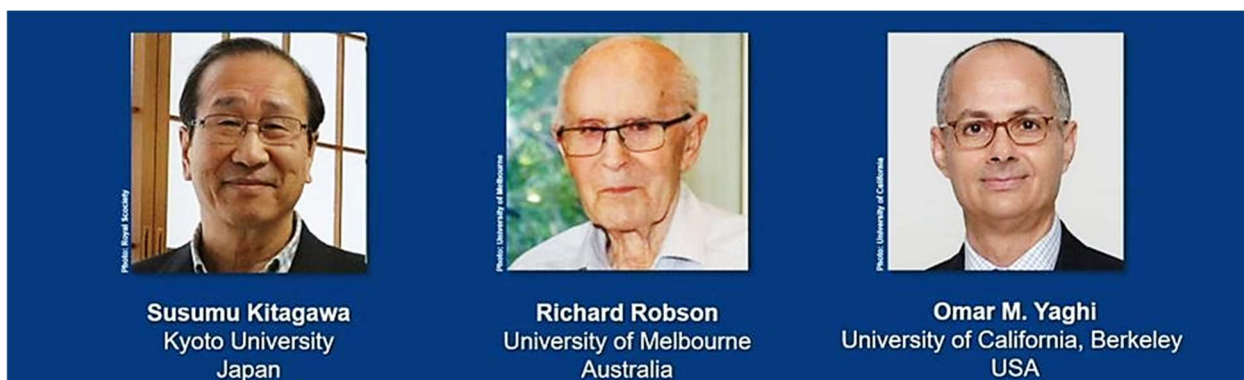
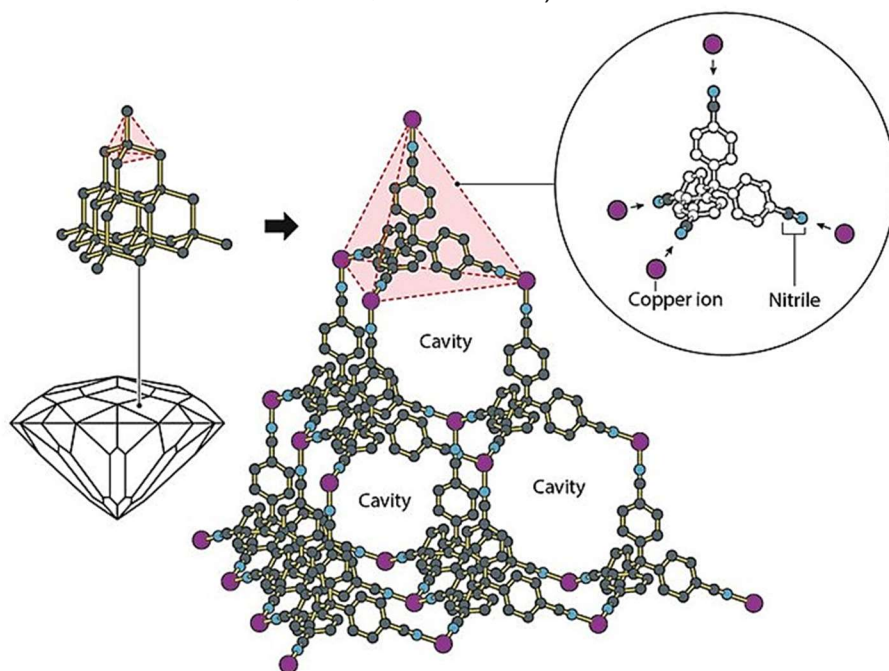


# Нобелевская премия 2025 года по химии



Королевская Шведская академия наук приняла решение присудить Нобелевскую премию 2025 года по химии Сусуму Китагава (Япония), Ричарду Робсону (Австралия) и Омару М. Яги (США) “за разработку металлоорганических каркасов”.

Металлоорганические каркасы (metal-organic frameworks, MOFs) – это полимерные кристаллические структуры. Они построены из ионов металлов, соединенных между собой органическими лигандами. У этих соединений есть и другое название – “металлоорганические координационные полимеры”. Первым такой кристаллический каркас получил и описал в 1989 году профессор Мельбурнского университета Ричард Робсон (*J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962–5964). Он смешал комплекс меди(I) с органическим



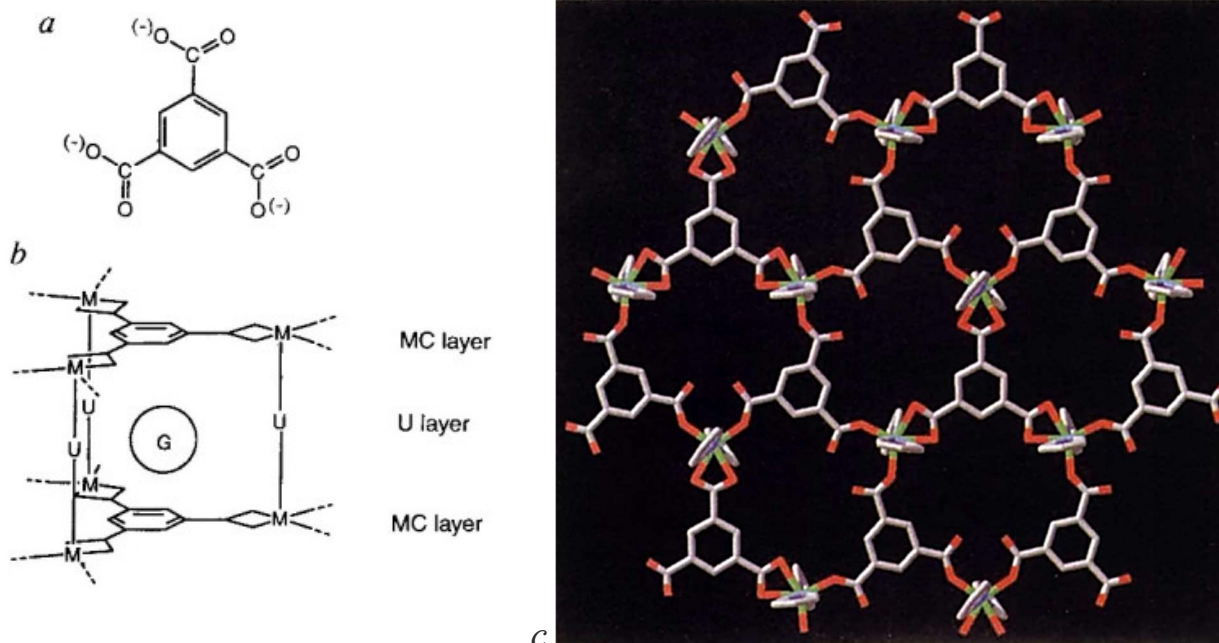
нитрильным лигандом ( $p\text{-CN-C}_6\text{H}_4$ )<sub>4</sub>C, в результате чего образовался трёхмерный каркас, в котором нитрильные лиганды связывали ионы меди между собой (рис. 1). Робсон обнаружил, что такие каркасы содержат в своей структуре поры, которые могут занимать ионы или другие органические молекулы.

**Рис. 1.** Первый MOF, синтезированный Р. Робсоном

Второй лауреат премии – японский химик Сусуми Китагава из Киотского университета – в 1997 году показал, что металлоорганические каркасы можно использовать для абсорбции газов. Он синтезировал каркас на основе кобальта, который поглощал углекислый газ, азот и кислород. Впоследствии Китагава и другие химики разработали множество каркасов, способных селективно поглощать CO<sub>2</sub> и токсичные газы. Также Китагава первым предложил получать «гибкие» каркасы, способные менять свою структуру при поглощении и десорбции молекул.

К сожалению, каркасы Робсона и Китагавы часто легко разрушались при нагревании. Омар Яги из Калифорнийского университета в Беркли в 1995 году синтезировал каркас на основе кобальта (рис. 2), который не терял своей структуры при нагревании вплоть до 350 °C (*Nature* **1995**, *378*, 703–706). Эта работа показала, что металлоорганические каркасы могут быть очень стабильными, даже когда их поры не заняты никакими молекулами. Яги

синтезировал множество каркасов, в том числе MOF-5 на основе цинка, который он использовал для хранения водорода (*Science*, **2003**, *300* (5622), 1127–1129). В 2019 году ученый провел знаменитый эксперимент в пустыне Мохаве. Полученный им каркас MOF-303 [Al(OH)(PZDC), PZDC = 1*H*-pyrazole-3,5-dicarboxylate] поглощал до 0.7 литра воды в день в расчете на килограмм каркаса.



**Рис. 2.** **a** – Структурная формула 1,3,5-бензолтрикарбоксилата (BTC) и **b** – его координация с ионом металла с образованием чередующихся металл-карбоксилатных и спейсерных слоев, образующих пустоты, в которых размещаются “гостевые” включения. MC layer – металл-карбоксилатный слой, U – другие молекулярные единицы вводятся для занятия вакантных внешних орбиталей металла, расположенные перпендикулярно слоям, G – “гости” между MC слоями; **c** – один слой пористой сети MOF  $\text{CoC}_6\text{H}_3(\text{COOH}_{1/3})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_2 \cdot 2/3 \text{NC}_5\text{H}_5$  ( $\text{NC}_5\text{H}_5$  – пиридин). Металл-карбоксилатный слой показан приблизительно вдоль плоскости x-y: зелёный – Co, красный – O, синий – N, серый – C. Атомы водорода в пиридиновом фрагменте и фрагментах BTC опущены для ясности.

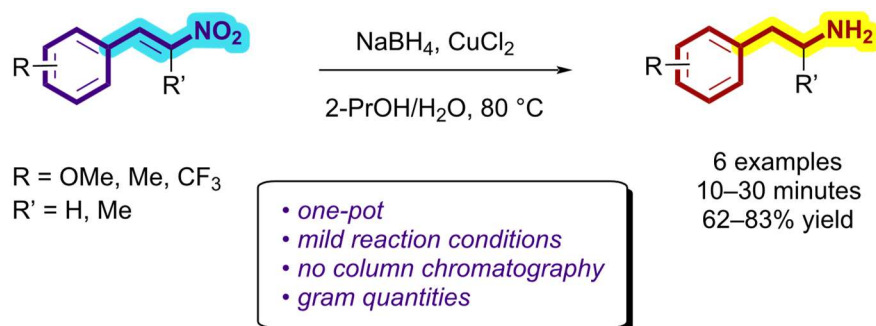
На основе этих открытий химики создали десятки тысяч различных материалов. MOFs могут использоваться для сбора воды из воздуха пустынь, улавливания углекислого газа, хранения токсичных газов, катализа химических реакций, адресной доставки лекарств и пр. Конечно, для синтеза MOFs, как, впрочем, и для синтеза многих других веществ, недостаточно просто смешать вещества. Требуются специальные условия. Чаще всего MOFs получают ростом из водных растворов (гидротермальный метод) или в среде органических растворителей (сольвотермальный метод), в которых растворены лиганд и соединение металла. В синтезе также используют микроволновый, сонохимический, механохимический, электрохимический методы и метод медленного выпаривания.

(проф. А.В. Гулевская)

## Активация $\text{NaBH}_4$ хлоридом меди(II)

Фрагмент фенэтиламина представляет собой популярный мотив природных и синтетических молекул лекарственного назначения. Среди них можно обнаружить стимуляторы центральной нервной системы, антидепрессанты и агенты против болезни Паркинсона, средства для снижения аппетита. Классические методы синтеза фенэтиламина включают каталитическое гидрирование бензилцианида водородом над никелем Ренея (130 °C) или восстановление относительно доступного β-нитростирола (это

соединение и его аналоги могут быть получены конденсацией ароматических альдегидов с нитроалканами в присутствии оснований). В последнем случае требуется одновременно восстановить двойную связь и нитрогруппу, что достигается, например, при использовании  $\text{LiAlH}_4$ . Вместе с тем, алюмогидрид лития – реагент хотя и сильный, но довольно требовательный (отсутствие влаги, инертная атмосфера), пожароопасный, способный вызывать образование побочных продуктов (что осложняет этапы выделения и очистки) при выходе целевых первичных аминов до 60%. В отличие от  $\text{LiAlH}_4$ , борогидрид натрия  $\text{NaBH}_4$  является непирофорным и простым в обращении восстановителем, растворяется и реагирует с водой и спиртами с выделением водорода сравнительно медленно, но не способен восстанавливать нитроалкены полностью (максимум только до нитроалканов). Датские химики решили придать сил этому удобному во всех остальных смыслах комплексному гидриду (*Beilstein J. Org. Chem.*, **2025**, 21, 39–46). Сделать это удалось с помощью добавки соли переходного металла  $\text{CuCl}_2$  (до 10%) к водно-спиртовой смеси, содержащей все необходимые компоненты. Ниже показана суть происходящих превращений и несложный набор доступных реагентов, необходимых для проведения двойного восстановления прямо на открытом воздухе. Удивительными оказываются высокая скорость превращения, однореакторность, использование воды (до 33%) и отличные выходы. В конце реакции исследователи подщелачивали смесь, экстрагировали продукт изопропанолом или диэтиловым эфиром и осаждали его в виде гидрохлорида. Можно и просто отделить после охлаждения и подщелачивания верхний изопропанольный слой с продуктом реакции (изопропанол с водной щёлочью не смешивается!), выпарить растворитель и вымыть из остатка нейтральный амин диэтиловым эфиром.

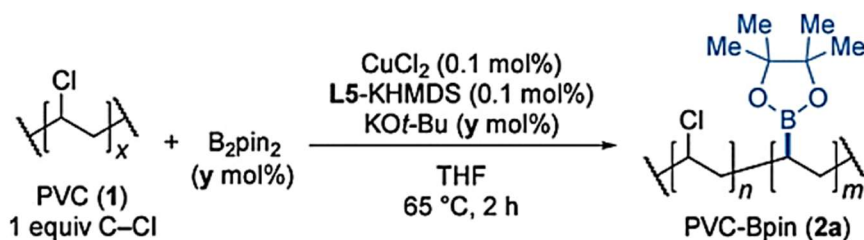


Весьма интересными оказались и проверочные эксперименты на других типах структур для изучения общих возможностей предложенного метода и его действия на другие заместители. Поскольку борогидрид натрия сам по себе не восстанавливает сложноэфирные или нитрогруппы, присутствие соли меди приводит к преодолению этой проблемы и даёт соответствующие продукты с выходом выше 90%. Например, при действии системы  $\text{NaBH}_4/\text{CuCl}_2$  нитробензол превращается в анилин (96%), а метилбензоат в бензиловый спирт (92%). Амидные и карбоксилатные группы остаются неизменными ( $\text{LiAlH}_4$  может их восстанавливать), а при использовании субстратов с атомами хлора и брома в ароматическом кольце дегалогенирование, по крайней мере в течение 24 ч, не наблюдается (однако это часто происходит при действии  $\text{LiAlH}_4$ )! Хотя в систему добавляется  $\text{CuCl}_2$ , авторы работы подчеркивают, что хлорид меди быстро восстанавливается до микрочастиц  $\text{Cu}(0)$ , которые и являются реальным катализатором. Плюсом является и то, что вместо нагревания можно просто поперемешивать реагенты в течение ночи без заметного снижения выхода.

## Превращаем поливинилхлорид в клей

Поливинилхлорид (ПВХ или PVC) относится к хлорированным углеводородным полимерным материалам и, как и следует из его насыщенной алифатической структуры с малоактивными и относительно прочными  $\text{C}-\text{Cl}$  связями, характеризуется химической

инертностью (он даже горит с трудом) и весьма низкой адгезией. Последнее означает, что ПВХ-изделия легко формовать (полимер является термопластичным), но трудно склеивать (из-за низкой растворимости и гидрофобной поверхности). Поэтому здесь выручает сварка. Но что, если модифицировать химическую структуру полимера? Например, заменить часть ковалентных связей C–Cl на другие функциональные группы, причём постараться сделать это в уже готовом пластике! Действительно, используя медный катализ и последующее борилирование, американским химикам удалось заместить некоторое количество фрагментов C–Cl на C–B в форме бороновых эфиров (*J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*, 27186–27191). Сделать это оказалось возможным в условиях, показанных ниже на схеме в присутствии относительно доступного CuCl<sub>2</sub>, хлорида децилметилимидазолия (**L5**), гексаметилдисиламида калия (KHMDS) в кипящем тетрагидрофуране (THF).



При таком подходе до 15% атомов хлора в исходном поливинилхлориде менялось на борсодержащие функции. Но этого оказалось достаточно для возникновения у полимера новых свойств. Так, при сохранении температуры размягчения и прочности на разрыв почти как у исходного ПВХ, оксоборильные группы придали материалу повышенную термостабильность и отличную адгезию (прилипаемость) к поверхностям типа стекла или металлического алюминия! А всё благодаря высокой оксофильности бора и наличию на таких поверхностях гидроксигрупп, выталкивающих (замещающих) органический эфирный фрагмент у атома бора, вызывая химическое связывание. Склеивание происходит без всякого растворителя просто при нагревании. Одновременно предложенный метод может быть использован для «химической» переработки использованного пластика и для снижения потенциальной угрозы, исходящей от ковалентного хлора за счёт превращения его в ионную форму (один из подходов «зелёной» химии и основа экологической безопасности).

(проф. В.А. Озерянский)

## Новости кафедры

- ✚ 26 Июня 2025 г. на заседании диссертационного совета 24.2.398.05 при СКФУ ассистент кафедры Марченко Андрей Владимирович защитил кандидатскую диссертацию на тему “Синтез и исследование систем с суперкороткими NHN водородными связями на основе 1,8-бис(диметиламино)нафталина”. 27 Июня 2025 г. в том же совете доцент кафедры Екатерина Александровна Филатова защитила докторскую диссертацию на тему “Алкинилпроизводные 1,8-бис(диметиламино)нафталина и 1,3-диалкил-1*H*-перимидин-2(3*H*)-онов: синтез и свойства”. 9 октября пришло сообщение ВАК о присуждении ученых степеней обоим соискателям. Поздравляем!
- ✚ В аспирантуру при нашей кафедре поступили Сергей Сергеевич Марченко (рук. проф. А.В. Гулевская) и Александра Владимировна Камбулова (рук. проф. В.А. Озерянский). Желаем обоим успехов в научном поприще!
- ✚ Ассистент кафедры Марченко А.В. с 8 по 12 сентября проходил первый этап повышения квалификации по программе «Школа исследователей-лидеров» на базе ФИЦ ПХФ и МХ РАН в г. Черноголовка (лабораторная стажировка в области биомедицинской химии и организации научных исследований). С 27 по 31 октября он же примет участие во втором этапе программы в НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва) и ПИЯФ (г. Гатчина).

Выпуск подготовили проф. А.В. Гулевская и В.А. Озерянский (10 октября 2025 г.)

