

# МОЛЕКУЛЫ: ДЕЛИМ,

## Нанопористые полимеры в медицине и энергетике

Сибирские химики разработали принципиально новые подходы для синтеза нанопористых металлоорганических координационных полимеров, которые могут найти широкое применение в фармакологии, медицине, водородной энергетике и ряде других отраслей. По этой тематике Россия силами двух научных коллективов – лабораторий Института неорганической химии и Института катализа СО РАН – уже много лет ведет пионерные исследования. Руководитель работ по созданию нанопористых структур директор ИНХ СО РАН доктор химических наук Владимир ФЕДИН рассказал о перспективах разработок наших ученых

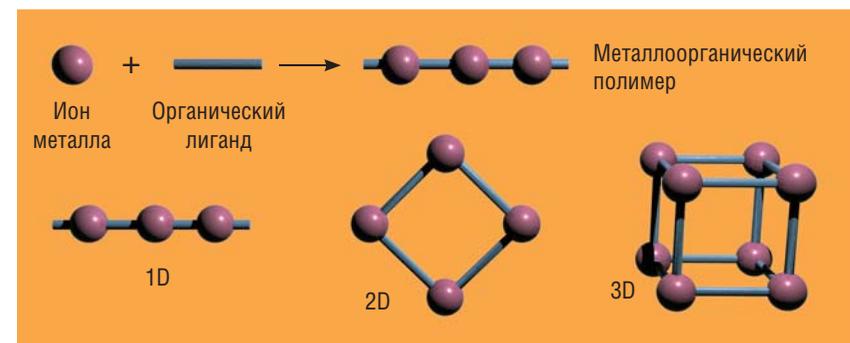
**К**оординационные металлоорганические полимеры – это соединения, в которых чередуются атомы металла и органические лиганды (ионы или нейтральные молекулы, связанные с металлическими центрами). Такие структуры можно строить для самых различных целей, занимаясь их химическим дизайном, составляя цепочки или трехмерные решетки с размером пор от 1 до 50 нм. Металлоорганические структуры обладают высокой пористостью: до 70% их объема – свободное пространство. Эти полимеры являются очень эффективными сорбентами, в поры которых, как в ловушки, попадают молекулы определенного размера и формы. С их помощью, например, можно производить разделение смесей лекарственных форм, отлавливая внутрь металлоорганического каркаса только необходимые молекулы.

### Опасные двойники

В современной фармакологии химическое вещество во многих случаях приходится разделять на два оптических изомера – «левые» и «правые» молекулы. Эти молекулы совершенно одинаковы по химическому составу, но отличаются пространственной структурой, как левая и правая перчатки. Свойство веществ иметь

два зеркально симметричных изомера называется *хиральностью* (от греч. χεῖρος – рука). В организме человека такие «перчатки» ведут себя по-разному. Если одна молекула вещества лечит, то вторая может нанести непоправимый вред. Именно так произошло в 1960-х гг. с препаратом талидомид: его использование как снотворного и успокаивающего средства для беременных привело к появлению на свет тысяч детей с врожденными уродствами. Другой пример – этамбутол, на основе которого производят противотуберкулезные препараты. Один биологически активный изомер этого вещества борется с бактериями туберкулеза, а второй – вызывает слепоту.

Сегодня ведущие производители лекарств используют только *оптически чистые* хиральные соединения. Но разделение изомеров всегда было весьма дорогостоящим процессом, поэтому большинство российских препаратов до сих пор производится в виде смесей изомеров (и стоят они дешевле зарубежных аналогов). Однако закон о бесплатном сырье работает и здесь: бывает, что половина лекарства нас лечит, а чем в это время занимается в организме его зеркальный двойник, нужно проверять отдельно для каждого препарата. В лучшем случае – ничем, но надо понимать, что количество действующего вещества с учетом таких двойников автоматически становится вдвое меньше заявленного.



Общий принцип построения металлоорганических полимеров состоит в том, что лиганд-соединитель (линкер) связывается с ионами металла, образуя упорядоченную цепочку, двумерную или трехмерную структуру, например куб, параллелепипед, тетраэдр

# ГРУЗИМ, ВОЗИМ

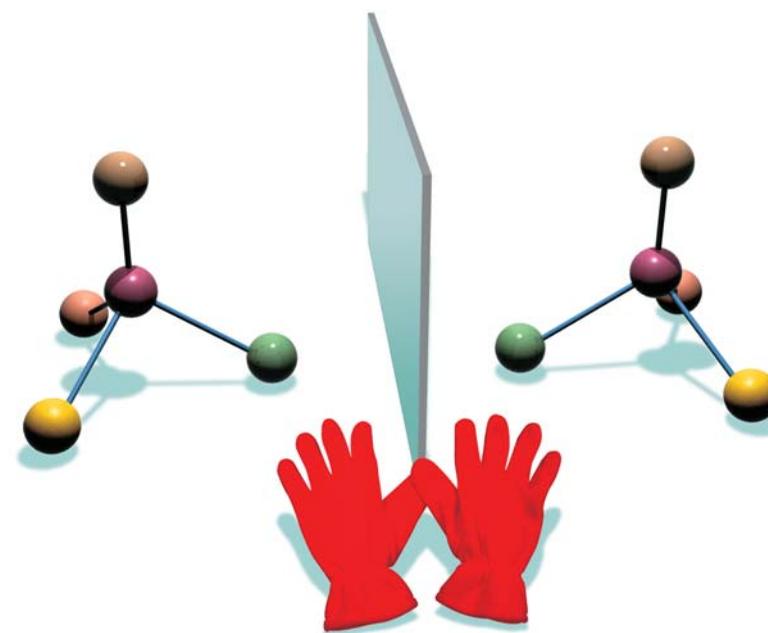
## Химическая «хиромантия»

Созданные в ИНХе металлоорганические нанопористые полимеры – это, как уже говорилось, своего рода каркасы, ловушки с четко заданной структурой, в которые не могут попасть никакие типы молекул, кроме тех, на которые «ведется охота», как нельзя надеть правую перчатку на левую руку. Для этого лигандное окружение металлических центров в полимере должно быть хиральным.

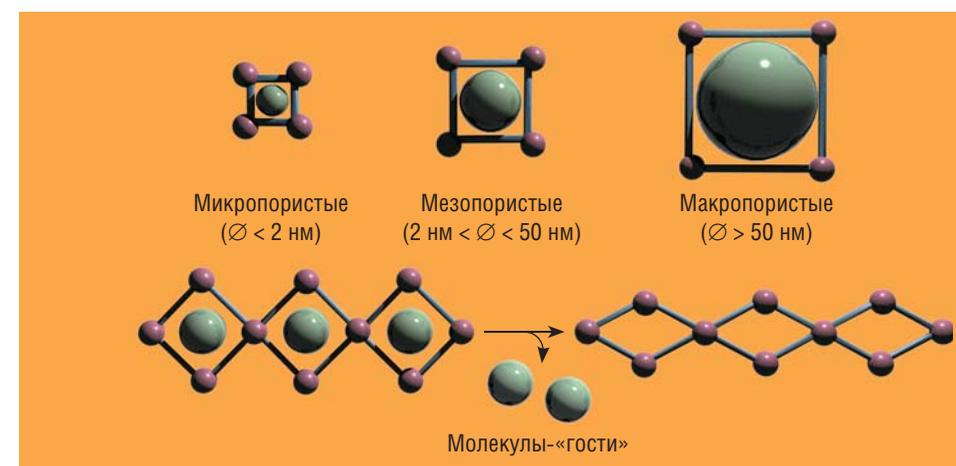
Для разделения оптических изомеров смесь «правых» и «левых» молекул пропускают через хиральный координационный полимер. Структура полимера должна быть трехмерной (для свободного транспорта молекул-«гостей» из внешней среды к внутренней поверхности пор) и прочной (чтобы выдерживать механические воздействия). Вообще говоря, один и тот же полимерный каркас можно использовать для синтеза или разделения разных веществ, но в случае, когда нужно произвести высокоселективное разделение, необходимо изготовить каркас специально под конкретное вещество.

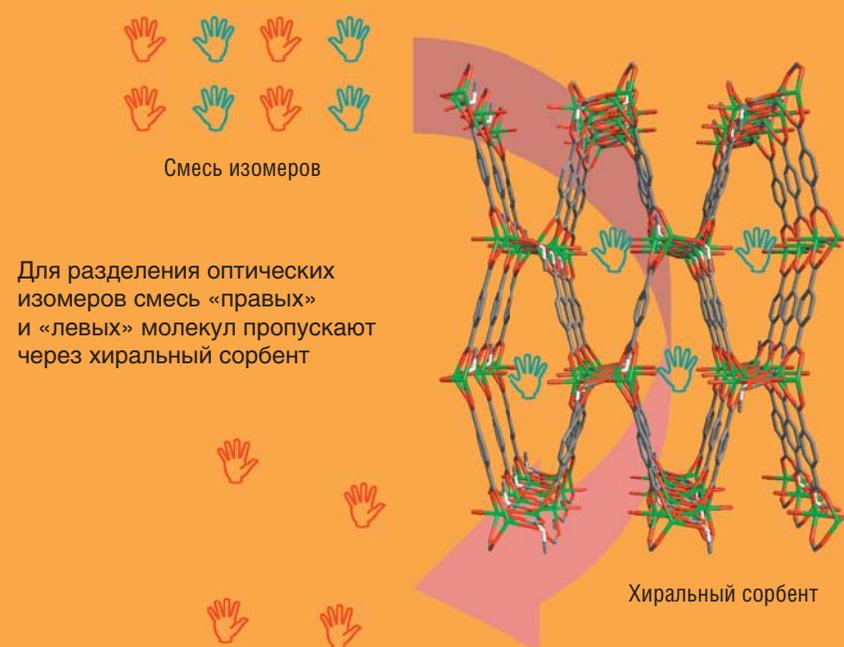
При построении координационных полимеров в химических институтах СО РАН работают только

По размеру пор металлоорганические полимеры условно подразделяются на микропористые и макропористые. Природа не терпит пустоты, поэтому, если молекулы-«гости» ушли, каркас стремится схлопнуться. Важно сделать каркас достаточно жестким, чтобы он сохранял свою пористость и был способен принять новых «гостей»



Молекулы оптических изомеров одинаковы по химическому составу, но отличаются пространственной структурой, как левая и правая перчатки. Свойство веществ иметь два зеркально симметричных изомера называется хиральностью





с безвредными для организма металлами и лигандами. К счастью, природа уже давно решила задачу по разделению веществ на оптические антиподы, поэтому синтезировать хирально чистые лиганды не имеет смысла. В качестве готовых природных лигандов применяют кислоты: яблочную, аскорбиновую, лимонную, камфорную, миндальную, винную и др. Из металлов используется медь, цинк, кобальт, железо.

Предлагаемый подход с использованием самых простых и доступных строительных блоков может обеспечить низкую себестоимость хиральных координационных полимеров – на порядки ниже, чем промышленно освоенные в настоящее время технологии. Дешевизна должна стать мощным фактором, способствующим широкому внедрению новых материалов. Результаты сибирских химиков найдут практическое применение в химической, фармацевтической, парфюмерной и пищевой промышленности.

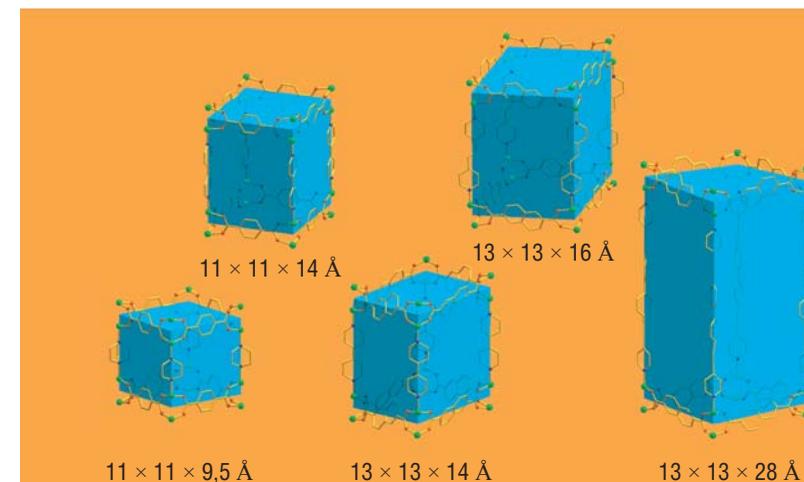
### Газам нашли место хранения

Использование нанопористых металлоорганических полимеров поможет решить и ряд экологических задач. Во всем мире при сжигании мазута и угля образующийся  $\text{CO}_2$  летит в атмосферу, но современные американские электростанции уже проектируются и строятся так, чтобы углекислый газ можно было

утилизировать (хранить). Кроме того, последние пять лет мировая наука интенсивно занимается проблемой хранения газов в водородной энергетике. Целый ряд перспективных применений металлоорганических координационных полимеров связан с их способностью сорбировать значительное количество малых молекул (например, водорода, метана, ацетилена) и выступать, таким образом, в качестве своеобразных сосудов для их хранения.

Представим, что автомобиль, работающий на водородном топливе, завтра будет готов к промышленному выпуску. Водить в нем баллон с жидким водородом – это бомба. Те носители водорода из сплава никеля и лантана, которые разработаны в последние годы за рубежом, хорошо подходят для стационарного хранения, но не годятся для перевозки, поскольку металлы – тяжелые. Для хранения 4 кг водорода (приблизительно такое количество топлива расходуется на 400 км пробега) на автомобиле придется возить бочку весом 400 кг! Департамент энергетики США и компания General Motors сегодня очень активно работают над решением вопроса хранения водорода. Задача – сделать минимальный объем и минимальный вес хранения газа при максимуме безопасности его перевозки. Такая же задача стоит для метана и ацетилена.

Сотрудниками ИНХ СО РАН выполнены уникальные эксперименты по синтезу и определению кристаллических структур металлоорганических полимеров с включенными в нанополости молекулами метана и ацетилена. Полученные результаты помогают планировать синтез новых координационных полимеров с улучшенными характеристиками для хранения горючих газов и  $\text{CO}_2$ .



Топологически полимерные каркасы похожи друг на друга, но отличаются размером внутреннего пространства. На рисунке показаны молекулярные структуры реально полученных соединений цинка (семейство  $\text{Zn}_2(\text{R-COO})_2\text{L}$ ). Зеленые шарики – ионы цинка, оранжевые – кислород, синие – азот, соединяющие связи – лиганды

### Адресная доставка молекул

Одно интересное направление исследований по фармакологии некоторым образом созвучно идее хранения и транспортировки молекул в водородной энергетике. Еще в 1905 г. немецким ученым Робертом Берендом был разработан метод создания *молекулярного контейнера* – *кукурбитурила*. Эта структура содержит довольно большую внутримолекулярную полость, где может размещаться целый набор молекул или ионов, а ее отрицательные ионы способны вступать в реакцию и создавать ассоциаты с положительными. Сверху и снизу «бочка» контейнера закрыта кластерами-«крышками», которые можно открывать и закрывать благодаря образованию либо разрыву водородных связей. С помощью кукурбитурила можно будет осуществлять адресную доставку лекарств, которые распаковываются по команде, реагируя на изменение уровня кислотности среды, в которой они находятся. В частности, появляется возможность лечения раковых опухолей, доставляя к ним в контейнерах платиновые комплексы и другие вещества

В последние несколько лет металлоорганические полимеры стали важнейшим объектом химических исследований в экономически развитых странах (США, Евросоюзе, Японии) и в Китае. Примером крупной национальной программы является проект, который финансируется министерством образования, науки, спорта и культуры Японии. Собственные разработки начаты недавно крупнейшей химической компанией BASF. В настоящее время институты СО РАН наладили связи с немецкими, французскими, корейскими и японскими исследователями. Международное сотрудничество помогает быстрее и эффективнее достичь желаемой цели на пути создания новых функциональных материалов на основе металлоорганических полимеров.



В новом способе синтеза нанопористых соединений, разработанном ИНХом в содружестве с Институтом катализа, используются два линкера, один из которых (искусственно синтезируемый) обеспечивает структуре пористость, а другой (природные кислоты: аскорбиновая, винная, молочная, лимонная и др.) придает хиральность