

Зміст

Зміст.....	1
Вступ.....	1
Актуальність.....	1
Наукова новизна.....	2
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ В ТВЕРДОМУ СТАНІ ТА РОЗЧИНІ.....	2
Невалентні взаємодії як засіб регулювання молекулярної будови та кристалічної структури супрамолекулярних координаційних сполук.....	2
Нанорозмірні спейсеровані димери міді.....	3
Нанорозмірні полядерні комплекси як функціональні та структурні моделі металовмісних ферментів.....	4
Структурний дизайн π -комплексів Cu(I) з ненасиченими органічними лігандами.....	5
Кристалічна інженерія надмолекулярних каркасних структур.....	6
Молекулярний магнетизм в супрамолекулярних координаційних сполуках.....	7
Перехід від супрамолекулярного до нанорозмірного рівня організації матерії.....	8
НАНОРОЗМІРНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА.....	8
Процеси комплексоутворення на поверхні супрамолекулярних об'єктів.....	8
Фізико-хімічні аспекти комплеутворення на межі розділу розчин – реакційна поверхня.....	9
ОСНОВНІ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ЦИКЛУ РОБІТ.....	9
В галузі хімічної будови супрамолекулярних координаційних сполук.....	9
В галузі фізико-неорганічної хімії супрамолекулярних координаційних сполук.....	10
В галузі молекулярного матеріалознавства.....	10
В галузі біонеорганічної хімії.....	10
Практичне застосування розробок.....	11
АПРОБАЦІЯ РОБОТИ.....	11

Вступ

Від дизайну молекули до дизайну матеріалу з необхідними корисними властивостями – така сучасна тенденція розвитку хімічної науки. Реалізація цієї тенденції здійснюється двома шляхами: зверху вниз (від макро-об'єктів через мікро до нано-) чи знизу вверх - конструюванням складних супрамолекулярних систем і далі- нанооб'єктів з простих молекулярних. Саме другий шлях вважається найбільш перспективним, оскільки дозволяє планувати як склад та будову молекули так і геометрію супрамолекулярного утворення. У 1987 році за розробку та реалізацію ідеї створення супрамолекулярних ансамблів з простих молекул Д. Крам, Ж.-М. Лен і Ч. Педерсен були відзначені Нобелівською премією.

Сьогодні супрамолекулярна хімія – одна з наймолодших галузей хімії. Перспективи її розвитку – це створення нових функціональних матеріалів, зокрема, нецентросиметричних кристалів для нелінійної оптики, виробів для магнітного захисту від низькочастотних полів, молекулярних і нанорозмірних магнітних матеріалів для надщільного запису інформації, високоселективних адсорбентів та сенсорів, контейнерів для зберігання і транспортування газів; у створенні речовин-матриць для молекулярного розпізнавання, селективного вилучення, розділення та концентрації речовин, високоефективних матеріалів для стереоспецифічного селективного гетерофазного каталізу, в інформаційних технологіях, енергетиці, біохімії та медицині. На основі супрамолекулярних сполук вже сьогодні можна створюються нанотрубки, молекулярні проводи, резистори, діоди, випрямлячі, перемикачі та фоточутливі елементи.

Актуальність

Актуальність досліджень в галузі супрамолекулярних координаційних сполук обумовлюється міждисциплінарним характером цього напрямку, оскільки ці дослідження лежать на перетині класичної хімії координаційних сполук, сучасного молекулярного матеріалознавства, фізико-неорганічної хімії, біохімії, фізичної хімії нанорозмірних об'єктів і сучасної мікросенсорики. Координаційні сполуки виявилися дуже придатними для їх використання в якості «будівельних блоків» у конструюванні супрамолекулярних ансамблів. Вони мають визначену топологію, яку можна спрямовано змінювати в широких межах відомими методами та достатньо «жорсткі» для їх з'єднання містковими фрагментами (спейсерами), тобто для використання в якості «будівельних блоків». Можливість варіювати в широких межах топологію, склад будівельних блоків і спейсерів дозволяє в широких межах здійснювати направлене молекулярне конструювання супрамолекулярних полядерних систем із заданими властивостями. Асоціація за допомогою такого молекулярного конструктора окремих координаційних сполук спочатку у бі-, а потім у три- та більше супрамолекулярні утворення, дала можливість здійснити перехід

кість – якість. В координаційних сполуках, що мають у своєму складі декілька атомів металу в супрамолекулярному утворенні, між іонами металів виникають специфічні взаємодії, які можуть бути суттєвими і визначати нові властивості ансамблю, призводити до синергізму їх дії.

Невивченість закономірностей формування супрамолекулярних ансамблів з молекулярних блоків, взаємного впливу компонентів ансамблю на властивості всього супрамолекулярного формування та значні перспективи практичного застосування супрамолекулярних координаційних сполук визначає актуальність цього напрямку.

Наукова новизна

Усвідомлення важливості міжмолекулярних взаємодій викликало загальний інтерес до хімії супрамолекулярних сполук. Окремі здобутки у цій галузі відзначено Нобелівськими преміями з хімії за 1989, 1997 та 2001 роки. Після формування засад супрамолекулярної хімії, центр уваги хіміків, фахівців у галузі координаційної хімії змістився із створення окремої молекули на створення ансамблю молекул з контрольованою геометрією, ядерністю по металу та розмірністю. З початку 90-х років дослідження в галузі супрамолекулярних координаційних сполук були розпочаті на теренах колишнього СРСР. Наукові школи, засновані академіками К.Б. Яцимирським та В.В. Скопенком були в авангарді цих досліджень. Сучасні досягнення названих шкіл сформувалися у цикл робіт, що висунуто на здобуття Державної премії України з науки і техніки.

Розробки авторів циклу мають високий міжнародний рівень. Про це свідчить наступне:

- Значну кількість статей висунутого циклу опубліковано у провідних міжнародних наукових журналах, таких як *Angewandte Chemie*, *J. Amer. Chem. Soc.*, *Chem. Materials*, *Chem. Comm.*, *J. Phys. Chem.*, *Inorg. Chem.*, *Langmuir* та інш. У виданнях з імпаکت-фактором більше двох надруковано понад 70 статей.
- Цитування окремих публікацій циклу перевищує 100.
- Наукові досягнення авторського колективу відзначалися в ряду «найвагоміших досягнень хімічної науки», зокрема, в оглядовій статті у “*Chemical Science*“ 2004, V. 1, Iss. 4, P. 28)
- Статті авторів циклу неодноразово відзначалися як найкращі у номері через розміщення частини результатів на обкладинці журналу (наприклад, статті у *Dalton Transactions* 2004, 695; *Z. Anorg. Allg. Chemie* 2004, 1413).
- Наукові дослідження авторів циклу робіт стали основою для проектів, що фінансувалися з фонду фундаментальних досліджень України, низки довгострокових міжнародних проектів, що фінансувалися НАТО (2 проекти), ІНТАС (2 проекти), DFG та CNRS, DAAD, в яких українські вчені плідно співпрацювали з провідними науковцями кращих університетів Австрії, Німеччини, Франції, Великої Британії, США та Польщі.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ В ТВЕРДОМУ СТАНІ ТА РОЗЧИНІ

Найважливіші технологічні властивості координаційних сполук, такі як магнітні, електрохімічні та каталітичні визначаються як молекулярною будовою та складом сполуки, так і її надмолекулярною організацією. Така організація має декілька рівнів: 1) утворення бі-, три- чи поліядерних комплексів шляхом самоорганізації, 2) міжмолекулярна взаємодія, що визначає формування нанорозмірних частинок, 3) організація наночастинок у мікрокристали. Розробка методів регулювання хімічної та геометричної відповідності структурних компонентів на кожному рівні супрамолекулярної організації – загальна задача сучасної хімії. В циклі досліджень, що подається, наведено результати комплексного вивчення всіх визначальних факторів формування надмолекулярних структур, а саме:

а) процеси самоорганізації в гетерогенній системі, при утворенні поліядерних комплексів з макроскопічних об'єктів (металів, чи/та їх оксидів) при їх обробці лігандами;

б) процеси самоорганізації лігандів та комплексів при їх іммобілізації на поверхні;

в) інженерія кристалів – пошук шляхів регулювання геометричної та хімічної відповідності лігандів з метою направленоного отримання надмолекулярних координаційних сполук з певною просторовою геометрією.

Невалентні взаємодії як засіб регулювання молекулярної будови та кристалічної структури супрамолекулярних координаційних сполук

Одним з видів невалентної взаємодії є упаковка бензенових кілець у купки, так званий стекінг. Для органічних сполук стекінг зазвичай впливає на кристалічну структури речовини, але не впливає на молекулярну будову. При дослідженні координаційних сполук гідрозиду 2,4-дихлорфеноксиоцтової кислоти (2,4-Д) нами вперше було зареєстровано вплив стекінг-взаємодії на спосіб координації ліганду і на молекулярну будову комплексу. Було встановлено, що комплекси нітратів цинку і кобальту(II) містять два гідрозидні ліганди, які хелатують центральний атом атомом азоту кінцевої аміногрупи та карбонільним атомом кисню. Третя молекула гідрозиду координована монодентатно та зв'язана з металом через азоту аміногрупи. Бензенові кільця монодентатного та одного з бідентатних гідрозидних лігандів розташовані антипаралельно на відстані 0,367 нм і поєднані у купки силами невалентної π/π -взаємодії (рис. 1).

Координаційна сполука нітрату мангану із гідрозидом 2,4-Д має молекулярну будову та містить два гідрозидні ліганди, які виконують монодентатну функцію, третя молекула гідрозиду є бідентатною (рис. 2). Бензолільні кільця бідентатного та одного з монодентатних лігандів орієнтовані паралельно та зв'язані стекінг-взаємодією. Для кристалічної структури цього комплексу характерною є система міжмолекулярних π/π -взаємодій, яка поєд-

нує бензольні кільця у полімерні купки.

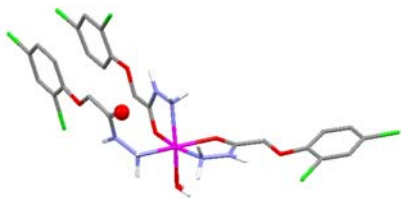


Рис. 1. Будова комплексів катіонів цинку та кобальту(II) із гідразідом 2,4-Д (некоординований атом кисню виділено).

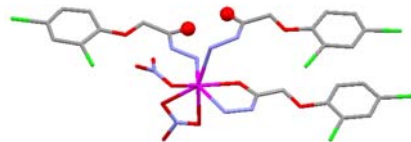


Рис. 2. Будова комплексу нітрату мангану(II) із гідразідом 2,4-Д (некоординовані атоми кисню виділено).

Слід відзначити, що досліджені комплекси являють собою перші приклади комплексів із монодентатно координованими гідразидними лігандами. Аналіз одержаних даних свідчить про те, що саме стекінг-взаємодія сприяє порушенню правила циклів Чугасєва та монодентатній координації гідразидного угруповання.

Дослідження кристалічної будови комплексу міді(II) з 2,4-дихлорфеноксиацетилгідразоном саліцилового альдегіду свідчить про те, що цей від взаємодії може також впливати на кристалічну будову координаційної сполуки, не торкаючись її молекулярної будови.

Таким чином, результати дослідження кристалічної будови комплексів гідразидів та гідразонів арилоксикарбонічних кислот свідчать про те, що невалентні π/π -взаємодії за участю бензенових кілець (стекінг) можна використовувати як засіб регулювання молекулярної будови і цілеспрямованого молекулярного дизайну супрамолекулярних координаційних сполук.

Нанорозмірні спейсеровані димери міді

В деякій мірі формально біядерні комплекси катіонів перехідних металів можна розподілити на дві групи. Перша група сполук містить мономерні субодиниці, координаційні поліедри яких супряжені загальними донорними атомами або містковими лігандами невеликого розміру. В комплексах цього типу атоми (катіони) металу розташовані на близькій відстані один від одного (0,3-0,4 нм).

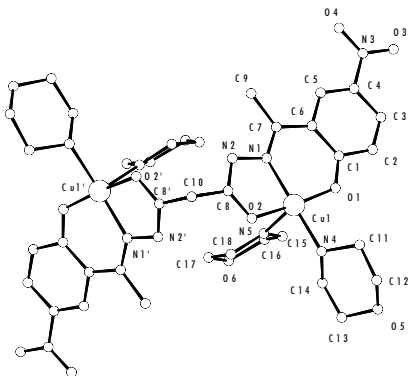


Рис. 3. Молекулярна будова комплексу міді(II) з ацилдігідразоном малонової кислоти та 5-нітро-2-гідроксиацетофенону - $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Mrf}]$. Відстань мідь...мідь дорівнює 6,940 Å.

Це приводить до реалізації досить потужних обмінних взаємодій між парамагнітними центрами, тому подібні димери часто звуть обмінними. Значно менше досліджені біядерні комплекси другого типу, у яких координаційні поліедри розділені спейсером. Серед спейсерованих димерів найбільшу увагу привертають біядерні комплекси з аліфатичним спейсером. Структурні особливості аліфатичного спейсера дозволяють поступово збільшувати відстань між координаційними поліедрами у досить широких межах (до 1 нм і більше). Це робить комплекси цього типу зручними модельними об'єктами при дослідженні парних взаємодій між парамагнітними центрами, які у супрамолекулярних координаційних сполуках зазвичай розташовані на досить великій відстані.

Нами було показано, що зручними лігандами при синтезі спейсерованих димерів з аліфатичним спейсером є ацилдігідразони, синтезовані конденсацією гідразидів дикарбонічних кислот та біфункціональних карбонільних сполук. У якості останніх використано ацетилацетон, саліциловий альдегід і 2-гідроксиацетофенон та їх аналоги. В результаті було синтезовано три серії нанорозмірних спейсерованих димерів купруму(II). Для об'єктивного підтвердження будови і дослідження структурних особливостей досліджуваних сполук виконано рентгеноструктурний аналіз чотирьох спейсерованих димерів (приклади на рис. 3 та 4).

В результаті дослідження синтезованих спейсерованих димерів методами спектроскопії електронного парамагнітного резонансу встановлено, що, незважаючи на далеку відстань між катіонами міді (до 1 нм), між ними реалізуються слабкі обмінні взаємодії, внаслідок чого в спектрах ЕПР спостерігаються усі риси, притаманні об-

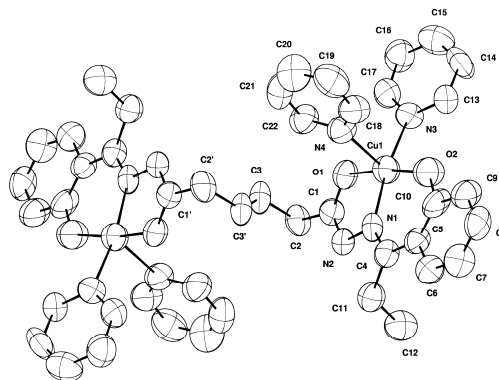


Рис. 4. Молекулярна будова комплексу міді(II) з ацилдігідразоном адипінової кислоти та 2-гідроксипропіофенону - $[\text{Cu}_2\text{L}\cdot 4\text{Pu}]$. Відстань мідь...мідь дорівнює 8,212 Å.

мінним димерам міді(II), а саме: сигнал забороненого переходу у області слабого поля ($g \approx 4$); тонка структура за рахунок розщеплення у нульовому полі; надтонка структура (НТС) із семи ліній за рахунок взаємодії кожного з неспарених електронів із двома еквівалентними ядрами міді. Це свідчить про те, що при дослідженні будови та фізико-хімічних властивостей супрамолекулярних координаційних сполук урахування можливостей взаємодії парамагнітних центрів, розташованих на відстані до 1 нм, є обов'язковим. Наявність обмінної взаємодії між катіонами металу, розташованими на досить великій відстані, дозволяє пропонувати спейсеровані димери як основу для конструювання так званих супрамолекулярних пристроїв.

Нанорозмірні поліядерні комплекси як функціональні та структурні моделі металовмісних ферментів

Однією з важливих причин, що обумовили зростання інтересу до вивчення поліядерних сполук в останні роки, є необхідність проведення досліджень, пов'язаних з моделюванням будови та функції металовмісних ферментів. Поліметалічні центри було знайдено як у складі білків, що каталізують біохімічні реакції гідролізу та переносу (гідролази), так і у складі редокс-ензимів (оксидоредуктази) та електронотранспортних білків. Вивчення модельних систем, які базуються на низькомолекулярних координаційних сполуках, дозволяє не лише краще зрозуміти взаємозв'язок між структурою та активністю металоферментів і з'ясувати механізм їхньої каталітичної дії, але й може мати практичне значення. Насамперед, це стосується можливості створення ефективних каталізаторів різноманітних реакцій гідролізу та окиснення-відновлення, що діють за принципом природних ензимів, вивчення особливостей патологічних процесів, пов'язаних з порушенням нормальної функції ферментів, дослідженням процесів інгібування ензимів з метою створення нових ефективних фармацевтичних засобів.

У цьому контексті моделювання гетерополіядерних ензимів надає чудову можливість вивчення ефектів взаємного впливу іонів металів на реалізацію певних функціональних властивостей синтетичних сполук (магнітних, електрохімічних, спектральних), і, разом з цим, відкриває шляхи для створення супрамолекулярних приладів різного ступеня складності та розробки нових ефективних біоміметичних каталізаторів.

Основні напрямки досліджень, які проводилися протягом останніх 15 років, включали:

- пошук нових високоефективних та селективних хелатуючих агентів, здатних утворювати поліядерні комплекси з різноманітними іонами металів;
- пошук нових, алостеричних засобів регулювання каталітичної активності та електрохімічних властивостей модельних сполук та розробка перших алостеричних каталізаторів на їх основі.

Важливі результати отримано в галузі *неорганічної ензимології*, а саме при створенні нових, *алостеричних засобів регулювання каталітичної активності*. Алостерична регуляція є одним з важливих і вельми розповсюджених способів контролю каталітичної ефективності у живій природі. В ензиматичному каталізі алостеричним ефектором називається модифікатор (молекула або іон), що нековалентно зв'язується з білком у центрі, відмінному від активного центру, але його зв'язування призводить до зміни конформації останнього, в результаті чого каталітична активність ферменту змінюється. Зроблено висновок, що використання принципу алостеричної регуляції функціональних властивостей поліядерних сполук може служити ефективним засобом контролю молекулярної функції та важливим аспектом у розробці функціональних супрамолекулярних приладів. Проте, цей цікавий принцип регулювання функціональної активності природних систем до початку наших досліджень не використовувався у синтетичній хімії. У 2000 році нами було запропоновано принципово новий підхід у моделюванні біядерних активних центрів ферментів, у якому контроль за відстанню метал-метал і, таким чином, за функціональною активністю досягається шляхом введення третього, алостеричного іону металу. Основні зусилля було сфокусовано на дизайні лігандів, що мають чітко відокремлені структурний та функціональний сегменти (рис. 5), причому просторове зближення функціональних хелатуючих вузлів повинно здійснюватися при координації „структурного” іону металу (позначеного M_s) в алостеричному центрі.

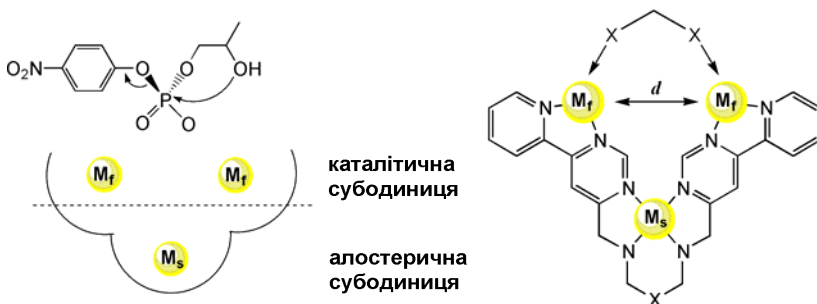


Рис 5. Модельна система, що містить алостеричний та функціональний сегменти, призначена для активації, зв'язування та гідролітичного розщеплення фосфодіестерів на біметальному каталітичному центрі (зліва), та приклад тріядерного комплексу на основі придатної для цього лігандної системи (справа). M_s та M_f – „структурний” і „функціональний” іони відповідно.

При цьому число донорних атомів у функціональних вузлах повинно бути недостатнім для насичення координаційної сфери „функціональних” іонів (M_f), які б, у свою чергу, змогли би кооперативно зв'язувати субстрат і трансформувати його на продукти. Таким чином, алостеричний іон металу контролює конформацію і каталітичну активність біядерного каталітичного центру.

Штучний алостеричний контроль може бути з успіхом використаний і для вирішення ще однієї актуальної і важливої задачі сучасної біонеорганічної хімії – пошуку нових шляхів контролю та регулювання редокс-потенціалу біологічно важливих редокс-пар у широкому діапазоні величин. Адже алостеричний контроль каталі-

тичної активності може мати місце не лише в гідролітичних ензимах, але й в оксидоредуктазах і нспортних білках.

Нами уперше було запропоновано використання алостеричного ефекту як засобу регулювання редокс-потенціалу в низькомолекулярних комплексах, призначених для моделювання будови та функції металовмісних редокс-ферментів. При створенні моделей оксидоредуктаз з біядерним активним центром було використано ензим мідь-цинкову супероксид-дисмутазу як прототип модельних систем, в яких один з іонів металів (M_f) відіграє роль редокс-центру, а другий (M_s) розташовується в близькості від першого і впливає на його редокс-потенціал і, таким чином, на реакційну здатність за механізмом електронного або алостеричного контролю.

Порівняння редокс-потенціалів поліядерних комплексів з різними M_s та їх периферійним лігандним оточенням дало можливість провести систематичне вивчення ефекту алостеричної регуляції редокс-активності. При цьому контроль редокс-потенціалу здійснюється шляхом варіювання природи алостеричного іону M_s , природи та дентатності лігандів, що доповнюють його координаційну сферу, а також зміни відстані між функціональним (M_f) та регуляторним (M_s) іонами і ступеня копланарності екваторіальних площин їхніх координаційних сфер.

Зазначені методи є принципово новими в біонеорганічному моделюванні і, на нашу думку, могли би стати засобом більш тонкого впливу на редокс-потенціал.

Застосування принципу алостеричного контролю в дизайні гетерополядерних координаційних сполук, призначених для моделювання активних центрів редокс-ензимів, а також для використання як каталізаторів різноманітних окисно-відновних реакцій, дає змогу більш детально вивчити і краще зрозуміти механізм функціонування природних алостеричних оксидоредуктаз, а також впровадити нові методи регулювання та налагодження потенціалів редокс-активних центрів.

Структурний дизайн π -комплексів Cu(I) з ненасиченими органічними лігандами.

π -Взаємодія Cu-(C=C) чи Cu-(C \equiv C) є просторово напрямлена, оскільки включає, крім майже байдужої до просторової орієнтації σ -складової (Cu(I) \leftarrow L) $_{\sigma}$, також дуже чутливу щодо орієнтації у просторі π -дативну компоненту (Cu(I) \rightarrow L) $_{\pi}$. Остання також є відповідальна за активацію координованого кратного зв'язку C-C, що є необхідним для подальшої взаємодії з іншими інгредієнтами.

Таким чином, формування π -комплексів міді(I) підлягає певним законам кристалічної інженерії, знання яких є необхідним в аспекті вивчення взаємозв'язку структура \leftrightarrow властивості.

Самоорганізація кристалічної структури π -комплексів Cu(I) обумовлена цілою низкою чинників, але ключовими є три: а) іонна чи ковалентна взаємодія між Cu(I) та протиіоном; б) просторовоорієнтована π -взаємодія Cu-(C=C) та Cu-(C \equiv C); в) слабкі взаємодії, до яких в першу чергу належать зв'язки E...H (E= O, N, C) та π - π стекінг. Той чи інший структурний мотив виникає як результат конкурентної взаємодії наведених вище чинників.

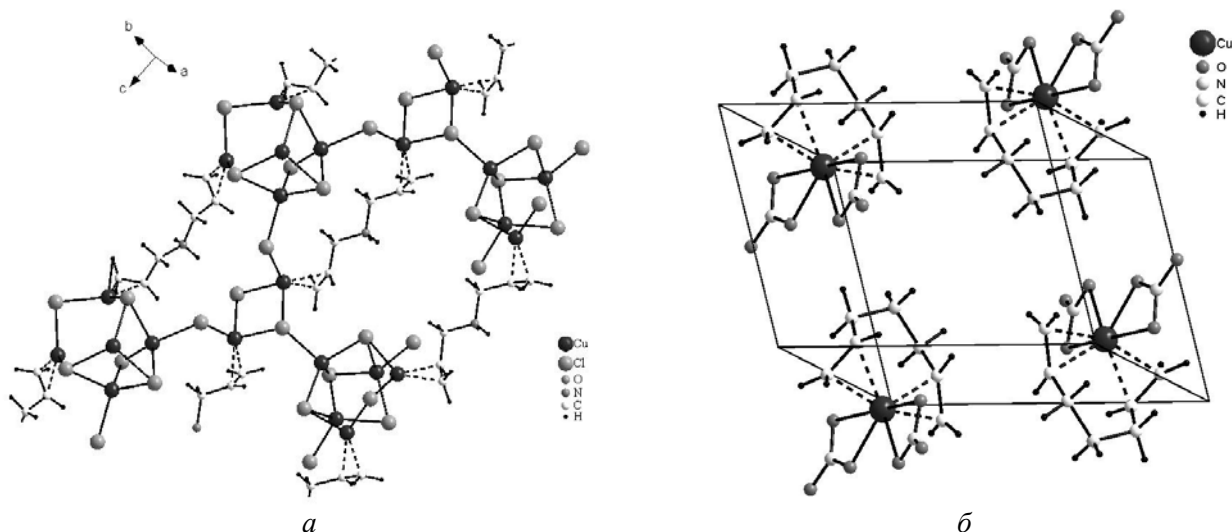


Рис. 6. Фрагменти структур купрогалогенідного та комплексу з іонною сіллю Cu(I).

а) [(диаліламоній) $_2$ Cu $_7$ Cl $_9$] \cdot H $_2$ O, б) [(диаліламоній)Cu(NO $_3$) $_2$]

Використовуючи розроблений зміннострумний метод електрохімічного синтезу π -комплексів міді(I), який запобігає перебігу небажаних побічних перетворень органічних речовин (реакція Кольбе, тощо), отримано у вигляді монокристалів, придатних для рентгеноструктурного аналізу, близько 200 π -комплексів CuX (X= Cl $^-$, Br $^-$, NO $_3^-$, BF $_4^-$, ClO $_4^-$, CF $_3$ COO $^-$, 1/2SO $_4^{2-}$, 1/2SiF $_6^{2-}$) з ациклічними і циклічними (неароматичними та ароматичними) C=C-вмісними гетероатомними лігандами, а також з ацетиленом і його похідними. Виявлено, що у випадку купро(I)галогенідних π -комплексів в координаційне оточення входить тільки один C=C зв'язок. тоді як стереохімія π -комплексів з іонними солями міді(I) характеризується наявністю двох C=C-зв'язків у координаційній сфері Cu(I), що спричиняє відповідно містковий та хелатний тип координації дієновими лігандами у структурах цих π -комплексів з Cu(I) (рис. 6.б).

Кристалічна інженерія надмолекулярних каркасних структур

Кристалічна інженерія дозволяє на підставі розгляду характерних фрагментів будови молекулярних сполук прогнозувати структуру як результат поєднання декількох молекулярних функцій, і таким чином раціонально підійти до створення структури кристалу. Прикладними аспектами такого підходу є створення нецентросиметричних кристалів для електрофізичних застосувань; каркасних архітектур, що містять порожнини контрольованого розміру для використання в адсорбції, іонному обміні і гетерогенному каталізі; створення магнітних і люмінесцентних матеріалів. Поруваті структури металоорганічних полімерів особливо перспективні для зберігання і транспортування газів, що є альтернативою роботі з газами під високим тиском.

В якості систем, придатних для формування координаційних каркасів прогнозованої будови, ми розглядаємо поліфункціональні азотодонорні ліганди, що забезпечують зв'язування набору іонів металів і ефективне інтегрування компонентів у каркасну структуру. Нові підходи до дизайну кристалічної структури розроблені з використанням широкого ряду біпіразолів, конденсованих піридазинів та біпіридазинів.

Поведінка біпіразолів яскраво ілюструє можливості “однокомпонентного” супрамолекулярного синтезу. Молекула включає рівну кількість донорів (NH) та акцепторів (N) водневого зв'язку, внаслідок чого надмолекулярна структура утворюється вже лише за рахунок самоасоціації і зв'язування всіх наявних центрів. Особливістю ж є те, що напрямок водневих зв'язків диктується орієнтацією піразольних циклів, а сама молекула є конформаційно досить гнучкою. Контроль за умовами утворення кристалу із розчину, розтопу або газової фази дозволяє отримати з використанням лише одного компонента різні каркасні структури, кількість яких принципово не обмежена.

Деякі закономірності самоасоціації біпіразолів показані на рис. 7, що демонструє, як міжплощинний кут у молекулі визначає побудову того чи іншого типу каркасу. Цікаво, що за цією схемою може бути прогнозовано створено хіральний кристал.

Така поведінка структурно простих біпіразолів відносить їх до привабливого класу об'єктів у загальній проблемі поліморфізму кристалів і несе певний виклик існуючим розрахунковим методам передбачення кристалічної структури.

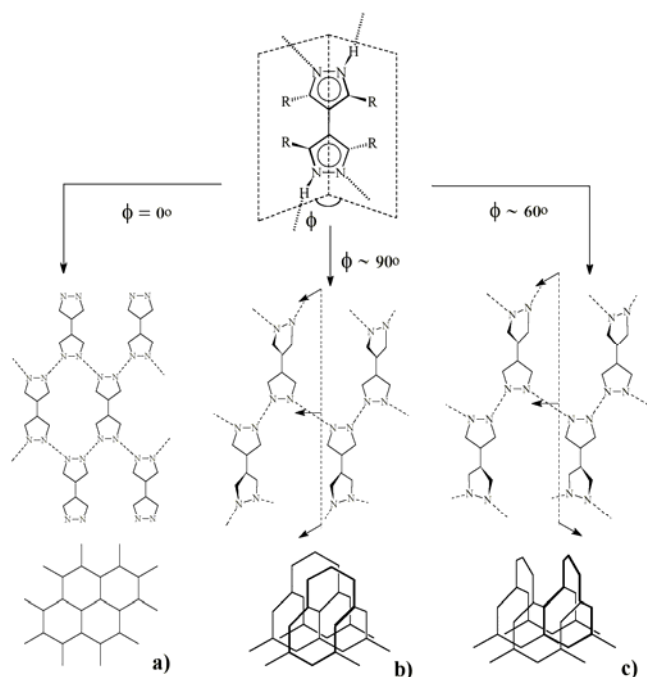


Рис. 7. Шляхи самоасоціації біпіразолів:

a) – гексагональна сітка, b), c) - тривимірні (10,3)-b і хіральний (10,3)-c каркаси.

Найбільші ж можливості для дизайну кристалів біпіразоли демонструють як ліганди в координаційних сполуках. Яскравим проявом конформаційної гнучкості таких лігандів є супрамолекулярна ізомерія комплексів біпіразолів і існування сполук ідентичного складу, але із різною схемою поєднання центральних атомів у просторі (рис. 8).

Зв'язування іоном металу чотирьох піразольних груп створює нову функцію, оскільки тепер чотири NH-групи координованих піразолів (донори водневого зв'язку) і аксіальна позиція у координаційній сфері катіону виявляються близько розташованими і можуть виконувати кооперативну структурну роль. Так, метал-піразольні фрагменти здатні виступати в якості ефективних і селективних рецепторів поліоксоаніонів, іммобілізуючи їх за допомогою як координаційних, так і водневих зв'язків.

Ця ідея була з успіхом реалізована нами для синтезу нових метал-органічних цеолітів. Функціональність двовимірних сіток $M(\text{біпіразол})_2^{2+}$ включає дві аксіальні позиції при октаедричному іоні металу і чотири донори водневих зв'язків NH. Отже, дизайн жорстких тривимірних каркасів, що виникають при поєднанні координаційних шарів, можливий на базі раціонального вибору протианіону, що був би здатний задовольнити такий набір місць зв'язування.

Нові можливості для дизайну структури надають органічні ліганди – похідні піридазину (рис. 9). Спосіб поєднання піридазинових функцій в молекулах лігандів відкриває шляхи до тонкого регулювання їх електронної будови і донорної здатності до іонів металів. Біпіридазини легко наслідують характерні координаційні мотиви

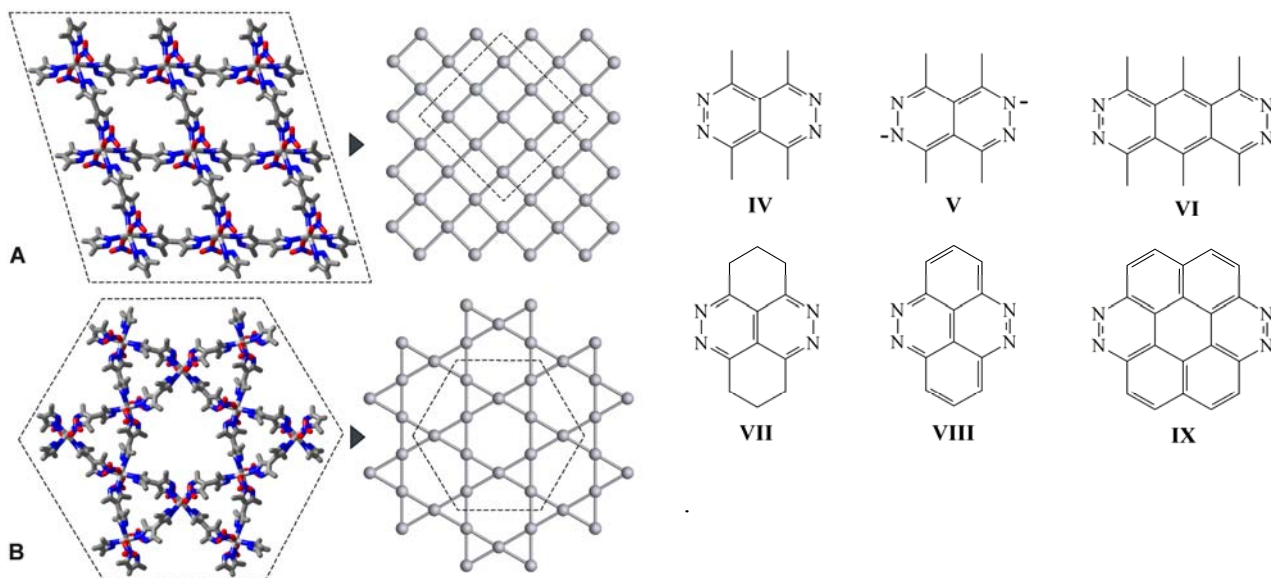


Рис. 8. Перший приклад супрамолекулярної ізомерії двовимірних координаційних сіток: два поліморфи комплексу $[\text{Cd}(\text{Me}_4\text{bpz})_2(\text{NO}_3)_2]_n$.

монофункціональних піридазинів, в той час як анелювання двох піридазинових циклів підвищує π -акцепторну здатність ліганду, внаслідок чого найбільш характерним є утворення стійких комплексів з іонами $\text{Cu}(\text{I})$ та $\text{Ag}(\text{I})$.

Період спіралі включає чотири ортогональних органічних містка, а отже конденсований піридазиновий ліганд розповсюджує цю одновимірну структуру в тривимірний тетрагональний каркас (рис. 10).

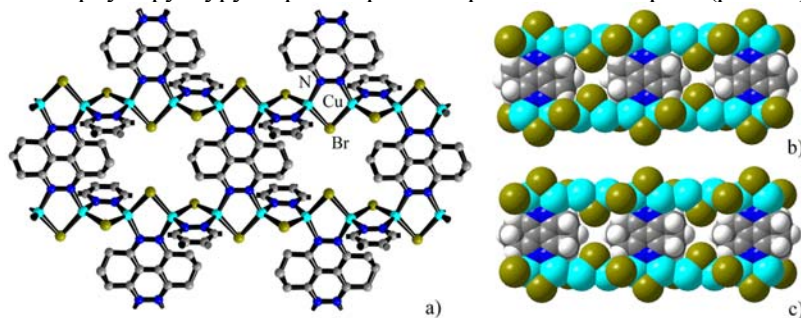


Рис. 10. Мотив купрогалогенідних каркасів, що включає поєднання іонів міді у спіраль комбінацією органічних і неорганічних містків (а), і способи утворення системи спіралей однакової (б) і протилежної хіральностей (с).

В залежності від умов синтезу утворюються просторові ізомери, що виникають при поєднанні спіралей однакової або різних хіральностей (наприклад в $\text{Cu}_2(\text{VII})\text{Br}_2$), і це відкриває можливості для дизайну хіральних поруватих кристалів. Виявлено, що крок спіралей $(\text{CuX})_n$ легко регулюється при зміні стеричного об'єму ліганду, що дозволяє перейти до тригональних каркасів із значно більшим розміром каналів (до 6–7 Å) у перетині. Виділені із розчину сполуки звичайно є клатратами і включають в порожнинах молекули розчинника (до 30 % своєї маси), натомість останні легко втрачаються без руйнування кристалу, а залишений порожнім координаційний каркас здатний зворотно сорбувати компоненти повітря.

Молекулярний магнетизм в супрамолекулярних координаційних сполуках

Молекулярний магнетизм в супрамолекулярних координаційних сполуках виявили випадково. Спочатку інтерес до цієї області координаційної хімії був обумовлений бажанням дослідників змоделювати за допомогою таких синтетичних об'єктів полядерні активні центри фотосистеми II, до складу яких входять атоми марганцю, а також природне “депо” для заліза - білок феритин, до складу активного центру якого входять полядерні гідроксокомплексні заліза. З цією метою була синтезована велика кількість багатоядерних комплексів заліза і марганцю, зокрема таких, розміри молекул яких лежали в нано-діапазоні (діаметр молекули 2-10 нм). Несподівано одержані полядерні комплекси звернули на себе увагу як сполуки, що володіють цікавими магнітними властивостями, які

дозволили назвати їх молекулярними магнітами. Виявилось, що магнітними властивостями, що раніше рігалися лише для класичних масивних магнітів, можуть володіти і окремі молекули. Це стало прямим свідченням супрамолекулярної природи координаційної сполуки. Різна поведінка поліядерних комплексів в магнітному полі, а, отже, і їх магнітні властивості, пов'язані з різними типами взаємодії магнітних моментів будівельних блоків, з яких побудований поліядерний остов молекули. Показано, що для супрамолекулярних координаційних сполук 3d-металів є характерним існування специфічного виду електронних взаємодій, нехарактерного для попереднього рівня організації матерії – моноядерних комплексів, а саме обмінних взаємодій між спіновими моментами окремих іонів металів, які визначають електронну будову і магнітну поведінку таких об'єктів.

Детальне дослідження впливу топології координаційних остовів дозволило сформулювати критерії виникнення нового явища в супрамолекулярних парамагнітних системах – спіновій фрустрації, яка раніше вважалася притаманною лише масивним немалекулярним системам.

Проаналізовано вплив розщеплення в нульовому полі на магнітні властивості поліядерних сполук і встановлено, що в деяких випадках при слабкому обміні між структурними фрагментами супрамолекули таке розщеплення може суттєво підвищити магнітну сприйнятливості супрамолекули і коректна симуляція і інтерпретація експериментальних магнетохімічних даних можлива лише при врахуванні ефекту розщеплення в нульовому полі. В зв'язку з цим потрібна обережність при використанні існуючих кореляцій між структурними параметрами поліядерних комплексів і обмінними параметрами.

Ці положення було з успіхом застосовано в цьому циклі робіт для дизайну молекулярних магнетиків. Зокрема, завдяки сформульованим положенням вперше отримані поліядерні координаційні полімери, що мають властивості молекулярних магнетиків за рахунок великої магнітної анізотропії і великого мультиспінового основного стану молекули.

Перехід від супрамолекулярного до нанорозмірного рівня організації матерії

В циклі робіт було сформульовано положення, згідно яких супрамолекулярні комплекси являють собою проміжний рівень організації між класичними моноядерними об'єктами класичної неорганічної хімії і нанорозмірними об'єктами, що дозволило здійснити синтез ряду нанорозмірних оксидів структури шпінелі, виходячи з супрамолекулярних координаційних сполук. Збільшення температури розкладу призводить до укрупнення часток за рахунок спікання. Магнітні вимірювання підтвердили суперпарамагнітну поведінку таких часток, що є притаманним для однодомених наночасток складних оксидів – відсутність гістерезису при кімнатній температурі і його появу при 10 К, а вимірювання намагніченості зразків шпінелей в широкому температурному інтервалі дозволило встановити температуру суперпарамагнітного переходу в отриманих оксидах.

Показано, що супрамолекули, утворенні поліядерними комплексами певної будови 3-d- металів, включені у міцели, можуть виступати в ролі темплатів в синтезі мезопористих матеріалів, які при подальшій обробці утворюють наночастки металів або оксидів в мезопорах, що відкриває широкі можливості для дизайну та створення наномігнітних матеріалів різної будови і призначення. Розроблені положення лягли в основу дизайну ферімагнітного наноконструкту, який завдяки утворенню супрамолекулярного аддукту з імуноглобулінами, дозволяє здійснювати експрес концентрування і подальше видалення цього класу протеїнів з сироватки, що суттєво спрощує процес виділення препаратів імуноглобулінів для біохімії і медицини.

НАНОРОЗМІРНІ КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

Процеси комплексоутворення на поверхні супрамолекулярних об'єктів

Серед об'єктів, що становлять особливий інтерес з точки зору формування надмолекулярних координаційних сполук, виділяються органо-мінеральні гібридні матеріали. Ці матеріали добувають різними способами – нековалентною іммобілізацією лігандів на мінеральних поверхнях, ковалентним прищепленням лігандів до реакційних поверхонь (найчастіше – до поверхні аморфного кремнезему) чи за рахунок введення ліганду до надмолекулярної структури при золь-гель синтезі. Як правило, функціональні групи матриці та іммобілізованого реагенту взаємодіють між собою, внаслідок чого властивості гібридного матеріалу неможливо представити як суму характеристик носія та реагенту, що обумовлює необхідність тлумачити властивості гібриду як цілого, тобто становить основу для віднесення його до надмолекулярних об'єктів.

Процеси, пов'язані з координацією іонів металів з утворенням надмолекулярних координаційних сполук, значно відрізняються від таких процесів в розчинах чи навіть організованих рідких середовищах, оскільки на їх перебіг можуть впливати чинники, не властиві процесам в гомогенних чи мікрогетерогенних рідких середовищах. Зазвичай формується хімічно та енергетично неоднорідна топографія поверхні, а сильні електростатичні взаємодії, аномальні діелектричні й сольватаційні характеристики середовища у приповерхневому шарі, втрата закріпленими реагентами частини ступенів свободи та можливість сильних кооперативних ефектів (як додатних, так і від'ємних), взаємодія іммобілізованих лігандів і металокомплексів з реакційно спроможними групами носія ще більше ускладнюють опис взаємодії компонентів рідких та газових розчинів із гібридними матеріалами. Неможливість міграції молекул на поверхні, веде до того, що концентрація в загальному випадку не тотожна середній відстані між закріпленими комплексами, чи лігандами.

Такі особливості органо-мінеральних гібридів вимагають розробки нових підходів до описання та вивчення процесів комплексоутворення за їх участю, створення нових інформативних засобів прогнозування властивостей надмолекулярних координаційних сполук та оптимізації умов їхнього використання.

За цих причин:

А) вимагає модифікації з урахуванням надмолекулярних ефектів закон діючих мас як основа кількісного опису термодинамічних властивостей процесів за участю надмолекулярних об'єктів,

В) додатково вводяться специфічні поняття, що характеризують надмолекулярну структуру:

- ◆ топографія поверхні (характер розподілу іммобілізованих груп),
- ◆ геометрія закріплених груп в іммобілізованому шарі,
- ◆ кооперативний характер взаємодій в іммобілізованому шарі (вплив ступеня заповнення реакційних центрів поверхні іонами металу на спорідненість ще вільних центрів до іонів металу),
- ◆ полярність та кислотність поверхні як узагальнені кількісні характеристики взаємодій поверхневих груп, молекул розчинника та інших компонентів приповерхневого шару.

Особливих досліджень потребувало з'ясування того, наскільки виразно ті чи інші ефекти, властиві всім надмолекулярним твердим структурам, проявляються для конкретних типів об'єктів (скажімо, чи не можна знехтувати впливом деяких з можливих чинників при моделюванні взаємодій).

До початку робіт авторського колективу бракувало цілісних, термодинамічно обґрунтованих засад та перевірених методів кількісного опису та змістовного тлумачення комплексу ефектів, що впливають на перебіг взаємодій лігандів та металоіонів на поверхні гібридних матеріалів.

Розв'язання сукупності означених вище проблем поставило на порядок денний створення спеціальної методології дослідження процесів комплексоутворення за участю лігандів, закріплених на мінеральних поверхнях. Ця методологія мала компенсувати певну обмеженість звичних структурно чутливих методів дослідження, дозволяти виявлення специфічних надмолекулярних ефектів, їх кількісний опис та тлумачення і, врешті решт, узагальнення на кількісному рівні сукупності результатів, одержаних для споріднених систем. Основу такої методології становило поєднання результатів зондування реакційних поверхонь іонами водню (гідроксид-іонами), іонами металів, індикаторами-зондами полярності чи кислотності з результатами кількісного фізико-хімічного аналізу процесів комплексоутворення, який надає, головним чином, інформацію щодо термодинамічних аспектів взаємодій.

Фізико-хімічні аспекти комплексоутворення на межі розділу розчин – реакційна поверхня

Роботи зі створення термодинамічно коректних засад опису реакцій на межі розділу розчин – реакційна поверхня відстають від успіхів у синтезі все нових об'єктів з такими поверхнями. Про це свідчить дискусія, що протягом десятиріччя триває між провідними фахівцями в цій царині. З цієї причини, розглядаючи частинку матеріалу з іммобілізованими лігандами як єдину надмолекулярну структуру, довелося вдаватися до певних наближень та спрощень. Основою стала термодинамічний підхід, що розглядає вимірювану адсорбцію як повний вміст сорбату в приповерхневому шарі кінцевої товщини. З'ясувалося, що однієї моделі, яка б виступала як зручне знаряддя для виявлення та вивчення всієї сукупності надмолекулярних ефектів, не існує. Авторами розроблено декілька підходів до моделювання процесів комплексоутворення в гетерогенних системах розчин – реакційна поверхня, причому в деяких з них явно враховується можливість міжмолекулярної взаємодії іммобілізованих сполук, їх еволюційна і біографічна неоднорідність та кооперативні ефекти. Головними знаряддями тлумачення даних кількісного фізико-хімічного аналізу стали:

- 1) модель неперервного розподілу констант рівноваги, що дозволяє виявити та кількісно врахувати еволюційну неоднорідність поверхонь. Основним результатом застосування цієї моделі є визначення рівню енергетичної неоднорідності лігандів в іммобілізованому шарі;
- 2) модель хімічних реакцій, яка модифікує звичний вид закону дії мас таким чином, щоб врахувати латеральні взаємодії та кооперативні ефекти. Узагальнення результатів, одержаних у межах моделі для споріднених систем, аналіз особливостей стехіометричного складу та термодинамічної стійкості іммобілізованих комплексів разом з даними зондування дозволяє з високою надійністю характеризувати топографію поверхні, полярність та кислотність приповерхневого шару та робити висновки щодо взаємодії іммобілізованих реагентів із залишковими реакційними групами поверхні;
- 3) електростатична модель, що є найпростішим знаряддям для врахування еволюційної неоднорідності іммобілізованого шару.

ОСНОВНІ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ЦИКЛУ РОБІТ

В галузі хімічної будови супрамолекулярних координаційних сполук:

1. Вперше сформульовано положення просторово-конформаційної і функціональної відповідності окремих координаційних структурних блоків та спейсерів, що обумовлюють склад та топологічні особливості супрамолекулярних комплексів та координаційних полімерів, зокрема, кристалічних структур, що містять гігантські поліедричні порожнини, утворених з моноядерних блоків.

2. Встановлено важливу роль специфічних невалентних взаємодій (топологічного переплетення, водневих, гідрофобних і π - π зв'язків) в утворенні супрамолекулярних координаційних ансамблів і координаційних полімерів. Продемонстровано можливість поєднання і співіснування в кристалах підструктур різної хімічної природи (ковалентних і нековалентних). Розроблено підхід до прогнозування будови і властивостей таких сполук. Знайдено можливість контролю кристалічної структури, що виникає за рахунок переплетення і самовключення нез'язаних валентними взаємодіями підструктур. Показано роль в формуванні супрамолекулярних координацій-

них сполук нових типів взаємодій, зокрема, взаємодії, що відбувається між неподіленою електронною парою субстрату і електронodefіцитними гетероциклами; а також доведено існування нового типу водневих зв'язків за участю азольних гетероциклів

3. Застосування розроблених положень про просторово-конформаційну і функціональну відповідність окремих координаційних структурних блоків та спейсерів дозволило спрогнозувати і реалізувати новий спосіб їх організації у тривимірну структуру, передбачити існування нових поліморфів і умови їх отримання; розроблено підходи до створення макроскопічної хіральності, що виникає при самоорганізації нехіральних компонентів. Встановлено існування супрамолекулярних координаційних сполук, що мають багаторівневу організацію, а також знайдено новий тип ізомерії – ізомерію двовимірних координаційних каркасів.

В галузі фізико-неорганічної хімії супрамолекулярних координаційних сполук

1. Показано, що супрамолекулярним координаційним сполукам 3d-металів притаманне існування специфічного виду електронних взаємодій, не характерне для попереднього рівня організації матерії – моноядерних комплексів, а саме, обмінних взаємодій між спіновими моментами окремих іонів металів, які визначають електронну будову і магнітну поведінку таких об'єктів. Сформульовано критерії виникнення нового явища в супрамолекулярних парамагнітних системах – спінової фрустрації; вперше показано, що для деяких топологій супрамолекулярних координаційних сполук домінуючі антиферомагнітні обмінні взаємодії можуть призводити до локального феромагнітного впорядкування спінових моментів і стабілізації високоспінового основного стану, що може знайти застосування при направленому дизайні молекулярних магнетиків.

2. Сформульовані положення, згідно з якими супрамолекулярні комплекси являють собою проміжний рівень організації між моноядерними об'єктами класичної неорганічної хімії і нанорозмірними об'єктами, що дозволило здійснити синтез ряду нанорозмірних оксидів структури шпінелі, виходячи з супрамолекулярних координаційних сполук. Показано, що отримані таким чином шпінелі проявляють суперпарамагнітні властивості та відрізняються високими значеннями залишкової намагніченості і, в деяких випадках, високою температурою блокування.

В галузі молекулярного матеріалознавства:

3. Показано, що супрамолекули, утворені поліядерними комплексами певної будови 3d- металів, включені у міцели, можуть виступати в ролі темплатів в синтезі мезопоруватих матеріалів, які при подальшій обробці утворюють наночастинки металів або оксидів в мезопорах, що відкриває широкі можливості для дизайну та створення наномагнітних матеріалів різної будови і призначення. Розроблені положення лягли в основу дизайну ферімагнітного нанокompозиту, який завдяки утворенню супрамолекулярного аддукту з імуноглобулінами дозволяє здійснювати експрес концентрування і подальше видалення цього класу протеїнів з сироватки, що суттєво спрощує процес виділення препаратів імуноглобулінів для біохімії і медицини.

4. Знайдені ключові фактори, що визначають відмінність процесів комплексоутворення в розчині і на поверхні, а саме:

- o для адекватного опису кислотно-основних та комплексоутворюючих властивостей органокремнеземів необхідно використовувати спеціальні моделі, які враховують кооперативний характер кислотно-основних рівноваг та рівноваг комплексоутворення за участю ансамблю закріплених груп,
- o іммобілізація призводить до зниження основності лігандів, виявлено, що причинами цього ефекту є міжмолекулярні взаємодії в іммобілізованому шарі та зменшенням ступенів свободи лігандів при закріпленні.

5. Запропоновано та термодинамічно обґрунтовано змістовні моделі, що можуть застосовуватися для фізико-хімічного опису рівноваг на межі фаз супрамолекулярний ліганд – метал у розчині.

6. Розроблено методи вивчення характеру розподілу іммобілізованих лігандів та їх густини.

7. Встановлено основні особливості процесів комплексоутворення на поверхні.

8. Закладено основи металокомплексного каталізу поліядерними супрамолекулярними комплексами. Проказано, що ефективність таких каталізаторів обумовлена мультисайтовим зв'язуванням субстратів і їх більш ефективною і селективною активацією.

В галузі біонеорганічної хімії:

1. Проведено структурне і функціональне моделювання активних центрів поліядерних металовмісних протеїнів, зокрема CO-H₂ – гідрогеназ, алканоксидаз, уреаз, поліядерних переносників електрону тощо. Зокрема, показано, що екстраординарна вільних радикалів до металоцентру призводить до їх термодинамічної стабілізації.

2. Досліджено структуру перших прикладів комплексів з монодентано координуваними гідразидними лігандами. Встановлено, що причиною аномальної координації ліганду є невалентні стекінг-взаємодії;

3. Встановлено, що в нанорозмірних спейсерованих біядерних комплексах Cu(II), незважаючи на велику відстань між моноядерними субодинаціями (до 1 нм), реєструються слабкі обмінні взаємодії між парамагнітними центрами, найбільш яскравим проявом яких є спостереження у спектрах ЕПР семи ліній надтонкої структури за рахунок взаємодії обох непарних електронів з двома ядрами міді;

4. Зроблено висновок про можливість використання нанорозмірних спейсерованих димерів міді при конструюванні так званих супрамолекулярних пристроїв, будівельні блоки яких зв'язані ковалентно, але зберігають, хоча би частково, свої властивості.

Практичне застосування розробок

1. Встановлені специфічні для хімії іммобілізованих комплексів ефекти дали змогу запропонувати унікальні адсорбенти для селективного вилучення з розчинів іонів благородних металів.
2. Розроблені матеріали були використані для пошуку рудопроявів паладію в Україні. Їх застосування дозволило виявити паладій в рудих мінералах балки Широка Кіровоградської області із вмістом паладію 1 г/т.
3. Розроблено, атестовано на галузевому рівні та впроваджено методику визначення золота в природній воді для пошуку ореолів знаходження золота з одночасним визначенням важких металів. Одержані результати використані при створенні карти прогнозу знаходження благородних металів в Україні.
4. Розроблено підходи до синтезу координаційних каркасів мікропоруватої будови. Такі сполуки виявляють властивості цеолітів – вони здатні зворотно адсорбувати значні кількості газів, зокрема, компонентів повітря і природного газу, і є перспективними для вилучення, концентрування, розділення і зберігання речовин, становлячи альтернативу роботі із газами під високим тиском.
5. Раціональний вибір молекулярних блоків дозволив отримати кристалічні каркаси, в яких об'єм поліедричних порожнин сягає тисяч кубічних ангстремів – рекордних значень для молекулярних сполук і комплексів іонів металів з нейтральними лігандами. Ця властивість є ключовою для створення не лише адсорбентів для зберігання газів, але й унікальних мікроскопічних реакторів для проведення взаємодії між окремими ізольованими молекулами.
6. Показано, що в гетерополіядерних комплексах діамагнітний метал може впливати на характер магнітного обміну між парамагнітними центрами. Таким чином, відкриваються нові можливості у створенні магнітних матеріалів з регульованим магнітними властивостями шляхом зміни природи діамагнітного металу.
7. Встановлено, що спейсеровані біядерні комплекси міді(II) на основі ацилдігідразонів трифторацетилацетону виявляють високу каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду карбону при достатньо низькій температурі (150-250 °C).

АПРОБАЦІЯ РОБОТИ

Результати циклу наукових праць узагальнені в 5 монографіях, 370 наукових статтях, захищені 28 авторськими свідоцтвами і патентами. Вони були представлені на багатьох авторитетних міжнародних симпозиумах та конференціях.