



ФРИЦЬКИЙ

Ігор Олегович —

академік НАН України, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка

МЕТАЛООРГАНІЧНІ КАРКАСИ — НОВИЙ КЛАС ПОРИСТИХ РЕЧОВИН ТА ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

**Стенограма доповіді на засіданні
Президії НАН України 30 грудня 2025 року**

Доповідь присвячено металоорганічним каркасам — новому інноваційному класу кристалічних сполук, які характеризуються контрольованою пористістю та можливістю селективної взаємодії з хімічними субстратами, що забезпечує їхній значний потенціал і перспективність використання для створення нових функціональних матеріалів цивільного і спеціального призначення. Розглянуто внесок українських наукових шкіл у розвиток цієї актуальної галузі. Окреслено перспективні напрями подальших досліджень металоорганічних каркасів і сфери їх практичних застосувань.

Шановний Анатолію Глібовичу!

Шановні члени Президії, присутні!

8 жовтня 2025 р. Шведська королівська академія наук оголосила про присудження Нобелівської премії з хімії Сусуму Кітагаві (Susumu Kitagawa), Річарду Робсону (Richard Robson) та Омару Ягі (Omar M. Yaghi) за розроблення металоорганічних каркасних (МОК, або англ. MOF) структур. Це стало визнанням успіхів у галузі, яка протягом останніх трьох десятиліть перетворилася з академічної екзотики на одну з найдинамічніших тематик сучасної хімії та матеріалознавства. Стратегічне значення цього напрямку підтверджується стрімким зростанням кількості публікацій та синтезованих сполук, а найголовніше — підвищенням інвестиційної та ринкової привабливості МОК, про що свідчить прогнозоване збільшення обсягу світового ринку з нинішніх \$500 млн до \$1,5—2,5 млрд до 2030 р. На сьогодні синтезовано вже близько 100 тис. МОК, які вражають різноманіттям архітектур, форм та розмірів пор і каналів та охоплюють широкий спектр потенційних застосувань.

Що ж таке металоорганічні каркаси? Найпростіше уявити їх як кристалічні губки молекулярного масштабу, утворені металевими вузлами та жорсткими органічними балками (або лінкерами), що разом формують регулярну тривимірну кристаліч-

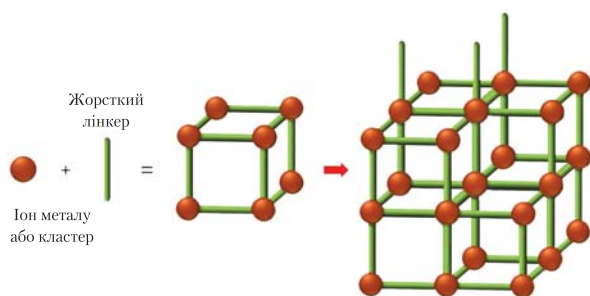


Рис. 1. МОК утворюються шляхом самоорганізації будівельних блоків — іонів/кластерів металів та органічних з'єднувальних лігандів (лінкерів)

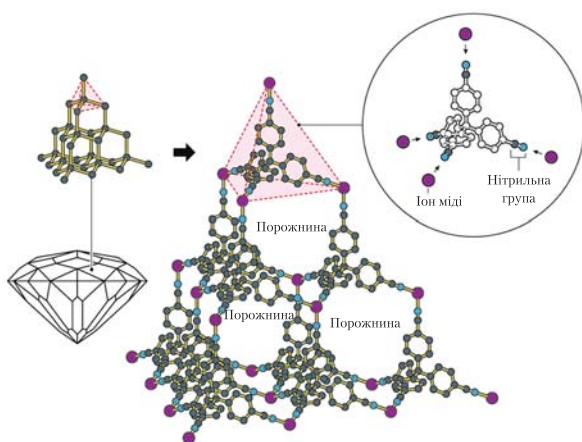


Рис. 2. Перший металоорганічний каркас, синтезований Річардом Робсоном

ну архітектуру з упорядкованою системою пор і каналів (рис. 1). Формально це координаційні полімери пористої будови.

Втім, ідея координаційних полімерів не нова. Про них знали ще задовго до появи МОК, а деякі їхні тривимірні каркасні представники, зокрема жовта та червона кров'яні солі, пігмент берлінська лазур, відомі вже понад двісті років. Ці сполуки мають каркасну будову, проте вони є щільними й непористими, оскільки формуються шляхом самоорганізації іонів заліза, що займають вершини кубів, і дуже коротких лінкерів — ціанід-іонів, які утворюють ребра цих кубів, не залишаючи простору для пор.

А що буде, якщо замінити такі короткі неорганічні «цеглинки» на довгі та жорсткі орга-

нічні молекули, наприклад залишки терефталевої кислоти? Тоді такі «балки», з'єднуючись за допомогою металевих вузлів, фізично не зможуть ущільнитися й неминуче сформують каркас із вільним простором та регулярною системою пор.

Інтуїтивно ця логіка видається досить простою. Однак справжній прорив полягав у тому, щоб підняти інтуїцію до рівня архітектурного принципу. І саме це зробив нобелівський лауреат Річард Робсон. Він запропонував діамант як ідеальну модель тривимірного каркаса. Ще в 1974 р. Р. Робсон продемонстрував, що тетраедричну топологію діаманта можна відтворити в координаційному полімері, замінивши атоми вуглецю на іони металів, а ковалентні зв'язки — на жорсткі органічні містки, зберігаючи при цьому ту саму просторову сітку. Практична реалізація його ідеї відбулася в 1989 р. Із застосуванням класичного інструментарію координаційної хімії Р. Робсон уперше синтезував відкриті каркасні структури на основі іонів міді та тетраедричних органічних молекул (рис. 2).

Подальший розвиток надав цим структурам функціональності. Сусуму Кітагава показав, що такі каркаси здатні до оборотної адсорбції газів, а також увів концепцію «гнучких» МОК, структура яких може змінюватися під дією гостей молекул (рис. 3).

Омар Ягі пішов далі й створив надзвичайно стабільні каркасні матеріали, зокрема канонічний MOF-5, в якому тетраедричні поліметалічні кластери $[Zn_4O]^{6+}$ виконують роль вузлів і з'єднуються жорсткими дикарбоксилатними лінкерами (рис. 4). В результаті їх самоорганізації формується регулярна тривимірна кубічна ґратка з упорядкованою системою пор, що забезпечує рекордно високу питому поверхню.

Пізніше на цій основі О. Ягі сформулював концепцію ретикулярної хімії: варіюючи металеві вузли та органічні лінкери, можна створювати цілі сімейства перфорованих структур з однаковою базовою топологією, але різними розмірами пор і функціональними властивостями.

Крім окремих іонів металів координаційними вузлами можуть бути, як у випадку MOF-5, стійкі поліметалічні кластери — так звані

Рис. 3. Створений Су-суму Кітагавою «гнучкий» МОК, здатний до оборотної адсорбції газів

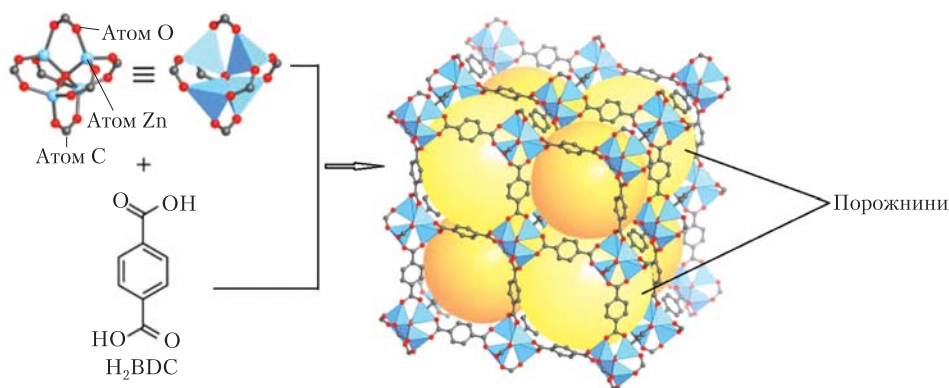
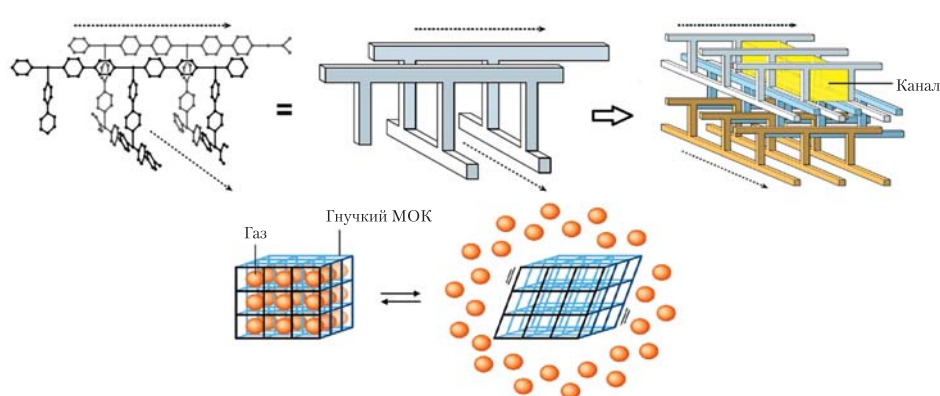


Рис. 4. Створений Омаром Ягі стабільний MOF-5 з рекордно високою питомою поверхнею, в якому вузли — тетраедричні поліметалічні кластери $[Zn_4O]^{6+}$ — з'єднані жорсткими дикарбоксилатними лінкерами

вторинні будівельні блоки, використання яких значно збільшує різноманіття архітектур МОК і варіабельність розмірів та форм пор. Зважаючи на величезну кількість можливих органічних лінкерів загальне число потенційних комбінацій каркасів оцінюється величиною близько 10^{100} , тобто приблизно на 20 порядків більшою, ніж оціночна кількість атомів у Всесвіті.

Металоорганічні каркаси надають широкі можливості для практичного застосування — від селективного поглинання та зберігання газів до очищення води й каталізу хімічних перетворень. На сьогодні вже комерціалізовано кілька десятків МОК, деякі з яких виробляють у промислових масштабах. Так, MOF-303 можна використовувати для добування питної води з повітря в посушливих умовах, а MIL-101 із гігантськими порожнинами може зберігати великі обсяги водню або вуглекислого газу, його можна також застосовувати для каталізу роз-

кладання нафти чи антибіотиків у забрудненій воді. UiO-67 здатний поглинати з води так звані «вічні хімікати» — перфторалкільні сполуки (PFAS) — забруднювачі, що стали глобальним екологічним викликом. ZIF-8 використовують для вилучення рідкісноземельних елементів зі стічних вод. CALF-20 має виняткову здатність поглинати вуглекислий газ, а NU-1501 оптимізовано для безпечного зберігання та вивільнення водню за нормального тиску (рис. 5).

В Україні дослідження в галузі МОК розвиваються ще з 1990-х років, від самого зародження цього напрямку у світі, і спираються на фундамент, закладений класичними науковими школами координаційної хімії академіків К.Б. Яцимирського та В.В. Скопенка. Провідними центрами цих досліджень є Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України та Київський національний університет імені Тараса Шевченка.

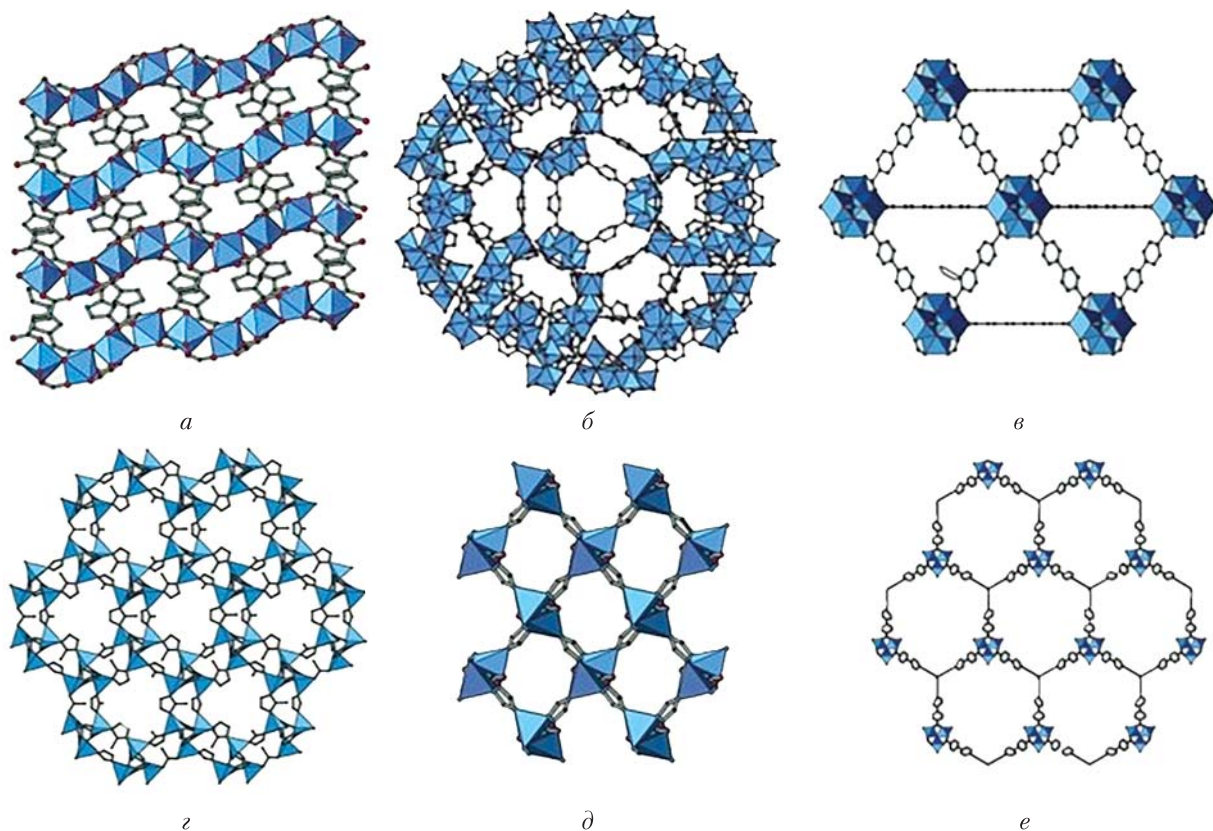


Рис. 5. Приклади МОК, які мають практичне використання: *a* — MOF-303 для адсорбції водяної пари в посушливих умовах; *b* — MIL-101 для каталізу розкладання нафти чи антибіотиків у забрудненій воді, зберігання H_2 чи CO_2 ; *в* — UiO-67 для поглинання PFAS з води; *г* — ZIF-8 для вилучення рідкісноземельних елементів зі стічних вод; *д* — CALF-20 для поглинання CO_2 ; *e* — NU-1501 для зберігання та вивільнення H_2 за нормального тиску

Характерними особливостями досліджень українських учених у галузі металоорганічних каркасів є зосередженість на вивченні процесів утворення МОК з використанням масивних вторинних будівельних блоків на основі макроциклічних сполук та багатоядерних металевих кластерів, а також створення мультифункціональних МОК, у яких здатність до сорбції газів або гостьових молекул поєднується з іншими корисними властивостями.

В Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України під керівництвом академіка НАН України В.В. Павліщука та членів-кореспондентів НАН України Я.Д. Лампеки і С.В. Колотилова розроблено низку інноваційних підходів до створення функціональних

МОК з контрольованою пористістю та селективністю. Показано, що структурна модифікація макроциклічних комплексів і ароматичних карбоксилатів забезпечує прогнозовані сорбційні, сенсорні й каталітичні властивості. Зокрема, створено пористі люмінесцентні МОК, здатні до вибіркового «гасіння» випромінювання при контакті з певними органічними речовинами, що відкриває перспективи для розроблення високочутливих сенсорів, а також каркаси, які проявили високу сорбційну ємність щодо йоду, що закладає підґрунтя для розроблення нових технологій селективного вилучення цього елемента.

Значну увагу в Інституті приділяють каталітичним властивостям МОК трикарбоксі-

латного типу, для яких встановлено кореляцію між доступністю пор, сорбційною здатністю та активністю в реакціях конденсації й окиснення органічних субстратів. Каталітичні дослідження МОК серії HKUST-1 виявили їхню високу активність у реакціях конденсації ароматичних альдегідів з нітрометаном (рис. 6).

У Київському національному університеті імені Тараса Шевченка розроблено нові типи функціональних МОК, що мають керовані сорбційні, оптичні, сенсорні властивості і забезпечують можливість каталітичних перетворень малих молекул. Створено сімейства МОК на основі біспіразольних і триазольних лігандів, у яких цілеспрямована модифікація функціональних груп забезпечила високу селективність сорбції вуглекислого газу, що відкриває перспективи їх застосування в технологіях уловлювання та концентрування CO₂ з промислових викидів та очищення природного газу. Отримано мікро-/мезопористі матеріали, які не лише ефективно поглинають CO₂, а й є каталізаторами його подальшого перетворення, зокрема в реакціях з епоксидами з утворенням цінних циклічних карбонатів.

У співробітництві з Інститутом фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського вперше продемонстровано можливість використання метало-краунів — стійких самоорганізованих поліметалічних аналогів краун-ефірів, як тектонів для одержання МОК. Серед отриманих каркасів є системи з пористими кристалічними ґратками, що містять пори різного розміру та форми і здатні до селективної сорбції гостьових молекул, зокрема спиртів. На основі проведених досліджень уперше запропоновано концепцію кооперативності сорбції в супрамолекулярних системах, яку нині в контексті МОК застосовують кілька наукових груп у світі, зокрема група нобелівського лауреата Сусуму Кітагави.

Одним із найбільш перспективних класів пористих металоорганічних каркасів є так звані аналоги клатратів Гофманна — координаційні полімери на основі комплексних ціанідів, заліза (II) і місткових органічних лігандів (рис. 7). У цих каркасах нерідко спостерігаються спінові переходи — явища, які при нагріванні су-

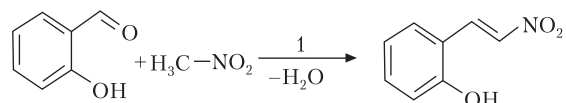
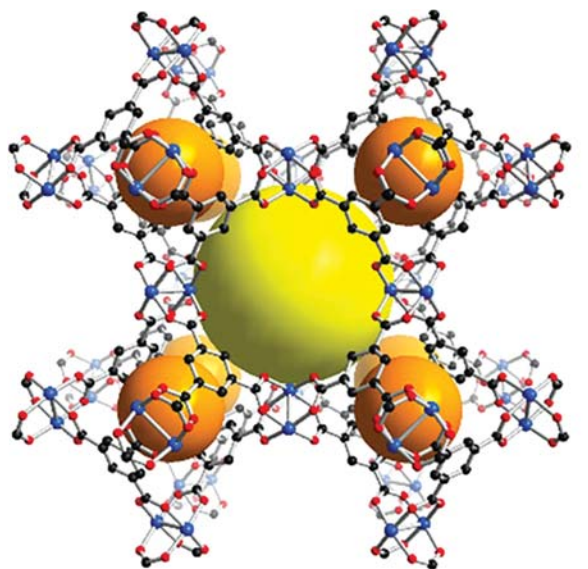


Рис. 6. МОК серії HKUST-1 з високою каталітичною активністю в реакціях конденсації ароматичних альдегідів з нітрометаном

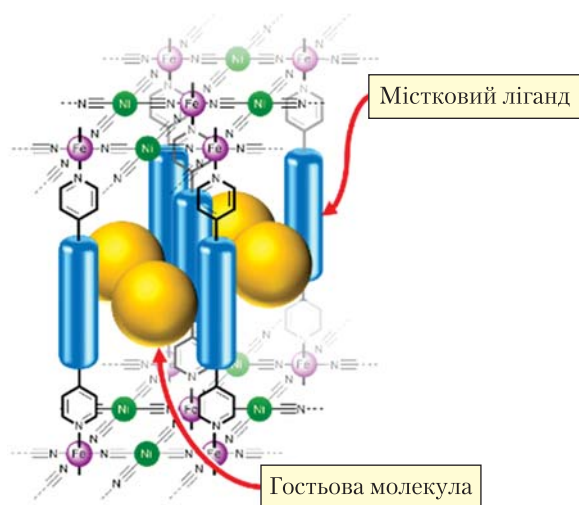


Рис. 7. Аналоги клатратів Гофманна — координаційні полімери на основі комплексних ціанідів, заліза (II) і місткових органічних лігандів

проводжуються зміненням насамперед кольору речовини (термохромний ефект), а також структурних, магнітних та електрофізичних характеристик. Спінний перехід можна ініціювати не лише підвищенням температури, а й зміненням тиску, опроміненням і, що особливо важливо, дією гостьових молекул.

Так, у клатратах на основі піридазину та комплексних ціанідів гостьові молекули води, розташовані в порожнинах каркаса, мають опосередкований вплив на спінний перехід. За наявності гостьової води спінові переходи є неповними, при вилученні води з каркасів спостерігаються повні спінові переходи, з помітним температурним зсувом петель спінового гістерезису.

Використання жорсткого лінійного місткового ліганду біспіридинбутадіїну дало змогу отримати каркасну сполуку з об'ємом пор 54 % від загального. Каркас може містити до двох гостьових ароматичних молекул на атом заліза, причому спостерігається виражена диференціація температури спінового переходу залежно від молекулярного об'єму гостя, що дає можливість розглядати цей МОК як потенційний хемосенсор.

У співпраці з Інститутом фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України вперше продемонстровано енантіоселективний гостьовий ефект при спіновому переході. Він полягає в тому, що МОК з хіральною, тобто оптично активною, компонентом може «розрізняти» дзеркальні форми однієї й тієї самої молекули. Молекули 2-бутанолу існують у «лівій» і «правій» формах, і, потрапляючи в такий МОК, вони не однаково взаємодіють з ним: одна форма, образно кажучи, «сідає» в пори краще за іншу, подібно до того, як ліва рукавичка зручніше надягається на ліву руку, ніж на праву. В результаті температура змінення кольору для цих двох випадків різниться приблизно на 2 К, що відкриває перспективи детекції оптично активних молекул.

У випадку аналога клатратів Гофманна на основі піразину та комплексного ціаніду золота спіновий перехід супроводжується дуже значним стисненням кристалічної ґратки

вздовж осі b — до 10 % у вузькому температурному інтервалі, що робить цю сполуку одним із рекордсменів за величиною негативного термічного розширення. Така перебудова приводить до істотного змінення геометрії порожнин і каналів каркаса та природно вписується в концепцію гнучких МОК. Принципово важливо, що тут гнучкість ініціюється не взаємодією з гостьовими молекулами, а температурно індукованим спіновим переходом, який є автономним механізмом керування пористістю та формою каналів, що відкриває шлях до створення функціональних перемикачів і сенсорів нового типу.

За результатами проведених досліджень розроблено технологію виготовлення термохромних матеріалів на базі МОК зі спіновим переходом та полімерних композитів на їх основі для термоконтролю в широкому діапазоні температур. Додавання барвників дозволило розширити кольорову гаму термохромного ефекту та створити матеріали зі змінною флуоресценцією при спіновому переході, які можна використовувати для захисту цінних паперів. На основі сполук зі спіновим гістерезисом розроблено термохромні мітки, в яких зміна кольору при охолодженні та нагріванні відбувається за різних температур. Їх можна використовувати для маркування упаковок харчових продуктів та фармпрепаратів. Крім того, одержані матеріали мають значний потенціал для застосування як ефективні абсорбенти або перемикачі мікрохвильового випромінювання.

Хоча металоорганічні каркаси мають унікальні властивості й значний потенціал застосування, перспективи їх подальшого розвитку потребують зваженої оцінки з урахуванням наявних обмежень. Практичному впровадженню МОК перешкоджають їхня відносно низька термічна й хімічна стабільність, особливо у вологих та кислотних середовищах, а також висока собівартість синтезу порівняно з традиційними пористими матеріалами, що стає особливо важливим під час масштабування технологій. Для біомедичних застосувань критичним є питання потенційної токсичності металів, які формують каркасну структуру, та органічних компонентів.

З огляду на ці обмеження постає закономірне запитання: чи можна вважати МОК матеріалами XXI століття, здатними здійснити революцію в матеріалознавстві? Більшість експертів, зокрема й українських, вважають це перебільшенням: серед десятків тисяч синтезованих МОК комерційно успішними стали лише одиниці, а ринок МОК за обсягом на порядки поступається ринку традиційних пористих матеріалів, зокрема цеолітів. Однак ці обмеження не применшують потенціалу метало-органічних каркасів як високоспеціалізованих, нішевих матеріалів для вирішення критично важливих завдань — селективної сенсорики, адресної доставки ліків чи вилучення специфічних забруднювачів, що окреслює головні вектори подальшого розвитку цього напрямку.

Сьогодні фокус досліджень поступово зміщується від масового пошуку нових МОК до цілеспрямованого проектування матеріалів для конкретних нішевих завдань, де їхня висока селективність і структурна керованість дають принципову перевагу над традиційними пористими матеріалами. Подальший розвиток напрямку має ґрунтуватися не лише на створенні нових каркасів, а й на подоланні наявних обмежень через інтеграцію МОК з іншими матеріалами для створення гібридних структур — композитів, плівок і покриттів, що підвищує стабільність та забезпечує адаптацію до реальних умов. Ключовими напрямками розвитку є створення високоселективних сенсорів для детекції токсичних речовин та мікрозабруднювачів, спеціалізованих каталізаторів із заданою селективністю, розроблення технологій селективного уловлювання CO₂ та очищення води, дослідження можливостей біомедичного застосування МОК та використання їх як функціональних компонентів енергетичних систем.

Особливо перспективним видається залучення методів машинного навчання та штучного інтелекту, а також автоматизованих синтетичних платформ, що відкриває шлях до навігації у «великому просторі МОК», прогнозування властивостей і прискореного пошуку найбільш перспективних кандидатів серед великої кількості відомих структур. Саме такий

сфокусований, проблемно-орієнтований підхід робить дослідження МОК актуальними й вартими подальшого розвитку.

В українському контексті така ситуація відкриває стратегічне вікно можливостей: за відсутності масової комерціалізації саме нішеві застосування з високою доданою вартістю (сенсори, спеціалізовані каталізатори, біомедичні платформи) у поєднанні з наявністю потужних шкіл координаційної хімії та міцними позиціями українських фірм на світовому ринку органічних будівельних блоків можуть стати основою для створення конкурентоспроможних рішень.

І наостанок. Ретроспективна оптика легко створює ілюзію, ніби металоорганічні каркаси є таким собі апофеозом раціонального дизайну, блискучим тріумфом предиктивної моделі, в якій теоретичний задум повністю втілюється в матеріальну реальність. Насправді ж цей наратив потребує принципової корекції: синтез МОК є не стільки ілюстрацією тріумфу прескриптивної методології, скільки яскравим прикладом глибокого розриву між номотетичним задумом та ідіографічною практикою, де ефективність апріорного проектування виявляється сильно обмеженою. Емпіричний досвід однозначний: із сотень і тисяч спроб кристалізації лише поодинокі приводять до утворення стабільних МОК із заданою топологією та властивостями. Недарма Омар Ягі неодноразово підкреслював, що ретикулярна хімія — це не LEGO, самоорганізація часто обирає власний шлях, а невдачі значно переважають успіхи.

Тому методологічний ландшафт досліджень МОК постає не як лінійна реалізація плану, а як гібридна система, що формується напругою між трьома складовими: раціональним дизайном як евристичним орієнтиром; системним методом проб і помилок як основним операційним механізмом і інструментом навігації в просторі експериментальних змінних та серендипності — здатністю розпізнати епістемологічну цінність у непередбачуваному результаті.

Отже, прогрес у цій галузі ґрунтується не стільки на передбаченні, скільки на постійній корекції моделі в діалозі з емпіричною реаль-

ністю. МОК є не плодом чистого дизайну, а скоріше результатом інтервенції розуму в стохастичне поле молекулярної самоорганізації.

Втім, це в жодному разі не применшує значущості відкриття, а навпаки, підкреслює масштаб інтелектуальних та експериментальних зусиль, що стоять за цим успіхом. Хоча практичні застосування МОК нині перебувають на початковій стадії і лише подальший розвиток покаже, наскільки виправданими виявляться пов'язані з ними очікування, їхнє справжнє

значення лежить передусім у фундаментальній площині: МОК уперше в хімії явили принципово новий тип речовини — матеріал, у якому архітектура каркаса, варіативність будови і функціональність внутрішнього простору поєднано в єдиній логіці модульного дизайну, що радикально змінює парадигму кристалоінженерії та матеріалознавства.

Дякую за увагу!

*За матеріалами засідання
підготувала О.О. Мележик*

Igor O. Fritsky
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1092-8035>

METAL-ORGANIC FRAMEWORKS — A NEW CLASS OF POROUS SUBSTANCES AND FUNCTIONAL MATERIALS

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, December 30, 2025

The report is devoted to metal-organic frameworks — a new innovative class of crystalline compounds, which are characterized by controlled porosity and the possibility of selective interaction with chemical substrates, which ensures their significant potential and prospects for use in the creation of new functional materials for civil and special purposes. The contribution of Ukrainian scientific schools to the development of this relevant field is considered. Promising directions for further research into metal-organic frameworks and the scope of their practical applications are outlined.

Cite this article: Fritsky I.O. Metal-organic frameworks — a new class of porous substances and functional materials (transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, December 30, 2025). *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2026. (2): 63—70. <https://doi.org/10.15407/visn2026.02.063>