансамбли – полимолекулярные ассоциаты, возникающие в результате спонтанной ассоциации компонентов в специфическую фазу (пленка, слой, мембрана, везикула, мицелла, мезоморфная фаза, кристалл)

олигомолекулярная

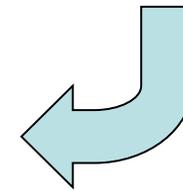
полимолекулярная

нековалентно-связанные
ансамбли из нескольких
компонентов

ассоциаты большого
количества компонентов



пленка, слой, мембрана,
везикула, мицелла,
мезоморфная фаза, гель,
кристалл

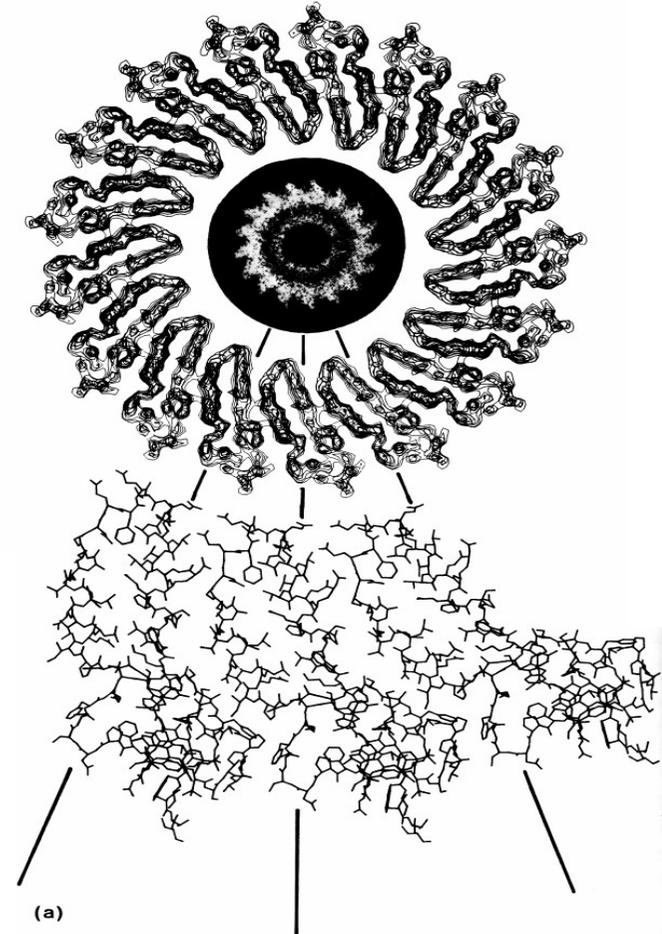
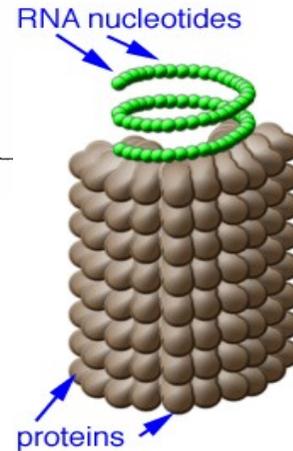
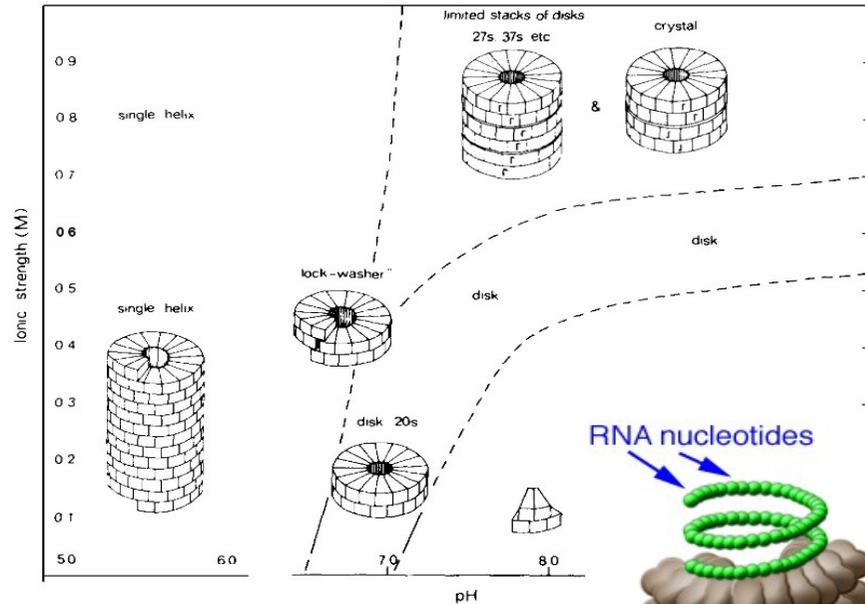
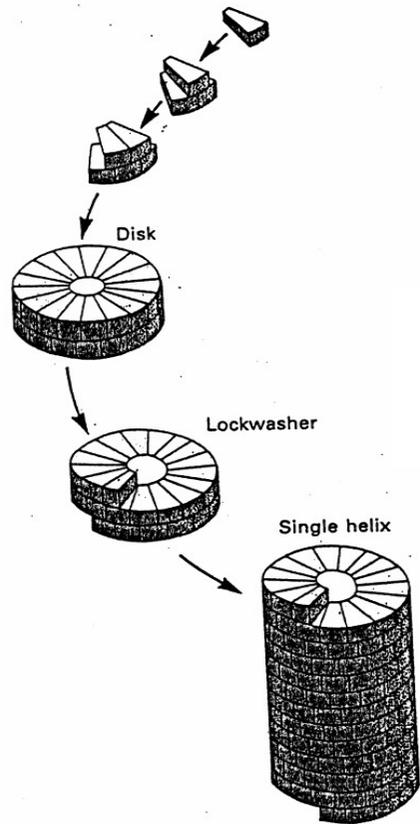


Изучение **синтеза, устойчивости и динамики** искусственных многокомпонентных супрамолекулярных ансамблей является важным элементом для понимания процессов самоорганизации и молекулярного распознавания в природе. Кроме того, этот подход позволяет получать новые классы материалов и устройств для технологий будущего.

Перспективы построения все более сложных суперструктур с использованием **нековалентного синтеза** зависят от нашего понимания того, как отдельные компоненты будущей системы связаны между собой, как можно управлять этим связыванием с точки зрения супрамолекулярных взаимодействий (**распознавание**) и внешнего воздействия (**переключение**).

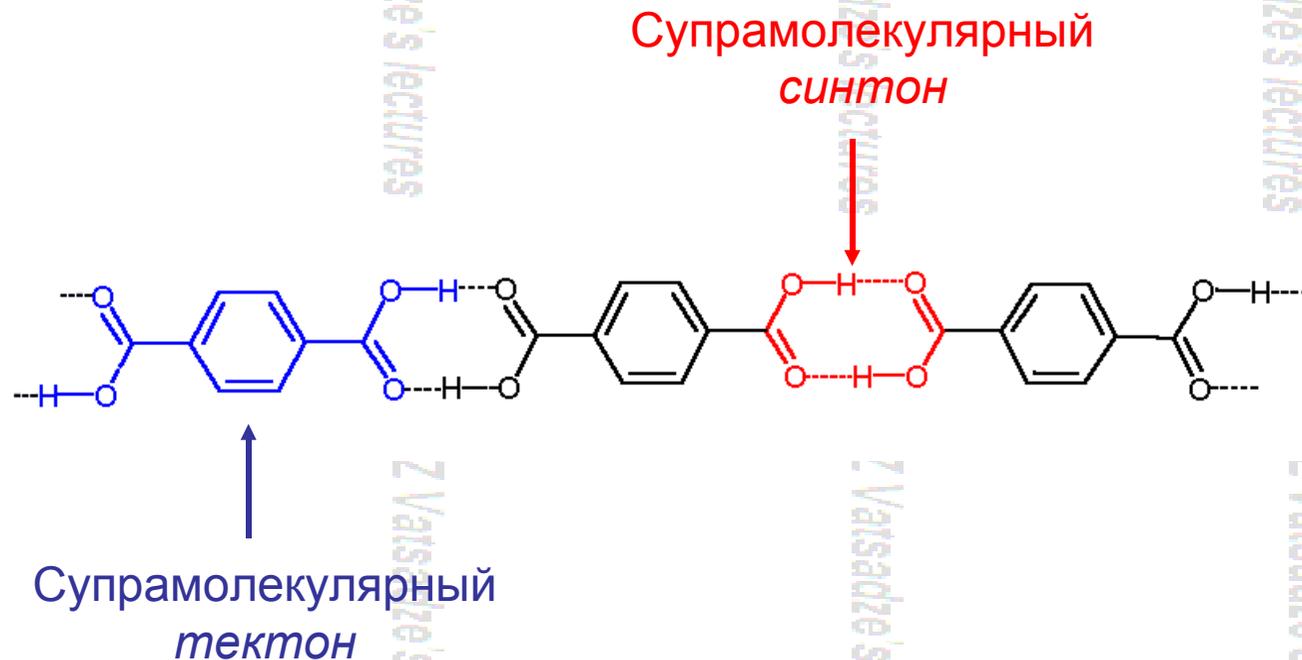
САМООРГАНИЗАЦИЯ вируса табачной мозаики

Введение



из 2130 белковых субъединиц + 1 молекулы вирусной РНК

Супрамолекулярные взаимодействия, позволяющие соединять молекулярные строительные блоки (*тектоны*) запрограммированным и воспроизводимым путем (G.R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, 34, 2311)



Супрамолекулярные тектоны

Супрамолекулярные строительные блоки, способные к самосборке в упорядоченные структуры

(J. Wuest, *JACS*, 1991, 113, 4696)

Межмолекулярные взаимодействия =

= Супрамолекулярные синтоны

Ион-ион	100-350 кДж/моль
Ион-диполь	50-200 кДж/моль
Водородная связь	4-120 кДж/моль
Катион-π-система	50-80 кДж/моль
Диполь-диполь	5-50 кДж/моль
π-π-стекинг	0-50 кДж/моль
Металлофильные вз-я	<10 кДж/моль*
Ван-дер-Ваальсовы вз-я	<5 кДж/моль

Также существуют: гидрофобные вз-я; комплексы с переносом заряда

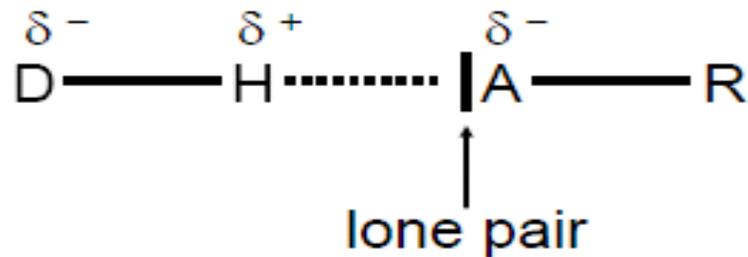
ЧАСТЬ I

Водородная связь



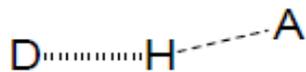
Водородная связь

D Donor
A Acceptor

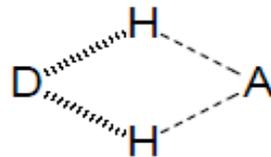


Some gas phase data for intermolecular hydrogen bonds

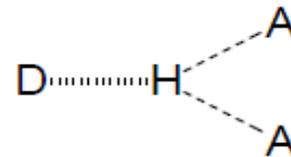
	E (kJmol⁻¹)
[F-H-F]	163
HOH.....OH ⁻	135
MeOH.....H ⁺MeOH	131
DMSO.....H ⁺DMSO	106
MeOH.....MeOH	32
HOHHOH	22



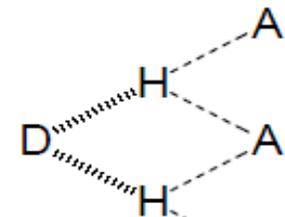
(a)
nearly linear



(b)
bifurcated



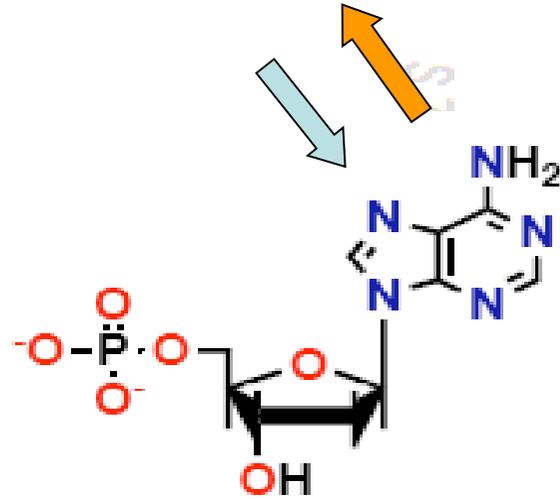
(c)
bifurcated



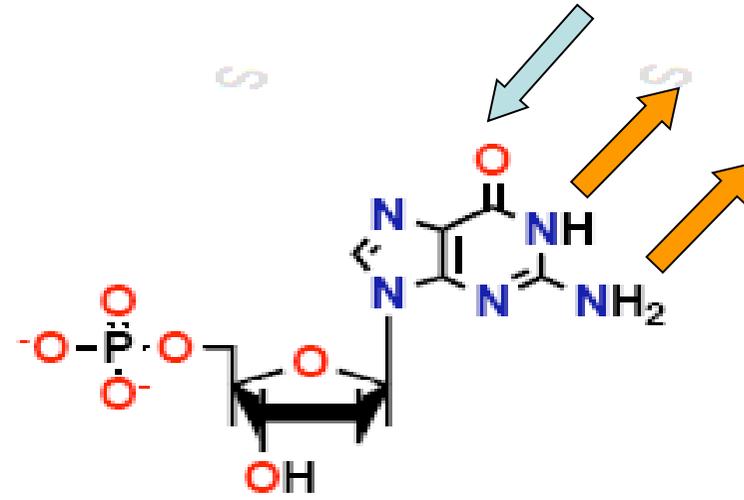
(d)
three center
bifurcated

Водородная связь играет важнейшую роль в Природе....

S 7 Vaisaade's lectures

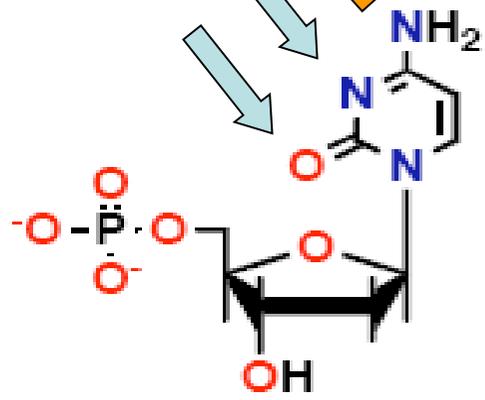


AMP

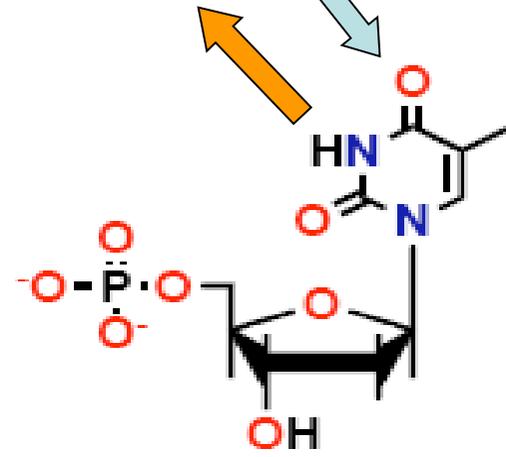


GMP

S 7 Vaisaade's lectures



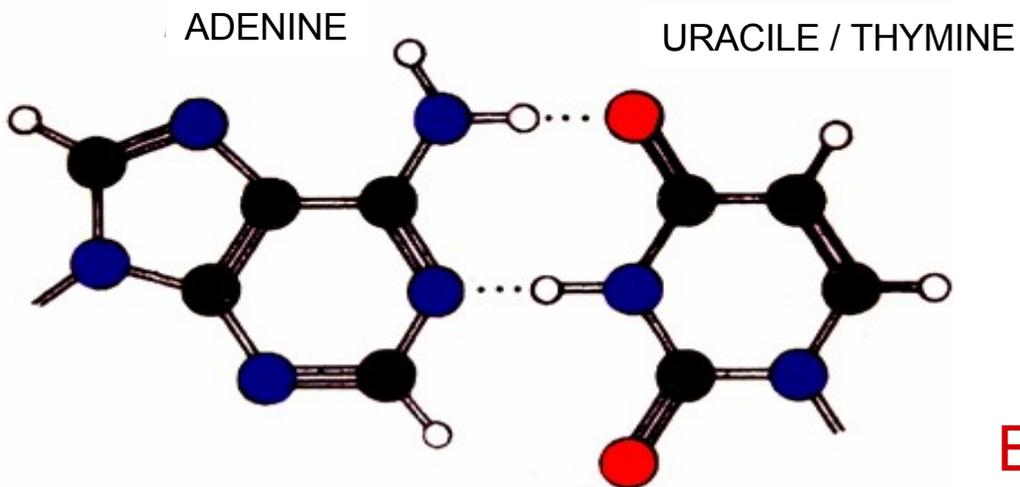
CMP



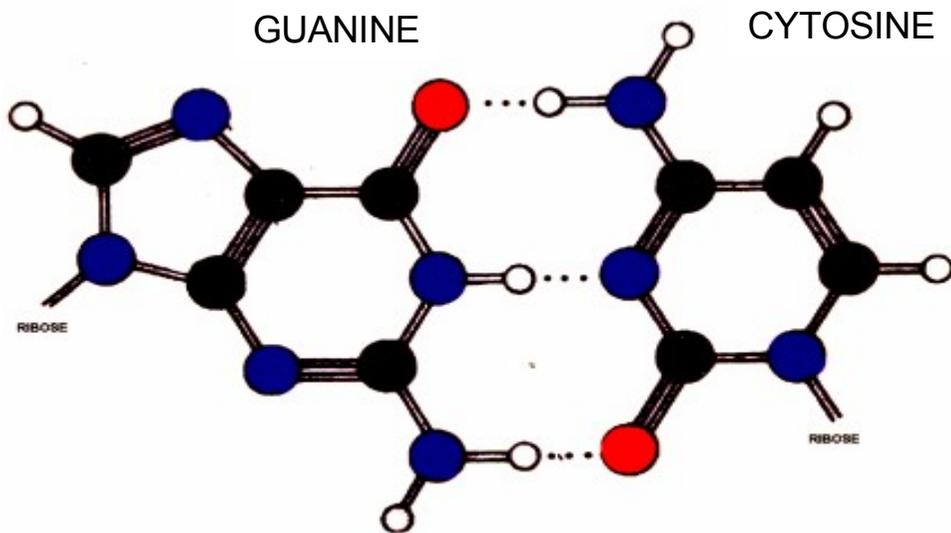
TMP

Водородная связь играет важнейшую роль в Природе....

ДВЕ

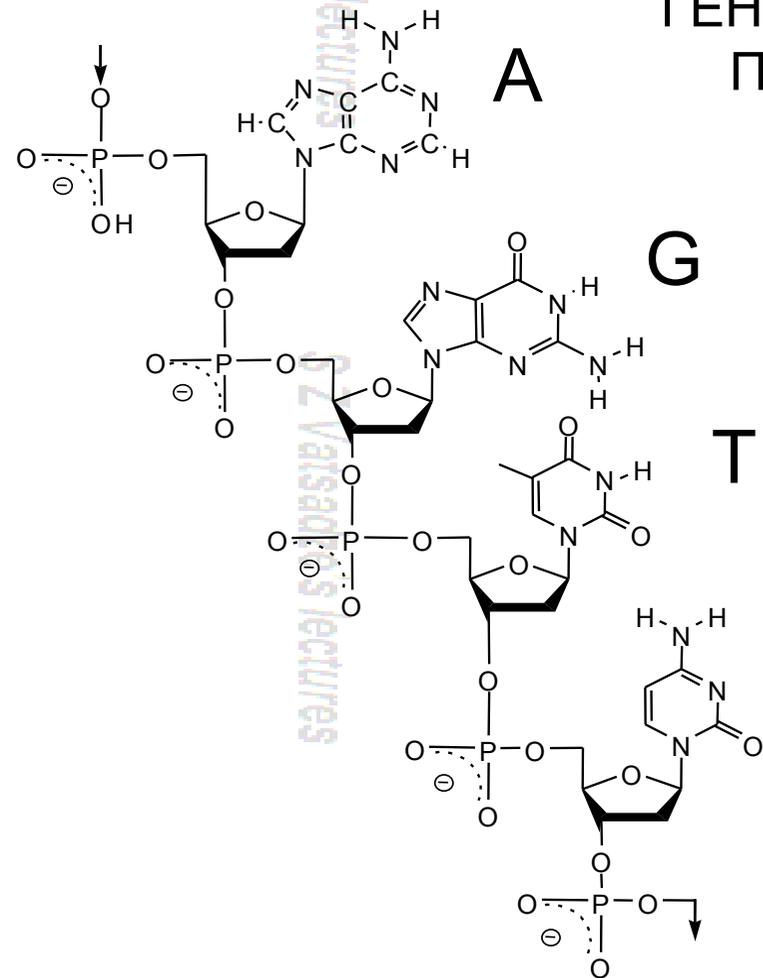


ТРИ



ВОДОРОДНЫЕ связи
между
КОМПЛЕМЕНТАРНЫМИ
сайтами

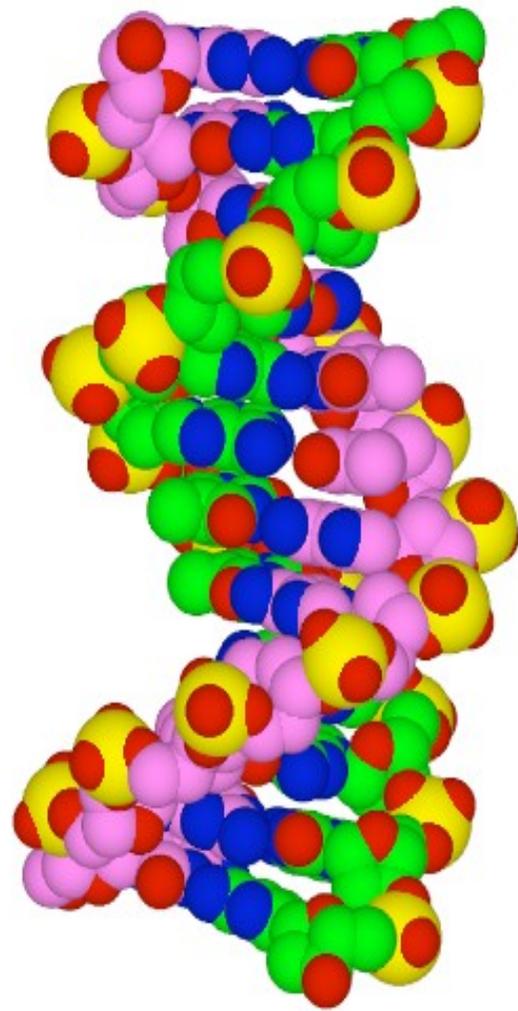
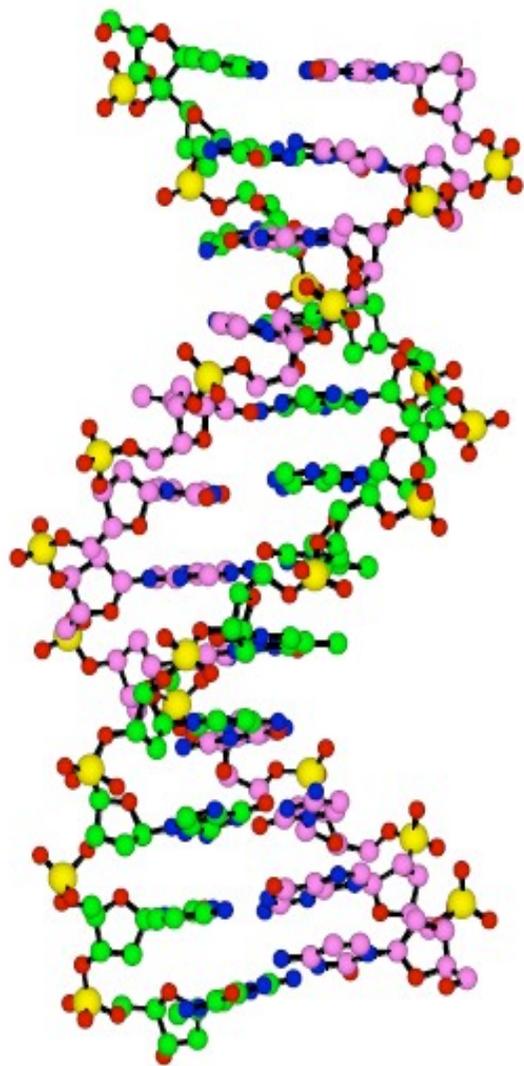
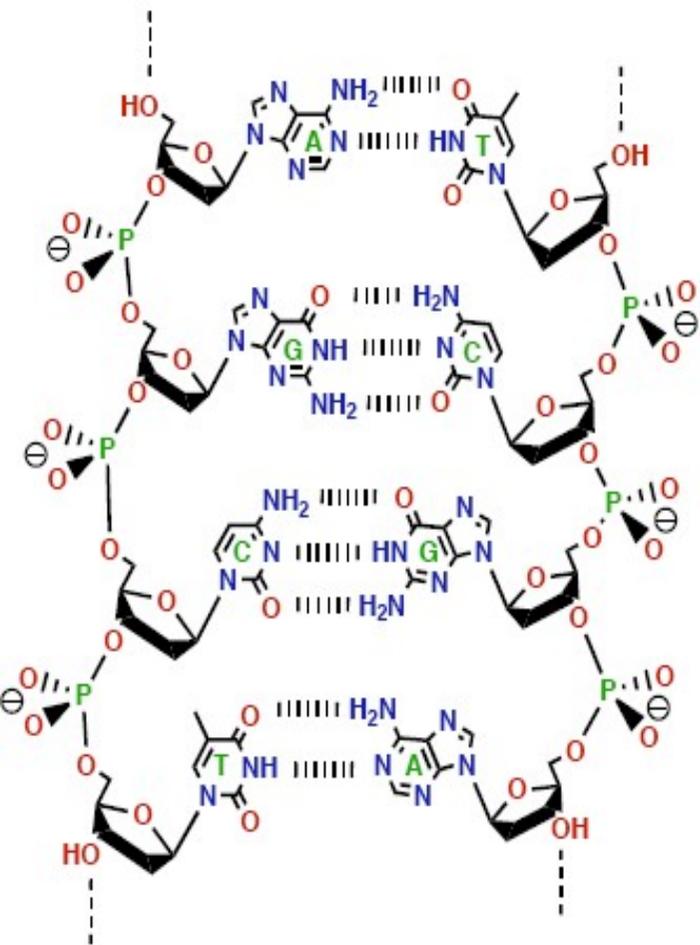
ДВОЙНАЯ СПИРАЛЬ нуклеиновых кислот



ГЕНЕТИЧЕСКАЯ
ПРОГРАММА,
записанная
четырьмя
буквами

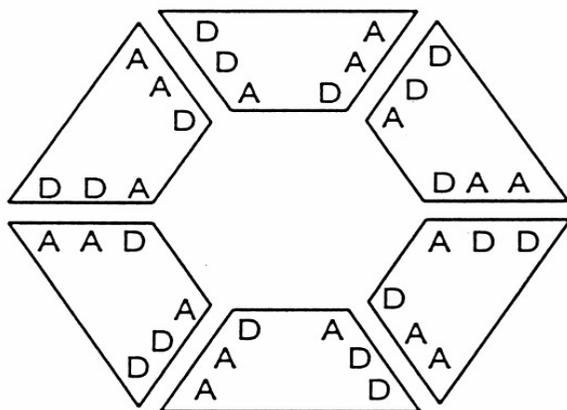


ДВОЙНАЯ СПИРАЛЬ нуклеиновых кислот



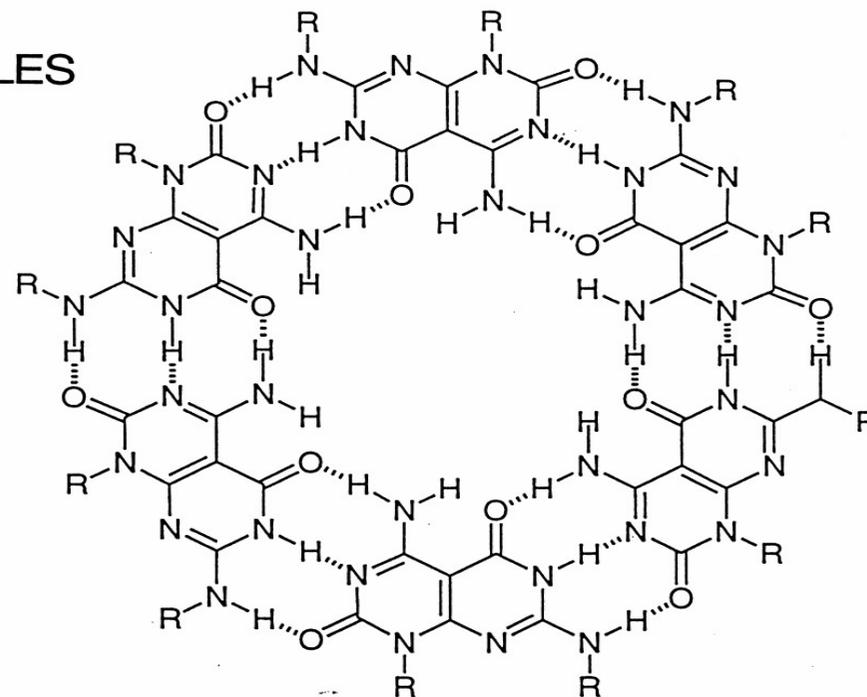
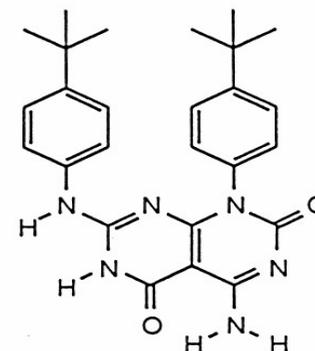
ГОМОКОМПЛЕМЕНТАРНАЯ самосборка

ENFORCED SELF-ASSEMBLY OF SUPRAMOLECULAR MACROCYCLES FROM SELF-COMPLEMENTARY JANUS HETEROCYCLES

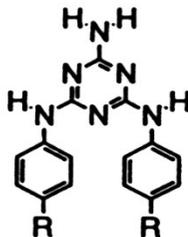
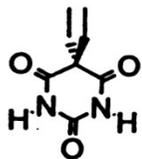


Univocal self-assembly

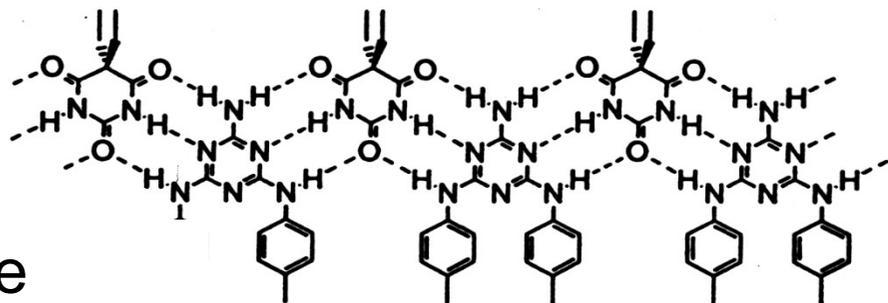
Single supramolecular structure
a supramolecular macrocycle



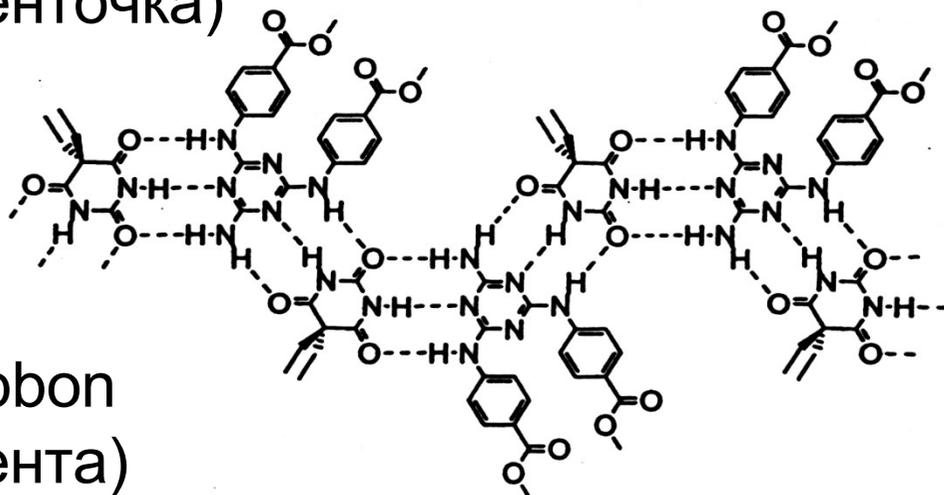
ГЕТЕРОКОМПЛЕМЕНТАРНАЯ самосборка



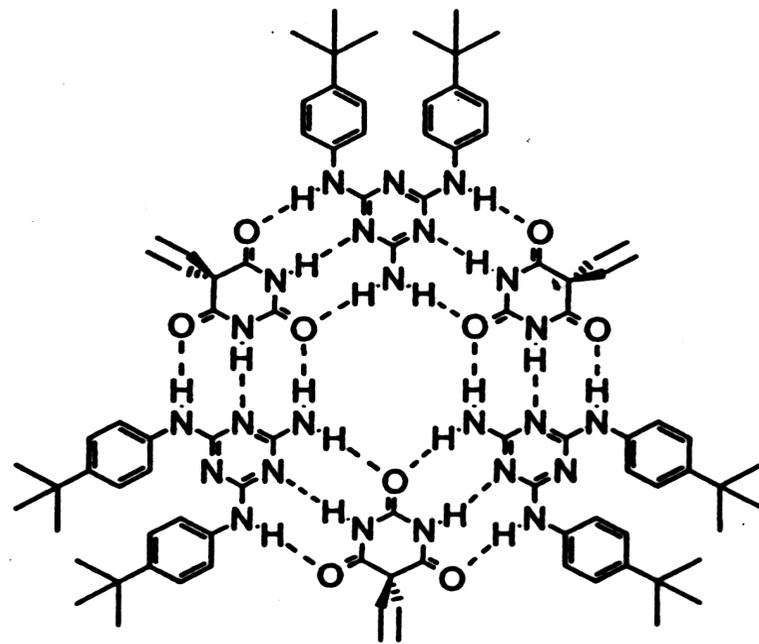
3 возможные супрамолекулярные структуры



Таре
(ленточка)

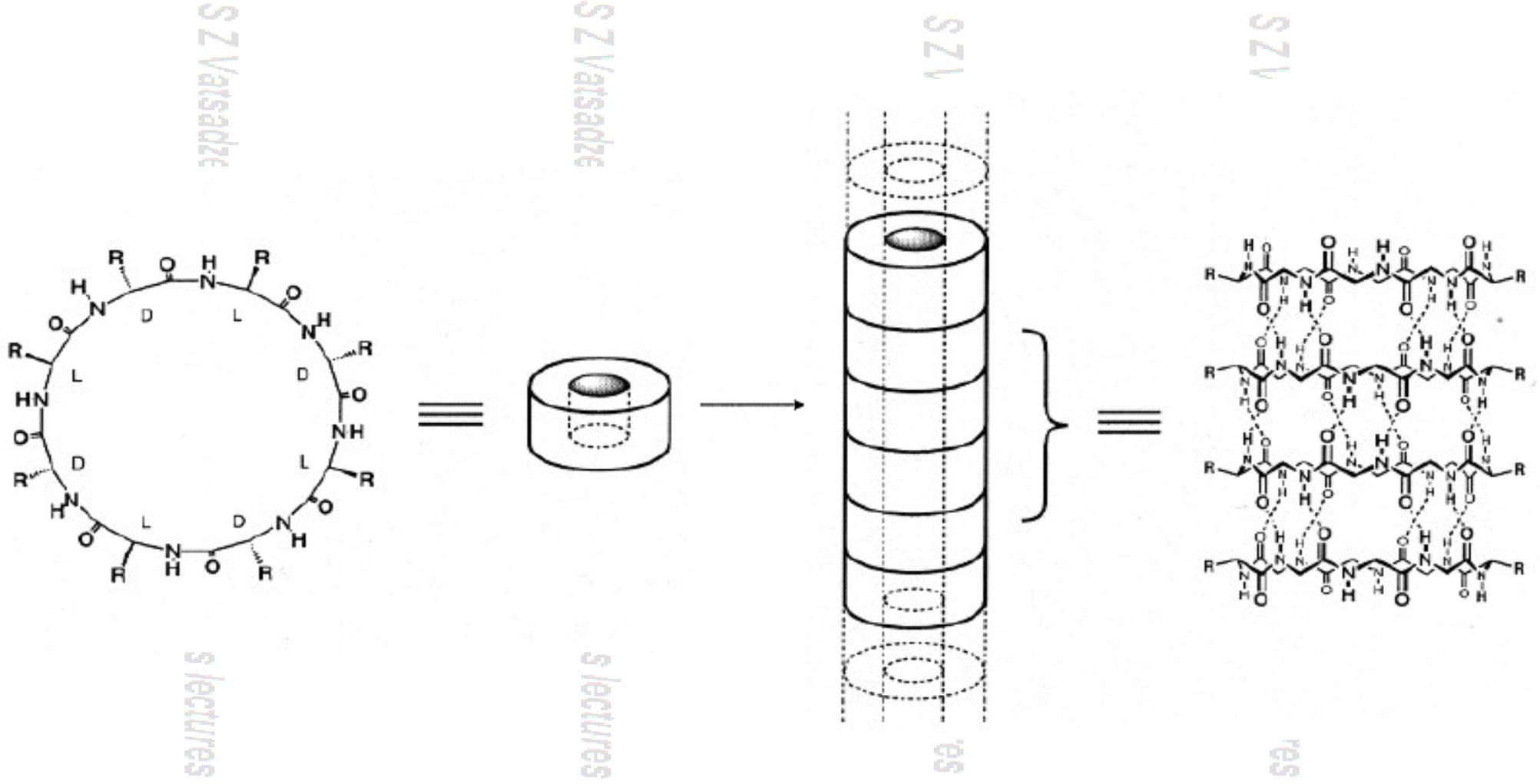


Ribbon
(лента)



Macrocyclic
(макроцикл)

НАНОТРУБКИ на основе циклических пептидов

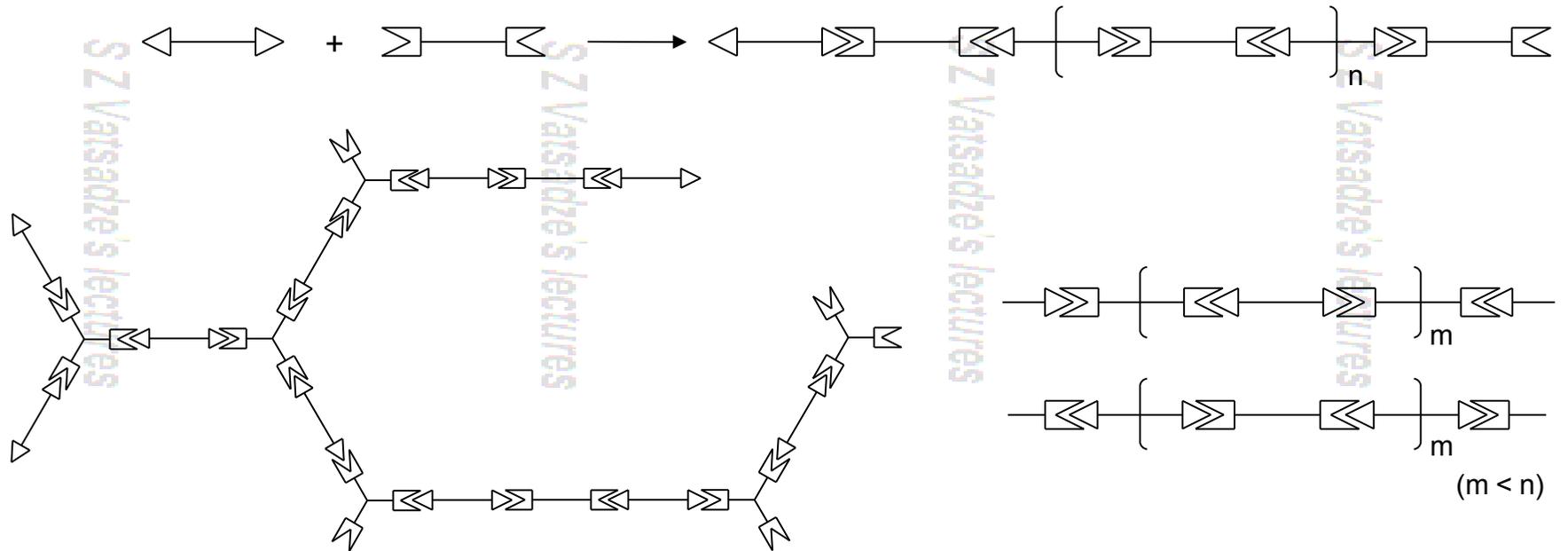
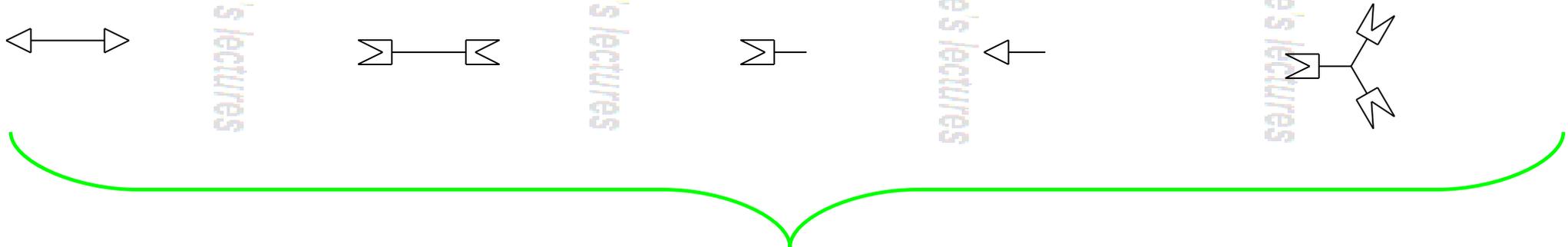


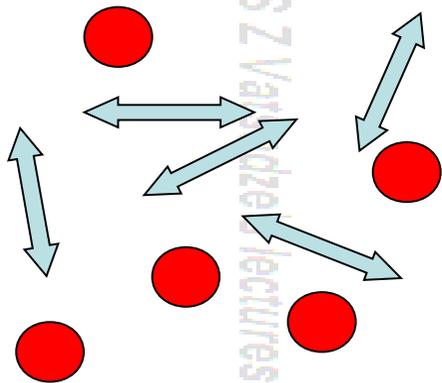
ЧАСТЬ II

Супрамолекулярные полимеры. Общие положения

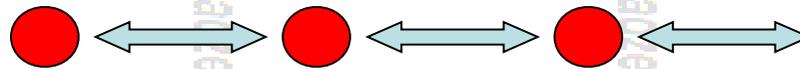
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ полимеры

ПОЛИАССОЦИАЦИЯ **КОМПЛЕМЕНТАРНЫХ** МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ, СВЯЗАННЫХ С ПОМОЩЬЮ **НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ!**

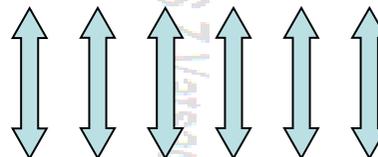
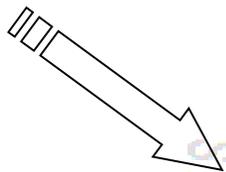




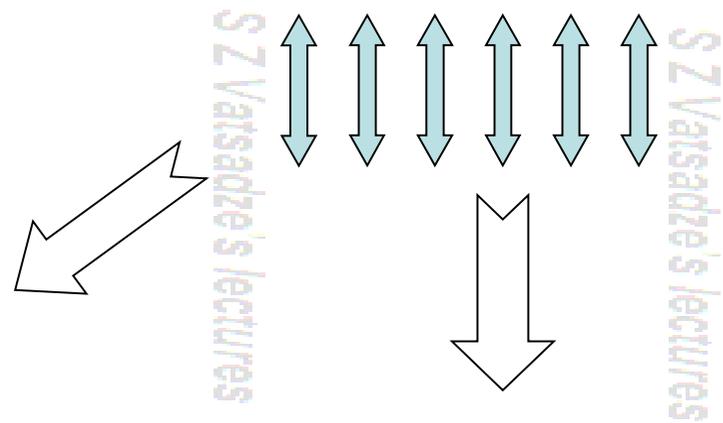
**Хаос;
Изотропия**



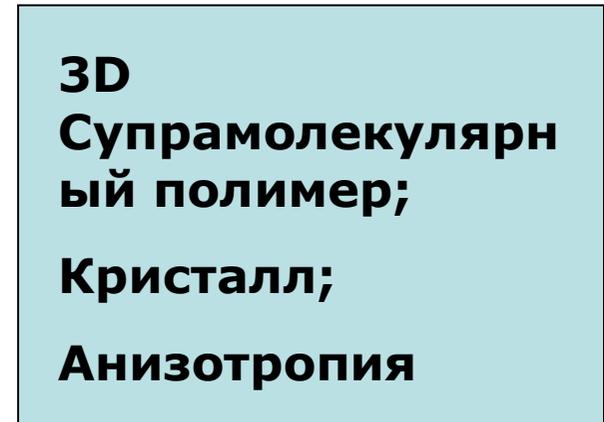
**Одномерная цепочка;
Координационный олигомер;
Анизотропия**

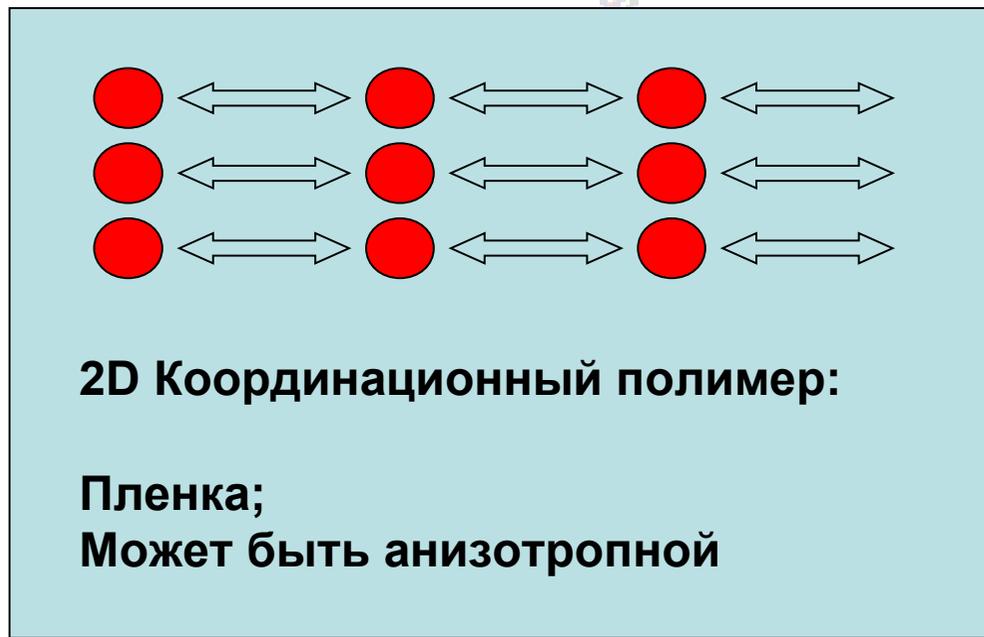
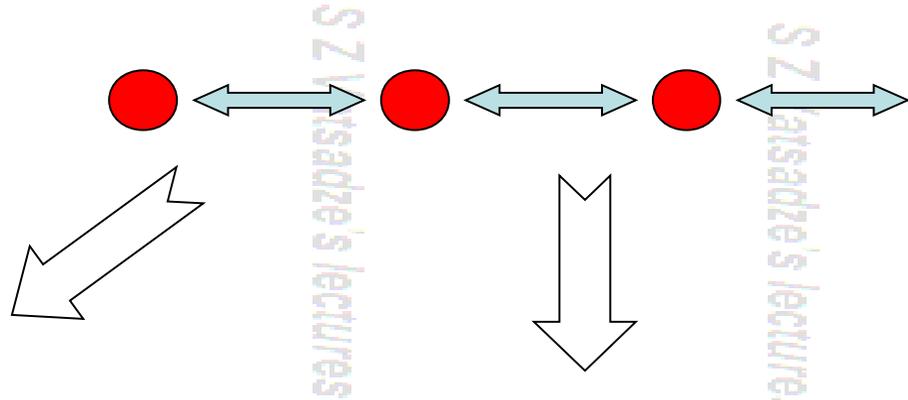
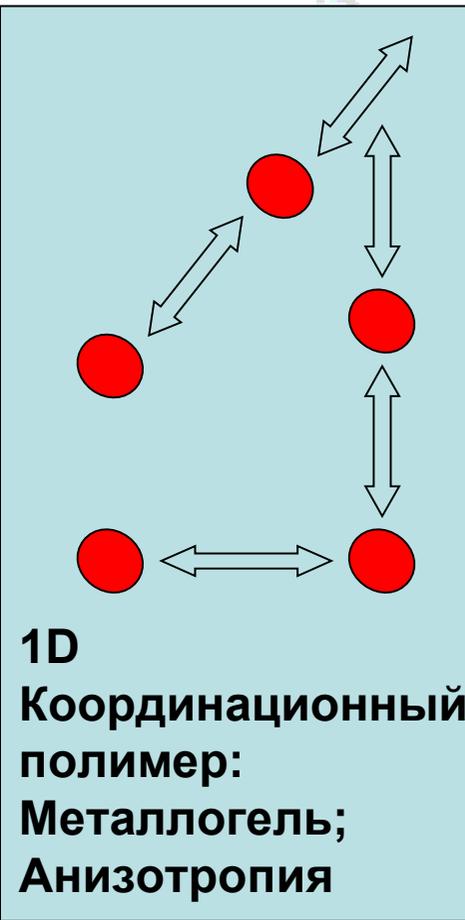


**Одномерная цепочка;
Супрамолекулярный олигомер;
Анизотропия**



Одномерная цепочка;
Супрамолекулярный олигомер;
Анизотропия





ЧАСТЬ III

Супрамолекулярные гели



Ключевые публикации:

- S. Rieth, C. Baddeley, J. D. Badjic, *Prospects in controlling morphology, dynamics and responsiveness of supramolecular polymers*, *Soft Matter*, **2007**, 3, 137–154.
- *Top. Curr. Chem.*, 256, 1–270, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2005**.
- N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Supramolecular gels: Functions and uses*, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 821–836.
- R. G. Weiss, P. Terech (ed.), *Molecular Gels. Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer, **2006**.
- P. Terech, R. G. Weiss, *Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels*, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3133-3159.
- F. M. Menger, K. L. Caran, *Anatomy of a Gel. Amino Acid Derivatives That Rigidify Water at Submillimolar Concentrations*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11679-11691
- K. Sada, M. Takeuchi, N. Fujita, M. Numata, S. Shinkai. *Post-polymerization of preorganized assemblies for creating shapecontrolled functional materials*, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 415–435.
- J.-P. Desvergne, A. G. L. Olive, N. M. Sangeetha, J. Reichwagen, H. Hopf, A. D. Guerzo, *Self-assembling and light-harvesting properties of fluorescent linear condensed aromatic gelators*, *Pure Appl. Chem.*, **2006**, 78, 12, 2333–2339.
- M. Suzuki, T. Sato, H. Shiraib, K. Hanabusa, *Powerful low-molecular-weight gelators based on L-valine and L-isoleucine with various terminal groups*, *New J. Chem.*, **2006**, 30, 1184–1191.
- L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Supramolecular Polymers*, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 4071-4097.
- Andrew R. Hirst, Beatriu Escuder, Juan F. Miravet, and David K. Smith, *High-Tech Applications of Self-Assembling Supramolecular Nanostructured Gel-Phase Materials: From Regenerative Medicine to Electronic Devices*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8002 – 8018

Гели относятся к роду вязкоупругих твердых материалов с протяженной структурой и постоянными во времени (в масштабах эксперимента) макроскопическими размерами [\[\[i\]\]](#). Они образуются из гелирующего органического соединения и жидкости-растворителя, причем концентрация гелирующего агента мала и составляет менее 2 мас.% [2]. В зависимости от гелируемой среды гели делятся на органогели, гидрогели и аэро-(ксеро-)гели [\[\[ii\]\]](#). Гели также классифицируют по природе гелирующего агента: гели высокомолекулярных соединений (полимеров) и низкомолекулярных соединений. В последнем случае супрамолекулярная природа гелей наиболее выражена, и далее речь пойдет именно о них.

[\[i\]](#). Terech P., Weiss R. G. Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels // Chem. Rev. – 1997. – V. 97. – pp. 3133-3160.

[\[ii\]](#). Neralagatta M. Sangeetha, Uday Maitra. Supramolecular gels: Functions and uses // Chem. Soc. Rev. – 2005. – V. 34. – pp. 821-836.

Молекулярный
уровень

Наноруровень

Макроскопический уровень

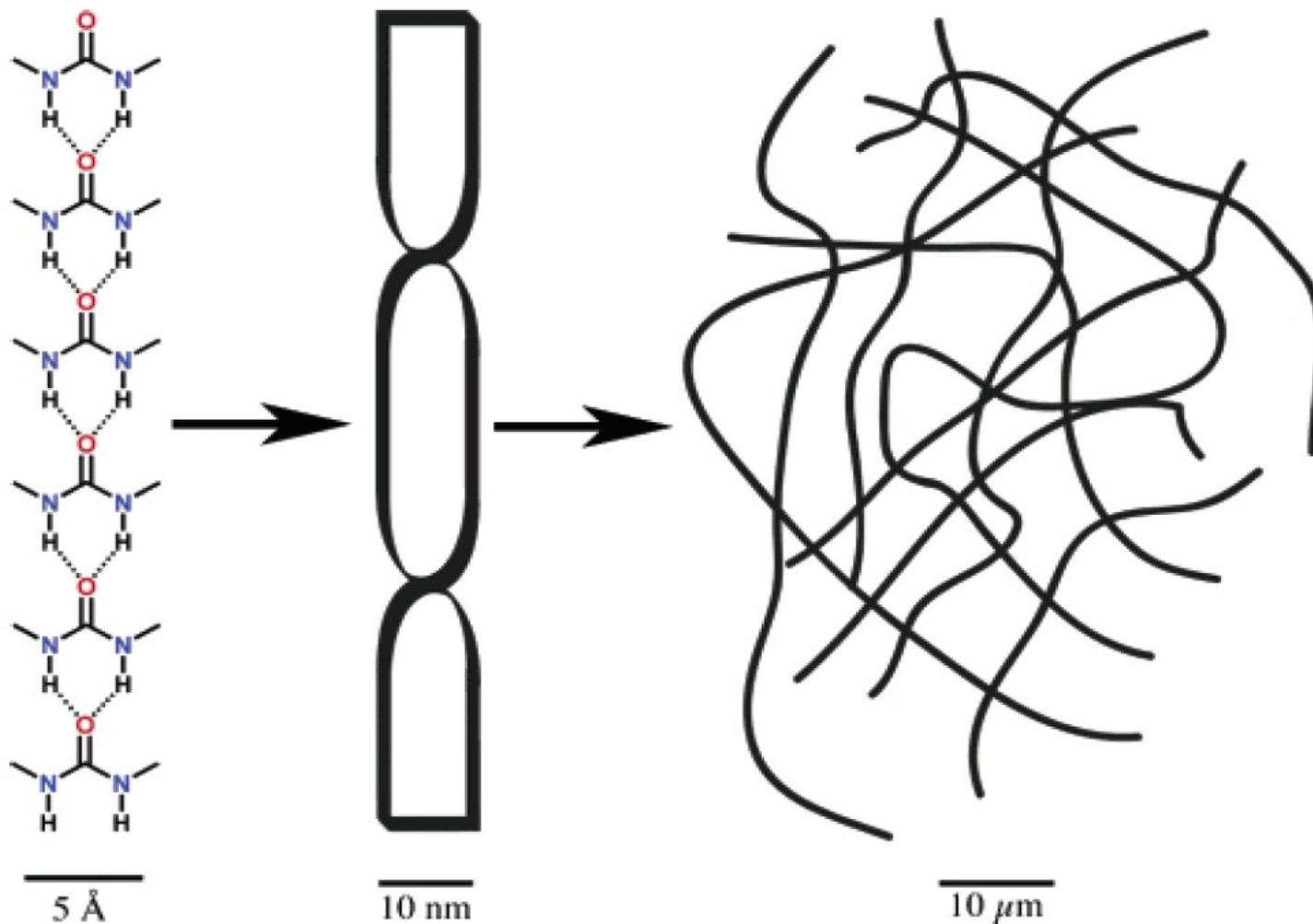
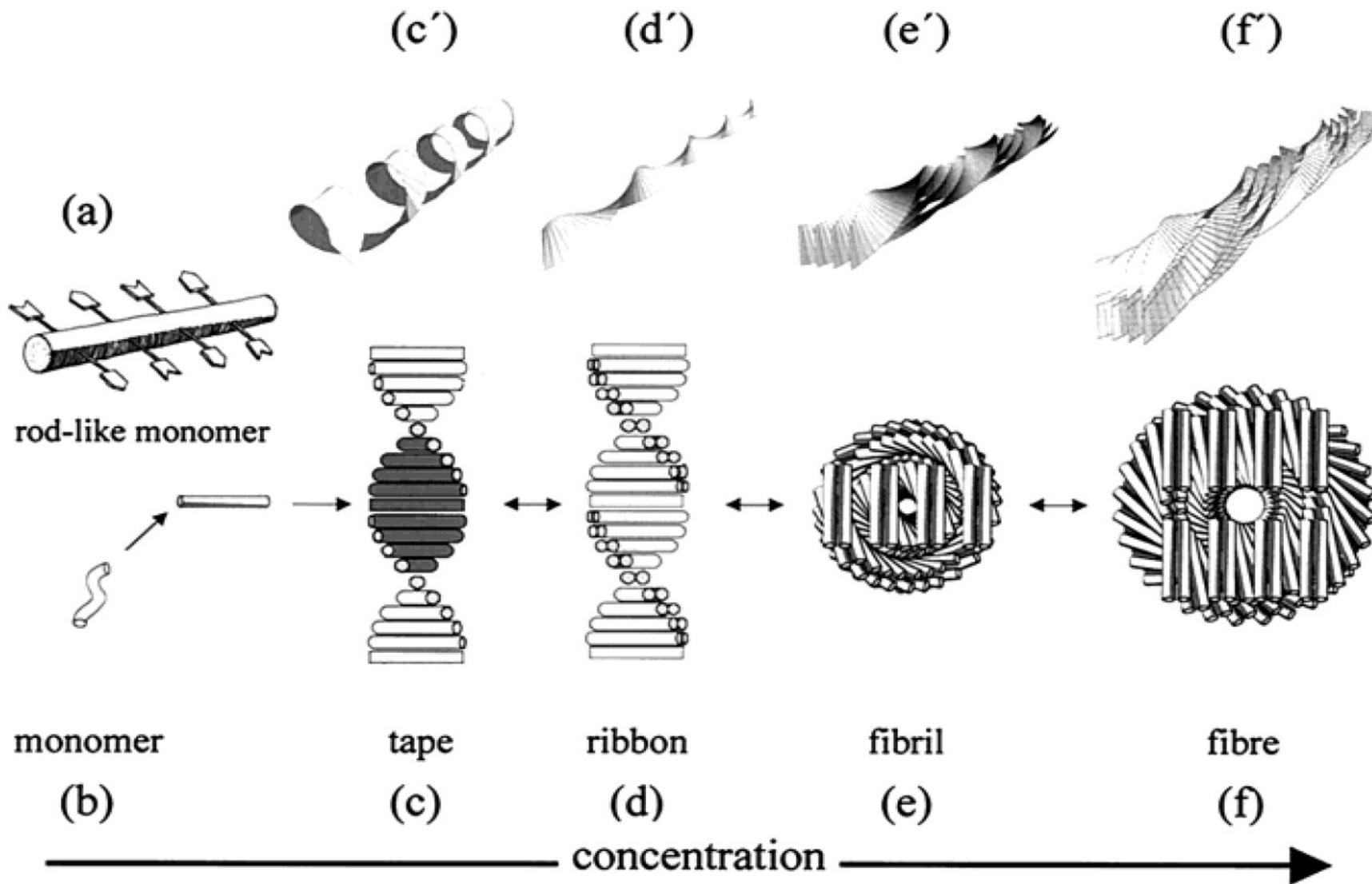
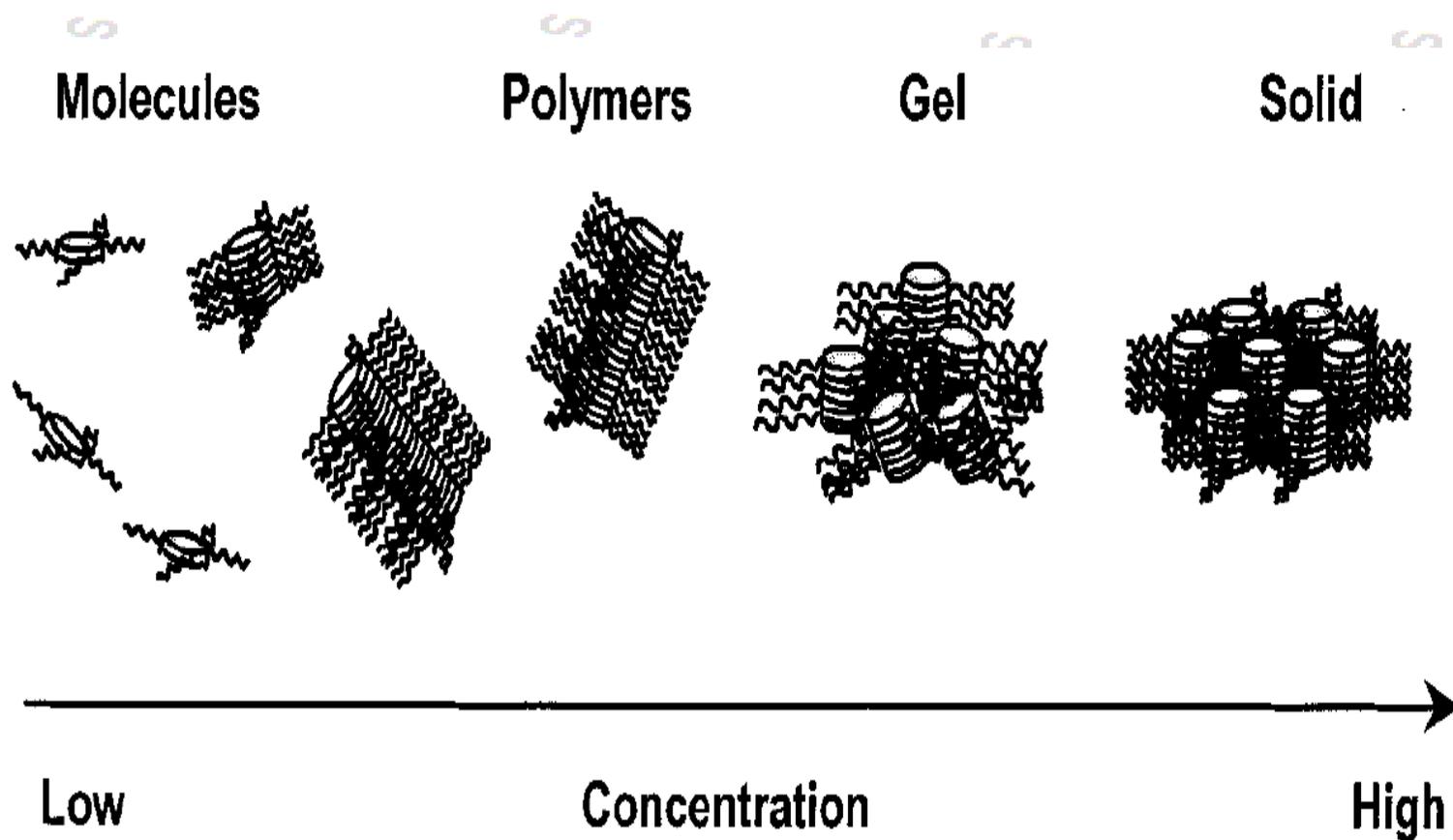


Figure 1. The primary, secondary, and tertiary structure of a self-assembled physical gel.





Self-assembly of discotic molecules with the different aggregates given as a function of concentration.

Так называемые «гели на основе низкомолекулярных соединений» (Low Molecular-Weight Gels) получают из соединений с небольшой молекулярной массой (<3000) [i], [ii]. На микроуровне эти гели представляют собой вытянутые волокноподобные структуры, связанные между собой множественными нековалентными взаимодействиями (водородные связи, Ван дер Ваальсовы взаимодействия, π-π стеклинг и т.д.) [iii]. Явление гелирования органических растворителей некоторыми классами низкомолекулярных органических соединений объясняется тем, что образующаяся трехмерная супрамолекулярная структура захватывает и иммобилизует окружающие молекулы растворителя, как в полости каркаса, так и в результате специфических межмолекулярных взаимодействий [6, [iv]].

S Z Vatsadze's lecture

S Z Vatsadze's lecture

S Z Vatsadze's lecture

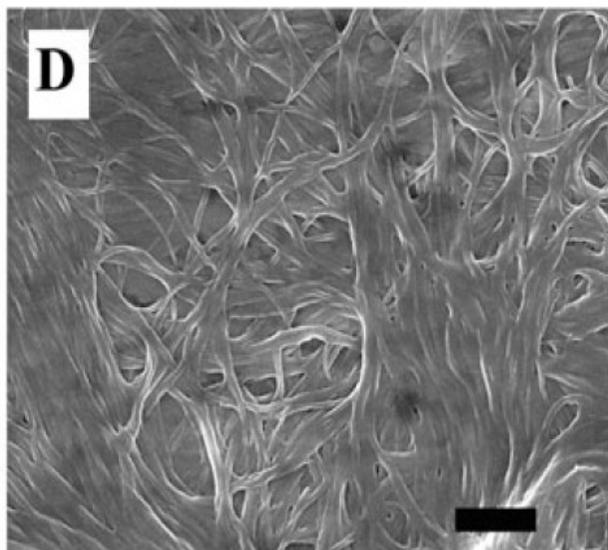
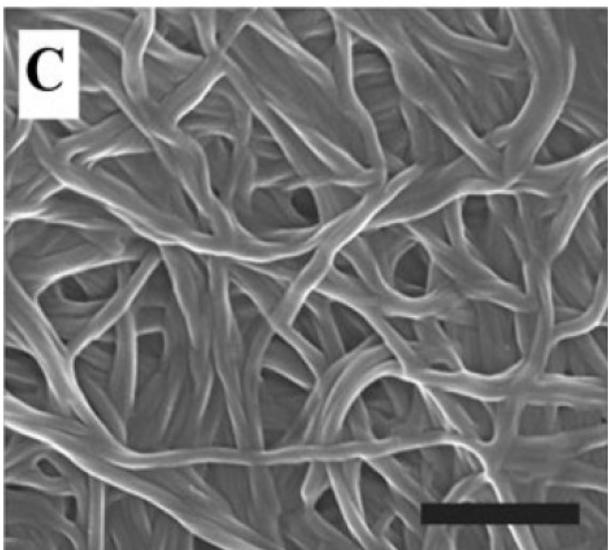
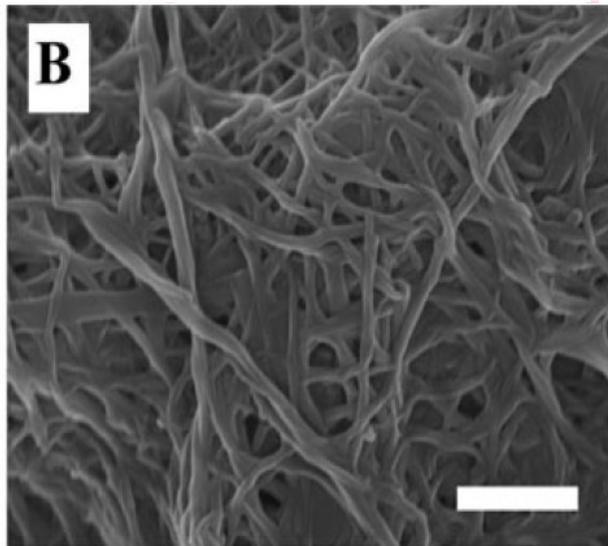
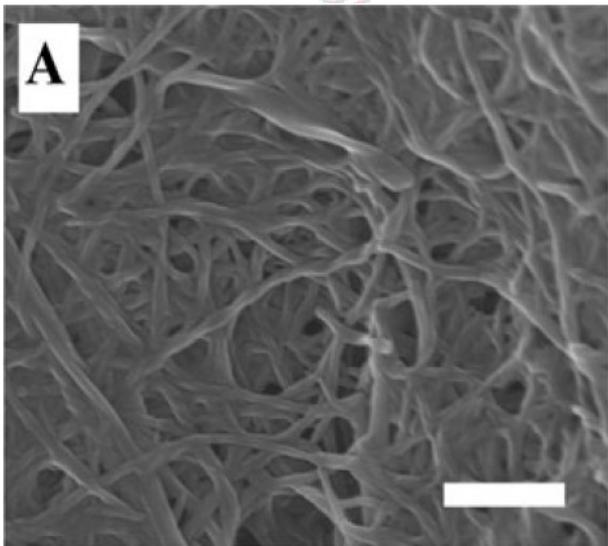
S Z Vatsadze's lecture

[i]. Abdallah D.J., Weiss R.G. Organogels and Low Molecular Mass Organic Gelators // Adv. Mater. – 2000. – V. 12. – № 17. – pp. 1237-1247.

[ii]. Sada K., Takeuchi M., Fujita N., Numata M., Shinkai S. Post-polymerization of preorganized assemblies for creating shape-controlled functional materials // Chem.Soc.Rev. – 2007. – V. 36. – pp. 415-435.

[iii]. Stock H.T., Turner N.J., McCague R. N-(2-carboxybenzoyl)-L-phenylalanylglycine: a low molecular-mass gelling agent // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1995. – pp. 2063-2064.

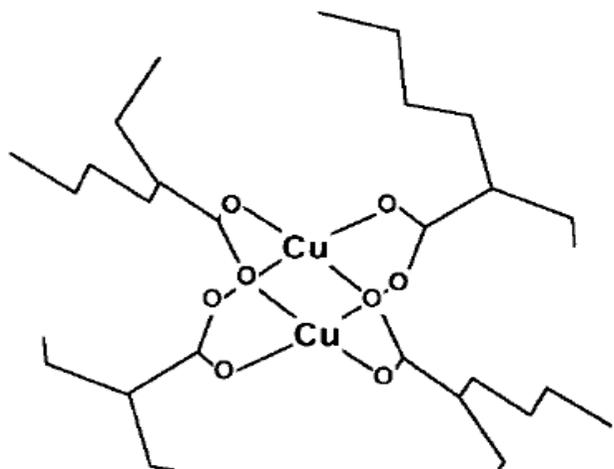
[iv]. Sohna J.-R.S.; Fages F. A trisbipyridine tripodal ligand as toluene gelator. Phase transition-triggered binding of iron(II) // Chem. Commun. – 1997. – pp. 327-328.



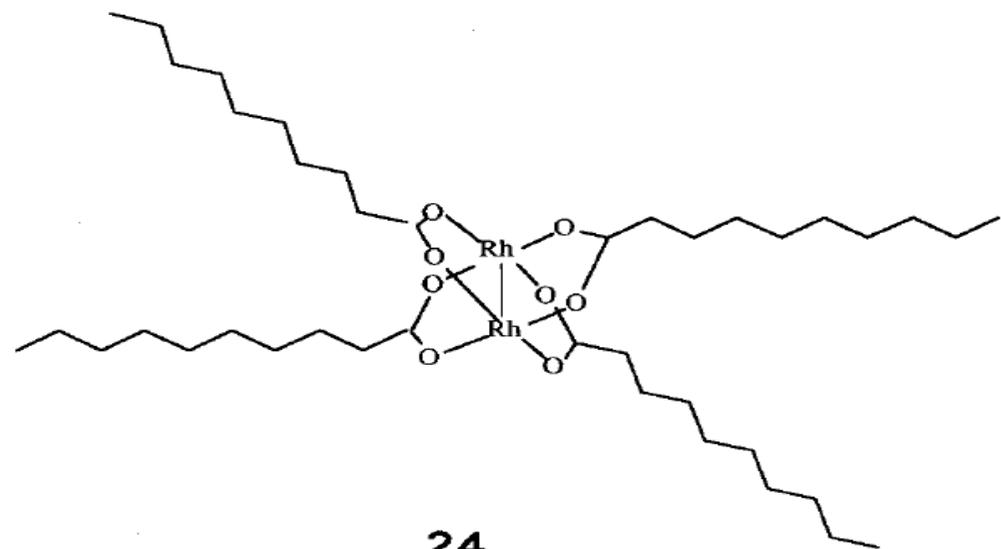
ЧАСТЬ IV

Супрамолекулярные металлогели

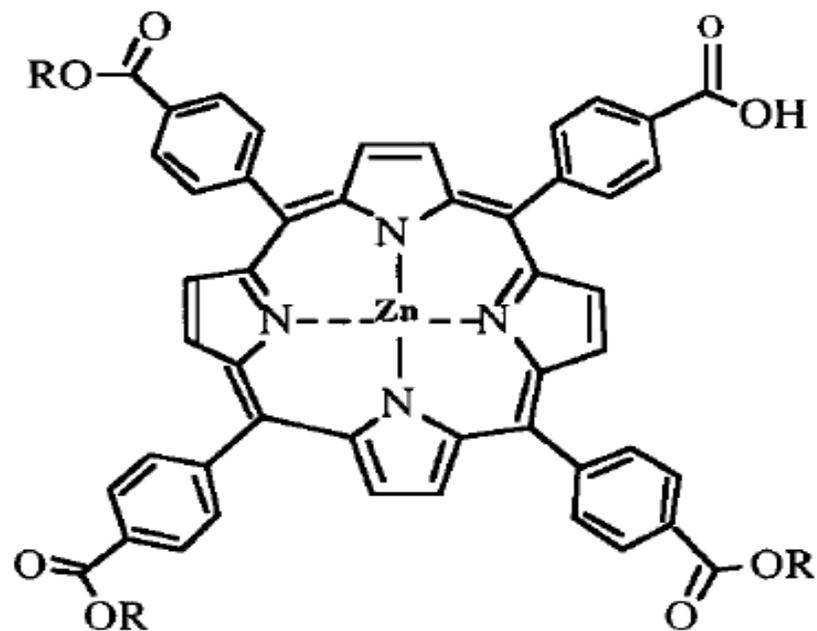
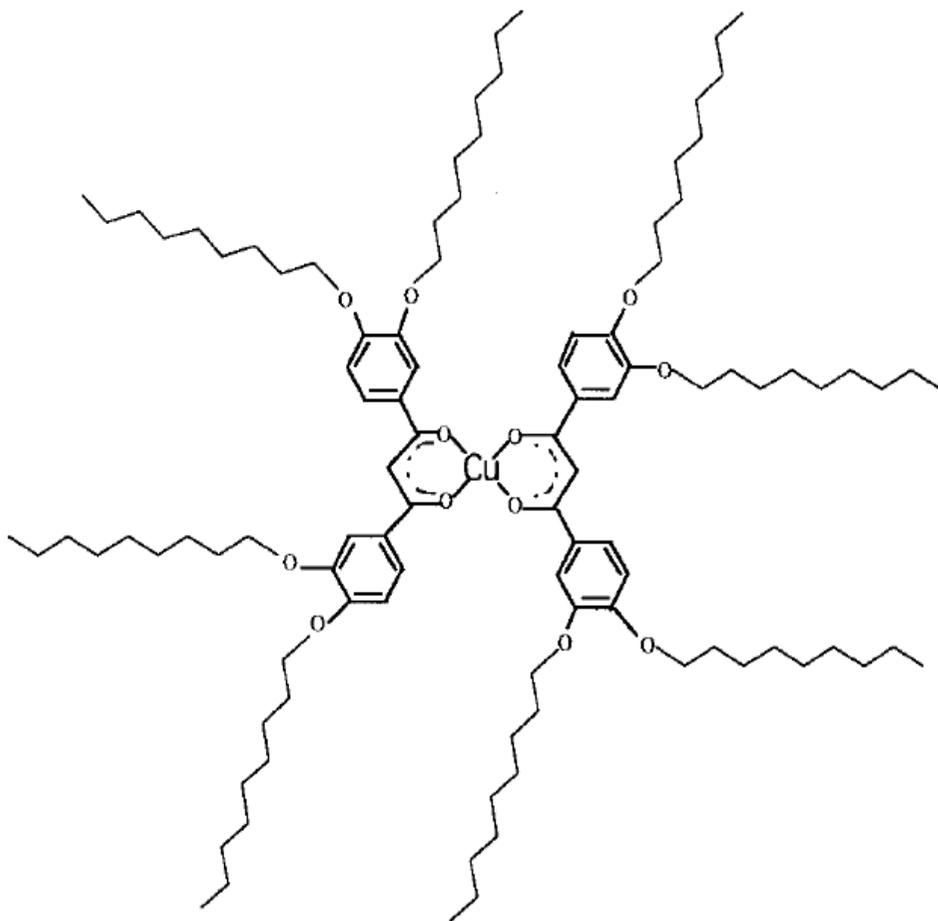




S Z Vatsadze's lect



24



Общее количество работ по металлогелям ~36. Среди них есть упоминание следующих свойств: анион-чувствительные (2), анти-термочувствительный (1), металл-чувствительные (3), рецептор-чувствительный (1), редокс-чувствительный (1), механочувствительные (5), звукочувствительный (1), каталитически активные (5), люминесцентные (5), магнитные (2), гели для пленок (3), гели для нанопроволок (2), гели для удаления органики (3), гели как пористые теплоты для неорганики (1), гели для полимеризации (1).

Каталитически активные металлогели:

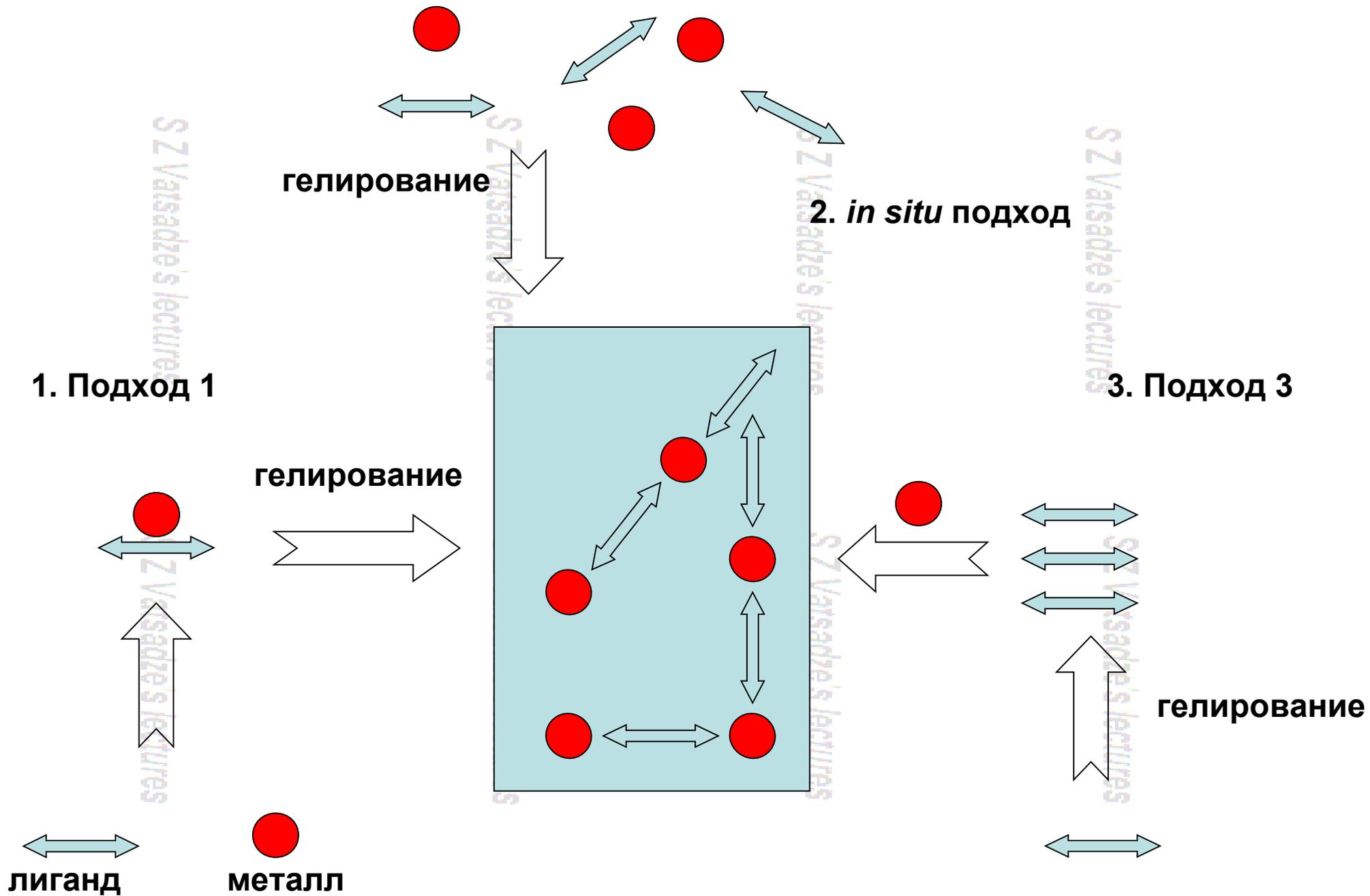
- G. Bühler, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, K. H. Dötz, *A Metal–Carbene Carbohydrate Amphiphile as a Low-Molecular-Mass Organometallic Gelator*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 2494–2497.
- T. Tu, W. Assenmacher, H. Peterlik, R. Weisbarth, M. Nieger, K. H. Dötz, *An Air-Stable Organometallic Low-Molecular-Mass Gelator: Synthesis, Aggregation, and Catalytic Application of a Palladium Pincer Complex*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 6368–6371.
- B. Xing, M.-F. Choi, B. Xu, *Design of Coordination Polymer Gels as Stable Catalytic Systems*, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 5028-5032.
- Q. Wang, Z. Yang, X. Zhang, X. Xiao, C. K. Chang, B. Xu, *A Supramolecular-Hydrogel-Encapsulated Hemin as an Artificial Enzyme to Mimic Peroxidase*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4285 –4289.
- J. F. Miravet, B. Escuder, *Pyridine-functionalised ambidextrous gelators: towards catalytic gels*, *Chem. Commun.*, **2005**, 5796–5798.

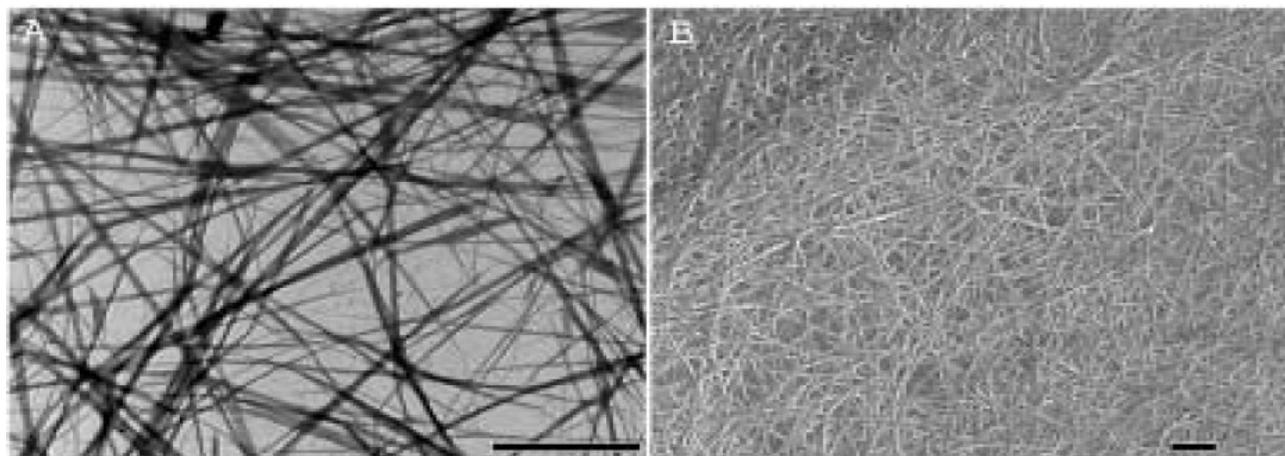
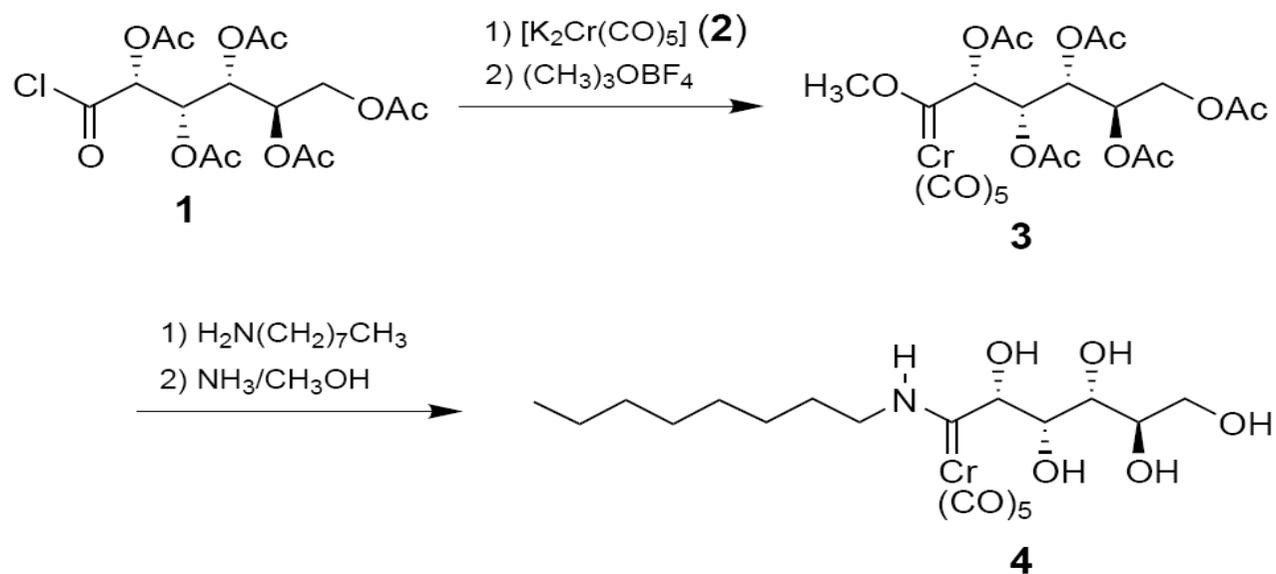
На основании анализа литературы мы сформулировали три подхода к получению металлогелей:

3) синтез комплекса металла с лигандом, который затем способен гелировать какой-либо органический растворитель;

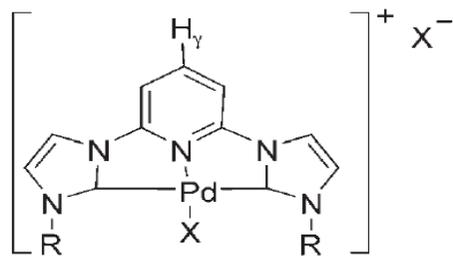
2) координационный подход, т.е. получение геля *in situ* при координации металла с лигандом;

3) внедрение ионов металла в имеющийся супрамолекулярный органический ансамбль.

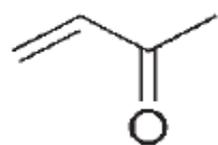
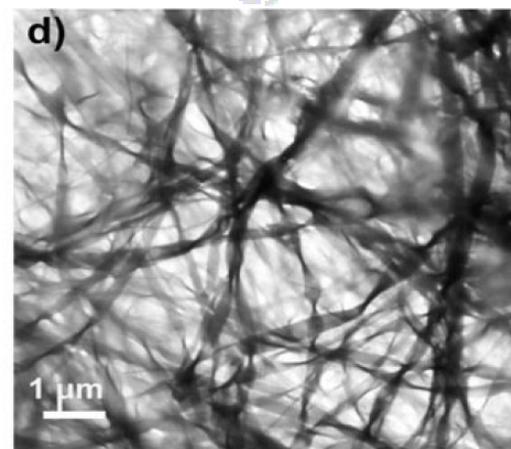
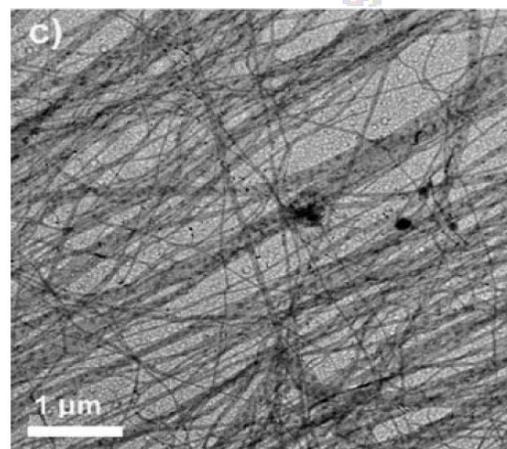
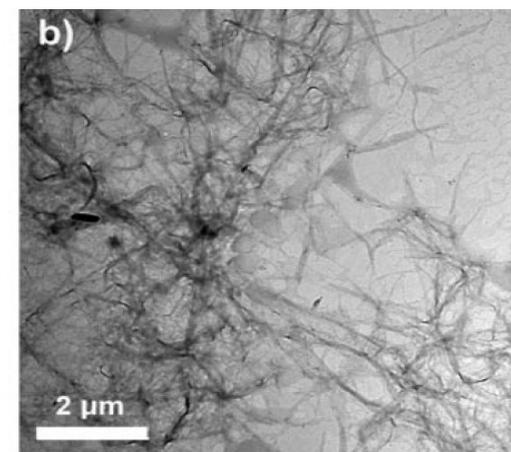
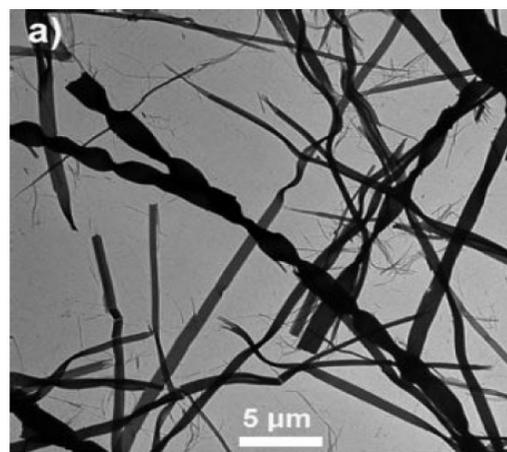




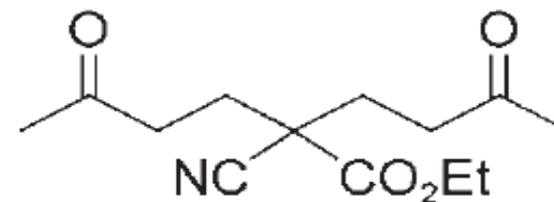
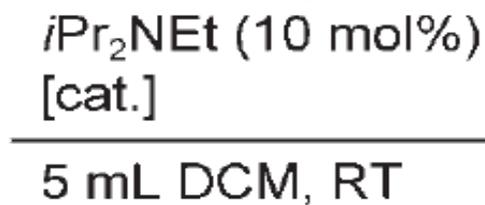
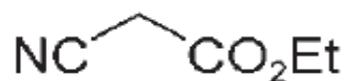
Подход 1



- 1: R = CH₃, X = Br
2a: R = *n*-C₄H₉, X = Br
2b: R = *n*-C₄H₉, X = I
3: R = *n*-C₁₆H₃₃, X = I

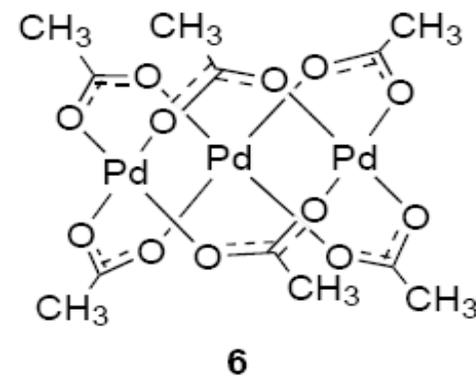
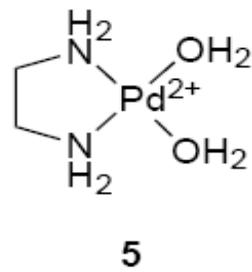
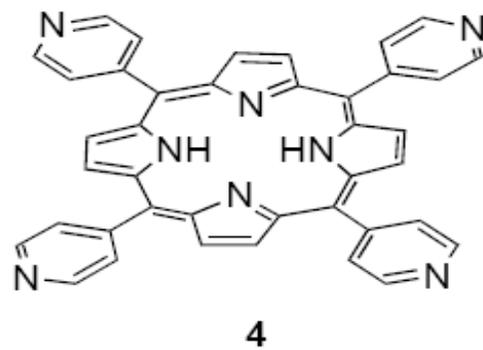
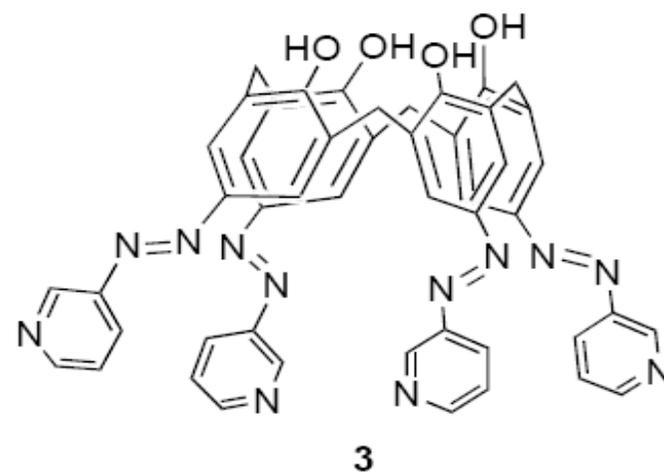
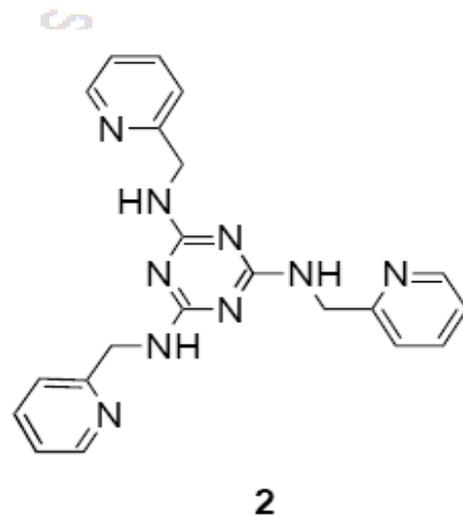
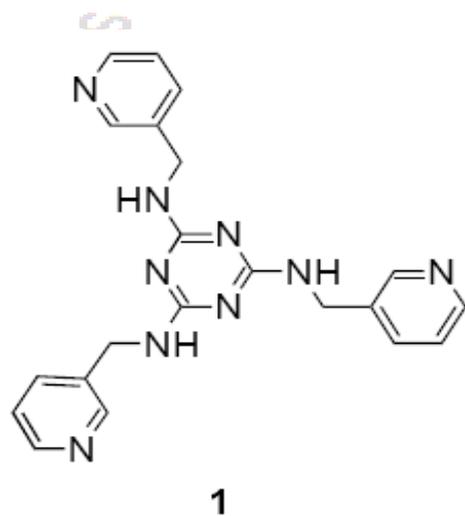


+



Doetz, *AngewChemIE*, 2007

Подход 2



Подход 2

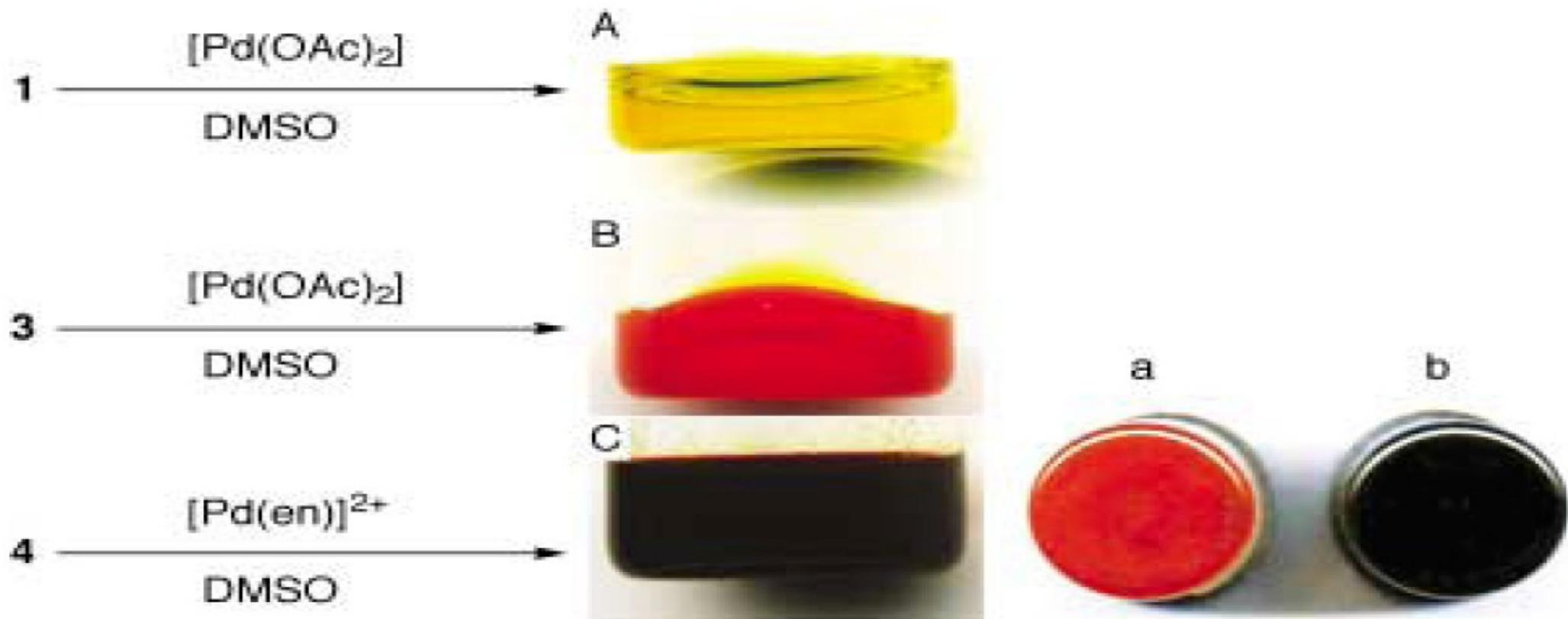
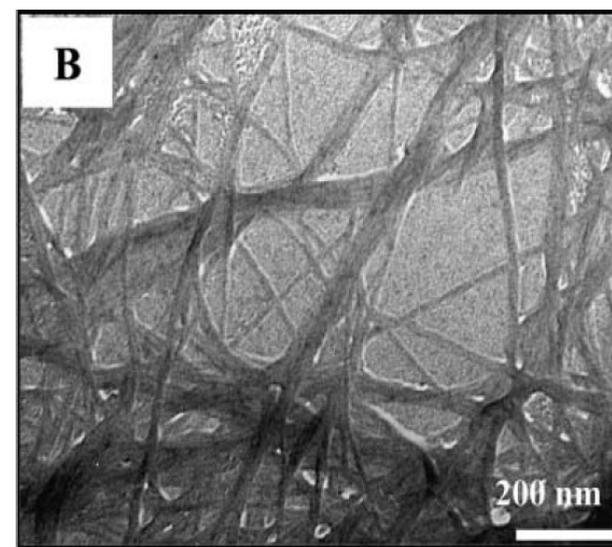
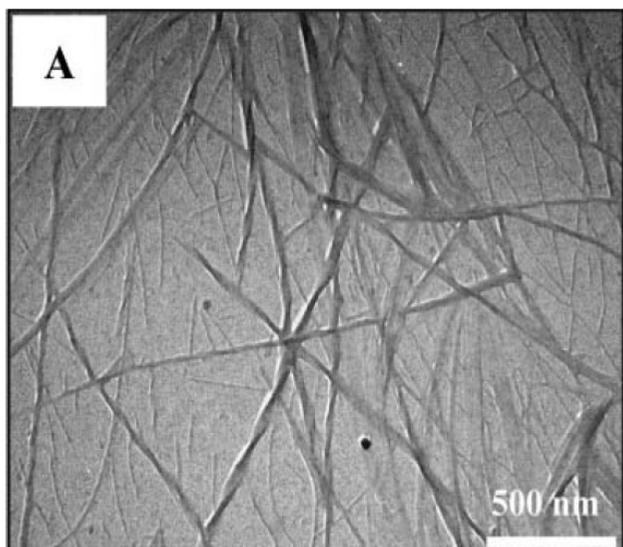
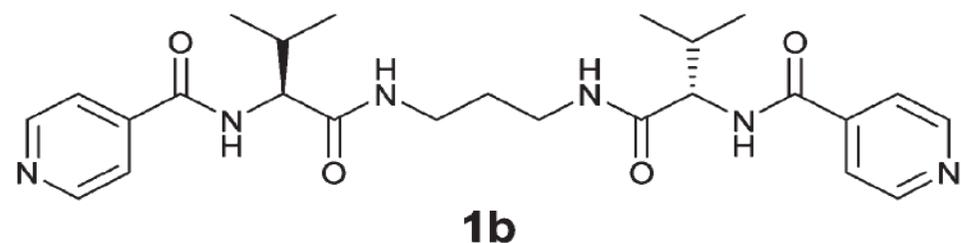
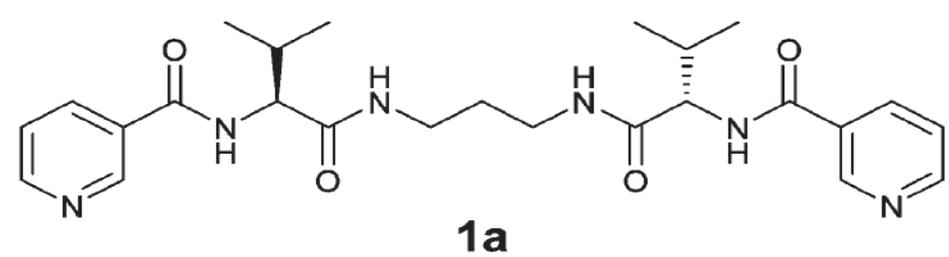
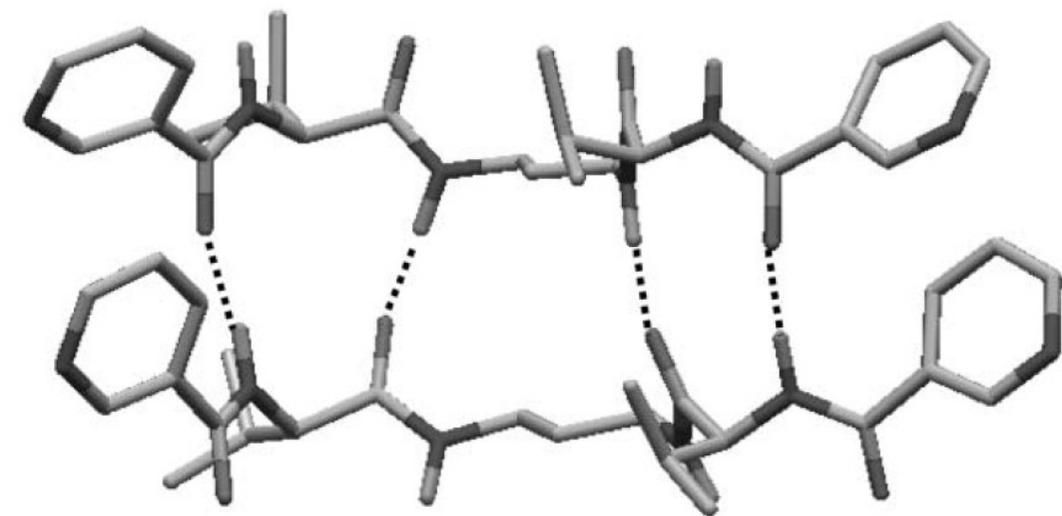


Figure 2. Formation of the metallogels by using Pd^{II} ions and ligands **1** (A), **3** (B), and **4** (C); the optical images of the reaction mixtures in the catalytic oxidation of benzyl alcohol after two hours (a) by using **B** as the catalyst (no palladium black formed) and (b) by using **6** as the catalyst (Pd black formed). The images were taken using a flatbed scanner with the vials containing metallogels or catalytic reaction mixtures.

Подход 3



Подход 3

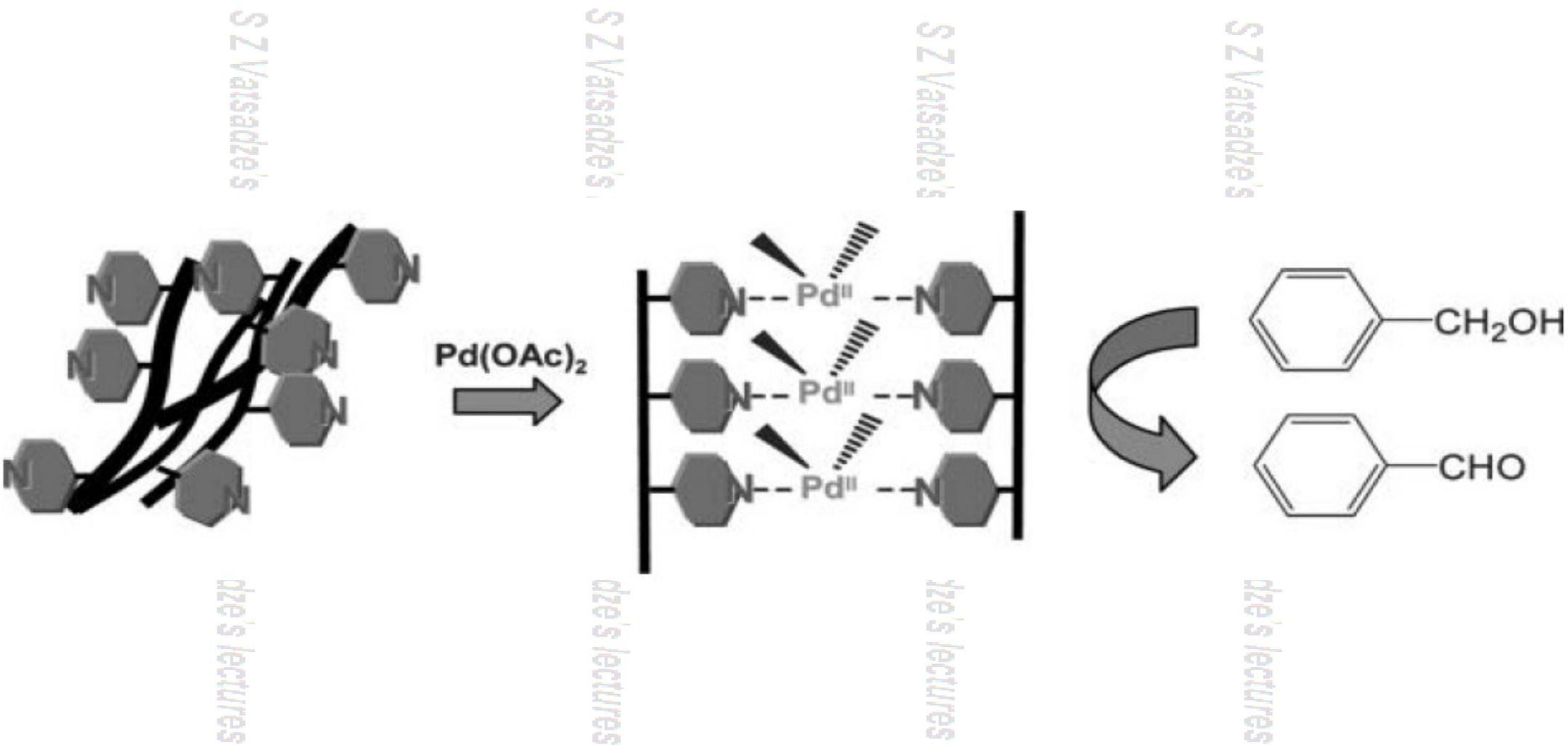
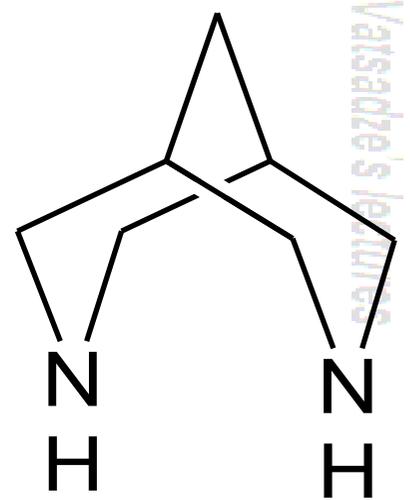
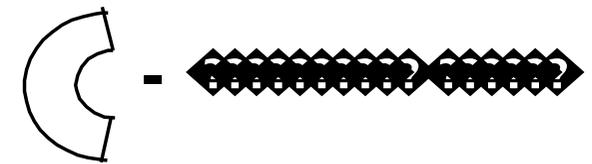
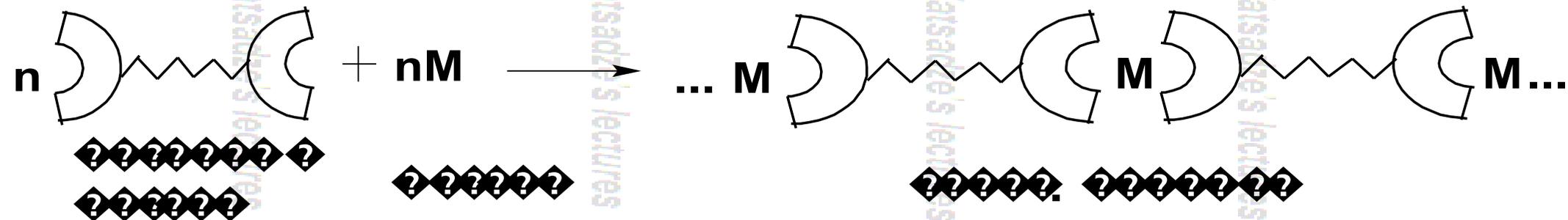
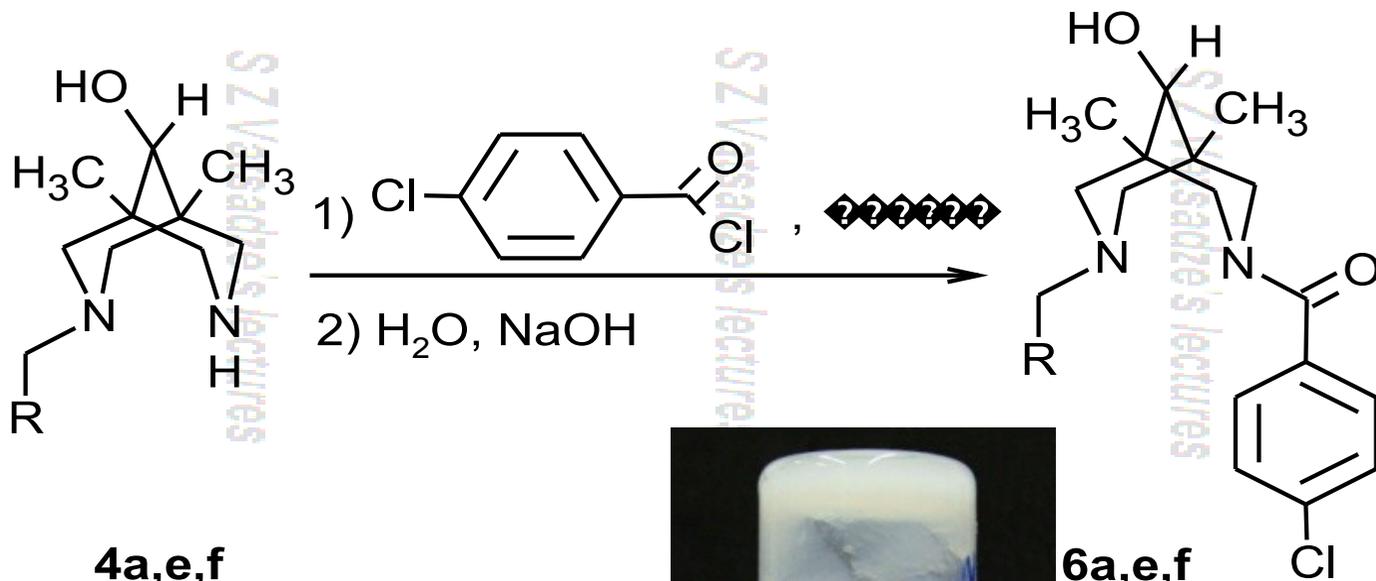


Схема образования координационного полимера (металлогеля) на основе дитопных биспидинов

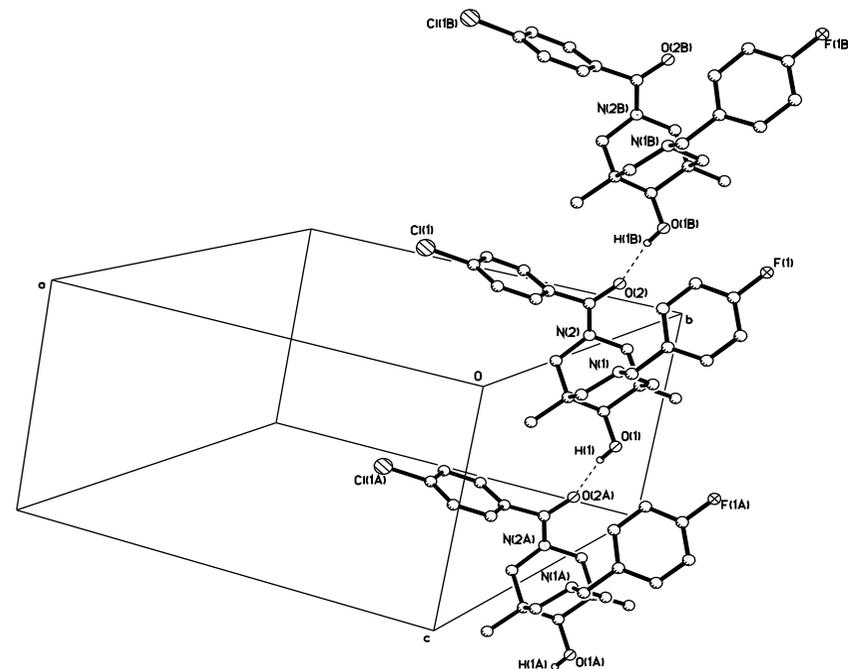
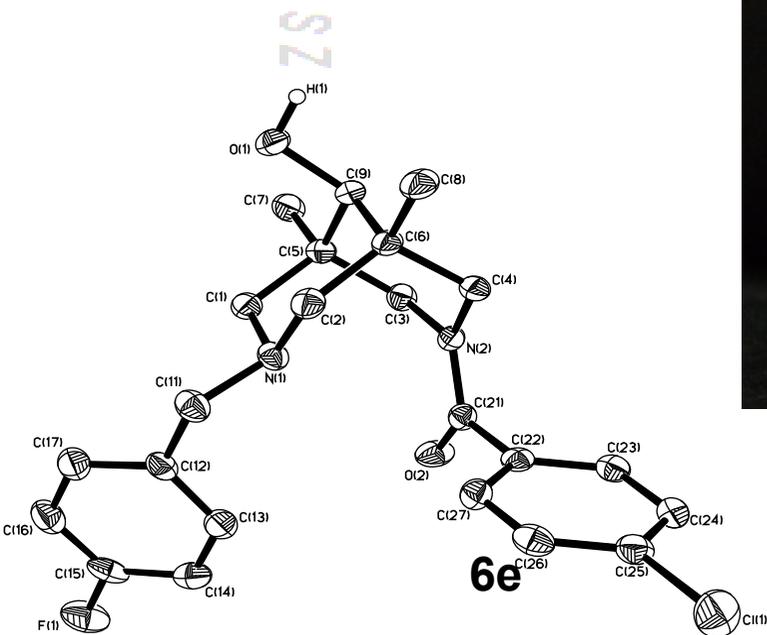


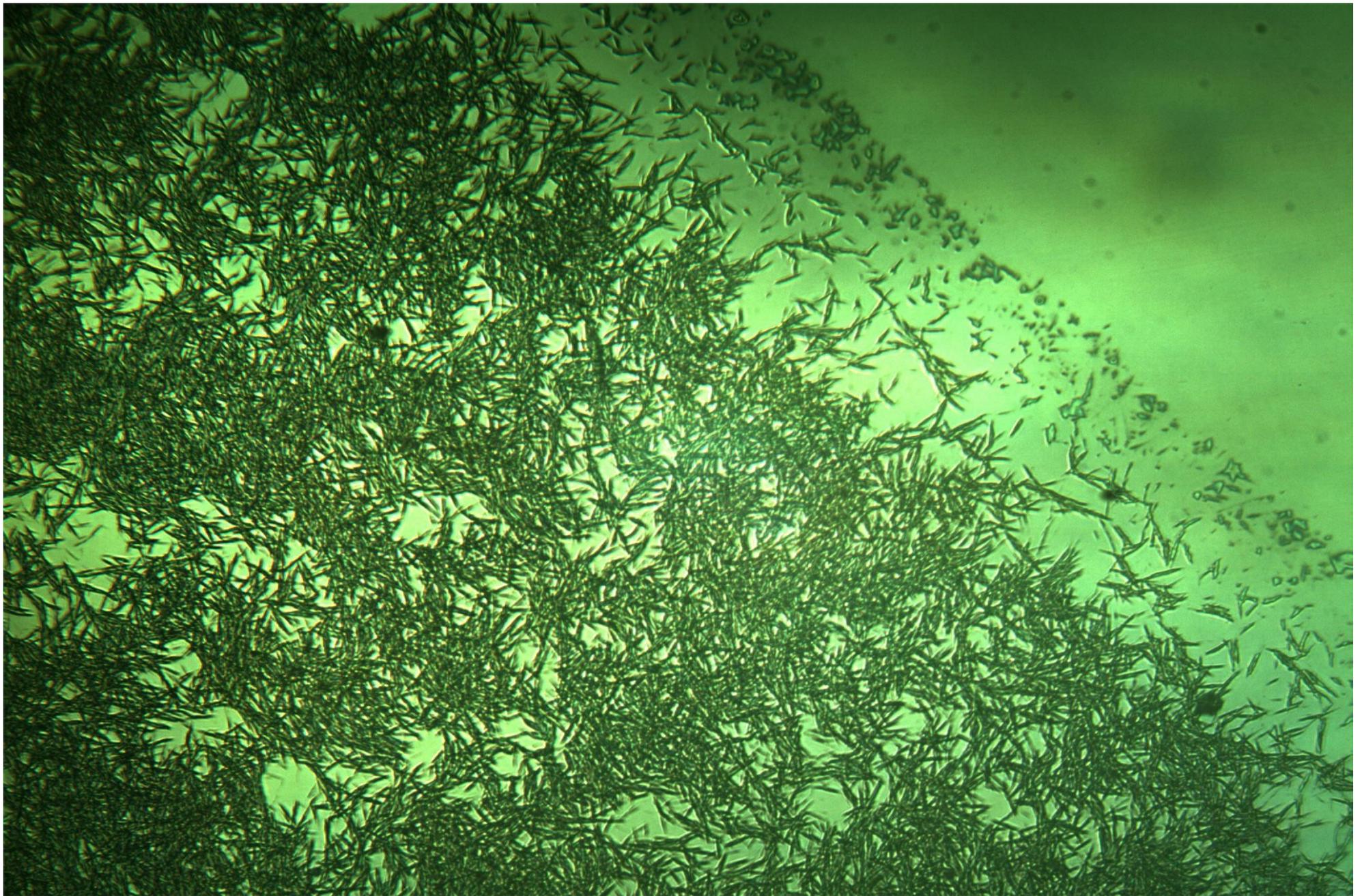
3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан
(биспидин)

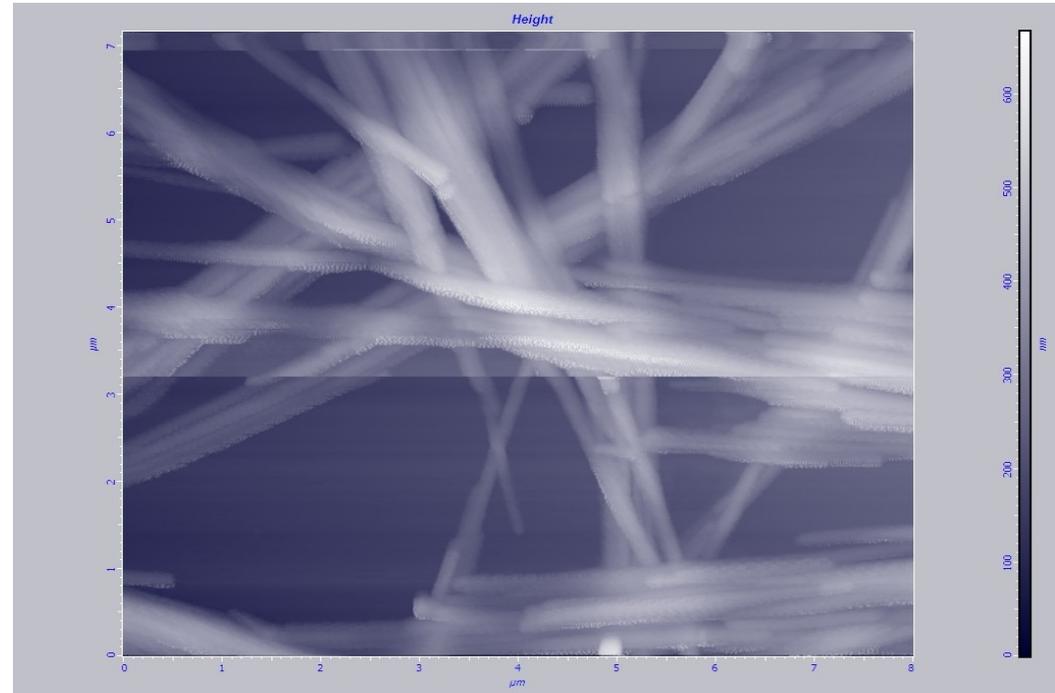
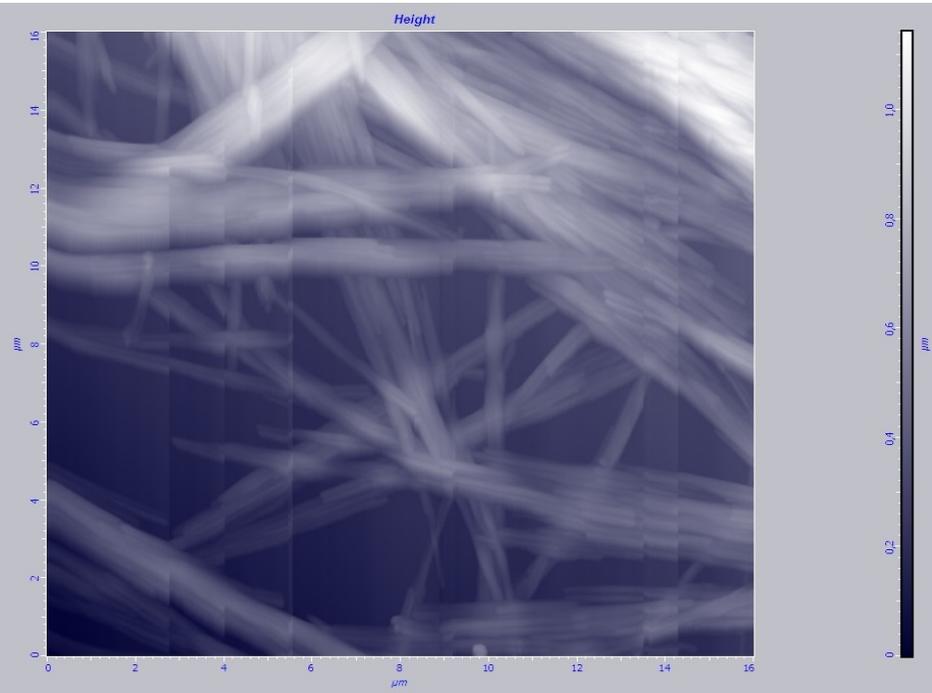
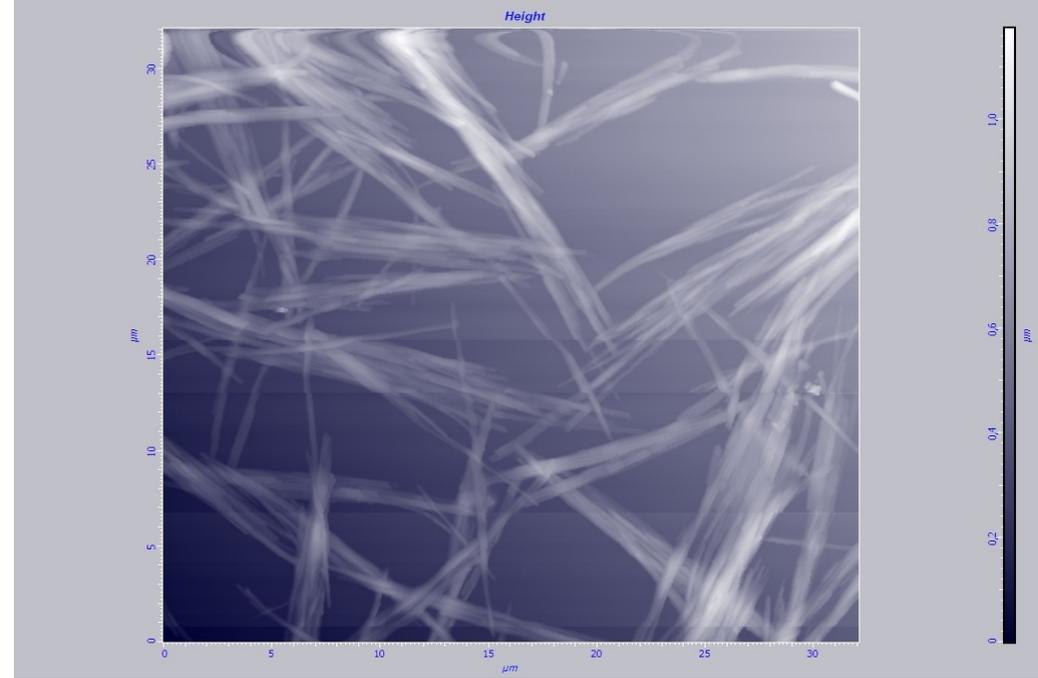
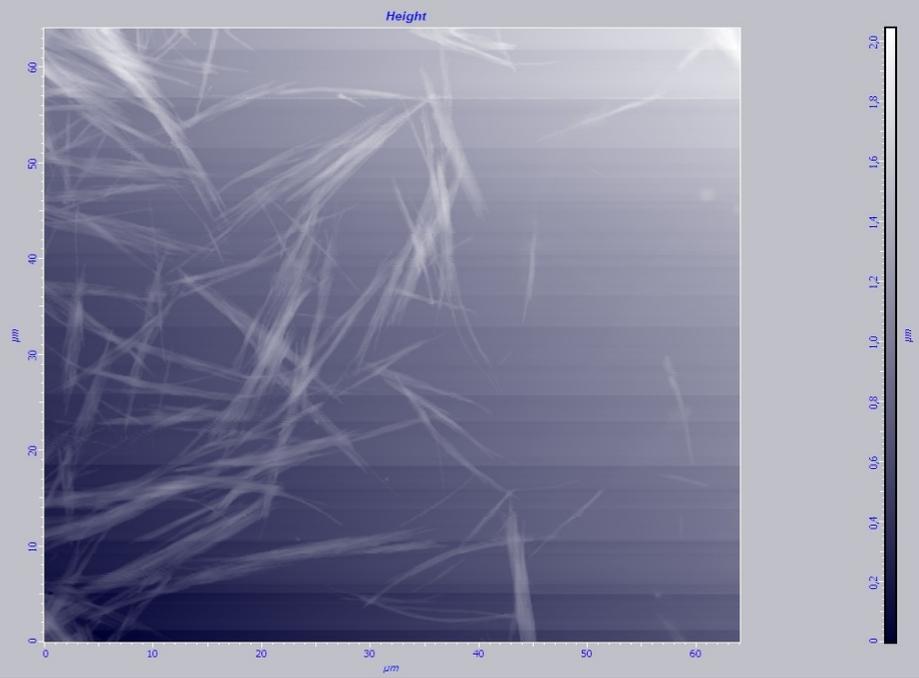
Получение несимметричных N,N' -дизамещенных биспидинов



R = Ph (**a**), 70 %
 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}$ (**e**), $p\text{-}$ 87 %
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (**f**), 73 %







ЧАСТЬ V

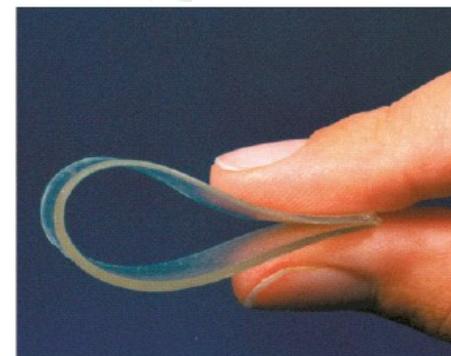
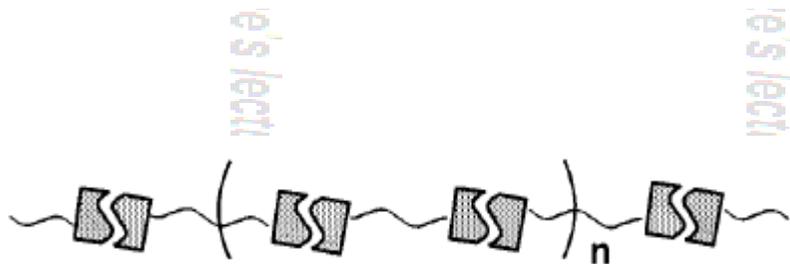
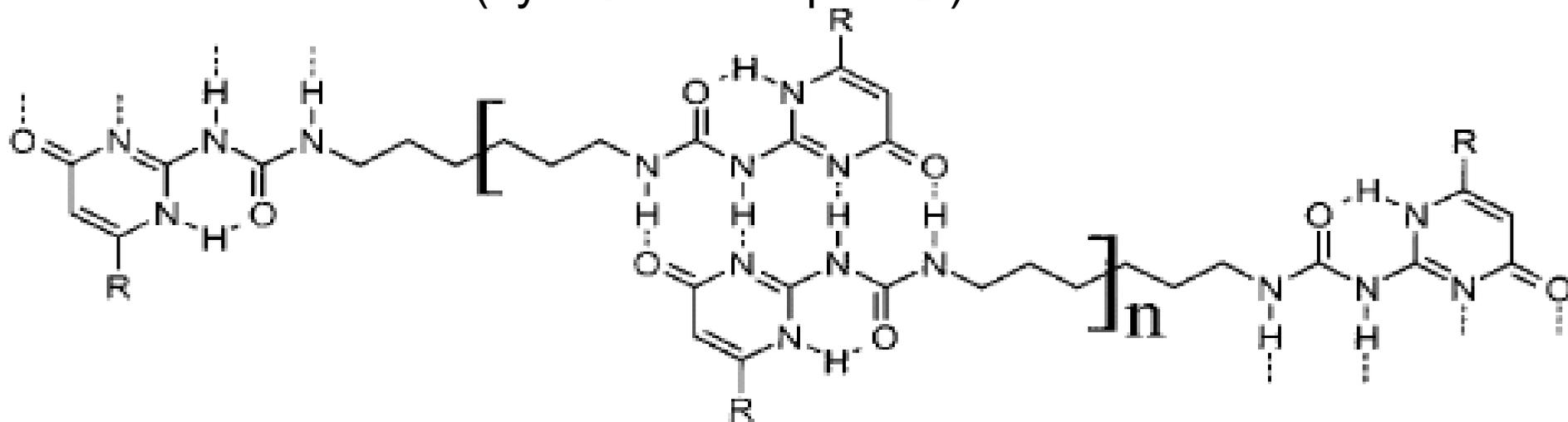
Прикладные аспекты



СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ полимеры

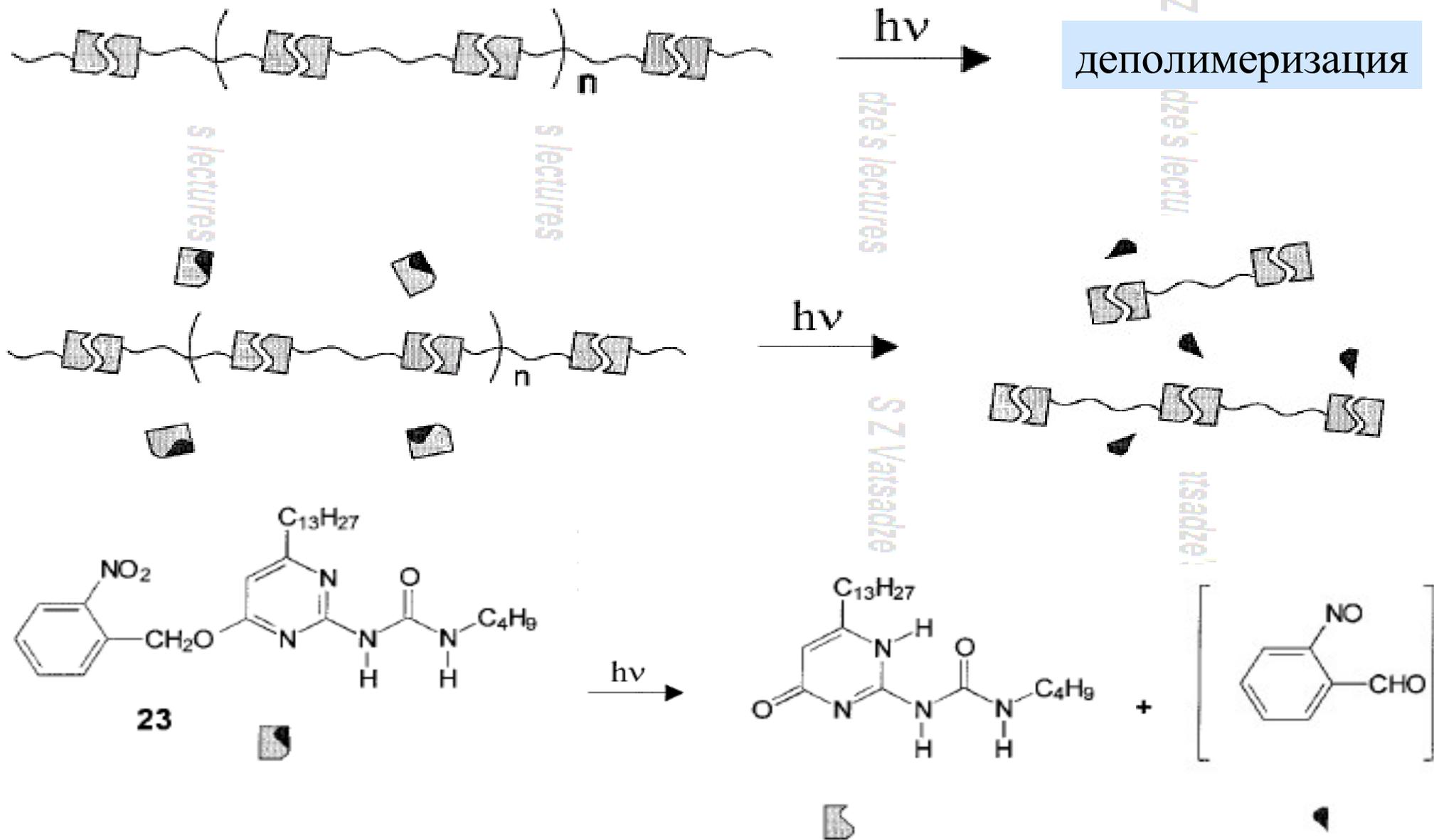
Обратимая природа сборки супрамолекулярных агрегатов открывает возможность создания материалов, которые могут изменять свои свойства в ответ на внешнее воздействие

→ “smart” materials («умные» материалы)

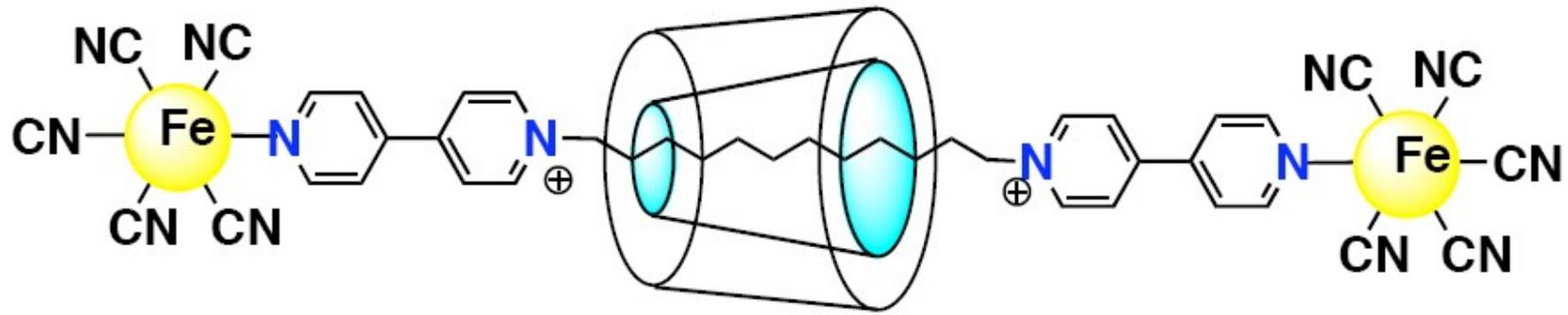


СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ полимеры

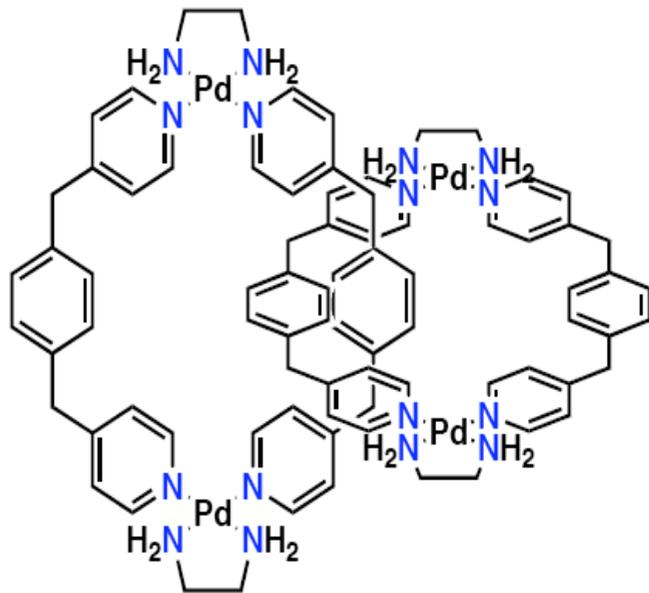
Обратимая природа сборки супрамолекулярных агрегатов открывает возможность создания материалов, которые могут изменять свои свойства в ответ на внешнее воздействие



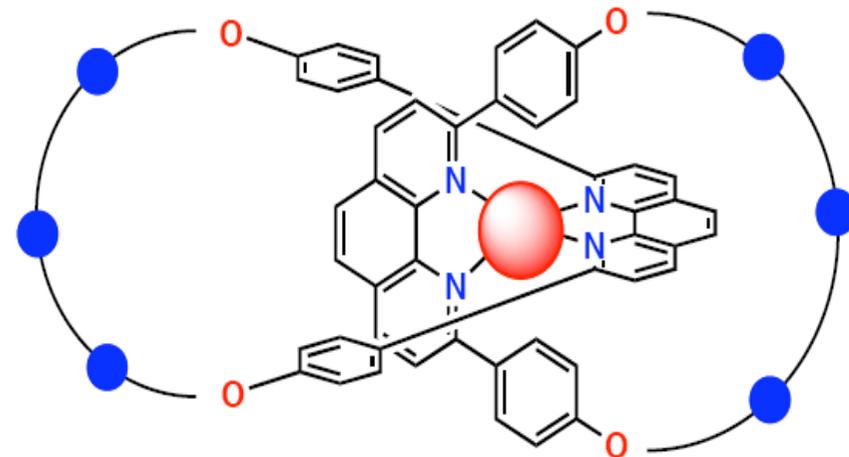
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ машины



РОТАКСАНЫ

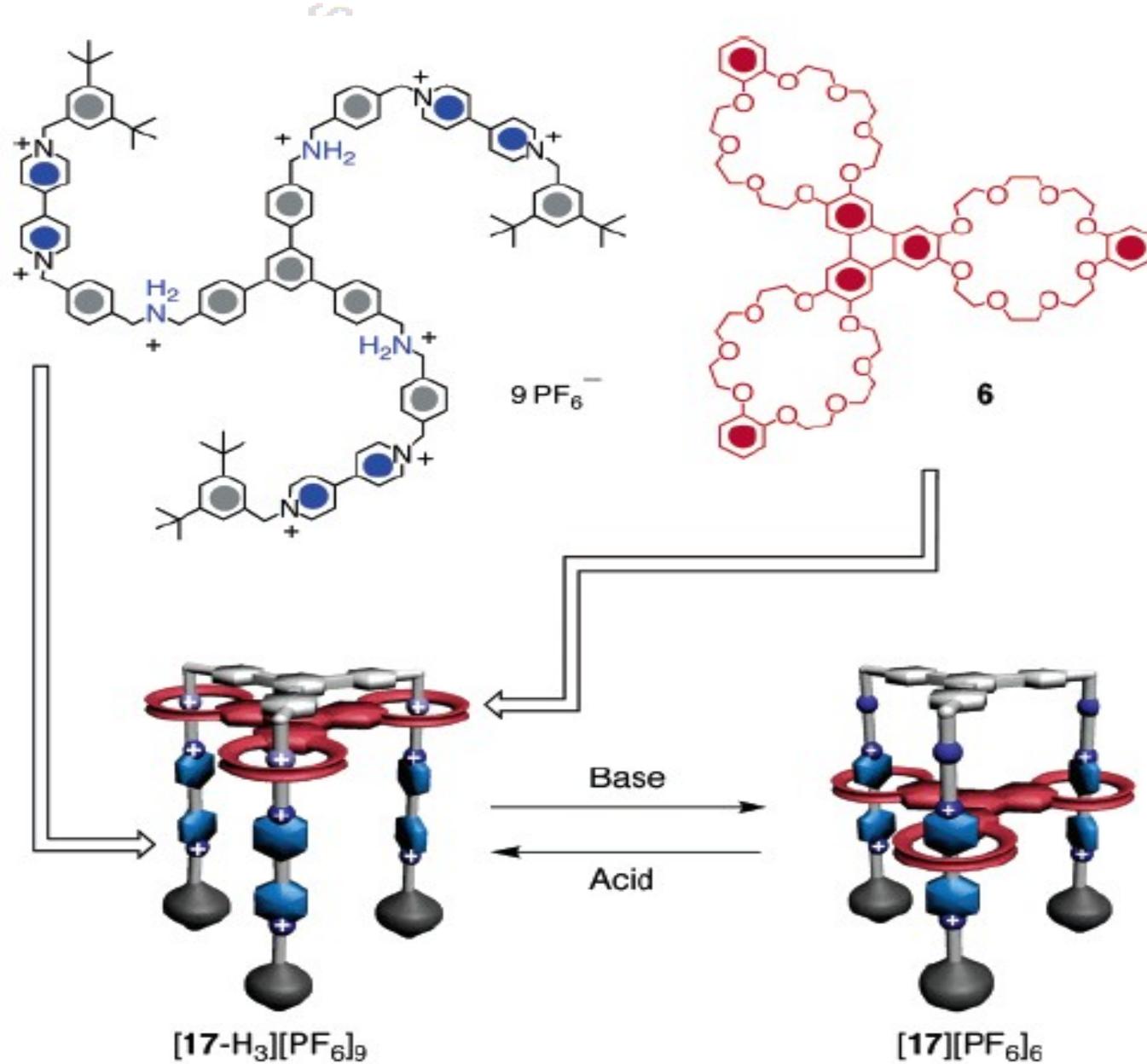


КАТЕНАНЫ



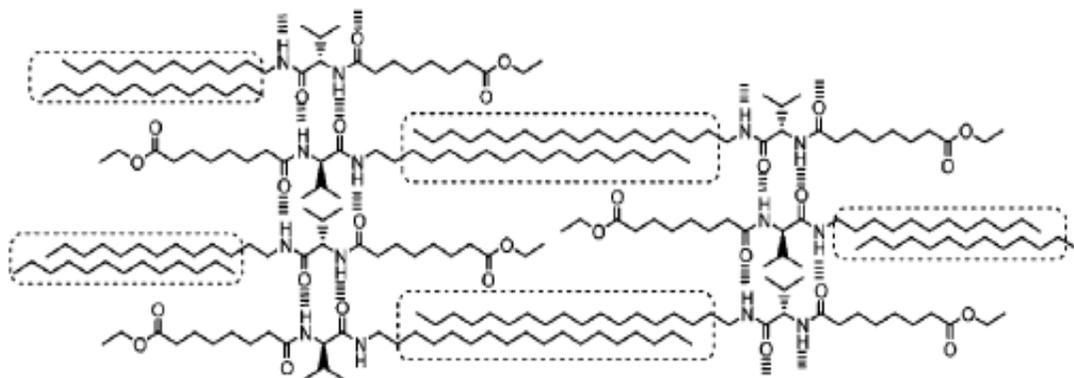
S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

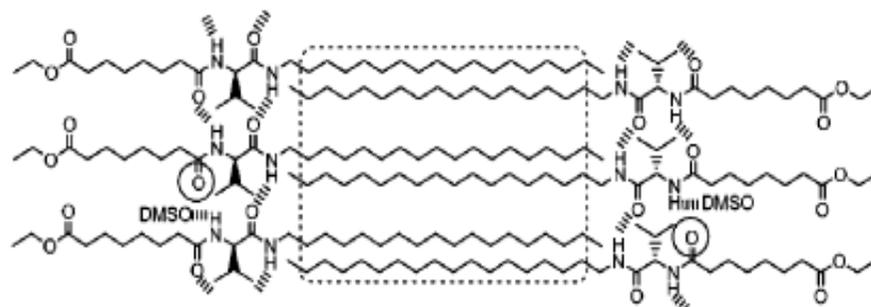


СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ гели

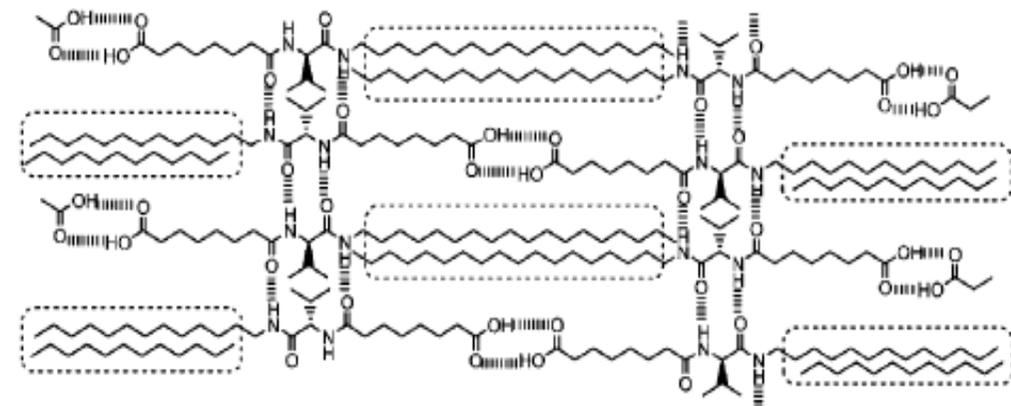
(A) Cyclohexane gel of esters



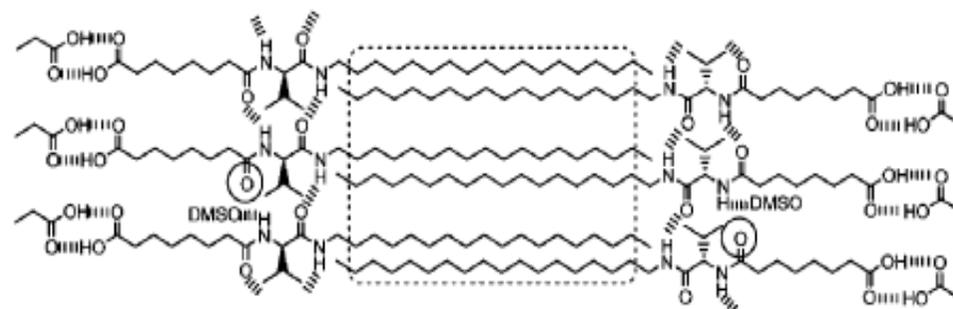
(B) DMSO gel of esters



(C) Cyclohexane gel of carboxylic acids



(D) DMSO gel of carboxylic acids



Scheme 2 Tentative illustration of aggregation modes in non-polar and polar solvents.

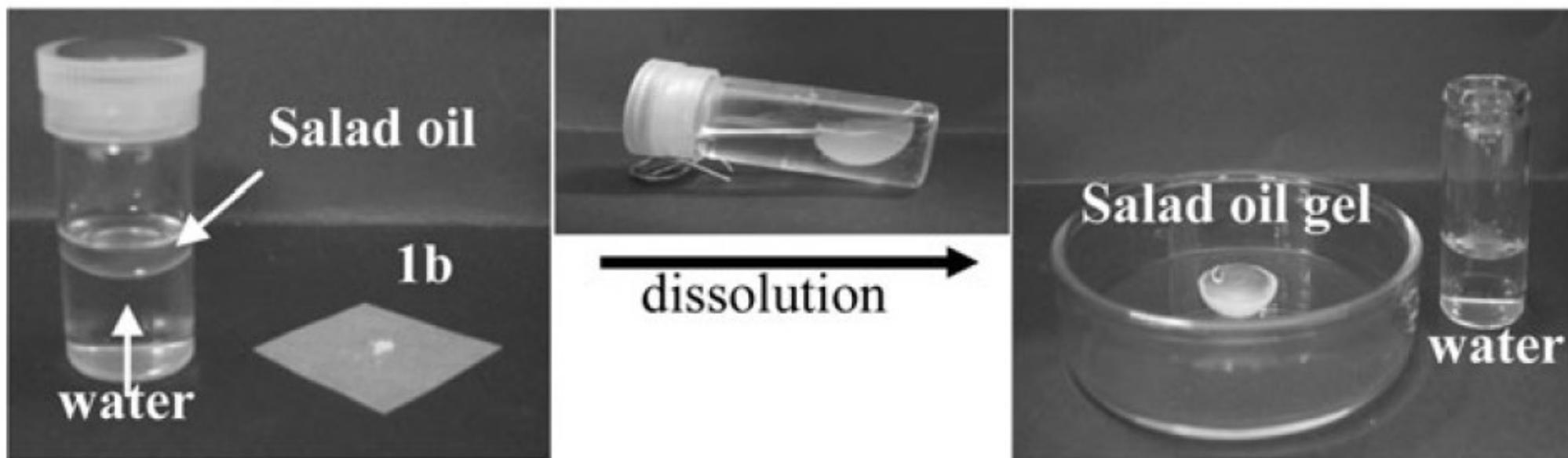
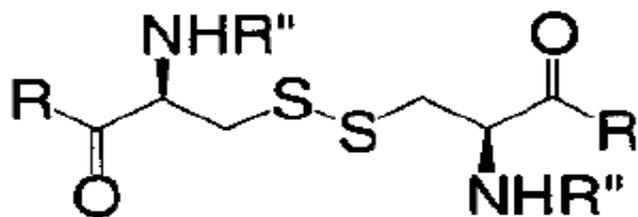


Fig. 4 Typical procedure for selective gelation.

“Вода (0.9 mL) и растительное масло (0.1 mL) помещают в бюкс и к полученной двухфазной системе добавляют **1b** (2 mg). **1b** солюбилизуют нагреванием или добавлением этанола. После растворения образуется органогель, не смешивающийся с водой (Fig. 4(b)). Органогель отделяют от воды фильтрованием или простым «выниманием» (Fig. 4(c)). Тот же подход можно применять и к другим органическим веществам, включая топлива.”

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ гели

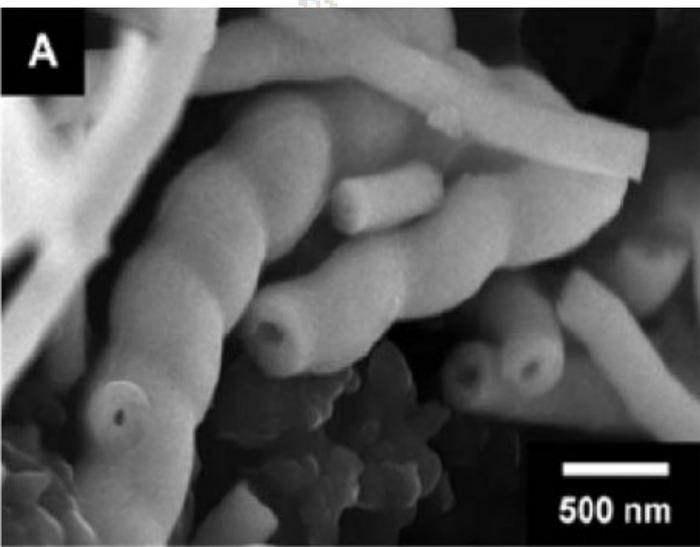
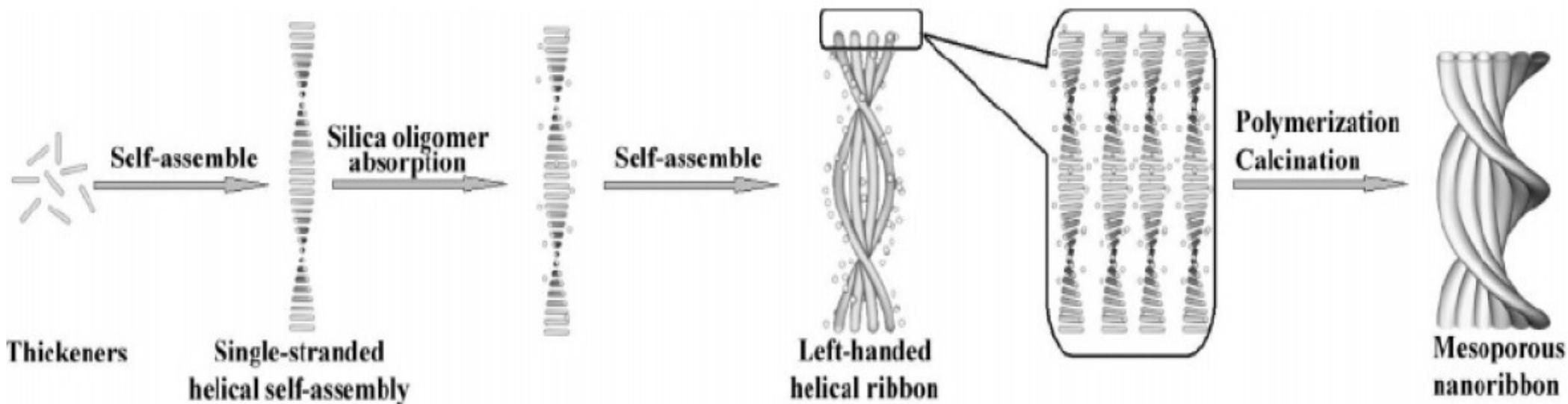


- (4, R=NH₂, R''=*p*-nitrobenzoyl)
- (5, R=NH₂, R''=benzoyl)
- (6, R=NH₂, R''=*p*-toluoyl)
- (7, R=NH₂, R''=*p*-anisoyl)
- (8, R=NH₂, R''=3,5-dimethoxybenzoyl)
- (9, R=NH₂, R''=3,5-dinitrobenzoyl)
- (10, R=NH₂, R''=2-naphthoyl)
- (11, R=NHMe, R''=benzoyl)

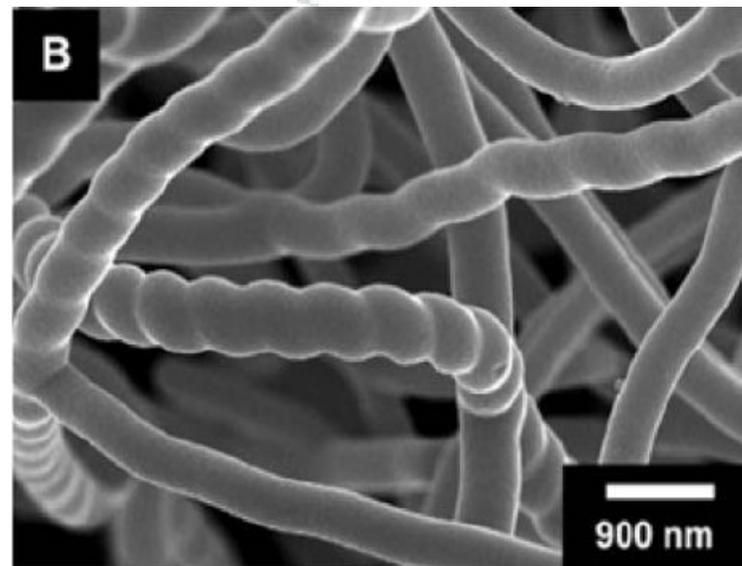
“Thus concludes our anatomy. We have used the multiple tools of organic synthesis, X-rays, electron microscopy, light microscopy, rheology, and calorimetry, and, nonetheless, the precise anatomical features of gels are still elusive. Yet we know a great deal more about our gels, and gels in general, than when we began, and this alone justifies the effort. If our gelators, which function at amazingly low concentrations and high temperatures, prove to have commercial applications (as may well be the case), all the better.” (Menger, *JACS*, 2000)

Авторы нашли, что соединение (10) гелирует воду в концентрации 0.25mM, ~0.01%, (попробуйте сосчитать, сколько молекул воды «удерживает» одна молекула гелеобразователя).

Транскрипция супрамолекулярных темплатов как метод получения новых неорганических матриц



SEM images of tantalum oxide fibers obtained from (A) (*R,R*)-enantiomer and (B) (*S,S*)-enantiomers of **T3**. (Hanabusa, *JACS*, 2002, 124, 6550.)



ПЕРСПЕКТИВЫ



ПЕРСПЕКТИВЫ

От

МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

- ★ образование путем самоорганизации за счет
- ★ нековалентных взаимодействий и
- ★ процессов молекулярного распознавания



ДИНАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

ПЕРСПЕКТИВЫ

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

→ *супрамолекулярные*

→ *органические
неорганические
гибридные*

→ *за счет
распознавания
и направленной
самоорганизации*

□ ДИСКРЕТНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАНОСТРУКТУРЫ

ПОЛИМЕРЫ

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, ГЕЛИ

СЛОИ И ПЛЕНКИ

МЕМБРАНЫ

организованные в растворе АГРЕГАТЫ

Упорядоченные КРИСТАЛЛЫ

ПЕРСПЕКТИВЫ

НАНОНАУКА

**ХИМИЧЕСКИЙ
ПОДХОД**

ФИЗИЧЕСКИЙ

БИОЛОГИЧЕСКИЙ

ПОШАГОВЫЙ

ИНТЕГРИРОВАННЫЙ

НАНОФАБРИКАЦИЯ

САМООРГАНИЗАЦИЯ

НАНОМАНИПУЛИРОВАНИЕ

АДАПТАЦИЯ

ПЕРСПЕКТИВЫ

НАНОНАУКА и НАНОТЕХНОЛОГИИ

ПРОГРАММИРУЕМАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ

- ⇒ Спонтанное, но контролируемое образование:
 - хорошо оформленных
больших
сложных
функциональных
 - супрамолекулярных архитектур
- ⇒ Мощная альтернатива и/или комплементарный метод
НАНОФАБРИКАЦИИ и НАНОМАНИПУЛРОВАНИЮ
- ➔ От ФАБРИКАЦИИ к САМООРГАНИЗАЦИИ

Спасибо за внимание!!!

