

# **БИОМИМЕТИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РАЗВИТИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ВОДОРОДНОЙ ТОПЛИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ В УСЛОВИЯХ АРКТИКИ**

Будникова Ю.Г., Карасик А.А., Синяшин О.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра  
Российской академии наук, Казань, Россия  
yulia@iopc.ru*

Арктика является уникальным регионом Российской Федерации. Различия от остальных территорий страны касаются практически всех социально-экономических аспектов развития региона, не обходят они и энергетику. Энергетическая система Арктики характеризуется наличием множества обособленных энергоузлов и разрозненностью потребителей энергоресурсов. Специалистами сделан вывод, что одними из наиболее перспективных представителей класса энергоустановок для арктических регионов являются установки малой мощности. Именно в таких районах, как Арктика, в первую очередь и будут востребованы альтернативные виды энергии. Возобновляемые источники энергии, например, ветряные установки, запланированные к строительству в Арктике в ближайшее время, имеют недостатки, связанные с высоким уровнем эксплуатационных затрат, связанных с сервисным обслуживанием, высокой зависимостью коэффициента использования установленной мощности от климатических условий региона. Производство электроэнергии в топливных элементах не зависит от природных условий, стабильно во времени и может восполнять непредвиденные колебания и потери в общих электросетях. Топливные элементы (ТЭ), как устройства для прямой конверсии химической энергии топлива в электричество в результате электрохимических реакций, принадлежат к наиболее перспективным технологиям получения электроэнергии. Несмотря на то, что в промышленно развитых странах достаточно большие силы привлечены к развитию и внедрению ТЭ, все еще остается острой задача разработки новых каталитических систем окисления топлива. Для того, чтобы стать коммерчески доступными, топливные элементы должны строиться на высокоэффективных катализаторах (нанодиспергированные гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов, гомогенные катализаторы на базе неблагородных металлов и специальных гибридных лигандах или комбинации двух катализаторов), способных объединять высокую активность и хорошие производительность, эксплуатационные качества, высокую продолжительность службы.

Одними из важнейших проблем создания эффективных топливных элементов, способных выдержать ресурсные испытания в течение нескольких тысяч часов в условиях Арктики и обладающих высокой мощностью (мегаватт) являются следующие: разработка новых каталитических систем, позволяющих вырабатывать энергию из соответствующего топлива (водорода, низших спиртов) при низких перенапряжениях, высоких скоростях реакции, не содержащих дорогостоящих благородных металлов. Безусловно, многие решения заложены в природных аналогах таких систем, что побуждает к созданию биоинспирированных металлоорганических топливных элементов. Однако условия Арктики накладывают ряд дополнительных ограничений – использование незамерзающих до  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  неводных сред, сохраняющих электропроводимость и устойчивость к осаждению растворенных компонент при низких температурах. Кроме того, топливные элементы привлекают большое внимание как экологически чистые устройства для преобразования энергии. Их экологическая

чистота является необходимым требованием к современным устройствам действующим в условиях Арктики. Таким образом, разработка новых эффективных автономных источников электроэнергии является важнейшей предпосылкой для успешного освоения районов Крайнего Севера и Арктики. Топливные элементы (ТЭ), как устройства для прямой конверсии химической энергии топлива в электричество в результате электрохимических реакций, принадлежат к наиболее перспективным альтернативным технологиям получения электроэнергии. Особенную ценность ТЭ для арктических условий представляет практическая невосприимчивость топлива (газообразного водорода и низших спиртов) мощность работающего ТЭ к низким температурам.

Природа является школой для материаловедения и связанных с ним дисциплин, таких как химия, биология, физика или инженерное дело. Обучение у природы и подражание процессам роста и сборки, коренящимся в природе, позволяют разработать новые стратегии дизайна наноархитектур. Биомиметические или биоинспирированные процессы получения и сборки наноматериалов обычно происходят в мягких условиях, таких как водная среда, физиологическая или комнатная температура, нейтральный pH, которые являются экологически чистыми по сравнению с традиционными химическими реакциями. Живые организмы обеспечивают богатство разнообразных ферментов с высокой каталитической активностью, которые могут или непосредственно использоваться в биотехнологических синтетических системах или имитироваться химиками. В настоящее время никель признан важнейшим микроэлементом для бактерий, растений, животных и человека. Хотя роль этого металла в биохимии животных исследована недостаточно, обнаружено, что активность нескольких бактериальных энзимов определяется именно никелем, например, уреазы (она также содержится в растениях), CO-дегидрогеназы (CODH), гидрогеназы ( $H_2$ -ase) и метил-S-коэнзим-M метилредуктазы (MCR), в которой работает Ni-содержащая простетическая группа (фактор 430) (рис.1). Окружение Ni в каждом белке отличается, однако, как полагают, Ni центры находятся в активных центрах всех этих ферментов и непосредственно участвуют в каталитических циклах.

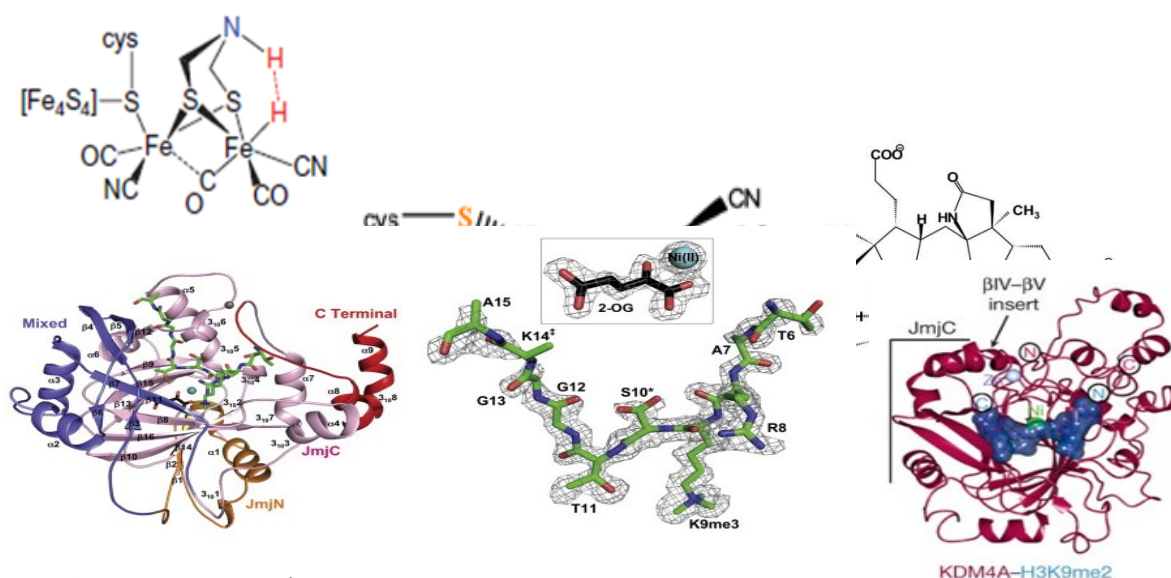


Рис.1. Фрагменты Ni-содержащих энзимов

Ферменты содержат редокс-активные центры никеля, которые могут переключаться между состояниями окисления +3, +2, +1, причем никель связан с четырьмя атомами серы или азота, которые благоприятствуют таким редокс-переходам. Понимание

закономерностей взаимных превращений между комплексами никеля в степенях окисления Ni(I)/Ni(II)/Ni(III) является важным для разработки новых каталитических систем, подражающих действию ряда ферментов.

Один из важных подходов к созданию синтетических каталитических систем базируется на моделировании активного участка биологического фермента. Это можно проиллюстрировать на примере молекулярного электрода, то есть сконструированной матрицы, включающей редокс-активный металлоцентр и подходящее лигандное окружение, на которой возможно протекание электрокаталитических процессов, подражающих действию гидрогеназ, металлоэнзимов, вовлеченных в водородный метаболизм и проявляющих исключительные электрокаталитические свойства для производства и окисления водорода, а также других сложных окислительно-восстановительных процессов. Эти биоинспирированные катализаторы, работающие как нанореакторы, должны найти потенциальное применение для технологий топливных элементов и редокс-процессов.

Одним из важнейших критических аспектов формирующейся сегодня "зеленой химии" является катализ. Большинство химических реакций медленные и неселективные при нормальных условиях, что затрудняет их использование в промышленности. Это является следствием существования нескольких химических путей реакции с большими и сопоставимыми барьерами активации. Кинетическая теория предполагает, что эти пути могут быть ускорены в значительной степени при высоких температурах, и, действительно, большинство промышленных некаталитических синтетических процессов требует нагревания, однако за счет потери селективности конечный продукт получается с низкими выходами. Это приводит к дополнительным затратам энергии и чаще всего негативным воздействиям на окружающую среду за счет потребления ископаемого топлива, выделения углекислого газа, парникового эффекта и производства существенных количеств отходов (растворители, побочные продукты), которые должны быть подвергнуты дополнительной переработке.

Катализ обеспечивает решение этих проблем во многих случаях. Действительно, катализатор является химическим веществом, маленькой растворимой молекулой, макромолекулой или твердым материалом, который селективно и быстро взаимодействует с одним или несколькими реагентами и приводит к заметному уменьшению барьера активации одного из возможных путей протекания химической реакции. Как следствие, хорошие выходы и единственные продукты могут быть получены селективно с большой скоростью и при относительно низкой температуре.

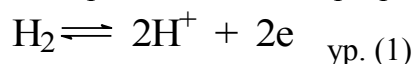
Второе очень важное свойство катализатора состоит в том, что, несмотря на возможность модифицироваться в ходе реакции на промежуточных стадиях, он возвращается в свободное исходное и активное состояние после выделения продуктов реакции. Важное значение имеет то, что малое количество катализатора может использоваться для превращения намного большего количества молекул субстрата (фактически бесконечного количества субстрата в случае идеального катализатора, который никогда не теряет активность). Каталитический процесс является, следовательно, энергосберегающим, намного более экономичным и экологически приемлемым, чем стехиометрический процесс, поскольку он генерирует намного меньше отходов.

Это объясняет, почему в течение последних 50 лет химическая и фармацевтическая индустрия постоянно внедряла катализ в синтетические реакции. Поиск новых эффективных и селективных катализаторов в настоящее время является одним из основных промышленных подходов в химии, который приводит к развитию современных и рациональных методов производства дешевых материалов ради

здоровья человека и его благосостояния. Большая часть (приблизительно 80 %) продуктов, производимых химической и фармацевтической промышленностью, включают одну или несколько каталитических стадий в ходе синтеза.

Развитие биоинспирированных гомогенных металлических катализаторов является междисциплинарным подходом, который подразумевает следующие шаги: (i) детальная характеристика металлоэнзима и его активного участка (структура и механизм); (ii) биоинспирированный дизайн координационного/металлоорганического соединения через понимание структурных/химических принципов, на которых строится активный центр и который идентифицируется в ходе первой стадии, (iii) синтез новых лигандов и их координация с металлическим центром, так, чтобы собрать растворимые комплексы металла с низкой молекулярной массой (органический и неорганический синтез); (iv) оценка их каталитических свойств в данной реакции. У таких катализаторов есть много преимуществ: простота методов синтеза, устойчивость соединений, низкая стоимость, что важно для производства, они могут использоваться в водных, органических растворителях, активность их не меняется при различных условиях (температура, давление). Проблемы, которые также нужно решить, связаны с повышением каталитических скоростей и селективности, что характерно для аналогов ферментов. Другой важной проблемой является регенерация катализатора. В гомогенной системе это трудный процесс и, поэтому, как только обнаруживается эффективный растворимый катализатор, потенциальный кандидат для технологических применений, то требуется попытаться перевести его в нерастворимую форму через процедуру гетерогенизации, включающей ковалентное или нековалентное связывание с поверхностью твердого материала, что в ряде случаев приводит к снижению каталитической активности.

Для иллюстрации биоинспирированного подхода в первую очередь интересна реакция обратимого взаимопревращения протонов и водорода:



Эта реакция становится важной для реализации энергетической концепции, потому что  $\text{H}_2$  можно рассматривать как уникальный источник энергии. Преобразование воды в водород через электролиз или фотолиз является эффективным способом сохранить энергию (электричество или солнечный свет) в устойчивой химической форме, а окисление  $\text{H}_2$  в воду с использованием атмосферного кислорода – простой способ возратить энергетические затраты, без производства парниковых газов, таких как  $\text{CO}_2$ , и без формирования атмосферных загрязнителей, таких как  $\text{NO}_x$  или озон.

Однако, эти реакции являются сложными многоэлектронными процессами, и для их реализации требуются новые катализаторы. Действительно, даже довольно эффективные уже доступные, но еще дорогие технологические устройства, такие как электролизеры (для преобразования электроэнергии в химическую энергию через производство  $\text{H}_2$ ) и топливные элементы (для преобразования химической энергии в электроэнергию через окисление  $\text{H}_2$ ), в большинстве случаев используют для катализа неприемлемые и дорогостоящие металлы, такие как платина. Простые вычисления демонстрируют, что нет никакого будущего для автомобилей, оборудованных  $\text{H}_2$ -топливными элементами с чисто платиновыми мембранно-электродными блоками только потому, что в недрах планеты Земля недостаточно Pt, чтобы обеспечить их долговременное производство. Кроме того, такое широкое использование топливных элементов для транспорта приведет к распространению существенного количества платины в окружающей среде из-за неизбежного распада катализатора в ходе каталитической реакции и его выделения в виде раствора в отработанной воде. Таким

образом, отвлекаясь от проблем здравоохранения, связанных с этим ядовитым тяжелым металлом (то же самое в настоящее время применимо к катализаторам, используемым в каталитических конвертерах для автомобилей), в настоящее время невозможно переработать (возвратить) больше, чем 50 % платины, содержащейся в топливном элементе. Если 700 миллионов автомобилей, существующих на земле, оборудовать такими устройствами, то в течение 15 лет все наши ресурсы Pt будут потреблены. Это побуждает к интенсивным исследованиям, направленным на поиск оригинальных катализаторов, используя в первую очередь переходные металлы первого периода, такие как никель (Ni), кобальт (Co) и, прежде всего, железо (Fe) – один из наименее дорогих и самых распространенных на Земле.

Исследование и характеристика определенных живых организмов, таких как археобактерии, цианобактерии и морские водоросли, привели к важному открытию, что обе реакции в ур. (1) протекают внутри живых клеток очень эффективно (с высокими числами оборота) при умеренных температурах и давлениях. Например, некоторые бактерии, такие как *Ralstonia eutropha*, в состоянии использовать водород как единственный источник энергии и развивать метаболизм, основанный на реакции водорода с кислородом, той же самой, что работает в топливных элементах!

Другим примером являются микроводоросли *Chlamydomonas reinhardtii*, способные при некоторых определенных условиях использовать солнечный свет для обратной реакции, то есть они способны разлагать воду на водород и кислород. Эта химическая активность стала возможной благодаря металлоэнзимам, названным гидрогеназами. Последние катализируют эти реакции без какого-либо перенапряжения (то есть дополнительной энергии, требуемой для реакции сверх той, что определяется стандартным потенциалом редокс-пары  $H^+/H_2$ : разницей между потенциалом, который должен быть приложен к системе, чтобы позволить ей функционировать, и стандартным потенциалом редокс-пары  $H^+/H_2$ ) и при очень высокой скорости (одна молекула гидрогеназы производит 1500 – 9000 молекул  $H_2$  в секунду при pH 7 и 37 °C в воде). Изучение строения этих ферментов в конце 1990-х, в том числе методом рентгеновской кристаллографии высокого разрешения, показало, что каталитическое действие этих ферментов обусловлено присутствием в молекуле таких металлов как никель и железо, вместо дорогостоящих драгоценных металлов, и стало очевидным, что решение каталитической проблемы в ур. (1) может быть найдено в живой природе. Эти данные дали новый толчок развитию биоинспирированных катализаторов.

Таким образом, можно предположить, что конструирование новых биомиметических каталитических систем, подражающих действию металлоэнзимов и биологических нанореакторов, должно строиться на основе каркасных структур, содержащих координирующие P,N,S-атомы, связывающиеся с атомами никеля или другого металла, и образующие некоторые полости во второй координационной сфере из макроциклов, замещенных каликсаренов и редокс-активных «неинноцентных» лигандов. Такие структуры обеспечат редокс-превращения малых молекул, например,  $H_2$ ,  $H^+$ , других ( $P_4$ ,  $CO_2$ ) самопроизвольно или при низких перенапряжениях.

Электрокатализаторы, которые эффективно превращают энергию из электрической в энергию химических связей в топливах (таких, как водород), или наоборот, будут играть важную роль в будущих системах сохранения и доставки энергии. Гидрогеназные ферменты [1,2] эффективно катализируют как получение, так и окисление водорода с использованием распространенных на земле металлов (никель и железо). Подробная информация о каталитических реакциях энзимов была получена из вольтамперометрии пленок протеинов [3], но энзимы трудно получить в достаточном количестве, так, чтобы приспособить их для коммерческих приложений, и их устойчивость часто ограничивается пределами нативной среды [4]. Платина

является отличным катализатором для окисления и производства водорода, но дефицит и высокая стоимость драгоценных металлов создают серьезные ограничения для широкого использования. Эти соображения привели к попыткам разработать молекулярные катализаторы, которые используют широко распространенные металлы. Недавно были разработаны синтетические комплексы никеля [5-8], кобальта [9-12], железа [13-15], или молибдена [16] в качестве эффективных электрокатализаторов для получения водорода.

Электрохимический синтез комплексов металлов в низких степенях окисления и использование их в каталитических превращениях хорошо известен и в ряде случаев имеет существенные преимущества [17-18]. Кроме того, потенциальной основой супрамолекулярных катализаторов могут являться и N-содержащие макрогетероциклические полифосфины, в частности, циклофаны каркасного строения, сочетающие присутствие фосфиновых донорных центров, обеспечивающих прочную координацию ионов переходных металлов, с наличием внутримолекулярных полостей различного размера и конформационной жесткости, способных координировать фрагменты органических молекул и даже инкапсулировать целые молекулы [19-21], координационная химия и каталитические свойства которых на данный момент практически не изучены.

Таким образом, актуальность обсуждаемого направления исследований обусловлена современными тенденциями развития науки и техники. Решение поставленной задачи и новизна подходов к ее решению с точки зрения преодоления дефицита ресурсных, экологических и др. ограничений на рынках, поиска альтернативных источников энергии и новых биологически инспирированных каталитических систем имеет огромное значение. Усиление конкурентных позиций отечественных производителей топливных элементов и катализаторов также принципиально важно. Предлагаемый проект находится в русле современных тенденций развития данной области науки и техники и имеет ряд преимуществ, поскольку направлен на решение целого ряда взаимосвязанных задач с помощью нетрадиционных, новых подходов, основанных на комплексе современных методов исследования (электрохимия, органическая химия, физическая химия, биология, материаловедение).

Исследуемые области и технологии применения биомиметиков в топливных элементах и для разных каталитических процессов уникальны, они могут быть отнесены к критическим технологиям, их масштабы в рамках национального и мирового уровня научно-технического развития постоянно увеличиваются.

К настоящему времени синтезирован ряд оригинальных комплексов, которые подражают активным участкам гидрогеназ на основе биоинспирированного подхода (Рис.2).

Предложены структуры некоторых биядерных Ni-Fe и Fe-Fe модельных соединений, показывающие, как близко синтетические комплексы могут воспроизвести структурные особенности активных участков фермента. Общие характерные черты для предложенных соединений Ni-Fe: (i) ион никеля тетракоординирован с четырьмя серными лигандами, два из них соединены с двумя металлическими ионами; (ii) металлоорганический центр Fe (предпочтительно с CO и CN<sup>-</sup>-лигандами, фосфины могут использоваться как заменители цианида). Соединения Fe-Fe имеют следующие характерные признаки: (i) два металлоорганических центра Fe (предпочтительно с CO и CN<sup>-</sup>-лигандами); (ii) дитиолатный мостик.

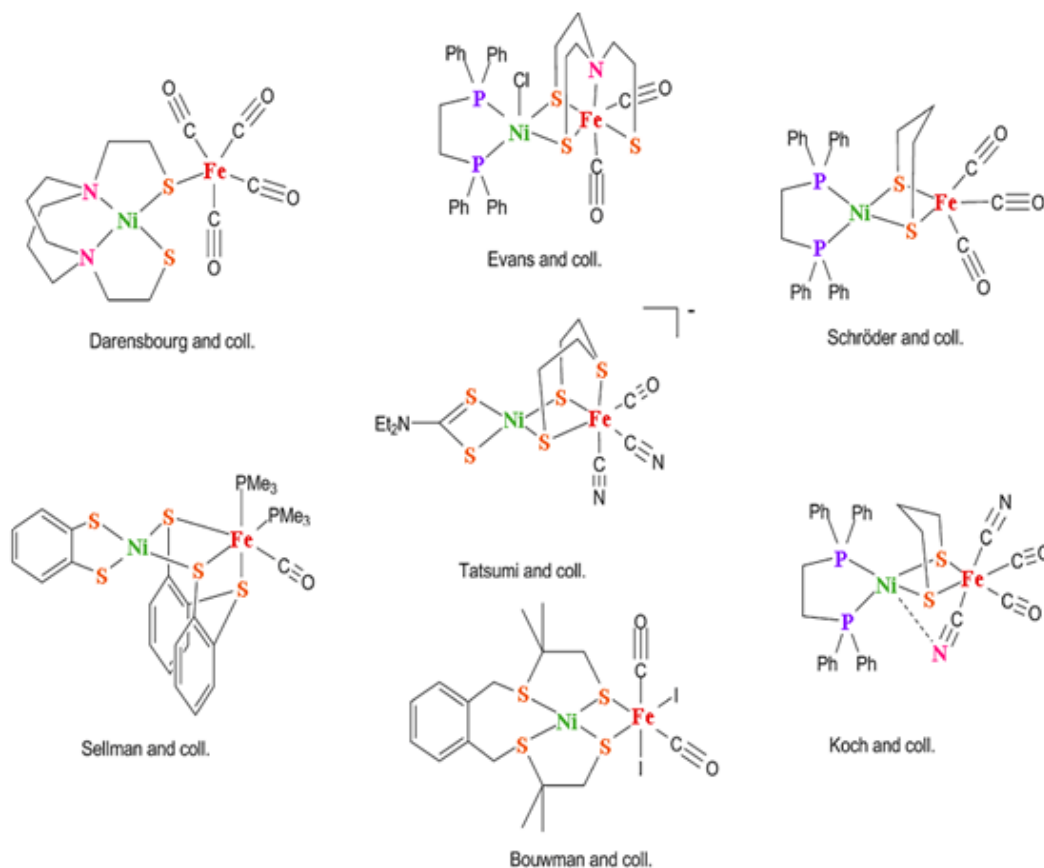


Рис.2. Структурные аналоги гидрогеназ

Совсем недавно опубликованы несколько основополагающих статей по биомиметикам, обобщающих работы последних 10 лет [22-25]. Они демонстрируют уникальный потенциал химии не только строго подражать природе, но также и синтезировать некоторые ее оригинальные аналоги, позволяя достигать намного большего химического разнообразия, чем позволяет сама природа. Более чем 50 различных биядерных Ni-Fe биомимических комплексов были описаны в литературе с 1996. Большое число Fe-Fe биомимических комплексов, как было показано, проявляют электрокаталитическую активность, однако исключительно для восстановления протонов в  $H_2$  и при больших перенапряжениях. Напротив, удивительно, что до 2009 не было найдено ни одного Ni-Fe миметика, активного электрокатализатора для производства или окисления  $H_2$ , пока, наконец, Бартон [26] не сообщил о протонировании Ni(I)-Fe(I) соединения с набором групп  $P_2S_2$  вокруг никеля, что привело к устойчивому мостиковому гидриду, и не показал, что последний был способен катализировать выделение водорода из трифторуксусной кислоты в  $CH_2Cl_2$ , однако, при высоких перенапряжениях.

Другой, теперь больше биоинспирированный, чем биомиметиковый, подход к расширению этого набора, был развит группой Ого [27] и независимо Фонтекавом [28-33]. К сожалению, пока, эти комплексы функционируют только в органических растворителях (DMF,  $CH_2Cl_2$ ,  $CH_3CN$ ) с перенапряжениями в диапазоне 0.5 – 1 В, что исключает их использование в технологиях.

Заманчиво сделать вывод, что биоинспирированный подход, даже при том, что он успешен в структурном подражании первой координационной сферы биологического металлического центра, слишком упрощен, чтобы воспроизвести прекрасные функциональные свойства фермента. В данном случае он терпит неудачу, например, в

генерировании катализаторов, работающих при стандартном потенциале редокс-пары  $H_2/H^+$ , как это делают энзимы. Это не удивительно, так как энзим, такой, как гидрогеназа, не ограничен по своему активному месту. Его целая сложная молекулярная машина содержит полипептид, который обеспечивает уникальную среду для активного участка, каналы для транспорта  $H_2$ , а также остов, на котором различные критические функциональные группы, такие как, протонообменные участки и центры переноса электрона, оптимально распределены, упорядоченность которых возникла в результате миллиардов лет эволюции.

С одной стороны, кажется абсурдным попытаться скопировать такой целый сложный фермент. Это невозможно и было бы слишком дорого в полном противоречии с законченностью биомимической/биоинспирированной химии, которая в основном стремится получать простые, но еще активные, и дешевые формы ферментов, даже если признано, что за упрощение заплачено определенной потерей активности. С другой стороны, нужно лучше понимать на молекулярном уровне, что делает этот частный фермент настолько селективным и настолько активным, а огромная синтетическая мощь химии позволяет вводить некоторые, хотя ограниченные, сложности в биоинспирированную архитектуру, чтобы значительно улучшить ее функциональные свойства.

В исследованиях Д. Л. Дюбуа [34-38], показано, что активные комплексы можно получить, комбинируя особенности  $[NiFe]$ - и  $[FeFe]$ -гидрогеназ. Моноядерные никелевые дифосфиновые комплексы Дюбуа структурно сильно отличаются от активных мест гидрогеназ. От  $[NiFe]$ -гидрогеназ они заимствуют ион  $Ni$ , а от  $[FeFe]$ -гидрогеназ берут подвесную ближайшую основную группу (амино-группу), но как часть дифосфинового лиганда вместо дитиолатного лиганда, найденного на активном участке фермента. Эти соединения проявляют высокие каталитические свойства. В зависимости от природы заместителей при атомах N и P и кислотно-основных условий среды, они катализируют или электровосстановление протонов (в форме трифторметансульфокислоты или протонированного DMF) в водород или электроокисление водорода в присутствии триэтиламина с относительно малыми перенапряжениями в диапазоне 0.1 – 0.2 В. Правильное расположение основных аминных центров близко к атому никеля облегчает внутри – и межмолекулярные переносы протона и сочетание процессов переноса протона и электрона, таким образом, приводя к сильному уменьшению перенапряжения. Это также единственный класс молекулярных катализаторов, способных электрокатализировать окисление  $H_2$  при таких низких перенапряжениях. Важность основного участка во второй координационной сфере недавно была показана в случае моноядерных комплексов кобальта либо с теми же самыми дифосфиновыми лигандами или с оригинальными дииминдиоксимными лигандами, обеспечивающими открытый оксимный мост, восприимчивый к протонному обмену. Эти комплексы – действительно, электрокатализаторы восстановления протонов и требуют небольших перенапряжений. Приведенные примеры демонстрируют, что улучшение понимания химических принципов, на которых основана реакционная способность биологического активного участка, и тонкое использование синтетической мощи химии позволяют проводить небольшие модификации биоинспирированного катализатора, что приводит к значительным функциональным усовершенствованиям.

Огромный интерес к механизмам действия синтетических биомиметиков прослеживается в многочисленных работах последних 2-3 лет [39].

Ферменты всегда привлекали ученых благодаря их высокой эффективности и селективности в катализе жизненно необходимых превращений. Большинство из природных и синтетических макроциклов, известных до сих пор (циклодекстринов,



циклофанов, куркубитурилов, каликсаренов, и т.д.), было использовано в последние 30 лет в качестве платформ для синтеза, имитирующего работу ферментов, благодаря их способности образовывать комплексы включения с несколькими видами гостей или организовать каталитические группы в пространстве. Среди каталитических систем большое внимание было уделено синтетическим металлонуклеазам для расщепления фосфодиэфирных связей в ДНК, РНК и их моделях, что является более сложной задачей по сравнению с расщеплением сложного эфира карбоновой кислоты. Другие каталитические процессы на платформе замещенных каликсаренов описаны недостаточно.

$\text{Fe}_4\text{S}_4$ ,  $\text{MoP}_4$ ,  $\text{MoN}_4$  и Fe-Mo модели являются биомиметиками нитрогеназ, фиксирующими азот из атмосферы. Возможно, аналогичные кластеры или окружения металла также могут фиксировать и молекулы фосфора  $\text{P}_4$ , и, соответственно, использоваться для детоксикации фосфора.

Недавно биологические и биомиметические методы обеспечили возможность новых путей получения наноматериалов. Уникальные биологические и биомиметические синтезы продемонстрировали мощную платформу для реализации специфических реакций, которые не могут протекать по обычным путям. С точки зрения экологической чистоты, биологические или биомиметические синтезы наноматериалов соответствуют «зеленой» химии, использующей экосовместимые восстановители и нетоксичные блокирующие лиганды в водном растворе. Кроме того, регулируя некоторые из факторов биохимических реакций, такие как pH и ионная сила, можно создать возможности для удобного управления биологическим или биомиметическим синтезом наноматериалов.

Таким образом, можно предположить, что конструирование новых биомиметических каталитических систем, подражающих действию металлоэнзимов и биологических нанореакторов, должно строиться на основе каркасных структур, содержащих координирующие P,N,S-атомы, связывающиеся с атомами никеля или другого металла, и образующие некоторые полости во второй координационной сфере из макроциклов, замещенных каликсаренов и редокс-активных «неинноцентных» лигандов. В частности, для P,N-содержащих среднециклических лигандов достаточно легко осуществимо введение дополнительных донорных групп различного характера (пиридинных, циано-групп, различных гетероароматических N,O,S-содержащих фрагментов), связанных с гетероатомами напрямую либо боковыми цепями различного характера и гибкости, что позволяет регулировать донорность фосфиновых центров и обеспечивать дополнительные координационные взаимодействия с ионами металлов, в том числе и приводящие к образованию координационно-полимерных и металломакроциклических структур, имеющих полости. В случае P,N-содержащих макроциклов связывание фосфиновых центров (либо циклических дифосфиновых фрагментов) может быть осуществлено спейсерами различной длины и подвижности (в том числе содержащими дополнительные донорные центры), обеспечивающими различные возможности как для координации металлов атомами трехвалентного фосфора, так и для участия других донорных центров (в первую очередь атомов азота) во второй координационной сфере ионов металла, причем достаточно длинные и гибкие спейсеры позволят изменить конформацию исходного лиганда (как молекулы в целом, так и фосфорсодержащих фрагментов, задающих окружение металла) при комплексообразовании для обеспечения наиболее эффективного связывания. Такие структуры обеспечат редокс-превращения малых молекул, например,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}^+$ , других ( $\text{P}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) самопроизвольно или при низких перенапряжениях. При моделировании новых молекулярных электрокатализаторов этого типа необходимо придерживаться нескольких подходов, а именно, условно делить структуру катализатора

на три части: первую, вторую координационную сферы и внешнюю координационную сферу. Удачная модификация каждого из этих участков позволяет в той или иной степени повысить каталитическую активность комплекса. Безусловно, в виду ключевой роли основного центра в процессах присоединения и переноса протона/водорода интерес представляет исследование возможности введения в молекулу катализатора других основных центров и изучение их роли в каталитическом процессе. Единственным примером, подобной модификации катализатора дополнительными участками, способными к протонированию, являются комплексы никеля с N-замещенными в пара положении аминокислотными остатками циклическими аминотетрафосфинами. Действительно, введение аминокислотных остатков, содержащих множество функциональных групп, способных присоединить протон, более чем в 5 раз повысило каталитическую эффективность металлокомплекса в реакции выделения водорода, однако, удаленность их от металлического центра не позволяет оценить их участие в каталитическом цикле. К тому же обороты каталитического цикла, полученные для них в безводной среде, по-прежнему низкие и не сопоставимы с природными аналогами. Механизмы действия таких металлокомплексов требуют дальнейших исследований.

С одной стороны, кажется абсурдным попытаться скопировать такой целый сложный фермент. Это невозможно и было бы слишком дорого в полном противоречии с законченностью биомимической/биоинспирированной химии, которая в основном стремится получать простые, но еще активные, и дешевые формы ферментов, даже если признано, что за упрощение заплачено определенной потерей активности. С другой стороны, нужно лучше понимать на молекулярном уровне, что делает этот частный фермент настолько селективным и настолько активным.

В ИОФХ им.А.Е.Арбузова в лабораториях металлокомплексных соединений и электрохимического синтеза впервые проведено комплексное исследование, направленное на решение проблемы, связанной с выбором структур лигандов и комплексов на их основе, позволяющих осуществлять в мягких условиях редокс-процессы окисления-восстановления водорода  $\text{H}_2/\text{H}^+$  (в подражание гидрогеназам), окислительное присоединение и восстановительное присоединение – превращения на матрице металлокомплекса под действием электронов.

Для разработки новых каталитических систем на основе биомиметических линейных и макроциклических каркасных структур проведены исследования влияния структуры среднециклических (7- и 8-членных) хелатирующих N-содержащих лигандов, присутствия разнообразных вспомогательных донорных групп в их боковых цепях при гетероатомах и включения данных хелатирующих фрагментов в макроциклические каркасы различной жесткости на каталитические свойства металлокомплексов на их основе в данных процессах (выделения водорода и/или его окисления) (рис.3).

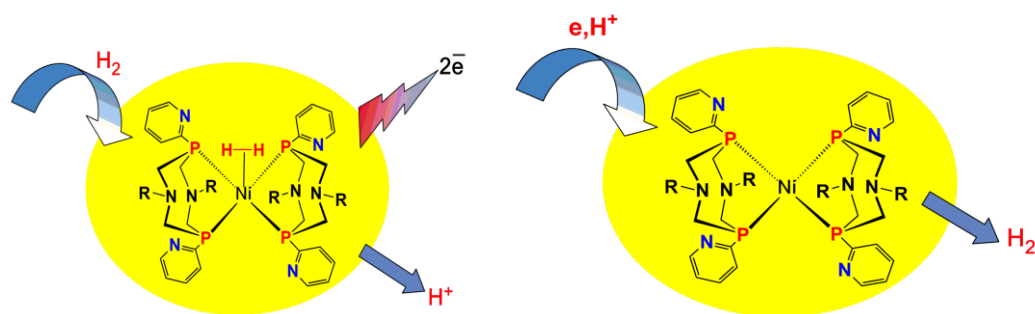


Рис. 3. Комплексы никеля с диазадифосфациклооктановыми лигандами в реакциях выделения водорода и/или его окисления

Принципиальная новизна решений состоит в использовании совокупности методов классической органической химии, электрохимии, ЭПР, сканирующего зондового микроскопа с электрохимической приставкой и ядерного магнитного резонанса для разработки новых подходов к созданию гибридных систем металл-органический каркас, моделирующих природные аналоги энзимов-катализаторов-гидрогеназ и др. Для синтеза среднециклических P,N-содержащих гетероциклов были использованы конденсации типа Манниха в системах первичный фосфин (вторичный дифосфин) – формальдегид – первичный амин, результат которых определяется строением исходных реагентов и условиями реакции, в первую очередь стехиометрическим соотношением реагентов. Для синтеза P,N-содержащих макроциклов использованы аналогичные конденсации с участием бифункциональных реагентов (дифосфинов и диаминов) с пространственно разделенными реакционными группами в условиях, благоприятных для протекания ковалентной самосборки. Для синтеза металлокомплексов лигандов использовано их прямое взаимодействие с солями переходных металлов либо их производными, содержащими легкоухватывающиеся лиганды [40].

В ходе исследования впервые проведено систематическое исследование электрохимических и каталитических свойств новых никелевых и кобальтовых комплексов с циклическими восьмичленными аминотетрафосфинами с фенильными и *o*-пиридилными заместителями при атоме фосфора и сопоставление их свойств с известными комплексами, близкими по природе, а также никелевых комплексов с тетрофосфорилированными калекс[4]резорцинами. Впервые получены спектры сигналов ЭПР Ni(I) парамагнитных комплексов с циклическими аминотетрафосфинами, образующихся в ходе электрохимического восстановления при потенциале первого пика всех металлокомплексов. Предположена димерная форма существования Ni(I) восстановленных комплексов в растворе. Установлена существенно более высокая каталитическая активность в реакции выделения водорода из кислот никелевых комплексов с *o*-пиридилным заместителем при атоме фосфора, по сравнению с аналогичными фенилзамещенными металлокомплексами. Впервые показана возможность участия дополнительного основного центра в электрокаталитической реакции выделения водорода, что приводит к существенному изменению механизма каталитического процесса [40-42].

Неожиданно было обнаружено, что пришивка биоинспирированного катализатора к углеродной нанотрубке сильно улучшила его стабильность и, таким образом, его активность в обеих реакциях (выделения водорода и его окисления), хотя пока неясно, почему (рис.4) [43-44]. До сих пор непонятно, каким образом пришивка к углеродным нанотрубкам способствует улучшению этого, хотя вполне вероятно, что их замечательная электронная проводимость оптимизирует электрический контакт между катализатором и электродом, что играет важную роль.

Можно предположить, что в некотором роде углеродпроводящие нанотрубки имитируют электрическую линейную цепь, обеспеченную электрон-переносчиками железо-серными кластерами, которые в энзимах связывают углубленные активные участки с поверхностью белка. Мы обнаружили, что модификация поверхности электрода углеродными нанотрубками дает тот же эффект, но несколько меньше.

Предварительные исследования комплексов никеля в качестве со-катализаторов окисления водорода в реальной топливной ячейке (рис.5) показали увеличение плотности тока топливной ячейки до ~52% (Рисунок 6). Эти данные отражают перспективность использования никель(II) комплексов с пиридилсодержащими 1,5-диаза-3,7-

дифосфациклооктанами в качестве катализаторов процессов окисления/выделения водорода.

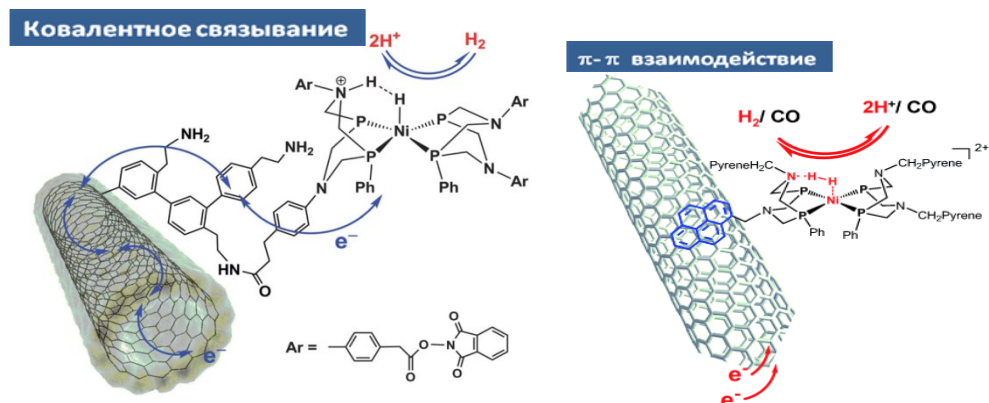


Рис.4. «Пришивка» бимиметического катализатора к углеродным нанотрубкам

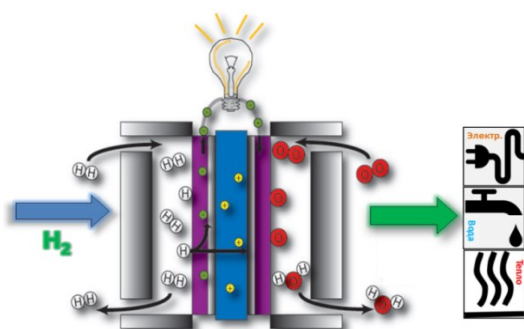


Рис.5. Топливные элементы

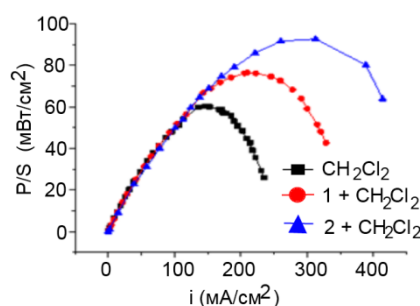


Рисунок 6. Диагностическая кривая топливного элемента с  $4,0 \text{ мг/см}^2$  Pt/Nf MEA после добавления к  $10 \text{ мкл CH}_2\text{Cl}_2$   $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л раствора комплексов 1 и 2 в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в анодное пространство.

Испытание данных органических катализаторов в топливном элементе показало, что они более эффективны, чем известный литературный аналог (рис.7) [45-46]

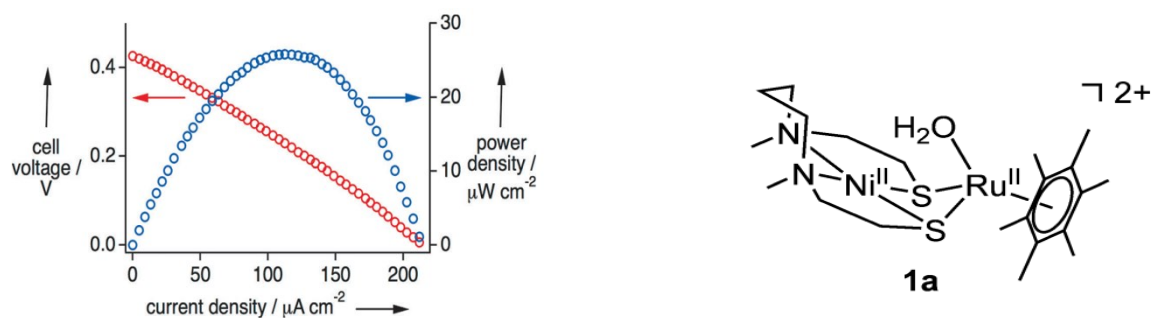


Рис.7. Известный аналог Мацумото [46-47].

В заключение можно сказать, что тестирование эффективности ряда комплексов никеля с P,N-циклическими лигандами, потенциальных катализаторов в водородных топливных элементах, в реакции окисления H<sub>2</sub> в координационной сфере-полости катализатора или его выделения, демонстрирует высокий потенциал выбранных структур металлокомплексных катализаторов. Причем не только с практической точки зрения, как заменителей платины (частичных или полных), но, в первую очередь, с точки зрения теоретического обоснования выбора активного катализатора, понимания функционирования и установления механизма данных сложных много электронных процессов. Особенную ценность ТЭ для арктических условий представляет практическая невосприимчивость топлива (газообразного водорода и низших спиртов) к низким температурам, а мощность работающего ТЭ также не зависит от внешней температуры. Разработка научных основ создания новых биомиметических катализаторов для мембранно-электродных блоков (МЭБ) водородных/спиртовых ТЭ, работающих при низких температурах, является чрезвычайно важной задачей.

## Литература

1. J. C. Fontecilla-Camps, A. Volbeda, C. Cavazza, Y. Nicolet, *Chem. Rev.* 2007, **107**, 4273.
2. P. M. Vignais, B. Billoud, *Chem. Rev.* 2007, **107**, 4206.
3. K. A. Vincent, A. Parkin, F. A. Armstrong, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4366.
4. J. A. Cracknell, K. A. Vincent, F. A. Armstrong, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2439.
5. A. D. Wilson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 358.
6. A. D. Wilson et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2007, **104**, 6951.
7. U. J. Kilgore et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5861.
8. A. Le Goff et al., *Science*, 2009, **326**, 1384.
9. X. Hu, B. S. Brunschwig, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8988.
10. P.-A. Jacques, V. Artero, J. Pécaut, M. Fontecave, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2009, **106**, 20627.
11. V. Artero, M. Fontecave, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1518.
12. J. L. Dempsey, B. S. Brunschwig, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1995.
13. T. Liu, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 7008.
14. F. Gloaguen, T. B. Rauchfuss, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 100.
15. S. Kaur-Ghumaan, L. Schwartz, R. Lomoth, M. Stein, S. Ott, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 8033.
16. A. M. Appel, D. L. DuBois, M. R. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12717.
17. Ю. Г. Будникова. *Успехи химии*, 2002, **71**, 127-158
18. A. Jutand. *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2300–2347
19. A. A. Karasik, A. S. Balueva, O. G. Sinyashin, *C. R. Chimie*, 2010, **13**, 1151
20. Musina, E.I., Karasik, A.A., Sinyashin, O.G. *Eur. J. Inorg. Chemistry*, 2012, **11**, 1857
21. Latypov, S.K., Karasik, A.A., Sinyashin, O.G. *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 3182
22. M. Fontecave, V. Artero. *Comptes Rendus Chimie*, 2011, **14**, 362-371.
23. M. Fontecave. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 4016 -4019.
24. S. Canaguier, M. Fontecave, *Dalton Trans.*, 2008, 315.
25. C. Tard, C.J. Pickett, *Chem. Rev.* 2009, **109**, 2245.
26. B.E. Barton, D.L. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 6942
27. S. Ogo, R. Kuroki, *Science*, 2007, **316**, 585.
28. Y. Oudart, V. Artero, J. Pe'caut, M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 4334.

29. Y. Oudart, V. Artero, J. Pe'caut, C. Lebrun, M. Fontecave, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 2613
30. S. Canaguier, L. Vaccaro, V. Artero, R. Ostermann, J. Pe'caut, M. Field, M. Fontecave, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 9350
31. Y. Oudart, V. Artero, L. Norel, C. Train, J. Pe'caut, M. Fontecave, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 2866
32. L. Vaccaro, V. Artero, S. Canaguier, M. Fontecave, J.M. Field, *Dalton. Trans.*, 2010,
33. A. Le Goff, M. Fontecave. *Science*, 2009, **326**, 1384-1387.
34. C.J. Curtis, D.L. DuBois, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 216
35. A.D. Wilson, D.L. DuBois, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 358
36. A.D. Wilson, M.R. DuBois, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2007, **104**, 6951
37. M. R. Dubois, D.L. Dubois, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1974
38. M.R. DuBois, D.L. DuBois, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 62
39. E. L. Fernandez, S. Horvath, Sh. Hammes-Schiffer. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 3171–3180
40. E. I. Musina, V. V. Khrizanforova, I. D. Strelnik, M. I. Valitov, Yu. S. Spiridonova, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, M. K. Kadirov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, Yu. H. Budnikova, A. A. Karasik, O. G. Sinyashin. *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 3169-3182.
41. Yu. H. Budnikova, V. V. Khrizanforova, R. M. Galimullina, A. A. Karasik, E. I. Musina, A. R. Burirov, O. G. Sinyashin, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2013, **188**, 84–90.
42. В. В. Хризанфорова, Ю. Г. Будникова, И. Д. Стрельник, Э. И. Мусина, М. И. Валитов, А. А. Карасик, О. Г. Синяшин. *Изв. АН, Сер. хим.*, 2013, 1003-1009.
43. A. Le Goff, et al., 2009. *Science*, 326, 1384
44. P.D. Tran, et al., *Angewandte Chemie*, 2011, **123**, 1407–1410.
45. T. Matsumoto, K. Kim, Ogo S. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 2011, **50**, 11202.
46. T. Matsumoto et al. *ChemCatChem*. 2013, **3**, 1–7.