Михаил
ЛЕВИЦКИЙ

Карнавал МОЛЕКУЛ

Химия необычная и забавная

ТРАЕКТОРИЯ

АНО
АЛЬПИНА НОН-ФИКШН

Москва
2019

УДК 54
ББК 24
Л37

Научный редактор Михаил Никитин
Редактор Маргарита Савина

Левицкий М.

Л37 Карнавал молекул. Химия необычная и забавная / Михаил Левицкий. — М.: Альпина нон-фикшн, 2019. — 542 с.

ISBN 978-5-00139-097-8

Если вы хотите узнать о химии больше, чем написано в учебниках, «Карнавал молекул» — книга для вас. Если же эта наука кажется вам неинтересной, то тем более стоит раскрыть книгу Михаила Левицкого — и вы поймете, насколько занимательной и увлекательной может быть химия.

Как она связана с архитектурой? Почему три группы ученых из разных стран одновременно пытались синтезировать инсулин и кто, в конце концов, получил за это Нобелевскую премию? Наконец, каким образом американская пятиклассница случайно «сконструировала» на уроке химии новую молекулу взрывчатого вещества? О значимых и интересных открытиях и их авторах, о достижениях современной химии Михаил Левицкий рассказывает так, чтобы увлечь даже неподготовленного читателя. При этом, в отличие от учебника, в книге нет последовательного изложения основ химии, поэтому ее можно читать, начиная с любой главы.

Родителям эта книга поможет привлечь внимание школьников к изучению естественных наук, преподавателям средней школы — сделать занятия более увлекательными, а студентам и аспирантам, выбравшим химию своей специальностью, — проследить, как ход рассуждений исследователя приводит к получению ценных научных результатов.

УДК 54
ББК 24

Издание подготовлено в партнерстве с Фондом некоммерческих инициатив «Траектория» (при финансовой поддержке Н.В. Каторжнова).

ТРАЕКТОРИЯ

Фонд поддержки научных, образовательных и культурных инициатив «Траектория» (www.traektoriafdn.ru) создан в 2015 году. Программы фонда направлены на стимулирование интереса к науке и научным исследованиям, реализацию образовательных программ, повышение интеллектуального уровня и творческого потенциала молодежи, повышение конкурентоспособности отечественных науки и образования, популяризацию науки и культуры, продвижение идей сохранения культурного наследия. Фонд организует образовательные и научно-популярные мероприятия по всей России, способствует созданию успешных практик взаимодействия внутри образовательного и научного сообщества.

В рамках издательского проекта Фонд «Траектория» поддерживает издание лучших образцов российской и зарубежной научно-популярной литературы.

Все права защищены. Никакая часть этой книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, включая размещение в сети интернет и в корпоративных сетях, а также запись в память ЭВМ для частного или публичного использования, без письменного разрешения владельца авторских прав. По вопросу организации доступа к электронной библиотеке издательства обращайтесь по адресу mylib@alpina.ru.

© Михаил Левицкий, 2019
© ООО «Альпина нон-фикшн», 2019

ISBN 978-5-00139-097-8 (рус.)

Оглавление

Предисловие 5

1. ХИМИК-АРХИТЕКТОР 7
Хитросплетения молекул 8

2. ПРИНУЖДЕНИЕ К ПОСЛУШАНИЮ 97
Согнуть несгибаемое 97
Расплющить углеродную пирамидку 105

3. ВЕЧНАЯ ЗАБОТА ХИМИКА 153
Азот недоступный, но необходимый 158
Диалог с атомом 173
Каталитические этюды 184
Катализатор-«дирижер» 193

4. КОРЗИНА ПЕСТРЫХ ФАКТОВ 213
Исправим учебник химии 213
Полувековая иллюзия 216
Прокатиться на реакции 218
Краун-эфиры наоборот 229
Самая сильная кислота 235
Новая «царская водка» 239
Водородная карусель 244

5. ХИМИКИ САМЫЕ, САМЫЕ… 251
Драма нобелевской химии 252
Одна молекула и семь нобелевских лауреатов 255
Зримые танцы молекул на металлическом паркете 277

Бег по пересеченной местности 293
Невозможная реальность 310

6. НЕ ПОЧИВАТЬ НА ЛАВРАХ 353
Проложить новую дорогу 353
Создать главу в химической науке 363

7. ШАГИ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ 381
Легко ли обойти лидера? 381
Доменный процесс в органической химии 406
Полуторавековое ожидание родственника 416

8. ПОМОЖЕМ ДРУГИМ НАУКАМ 435
Наступление с разных сторон 435
Лекарство-снайпер 446
Воскресить ушедшие эпохи 461
Поэма о серебре 476

9. ДАВАЙТЕ УЛЫБНЕМСЯ 491
Неувядающая таблица 491
От забавы к известности 495
Наши чертоги 500
Алхимия — это очень просто 526
Толковый словарь химика 529
Разминка плюс удовольствие 537

Подведем итоги 539

Предисловие

Если вы хотите узнать о химии немного больше, чем в учебниках, эта книга для вас. Если же химия кажется вам неинтересной, то все равно загляните в книгу — и вы поймете, что эта наука занимательна и вполне заслуживает внимания. Кроме того, в некоторых главах вас ждут забавные задачки, для решения которых нужна лишь сообразительность. Иногда даны подсказки, а в конце каждой задачи в зеркальном отражении приведено ее решение.

Почему книга названа «Карнавал молекул»? Химия — наука красочная и своеобразная. Речь в ней идет не только о ярких вспышках фейерверков, цветных реакциях и изящной огранке кристаллов. Разрыв одних химических связей и образование новых напоминает смену узоров в калейдоскопе, а получение нового соединения — игру с детским конструктором. Об этом речь пойдет в разделе 1 «Химик — архитектор».

Большинство глав разделов 2 «Принуждение к послушанию» и 3 «Вечная забота химика» рассказывает о достижениях современной химии, но не следует думать, что это высоконаучные дебри. Мы сделали все для того, чтобы рассказ о научных исследованиях был понятен каждому читателю.

О некоторых ярких и неожиданных достижениях речь идет в разделе 4 «Корзина пестрых фактов». Получение новых веществ и поиск их полезных свойств всегда результат напряженных исследований, которые сочетаются со счастливым стечением обстоятельств и тесно связаны с судьбой самих исследователей. Об этом вы сможете узнать в разделе 5 «Химики самые, самые…».

Невероятно, но некоторые ученые, добившись блестящих результатов и получив признание, находят силы резко сменить направление исследований и вновь достичь успеха,

о чем рассказано в разделе 6 «Не почивать на лаврах». Не обязательно продолжать сложившиеся направления, гораздо интереснее на пышном древе химии вырастить новую ветку, идущую от основания ствола, — этому посвящен раздел 7 «Шаги современной химии».

А еще химия тесно связана с другими областями естествознания, как показано в разделе 8 «Поможем другим наукам».

После вдумчивого чтения перечисленных разделов книги необходимо немного расслабиться, и последний раздел предлагает читателю улыбнуться.

В этой книге нет последовательного изложения основ химии, как в учебниках, поэтому начинать читать можно с любой главы.

1
ХИМИК-АРХИТЕКТОР

Архитектура — это музыка в пространстве,
как бы застывшая музыка.
Фридрих Шеллинг

От архитектуры наших дней
в ужасе застывает даже музыка.
Владимир Колечицкий

Авторы этих эпиграфов как будто ведут диспут, несмотря на то что разделены во времени на полтора столетия. Не будем поддерживать какую-либо точку зрения, а просто отметим, что иногда архитекторы и скульпторы создавали произведения, вдохновленные красотой химических структур (рис. 1.1). Например, выставочный павильон «Атомиум» в Брюсселе представляет собой кристаллическую решетку железа (увеличенную в 165 миллиардов раз). Или купол, построенный по идеям архитектора Бакминстера Фуллера, воспроизводящий структуру фуллерена — молекулы из



Рис. 1.1

60 атомов углерода C_{60}. Перед главным входом в Институт биоорганической химии Российской академии наук поставлена скульптура, изображающая молекулу валиномицина. А на границе Австрии и Словакии построена смотровая башня в виде двойной спирали ДНК, ставшей буквально символом биохимии.

Ну а химики, приступая к получению новых молекул, иногда ориентируются на древние символы, эмблемы, изделия народного творчества или примеры творчества самой природы. Перед современным химиком, задумавшим получить новое соединение, возникает два вопроса: зачем это нужно и как этого достичь. Если ответ на первый вопрос, как правило, в общих чертах известен, то при поисках того, как же получить нужный результат, приходится мобилизовать знания и интуицию. Не менее важно пространственное воображение, поскольку автору будущей молекулы необходимо представить ее в деталях, а также запланировать форму кирпичей и блоков для будущего строительства, кроме того, полезно провести некоторые приблизительные расчеты, иначе «здание» вряд ли будет построено.

ХИТРОСПЛЕТЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Да вьется всегда вокруг цепи правил
серебряная нить фантазии!
Роберт Шуман

Некоторые статьи в научных химических журналах особенно заметны: в них минимальное количество химических формул, основное внимание сосредоточено на замысле, планирующем сборку молекулы, что обычно иллюстрируют различными схемами. Рисунки в таких статьях показывают про-

странственные варианты взаиморасположения реагентов, изображенных в виде простых объемных тел.

Есть еще одна деталь: химики, работающие с такими соединениями, несмотря на сложность решения задачи, никогда не забывают упомянуть (причем в серьезном научном журнале) об исторических корнях тех или иных символов. В напряженной работе химика-синтетика при желании всегда можно найти элементы эстетики и романтики.

Химические вериги

Из множества нулей
получаются отличные цепи.
Е. Лец

Вериги — старославянское слово, означающее «цепи». Поскольку речь далее пойдет о них, попробуем решить небольшую задачу, связанную с серебряной цепочкой. Путник прибыл в незнакомый город и решил остановиться в частной гостинице. Хозяину гостиницы он сказал, что хочет прожить у него пять дней, но заплатить сможет только в последний день пребывания, когда получит деньги. Хозяина это не устроило, тогда путник достал серебряную цепочку из пяти звеньев и предложил ее в качестве оплаты. Хозяин согласился, но при этом поставил два условия: каждый день постоялец должен ему отдавать одно колечко, и, кроме того, постоялец имеет право разомкнуть только одно кольцо в цепочке (по-видимому, цепочка была красивой и хозяин не хотел, чтобы она была обезображена разомкнутыми и затем вновь замкнутыми кольцами). На первый взгляд кажется, что выполнить оба условия невозможно, но, вероятно, подсказка поможет вам решить задачу: достаточно разомкнуть, например, третье кольцо — то, что в середине.

Если подсказка не помогла, рассмотрим решение. В первый день постоялец отдает хозяину разомкнутое кольцо, во второй

день он отдает два соединенных кольца и забирает разомкнутое, в третий день добавляет к двум замкнутым разомкнутое. Как следует путнику поступать далее, вам уже понятно.

Соединить молекулы механически

Весь путь развития химии — это поиск способов, позволяющих раскрывать химические связи и создавать новые. Накопленный опыт позволил ученым поставить перед собой такую задачу, решение которой ранее казалась совершенно недостижимым: соединить две молекулы не химически, а механически, наподобие колец, продетых одно в другое, как в цепочке. Можно считать, что это одна из самых оригинальных и красивых задач химии. Для ее решения вначале следовало наметить путь, затем разработать план и только после этого приступать к синтезу. Еще до того, как задача была решена, для подобных соединений было выбрано название — **катенаны** (от лат. *catena* — цепь).

Идея старинной забавы

Естественно, вначале стояла цель соединить таким образом хотя бы два кольца. Проще всего изобразить такую конструкцию на пальцах, но если собирать ее из металлических колец, то необходимо потрудиться. Берем одно замкнутое кольцо и в него продеваем разомкнутое, затем разомкнутое кольцо замыкаем, звенья оказываются соединенными (рис. 1.2 и 1.3)

Теперь перейдем к аналогичной химической задаче. Размыкать и замыкать циклические молекулы химия умеет хорошо, но не существует такого пинцета, который позволил бы незамкнутую молекулу «просунуть» в замкнутый цикл (второй этап на рис. 1.3). Поэтому для решения проблемы пришлось искать другие пути.

Один из возможных способов получения катенанов был подсказан детскими играми и фокусами со склеенными бумажными лентами. Вспомните игру детства. Возьми-



Рис. 1.2

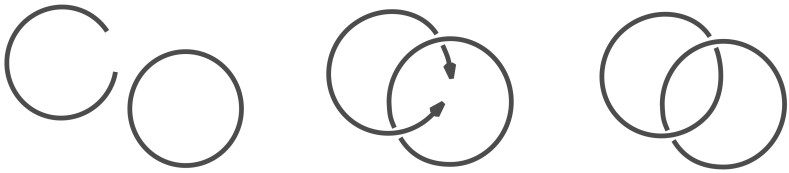


Рис. 1.3

те бумажную ленту длиной приблизительно 0,5 м и шириной 4–5 см. Склейте ее концы, у вас получится кольцо (вариант А на рис. 1.4). Теперь разрежьте это кольцо ножницами по средней линии (она обозначена на рисунке пунктиром). У вас в руках окажутся два разъединенных кольца, что достаточно очевидно и без опыта.

Совсем иной результат получится, если при склеивании ленты один из концов вы предварительно повернете на полоборота. Возникнет известная лента Мёбиуса. Место спирального скручивания равномерно распределится по ленте и будет не так заметно, как это показано на рисунке. Если вы это кольцо разрежете по средней линии, то результат будет неожиданный — у вас в руках окажется всего одно кольцо, но вдвое большего диаметра (вариант Б).

Теперь проделаем третий опыт, он и приведет нас к решению задачи. Перед склеиванием поверните один из концов ленты на 360° (полный оборот). Если такую ленту разрезать по всей длине точно посередине, то вы получите два независимых кольца, продетых одно в другое (вариант В), — это и есть катенан.

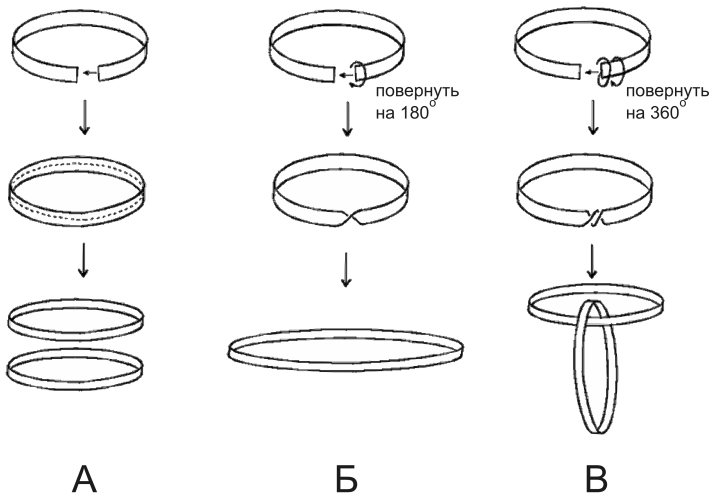


Рис. 1.4

Таким образом, мы нашли один из способов решения задачи. Необходимо взять длинную молекулу, состоящую из двух цепей, соединенных поперечными сшивками. Внешне она будет напоминать ленту; такие молекулы существуют, они называются лестничными и получаются в определенных условиях из некоторых мономеров, например лестничный полисилоксан (А) и лестничный полиакрилонитрил (Б) (рис. 1.5).

К сожалению, показанная структура для решения задачи не годится. По аналогии с бумажной лентой необходимо будет химически соединить два конца молекулы, пред-

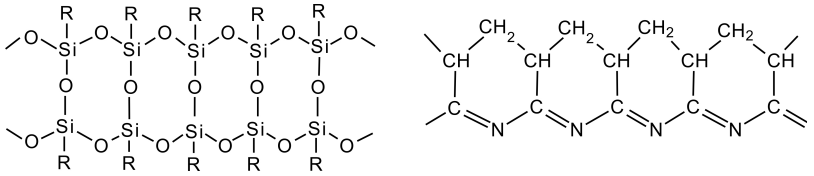


Рис. 1.5

варительно повернув один из концов на 360°. Следующий этап — расщепление всех поперечных связей, в результате получим «разрезанную» по всей длине ленту. При этом необходимо, чтобы поперечные связи химически отличались от связей в основной цепи, тогда при расщеплении перемычек сами цепи сохранятся. Показанные на рисунке 1.5 полимеры не соответствуют этому требованию.

Мы рассмотрели только один из возможных способов решения задачи. До настоящего времени не было сведений о том, чтобы кто-то получил катенаны подобным способом. Впрочем, существуют предположения, что иногда катенаны образуются в небольших количествах случайно при получении некоторых полимеров.

Неудачные попытки

Сама идея получить катенаны давно привлекала химиков. Известный немецкий химик Р. Вильштеттер, получивший Нобелевскую премию в 1915 г. за исследование строения растительных пигментов (например, хлорофилла), обсуждал возможность решения этой задачи на семинарах в 1900–1912 гг. Российский химик академик И.Л. Кнунянц в 1929–1930 гг. предпринимал попытки получения катенанов, но размеры замыкаемых циклов были слишком малы (8–10 атомов углерода), что, как теперь понятно, не могло привести к успеху.

В феврале 1957 г. появилось сенсационное сообщение двух немецких химиков А. Колера и Г. Дитриха из г. Тюбингена, которые запатентовали получение катенана, содержащего циклы

из 20 атомов углерода. Это сообщение вызвало очень большой интерес, но оказалось, что синтезированный катенан существовал только в воображении авторов работы. Синтез подтвердить не удалось, и патент был признан недействительным.

В 1960–1962 гг. попытку получить катенан предприняли американские химики Э. Вассерман и Г. Фриш. Они использовали длинные углеводородные молекулы (34 атома С), содержащие на концах реакционные группы. Их расчет строился на том, что в процессе циклизации молекулы с определенной вероятностью могут перехлестнуться, образуя катенан. Таким образом, это был синтез не целенаправленный, а вероятностный, т. е. в расчете на то, что возникнет случайный удачный вариант. В результате после многократной очистки авторы получили 5,66 мг маслообразного продукта, но подтвердить его строение им не удалось. Постепенно исследователи пришли к мысли, что получить катенан можно только в результате тщательно спланированного синтеза.

Ювелирное мастерство

Вероятно, вам доводилось видеть или держать в руках такие интересные изделия народного промысла, как цепочки из дерева или кости. Каждое звено такой цепочки сплошное, оно не размыкается. Как же их делают? Мастер вначале вырезает общие очертания звеньев, а затем аккуратно удаляет материал в том месте, где по замыслу звенья сплетаются. Когда удаляются последние остатки перемычки, связывающей звенья, кольца получают возможность свободно перемещаться одно в другом. Работа поистине ювелирная!

Именно этот принцип выбрали немецкие химики Г. Шилл и А. Люттрингхаус из г. Фрайбурга, приступая к созданию катенанов.

Поскольку нас прежде всего интересует пространственное решение, на химической стороне вопроса временно сосредотачиваться не будем.

Авторы решили сформировать кольца на основе общего центра, а затем удалить перемычки. Вначале нужно было оценить минимальный размер циклов, для которых возможно такое взаимное замыкание. Расчет показал, что циклы должны содержать не менее 20 углеродных атомов, иначе будет «очень тесно» и кольца не смогут свободно перемещаться.

Сборка катенана происходила по следующей схеме. На первом этапе был создан узел, вокруг которого началось «строительство» катенана — это бензольный цикл с двумя реакционными группами **a** и **c**. Кроме того, к циклу присоединены два длинных углеводородных «хвоста» с другими реакционными группами — **e** (светло-серые волнистые линии). Второй реагент — протяженная углеводородная молекула с реакционной группой **b** в середине цепи и двумя группами **d** по концам (сдвоенная волнистая полоса). Химическая природа всех реакционных групп **a**, **b**, **c** и **d** была заранее тщательно продумана, и весь синтез был очень четко спланирован. Вначале реагируют только группы **a** и **b**. Вертикальная протяженная молекула присоединяется к бензольному ядру. При этом предусмотрено, чтобы она была расположена перпендикулярно плоскости бензольного кольца (рис. 1.6).

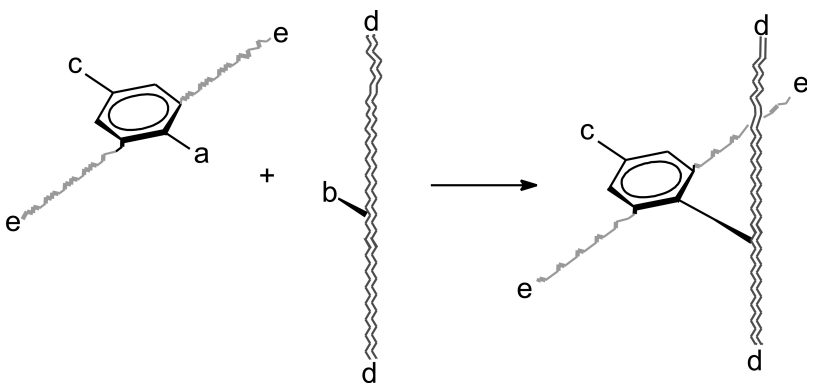


Рис. 1.6

В полученном соединении группа **c** была заранее выбрана таким образом, чтобы на следующем этапе она могла реагировать одновременно с двумя группами **d**. Благодаря этому оба конца **d** стягиваются в одну точку, образуя первый цикл будущего катенана (рис. 1.7).

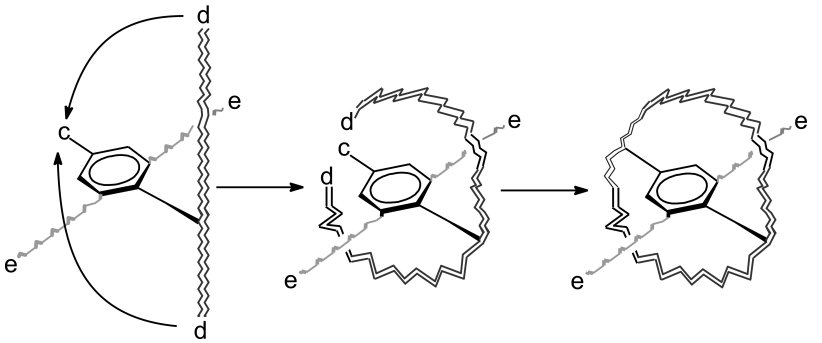


Рис. 1.7

На следующем этапе происходит взаимодействие двух групп **e**, которые находятся на концах двух удлиненных цепей, присоединенных к бензольному кольцу (волнистые линии серого цвета). Ветви, на концах которых находятся группы **e**, имеют такую длину, чтобы реагирующие группы могли «дотянуться» друг до друга. В итоге образуется второе кольцо катенана (рис. 1.8).

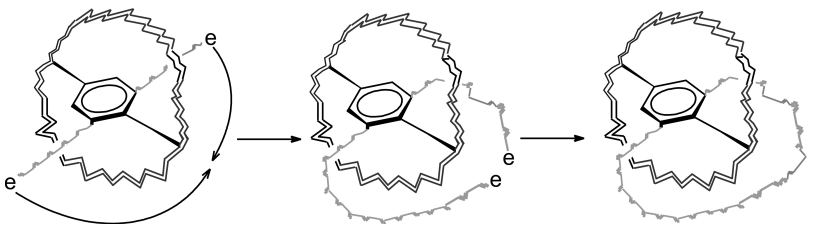


Рис. 1.8

Однако полученные кольца не свободны, они соединены двумя перемычками (черные прямые линии с утолщением), которые следует удалить. Процесс удаления этих связей ниже показан условно с помощью двух рубящих топориков. В итоге получается катенан — два сплетенных кольца, химически не связанных друг с другом. В структуру одного из колец входит бензольное ядро как напоминание о «технологии строительства» этой необычной молекулы (рис. 1.9).

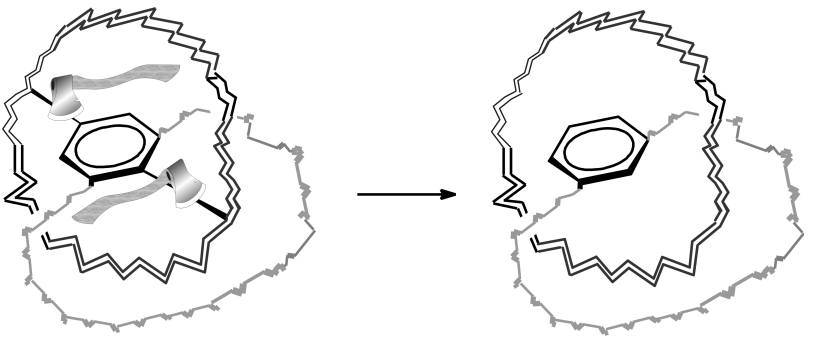


Рис. 1.9

Мы рассмотрели лишь общую стратегию. Для того чтобы все получилось в реальности, необходимо было умело выбрать участвующие реагирующие группы. При этом потребовалось хорошее знание органической химии. Весь процесс синтеза, включая получение исходных веществ, состоит более чем из 20 стадий. По описанной схеме получено несколько катенанов. Ниже показана структура соединения, которое стало родоначальником этого класса, оно было синтезировано первым. Этот синтез Г. Шиллу и А. Люттрингхаусу удалось осуществить в 1964 г.

Основная часть колец набрана из 24 углеродных атомов (группы $–CH_2–$), на котором постепенно собиралась вся эта необычная молекула (рис. 1.10).

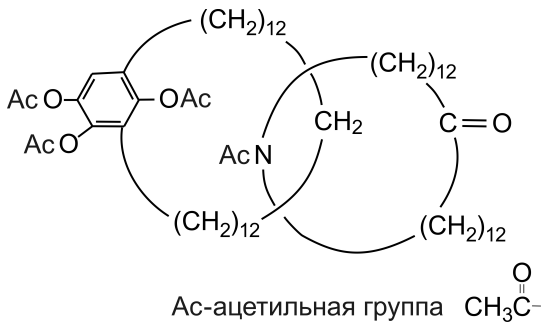


Рис. 1.10

Ученые не остановились на достигнутом и по разработанной схеме получили более сложное соединение — три кольцевые молекулы, связанные по типу катенанов (рис. 1.11).

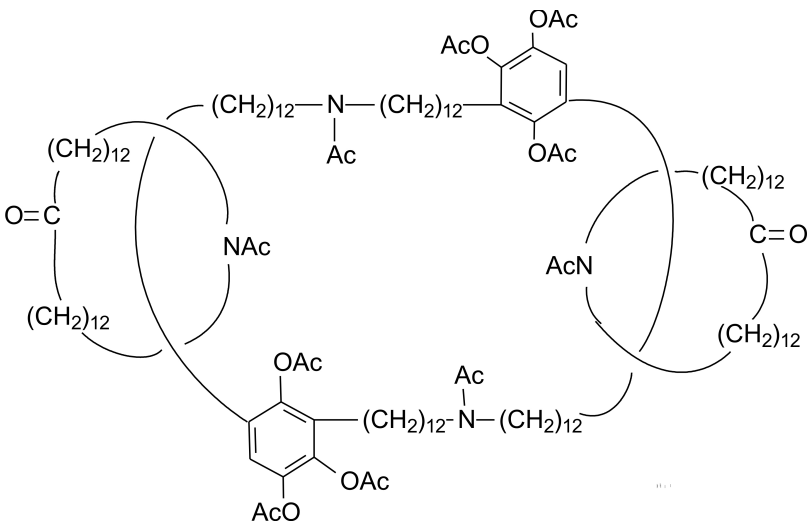


Рис. 1.11

Ближайший родственник катенана

Практически одновременно с синтезом катенана Шиллу удалось осуществить получение еще одного соединения, названного

ротаксаном (от лат. *rotare* — вращать). Это кольцевая молекула, насаженная на ось, снабженную на концах объемистыми заглушками. В результате кольцо может перемещаться по оси, вращаться, но не может «соскочить». Фактически это тоже соединение двух молекул не химическим, а чисто механическим способом.

Сквозь кольцевую молекулу, составленную из 30 атомов углерода, продета линейная молекула гантелеобразной формы, роль концевых заглушек исполняют фенильные группы. Получение этого ротаксана проводили приблизительно по той же схеме, что и катенана (рис. 1.12).

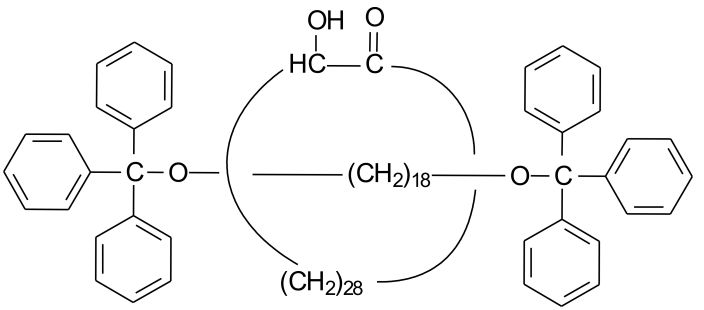


Рис. 1.12

Химию катенанов и ротаксанов принято рассматривать совместно, так как логика синтеза этих соединений почти одинакова. Итак, удалось показать, что такие молекулы получить можно. Далее большая армия химиков стала искать более совершенные способы синтеза, и они, разумеется, были найдены, причем такие, которые позволяли решать совершенно фантастические задачи. Сегодня исследование катенаноподобных молекул представляет собой самостоятельный, интенсивно развивающийся раздел химической науки.

Иной подход к решению задачи

Самое главное при синтезе катенанов — расположить замыкающиеся кольца так, чтобы их плоскости были перпендику-

лярны: это облегчит замыкание одного цикла внутри другого. Но что может заставить их разместиться именно таким образом? В качестве «направляющего диспетчера» был использован катион меди Cu^+, который легко образует комплекс с атомами азота двух молекул фенантролина. Связи, идущие от катиона меди (штриховые линии на рис. 1.13), направлены к вершинам мысленного тетраэдра (выделен точечными линиями), образуя две взаимоперпендикулярные плоскости (серые треугольники). Именно так располагаются около иона меди плоскости молекул фенантролина, играющих роль лигандов. Кстати, у катиона Cu^+ обязательно имеется противоанион A^- (например, Cl^-), но при решении задачи мы не будем принимать его во внимание.

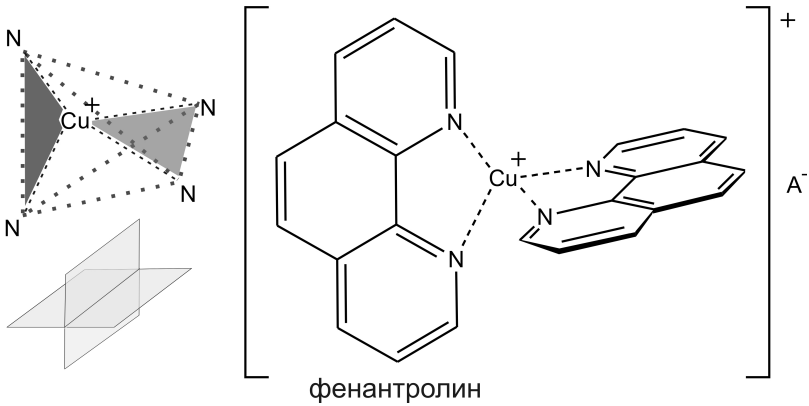


Рис. 1.13

Далее, как показано на рисунке, следует две взаимоперпендикулярные молекулы фенантролина включить в состав циклов. Именно это и было проделано, только стратегия синтеза была несколько иной.

В качестве исходных соединений взяты две похожие молекулы, содержащие фрагмент фенантролина, но одна молекула — кольцевая, а вторая — незамкнутая (рис. 1.14).

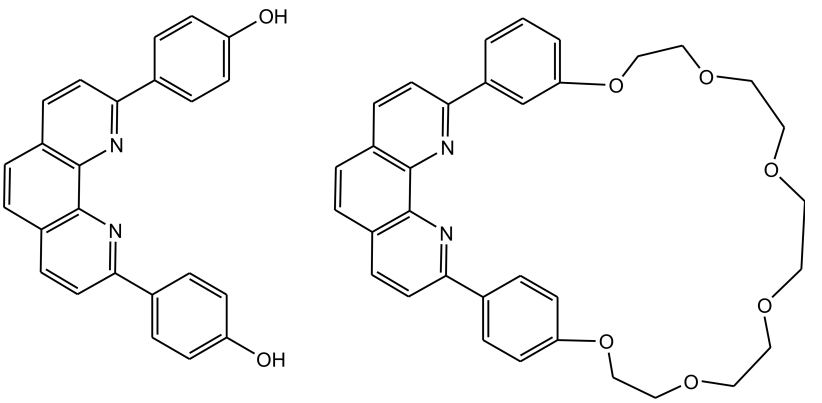


Рис. 1.14

Далее к кольцевой молекуле добавили соединение, содержащее катион Cu^+. Естественно, этот катион сразу образовал координационные связи с двумя атомами N (рис. 1.15).

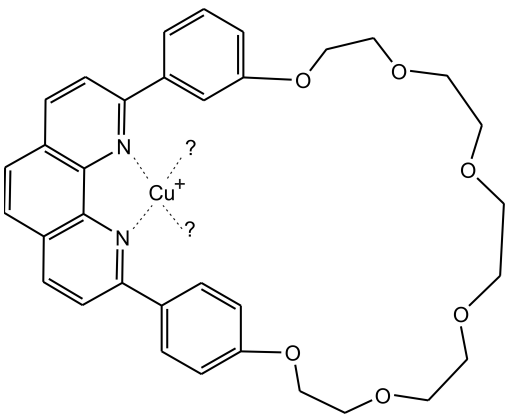


Рис. 1.15

Однако катиону требуется в координационной сфере не два, а четыре атома N. Притянуть соседнюю такую же молекулу он не может, она громоздкая и не влезает внутрь первого кольца. Поэтому, когда введем в систему второй реагент,

молекула которого не замкнута, катион Cu^+, желая заполнить координационную сферу, втягивает второй реагент в кольцевую молекулу, как нитку в игольное ушко (для наглядности молекулы реагентов изображены линиями различной толщины). Именно этот хитроумный прием отсутствовал в методике, рассмотренной нами ранее. Катион Cu^+, как уже было сказано, располагает фрагменты фенантролина взаимоперпендикулярно, что облегчает последующее замыкание второго кольца (рис. 1.16).

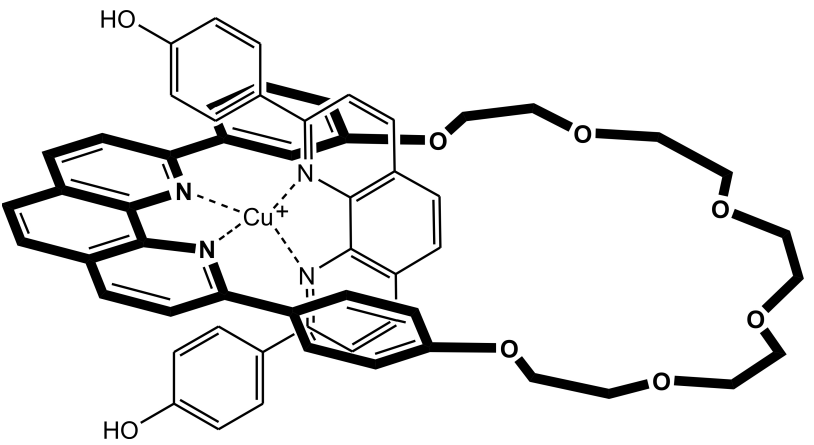
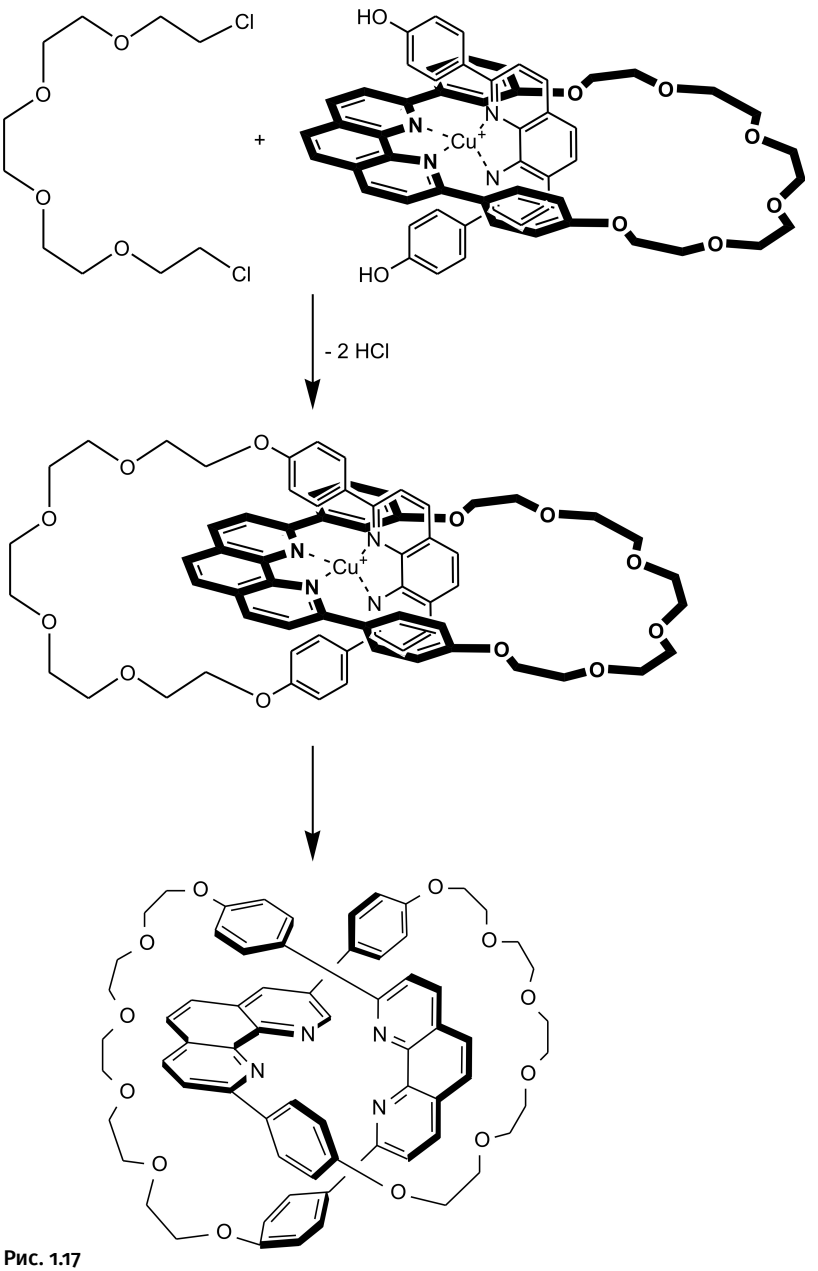


Рис. 1.16

Осталось замкнуть второй цикл с помощью углеводородной цепочки, содержащей на концах атомы Cl, а затем удалить катион Cu^+ (рис. 1.17).

Обратите внимание, синтез заранее продуман таким образом, чтобы состав переплетающихся колец был одинаков. Это не обязательное условие, но именно такой вариант придает дополнительное изящество полученному результату. Такой катенан сумел синтезировать в 1992 г. Ж. Саваж.

Использование катиона металла в качестве организующего центра открыло широкие возможности в синтезе катенано-


Cl
O
O
O
O
Cl
+
HO
N
N
Cu+
N
N
HO
O
O
O
O
O
O
- 2 HCl
O
O
O
O
O
O

подобных молекул. Вскоре Саваж получил по такой же схеме ротаксан — гантель, продетую сквозь кольцо. В качестве объемистых заглушек на концах гантели были использованы крупные фрагменты порфирина — это циклические молекулы, содержащие четыре атома N (рис. 1.18, верхняя структура). В 1997 г. Саваж, используя ту же стратегию, синтезировал совершенно удивительное соединение — кольцевую молекулу, завязанную в узел (рис. 1.18, нижняя структура). Посколь-

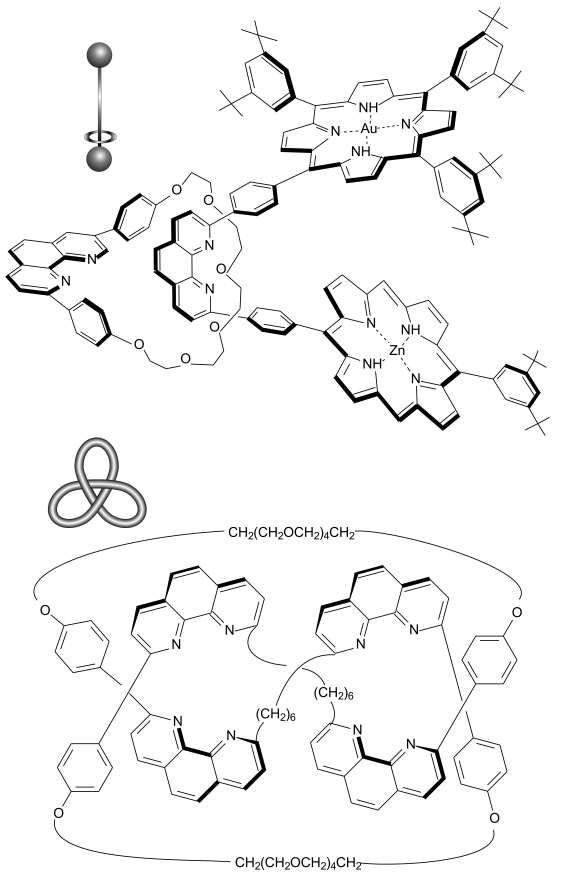


Рис. 1.18

ку в состав молекулы входит четыре фрагмента фенантролина, то можно утверждать, что для получения такой молекулы необходимо задействовать два катиона меди Cu^{+}.

Кольцевую молекулу, завязанную в узел, чаще называют трилистником или клеверным листом. Строго говоря, ее нельзя назвать катенаном, поскольку присутствует только одна кольцевая молекула, но общие идеи синтеза и особенности строения позволяют ее считать катенаноподобной структурой. Таким образом, Ж. Саваж открыл новый путь к получению катенанов. В 2016 г. он был удостоен Нобелевской премии по химии.

Естественно, существует множество вариантов соединения взаимопроникающих колец. Одним из самых необычных можно признать переплетение, получившее специальное название, о котором речь пойдет ниже.

Почти забытый символ

На сегодня известны и популярны несколько версий сплетенных колец: два кольца как символ бракосочетания, четыре кольца — эмблема автомобильной фирмы Audi и пять колец — эмблема Олимпийских игр. Тем не менее существует еще один символ, известный в течение нескольких столетий, но почти забытый в наши дни. Речь идет о трех кольцах, сплетенных особым образом. Рассмотрим возможные способы соединения трех колец (рис. 1.19).

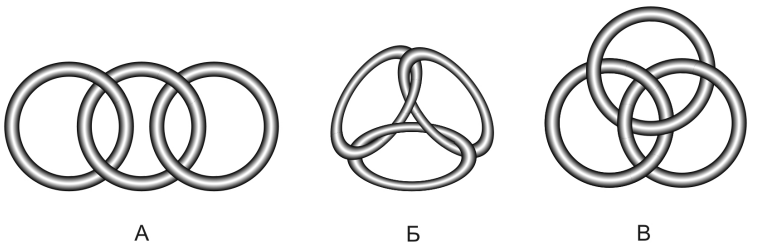


Рис. 1.19

Варианты А и Б — обычные катенановые соединения, а вариант В принципиально отличается от двух предыдущих, что можно заметить далеко не сразу. В нем нет ни одного кольца, которое соединялось бы с другим так, как это происходит в катенанах. В этом можно убедиться, если мысленно удалить любое из трех колец: два оставшихся окажутся несоединенными, т. е. станут полностью независимыми. Это напоминает показанную немного ранее задачу о рассыпающейся цепочке из пяти колец. Для того чтобы было легче уяснить такое сплетение колец, на рисунке 1.20 показана аналогичная объемная конструкция.

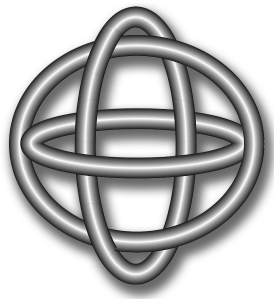


Рис. 1.20

Необычное свойство этого зацепления было замечено давно, причем ему постарались придать некий символический обобщающий смысл: прочное триединство, которое полностью распадается при удалении любого из партнеров, их сила только в единении.

В XIV в. символ из сплетенных трех колец становится эмблемой итальянского города Кремоны (впоследствии ставшего известным благодаря тому, что в нем жил и работал знаменитый скрипичный мастер Антонио Страдивари). На одной из первых монет города изображен этот символ, означавший союз трех правящих графских фамилий. Он же был изображен на резных дверях городского храма (рис. 1.21).

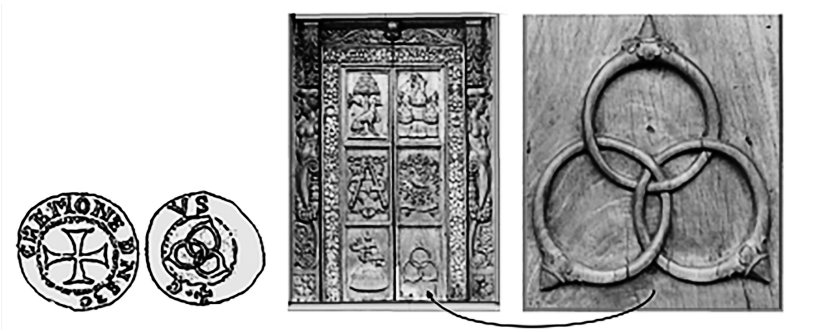


Рис. 1.21

Судя по всему, три сплетенных кольца были очень популярны в те годы в Италии, их изображения сохранились в отделке зданий и храмов Милана и Флоренции.

В Ломбардии, на севере Италии, находится озеро Лаго-Маджоре, в центре которого расположены Борромеевы острова, принадлежавшие ранее графской семье Борромео, правившей некоторое время Кремоной. Эмблемой, вошедшей в затейливый фамильный герб этого семейства, были три сплетенных кольца, очевидно как напоминание о Кремоне.

На одном из островов находится замок, где этот символ присутствует в инкрустации пола, в отделке лепных украшений и во фрагментах металлической чеканки (рис. 1.22).

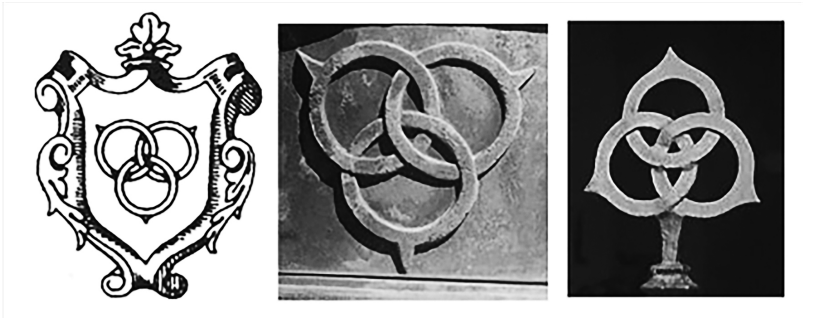


Рис. 1.22

Постепенно во всех станах Европы и в США эти три кольца стали именовать в память о графской семье **борромеевыми кольцами**, что сохранилось и до наших дней.

Использование этого символа в Японии относится к XII в., где он обозначал единство трех миров: небесное царство богов, земное царство людей и подземное царство умерших. Три сплетенных кольца можно увидеть в отделке некоторых японских храмов (рис. 1.23).



Рис. 1.23

Символ использовали и в качестве элегантных элементов японской графики, где борромеевы кольца представлены в виде сплетенных аистов, бамбуковых трубочек или цветов (рис. 1.24).

Столь необычный способ соединения колец был детально изучен, в итоге удалось разработать некую схему создания



Рис. 1.24

подобных зацеплений. На рисунке 1.25 показана цепочка из пяти колец, собранных особым образом. При удалении одного кольца, причем любого, цепочка полностью рассыпается. Можно также собрать круговую цепочку, обладающую подобным свойством.

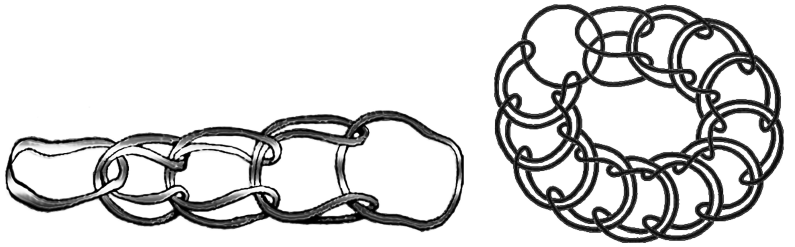


Рис. 1.25

Нет ничего удивительного в том, что борромеевы кольца, овеянные историческими преданиями и многозначным символическим смыслом, не могли оставить равнодушными химиков-синтетиков, вооруженных опытом получения катенанов. Однако для получения подобной молекулы потребовался специальный подход.

Возможные решения

Пытаясь решить, каким именно способом можно получить молекулу в виде борромеевых колец, химики наметили несколь-

ко путей. Наиболее привлекательными казались два из них. Первый (рис. 1.26, схема А) состоял в том, чтобы кольцевую молекулу согнуть, складывая почти пополам, а затем «охватить» ее двумя линейными молекулами во взаимно перпендикулярных направлениях (стадия А-1). Именно эта стадия самая трудная. Далее все намного проще: если линейные молекулы превратить в циклы (стадия А-2), в итоге возникнут борромеевы кольца. На рисунке они показаны несколько деформированными, так как

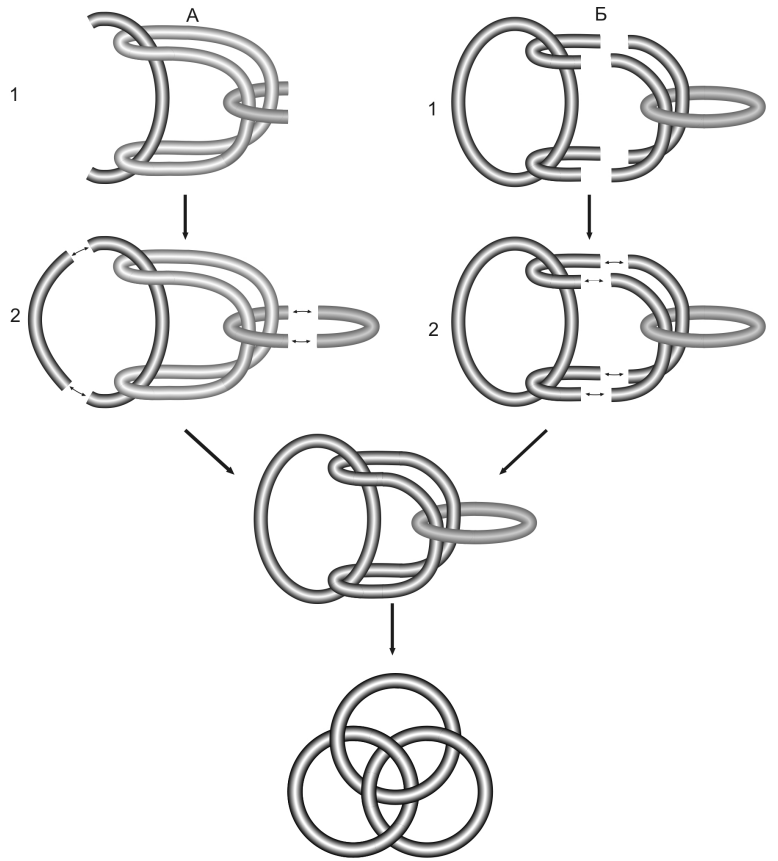


Рис. 1.26