

Зважаючи на високу значимість досягнень вчених, вшанованих Нобелівськими та іншими престижними преміями міжнародної наукової спільноти, редколегія журналу розпочинає знайомство широкого загалу читачів з Нобелівськими лауреатами 2005 року.

МЕТАТЕЗИС:

НОБЕЛІВСЬКА ПРЕМІЯ З ХІМІЇ—2005



Григорій Ковтун
д.х.н., член-кореспондент НАН України, заступник директора Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

Нобелівськими лауреатами в галузі хімії за 2005 рік стали двоє вчених із США — Роберт Граббс (Каліфорнійський технологічний інститут), Річард Шрок (Массачусетський технологічний інститут) та вчений із Франції Ів Шовен (Французький інститут нафти).

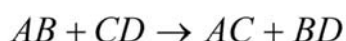
Церемонія оголошення лауреатів відбулася 5 жовтня 2005 р. в Стокгольмі. Нагороду вченим присуджено за "розвиток методу метатезису в органічному синтезі".

Термін "метатезис" (гр. *metathesis*) означає "зміна місця, перестановка".

В прес-релізі, опублікованому на сайті Нобелівської

премії (<http://nobelprize.org>), говориться, що "лауреати Нобелівської премії цього року з хімії зробили метод метатезису однією з найважливіших реакцій в органічній хімії... Вони відкрили фантастичні можливості для створення нових молекул, зокрема при виробництві фармацевтичних препаратів, мономерів тощо".

Нині реакції обміну досить поширені в хімії. Вони описуються загальною схемою:

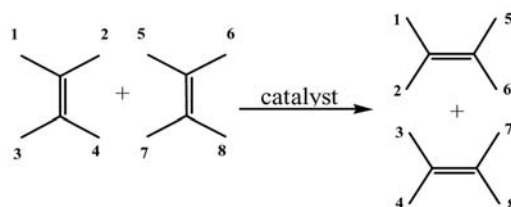


За цими реакціями можна одержувати практично будь-які органічні сполуки. На них, образно кажучи, тримається нафтохімія, фармацевтика, агрохімія, побутова хімія, будівництво й багато чого іншого. Однак найчастіше проведенню тієї або іншої реакції заважає безліч несприятливих факторів. Тому одним із найперспективніших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

За час свого існування Нобелівський комітет п'ять разів нагороджував хіміків за прорив у галузі органічного каталізу. Першими лауреатами

(1912 р.) стали *Ф.О.В. Гриньяр* і *П. Сабатьє* за відкриття каталізатора, що згодом одержав назву — реактив Гриньяра. У 1950 р. премію з хімії присудили *Отто Дільсу* та *Курту Альдеру* за відкриття і розвиток дієнового синтезу (реакція Дільса—Альдера), що дало можливість вченим формувати циклічні молекули за власним бажанням. У 1979 р. премії удостоїлися *Герберт Браун* і *Чарльз Віттіг* за розробку нових методів органічного синтезу складних бор— та фосфоромістких сполук (реакція Віттіга), що дало змогу "збирати" ненасичені вуглеводні з органічних сполук інших класів (наприклад, альдегідів, кетонів). А в 2001 р. Нобелівської премії удостоїлися вчені *Уільям Нойорі* та *Баррі Шарплесс* за створення хіральних каталізаторів. Це дало унікальну можливість селективного приєднання водню до подвійного зв'язку. Саме через нездатність розділити хіральні ізомери фармацевти згубили не одне життя, "годуючи" пацієнтів ліками разом з їхніми отрутними ізомерами. Тож вчені навчилися приєднувати водень до подвійного зв'язку тільки одного з хіральних ізомерів. Це й дало можливість відокремити його від отрутного "побратима".

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



У 1950-х рр. минулого століття стали з'являтися перші приклади успішної реалізації подібних хімічних реакцій. Але зрозуміти, що ж приводить до такого результату, дослідники не могли. І от у

1971 році французький вчений *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.

Американський вчений *Річард Шрок* першим запропонував низку металоорганічних комплексів на основі танталу, які цілком успішно справлялися з каталізом реакції обміну між ненасиченими вуглеводнями. Щоправда, для здійснення такого каталітичного процесу також була потрібна безліч додаткових умов для проведення хімічної реакції. До того ж і спектр дії отриманих каталізаторів був невеликим.

Наступний прорив здійснив *Роберт Граббс*. Він виявив, що трихлорид рутенію може здійснити обмін в деяких молекулах олефінів буквально вже у воді та при нагріванні всього лише до 40 градусів Цельсія. Базуючись на своїх спостереженнях, Граббс створив ціле сімейство металоорганічних комплексів, які нині дають змогу 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", — підкреслюється в згаданому вище 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. дол. США).

Зазначимо, що дослідження реакції 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* для пошуку гомогенних та гетерогенізованих на твердій поверхні комплексів рідкоземельних металів (церій, лантан тощо).

Перспективними об'єктами досліджень виявилися рослинні олії (ріпакова, соняшникова) та олефінові фракції нафтопродуктів.

Від 1901 р. до 2004 р. Нобелівською премією було відзначено 145 відомих хіміків з 20 країн світу. Майже третина із них (55 вчених) — професори з університетів й інших наукових установ США. На другому місці вчені Німеччини — 27, на третьому хіміки Великобританії — 24. Далі йдуть 7 представників французької науки, 6 швейцарців, 4 шведа, по 3 дослідника з Голландії і Канади, 2 — з Японії. Інші країни мають по одному лауреату. Серед них і учений з тодішнього СРСР *М.М. Семьонов* (1896—1986), відзначений цією нагородою в 1956 р. за "розробку теорії ланцюгових хімічних реакцій".

Україна через еміграцію не дораховує чимало талановитих хіміків, гідних високої нагороди — Нобелівської премії. Наведемо тільки три найвідоміші приклади з історії хімії.

У 1908 р. територію нинішньої України залишило подружжя Броварників. Спочатку родина жила в Лондоні, а потім переїхала до Чикаго. Подружжя змінило прізвище на англійський манер — Броун. У 1912 р. у них народився син, *Герберт Броун*, 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 "циклом Калвіна". Ця робота внесла значимий внесок у розуміння процесів фотосинтезу, за яких рослини, використовуючи енергію світла, перетворюють вуглекислий газ та воду у більш складні біоорганічні сполуки, наприклад вуглеводи. Калвін народився в місті Сан-Поль (США). Його батьки незадовго до того виїхали з території України. Батьки Калвіна мали звичайні професії — мати були поваром, а батько кравцем.

У 1937 р. в м. Золочеві (під Львовом) в сім'ї інженера-будівельника Шафрана народився хлопчик Роальд. Від 1938 р. Західна Україна була вже в складі України та СРСР, а після 22 червня 1941 р. — окупована фашистами. Роальд і його батьки пережили погром, виселення в гетто і робочий табір. Батька Роальда було вбито при спробі втечі із табору, а Роальд і його мати щасливо вислизнули і протягом 15 місяців переховувалися у домі українського вчителя. У червні 1944 р. мати і син серед 150 чоловік, які залишилися живими із 8000, були звільнені Радянською армією. Розпочалася довга подорож, яка щасливо закінчилася через 5 років у Брукліні. Мати Роальда вдруге вийшла заміж, і Роальд прийняв прізвище вітчима — Гофман. Сьогодні *Роальд Гофман* — відомий світовий вчений, фахівець у галузі квантової хімії, удостоєний разом з японцем *Кенучі Фукуї* Нобелівської премії з хімії в 1981 р. за "розробку теорії протікання хімічних реакцій".

Життєпис лауреатів — вихідців з України — це частина великої, цікавої і непростой історії імен науковців, розпорошених у всьому світі. Це сумна історія. Адже Україні лишається тільки відлуння цих імен. Хоч і голосне. Чи є в тому вина самої України? Це запитання, певно, теж частина безлічі інших складних запитань. Зрозуміло одне: формування вченого — процес складний та тривалий, залежний від середовища і багатьох інших факторів. Немає ніяких заборук, що герої цих коротеньких оповідей, працюючи в Україні, досягли б тих же висот у хімії, які скорилися їм у США. Ці історії нами подані тут лише для того, щоб засвідчити прикрий факт — еміграція забирає з країни людей з високим творчим потенціалом, які здатні прославити свою Батьківщину.



Ів Шовен (Yves Chauvin)

народився в 1930 р. Весь його науковий шлях пов'язаний із Французьким інститутом нафти (IFP), що розташований у Рей-Мальмезоні. Від 1960 року працював у цьому інституті — спочатку на посаді інженера, потім завідувача сектором; пізніше керував роботою лабораторії молекулярного каталізу. В 1991 р.

став директором інституту з наукової роботи. Нині він на пенсії і займає посаду почесного директора цього інституту. В 1971 р. Шовен разом із Жаном Луї Еріссоном теоретично обґрунтував схему протікання реакції метатезису, здійснив перші синтези та знайшов каталізатори цієї реакції, а

пізніше вказав на широкі можливості знайденого процесу. Його роботи відзначені нагородами Французької асоціації нафтохімії (1990 р.) і Німецького наукового центру вивчення нафти, природного газу та вугілля (медаль Карла Енглера, 1994 р.). У центрі його інтересів постійно були процеси нафтохімічного синтезу, а його дослідження завжди були орієнтовані на вирішення прикладних завдань. Присудження премії стало чудовим подарунком до 75-річчя І. Шовена (день народження лауреата — 10 жовтня).

В одному з інтерв'ю вчений сказав, що збентежений цією подією, оскільки премією відзначені роботи 35-річної давнини. На його думку, він лише вказав напрям досліджень американцям Граббсу та Шроку, яким належить основна заслуга у вивченні метатезису.



Роберт Граббс (Robert H. Grubbs) народився в 1942 р. в Кальверт-Сіті (США, штат Кентуккі).

В університеті Флориди одержав ступінь бакалавра та магістра (1963 р., 1965 р. відповідно). У 1968 р. захистив дисертацію в Колумбійському університеті, потім рік стажувався в Стенфордському університеті.

Від 1978 р. працює в Каліфорнійському технологічному інституті. Нині професор. Роберт Граббс від 1989 р. — член Національної академії наук США, має нагороди Американського хімічного товариства: від відділення металоорганічної хімії (1988 р.), від відділення хімії полімерів (1995 р.) та за творче застосування синтетичних методів (2001 р.).

Крім того, його роботи відзначені науковим товариством ім. А. Гумбольдта. У 2000 р. він був нагороджений медаллю Бенджаміна Франкліна за досягнення в хімії.



Річард Шрок (Richard R. Schrock)

народився в 1945 р. в місті Берні (США, штат Індіана). У вісім років одержав у подарунок від брата набір хімічних реактивів. З тих пір захоплення хімією стало головним у його житті. Ступінь бакалавра одержав у 1967 р. в Каліфорнійському університеті, ступінь доктора — у 1971 р. в Гарвардському університеті.

Від 1975 р. і донині займається дослідженнями в Массачусетському технологічному інституті. У 1980 р. одержав звання професора. Член Національної академії наук США.

Шрок уперше створив ефективний металоорганічний каталізатор метатезису в 1990 р. Нагороджений Американським хімічним товариством за роботи в галузі металоорганічної хімії (1985 р.) і за внесок у розробку нових синтетичних методів (1996 р.). Його роботи також відзначені фондом А. Гумбольдта, медаллю Балара від Іллінойського університету (1998 р.) і медаллю сера Джеффри Уілкінсона (2002 р.).

В одному з інтерв'ю Шрок сказав: "Я люблю маніпулювати предметами, люблю готувати на кухні, працювати з деревом, а ще люблю створювати молекули".

На думку Шрока, фундаментальні дослідження, не користуючись загальним визнанням, все ж сьогодні приводять в кінці-кінців до важливих промислових розробок.

