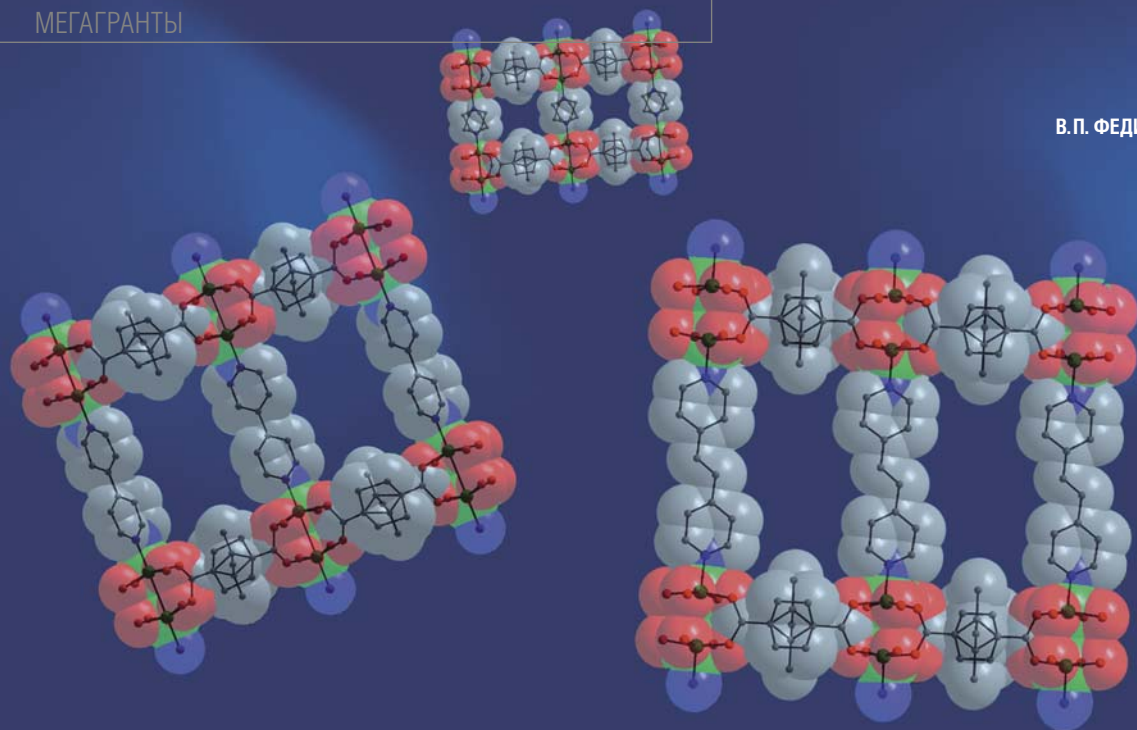


В. П. ФЕДИН, Д. Н. ДЫБЦЕВ



В МАСТЕРСКОЙ ДИЗАЙНА ПОЛИМЕРОВ



Новый этап в химии металлоорганических координационных полимеров, удивительных соединений, способных формировать пористые структуры, начался в 1989 г. с пионерных работ австралийского химика Р. Робсона. Ученый усмотрел в этих полимерах огромные перспективы дизайна – возможность, как в детской игре Лего, соединять вместе отдельные фрагменты определенной геометрии в структуры с предсказуемой формой. Число таких возможных структур огромно и, что особенно важно, эти соединения обладают рядом уникальных свойств, что открывает перспективы их широкого практического применения. В нашей стране синтезом и изучением свойств координационных соединений занимаются в нескольких научных центрах, среди которых – Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (Новосибирск), получивший в 2014 г. грант Правительства РФ для проведения исследований соединений совместно с проф. М. Шродером (Ноттингемский университет, Великобритания)

На фото слева – участники совместной лаборатории химии координационных полимеров ИНХ СО РАН, созданной в рамках мегагранта под руководством проф. М. Шродера (шестой слева)

© В. П. Федин, Д. Н. Дыбцев, 2014

Металлоорганические каркасы координационных полимеров, как следует из их названия, построены из органических и неорганических строительных блоков. Неорганические блоки соединяются через органические (мостиковые лиганды) с образованием разнообразных ажурных структур, подобных строительным лесам. Особое внимание исследователей привлекают пористые координационные полимеры, в каркасах которых имеются регулярно расположенные полости или каналы с определенным размером, формой и внутренним окружением.

Первые пористые координационные структуры, созданные на основе карбоксилатов цинка и меди, были получены и изучены в конце 1990-х гг. (Chui *et al.*, 1999; Li *et al.*, 1999). Эти металлоорганические соединения обладали рекордными на тот момент значениями пористости. Статьи, опубликованные в журналах *Nature* и *Science*, на сегодняшний день имеют более 5 тыс. цитирований.

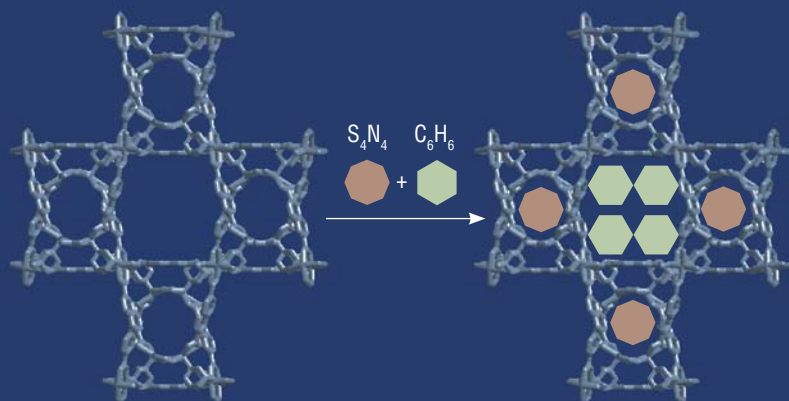


ФЕДИН Владимир Петрович – доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор, директор и заведующий лабораторией химии кластерных и супрамолекулярных соединений Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (Новосибирск). Автор и соавтор более 350 научных работ, 2 авторских свидетельств и 7 патентов

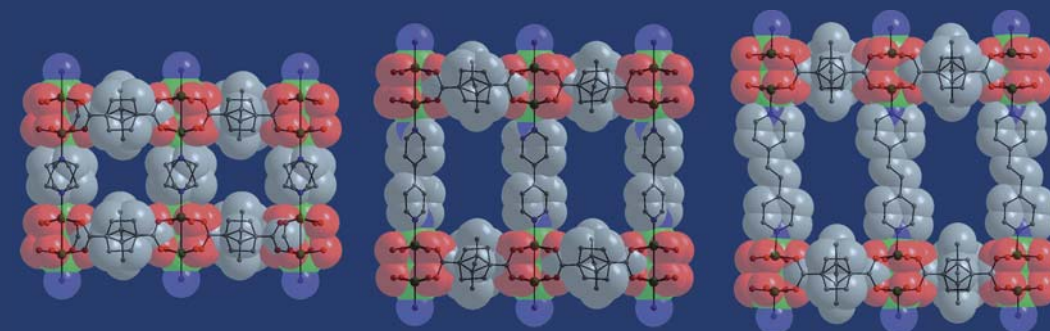


ДЫБЦЕВ Данил Николаевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных соединений Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (Новосибирск). Автор и соавтор более 70 научных работ и 3 патентов

Ключевые слова: координационные полимеры, металлоорганические каркасы, пористые материалы, адсорбция, катализ, протонная проводимость.
Key words: coordination polymers, metal-organic frameworks, porous materials, adsorption, catalysis, proton conductivity



Бипористый координационный полимер ZNU проявляет уникальную способность к молекулярной сегрегации, т.е. сорбция смеси молекул разной природы происходит в строго определенные типы каналов.
 $ZNU = Zn_4(ndc)_4(ur)$, где ndc – 2,6-нафталиндикарбоксилат, ur – уротропин



Атомы:
 ■ Азот
 ■ Кислород
 ■ Углерод
 ■ Металл

Каркасы координационных полимеров, построенные из органических и неорганических строительных блоков, напоминают строительные леса. Вверху – фрагменты кристаллической структуры изоретикулярных гомохиральных координационных полимеров с модулируемым размером каналов

Эти результаты, ставшие настоящим прорывом в науке, послужили мощным катализатором интенсивного развития химии металлоорганических координационных полимеров. С 2000 г. идет экспоненциальный рост

Слева – аспирант М. С. Завахина занимается синтетической работой в лаборатории. Справа – с. н. с. Д. Г. Самсоненко проводит рентгеноструктурные исследования кристаллических соединений

числа статей, обзоров и тематических номеров научных журналов, посвященных работам в этой области. Среди последних достижений – материалы с фантастически высокими значениями пористости: более 6 тыс. м² – целое футбольное поле! – в одном грамме вещества.

Чем же так привлекают ученых и практиков эти необычные вещества? Во-первых, пористые металлоорганические каркасы демонстрируют рекордные сорбционные характеристики по отношению к различным летучим веществам и газам. Поэтому их можно рас-

сматривать в качестве одних из самых перспективных материалов для портативного хранения метана и водорода – автомобильного «топлива будущего». Поскольку благодаря наличию регулярной кристаллической структуры такие соединения способны селективно сорбировать молекулы только определенного размера и формы, их можно использовать для очистки сложных смесей газов или, например, *хиральных** (зеркально асимметричных) биологически активных веществ.

Важнейшей областью использования пористых координационных полимеров является гетерогенный катализ. Существует еще ряд интересных технологических применений: на основе протонной и электронной проводимости, люминесцентных и других свойств полимеров. Их можно использовать в фотохимии, при производстве сенсоров и даже холодильников! В этом смысле координационные полимеры представляют собой платформу, которую после модификации можно применять в различных областях науки и производства.

Для ученых чрезвычайный интерес представляет использование пустот в этих пористых структурах для «ловли» и последующего изучения молекул, нестабильных в обычных условиях. Более того, даже хорошо известные химические реакции, протекающие в каналах пористого каркаса, зачастую приводят к необычным новым результатам.

* Подробнее в: «НАУКА из первых рук», № 26, с. 26–29.

На стыке наук

В наши дни исследование пористых координационных полимеров является самостоятельной научной областью на стыке неорганической координационной химии, химии твердого тела, науки о поверхности и других химических направлений. В ведущих странах мира несколько десятков лабораторий активно ведут изучение таких соединений.

Так как в отличие от хорошо изученных цеолитов (пористых соединений неорганической природы) металлоорганические координационные полимеры обладают ограниченной термической устойчивостью, исследования преимущественно ориентированы на практические приложения, не требующие высокой температурной стабильности. И, конечно, большое внимание уделяется изучению сорбционных характеристик этих материалов по отношению к летучим веществам.

Имеются и реальные производственные разработки: уже несколько лет назад химические компании (например, лидер мировой химической отрасли международный концерн BASF) внедрили промышленный синтез и начали активные продажи пористых координационных полимеров.

В нашей стране синтезом и изучением свойств пористых координационных полимеров занимаются в ряде научных организаций, в том числе в лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных соединений Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (Новосибирск) под руководством д. х. н. В. П. Федина. Сотрудники лаборатории регулярно посещают ведущие зарубежные центры для стажировки и обмена опытом. Их работы высоко оцениваются не только в России,



«СТИМУЛОМ СТАЛО ЛЮБОпытСТВО»

Интервью с Мартином Шродером

Любопытство – одно из самых непреложных и очевидных свойств мощного интеллекта.

Сэмюэл Джонсон

«Я увлекся наукой, когда еще был школьником. У меня были хорошие учителя. Больше всего нравились естественные науки – математика, физика, химия, которые казались наиболее интересными и занимательными. Затем поступил в Университет Шеффилда, где получил степень бакалавра по химии, а затем поступил в Королевский колледж при Лондонском университете, где занимался синтетической неорганической химией, конкретнее – координационной химией рутения и осмия, а также применения комплексов на их основе в катализе.

Поскольку в Королевском колледже я синтезировал катализаторы для окислительных реакций органических соединений, то возникла потребность лучше познакомиться с органической химией. Получив стипендию, я провел больше года в одном из основных центров органической химии – Швейцарской высшей технической школы в Цюрихе, где изучил химию возникновения жизни, обращая особое внимание на полимеризацию синильной кислоты, так как именно полимеры на основе HCN являются прекурсорами для получения карбоксилатов, протеинов и амидов.

После Цюриха я вернулся в Великобританию, где смог применить свои знания по органической и неорганической химии для получения макроциклических лигандов,

способных к комплексообразованию с ионами металлов. При изучении семи- и восьмикординированных комплексов кобальта и никеля нам удалось стабилизировать их необычные степени окисления и объединить синтетическую координационную химию и электрохимию.

Затем был Эдинбург. В начале 1980-х гг., после выхода страны из экономического кризиса, в университетах не хватало ставок, но мне посчастливилось сначала получить временную позицию, а через год – постоянную. Здесь я проработал тринадцать лет, став в 1994 г. профессором. Мой первый проект был посвящен серосодержащим макроциклам для комплексообразования драгоценных металлов. Мы получили новые необычные комплексы Pt(III), Pd(III), Rh(II) и Ir(II), стабилизированные лигандами. Постепенно наши исследования сместились в сторону связывания водорода, самосборки и супрамолекулярной химии, т. е. фактически стали заниматься химией координационных полимеров.

После переезда в Ноттингем я решил заняться углубленными исследованиями самособирающихся материалов. Было очень сложно, так как у нас в тот момент не было методов для всестороннего изучения этих материалов, а в кристаллографии в то время не использовали высокочувствительные детекторы и мощное рентгеновское излучение. Нам требовались очень хорошие кристаллы, а получить такие было не всегда возможно. Однако с появлением нового, более современного оборудования ситуация начала меняться.

Почему я начал заниматься химией координационных полимеров? Все началось с простого научного любопытства

к новым материалам с интересными и полезными свойствами. В начале 1990-х гг. эта область была интересна преимущественно кристаллографам. Мы же хотели понять, как эти полимеры образуются и какую форму они могут иметь. Возможно ли получить цепочечные, слоистые, каркасные структуры? Наши ранние работы по структурной химии были направлены на поиск металлов и органических «связок», образующих полимеры с необычной топологией.

В будущем нас ждут открытия многих новых типов координационных полимеров. При этом мы должны получить эти полимеры в чистом виде и в больших количествах, чтобы исследовать все их характеристики. Для этого в нашем распоряжении имеется вся таблица Менделеева. Но, по моему мнению, стоит сконцентрироваться на таких распространенных элементах, как алюминий и железо, которые будут доступны и через сто лет. Также перспективны каталитически активные металлы: координационные полимеры на их основе могут стать отличными гетерогенными катализаторами, которые позволят создать новые, экологически безопасные и дешевые технологии.

За последнее десятилетие химия значительно изменилась. Раньше наука концентрировалась в Северной Америке, Западной Европе, Австралии, России и Японии. Теперь же научными исследованиями занимаются по всему миру, от Китая до Бразилии, а еще через десятилетие этот процесс, вероятно, захватит и всю Африку. Поэтому для молодого человека, входящего в научный мир, очень важно быть не только образованным и способным к самосовершенствованию, но и иметь представление о том

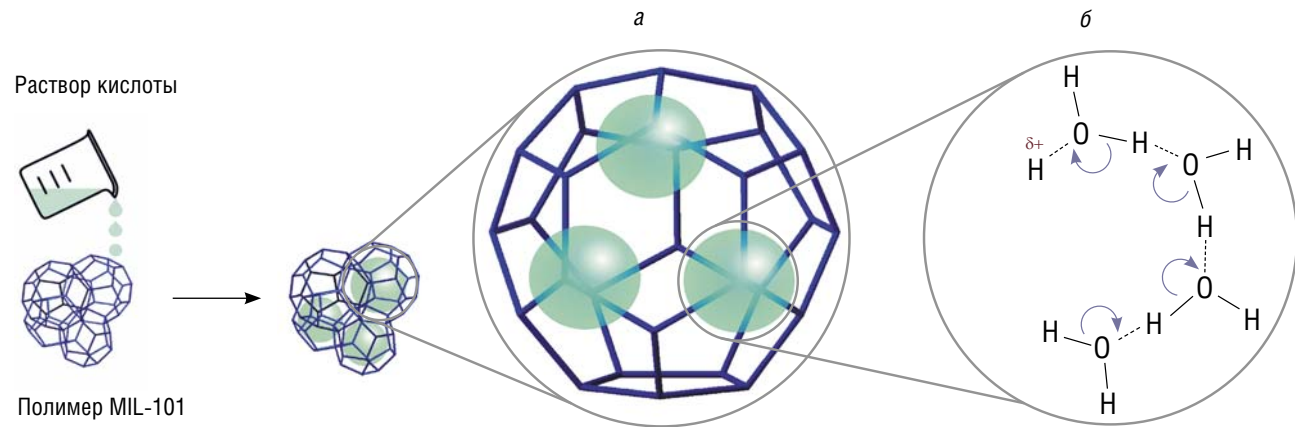
новом, интересном и уникальном, чем он сможет заниматься. Конечно, это очень непросто. Что касается химии, то ее сердцем, безусловно, является синтез. Без получения новых соединений не будет и новых открытий. Что касается координационных соединений с металлами, то ведь металлы представлены в высокореакционных соединениях, участвуют в катализе, содержатся в биологических активных молекулах и ферментах. Поэтому так важно понять их свойства и возможности.

Я полагаю, что для студентов важно развивать свои собственные идеи и свое видение проекта, над которым они работают. Во время учебы в аспирантуре меня научили быть независимым, чтобы развивать сотрудничество в своей сфере или с другими группами, работать в междисциплинарных областях. Поэтому нужно не просто концентрироваться на своей работе, но и видеть перспективы ее использования в других областях».

Интервью проводил д. х. н., профессор М. Н. Соколов (ИНХ СО РАН, Новосибирск)

По мнению проф. М. Шродера, для студентов важно развивать свои собственные идеи и свое видение проекта, над которым они работают. Слева – аспирант С. Б. Алиев обсуждает план новых экспериментов с М. Шродером. Справа – к. х. н. Д. Г. Самсоненко рассказывает М. Шродеру о новых результатах.

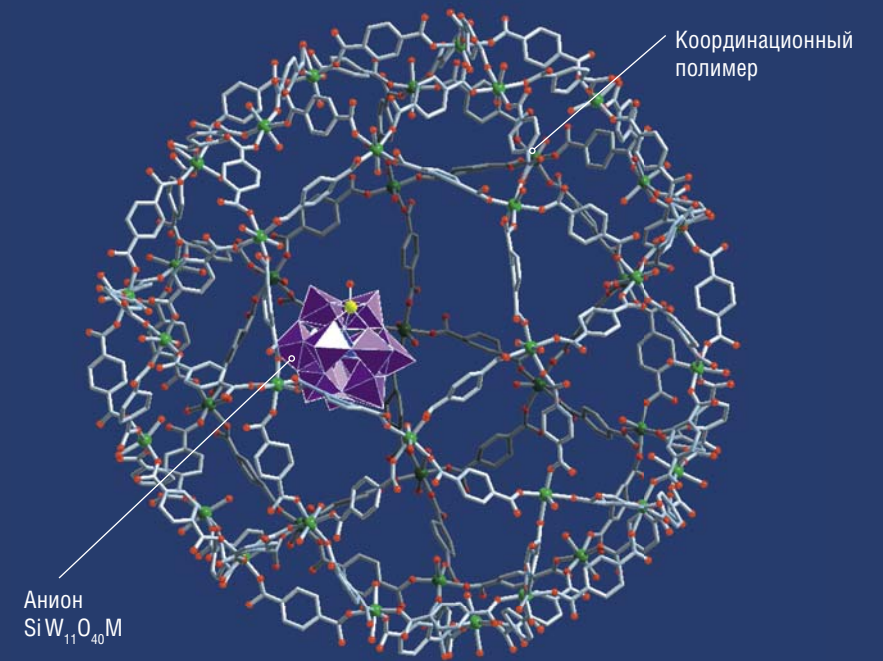




Многогранная структура из пятиугольников и шестиугольника визуализирует полость нанометрового размера в структуре координационного полимера MIL-101 с учетом ее реальной топологии. Когда в поры этого координационного полимера заливают водный раствор сильной минеральной кислоты, образуется твердый электролит (а), способный эффективно передавать катионный заряд (б). Проводимость подобных электролитов сравнима с проводимостью лучших органических протон-проводящих полимерных материалов (например, «Нафиона»), используемых в прототипных топливных элементах. Однако металлоорганические электролиты могут работать в существенно более сухой атмосфере и широком температурном диапазоне

В полости металлоорганического каркаса такого координационного полимера теоретически может поместиться около пятидесяти анионов гетерополикислот. Получившиеся соединения могут играть роль катализаторов. Справа – координационный полимер, содержащий один анион гетерокислоты $SiW_{11}O_{40}M$. В лаборатории ИНХ СО РАН было получено это соединение и изучены его каталитические свойства

- Кислород
- Углерод
- Хром
- Кремний
- Гетерометалл М (титан или кобальт)
- Вольфрам



Включение различных молекул-«гостей» в пористый каркас меняет его люминесцентные свойства: усиливает сигнал в несколько раз (например, у толуола) или полностью подавляет его (у нитробензола). Цвет кривой на графике соответствует цвету «гостя», а белая линия – исходному пористому полимеру

ститутом химии твердого тела и механохимии СО РАН был разработан способ получения твердых электролитов с высокими протон-проводящими свойствами: максимальные значения протонной проводимости достигают 0,08 См/см при нормальных условиях и 0,01 См/см – при 150 °С и низкой влажности. Такие материалы перспективны для использования в топливных элементах, поскольку по своим функциональным свойствам превосходят все имеющиеся аналоги.

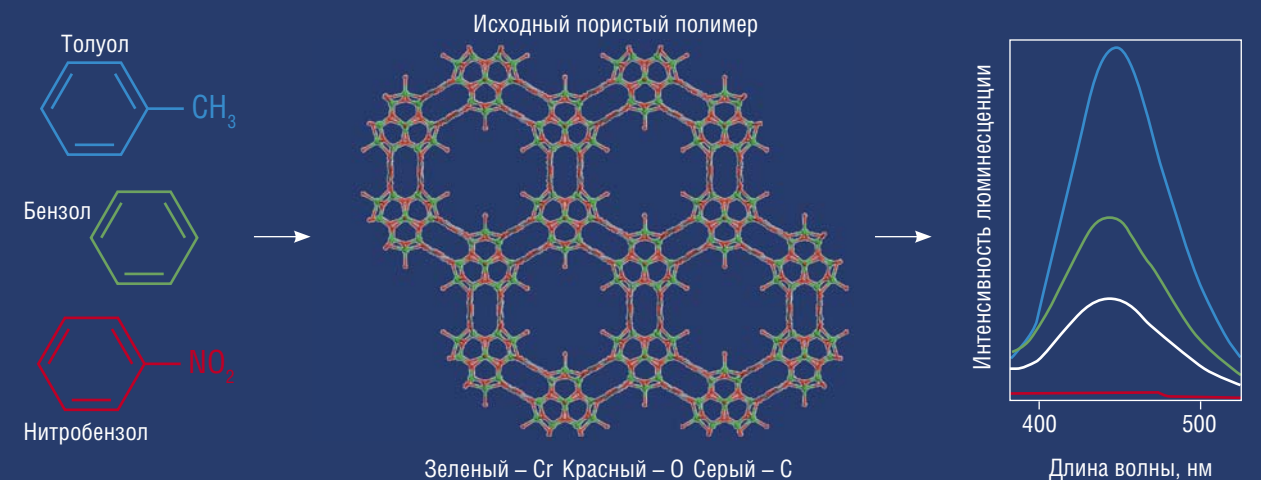
Литийсодержащие пористые координационные полимеры, синтезированные в ИНХ СО РАН, имеют разнообразное кристаллическое строение,

но и за рубежом, свидетельством чего служит уровень цитирования научных публикаций.

Оригинальный подход к получению энантио-чистых (гомохиральных) пористых координационных полимеров, активно разрабатываемый в лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН, позволил синтезировать серию подобных соединений с возможностью последовательного регулирования их структурных параметров. Первым примером систематического дизайна соединений такого класса стало семейство пористых камфоратов цинка с варьируемыми размерами полостей. Доведенные до совершенства методы синтеза открыли недоступную ранее возможность получать гомохиральные координационные полимеры из простых реагентов с высоким выходом.

Так, совместно с Институтом катализа им. Г. К. Борскова СО РАН было впервые осуществлено препаративное хроматографическое разделение рацемических (содержащих два стереоизомера вещества) смесей, при этом в качестве стационарной фазы использовались энантио-чистые пористые каркасы. Совместно с Ин-

Магистрант А. М. Чеплакова выполняет исследование адсорбционных характеристик пористых материалов



например, микропористые каналы гексагонального типа. Такое соединение способно сорбировать различные органические молекулы, при этом в зависимости от природы включенных молекул будет возрастать, или, напротив, полностью снижаться интенсивность люминесценции металлоорганического каркаса. Такие драматические изменения отклика позволяют рассматривать пористые координационные полимеры в качестве перспективных компонентов сенсорных устройств нового типа.

Еще один уникальный бипористый координационный полимер имеет два типа каналов, отличающихся размером и функциональностью. Такое соединение не только проявляет сенсорные люминесцентные свойства, но и способно селективно сорбировать молекулы из смеси, причем разные типы молекул оказываются в разных полостях металлоорганического каркаса. В таких бипористых материалах на основе принципа молекулярной селекции можно накапливать, а затем контролируемо использовать химическую энергию.

Совместно с Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН была доказана высокая каталитическая активность гибридных супрамолекулярных соединений, таких как координационный полимер MIL-101, в полости которого содержится гетерополиоксометаллический комплекс, в различных гетерогенных реакциях окисления. При этом параметры селективности

М. Шродер рассказывает молодым сотрудникам о химических свойствах соединений

и конверсии (степени превращения) могут достигать практически 100 %. Процесс идет с использованием экологически чистых окислителей, причем сами катализаторы можно регенерировать и использовать повторно без снижения их активности.

В 2014 г. ИНХ СО РАН получил так называемый мегагрант Правительства Российской Федерации для проведения исследований в области координационных соединений совместно с британским проф. М. Шродером, одним из лидеров современной неорганической химии, в том числе химии координационных полимеров. В течение как минимум трех лет проф. Шродер будет руководить специально созданной в институте исследовательской группой, проводя значительное время в новосибирском Академгородке.

Деятельность нового научного коллектива будет охватывать весь спектр химии пористых координационных полимеров, от их синтеза до исследования свойств. Ученые уверены, что благодаря финансовой поддержке эта относительно небольшая группа увлеченных и амбициозных исследователей, среди которых много молодых, превратится в ведущий исследовательский центр химии пористых координационных полимеров, который будет стимулировать активную инновационную деятельность как в России, так и за рубежом.

Лумесамура
Chui S.S., Lo S.M., Charmant J.P.H., et al. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]_n$ // *Science*. 1999. V. 283. P. 1148–1150.

Li H., Eddaoudi M., O’Keeffe M., Yaghi O.M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework // *Nature*. 1999. V. 402. P. 276–279.

В публикации использованы фото авторов

Коллектив лаборатории проф. В.П. Федина в ИНХ СО РАН

