УДК 544.476
DOI 10.26456/vtchem2026.3.8

АСИММЕТРИЧЕСКАЯ ИНДУКЦИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

Я.О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет, Гомель, Беларусь

Аннотация. Предмет исследования – динамика хиральности как закономерное нарушение пространственной чётности в молекулярных и супрамолекулярных системах. Особое внимание обращено на супрамолекулярные гели как на потенциальные индукторы хиральности. Гели – перспективные среды для осуществления асимметрических процессов автокаталитического типа. В работе определены условия энантиоселективности автокаталитического процесса. Показано, что образованию значимого энантиомерного избытка только в автокаталитическом процессе с "поглощением" энантиомера хиральным антиподом, т.е. только при синхронном действии положительной и отрицательной обратной связи с одинаковой параметричностью.

Ключевые слова: *молекулярная хиральность, супрамолекулярная хиральность, индуктор хиральности, хиральный катализатор, каталитический резонанс, пространственная чётность, нарушение чётности, асимметрический автокатализ, реакция Соаи, эффект Кондепуди, энантиоселективность, энантиомер.*

1. Введение

Асимметрическая индукция, называемая также индукцией хиральности, есть контролируемое нарушение пространственной чётности [1] – воспроизводимое образование неравных количеств правых и левых форм хирального продукта химического процесса. Хиральность, т.е. равновозможность правосторонней и левосторонней форм – зеркальных отражений друг друга – макроскопически проявляется у гиротропных кристаллов, а среди обусловленных ею процессов наибольшее практическое значение имеет асимметрический синтез молекулярных веществ.

Осуществление асимметрического синтеза требует специфических катализаторов [2]. В свете этой потребности особый интерес представляют супрамолекулярные гели [3, 4]. В процессе самосборки они приобретают уникальные свойства [5, 6]. На современном этапе признано перспективным [7, 8] применение

© Шабловский Я.О., 2026

супрамолекулярных гелей для решения основной проблемы асимметрического катализа, а именно, для физической реализации индуктора хиральности.

Изначально в качестве гетерофазных индукторов хиральности использовались гиротропные кристаллы, но круг задач, решаемых с их помощью, был ограничен в меру скудости естественной гиротропии [9]. Супрамолекулярные гели способны стать альтернативой гиротропным кристаллам, т.к. тоже могут обладать структурной хиральностью при отсутствии молекулярной хиральности [10, 11]. Вместе с тем, ошибочно мнение (см., например, [12, 13]), что хиральность геля, образованного ахиральными молекулами, есть результат спонтанного нарушения пространственной чётности. Данная парадигма, противоречащая как опыту [14], так и общетеоретическим принципам [15], демонстрирует неполноту существующих представлений о химической природе хиральности. С другой стороны, следует признать, что возможности эффективного использования гиротропно-кристаллических гетерогенных катализаторов асимметрического синтеза отнюдь не исчерпаны. В частности, недооценена возможность динамического варьирования хиральности и каталитической активности. **Цель работы** – теоретический анализ динамики хиральности как закономерного нарушения пространственной чётности в молекулярных и супрамолекулярных системах.

2. Гетерофазная асимметрическая индукция

Реакции с участием правой и левой форм вещества приводят к продуктам разного химического или пространственного строения, т.е. протекают по неидентичным направлениям. Следовательно, в таких реакциях активные частицы оказываются в продуктивных взаимных расположениях с разной периодичностью (с разной характеристической частотой).

Общеизвестно, что гетерогенный катализ детерминируется принципом Сабатье – требованием сбалансированности связывания активируемых частиц на поверхности катализатора и последующей десорбции продукта поверхностного взаимодействия. Обеспечив регулярное чередование названных процессов, можно существенно повысить продуктивность гетерогенного катализа. Если это чередование происходит циклически с характеристической частотой целевой реакции, то имеет место каталитический резонанс [16]. Покажем, как осуществить такой резонанс у гиротропных диэлектрических катализаторов.

Гиротропные кристаллы ацентричны, а потому поляризуемы, по крайней мере за счёт пьезоэлектрического эффекта. Из общей

электростатики известно, что плотность $\overline{\sigma}$ поверхностных зарядов диэлектрика подчиняется равенству

$$\overline{\sigma} = P_n,$$

где P_n – нормальная составляющая вектора электрической поляризации. В силу данного равенства у кристаллических диэлектриков каталитический резонанс совпадает с поляризационным резонансом. Благодаря этому стационарный каталитический оптимум будет обеспечен, если поляризация гетерогенного катализатора изменяется с частотой

$$f = \frac{k\varpi}{N}, \quad (1)$$

где ϖ – характеристическая частота целевой реакции, k и N – положительные целые числа. В общем случае

$$k \neq N, \quad (2)$$

что позволяет повысить селективность катализа. Для этой цели следует использовать кратную поляризационную частоту ($k > N$), если характеристическая частота целевой реакции низка; в противном случае при осуществлении каталитического резонанса следует использовать субкратную поляризационную частоту ($k < N$).

Опыт показывает [17], что гетерофазный индуктор хиральности наиболее продуктивен при наличии у него мезоскопических доменов хиральности. В работе [18] была продемонстрирована энантиоселективность адсорбции стереоизомеров на поверхности кристаллического триглицинсульфата $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$. Он обладает сегнетоэлектрической доменной структурой, и из-за её наличия авторы [18] столкнулись с "необратимой потерей гомохиральности" адсорбента при реверсировании температуры. Между тем, способность к доменизации можно эффективно использовать для физической реализации индуктора хиральности. Выявим такие возможности.

Все кристаллизуемые вещества из-за различия устойчивости комбинаторно регулярной укладки структурных единиц и метрически регулярной укладки того же набора структурных единиц обладают полиморфизмом. При переходе в низкосимметричную модификацию полиморфный кристалл разбивается на домены [19, p. 36–43]. Если g – группа Гесселя низкосимметричной модификации, $g^\bullet$ – группа Гесселя высокосимметричной модификации, то структура отдельного домена имеет симметрию группы g, тогда как симметрия полидоменного кристалла в целом соответствует группе $g^\bullet$.

У подавляющего большинства веществ высокотемпературная модификация (**ВТМ**) неполярна, что позволяет выделить два основных типа полиморфных превращений при понижении температуры: 1)

переходы в полярную низкотемпературную модификацию (**НТМ**); 2) переходы в неполярную НТМ. Кристаллы с таким полиморфизмом разделяют на ферроики различного ранга $\mathfrak{R}$ [20]. Выделяют первичные ферроики ($\mathfrak{R} = 1$ либо 2), средние ферроики ($\mathfrak{R} = 3$ либо 4) и высшие ферроики ($\mathfrak{R} \geq 5$). Последние негиротропны и далее не затрагиваются.

Обозначим $\mathrm{I}_{\mathfrak{R}}$ инвариант низшего ранга в "разностном" множестве

$$\hat{\mathbf{I}} \in \left(\mathfrak{I} \backslash \mathfrak{I}^{\bullet}\right), \qquad (3)$$

где $\mathfrak{I}$ и $\mathfrak{I}^{\bullet}$ – множества кристаллографических инвариантов групп g и $g^{\bullet}$ соответственно. Тогда ранг $\mathfrak{R}$ ферроика равен тензорному рангу инварианта $\mathrm{I}_{\mathfrak{R}}$, а сам инвариант $\mathrm{I}_{\mathfrak{R}}$ детерминирует анизотропию и тензорную природу характеристического воздействия $\aleph_{\mathfrak{R}}$ – статического силового поля, монодоменизирующего НТМ ферроика.

Множество (3) охватывает "разностные" свойства: ими обладает НТМ, но не обладает ВТМ, т.к. эти свойства запрещены симметрией структуры ВТМ. Существенно, что в силу фундаментального принципа Кюри расположение доменов в кристалле НТМ восстанавливает плоскости и/или оси кристаллографической симметрии структуры ВТМ, утраченные при переходе ВТМ → НТМ. С учётом данной особенности монодоменизирующая способность характеристического воздействия $\aleph_{\mathfrak{R}}$ означает, что под этим воздействием (в "зажатом" состоянии) кристалл ВТМ приобретёт свойства (3). Таким образом, можем констатировать следующее.

1. Если при температуре протекания реакции стабильна ВТМ гиротропного ферроика, то его в качестве индуктора хиральности целесообразно использовать в "зажатом" состоянии.

2. Если при температуре протекания реакции стабильна НТМ гиротропного ферроика, то его в качестве индуктора хиральности следует использовать после предварительной монодоменизации.

У первичных гиротропных ферроиков, в частности у вышеупомянутого триглицинсульфата, характеристическим воздействием служит электростатическое поле. Характеристические воздействия средних гиротропных ферроиков с неполярной НТМ указаны в таблице, где приняты следующие обозначения: E_l ($l = 1, 2, 3$) – напряжённость электрического поля, X_w ($w = 1, 2, \ldots, 6$) – механическое напряжение, $\widehat{M}_l$ – момент кручения.

Гомофазная асимметрическая индукция

Нарушение пространственной чётности может быть спонтанным, т.е. не требующим физического индуктора хиральности. Это экспериментально доказал K. Soai [21, 22], который обнаружил и

исследовал особый – автокаталитический – тип асимметрических реакций, в которых при всяком начальном преобладании продукта с определённой хиральностью (R либо S) именно эта стереоформа образует энантиомерный избыток. Выясним природу автокаталитических энантиоселективных процессов.

Поскольку ацентричные энантиомерные молекулы поляризуемы, в каждой паре энантиомеров возникает междипольное взаимодействие. Оно повышает внутреннюю энергию молекулярной системы на величину [23]

$$W = \frac{(\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2)r^2 - 3(\mathbf{p}_1\boldsymbol{r})(\mathbf{p}_2\boldsymbol{r})}{r^5}, \qquad (4)$$

где $\boldsymbol{r}$ – радиус-вектор относительного взаимного расположения диполей, $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$ – их электрические моменты, включающие первичную (собственную) и вторичную (индукционно наведённую) составляющие. В рассматриваемом нами случае оба диполя принадлежат хиральным молекулам, поэтому векторы $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ и $\boldsymbol{r}$ неколлинеарны, так что энергетический излишек (4) минимален при

$$\mathbf{p}_1 \downarrow\uparrow \mathbf{p}_2. \qquad (5)$$

Характер междипольного взаимодействия определяется знаком произведения [23]

$$\Pi_W = (\pi_1 - \pi_0)\cdot(\pi_2 - \pi_0), \qquad (6)$$

где π_1 и π_2 – молекулярные поляризуемости, отвечающие индукционно-наведённым составляющим электрических моментов $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$, π_0 – поляризуемость молекул среды, в которой находятся диполи. При $\Pi_W > 0$ междипольные силы создают притяжение, а при $\Pi_W < 0$ – отталкивание.

Индуцирование гиротропии и монодоменизация средних ферроиков

Тип полиморфного превращения	Гиротропные воздействия
$m\bar{3}m - 32$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6;\ E_1X_4 = -E_2X_5;\ E_1\hat{M}_1 = E_2\hat{M}_2;$ $E_3\hat{M}_3;\ X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$
$m\bar{3} - 32$	
$6/mmm - 32$	
$432 - 32$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6;\ E_1X_4 = -E_2X_5;$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$
$622 - 32$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6;\ X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$
$\bar{6}2m - 32$	$E_1X_4 = -E_2X_5;\ E_1\hat{M}_1 = E_2\hat{M}_2;\ E_3\hat{M}_3;$ $X_1X_4 = -X_2X_4 = X_5X_6$
$\bar{3}m - 32$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6;\ E_1X_4 = -E_2X_5;$ $E_1\hat{M}_1 = E_2\hat{M}_2;\ E_3\hat{M}_3$
$6/mmm - \bar{6}2m$	$E_1X_1 = -E_1X_2 = -E_2X_6$
$m\bar{3} - 23$	$E_1X_4 = E_2X_5 = E_3X_6;\quad E_1\hat{M}_1 = E_2\hat{M}_2 = E_3\hat{M}_3$
$m\bar{3}m - 23$	
$m\bar{3}m - \bar{4}2m$	$E_1X_4 = E_2X_5;\ E_3X_6;\quad E_1\hat{M}_1 = -E_2\hat{M}_2$
$4/mmm - \bar{4}2m$	
$m\bar{3}m - 422$	$E_1X_4 = -E_2X_5;\quad E_1\hat{M}_1 = E_2\hat{M}_2;\ E_3\hat{M}_3$
$4/mmm - 422$	
$6/mmm - 622$	
$6/mmm - 222$	$E_1X_4;\ E_2X_5;\ E_3X_6;\ E_1\hat{M}_1;\ E_2\hat{M}_2;\ E_3\hat{M}_3$
$4/mmm - 222$	
$mmm - 222$	
$m\bar{3} - 222$	
$m\bar{3}m - 222$	
$\bar{4}3m - 222$	
$4/m - \bar{4}$	$E_1X_4 = E_2X_5;\ E_1X_5 = -E_2X_4;\quad E_3X_1 = -E_3X_2;\ E_3X_6;$ $E_1\hat{M}_1 = -E_2\hat{M}_2;\ E_1\hat{M}_2 = E_2\hat{M}_1$
$422 - 222$	E_3X_6
$622 - 222$	
$432 - 23$	$E_1X_4 = E_2X_5 = E_3X_6$
$m\bar{3}m - \bar{4}3m$	
$m\bar{3}m - 432$	$E_1\hat{M}_1 = E_2\hat{M}_2 = E_3\hat{M}_3$
$\bar{4}3m - 23$	
$\bar{4}3m - \bar{4}2m$	$E_1\hat{M}_1 = -E_2\hat{M}_2$
$\bar{4}2m - 222$	$E_3\hat{M}_3$

Энантиомер превращается в свою хиральную противоположность при инверсии пространства и неинвариантен к инверсии времени. Вследствие этого у правых и у левых энантиомеров продольные составляющие поляризуемости равны, а её поперечные составляющие антиравны. С учётом отмеченной антиподальности молекулярной поляризуемости зеркальных энантиомеров из соотношений (5) и (6) вытекает: в гетерохиральной паре энантиомеров (R + S) имеет место дипольное притяжение, а в гомохиральных парах (R + R либо S + S) – дипольное отталкивание.

Данный факт позволяет констатировать следующее.

Во-первых, образование гомохирального молекулярного кристалла возможно только при

$$\frac{N_A W_-}{2\mathcal{E}} << 1, \qquad (7)$$

где W_- – энергия отталкивания в гомохиральных парах энантиомеров, $\mathcal{E}$ – молярная энергия теплового движения энантиомеров в кристалле, N_A – постоянная Авогадро.

Во-вторых, при равновозможности кристаллизации соединения в рацемической и в энантиомерной форме кристаллический рацемат этого соединения имеет по сравнению с его гомохиральными кристаллическими фазами: 1) бóльшую теплоёмкость; 2) бóльшую плотность; 3) бóльшую термодинамическую устойчивость; 4) более высокую температуру плавления. Этими четырьмя закономерностями однозначно разрешается дискутируемая до сих пор [24] проблема эмпирического правила Валлаха.

В-третьих, структура метастабильного хирально-молекулярного кристалла может иметь низкий кристаллохимический приоритет, и тогда в этой структуре возможна спонтанная стереотрансформация. Кинетическая устойчивость метастабильной кристаллической структуры соразмерна её приоритету, поэтому её трансформация, не ведущая к образованию термодинамически устойчивой фазы, происходит в направлении повышения кристаллохимического приоритета [25]. Такую трансформацию претерпит структура метастабильной хирально-молекулярной кристаллической фазы, если в результате изменения температуры возникнет состояние

$$\frac{N_A W_+}{2\mathcal{E}} > 1 \qquad (8)$$

либо

$$\frac{N_A W_+}{2\mathcal{E}} << 1. \qquad (9)$$

Условие (8) относится к трансформации метастабильной гомохиральной кристаллической фазы в метастабильную рацемическую

кристаллическую фазу, а условие (9) – к трансформации метастабильной рацемической кристаллической фазы в метастабильную гомохиральную кристаллическую фазу. Иллюстрацией к сказанному может служить 3-(4-(бензо[d]тиазол-2-ил)фенил)-10-пропил-10*H*-фенотиазин [26]: его рацемическая кристаллическая фаза (пр.гр. $Pna2_1$) при нагревании до температуры $\sim 180^{\circ}$C превращается в гомохиральную кристаллическую фазу (пр.гр. $P2_1$). Данному превращению согласно [25] соответствует прирост кристаллохимического приоритета

$$Pna2_1 : P2_1 = 1 : 3{,}73.$$

В-четвёртых, необходимое условие энантиоселективности автокаталитической реакции – способность хиральных молекул её продукта к димеризации. Тогда антиподальность междипольных взаимодействий в альтернативных парных сочетаниях энантиомеров обусловит образование гетерохиральных димеров RS. Гетерохиральная димеризация выводит из реакционного объёма эквимолярные количества правых и левых энантиомеров. В результате в реакционной системе будет преобладать энантиоформа продукта, возникшая первой (преобладавшая изначально), а альтернативная энантиоформа, появляющаяся позже, расходуется на образование димеров. На этом основании заключаем: достаточное условие энантиоселективности автокаталитической реакции – компенсация убыли энергии Гиббса в ходе (R–S)-димеризации энергией междипольного притяжения в гетерохиральных парах энантиомеров, т.е.

$$\Delta_r G_{R-S} + \frac{N_A W_+}{2} > 0, \qquad (10)$$

где $\Delta_r G_{R-S}$ – убыль молярной энергии Гиббса при гетерохиральной димеризации, W_+ – энергия притяжения в гетерохиральной паре энантиомеров.

Заострим внимание на том, что энантиоселективный автокатализ детерминируется подчинённой требованию (10) гетерохиральной димеризацией молекул продукта. Её формальный аналог – спонтанная кристаллизация рацемата в пересыщенном растворе. Следовательно, при такой кристаллизации должен иметь место формальный аналог энантиоселективного автокатализа. А именно, кристаллизация рацемата из его пересыщенного раствора создаст в этом растворе избыток энантиомера, преобладавшего изначально. Таким образом, спонтанное нарушение пространственной чётности приведёт к образованию значимого энантиомерного избытка только в автокаталитическом процессе с "поглощением" энантиомера хиральным антиподом, т.е. только при синхронном действии положительной и отрицательной обратной связи с одинаковой параметричностью. Эксперименты [27 – 30] подтверждают сформулированные выше выводы.

Гели сочетают способность к различным структурным трансформациям [31] с возможностью стереомутации [32, 33]. Благодаря этому в гелевых средах должны наблюдаться вышеописанные спонтанные асимметрические процессы. До настоящего времени о таких наблюдениях не сообщалось. Вероятная причина – субъективный выбор схем опыта под влиянием методологической ошибки [12, 13], отмеченной во введении. В пользу данного объяснения говорит то, что в гелях неоднократно наблюдался эффект индуцированной хиральности [34, 35], формально аналогичный эффекту Кондепуди [36].

Эффектом Кондепуди принято называть образование энантиочистых кристаллов в условиях макрохиральности, т.е. при наличии воздействия, создающего макроскопическую закрученность. В классической схеме опыта [37], [38] закрученность создаётся ротационным перемешиванием раствора, но её можно создать и иными способами, например, воздействием вращающегося электрического поля. Для осуществления эффекта Кондепуди детерминирующим является не физическое происхождение закрученности, а знак её хиральности.

Чтобы убедиться в сказанном, будем руководствоваться тем, что кристаллическая (т.е. трёхмерно-периодическая) структура образуется только при строго определённой ориентации атомных группировок в каждом решёточном слое, выстраиваемом в процессе роста кристалла из раствора. В случае эффекта Кондепуди речь идёт о формировании хирального кристалла из нехиральных структурных единиц, что обусловливает дополнительное требование: ориентация структурных единиц в кристаллической решётке должна быть хиральной. В силу фундаментального суперпозиционного принципа Кюри макрохиральность определённого вида – R либо S – допускает только идентичную ей хиральность выстраиваемых решёточных слоёв. Вследствие этого знак энантиоморфизма растущих кристаллов задаётся знаком макрохиральности, а её хиральные антиподы – кристаллические зародыши с противоположной хиральностью – растворяются в ходе оствальдовского созревания.

3. Выводы

I. Управляемая асимметрическая индукция возможна при осуществлении реакции на поверхности гиротропного ферроика [формулы (1), (2); таблица], а также при образовании кристаллов в условиях макрохиральности (эффект Кондепуди). При этом для осуществления эффекта Кондепуди детерминирующим является не физическое происхождение закрученности, а знак её хиральности.

II. В гетерохиральной паре энантиомеров (R + S) имеет место междипольное притяжение, а гомохиральных парах (R + R либо S + S) – междипольное отталкивание. Вследствие этого образование гомохирального молекулярного кристалла возможно только при условии (7).

III. В случае равновозможности кристаллизации соединения в рацемической и в энантиомерной форме кристаллический рацемат этого соединения имеет по сравнению с его гомохиральными кристаллическими фазами: 1) бóльшую теплоёмкость; 2) бóльшую плотность; 3) бóльшую термодинамическую устойчивость; 4) более высокую температуру плавления.

IV. Кинетическая устойчивость метастабильной структуры хирально-молекулярного кристалла соразмерна кристаллохимическому приоритету этой структуры, вследствие чего её трансформация, не ведущая к образованию термодинамически устойчивой фазы, происходит в направлении повышения кристаллохимического приоритета при возникновении состояния (8) либо (9).

V. Необходимое условие энантиоселективности автокаталитического процесса – способность хиральных молекул его продукта к димеризации. Достаточное условие энантиоселективности автокаталитической реакции – компенсация убыли энергии Гиббса в ходе (R–S)-димеризации энергией междипольного притяжения в гетерохиральных парах энантиомеров [неравенство (10)]. При выполнении этих условий в реакционной системе будет преобладать энантиоформа продукта, возникшая первой (преобладавшая изначально). Формальный аналог энантиоселективного автокатализа – рацемическая кристаллизация в пересыщенном растворе, создающая в нём избыток энантиомера, преобладавшего в данном растворе изначально.

VI. Спонтанное нарушение пространственной чётности приведёт к образованию значимого энантиомерного избытка только в автокаталитическом процессе с "поглощением" энантиомера хиральным антиподом, т.е. только при синхронном действии положительной и отрицательной обратной связи с одинаковой параметричностью. Благодаря этому в гелевых средах динамический контроль хиральности возможен не только в индуцированных, но и в спонтанных асимметрических процессах.

Список литературы

1. Quack M., Stohner J. Parity violation in chiral molecules // *CHIMIA*. – 2005. Vol. 59, № 7/8. – P. 530–538.

2. Павлов В. А., Павлова Т. Н. Асимметрический металлокомплексный катализ в ряду монофункциональных субстратов: чем ниже симметрия катализатора, тем выше энантиоселективность // *Успехи химии*. – 2010. – Т. 79, № 10. – С. 961–986.
3. Пахомов П. М., Хижняк С. Д., Овчинников М. М., Комаров П. В. Супрамолекулярные гели. – Тверь: ТвГУ, 2011. – 270 с.
4. Wang F., Zhang L. Supramolecular gels: Structural diversity and supramolecular chirality // *Acta Physico-Chimica Sinica*. – 2016. – Vol. 32, № 1. – P. 227–238.
5. Ершов Н. А., Хижняк С. Д., Иванова А. И., Пахомов П. М. Процессы самосборки и гелеобразования в водных растворах L-цистеина, нитрата серебра и полисахарида каррагинан // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. – 2024. – № 3 (57). – С. 24–38.
6. Shukla S., Virmani T., Awasthi O. Supramolecular gels in action: Smart self-assembled soft materials // *ACS ES & T Water*. – 2026. – Vol. 6, № 8. – P. 4736–4766.
7. Jin Q., Li J., Zhang L., Fang Sh. Function and application of supramolecular gels: Chiral molecular recognition and asymmetric catalysis // *Progress in Chemistry*. – 2014. – Vol. 26, № 6. – P. 919–930.
8. Huang J., Zhang Ch., Bai J., Wang Yu. Self-assembled supramolecular gels for catalyzing asymmetric aldol and Mannich reactions in aqueous media // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2025. – Vol. 13, № 14. – P. 5282–5291.
9. Avalos M., Babiano R. From parity to chirality: chemical implications revisited // *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2000. – Vol. 11, № 14. – P. 2845–2874.
10. Zhang S., Yang S., Lan J., You J. Helical nonracemic tubular coordination polymer gelators from simple achiral molecules // *Chemical Communications (Camb)*. – 2008. – Vol. 14, № 46. – P. 6170–6172.
11. Shen Zh., Wang T., Liu M. Macroscopic chirality of supramolecular gels formed from achiral tris(ethylcinnamate) benzene-1,3,5-tricarboxamides // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – Vol. 53, № 49. – P. 13424–13428.
12. Shen Zh., Jiang Yu., Wang T., Liu M. Symmetry breaking in the supramolecular gels of an achiral gelator exclusively driven by π–π stacking // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137, № 51. – P. 16109–16115.
13. Tashiro K. Chiral symmetry breaking in gelation // *Small Structures*. – 2026. – Vol. 7, № 3. – P. e202500712-1– e202500712-13.
14. McAulay K., Dietrich B., Scott M. T., Rogers S. Using chirality to influence supramolecular gelation // *Chemical Science*. – 2019. – Vol. 10, № 33. – P. 7801–7806.
15. Ribó J. M., Micheau J.-C., Buhse Th. Spontaneous mirror-symmetry breaking destabilizes racemates: A route to homochirality and reversed chemical

selectivity // *ChemPhysChem*. – 2025. – Vol. 26, № 23. – P. e202500384-1–e202500384-11.
16. Shetty M. The catalytic mechanics of dynamic surfaces: stimulating methods for promoting catalytic resonance // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10, № 21. – P. 12666–12695.
17. Гайнуллина Ю. Ю., Тимофеева Д. В., Иванов С. П., Гуськов В. Ю. Разделение энантиомеров галогеналканов и спиртов на неподвижной фазе на основе супрамолекулярной структуры меламина с индуцированной хиральностью // *Журнал физической химии*. – 2019. – Т. 93, № 6. – С. 924–929.
18. Швыркова А. С., Садыков Р. У., Гуськов В. Ю. Изотермы адсорбции энантиомеров лимонена на поверхности хиральных кристаллов триглицинсульфата // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2024. – Т. 60, № 5. – С. 493–500.
19. Tagantsev A. K., Cross L. E., Fousek J. Domains in ferroic crystals. – New York-Dordrecht-Heidelberg-London: Springer, 2010. – 822 p.
20. IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. – Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. – P. 582.
21. Soai K. Asymmetric autocatalysis. Chiral symmetry breaking and the origins of homochirality of organic molecules // *Proceedings of the Japan Academy, Series B*. – 2019. – Vol. 95, № 3. – P. 89–110.
22. Asymmetric autocatalysis: The Soai reaction. Eds K. Soai, T. Kawasaki, A. Matsumoto. – London: The Royal Society of Chemistry, 2023. – 366 p.
23. Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Общая теория ван-дер-Ваальсовых сил // *Успехи физических наук*. – 1961. – Т. 73, № 3. – С. 381–422.
24. Yoshida H., Yuge H. Extending Wallach's rule: quasi-racemate stability in liquid crystalline metal complexes // *ChemPhysChem*. – 2026. - Vol. 27, № 5. – P. e202500761-1– e202500761-11.
25. Шабловский Я. О. Минералообразующие реакции в геохимических системах // *Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества*. – 2020. – Вып. 17. – С. 120–133.
26. Oketani R. Spontaneous chiral symmetry breaking in a single crystal // *Chemical Science*. – 2025. – Vol. 16, № 38. - P. 17621–17629.
27. Blackmond D. G. Asymmetric autocatalysis and its implications for the origin of homochirality // *The Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2004. – Vol. 101, № 16. – P. 5732–5736.
28. Tamura R., Takahashi H., Fujimoto D., Ushio T. Mechanism and scope of preferential enrichment, a symmetry-breaking enantiomeric resolution phenomenon // *Topics in Current Chemistry*. – 2007. – Volume 269. – P. 53–82.
29. De Saint Jores C. Reinvestigating the preferential enrichment of DL-arginine fumarate: new thoughts on the mechanism of this far from equilibrium crystallization phenomenon // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27, № 24. – P. 8652-1–8652-15.

30. Михайлов О. А., Гриднев И. Д. Асимметрическая автоамплификация в реакции Соаи // *Успехи химии*. – 2026. – Т. 95, № 5. – С. RCR5219-1–RCR5219-39.
31. Yilmazer S., Schwaller D., Mésini P. J. Beyond Sol-Gel: Molecular gels with different transitions // Gels. – 2023. – Vol. 9, № 4. – P. 273-1–273-36.
32. Liu G., Humphrey M. G., Zhang C., Zhao Ya. Self-assembled stereomutation with supramolecular chirality inversion // *Chemical Society Reviews*. 2023. Vol. 52, № 13. P. 4443–4487.
33. Li J., Fang Y., Wang J., Huachuan D. Self-regulating hydrogel with reversible optical activity in its gel-to-gel transformation // *Journal of the American Chemical Society*. – 2025. – Vol. 147, № 20. - P. 17361–17371.
34. Arteaga O., Canillas A., Purrello R., Ribó J. M. Evidence of induced chirality in stirred solutions of supramolecular nanofibers // *Optics Letters*. - 2009. – Vol. 34, № 14. – P. 2177–2179.
35. Sun J., Li Y., Yan F., Liu C., Sang Y. Control over the emerging chirality in supramolecular gels and solutions by chiral microvortices // *Nature Communications*. – 2018. – Vol. 9, № 1. – P. 2599-1–2599-8.
36. Kondepudi D.K. Spontaneous generation and propagation of chiral asymmetry // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2004. – Vol. 98, № 2. – P. 222–227.
37. Kondepudi D. K., Bullock K. L., Digits J. A., Yarborough P. D. Stirring rate as a critical parameter in chiral symmetry breaking crystallization // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – Vol. 117, № 1. – P. 401–404.
38. Uemura N., Toyoda S., Shimizu W., Yoshida Y., Mino T., Sakamoto M. Absolute asymmetric synthesis involving chiral symmetry breaking in Diels–Alder reaction // *Symmetry*. – 2020. – Vol. 12, № 6. – P. 910-1–910-15.

Об авторе:

ШАБЛОВСКИЙ Ярослав Олегович – кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского сектора Гомельского государственного технического университета (246029, Белоруссия, г. Гомель, просп. Октября, 48), e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru, ORCID: 0000-0003-4464-4230.

ASYMMETRIC INDUCTION IN MOLECULAR AND SUPRAMOLECULAR SYSTEMS

Ya.O. Shablovsky

Gomel State Technical University, Gomel, Belarus

Abstract. The paper deals with the problem of spatial parity violation in molecular and supramolecular systems. Special attention is paid to

supramolecular gels as chirality inducers. The paper presents conditions for asymmetric autocatalysis, i.e. to chiral autoamplification processes in which a chiral compound acts as a catalyst for its own production and provides a high enantiomeric excess. In the crystallization of racemic compounds from supersaturated solutions the deposited crystals are racemic, while the resulting solution becomes highly enriched in one enantiomer. On the contrary, when restricted by macrochirality, the crystal phase in racemic supersaturated solutions gets enriched in one enantiomer.

Keywords*: molecular chirality, supramolecular chirality, chirality inductor, chiral catalyst, catalytic resonance, spatial parity, parity violation, asymmetric autocatalysis, the Soai reaction, the Kondepudi effect, enantioselectivity, enantiomer.*

Дата поступления в редакцию: 05.06.2026.
Дата принятия в печать: 12.06.2026.