

Метатезис: Нобелівська премія-2005



Yves Chauvin Robert H. Grubbs Richard R. Schrock

Нобелівськими лауреатами в галузі хімії за 2005 р. стали двоє вчених із США – Роберт Граббс (Каліфорнійський технологічний інститут) і Річард Шрок (Массачусетський технологічний інститут), а також француз Ів Шовен (Французький інститут нафти). Церемонія оголошення лауреатів відбулася 5 жовтня у Стокгольмі. Нагороду вченим присуджено за “Розвиток методу метатезису в органічному синтезі”. Термін “метатезис” означає “зміна місця, перестановка”. Зокрема, як написано у прес-релізі, опублікованому на сайті Нобелівської премії, “лауреати Нобелівської премії цього року з хімії зро-

били метод метатезису однієї з найважливіших реакцій в органічній хімії”... “Вони відкрили фантастичні можливості для створення нових молекул, наприклад при виробництві фармацевтичних препаратів, мономерів тощо”.

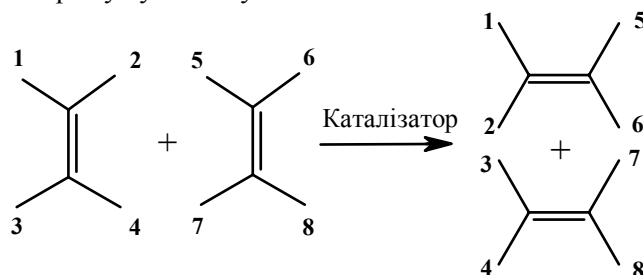
Звернемо увагу на те, що нині в хімії реакції обміну досить поширені. Вони описуються загальною схемою

$$AB + CD \rightarrow AC + BD.$$

За цими реакціями можна одержувати практично будь-які органічні сполуки. На них, образно кажучи, тримається нафтохімія, фармацевтика, агрохімія, побутова хімія, будівництво й багато чого іншого. Однак найчастіше проведенню тієї або іншої реакції заважає безліч несприятливих факторів. Тому одним із найперспективніших напрямів у хімічному синтезі органічних сполук став пошук каталізаторів, які б дали змогу проводити прямі реакції обміну за сприятливіших умов.

За час існування Нобелівських премій її Комітет 5 разів нагороджував хіміків за світовий прорив у галузі органічного каталізу. Першими лауреатами (1912) стали Франсуа Огюст Віктор Гриньяр і Поль Сабатьє за відкриття каталізатора, що згодом одержав власне ім'я – реактив Гриньяра. У 1950 р. премію присудили за відкриття реакції Дільса–Альдера, що дала змогу вченим формувати циклічні молекули за своїм бажанням. У 1979 р. премії удостоїлася реакція, що спроможна “збирати” ненасичені вуглеводні з органічних сполук інших класів (наприклад, альдегідів, кетонів) – реакція Георга Віттіга. А в 2001 р. премію отримали вчені, які відкрили унікальний спосіб селективного приєднання водню по подвійному зв'язку. Саме через нездатність розділити хіральної ізомери фармацевти погубили не одне життя, “харчуючи” пацієнтів разом з ліками й їхніми отруйними ізомери. Тож вчені навчилися приєднувати водень до подвійного зв'язку лише одного з хіральної ізомерів. Це й дало змогу відокремити його від отрутного “побратима”.

Не менше значення надається й реакціям подвійного обміну в молекулах ненасичених вуглеводнів – олефінів. У двох органічних молекул, що мають подвійний зв'язок, за допомогою каталізатора розривається подвійний зв'язок, і фактично каталізатор змушує молекули мінятися своїми половинками. Виглядає це так:



У 50-х роках минулого століття стали з'являтися перші приклади успішної реалізації подібних хімічних реакцій. Проте зрозуміти, що ж приводить до такого результату, дослідники не могли. І ось в 1971 р. француз Ів Шовен запропонував каталізатор, який працює за так званим механізмом танцю, у якому пари міняють своїх партнерів. З часом хіміки визнали механізм Шовена. Однак для досягнення прогресу в дослідженнях необхідні були надійні каталізатори. І Річард Шрок першим запропонував хімічному співтовариству низку металоорганічних комплексів на основі танталу, які цілком успішно справлялися з катализом реакції обміну між ненасиченими вуглеводнями. Правда, для здійснення такого каталітичного процесу також була потрібна безліч додаткових умов щодо проведення хімічної реакції. До того ж і спектр дії отриманих каталізаторів був невеликий.

Наступний прорив зробив Роберт Граббс. Він виявив, що трихлорид рутенію може здійснити обмін у деяких

молекулах олефінів буквально вже у воді та у разі нагрівання всього лише до 40 °С. Ухопившись за свої спостереження, Р. Граббс створив ціле сімейство металоорганічних комплексів, які нині спроможні надійно проводити каталітичну реакцію обміну між практично будь-якими органічними чи біоорганічними молекулами, які містять подвійний зв'язок вуглець–вуглець.

“Робота лауреатів – приклад того, як фундаментальна наука стала працювати на благо людини, суспільства та навколишнього середовища в практичному плані”, – підкреслено у прес-релізі.

Церемонія нагородження лауреатів пройшла в день смерті Альфреда Нобеля – 10 грудня в Концертному залі в столиці Швеції. Розмір нагороди цього року становив 10 млн шведських крон (близько \$1,3 млн).

Зазначимо, що з 1901 по 2004 р. Нобелівською премією було відзначено 145 відомих хіміків з 20 країн світу. Майже третина із них, 55 чоловік, – професори з університетів й інших наукових установ США. На другому місці вчені Німеччини – 27 чоловік, на третьому місці хіміки Великобританії – 24 чоловіки. Далі йдуть 7 представників французької науки, 6 швейцарців, 4 шведа, по 3 дослідника з Голландії і Канади, 2 – з Японії. На частку інших країн припадає по одному лауреату. Серед них і російський учений Микола Миколайович Семенов (1896–1986), відзначений цією нагородою в 1956 р. *“за розробку теорії ланцюгових хімічних реакцій”*.

Коли професора біохімії Гетеборзького університету Бу-Мальмстрема – в 1977–1986 рр. представника Нобелівського комітету з хімії – запитали: *“Невже відомі світові позиції радянської хімії дійсно відповідали лише одній премії Семенова?”* – він відповів так: *“Дивно мале представництво російських хіміків – наслідок безсумнівних помилок комітету та Королівської академії наук”*.

З еміграцією Україна втратила чимало талановитих хіміків, гідних високої нагороди – Нобелівської премії. Наведемо лише три самі помітні приклади з історії хімії.

У 1908 р. територію нинішньої України залишило подружжя Броварників. Спочатку родина жила в Лондоні, а потім переїхала до Чикаго. Прізвище подружжя змінило на англійський манер – Броун. У 1912 р. у них народився син Герберт, відзначений у 1979 р. Нобелівською премією з хімії *“за розробку нових методів синтезу бор- та фосфорвмісних сполук”*.

У 1961 р. американський біохімік Мелвін Калвін (1911–1997) був нагороджений Нобелівською премією з хімії за роботу, *“... яка пояснює хімічні механізми асиміляції вуглекислого газу рослинами”*. Зараз цей процес у його честь названий *“цикл Калвіна”*. Ця робота зробила значущий внесок у розуміння процесів фотосинтезу, в яких рослини, використовуючи енергію світла, перетворюють вуглекислий газ і воду у більш складні біоорганічні сполуки, наприклад вуглеводи. М. Калвін народився в м. Сан-Поль (США). Його батьки незадовго до того виїхали з території України. Вони мали звичайні професії – мати були куховаркою, а батько – кравцем.

І ось, третій приклад. У 1937 р. у Золочеві (під Львовом) народився хлопчик Роалд Сафран. З 1939 р. Західна Україна була вже у складі УРСР, а після 22 червня 1941 р. окупована фашистами. Роалд і його батьки пережили погром, який забрав 2500 життів, заточення у гетто і робочий табір. Батько Роалда, інженер-будівельник, був убитий при спробі втекти з табору, а Роалд і його мати, на щастя, вислизнули з нього і протягом 15 міс переховувалися у підвалі будинку українського вчителя. У червні 1944 р. мати і син серед 150 чоловік (із 8000), які залишилися живими, були звільнені радянською армією. Розпочалася довга подорож, яка щасливо закінчилася через 5 років у Брукліні (США). Сьогодні герой цієї епопеї відомий всьому світу Роалд Хофман – фахівець у галузі квантової хімії, лауреат Нобелівської премії з хімії за 1981 р. *“за розробку теорії протікання хімічних реакцій”*.

Життєписи лауреатів – вихідців з України – це велика, цікава і непроста історія імен науковців, розпорошених своєю аурою у світі. І це печальна історія. Адже Україні залишається тільки відлуння цих імен. Хоч і голосне. Однак все ж лише відлуння успіху, досягнень, свята... Чи є в цьому вина самої України? Це запитання, певно, є теж відлунням безлічі інших складних запитань. Зрозуміло, мабуть, одне: формування наукового працівника – процес складний і тривалий, залежний від середовища і багатьох інших факторів. Немає абсолютно ніяких гарантій, що герої цих коротеньких оповідей, якби працювали в Україні, досягли б тих самих висот у хімії, які скорилися їм у США. Ці історії нами наведені тут лише для того, щоб ілюструвати прикрий факт – еміграція забирає з країни людей з високим творчим потенціалом, які здатні прославити свою Батьківщину.

Дослідження метатезису олефінів розвиваються й в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. Започаткували їх у 2002 р. академік НАН України В.П. Кухар та професор А.О. Григор'єв (1932–2005). Нині дослідження ведуться під керівництвом канд. хім. наук В.І. Кашковського в напрямі пошуку гомогенних і гетерогенізованих на твердій поверхні комплексів рідкоземельних металів (церій, лантан тощо). Перспективними об'єктами досліджень виявилися рослинні олії (ріпакова, соняшникова) та олефінові фракції нафтопродуктів.

З ґрунтовним науковим оглядом досягнень цього важливого наукового напрямку можна познайомитись, наприклад, у статті: Grubs R.H. Olefin metathesis, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 7117-7140 та в оглядових статтях Кашковського В.І. та Григор'єва А.О. в цьому номері Збірки.

Григорій КОВТУН
Надійшла до редакції 25.10.2005р.