

Михаил
ЛЕВИЦКИЙ

Карнавал МОЛЕКУЛ

Химия необычная
и забавная

АНО
АЛЬПИНА НОН-ФИКШН


ТРАЕКТОРИЯ

Михаил Моисеевич Левицкий

Карнавал молекул. Химия необычная и забавная

Текст предоставлен правообладателем

http://www.litres.ru/pages/biblio_book/?art=42157421

Карнавал молекул. Химия необычная и забавная / Михаил Левицкий:

Альпина нон-фикшн; Москва; 2019

ISBN 978-5-0013-9101-2

Аннотация

Книга в форме занимательных бесед предлагает интересные примеры и истории, которые позволят родителям привлечь внимание школьников к изучению естественных наук, преподавателям средней школы – сделать занятия более увлекательными, а также познакомит студентов и аспирантов, выбравших химию своей специальностью, с тем, как ход рассуждений исследователя позволяет получать интересные результаты.

В книге рассказано о некоторых драматичных, а, порой, забавных поворотах судьбы как самих открытий, так и их авторов. Кроме того, читатель потренируется в решении занятных задач, что особенно приятно, когда рядом помещена подсказка, а потом и сам ответ.

В отличие от учебника в книге нет последовательного изложения основ химии, поэтому ее можно читать, начиная с любой главы.

Содержание

Предисловие	8
1	10
Хитросплетения молекул	12
Химические вериги	12
Почти забытый символ	35
Старинная печать	50
Увеличим число лучей	54
Наша дуда и туда и сюда	61
Кольчуги, решетки, сетки	69
Кому все это нужно?	81
Наилегчайшие вещества	87
Конец ознакомительного фрагмента.	93

Михаил Левицкий

Карнавал молекул. Химия необычная и забавная

Научный редактор *Михаил Никитин*

Редактор *Маргарита Савина*

Руководитель проекта *Д. Петушкова*

Корректоры *М. Ведюшкина, С. Чупахина*

Компьютерная верстка *А. Фоминов*

Дизайнер обложки *Ю. Буга*

© Михаил Левицкий, 2019

© ООО «Альпина нон-фикшн», 2019

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



ТРАЕКТОРИЯ

Фонд поддержки научных, образовательных и культурных инициатив «Траектория» (www.traectoriafdn.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. Данная электронная книга предназначена исключительно для частного использования в личных (некоммерческих) целях. Электронная книга, ее части, фрагменты и элементы, включая текст, изображения и иное, не подлежат копированию и любому другому использованию без разрешения правообладателя. В частности, запрещено такое использование, в результате которого электронная книга, ее часть, фрагмент или элемент станут доступными ограниченному или неопределенному кругу лиц, в том числе посредством сети интернет, независимо от то-

го, будет предоставляться доступ за плату или безвозмездно.

Копирование, воспроизведение и иное использование электронной книги, ее частей, фрагментов и элементов, выходящее за пределы частного использования в личных (некоммерческих) целях, без согласия правообладателя является незаконным и влечет уголовную, административную и гражданскую ответственность.

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 60 атомов углерода C_{60} . Перед главным входом в Институт биорганической 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.



Рис. 1.1

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 пространственные 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. Возьмите 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.



Рис. 1.2



Рис. 1.3

Совсем иной результат получится, если при склеивании ленты один из концов вы предварительно повернете на пол-оборота. 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 сделаем 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.

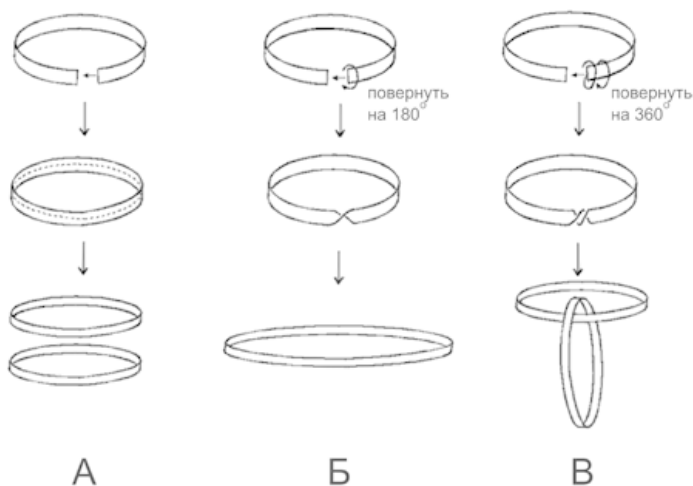


Рис. 1.4

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, предварительно 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.

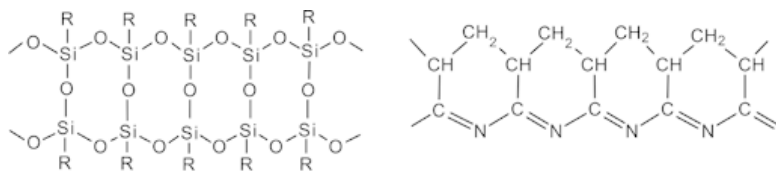


Рис. 1.5

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 стро-

ился 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).

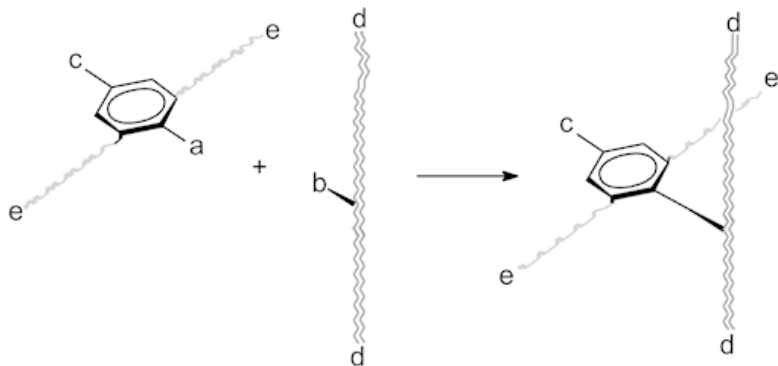


Рис. 1.6

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).

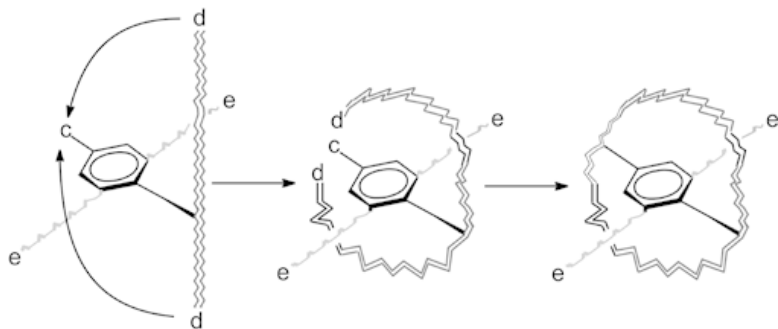


Рис. 1.7

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

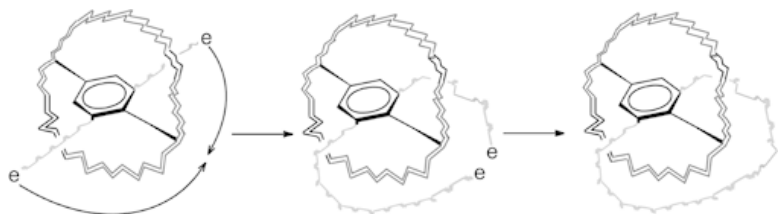


Рис. 1.8

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).

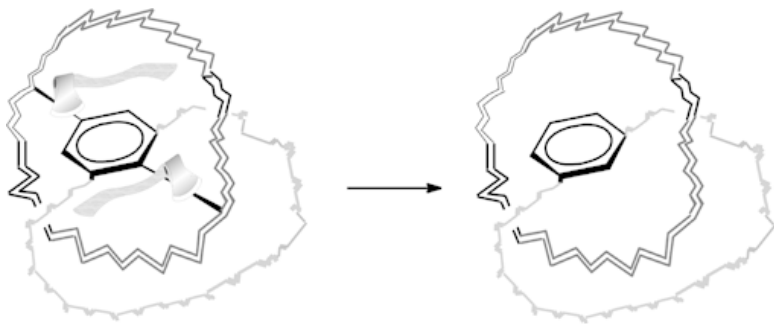


Рис. 1.9

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 несколь-

ко 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 $-\text{CH}_2-$), 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).

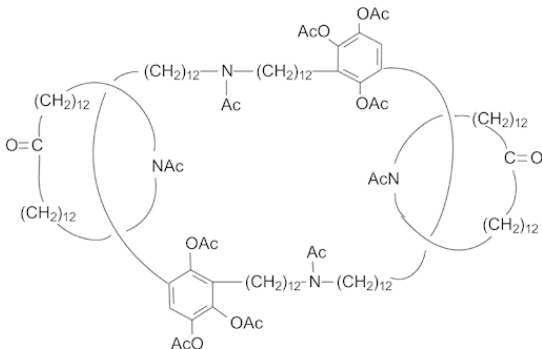


Рис. 1.11

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).

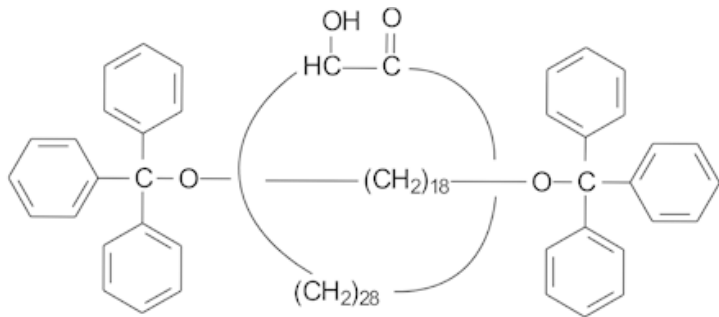


Рис. 1.12

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 перпендикулярны: 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.

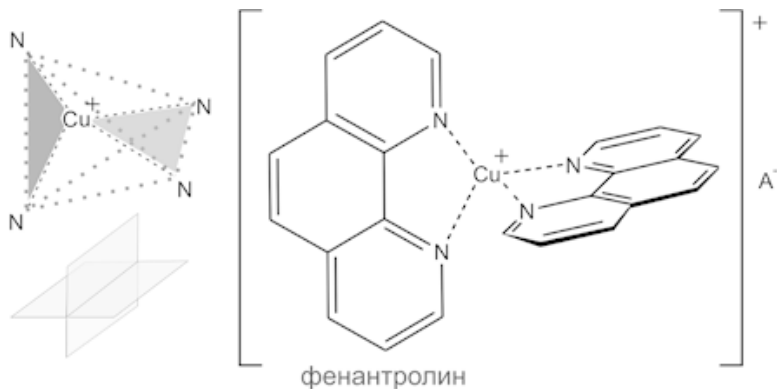


Рис. 1.13

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).

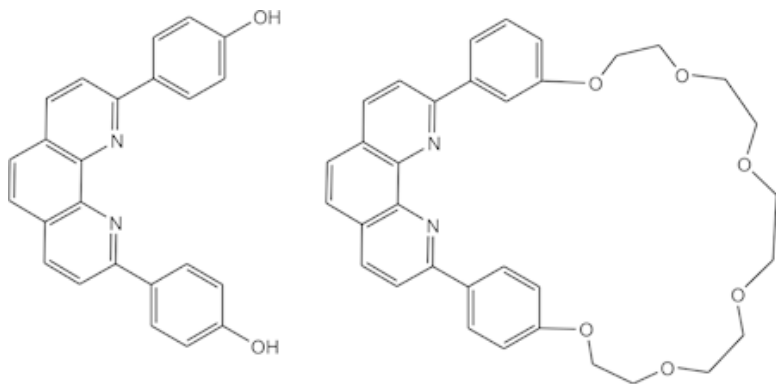


Рис. 1.14

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

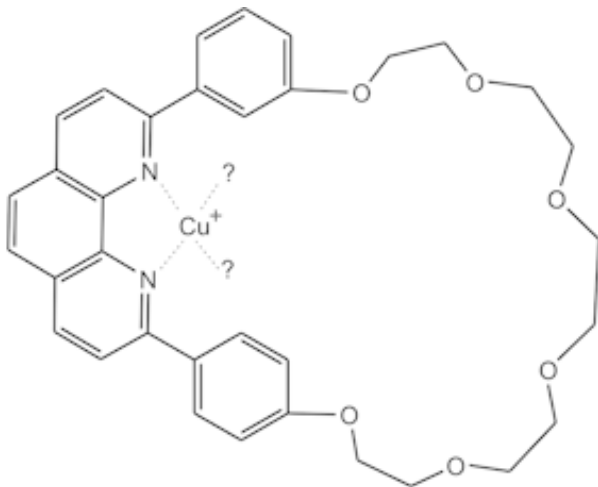


Рис. 1.15

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 взаи-

моперпендикулярно, что облегчает последующее замыкание второго кольца (рис. 1.16).

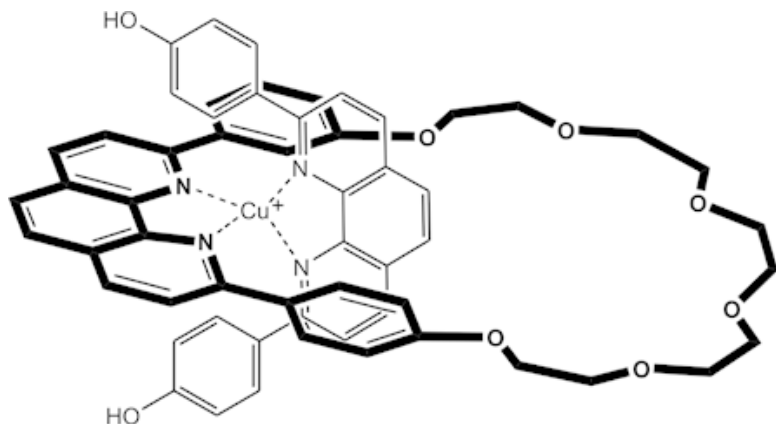
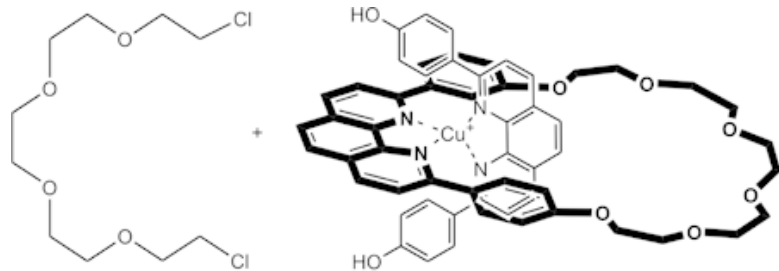


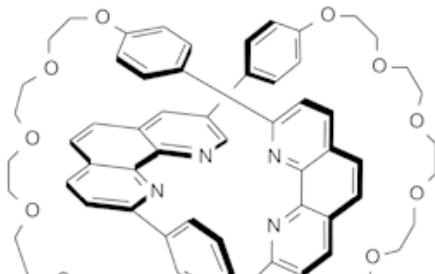
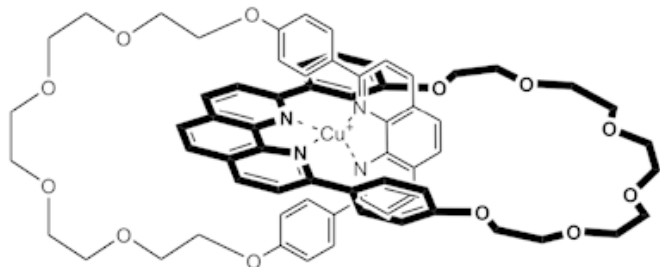
Рис. 1.16

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.



- 2 HCl



Использование катиона металла в качестве организующего центра открыло широкие возможности в синтезе катенаноподобных 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). Поскольку в состав молекулы входит четыре фрагмента фенантролина, то можно утверждать, что для получения такой молекулы необходимо задействовать два катиона меди Cu^+ .

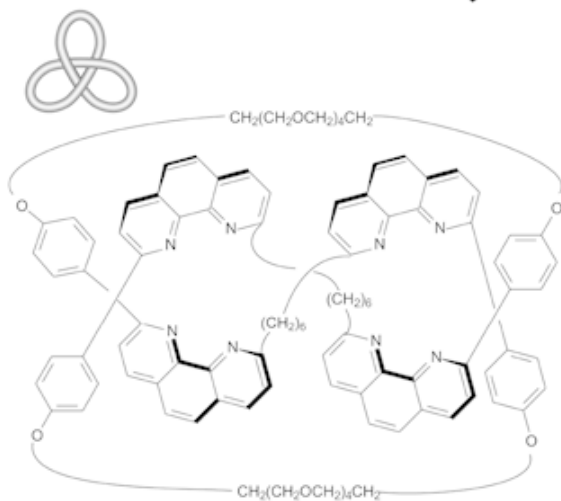
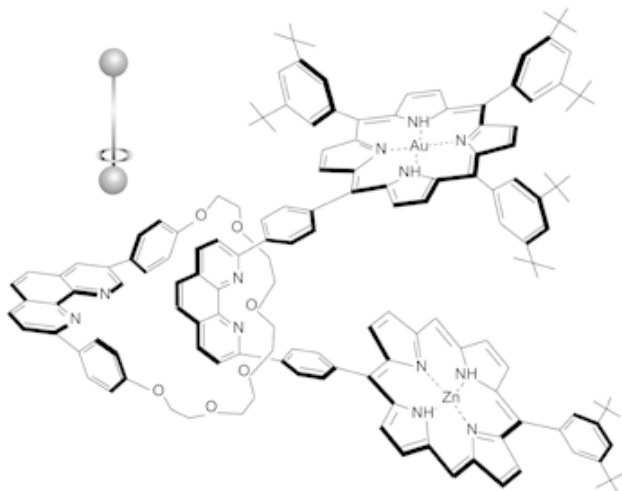


Рис. 1.18

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).



А



Б



В

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 странах 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).



Рис. 1.24

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

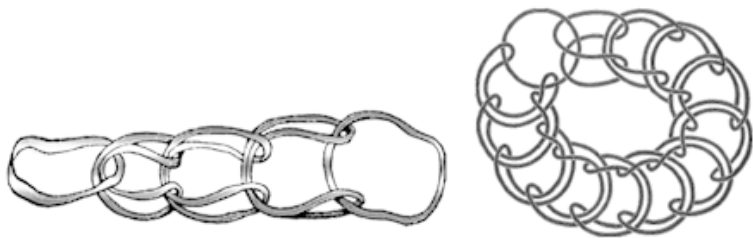


Рис. 1.25

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

Возможные решения

Пытаясь решить, каким именно способом можно получить молекулу в виде борромеевых колец, химики наметили несколько 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 воспроизводят схему синтеза, но если всю конструкцию выровнять и «расправить», то увидим знакомый символ.

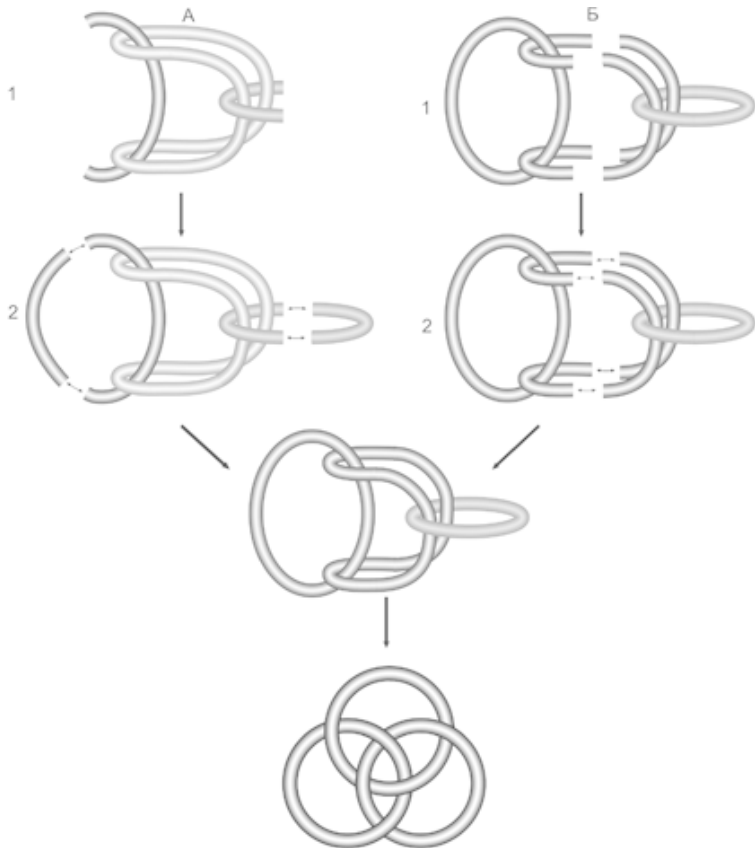


Рис. 1.26

Второй путь (рис. 1.26, схема Б) немного напоминает первый. Следует взять две кольцевые молекулы, расположить их взаимно перпендикулярно и в каждую «продернуть» по две

линейные молекулы (стадия Б-1). Осталось соединить попарно «торчащие хвосты» изогнутых молекул (стадия Б-2), и получится нужная нам конструкция.

Химики понимали, что первые стадии обеих схем исключительно трудно осуществить: скорее всего, потребуются сложный многостадийный синтез, чтобы временно закрепить в пространстве «строительные блоки» в нужном положении. Стали появляться различные (вначале нарисованные на бумаге) варианты таких решений, впрочем, многие полагали, что получение борромеевых колец маловероятно.

Смелость города берет

Пока шли обсуждение и подготовка к синтезу, группа решительных энтузиастов из Калифорнийского университета, возглавляемая Дж. Ф. Стоддартом, сообщила в 2004 г. научной общественности, что они смогли получить борромеевы кольца с помощью синтеза, состоящего всего из двух стадий, и при использовании только трех реагентов. Сообщение произвело ошеломляющий эффект.

Здесь следует пояснить, что химики принимают во внимание только тот результат, который опубликован в серьезном научном журнале, где присланные статьи проходят строгое рецензирование. Именно момент опубликования обычно считают датой получения результата (если более точно, то указывают момент, когда рукопись статьи поступила в редакцию журнала при условии, что впоследствии она была опубли-

ликована). Авторы борромеевой молекулы прекрасно понимали значимость своей работы и потому опубликовали результат в одном из самых престижных научных журналов – *Science*.

За основу они взяли идеи Саважа, который использовал ионы меди в качестве организующих центров, а фрагменты фенантролина – как узловые блоки строительной конструкции. Команда Стоддарта внесла некоторые изменения: вместо ионов Cu^+ они использовали ионы Zn^{2+} (в составе ацетата цинка), а вместо фенантролина – похожее соединение бипиридил, который так же, как фенантролин у Саважа, был встроен в цепочку. У обеих молекул удачно расположены атомы N, координирующие ионы металла (рис. 1.27).

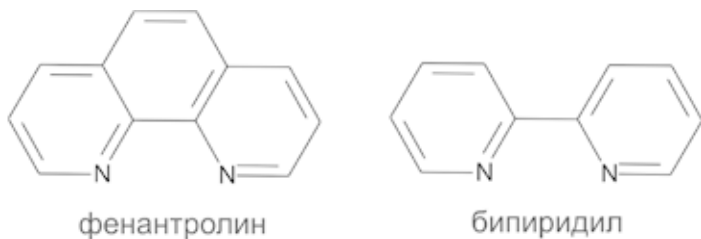


Рис. 1.27

В качестве строительных блоков были взяты удлиненные молекулы, содержащие фрагмент бипиридила в середине молекулы и аминогруппы NH_2 на концах. Эти концевые

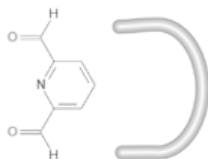
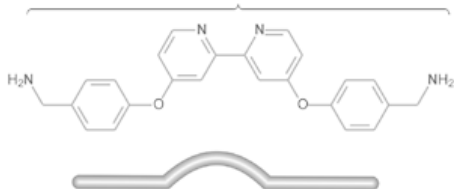
группы нужны для того, чтобы в определенный момент замкнуть с их помощью строительные блоки в циклы. В качестве реагента, замыкающего циклы, была выбрана молекула, содержащая две альдегидные группы – $\text{CH}=\text{O}$. Взаимодействие альдегидных групп с аминогруппами – NH_2 сопровождается выделением воды и приводит к образованию фрагментов – $\text{CH}=\text{N}-$, называемых имидами (рис. 1.28).



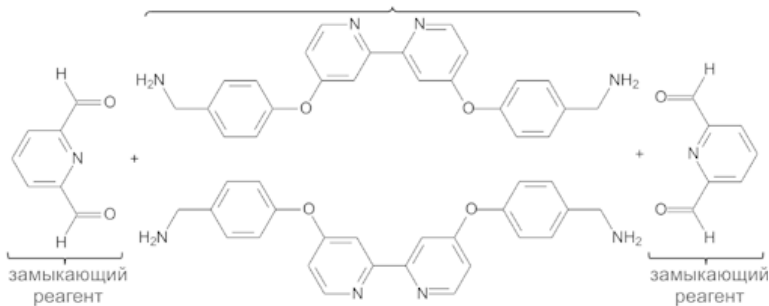
Рис. 1.28

строительный блок

закрывающий реагент



строительный блок



- 4 H₂O



В итоге из двух строительных блоков и двух замыкающих агентов образуется цикл.

На рисунке 1.29 показана лишь общая схема замыкания цикла. Необходимо, чтобы блоки реагировали строго попарно, а не случайным образом, вовлекая во взаимодействия дополнительные блоки. Эту задачу решают ионы Zn^{2+} , которые с помощью координационных взаимодействий располагают блоки в пространстве строго определенным образом.

Синтез трициклической молекулы достаточно прост: строительный блок – линейный реагент – смешивали с ацетатом цинка в эквимольном соотношении (1:1). Катионы цинка, стремясь заполнить свою координационную сферу, располагали вокруг себя строительные блоки, при этом атомы N (в строительном блоке) координационно связывались с ионами Zn. Возникали агрегаты из шести молекул и шести катионов цинка, расположенных в пространстве нужным образом. Затем добавляли замыкающий реагент, в результате происходило образование трех переплетенных циклов (рис. 1.30).

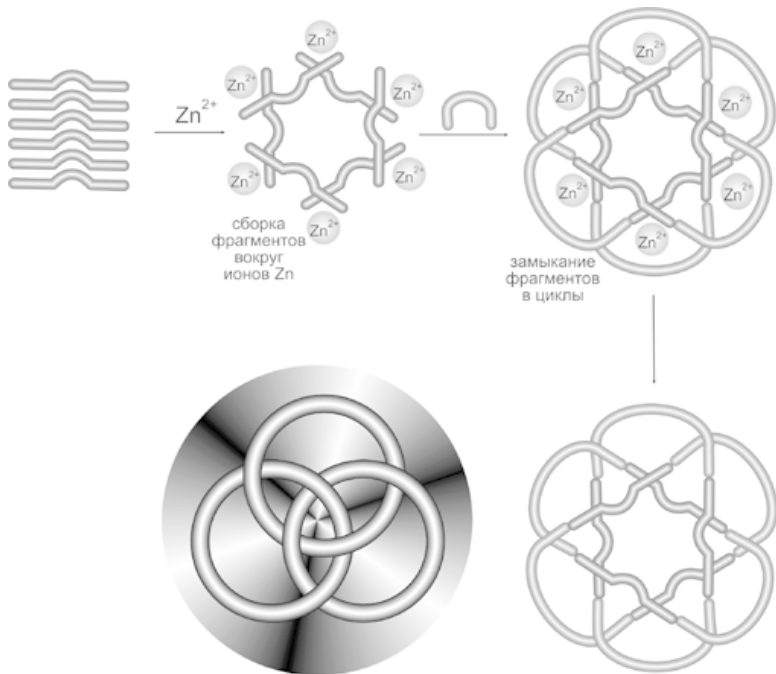


Рис. 1.30

Полученный результат не случаен: это следствие предварительных расчетов, работы с объемными пластмассовыми моделями и обдуманного подбора исходных соединений. По словам Стоддарта, несмотря на то что успех был ожидаемым, когда рентгеноструктурный анализ показал, что нужное соединение получилось, все участники работы ликовали. Синтез борромеевых колец вдохновил других химиков, которые

стали получать не менее замысловатые конструкции.

Старинная печать

В 2011 г. была получена новая молекула катенанового типа – синтезирован замкнутый кольцевой пятилистник, напоминающий пятилучевую звезду. Ее создатели – группа английских химиков, возглавляемая Дэвидом Ли. Роль строительного материала исполняла длинная органическая молекула с двумя альдегидными группами – $\text{CH}=\text{O}$, замыкающий фрагмент – молекула с двумя аминными группами – NH_2 (рис. 1.31).

Взаимодействие этих двух молекул происходит точно так же, как и при получении борромеевых колец, т. е. с образованием имина – $\text{CH}=\text{N}-$ (рис. 1.32).

В качестве организующих центров, располагающих вокруг себя нужным образом «строительный материал», были использованы ионы Fe^{2+} , которые, как в предыдущем случае ионы Zn^{2+} , предпочитают заполнять свою координационную сферу шестью атомами N, находящимися в структуре строительных блоков. При этом происходит заполнение координационной сферы Fe^{2+} атомами N, которые размещаются вокруг ионов Fe^{2+} в вершинах мысленного октаэдра. Затем замыкающий фрагмент связывает попарно «торчащие» концы блоков, наподобие цемента, скрепляющего кирпичную клад-

ку. После удаления ионов Fe^{2+} возникает единая кольцевая молекула, переплетенная пять раз (рис. 1.33).

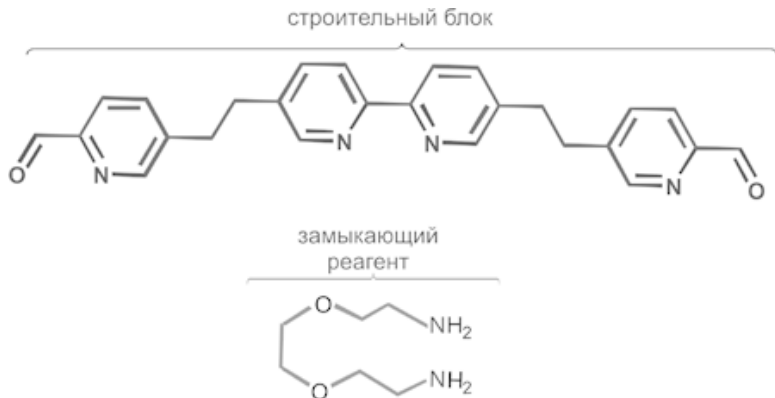


Рис. 1.31

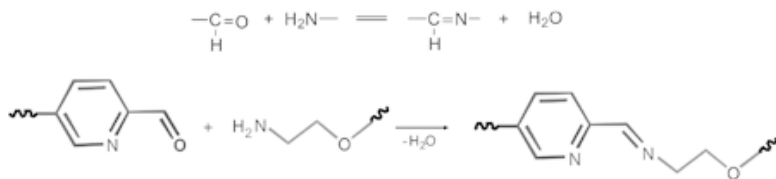


Рис. 1.32

Полученный результат можно считать очень эффективным, но, справедливости ради, следует признать, что технология сборки весьма похожа на ту, которая была использована при получении борромеевых колец.

Название для новой молекулы – печать Соломона – предложили ее создатели, взяв за основу легенду, согласно которой именно таким символом библейский царь Соломон запечатывал сосуды.

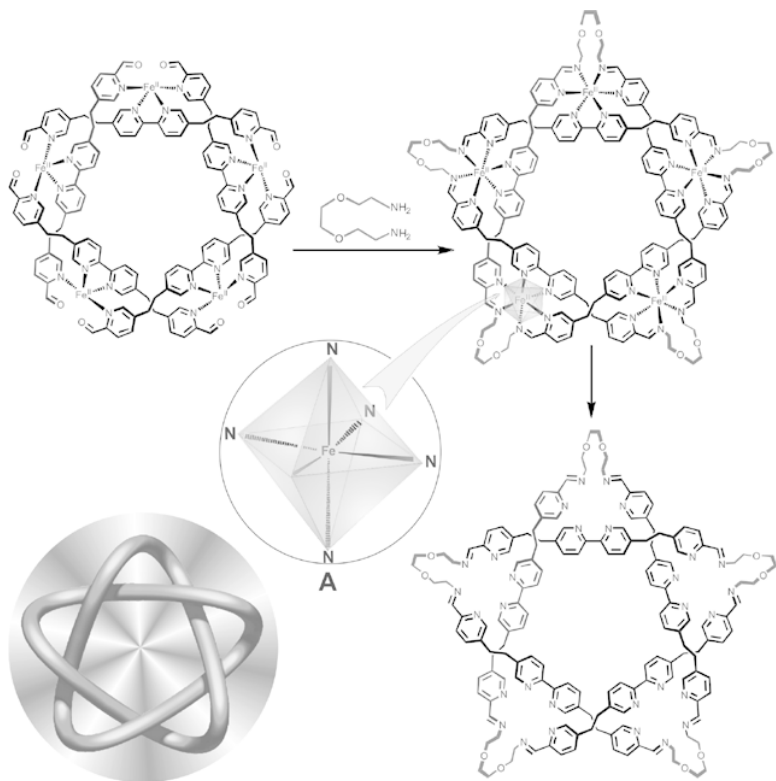


Рис. 1.33

Наш рассказ содержит одну деталь, оставшуюся в тени. Конечную стадию получения борромеевых колец и печати Соломона, т. е. их замыкание в единую конструкцию, осуществляли взаимодействием альдегидных – $\text{CH}=\text{O}$ и аминных – NH_2 групп, приводящих к образованию иминов – $\text{CH}=\text{N}-$.

По-видимому, все «удобства» и возможности этой реакции использованы еще не до конца, а потому вполне естественно вспомнить имя ее создателя. Это немецкий химик Хуго Шифф (рис. 1.34). Он сделал много открытий в органической химии, имя его увековечено в названии впервые им полученных иминов, которые в современной научной литературе называют основаниями Шиффа.



Рис. 1.34. Хуго Шифф (1834–1915)

Увеличим число лучей

В 2014 г. появилось сообщение о синтезе шестилучевой звезды. В отличие от пятилучевой, это не один цикл, а два, трижды переплетенных друг с другом. Основная идея сборки молекулы та же, что и раньше: «командуют» «строительством» ионы поливалентного металла – как и в предыду-

щем случае, это Fe^{2+} . Общая схема включает всего три стадии: ориентированное расположение заготовок в пространстве вокруг ионов железа, соединение хвостов заготовок, в результате два цикла замыкаются и, наконец, удаление ионов железа (рис. 1.35).

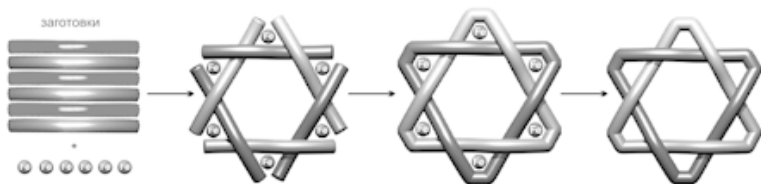


Рис. 1.35

На первом этапе размещение заготовок в пространстве происходит нужным образом благодаря тому, что ионы Fe^{2+} координируют атомы азота в пиридиновых фрагментах заготовок, располагая их в вершинах мысленного октаэдра (рис. 1.36).

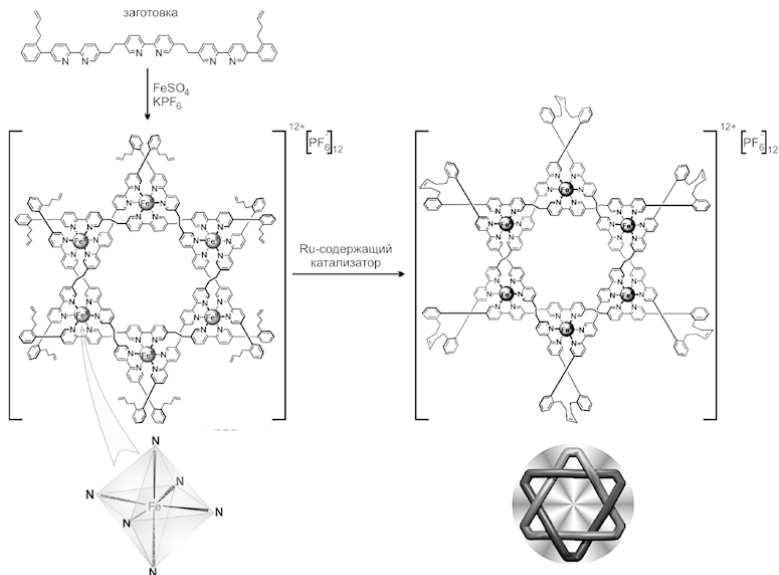


Рис. 1.36

Поскольку в молекуле содержатся шесть двухзарядных катионов Fe^{2+} , то снаружи, естественно, располагаются 12 односторонних анионов PF_6^- , так как химическая система всегда должна быть электронейтральной.

Изющество выбранной стратегии состоит в том, что, в отличие от способов синтеза борромеевых колец и печати Соломона, не требуются никакие дополнительные молекулы для замыкания колец. На концах заготовок предусмотрены аллильные группы – $\text{CH}_2\text{--CH=CH}_2$, взаимодействующие

между собой, соединяя заготовки реакцией метатезиса, с помощью которой из двух алкенов получаются два новых алкена (рис. 1.37).

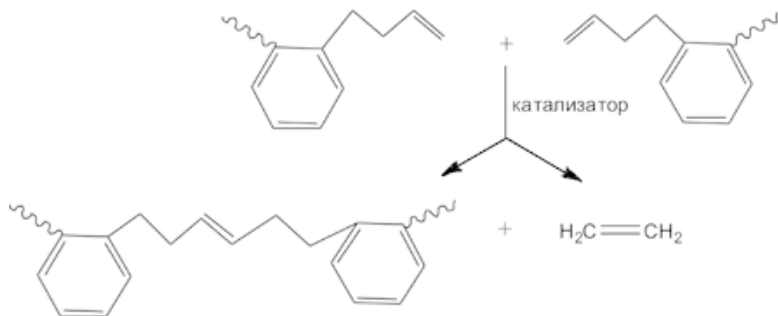


Рис. 1.37

Процесс проходит с использованием именного катализатора Ховейды – Граббса, представляющего собой комплексное соединение рутения. За создание катализаторов, позволяющих проводить такие своеобразные превращения, Р. Граббс был удостоен в 2005 г. Нобелевской премии по химии.

Шестилучевая звезда – эмблема весьма древнего происхождения. Такой знак был известен в Индии задолго до того, как появился на Ближнем Востоке и в Европе. Этот строгий симметричный символ с давних времен использовали в дизайне: например, в мозаиках при украшении зданий, а также в геральдике. Он присутствует в гербах немецких городов

Шера, Гамбурга, Гербштедта и украинских городов Полтавы, Тернополя, Конотопа. Символ находился также на существовавшем ранее колониальном флаге Нигерии (1914–1960), в настоящее время изображен на неофициальном флаге Северной Ирландии. Во всех упомянутых случаях он представляет собой фигуру, полностью залитую одним цветом. Наиболее близок по строению к синтезированной молекуле символ в виде двух пересекающихся треугольников, он изображен на флаге Государства Израиль, потому авторы этой молекулы назвали ее в память о библейском царе звездой Давида (рис. 1.38).



Рис. 1.38. Шестилучевая звезда в эмблемах городов Гамбурга и Полтавы, а также на флаге Государства Израиль

Забавное совпадение – автора новой молекулы зовут Дэвид Ли, именно он получил описанную ранее печать Соломона. Можно предположить, что коллеги этого химика горячо одобрили название «звезда Давида», поскольку в нем

появился второй смысл – в названии молекулы упомянуто также имя ее создателя.

Итак, получены трехлучевая (клеверный лист), пятилучевая и шестилучевая звезды. В этом перечне отсутствует четырехлучевая молекула. Если деформировать обычный двухкольцевой катенан, то придем к чему-то подобному, но истинный «четырёхлучевик» выглядит иначе, в нем должно присутствовать еще одно переплетение, и он пока не получен (рис. 1.39).

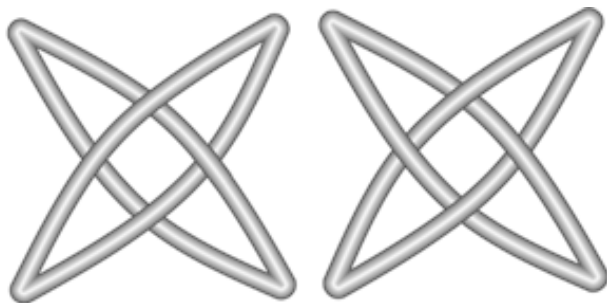


Рис. 1.39

Впрочем, у химиков, увлеченных хитросплетением молекул, впереди еще много нерешенных задач. Это и различные катенановые переплетения (рис. 1.40), и одиночные кольцевые молекулы, завязанные в хитроумные узлы, среди которых присутствует шестилучевая звезда, но построенная не из двух треугольников, а из единого кольца, переплетенного

шесть раз (рис. 1.41).

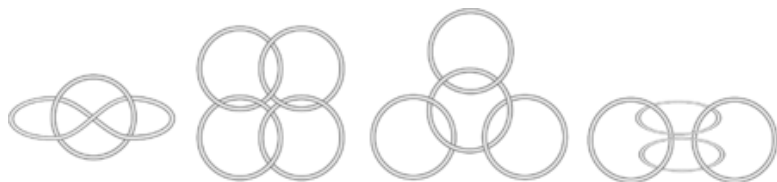


Рис. 1.40

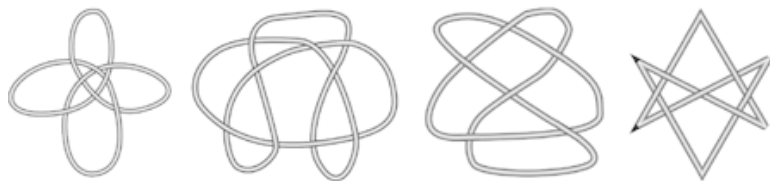


Рис. 1.41

Не подумайте, что показанные переплетения – это беспочвенные фантазии людей, забавляющихся завязыванием веревок. Для подобных типов узлов существует классификация, разработанная специальной математической дисциплиной, причем каждый образец обозначен числовым индексом. Большую коллекцию таких конструкций можно увидеть, обратившись к статьям «Теория узлов и зацеплений» в математических энциклопедиях и справочниках, где подробно описан этот раздел топологии.

Наша дуда и туда и сюда

Химики проявили массу изобретательности и затратили большие усилия, чтобы соединить различные молекулы механически или затейливо их заплести. Оказалось, что существует совсем простой способ «продернуть» линейную молекулу в кольцевую. Решение предоставило известное соединение – глюкоза.

Универсальная заготовка

Глюкоза (от древнегреч. γλυκύς – сладкий) широко известна как продукт питания и как лекарственное средство (внутривенные вливания). Ее молекула представляет собой цикл из пяти атомов углерода и одного – кислорода. Сам цикл не плоский, а изогнутый, внешне напоминающий кресло, потому в научной литературе используют термин «конформация в форме кресла». В боковом обрамлении цикла расположены гидроксильные группы – ОН (рис. 1.42).

Оказалось, что этот знакомый многим бесцветный порошок со сладким вкусом представляет собой исключительный строительный материал. Если соединить циклы глюкозы в полимерную цепочку, то образуется целлюлоза (от лат. *cellula* – клетка), из которой сформированы клеточные оболочки растений, фактически каркас, образующий стволы деревьев. Циклы собираются в полимерной цепочке таким

образом, что каждый последующий повернут относительно предыдущего «вверх ногами» (рис. 1.43).

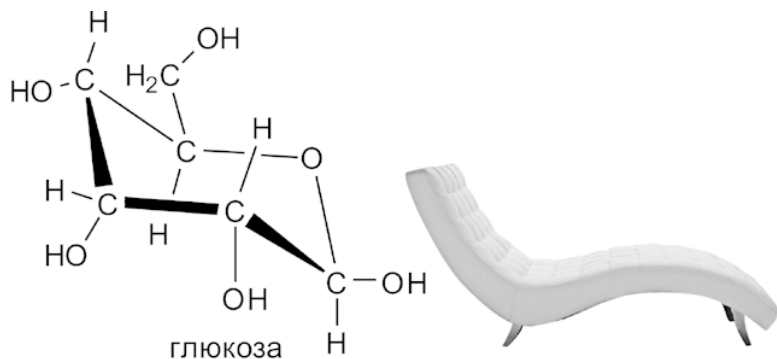


Рис. 1.42

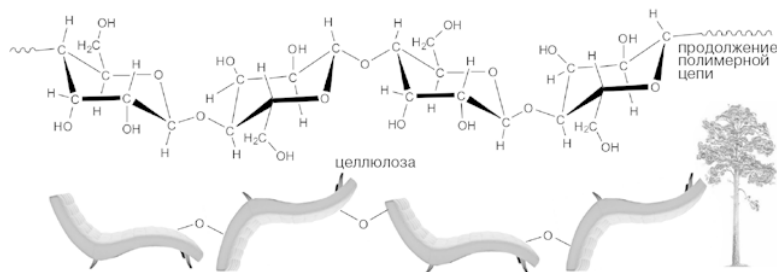


Рис. 1.43

Если, не затрагивая сам цикл, заменить одну из гидроксильных групп – OH на аминогруппу – NH_2 , то образуется соединение, которое вполне логично названо глюкозамином

(на рис. 1.44 выделена аминогруппа утолщенным шрифтом).

При объединении этого соединения в цепочки образуется полимер, называемый хитозаном. Это основа хитина (от древнегреч. χιτών, хитон – одежда, оболочка) – материала, из которого состоит легкий и прочный панцирь ракообразных и насекомых (рис. 1.45).

Возможности глюкозы этим не исчерпываются, существует еще один тип соединений, собранных из этих циклов, который открыл новый способ получения хитросплетенных молекул.

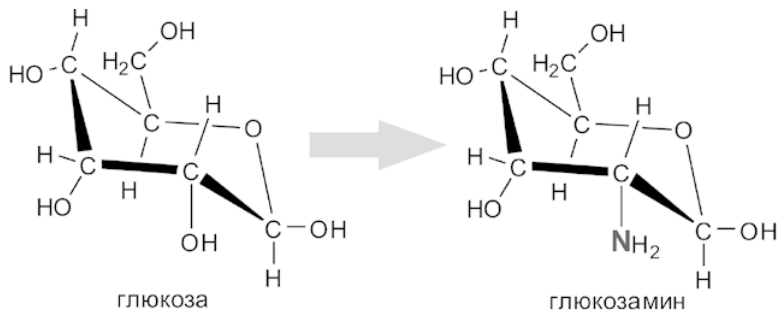


Рис. 1.44

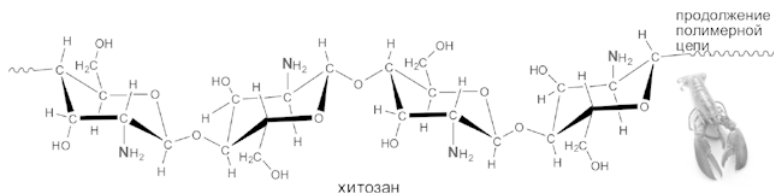


Рис. 1.45

«Всасывающие» молекулы

Кисель — широко известный напиток, изготавливаемый из крахмала с добавлением ягод. В быту часто используют также крахмальный клейстер для наклеивания обоев. В природе крахмал играет роль источника резервного питания растений, он накапливается в клубнях, плодах и зернах. Полимерные молекулы крахмала собраны из тех же самых циклов глюкозы, только цепи не линейные, а разветвленные. Крахмал набухает в горячей воде, но не растворяется.

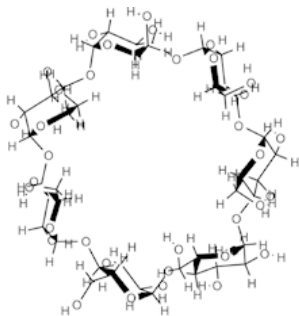
ся, а растворимые формы можно получить при частичном расщеплении полимерных молекул, это происходит при более высоких температурах (например, при выпечке хлеба), а также при действии неорганических кислот или ферментов. Напомним, что ферменты – это биологические катализаторы: например, в слюне содержится фермент, расщепляющий крахмал, поэтому при длительном пережевывании крахмала во рту появляется сладковатый вкус.

Среди продуктов расщепления крахмала наиболее интересны циклодекстрины: это крупные циклы, собранные из 6–8 молекул глюкозы. Изображать молекулы можно различными способами: в виде структурной формулы, шаростержневой модели или же структуры с ван-дер-ваальсовыми радиусами (они показывают реальный объем, занимаемый молекулой в пространстве, разумеется, в масштабе). Последний вариант ясно демонстрирует, что циклодекстрин – это усеченный конус с цилиндрическим каналом внутри (рис. 1.46).

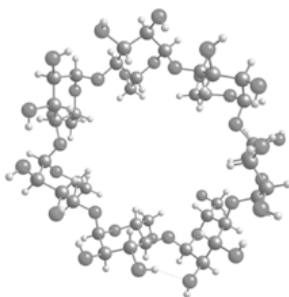
Самая важная особенность такой молекулы состоит в том, что все гидроксильные группы $-OH$ расположены на внешней поверхности конуса, а во внутреннем канале они отсутствуют. В результате такое соединение растворимо в воде (за счет внешних гидрофильных групп – OH), но, если в систему добавить гидрофобное (водоотталкивающее) соединение, например углеводород, оно «втянется» во внутренний гидрофобный канал конуса. Если ранее химики проявляли большую изобретательность, чтобы «продернуть» линейную

молекулу внутрь цикла, то циклодекстрины «делают это сами». Образующиеся соединения называют в научной литературе «хозяин-гость», или соединениями включения. Благодаря этому становится возможным перевести в водный раствор некоторые жирорастворимые препараты, например витамины А и D.

Помимо этого, циклодекстрины открыли принципиально иной способ создавать ротаксаны. Напомним, что ротаксаны – это соединения, где две молекулы (как в катенанах) соединены без участия химических связей, конструкция представляет собой осевую молекулу, пронизывающую кольцевую молекулу, на концах осевой молекулы находятся объемные «заглушки», которые не позволяют кольцевой молекуле соскользнуть с оси.



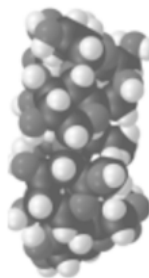
структурная формулв



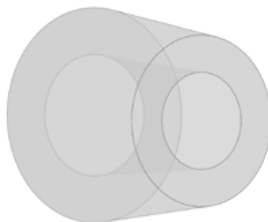
шаростержневая модель



модель
с ван-дер-ваальсовыми
радиусами (вид спереди)



модель
с ван-дер-ваальсовыми
радиусами (вид сбоку)



условное
изображение
циклодекстрина

Рис. 1.46. СТРОЕНИЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Общая схема такова: молекула углеводорода, содержащая на концах заранее предусмотренные реакционные группы, втягивается внутрь цилиндрического канала, затем торчащие наружу реакционные группы заменяют объемными заглушками (рис. 1.47).

Если молекула, входящая внутрь полого конуса, достаточно длинна, то на нее навешивается несколько конусов и получается конструкция, напоминающая ожерелье. Затем конусы (циклодекстрины) соединяют мостиками, а полимер, играющий роль нитки, удаляют. Получается полимерная молекула, представляющая собой полую трубку. На данный момент удалось соединить таким образом 15 молекул циклодекстрина, молекулярная масса полимера 20 000 (рис. 1.48). Такие структуры могут быть использованы для разделения различных веществ.

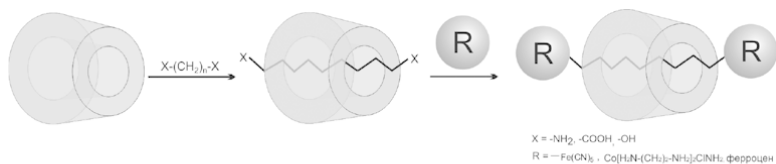


Рис. 1.47

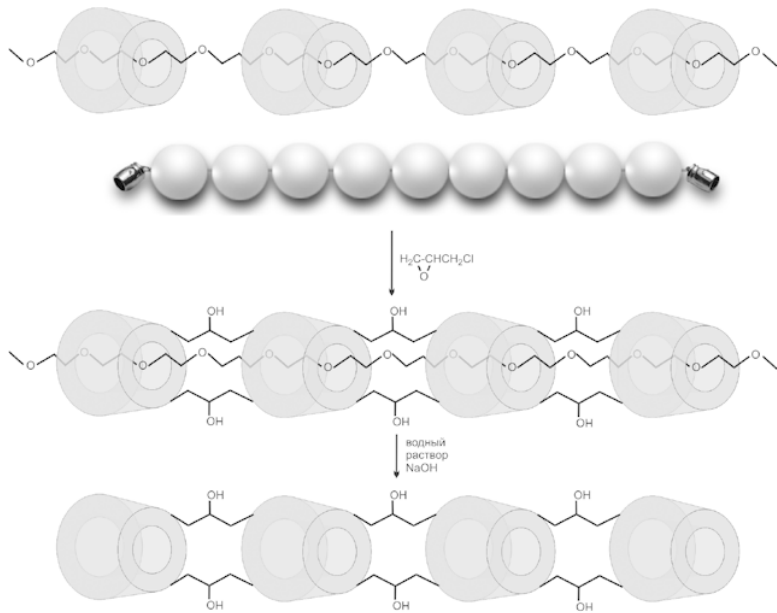


Рис. 1.48

Кольчуги, решетки, сетки

Сплетенные кольца, помимо их использования в различных эмблемах и для изготовления разнообразных украшений, издавна применяли для создания изделий особого типа. Речь идет о кольчугах, фактически представляющих собой ткань из металлических колец. Кольчуги защищали в прежние времена воинов от рубящего и колющего оружия. Су-

существует несколько способов плетения кольчуг, и некоторые современные мастера-энтузиасты, увлеченные историческими деталями древних сражений, прекрасно владеют этим искусством.

В наши дни кольчуги, изготовленные из сверхпрочной тонкой металлической проволоки, используют для предохранения рук у работников мясоперерабатывающих заводов, защиты аквалангистов от нападения акул и в некоторых травмоопасных профессиях (рис. 1.49).

Естественно, химиков давно привлекала идея создавать подобные молекулы, однако для ее реализации потребовалось пересмотреть некоторые устоявшиеся взгляды.

До сих пор ученые рассматривали катионы металла в синтезе катенанов как строительные леса, которые после окончания работы следует убрать, чтобы полюбоваться полученным изделием. Постепенно многие стали приходить к мысли, что катионы металла заслуживают «более уважительного отношения». Они могут на равных правах с органическими молекулами присутствовать в готовом соединении.



старинная
кольчуга



плетение
кольчуги



современная
кольчуга

Рис. 1.49

Прежде всего, ион металла обладает важной способностью самостоятельно «втягиваться» в цикл, если этот цикл представляет собой краун-эфир – кольцевую молекулу, напоминающую формой корону (от англ. *crown* – корона). В такой молекуле чередуются атомы О и мостики – $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$. Атомы О таких циклов легко образуют координационные связи с ионами металлов и прочно удерживают их внутри цикла. Для взаимодействия были взяты один из краун-эфиров (соединение А) и соединение Б, в котором Mg связан с двумя бензольными ядрами, объединенными в кольцо с помощью цепочки из 12 групп CH_2 (рис. 1.50).

Краун-эфир начинает энергично втягивать ион магния внутрь своего цикла, но этому препятствуют объемистые фенильные группы. В результате такого «противоборства» связь Mg – С разрывается и после того, как магний най-

дет свое положение внутри краун-эфира, восстанавливается. Образуется катенан, причем все проходит в одну стадию!

Этот пример вселял надежду, что можно получить более сложные конструкции, если в структуру молекулы вводить не один, а несколько ионов металла. Металлы полностью оправдали возлагаемые на них надежды, но, для того чтобы они могли проявить свои «творческие способности», потребовалось несколько изменить строение лигандов.

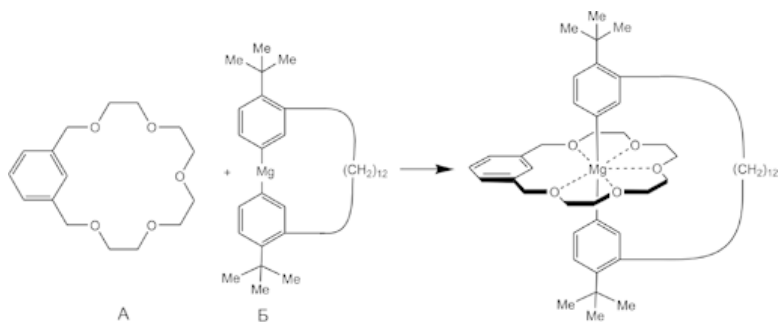
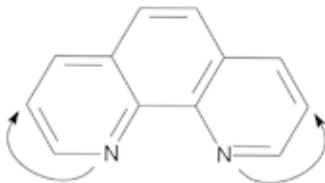


Рис. 1.50

В рассмотренных ранее фенантролине и бипиридиле атомы азота расположены рядом, в результате катион металла координирует одновременно два атома N в каждой молекуле. Задумаемся, что произойдет, если атомы N отодвинуть друг от друга? Такие молекулы существуют: например, ди-азапирен (рис. 1.51).



фенантролин



диазапирен

Рис. 1.51

Тем самым мы создадим определенные затруднения для катиона металла, поскольку ему необходимы четыре атома N для заполнения координационной сферы. Вполне естественно, что он присоединит четыре молекулы лиганда, а оставшиеся на противоположных концах незанятые атомы N будут заполнять координационную сферу других таких же катионов. Упростим схему, обозначив молекулы диазапирена стрелками, а катионы металла – шариками (рис. 1.52).

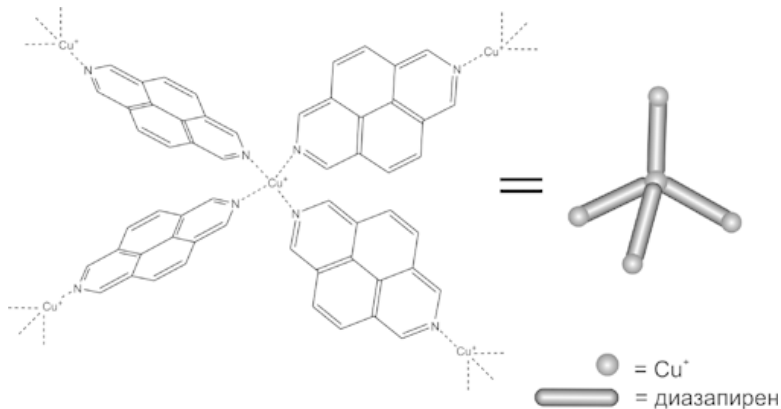


Рис. 1.52

Напомним, что полученная конструкция не плоская, поскольку связи от катиона Cu^+ направлены к вершинам мысленного тетраэдра. Итак, мы получили разветвленную заготовку, но в свободном виде она не существует. В процессе синтеза такие заготовки сразу соединяются через ионы Cu , образуя каркасы, которые, что особенно интересно, взаимно пересекаются как катенаны (рис. 1.53), в итоге получается многослойная кольчугоподобная конструкция.

Примечательно, что, как только химики стали включать катионы металлов в структуру получаемых соединений, исчезла необходимость планировать все стадии синтеза, разрабатывать стратегию замыкания колец и т. п. Все проходит в одну стадию, причем металл сам «командует» процессом

сборки конструкции.

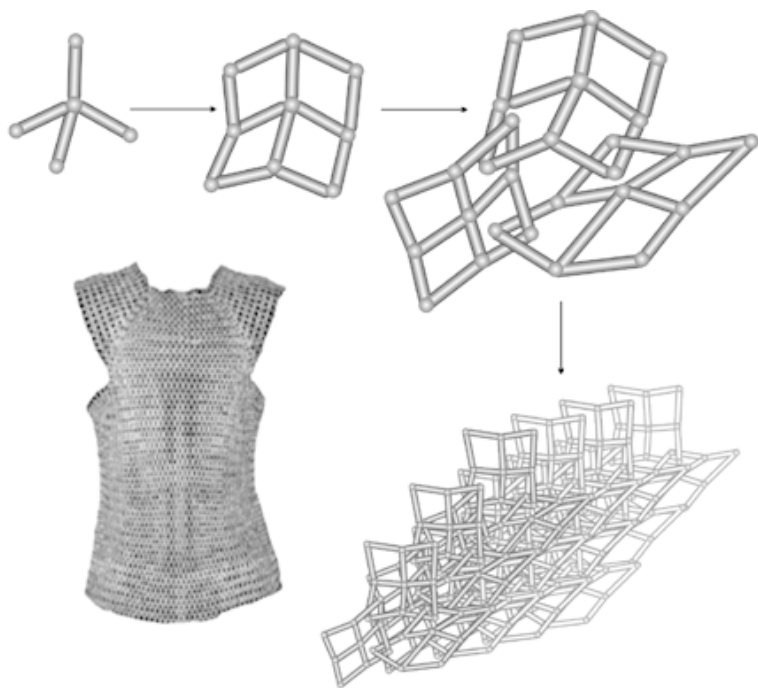


Рис. 1.53

У каждого металла свой «характер», в чем можно убедиться, если заменить катион меди в показанном выше синтезе катионом серебра. При использовании того же самого диазапирена возникнет совсем иная конструкция – плоские

слои, сложенные как вафли (рис. 1.54).

Все дело в том, что, в отличие от катиона Cu^+ , у катиона Ag^+ в координации с азотом участвуют только два атома N и располагаются они на одной прямой.

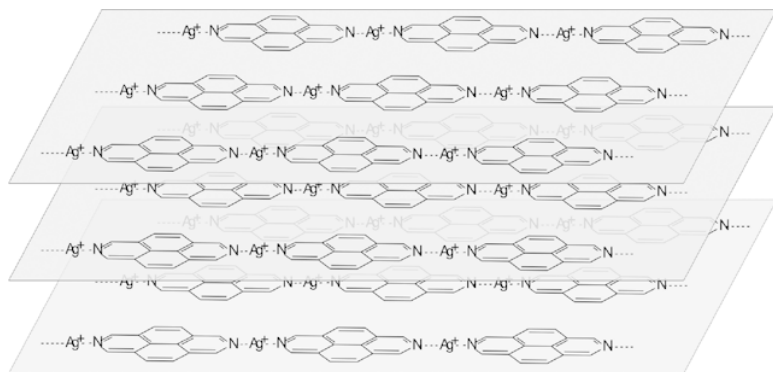


Рис. 1.54

Цепочки, содержащие катионы Ag^+ , сформированы с помощью координационных связей (показаны пунктирными линиями). Картина меняется, если катионы Ag^+ дополнительно связать обычными связями за счет взаимодействия с карбоновой кислотой. В качестве лиганда, как и в предыдущих случаях, было взято соединение с двумя координирующими атомами N – это несколько измененный бипиридил (рис. 1.55). Кроме того, в систему была введена дикарбоно-

вая кислота, которая с помощью карбонильных групп должна была связывать атомы Ag обычными (некоординационными) связями.

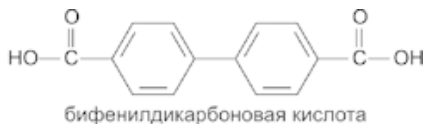
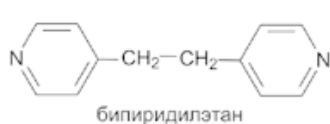


Рис. 1.55

В результате каждый атом Ag оказался соединенным с одной из карбоксильных групп и, кроме того, образовал две координационные связи с двумя атомами N. В качестве промежуточного фрагмента возникает трехлучевой блок (рис. 1.56), который объединяется с подобными блоками, образуя конструкцию, для которой трудно подобрать определение: более всего она похожа на гимнастические брусья. Такие «брусья» взаимно пересекаются по типу катенана, т. е. могут независимо перемещаться в определенных пределах, но не могут быть разъединены без разрыва связей. Для большей наглядности на рисунке пересекающиеся «брусья» отличаются цветом.

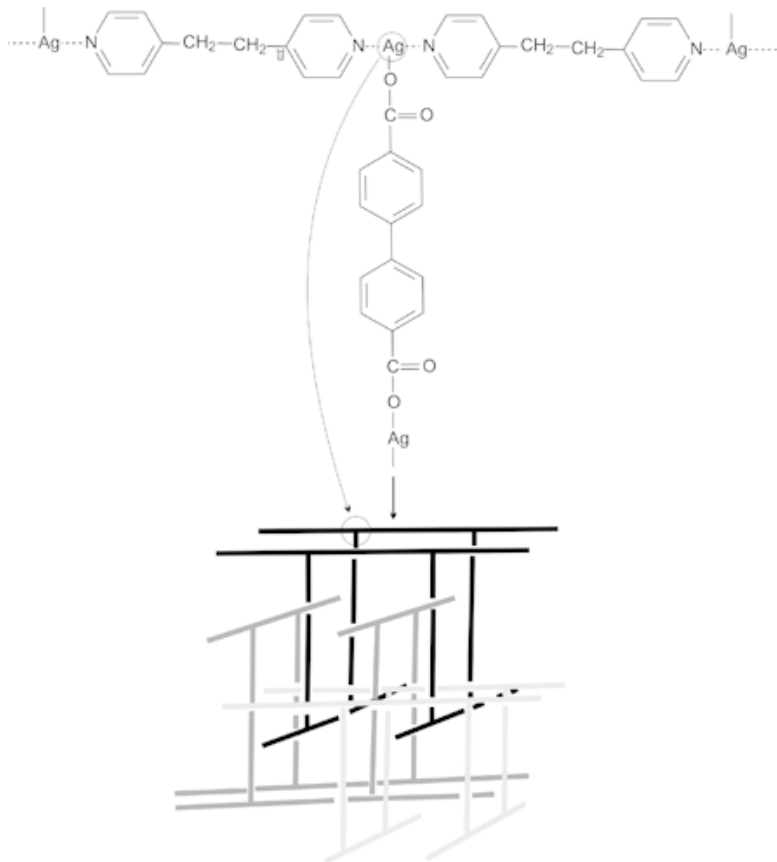


Рис. 1.56

В рассмотренных нами примерах катион Ag^+ образует две координационные связи с двумя атомами N. С другими ли-

гандами он может образовывать больше связей. Например, с атомом О фенольного гидроксила – ОН он может образовывать три координационных связи. Для того чтобы атом О мог проявить свою повышенную координирующую способность, необходимо отодвинуть от него атом Н, эту роль берут на себя атомы N, которые образуют с Н так называемые водородные связи (изображены на рис. 1.57 тремя точками). Таким образом, роль атомов N, в отличие от предыдущих случаев, подсобная. На рисунке лиганд с водородными связями показан на фоне серого прямоугольника, он содержит на концах молекулы две НО-группы, присоединенные к бензольным ядрам. Катион Ag^+ окружает себя тремя такими группами, а группы НО на противоположных концах лигандов координируют другие катионы Ag^+ . Образуется трехлучевая структура, которая показана упрощенно: шарики – катионы Ag^+ , цилиндрические палочки – молекулы лиганда. Конструкция имеет форму пирамиды.

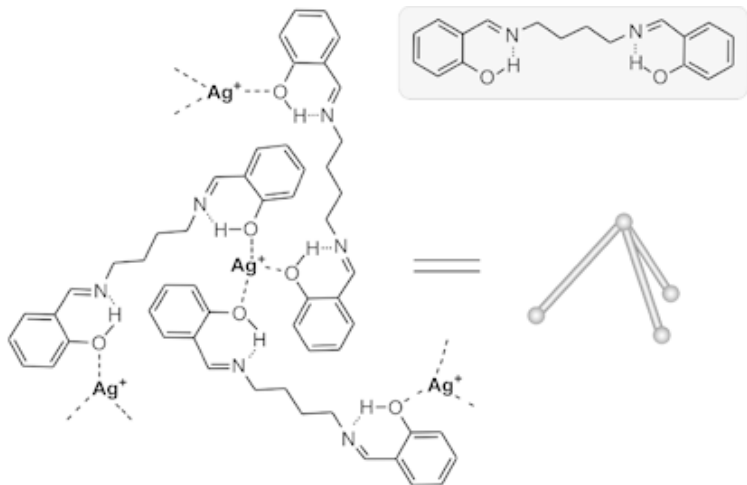


Рис. 1.57

Такие трехлучевые фрагменты соединяются, однако получающаяся конструкция иная, нежели в предыдущем случае. Образуются спаянные между собой деформированные шестиугольники, которые объединяются во взаимно пересекающиеся слои, для наглядности эти слои различаются по цвету. Возникает кольчугоподобная конструкция, которую, пожалуй, можно сравнить с кроватной панцирной сеткой (рис. 1.58).

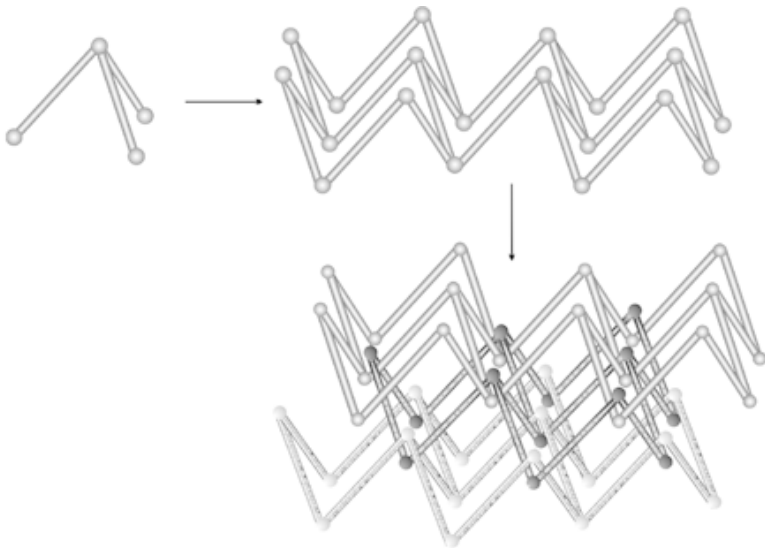


Рис. 1.58

Можно предположить, что химики совсем не планировали получить столь необычную конструкцию, процессом сборки «командовала» природа, зато ученые были удовлетворены результатом.

Кому все это нужно?

Сколько усилий было затрачено при получении этих молекул, сколько разочарований и моментов торжества! Но неужели это только для того, чтобы продемонстрировать

возможности химии? Все обстоит немного иначе. Подобные исследования всегда начинаются в результате естественной потребности пытливого ума решить во что бы то ни стало необычную задачу. Оттачивая мастерство в планировании эксперимента и искусство синтеза, ученые получают нужный результат. Тем не менее все рассмотренные структуры интересны не только как результат воображения и фантазии химиков. Новые соединения в большинстве случаев имеют интересные и полезные свойства. Так, оказалось, что катенаны существуют в живой природе. У некоторых биологических объектов – например митохондрий – часть молекул ДНК имеет катенановое строение. Разработанные стратегии и методики синтеза катенанов позволили биохимикам приступить к созданию молекул ДНК с подобной геометрией, чтобы изучать действие различных ферментов (биокатализаторов) на процессы, протекающие в живой клетке.

Все рассмотренные нами катенаноподобные молекулы были, образно говоря, сплетены из «провода», представляющей собой одиночные цепочки атомов металлов, углерода и др. В настоящее время обсуждают возможность получения подобных конструкций, где роль «провода» или, точнее говоря, «веревки» будут играть жгуты молекул ДНК. Это направление обещает интересные результаты, которые со временем могут быть использованы в биохимии.

Катенаноподобные структуры перспективны и в областях, далеких от биохимии, например в микроэлектронике, при-

чем не в роли некоторых дополнительных усовершенствований, а для решения самых насущных проблем.

Рассмотрим подробнее пример того, как отработанное мастерство в «хитросплетении» молекул может принести реальную пользу. Упоминавшийся ранее Ф. Стоддарт (создатель борромеевых колец) сумел решить одну важную задачу. Все дело в том, что современные компьютеры, поражающие нас быстродействием и компактностью, подошли к пределу своих возможностей. На сегодня техника достигла минимального размера ячеек памяти и максимального количества вычисляющих элементов в одном кристалле кремния. Переход от современных устройств к ячейкам памяти, где носителями информации служат отдельные молекулы, позволит увеличить плотность записи информации в десятки раз. Решение было найдено при использовании катенаноподобных структур, точнее ротаксанов. Напомним, что ротаксаны – конструкции, когда на молекулу-гантель насажена кольцевая молекула, причем объемные заглушки на концах гантели не позволяют кольцевой молекуле соскользнуть с оси, – относятся к классу катенанов.

В качестве основы была выбрана цепочка полиэфира, в структуру которого были встроены два фрагмента дифенила – $C_6H_4-C_6H_4-$, рядом с одним из них находятся две аминогруппы NH , а рядом с другим – два атома O (рис. 1.59, молекула А). Второй компонент представляет собой цикл, собранный из четырех молекул пиридина и двух бензольных

Далее сквозь кольцевую молекулу Б «продернули» линейный полиэфир А и на концах поместили объемистые заглушки из нескольких фенильных групп, чтобы кольцо не соскользнуло с оси (серые эллипсы на рис. 1.60).

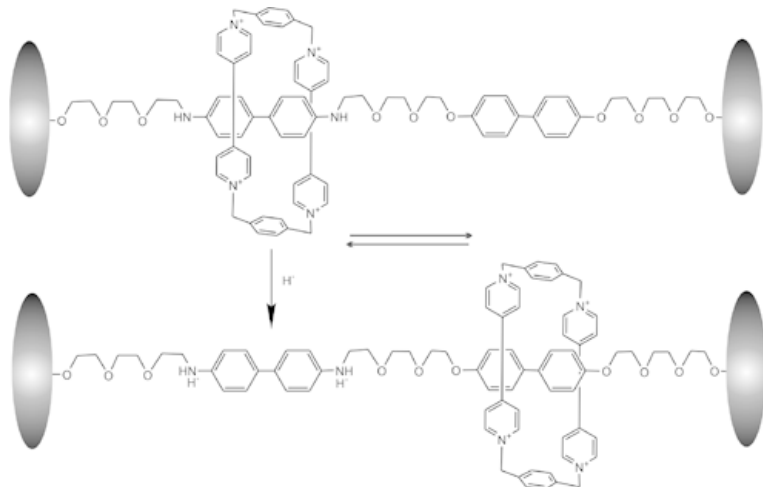


Рис. 1.60

Поскольку кольцо имеет положительный заряд, то оно выбирает на оси то место, где находится наиболее сильный донор электронов, – это фрагмент – NH – C₆H₄–C₆H₄–NH– (доноры электронов – атомы азота). Ситуация меняется, если систему подкислить, т. е. добавить ионы водорода H⁺. Эти ионы водорода присоединяются к аминогруппам NH в молекуле А, превращая их в NH₂⁺. В результате этот фрагмент перестает быть донором. Кольцевая молекула в поисках другого донора перемещается к фрагменту – О – C₆H₄–C₆H₄–О–, донорная способность которого ниже, чем у – NH – C₆H₄–

$\text{C}_6\text{H}_4\text{—NH—}$, потому-то цикл вначале его «не замечал» и только после подкисления системы «нашел». Если систему вновь сделать нейтральной, цикл вернется на прежнее место. Перемена знака заряда на аминогруппах во фрагменте — $\text{NH—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH—}$ возможна не только при изменении кислотности среды. То же самое происходит при воздействии на систему внешнего электрического потенциала, изменяемого с + на —.

Таким образом, получился молекулярный челнок, который занимает два крайних положения (обозначено сдвоенными стрелками на рис. 1.60), в зависимости от внешнего воздействия. По существу, это молекулярный переключатель, фиксирующий два логических положения — 0 или 1, — лежащих в основе всех электронно-вычислительных схем.

Чтобы всю эту систему сделать более технологичной и доступной для производства, Ф. Стоддарт немного изменил состав линейной молекулы, введя определенные группы, помогающие создать на основе полученного соединения ориентированные пленки. Результаты он опубликовал, как можно было ожидать, в журнале *Nature*. Уже появились сообщения, что на основе этой идеи удалось изготовить первый опытный образец работающего блока памяти, который может хранить 20 кбайт информации на площади в 100 раз меньшей, чем срез человеческого волоса. Можно полагать, что это этап нового века молекулярной электроники. В 2016 г. Ф. Стоддарт (совместно с упомянутым ранее Ж. Саважем) получил Но-

белевскую премию.

Соединения типа печати Соломона, по мнению ее создателей, могут быть использованы при изготовлении материалов для бронежилетов, а также как препараты для очистки воды от примесей и загрязнений.

Молекулы-узлы и кольчугоподобные структуры считаются перспективными для создания на их основе «транспортных» оболочек для лекарств длительного действия, а также использования в качестве молекулярных проводников нового типа для микроэлектроники.

Катенаны и ротаксаны перспективны для создания различных подвижных молекулярных устройств – микромоторов, микротележек, что удалось показать в своих работах третьему лауреату Нобелевской премии по химии 2016 г. – химику из Голландии Бернарду Лукасу Феринге. Такие конструкции могут быть использованы при создании компьютеров нового типа.

И все же нельзя не упомянуть об эстетическом удовольствии, которое получает химик, когда удастся спланировать и реализовать получение таких молекул.

Наилегчайшие вещества

*Наилегчайший путь к самоуважению –
это научиться распознавать*

Речь далее пойдет не о газах, которые легче воздуха (например, водород, гелий, метан и др.), а о соединениях, которые содержат крупные блоки органических соединений и к тому же атомы различных металлов. Поскольку далее мы будем говорить об объемах, попробуем решить несложную задачу.

Вода – помощник в измерениях

Имеется бутылка с плоским дном и сужающимся горлом, она примерно наполовину заполнена водой (рис. 1.61). С помощью линейки (с нанесенной сантиметровой шкалой) необходимо определить объем бутылки. Доливать воду или выливать нельзя. Вычислить площадь доньшка бутылки не составит труда, следует измерить диаметр доньшка и провести расчет по известной формуле $\pi d^2/4$. Если бы это был стеклянный цилиндр, то осталось бы умножить площадь дна на измеренную высоту цилиндра. Трудность состоит в том, что у бутылки сужающееся горлышко. Если помещенный выше заголовок не является подсказкой и не навел вас на мысль, то рассмотрим далее решение.

Измеряем высоту жидкости в бутылке (А) и, умножив эту величину на площадь дна, определяем объем жидкости. Затем переворачиваем бутылку вверх дном (предваритель-

но заткнув пробкой ☺) и измеряем высоту пустой части бутылки от уровня жидкости до дна (Б). Умножив эту высоту на площадь доньшка, узнаем объем пустой части бутылки. Сложив полученные величины, узнаем объем всей бутылки.



Рис. 1.61

Кипящие камни

Химики часто используют подсказки природы, но только решают те же самые задачи разнообразнее и масштабнее. В 1756 г. шведский химик Аксель Фредрик Кронштедт, исследуя свойства алюмосиликатного минерала стильбита, обнаружил, что при нагревании он вспенивается и выделяет воду.

Позже были найдены другие подобные минералы – их называли «цеолиты», что в переводе с греческого означает «кипящие камни». Это алюмосиликаты переменного состава, содержащие кристаллизационную воду, их состав описывают общей формулой $(\text{MO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_y$, где М – щелочные или щелочно-земельные металлы. Чтобы сделать их пригодными для дальнейшего использования, т. е. активировать, эти вещества нагревают в течение 4–5 часов при температуре 350–450 °С, удаляя из них кристаллизационную воду. В результате образуется структура (рис. 1.62), в которой огромное количество сквозных внутренних каналов диаметром около 4 ангстрем (1 ангстрем = 10^{-10} м).

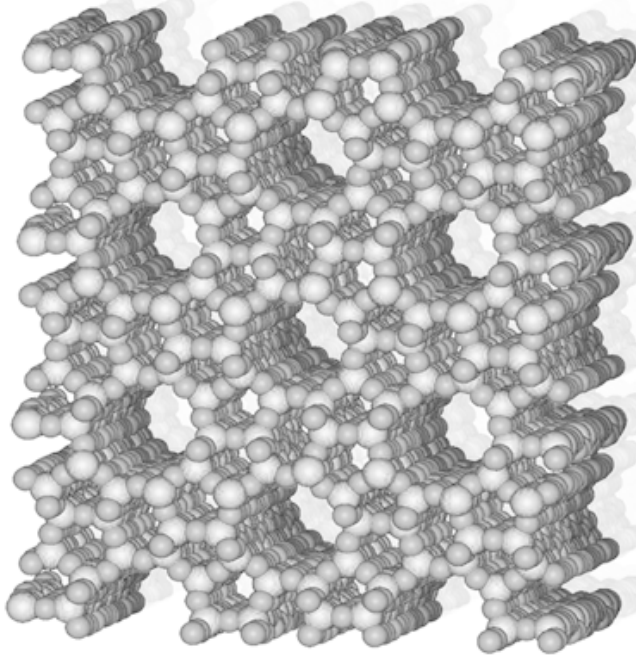


Рис. 1.62

Благодаря присутствию катионов щелочных металлов природные цеолиты способны обменивать ионы кальция, содержащиеся в воде, на натрий, поэтому их использовали для уменьшения жесткости воды. Со временем были созданы синтетические аналоги природных цеолитов, на сегодня получены уже сотни различных типов, и их возможности за-

метно расширились.

Изменяя условия синтеза, химики получили соединения с различными ионами металлов и разнообразными пространственными решетками. В некоторых структурах есть не только каналы, но и полости различного размера – в итоге пустой внутренний объем таких соединений становится очень большим. Синтетические цеолиты оказались эффективными поглотителями различных веществ (адсорбентами): с их помощью, например, проводят глубокую осушку жидкостей и газов. Существующие методы позволяют получать цеолиты с порами определенного размера, которые поглощают только определенные молекулы, – эти системы часто называют молекулярными ситами.

Конец ознакомительного фрагмента.

Текст предоставлен ООО «ЛитРес».

Прочитайте эту книгу целиком, [купив полную легальную версию](#) на ЛитРес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.