Синтез люминесцирующих комплексов иридия. Реакция протекает под действием света

ФОТО: СЮЗАННА ПАРФЕНОВА

МЕТАЛЛЫ ПРАВЯТ БАЛОМ

Автор: **Екатерина ЗАИКИНА**

Химики СПбГУ занимаются исследованием катализаторов на основе соединений иридия. Плоды их работы могут быть использованы в создании новых лекарственных средств, а также в конструкции кораблей.

Ученые СПбГУ изучают катализ реакций кросс-сочетания, то есть ускорение течения химического присоединения одной органической молекулы к другой. Их объект исследования — ускоритель реакции, или катализатор. Он используется в очень маленьком количестве, повышает реакционную способность исходных соединений и после реакции остается неизменным.

В органическом синтезе наиболее распространены катализаторы на основе металлоорганических соединений. В 2010 году ученые из США и Японии — Ричард Хек, Эйити Негиши и Акира Судзуки — получили Нобелевскую премию по химии за ускорение реакций кросс-сочетания соединениями палладия. «Первые реакции подобного типа трое ученых проводили задолго до получения награды. Большая популярность и распространение их методов привели химиков в ряды нобелевских лауреатов», — рассказывает Михаил Андреевич Кинжалов, доцент СПбГУ (кафедра физической органической химии).

В рамках исследования он вместе с коллегами изучает каталитическую активность соединений иридия. Этот металл входит в одну группу с палладием, но имеет собственные уникальные каталитические свойства. Благодаря им комплексы иридия можно применять в производстве силиконов — полимеров, используемых как для производства пластиковых контейнеров, так и в качестве защитного покрытия, в частности для внутренней поверхности бурильных установок.

НА ВЕРШИНЕ ПИРАМИДЫ

Вообще, изучением катализа химических реакций начали заниматься почти три века назад. Одним из выдающихся исследователей в этой области стал французский химик Поль Сабатье. Он проанализировал каталитическую активность разных металлов на примере простой реакции превращения углекислого газа и водорода в воду и метан. Ученый поочередно добавлял металлы с d-орбиталью к исходным веществам и составил рейтинг — треугольник Сабатье, в котором отразил их каталитические способности. Атомной орбиталью в химии называют область движения электрона в атоме. Есть четыре типа орбиталей — s, p, d, f, на каждом из которых могут располагаться электроны. d-орбиталь обеспечивает элементам широкий диапазон изменения химических свойств и делает их хорошими катализаторами. На самом верху треугольника Сабатье оказались металлы из платиновой группы — платина, палладий и иридий.

«Платина — очень каталитически активный металл, — рассказывает Михаил Кинжалов. — Те ее соединения, которые используются в производстве силиконов, хорошо выполняют свою функцию. Однако иногда их высокая каталитическая активность вносит ограничения». Иридий имеет меньшую активность, но больший уровень контроля во время течения реакции. К тому же комплексы с иридием люминесцируют — светятся после поглощения энергии солнечного света. Таким образом, катализаторы на основе иридиевых соединений не только достойно выполняют свою основную функцию, но и несут дополнительную полезную нагрузку.

РЕАКЦИЯ РЕАКЦИИ РОЗНЬ

Заниматься разработкой катализаторов на основе соединений иридия Михаил Кинжалов начал в 2014 году, сразу после защиты кандидатской диссертации. По его словам, сначала исследователи создали нужное соединение на бумаге, а потом стали думать, как его получить. «Чтобы синтезировать какое-либо новое соединение,

ФАКТ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМЕ ПРОИСХОДИТ ПО ТРЕМ ПРАВИЛАМ:

- **Принцип Паули:** в атоме не может быть двух и более электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел. Квантовые числа описывают расположение и движение электрона в атоме. Основываясь на этом принципе, можно установить максимальное количество электронов на атомной орбитали (подуровне):
s-подуровень — 2,
p-подуровень — 6,
d-подуровень — 10,
f-подуровень — 14.

- **Правило Гунда:** в пределах подуровня электроны стремятся занять максимальное число свободных энергетических ячеек, чтобы собственный момент импульса, или спин, в сумме имел наибольшее значение.

- **Принцип наименьшей энергии и правило Клечковского:** электроны в первую очередь заселяют орбитали с минимальной энергией. Так как запас энергии в атоме определяется значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, то сначала электроны заселяют орбитали, для которых их сумма наименьшая. Главное квантовое число определяет удаленность электрона от ядра и размер электронного облака. Орбитальное характеризует геометрическую форму атомной орбитали.

ФОТО: ВЛАДИМИР ШИЛОВСКИХ

Михаил Андреевич КИНЖАЛОВ, доцент СПбГУ (кафедра физической органической химии) (в центре), **и члены его научной группы**

сначала необходимо понять, как заставить исходные молекулы реагировать между собой, — рассказывает химик. — Химическая реакция — это нонсенс. В обычных условиях вещества не вступают во взаимодействие, потому что их реакционная способность ниже порога реагирования». Поэтому сначала ученые используют различные манипуляции для повышения внутренней энергии исходных соединений, чтобы заставить их вступить в химическую реакцию, в том числе и катализаторы.

Впервые иридий попал в лабораторию химиков в виде бруска металла, и они долгое время не могли его растворить. В итоге выяснилось, что металлу для реакции необходимо больше времени, чем изначально предполагали исследователи. «Среди элементов своей группы иридий самый медленный, — говорит Михаил Кинжалов. — Самые простые реакции иногда протекают по несколько месяцев. Мы ставили реакции параллельно, но все равно работать с иридием сложнее, чем, например, с палладием».

В результате исследователи получили иридиевый каталитический комплекс. Конечно, в нем сохранилась способность люминесцировать. Для измерения ее уровня ученые помещали вещество в среду инертного газа аргона. Это необходимо, чтобы предотвратить реакцию с кислородом, который снижает интенсивность излучения или может вовсе его погасить.

Иридиевому соединению исследователи нашли применение в катализе полимеров. Совместно с научной группой профессора СПбГУ Регины Маратовны Исламовой (кафедра химии высокомолекулярных соединений) ученые смогли усовершенствовать процесс затвердевания силиконов, а также улучшить их термическую стойкость.

Так, при добавлении стандартного платинового катализатора — катализатора Карстеда — исходное жидкое сырье полимера твердеет слишком быстро, и это не позволяет изменять его форму без внедрения дополнительных химических агентов. В случае иридиевого катализатора затвердевание силикона происходит плавно и может регулироваться изменением температуры. Благодаря этому такие силиконы имеют почти в три раза большую термостойкость, чем при использовании платинового катализатора, а также люминесцируют. Их можно использовать, например, для укрепления подводных частей кораблей.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ВКЛАД В ТЕХНОЛОГИИ

В настоящее время ученые создают биметаллические катализаторы, в основе которых лежит совокупность активности двух металлов. Каждый из них берет на себя определенную функцию, что увеличивает производительность и снижает время проведения реакции. В частности, химики исследуют возможности палладий-иридиевых катализаторов. Их применение позволит проводить реакции с помощью энергии солнца. Иридий поглощает энергию солнечного света и передает ее палладию, который запускает дальнейший процесс.

Кроме этого, ученые стараются снизить негативные последствия химического синтеза на окружающую среду. Они используют природные возобновляемые ресурсы. Один из фаворитов — углекислый газ. «Надо стараться отходить от длинных и неэкологичных цепочек синтеза, — говорит химик. — Мы пытаемся сократить суммарное число стадий синтеза и берем вместо высокореакционноспособных субстратов углекислый газ. Он — перспективный, дешевый, доступный и, главное, безопасный».

В целом возможности металлорганической химии сейчас используются в разных сферах. Как рассказал Михаил Кинжалов, люминесцирующие соединения металлов стараются внедрять в производство дисплеев мобильных телефонов и компьютеров. «Современные дисплеи собраны на основе органических светодиодов. Под напряжением они светятся, но часть энергии уходит в тепло, что приводит к нагреву, потере яркости и выгоранию. Продлить срок службы светодиодов и увеличить их производительность помогут металлы, причем из той же платиновой группы — платина и иридий. Светодиоды на основе их соединений энергоэффективнее и служат дольше», — поясняет Михаил Кинжалов.

По его словам, металлы также используются в производстве фармацевтических препаратов. Стоимость синтеза соединений без металла и с металлом сопоставима. Только во втором случае он происходит быстрее и открывает дополнительные возможности. Металл выступает «кусочком конструктора», на который прилепляются биологически активные молекулы для улучшения растворимости, проницаемости в мембраны или повышения устойчивости к агрессивным средам организма. К тому же металла для проведения реакции нужно очень маленькое количество, что сокращает время на очистку и снижает цену будущего лекарства.

Подробнее об исследовании химиков СПбГУ можно прочитать в журнале Catalysis Science and Technology, DOI:10.1039/C7CY02013A.

ФАКТ

КОСМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

Для длительных путешествий, например на Марс, на борт космического корабля взять большое количество воды не получится — возникнет перегрузка. Ученые XXI века решили эту проблему при помощи химии. Они воспользовались реакцией Сабатье: $CO_2+2H_2 \rightarrow 2H_2O+CH_4$, которая описывает простой способ получения воды из углекислого газа и водорода. Молекула водорода в девять раз легче, чем молекула воды. Поэтому в космос можно брать баллоны с водородом и по мере необходимости получать воду через его соединение с углекислым газом, достать который не составляет труда.
Поль Сабатье жил и работал в XIX веке. Он даже не догадывался, что его исследования помогут человеку в освоении космического пространства.