**Супрамолекулярные клатраты в промышленности и быту**

Андрей Шевельков

Партитуру химии надо не просто исполнить, ее надо сочинить!

Жан-Мари Лен

Сколько вы обычно носите в сумке или в кармане ключей? Наверняка, у вас есть ключ от внешней и внутренней дверей квартиры; скорее всего – от почтового ящика; ну а у тех, кто водит машину, еще, как минимум, найдется пара ключей. Но сколько бы их ни было, каждый ключ подходит только к строго определенному замку – в этом-то и заключается смысл существования ключа (и замка тоже). Оказывается, на аналогичном принципе «ключ – замок» основана способность биологических молекул к самоорганизации и селективному взаимодействию с другими частицами, называемая молекулярным распознаванием. Только благодаря этой способности возможно, например, образование двойных спиралей ДНК или возникновение – в ответ на попадание чужеродного тела в организм – иммунных реакций, заключающихся в синтезе специальных белков для нейтрализации «непрошенных гостей». Стремление исследователей реализовать такие процессы в искусственно созданных системах было настолько велико, что привело к формированию на рубеже 80...90-х годов отдельной области химии, названной французским ученым, лауреатом нобелевской премии, Ж.-М. Леном супрамолекулярной химией.

**Супрамолекулярная химия**

Супрамолекулярная химия – раздел химии, описывающий сложные образования, которые являются результатом ассоциации двух и более химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами. Супрамолекулярная химия – химия молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей.

Современная супрамолекулярная химия изучает процессы молекулярного распознавания и селективного связывания молекул в так называемые супрамолекулы и супрамолекулярные ансамбли. Супрамолекулы представляют собой отдельные крупные образования, состоящие из большого, но обязательно конечного числа молекулярных олигомеров. В то же время супрамолекулярные ансамбли, к которым относятся мембраны, везикулы, мицеллы, дендримеры, блоксополимеры, клатраты, являются полимолекулярными системами, возникающими в результате спонтанной ассоциации компонентов и обладающие определенной пространственной организацией, с которой часто связаны уникальные физико-химическими свойства.

Образование супрамолекул подразумевает комплементарность (геометрическую и химическую взаимодополняемость) составляющих ее элементов, называемых молекулярными рецептором и субстратом. Во всех супрамолекулярных системах рецептор (хозяин) содержит молекулярные центры (точно так же как замок – замочную скважину), нацеленные на селективное связывание определенного субстрата – «ключа» (или «гостя»).

Как и в обычной химии, для связывания молекул должны возникнуть определенные взаимодействия, за счет которых произойдет упорядочение в пространстве молекулярных блоков и сформируется супрамолекулярная «архитектура». Однако, в отличие от привычных нам молекул, в которых атомы объединены ковалентными или ионными связями, в супрамолекулах удерживание отдельных фрагментов происходит за счет невалентных межмолекулярных взаимодействий, к которым относятся водородные связи, электростатические силы, лиофильные и лиофобные взаимодействия.

Почему же супрамолекулярные системы не распадаются на составные части, спросите вы – ведь энергия таких взаимодействий на 1...2 порядка ниже энергии валентных связей? Конечно, если подвесить тяжелый предмет на тонкой ниточке, то она обязательно порвется, однако если таких нитей будет много, нагрузка распределится между ними равномерно – получится прочный канат. Вот и в случае слабых связей в ансамблях, когда их становится много, это приводит к образованию устойчивых и вместе с тем гибко изменяющих свою структуру ассоциатов. Такое сочетание прочности и способности быстро и обратимо реагировать на внешние воздействия является характерной чертой всех биологических молекулярных систем – нуклеиновых кислот, ферментов, белков.

Однако супрамолекулярная химия далеко не ограничивается биологическими системами – аналогичные принципы действуют и при образовании неорганических комплексных соединений типа «гость – хозяин». К примеру, в случае краун-эфиров наличие кислородных центров дает возможность образования устойчивых комплексов с ионами металлов, селективность к которым строго определяется соответствием размера металла объему внутренней полости цикла.

Рис. 1. Супрамолекулярные соединения как «молекулярные сита»

Для супрамолекулярных систем важнейшим является принцип комплементарности: геометрическое, топологическое и зарядовое соответствие гостя и хозяина. Размер полости хозяина определяет размер «желанного гостя»; чем точнее соответствие «гость – хозяин», тем выше устойчивость ансамбля.

**Область применения супрамолекулярных соединений**

В настоящее время новая область неорганической химии – химия клатратов и соединений внедрения – активно развивается, внося огромный вклад, как в фундаментальные знания, так и в практические разработки новых материалов. Это обусловлено тем, что уже сегодня супрамолекулярные системы находят широкое применение в сорбции и селективном катализе, рассматриваются в качестве наиболее перспективных кандидатов для захоронения радиоактивных отходов и разработки лекарственных препаратов нового поколения. Так, если помимо центров распознавания и связывания рецептор содержит другие функциональные группы, то после образования супрамолекулярной системы он может выступать в роли носителя, осуществляя направленный транспорт связанного с ним субстрата в определенные области организма.

Рис. 2. Супрамолекулярные соединения как потенциальные кандидаты для водородных аккумуляторов

Одна из более «прагматичных» и приземленных областей применения супрамолекулярных соединений – термоэлектрические материалы, которые уже сейчас можно подержать в руках. Такие экзотические материалы, создаваемые отечественными учеными, могут произвести научную революцию и стать серьезной статьей дохода. К последнему вплотную подошла группа профессора Андрея Владимировича Шевелькова и его коллег из лаборатории направленного неорганического синтеза химического факультета МГУ, синтезирующих и исследующих супрамолекулярные клатраты, которые могут стать основой для термоэлектрических материалов нового поколения.

**Фононное стекло, электронный кристалл**

Над материалами, которые максимально могли бы охлаждать активный элемент, ученые работают столько, сколько существует полупроводниковая электроника – основа всех умных приборов. При этом от них пытаются добиться противоречащих друг другу требований – хорошей электропроводности и аномально низкой теплопроводности, чтобы тепло, похищенное у активного элемента электрическим током, отводилось в сторону и не возвращалось обратно.

О появлении по-настоящему мощных охлаждающих термоэлектрических материалов в науке заговорили после того, как в начале 90-х годов прошлого века появилась гипотеза американского ученого Слэка. Он не просто заявил о вероятности создания веществ с парадоксальными свойствами, но даже прописал механизм, по которому они могли бы работать.

Термоэлектрики такого уровня могли бы быть созданы на основе сложных химических соединений – супрамолекулярных ансамблей из атомов двух типов – «хозяев» и «гостей». Молекулы хозяина представляют собой решетку, построенную из прочных ковалентных связей. В ее пустотах располагаются подвижные атомы или молекулы гостя, способные колебаться внутри предназначенного для них объема. Их быстрое движение рассеивает фононы, которые служат проводниками тепла, тем самым, снижая теплопроводность. При этом поведение гостя никак не сказывается на электропроводности хозяина – ее обеспечивают электроны, перемещающиеся по ковалентным связям каркаса. Благодаря тому, что объединенные в один молекулярный ансамбль элементы действуют обособленно, появляется возможность оптимизировать свойства каждого из них. Тип таких веществ Слэк назвал фононным стеклом – электронным кристаллом. Однако, закинув удочку, он не дал главного ответа – какие вещества могли бы отвечать таким требованиям – и оставил химиков ломать голову над осуществлением этой замысловатой гипотезы.

Термоэлектрические клатраты. Настоящее и будущее

Как ни странно, ответ на загадку, брошенную американским физиком, был практически готов. Свойствам загадочного фононного стекла отвечали так называемые клатраты – соединения, существующие в природе, над изучением которых химики работали не один десяток лет. Правда, занимались они ими скорее из любопытства. Пытались понять, можно ли повторить их структуру, совмещая различные элементы. Самая первая попытка показала, что такие вещества получить вполне реально: первым подопытным стал щелочной металл [натрий](http://n-t.ru/ri/ps/pb011.htm), заключенный в решетку из атомов [кремния](http://n-t.ru/ri/ps/pb014.htm), за ним последовал [йод](http://n-t.ru/ri/ps/pb053.htm), помещенный в клетку, которая состоит из [олова](http://n-t.ru/ri/ps/pb050.htm) и [фосфора](http://n-t.ru/ri/ps/pb015.htm). Когда серия экспериментов удалась, ученые задумались над тем, какую выгоду можно извлечь из соединений нового типа.

Концепция нового класса материалов «фононное стекло, электронный кристалл» – вещества, которые могут проводить электричество так же хорошо, как кристаллический проводник, а тепло – так же плохо, как стекло (Слэк, 1995). Типичные свойства существующих полупроводниковых термоэлектрических клатратов:

малая ширина запрещенной зоны – 0,05...0,2 эВ;

высокая электропроводность – до 700 (мОм·см)–1 при комнатной температуре;

увеличение электропроводности с ростом температуры;

высокая подвижность и концентрация носителей – до 2000 см2/В·с и 1018 1/см3 при комнатной температуре;

высокие значения коэффициента Зеебека до 300 мкВ/К при комнатной температуре.

«О существовании клатратов мы знали, по поводу их свойств написано немало книг, – рассказывает профессор МГУ, доктор химических наук Андрей Шевельков. – Они повторяют по своему строению некоторые формы существования воды, льда, когда в нем находятся жесткозаключенные примеси. Скажем, те соединения, которые мы изучаем, часто похожи на залежи метана во льду на дне Мирового океана. В замороженном виде вода создает кристаллическую решетку, в которой и заключены молекулы метана».

Если в гидратах основу трехмерной кристаллической решетки составляют молекулы воды, то в полупроводниковых клатратах в ход идут атомы кремния, олова, германия, причем частично они могут быть заменены на непереходные элементы, например, алюминий или теллур.

«На самом деле, перспективными термоэлектриками являются полупроводниковые клатраты, а вовсе не привычные газовые гидраты. Особенностью полупроводниковых клатратов является то, что каркас всегда несет на себе электрический заряд. В большинстве соединений этот заряд отрицателен, то есть каркас служит полимерным анионом».

Естественно, для компенсации заряда необходимо присутствие катионов. Поэтому в качестве атомов-гостей в кристаллическую решетку «приглашают» щелочные металлы, за исключением лития, а также стронций, барий и европий. В том случае, если каркас заряжен положительно, то гостями-анионами служат галогены за исключением фтора, или теллур. В результате атомы гостя в клатратах размещены в пустотах каркаса хозяина таким образом, что имеют очень много соседей на больших расстояниях. Следовательно, их позиции в центре клатратного полиэдра не слишком хорошо фиксированы, и эти атомы получают возможность двигаться внутри ограниченного объема. Колебательное движение происходит с определенной частотой, которая совпадает с частотой распространения фононов – носителей тепла. При этом происходит резонансное рассеяние фононов, и тепло перестает распространяться по кристаллическому твердому телу, как если бы это было стекло.

Чтобы синтезировать столь сложное по структуре и свойствам вещество, одних химических реакций недостаточно – требуется учитывать много факторов, воспроизводить уникальную среду для взаимодействия элементов. Наши специалисты держат свои методы в секрете.

«В мире насчитывается порядка семи научных групп, которые занимаются этим классом веществ, три из них работают в США. У каждой группы свои методы работы, каждая работает с определенными веществами. Однако нам есть, чем гордиться – на сегодняшний день мы достигли лучших показателей по уменьшению теплопроводности полупроводников, а это важный шаг на пути к созданию эффективного материала».

Мерой эффективности термоэлектрических материалов является безразмерный показатель добротности, который в частности зависит от соотношения электропроводности и теплопроводности. Из большого набора соединений, доступных на сегодняшний день отечественным специалистам, по крайней мере, три имеют значения теплопроводности, в три с половиной раза меньшие (лучшие), нежели любой из коммерчески используемых материалов. Если же эти вещества, которые внешне представляет собой мало чем интересный серый порошок, удастся довести до ума и превратить в материал, то вполне можно ожидать революции на рынке полупроводников.

Сегодня полупроводники – востребованный и многоликий «товар». По данным Ассоциации полупроводниковой промышленности, мировые продажи полупроводников только за два первых месяца этого года превысили 40 миллиардов долларов. Что, впрочем, неудивительно. Термоэлектрические материалы применяют для охлаждения процессоров в современных ноутбуках и компьютерах, а потому даже небольшой прогресс в этой области сулит серьезную выгоду.

Что говорить о супрамолекулярных клатратах, которые при их превращении в полноценный материал могут произвести революцию. Для начала может появиться новая область техники – супрамолекулярная электроника. То есть полупроводники нового поколения смогут охлаждать активный элемент настолько, чтобы в ход шли сверхпроводники – а значит, скорости, с которыми работают современные машины, возрастут в разы.

Супрамолекулярным клатратам найдется применение и в быту. Дело в том, что термоэлектрические материалы уже применяют в портативных холодильниках. Однако они не способны охлаждать крупные камеры, так что по старинке в бытовых и промышленных холодильниках используют хладагенты. Они же, по словам экологов, наносят существенный вред окружающей среде, разрушают озоновый слой со всеми вытекающими отсюда глобальными потеплениями. Заменив хладагенты полупроводниковыми охлаждающими элементами, мы получим надежные, экологически безопасные, да к тому же тихие холодильники, поскольку компрессор в этом случае тоже не понадобится.

**Список литературы**

Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Пер. с англ.– Новосибирск: Наука, 1998.

Стойков И.И. Начала супрамолекулярной химии. – Казань: ООО «Регентъ», 2001.