



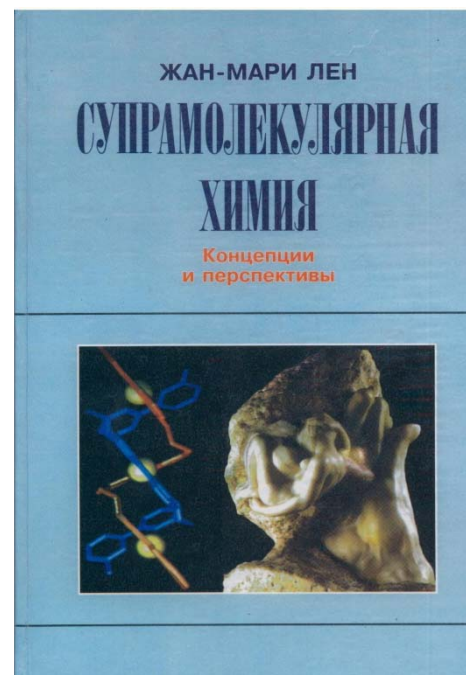
Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева
Сибирского отделения
Российской Академии Наук

В.П. Федин

**Супрамолекулярная химия
координационных полимеров и
молекулярных контейнеров**

www.che.nsk.su

Супрамолекулярная химия



«...химия за пределами молекулы, описывающая сложные образования, которые являются результатом ассоциации двух и более химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами»

«Это в высшей степени междисциплинарная область науки и технологии, связывающая химию с биологией и физикой»

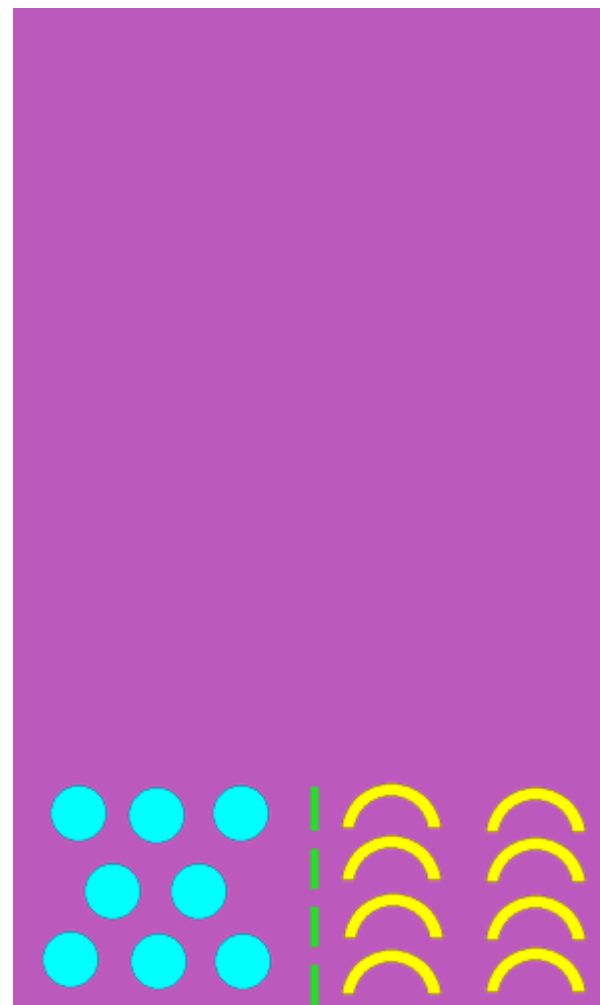
Супрамолекулярная химия

Супермолекулы в
кристалле

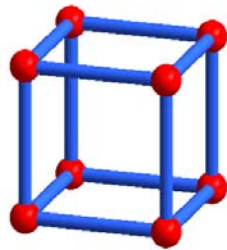
Супермолекулы в
растворе

Гость и хозяин в
растворе

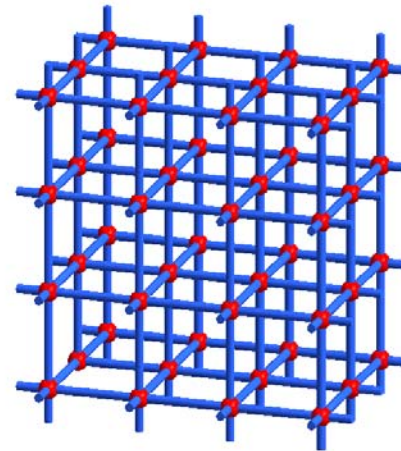
Гость и хозяин в
кристалле



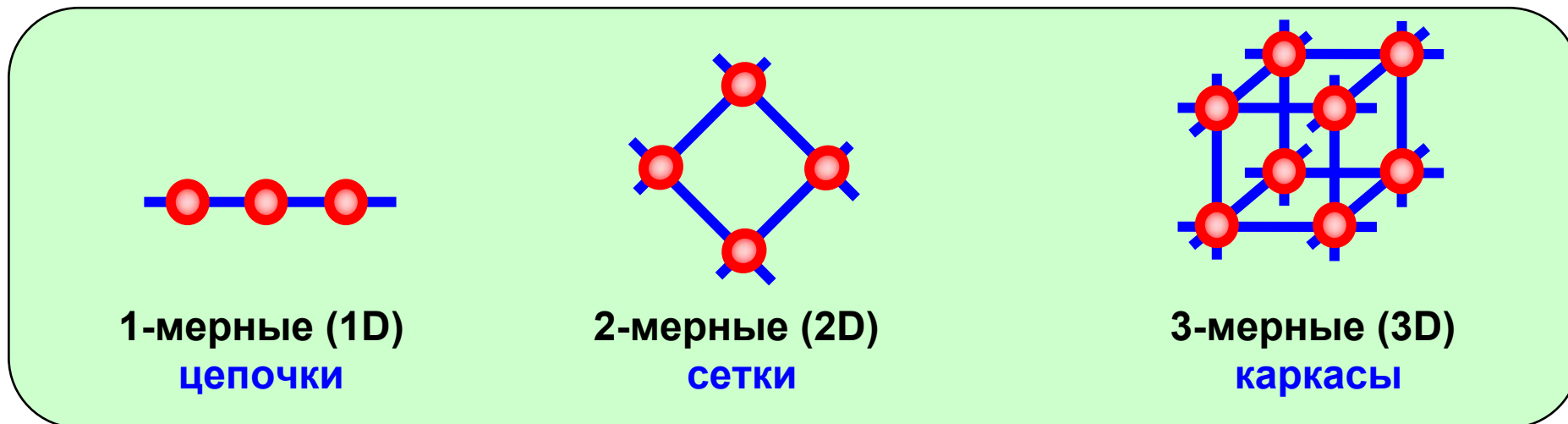
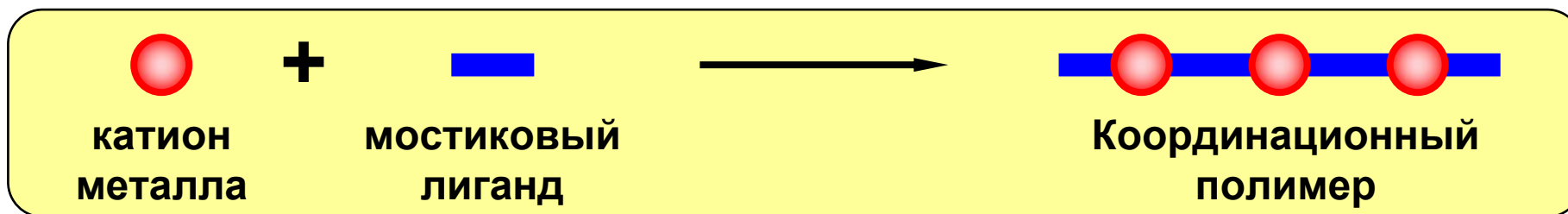
Молекулярные контейнеры



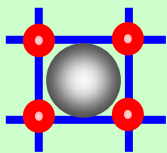
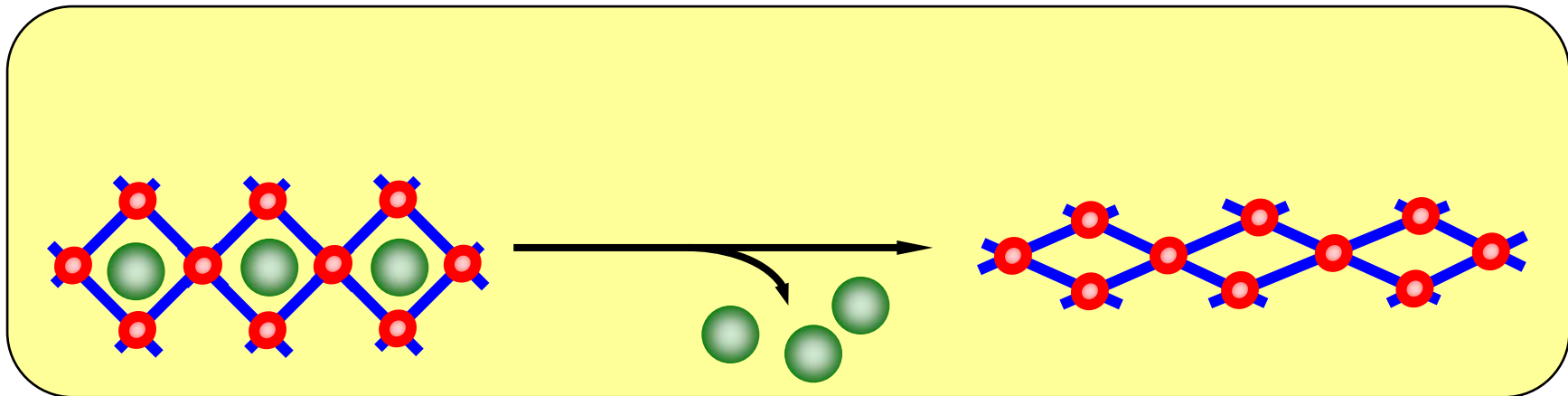
Координационные полимеры



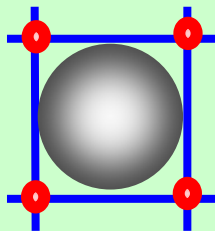
Металл-органические координационные полимеры (MOFs)



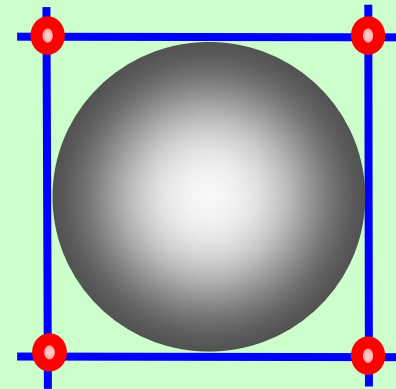
Пористые координационные полимеры



микпористые
($\varnothing < 2$ нм)

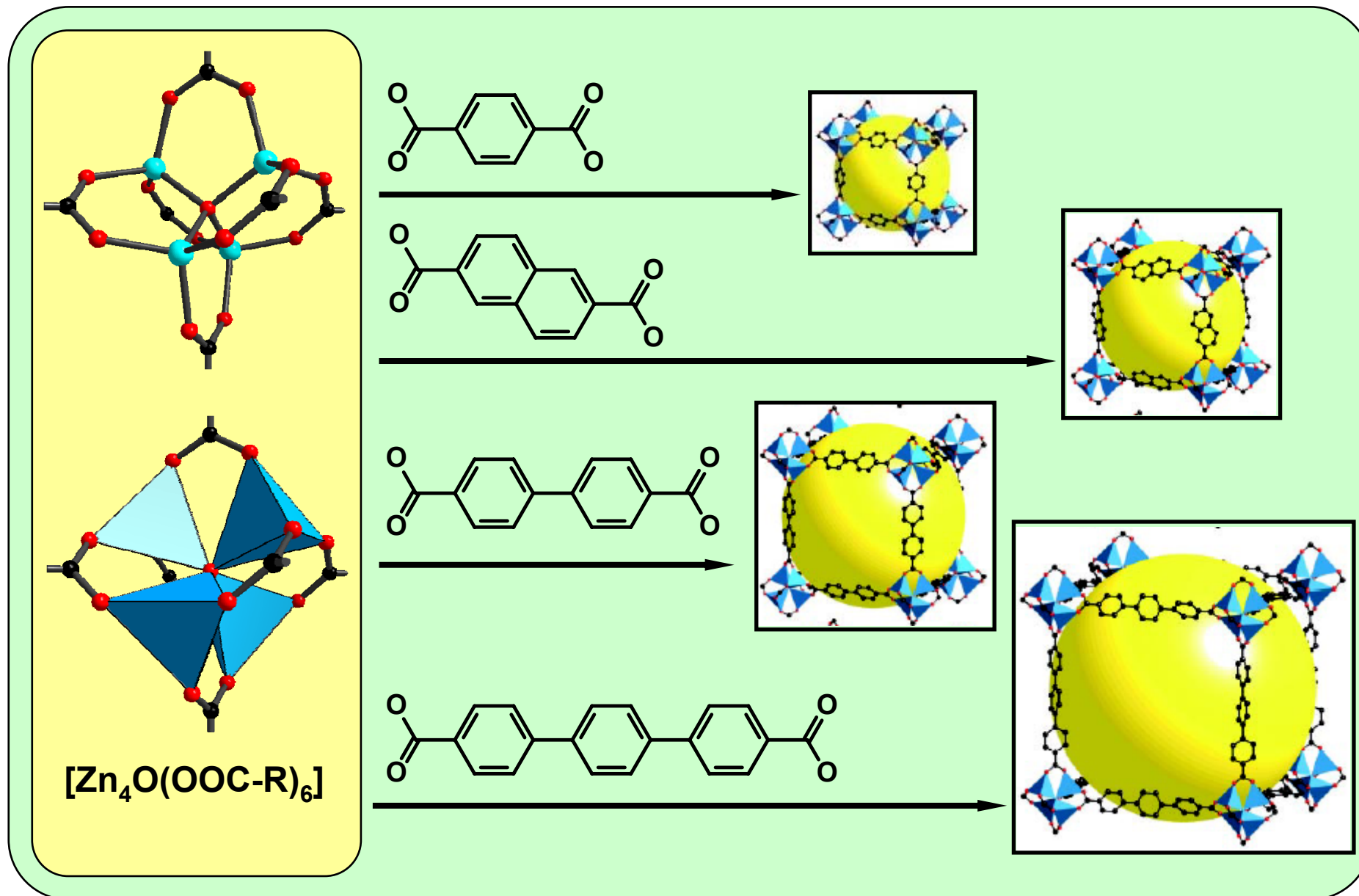


мезопористые
($2 < \varnothing < 50$ нм)



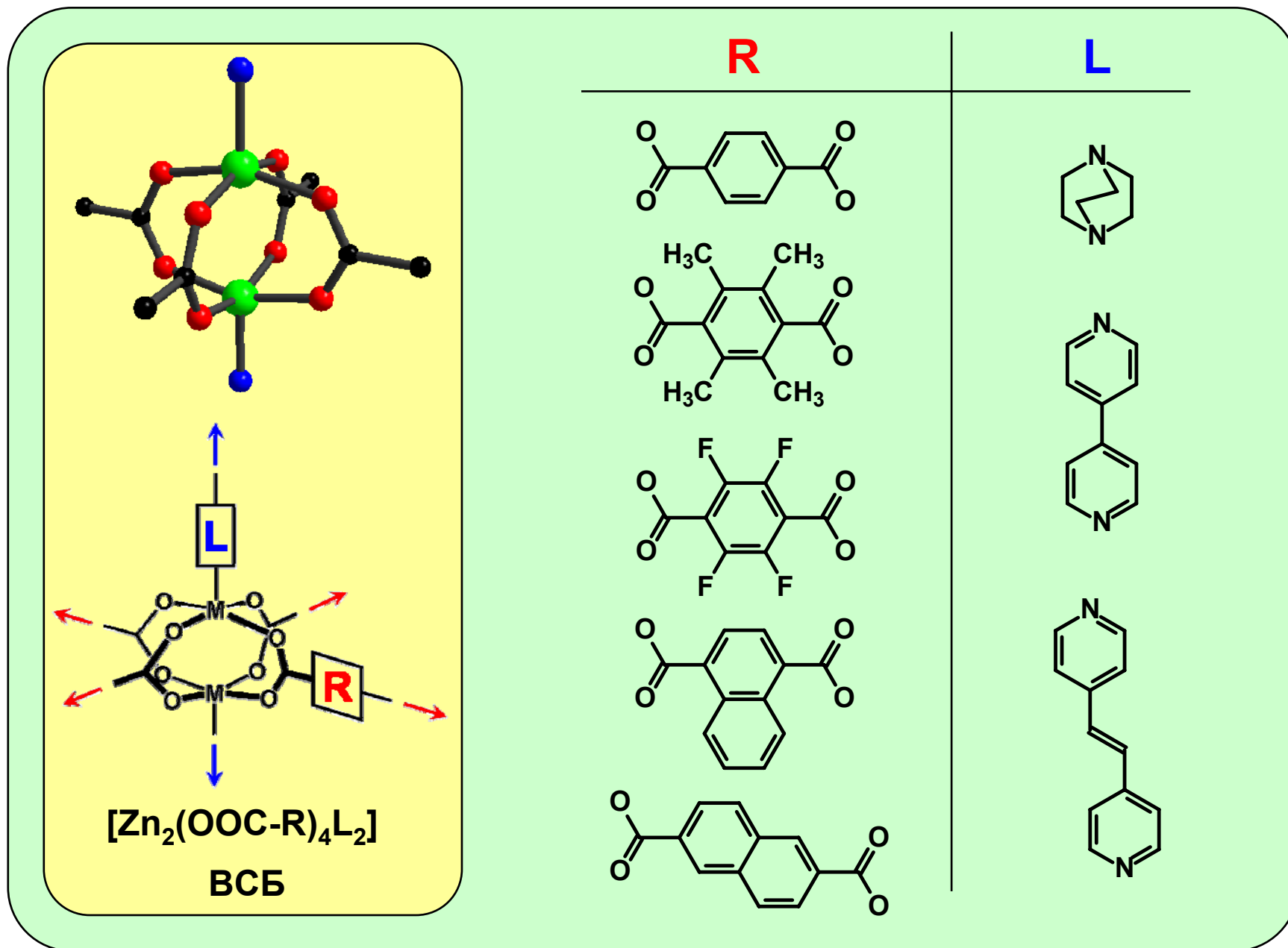
макропористые
($\varnothing > 50$ нм)

Дизайн 3D пористых структур



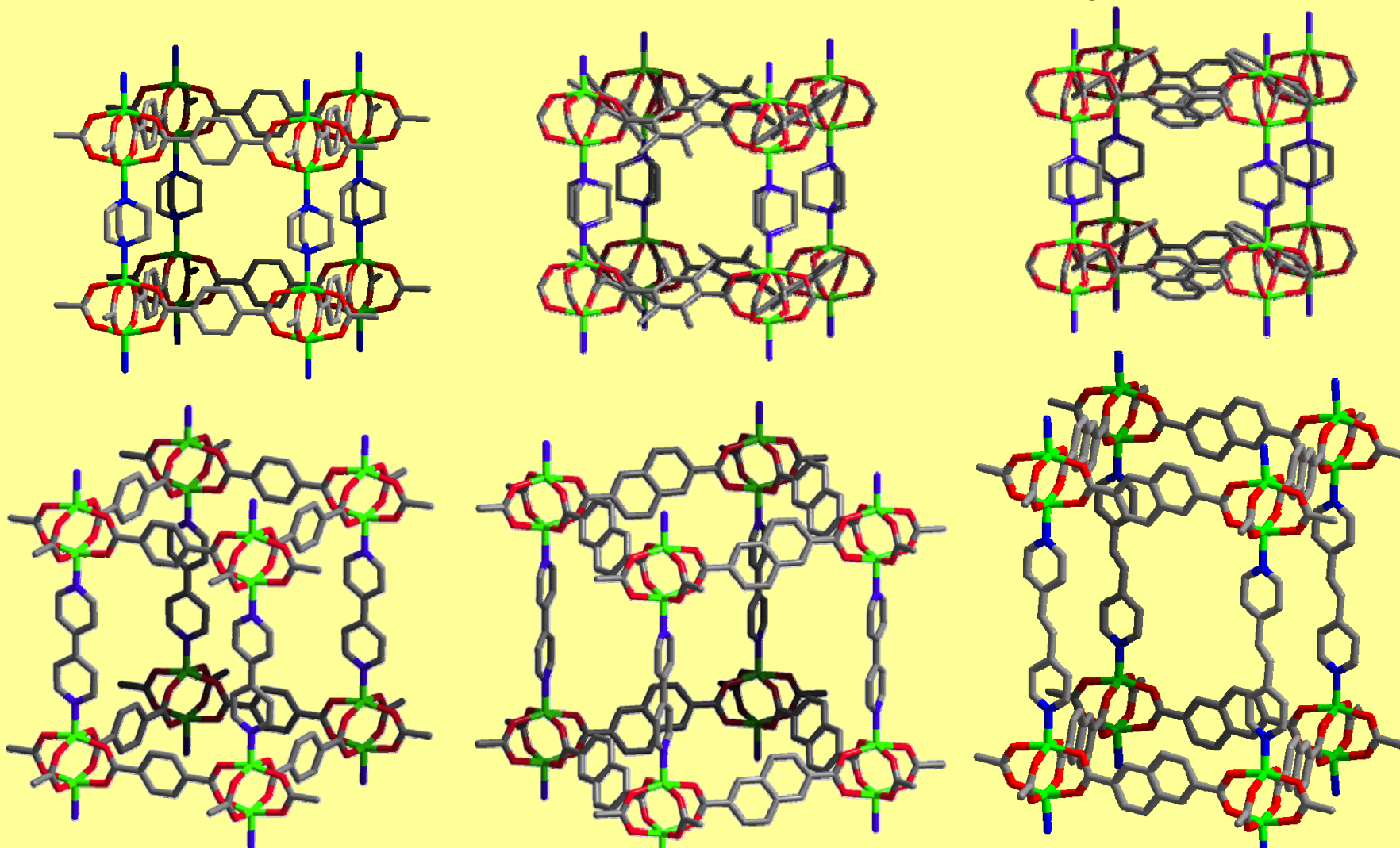
O. M. Yaghi et al., *Science* **2002**, 295, 469.

Примеры дизайна 3D пористых структур



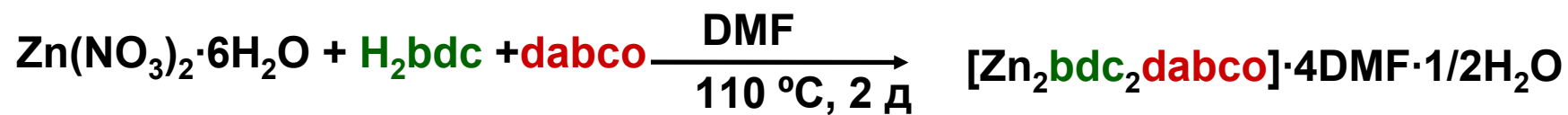
Примеры дизайна 3D пористых структур

Каркасные структуры с примитивной кубической топологией на основе карбоксилатного ВСБ, связанного лигандами двух типов:



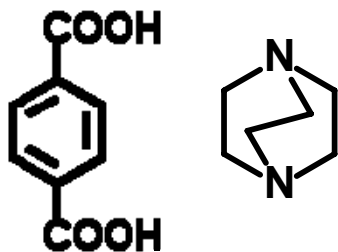
D. N. Dybtsev et al., *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 3521.

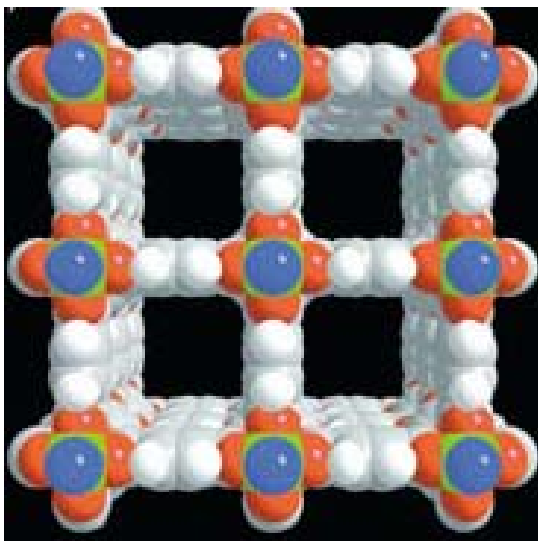
Синтез координационных полимеров с каркасной пористой структурой



2 : 2 : 1

Выход 89 %

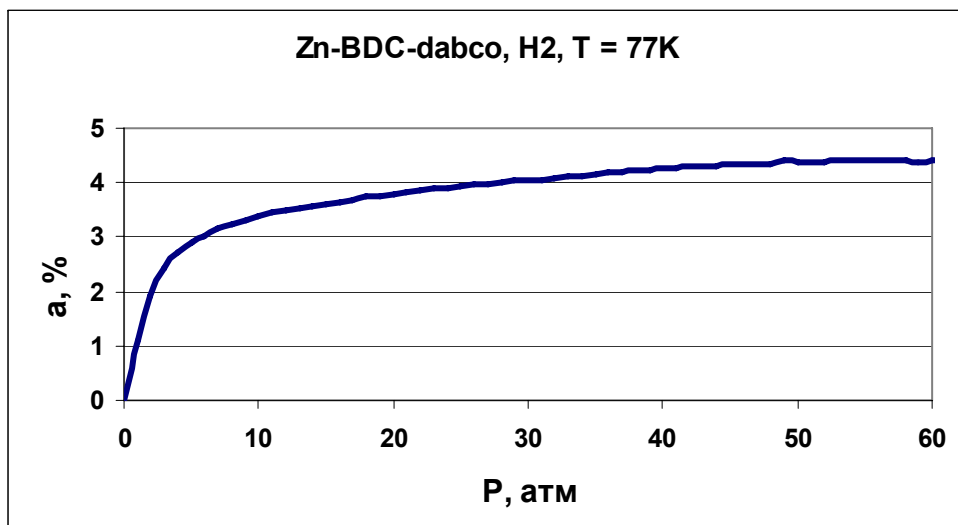




Структура сохраняется после
удаления гостей

Каналы $7,5 \times 7,5 \text{ \AA}^2$ вдоль оси c

«Свободный» объем 62%



В.Б. Фенелонов, П. Кузнецов
(ИК СО РАН), 2006 г.

H₂: 4,4% при T=77K, P=60 атм

CH₄: 19,7% при T=77K, P=30 атм

Источники энергии

Водород

Метан

Бензин



Преимущества:

- ✦ Экологическая чистота
- ✦ Возобновляемость
- ✦ Запасенная хим. энергия



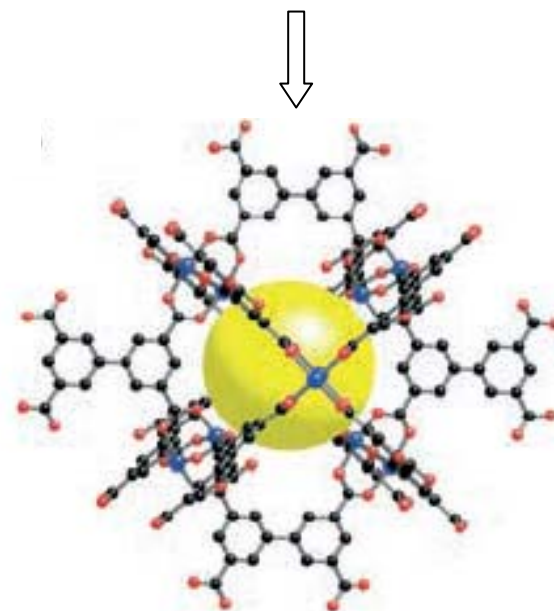
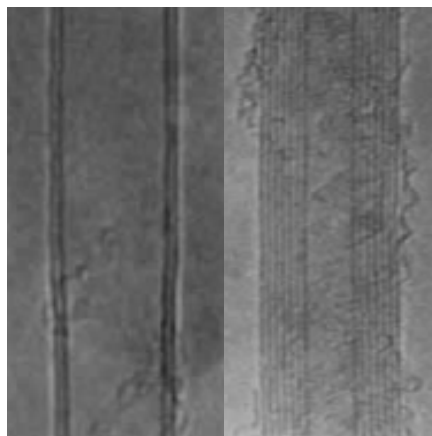
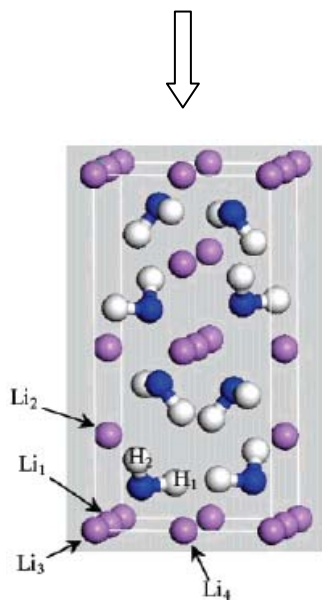
4 кг водорода занимают объем 45 м³

НЕДОСТАТОК: **ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА**

Координационные полимеры – новые материалы для хранения и очистки газов

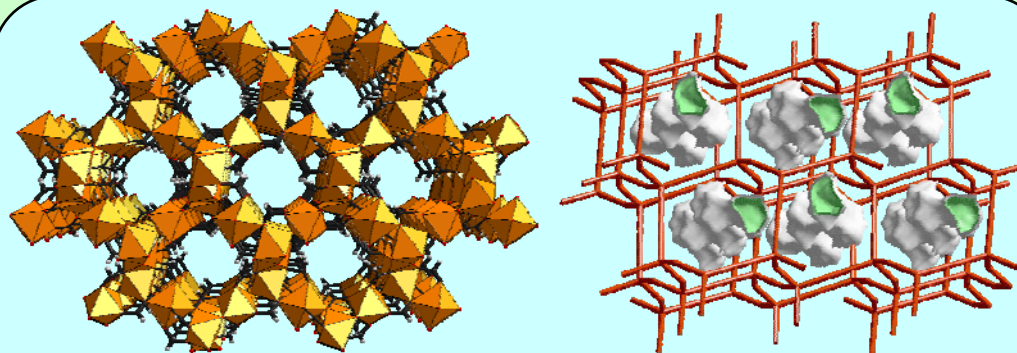
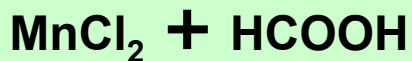
Цеолиты Гидриды Углеродные материалы

MOF



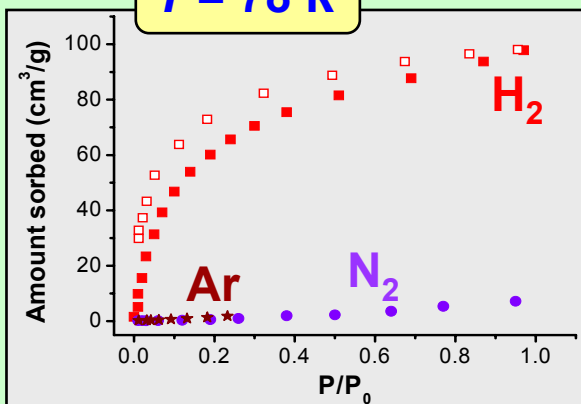
Департамент энергии США (DOE): 6.0 wt% к 2010 году

Селективная сорбция газов

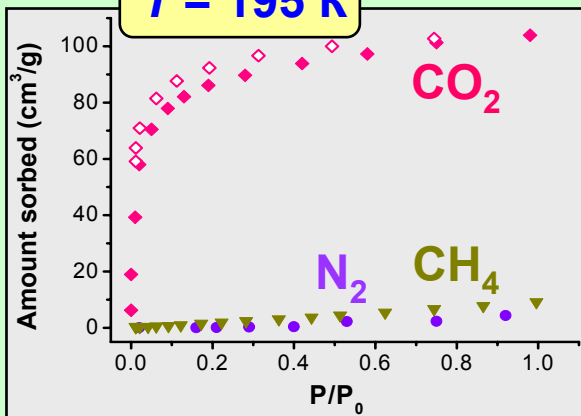


микропористый формиат марганца (II) с зигзагообразными каналами $\approx 3.5 - 4.5 \text{ \AA}$

$T = 78 \text{ K}$



$T = 195 \text{ K}$



H_2

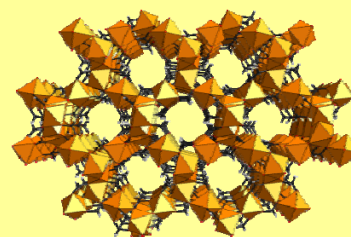
CO_2

$\gamma\text{-Mn(HCOO)}_2$

Ar

N_2

CH_4



2.8

3.3

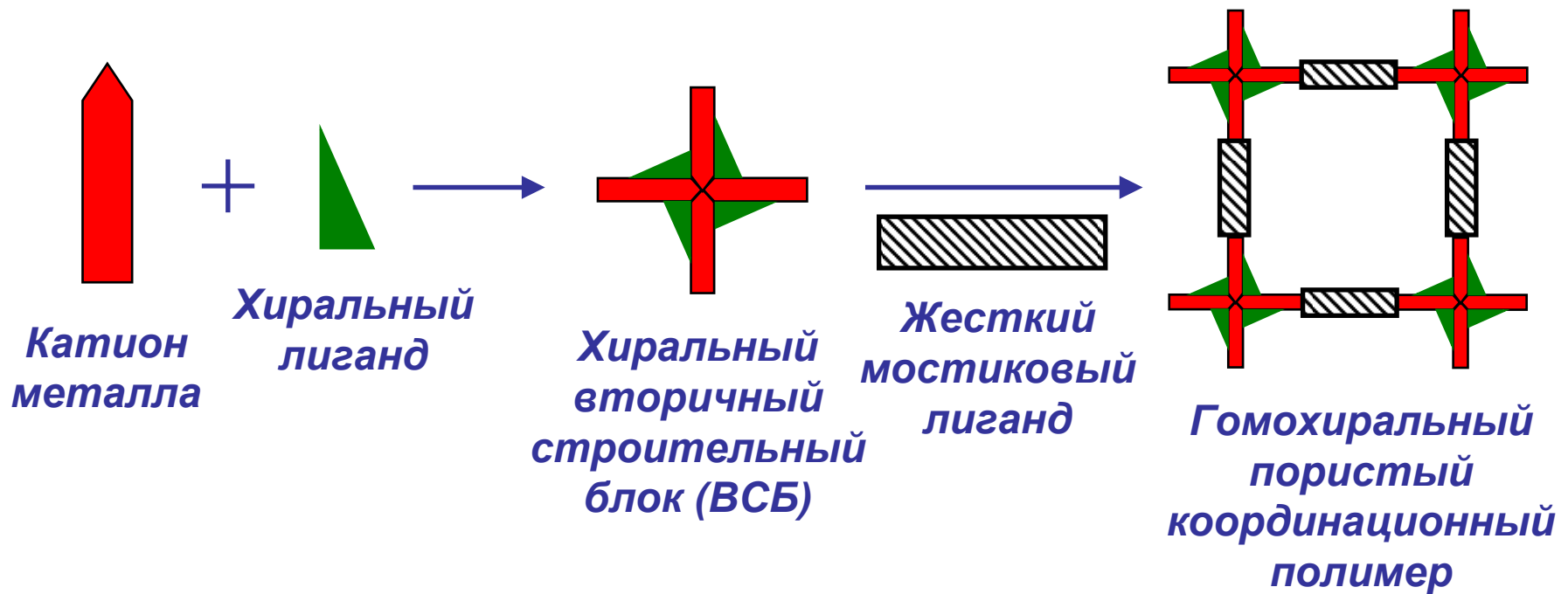
3.4

3.64

3.8

Распределение газов по кинетическому диаметру (\AA)

Гомохиральные координационные полимеры

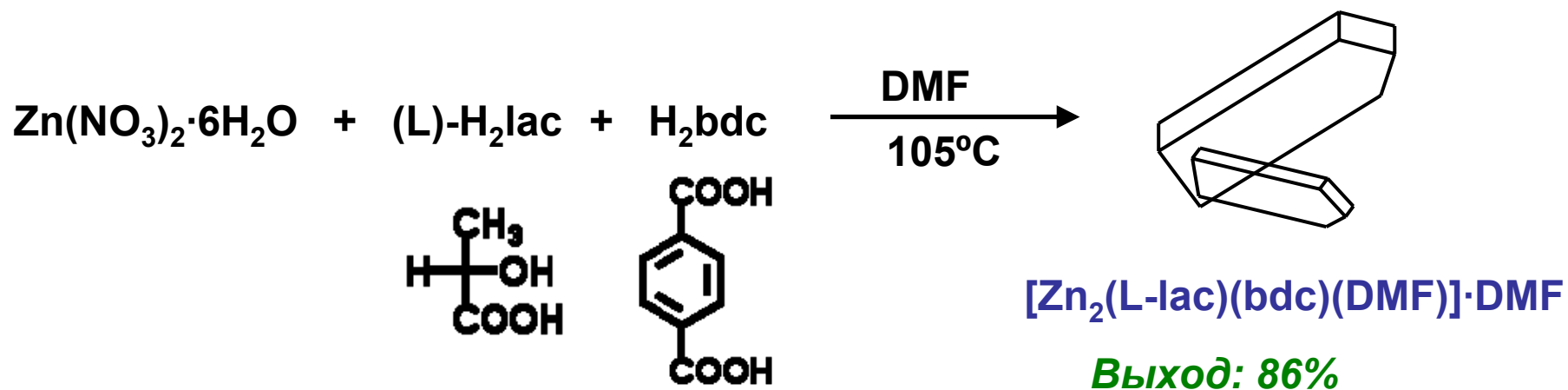


 **Связывание лигандов, льюисовская кислотность**

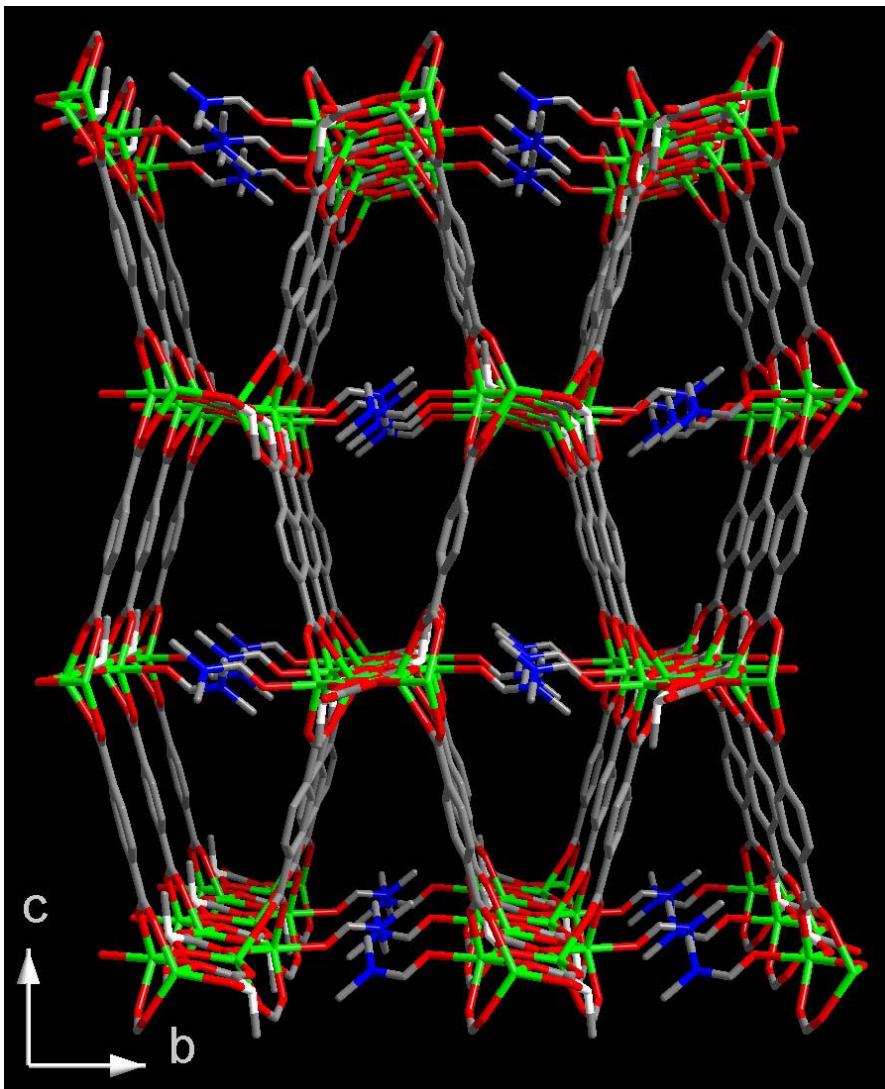
 **Источник хиральности в структуре. Связывает несколько катионов металлов во ВСБ**

 **Связывание ВСБ в пористый каркас. Меняя длину мостика можно регулировать размеры пор**

Синтез лактата-терефталата цинка



Строение лактата-терефталата цинка

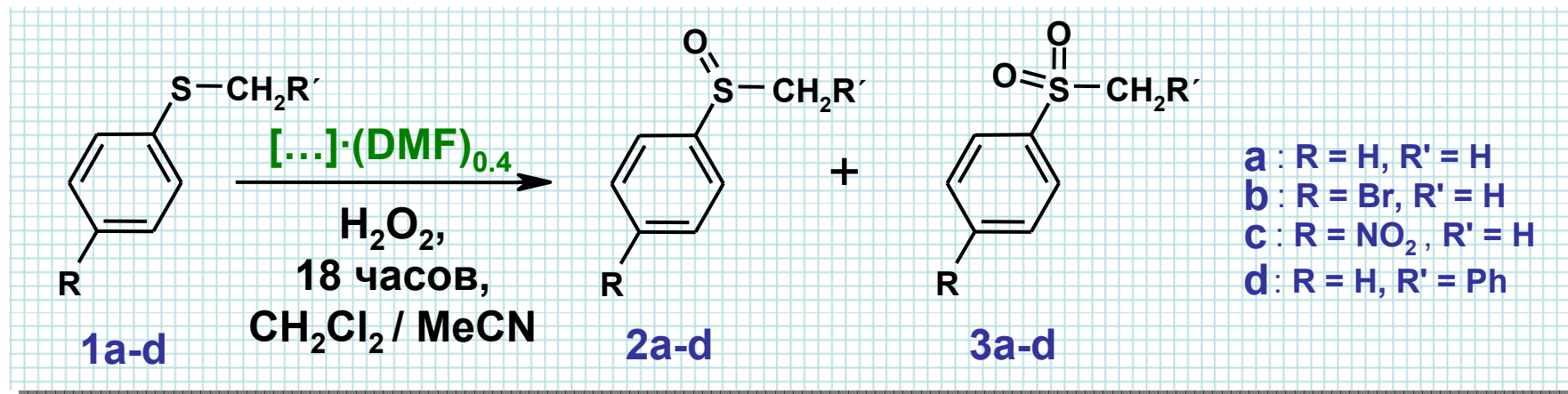


Трехмерная структура
пор

Размер полостей: 5-6 Å

Доступный объем пор:
40%

Катализ окисления R-S-R'

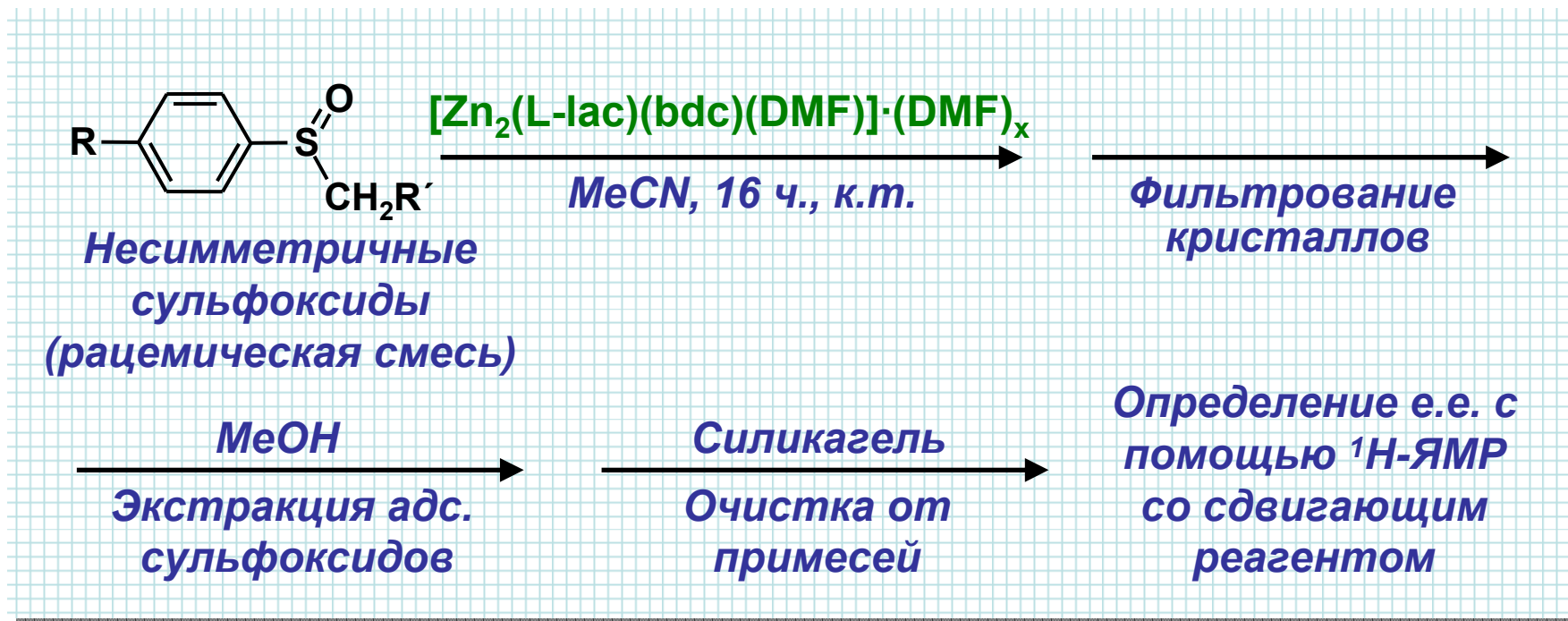


- + Селективность по размеру субстрата
- + Конверсия достигает 100%
- + Селективность достигает 100%

- Реакция образования сульфоксида протекает не стереоселективно (e.e. = 0)

Совместно с проф. Е.П. Талзи (ИК СО РАН)

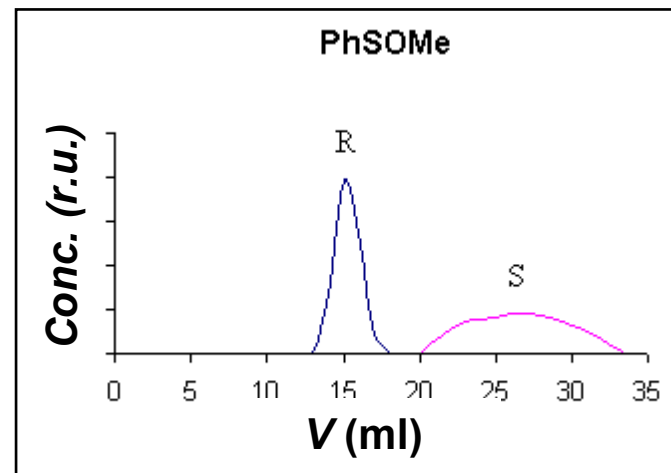
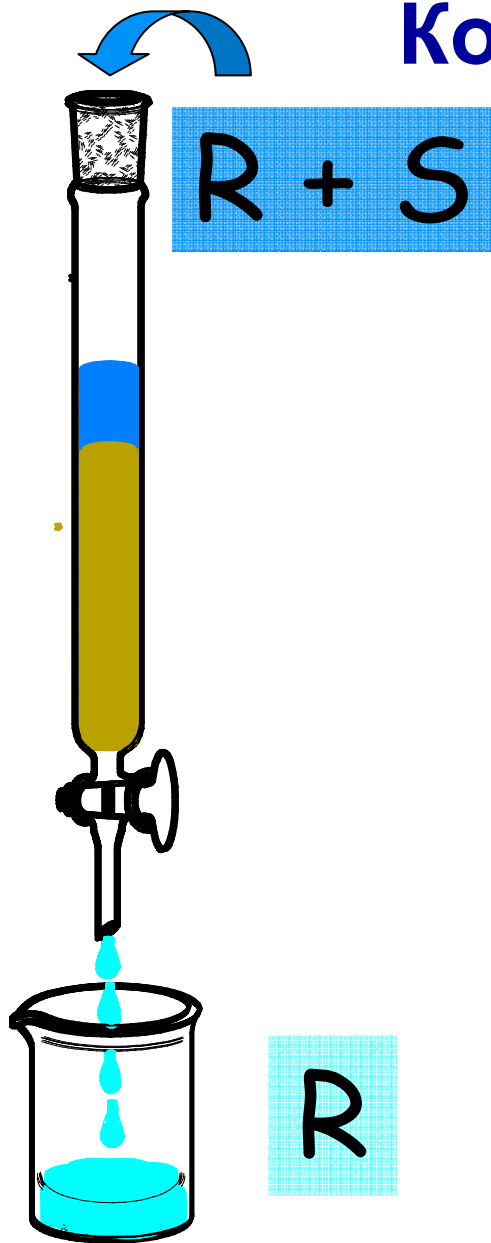
Стереоселективная сорбция R-S(O)-R'



- + Селективность по размеру субстрата
- + Энантиомерный избыток достигает 59%

Совместно с проф. Е.П. Талзи (ИК СО РАН)

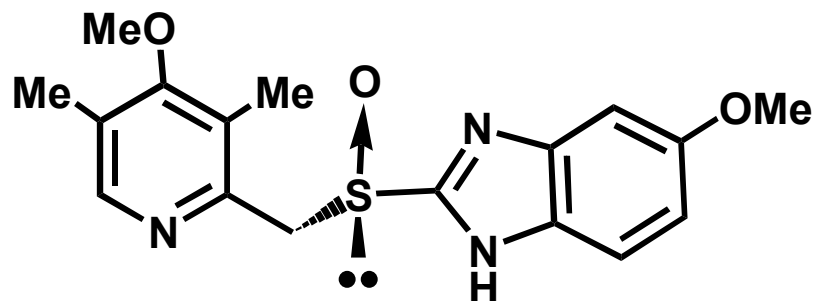
Колоночная хроматография



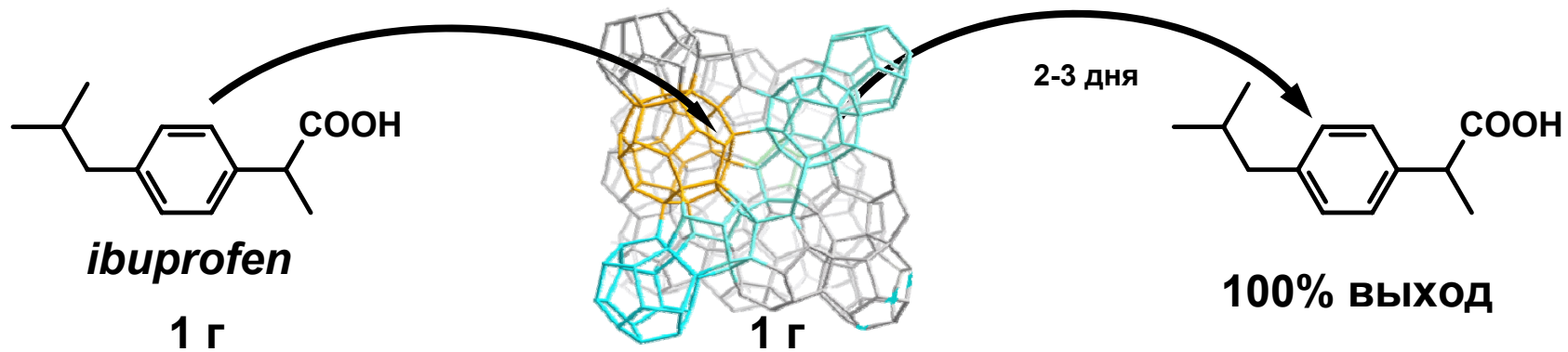
Оптически активные лекарственные препараты

Thalimide

(S)-омепразол – высокоэффективный
противоязвенный препарат; объем продаж
более 3,8 млрд. долларов в год

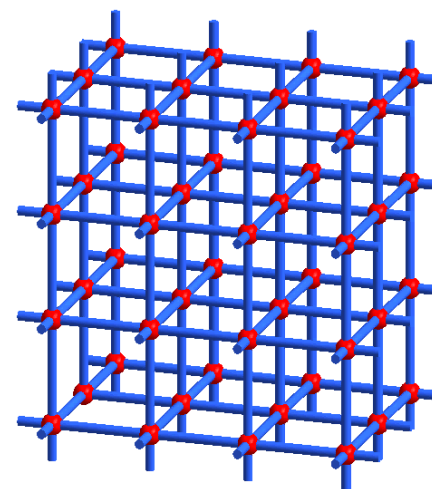
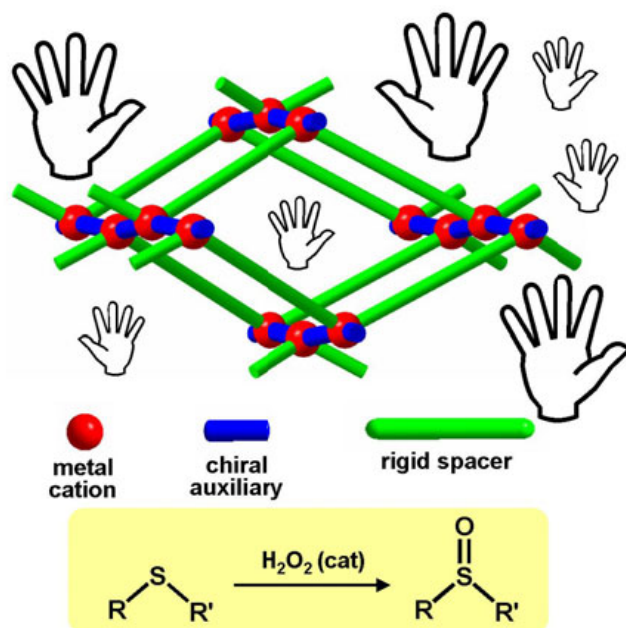


Использование структур с гигантскими порами

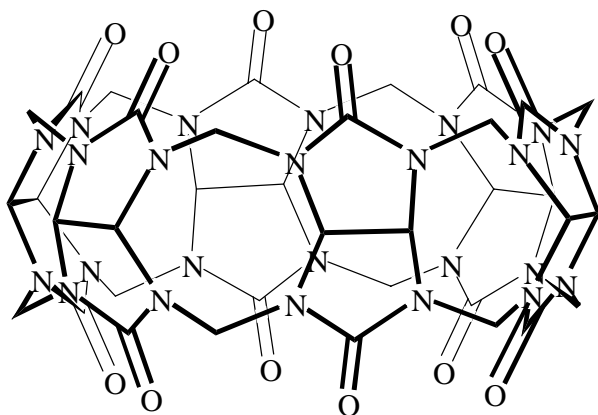
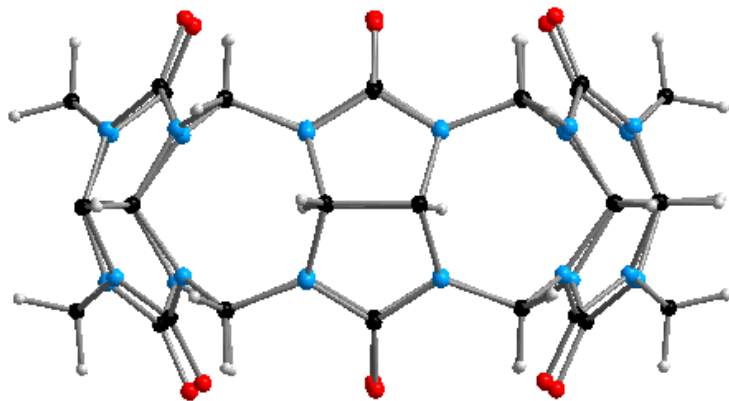


Использование металл-органических координационных полимеров

- Хранение и очистка газов
- Селективная сорбция, хроматография, энантиоселективное разделение органических молекул
- Катализ, в том числе энантиоселективный

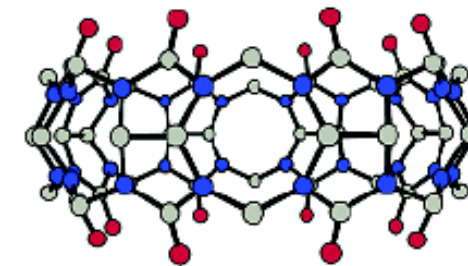
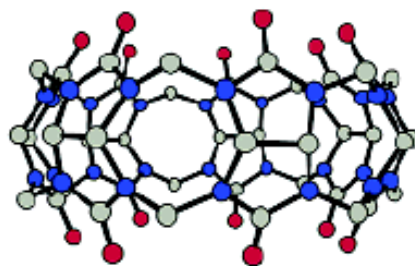
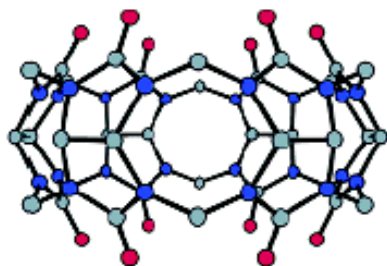
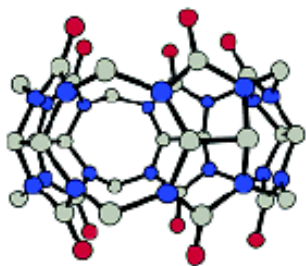
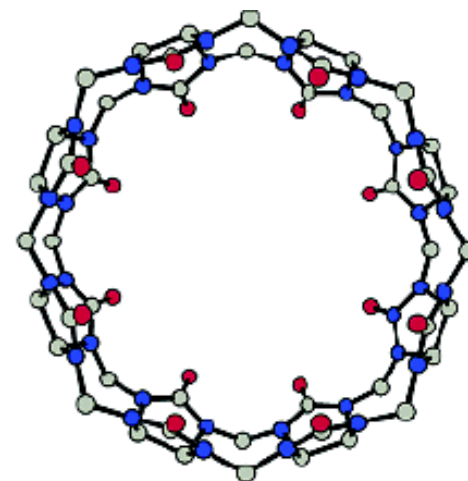
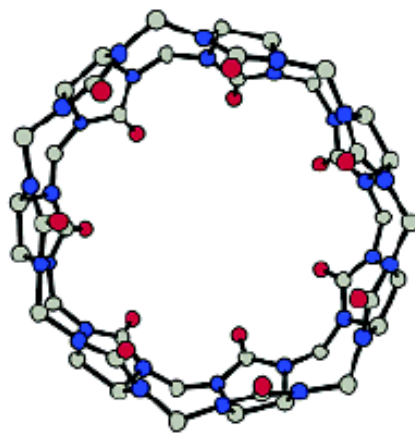
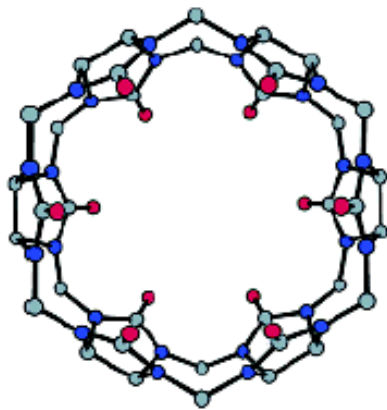
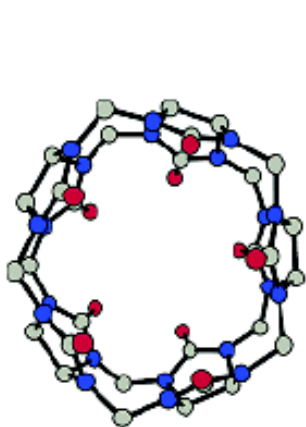


Кукурбит[6]урил (СВ[6])



O.A.Gerasko et al., *Pure Appl. Chem.*, **2004**, 76, 1633

Семейство кукурбит[*n*]урилов



CB[5]

CB[6]

CB[7]

CB[8]

82

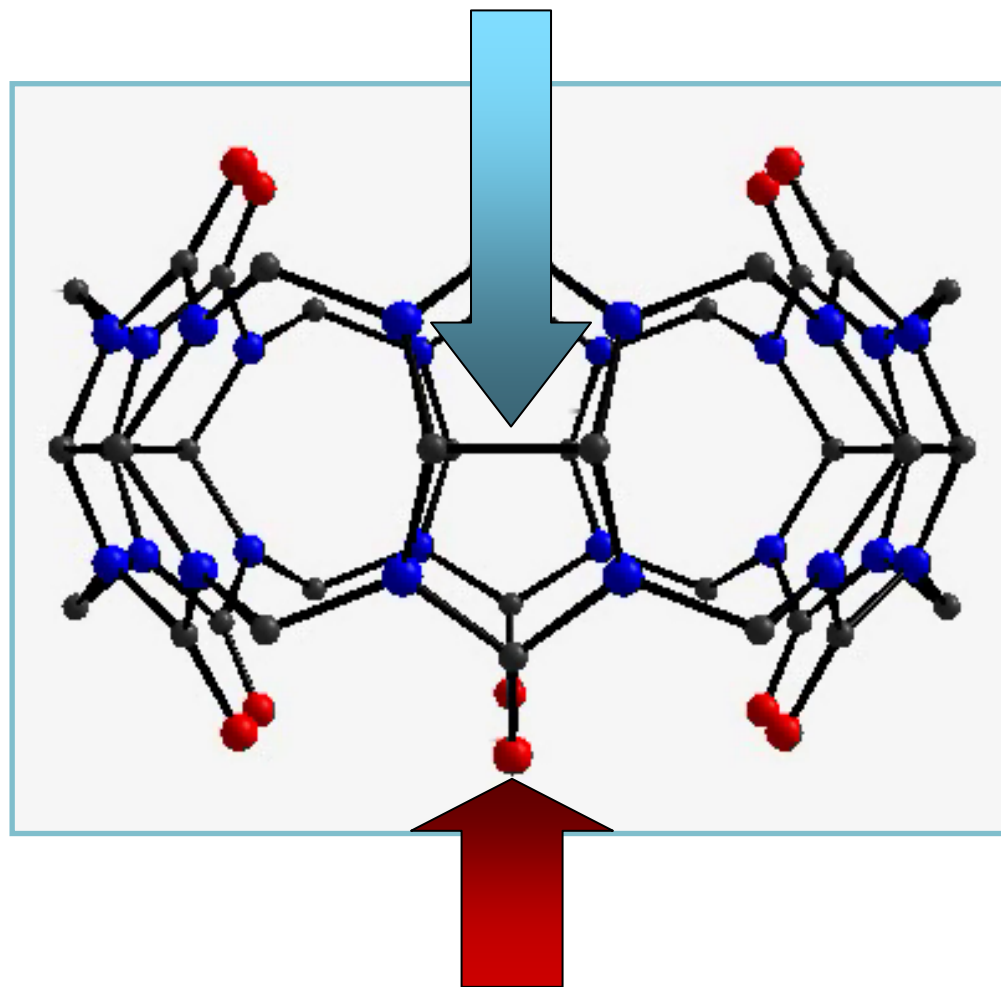
164

279

479

Объем внутренней полости (\AA^3)

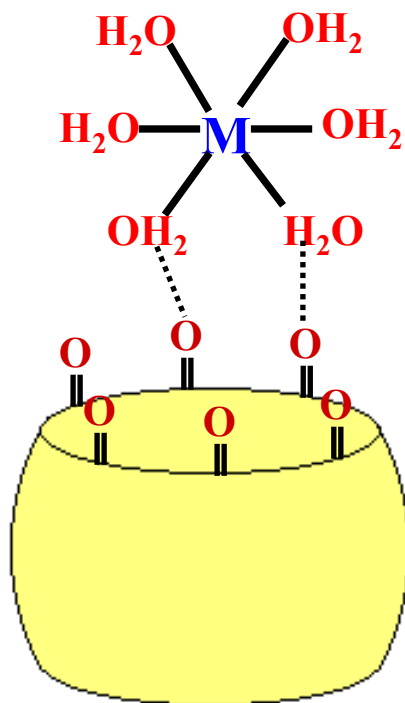
Внутренняя полость



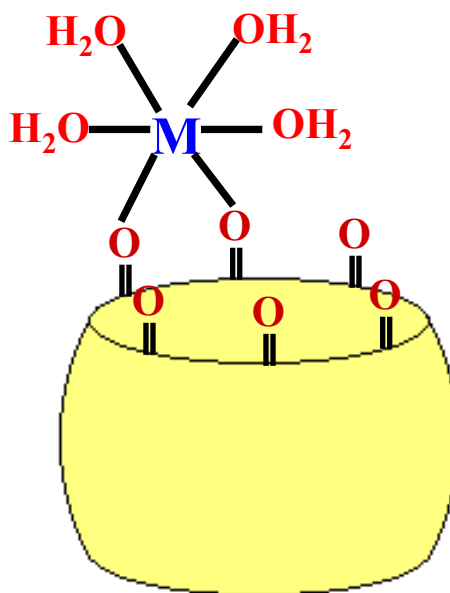
Порталы

Кукурбит[*n*]урилы и комплексы металлов

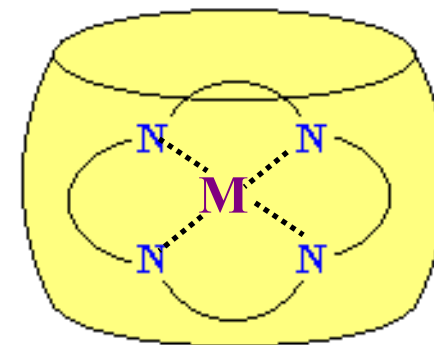
Супрамолекулярные аддукты
(Н - связи)



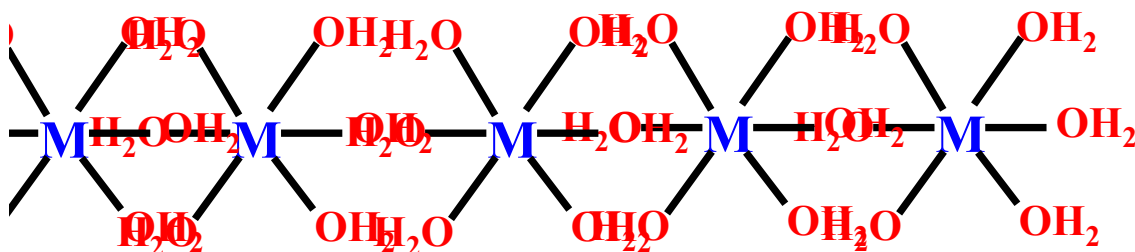
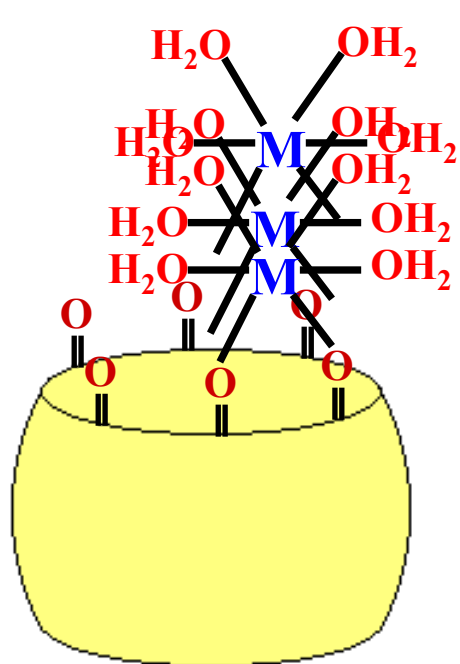
Комплексы
(связи М-О)



Соединения
включения



Комплексы

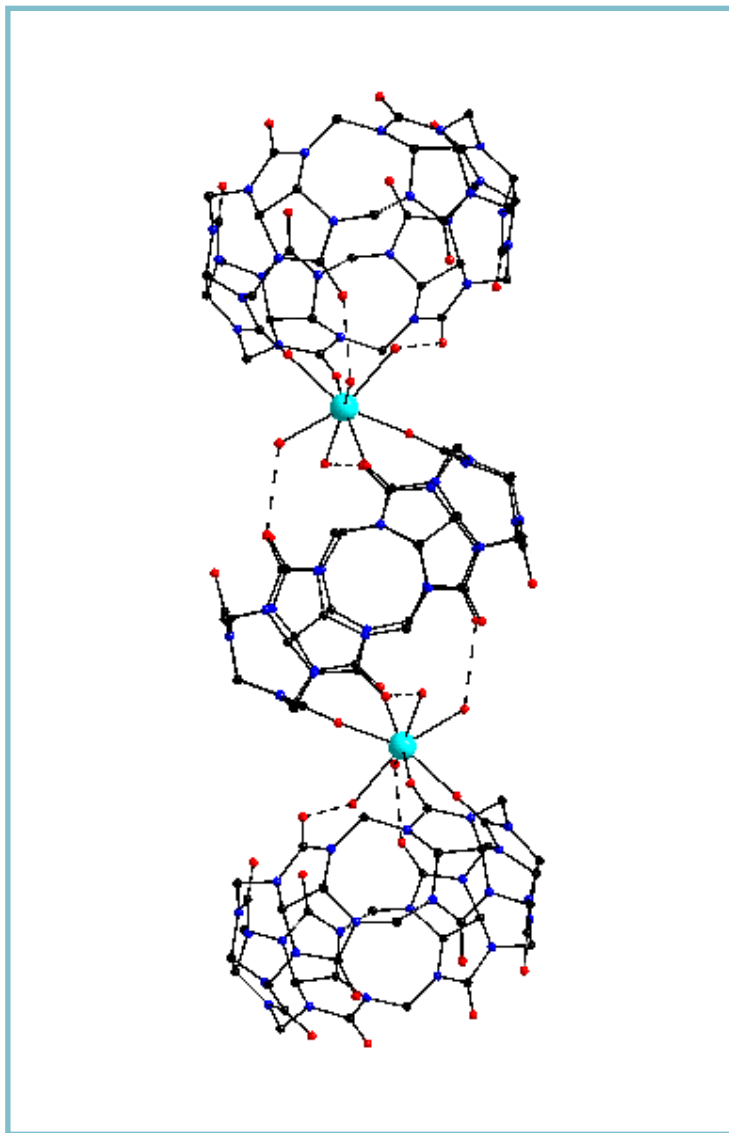


s-элементы: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Bi^{3+} ;

f-элементы: La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} ,
 Gd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+}

d-элементы: Mn^{2+} , Sc^{3+}

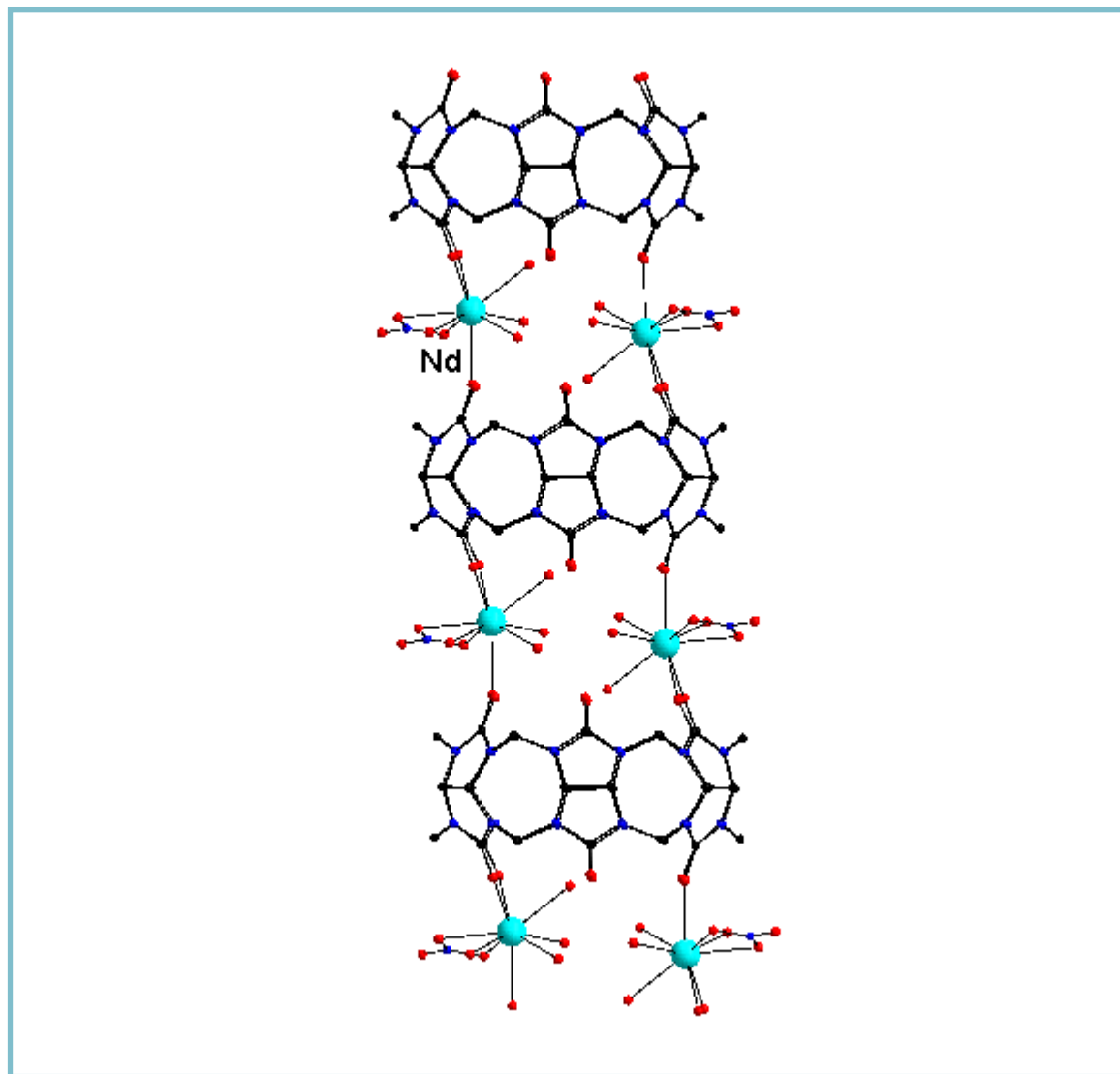
Молекулярные наноразмерные КОМПЛЕКСЫ



Комплекс Ho(III) с CB[6]

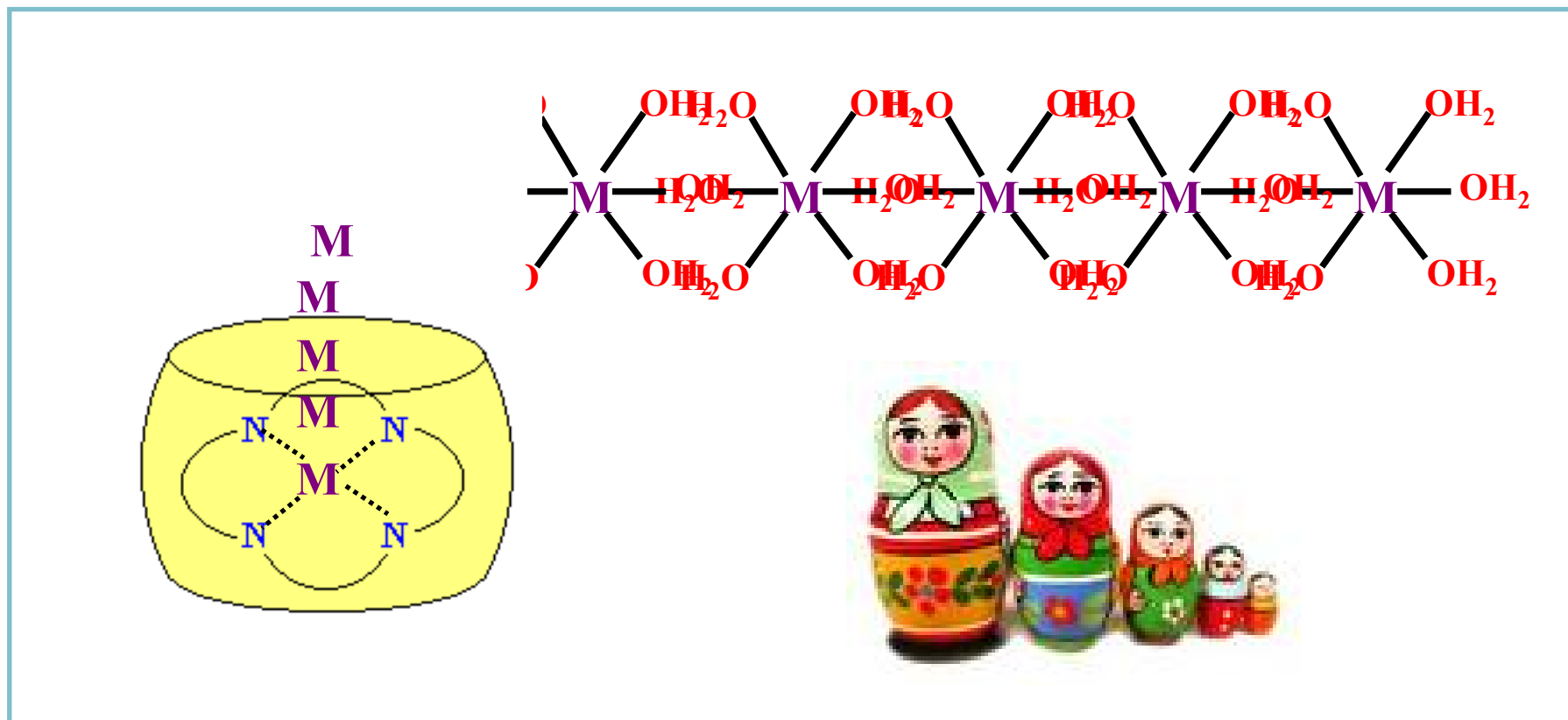
D.G. Samsonenko et al., Eur.
J. Inorg. Chem., **2002**, 2380.

Нанотрубы

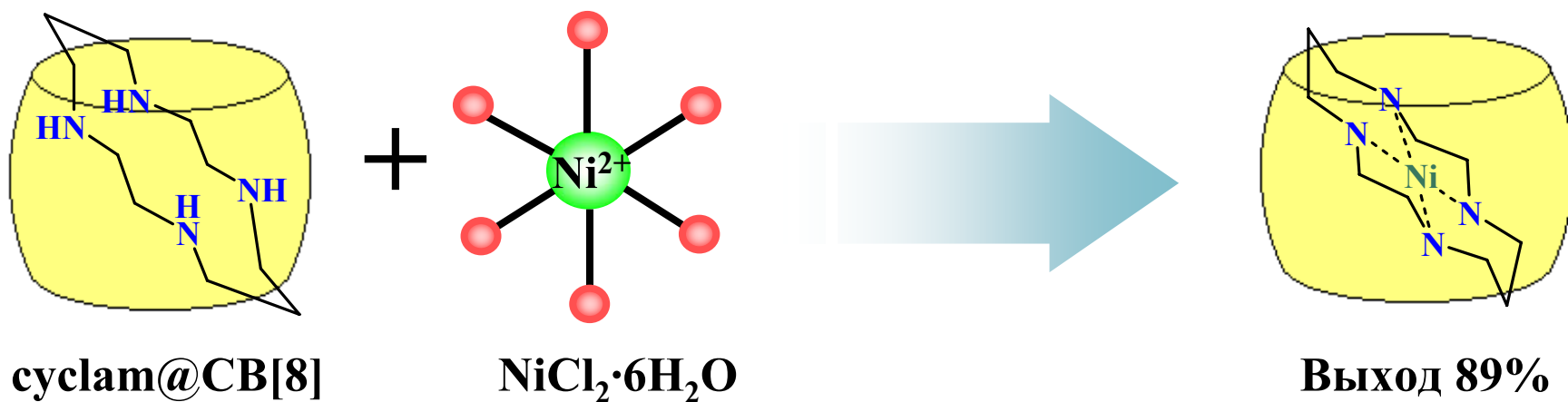


Е.А. Майничева и др., Известия АН, сер. химическая, **2006**, 1511.

Аквакомплекс металла + лиганд@CB[8]

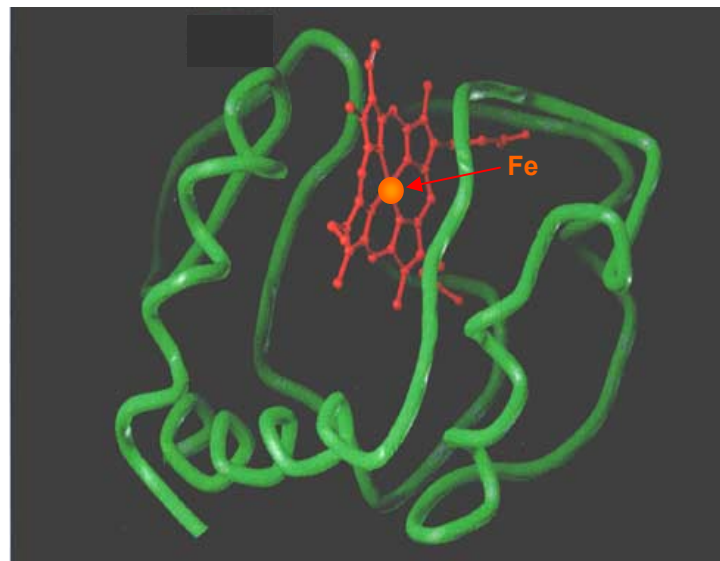
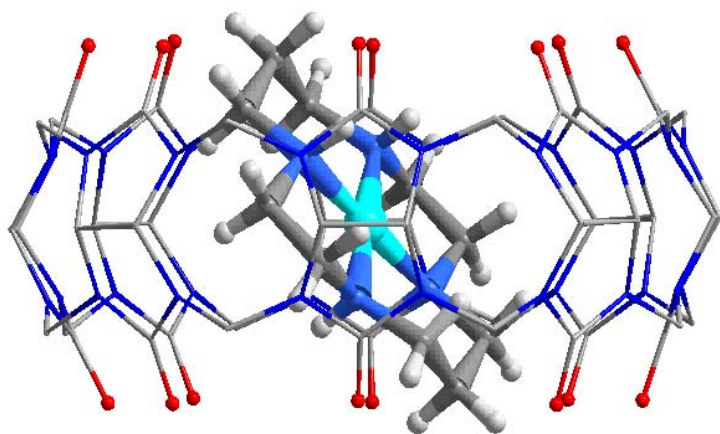
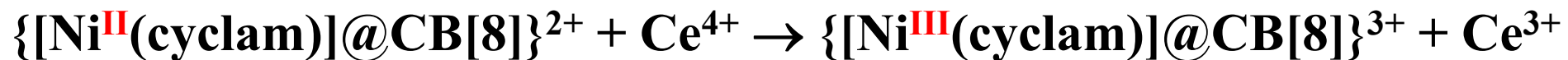


Получение $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})]@\text{CB}[8]\}\text{Cl}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

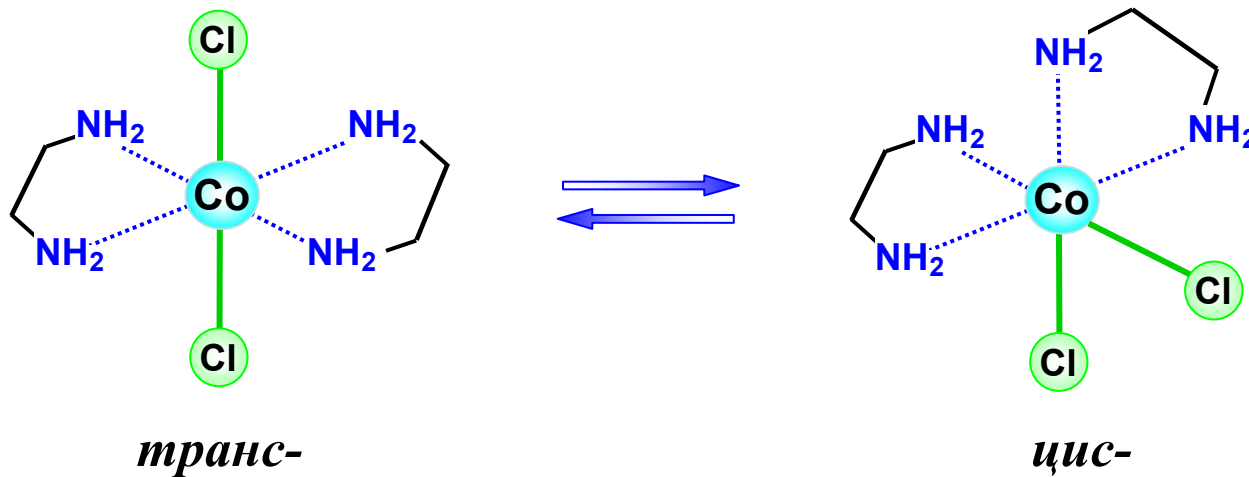


Т.В. Митькина и др., Известия АН, серия химическая, **2004**, 2414.

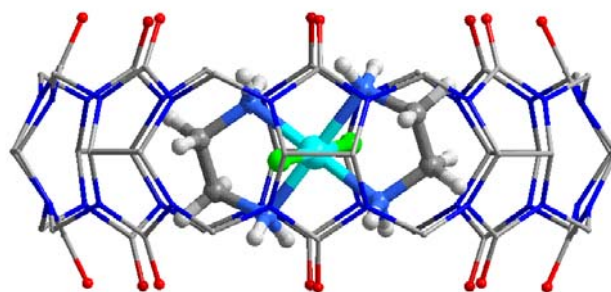
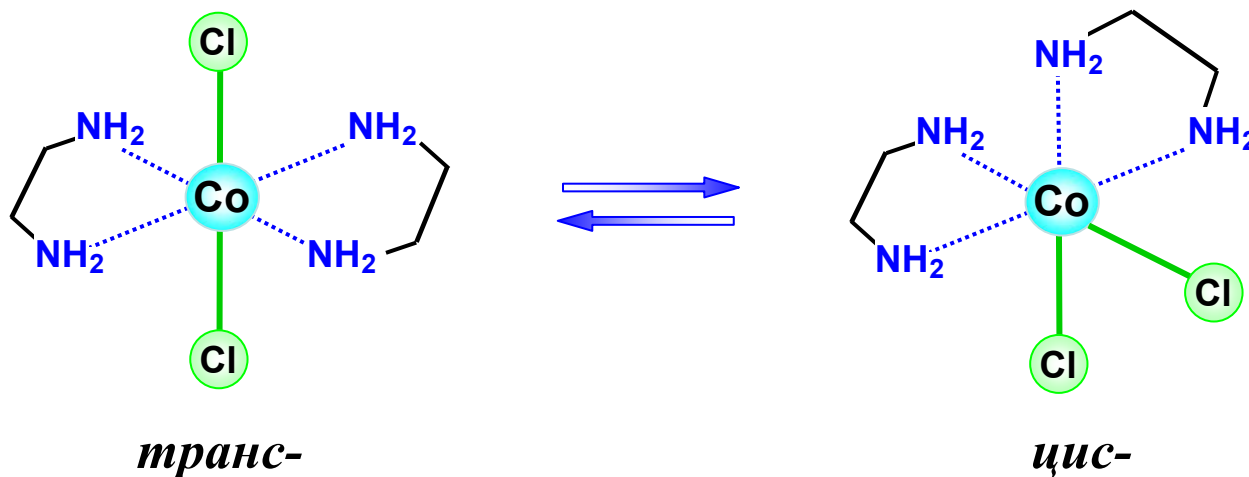
Уникальный низкоспиновый ($S = 1/2$) d^7 плоскоквадратный Ni(III)



Селективное включение {*транс*-[Co(en)₂Cl₂]@CB[8]}⁺



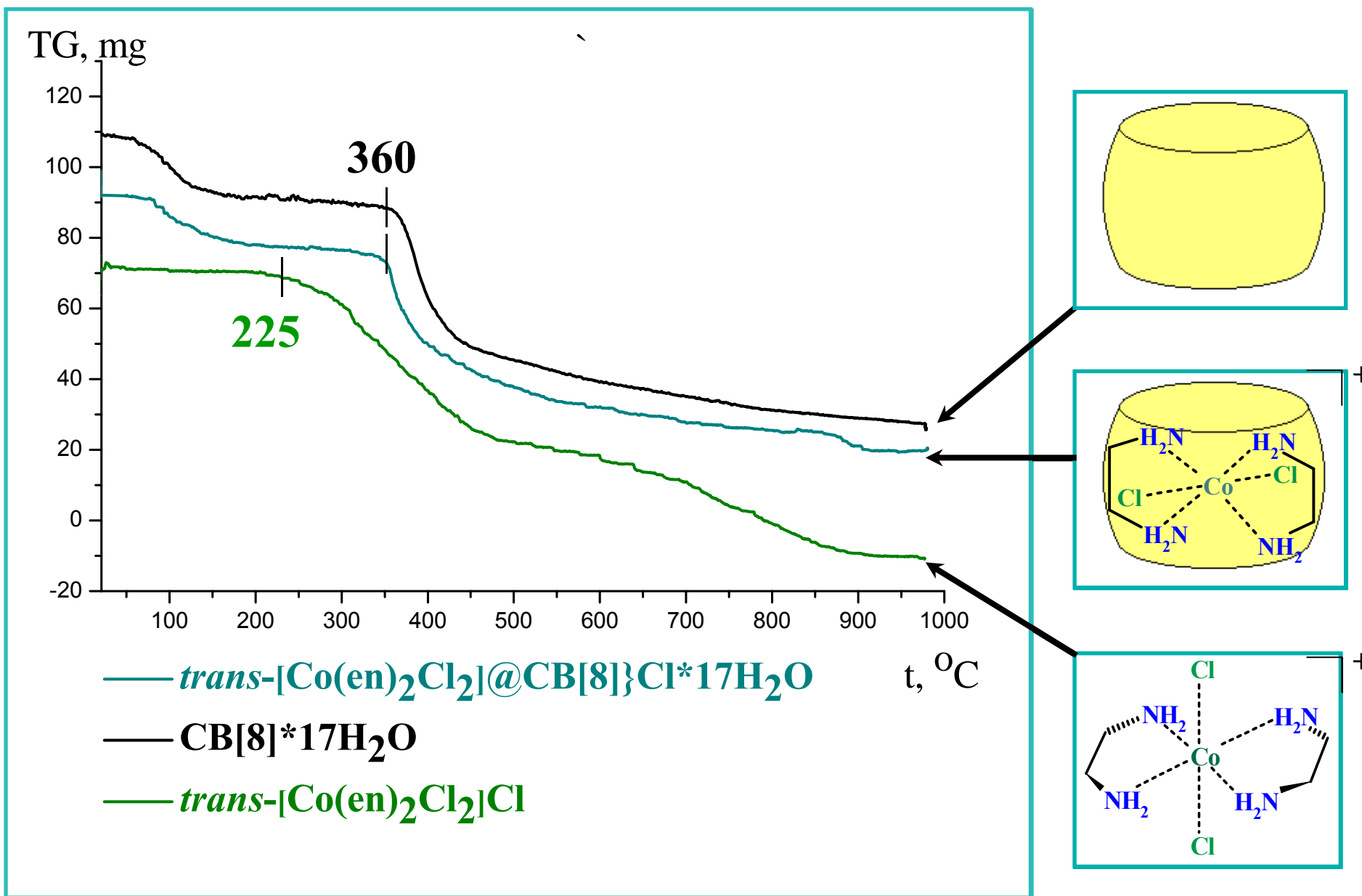
Селективное включение $\{trans-[Co(en)_2Cl_2]@CB[8]\}^+$



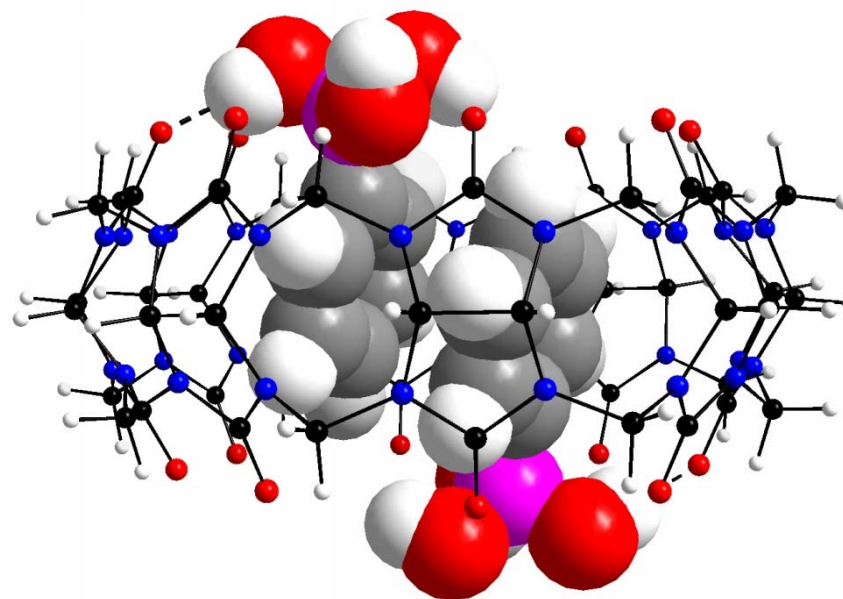
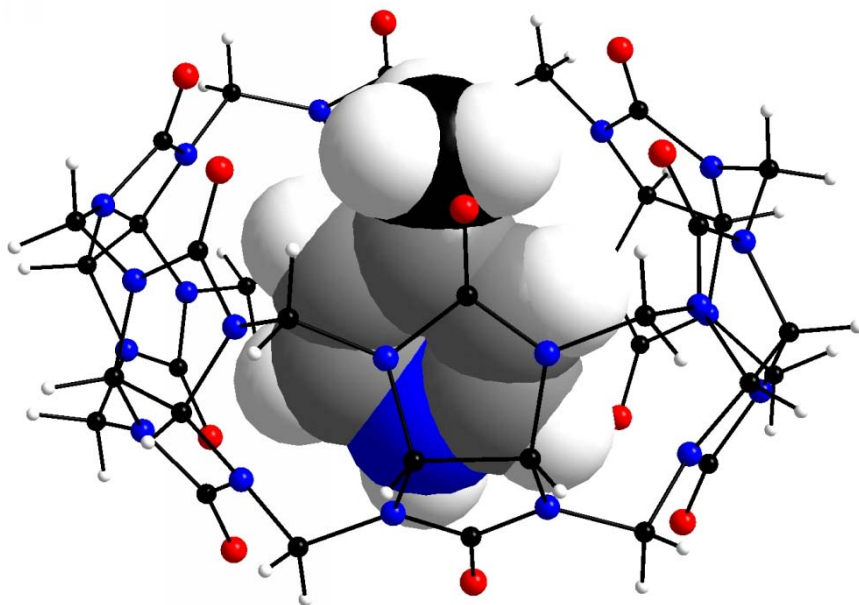
Выход 97%

T.V. Mitkina et al., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6950.

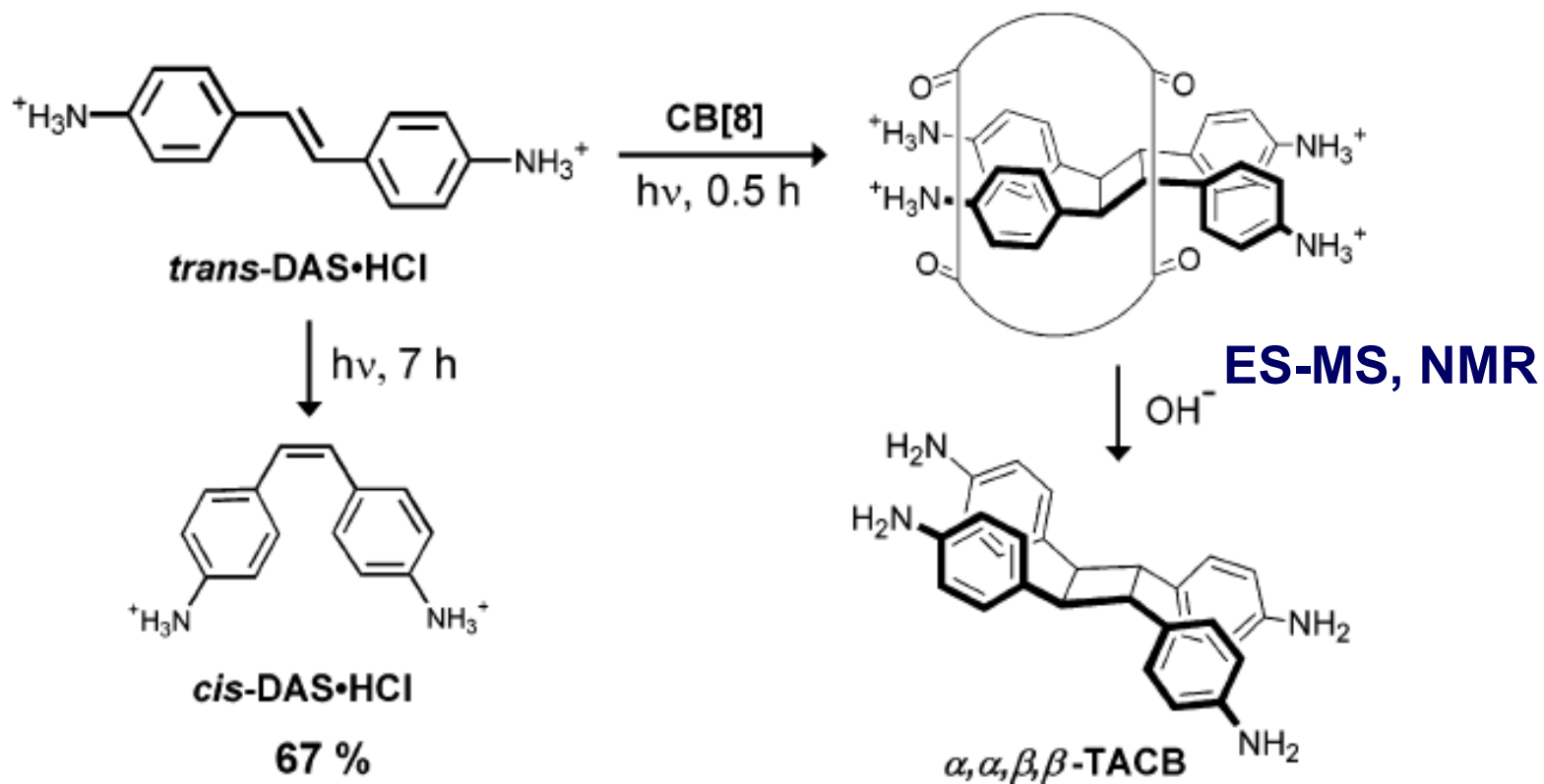
Результаты термогравиметрии



Включение одного или двух гостей

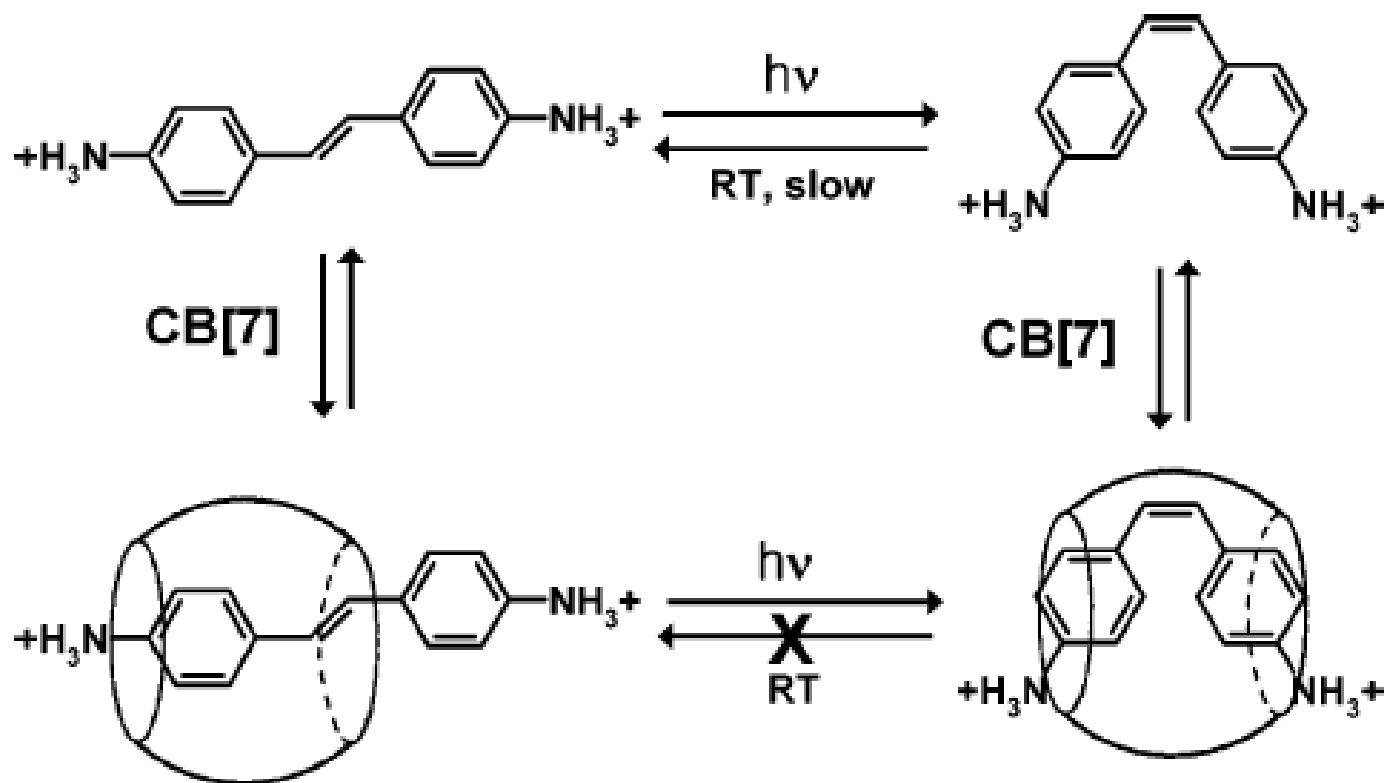


[2+2] фотодимеризация транс-диаминостильбена

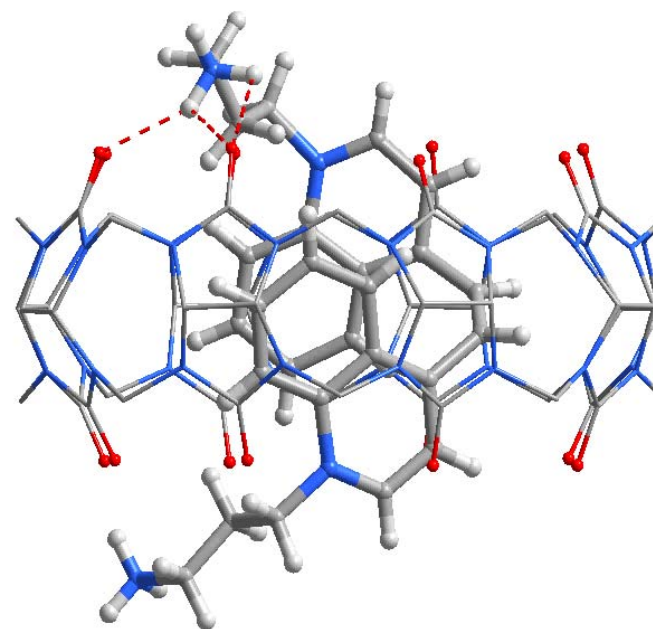
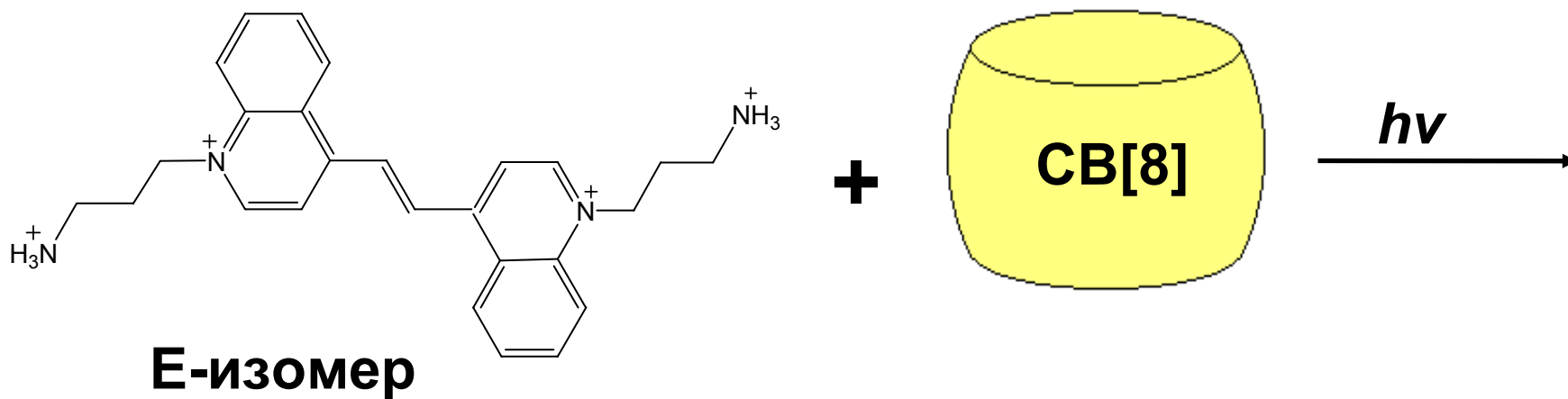


Выход 95%

Стабилизация нестабильных частиц (цис-диаминостильбен)



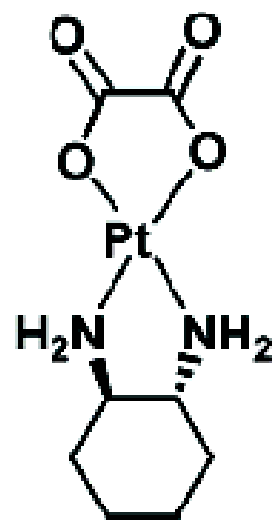
Стабилизация Z-изомера



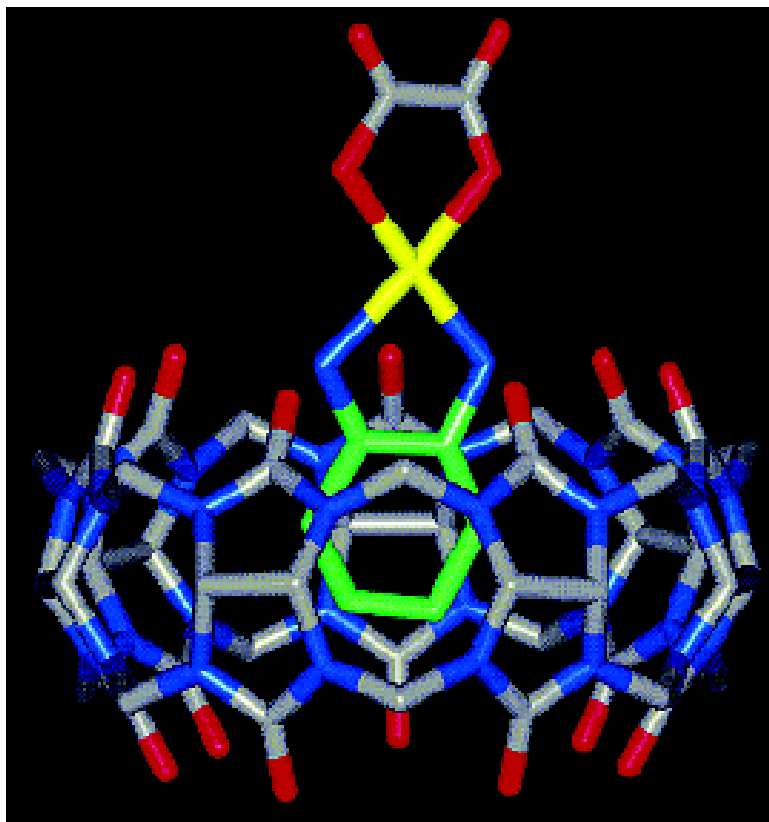
Z-изомер

L.G. Kuzmina et al., *New. J. Chem.*, **2006**, 30, 458.

Молекулярные контейнеры для лекарств

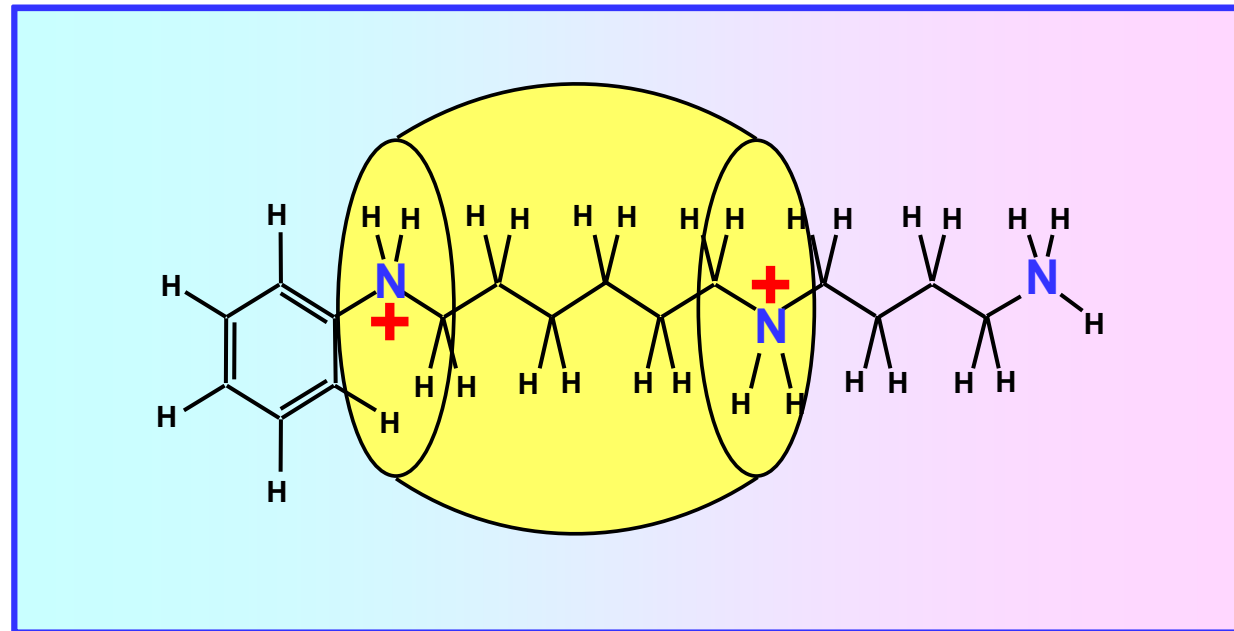


oxaliplatin



S. Korea Pat. WO 0324978 A1 20030327

CB[6]-based molecular switch



pH < 6.7

pH > 6.7

Использование кукурбит[*n*]урилов

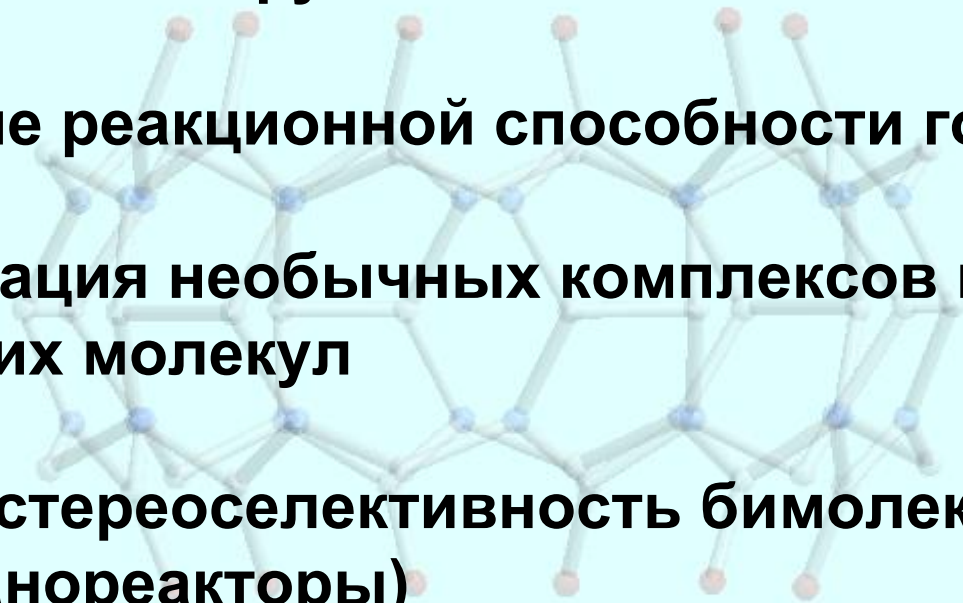
- **Разделение органических молекул и комплексов (геометрическое и функциональное соответствие)**

- **Изменение реакционной способности гостей**

- **Стабилизация необычных комплексов и органических молекул**

- **Высокая стереоселективность бимолекулярных реакций (нанореакторы)**

- **Гидролитическая и термическая стабильность по сравнению с каликсаренами и циклодекстринами**







Кафедра неорганической химии ФЕН НГУ

Институт неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН

www.che.nsk.su

Федин Владимир Петрович
cluster@che.nsk.su
3309490