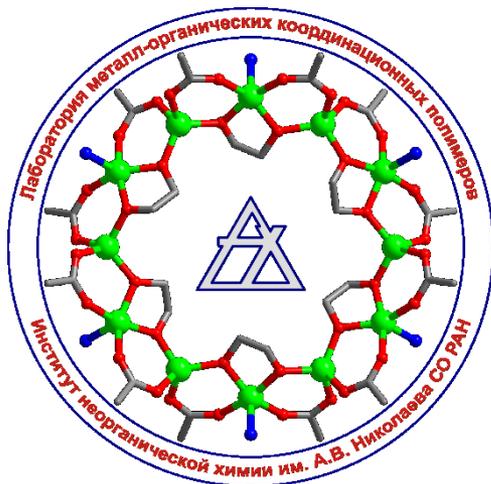




Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева
Сибирского отделения
Российской академии наук

Металл-органические каркасы: Нобелевская премия по химии 2025 года

В.П. Федин



N* Новосибирский
государственный
университет
***НАСТОЯЩАЯ НАУКА**

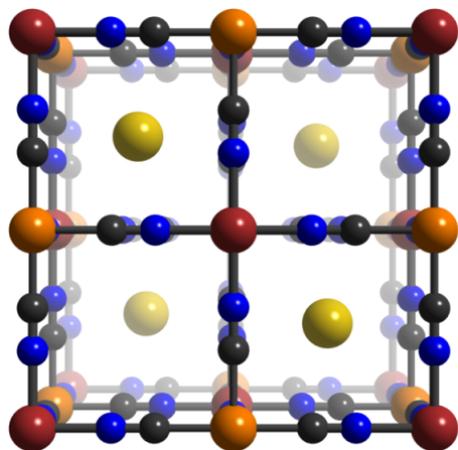




Pieter van der Werff, *The Entombment of Christ* (1709)

Координационные полимеры или Omnia prius acta sunt

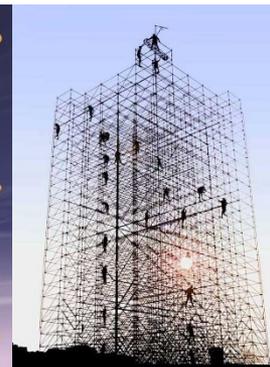
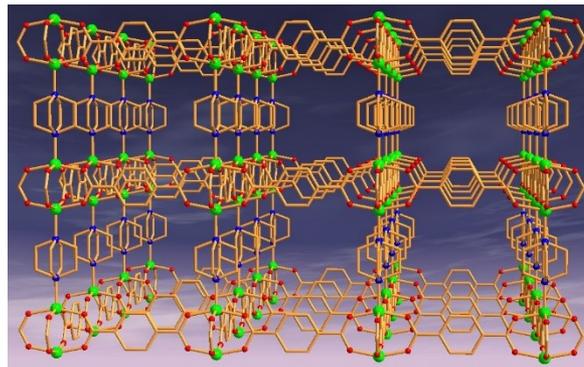
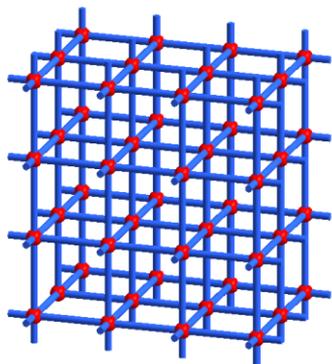
KFe[Fe(CN)₆] (3D)



Since 1704



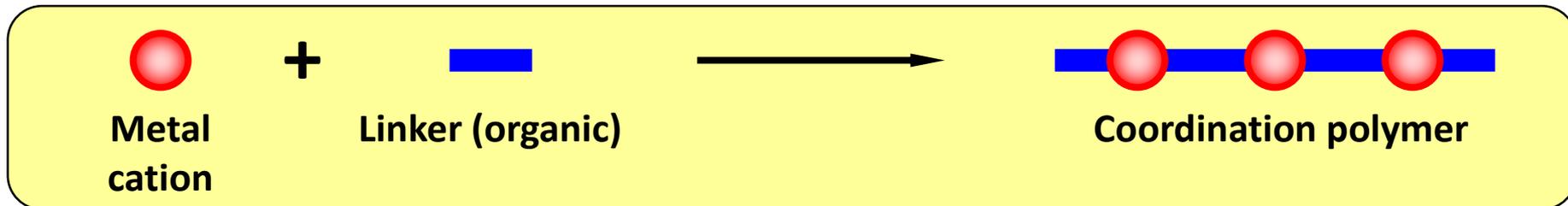
Metal-organic frameworks (MOF) Porous coordination polymers (PCP) Металл-органические координационные полимеры (МОКП)



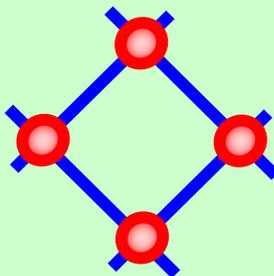
Scopus 11.02.2026: 101.386 статей (15.481 в 2025 году)

+ HOF, COF, nCOF, molecular cages...

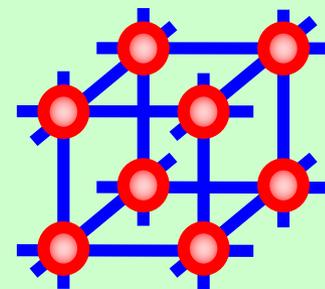
Металл-органические каркасы (MOF)



1D
chains

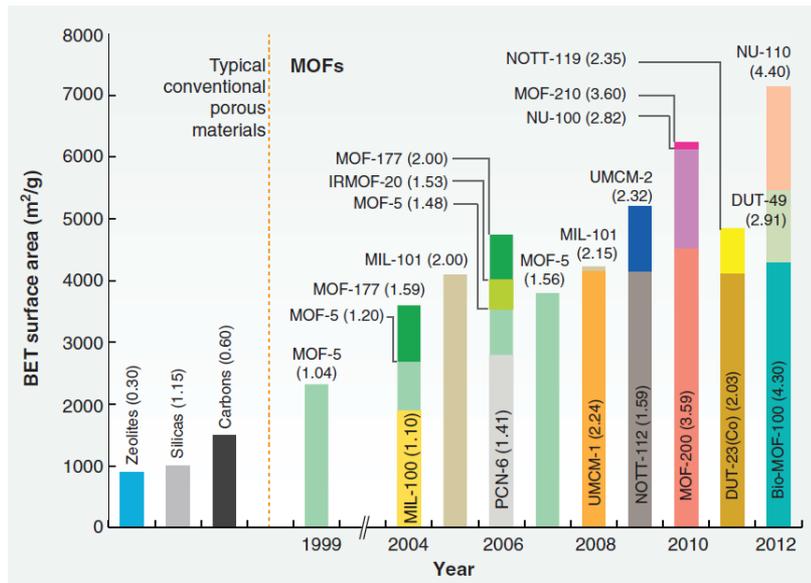


2D
nets



3D
frameworks

Рекордно высокая пористость



7140 m²



7140 m² (FIFA)

Science, 2013, 341, 1230444

“Применение пустоты”

Колёсной втулкой тридцать спиц объединяются

Благодаря же *пустоте*, она в повозке применяется

Формуют глину, – утварь так изготавливается

Благодаря же *пустоте*, посуда эта применяется

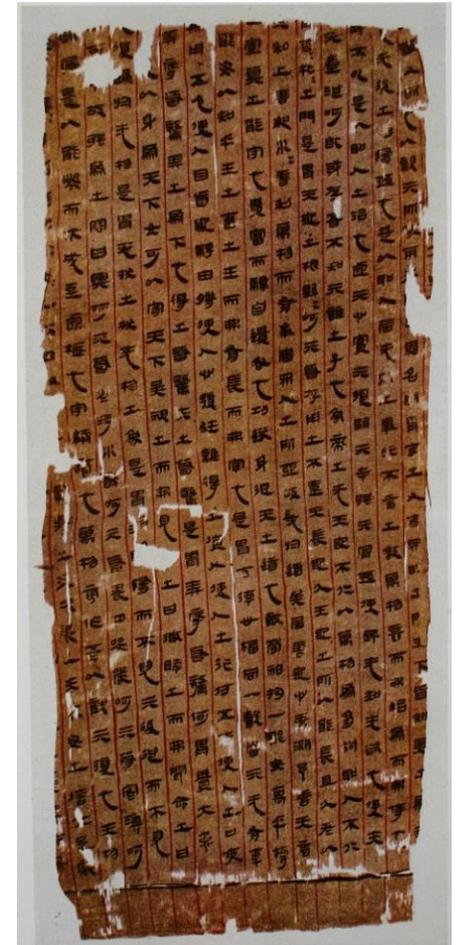
Построив дом, в нём двери, окна прорубаются

Благодаря же *пустоте*, они людьми и применяются

Поэтому в вещественном – полезность проявляется

Благодаря же *пустоте*, полезность эта применяется

Лао-цзы, Дао дэ цзин (VI-V в до н.э.)



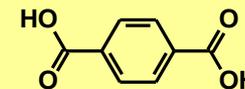
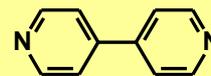
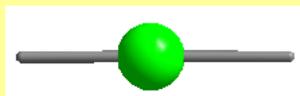
Строительные фрагменты

Неорганические ВУ

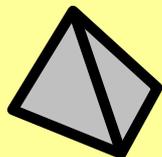
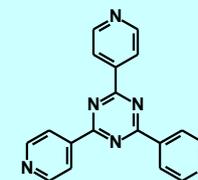
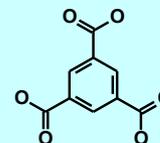
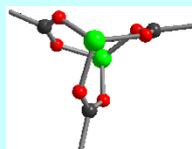
Органические ВУ



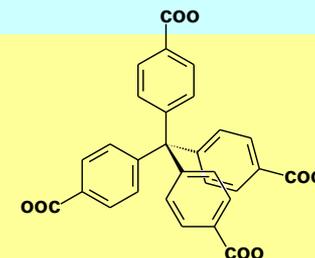
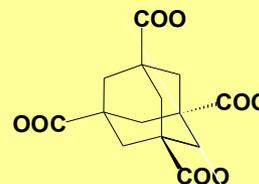
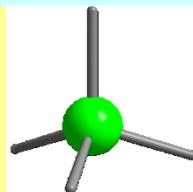
Линейные



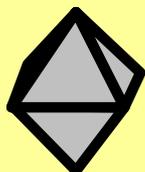
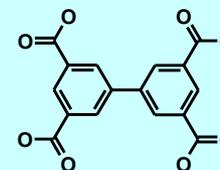
Треугольные



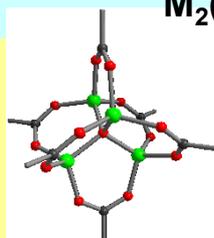
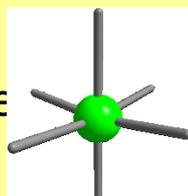
Тетраэдрические



Квадратные

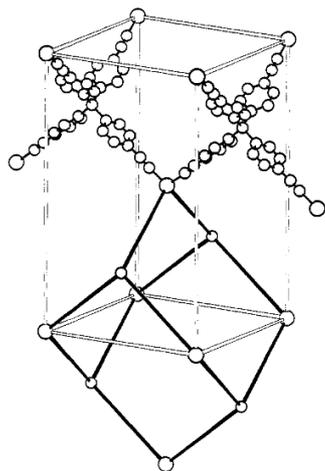


Октаэдрические

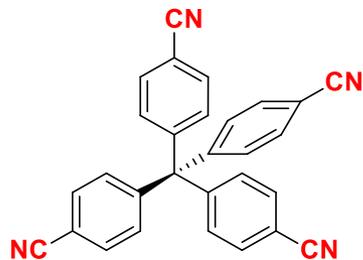


Milestones

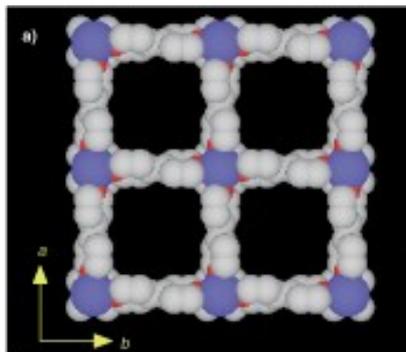
Hoskins B.F., Robson R.,
J. Am. Chem. Soc., **1989**



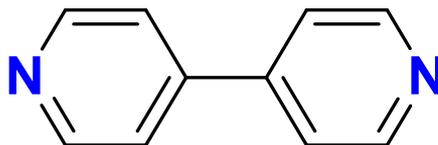
[Cu'(tpc)]BF₄



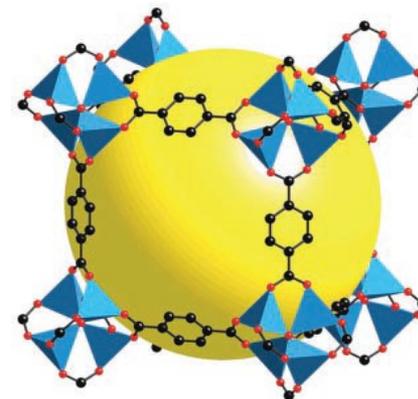
S. Noro, S. Kitagawa, et al.
Angew. Chem. Int. Ed., **2000**



[Cu'(SiF₆)(bpy)]



O.M. Yaghi et. al.
Science, **2003**



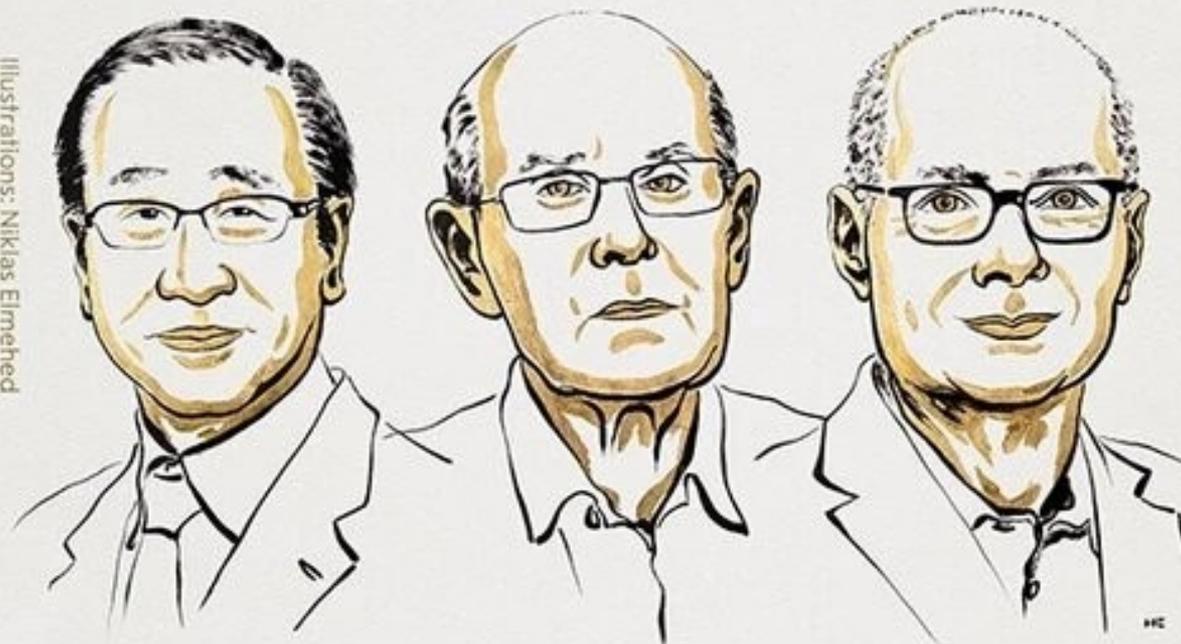
[Zn₄O(bdc)₃] (MOF-5)



Нобелевская премия по химии 2025

THE NOBEL PRIZE IN CHEMISTRY 2025

Illustrations: Niklas Elmehed



Susumu
Kitagawa

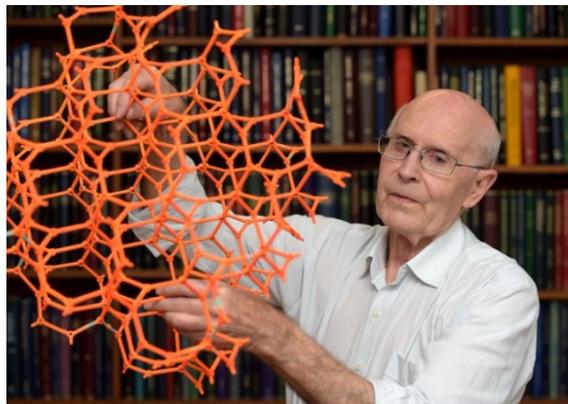
Richard
Robson

Omar M.
Yaghi

"for the development of metal-organic frameworks"

THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES

История лауреатов и вклад в открытие



Ричард Робсон

Ричард Робсон (Richard Robson) род. 4.06.1937, в Гласберн (Англия).

Образование: Оксфордский университет. Степень PhD в 1962.

1962 -- Постдок в Калифорнийском технологическом институте (Caltech).

1964 -- Постдок в Стэнфордском университете.

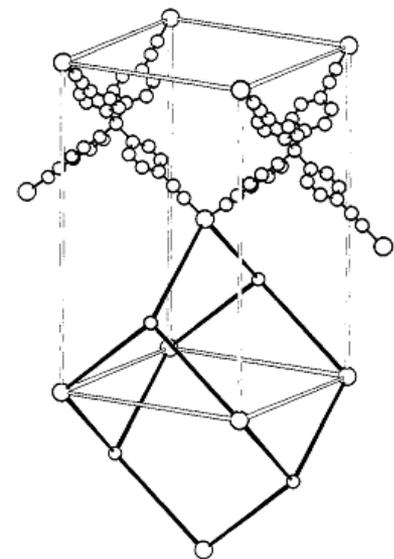
1966 -- Преподаватель в университете Мельбурна.

Член Королевского общества, член Австралийской академии наук.

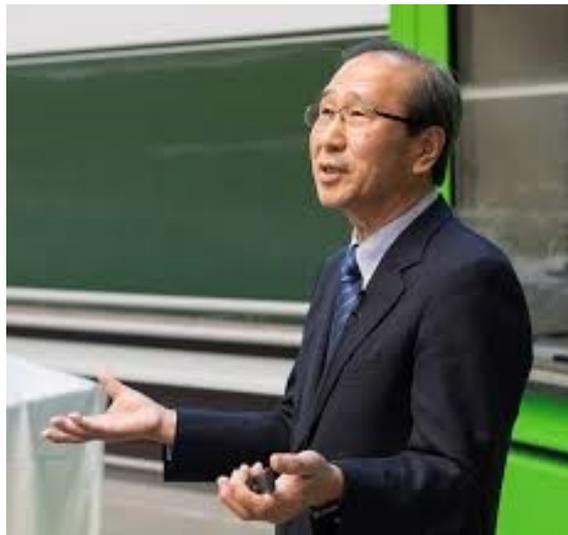
Р. Робсон первым усмотрел в координационных полимерах широчайшие перспективы модульного дизайна, предположил высокую пористость, описал перспективы их применения в катализе, адсорбции, ионообмене.

«Мы полагаем, что новый и потенциально многообразный класс полимерных материалов с новыми и, возможно, полезными свойствами может быть получен путем связывания центров либо с тетраэдрической либо октаэдрической конфигурацией через стержневидные связующие элементы».

Bernard F. Hoskins and Richard Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962-5964



История лауреатов и вклад в открытие



Сусуму Китагава

Сусуму Китагава (Susumu Kitagawa) род. 4.07.1951 в г.Киото (Ярония).

Образование: Университет Киото. Степень PhD в 1979.

1979 -- профессор-ассистент в университете Киндаи.

1992 -- профессор в Токийском столичном университете.

1998 -- профессор университета Киото.

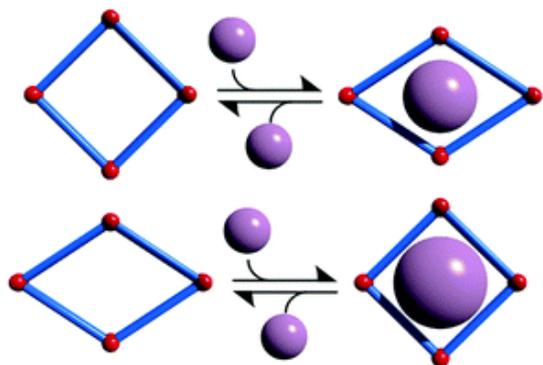
Член Японской академии наук, иностранный член Королевского общества. Лауреат многих премий и наград.

В 1997 году С.Китагава первым показал принципиальную возможность адсорбции газов в пористых MOF. Он активно занимался изучением функциональных свойств пористых MOF, впервые получил соединения с рекордными адсорбционными свойствами, продемонстрировал избирательную селективность MOF по отношению к разным газам.

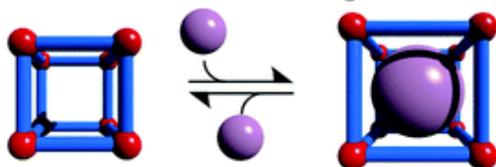
Наиболее интересным и научно значимым вкладом С.Китагавы в область MOF можно считать предложенную и развиваемую концепцию «мягких» координационных каркасов с динамически подвижным, «дышащим» скелетом, способным изменять свою структуру в ответ на внешние химические и физические воздействия.

Гибкие MOF

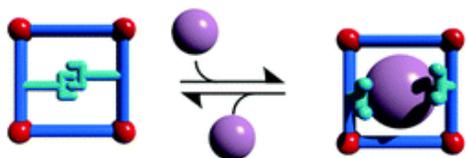
A - Breathing



B - Swelling

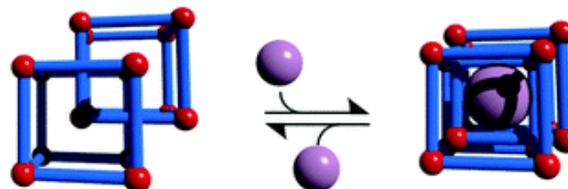


C - Linker Rotation

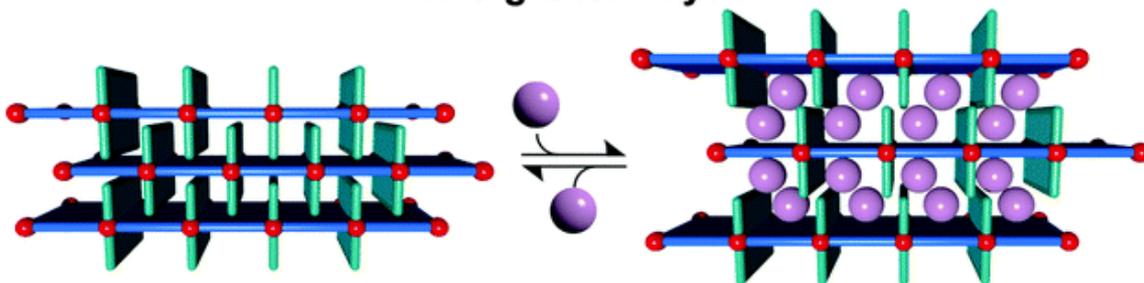


D - Subnetwork displacement

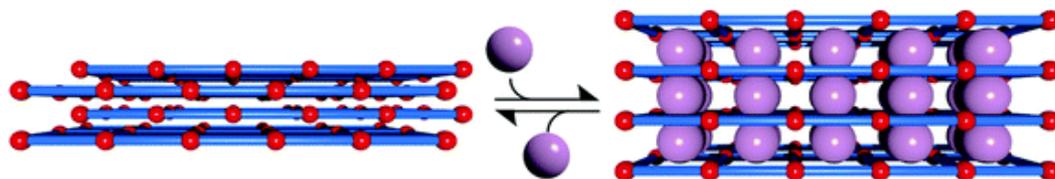
Catenated MOFs



Interdigitated Layer.



Stacked Layers.



История лауреатов и вклад в открытие



Омар Яги

Омар Яги (Omar M. Yaghi) род. 9.02.1965 в г. Амман (Иордания)

Образование: Университет Нью-Йорк в Олбани (Albany),

Иллинойский университет. Степень PhD в 1990.

1990 -- Постдок в Гарвардском университете

1992 -- Профессор-ассистент в университете Аризоны

1999 -- Профессор в Мичиганском университете

2007 -- Профессор в Калифорнийском университете (UCLA)

2012 -- Профессор в Калифорнийском университете (UC Berkeley)

Член Национальной академии наук США. Лауреат

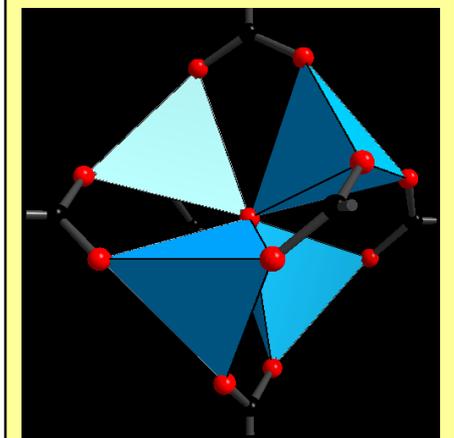
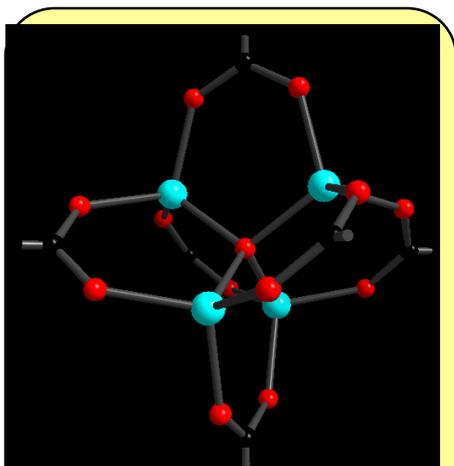
многочисленных наград и призов. Входит в число пяти

наиболее цитируемых химиков в мире.

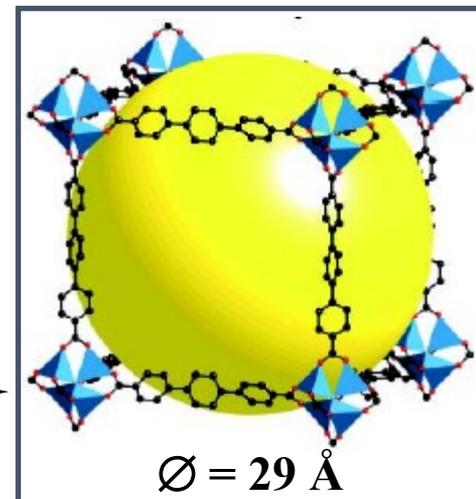
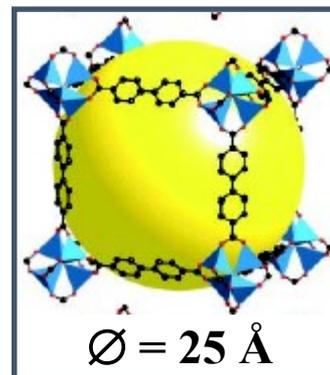
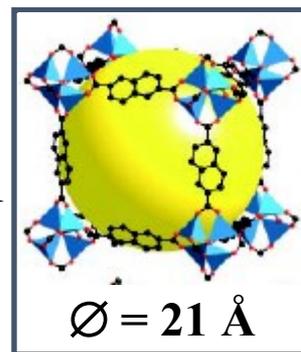
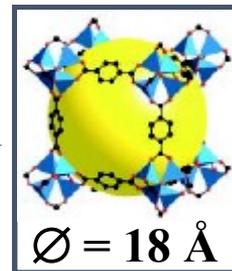
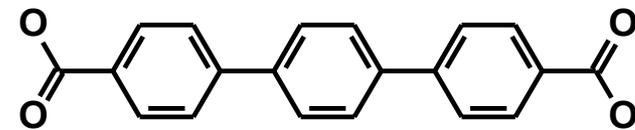
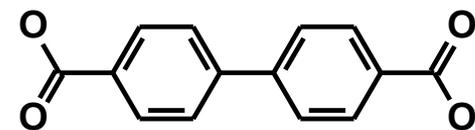
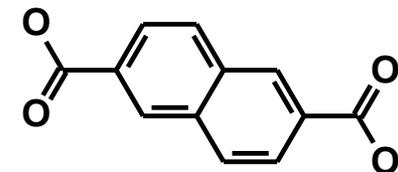
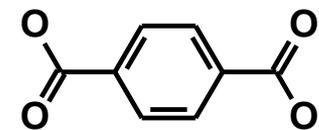
В 1999 году О. Яги опубликовал синтез пористого металл-органического каркаса MOF-5 с беспрецедентно высокой удельной поверхностью ($2900 \text{ м}^2/\text{г}$) и пористостью. Был пионером ретикулярного подхода для получения семейств MOF с варьируемым размером и функциональностью пор, в т.ч. соединения типа IRMOF (MOF) и ZIF, которые многократно обновляли «рекорды» по адсорбционной емкости по отношению к различным промышленно важным газам (H_2 , CO_2 , CH_4 и пр.) и до сих пор остаются одними из самых активно изучаемых соединений в области MOF.

В 2005 году О. Яги опубликовал первый пример пористого ковалентного органического каркаса (COF), что дало начало самостоятельной научной области.

Дизайн изоретикулярных пористых MOF

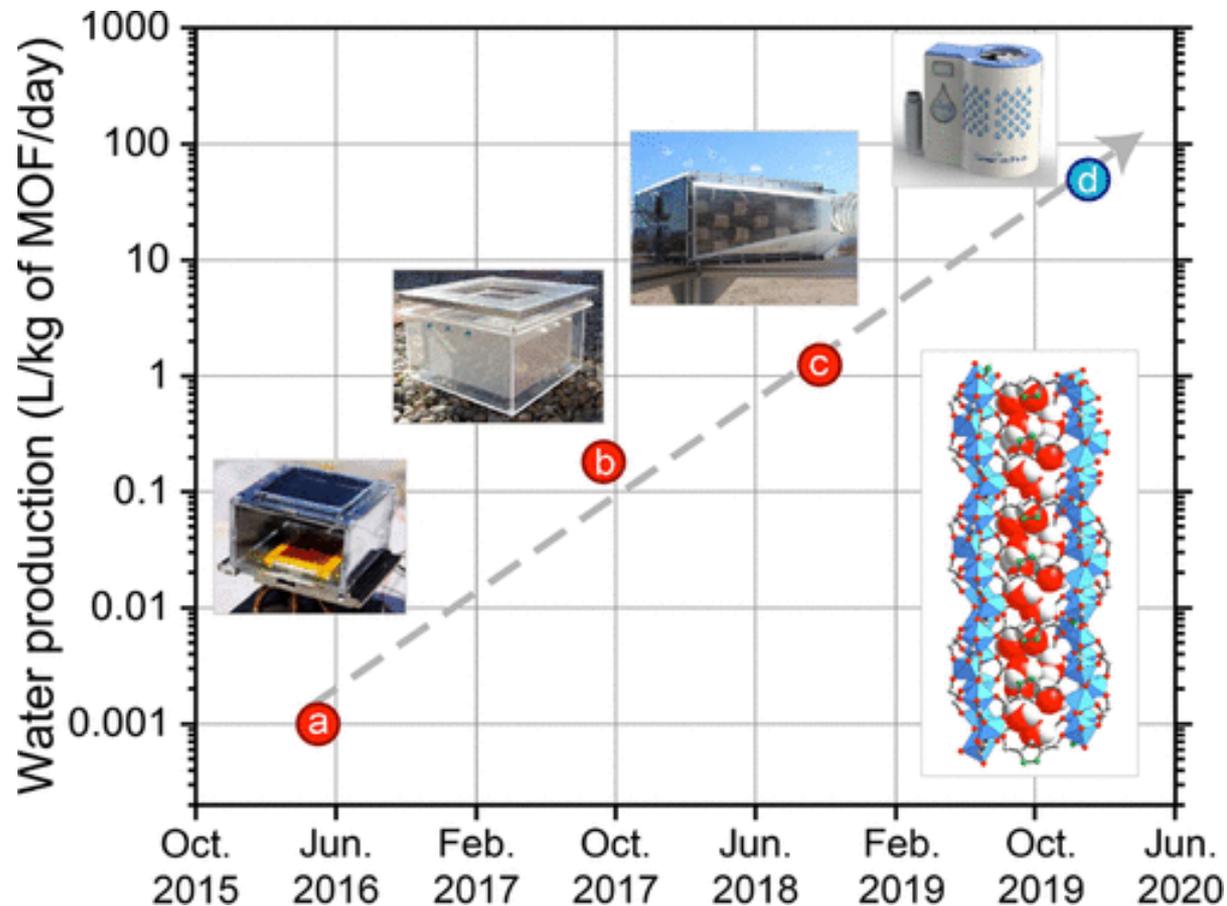


$[Zn_4O(OOC-R)_6]$
Octahedral B.U.



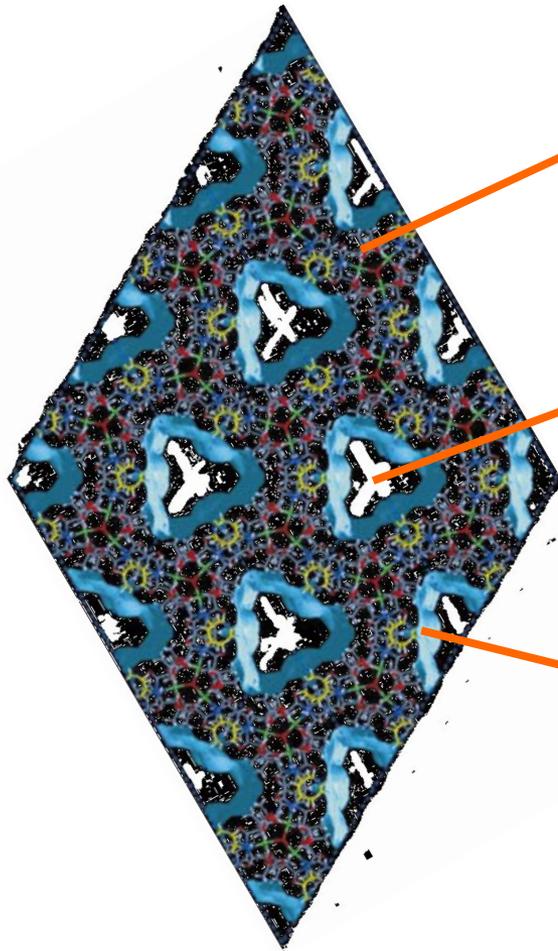
$[Zn_4O(bdc)_3]$
"MOF-5"

Улавливание воды из воздуха



W. Xu, O.M. Yaghi, *ACS Central Science*, **2020**, *6*, 1348-1354

Функциональные материалы



■ Framework

- ▶ magnetic
- ▶ electric
- ▶ optical
- ▶ dynamic (breathing) behavior

■ Pores and channels

- ▶ storage
- ▶ separation
- ▶ ion exchange
- ▶ mediation of unique chemical reactions

■ Surface

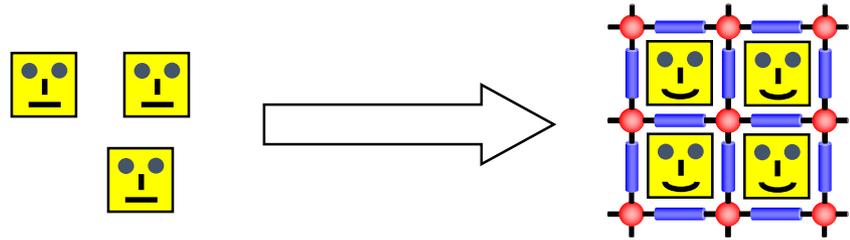
- ▶ catalysis
- ▶ adsorption
- ▶ selective recognition
- ▶ post-synthetic modifications

MOF открывают ранее невиданные возможности для создания с атомной точностью материалов с новыми функциями по индивидуальному заказу.¹⁸

Применение MOF

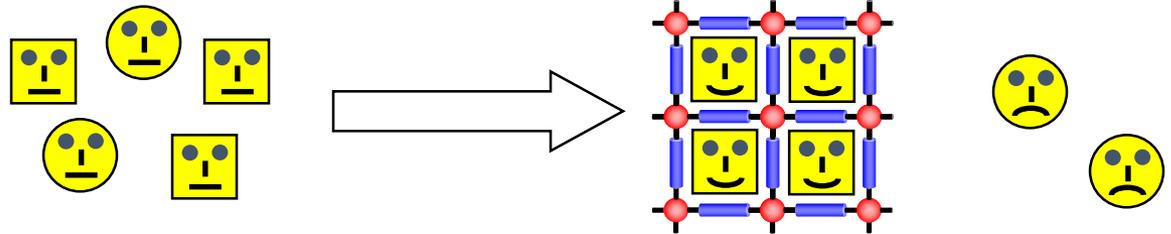
* Хранение:

- * летучие газы (H_2 , CH_4 , C_2H_2 , CO_2)
- * лекарства

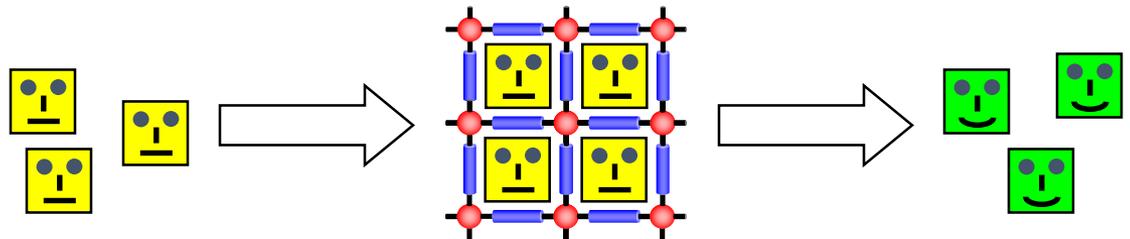


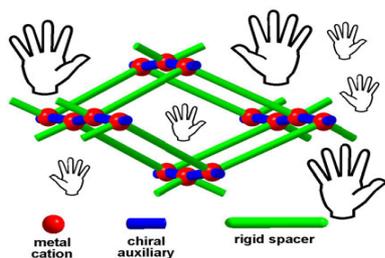
* Селективная сорбция:

- * разделение газов
- * энантиоселективное разделение



* Гетерогенный катализ:

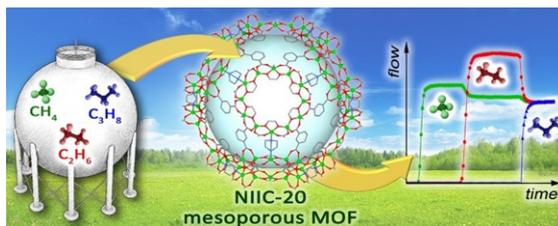




Хиральные каркасы

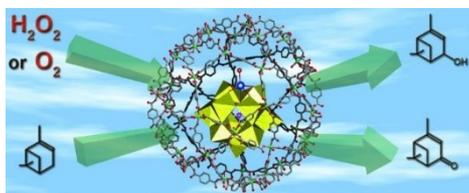
Angew. Chem. Int. Ed., **2006**, 45, 916

MOF@NIC



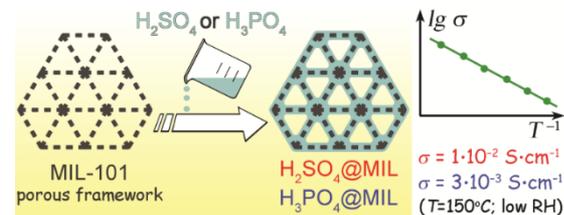
Адсорбция и разделение

J. Amer. Chem. Soc., **2019**, 141, 17260
Angew. Chem. Int. Ed., **2020**, 59, 20561



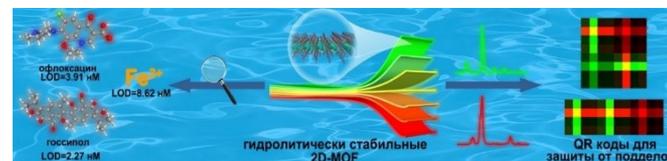
Катализ

J. Catalysis, **2008**, 257, 315



Протонные проводники

J. Am. Chem. Soc., **2012**, 134, 15640

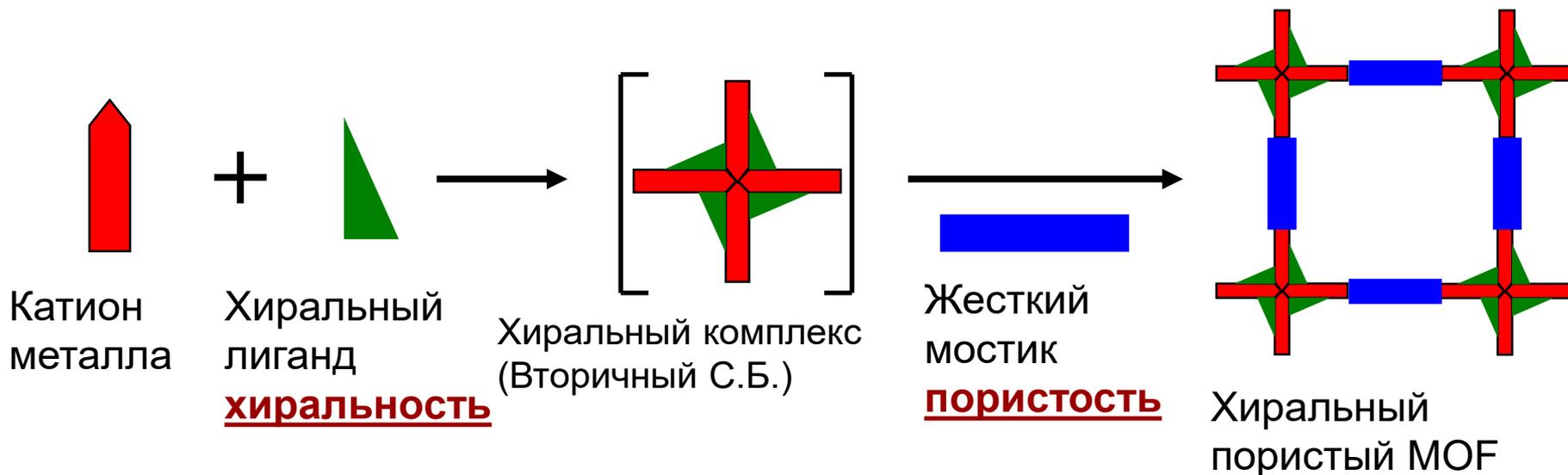


L-MOF

Angew. Chem. Int. Ed., **2023**, 62, e202306680

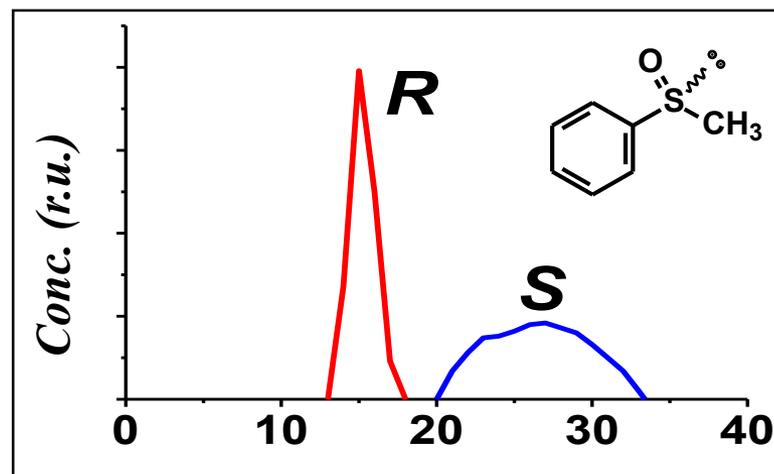
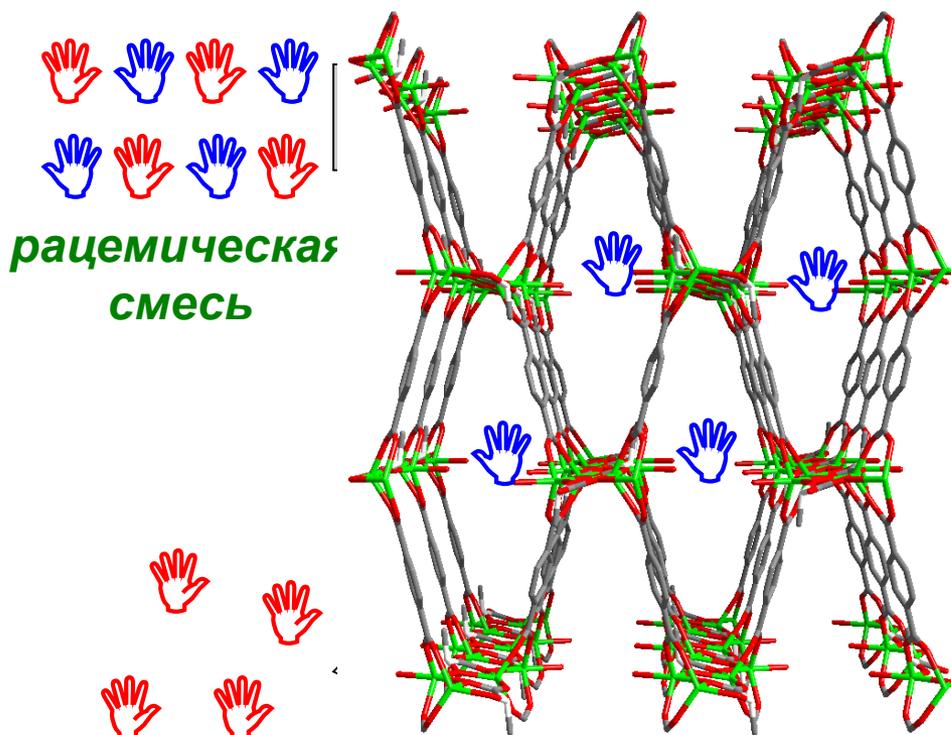
Новый подход к синтезу хиральных пористых MOF

ДВА ЛИГАНДА ЛУЧШЕ ОДНОГО!



- Позволяет использовать простые доступные хиральные лиганды (аминокислоты, сахара, и т.д.)
- Позволяет контролировать размер пор за счет изменения длины мостиковых лигандов.

Селективное разделение энантиомеров



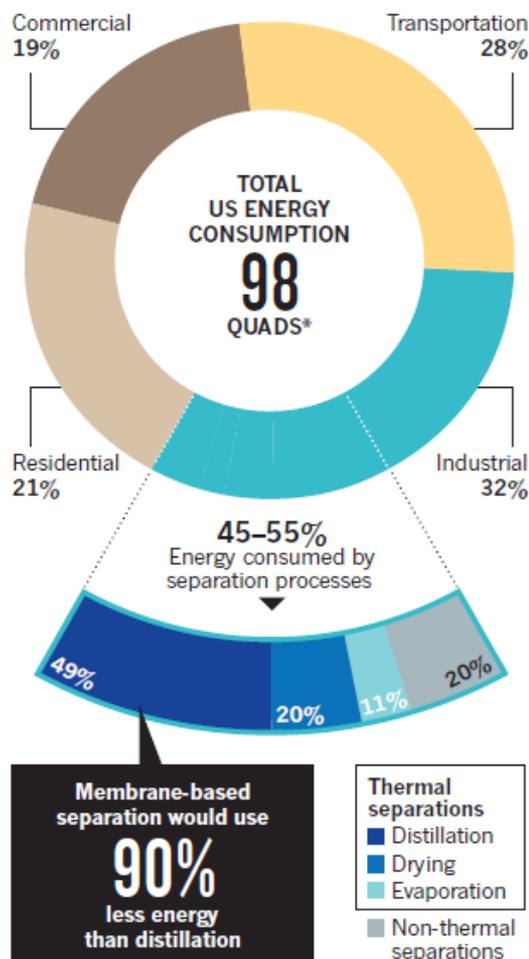
Препаративное
хроматографическое разделение
стереоизомеров на колонке с
хиральным MOF

Angew. Chem. Int. Ed. **2006**, 45, 916

J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 12958

Chem. Eur. J. **2010**, 16, 10348

Новые материалы для устойчивого развития



CO₂/N₂
CH₄/CO₂
алканы/алкены
бензол/циклогексан
изомерные ксилолы

В развитых экономиках мира до 15% общей потребляемой энергии тратится на процессы разделения и очистки химических веществ.

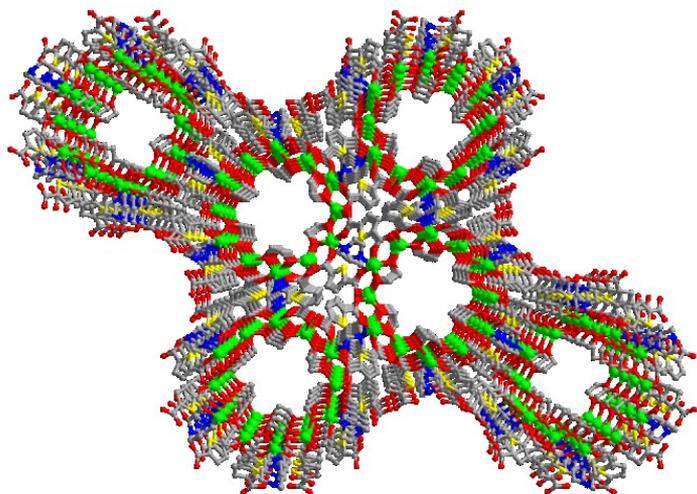
Считают, что процессы разделения на основе пористых материалов могут сократить затраты энергии на 90%.

Разделение углеводородов

Процесс разделения	Объем производства (млн. т. в год)	Проблемы
Этан/этилен	200 млн. т. (этилен)	Очистка этилена от этана
Бензол/циклогексан	55 млн. т. (бензол) 6 млн. т. (циклогексан)	Очистка циклогексана от бензола
<i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>p</i> -ксилолы	58 млн. т. (всех ксилолов)	Разделение <i>o</i> - и <i>m</i> -ксилола



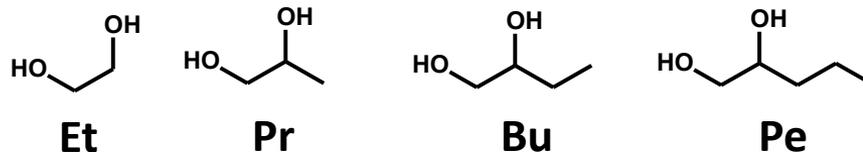
Разделение бензола и циклогексана



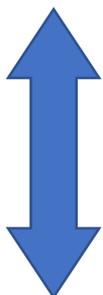
Фрагмент структуры NIIC-10-G

NIIC = Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry

NIIC-10-G микропористый каркас с настраиваемым диаметром и химическим окружением каналов за счет гликольных групп (G):



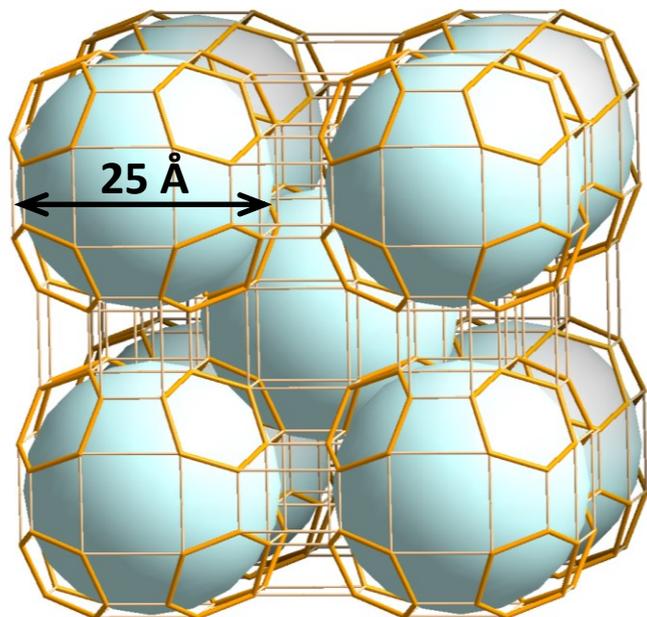
ароматичность



алифатичность

МОКП	Жидкая фаза	Паровая фаза
	$C_6H_6 : C_6H_{12}$	$C_6H_6 : C_6H_{12}$
NIIC-10-Et	92:1	20:1
NIIC-10-Pr	8:1	11:1
NIIC-10-Bu	0.8:1	0.6:1
NIIC-10-Pe	0.4:1	0.2:1

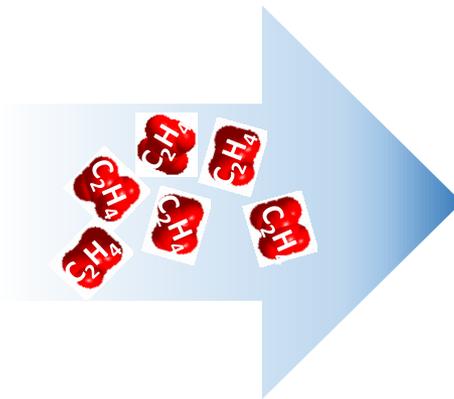
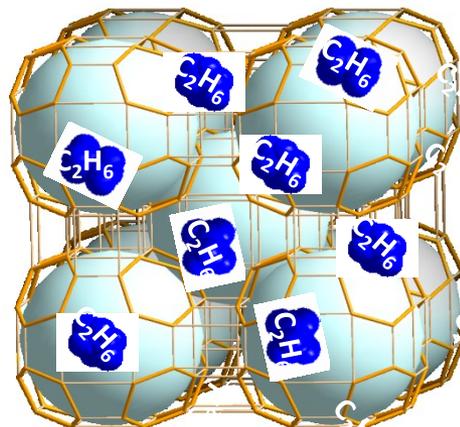
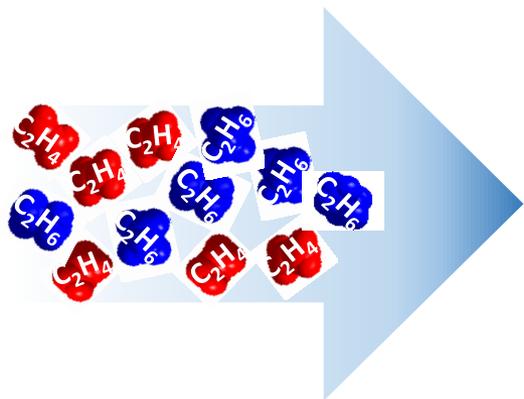
Разделение этана и этилена



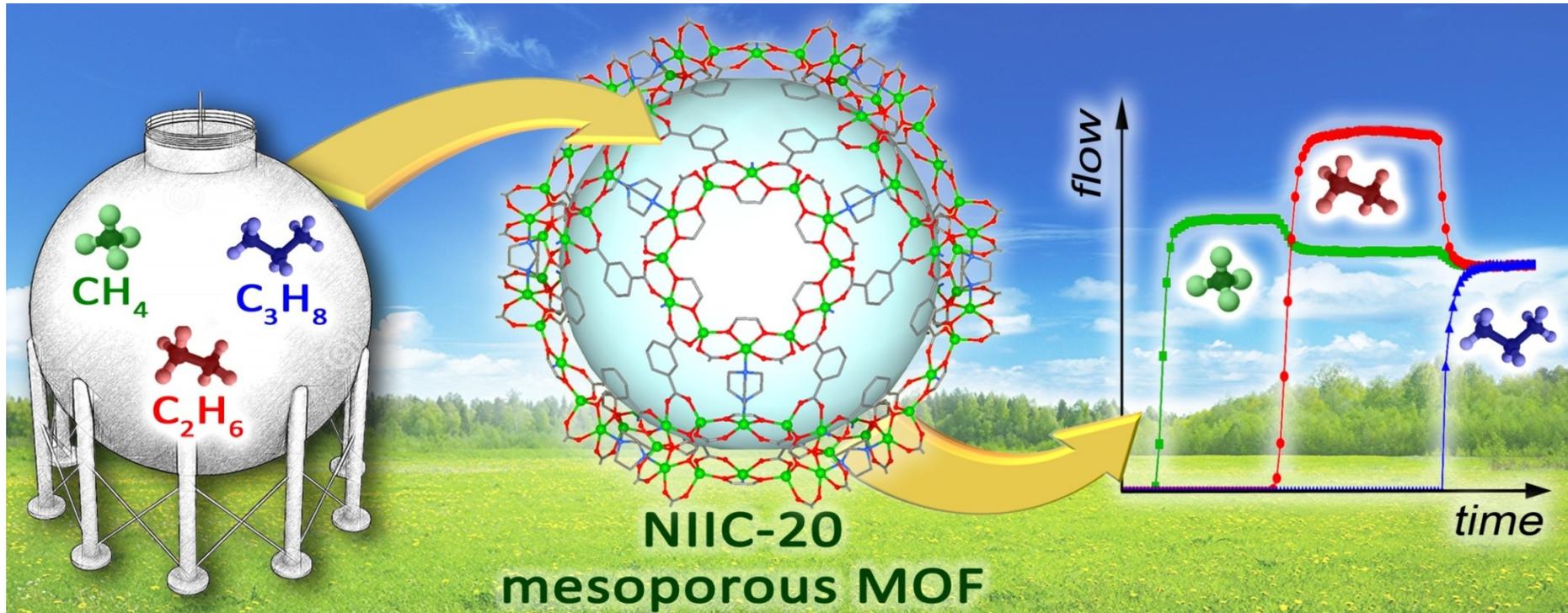
NIIC = Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry

NIIC-20-G мезопористый каркас с нанопорами 2.5 нм.

Возможность тонко настраивать адсорбционные свойства NIIC-20 по отношению к разным субстратам

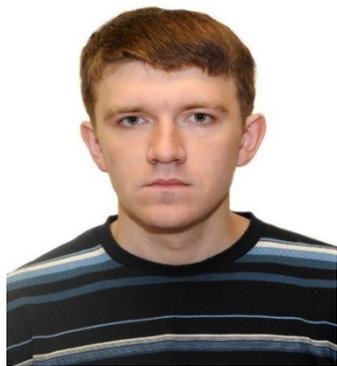


Разделение легких углеводородов



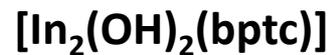
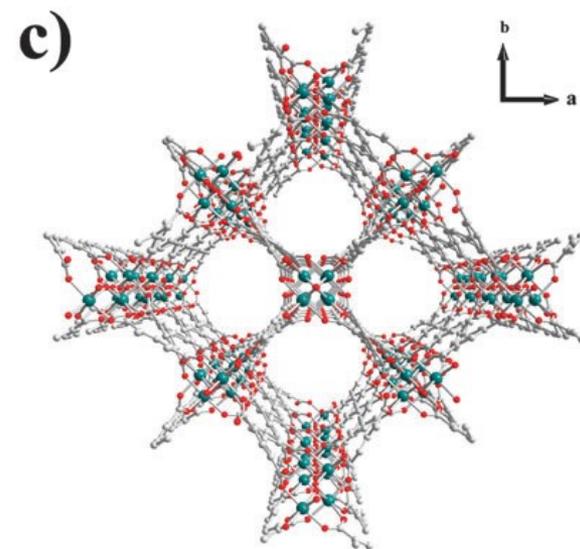
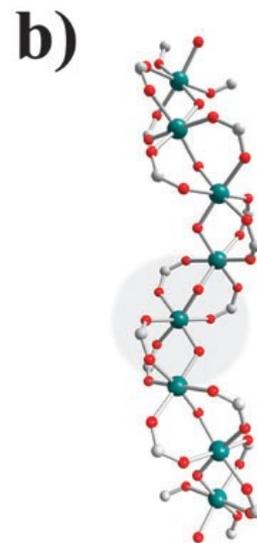
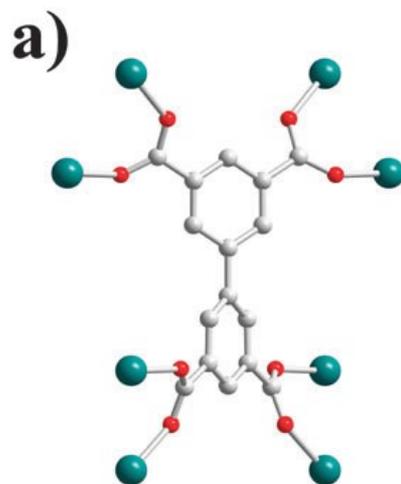
- Смесь $\text{CH}_4 : \text{C}_2\text{H}_6 : \text{C}_3\text{H}_8 = 8 : 1 : 1$, близкая по составу природному газу
- Продуктивность по чистому метану = 5088 мл/г
- Фактор обогащения этан/метан = 11
- Хорошая циклируемость и многократная воспроизводимость

Полимеризация фосфора в каналах MFM-300(In)

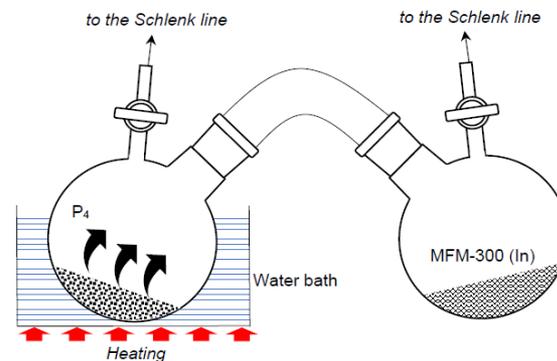
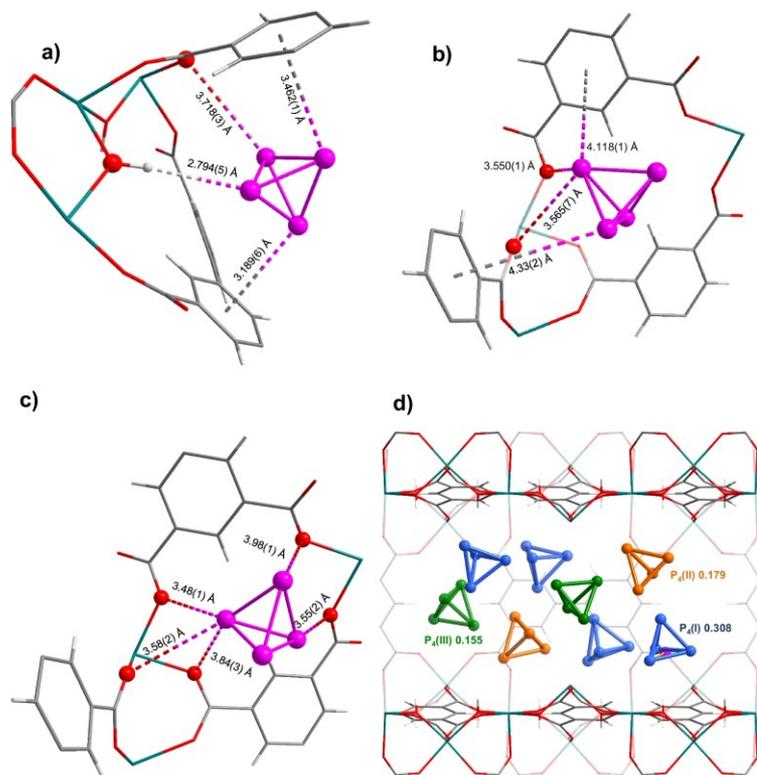


к.х.н. С.А. Сапченко

Пористый каркас, $S = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$
Непересекающиеся каналы $\varnothing = 8 \text{ \AA}$
Гидролитически стабилен
Бесцветный

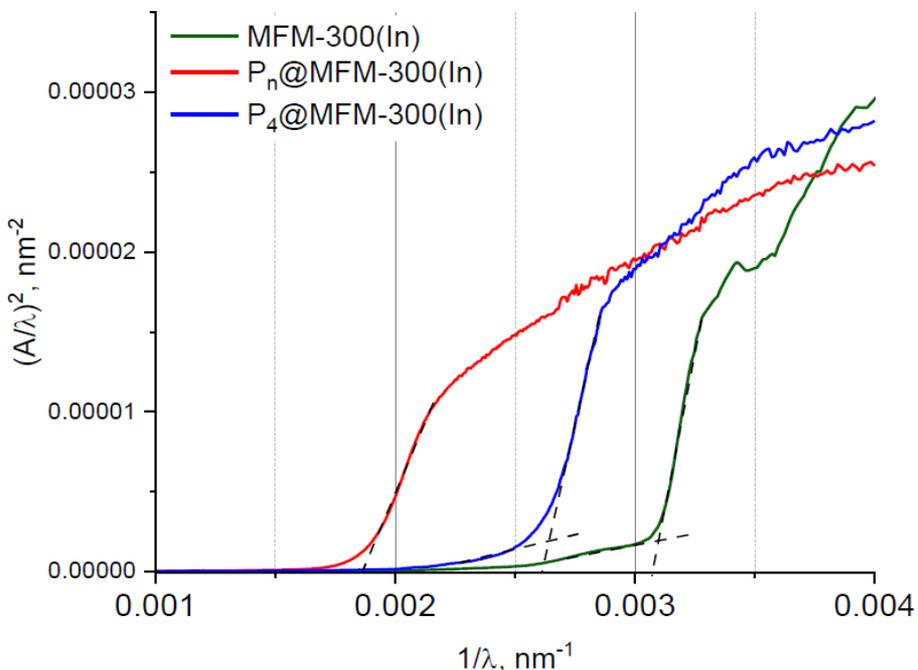


Синтез и структура $P_4@[In_2(OH)_2(bptc)]$



Синтез: в темноте 3 дня, вакуум,
комнатная температура
Бледно-желтые кристаллы,
стабильные на воздухе!
Три сайта координации молекул P_4
 $[In_2(OH)_2(bptc)] \cdot 2.5P_4$

Свойства $(P_8)_n@[In_2(OH)_2(bptc)]$

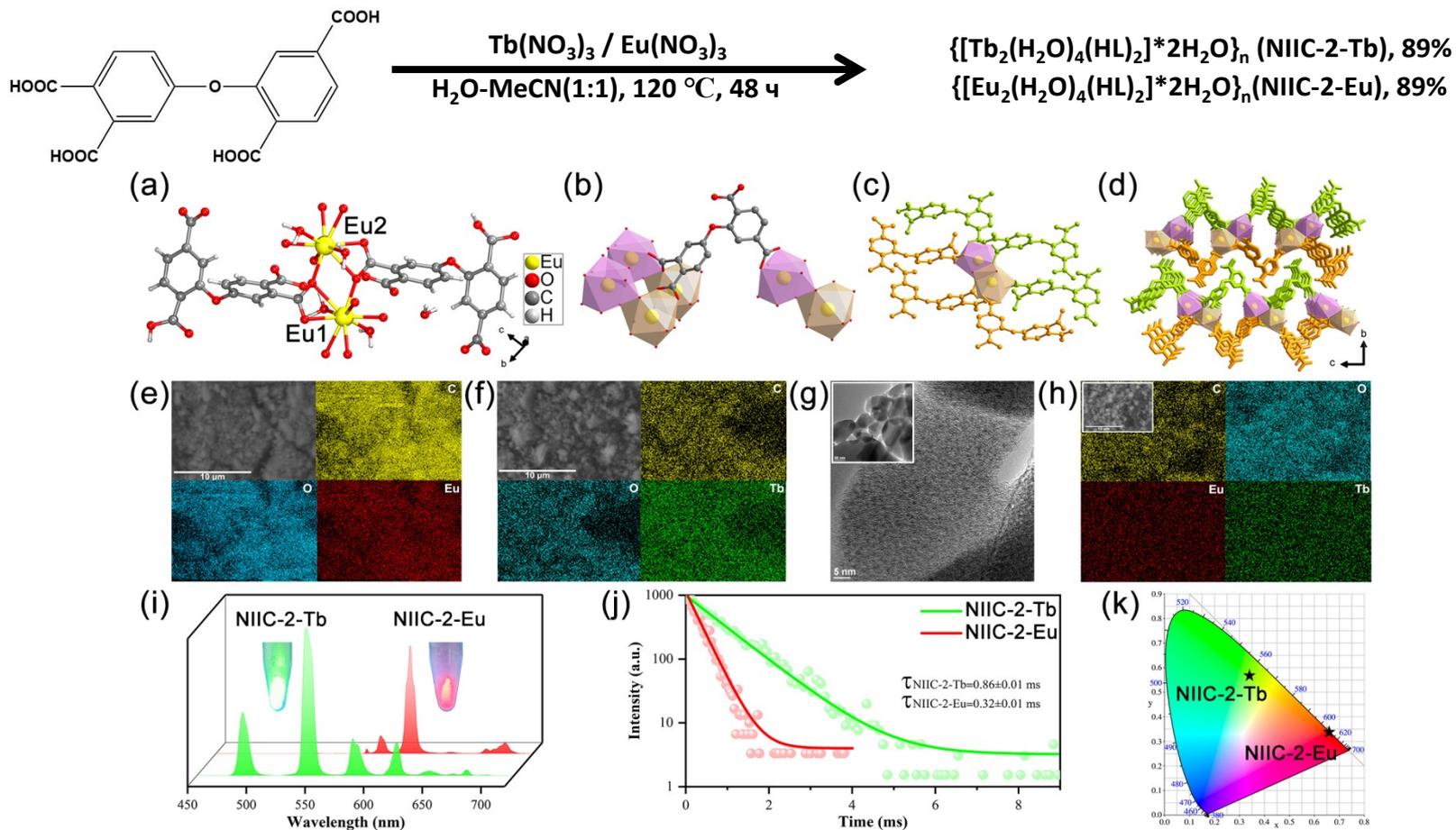


Ширина запрещенной зоны:

$$E_g(MFM-300(In)) = 3,9 \text{ eV}$$
$$E_g(P_4@MFM-300(In)) = 3,2 \text{ eV}$$
$$E_g(P_8)_n@MFM-300(In) = 2,3 \text{ eV}$$

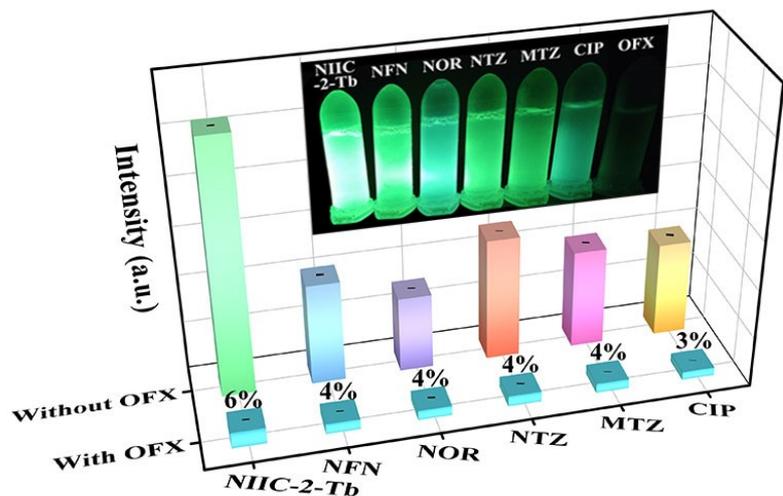
- ▶ Стабильный на воздухе полупроводник
- ▶ Электрохимический сенсор на SO_2
- ▶ Более эффективен при генерации фототока при облучении видимым светом по сравнению с красным фосфором
- ▶ $(P_8)_n@MOF$ демонстрирует 10-кратное увеличение конверсии при фотоокислении красителя метилового оранжевого по сравнению с исходным MOF.

NIIC-2-Ln: structure and luminescence

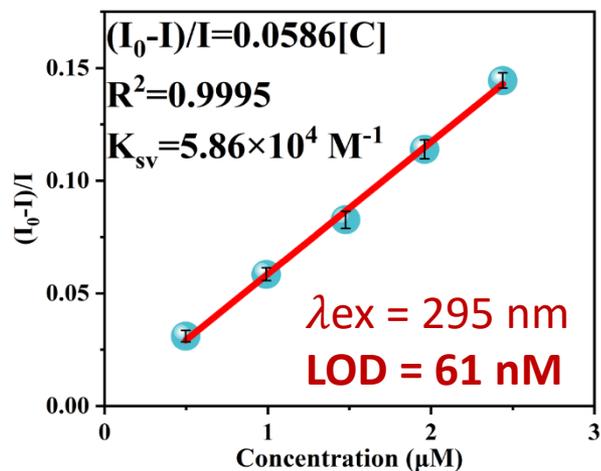
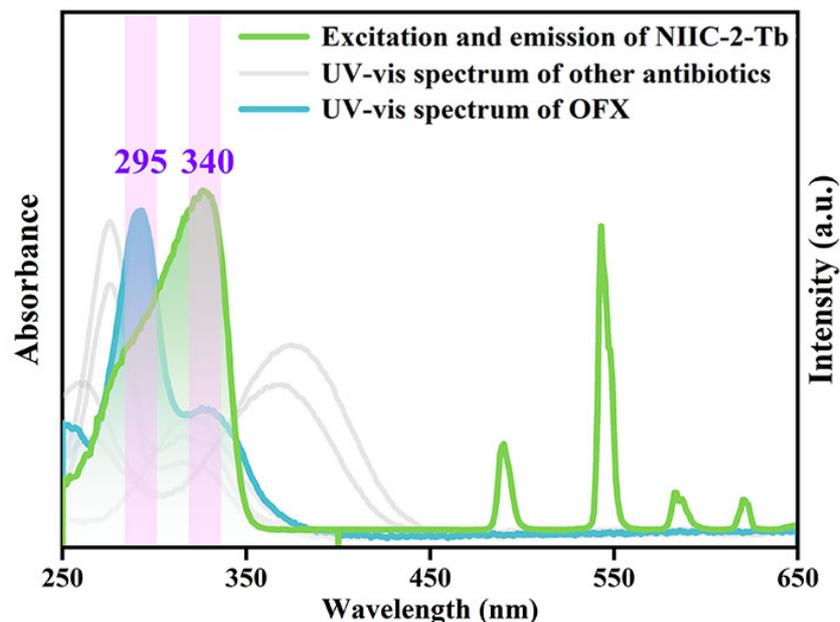


FLQY = 79% (Tb) и 13% (Eu)

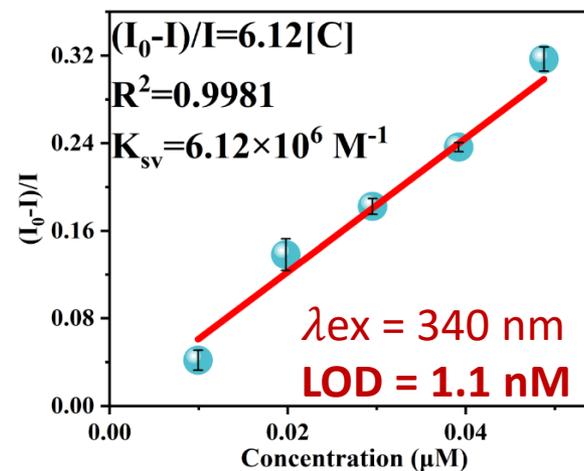
NIIC-2-Tb: detection of ofloxacin



$\lambda_{ex} = 295 \text{ nm}$ corresponds to the absorption maximum of OFX

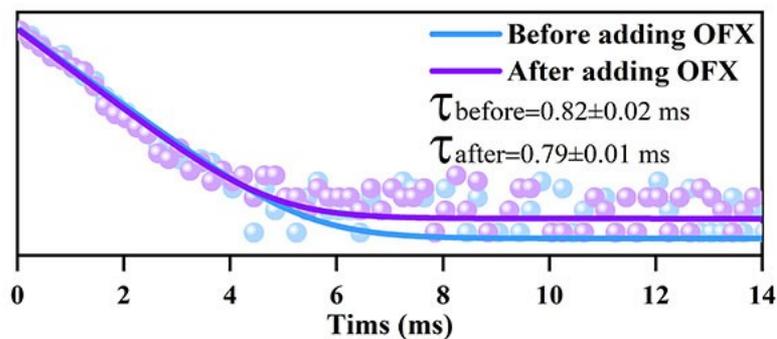
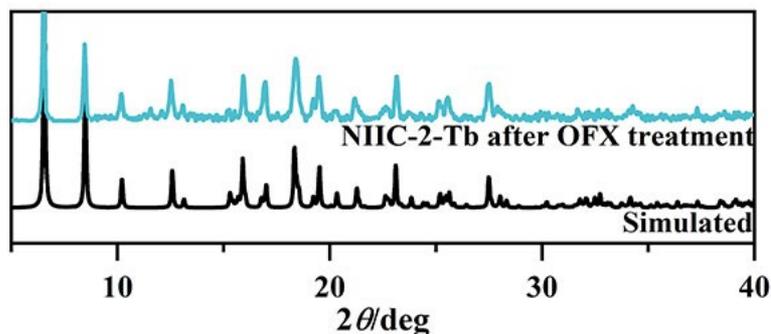


High selectivity

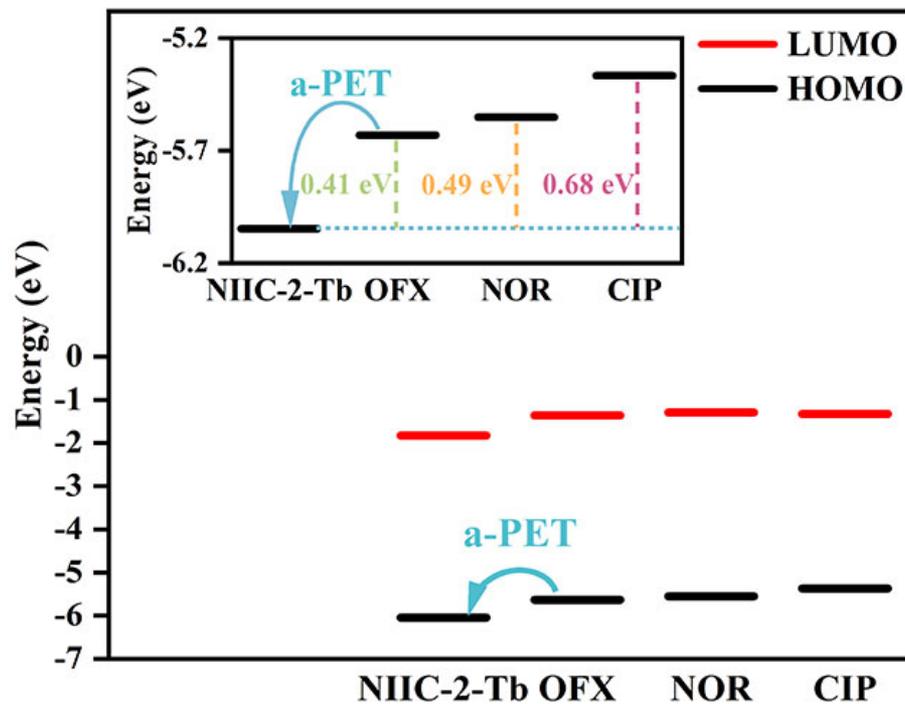


High sensitivity

NIIC-2-Tb: detection of ofloxacin

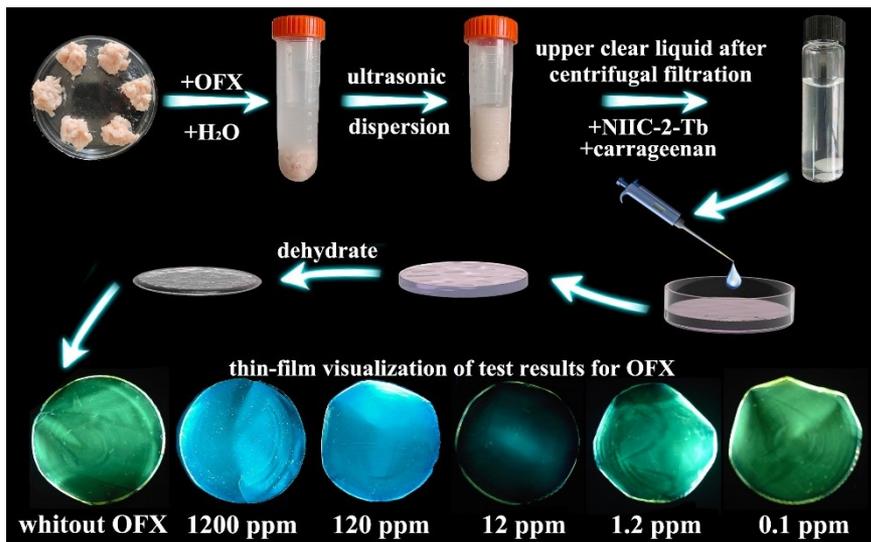


Static luminescence quenching mechanism



DFT calculations confirm photoinduced electron transfer (PET)

NIIC-2-Ln@CRG:MOF-Based Hydrogel Films



$\lambda_{ex} = 295\text{nm}$



Flexibility



Color tunability

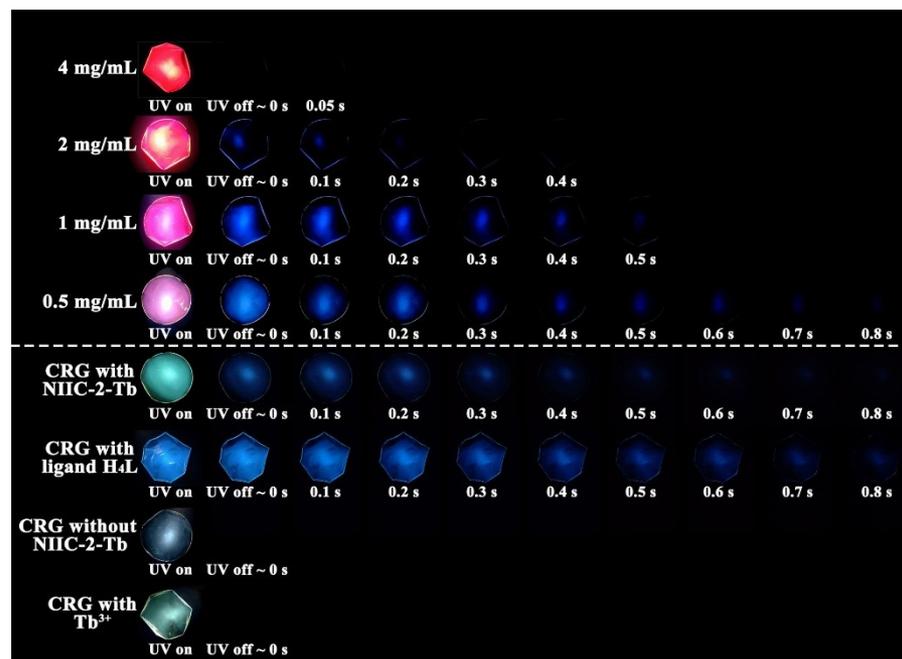
Stability

Transparency



Luminescence performance

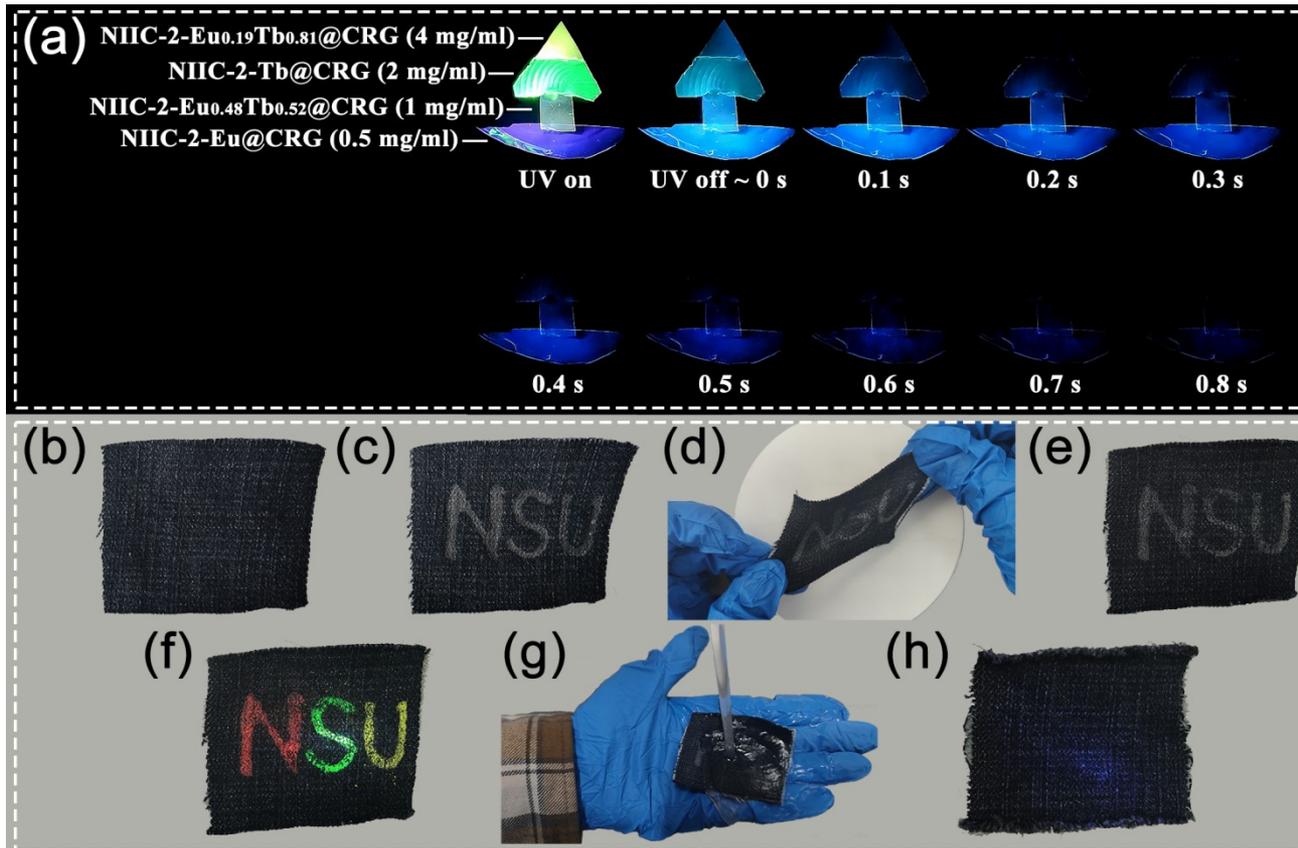
$\lambda_{ex} = 295\text{ nm}$



The afterglow occurs because energy is transferred from the triplet state (T₁) of the ligand in NIIC-2-Ln to CRG.

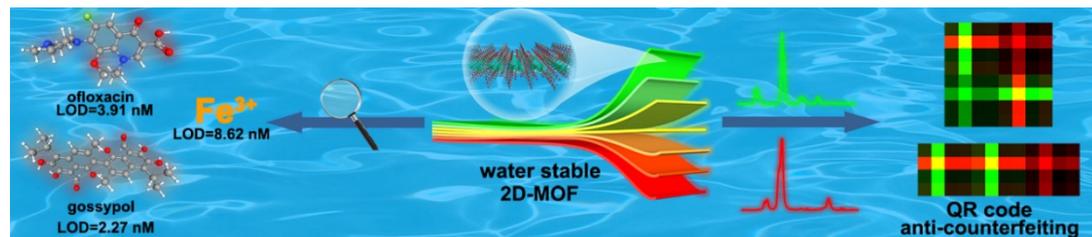
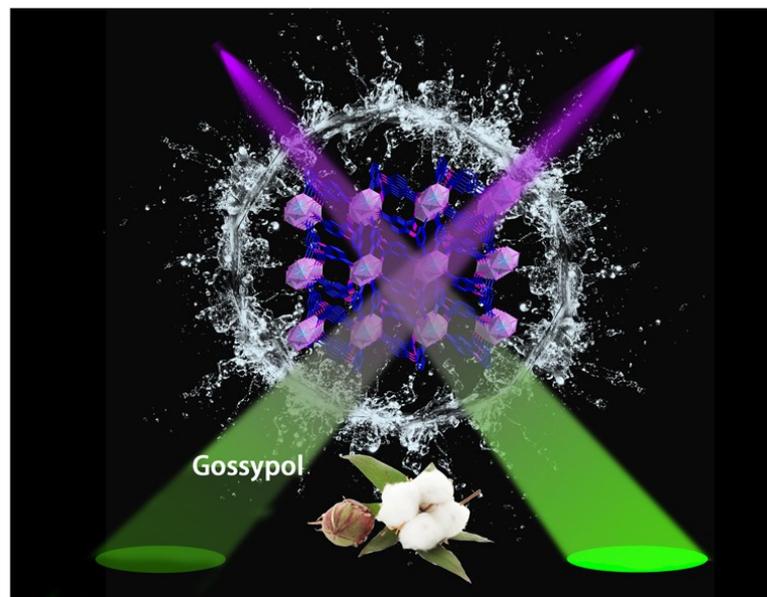
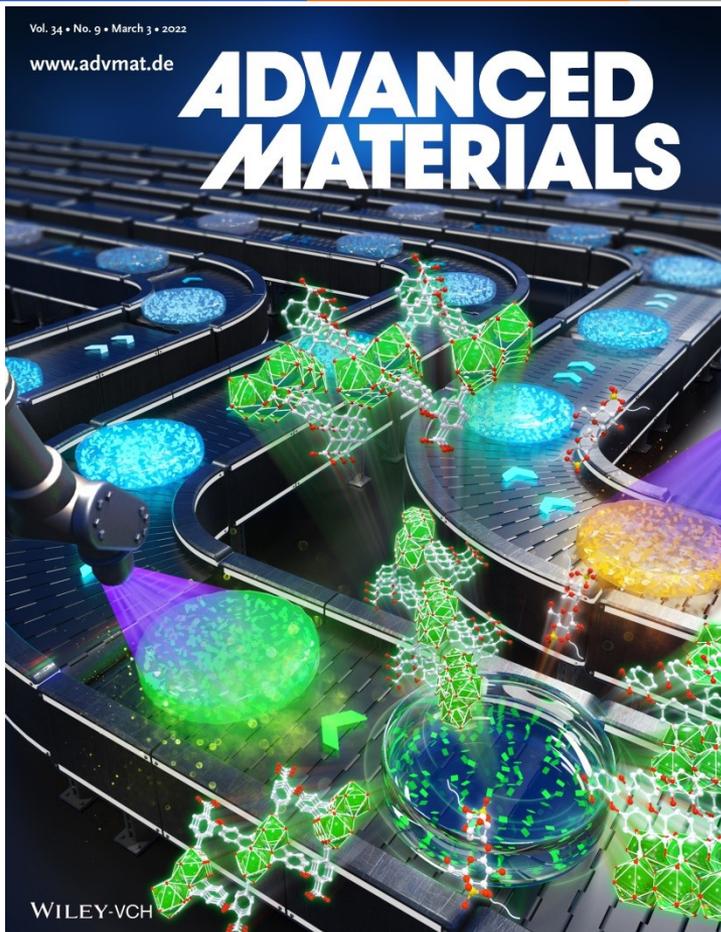
The relationship between the afterglow duration and the NIIC-2-Ln content in the hydrogel composite is related to concentration quenching.

NIIC-2-Ln: Anti-Counterfeiting Applications



Yu X. et al., *Advanced Materials*, 2024, 36, 2311939

New Ln-MOF families for development of luminescent materials



Yu X. et al., *Advanced Materials*, **2024**, 36, 2311939

Yu X. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e202306680

Yu X. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, e202410509

Yu X. et al., *Journal of Hazardous Materials*, **2023**, 452, 1311289

Ключевые преимущества MOF

Экстремально высокая пористость: MOF имеют упорядоченную 3D-структуру с каналами и полостями, обеспечивающими огромный объем пор (до $2.5 \text{ см}^3/\text{г}$), что значительно больше, чем у цеолитов.

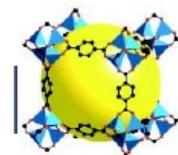
Высокая удельная поверхность: Их площадь поверхности (до $7000 \text{ м}^2/\text{г}$) превосходит активированные угли и цеолиты, что идеально для адсорбции.

Настраиваемость свойств: Путем выбора разных металлов и органических лигандов можно «проектировать» MOF с нужными размерами пор и химическими свойствами.

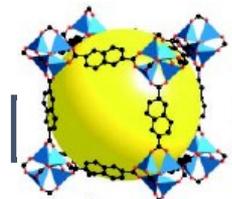
Функциональность: Поры и каркас можно функционализировать активными центрами, что важно для катализа и сенсорики.

Универсальность: Применяются в хранении газов, очистке, разделении, катализе (в т.ч. фотокатализе), медицине (визуализация, доставка лекарств), сенсорике и других областях.

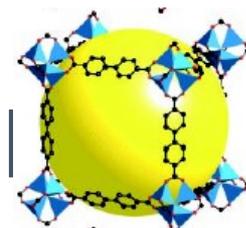
Высокая термическая и химическая стабильность: Некоторые MOF сочетают пористость с высокой термической и гидролитической стабильностью, что важно для промышленных условий.



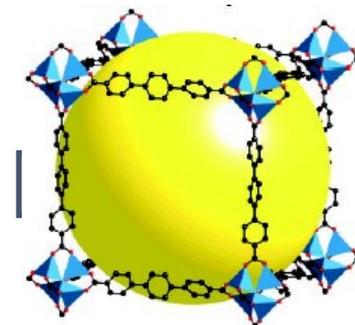
$\text{Ø} = 18 \text{ Å}$



$\text{Ø} = 21 \text{ Å}$

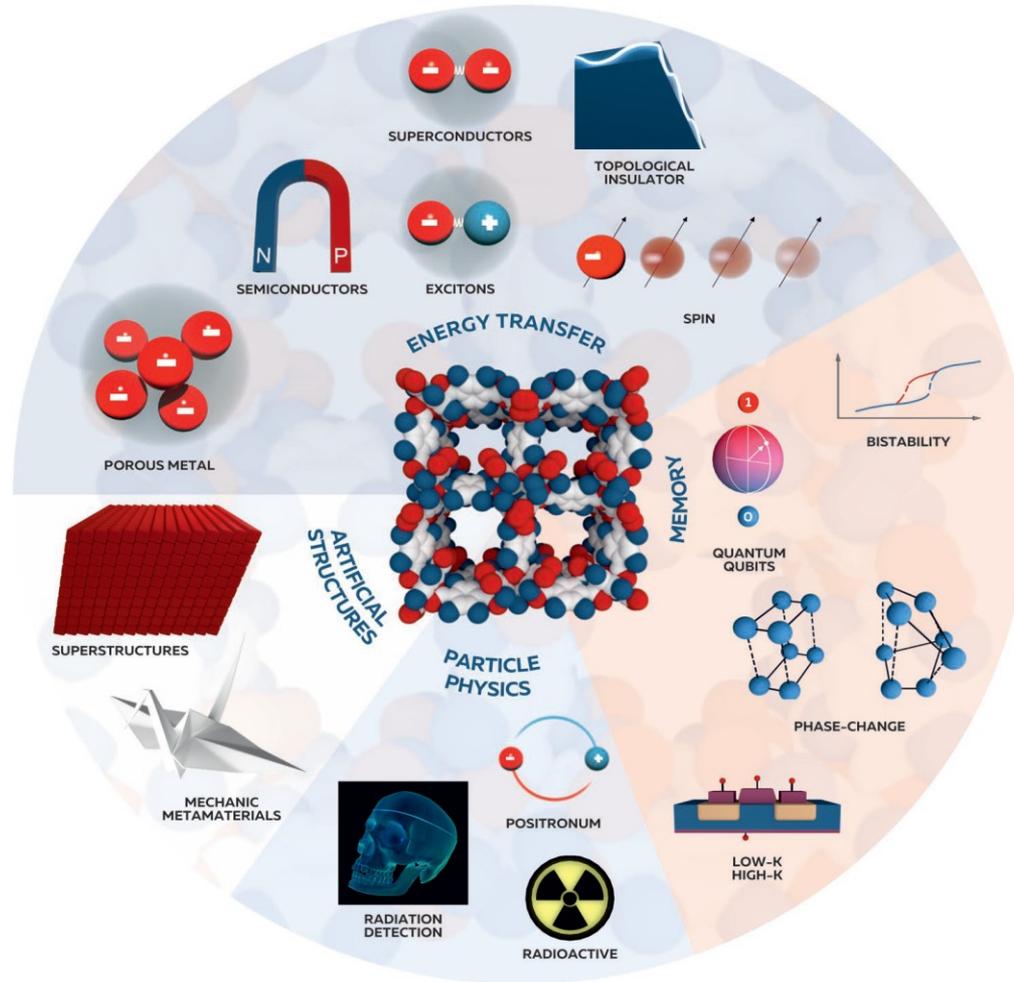


$\text{Ø} = 25 \text{ Å}$



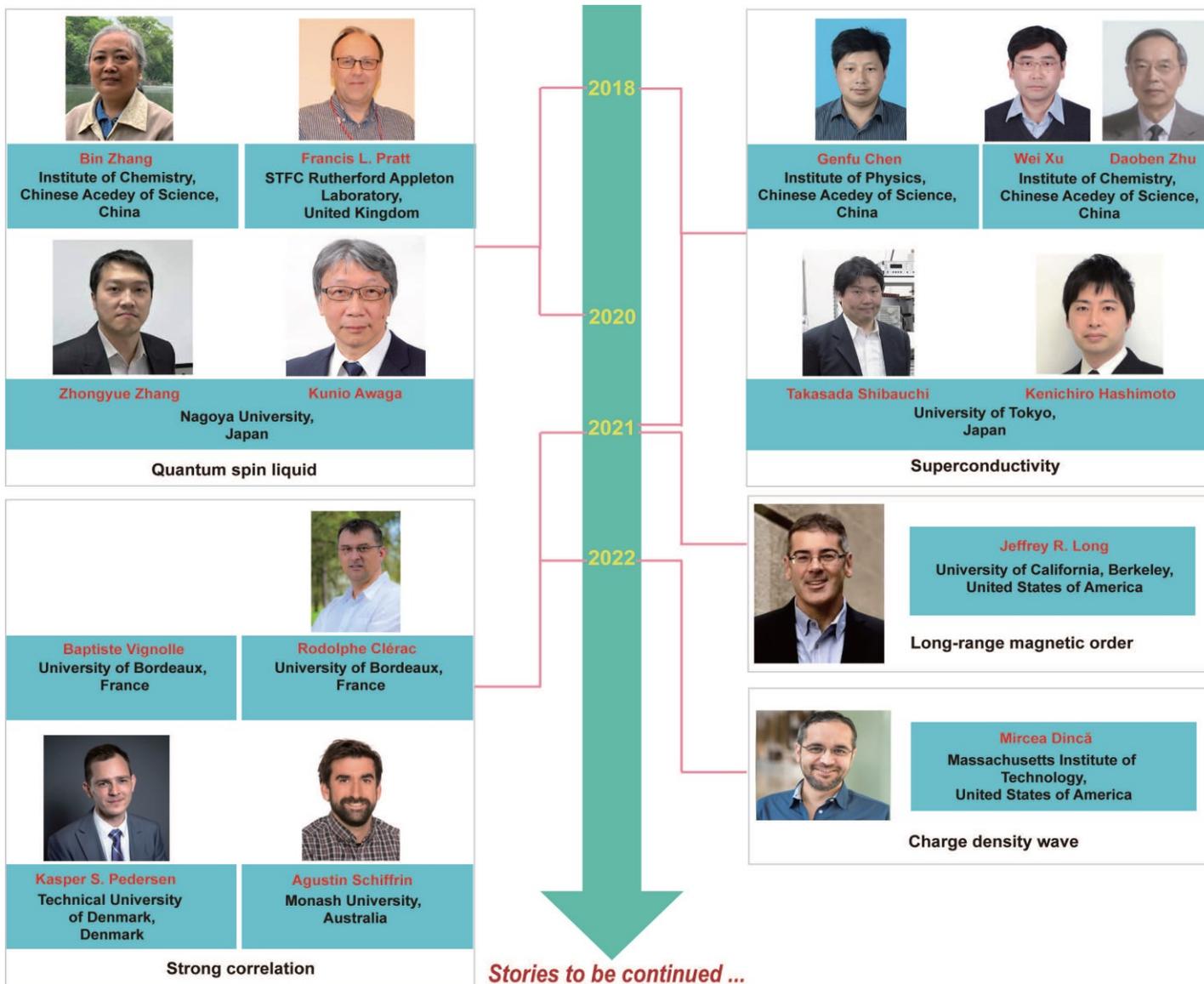
$\text{Ø} = 29 \text{ Å}$

MOF для физики

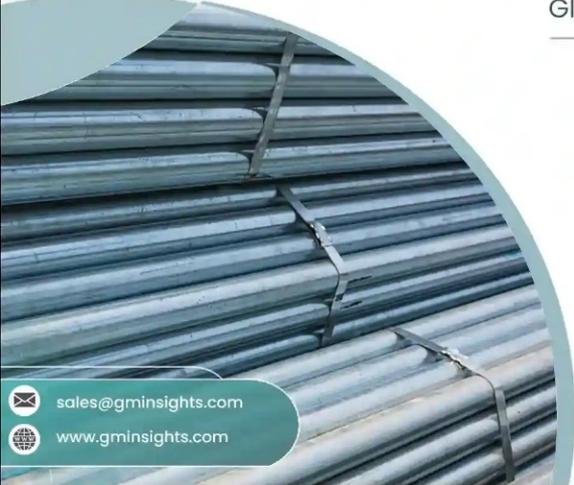


Yuri A. Mezenov, Andrei A. Krasilin, Vladimir P. Dzyuba, Alexandre Nominé, and Valentin A. Milichko, *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1900506

MOF для физики



РЫНОК MOF



GMI Global Market Insights
Insights to Innovation

sales@gminsights.com
www.gminsights.com

Metal Organic Frameworks Market

Global Forecast (2025 – 2034)

MARKET STATISTICS

Market Value(2024)
\$9.8 BN

Market Value (2034)
\$29.2 BN

CAGR (2025-2034)
13.1%

SEGMENT STATISTICS

Ultrasonic segment
Market Size (2034): **\$2 BN**

Copper-based segment
CAGR (2025-2034): **13.7%**

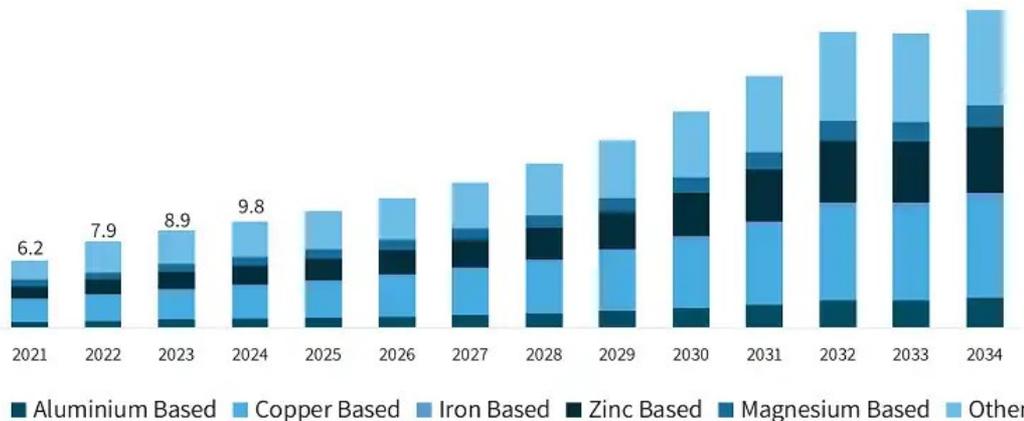
Drug delivery segment
Market Size (2034): **\$3.7 BN**

Aluminium-based segment
Market Size (2023): **\$783.5 MN**

COUNTRY STATISTICS

U.S. Market Size (2024)
\$2.8 BN

Metal Organic Framework Market Size, By Product, 2021-2034 (USD Billion)



Source: www.gminsights.com



Берлин-Шанхай-Бангкок, 2021 г.

Промышленное применение MOF и перспективы

Цех производства MOF на предприятии BASF (Германия)



Powering MOF innovation

Numat's facilities leverage digital technologies to accelerate the development of MOF-based solutions, rapidly bringing new products from the development stage to high-volume manufacturing.

OUR FACILITIES



Пресс-релиз NuMat Technologies о производстве баллонов с MOF сорбентом для хранения и транспортировки летучих гидридов фосфора и мышьяка

Сколько бы ни было сделано замечательных открытий и достижений в химии MOF -- все самое интересное еще впереди!

Лаборатория металл-органических координационных полимеров ИХХ СО РАН

