



Михаил
ЛЕВИЦКИЙ

Карнавал МОЛЕКУЛ

Химия необычная
и забавная

АНО
АЛЬПИНА НОН-ФИКШН


ТРАЕКТОРИЯ

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. Каторжнова).



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 того, 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 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.



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 приступить 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

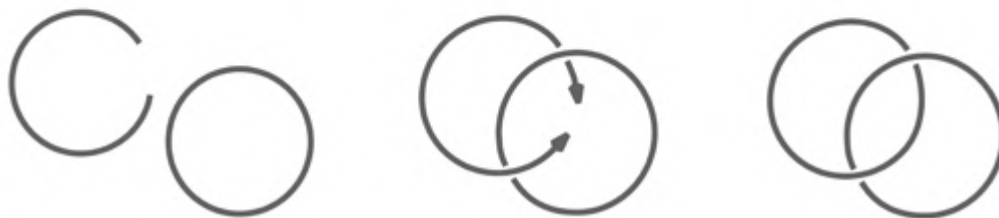


Рис. 1.3

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.

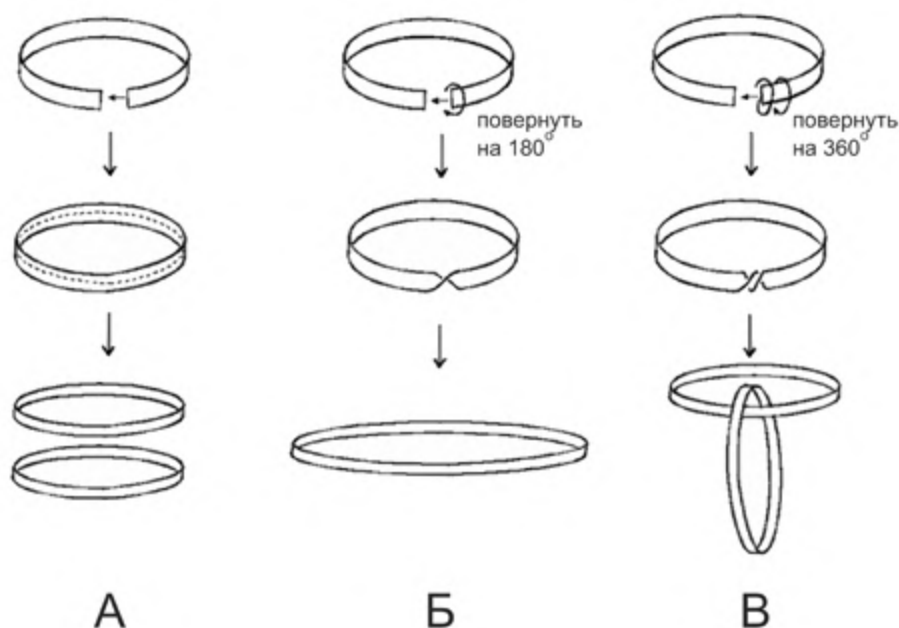


Рис. 1.4

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.

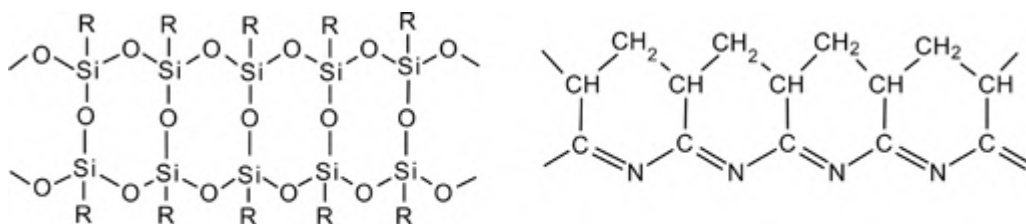


Рис. 1.5

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 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).

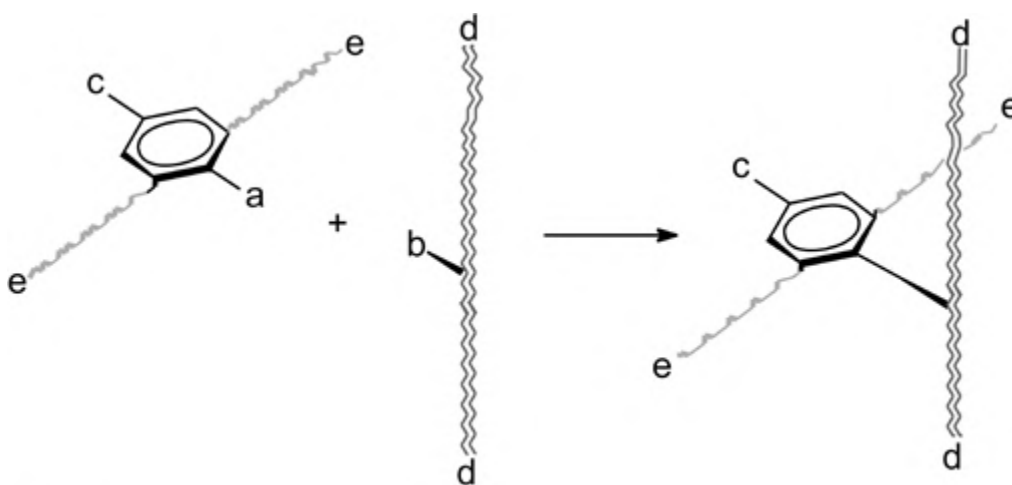


Рис. 1.6

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).

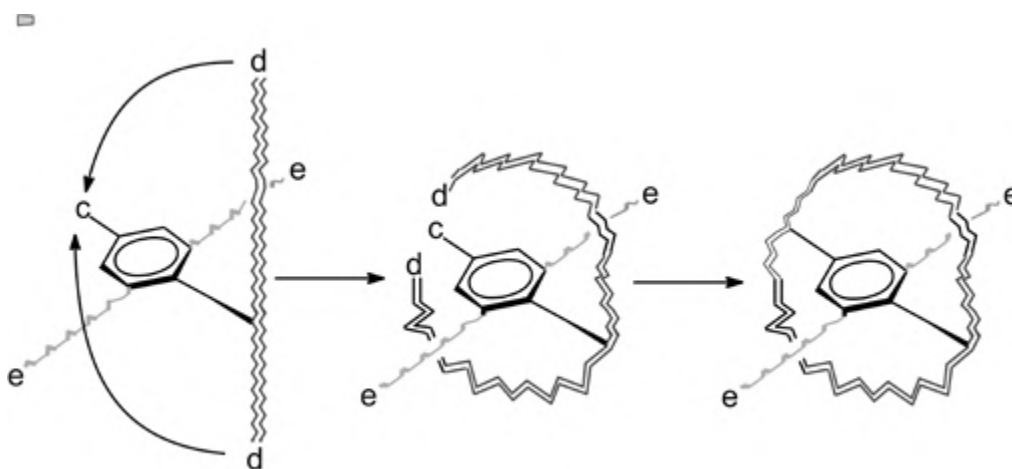


Рис. 1.7

На следующем этапе происходит взаимодействие двух групп **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).

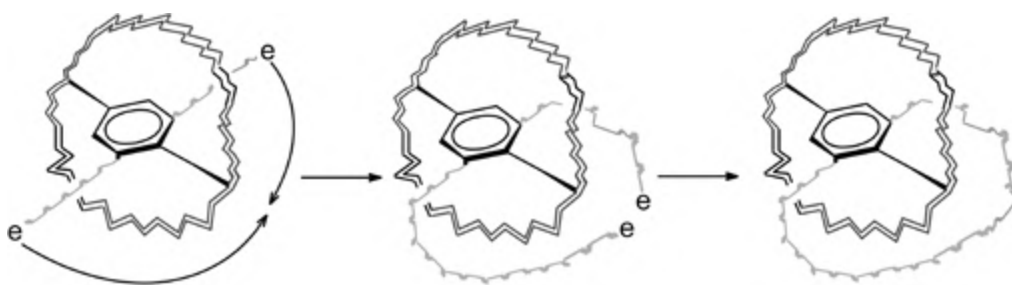


Рис. 1.8

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).

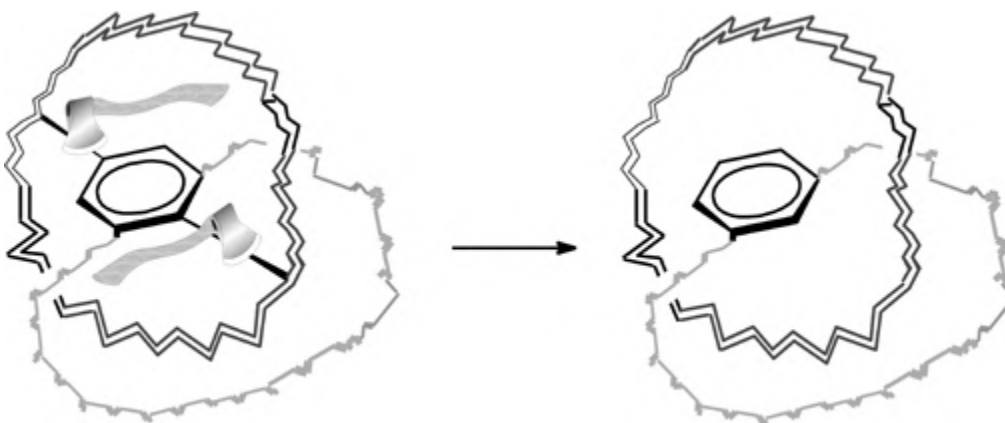


Рис. 1.9

Мы рассмотрели лишь общую стратегию. Для того чтобы все получилось в реальности, необходимо было уметь 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).

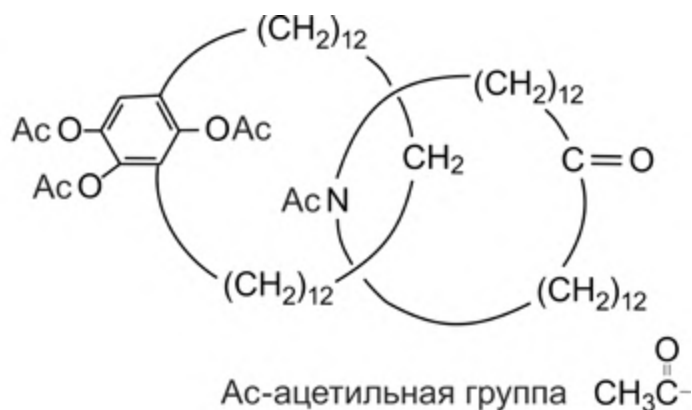


Рис. 1.10

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

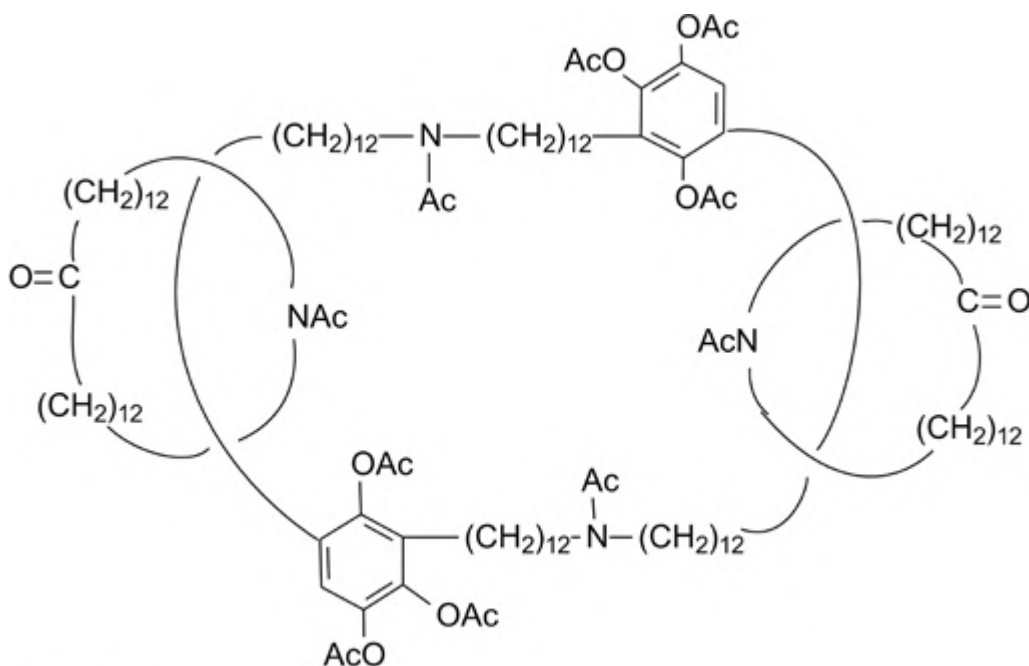


Рис. 1.11

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).

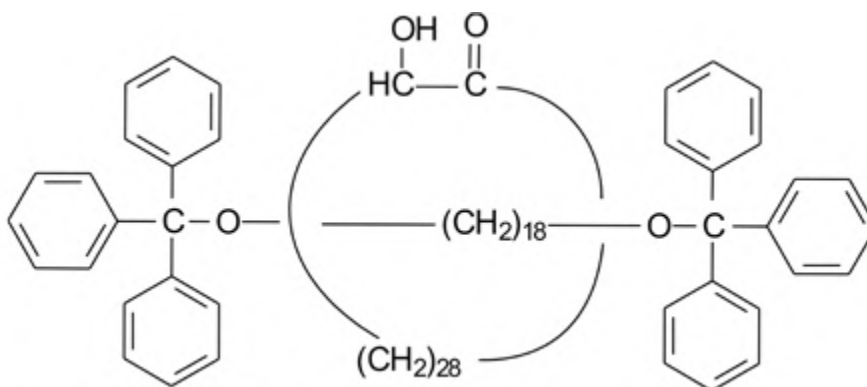


Рис. 1.12

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 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 противоион A^- (например, Cl^-), но при решении задачи мы не будем принимать его во внимание.

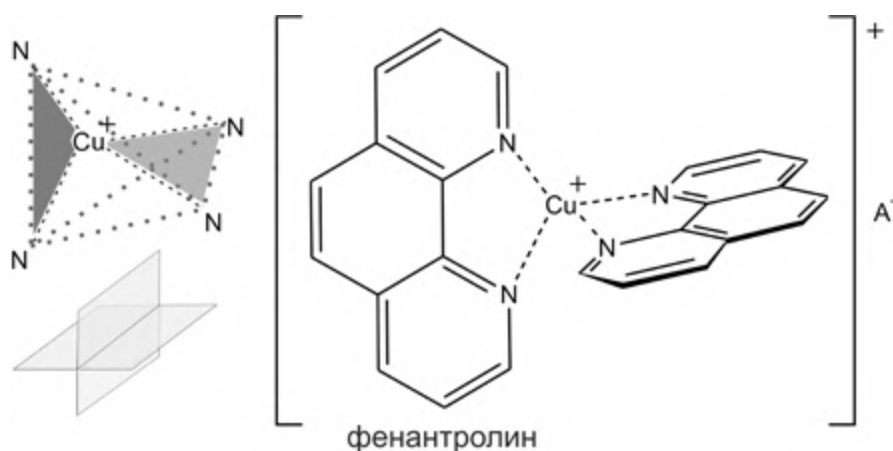


Рис. 1.13

Далее, как показано на рисунке, следует две взаимоперпендикулярные молекулы фенантролина включить в состав циклов. Именно это и было сделано, 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).

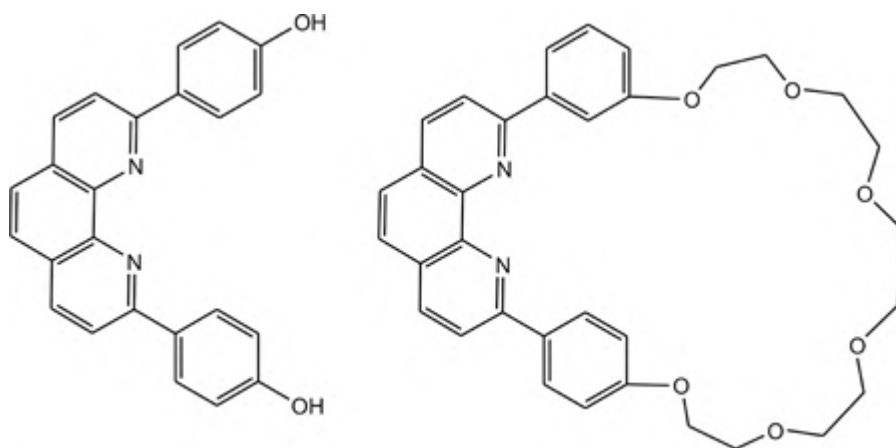


Рис. 1.14

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

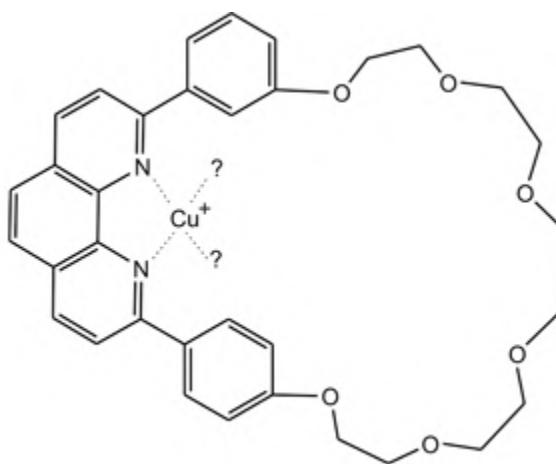


Рис. 1.15

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).

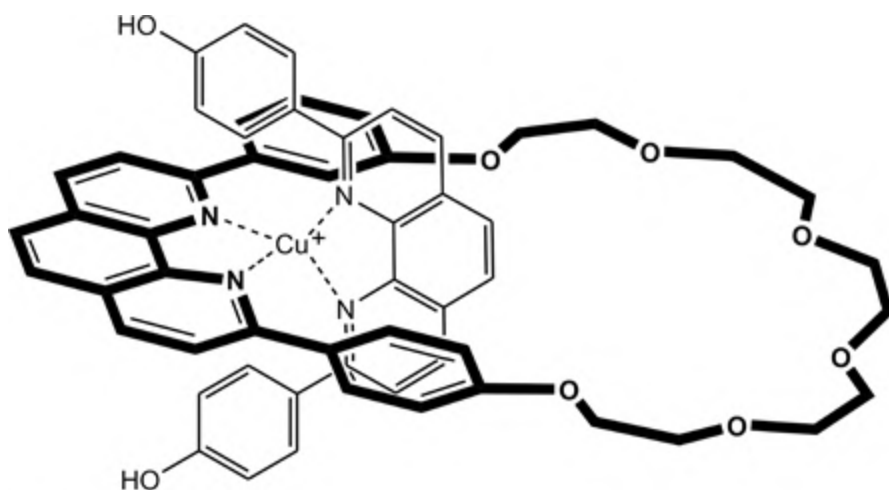


Рис. 1.16

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.

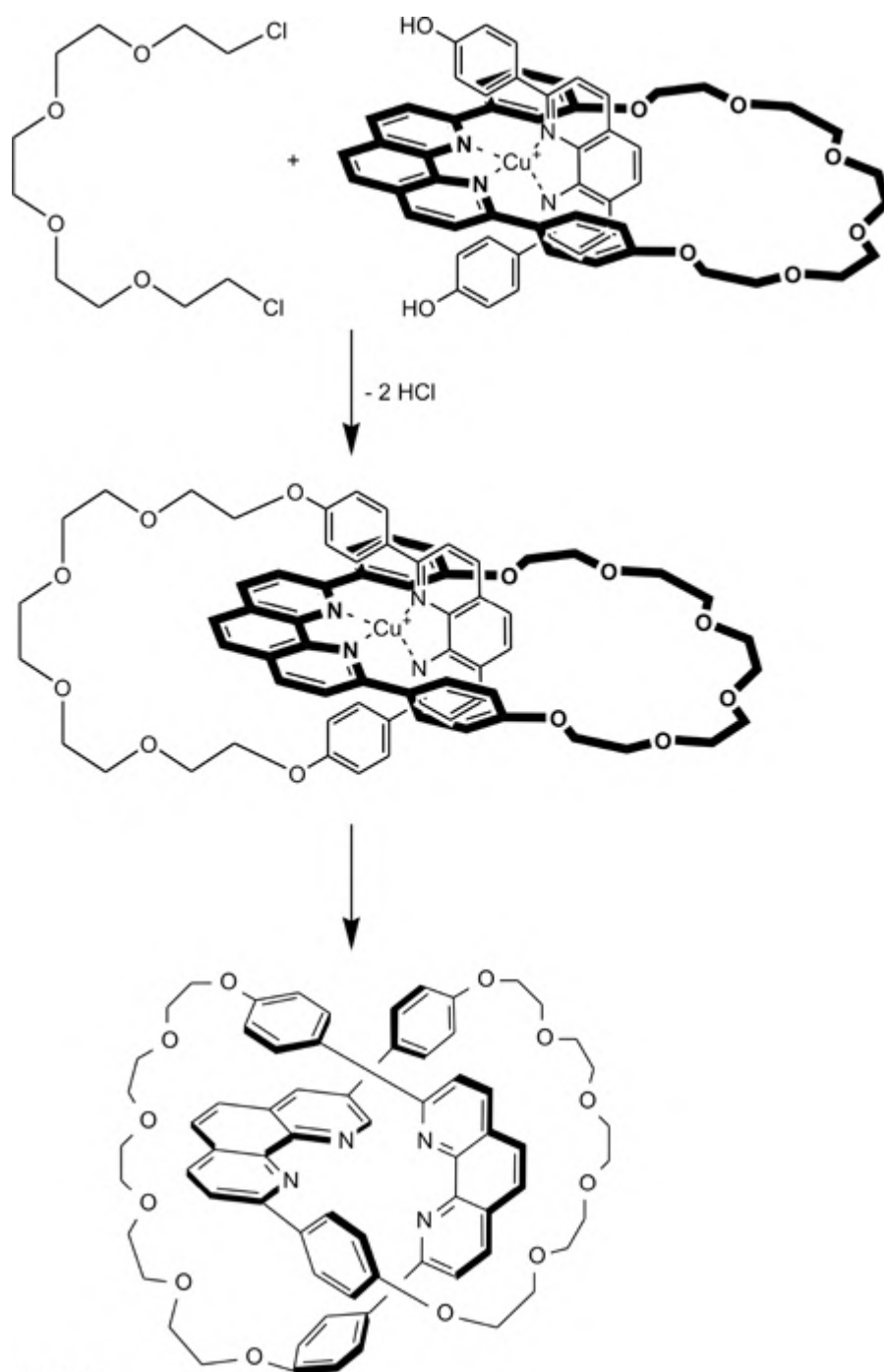


Рис. 1.17

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^+ .

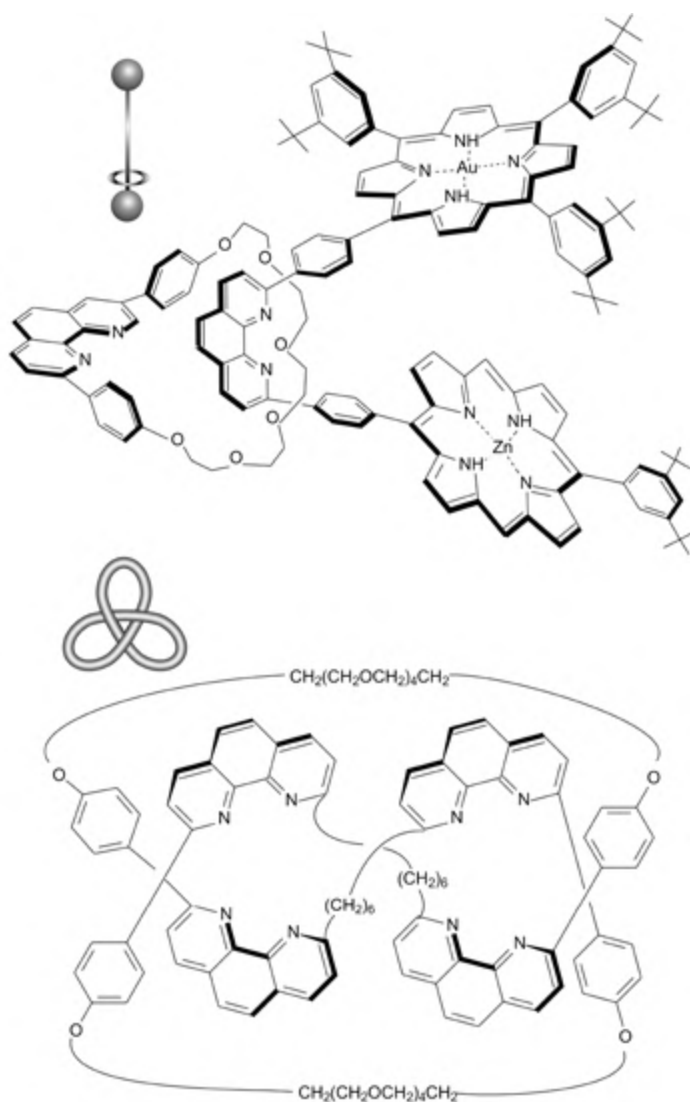


Рис. 1.18

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).

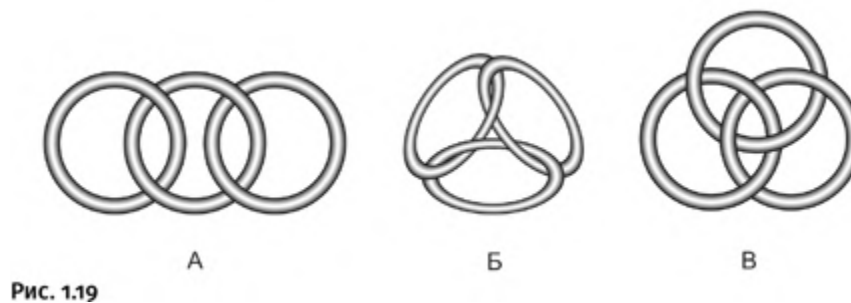


Рис. 1.19

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 Борromeо, 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).

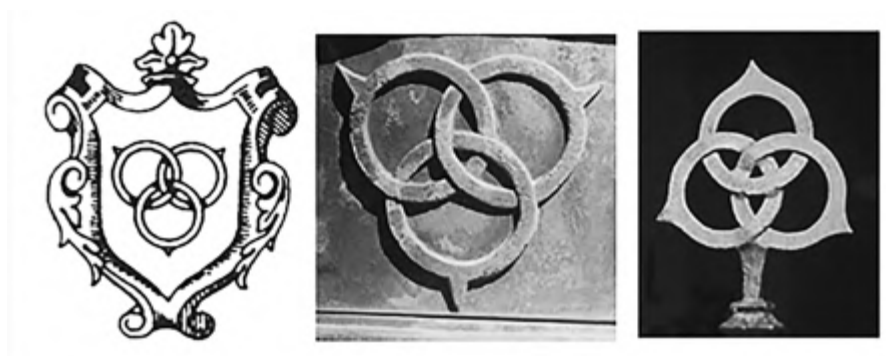


Рис. 1.22

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.

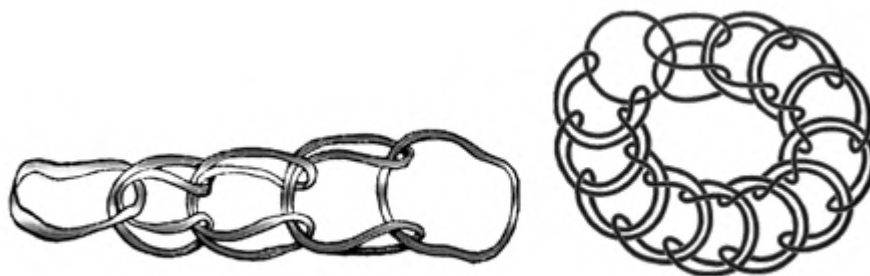


Рис. 1.25

Нет ничего удивительного в том, что борромеевы кольца, овеянные историческими преданиями и многозначным символическим смыслом, не могли оставить равнодушными химиков-синтетиков, вооруженных опытом получения 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 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 «распрямить», то увидим знакомый символ.

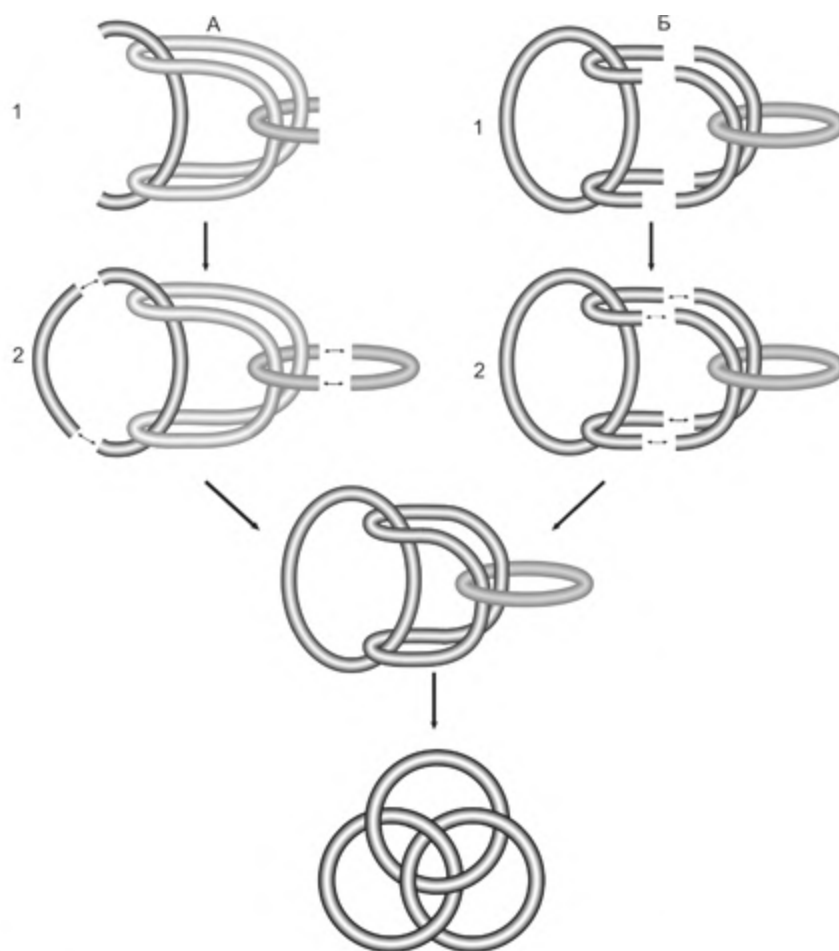


Рис. 1.26

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, потребуется 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 опубликована). 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).

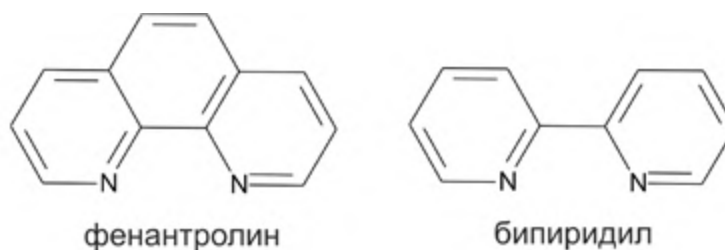


Рис. 1.27

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

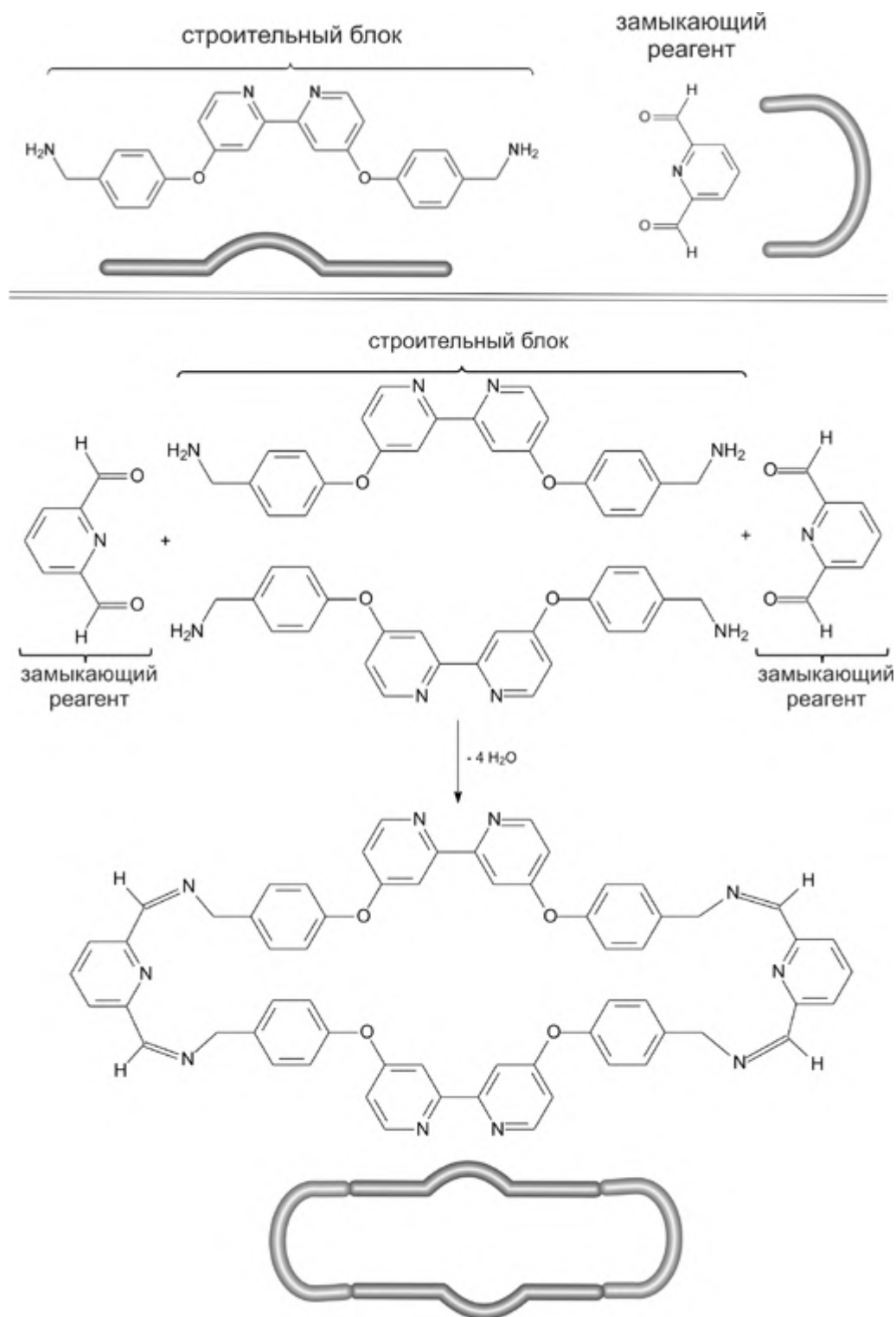


Рис. 1.29

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).

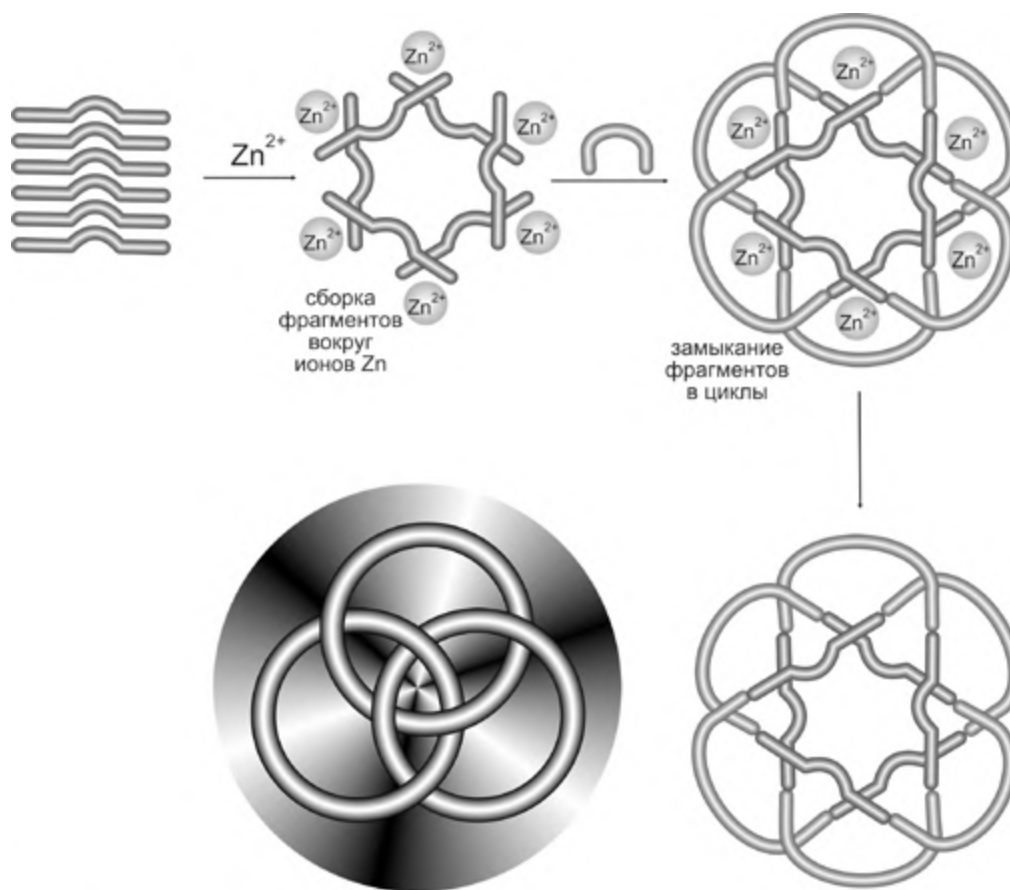


Рис. 1.30

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

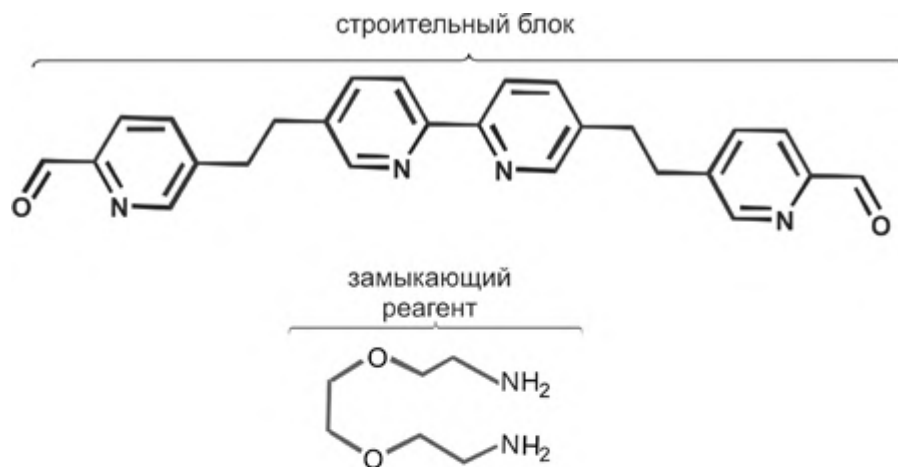


Рис. 1.31

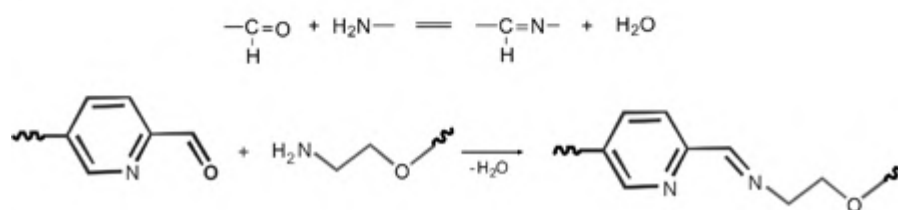


Рис. 1.32

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.

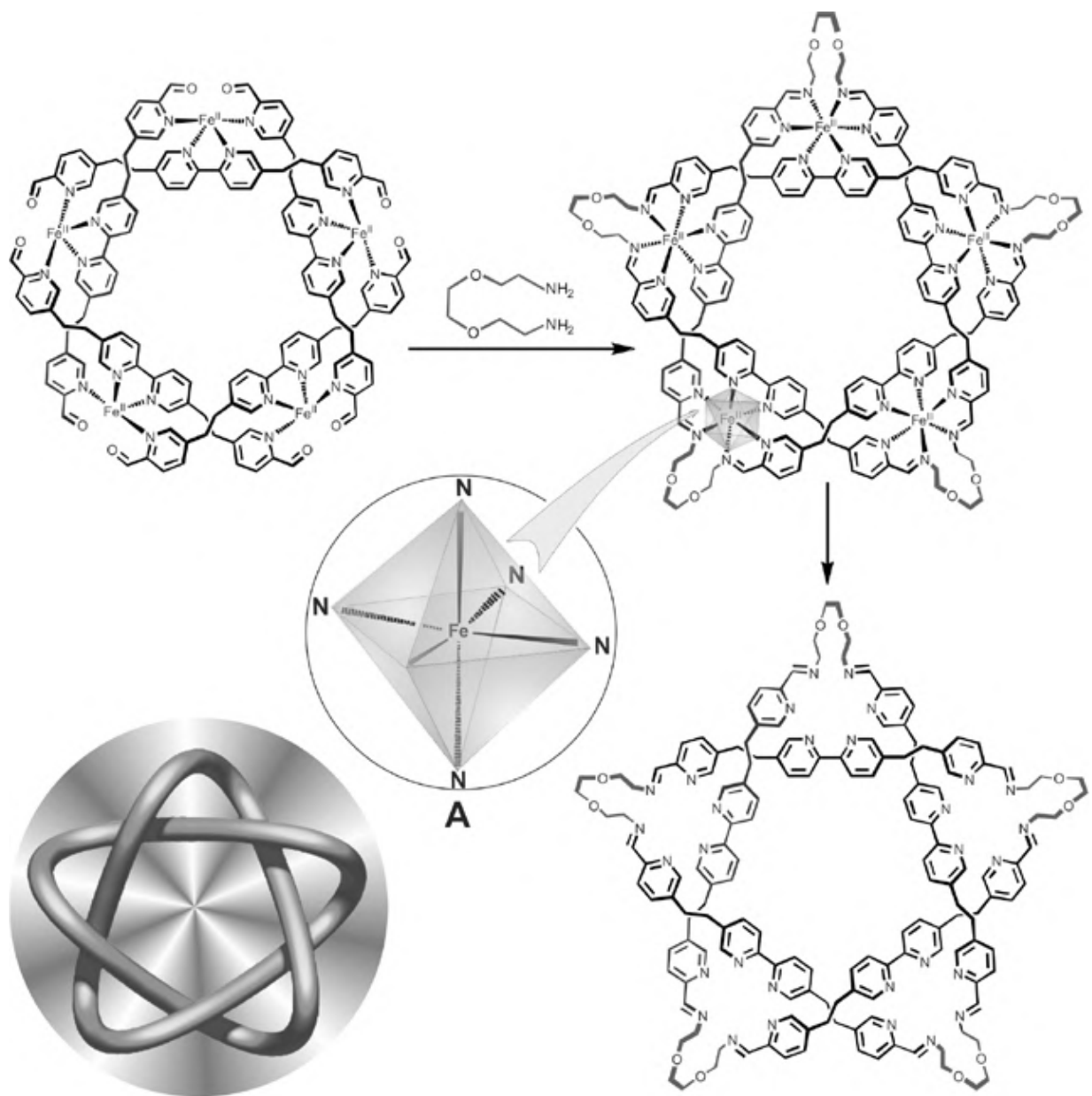


Рис. 1.33

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 – CH=O и аминных – NH₂ групп, приводящих к образованию иминов – CH=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 предыдущем 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).

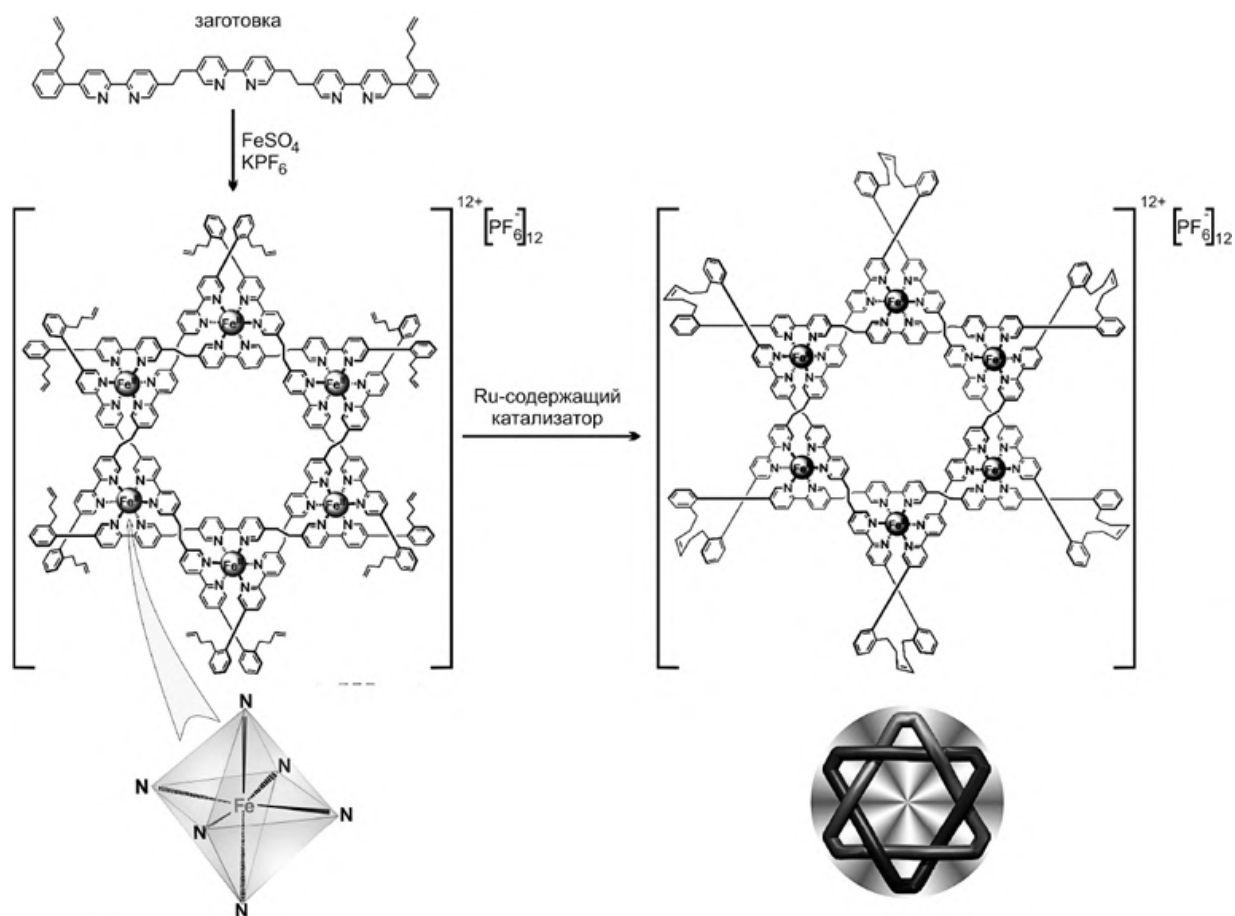


Рис. 1.36

Поскольку в молекуле содержатся шесть двухзарядных катионов Fe^{2+} , то снаружи, естественно, располагаются 12 однозарядных 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).

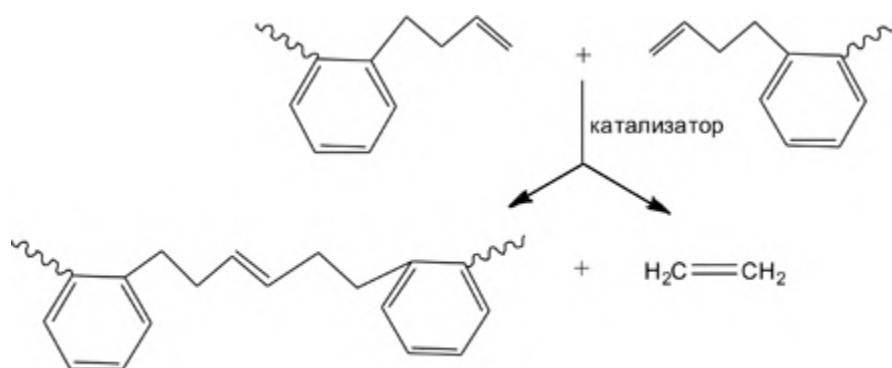


Рис. 1.37

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).

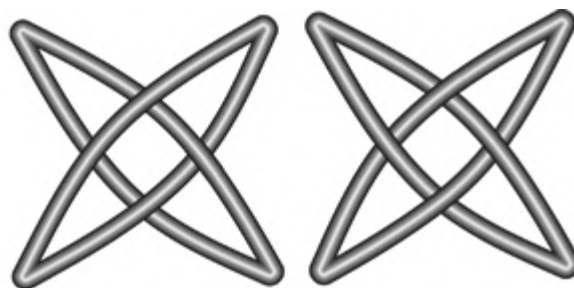


Рис. 1.39

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).

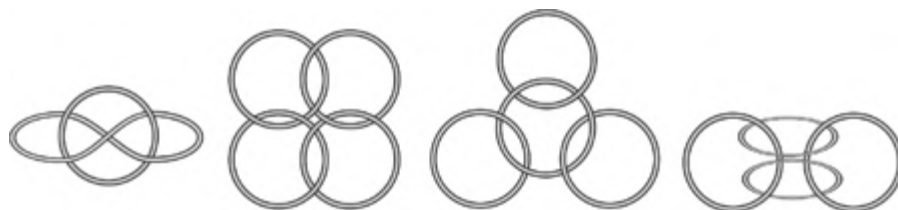


Рис. 1.40

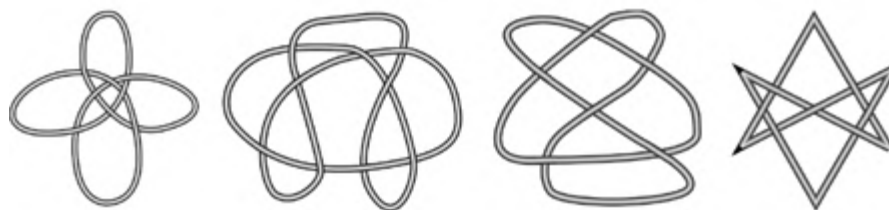


Рис. 1.41

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 – OH (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).

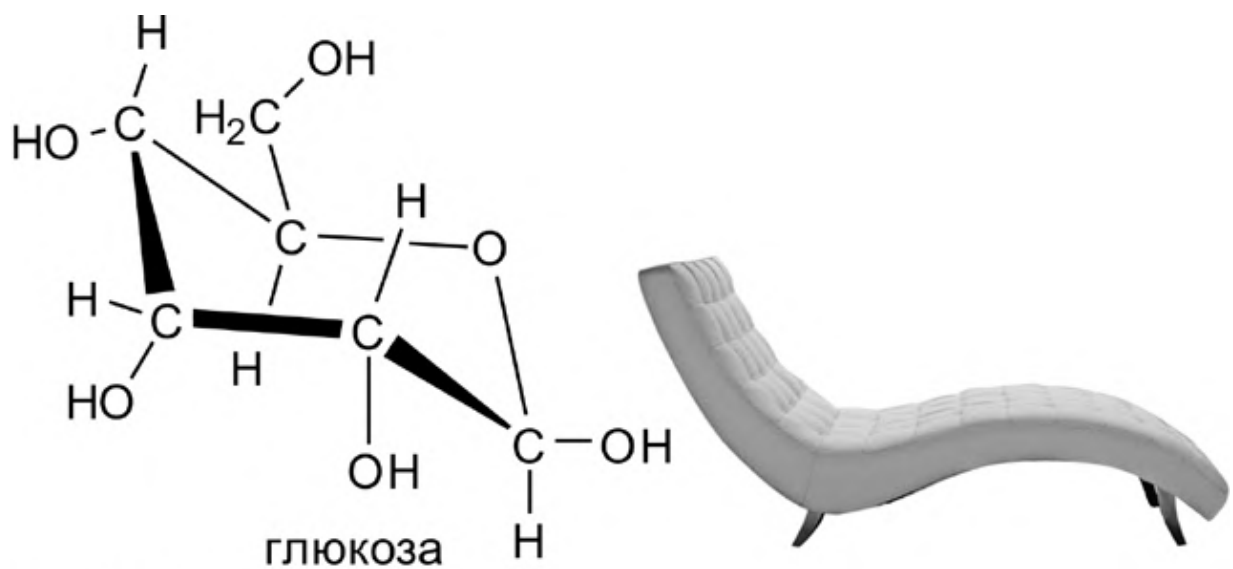


Рис. 1.42

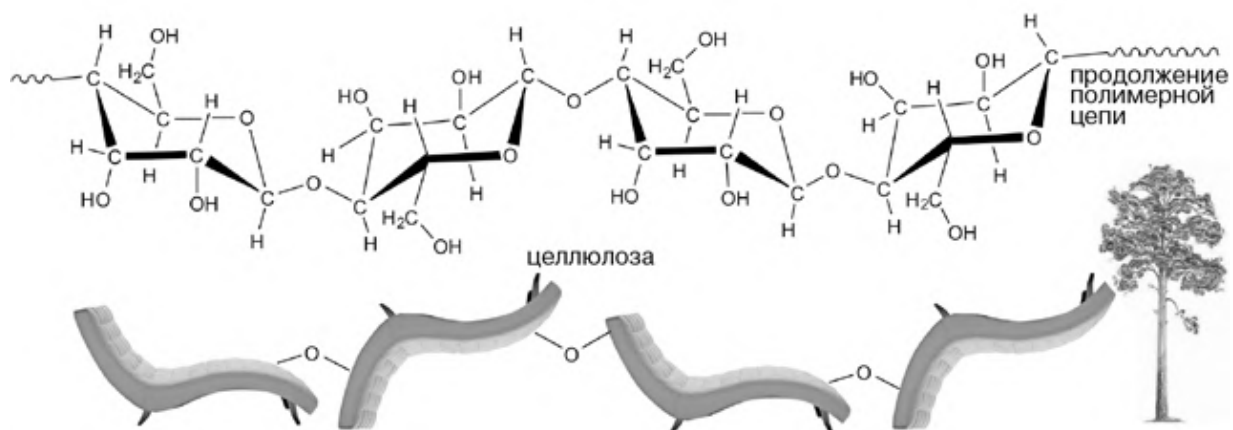


Рис. 1.43

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.

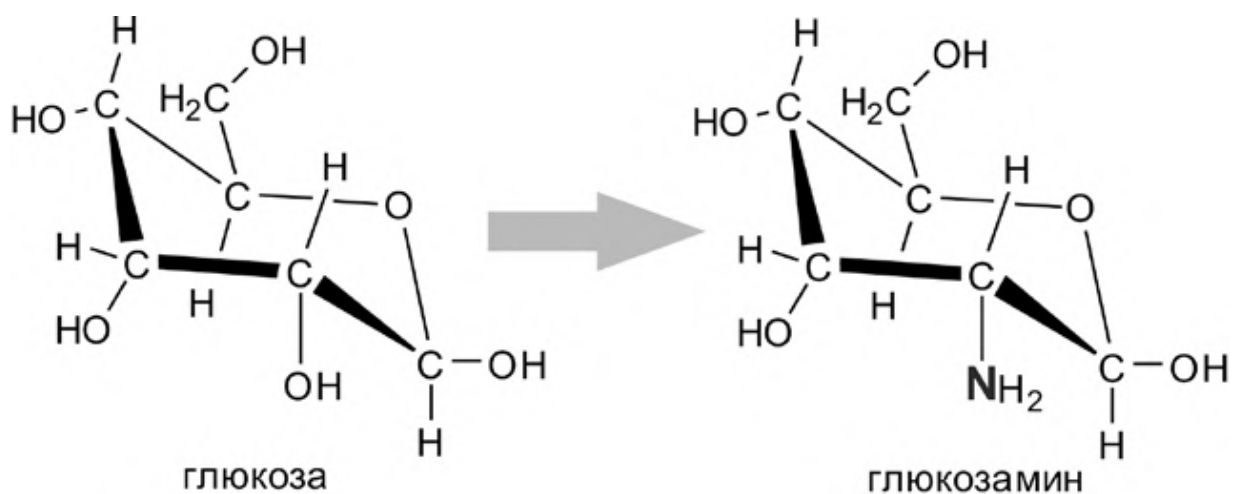


Рис. 1.44

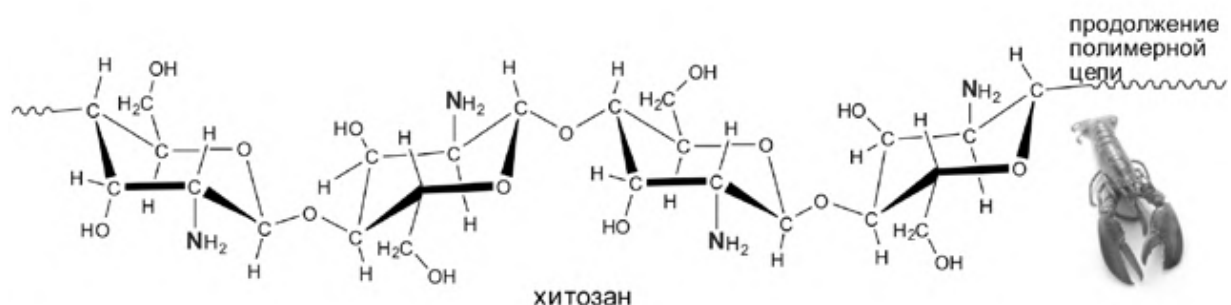


Рис. 1.45

«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, 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 -ОН расположены на внешней поверхности конуса, а во внутреннем канале они отсутствуют. В результате такое соединение растворимо в воде (за счет внешних гидрофильных групп – ОН), 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.

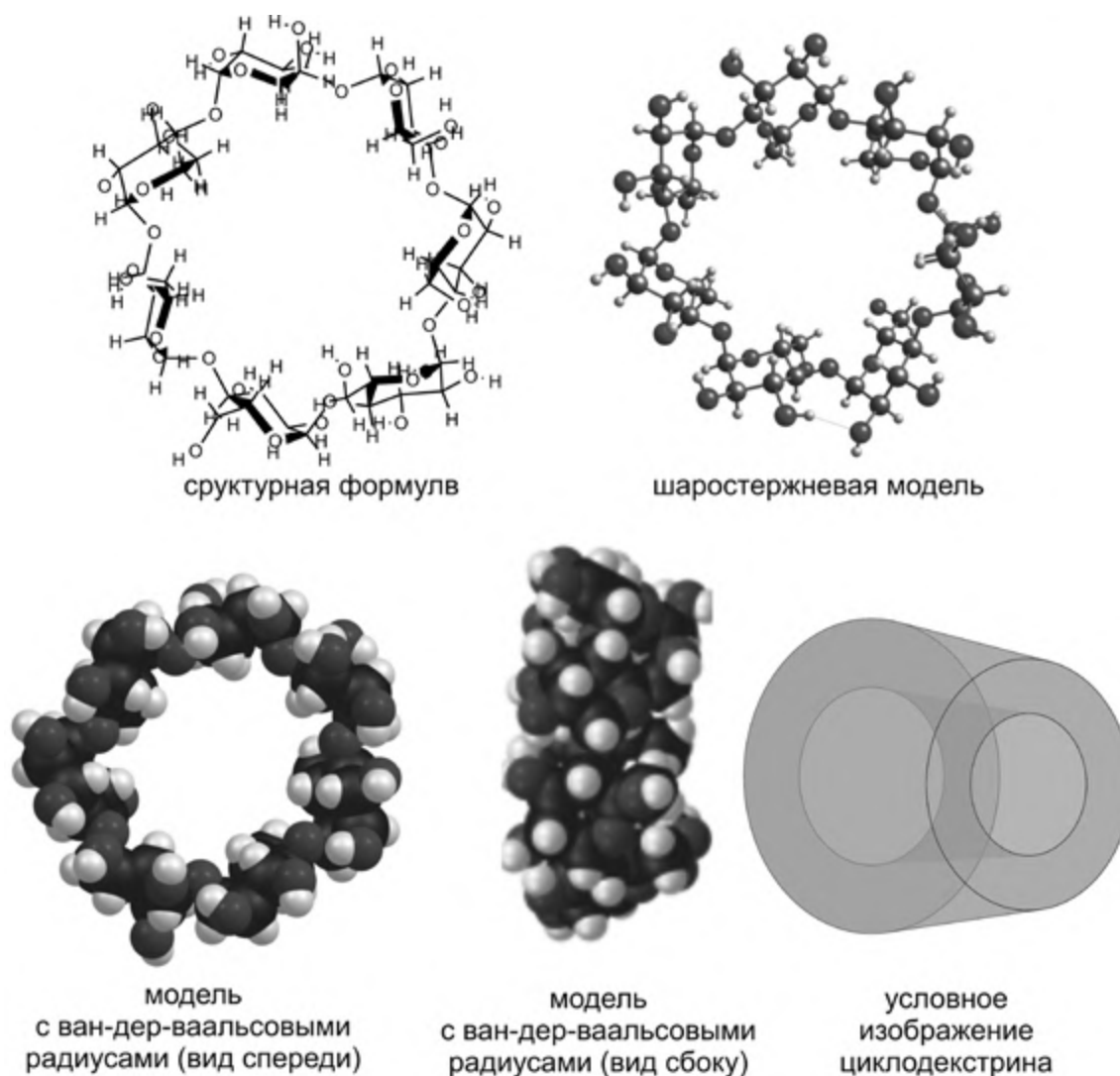


Рис. 1.46. СТРОЕНИЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Общая схема такова: молекула углеводорода, содержащая на концах заранее предусмотренные реакционные группы, втягивается

внутри 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.

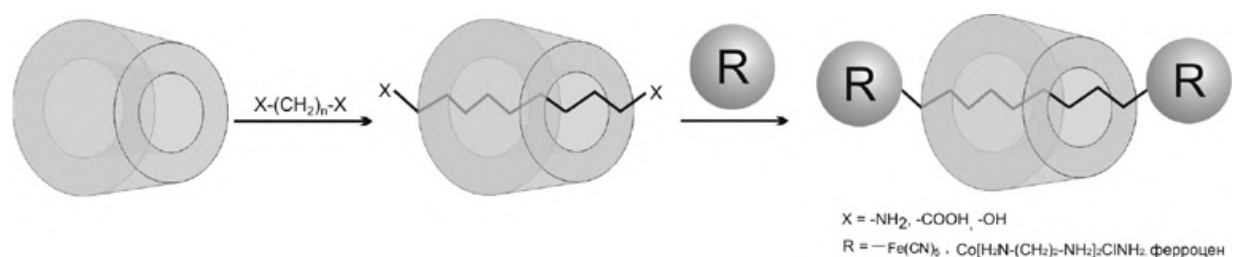


Рис. 1.47

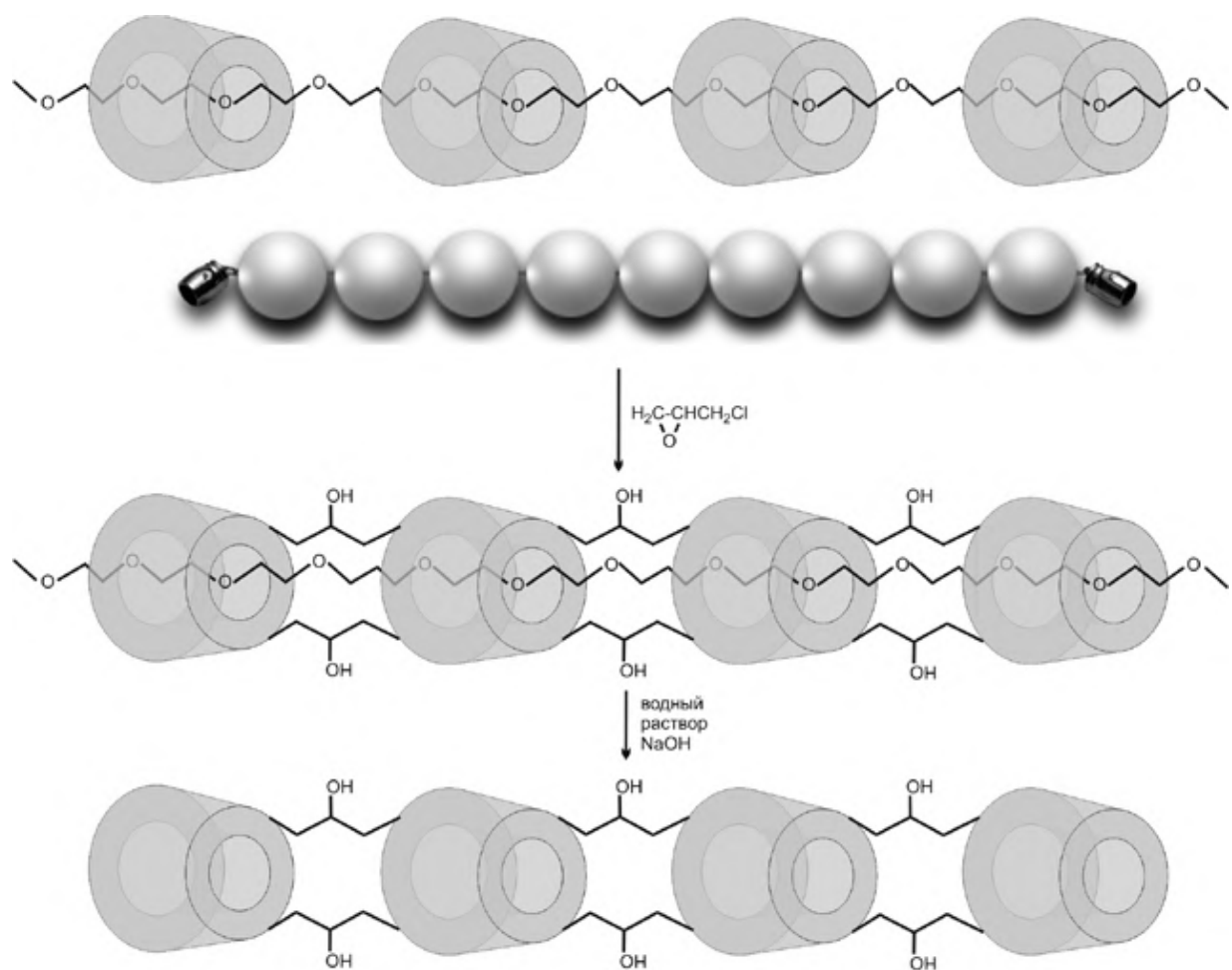


Рис. 1.48

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. 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 найдет 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.

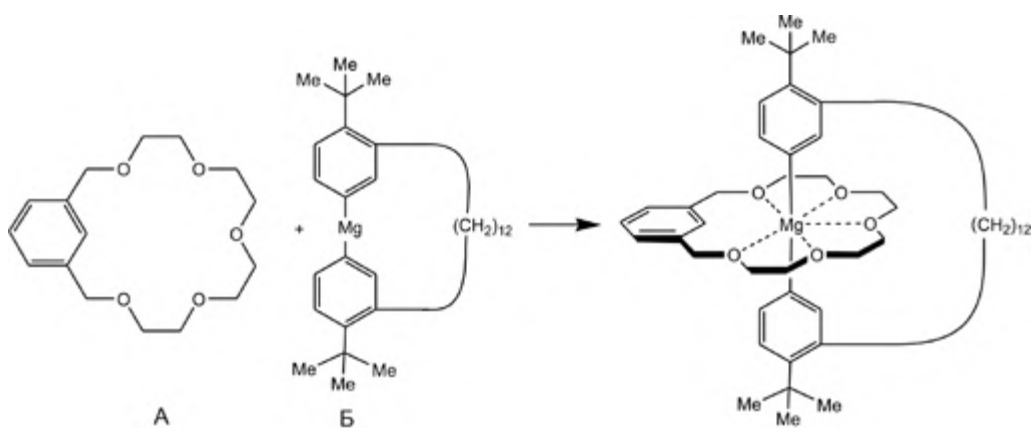


Рис. 1.50

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, диазапирен (рис. 1.51).

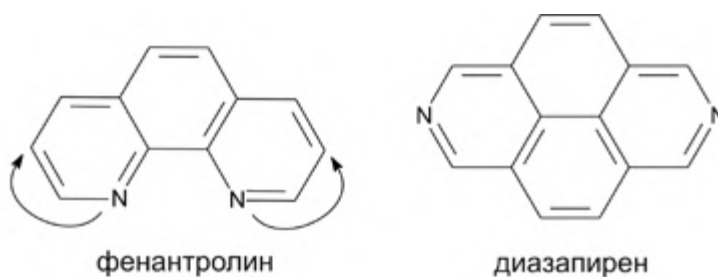


Рис. 1.51

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 стрелжнями, а катионы металла – шариками (рис. 1.52).

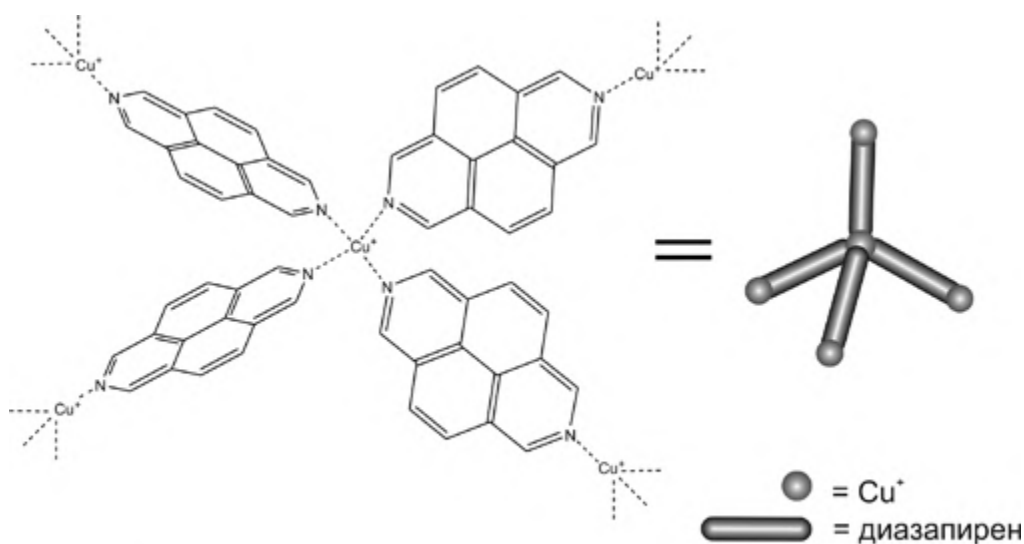


Рис. 1.52

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.

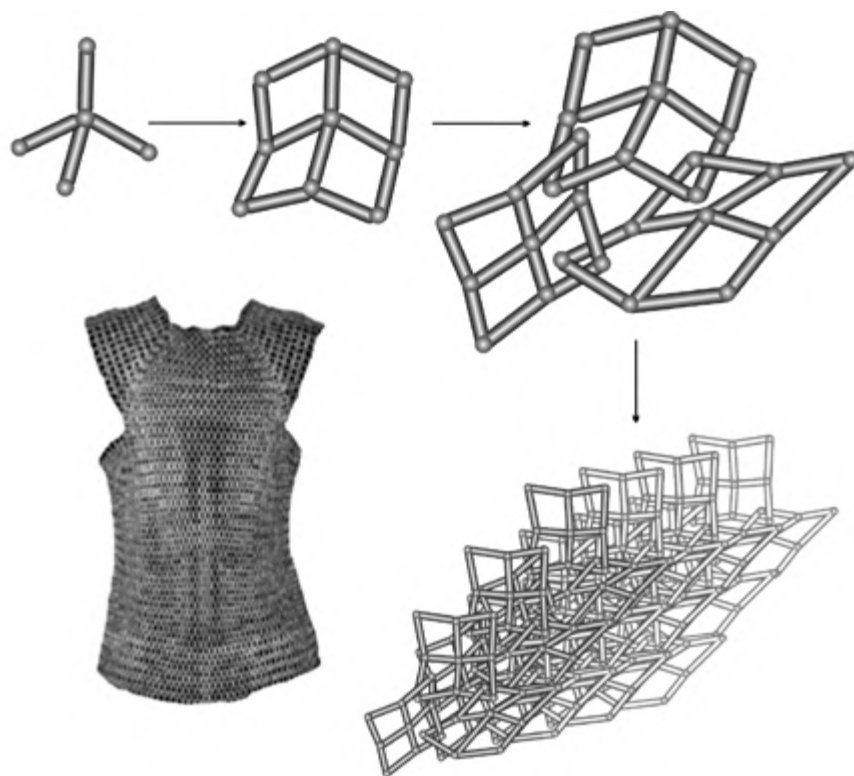


Рис. 1.53

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.

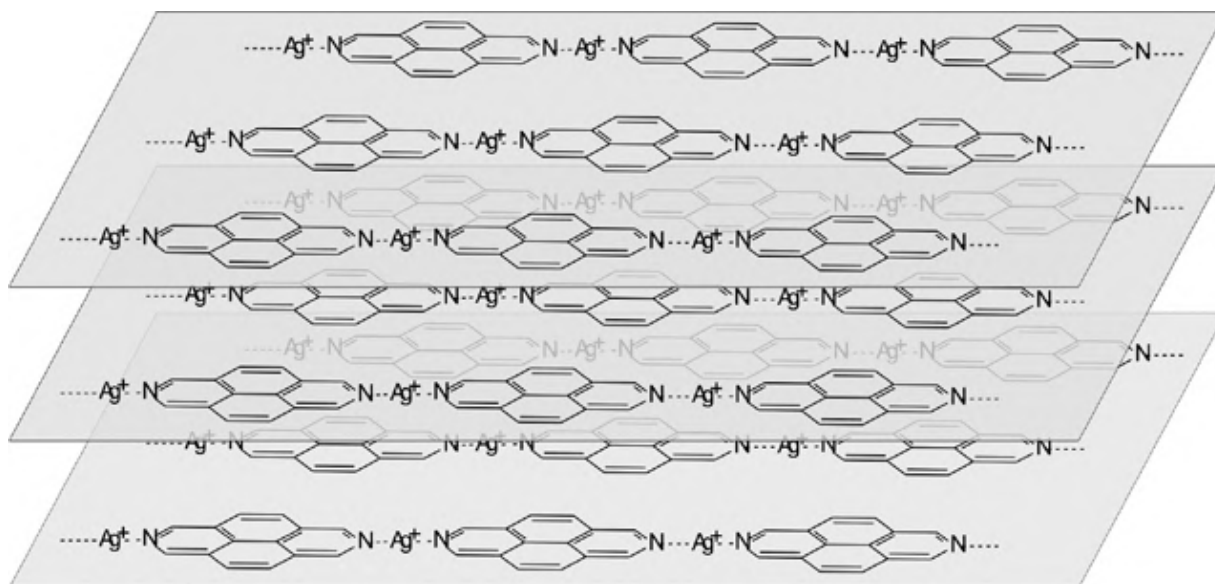


Рис. 1.54

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

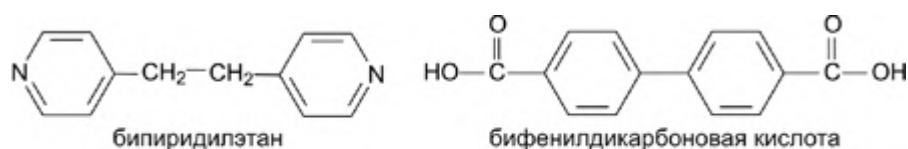


Рис. 1.55

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.

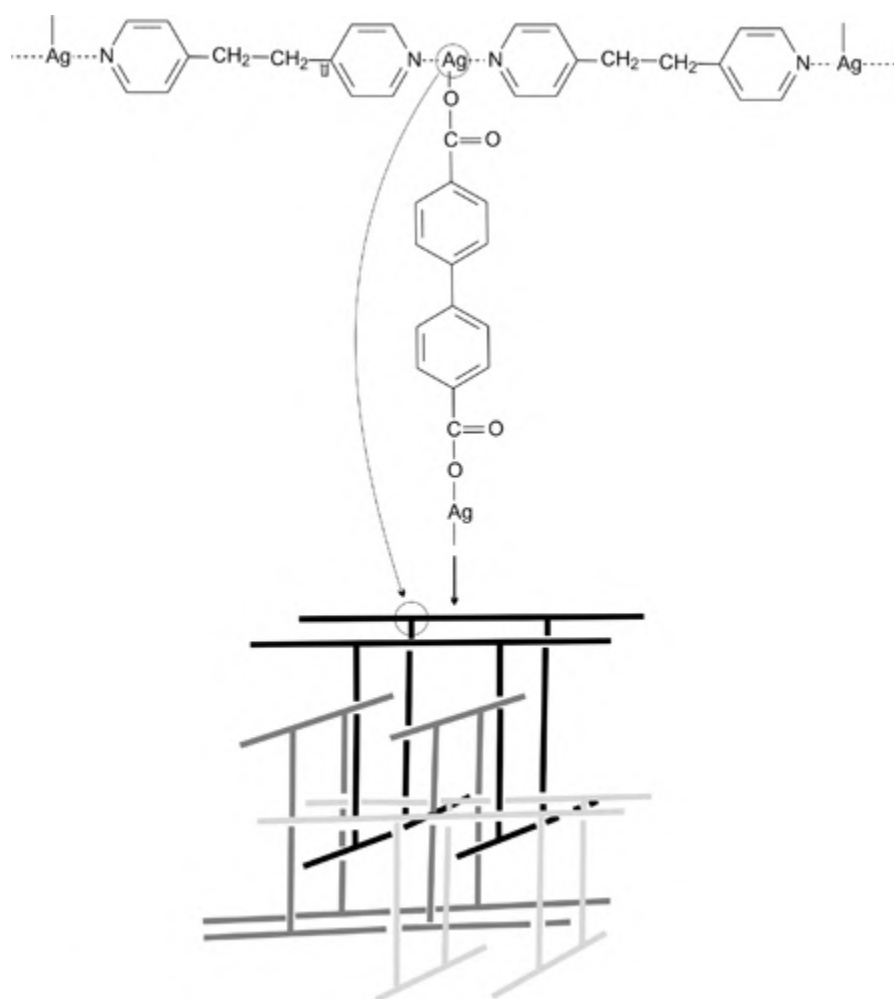


Рис. 1.56

В рассмотренных нами примерах катион Ag^+ образует две координационные связи с двумя атомами N. С другими лигандами он может образовывать больше связей. Например, с атомом O фенольного гидроксила – OH он может образовывать три координационных связи. Для того чтобы атом O мог проявить свою повышенную координирующую способность, необходимо отодвинуть от него атом H, эту роль берут на себя атомы N, которые образуют с H 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 HO-группы, присоединенные к бензольным ядрам. Катион Ag^+ окружает себя тремя такими группами, а группы HO 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.

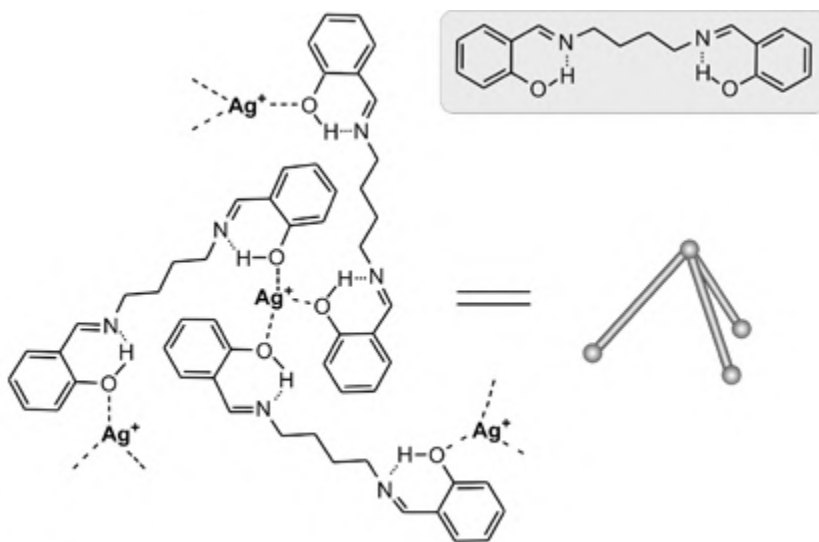


Рис. 1.57

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).

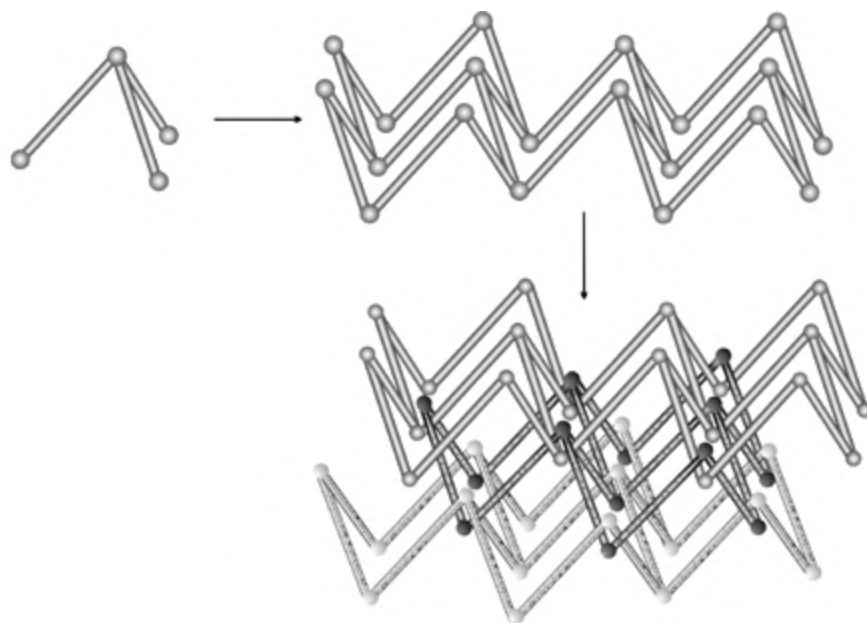


Рис. 1.58

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, причем 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. Упомянувшийся 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, – относят 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 колец (рис. 1.59, молекула Б). Самое важное, что циклическая молекула представляет собой четырехзарядный катион (положительный заряд на атомах N).

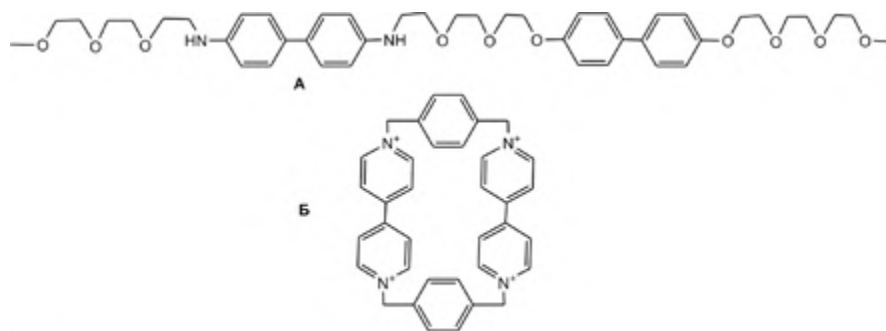


Рис. 1.59

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).

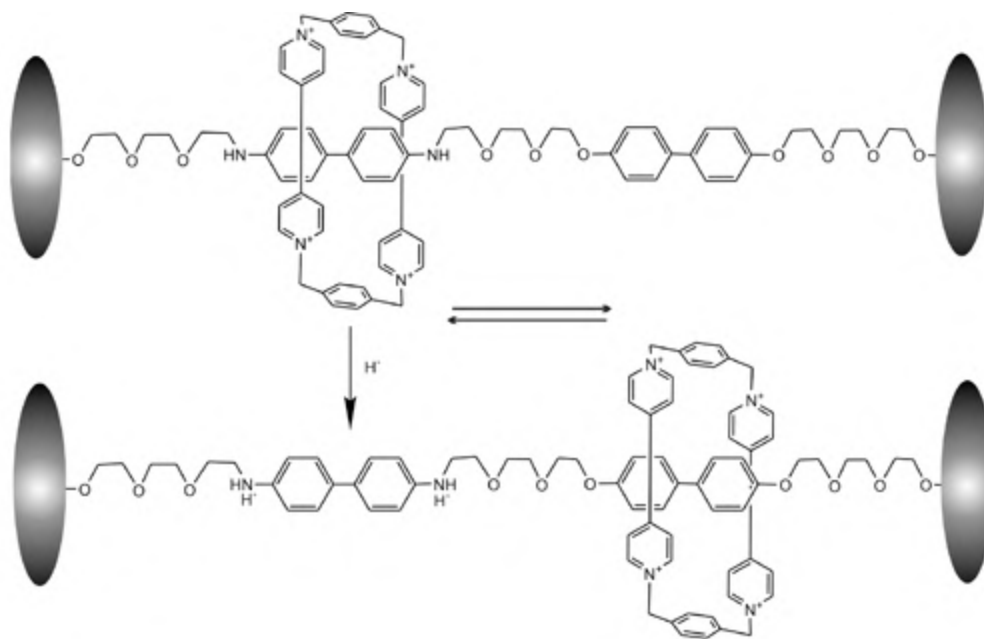


Рис. 1.60

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 – O – C₆H₄–C₆H₄–O–, донорная способность которого ниже, чем у – NH – C₆H₄–C₆H₄–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 – $\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} -$ 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 Нобелевскую 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 удается спланировать и реализовать получение таких молекул.

Наилегчайшие вещества

*Наилегчайший путь к самоуважению –
это научиться распознавать
мельчайшие недостатки других.*

ЮРИЙ ТАТАРКИН

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 донышка бутылки не составит труда, следует измерить диаметр донышка 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 (предварительно заткнув пробкой ☺) и измеряем высоту пустой части бутылки от уровня жидкости до дна (Б). Умножив эту высоту на площадь донышка,

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).

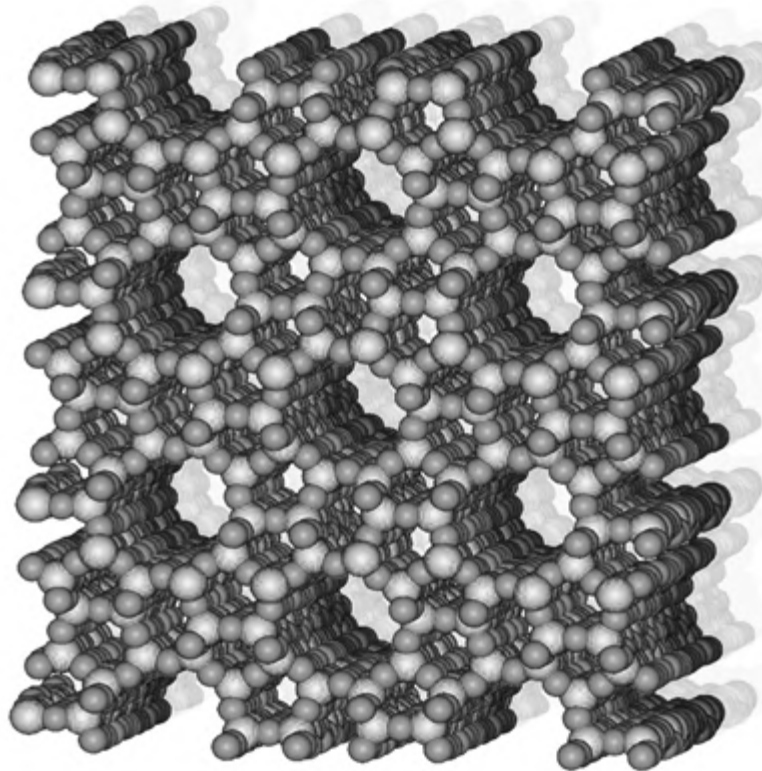


Рис. 1.62

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 заметно 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.

Синтетические цеолиты сегодня широко используют как катализаторы при переработке нефтепродуктов, при очистке технических и сточных вод, для нейтрализации токсичных соединений в отходящих промышленных газах и выхлопах автомобильных двигателей. Например, медьсодержащий цеолит превращает токсичный оксид азота NO выхлопных газов в азот и кислород. Поглощающие (адсорбционные) свойства цеолитов незаменимы и в быту: например, для очистки воды в аквариумах и в качестве наполнителей кошачьего туалета.

Органические цеолиты

В 2002 г. американский химик Омар Яги (рис. 1.63) решил создать ячеистые структуры, похожие на природные цеолиты, но без использования алюмосиликатных скелетов.



Рис. 1.63. ОМАР ЯГИ (Р. 1965)

Вначале рассмотрим простую реакцию – взаимодействие неорганической соли цинка с натриевой солью карбоновой кислоты (например, уксусной), которую на рисунке 1.64 условно обозначим в

виде серого блока. При соотношении компонентов 1:2 образуется органическая соль цинка, при этом атомы O (из карбонильной группы C=O) окружают атом цинка, заполняя его координационную сферу (показано пунктирными линиями).

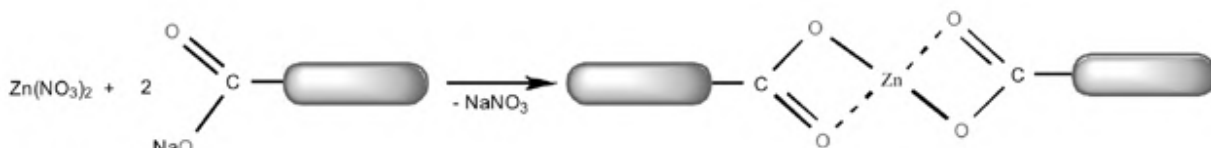


Рис. 1.64

Если же выбрать такое соотношение реагентов, чтобы на четыре атома цинка приходилось шесть молекул карбоновой кислоты, то ионы цинка расположатся по вершинам мысленного тетраэдра, карбоновые кислоты соединятся с ионами Zn, причем атомы O в карбонильной группе C=O, в отличие от предыдущей реакции, координируют не тот же самый, а соседний атом цинка. Образуется агрегат в форме четырехгранника – тетраэдра, в котором от каждого из шести ребер тетраэдра «торчит» наружу по одному остатку карбоновой кислоты (рис. 1.65).

Соединим мысленно линиями те атомы углерода, от которых «торчат» наружу блоки – остатки карбоновой кислоты. Таких атомов шесть, в итоге получим шестивершинный многогранник, у него восемь граней, потому он называется октаэдром, а внутри его остался «цинковый» тетраэдр. Самое важное, что блоки, отходящие от шести вершин октаэдра, оказываются направленными по трем осям декартовых координат (рис. 1.66).

Это центральный момент в замысле Омара Яги, который, конечно, знал об особенностях строения цинковых солей карбоновых кислот: во многих учебниках сказано, что ацетат цинка при нагревании образует именно такую структуру октаэдра. Яги понял, что с помощью ионов двухвалентного Zn можно создать реакционный

узел с шестью фрагментами, расположенными по осям декартовых координат. По существу, это центр, отталкиваясь от которого можно построить пространственную решетку: достаточно заменить в исходной реакции карбоновую кислоту на дикарбоновую (с двумя карбоксильными группами), и в результате октаэдры можно будет соединить между собой в трех измерениях.

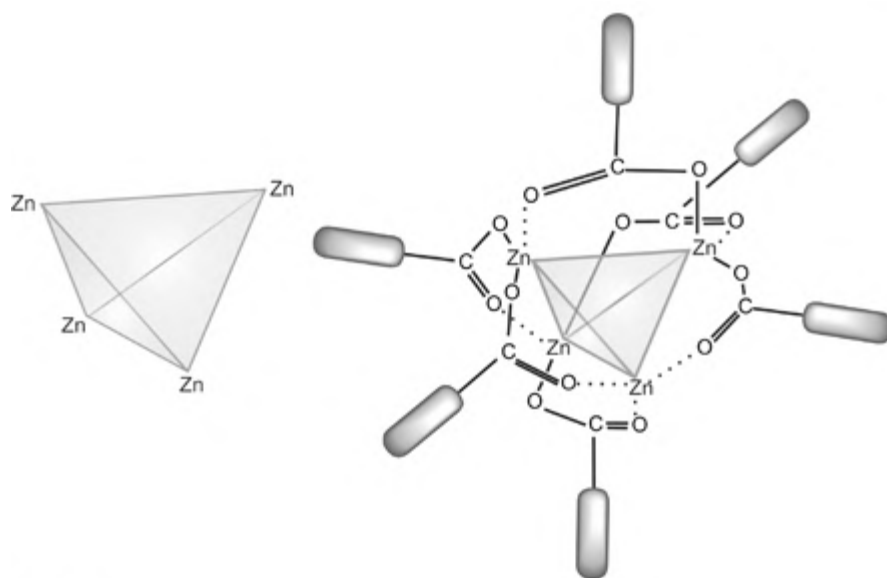


Рис. 1.65

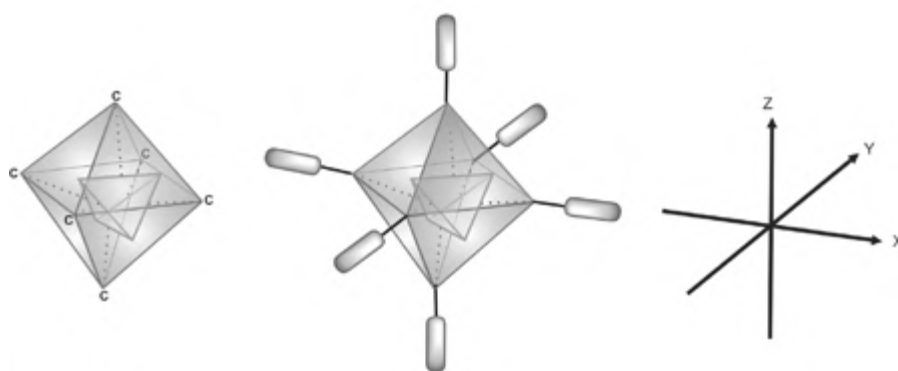


Рис. 1.66

Обратите внимание, Яги выбрал те из дикарбоновых кислот, молекулы которых представляют собой жесткие палочки, собранные из бензольных ядер. Основная цель – создать из них жесткие

недеформирующиеся ячейки. При этом размер ячейки зависит от «длины» дикарбоновой кислоты. Таким образом, он предложил простой и удобный способ изменять размер ячейки. На рисунке 1.67 показаны только одиночные ячейки, которые в реальности соединены между собой в крупную объемную структуру.

В природных цеолитах внутренние каналы изолированы друг от друга алюмосиликатными стенками, а в полученных металлоорганических каркасах таких стенок нет и пространство каждой ячейки сообщается с соседними, что обеспечивает большой внутренний объем – поры в таком веществе составляют свыше 90 % объема. Понятно, что и плотность у такого материала необычайно низкая – 0,2–0,4 г/см³.

Искусственные структуры заметно превосходят природные, они могут, например, поглощать и удерживать втрое больший объем метана, чем алюмосиликатные цеолиты. Чтобы метан удерживался в ячейке, необходимо сделать каркас «привлекательным» для газа. Этого можно добиться, введя в структуру исходных дикарбоновых кислот углеводородные «хвосты» в виде групп – OC_3H_7 или – OC_5H_9 . Такие каркасы вообще легко модифицировать, присоединяя к бензольным ядрам в исходных дикарбоновых кислотах различные полярные группы (например, – Br, – NH_2 и др.), что заметно изменяет химическую природу ячеек и, следовательно, их адсорбционные («удерживающие») свойства.

Омар Яги провел по-настоящему масштабные исследования, он использовал несколько десятков различных дикарбоновых кислот, а в качестве исходных неорганических солей помимо Zn также соединения Cu и Mn. Оказалось, что такие соединения остаются долгое время стабильными в воде или органических растворителях и не разлагаются при высокой температуре, что позволяет использовать их в качестве различных поглотителей (например, в сильно нагреваемых энергетических установках). Яги предложил назвать соединения такого типа металлоорганическими решетками

(metal-organic frameworks, MOF).

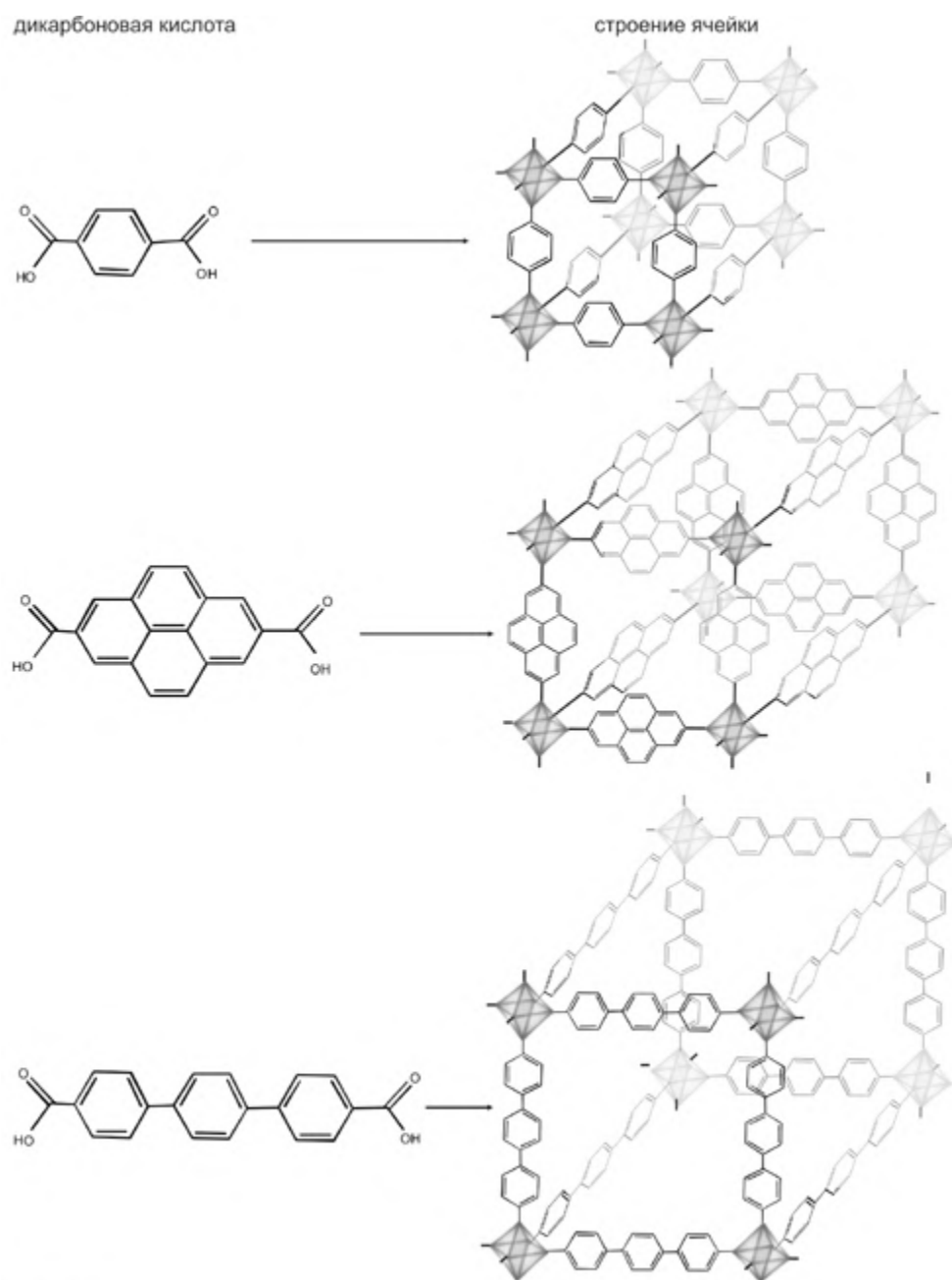


Рис. 1.67

Разработанный метод позволяет создавать практически неограниченное количество решеток. Омар Яги вместо дикарбоновых кислот использовал соединение, содержащее

фрагмент борной кислоты. Они тоже могут служить разветвляющимися центрами наряду с цинксодержащими узлами (рис. 1.68).

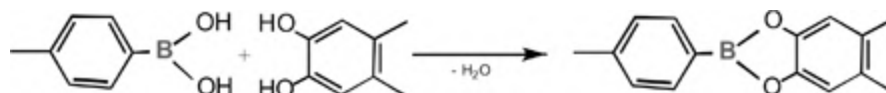


Рис. 1.68

Такие структуры Яги назвал сверхпористыми MOF, поскольку 1 г такого вещества способен удерживать 2500 мл азота (или CO_2), или 250 мл метана, или 100 мл водорода.

Фантазия Омара Яги на этом не остановилась, и он создал решетку без атомов металла, собранную из легких атомов Н, В, С, О. Поскольку каркас в этом случае образован только с помощью ковалентных связей (без координационных), он предложил назвать их ковалентными органическими решетками (covalent organic frameworks, COF).

Один из примеров приведен на рисунке 1.69. Исходное соединение – разветвленная молекула с четырьмя фенильными группами, наружу выступают остатки борной кислоты. Вся молекула условно обозначена тетраэдром. Второй компонент – разветвленная ароматическая молекула, содержащая группы –ОН у бензольных ядер (она обозначена треугольником).

Взаимодействие проходит между группами –ОН бора и фенильных групп (рис. 1.70).

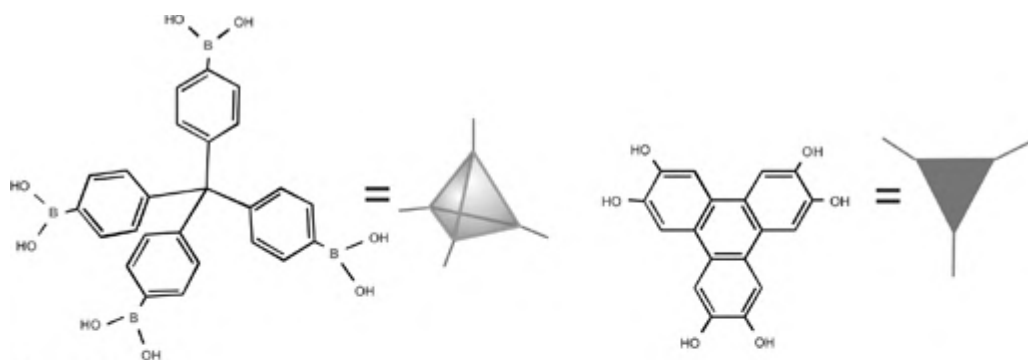


Рис. 1.69

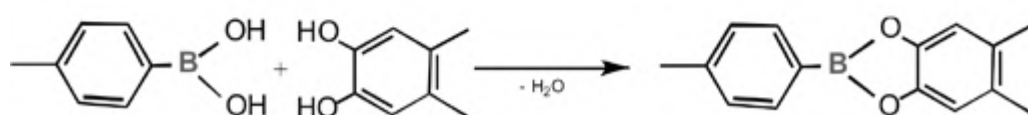


Рис. 1.70

При взаимодействии трех молекул-тетраэдров с треугольником образуется разветвляющийся узел – паукообразная молекула (рис. 1.71).

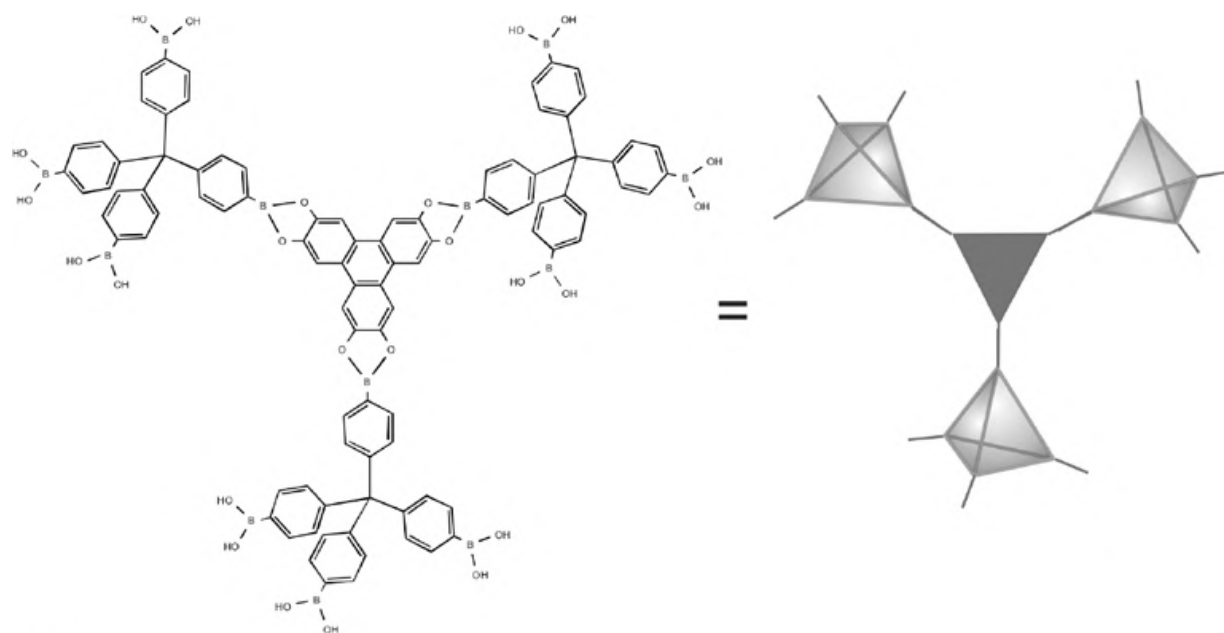


Рис. 1.71

Затем такие узлы объединяются, образуя объемную решетку (рис. 1.72).

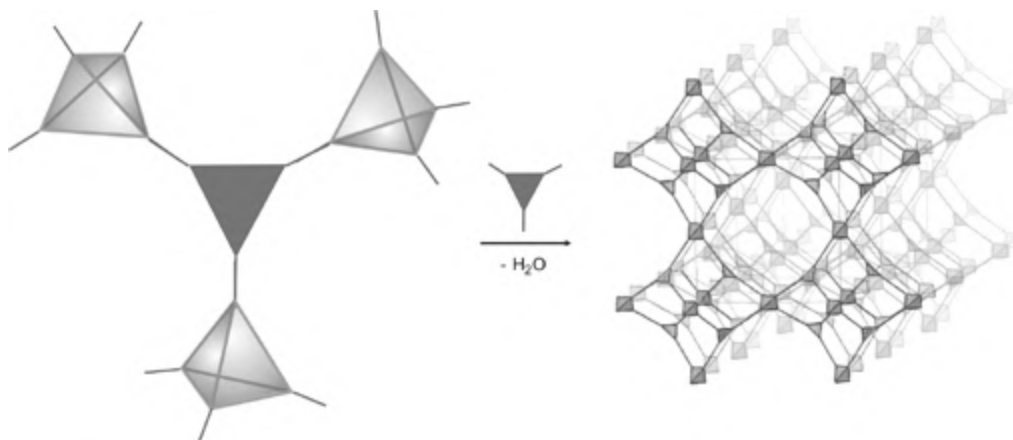


Рис. 1.72

Вещества подобного типа стабильны до 400° , а из-за того, что отсутствуют тяжелые атомы металлов, плотность решетки рекордно низкая – до $0,17 \text{ г/см}^3$. Такие вещества «легче» одного из самых «воздушных» материалов – вспененного полиэтилена, плотность которого $0,3\text{--}0,4 \text{ г/см}^3$, только газы имеют меньшую плотность.

Можно предположить, что Яги решил также отдать «дань уважения» природным цеолитам, с которых и начинались поиски. Он синтезировал структуры с цилиндрическими каналами, как у обычных цеолитов, но вместо дикарбоновых кислот (жестких прямых палочек) использовал азотсодержащие соединения – имидазолы (рис. 1.73).

Форма молекул имидазолов позволила «свернуть» образующиеся решетки в цилиндры (рис. 1.74).

Такие «сетки» оказались эффективными для разделения газов: метана CH_4 и углекислого газа CO_2 . Яги назвал эти структуры цеолитными имидазольными решетками (zeolitic imidazolate frameworks, ZIF).

Подводя итог, отметим, что Омар Яги проявил впечатляющую изобретательность при конструировании решеток и искусственных пористых структур (рис. 1.75).

Естественно, его публикации вызвали целый поток подобных работ, которые запестрели ажурными структурами (рис. 1.76).

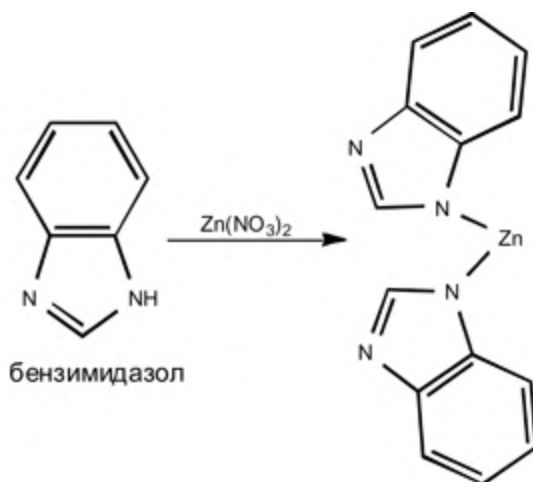


Рис. 1.73

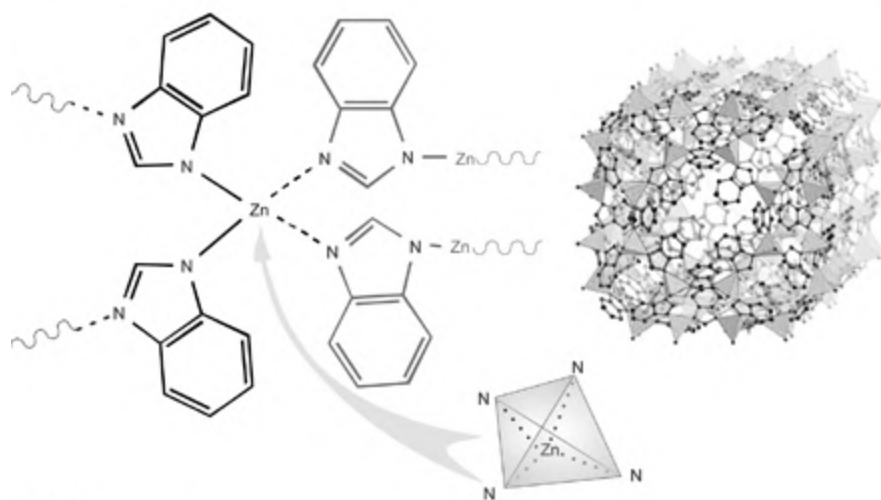


Рис. 1.74

Fe- и Mn-содержащие MOF способны удерживать большие объемы водорода, Ni-содержащий MOF удерживает токсичный сероводород H_2S , а при изменении конструкции решетки позволяет разделить газы H_2 и N_2 . Сегодня получено уже свыше 3000 таких структур.

Глядя в будущее, можно предположить, что хранение и транспортировку газов, прежде всего тех, которые представляют собой источники энергии (CH_4 и H_2), будут осуществлять не в толстостенных баллонах под давлением и не в охлажденном сжиженном виде, а в легких, почти невесомых контейнерах из металлорганических решеток. Омар Яги предусмотрительно предложил для этих соединений простые и удобные сокращенные обозначения, которые стали уже общепринятыми в химической литературе: MOF, COF и ZIF.

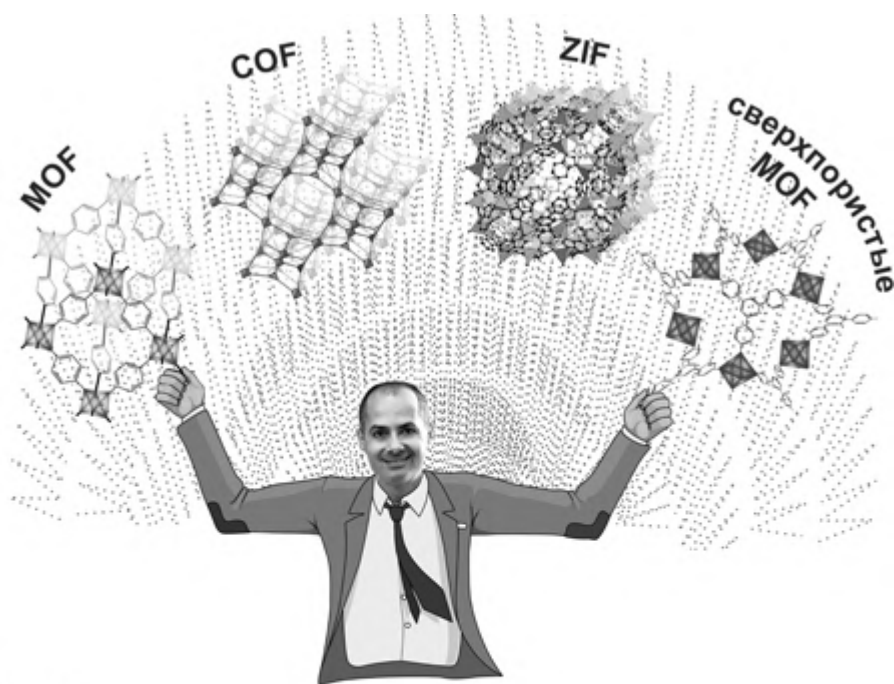


Рис. 1.75

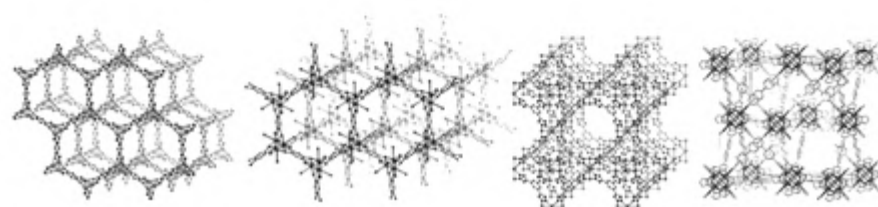


Рис. 1.76

Между жидкостью и твердым телом

*Говорят, что между двумя
противоположными мнениями
находится истина.
Ни в коем случае!
Между ними лежит проблема.*

ИОГАНН ВОЛЬФГАНГ ГЁТЕ

Химия умеет делать многое, что приходится обозначать с помощью терминов, которые плохо сочетаются в обыденной практике; все это напоминает скорее игру слов: например, сухой лед, холодный огонь, нетканая ткань и т. п. Далее речь пойдет о веществах, которые можно было бы назвать жидкотвердыми, но такое название несколько громоздко, поэтому за основу взяли слово, упомянутое в заголовке этой главы, – «между», по-гречески оно звучит как МЕЗО (*mesos* – промежуточный). Поскольку речь идет о фазовом состоянии (газ, жидкость, твердое тело – это фазовые состояния вещества), стали использовать термин МЕЗОФАЗА. Более широко известно иное название – ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, но по существу оба термина означают одно и то же.

Такое состояние веществ было обнаружено давно, в 90-х гг. XIX в., со временем удалось понять особенности этого явления, но лишь в наши дни оно нашло свое применение, причем настолько массовое и многообразное, что остается только удивляться тому, как долго научный факт может ждать решения своей участи.

Простое наблюдение привело к открытию

В 1888 г. австрийский естествоиспытатель Фридрих Рейнитцер изучал химические свойства двух веществ, содержащихся в

моркови: гидрокаротина и каротина, придающих моркови характерный цвет. Рейнитцеру было известно, что гидрокаротин близок по своим свойствам к холестерину, поэтому он временно сосредоточил свое внимание на холестерине. Это природное органическое соединение, которое содержится в клеточных мембранах всех живых организмов. Его химическая формула в то время еще не была установлена, и Рейнитцер пытался ее определить. С этой целью он получил производное холестерина: при взаимодействии с бензойной кислотой образовался холестерилбензоат, т. е. сложный эфир холестерина и бензойной кислоты. Как и большинство экспериментаторов, он постарался охарактеризовать полученное соединение, прежде всего определить его температуру плавления.

Проводя измерения для холестерилбензоата, он обнаружил, что при 145 °С кристаллическое вещество превращалось в мутную жидкость, которая сильно рассеивала свет. Далее он обратил внимание на то, что при более высокой температуре (179 °С) жидкость внезапно становилась полностью прозрачной. Эту вторую точку плавления Рейнитцер назвал «точка просветления» (рис. 1.77).



Рис. 1.77. Фридрих Рейнитцер (1857–1927)



Рис. 1.78. ОТТО ЛЕМАН (1855–1922)

Казалось бы, совсем простое наблюдение, однако Рейнитцер понял, что две точки плавления у одного вещества – факт весьма необычный. В результате он предположил, что получил смесь двух изомеров, один из которых начинает плавиться раньше, и в температурном интервале «мутности» (145–179 °C) присутствуют две фазы – жидкая и кристаллическая. Для того чтобы подтвердить это предположение, он отправил полученное вещество авторитетному немецкому кристаллографу Отто Леману (рис. 1.78) с просьбой помочь разобраться в странном поведении холестерилбензоата. Леман, наблюдая мутную фазу в поляризованном свете под микроскопом, заметил радужное окрашивание отдельных участков. Такое окрашивание характерно для упорядоченных кристаллических структур, однако твердой фазы в исследуемом мутном образце он не обнаружил. Таким образом, свойства вещества напоминали кристаллическое состояние, но кристаллы отсутствовали. Это позволило Леману назвать исследуемое соединение жидким кристаллом.

Необыкновенный луч

Немного ранее было сказано, что Леман наблюдал мутную фазу в поляризованном свете. Такой свет постоянно используют химики при исследовании многих веществ (к ним относится большая часть соединений, присутствующих в живых организмах, – аминокислоты, углеводы и другие вещества). Поляризация света не только интересное, но и очень эффектное физическое явление, поэтому расскажем о нем немного подробнее.

Вначале напомним, что видимый свет представляет собой волновые колебания электрического и магнитного полей (потому такие колебания называют электромагнитными). Направление и величину поля обозначают с помощью вектора. Векторы этих двух полей (на рис. 1.79 они показаны сплошными и пунктирными линиями) взаимно перпендикулярны, и к тому же они перпендикулярны к вектору, указывающему направление, по которому распространяется свет (участок А).

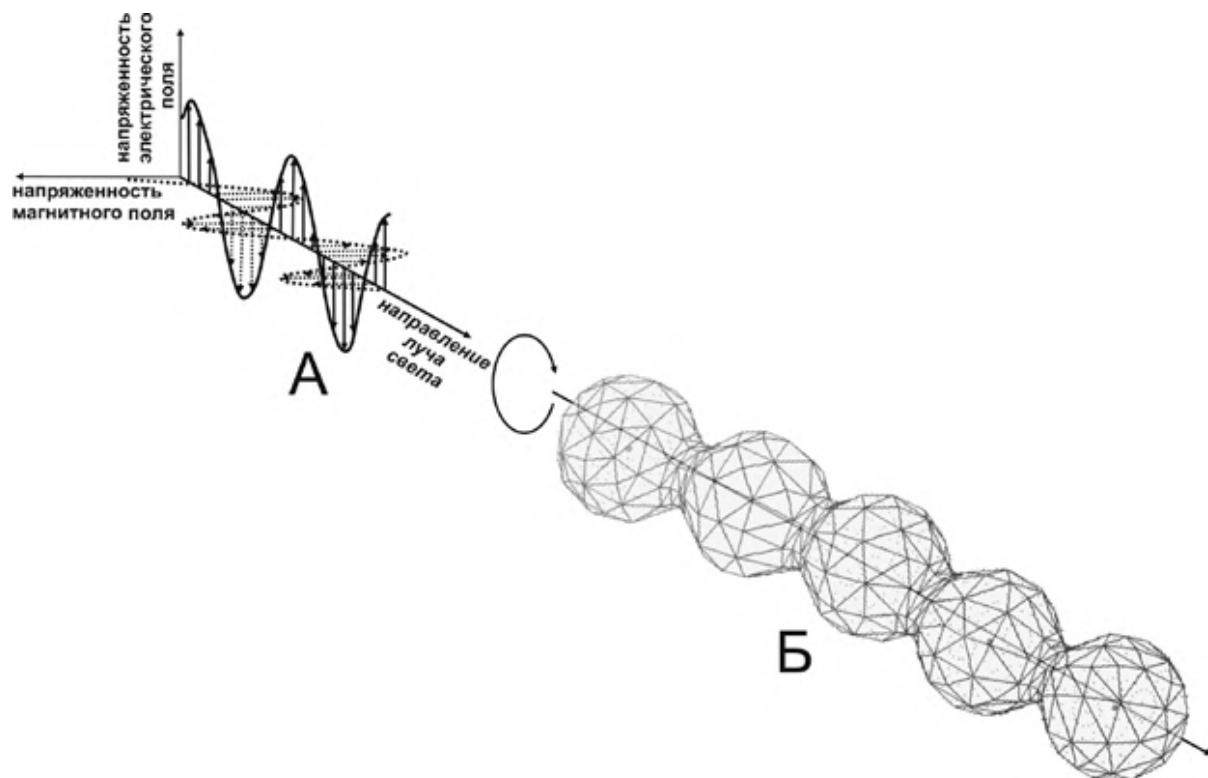


Рис. 1.79

Напряженность полей (длина векторов) волнообразно меняется, кроме того, изменяется их ориентация относительно линии, по которой распространяется свет: они могут занять любое положение относительно этой линии, оставаясь перпендикулярными к ней. Для того чтобы это себе представить, начнем мысленно поворачивать всю конструкцию А вокруг линии луча (показано кольцевой стрелкой). В итоге в пространстве образуется объемное тело, которое можно рассматривать как некую пульсирующую конструкцию, движущуюся в направлении распространения света (участок Б). Именно так можно представить процесс распространения светового луча в виде некой механической конструкции.

Если на пути такого луча поместить специальный фильтр, например пластинку турмалина (прозрачный кристаллический минерал зеленоватой окраски), то на выходе получим луч, у которого колебания происходят не во всех возможных плоскостях, а

только в одной плоскости, и вот такой луч называют поляризованным. Условно это можно изобразить как «протискивание» объемного тела сквозь узкую щель (рис. 1.80).

Естественно, в пластине турмалина, т. е. поляризаторе, никакой щели нет, это результат особого свойства кристалла. Таким свойством обладают многие кристаллические вещества, в том числе кварц, исландский шпат и др.

Если на пути поляризованного луча поставить вторую пластину турмалина и поворачивать ее по оси, определяемой направлением луча, то интенсивность проходящего света начнет снижаться (рис. 1.81).

Когда второй поляризатор будет повернут относительно первого на 90° , свет практически проходить не будет, такое положение фильтров называют скрещенным. Воспользуемся упомянутым сравнением: плоская волна не пройдет сквозь щель, которая расположена поперек плоскости этой волны.

Такое свойство двух поляризаторов позволяет экспериментально отличить оптически активное вещество (поворачивающее плоскость поляризованного света) от всех остальных. Поместим испытуемое вещество между двумя скрещенными поляризаторами. Если это вещество не обладает оптической активностью, то свет по-прежнему проходить не будет. Если оно оптически активное, то немного повернет плоскость световой волны, выходящей после первого поляризатора, и теперь уже второй фильтр пропустит часть света; это равносильно тому, что мы немного повернули второй поляризатор и он оказался «скрещенным частично». Часто такие опыты сопровождаются появлением красивых радужных бликов за счет интерференции, которая возникает при наложении лучей, не совпадающих по фазе.

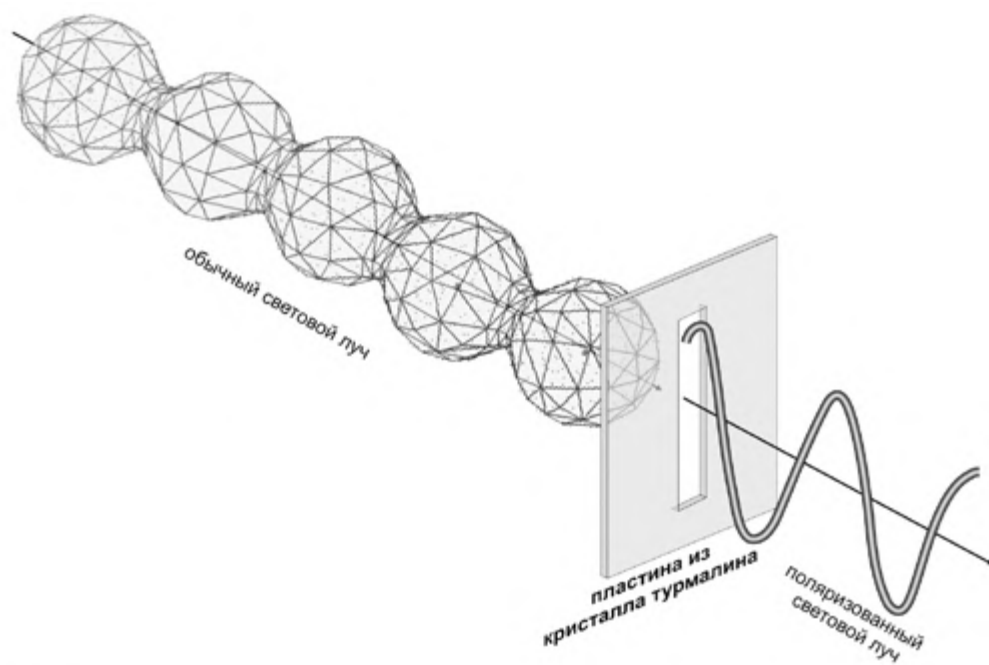


Рис. 1.80

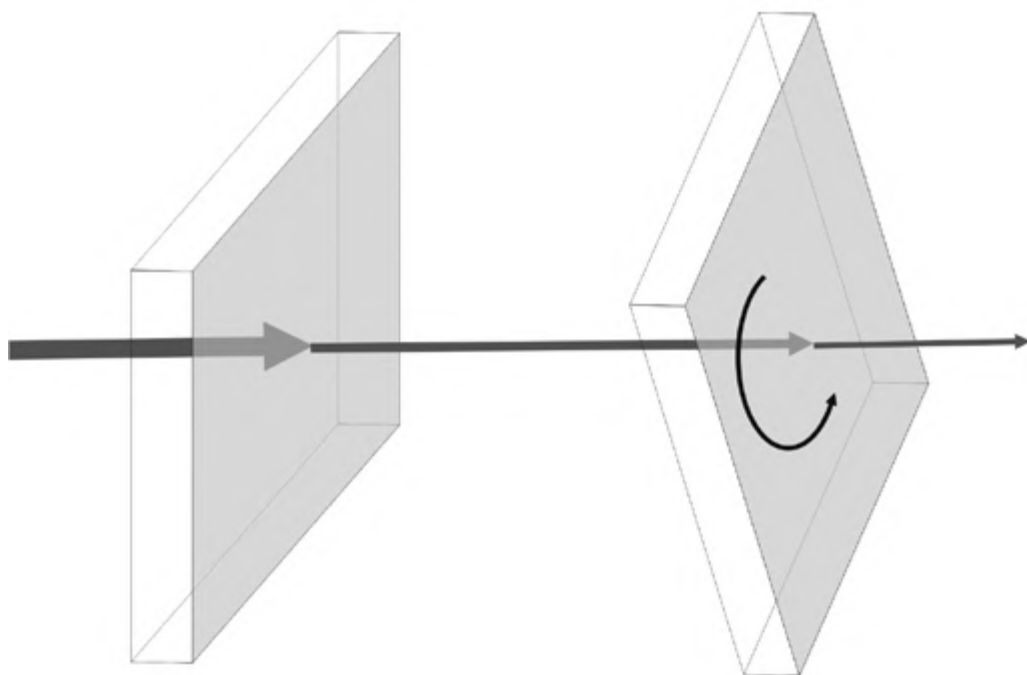


Рис. 1.81

Изготовить крупный поляризатор довольно сложно, его размеры ограничены величиной оптически совершенного кристалла – обычно это не более 10 см. Поэтому в настоящее время широкое распространение получили поляризационные полимерные пленки. В такую пленку впрессованы мельчайшие кристаллы поляризующих веществ, ориентированные определенным образом.

Существуют также полимерные пленки без кристаллической фазы, в них поляризация света происходит на ориентированных (например, с помощью растяжения) полимерных молекулах. Светофильтры из таких пленок часто применяют фотографы при съемке объектов с сильными световыми бликами (сверкающие поверхности частично поляризуют отраженный свет). Перед тем как надеть такой светофильтр на объектив фотоаппарата, фотограф находит для него необходимый угол поворота, т. е. смотрит через этот фильтр на снимаемый объект, поворачивая его таким образом, чтобы блики были минимальными.

Подобные светофильтры используют также в специальных очках для защиты глаз водителей от слепящего действия фар встречных автомашин. Улучшенное решение этой проблемы можно достичь, если на фары автомобиля поместить поляризаторы, а в очках водителя (встречной машины) расположить такие же фильтры, но повернутые на 90° . В этом случае водитель вообще не увидит свет фар встречной машины, зато свет от фар, падающий на дорогу, будет отчетливо виден. Проблема состоит в том, что поляризаторы заметно снижают интенсивность проходящего света и, соответственно, освещенность.

Молекулы-палочки и молекулы-диски

Напомним, что Леман, наблюдая мутную фазу в поляризованном свете под микроскопом, заметил радужное окрашивание отдельных участков. Такое окрашивание характерно для упорядоченных кристаллических структур. Итак, жидкий кристалл представляет

собой в бытовом понимании этого слова жидкость, однако в такой жидкости молекулы упорядочены, как в кристалле, что в обычных жидкостях не встречается. Леман сделал смелое и, как оказалось, правильное предположение: молекулы в расплаве ориентированы своими длинными осями в определенном направлении, что создает упорядоченность в такой жидкости.

Открытие жидких кристаллов вызвало недоверие в научном мире: мысль о том, что в жидкости может существовать порядок, напоминающий тот, что присутствует в кристаллах, многим казалась фантастической. Долгое время физики и химики придерживались теории, согласно которой могут существовать только три агрегатных состояния вещества: твердое, жидкое и газообразное. Появление сообщений о жидких кристаллах разрушало эту теорию, поэтому многие ученые относили жидкие кристаллы к коллоидным растворам, эмульсиям или рассматривали их как смесь жидкой и кристаллической фаз.

Исследования жидких кристаллов продолжались, были найдены и другие соединения, способные переходить в жидкокристаллическое состояние. В начале XX в. удалось сформулировать общие признаки таких соединений: их молекулы должны напоминать жесткие палочки – стержни, способные укладываться параллельно друг другу. У палочкообразной молекулы длина в 3–4 раза больше поперечного сечения, а необходимую жесткость придают бензольные ядра и часто двойные связи. Этому требованию соответствует холестерилбензоат, с которого, собственно говоря, и началось изучение жидких кристаллов. Его структурная формула, а также пространственное строение молекулы показаны на рисунке 1.82. Поскольку структурная формула и шаростержневая модель не могут продемонстрировать палочкообразную форму молекулы, в нижней части рисунка изображена объемная модель в виде ван-дер-ваальсовых радиусов, которые показывают истинный объем, занимаемый молекулой в пространстве, т. е. с учетом электронных оболочек. Для упрощения в объемных структурах удалены атомы

водорода. Чтобы подчеркнуть палочкообразную форму молекулы, объемная структура помещена внутрь воображаемого цилиндра.

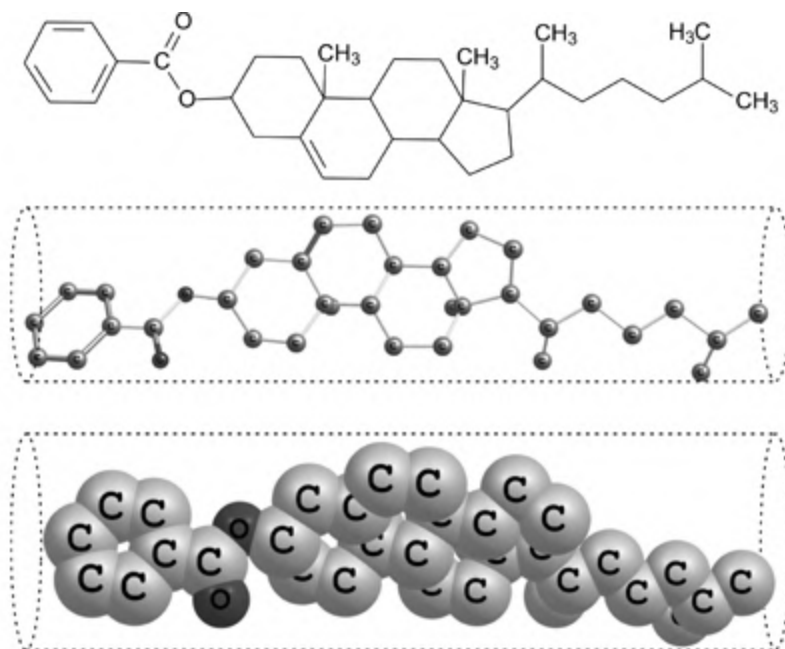


Рис. 1.82

Ниже показаны другие стержнеобразные молекулы, способные переходить в жидкокристаллическое состояние, или, пользуясь научным языком, образовывать мезофазу (рис. 1.83).

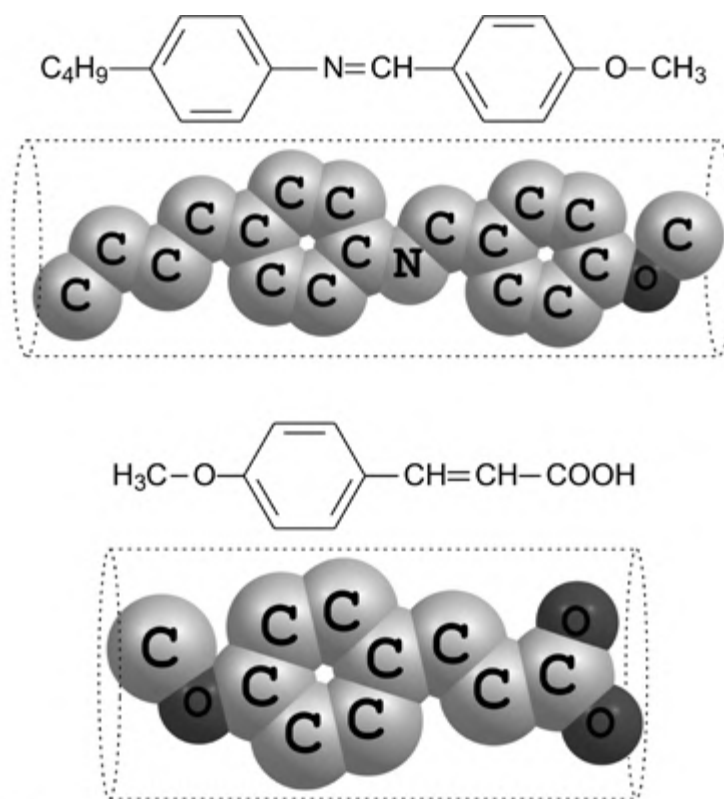


Рис. 1.83

В 1977 г. индийский ученый С. Чандрасекар обнаружил, что в жидкокристаллическом состоянии могут находиться не только стержнеобразные, но и плоские молекулы с циклическими фрагментами. Молекула представляет собой объемное тело, поэтому такие структуры правильнее рассматривать не как плоские образования, а как диски, поэтому их стали называть дискообразными молекулами (рис. 1.84).

Для того чтобы посмотреть, как располагаются молекулы в мезофазе, временно откажемся от химических формул и будем использовать условные изображения стержней и дисков. Существует несколько вариантов: природа как будто жонглирует различными возможными комбинациями.

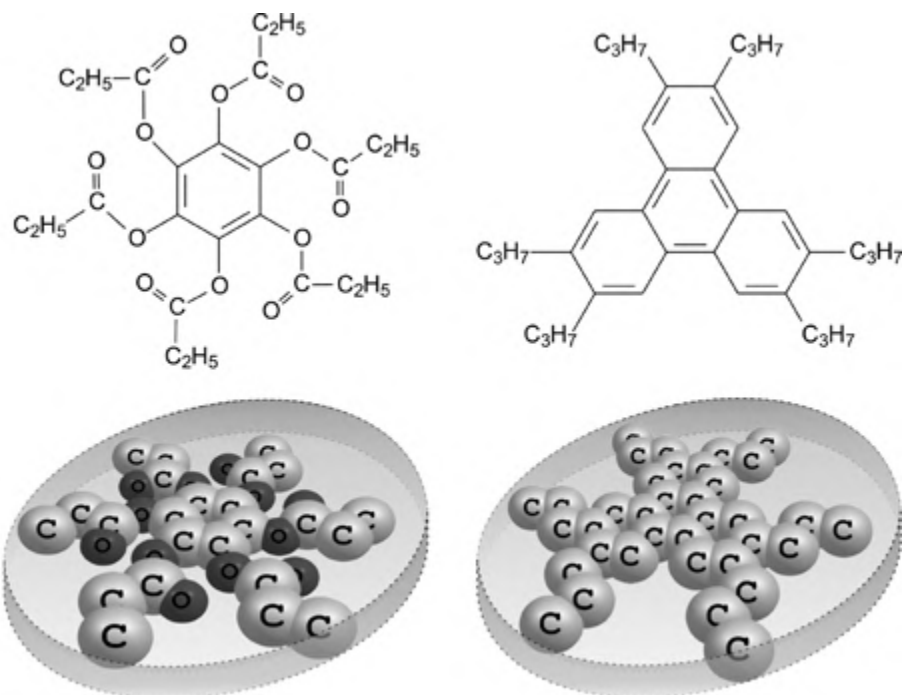


Рис. 1.84

Весьма простой способ реализуется в случае дискообразных молекул. Обычно они располагаются таким образом, чтобы оси дисков были параллельны, возможны также и более упорядоченные образования в виде стопок (рис. 1.85).

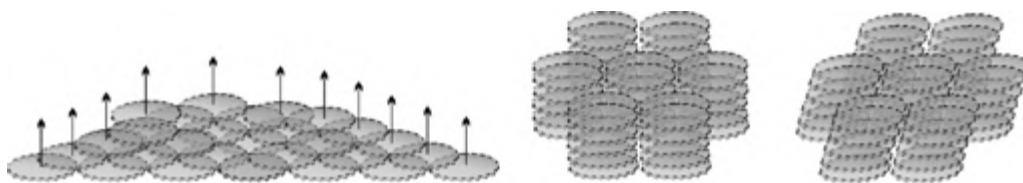


Рис. 1.85

Если молекулы стержнеобразны, они могут выстраиваться параллельно друг другу, при этом начала и концы молекул находятся на разной высоте. Существует и более высокая упорядоченность – оси условных цилиндров параллельны, причем их начала и концы находятся на одной высоте, т. е. довольно строго расположены, как

на воинском параде (рис. 1.86).

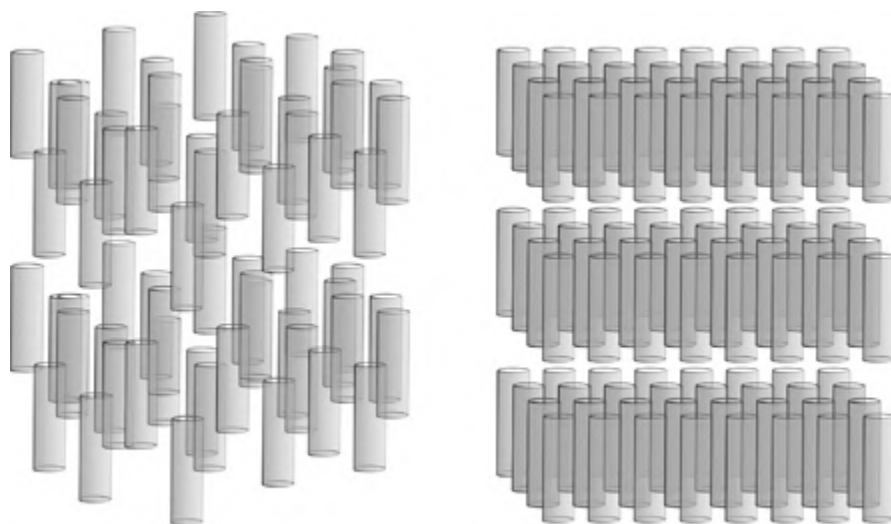


Рис. 1.86

Весьма необычно размещаются молекулы в жидкокристаллической фазе упомянутого ранее холестеринбензоата. Молекулы располагаются в параллельных плоскостях, но длинные оси молекул в соседних плоскостях повернуты спирально относительно друг друга (на рис. 1.87 спиральный поворот плоскостей показан стрелками и пунктирной изогнутой линией).

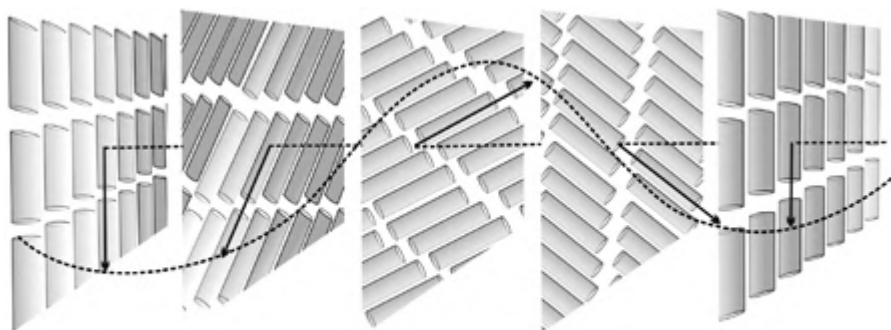


Рис. 1.87

В отличие от кристаллов, где атомы или молекулы строго упорядочены по всей массе кристалла, в жидких кристаллах упорядоченные молекулы образуют агрегаты (домены), содержащие 10^4 – 10^5 молекул. Между доменами находятся участки аморфной жидкой фазы, где молекулы расположены хаотично. Ранее было сказано, как с помощью двух поляризаторов можно обнаружить оптическую активность. Поскольку жидкокристаллические домены тоже поворачивают плоскость поляризованного света, то в поляризационном микроскопе (в нем находятся два фильтра) можно наблюдать радужно переливающиеся участки, между которыми расположены темные включения – аморфная жидкая фаза (рис. 1.88).

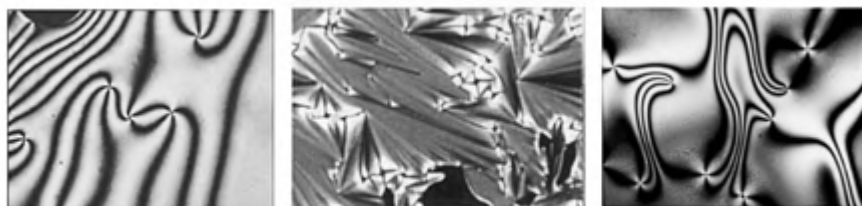


Рис. 1.88

Возникающие узоры необычайно живописны, ранее ими часто украшали обложки научных журналов. Иногда по внешнему виду таких узоров химики могут приблизительно оценить, каким образом, т. е. по какому из вариантов располагаются молекулы в жидкой фазе. Именно эти узоры и увидел впервые основатель учения о жидких кристаллах Отто Леман.

Самое интересное состоит в том, что, в отличие от обычных твердых кристаллов, структура жидкокристаллической фазы легко изменяется под действием слабых внешних воздействий: температурных, механических, электрических и др. Соответственно меняются и некоторые свойства мезофазы; узоры, которые можно наблюдать в поляризационном микроскопе, очень подвижны.

Мы рассмотрели те случаи, когда жидокристаллическая фаза возникает в определенном интервале температур, причем этот интервал не всегда удобен для экспериментальной работы: Леман наблюдал ее образование при 145 °С. Можно ли сделать так, чтобы мезофаза возникала при комнатной температуре? Такие способы были найдены, однако сами изучаемые объекты пришлось немного изменить.

Растворитель вместо температуры

Некоторые органические соединения сочетают в своем составе гидрофильные (тяготеющие к воде) и гидрофобные (водоотталкивающие) фрагменты. Наиболее известный пример – органические кислоты с длинной углеводородной группой: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$. Кстати, натриевые соли таких кислот представляют собой обычное мыло. Карбоксильная группа – COOH гидрофильна, а углеводородный «хвост» – гидрофобен. При растворении в воде такие молекулы самоорганизуются в группы (мицеллы), при этом углеводородные хвосты они убирают внутрь мицеллы, выставя наружу гидрофильные концы COOH . Такая самоорганизация приводит либо к цилиндрам, уложенным параллельно друг другу, либо к плоским слоистым образованиям (рис. 1.89).

Постепенно выяснилось, что жидкие кристаллы различного типа присутствуют и в живых организмах. Мембраны, защищающие от внешних воздействий живые клетки, состоят из фосфолипидов, которые содержат гидрофобную углеводородную часть и гидрофильный конец – остаток фосфорной кислоты. Они, подобно карбоновым кислотам, тоже образуют мезофазы, обычно слоистого типа. Эти пластичные мембраны позволяют проникать внутрь клетки строго определенным ионам, что обеспечивает жизнедеятельность клетки. Таким образом, изучение жидких кристаллов постепенно привело исследователей к пониманию некоторых биологических процессов. Жиддокристаллическая фаза присутствует также в

оболочке нервных волокон, в хрусталике глаза, в структуре сократительных белков (мышцы); с жидкокристаллическим состоянием связаны многие функции живого организма. Сыворотка крови тоже представляет собой жидкий кристалл; по узорам, видимым в поляризационном микроскопе, можно достаточно точно ставить диагноз и распознавать некоторые заболевания.

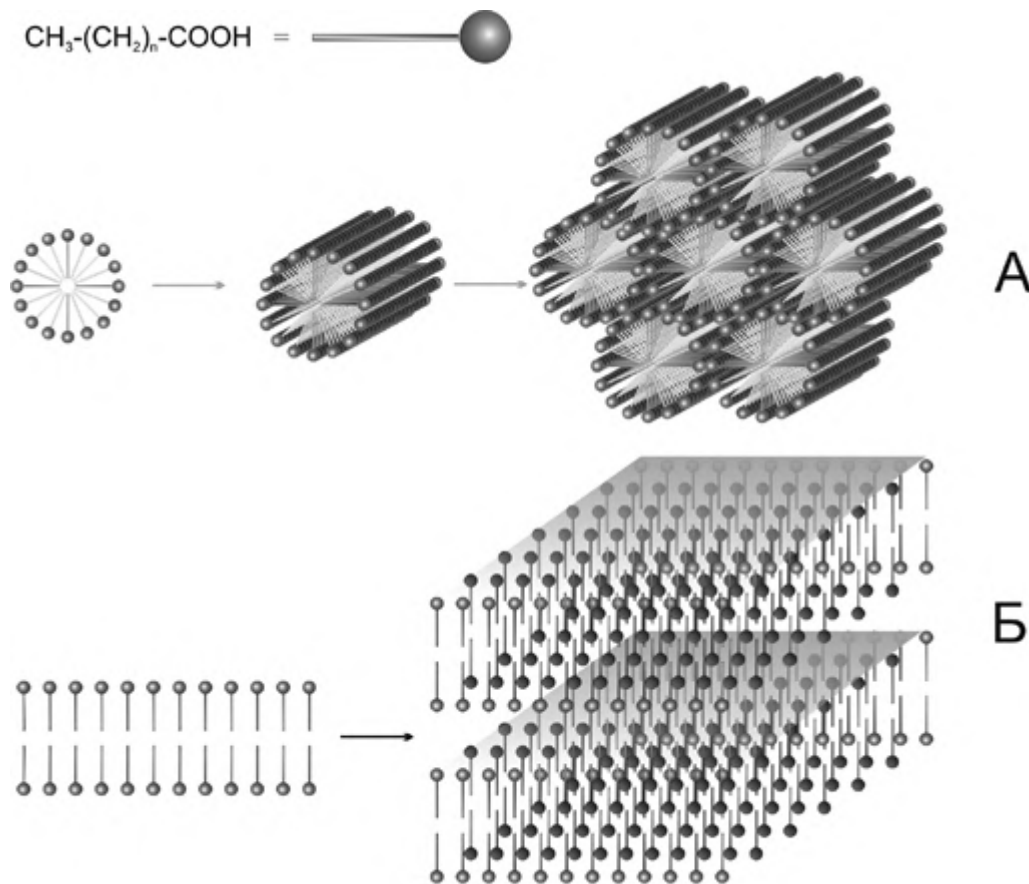


Рис. 1.89

Дирижируем жидкими кристаллами

Способность жидких кристаллов легко изменять свою структуру (и, соответственно, оптические свойства) под действием слабых электрических воздействий нашла исключительно широкое применение. Она используется в широко известных теперь жидкокристаллических цифровых индикаторах, табло и мониторах.

Рассмотрим, как устроена цифровая шкала популярных электронных часов.

На две стеклянные пластины наносят прозрачный токопроводящий слой, обычно оксид олова или индия. Зазор между пластинами (5–10 мкм) заполняют жидким кристаллом, такой «сэндвич» изолируют по бокам герметиком, чтобы жидкий кристалл не вытекал, и полученную ячейку накрывают сверху и снизу двумя поляризаторами, чьи плоскости поляризации скошены на определенный угол. Если к проводящим слоям приложить слабое напряжение (не более 1,5 В), то жидкие кристаллы переориентируются и светопропускание изменится. Поскольку на такую ячейку смотрят не на просвет, а в отраженном свете (часы носят на руке), то под нижнюю пластину подкладывают зеркало (рис. 1.90).

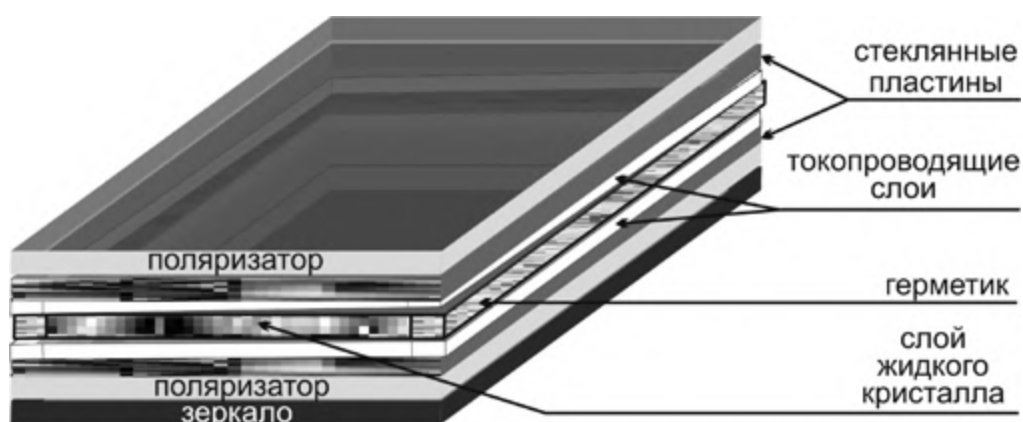


Рис. 1.90

Теперь о самой важной детали в конструкции такого экрана. Проводящий слой нижней пластины делают сплошным, а верхний – с фигурными вырезами. С помощью всего семи небольших сегментов (электродов) можно изобразить любую цифру. Если напряжение не подано ни к одному из сегментов, то свет свободно проходит через два поляризатора и отражается от зеркала, экран выглядит светлым. Если подвести напряжение к некоторым

сегментам, то ориентация жидкого кристалла в этих местах изменится и поляризованный свет проходить не будет. В результате мы увидим темные цифры на светлом фоне (рис. 1.91).

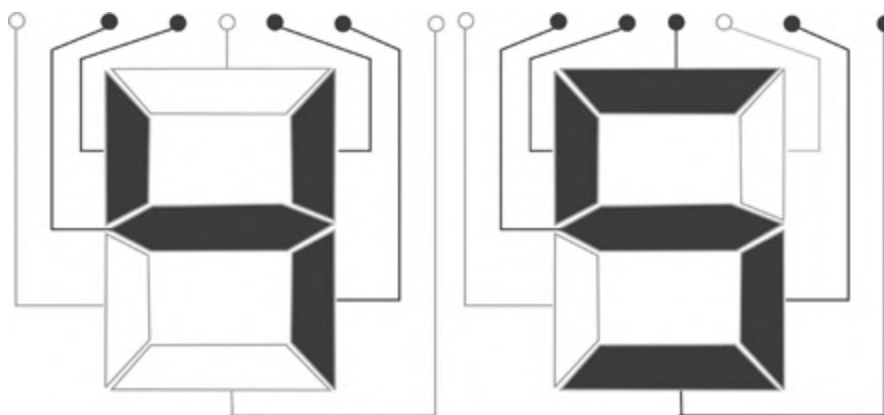


Рис. 1.91

Такие цифровые индикаторы дают отчетливое контрастное изображение, надежны в работе и сравнительно дешевы. Еще одно важное преимущество – крайне низкое потребление энергии: их мощность составляет микроватты, поэтому часы могут работать годами, используя энергию крохотной батарейки. Конструкция плоских экранов у цветных жидкокристаллических мониторов более сложная, однако все упомянутые преимущества такого способа создания изображения сохраняются.

Распознать близких родственников

Один из самых эффективных методов разделения веществ – хроматография. В хроматографическую колонку помещают пористый гель, на который наносят жидкую фазу. Вместе с током инертного газа в колонку вводят смесь паров разных веществ. Они по-разному растворяются в жидкой фазе; те, что растворяются хуже, выводятся из колонки током газа. На выходе стоит детектор, который отмечает, когда и в каком количестве выходит каждое вещество. Тем

не менее этот метод малоэффективен, если пытаются разделять «близких родственников»: например, *орто*-, *мета*- и *пара*-диметилбензолы (ксилолы), которые растворяются в жидкой фазе колонки практически одинаково. Решить проблему помогли жидкие кристаллы. Если в качестве хроматографической фазы использовать жидкий кристалл, образующий параллельные плоскости, то он будет охотнее принимать внутрь «выпрямленные» молекулы, т. е. *пара*-изомеры (отмечено на рис. 1.92 прямой стрелкой), а «угловатые» *орто*- и *мета*-изомеры будут проникать с трудом (отмечены полукруглыми стрелками), что и позволяет их разделить.

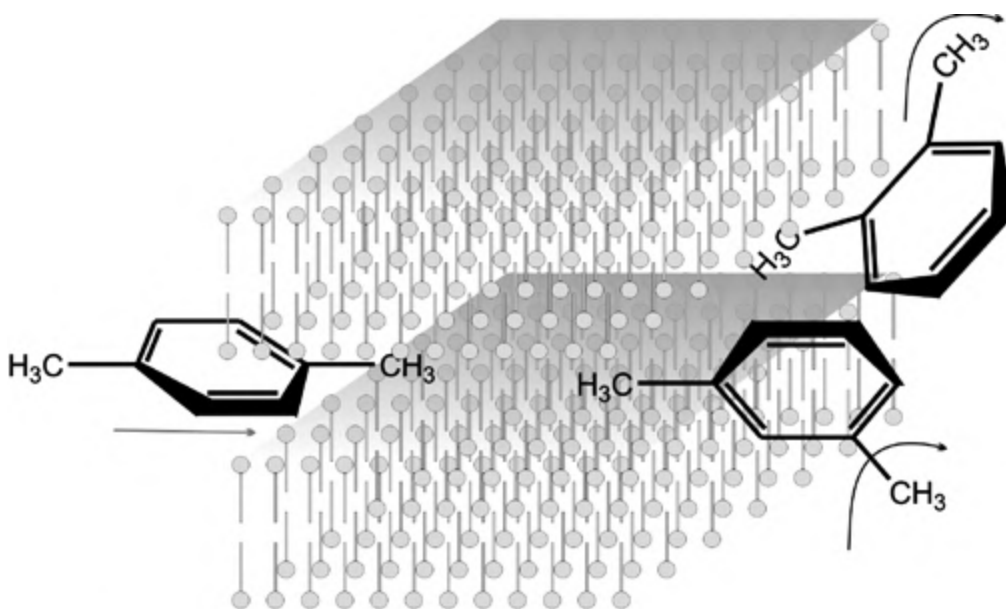


Рис. 1.92

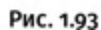
Имитировать собачий нос

Чувствительность собачьего носа к различным запахам поразительна, установлено, что они способны улавливать запахи некоторых веществ, находящихся в воздухе в крайне низкой концентрации (до 10^{-15} г/л). Оказалось, что жидкие кристаллы присутствуют также в обонятельных клетках – рецепторах. Эти клетки могут избирательно поглощать некоторые вещества.

Возникшие в рецепторе изменения приводят к изменению контактного потенциала, и сигнал передается в мозг. Для того чтобы применить весь этот механизм для практических нужд, не потребовалось создавать искусственный мозг – использовали способность жидких кристаллов изменять окраску в поляризованном цвете. Например, смесь холестерилбензоата и холестерилхлорида приобретает зеленый цвет от незначительной примеси паров хлороформа в воздухе, а пары бензола окрашивают ее в голубой цвет. Такие системы гораздо чувствительнее человеческого носа, это позволяет создать на их основе тонко реагирующие детекторы, которые предупреждают о присутствии в атмосфере ничтожных количеств ядовитых или взрывчатых веществ.

От жидкостей к полимерам

Несмотря на массу разнообразных полезных свойств, жидкие кристаллы обладают одним недостатком – они представляют собой текучие жидкости, что ограничивает их применение. Постепенно исследователи пришли к мысли создать мезофазу в полимерах, тем более что многие из них по существу представляют собой сверхвязкие жидкости. Естественно, для достижения этой цели был использован опыт, накопленный при изучении жидких кристаллов. Решено было к длинной полимерной цепи подвесить в виде боковых ветвей фрагменты холестерина, который, как было уже известно, очень охотно образует мезофазу. Для того чтобы холестериновые «хвосты» могли укладываться в мезофазу, необходимо было предоставить им определенную свободу, для этого их прикрепили к полимерной цепи не непосредственно, а отодвинув от цепи с помощью гибких углеводородных перемычек. Полученный полимер, у которого от боковой цепи отходят длинные отростки, внешне напоминает расческу, поэтому такие полимеры получили название гребнеобразных (рис. 1.93).



Если в полимерную пленку ввести вещество, образующее жидкокристаллическую фазу с помощью спирально расположенных плоскостей и осветить ее дневным светом, то будет отражаться не весь свет, а только некоторые составляющие, вещество же приобретет окраску. Оказалось, что шаг жидкокристаллической спирали (он аналогичен шагу в резьбовой нарезке винта) очень термочувствителен, иногда достаточно изменить температуру всего на $0,01^{\circ}$, чтобы изменились шаг и, соответственно, окраска. С повышением температуры шаг спирали немного уменьшается, т. е. спираль немного сжимается; чем меньше такой шаг, тем меньше длина волны отраженного света. Происходит постепенный переход от красного цвета к синему. На этом принципе основаны бытовые измерители температуры тела, заменяющие ртутные термометры (гибкая полимерная пластинка, прикладываемая ко лбу), а также индикаторы, показывающие температуру в помещении: на темной цифровой шкале ярко высвечивается цифра, указывающая температуру (рис. 1.94).

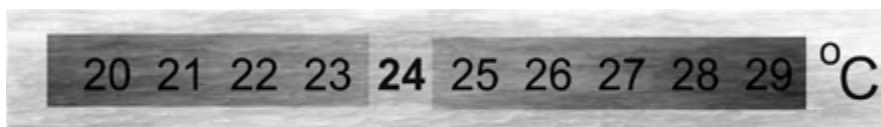


Рис. 1.94

Жидкие кристаллы и пуленепробиваемые жилеты

Полимерная химия знает, что наибольшей прочностью обладают такие волокна (или пленки), у которых полимерные цепи расположены упорядоченно, а полимерные звенья максимально вытянуты вдоль оси волокна. Для повышения прочности этих материалов используют хорошо отработанный метод – ориентирование полимерных цепей в процессе формования с помощью дополнительной вытяжки. Вытягивают волокна из расплава или из раствора, т. е. из жидкой неориентированной массы. А что, если ввести дополнительное ориентирование в самой жидкой фазе до стадии вытяжки? Создать определенный порядок в жидкости хорошо умеют жидкие кристаллы. Идею удалось реализовать, но стратегия была иной, нежели та, которая описана в предыдущем разделе (гребнеобразные полимеры). Фрагменты, образующие мезофазу, расположили не в боковых подвесках, а поместили внутрь полимерной цепи. Для того чтобы предоставить им определенную свободу для самоорганизации, их разделили гибкими алифатическими цепочками, кроме того, такие гибкие фрагменты придавали полимеру способность размягчаться при нагревании (рис. 1.95).

В результате удалось увеличить прочность волокон во много раз. Оказалось, что, меняя длину гибких и жестких блоков, можно плавно изменять свойства таких полимеров.

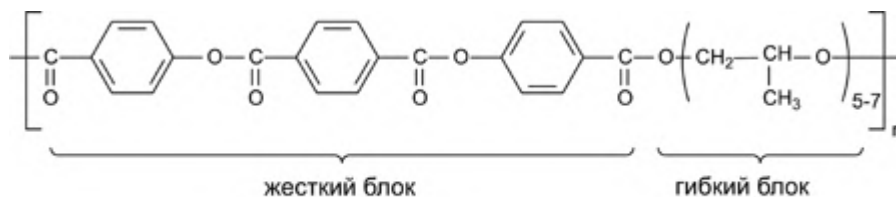


Рис. 1.95

Ранее, когда речь шла о жидкокристаллическом состоянии, было сказано, что мезофаза может возникать не только в расплавах, но и в растворах. Эту идею также удалось применить к полимерам. Например, можно создать полимер, состоящий только из жестких блоков, он не способен размягчаться при нагревании, зато в растворе образует мезофазу, которая в процессе формования волокна из раствора позволяет получить упрочненные волокна. Например, полимер, показанный на рисунке 1.96, при прядении нитей из раствора в диметилацетамиде образует исключительно прочные волокна, торговое название которых теперь известно многим – кевлар.

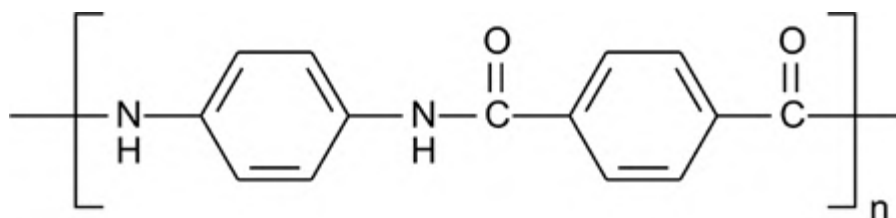


Рис. 1.96

Это волокно по прочности не уступает стали и в пять раз легче ее. Из кевлара делают пуленепробиваемые жилеты, тросы, конвейерные ленты, его используют также в судостроении и авиации.

Диапазон свойств жидких кристаллов необычайно широк и до конца еще не изучен, и границы их применения установить пока нельзя.

2

Принуждение к послушанию

*Почему в сказке о золотой рыбке
старику не пришло в голову
попросить золотую рыбку,
чтобы старуха заткнулась.*

АРКАДИЙ ЕГИДЕС

Почему это некоторым химикам так необходимо сделать то, против чего восстает вещество? Хотят показать свою власть над природой? Нет, скорее всего, они чувствуют, что научились управлять веществом, и ставят перед собой все более трудные задачи. Примечательно, что это увлекательное занятие часто приносит полезные плоды.

Согнуть несгибаемое

Если вам предложат согнуть толстый деревянный брусок или стальной швеллер, то вы, скорее всего, скажете, что это невозможно. Однако способы все же есть: дерево предварительно пропаривают и затем придают ему нужную форму (именно так изготавливают гнутую деревянную мебель), а стальную заготовку можно нагреть докрасна и изменить форму с помощьюковки. В результате получают изящные изделия из дерева или металла (рис. 2.1 и 2.2).



Рис. 2.1



Рис. 2.2

А можно ли изогнуть химическую связь? «Пропарить» или «перековать» ее невозможно, хотя известны случаи, когда такая изогнутая связь образуется сама по себе: например, в молекуле циклопропана $(\text{CH}_2)_3$. Химические связи обычно обозначают валентной чертой, связывающей два атома. На самом деле эта черта означает, что произошло перекрывание двух орбиталей (орбиталь – область наиболее вероятного местонахождения электрона). Обычно эти орбитали перекрываются, располагаясь на мысленной оси, связывающей атомы.

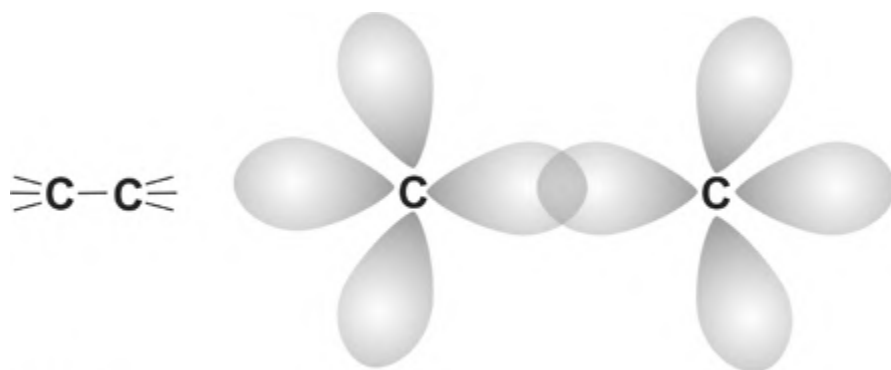


Рис. 2.3

В циклопропане атомы находятся в вершинах треугольника, и потому орбитали не могут быть расположены так, как показано на рисунке 2.3: они перерываются не по прямой линии, а под углом друг к другу. Связь такого типа принято изображать изогнутой линией, из-за внешнего вида ее называют банановой (рис. 2.4).

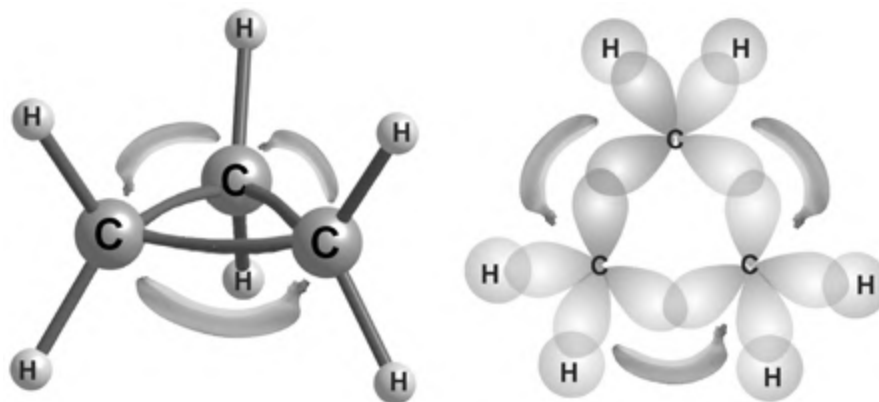


Рис. 2.4

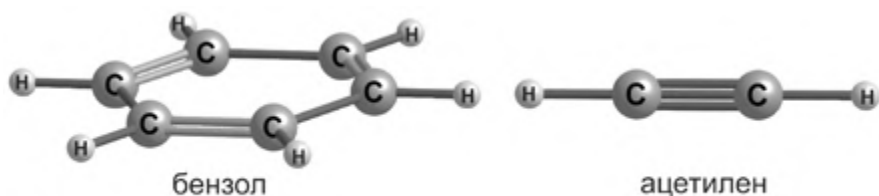


Рис. 2.5

Теперь перейдем к задаче, которую химики поставили перед собой – собрать кольцо из молекул бензола C_6H_6 и ацетилена $HC\equiv CH$ (рис. 2.5).

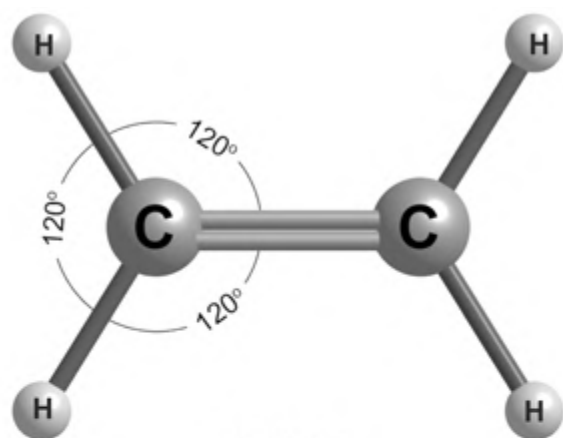
Связи $C - H$ в бензоле C_6H_6 лежат в плоскости бензольного цикла, и они никогда не «отгибаются», т. е. не выходят из плоскости, а молекула ацетилена вообще представляет собой жесткую палочку, поэтому собрать кольцо из этих молекул без промежуточных атомов или групп кажется невыполнимой задачей. Однако изобретательные химики ее решили.

Основной замысел был прост: сначала сформировать конструкцию из податливого материала, а потом придать ей жесткость. Ведь именно так изготавливают изделия из металла: жидкий металл выливают в какую-нибудь причудливую форму, а потом ждут, когда он остынет и затвердеет. Так, из термопластилина (смеси поливинилхлорида с пластификатором) можно слепить затейливые фигурки, затем нагреть их до $100-130\text{ }^{\circ}\text{C}$, и они станут жесткими.

Вначале химики собрали цикл из чередующихся бензольных колец и этиленовых мостиков. Такое вполне возможно, поскольку атомы Н в этилене расположены не на линии двойной связи, а «отогнуты» от нее (рис. 2.6).

Этиленовый фрагмент между двумя молекулами бензола создали с помощью известной реакции: две альдегидные группы – HC=O при взаимодействии с металлическим магнием и хлоридом титана отдают атомы кислорода, при этом образуется двойная связь, т. е. фрагмент этилена, а хлорид титана превращается в TiO_2 , унося с собой два атома кислорода (рис. 2.7).

С помощью этой реакции четыре молекулы бензола, содержащие по две альдегидные группы, замкнулись в цикл (рис. 2.8).



этилен

Рис. 2.6

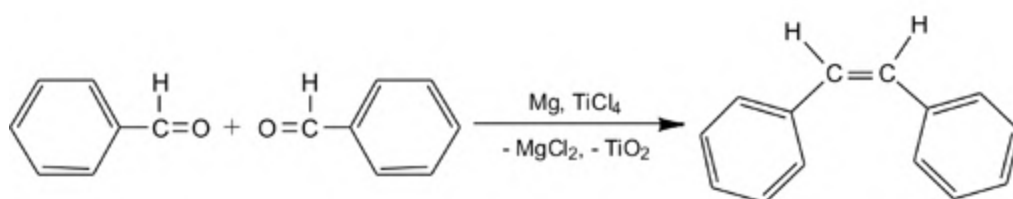


Рис. 2.7

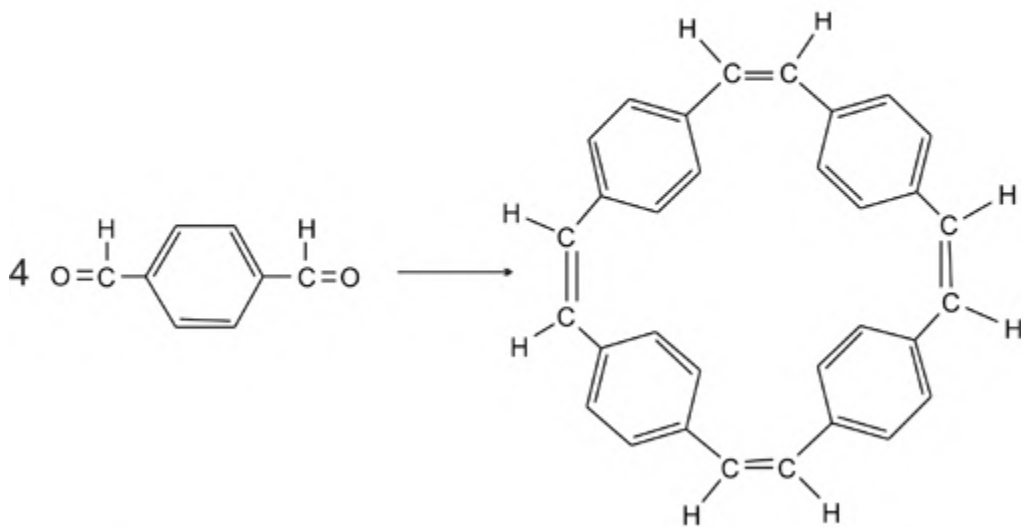


Рис. 2.8

Напомним, что такой цикл легко образуется, потому что связи в этиленовых фрагментах отогнуты в сторону от линии C=C.

Оставалось самое интересное – превратить этиленовые мостики в ацетиленовые, что и проделали в два этапа. Вначале двойную связь бромировали, а затем от полученного продукта отщепляли HBr с помощью *трет*-бутилата калия (CH₃)₃C – O – K (рис. 2.9).

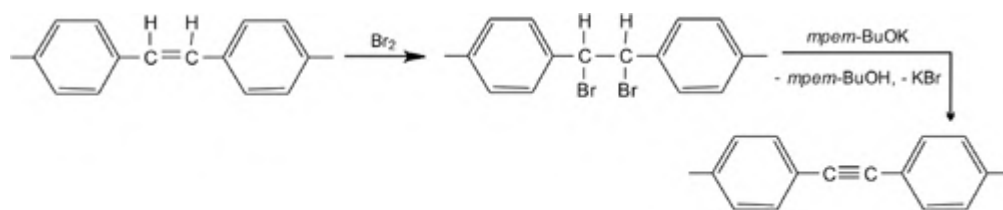


Рис. 2.9

Таким образом смогли замкнуть жесткие фрагменты (бензол и ацетилен) в кольцо. Удалось также получить подобное кольцо из шести молекул бензола и шести молекул ацетилена. Оказалось, что полученные соединения имеют форму кольцевых лент, в которых бензольные и ацетиленовые фрагменты расположены на мнимой цилиндрической поверхности, т. е. представляют собой некое подобие замкнутой в кольцо ленты (рис. 2.10).

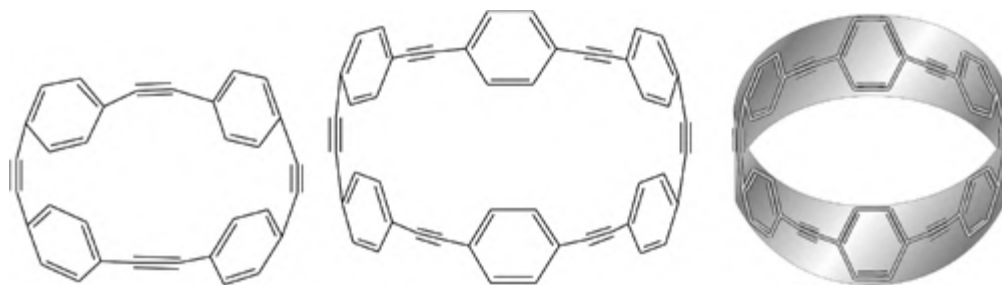


Рис. 2.10

Этой работой химики не только продемонстрировали возможности современного органического синтеза, но и сумели

показать, что такие циклы обладают интересными свойствами. Оказалось, что лента из шести бензол-ацетиленовых звеньев способна образовывать устойчивый комплекс с популярной молекулой – фуллереном C_{60} (многогранник, собранный из 60 атомов углерода), который удобно размещается во внутренней полости кольца (рис. 2.11).

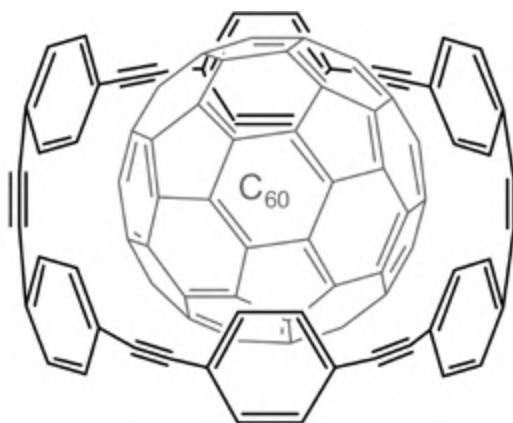


Рис. 2.11

Если часть бензольных циклов в ленте заменить нафталиновыми, то полученная лента хорошо удерживает более крупный фуллерен C_{70} (рис. 2.12).

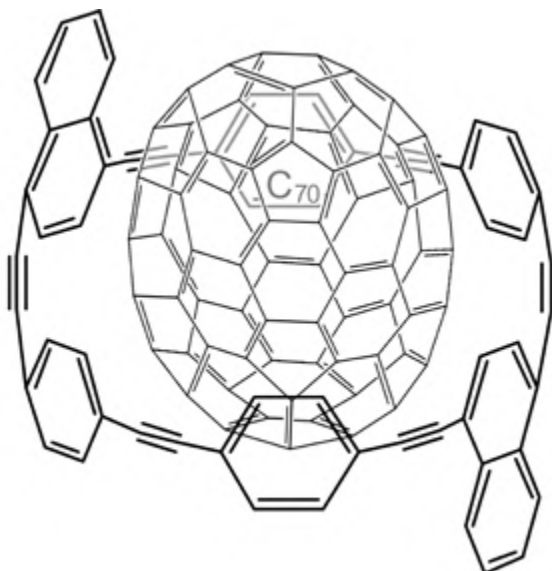


Рис. 2.12

Итак, получились комплексы совершенно нового типа, которые к тому же позволяют разделить фуллерены разного размера.

Фантазия химиков на этом не иссякла, и они решили собрать ленту без ацетилена – только из молекул бензола, что на первый взгляд казалось недостижимым. Стратегия была та же: сначала сделать кольцо из того, что можно согнуть, а затем превратить полученное соединение в то, что нужно.

Исходным соединением стал дифенил (содержит два бензольных цикла), у которого два заместителя – $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$. Из этого соединения получили цикл, содержащий восемь бензольных ядер и четыре атома платины. Соединение обработали бромом Br_2 , который «забрал» атомы платины Pt , в результате образовалась лента из одних бензольных циклов (рис. 2.13).

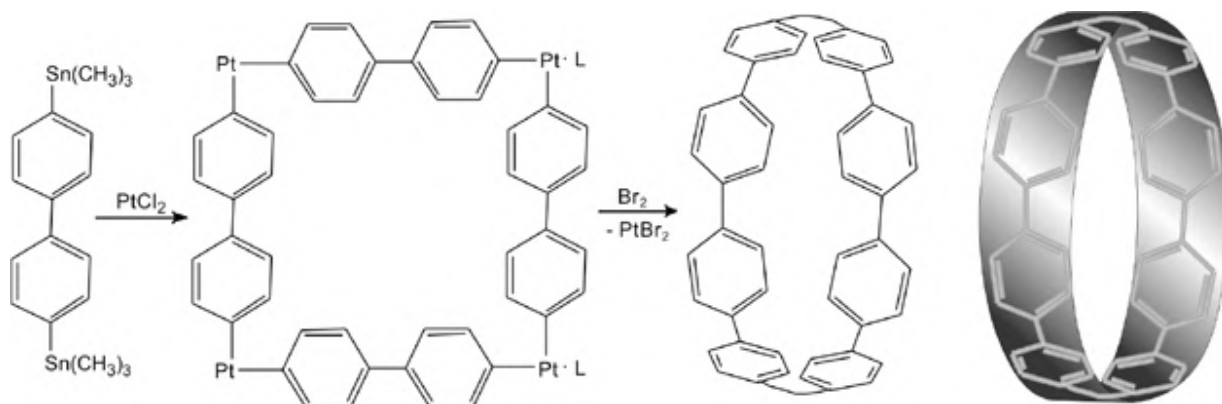


Рис. 2.13

При кристаллизации такого соединения ленты укладываются в цилиндры, которые затем упаковываются в параллельно расположенные трубы (рис. 2.14).

Обычные углеродные нанотрубки получают высокотемпературным испарением графита, они содержат только атомы углерода, а в полученных трубчатых конструкциях есть фрагменты C – H, т. е. это не углеродные, а углеводородные трубки. Фактически это совершенно новая форма нанотрубок, полученных с помощью органического синтеза. В таких соединениях можно менять состав исходных ленточных заготовок и тем самым направленно изменять свойства всей трубчатой конструкции.

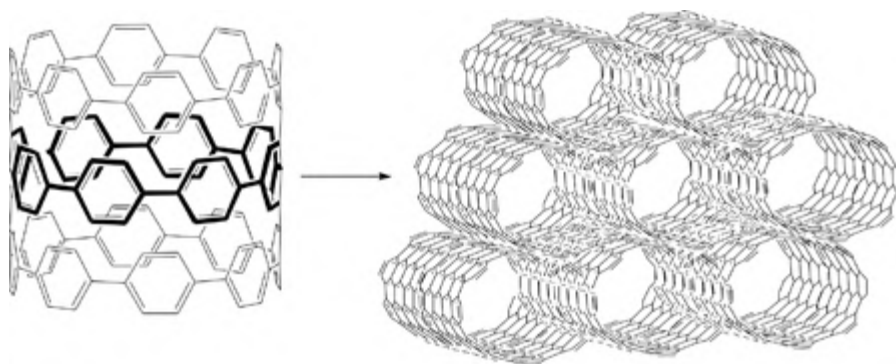


Рис. 2.14

Расплющить углеродную пирамидку

*Чрезмерная теснота
не только сближает,
но и плющит.*

ЮРИЙ ТАТАРКИН

Если атом углерода имеет четыре заместителя, то его химические связи направлены к вершинам мысленного тетраэдра (четырёхгранная пирамида), причем сам он находится в центре этой пирамиды. Все углы $\text{H} - \text{C} - \text{H}$ одинаковы – $109^\circ 28'$. На рисунке 2.15 изображены молекулы метана CH_4 и этана C_2H_6 , ребра тетраэдров показаны пунктирными линиями. Это именно то, что называют тетраэдрическим углеродом.

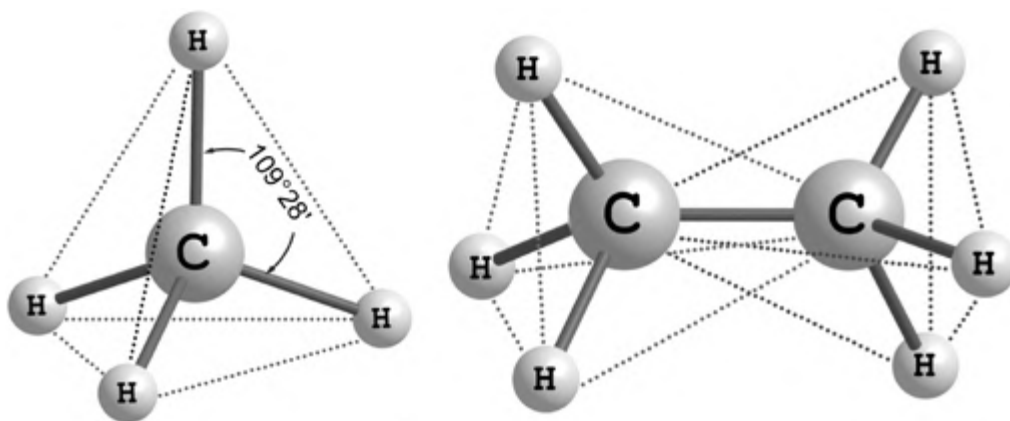


Рис. 2.15

Заместители у атома углерода могут быть различными, не только H , но и, например, галогены или другие группы, тетраэдрическая конструкция при этом сохраняется. С того момента, когда первый лауреат Нобелевской премии по химии за 1901 г. Я. Вант-Гофф (рис. 2.16) предложил конструкцию тетраэдра, где

четырёхзамещенный углерод находится в центре мысленной пирамиды, этот факт оставался непреложной истиной. Исследования второй половины XX в. показали, что небольшие отклонения от тетраэдра можно наблюдать в тех случаях, когда атом углерода входит в состав напряженных трех- или четырехчленных циклов. Постепенно химиков стала привлекать идея – расплющить такой тетраэдр и получить соединение, у которого все четыре связи атома С лежат в одной плоскости. Современная химия достигла такого уровня, когда исследователи не только изучают закономерности природы, но и пытаются их преодолеть, иными словами, стараются научиться «управлять» веществом.



Рис. 2.16. Я. ВАНТ-ГОФФ (1852–1911)

Вставим атом в оконный переплет

Если в некоторых циклах происходит небольшая деформация тетраэдра, то надо поместить атом углерода внутрь такого цикла, в котором у него не останется иного выбора, как стать «плоским». Так созрела идея получить конструкцию, напоминающую оконный переплет, где в центре находится плоская крестовина. Эти

предполагаемые соединения называли фенестранами (от лат. *fenestre* – окно).

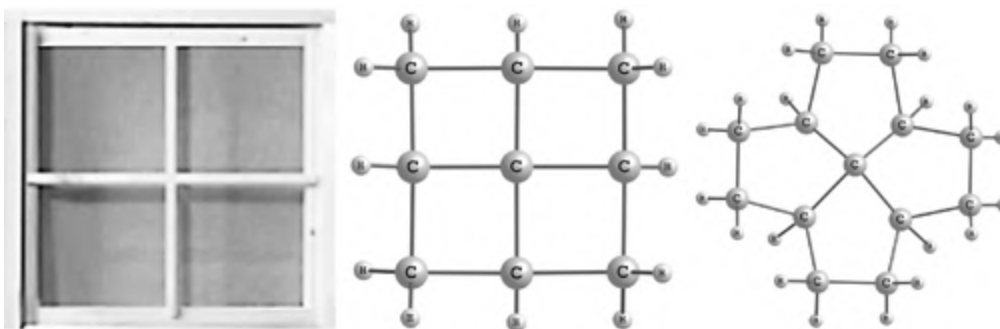


Рис. 2.17

Соединения, показанные на рисунке 2.17, получить не удалось, однако близкие к ним по строению молекулы, содержащие узел «оконного переплета», были синтезированы (рис. 2.18).

Это результаты сложного многостадийного синтеза; полученные молекулы оказались напряженными и потому весьма нестабильными, к тому же валентности центрального атома углерода не располагались в одной плоскости. Таким образом, чисто геометрический подход, основанный на формировании определенной жесткой конструкции, к успеху не привел. Решение следовало искать иным путем.

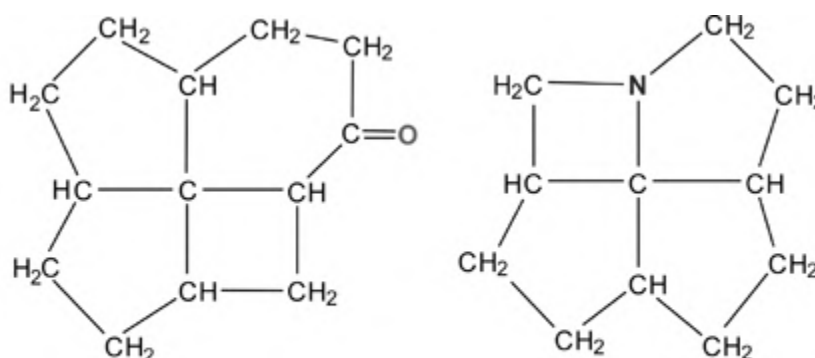


Рис. 2.18

Плоский углерод существует, но...

Примеров, когда валентности углерода лежат в одной плоскости, много, но это не четырехзамещенный атом, а трехзамещенный. Атом углерода имеет «плоское» окружение в молекулах этилена и бензола, именно на последнем упомянутом соединении и сосредоточим внимание. В бензоле все атомы, в том числе и атомы водорода, расположены в одной плоскости, это результат сочетания двух условий: необходимо, во-первых, взаимоперекрывание соседних орбиталей в циклической молекуле и, во-вторых, участие «нужного» количества электронов (в случае бензола их шесть). Напомним, что орбиталь – это область наиболее вероятного расположения электрона в пространстве. Одинарные связи бензола рассматривать не будем, сосредоточим внимание на двойных, которые образуются с участием *p*-электронов, их орбитали имеют форму объемных восьмерок. Электрон на такой орбитали «осваивает» весь объем, располагаясь как в «верхней», так и в «нижней» части восьмерки. Эти орбитали перекрываются, простые и двойные связи усредняются и становятся одинаковыми, молекула приобретает дополнительную устойчивость – такие соединения называют ароматическими (рис. 2.19).

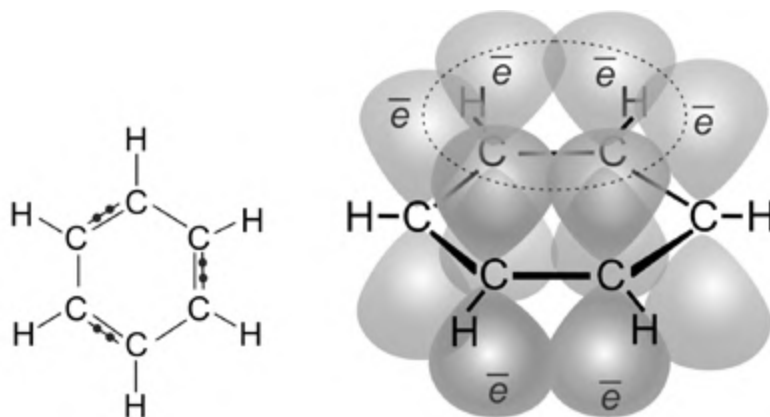


Рис. 2.19

Существуют ароматические циклы и с меньшим количеством атомов: например, цикlopентадиенил-анион (анион, полученный из цикlopентадиена C_5H_6). У него пять атомов в цикле, но главное, что молекула циклическая и участвуют в перекрывании тоже шесть электронов. Одна из точек в центре структуры на рис. 2.20 – это электрон, который оставил атому С ушедший протон H^+ . Поэтому вся молекула приобрела отрицательный заряд, т. е. стала анионом, но поскольку соблюдены два упомянутых условия, то соединение тоже ароматическое. У ароматических соединений и сами циклы, и отходящие от них связи всегда лежат в одной плоскости.

Количество электронов, необходимое для образования циклической ароматической системы, определяется правилом Хюккеля: необходимо участие $4n + 2$ электронов, где n – число натурального ряда (0, 1, 2, 3 и т. д.). Но если $n = 0$, то получается, что для образования ароматического цикла достаточно всего двух электронов. Такая молекула существует, это циклопропенил-катион. Если от хлорзамещенного циклопропена отщепить анион Cl^- (например, действием $SbCl_5$), то образуется нужный циклический катион, содержащий всего два p -электрона (те, которые образуют двойную связь).

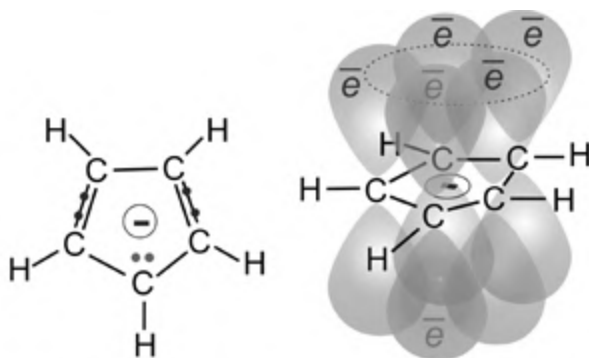


Рис. 2.20. СТРОЕНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ-АНИОНА. ТАКАЯ ПАРА ЗАНИМАЕТ ОДНУ ОРБИТАЛЬ. НА ПРАВОМ РИСУНКЕ ЭЛЕКТРОНЫ ОБОЗНАЧЕНЫ СИМВОЛОМ \bar{e}

В циклопропенил-катионе имеются две *p*-орбитали, каждая содержит по одному электрону, и еще освободившаяся пустая орбиталь у «нижнего» углерода, от которого Cl^- унес электрон. Три орбитали циклической молекулы перекрываются, и главное, что на них два электрона, т. е. именно столько, сколько требует правило Хюккеля. Трехчленный цикл становится ароматическим, все связи усредняются, молекула стабилизируется, а заряд (+) располагается не на конкретном атоме, а равномерно распределяется по всей молекуле (рис. 2.21).

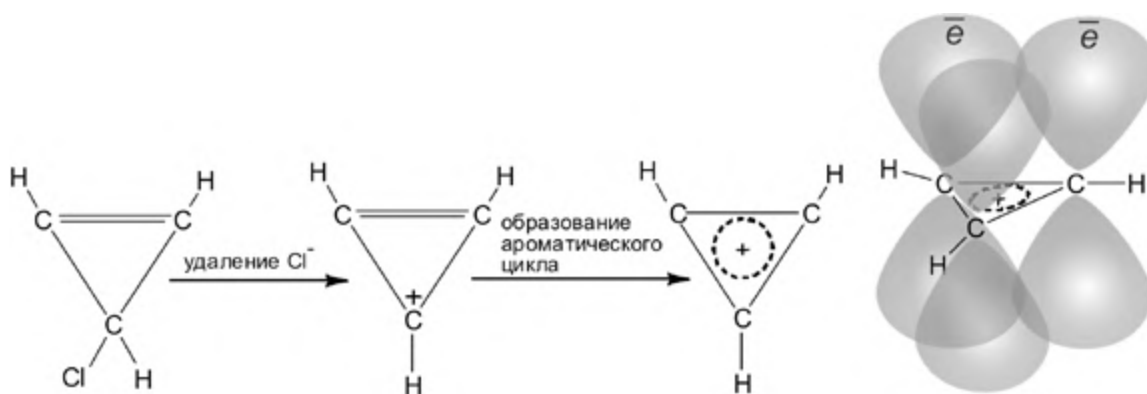


Рис. 2.21

Вновь получился плоский углерод, но не четырехзамещенный, а трехзамещенный: это означает, что у каждого атома C три соседа – два атома углерода и один атом водорода.

Этот катион и навел химиков на мысль, что можно получить ароматический трехчленный цикл, заменив два из трех атомов углерода другими элементами, которые вполне могут быть и не связаны между собой простой химической связью (ароматичность их потом объединит в цикл). В таком случае надо брать элементы, которые образуют только одну химическую связь, т. е. щелочные металлы. Перечисленным условиям удовлетворяет дилитийметан H_2Li_2 .

Именно такое соединение выбрал в 70-е гг. XX в. Пол фон Шлейер (Университет Джорджии, США) для теоретических расчетов. В результате он выяснил, что предполагаемый линейный вариант строения молекулы $\text{Li}-\text{CH}_2-\text{Li}$ менее энергетически выгоден, нежели угловой, т. е. треугольная форма предпочтительнее (рис. 2.22).

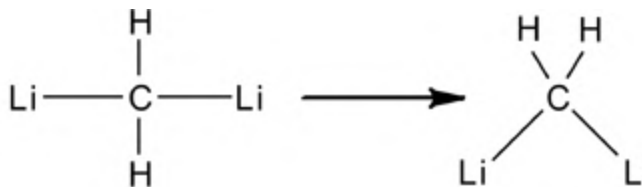


Рис. 2.22

Если это треугольник, то, следовательно, возможно образование ароматического цикла, только, в отличие от рассмотренного циклопропенил-катиона, это не ион, а нейтральная молекула. Впрочем, это не так существенно, важно лишь, чтобы три перекрывающиеся *p*-орбитали содержали нужное количество электронов, т. е. два. Дилитийметан этим условиям полностью удовлетворяет: каждый из двух атомов лития, образуя связь, отдает по одному электрону атому углерода, в результате *p*-орбитали атомов лития становятся пустыми, а *p*-орбиталь атома углерода с двумя полученными электронами перекрывается с этими пустыми (вакантными) орбиталями двух атомов лития и возникает циклическая ароматическая система. Ранее было сказано, что все атомы ароматических циклов и отходящие от них связи всегда лежат в одной плоскости, следовательно, атомы H и атомы Li, связанные с углеродом (т. е. все четыре валентных штриха), тоже должны лежать в одной плоскости (рис. 2.23).

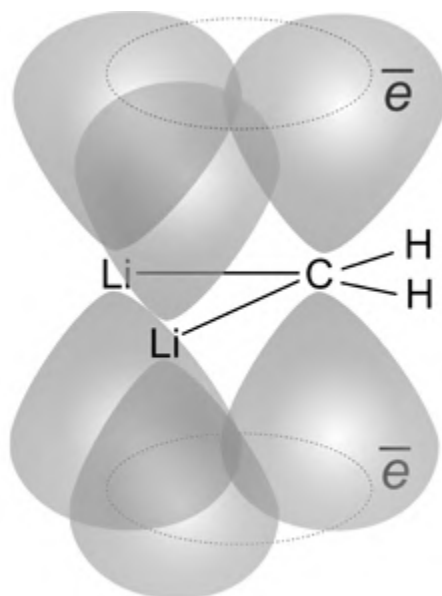


Рис. 2.23

Таким образом, в дилитийметане находится долгожданный плоский углерод.

Напомним, что это итоги теоретических расчетов, которые желательно было подтвердить экспериментально. Химики, естественно, сразу обратили внимание на это соединение, после чего дилитийметан был получен по простой схеме (рис. 2.24).



Рис. 2.24

Однако синтезированное соединение образовывало агрегаты из многих молекул $[\text{CH}_2\text{Li}_2]_n$, и получить какие-либо экспериментальные подтверждения его структуры не удалось. Тем не менее современные химики уже не сомневаются, что все связи атома С в этом соединении лежат в одной плоскости.

Важная примета современной химии – теоретические расчеты – указали химикам-синтетикам направление поисков.



Рис. 2.25. СТЕФАН Лиддл (Р. 1976)

Очень хочется увидеть плоский углерод

Увидеть молекулу позволяет рентгеноструктурный анализ, но для этого требуется одиночный кристалл без дефектов. Таким образом, требовалось чем-то «укрыть» молекулы дилитийметана (чтобы они не образовывали агрегаты) в надежде получить устойчивое соединение, пригодное для рентгеноструктурного анализа. Такую попытку сделал в 2010 г. профессор Ноттингемского университета в Англии Стефан Лиддл (рис. 2.25). Он решил заменить атомы водорода в дилитийметане объемными группами, которые заодно должны заблокировать атомы лития. И в результате получил соединение, в котором к атому углерода присоединены две фосфорорганические группы, а атомы лития укрыты объемными координирующими молекулами – лигандами (рис. 2.26).

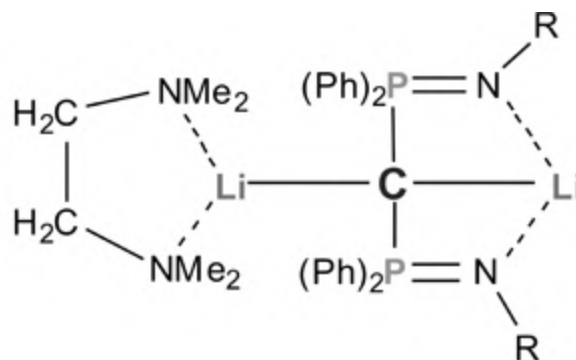


Рис. 2.26

Полученное соединение удалось кристаллизовать, и рентгеноструктурный анализ позволил увидеть его строение. Оказалось, что атомы Li и P, чередуясь, расположились в вершинах мысленного квадрата. Осталось решить самый главный вопрос: лежат ли все пять атомов (один C, два Li и два P) в одной плоскости? Рентгеноструктурный анализ дал однозначный ответ. На рисунке 2.27 показано истинное расположение атомов.

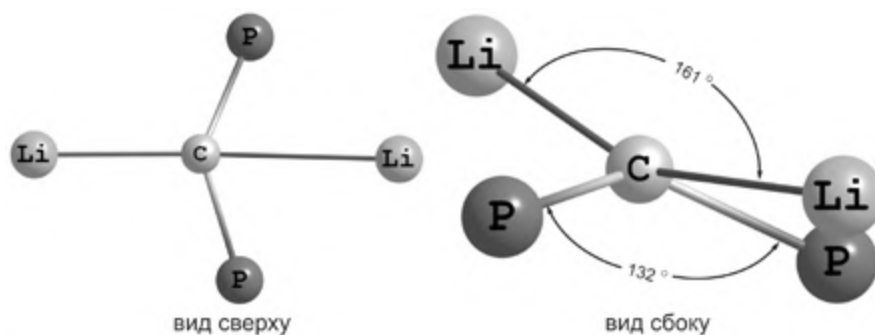


Рис. 2.27

Угол Li-C-Li равен 161° , угол P-C-P – 132° . Если бы молекула была плоской, то оба угла были бы 180° . Таким образом, получен «не совсем плоский» углерод. Тем не менее при сравнении этой структуры со структурой метана (см. рис. 2.15), в котором все углы 109° , нельзя не оценить достижение Лиддла, сумевшего так мощно сплющить углеродную пирамидку.

Возникает вопрос: можно ли все же получить абсолютно плоский углерод? Есть все основания полагать, что дилитийметан H_2CLi_2 , скорее всего, абсолютно плоский, причем сплющиванию дополнительно помогает ароматичность трехчленного цикла (молекула Лиддла все же заметно отличается от H_2CLi_2 по составу). Вполне возможно, что вскоре кому-то удастся предложить свой способ, который позволит аккуратно стабилизировать отдельные молекулы дилитийметана (так, чтобы он не образовывал агрегаты) и затем надежно доказать его структуру.

Создавать затруднения полезно

*Мы преодолеваем препятствия,
дабы обрести покой, но, едва
справившись с ними,
начинаем тяготиться этим самым
покоем.*

БЛЕЗ ПАСКАЛЬ

Представьте, что вам часто приходится преодолевать один и тот же путь на автомобиле по хорошему шоссе. Скорее всего, это доставляет удовольствие, поскольку вы заранее знаете, какие пейзажи увидите по пути и сколько времени уйдет на дорогу. Допустим, что в одну из поездок вы обнаружите, что поперек шоссе упало большое дерево, которое сразу объехать невозможно, так как вдоль дороги растет густой кустарник. Вначале возникнет раздражение, но затем вы придете к мысли, что надо искать объезд. Отъехав немного назад, вы увидите, что вбок от шоссе отходит проселочная дорога. Воспользовавшись ею, вы объедете препятствие и через некоторое время вновь выйдете на основное шоссе. Самое интересное, что вместо раздражения из-за потерянного времени вы, скорее всего, испытаете удовольствие от того, что увидите новые места, о существовании которых не подозревали. Кроме того, с удовлетворением убедитесь, что возможности вашего автомобиля далеко не исчерпаны и он способен легко преодолевать участки бездорожья. Таким образом, возникающие трудности могут оказаться полезными.

Подобная ситуация возможна и в химии, только исследователи в поисках новых неожиданных результатов не ждут, когда препятствие возникнет само, а пытаются направленно создать затруднения, которые могут указать совершенно новые маршруты.

Классические пары

Среди ученых-химиков одно имя занимает особое место, оно упоминается не только в учебниках, но и постоянно присутствует в современных научных работах. Это американский физикохимик Герберт Льюис (рис. 2.28), который впервые объяснил, что

представляет собой химическая связь.



Рис. 2.28. ГЕРБЕРТ ЛЬЮИС (1875–1946)

В 1916 г. Льюис высказал необычную для того времени идею: химическая связь образуется за счет того, что пара электронов становится общей для двух атомов, иными словами, обобществляется. Именно пара электронов удерживает вместе два атома, что обычно обозначают валентной чертой (рис. 2.29).

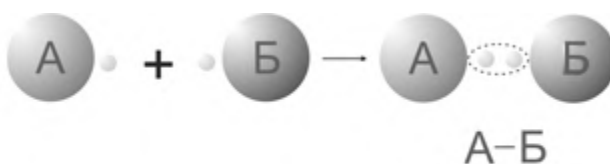


Рис. 2.29

Это так называемая ковалентная связь. Если же пара электронов переходит полностью к одному из двух атомов, то возникает ионная связь. Ранее считалось, что один из связанных атомов несет положительный, а другой – отрицательный заряд, поэтому употребляли туманный термин «химическое сродство». В наше время теорию химической связи, предложенную Льюисом, изучают на начальных курсах институтов.

В разработке своей теории Льюис пошел дальше и в 1923 г. предположил, что ковалентная связь может возникать не только за счет электронов, поставляемых каждым из двух атомов, но и с помощью пары электронов, которую дает один из соединяющихся атомов. Здесь важно отметить, что эта пара электронов не переходит полностью к другому атому (иначе это была бы ионная связь), а остается во владении двух соединяемых атомов, иными словами, это типичная ковалентная связь, только она имеет несколько иное «происхождение» (рис. 2.30).

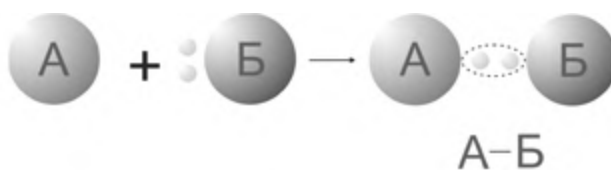


Рис. 2.30.

Для того чтобы такая связь возникла, необходимо, чтобы молекула – одна из участниц «дуэта» – содержала в своем составе атом с неподеленной электронной парой. Молекулы, которые предоставляют соседям электронные пары, называют донорами электронов (от лат. *donare* – дарить, жертвовать).

Вторая участница – молекула, в которой присутствует атом с незаполненной (вакантной) орбиталью. Поясним: орбиталь – область наиболее вероятного расположения электрона в пространстве, она существует независимо от того, есть на ней электрон или нет. Если электрон отсутствует, то орбиталь называют вакантной (квартира без жильца), а молекулу, содержащую такой атом, называют акцептором пары электронов (от лат. *acceptor* – принимающий).

Образующуюся связь стали называть, что вполне логично, донорно-акцепторной, а получающиеся соединения – льюисовыми парами. Именно этот термин присутствует во многих современных научных работах, напоминая нам о том, кто впервые предложил такую идею.

На рисунке 2.31 показан пример льюисовой пары. Атом азота в молекуле аммиака NH_3 передает свою неподеленную электронную пару (обозначена двумя точками) на незаполненную орбиталь (обозначена пунктирным овалом) атома бора в молекуле BF_3 . Образуется донорно-акцепторная связь, которая по свойствам не отличается от ковалентной, и ее традиционно обозначают валентной чертой.

Поскольку электроны неподеленной пары переместились к бору, на нем возникает частичный отрицательный заряд, который обозначают δ^- , а на азоте, соответственно, δ^+ ; это помогает показать, что связь – донорно-акцепторная.

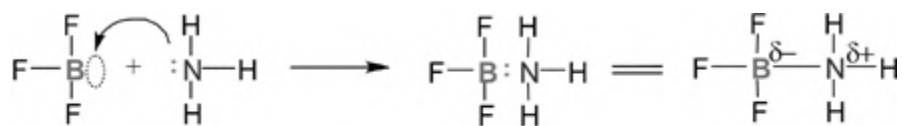


Рис. 2.31

То же происходит между атомом алюминия (акцептор) в хлориде алюминия AlCl_3 и атомом кислорода (донор) в диметиловом эфире $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (рис. 2.32).

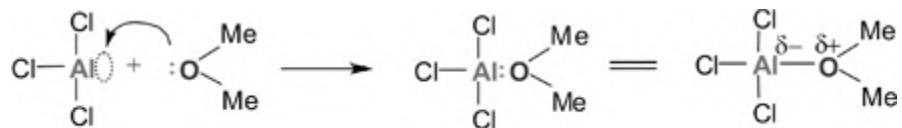


Рис. 2.32

В роли донора, отдающего пару электронов, могут выступать атомы азота, кислорода, фосфора, серы, а акцепторами могут быть атомы бора, алюминия и многие металлы.

Пары возникают не всегда

Льюисовых пар, подобных тем, что показаны выше, великое множество, они подробно изучены, и результаты этих исследований положены в основу химической науки. На первый взгляд могло показаться, что ничего нового и интересного ожидать не приходится, однако химия всегда умела преподносить сюрпризы. Современный канадский химик Дуглас Стефан (рис. 2.33) обратил внимание на то, что в некоторых случаях, когда можно ожидать образования льюисовых пар, они почему-то не образуются. Например, при взаимодействии замещенного пиридина (шестичленный цикл с азотом) и трифторида бора BF_3 образуется льюисова пара, а при взаимодействии того же замещенного пиридина с триметилбором BMe_3 она не возникает (рис. 2.34).



Рис. 2.33. ДУГЛАС СТЕФАН

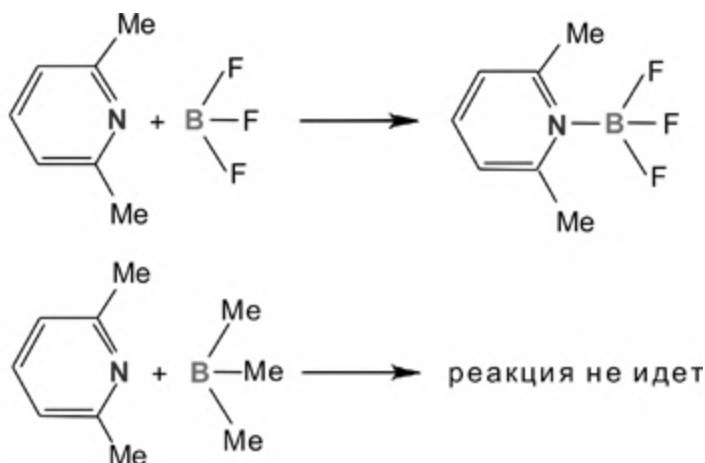


Рис. 2.34

В литературе упоминаются и другие примеры с неудачным результатом. Почему же в ряде случаев люисова пара не образуется и какие объяснения напрашиваются? Возможно, атом бора при замене у него фтора на метильные группы снизил свою акцепторную способность? Вполне вероятно, что метильные группы у бора и метильные группы у пиридинового кольца мешают молекулам близко подойти друг к другу и потому связь не возникает. Осторожный человек всегда при этом добавит, что, скорее всего, указанные причины действуют совместно. Против всех перечисленных объяснений трудно что-либо возразить, они вполне логичны, но исследователя всегда интересует точный ответ.

Столкнуть эффекты лбами

Для того чтобы выяснить, какой фактор играет решающую роль, необходимо поставить дополнительные эксперименты, при этом большинство исследователей методично меняют один параметр за другим и следят за результатами. Стефан пошел необычным путем: он решил изменить сразу два основных параметра – усилить донорно-акцепторное «взаимовлечение» атомов и одновременно увеличить пространственные затруднения при сближении молекул, т. е. два противоположных эффекта «столкнуть лбами».

В качестве донора Стефан взял молекулу, содержащую атом фосфора Р, который способен проявлять те же свойства, что и атом азота N в предыдущем примере, т. е. играть роль донора. Вокруг атома фосфора находятся бензольные ядра с метильными группами, они нагнетают электроны к фосфору, увеличивая его «донорность». Вторая молекула содержит атом бора В, окруженный фенильными группами, «усеянными» заместителями – атомами фтора F. Они оттягивают от бора на себя электроны и повышают его акцепторную способность. В результате тяга к образованию связи (условно показана на рис. 2.35 в виде стягивающей пружины) у бора и фосфора сильно повышена, однако связь образоваться не может. Пространственные затруднения велики, окружающие громоздкие группы не дают бору и фосфору сблизиться на такое расстояние, чтобы могла образоваться связь.

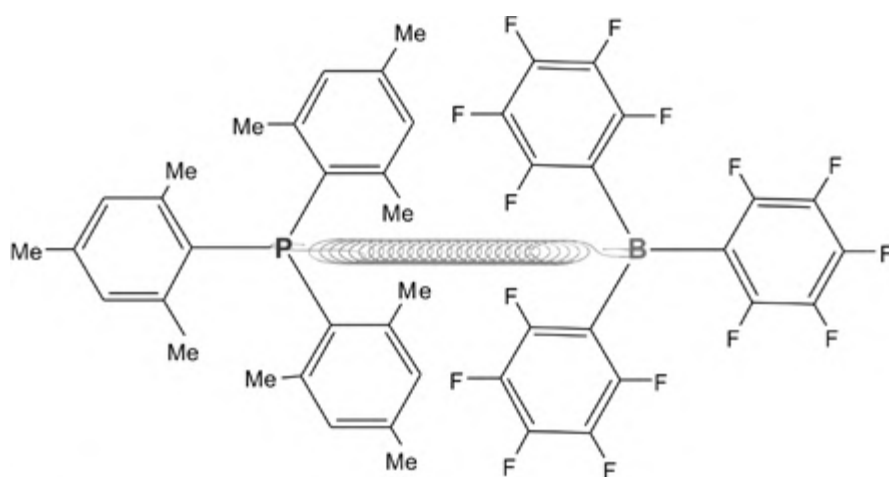


Рис. 2.35

Такая борьба противоположностей не проходит бесследно; на атоме В сосредоточен положительный заряд, и бор находится в нетерпеливом ожидании донора электронов, а атом Р, наоборот, жаждет присоединить к себе что-либо, имеющее положительный заряд. При взаимодействии такого соединения с молекулярным водородом H_2 произошло нечто неожиданное.

Молекулу H_2 можно считать эталоном ковалентной связи, однако находящиеся «в напряженном ожидании» ветвистые молекулы разрывают связь $\text{H} - \text{H}$, но не ковалентно (т. е. оставив по одному электрону каждому атому H), а на ионы H^+ и H^- , почти так же, как вода «растаскивает» NaCl на Na^+ и Cl^- . В итоге H^+ притягивается атомом фосфора, H^- направляется к бору (рис. 2.36).

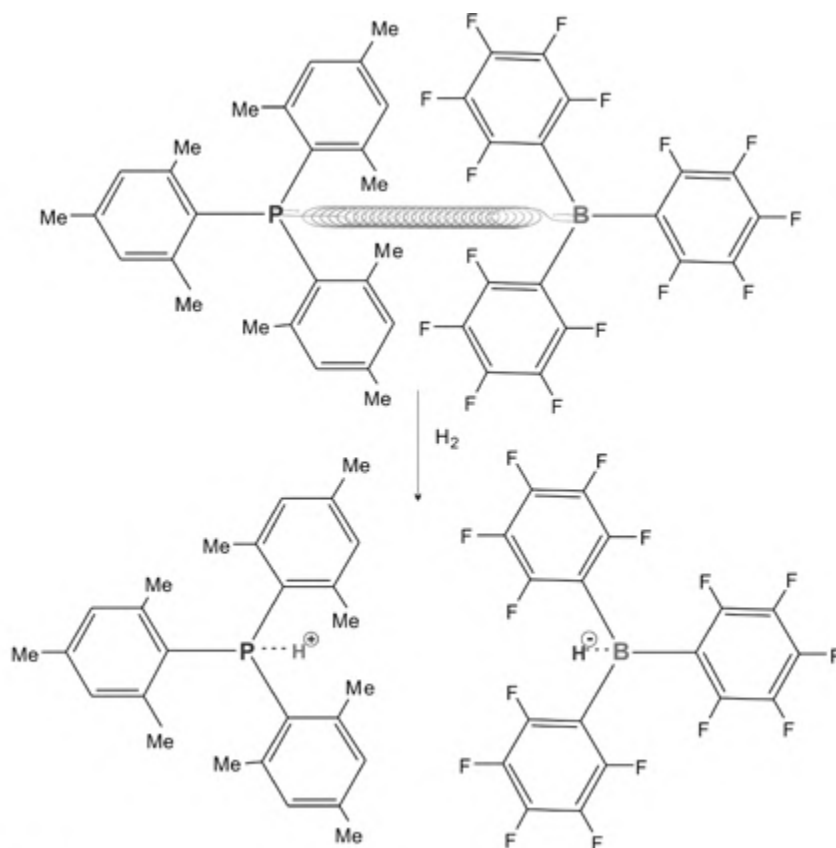


Рис. 2.36

Пожалуй, главное в протекающей реакции то, что после присоединения водорода каждый из двух атомов (**P** и **B**) «утоляет» свою донорное (или акцепторное) стремление, в результате напряжение спадает, что можно условно изобразить схемой (рис. 2.37).

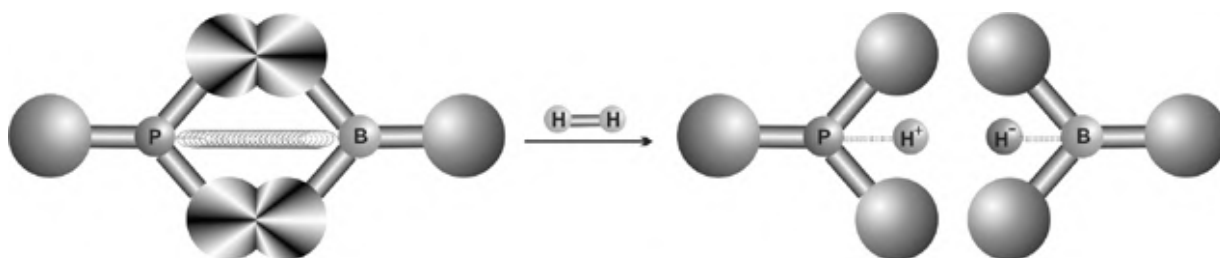


Рис. 2.37

Обе части пары слегка отходят друг от друга, но недалеко, поскольку теперь они несут противоположные заряды, что позволяет им с помощью электростатических сил держаться вместе.

Реакция обратима, при комнатной температуре водород присоединяется, а при 150 °С вновь выделяется, причем это можно даже наблюдать визуально: соединение с ионами водорода бесцветно, но если его нагреть, то выделится H_2 , а оставшееся вещество приобретет красный цвет (рис. 2.38).



Рис. 2.38

Стефан изучил несколько вариантов таких «энергичных» пар (рис. 2.39).

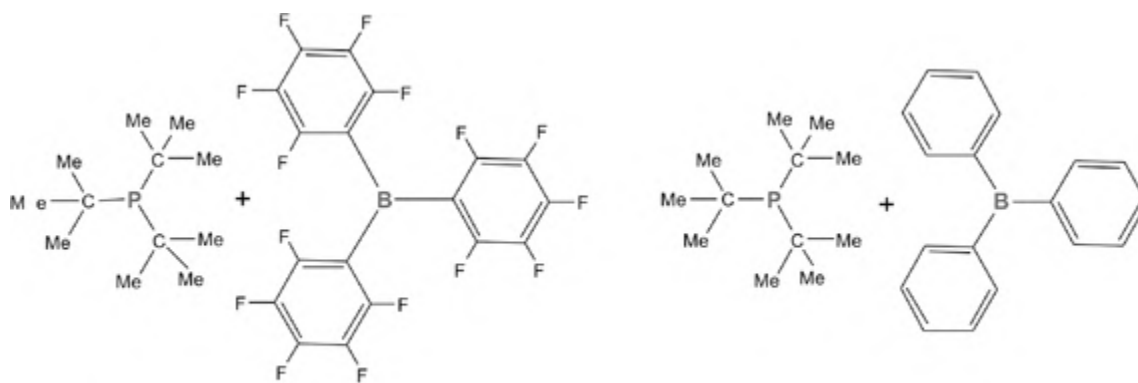


Рис. 2.39

Все они присоединяют молекулярный водород, расщепляя его на ионы. Если принять во внимание, что в наше время постоянно обсуждают вопросы водородной энергетики, то на первый взгляд кажется, что одна из проблем решена – найдена хорошая «емкость» для хранения водорода. Однако для такого применения здесь слишком невыгодное соотношение масс: контейнер в 380 раз тяжелее содержимого (по соотношению атомных масс). Пока что проще и дешевле хранить водород в стальных баллонах под давлением или в созданных недавно ажурных молекулярных контейнерах, о которых рассказано в главе «Наилегчайшие вещества». Тем не менее полученный Стефаном результат впечатляет, разрыв связи H – H на ионы при комнатной температуре и в отсутствие металлсодержащих катализаторов – факт весьма необычный.

«Озадаченные» комплексы

Все рассмотренные нами пары с увеличенными пространственными затруднениями Стефан назвал frustrated lewis pairs. Интересно, что помимо пространственных возникли затруднения несколько иного рода. Здесь, пожалуй, уместно будет немного остановиться на вопросах терминологии. Два последних слова из предложенного английского названия особых вопросов не

вызывают, это льюисовы пары, зато с первым термином не все гладко. Английское слово frustration (фрустрация) не имеет однозначного перевода на русский язык, приблизительно это огорчение, смущение, недоумение, расстройство, озадаченность, тщетное ожидание. Довольно часто иностранные термины используют в русской научной литературе без перевода, но в нашем случае сложность состоит в том, что из существительного «фрустрация» необходимо сделать прилагательное (как у Стефана), и здесь русский язык начинает сопротивляться. Маловероятно, что кто-то станет употреблять слова «фрустральный» или «фрустратный», они трудно произносимы и неблагозвучны. Наиболее близкое по смыслу слово – «озадаченный», именно оно стоит в заголовке этого раздела главы. Какой именно термин будет выбран окончательно, покажет будущее, важно лишь, чтобы он стал общеупотребимым, иначе в публикациях возникнут путаница и неясность. Интересно, что термин «фрустрация» (в форме существительного) часто используют психиатры для обозначения состояния, предшествующего нервному расстройству. Далее мы будем использовать название «озадаченные льюисовы пары» и соответствующее сокращение ОЛП.

Горизонты ОЛП

Вполне естественно, к изучению соединений со столь интересными свойствами подключились другие исследователи, создавая для ожидаемых льюисовых пар необычные пространственные ситуации. Чтобы о них рассказать более подробно, мы ниже вместо объемистых структурных формул будем использовать более компактное написание молекул: R_3P и R'_3B .

Одна из идей состояла в том, чтобы связать компоненты таких пар в одну молекулу с помощью гибкого мостика – CH_2-CH_2- , в результате фрагменты с атомами Р и В, находящиеся на концах подобной перемычки, могут свободно поворачиваться. Вполне

естественно, соединение приняло такую форму, в которой атомы Р и В расположились по возможности ближе друг к другу, однако эта форма несколько напряжена из-за того, что крупные группы у фосфора и бора приблизились и создали пространственные затруднения. Как только в систему добавили водород, он присоединился по той схеме, что была рассмотрена выше. При этом молекула развернулась таким образом, чтобы отвести друг от друга объемные группы и тем самым снизить напряжение (рис. 2.40).

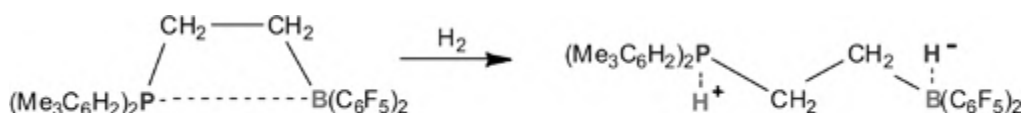


Рис. 2.40

Некоторые исследователи при составлении таких пар в качестве борорганического соединения использовали многократно проверенный Стефаном $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, однако в качестве акцептора помимо бора успешно может работать алюминий, окруженный, естественно, объемными группами, оттягивающими к тому же электроны, – $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

Атом фосфора, окруженный объемными группами, «придelvesывали» к ароматическим системам, к комплексам железа или циркония. Были изучены также пары, где вместо фосфора роль донора электронов играет азот. Все такие пары исправно присоединяли H_2 по уже рассмотренной нами схеме, и в результате общая картина заметно расширилась.

Создан новый катализ

Прочтя все описанное, некоторые из читателей, возможно, подумают, что это явление, безусловно, интересное, но сводится оно, по существу, только к присоединению водорода. На самом деле

происходящий ионный разрыв связи Н – Н открывает новые возможности, что сумел показать создатель таких необычных люисовых пар Стефан, а следом за ним и другие исследователи, увлеченные подобными химическими «дуэтами».

Присоединение водорода к кратным связям в молекуле – гидрирование – один из самых распространенных процессов в химической промышленности, по существу это важная стадия при получении многих продуктов: лекарств, пестицидов, пищевых добавок, витаминов. Гидрирование обычно проводят в присутствии катализаторов – веществ, которые ускоряют процесс (часто без них процесс вообще не идет, сами катализаторы в процессе реакции не расходуются). Наиболее известные катализаторы гидрирования – металлическая платина, а также комплексы родия и рутения, которые способны временно присоединять H_2 , а затем отдавать его различным органическим молекулам. Платина, родий и рутений весьма дороги, однако в процессах гидрирования они пока незаменимы. Оказалось, что ОЛП тоже способны выступать в роли катализаторов гидрирования. В первую очередь это было проверено на таком процессе, который чаще всего используют при получении различных природных соединений. Речь идет о гидрировании двойной связи во фрагменте – $N=C-$ (напомним, что соединения, содержащие такой фрагмент, называют имидами). ОЛП присоединяет H_2 , а затем отдает его молекуле имина. Освободившаяся ОЛП может вновь присоединить H_2 и гидрировать следующую молекулу. Это классический катализ – соединение переносит реагент (H_2), но само не расходуются и вновь возвращается в процесс, что показано на рисунке 2.41 изогнутой стрелкой.

Оказалось, что большинство из показанных ОЛП способны гидрировать различные имины. Стефан назвал такой процесс «безметаллическим» катализом.

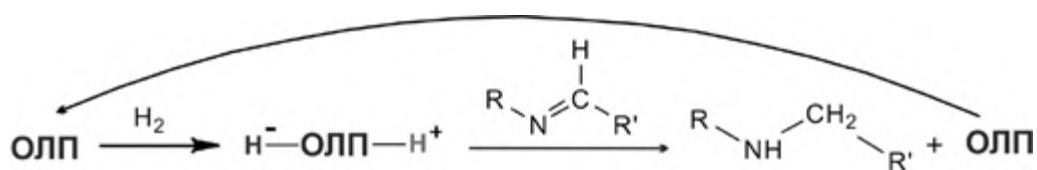


Рис. 2.41

Вернувшись к начатому немного ранее обсуждению терминологии, осмелимся предположить, что взамен предложенного Стефаном термина *frustrated lewis pairs* («озадаченные льюисовы пары») в практику, скорее всего, войдет более короткий и удобный термин *Stephan pairs*, т. е. «стефановы пары» (рис. 2.42).

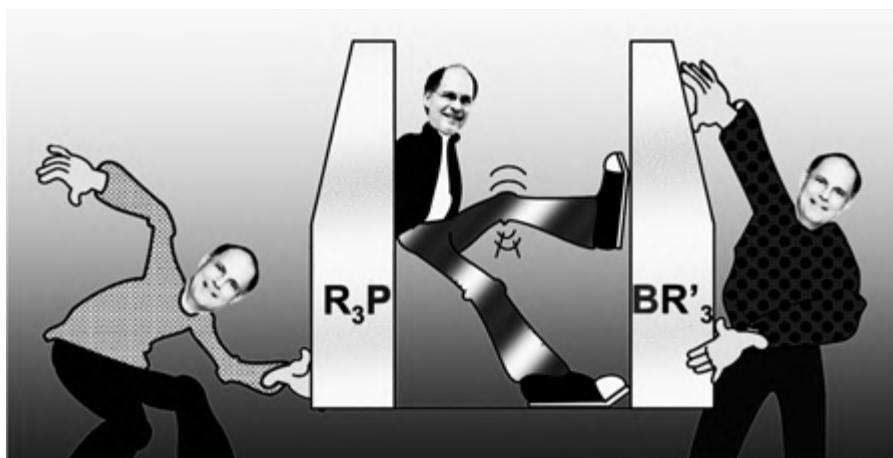


Рис. 2.42

В заключение отметим, что этот давно известный замысел – увеличить взаимовлечение объектов и одновременно создать затруднения для их сближения – хорошо знаком читателям любовных романов. Подобная идея также реализуется при создании некоторых механических приспособлений (тормозные устройства, пружинные механизмы), но, пожалуй, впервые она использована в химическом процессе. Из нашего рассказа вы можете заключить, что замысел оказался плодотворным. Не побоимся торжественных слов

и воздадим должное автору идеи Дугласу Стефану, который буквально у нас на глазах пишет новую главу в химической науке.

Сноп валентных связей

*Отдельные мысли похожи на лучи света,
но они утомляют, когда собраны в сноп.*

ПЬЕР БУАСТ

Сколько может быть связей между двумя атомами? Атомы углерода могут быть связаны одной простой связью $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, но существуют также двойная (в этилене $\text{CH}_2=\text{CH}_2$) и три связи в ацетилене $\text{CH}\equiv\text{CH}$, кроме того, тройная связь присутствует в молекуле азота $\text{N}\equiv\text{N}$ и в нитрильной группе – $\text{C}\equiv\text{N}$. Мы рисуем различное количество валентных черточек, но в тени остается вопрос: а как же это было доказано? Доказательствами занимаются не только математики, разбирающие теоремы, у химиков много сил уходит на то, чтобы подтвердить строение полученного вещества или схему пути, по которому протекает реакция, зато полученный результат становится твердо установленным фактом.

Металлы заявляют о себе

Сегодня мы знаем, что кратные связи не так уж редки среди соединений металлов, но так было не всегда. До 70-х гг. XX в. химики даже не подозревали о том, что возможны соединения, которые содержат фрагмент $\text{M}=\text{M}$ (M – металл). Химикам была известна комплексная соль хлоридов цезия и рения $\text{CsCl}\cdot\text{ReCl}_3$; точнее будет ее изобразить по правилам координационной химии, где непосредственно вокруг рения, иначе говоря в его координационной сфере, находятся четыре иона Cl^- , а катион Cs^+ расположен вне этой сферы $\text{Cs}^+[\text{ReCl}_4]^-$ (координационную сферу принято обозначать квадратными скобками).

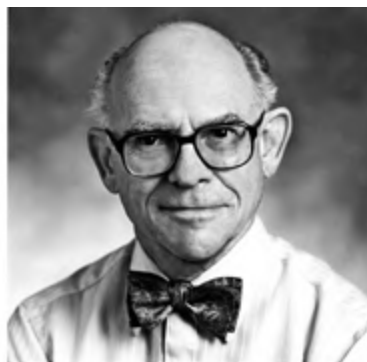


Рис. 2.43. ФРЭНК АЛЬБЕРТ КОТТОН (1930–2007)

В 1963 г. американский химик Ф.А. Коттон из Массачусетского технологического института (рис. 2.43), изучив эту соль с помощью рентгеноструктурного анализа, установил, что истинный ее состав соответствует утроенной формуле $\text{Cs}_3^+[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$. Самое главное – атомы рения расположены в вершинах треугольника и связаны между собой **двойными** связями (ионы Cl^- , поставляемые хлоридом цезия, присоединены пунктирными линиями) (рис. 2.44).

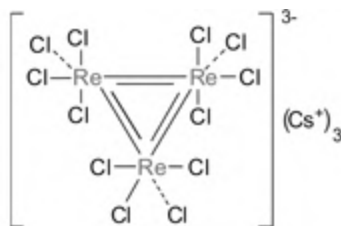


Рис. 2.44

Возникает естественный вопрос: как Коттон установил, что связи между атомами рения двойные? Структурные исследования показали, что расстояние $\text{Re} - \text{Re}$ заметно меньше, нежели в соединениях рения с одинарной связью, и даже короче, чем расстояния между атомами в металлическом рении. Кроме того, с помощью квантовохимических расчетов удалось определить кратность связи, которая оказалась равной 2 (т. е. связь двойная).

С этого соединения начался новый раздел химии, изучающий кратные связи между атомами металлов, затем появились подобные структуры с ниобием, танталом, молибденом, вольфрамом (рис. 2.45).

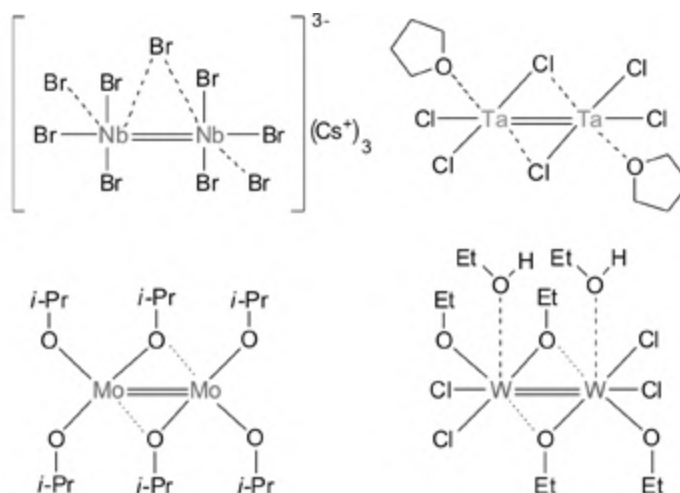


Рис. 2.45

Показанные структуры заметно отличаются друг от друга, в некоторых присутствуют мостиковые лиганды, связывающие одновременно два атома металла. В роли связывающих групп выступают не только ионы (Br^- или Cl^-), но и алкоксигруппы $\text{R}-\text{O}-$. Общее у показанных молекул – двойная связь между атомами металлов.

Глядя на показанные выше структурные формулы, можно легко определить степень окисления металла в соединении, т. е. сколько электронов он отдал на образование связей. Для этого надо пересчитать количество валентных палочек, отходящих от атома, двойную связь, естественно, надо считать как две палочки (пунктирные координационные связи не учитываются). Таким образом, для всех показанных структур мы получим Re(VII) , Nb(V) , Ta(V) , Mo(V) , W(VI) . Знание этого оказалось важным при получении последующих соединений.

Из уважения к органической химии, где двойная связь между атомами углерода давно была известна, такие соединения называли некоторое время этиленоподобными.

Тройная связь тоже возможна

Если углерод и азот образуют тройные связи, то, может быть, это возможно и для металлов? Предположение оказалось правильным, и вновь лидером стал рений, который в руках Коттона сумел опять удивить химиков (рис. 2.46).

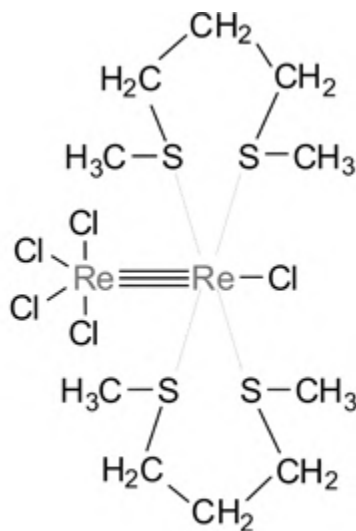


Рис. 2.46

Соединение весьма необычно тем, что в нем атомы рения имеют различную степень окисления – VII и IV. Удалось получить это соединение благодаря использованию координирующего лиганда – дитиогептана Me-S-(CH₂)₃-S-Me. Сейчас даже трудно предположить, что побудило автора к его использованию, по-видимому напряженный поиск плюс удача привели к очередной победе. Вслед за этим другие авторы получили «троесвязанные металлы» Mo, W, Os и др. Обычно так и бывает: если кому-то удастся показать, что это

возможно, то сразу оказывается, что подобное могут сделать и другие (рис. 2.47).

Как видим, единого способа получения таких соединений нет, каждый металл предпочитает свое индивидуальное окружение, поэтому синтез любого из них – это терпеливый поиск и экспериментальное мастерство. В соединении, содержащем осмий, находятся четыре лиганда – оксипиридина, расположенные наподобие четырехлопастной турбинки. Интересно, что эта турбинка может свободно вращаться вокруг оси $\text{Cl} - \text{Os} \equiv \text{Os} - \text{Cl}$ как своеобразный нановентильатор.

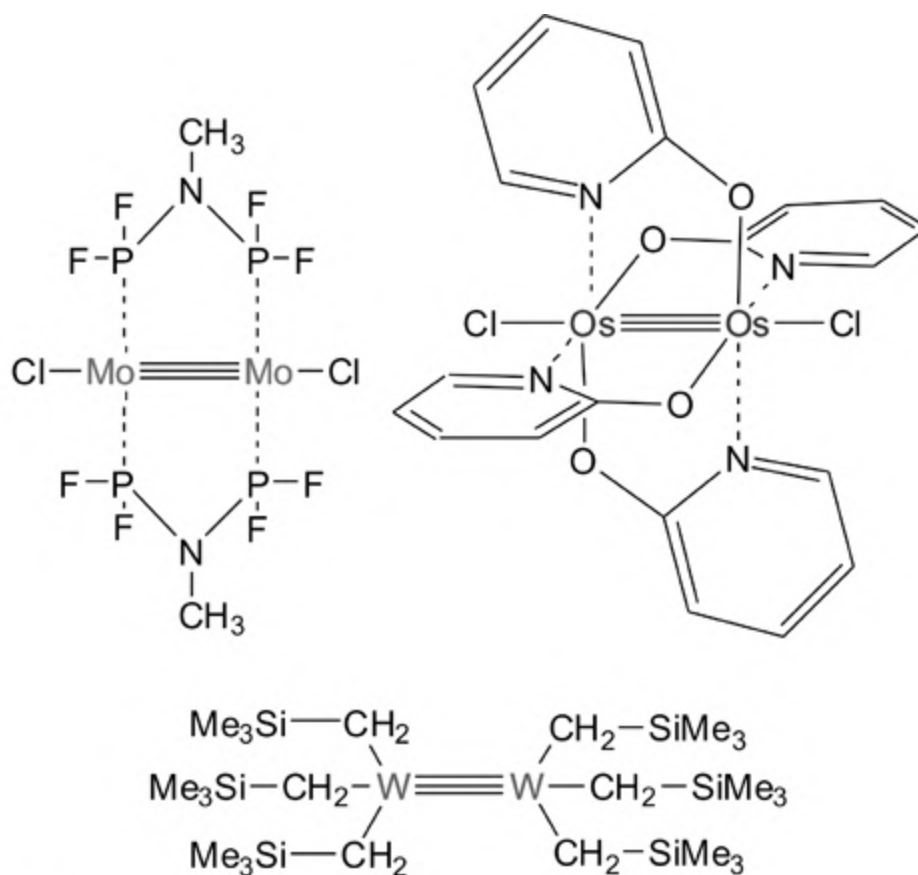


Рис. 2.47

Может быть, следует вновь отдать дань уважения органической химии и назвать такие соединения ацетиленоподобными? Такой

термин не утвердился, возможно, потому, что это было не так важно: основные усилия были направлены на поиск новых, еще более неожиданных соединений.

Возможна ли четверная связь?

Возлагать надежды на углерод и азот не приходится, поскольку в соединениях с тройной связью использованы все имеющиеся у них *s*- и *p*-электроны и им сделать еще одну связь просто не из чего. Зато такая возможность есть у переходных металлов, которые отличаются от непереходных тем, что они дополнительно содержат неспаренные *d*-электроны. Читатель ожидает вновь увидеть слова «рений» и «Коттон». Так оно и есть! Коттону не пришлось даже подбирать хитроумные лиганды, необходимо было лишь правильно расшифровать структуру давно известной комплексной соли $K_2Re_2Cl_8$ (рис. 2.48).

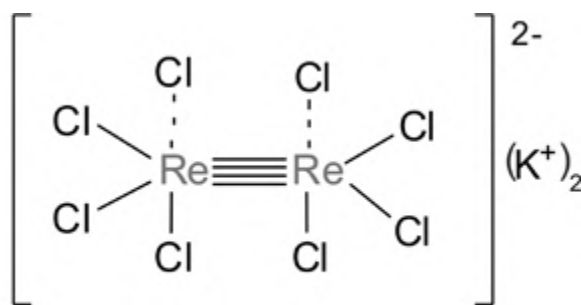


Рис. 2.48

Были получены аналогичные соединения с другими катионами (Na^+ , Cs^+) и различными анионами: сульфатными, изоцианатными, карбоксилатными и др. Группировку $[Re_2Cl_8]^{2-}$ Коттон назвал классическим образцом четырехкратной связи, где атомы хлора расположены в вершинах мысленного куба. У этого аниона есть одно необычное свойство: атомы рения, оставаясь связанными между собой, могут повернуться и занять положение,

перпендикулярное исходному, а атомы хлора, расположенные в вершинах куба, при этом остаются неподвижными (рис. 2.49).

Таким образом, два соединенных атома рения вращаются внутри кубической емкости, и все это несколько напоминает кувыркающуюся рыбку в аквариуме:

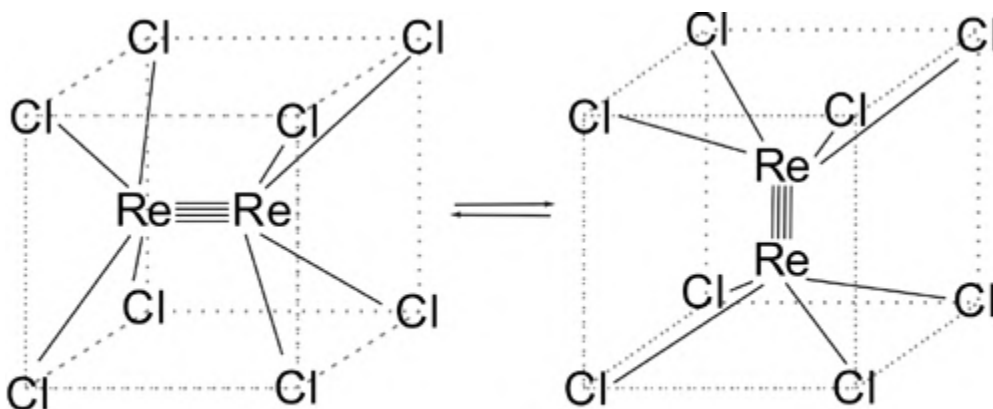


Рис. 2.49

Среди других «четырёхсвязных» примеров упомянем ацетаты хрома, молибдена и вольфрама, напоминающие строением осмиевый «нановентильатор», о котором говорилось выше (рис. 2.50).

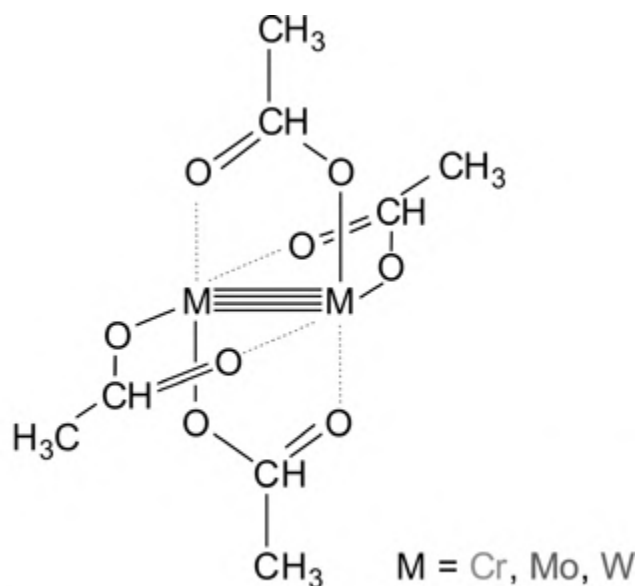


Рис. 2.50

В данном случае также не потребовалось затевать сложный синтез: это обычные, давно известные ацетаты металлов, просто раньше никто не мог предположить, что в них существует четырехсвязность; новое понимание пришло благодаря работам Коттона.

Интересно, что соединений с четырехсвязным фрагментом металл – металл получено гораздо больше, чем с двойной и тройной связью вместе взятых: например, молекул с четырехсвязными атомами Мо получено свыше 100. Природа как будто бы хочет нам показать, что ничего необычного в четырехсвязности нет, и это ей в какой-то степени удалось: сегодня такие соединения стали вполне привычными и никого не удивляют, однако химия всегда умеет порадовать сюрпризом.

Рекорд!

Получена пятикратная связь между двумя атомами металла, только на этот раз металл не рений и имя первооткрывателя иное. В 2005 г. американский химик Ф.П. Пауэр из Калифорнийского университета в г. Дэвисе (рис. 2.51) сообщил о синтезе молекулы,

содержащей два пятикратно связанных хрома (рис. 2.52).



Рис. 2.51. Ф.П. ПАУЭР

Согласитесь, что внешний вид такого солидного снопа из пяти валентных связей с непривычки режет глаз. Полученное соединение представляет собой темно-красное кристаллическое вещество, стабильное на воздухе, не разлагающееся до 200 °С, но не устойчивое к действию влаги. Окружающие объемистые группы введены для того, чтобы затруднить возможное взаимодействие соседних молекул и придать веществу стабильность. Наличие пятикратной связи доказано комплексом исследований: рентгеноструктурным анализом, спектральными исследованиями, квантовохимическими расчетами и магнитными измерениями, которые могут показать количество неспаренных электронов в молекуле. Поскольку таковых не оказалось, то, следовательно, все электроны атомов хрома участвуют в образовании связей.

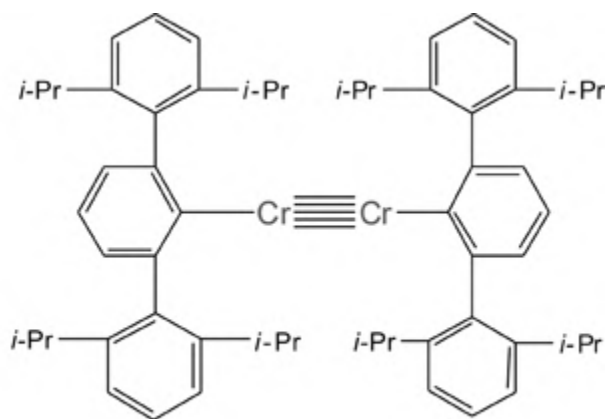


Рис. 2.52

Пауэр, прекрасно понимая, чьим преемником оказался, в начале своей статьи отдает дань уважения Коттону, который удивил химический мир открытием кратных связей металл – металл, после чего, по словам Пауэра, вся неорганическая химия стала несколько иной. Свою заслугу он оценивает скромно, полагая, что полученная пятикратная связь не столь неожиданна, нежели открытая Коттоном четырехкратная связь. В завершение он выражает надежду, что за полученным соединением последуют другие, ему подобные, и заканчивает статью, цитируя слова Коттона: «Это красивая, очаровательная химия».

Соединения с кратными связями металл – металл уже заняли свое заметное место в химической науке, подобно тому как кратные связи углерод – углерод буквально заполнили всю органическую химию.

Как обойти закон, или Химическая рыба-прилипала

*Все в наших руках!
Особенно то, что не успело
к другим прилипнуть.*

ЛЕОНИД СУХОРУКОВ

Около акул всегда находятся разнообразные «нахлебники», но самые преданные – это рыбы-прилипалы. У них спинной плавник сместился на переднюю часть головы и превратился в присоску. Прилипалы питаются мелкими кусочками пищи, остающимися от акульей охоты, и, кроме того, они поедают некоторых ракообразных паразитов на коже и в жаберных щелях акул. Таким образом, это содружество взаимовыгодное (рис. 2.53 и 2.54).



Рис. 2.53. Акула с прилипалами

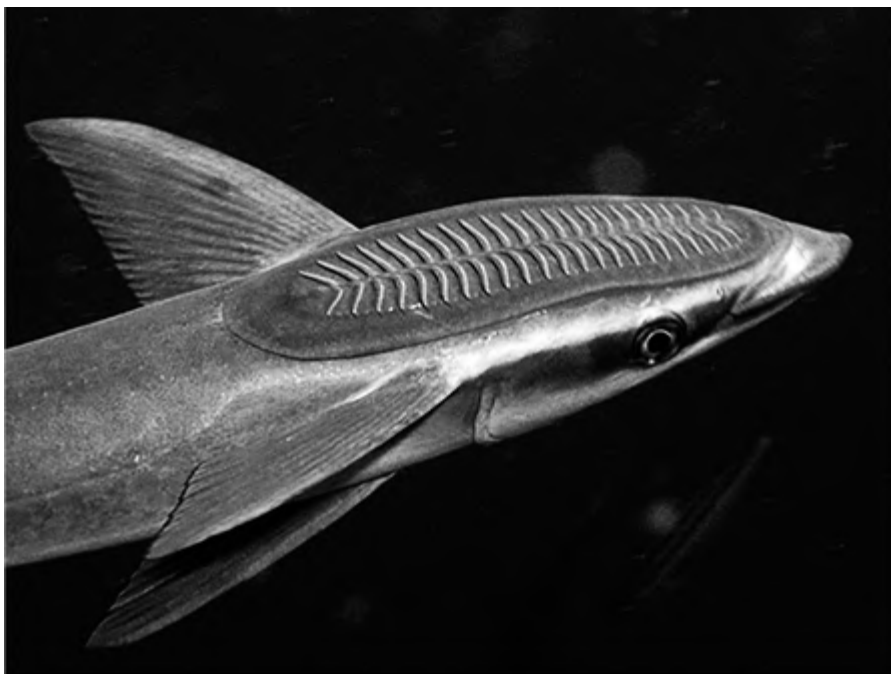


Рис. 2.54. РЫБА-ПРИЛИПАЛА

У некоторых видов прилипал (например, акуля ремора) даже процесс дыхания приспособлен к постоянной жизни в прикрепленном состоянии, так что вода при движении «хозяина» свободно проходит через рот к жабрам прилипалы без каких-либо специальных усилий. Такие прилипалы, отделенные от акулы, начинают быстро задыхаться. Согласитесь, что рыбы-прилипалы «хорошо устроились»: они не тратят усилий на перемещение и добывание пищи. В химических реакциях тоже можно найти похожие взаимоотношения.

Идея химика-новичка

Допустим, что некий ученик, познакомившись с правилами написания химических уравнений, предложил свой способ получения уксусной кислоты из метана и углекислого газа и изобразил все в виде уравнения (рис. 2.55).

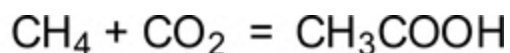


Рис. 2.55

Уравнение написано правильно, т. е. все уравнено, но любой знающий химик сразу скажет, что реакция не пойдет, и даст объяснение, которое новичку, скорее всего, будет непонятно. Впрочем, доверяться авторитетам не всегда следует. А можно ли самому, не ставя эксперименты, убедиться в том, что реакция не пойдет? Существует способ решить такой вопрос практически для любой реакции, написанной на бумаге.

Для этого прежде всего необходимо определить тепловой эффект реакции, иными словами, выяснить, будет ли при этом выделяться или поглощаться тепло. Кроме того, следует взять из справочника (таких справочников существует много) значение теплоты образования каждого из компонентов реакции (эти величины получены в результате термохимических измерений). Затем надо отдельно просуммировать теплоты образования соединений в правой части уравнения и в левой и вычислить разницу между полученными величинами (из правой вычесть левую, а не наоборот!). Такие вычисления вполне доступны каждому, кто знаком с арифметикой.

В нашем случае из теплоты образования уксусной кислоты (правая часть уравнения на рис. 2.55) следует вычесть сумму теплот образования тех соединений, что находятся в левой части уравнения, т. е. CH_4 и CO_2 . В результате узнаем, что реакция проходит с поглощением тепла (31,9 кДж/моль).

Итак, наша реакция проходит с поглощением тепла, поэтому, для того чтобы ее «заставить идти», необходим нагрев. Здесь нет ничего неожиданного: например, реакция разложения карбоната кальция CaCO_3 на CaO и CO_2 тоже эндотермическая, и для того, чтобы она началась, требуется нагреть CaCO_3 до температуры выше 800 °С (способ получения негашеной извести). Итак, провести эндотермическую реакцию все же возможно, но, к сожалению, не

всегда. Помимо энергии реакции, необходимо учитывать еще один важный параметр.

Царица мира и ее тень

Фраза, стоящая в заголовке этого раздела, была ранее выбрана в качестве названия книги, изданной немецким физиком, профессором Ф. Ауэрбахом, в 1919 г. Столь торжественное название тех объектов, о которых далее пойдет речь, вполне применимо и в наши дни.

Царица мира – это энергия. В том, что это действительно так, мы теперь уже не сомневаемся. Вся деятельность человека – строительство зданий, промышленное производство, получение продуктов питания и передача информации – возможна лишь при затрате энергии. В научно-фантастической повести С.Ф. Гансовского «Винсент Ван Гог» (по этой повести был снят фильм «Визит к Ван Гогу») действие происходит в то время, когда человечество освоило перемещение во времени. К этому моменту люди уже научились получать синтетические золото, платину и алмазы, и все они не представляли особой ценности, поэтому во всем мире в качестве основной денежной единицы была утверждена ЕОЭ (единица организованной энергии). В повести не сказано, как хранились и поступали в оборот эти «деньги», но сама идея великолепна! Все материальные блага доступны лишь при наличии энергии. Современные государства не столько обеспокоены пополнением золотых запасов, сколько поиском залежей нефти и газа, а также освоением и разработкой новых источников энергии (атомные станции, солнечные батареи, энергия ветра и т. д.).

Теперь поговорим о тени, которая всегда сопровождает царицу и о которой говорят реже. Речь пойдет об энтропии. Термин был введен в употребление в 1865 г. немецким ученым Рудольфом Клаузиусом (рис. 2.56). Происхождение слова «энтропия» (от греч. ἔντροπία – поворот, обращение внутрь) мало что объясняет.

Истинный смысл этого термина – количественная мера беспорядка.



Рис. 2.56. Рудольф Клаузиус (1822–1888)

Постепенно термин «энтропия» вошел в химию, физику и в теорию информации. Было установлено, что в большинстве самопроизвольных процессов энтропия возрастает. Житейская практика подтверждает это. Допустим, вы что-то конструируете, используя различные инструменты. После окончания работы вы обязательно заметите, что вокруг возник беспорядок (мусор, разбросанные инструменты), т. е. энтропия самопроизвольно возросла, хотя вы не прикладывали для создания беспорядка специальных усилий. Чтобы навести порядок, приходится совершить определенную работу, т. е. затратить энергию. Даже у очень аккуратных людей в квартире постепенно скапливается пыль по углам, пачкается коврик у входа, загрязняются оконные стекла. В результате приходится тратить силы на наведение порядка.

У химии свои взаимоотношения с энтропией. Например, она имеет количественную меру, ее размерность килоджоуль/градус, т. е. энергия, деленная на температуру (обычно указывают величину,

приходящуюся на один моль вещества). Молекула каждого вещества имеет свою величину энтропии, которая зависит от того, насколько отдельные части молекулы и сама молекула подвижны при тепловых колебаниях. Чем больше возможных состояний, тем выше энтропия. Здесь играют роль упругость отдельных химических связей и валентных углов, а также общая форма молекулы. Например, у молекулы пентана $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ возможны различные повороты пятого, т. е. «хвостового», атома С относительно первого атома – это гибкая плетка. Молекула изомерного пентана $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ представляет собой жесткую конструкцию, гибкого хвоста нет, и потому ее энтропия ниже, чем у линейной молекулы (рис. 2.57).

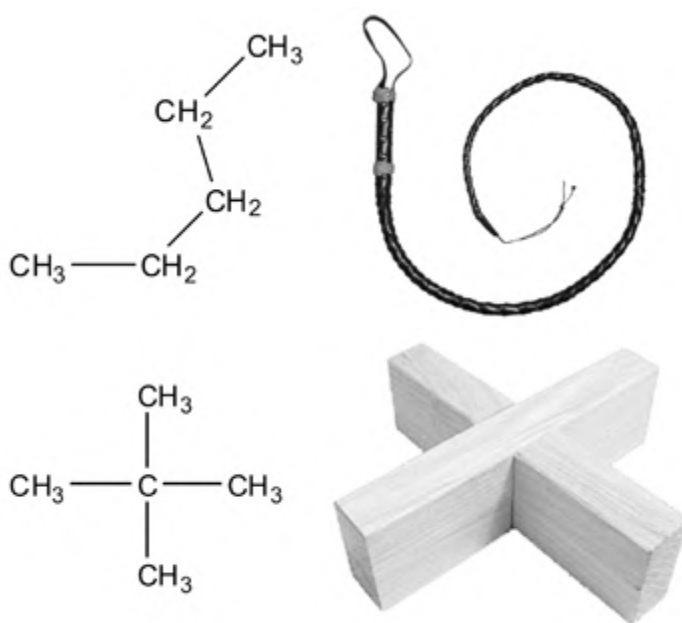


Рис. 2.57

Точно так же, как мы ранее определяли тепловой эффект реакции, значения энтропии веществ можно взять из справочника, они указаны в расчете на один моль вещества. Затем, суммируя энтропии продуктов реакции и вычитая сумму энтропий исходных соединений, можем узнать, каково изменение энтропии в процессе

превращения. По существу, это простейшие арифметические вычисления.

Здесь будет уместно сказать, что для получения нужных для вычислений величин (энергии образования и энтропии) химики все реже пользуются справочниками, а обычно поручают это различным компьютерным расчетным программам, пользоваться которыми вполне по силам рядовому химику-синтетику. Дополнительное удовольствие химик получает от того, что может визуально наблюдать процесс расчета, в результате которого молекула приобретает оптимальную форму (энергетически выгодную), что отображается на мониторе в виде 3D-анимации. К тому же можно вычислить необходимые нам величины для соединений, которые пока не получены и существует лишь их формула, написанная на бумаге, а потому, естественно, сведения в справочниках отсутствуют.

Вновь вернемся к энтропии, точнее к ее изменению в процессе реакции. Иногда даже без вычислений, глядя только на схему реакции (например, на ту, которую предложил в самом начале нашего рассказа начинающий химик), можно сказать, что энтропия в результате этой реакции уменьшается. Все дело в том, что из двух молекул получается одна.

Приведем пример. Представьте небольшую кучку монет достоинством 10 коп. и 50 коп. Монеты располагаются неравномерно, т. е. случайным образом: где-то больше 10-копеечных монет, где-то 50-копеечных. Это система с высокой степенью беспорядка. Уменьшить его мы могли бы, если бы разделили содержимое кучки на две группы так, чтобы в каждой оказались монеты одинакового достоинства. В каждой полученной группе полного порядка все равно не было бы, одни монеты лежали бы вверх гербом, другие – решеткой, да и повернуты они по-разному. Тем не менее после разделения монет на две группы энтропия бы уменьшилась, т. е. порядка стало немного больше (рис. 2.58).

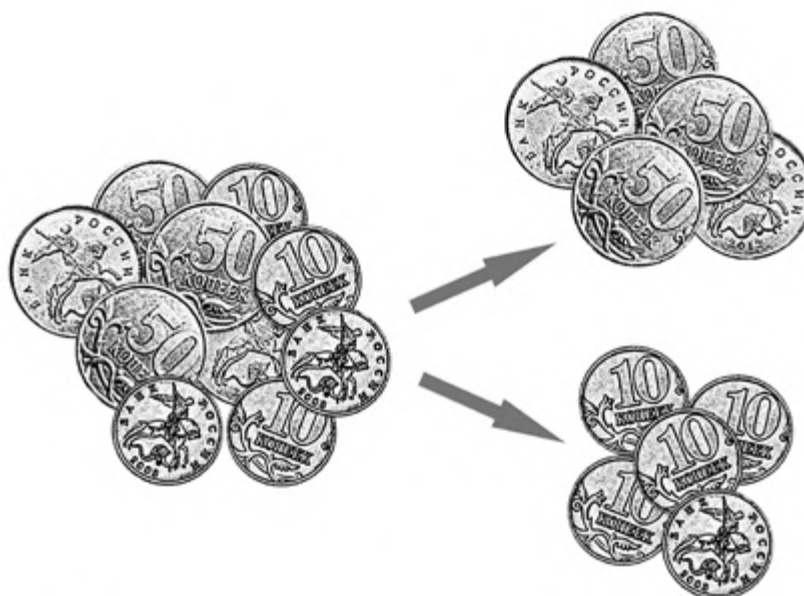


Рис. 2.58

Процедура разделения монет на две группы мало похожа на химическую реакцию. Для того чтобы достичь сходства, поместим всю исходную кучку монет в мешочек и начнем встряхивать. Далее допустим, что при встряхивании монеты разного достоинства «слипаются» и из одной 50-копеечной и пяти 10-копеечных образуется рубль. В результате после долгого встряхивания в мешочке окажутся только рубли (если исходное соотношение 10- и 50-копеечных монет было 5:1). Теперь, очевидно, вам понятно, что энтропия содержимого в мешочке понизилась, стало меньше «беспорядка», поскольку получились только монеты одного достоинства и их количество меньше, чем было до встряхивания (рис. 2.59).



Рис. 2.59

Рассмотренная ситуация с монетами очень напоминает реакцию получения уксусной кислоты из метана и углекислого газа, где из двух молекул получилась одна. Очевидно, что эта реакция проходит с уменьшением энтропии. Во многих случаях найденное нами правило сохраняется: если в правой части химического уравнения молекул меньше, чем в левой (стехиометрические коэффициенты, стоящие у реагентов, тоже учитывают), то реакция проходит с уменьшением энтропии. Естественно, если в правой части уравнения молекул больше, чем в левой, то энтропия в результате реакции, скорее всего, возрастает. На практике энтропийный фактор оценивают не на глазок, как это делали мы (с какой стороны уравнения участвует больше молекул), а по расчетам. Часто бывает, что в правой и левой части уравнения одинаковое количество молекул, в этом случае расчет становится необходимым.

Для рассматриваемой реакции проведенный расчет подтверждает наши предположения: энтропия в результате реакции снижается на величину 220 Дж/градус. Много это или мало? В нашем случае это не так существенно, поскольку важно лишь то, что она снижается, что создает для реакции непреодолимый барьер. На основании чего можно сделать такой категоричный вывод? Существует всего четыре правила, которые позволяют сказать, пойдет реакция или не пойдет. Мы с нашей реакцией попали в самую неудачную ситуацию.

Четыре правила для химика

Для того чтобы определить, возможно ли протекание реакции, надо сопоставить величину теплового эффекта и изменение энтропии. Существует всего четыре варианта.

Тепловой эффект реакции	Изменение энтропии	Возможность протекания реакции
Реакция проходит с выделением тепла	Увеличивается	Реакция возможна всегда
Реакция проходит с выделением тепла	Уменьшается	Реакция возможна
Реакция проходит с поглощением тепла	Увеличивается	Реакция возможна
Реакция проходит с поглощением тепла	Уменьшается	Реакция невозможна

Расчеты показали, что наша реакция эндотермическая и к тому же идет с понижением энтропии, т. е. наш вариант – четвертый, а значит, реакция невозможна. Не помогут никакие катализаторы, давление, нагревание, охлаждение, перемешивание и все остальные лабораторные приемы.

А что представляют собой остальные три варианта в реальности? Для первого варианта наиболее убедительный пример – тринитротолуол (тол). Он может разлагаться со взрывом, реакция отчетливо экзотермическая. Кроме того, из одной молекулы тринитротолуола образуется по крайней мере четыре соединения – CO_2 , N_2 , NO , H_2O . Следовательно, энтропия возрастает. К этому же варианту относятся все процессы горения углеводородного топлива, в результате чего образуются газообразные продукты CO_2 и H_2O .

Грустный четвертый случай мы уже рассмотрели, а два промежуточных наиболее интересны, поскольку чаще всего встречаются в химической практике. В обоих этих случаях надо сопоставить количественные величины теплового эффекта реакции и энтропии. Поскольку размерность теплового эффекта – калории, а

у энтропии – калории/градус (в расчете на один моль вещества), то следует величину энтропии умножить на значение абсолютной температуры, при которой происходит процесс, после этого размерности станут одинаковыми и величины можно будет сравнивать. Обратите внимание, во втором и третьем варианте оба фактора действуют в противоположных направлениях. Во втором варианте выделение тепла способствует легкому протеканию реакции, а уменьшение энтропии делает ее менее вероятной. В третьем варианте оба фактора «меняются местами». Конечный результат зависит от того, кто кого перетянет.

Вот пример реакции по второму варианту – взаимодействие оксида кальция с водой (гашение извести): $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$. Из двух соединений получается одно, т. е. энтропия уменьшается, но зато реакция при комнатной температуре идет с сильным разогревом (экзотермическая), энергетический фактор пересиливает энтропийный, реакция становится возможной.

Существуют реакции и по третьему варианту – это получение негашеной извести: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$. Расчет показывает, что реакция эндотермическая. Как мы знаем, при комнатной температуре она не идет; обычный мел спокойно хранится, не разлагаясь. Однако реакцию провести можно, поскольку в результате ее увеличивается энтропия (из одного соединения получаются два). Ранее было сказано, что при сопоставлении двух сравниваемых величин энтропийный фактор умножают на абсолютную температуру. Таким образом, мы можем увеличивать роль энтропийного фактора, повышая температуру. При 830 °С обе величины сравниваются, а при дальнейшем повышении температуры реакция пойдет в нужном нам направлении, т. е. энтропийный фактор перетянет и мел превратится в негашеную известь CaO .

Все, о чем было рассказано выше, можно считать введением в термодинамику – науку о превращении энергии, но все же остался нерешенным вопрос: что делать с невозможной реакцией и при чем

здесь акулы и рыбы-прилипалы?

Сделать невозможное возможным

Итак, реакция, показанная в самом начале нашего рассказа, термодинамически запрещена, тем не менее осуществить намеченное превращение можно, если воспользоваться обходным путем. Знающий химик предложит такую последовательность реакций:

- 1-я стадия – бромирование метана.
- 2-я стадия – получение магнийорганического соединения (реакция Гриньяра), когда атом Mg встраивается между атомами C и Br.
- 3-я стадия – взаимодействие магнийорганического соединения с CO₂, при этом происходит встраивание CO₂ между атомами C и Mg.
- 4-я стадия – взаимодействие соединения, полученного на третьей стадии, с HBr. В итоге образуется уксусная кислота и побочный продукт – MgBr₂ (рис. 2.60).

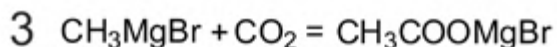
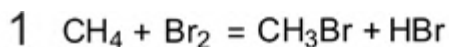


Рис. 2.60

Схема несколько громоздкая, но зато все реакции реально осуществимы, и расчеты показывают, что они термодинамически разрешены. Окончательная ясность возникает, если все четыре стадии просуммировать, вычеркнув (или, как говорят математики, сократив) те соединения, которые присутствуют в правой и левой

частях уравнений в одинаковых количествах, а затем представить оставшиеся (не зачеркнутые) реагенты в виде уравнения (рис. 2.61).

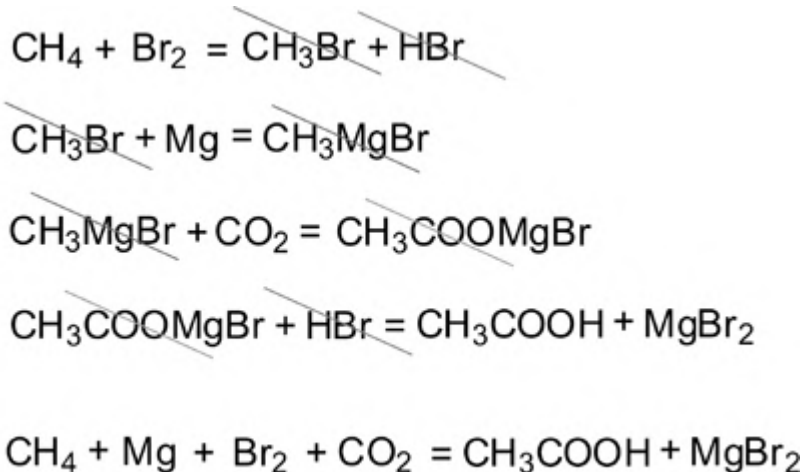


Рис. 2.61

Полученное в результате суммирования окончательное уравнение нагляднее будет представить в виде двух реакций (рис. 2.62). Первая реакция – та, с которой мы начали наш рассказ, а вторая – взаимодействие магния и брома с образованием бромида магния. Ее экзотермичность весьма высока, практически 420 кДж/моль (1 кДж = 1000 Дж), что с лихвой перекрывает и эндотермичность первой реакции, а также то, что в каждой из двух реакций энтропия уменьшается (из двух соединений получается одно). Именно вторая реакция играет роль мощной акулы, которая везет на себе слабенькую рыбу-прилипалу, т. е. термодинамически невозможную реакцию. Энергия, выдаваемая этой «акулой», постепенно расходуется на каждой из четырех стадий.

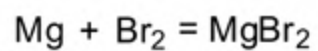
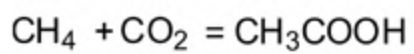


Рис. 2.62

Итак, на примере того, как удалось осуществить невозможную реакцию, мы познакомились с умением химиков обходить запреты, налагаемые законами природы.

3

Вечная забота химика

*Забота государства о людях
познается по районным поликлиникам.*

МИХАИЛ ЗАДОРНОВ

Химик постоянно занимается тем, что «ставит» различные реакции, именно так и говорят – не «осуществить» или «провести», а «поставить». Во-первых, важно, чтобы реакция «пошла», а если идет слишком медленно, то хорошо бы ее убыстрить. Обе эти задачи успешно решает удачно найденный катализатор. Это вещество, добавленное в реакционную смесь, ускоряет процесс, но само при этом не расходуется. Например, выберем случай, когда вещества А и Б не реагируют или реагируют очень медленно (рис. 3.1).

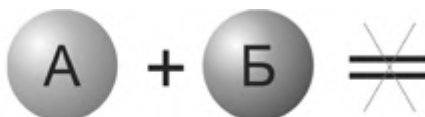


Рис. 3.1

Ситуацию может исправить катализ: вещество А реагирует вначале с катализатором, образуя некое «временное соединение» – так называемый переходный комплекс А – катализатор. Затем этот комплекс реагирует с веществом Б, образуется нужное соединение А – Б, а катализатор высвобождается и может далее принимать участие в образовании следующей молекулы А – Б (рис. 3.2).

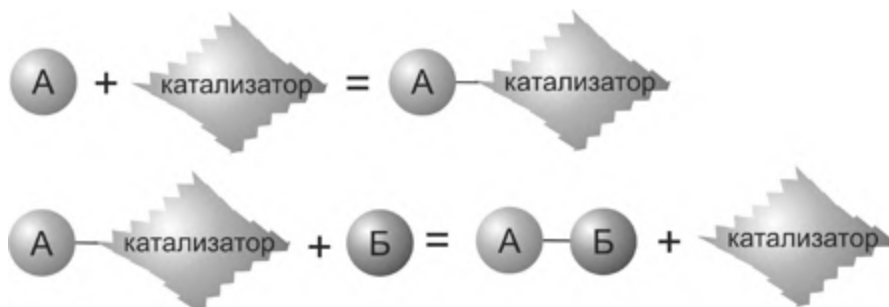


Рис. 3.2

Все эти представления о катализе, рассказанные буквально в четырех строках, возникли далеко не сразу. В 90-х гг. XVIII в. французские химики Никола Клеман и Шарль Бернар Дезорм изучали процесс получения серной кислоты окислением серы. Образующийся при сжигании серы диоксид SO_2 необходимо окислить до серного ангидрида SO_3 , который при растворении в воде образует серную кислоту H_2SO_4 . В качестве «передатчика» кислорода диоксиду серы были использованы оксиды азота. При этом ученые отметили, что количество оксидов азота в ходе процесса не изменяется. Это было первое описание каталитического процесса.

Постепенно количество наблюдаемых реакций, ускорение которых происходило в присутствии различных веществ, увеличивалось. В 1811 г. российский химик К.С. Кирхгоф открыл реакцию превращения крахмала в глюкозу в присутствии кислоты, количество которой в ходе реакции существенно не уменьшалось. Французский химик Луи Жак Тенар описал в 1818 г. распад аммиака NH_3 , а также перекиси водорода на некоторых металлах и оксидах, которые при этом не претерпевают никаких изменений. Г. Дэви и И.В. Деберейнер, проведя в 1816–1821 гг. серию исследований, установили, что порошкообразная платина многократно ускоряет присоединение водорода к кислороду, а также окисление органических соединений кислородом.

Шведский химик Й.Я. Берцелиус (рис. 3.3) сумел разглядеть в этих, казалось бы, несхожих работах нечто общее, и в 1835–1836 гг. он

опубликовал серию обобщающих работ, назвав наблюдаемое явление катализом (от греч. κατάλυσις – разложение).



Рис. 3.3. ЙЕНС ЯКОБ БЕРЦЕЛИУС (1779–1848)

Научные основы катализа заложил немецкий химик В. Оствальд (рис. 3.4), получивший в 1909 г. Нобелевскую премию по химии «за работы по катализу, а также за исследования основных принципов управления химическим равновесием и скоростями реакции». Он определил катализатор как «вещество, которое изменяет скорость реакции, не появляясь в конечном продукте реакции». Для оценки каталитического действия Оствальд предложил измерять скорости реакций. Фактически он создал новую дисциплину – кинетику, т. е. раздел химии, изучающий скорости реакций.

Долгое время катализ представлял собой смесь науки и искусства; в поисках нужных катализаторов неутомимая армия химиков-энтузиастов перепробовала тысячи различных веществ, в результате были найдены катализаторы, которые успешно работают и в наши дни.



Рис. 3.4. Вильгельм Фридрих Оствальд (1853–1932)

Наиболее интересная сторона катализа – специфичность, т. е. способность вести реакцию в строго определенном направлении. Например, монооксид углерода CO (угарный газ) и водород H_2 в обычных условиях не взаимодействуют. А в присутствии медьсодержащего катализатора происходит следующее. Вначале молекулы CO и H_2 адсорбируются на катализаторе (поглощаются поверхностью), что обозначено пунктиром на рис. 3.5. При этом молекулы водорода разделяются на атомы, оставаясь связанными с поверхностью катализатора. Это и есть самая главная роль катализатора – ослабить связи между атомами в молекуле. К катализатору присоединяется также молекула CO . Образуется переходный комплекс, который перегруппировывается (показано изогнутыми стрелками). Атомы H присоединяются к атомам C и O , все заканчивается образованием метанола CH_3OH .

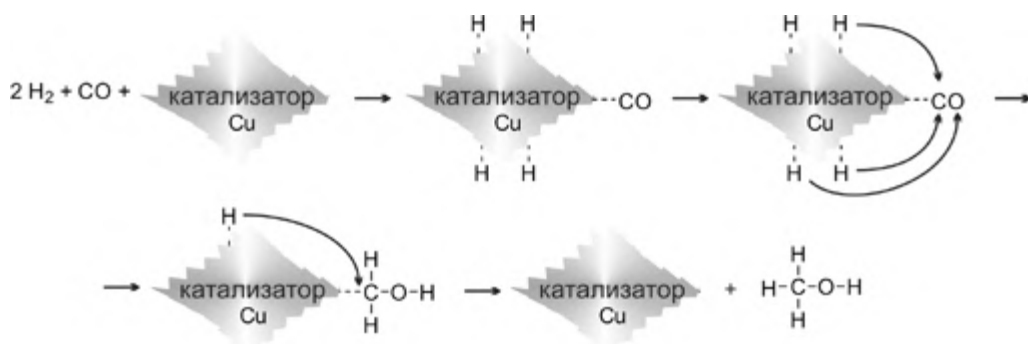


Рис. 3.5

Возьмем те же самые соединения CO и H_2 . Реакция протекает иначе, если заменить медьсодержащий катализатор никелевым. В этом случае на поверхности катализатора распадаются на атомы не только молекулы водорода, но и молекула CO . Затем четыре атома H присоединяются к атому C , а два атома H – к атому O . В результате образуются метан CH_4 и вода H_2O (кстати, так можно обезвредить ядовитый угарный газ CO) (рис. 3.6).

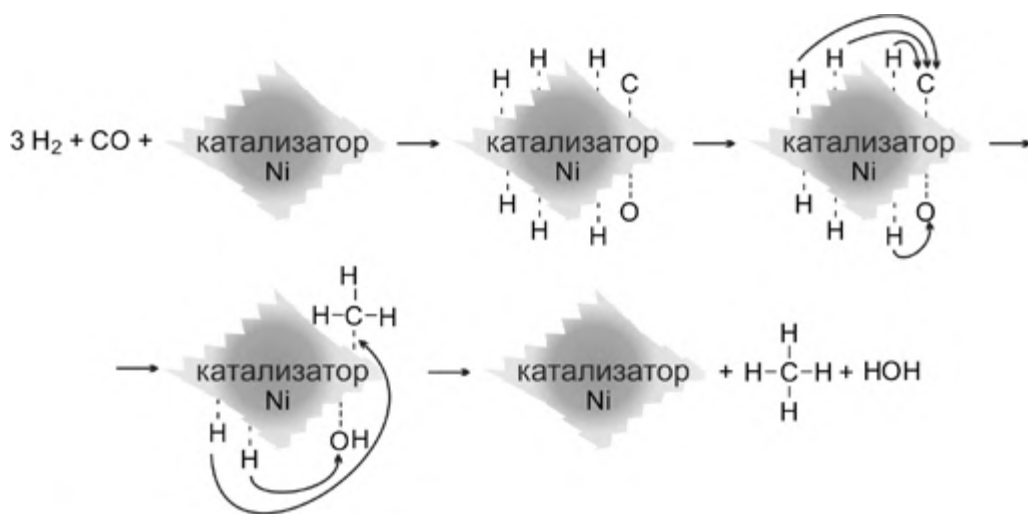


Рис. 3.6

Как видно из показанных схем, катализатор в обоих случаях высвобождается.

Каталитические процессы играют огромную роль в нашей жизни. Биологические катализаторы, называемые ферментами, участвуют в проведении биохимических реакций. Без катализаторов не могли бы протекать многие промышленные процессы. Познакомимся с некоторыми интересными исследованиями в этой области.

Азот недоступный, но необходимый

Азот – это вечный источник танталовых мук человечества, вечные терзания голода среди роскошного изобилия.

**АМЕРИКАНСКИЙ БИОХИМИК М.
КАМЕН**

Вероятно, не существует другого такого химического элемента, который доставил бы человечеству столько хлопот. Необычность ситуации состоит в том, что запасы молекулярного азота N_2 громадны, поскольку это основная составная часть воздуха – его содержание в земной атмосфере свыше 78 % по объему, что соответствует 4×10^{15} т. На рисунке 3.7 показаны шары, объемы которых приблизительно соответствуют содержанию основных газов в атмосфере. Для многих, вероятно, окажется неожиданным, что содержание аргона Ar в воздухе заметно выше, чем углекислого газа CO_2 .

Почувствовать масштаб запасов азота можно, если принять во внимание, что в атмосфере над каждым квадратным километром земной поверхности находится столько азота, что из него можно получить до 10 млн т аммиака NH_3 .

Но человечеству нужен не молекулярный азот, а химически связанный, т. е. входящий в состав различных соединений. Необходимость связать атмосферный азот – заставить его вступить в химическую реакцию – возникла далеко не сразу.

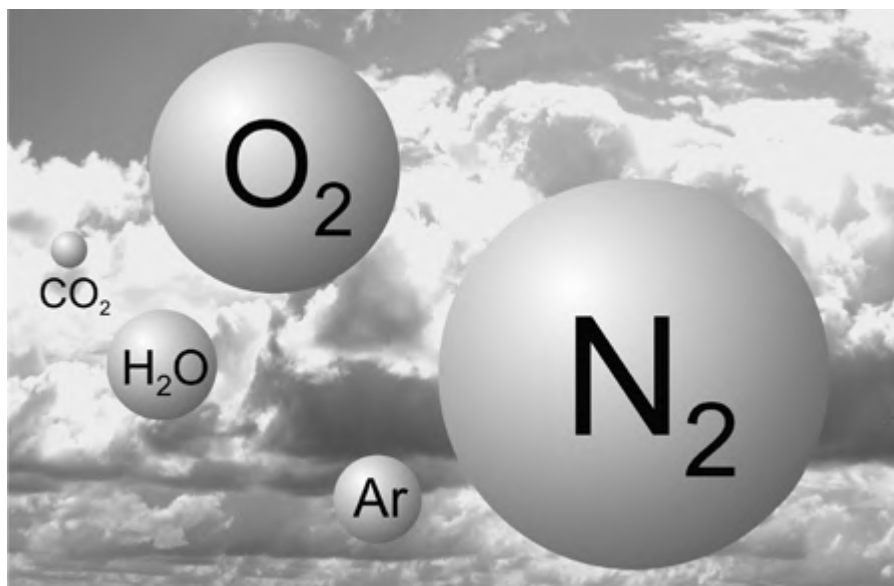


Рис. 3.7

Заблуждение известного химика

Немецкий химик Юстус Либих (рис. 3.8) в середине XIX в. возглавлял крупнейшую в Европе научную школу химиков. Среди его учеников были видные российские химики: А.А. Воскресенский, Н.Н. Зинин и др. Основным направлением его исследований было получение и изучение новых химических соединений: он впервые описал хлороформ (1831), уксусный альдегид (1835), открыл молочную и другие карбоновые кислоты. Помимо этого, он изучал химию физиологических процессов: например, выдвинул химическую теорию брожения и гниения. Одна из его работ, доставившая много неприятностей, оказалась позже весьма значимой.



Рис. 3.8. Юстус Либих (1803–1873)

Анализируя золу сожженных растений, он установил, что в ее состав входят калий, фосфор, кальций и другие элементы. Рассуждения Либиха были просты и логичны: единственный источник этих элементов для растения – почва, которая постепенно обедняется после многократно собранных урожаев. Следовательно, нужные элементы необходимо добавлять в почву для увеличения ее

плодородия. Основные взгляды он изложил в книге «Органическая химия в приложении к земледелию и физиологии» (1840).

Истины, которые нам теперь кажутся совершенно очевидными, вызвали в то время у ряда ученых резкий протест и возмущение. «Это самая бесстыдная книга из всех, которые когда-либо попадали мне в руки», – писал о ней профессор ботаники Тюбингенского университета Г. Моль. «Совершенно бессмысленная книга», – вторил ему известный немецкий писатель Ф. Рейтер, занимавшийся некоторое время сельским хозяйством. Немецкие газеты начали помещать оскорбительные письма и карикатуры на Либиха и на его теорию минерального питания растений. Ситуация осложнялась тем, что ожидаемой эффективности калийно-фосфатные удобрения, предложенные Либихом, во многих случаях не показали. Дело в том, что эти удобрения не содержали еще одного очень важного элемента – азота. Вначале Либих полагал, что азот растения усваивают из воздуха так же, как кислород и углерод (в виде CO_2).

К чести Либиха следует сказать, что у него хватило мужества признать свою ошибку, он сумел ее обнаружить и впоследствии исправить. Постепенно взгляды Либиха стали общепризнанными, что вскоре привело к появлению заводов по производству минеральных удобрений.

Воздадим должное Юстусу Либиху: история химии ко всем его многочисленным заслугам причисляет также создание им новой науки – агрохимии, в основе которой лежит необходимость применения удобрений.

Интересно, что ошибка Либиха была в некоторой степени частичной, поскольку существуют растения (например, горох, клевер, соя), которые могут усваивать атмосферный азот с помощью микроорганизмов, развивающихся в особых клубеньках на корнях этих растений. Такие бактерии, называемые азотофиксирующими, умеют в мягких условиях при обычной температуре и давлении превращать атмосферный азот в химические соединения.

Второй, не менее важный процесс связывания атмосферного азота – это электрические разряды в молниях. Каждую секунду по всему миру в землю ударяют до 100 молний, при высоких температурах в электрическом разряде (в канале молнии температура достигает 20 000 °C) азот взаимодействует с кислородом воздуха, образует оксид азота NO, который далее окисляется атмосферным кислородом до диоксида: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. Затем оксиды, соединяясь с водой и солями в почве, переходят в нитриты и нитраты. Ежегодно молнии дают несколько миллионов тонн азотистых удобрений – четверть всего образующегося в природе химически связанного азота.

Именно эти два источника связанного азота – азотфиксирующие бактерии и молнии – позволяют растениям существовать и развиваться. Кроме того, опадающие листья и ветви образуют перегной, в котором сохраняется запасенный азот. Благодаря этому леса могут существовать неограниченно долго без дополнительных удобрений.

Ситуация меняется, когда урожай вывозят с полей. По приблизительным подсчетам, ежегодно на земном шаре вместе с сельскохозяйственной продукцией вывозят около 100 млн т связанного азота. Столь громадный дефицит не могут восполнить природные процессы.

Азот – это жизнь!

Напомним, что в растениях азот находится в составе белковых молекул, которые содержат в среднем 17 % связанного азота. Из белков в растениях он далее переходит в белки травоядных животных, а далее поступает в организм млекопитающих. В состав молекул ДНК тоже входит азот. Поскольку белки и ДНК – основа всех живых организмов, то можно утверждать, что от возможности образовывать химические соединения азота зависит существование жизни на Земле.

Ранее было сказано, что биологическая фиксация атмосферного азота возможна с помощью некоторых бактерий. Этот процесс живой природы не менее важен, чем дыхание и фотосинтез (образование органических соединений из CO_2 и H_2O). В результате деятельности азотфиксирующих бактерий громадные запасы атмосферного молекулярного азота превращаются в аминокислоты и белки.

Недавние исследования показали, что азотфиксирующие бактерии могут находиться не только на корнях растений, но и в кишечнике некоторых животных, что было воспринято как нечто необычное. Обнаружено это было в результате решения одной интересной задачи: термиты – насекомые тропических стран, напоминающие европейских тараканов, – питаются исключительно целлюлозой древесины, в которой азота нет. Долгое время было непонятно, как же они синтезируют белки, из которых состоит организм любого животного. Японские биохимики установили, что в кишечнике термитов живут простейшие организмы – жгутиконосцы, а в клетках этих организмов находятся особые бактерии. В ДНК этих бактерий обнаружены гены, которые синтезируют специальный фермент, способный связывать атмосферный азот (все это напоминает матрешку).

Попутно отметим, что «азот» в переводе с греческого означает «безжизненный» (а – приставка, указывающая на отрицание, зоэ – значит жизнь, тот же корень в слове «зоология»). Такое название предложил для него А. Лавуазье, который, исследуя процессы горения, установил, что в состав атмосферы входит некое инертное вещество, не поддерживающее окислительные процессы. Однако теперь, учитывая все вышесказанное, мы можем утверждать, что азот – это жизнь. Благодаря этим знаниям много лет назад появилась статья на ту же тему со своеобразным броским заголовком: «Азот? Нет, Зот!»

Запасенный ранее азот

С калием и фосфором, столь необходимыми растениям, особых проблем нет – запасы минеральных соединений, содержащих эти элементы, велики. Естественно, стали искать природные запасы связанного азота, и они были найдены. В первую очередь это нитрат калия KNO_3 , его единственным источником был минерал, называемый индийской селитрой. Ее в больших количествах стали вывозить из Индии, и довольно быстро запасы были исчерпаны. Кроме того, основное количество этого сырья использовали не в качестве удобрения, а для производства пороха.

Позже был найден другой источник селитры – гуано (от исп. *guano*), слово, по звучанию очень похожее на русский синоним, означающий испражнения ☺. Это результат тысячелетних процессов разложения растительных и животных органических остатков, в том числе и птичьего помета – гуано, содержащих смесь кальциевых, натриевых и аммонийных солей фосфорной, азотной и некоторых органических кислот. Громадные запасы гуано находились в пустыне Атакама (Чили), расположенной в предгорьях Кордильер. Полагают также, что эти запасы были дополнены вулканическими выбросами аммиака и солей аммония. Поскольку в этом районе почти не бывает дождей, запасы гуано накапливались в течение многих веков, образовав в некоторых местах залежи длиной около 200 км и шириной 3 км при толщине пласта от 30 см до 3 м. Спрос на гуано постоянно возрастал, потребность в нем достигла такого размаха, что в начале XX в. его экспорт составлял миллионы тонн и запасы стали быстро истощаться. Необходимо было найти способ связывать атмосферный азот. Естественно, человечество в поисках промышленных способов производства азотсодержащих соединений не могло рассчитывать только на бактерии, впрочем, природа дала подсказку – молнии.

Норвежские химики решили воспроизвести природный процесс – молнии – и связать азот с помощью электрического разряда. Для этого они продували влажный воздух через электрическую дугу.

Такой возможностью в начале XX в. обладала, пожалуй, только Норвегия, поскольку в ней много гидростанций и электроэнергия была сравнительно дешевой. Образующуюся азотную кислоту переводили в нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (получивший название норвежской селитры), который использовали в качестве удобрения. Процесс был исключительно энергоемкий, выход азотной кислоты невелик и не мог покрыть возрастающую во всем мире потребность в азотных удобрениях. Поэтому химики искали и нашли иной путь связывания азота.

Крупная победа химии

Важным событием стал созданный немецкими химиками Ф. Габером (рис. 3.9) и К. Бошем (рис. 3.10) процесс, позволяющий превратить атмосферный азот в смеси с водородом в аммиак (рис. 3.11).

Катализирует процесс металлическое железо с примесями оксидов алюминия и калия при температуре 400–600 °С и давлении до 1000 атмосфер. Найти катализатор оказалось совсем не просто, для этого Габер испробовал несколько тысяч (!) различных соединений, в результате решение остро стоявшей проблемы было найдено. За создание этого процесса Ф. Габер был удостоен в 1918 г. Нобелевской премии (К. Бош получил Нобелевскую премию позже, в 1931 г., за развитие методов высокого давления в химии).



Рис. 3.9. ФРИЦ ГАБЕР (1868–1934)



Рис. 3.10. КАРЛ БОШ (1874–1940)

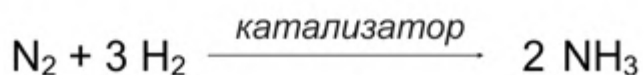


Рис. 3.11

Скромная экспериментальная установка Габера (рис. 3.12) со временем превратилась в крупные заводы по производству аммиака (3.13).

Условия, в которых происходит синтез аммиака (высокие температура и давление), весьма жесткие, все дело в высокой химической инертности азота. Каковы же причины этого? Два атома азота связаны тройной связью, однако она заметно отличается от тройной связи между атомами углерода. Труднее всего разорвать в азоте первую связь из трех, для этого требуется заметная затрата энергии – 523 кДж/моль. Интересно, что разрыв первой связи в азоте наиболее труден, вторая связь раскрывается заметно легче (263 кДж/моль) и еще легче – третья связь (155 кДж/моль). Поэтому в реакциях с участием молекулярного азота обычно раскрываются все три связи. Главное – расшевелить самую прочную связь, т. е. первую, а остальные сами «покатятся под горку» (рис. 3.14).

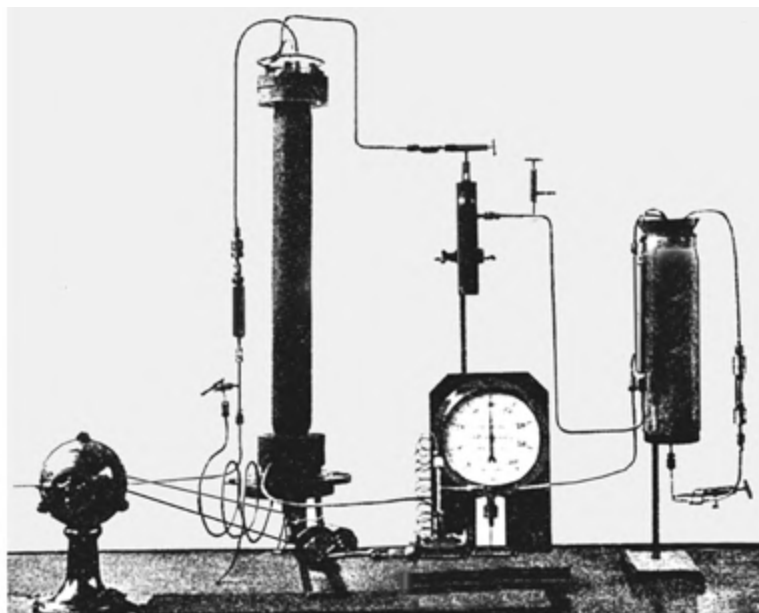


Рис. 3.12. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА Ф. ГАБЕРА



Рис. 3.13. СОВРЕМЕННЫЙ ЗАВОД, ПРОИЗВОДЯЩИЙ АММИАК

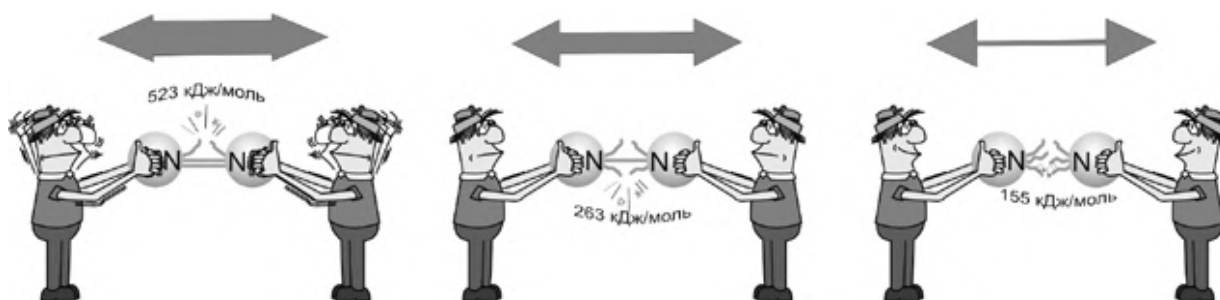


Рис. 3.14

Совсем иначе обстоит дело с тройной связью между атомами углерода (например, в ацетилене). Первую связь из трех разорвать нетрудно, необходимо всего 222 кДж/моль. Зато прочность второй связи заметно выше, а третьей – еще выше. Поэтому из ацетилена и его производных можно получить соединение с двойной или одинарной связью, а полное разъединение атомов углерода обычно не происходит.

Итак, главную задачу удалось решить – химически связать атмосферный азот с помощью процесса Габера – Боша. Дотошный химик обязательно спросит, а где же брать водород для синтеза аммиака: в отличие от азота, земная атмосфера не может нам его предоставить. С водородом особых трудностей нет, поскольку существует промышленный процесс его получения из метана и воды. Процесс проводят в две стадии в присутствии оксидов железа, меди и цинка, играющих роль катализаторов, на каждой из двух стадий образуется водород (рис. 3.15).

Громадное количество современных заводов синтезируют аммиак по способу Габера – Боша. Далее полученный аммиак каталитически окисляют до оксидов азота, в конечном итоге получают азотную кислоту и нитраты (соли азотной кислоты), которые необходимы не только в сельском хозяйстве и при изготовлении взрывчатых веществ, но и в производстве красителей, медикаментов и в химической промышленности.

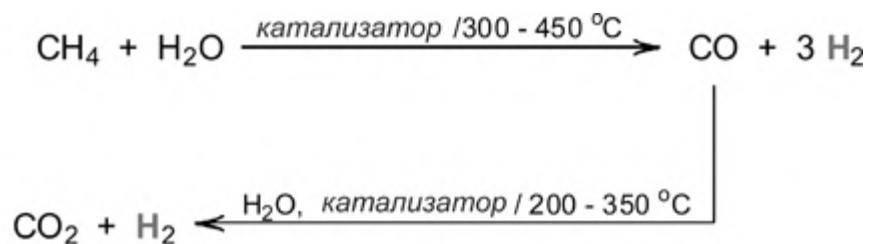


Рис. 3.15

Промышленное получение аммиака – процесс исключительно энергоемкий, и проводят его в весьма жестких условиях, поэтому химики решили найти способы фиксации азота, проходящие в мягких условиях, близких к тем, которые наблюдаются в живой природе.

Не обязательно копировать природу

Было совершенно очевидно, что искусственно синтезировать сложные белковые комплексы, которые содержатся в азотфиксирующих бактериях, не имеет смысла: подобный синтез исключительно сложный, трудоемкий, кроме того, химики обычно не стараются копировать природу, а используют только те подсказки, которые дает изучение природных процессов, а далее ищут свои, более эффективные пути.

Как это часто бывает в химии, решение задачи было подсказано предыдущими исследованиями. Одна из подсказок в скрытом виде содержалась в идеях, лежащих в основе промышленного синтеза аммиака. В те времена, когда Ф. Габер создавал свой процесс, представления о механизме катализа были развиты весьма слабо, поэтому в поисках катализатора Габер использовал метод сплошного перебора. Во второй половине XX в. наука о катализе весьма усовершенствовалась. Например, было уже понятно, что при синтезе аммиака с участием металлического железа (в роли катализатора) молекулы азота вначале «сажаются» на поверхность металла, а затем металл оттягивает на себя электронные облака, связывающие два

атома азота, и связь ослабляется. Далее «ослабевшая» молекула может участвовать в различных превращениях.

Пожалуй, наиболее важными наблюдениями были следующие: существуют случаи, когда молекула азота может быть зафиксирована на атоме переходного металла. Например, при взаимодействии хлорида рутения с гидразином $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ образуется комплекс, в котором гидразин превращается в аммиак и молекулярный азот, и оба образовавшихся соединения, в том числе нейтральная молекула азота N_2 , «сажаются» на металл (рис. 3.16).

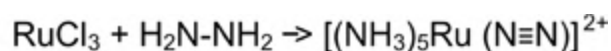
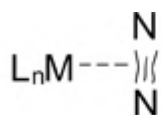


Рис. 3.16

На самом деле в этом случае решена обратная задача: химически связанный азот (в гидразине) переходит в молекулярный азот N_2 . Результат интересен тем, что показывает, что молекулу азота можно зафиксировать на атоме металла. Были и другие подобные наблюдения. Таким образом, ожидать нужный результат – активировать молекулярный азот N_2 – можно будет в том случае, если азот, во-первых, сумеет образовать комплекс с соединением переходного металла, а во-вторых, станет при этом достаточно активным (рис. 3.17).



L - лиганд у атома металла

Рис. 3.17

Далее будут часто упоминаться π -комплексы переходных металлов – поясним, о чем идет речь. Это прямые «потомки» ферроцена – выдающегося соединения XX в. Такие комплексы

имеют сэндвичевое строение (наподобие бутерброда), где атом металла зажат между двумя плоскими органическими циклами. Чаще всего это циклопентадиенильные циклы C_5H_5 , их обычно изображают в виде плоского пятиугольника с кружком посередине – признак ароматичности. Химия таких соединений на сегодня хорошо разработана и открывает исключительные возможности для конструирования разнообразных комплексов.

В 1964 г. российские ученые М.Е. Вольпин (рис. 3.18) и В.Б. Шур (рис. 3.19) из Института элементоорганических соединений Российской академии наук опубликовали статью, в которой сообщили, что они нашли возможность восстанавливать молекулярный азот до аммиака в мягких условиях. Основной «козырь» этой работы – специально разработанные катализаторы, процесс получил название «реакция Вольпина – Шура».



Рис. 3.18. АКАДЕМИК М.Е. ВОЛЬПИН
(1923–1996)



Рис. 3.19. ПРОФЕССОР В.Б. ШУР
(р. 1936)

Авторы установили, что катализировать такую реакцию может довольно широкий круг веществ – соединения Ti, V, Cr, Mo, W. Однако «расшевелить» тройную связь между атомами азота недостаточно, необходимо предложить этой ослабленной связи то

направление, в котором должна идти реакция. Кажется вполне естественным, что это должно быть восстановление, приводящее к образованию связи N – H (наиболее простой вариант – образование аммиака). Таким образом, в реагирующую систему вводится также и восстановитель: например, широко применяемый в лабораторной практике в качестве восстановителя литийалюминийгидрид LiAlH_4 . Кроме того, можно использовать и другие восстановители: например, натрийборгидрид NaBH_4 либо смесь $\text{Mg} + \text{Mg}_2$.

Авторы пропускали азот через раствор, содержащий каталитическую систему – комплексное соединение титана $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ с восстановителем (магнийорганическим соединением $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$), в результате из азота получался аммиак NH_3 .

Полученный результат был абсолютно новым и исключительно важным, поэтому авторы приложили специальные усилия, чтобы доказать его истинность. Необходимо было снять подозрение, что источником образующегося аммиака могли оказаться различные азотсодержащие примеси в используемых реактивах. Были проведены специальные опыты, в которых использовали исходный молекулярный азот N_2 , содержащий изотоп ^{15}N . Такая изотопная метка, которую специальными методами можно обнаружить в соединениях, позволяет «проследить» за перемещением атомов азота из одного соединения в другое. Эксперименты показали, что в полученном аммиаке практически то же количество изотопа ^{15}N , что и у введенного в реакцию молекулярного азота.

Позже удалось более детально описать этот процесс. В реакционной смеси образуется промежуточное соединение – комплекс титана, в котором атом металла окружен двумя циклическими молекулами (C_5H_5) и алифатической группой – $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Молекула азота встраивается между двумя такими молекулами, полученный «агрегат» даже удалось зафиксировать при низкой температуре. Далее, в зависимости от условий, полученное

соединение в результате гидролиза образует гидразин $\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$ либо аммиак NH_3 .

Напомним, что катализатор должен работать в небольших количествах, обеспечивая превращение большого количества реагентов. Все рассмотренные выше системы позволяли получать аммиак при соотношении одна молекула NH_3 на один атом Ti. Практически это не катализ, а обычная реакция, поскольку соединение титана участвует как рядовой реагент. Авторам работы удалось найти каталитическую систему $\text{TiCl}_4 - \text{AlBr}_3 - \text{Al}$, которая при давлении 10 МПа и 130 °С дает почти 300 молей аммиака на 1 моль TiCl_4 . Такое соотношение можно уже рассматривать как истинный катализ.

Изучая возможности найденных каталитических систем, авторы установили, что если в состав восстанавливающего компонента ввести фенильную группу, то в результате можно получить из молекулярного азота анилин. Такой результат производит впечатление: фактически это получение промышленно важной органической молекулы непосредственно из азота N_2 . Каталитическая система представляет собой композицию из комплекса титана $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ и фениллития PhLi . На первой стадии возникает фенилпроизводное титана (фенильная группа переходит к титану от лития), затем молекула азота внедряется по связи $\text{Ti} - \text{Ph}$. Образовавшееся соединение при действии восстановителя и кислоты (H^+) образует анилин и аммиак.

Открытие фиксации молекулярного азота в мягких условиях стало заметным этапом в науке о катализе и привело к появлению целого потока исследований. Например, были найдены каталитические системы, которые работают даже в водной среде, таким образом, исследователи решили проблему не менее эффективно, чем это делают азотфиксирующие бактерии. Впрочем, химия постоянно демонстрирует свое могущество, предлагая замечательные новые композиции и материалы, не существующие в природе.

Интересно, что открытие фиксации азота вышло за рамки химической науки и, по-видимому, произвело впечатление на многих, в том числе и на деятелей искусства. В 1981 г. на экраны вышел фильм Леонида Марягина «Незванный друг». В фильме есть эпизод: молодой ученый (исполнитель – Олег Даль) кладет на стол научному руководителю (его играет Олег Табаков) свою диссертацию, тема диссертации – фиксация азота (рис. 3.20).



Рис. 3.20

С некоторой долей уверенности можно полагать, что прообразами этих героев послужили первооткрыватели процесса М.Е. Вольпин и В.Б. Шур.

Диалог с атомом

*Спорить умеют многие,
мало кто умеет просто беседовать.*

АМОС БРОНСОН ОЛКОТТ

Смысл любого исследования – задавать вопросы природе, и если они поставлены удачно, то природа, скорее всего, сумеет по достоинству оценить проявленный к ней интерес. Такой диалог всегда имеет продолжение: завершённое исследование заканчивается не только готовыми результатами, но и появлением новых вопросов, что делает сам процесс исследования ещё более увлекательным. Прежде чем начать беседу с атомом, проведем небольшую разминку.

Зримое решение

Кирпич весит полкирпича плюс 1 кг. Сколько весит кирпич (естественно, в килограммах)? Большинство отвечает сразу, не задумываясь: 1,5 кг, проверьте это на своих знакомых. Ответ неправильный, а решить задачу без ошибки проще всего зрительно. Поставьте мысленно на одну чашку весов кирпич, а на другую – полкирпича и гирю в 1 кг (как по условию задачи). Теперь так же мысленно уберите гирю. Что надо поставить вместо нее, чтобы весы остались в равновесии?

Разумеется, еще полкирпича (рис. 3.21).

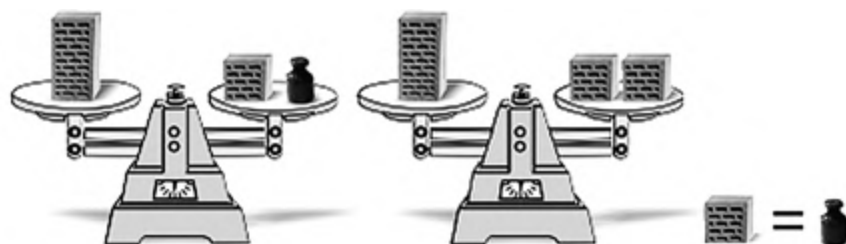


Рис. 3.21

Такая замена нас убедит, что полкирпича имеет ту же массу, что и килограммовая гиря. Если полкирпича весит 1 кг, то целый кирпич – 2 кг.

Не самые удобные запасы

Основой промышленного синтеза громадного числа органических соединений, а также базой для производства полимеров служит главный сырьевой источник – нефть, не менее значим также природный газ, использование которого для процессов органического синтеза предпочтительнее, но пока менее развито. Третий широко известный источник углерода – каменный уголь.

К сожалению, следует признать, что природа заготовила для нас запасы углерода не в самом удобном виде. Известно, что чем инертнее вещество, тем оно лучше сохраняется, и именно потому существуют большие запасы нефти в земной коре. Нефть почти на 80 % состоит из насыщенных углеводородов – парафинов (в их названии содержится указание на химическую инертность: *parum affinis* – лишенный сродства) и нафтен (циклических углеводородов).

Возможно, некоторые полагают, что нефть и газ не такие уж инертные вещества, они же очень легко сгорают. Этот процесс полезен с точки зрения энергетика, но химик считает, что сжигание – это разрушение, а не созидание полезных веществ.

Если мы хотим использовать нефть и газ как сырье для синтеза, то должны научиться превращать исходные углеводороды в соединения с реакционноспособными группами. Для этого необходимо уметь разрывать связи $C-H$ и $C-C$ (рис. 3.22).

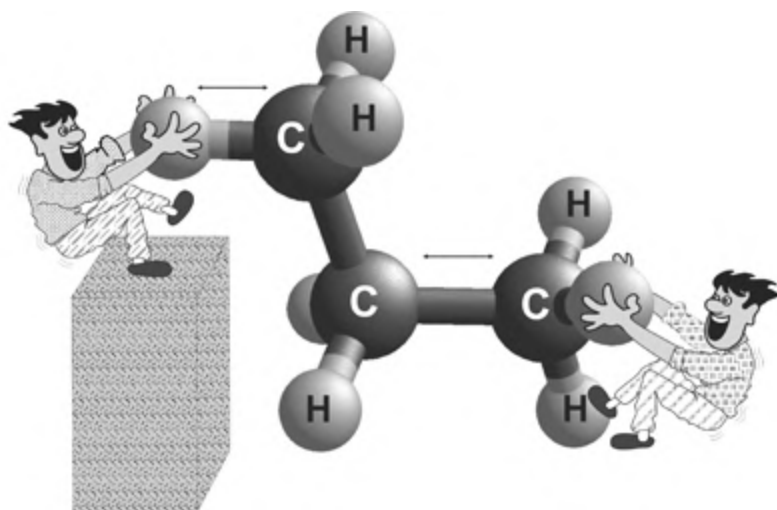


Рис. 3.22

На сегодня существуют достаточно хорошо разработанные методы таких превращений, однако большинство из них, такие, например, как крекинг (разрыв связи $C-C$) или галогенирование (разрыв связи $C-H$), очень энергоемки и неселективны (неизбирательны), они дают широкий набор различных продуктов.

Итак, существует потребность в деликатной и селективной переработке углеводородов в различные полезные продукты. Решить проблему может катализ, который в химии сравним с современными хирургическими инструментами в медицине. Речь идет не о скальпеле, а скорее об эндохирургических методах, позволяющих проводить операцию, не вскрывая брюшную полость, а подводя инструмент к нужному месту по кровеносным сосудам.

Удачный выбор объекта – половина успеха

Исследования прежних лет показали, что каталитическое расщепление связи С – Н можно осуществить в присутствии комплексов благородных металлов, и потому до определенного момента ученые полагали, что справляться со столь трудной задачей могут только соединения подобных металлов (родий, рутений, платина).

Интенсивные исследования комплексов переходных металлов косвенно указывали на то, что в первую очередь интересны в этом отношении элементы IV группы Ti, Zr и Hf, однако их каталитическая активность должна проявиться только в том случае, если они находятся в низкой степени окисления (ниже четырех). Основная трудность состоит в том, что в низких степенях окисления эти металлы крайне нестабильны. Опыт работы с благородными металлами в этом случае использовать не удастся, поскольку у элементов IV группы химия несколько иная.

Конструирование нужной молекулы – процесс увлекательный, требующий знаний, воображения и настойчивости. Познакомимся с тем, как решал поставленную задачу профессор Д.А. Леменовский (рис. 3.24), работающий на химическом факультете МГУ.

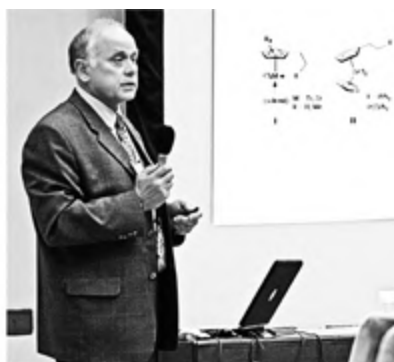


Рис. 3.24. ПРОФЕССОР Д.А. ЛЕМЕНОВСКИЙ

Вначале были получены циклические лиганды C_5H_5 , содержащие нужные хелатные «хвосты», на концах которых расположены O, N, S, или P, они должны координировать центральный атом металла и тем

самым защитить его. Получение таких молекул было результатом заранее тщательно продуманных трех- или четырехстадийных синтезов.

В качестве каталитического центра был выбран цирконий, поскольку в этом случае можно было ожидать более высокую активность, что, впрочем, не означает, что исследования Ti и Hf менее интересны. Присоединение лиганда к атому металла традиционное – взаимодействием литийпроизводного цикла C_5H_5 с галогенидом металла $ZrCl_4$. При замещении одного атома Cl у Zr происходит образование полусэндвича (однослойный бутерброд), а при замещении следующего – полный сэндвич (двухслойный бутерброд) (рис. 3.25).

Именно такая простая реакция приводит к сэндвичевым соединениям, где атом металла связан не с конкретным углеродным атомом в лиганде, а со всем циклом сразу; в данном случае все определяет химическая природа лиганда. Обратите внимание, циклопентадиенильные циклы расположены у атома циркония не параллельно, они приоткрывают металл «с одного бока», приглашая к цирконии хелатные группы или иные реагенты.

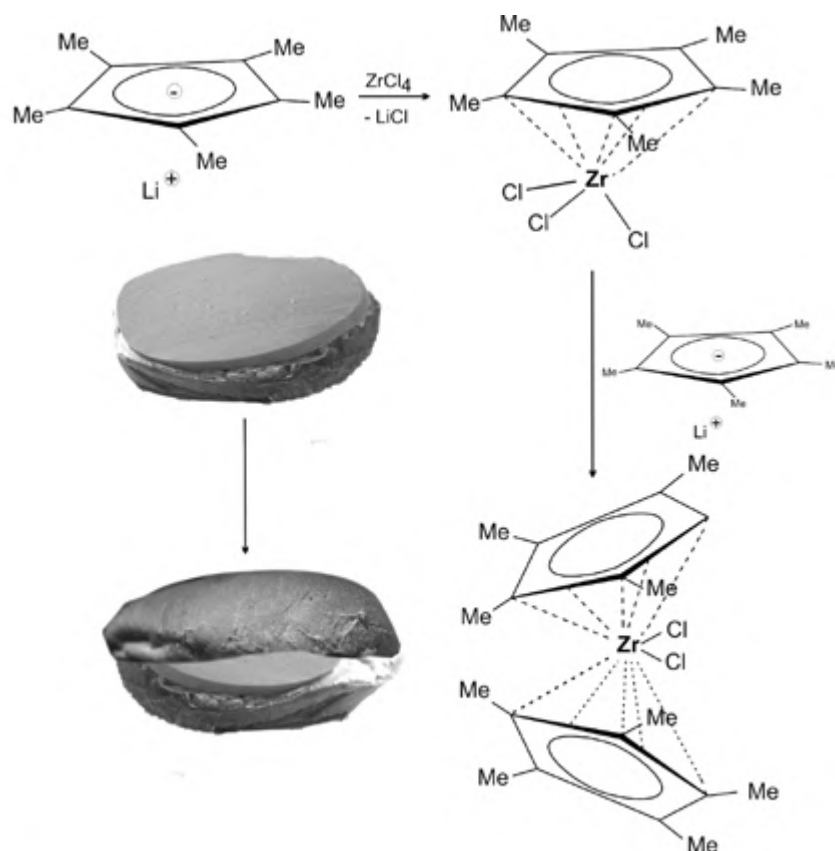


Рис. 3.25

Поскольку речь идет о новых соединениях, то невозможно заранее угадать, насколько плотно следует укрывать атом Zr , чтобы защитить его от возможного окисления, вполне вероятно, что одной хелатирующей группы будет вполне достаточно, а потому следовало запланировать различные варианты. Можно, например, синтезировать полусэндвич с одним C_5H_5 -циклом, а из полусэндвича можно также получить «полные» сэндвичи, причем с одной или двумя хелатирующими ветвями (рис. 3.26).

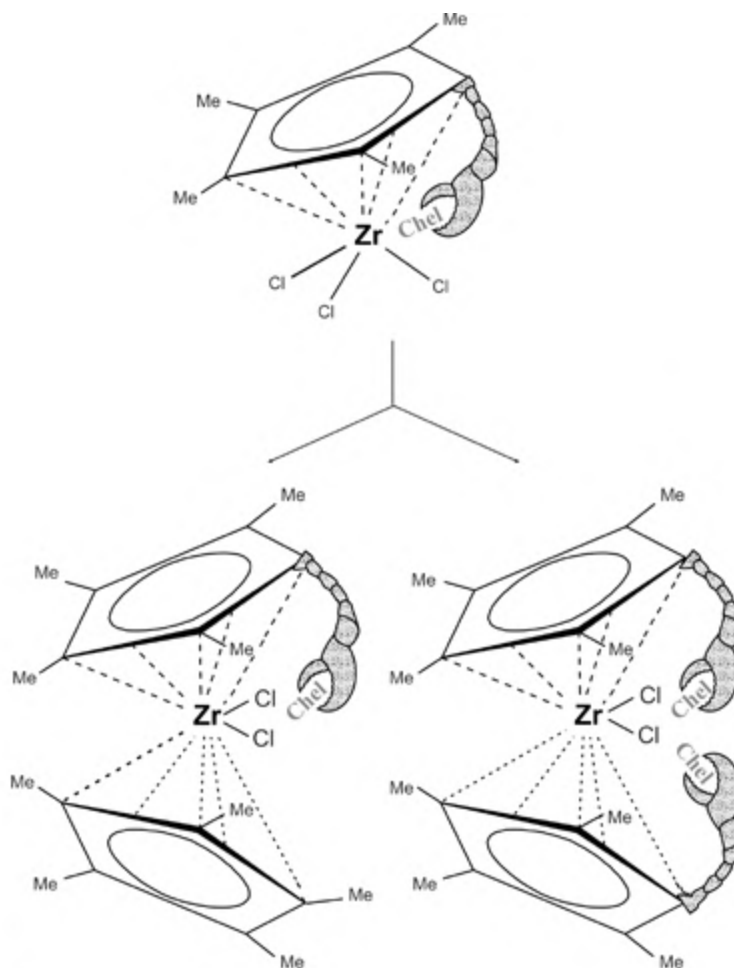


Рис. 3.26

Далее в рисунках будем обозначать метильные группы у циклического лиганда упрощенно, в виде валентных черточек (не указывая символ Me).

«Примерив» разнообразное облачение, цирконий обнаружил особенности своего характера. В полностью завершенных сэндвичах (с двумя циклическими лигандами) цирконий чувствовал себя вполне комфортно и не проявлял интереса к хелатирующим группам, двух присоединенных атомов хлора ему было вполне достаточно.

Атом отвечает на вопросы

Пройденный этап – это половина работы: получены соединения с хелатной защитой, но пока атом циркония не надо защищать, поскольку он находится в своей «любимой» степени окисления Zr^{4+} . Впереди более интересный этап – восстановление полученных комплексов, т. е. превращение Zr^{4+} в Zr^{2+} , для этого у него необходимо забрать два атома Cl. Именно Zr^{2+} будет, как ожидается, очень активным и сможет разрывать различные связи. Восстановление проводили амальгамой магния (сплав Mg и Hg), этот реагент легко забирает атомы Cl от Zr^{4+} , превращая его в Zr^{2+} . Забегая вперед, можем сказать, что цирконий полностью оправдал проявленный к нему интерес, а в некоторых случаях сумел удивить.

Одно свойство циркония проявилось сразу: образующийся при восстановлении Zr^{2+} крайне неустойчив, стремится перейти в исходное состояние Zr^{4+} и использует для этого все, что находится рядом, т. е. в первую очередь расположенные рядом группы Chel.

В том случае, когда Chel = OMe, цирконий отрывает метильную группу от атома кислорода и присоединяет ее к себе, как и наполовину освободившийся атом кислорода, т. е. заполняет те пустые места, на которых ранее находились атомы Cl (рис. 3.27).



Рис. 3.27

В тех случаях, когда Chel = SMe, цирконий присоединяет два атома серы и делает все крайне энергично. На это указывает одно обстоятельство: две освободившиеся метильные группы,

взаимодействуя с амальгамой магния, образуют реактив Гриньяра MeMgCl как побочный продукт реакции (указан под стрелкой). Можно себе представить, сколь энергетически выгодно присоединение к цирконию двух атомов серы, если при этом дополнительно образуется исключительно реакционное вещество – реактив Гриньяра (рис. 3.28).

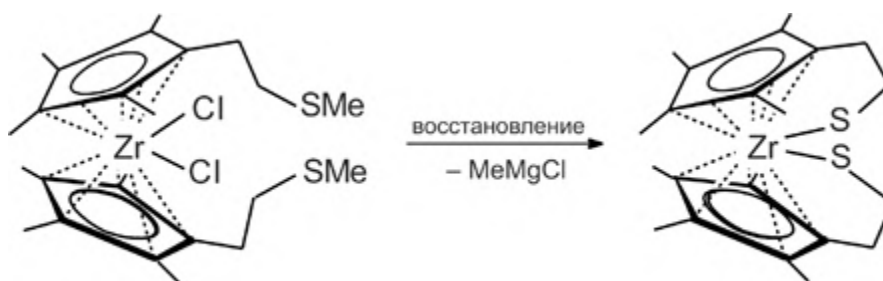


Рис. 3.28

В том случае, когда $\text{Chel} = \text{NMe}_2$, цирконий демонстрирует иное поведение: он не отрывает метильную группу от азота, а разрывает связь $\text{C} - \text{H}$ именно в этой метильной группе (рис. 3.29).



Рис. 3.29

Это уже достаточно близко к поставленной цели, но все же метильная группа у азота не аналогична той же группе в углеводородах.

Наиболее интересные превращения можно наблюдать при восстановлении комплексов, где $\text{Chel} = \text{PMe}_2$. Цирконий не стал

привлекать для взаимодействия метильные группы, связанные с фосфором, а использовал другую метильную группу, ту, что находится рядом – в обрамлении цикlopентадиенильного цикла. В данном случае произошел разрыв «настоящей» связи С – Н.

Интересно, что здесь хелатная группа работает по прямому назначению: не участвует в реакциях с цирконием, а только прикрывает его, заполняя координационную сферу металла (координационная связь обозначена пунктирной стрелкой на рис. 3.30).

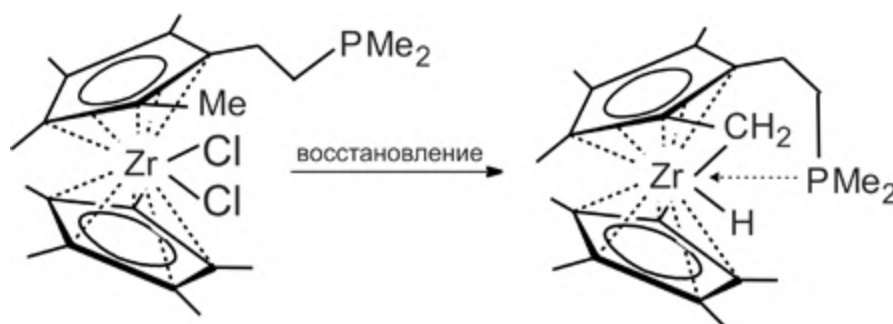


Рис. 3.30

Все рассмотренные превращения показывают, что комплексы Zr^{2+} неустойчивы и переходят в соединения Zr^{4+} , реагируя с теми группами, которые ему услужливо протягивают «клешни», или привлекая метильные группы CH_3 у цикла.

Тем не менее уберечь от взаимодействия Zr^{2+} все же возможно, когда атом циркония ничего не присоединяет к себе, а лишь подтягивает хелатные группы. Это удалось реализовать, когда для восстановления было взято соединение не с одной, а с двумя «клешнями», содержащими PMe_2 . Степень окисления циркония в исходном и конечном соединении указана римскими цифрами, стоящими у символа Zr (рис. 3.31).

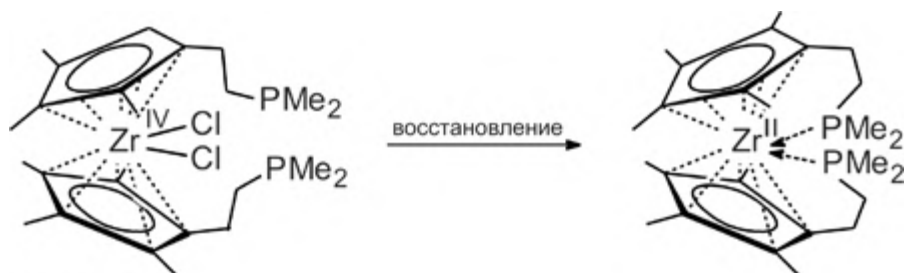


Рис. 3.31

Теперь поведение восстановленного циркония в общих чертах понятно. Действительно, как следует из всего рассмотренного выше, единственная метильная группа в хелате, которую цирконий «не трогает», – та, что связана с фосфором.

Итак, цирконий вполне успешно начинает вторгаться в область, где уверенно лидировали благородные металлы, и при этом он демонстрирует большие возможности: восстановленные комплексы циркония могут разрывать связи O – C, S – C, C – H. В этом весьма представительном наборе не хватает, пожалуй, только связи C – C, но можно полагать, что будут найдены способы решить и эту проблему. Обратите внимание, как своеобразно поставил эксперимент автор работы. Он «протягивал» атому циркония различные группы и наблюдал, что он с ними делает, причем все происходило в пределах одной молекулы. Это напоминает кормление аквариумной рыбки, когда владелец хочет выяснить, какую пищу она предпочитает.

Далее следует научиться проводить превращения не с группами, входящими в состав комплекса (не внутримолекулярно), а с реагентами, приближающимися к комплексу извне (рис. 3.32).

Как это часто бывает, полученные результаты сами формулируют новые задачи, что вносит некоторый азарт в исследование и делает его интереснее.

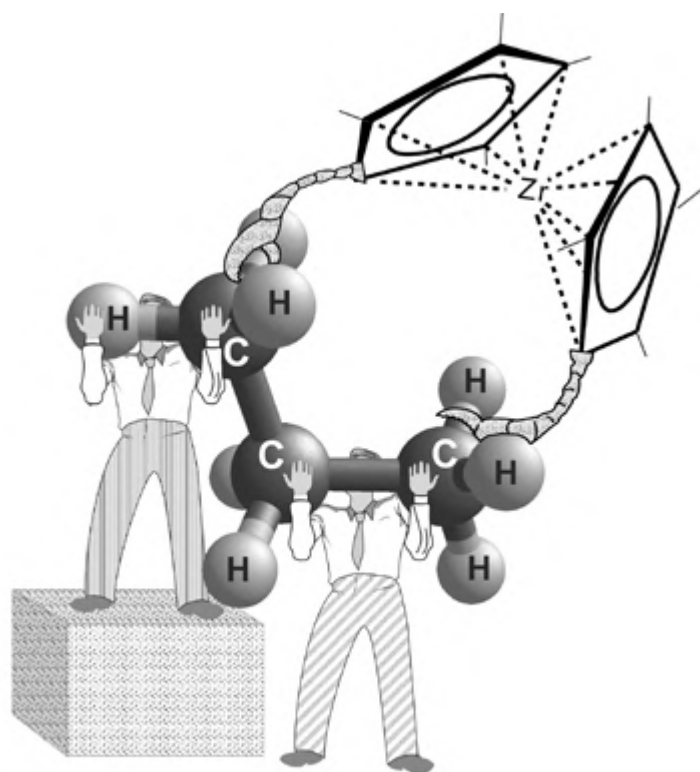


Рис. 3.32

Каталитические этюды

*Просто не хочется верить,
что целое не знакомо
со своими частностями.*

Е. ЛЕЦ

Современное учение о катализе представляет собой гигантское живописное полотно, на котором с большого расстояния можно различить два частично пересекающихся сюжета. Первый рассматривает процессы, с помощью которых химики стремятся научиться делать то, что давно умела делать природа. Речь идет в первую очередь о синтезе разнообразных органических веществ, получаемых живыми организмами буквально из земли, воды и воздуха. Не пытаясь в точности воспроизвести природу, наши великолепные предшественники достигли многого, особенно при получении лекарственных веществ и различных биологически активных препаратов.

Теперь мы переходим ко второму сюжету упомянутой картины. Он охватывает те процессы, которые природа делать не умеет, скорее всего, за ненадобностью: например, ни в органическом, ни в минеральном мире мы не встречаем процессов хлорирования, нитрования, полимеризации и т. п. Однако реакции такого типа крайне необходимы для получения многих продуктов, без которых современная цивилизация обойтись не может. О нескольких небольших зарисовках, дополняющих эту часть большой картины, далее пойдет речь.

Как преодолеть узкое место?

Модифицированием свойств натурального каучука химики занялись довольно давно. Один из самых удачных результатов был получен, когда в молекуле изопрена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (мономер, из которого образуется натуральный каучук) метильную группу заменили хлором $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$, получив хлоропрен (рис. 3.33).

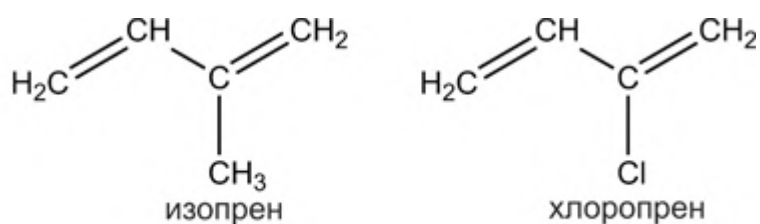


Рис. 3.33

Полимерный хлоропрен, называемый обычно хлоропреновым каучуком, исключительно устойчив к действию бензина и масел. Получают хлоропрен по следующей цепочке процессов: вначале галогенируют бутадиен (углеводород с двумя двойными связями), при этом одна из двойных связей раскрывается, присоединяя два атома хлора, в результате возникают два продукта: а) симметричный, у которого атомы хлора расположены на концевых атомах углерода, и б) несимметричный, когда атомы хлора находятся у соседних атомов углерода (рис. 3.34).

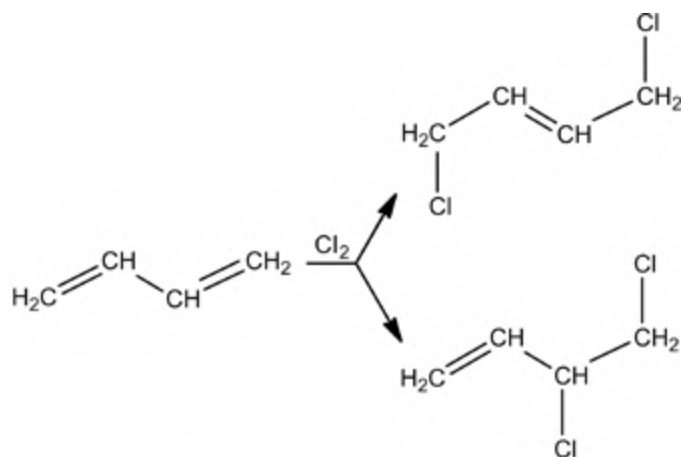


Рис. 3.34

Симметричный продукт для получения хлоропренового каучука не годится, нужен только несимметричный. От него отщепляют HCl действием щелочи, при этом возникает новая двойная связь – образуется хлоропрен, который затем полимеризуют с получением хлоропренового каучука (рис. 3.35).

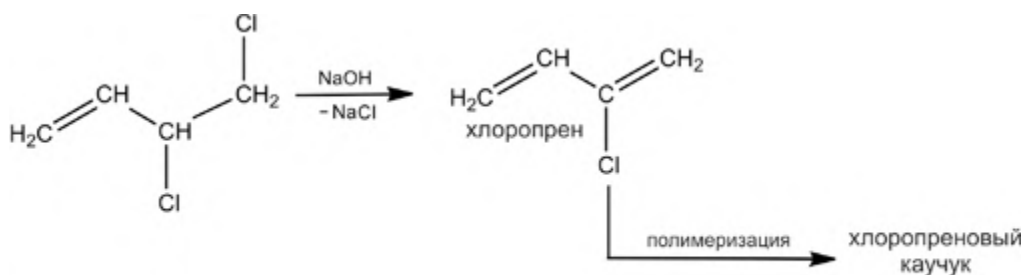
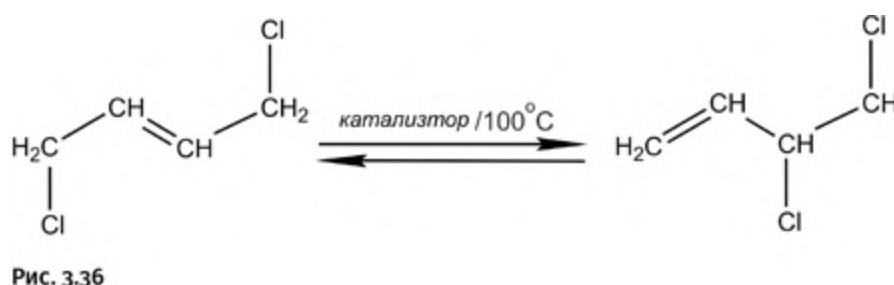


Рис. 3.35

На всех стадиях, кроме самой первой, выход составляет 95–98 %, узкое место – первая стадия (результат галогенирования), поскольку несимметричный продукт, необходимый для дальнейших превращений, образуется в количестве почти вдвое меньшем, чем симметричный. В связи с этим в технологическую цепочку включают еще одну стадию, которая позволяет симметричное соединение перевести в несимметричное. Фактически это изомеризация, но провести ее можно только в присутствии катализатора, потому

процесс и называют каталитической изомеризацией. Процесс обратимый, что обозначено сдвоенными стрелками. Таким образом, 100 %-ное превращение осуществить невозможно, система дойдет до равновесия, и образуется смесь обоих соединений, что уже неплохо, так как часть нужного продукта мы все же получим (рис. 3.36).



Катализатор не может сдвинуть равновесие: если в его присутствии увеличивается скорость прямой реакции, то соответственно возрастает скорость и обратного процесса. Таким образом, задача катализатора – ускорить обе реакции одновременно, т. е. сократить время, необходимое для достижения равновесия. Далее задача решается чисто технически: после того как равновесие достигнуто, из реакционной массы отгоняют несимметричный продукт, а в оставшейся реакционной смеси вновь восстанавливается его равновесная концентрация. Чем быстрее с помощью катализатора достигается равновесие, тем лучше работает катализатор и, следовательно, тем эффективнее процесс.

Применяемые для этого катализаторы – нафтенат меди либо ее галогенид – малоэффективны и довольно быстро теряют активность. В поисках новых катализаторов ученые обратились к металлоорганосилоксанам – соединениям, содержащим группировки – $\text{RSi} - \text{O} - \text{M} - \text{O} - \text{RSi} - \text{O} -$. Они привлекательны тем, что позволяют вводить в их структуру различные атомы металлов, плавно регулируя атомное соотношение M/Si , кроме того, они

растворимы в большинстве органических растворителей, что увеличивает диапазон их использования.

Металлоорганосилоксаны, содержащие фрагменты – SiR – O – M–, в роли катализаторов ранее не изучались в процессах такого типа, но они оправдали возлагаемые на них надежды: конверсия (степень превращения) симметричного продукта в несимметричный (в течение 1 часа) составила 72 %, что почти в четыре раза выше, чем на использованных прежде катализаторах.

Наиболее заметное отличие нового катализатора от изученных прежде – исключительно высокая стабильность каталитических свойств: многократное использование такого катализатора (6–10 раз) не приводит к заметному снижению его активности.

Галогенировать без элементарного галогена

Хлорсодержащие углеводороды служат исходными соединениями при получении самых разнообразных органических веществ, в связи с чем галогенирование входит в круг многотоннажных процессов органического синтеза, однако такие процессы экологически неблагоприятны из-за использования элементарного хлора.

Существуют иные пути получения хлоруглеводородов: например, обменное галогенирование CCl₄ с алканами, когда алкан «забирает» хлор у хлорсодержащего соединения (рис. 3.37).

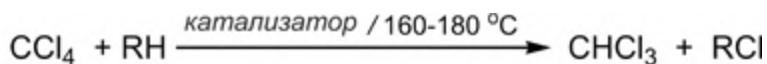


Рис. 3.37

Взаимодействие пары реагентов декан C₁₀H₁₂ – четыреххлористый углерод CCl₄ катализируют различные комплексы меди, однако в процессе работы они быстро теряют активность. Медьсодержащий силоксан по каталитической активности заметно уступает комплексам меди (в 4–5 раз), но превосходит по

стабильности каталитических свойств, его активность практически не снижается после пятикратного использования, в то время как эталонный катализатор полностью теряет работоспособность в течение одного цикла.

Подробное изучение процесса показало, что увеличение содержания катализатора не приводит к существенному возрастанию конверсии (превращение исходного соединения в конечный продукт). То же самое наблюдали в другом похожем процессе.

Если катализатор не ведет к селективности

В процессе обменного галогенирования хлор присоединяется к любому из атомов углерода в декане, в результате образуется смесь монохлорированных соединений (не затрагиваются практически лишь концевые CH_3 -группы). Такая низкая селективность (избирательность) обычно не удовлетворяет химиков, частично проблему можно решить, изменив строение исходного реагента. Если вместо алкана взять алкен (углеводород с двойной связью), то положение двойной связи само укажет то место, куда должен присоединиться Cl и, соответственно, фрагмент CCl_3 . Это было проверено с использованием октена $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$ (рис. 3.38).

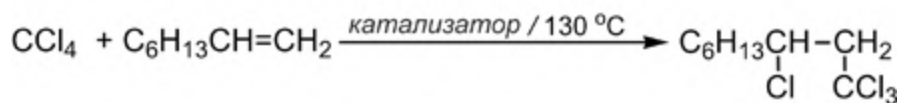


Рис. 3.38

Так же, как в предыдущих двух процессах, катализатор сохранял стабильность каталитических свойств при многократном использовании. Интересно, что вновь подтвердилось отмечавшееся

явление: максимальная активность катализатора (определяемая как степень превращения, приходящаяся на один каталитический центр) наблюдается только при очень малом его содержании.

Явно прослеживалась закономерность, с которой необходимо было разобраться. Это нельзя было объяснить тем, что часть каталитических центров находилась в глубинных слоях катализатора и была недоступна для процесса. Объяснение получили при изучении особенностей строения самого катализатора, о чем речь пойдет ниже.

Обходной маневр

То, что заметная часть атомов меди оказывается «выключенной» из каталитического процесса, удалось объяснить с помощью магнитных измерений и спектральных исследований исходных металлоорганосилоксанов. Выяснилось, что значительная часть атомов металла связана в межцепные координационные кластеры. Металл стремится заполнить свою координационную сферу, привлекая атомы кислорода соседних фрагментов – Si – O – M– (координационные взаимодействия показаны пунктирными линиями на рис. 3.39).

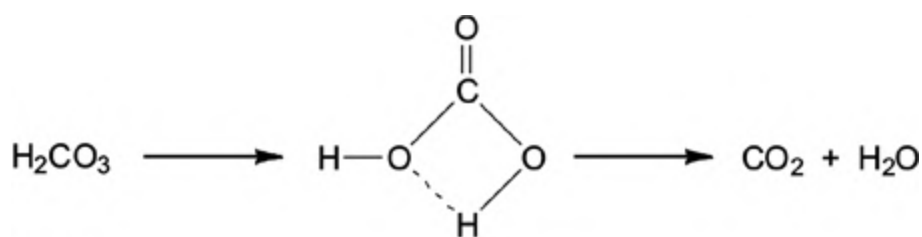


Рис. 4.2

В результате атом Си оказывается координационно-насыщенным и его взаимодействие с реагентом CCl_4 затруднено. Как предотвратить образование межцепных кластеров? Можно, например, «укрыть» металл каким-либо лигандом, что, безусловно, затормозит межцепную координацию, но не поможет решить основную задачу – лиганд в свою очередь затруднит приближение реагента. Все же решение удалось найти, когда привлекли к участию органическую группу, связанную с кремнием. Жесткая и малоподвижная фенильная группа, обрамляющая кремний в исследованных металлоорганосилоксанах, не может препятствовать координационному взаимодействию атомов меди в соседних цепях. Если заменить фенильную группу Ph нонильной C_9H_{19} , то ситуация меняется (сетчатая поверхность на рис. 3.40 условно обозначает так называемые ван-дер-ваальсовы радиусы – ту часть пространства,

которую реально занимает фрагмент молекулы).

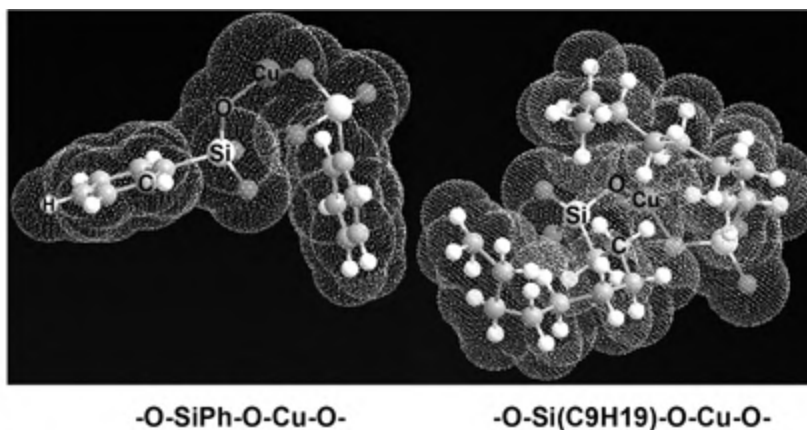


Рис. 3.40

Объемистая алифатическая группа эффективно препятствует координационному взаимодействию атомов меди в соседних цепях, «окутывая» металлические центры, но в реакционной среде она обладает подвижностью и не препятствует приближению реагента CCl_4 к каталитическому центру. Таким образом, четыреххлористый углерод может отодвинуть нонильную группу и приблизиться к каталитическому центру, но этого не может сделать атом меди в соседней цепи.

Результаты экспериментов оказались весьма убедительными: при каталитическом присоединении CCl_4 к октену-1 активность медьсилоксанов, обрамленных нонильными группами, оказалась вдвое выше, чем у медьфенилсилоксанов.

Автор работ, о которых здесь было рассказано, – профессор В.В. Смирнов (рис. 3.41), работавший на химическом факультет МГУ. Он любил повторять: «Найти катализатор – половина дела. Не менее важно научиться им управлять».



Рис. 3.41. ПРОФЕССОР В.В. СМІРНОВ (1946–2009)

То живописное полотно, о котором мы говорили в самом начале этой главы, постоянно расширяется и дополняется, что не мешает нам смотреть с интересом на всю картину в целом, а также всматриваться в ее отдельные фрагменты, наблюдая за тем, как развивается замечательная область химии, именуемая катализом.

Катализатор-«дирижер»

*Дирижеру-то хорошо –
он не видит публику.*

АНДРЕ КОСТЕЛАНЕЦ

Катализаторы не только умеют ускорять реакцию и направлять ее по нужному пути. Есть класс катализаторов, которые могут в процессе синтеза соединять фрагменты молекул, располагая их в пространстве строго определенным образом, их называют стереоспецифическими, иначе говоря, они строго ориентируют складываемые «кирпичики».

Одно из самых впечатляющих достижений в этой области привело к тому, что липкое пластичное вещество, которое почти никого не интересовало, удалось изменить таким образом, что оно в виде прочного материала вошло в нашу повседневную жизнь и теперь его можно встретить буквально на каждом шагу.

Поговорим о полимерах, среди которых существует незримая конкуренция, впрочем, ее можно назвать своеобразной эстафетой. Полиметилметакрилат, получивший в быту название «оргстекло», уступил свое место поликарбонату, который оказался заметно менее хрупким, более устойчивым к механическим воздействиям и светостойким. Другой пример – фенольные смолы, бывшее долгое время незаменимыми при изготовлении различных монолитных изделий, их постепенно стали вытеснять пресс-композиции на основе эпоксидных смол, армированных стекловолокном. Даже обычной резине, «царствовавшей» в течение полутора столетий, пришлось потесниться, во многих областях ее успешно заменяют полиуретаны, представляющие собой бензо- и маслостойкие полимеры, обладающие к тому же высокой износоустойчивостью. Из

полиуретанов изготавливают шины, конвейерные ленты, втулки, покрытия металлических валов, ролики в скейтбордах и практически не изнашивающиеся подошвы для обуви. На общем фоне этого состязания, результаты которого легко проследить по объемам мирового производства полимеров, заметен отчетливый лидер, о котором далее пойдет речь.

Учимся у природы

Человечество с древнейших времен использовало натуральные полимерные продукты: растительные и шерстяные волокна для тканей, выделанные шкуры животных, орудия труда из рога и кости, животные клеи и многое другое. Развитие полимерной химии позволило создать принципиально новые синтетические полимеры с разнообразными свойствами, однако постепенно выяснилось, что природные полимеры по некоторым свойствам ощутимо «обгоняют» синтетические. Например, натуральный каучук по механическим свойствам (прежде всего, по устойчивости к истиранию) заметно превосходил синтетические каучуки. Натуральные шелковые волокна, а также паутина, построенные из белковых молекул, по прочности намного превосходят синтетические полиамидные волокна.

Причина в том, что природные полимеры стереорегулярны, иными словами, звенья полимерной цепи ориентированы в пространстве относительно друг друга строго определенным образом. Рассмотрим стереорегулярность на примере полипропилена – $[-CH_2-CH(Me)-]_n-$, он представляет собой продукт полимеризации пропилена $Me(H)C=CH_2$, одного из самых известных олефинов (олефины – непредельные углеводороды, содержащие одну двойную связь между двумя атомами углерода).

Если полимерную углеродную цепь мысленно расположить в плоскости, то у боковых замещающих групп (Me и H) появляется возможность для различного пространственного расположения

относительно плоскости основной цепи. Попутно отметим, что у ближайшего «родственника» – полиэтилена – не может быть стереорегулярности, поскольку у каждого атома С одинаковые боковые группы – атомы Н. На рисунке 3.42 более толстыми линиями показано положение заместителей, направленных от плоскости рисунка к наблюдателю. Полимер, в котором все группы Me находятся по одну сторону плоскости, называют *изотактическим* (от греч. *isos* – одинаковый, *taksis* – расположение). Если замещающие группы Me, строго чередуясь, расположены то по одну, то по другую сторону плоскости, то полимер называют *синдиотактическим* (от греч. *syndyo* – вдвоем).

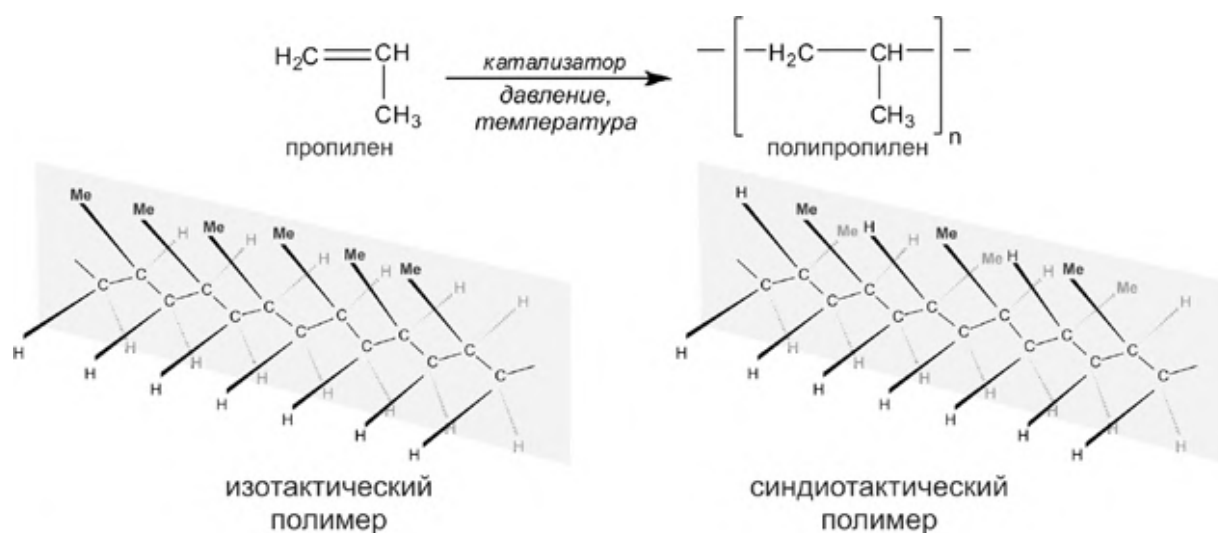


Рис. 3.42

И тот и другой полимер стереорегулярны, а полимеризацию, приводящую к таким полимерам, называют стереоспецифической. На первый взгляд может показаться, что все эти особенности строения имеют чисто научный интерес, поскольку состав полимеров полностью совпадает, однако практика показала – свойства изо- и синдиотактических полимеров заметно различаются, что определило и области их применения.

В том случае, когда боковые заместители ориентированы случайным образом, т. е. если стереорегулярность отсутствует, полимер называют *атактическим*. Такой полипропилен малопригоден для технических целей, это мягкий и липкий продукт, применяемый лишь для модификации различных битумных смесей или создания липкого слоя на поверхности всевозможных клеящих материалов.

Предыстория

Возникновение стереоспецифической полимеризации произошло в 50-х гг. прошлого столетия. Немецкий химик Карл Циглер изучал полимеризацию этилена в присутствии алкилов алюминия, при этом ему удавалось получать только короткоцепные молекулы (до 100 элементарных звеньев) из-за того, что одновременно протекала обратная реакция – расщепление полимерных цепей на фрагменты. Как это часто бывает, вмешался случай. Студент, помогавший Циглеру в работе, недостаточно тщательно вымыл перед опытом автоклав, в котором оказались следы коллоидного никеля, оставшиеся от предыдущего опыта по гидрированию. Результаты эксперимента, проведенного в «грязном» автоклаве, натолкнули Циглера на мысль, что на рост цепи при полимеризации могут влиять соединения переходных металлов. Добавляя в реакционную смесь небольшие количества солей переходных металлов, Циглер в результате одного из опытов обнаружил в автоклаве (по его словам) «большой кекс белоснежного полиэтилена». Это было выдающееся событие! Наиболее эффективной оказалась каталитическая композиция из тетрахлорида титана и триэтилалюминия $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, которая позволила проводить полимеризацию этилена при низких температуре и давлении.

В результате возникло новое промышленное направление – получение полиэтилена низкого давления (до 20 атм, при температуре 120 °C). Для сравнения укажем, что производившийся до этого полиэтилен высокого давления получали при 1500–3000 атм (!) и температуре 200–260 °C, его до сих пор применяют как упаковочный материал в виде пленки. В отличие от него, полиэтилен низкого давления обладает более высокой плотностью и прочностью, из него изготавливают трубы для канализации, дренажа и водоснабжения, а также теплоизолирующие материалы (вспененный полиэтилен).

Самое интересное, что необычные свойства новой каталитической системы этим не исчерпывались. В 1954 г. итальянский ученый Джулио Натта обнаружил, что катализатор такого же типа позволяет проводить стереоспецифическую полимеризацию, в процессе которой соединяемые звенья полимерной цепи располагаются в пространстве строго определенным образом. Циглеровский катализатор позволил Натте получить изотактический полипропилен. Термин «изотактический» предложила супруга Натты, профессор лингвистики, слово состоит из корней греческого языка и в вольном переводе означает «все на одной стороне». По аналогии были предложены названия и для других структур – «атактический» и «синдиотактический», которые сразу вошли в научную литературу. Изотактический полипропилен, в отличие от атактического – мягкого, липкого продукта, имеет высокую прочность и твердость, его стали широко использовать как конструкционный материал.

Итак, катализаторы Циглера – Натты открыли дорогу изотактическому полипропилену, ставшему тем самым лидером в мире полимеров, который был упомянут в начале. В сравнении с «ближайшим родственником» – полиэтиленом низкого давления – полипропилен имеет заметно более высокую механическую прочность, кроме того, он теплостоек (размягчение при 170 °C), имеет высокую стойкость к многократным изгибам и износостойкость, сравнимую с полиамидами (например, капроном).

Даже простое перечисление областей его применения производит впечатление. Полипропилен применяют в автомобилестроении для изготовления амортизаторов, деталей окон, сидений, а также бамперов и деталей кузова. В электронике и электротехнике из него формуют детали выключателей, корпуса телевизоров, телефонных аппаратов и т. д. Медицинские изделия – ингаляторы, одноразовые шприцы из этого полимера выдерживают горячую стерилизацию. В современной хозяйственной деятельности он незаменим как материал для труб внутренней канализации, горячего и холодного водоснабжения. Из полипропилена изготавливают ведра, тарные

ящики, кабины передвижных туалетов, мебель, бочки и детские игровые комплексы (горки-тоннели, городки).

В 1963 г. исследования Карла Циглера и Джулио Натты были удостоены Нобелевской премии. Во вступительной речи от имени Шведской королевской академии наук Арне Фредга сказал, что открытия Натты разрушили «монополию природы» в области полимеров, т. е. химики научились получать стереорегулярные полимеры, которые раньше умела делать только природа. Из этих слов можно сделать вывод, что основная доля славы досталась не Циглеру, а Натте, что в определенной степени можно признать справедливым. Согласитесь, что открытие стереоспецифической полимеризации производит большее впечатление, чем разработка полимеризации полиэтилена при пониженных температуре и давлении.

Ранее было сказано, что природные полимеры (белки, целлюлоза, натуральный каучук) стереорегулярны, но все они получены поликонденсацией – это взаимодействие реагирующих групп в соседних молекулах, в результате чего нарастает полимерная цепочка. В отличие от этого, Натте удалось создать стереорегулярные полимеры, которые образуются в процессе полимеризации, – это раскрытие кратных связей с последующим объединением соседних молекул в длинные полимерные цепи, Природа не умеет проводить подобные процессы, таким образом, Натта не только разрушил «монополию природы», он поднялся на ступень выше.

Сотрудничество Циглера и Натты сложилось драматически. Задолго до того, как Натта сделал свое важное открытие (синтез изотактического полипропилена), он заключил договор с химической фирмой Монтекатини, по которому готовил для работы в этой фирме выпускников политехнического института в г. Милане. Взамен фирма предоставляла Натте финансирование и дорогостоящее лабораторное оборудование. В 1952 г. Натта присутствовал во Франкфурте на лекции Циглера, он сразу оценил

достоинства нового катализатора полимеризации этилена и сумел убедить администрацию Монтекатини направить трех сотрудников для работы под руководством Циглера в г. Мюльхайм. Приобретенный сотрудниками опыт позволил Натте позже осуществить синтез изотактического полипропилена.

В 1954 г. Натта направил статью, описывающую полученные результаты, в один из самых престижных научных журналов – журнал Американского химического общества, но, поскольку Натта был связан деловыми отношениями с фирмой Монтекатини, он не мог разглашать некоторые детали технологии. В результате статья была отвергнута рецензентом, поскольку в ней отсутствовали многие важные детали катализа. Отвергнутая статья в соответствии с правилами поступила к главному редактору журнала П.Дж. Флори (химик-полимерщик, будущий лауреат Нобелевской премии 1974 г. по химии), который сразу оценил значение работы и разрешил публикацию статьи.

Направляя статью в печать, Натта учитывал интересы фирмы Монтекатини и потому не сообщил Циглеру, что ему удалось провести стереоспецифическую полимеризацию полипропилена. Естественно, Циглер был предельно этим возмущен: поскольку сотрудники Натты работали некоторое время у Циглера да и сам катализатор создал Циглер, он вполне мог рассчитывать, что о столь выдающихся результатах по крайней мере можно было бы ему сообщить. Так величайшее событие и в полимерной химии, и в науке о катализе было омрачено тем, что авторы открытия оказались в ссоре.

Из общих соображений понятно, что катализатор «вмешивается» в процесс присоединения мономера к растущей полимерной цепи, ориентируя его определенным образом. В общем виде это может быть представлено следующим образом: мономер присоединяется к растущей полимерной молекуле с помощью катализатора, при этом хвост самой молекулы постепенно «выползает» из реакционного комплекса, что напоминает «вытягивание» полимерной молекулы из

каталитического центра (рис. 3.43).

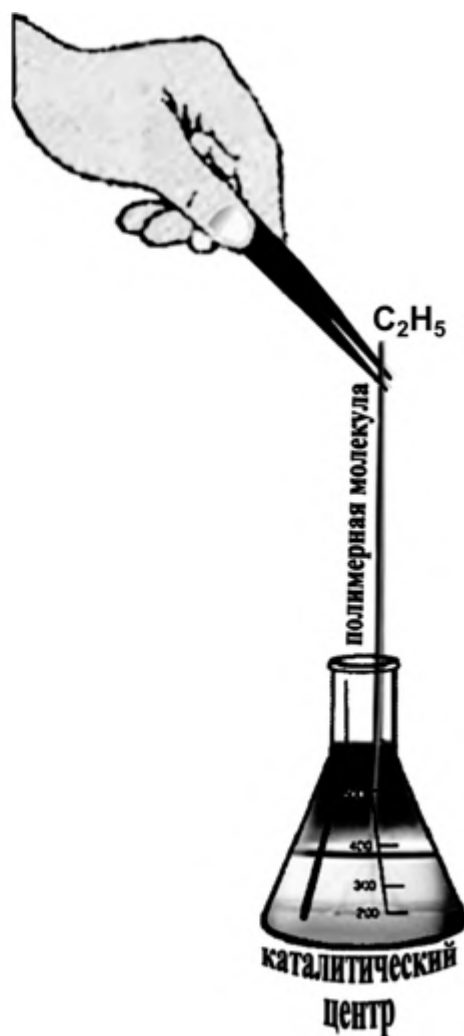


Рис. 3.43

Новые решения

С 60-х гг. XX в. началось триумфальное шествие катализаторов Циглера – Натты, сопровождаемое многочисленными модификациями и трансформациями этой каталитической системы. К настоящему моменту опубликовано несколько тысяч работ на данную тему, фактически их можно разделить на три этапа. На первом, сохраняя основной состав катализатора, проводили его модификацию различными основаниями, а также наносили на неорганические подложки: SiO_2 , Al_2O_3 , MgCl_2 . Это позволило заметно повысить активность и селективность (избирательность) катализаторов.

Затем началось массированное изучение металлоценовых катализаторов (рис. 3.44), термин «ценовые» взят от «родоначальника» соединений такого класса – ферроцена. Они представляют собой так называемые π -комплексы, в которых атом переходного металла координационно связан с ароматическими циклическими молекулами (лигандами), как правило расположенными в двух параллельных плоскостях, между которыми «зажат» атом металла. Изменяя природу лигандов в таких комплексах, можно управлять их каталитическими свойствами и тем самым изменять структуру образующихся полимеров. В то же время была найдена новая форма сокатализатора: вместо триалкилалюминия стали использовать высокоактивный метилалюмоксан – $[-\text{Al}(\text{Me})-\text{O}-]_n$, получивший в научной литературе вследствие его высокой значимости специальное сокращенное обозначение MAO (в русской и английской транскрипции пишется одинаково). Это соединение образуется в результате частичного гидролиза AlMe_3 .

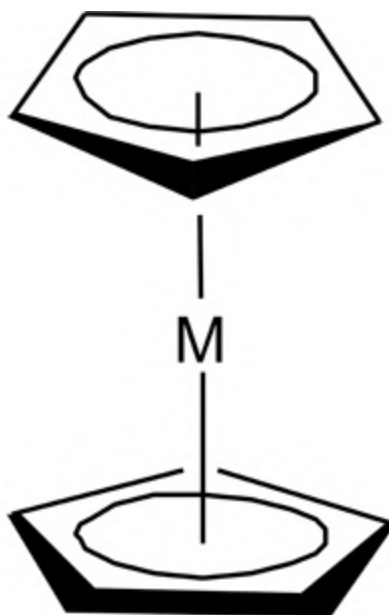


Рис. 3.44. СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОЦЕНА

Необычайно высокая эффективность MAO была обнаружена из-за небольшой экспериментальной оплошности. В 1975 г. немецкий химик В. Каминский для выяснения механизма катализа проводил ЯМР-спектральное изучение катализируемой системы $(C_5H_5)_2TiMe_2 + AlMe_3 + CH_2=CH_2$. Аспирант, готовивший смеси для измерений, не сумел полностью исключить попадание воздуха в образцы, в результате в спектрах ЯМР при $-40\text{ }^{\circ}C$ были обнаружены сигналы группировки $-CH_2-$, указывающие на присутствие молекул полиэтилена. Полимеризация, протекающая при столь низкой температуре, казалась невероятной. Детальное изучение позволило установить, что причиной исключительно высокой эффективности было наличие MAO, образовавшегося в незначительном количестве при гидролизе $AlMe_3$ от действия влажного воздуха. В результате MAO стали очень широко применять, активность каталитических систем на его основе на несколько порядков превосходит активность систем с $AlMe_3$. Это открыло широкую дорогу для использования металлоценовых катализаторов, которые в присутствии обычных алкилов алюминия работали неэффективно. В

результате каталитическую пару металлоцен – MAO стали использовать повсеместно.

Несмотря на указанные выше преимущества, металлоценовые катализаторы имеют ряд недостатков: синтез их достаточно сложен, кроме того, они не очень стабильны (особенно при высоких температурах), все это усложняет и удорожает производство полимеров.

Поэтому вскоре появился новый класс каталитических систем, получивших вполне естественное название «постметаллоценовые». Это клешневидные, называемые также хелатными, комплексы переходных металлов, где координационно связаны с металлом хелатирующие атомы N, O, S и др. (рис. 3.45).



Рис. 3.45. СТРОЕНИЕ ХЕЛАТНОГО (КЛЕШНЕВИДНОГО) КОМПЛЕКСА

Тем не менее полной смены эпох не произошло, металлоценовые катализаторы не уступили полностью дорогу постметаллоценовым системам, они «умели модифицироваться», появилось новое поколение металлоценовых катализаторов, так называемые анса-

комплексы (от греч. *анса* – петля). Это металлоцены, у которых два плоских лиганда, расположенных у металлического центра, дополнительно связаны перемычкой (рис. 3.46). В результате две плоские циклические молекулы, которые в обычных металлоценовых соединениях лежат в параллельных плоскостях, в случае анса-комплексов оказываются расположенными под углом друг к другу, что обеспечивает повышенную доступность каталитического центра, т. е. иона металла. Именно этот клиновидный тип катализаторов преимущественно использовали в работе, о которой ниже пойдет речь.



Рис. 3.46. Анса-металлоцен

Катализатор управляет полимеризацией

Ранее было сказано, что классические катализаторы Циглера – Натты приводят к изотактическому полипропилену. Новые металлоценовые катализаторы открыли дорогу синдиотактическому полипропилену, который долгое время не удавалось получать целенаправленно в качестве основного продукта. Одно из удачных решений было найдено профессором Д.А. Леменовским с химического факультета МГУ и кандидатом химических наук, ведущим научным сотрудником П.М. Недорезовой из Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук совместно с сотрудниками^[1].

Получению катализатора, естественно, предшествовало обсуждение вопроса, какую именно молекулу следует синтезировать. Решение принималось после анализа результатов предшествовавших работ, планирования конструкции самой молекулы и разбора возможных вариантов механизма катализа. В качестве катализатора использовали комплекс циркония, полученный взаимодействием замещенного флуорена с ZrCl_4 в присутствии BuLi . Сам каталитический комплекс имеет «клиновидную» форму, что обозначают термином «анса-комплекс». Углеродный мостик закрепляет эту конструкцию, «стягивая» с одной стороны фрагменты флуорена и цикlopентадиена, что делает «приоткрытой» противоположную сторону (рис. 3.47).

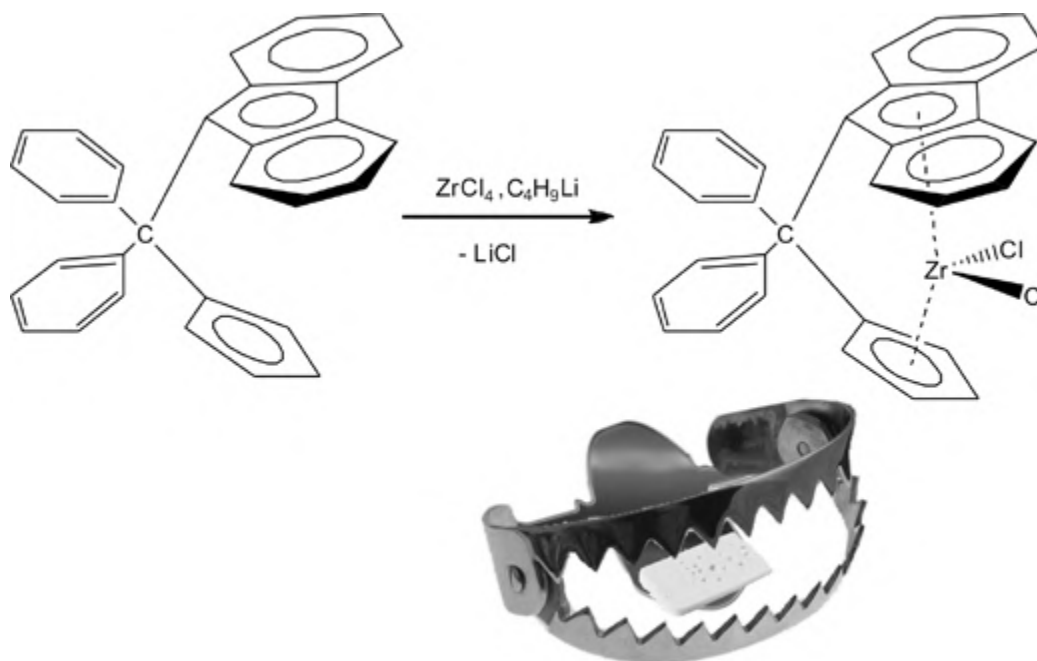


Рис. 3.47. КАТАЛИЗАТОР СИНДИОТАКТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

Напомним еще раз – это облегчает координацию мономера у каталитического центра, молекула отдаленно напоминает капкан, «ожидаящий «жертву, где атом металла играет роль приманки.

В качестве активатора использовали метилалюмоксан (МАО). В результате был получен синдиотактический полипропилен, по свойствам он заметно отличается от изотактического, его ударная прочность в восемь раз выше, а эластичность (степень возврата к исходному размеру после растяжения образца на 100 % и последующего снятия нагрузки) вдвое выше, чем у изотактического. Эластичность характеризует свойство твердого прочного материала противостоять ударам и вибрациям без образования трещин и сколов, иными словами, это пониженная хрупкость.

Один из недостатков широко применяемого изотактического полипропилена – постепенное растрескивание под действием солнечного света. Синдиотактический полипропилен лишен этого недостатка, более того, он устойчив к действию жесткого УФ-света и γ -излучения, что позволяет изготавливать из него медицинское оборудование, устойчивое к стерилизации. Таким образом, используя различные катализаторы, из одного и того же мономера можно получать полимеры, заметно отличающиеся по эксплуатационным свойствам. Можно предположить, что изотактический полипропилен постепенно передаст эстафету лидерства синдиотактическому.

От жесткого материала к каучуку

Возможности полипропилена, отмеченные при перечислении областей его применения, далеко не исчерпаны. Оказалось, что можно получить эластомерный (каучукоподобный) полипропилен. Для этого необходимо в первую очередь снизить степень кристалличности – этот термин требует некоторого пояснения. Стереорегулярные полимеры, как правило, содержат заметное количество упорядоченно расположенных участков полимерных молекул, именно они и образуют кристаллическую фазу, причем одна и та же макромолекула может проходить через кристаллические и аморфные области (рис. 3.48).

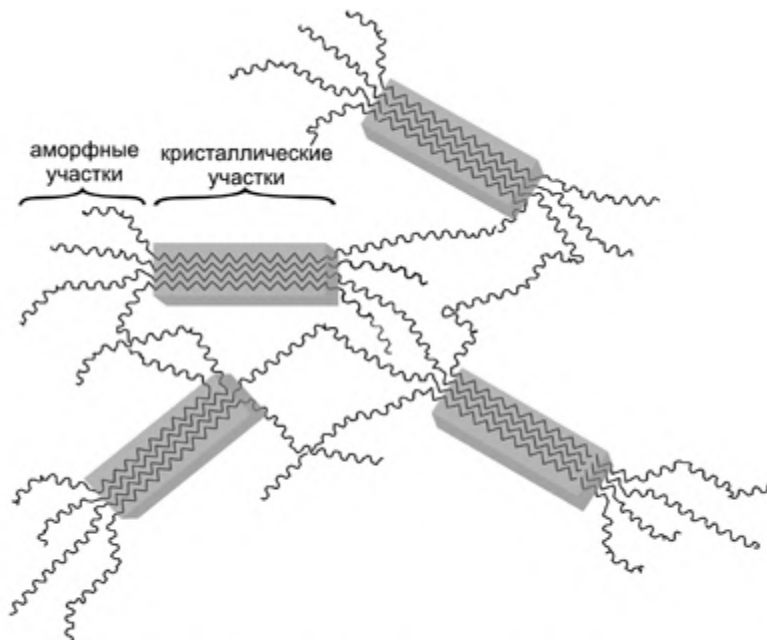


Рис. 3.48. СХЕМАТИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И АМОРФНОЙ ФАЗ В ПОЛИМЕРЕ

Для подобных полимеров существует такой параметр, как температура плавления кристаллической фазы, который отсутствует у аморфных полимеров. Кристаллическая фаза обычно обеспечивает повышенную прочность материала, однако в работе, о

которой идет речь, было намечено использовать эту фазу в несколько иной роли.

Успехи в регулировании структуры полимеров всегда связаны с разработкой новых катализаторов. Д.А. Леменовской и П.М. Некипелова использовали металлоценовые комплексы Zr и Hf (рис. 3.49). Они несколько усложнили архитектуру каталитических молекул: атомы Zr и Hf координационно связаны с двумя плоскими молекулами флуорена и замещенного индена, кроме того, присутствует дополнительный мостик с двумя атомами углерода. Такая молекула отдаленно напоминает капкан, «ожидающий» жертву, где атом металла играет роль приманки.

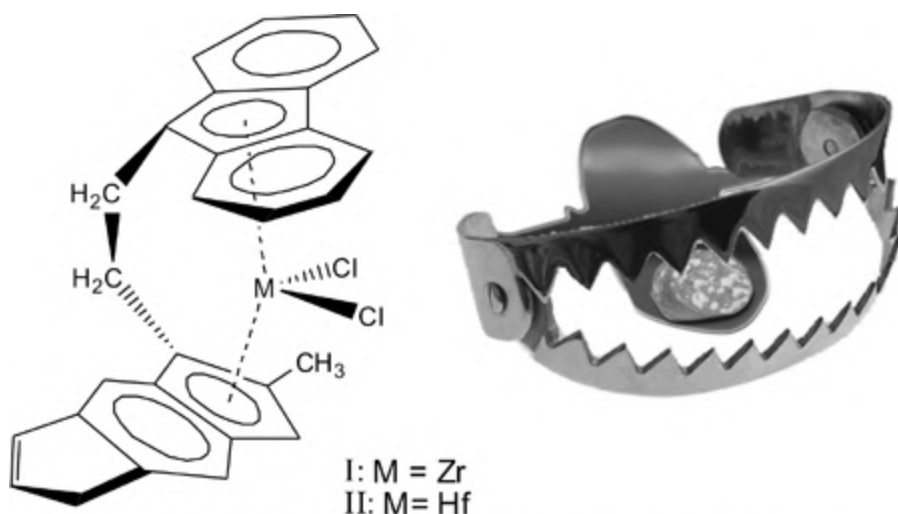


Рис. 3.49. МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Zr и Hf

В полученном полимере наиболее интересный параметр – степень кристалличности (по результатам рентгеновских исследований), она, как и ожидали, оказалась низкой – до 10 %. В результате полученные полимеры допускают удлинение на 500–960 % (т. е. растягиваются в 5–9 раз относительно исходной длины) и после снятия нагрузки практически возвращаются к исходному состоянию. Такие свойства называют высокоэластичностью, обладают ими только каучуки и резины. Читатель, возможно, захочет

возразить, что стальные пружины способны на то же самое. Но пружины – это изделия, а не материал, сравните два материала – стальную полосу и полосу из резины, и различие станет очевидным.

Важная деталь: присутствие незначительного количества кристаллических областей помогает растянутым молекулам после снятия нагрузки вернуться в исходное состояние и не «расползаться» (как это происходит у атактических полимеров), таким образом, кристаллические области играют роль сшивок. Напомним, что в обычных резинах сшивки, называемые также поперечными мостиками, создают при взаимодействии со специальными добавками в процессе вулканизации. Использование металлоценового катализатора позволило создать новый эластичный материал, причем на основе исходного мономера, из которого ранее получали только жесткие монокристаллические изделия.

Старый конь борозды не испортит

Существует давно известный полимер, который не собирается покидать беговую дорожку эстафеты и продолжает участвовать в состязаниях. Полистирол впервые был получен свыше 100 лет назад (точнее, в 1910 г.) при радикальной полимеризации стирола $\text{CH}_2=\text{CHPh}$. Это процесс, в котором активными центрами роста полимерной молекулы являются свободные радикалы. Полистирол – жесткий, хрупкий полимер с небольшой механической прочностью, невысокой химической стойкостью и низкой температурой размягчения (97 °C). Строение цепей атактическое, беспорядочно ориентированные фенильные группы затрудняют кристаллизацию, это классический аморфный полимер. Тем не менее по одному из параметров он заметно превосходит остальные полимеры: материаловеды называют его стопроцентным диэлектриком. Для снижения хрупкости проводят сополимеризацию стирола с бутадиеновым каучуком, получая так называемый ударопрочный

полистирол. Однако потенциал самого полистирола (без использования сополимеризации) далеко не исчерпан, широкие возможности открыли катализаторы полимеризации, позволяющие получать стереорегулярные полимеры.

При использовании катализаторов Циглера – Натты образуется изотактический полистирол, у которого все бензольные кольца расположены с одной стороны от плоскости полимерной цепи. Складывается впечатление, что классические катализаторы Циглера – Натты «умеют делать» только изотактические полимеры. К сожалению, в таком полистироле кристаллические области при нагревании становятся аморфными и все преимущества исчезают.

Зато превосходен синдиотактический полистирол, в полимерной цепи которого бензольные кольца чередуются по обе стороны плоскости полимерной цепи (рис. 3.50).

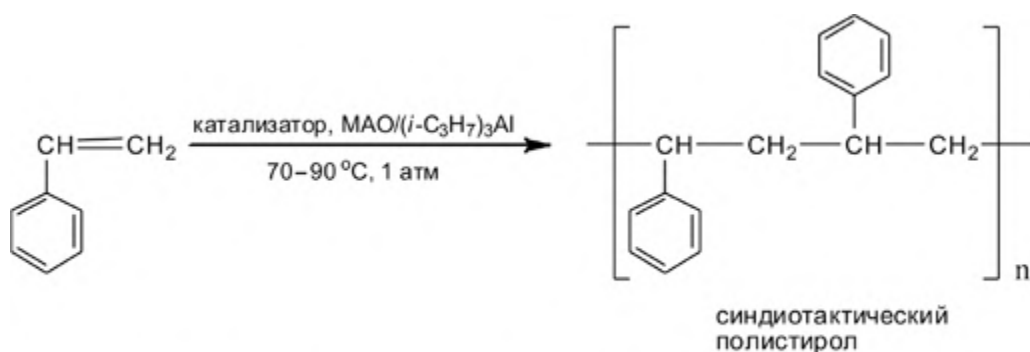


Рис. 3.50. Синтез синдиотактического полистирола

Это прочный, твердый и тугоплавкий полимер с температурой плавления кристаллических областей 270 °С. Для его получения были использованы постметаллоценовые катализаторы, синтезированные взаимодействием аминосодержащего двухатомного спирта с TiCl₄. Отличительная черта таких катализаторов – отсутствие связи металл – углерод, что обеспечивает их повышенную устойчивость к действию влаги и кислорода воздуха. Это клешневидные (хелатные) комплексы титана,

в которых два координационных места заняты атомами N, связанными с титаном донорно-акцепторными связями (на рис. 3.51 показаны стрелками).

Таким образом, переход от металлоценовых катализаторов к постметаллоценовым оказался результативным.

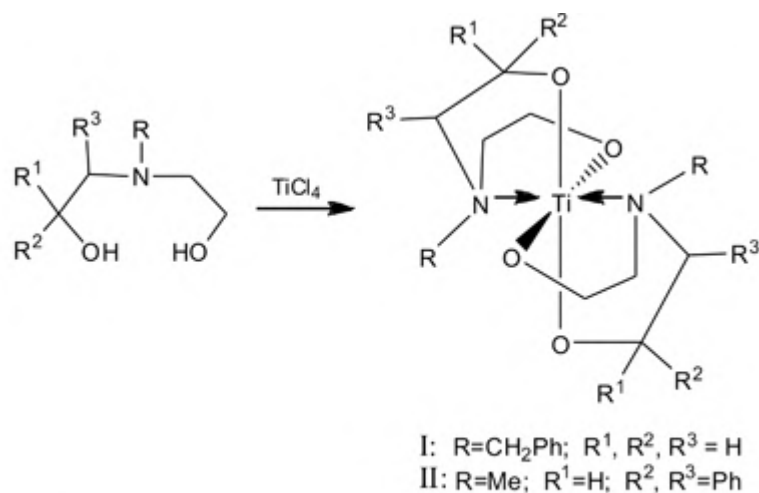


Рис. 3.51. ПОСТМЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА

Подводя итоги, отметим, что использование металлоценовых и постметаллоценовых катализаторов позволяет синтезировать полимеры с широким диапазоном свойств, а также варьировать жесткость и эластичность материала. Можно предположить, что эти катализаторы, «дирижируя» расположением звеньев в полимерной цепи, позволяют в будущем создавать целые «оркестры» новых, уникальных по свойствам материалов, которые сумеют занять лидирующее место в полимерной эстафете.

4

Корзина пестрых фактов

*Крохотный факт
стоит целого сонма
несбыточных грез.*

РАЛФ ЭМЕРСОН

Химия безусловно истинная наука, в ней много накопленных результатов, законов и правил, но всегда есть место неожиданностям. Бывает, что сложившиеся представления прочно укореняются в сознании и необычный факт, который не согласуется с общепринятыми понятиями, воспринимается с недоверием или как чудо. Все же у химиков хватает терпения, чтобы во всем разобраться и поставить все на свои места. Рассмотрим, как то, что казалось невозможным, все же удалось осуществить.

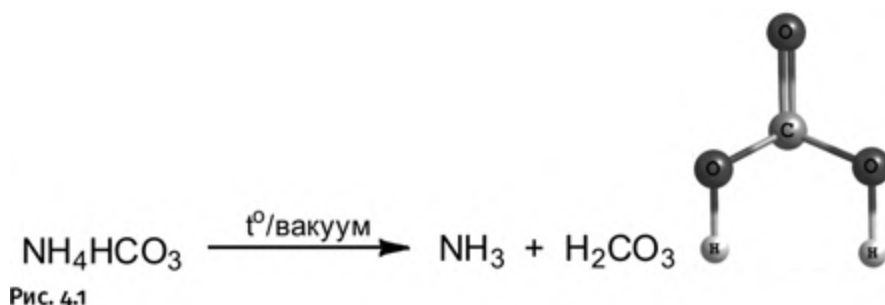
Исправим учебник химии

*Только не обещайте исправить
положение вещей,
а то опять каких-то вещей не
досчитаемся!*

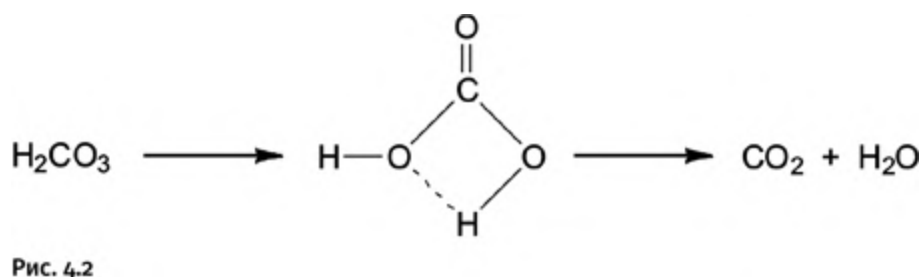
МИХАИЛ МАМЧИЧ

Сразу отметим, что этот случай – исключительно редкий. В учебниках содержатся знания, отшлифованные и проверенные десятилетиями, однако бывают сюрпризы. Например, известно, что угольная кислота H_2CO_3 в свободном виде не существует, она быстро распадается с образованием CO_2 и воды, что мы часто можем наблюдать, открывая газированные напитки. Вот цитата из учебника «Начала химии» (авторы Н.Е. Кузьменко, В.В. Еремин, В.А. Попков): «...свободная угольная кислота неизвестна, так как она неустойчива и легко разлагается...». Результат был проверен столь многократно, что не вызывал никаких сомнений, потому не будем никого укорять за ошибку, поскольку до определенного момента это считалось истиной. Современные исследования показали, что в это утверждение можно внести поправку.

Угольную кислоту H_2CO_3 как индивидуальное соединение удалось получить при нагревании в высоком вакууме бикарбоната аммония (рис. 4.1).



Стабильность чистой H_2CO_3 достаточно высока, она может возгоняться в вакууме, но ее разложение при нагревании все же возможно. При любом превращении реагирующие молекулы вначале образуют некое промежуточное соединение (так называемый переходный комплекс), которое затем распадается, образуя продукты реакции. Образование комплекса требует затрат энергии. Чем меньше эта энергия, тем легче проходит реакция. Разложение угольной кислоты при нагревании проходит через циклический переходный комплекс, образуемый четырьмя атомами O-C-O-H. Цикл возникает благодаря так называемой водородной связи между атомами O и H (на рис. 4.2 показана пунктиром): Энергия образования такого комплекса 184 кДж/моль.



В присутствии воды, т. е. при обычном способе получения угольной кислоты, легко образуется восьмичленный переходный комплекс с помощью тех же водородных связей при участии одной молекулы угольной кислоты и двух молекул H_2O . Энергия образования такого комплекса почти вдвое меньше, 100 кДж/моль,

и разложение проходит очень быстро (рис. 4.3).

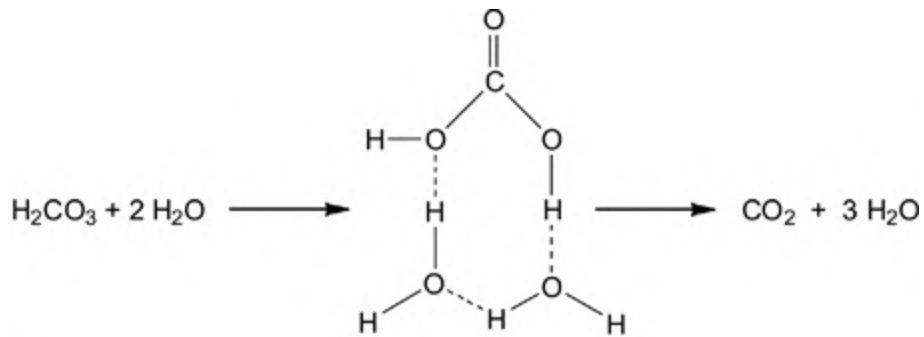


Рис. 4.3

Возможность существования угольной кислоты в свободном виде не только интересна, но и важна, это открытие позволило по-новому взглянуть на процесс дыхания. Полагают, что в живом организме угольная кислота, «оберегаемая» от разложения специальным ферментом, позволяет осуществлять быстрый перенос углекислого газа из клеток в кровь, а затем мы его выдыхаем через легкие.

Поскольку свободная угольная кислота получена и, естественно, изучен ее спектр, астрономы полагают, что теперь она может быть спектрально обнаружена в атмосфере планет Солнечной системы.

Полувековая иллюзия

Все иллюзия.

Конечно, и предыдущая фраза.

СТАНИСЛАВ ЕЖИ ЛЕЦ

С момента открытия в конце XIX в. благородных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe) они считались химически абсолютно пассивными и не способными вступать в какие-либо реакции, поэтому их называли инертными. Такая точка зрения продержалась вплоть до 1962 г., однако в результате работ канадского ученого Нила Бартлетта (рис. 4.4) эти представления пришлось пересматривать.

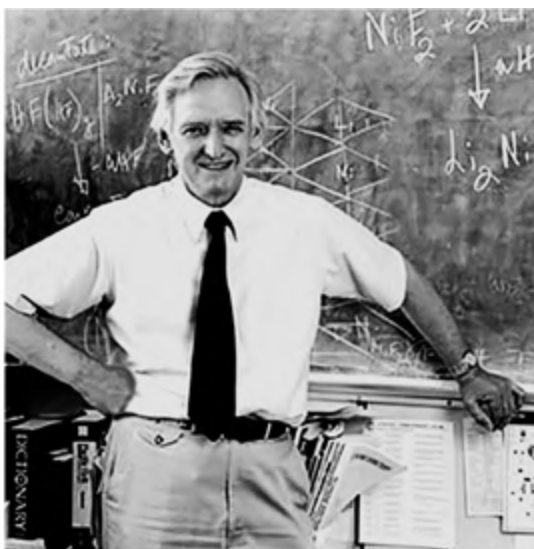


Рис. 4.4. Нил БАРТЛЕТТ (1932–2008)

Изучая соединение платины с фтором PtF_6 , Бартлетт обратил внимание на сильнейшие окислительные способности этого соединения, оно способно окислять даже молекулярный кислород,

который сам хороший окислитель. В результате получается соединение, в котором у кислорода изъят один электрон и он получает положительный заряд $O_2^+[PtF_6]^-$. Бартлетту пришла в голову интересная мысль: если гексафторид платины может оторвать электрон от кислорода, то он может проделать то же самое с ксеноном, поскольку, как уже было известно, для этого требуется несколько меньшая энергия, чем в случае кислорода. В результате опыта он получил сразу несколько химических соединений переменного состава, содержащих ксенон (рис. 4.5 и 4.6).

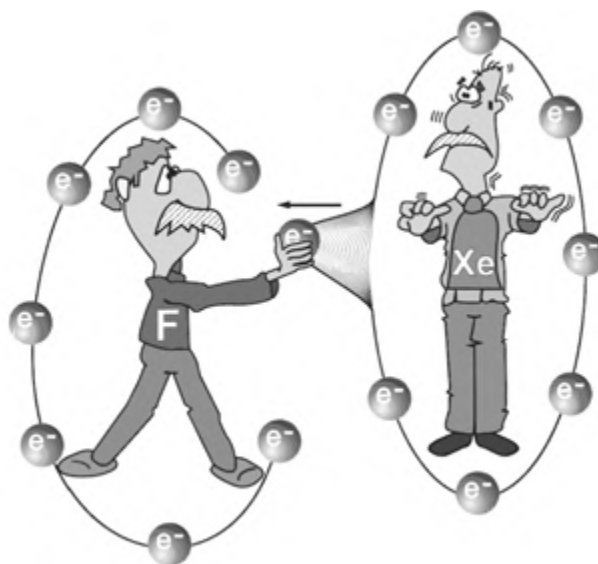


Рис. 4.5

Это сообщение сразу привлекло внимание химиков. Оказалось, что фторировать ксенон можно и без участия платины действием элементарного фтора. Так были получены XeF_4 и XeF_6 . Фтор настолько сильный окислитель, что способен отрывать электроны даже от устойчивой восьмиелектронной оболочки инертного газа. На этом исследователи не остановились, удалось даже получить кислородные соединения ксенона, например XeO_3 . Таким образом миф, утверждавший абсолютную инертность благородных газов, удалось разрушить. Возникло не только новое направление в химии,

это открытие привело к пересмотру некоторых фундаментальных представлений. Нулевую группу в периодической системе упразднили, а благородные газы поместили в VIII группу, т. е. туда, где находятся малоактивные благородные металлы палладиевой и платиновой групп.



Рис. 4.6

Прокатиться на реакции

*Хорошо кататься по российским просторам
на импортном внедорожнике, плохо только,
что попадают дороги.*

СТАС ЯНКОВСКИЙ

Иногда случается так, что разрозненные факты, если их объединить, могут указать новое направление исследований. Рассмотрим, как археологические изыскания и обычные бытовые наблюдения привели к пониманию нового явления.

Бывает ли самородный алюминий?

Самородный – значит такой, который встречается в природе в чистом виде, а не в составе химического соединения. Алюминий – один из наиболее активных химических элементов, потому в земной коре он присутствует в виде оксида Al_2O_3 либо в составе различных силикатов, причем в гигантских количествах. Впервые металлический алюминий получил датский физик Ханс Кристиан Эрстед в 1825 г., воздействуя ртутной амальгамой калия на хлорид алюминия, после чего ртуть отгонялась. Такой алюминий ценился дороже золота. В 1889 г. Д.И. Менделееву во время пребывания его в Лондоне в знак уважения преподнесли весы, одна чаша которых была сделана из золота, а другая – из драгоценного алюминия. Промышленное производство алюминия электролизом расплавленных солей началось в конце XIX в.

Существование самородного металлического алюминия в природе казалось немыслимым – даже в химической энциклопедии сказано, что он в свободном виде не встречается. Первое сомнение внесли археологи, причем их открытия сопровождались драматическими спорами, разжигавшими воображение.

В 1952 г. в провинции Цзянсу (Китай) было обнаружено захоронение китайского полководца Чжоу Чу, жившего во II в. до н. э. В 1953 г. начались раскопки, во время которых было найдено около 20 металлических предметов, предположительно представлявших собой детали пояса (рис. 4.7).

Анализ одного из фрагментов, проведенный на химическом факультете Нанкинского университета, продемонстрировал, что образец содержит 85 % алюминия. Это факт казался невероятным. Как могли получить металлический алюминий в столь древние времена? Тем не менее результаты анализа подтвердили в Научно-исследовательском институте прикладной физики Китайской академии. Это открытие горячо поддержала общественность, поскольку оно дополнительно подтверждало высокое развитие цивилизации Китая в древние времена. Далее события стали развиваться драматически. Другой фрагмент пояса был отправлен для анализа в Северо-Восточный инженерный колледж Китая. Результаты анализа не подтвердили наличие алюминия в этом фрагменте, он состоял на 90–95 % из серебра. Поскольку этот результат бросал тень на столь важное для истории Китая открытие, его закрыли для публикации (на пять лет). К исследованиям подключились ученые из Университета Цинхуа, проведя анализ еще одного фрагмента, они подтвердили высокое содержание алюминия. В итоге был сделан вывод, что большинство фрагментов пояса сделаны из серебра, а некоторые – из алюминия. Попутно возникло предположение, что алюминиевые фрагменты занесены расхитителями гробниц еще до научных раскопок. Этот вариант с иронией был отвергнут учеными: трудно представить себе грабителей, которые принесли с собой тщательно изготовленные

алюминиевые фрагменты, покрыли их вековой пылью, но не унесли серебро. Может быть, они хотели запутать будущих археологов и добавить дополнительный блеск к истории Китая?



Рис. 4.7

Итак, следовало объяснить, каким способом древние мастера могли получить металлический алюминий. Предположили, что они восстанавливали углеродом оксид алюминия (глинозем) в высокотемпературных печах по аналогии с доменным процессом получения железа. В доказательство приводили имеющиеся сведения: еще до новой эры в Китае существовали

высокотемпературные печи для получения железа и керамики (фарфора), причем с непрерывной подачей воздуха, что позволяло достичь 1500 °С. Однако термохимические расчеты показали, что получение алюминия в таком процессе возможно лишь при температуре не ниже 2300 °С, что достижимо только в наше время при использовании современных материалов и технологий с применением кислородного дутья.

Тем временем обнаружили древние алюминиевые предметы и в других странах. В 1974 г. бригада рабочих, разрабатывая песчаный карьер на берегу реки Муреш вблизи румынского города Аюд, обнаружила под десятиметровым слоем песка клинообразный металлический предмет немногим более 20 см в длину. Поверх него находились кости мастодонта (предка современных слонов), жившего 20 млн лет назад. Таким образом, можно полагать, что найденный предмет достаточно древний. Одна из его сторон была заострена, и находка получила название «топорик из Аюда». Анализ состава показал, что он содержит 89 % алюминия. Топорик на какое-то время стал сенсацией. Историки предположили, что это продукт деятельности древнейшей исчезнувшей цивилизации, уфологи (специалисты по инопланетянам) уверенно заявили, что это деталь инопланетного корабля, посещавшего Землю. Были и более трезвые оценки: предмет мог представлять собой часть опоры, отвалившейся от космического зонда, либо деталь шасси немецкого самолета «мессершмит» времен Второй мировой войны. Впрочем, было непонятно, как этот предмет мог оказаться на десятиметровой глубине под костями мастодонта.

Постепенно у топорика из Аюда стали появляться «родственники». В 2010 г. на дачном участке близ реки Рудной (в Приморском крае) откопали металлический предмет длиной 7 см, который находился в отложениях, возраст которых был оценен в 2 тысяч лет специалистами по датированию пород. Анализ, проведенный в Институте ядерной физики Санкт-Петербурга, показал, что найденный металлический кусочек на 97 % состоит из алюминия.

В 2012 г. один из жителей Владивостока купил 3 т каменного угля, привезенного из Хакасии, где находится Канско-Ачинский угольный бассейн. В одном из кусков угля обнаружили зубчатую алюминиевую рейку длиной 7,5 см. Возраст угля, в слоях которого находилась рейка, 300 млн лет. Пока все объяснения ограничиваются упоминанием о техническом творчестве исчезнувшей земной цивилизации, предполагают также, что это след внеземных пришельцев, а возможно, эту рейку обрели путешественники во времени ☺.

Постепенно случайные находки и сопровождающие их мифические идеи уступили место реальным исследованиям. Предположения, что кто-то сумел получить металлический алюминий до Эрстеда, были отвергнуты, зато древние предметы могли быть изготовлены из самородного алюминия, а его существование получило подтверждение. При изучении некоторых минералов Сибири и Южного Урала, а позднее и проб, взятых на дне Тихого океана, были обнаружены незначительные примеси металлического алюминия. Кроме того, оказалось, что он присутствует в лунном грунте. По-видимому, самородный алюминий не находили просто потому, что не искали, полагая, что его существование в природе невозможно.

Теперь химикам предстояло объяснить, как металлический алюминий смог образоваться естественным путем. В природе не существует столь мощных восстановителей, которые могут его выделить в форме металла. Принятое на сегодня объяснение таково. Оксид алюминия Al_2O_3 (в этом соединении его степень окисления Al^{3+}) в недрах земли при температурах свыше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ частично восстанавливается до AlCl (степень окисления Al^+) под действием HCl и доступного восстановителя C (рис. 4.8).

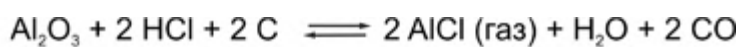


Рис. 4.8

Побочный продукт – вода – мог бы гидролизовать образовавшийся AlCl , но «не успевает» это сделать, поскольку при высокой температуре реагирует с углеродом, образуя два газа CO и CH_4 (рис. 4.9).



Рис. 4.9

AlCl (газообразный при высокой температуре) перемещается в более холодные области на поверхности Земли и затем перегруппировывается, образуя металлический алюминий и хлорид алюминия AlCl_3 (рис. 4.10).

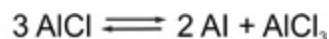


Рис. 4.10

Фактически проходит окислительно-восстановительная реакция между атомами алюминия: из Al^+ образуются Al^0 и Al^{3+} , всю показанную схему удалось подтвердить экспериментально. При перемещении из горячей зоны в холодную летучий AlCl играет роль «перевозчика алюминия». Со временем были найдены и другие «транспортные средства».

От наблюдения к открытию

В конце XIX в. достоинства металлического никеля (рис. 4.11), такие как механическая прочность в сочетании с коррозионной устойчивостью и жаропрочностью, были хорошо известны. Никель применяли для изготовления заводской аппаратуры и для покрытия металлической посуды. Однако коррозионная устойчивость никеля в бытовых условиях оказалась невысокой. Нагревание такой посуды на огне приводило к постепенному ее разрушению, которое долгое время объясняли коррозией, протекающей при повышенной температуре. Те, кто был более наблюдателен, замечали, что при нагревании этой посуды на раскаленной плите (без контакта с пламенем) коррозия не наблюдалась. Следовательно, кислород и влага воздуха ни при чем. Оказалось, что все дело в контакте никеля с монооксидом углерода CO, который всегда присутствует в открытом пламени. Окончательную ясность внес английский химик и промышленник Л. Монд (1839–1909), изучавший процессы коррозии никелевой аппаратуры в заводских условиях. Он обратил внимание, что при сжигании смеси H_2 и CO пламя было ярко окрашено только в том случае, когда смесь газов подавали через никелевую трубку. Выяснилось, что никель взаимодействует с CO, образуя легколетучее соединение – карбонил никеля $Ni(CO)_4$. Это открытие вызвало интенсивный поток работ, в результате которых были получены карбонилы многих металлов. Возник новый раздел химической науки – химия карбониллов металлов. Кроме того, карбонил никеля подсказал химикам еще одно направление исследований.

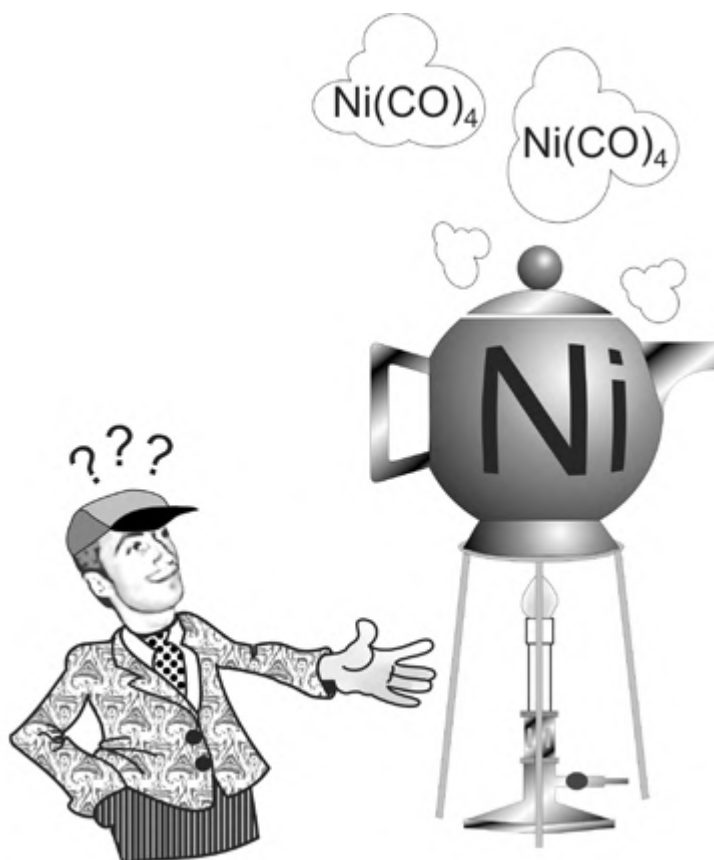


Рис. 4.11

Простое взамен громоздкого

Очистка металлов от примесей всегда была делом трудоемким, и потому химики постоянно искали простые и удобные способы, позволяющие отделять металл от загрязнений.

Основной источник металлического никеля – сульфидные руды, в которых содержатся также примеси сульфидов кобальта и железа (CoS , FeS и др.). Ранее для получения никеля в промышленности поступали следующим образом: медно-никелевую руду вместе с флюсами (веществами, снижающими температуру плавления) плавил в электропечах. Железо отделяли, окисляя его, т. е. продувая расплав воздухом в специальных емкостях (конвертерах). Оставшийся расплав сульфидов никеля, меди и кобальта охлаждали, мелко измельчали и направляли на флотацию (разделение твердых частиц, основанное на их различной смачиваемости водой,

содержащей добавки вспенивателей). Таким способом отделяли медные и кобальтовые сульфиды от никелевых. Далее полученный концентрат сульфида никеля обжигали, при этом получали оксид никеля NiO, а сера удалялась в виде газообразного оксида. Затем полученный оксид никеля восстанавливали в электродуговых печах, и в результате получали металлический никель. Как видим, процесс громоздкий и трудоемкий.

Карбонил никеля открыл другой, более короткий путь. Он основан на том, что Ni(CO)₄ – необычайно летучее вещество (t_{кип.} = 43 °С). После обработки смеси сульфидов монооксидом углерода CO под давлением образуется карбонил никеля, который можно легко отогнать (карбонилы остальных металлов гораздо более труднолетучи) (рис. 4.12).



Рис. 4.12

При последующем нагревании до 180 °С полученный карбонил легко разлагается, образуя металлический никель высокой степени чистоты.

Транспортные реакции в промышленности и у нас дома

Итак, основной замысел – очистка металла путем перевода его в летучее соединение. Естественно, эту идею постарались применить и к другим металлам. Необходимо было, чтобы металлы сравнительно легко образовывали летучие соединения. Удачные варианты были найдены: при пониженных температурах иод легко реагирует с такими металлами, как титан, цирконий, гафний и др. Полученные иодиды можно легко отогнать, затем при нагревании они разлагаются, образуя чистый металл. Освободившийся иод может быть вновь направлен на взаимодействие с очередной порцией

очищаемого металла. Реакции такого типа называют транспортными, роль транспортного средства играет, естественно, иод (рис. 4.13).

Способности иода в роли «перевозчика» широки: он реагирует при 1100 °С с элементарным кремнием, образуя летучий SiI_4 (рис. 4.14).

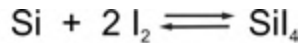


Рис. 4.14

На этом превращения не завершаются, при высокой температуре более устойчивы соединения кремния со степенью окисления два, поэтому получившийся SiI_4 реагирует с имеющимся элементарным кремнием, образуя SiI_2 (рис. 4.15).

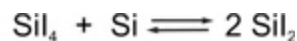


Рис. 4.15

Как и в случае с алюминием, окислительно-восстановительная реакция проходит между атомами кремния, только в обратном, нежели у алюминия, направлении: из Si^{4+} и Si^0 получается Si^{2+} .

Если образовавшийся газообразный SiI_2 направить в холодную зону, то он окажется в условиях, где более устойчивы соединения Si^{4+} , в результате пойдет реакция, обратная той, что показана выше (рис. 4.16).

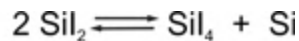


Рис. 4.16

В холодной зоне останется элементарный кремний (естественно, высокочистый), а SiI_4 можно вновь направить в горячую зону.

Потребность в чистом кремнии высока, его используют для изготовления компьютерных процессоров и солнечных батарей.

Чем отличаются процессы очистки металлов и кремния? В конечном итоге чистые металлы получают при термическом разложении летучих иодидов, а элементарный кремний, наоборот, образуется в охлаждаемой зоне. Впрочем, для кремния существует и вторая возможность. Если получившийся при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ SiI_2 нагреть еще выше (до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$), он распадется на Si и I_2 .



Рис. 4.17

Пожалуй, наиболее эффективное применение транспортной реакции реализовано в лампах накаливания. В вакуумированной ламповой колбе раскаленная вольфрамовая спираль постепенно испаряется и в итоге перегорает. На внутренней стенке такой лампы иногда можно заметить сероватый налет испарившегося вольфрама. Если

заранее ввести внутрь стеклянной колбы немного иода, он будет реагировать с осевшим на стенках колбы металлическим вольфрамом, образуя летучий иодид вольфрама. Пары иодида, коснувшись нагретой спирали, разлагаются на вольфрам и иод. Таким образом, вольфрам вновь возвращается на спираль, а иод вовлекается в следующий цикл. В результате срок службы лампы заметно увеличивается. Именно так работают широко известные галогеновые лампы (рис. 4.17).

Краун-эфиры наоборот

Поступать наоборот – это тоже подражание.

ГЕОРГ ЛИХТЕНБЕРГ

Для многих понятий существуют термины, обозначающие противоположное действие, на это указывает приставка анти: антифриз, антиоксидант, антидепрессант, антидетонатор и т. д. Химики всегда привлекали поиск веществ, действие которых противоположно тому, которое уже известно. Всегда ли возможно достичь обратного эффекта и не окажется ли он лишенным смысла?

Поскольку далее речь пойдет о том, как поместить атом внутри молекулярной конструкции, попробуем решить похожую задачу. В некоем городе правила метрополитена содержат пункт: провозить предметы, длина, ширина или высота которых превышает 1 м, запрещено. Тем не менее догадливому лыжнику удалось провезти лыжи длиной 1,7 м. Как ему это удалось? Сразу отложим в сторону неприемлемые варианты: лыжи не складные и не сгибаемые. Если самостоятельно решить задачу не удастся, смотрите ответ (он перевернут и дан в зеркальном отражении).

(мешає свирині літучим птахам вертінгати) – 1'23 м.
 Чинна розриває ґрунтосил вилітати кляс
 в фобіє кляс' а колового клясое бербо 1 м.
 прижннк поведєлнї прижн в коворкл

А теперь перейдем к размещению катиона металла внутри кольцевой молекулы.

Краун-эфиры без «анти»

Вначале кратко расскажем о самих краун-эфирах. Они были впервые получены в 1967 г. Ч.Д. Педерсеном, лауреатом Нобелевской премии 1987 г. по химии («За разработку и применение молекул со структурно-специфическими взаимодействиями с высокой селективностью»). Синтезированные им соединения представляли собой циклы разного размера, собранные из чередующихся атомов кислорода и мостиков – CH_2 – CH_2 – (рис. 4.18).

На объемной шаростержневой модели видно, что они по форме напоминают корону, поэтому их называли краун-эфирами (от англ. *crown* – корона). Слово «эфир» в названии этих соединений не случайно: фрагмент – $\text{C} - \text{O} - \text{C}$ – называют простой эфирной связью.

Внутри циклов имеется пустое пространство, куда охотно помещается катион щелочного металла и удерживается за счет полярных взаимодействий. У показанных циклов размер внутренней полости различен, причем для цикла с четырьмя атомами кислорода «отверстие» точно совпадает с размером катиона лития Li^+ , поэтому такой катион прочно удерживается этим краун-эфиром. На шаростержневой модели это не так очевидно, но если изобразить молекулу с ван-дер-ваальсовыми радиусами (они показывают истинное пространство, занимаемое атомами), то отчетливо видно, каким образом катион удерживается циклом (рис. 4.19).

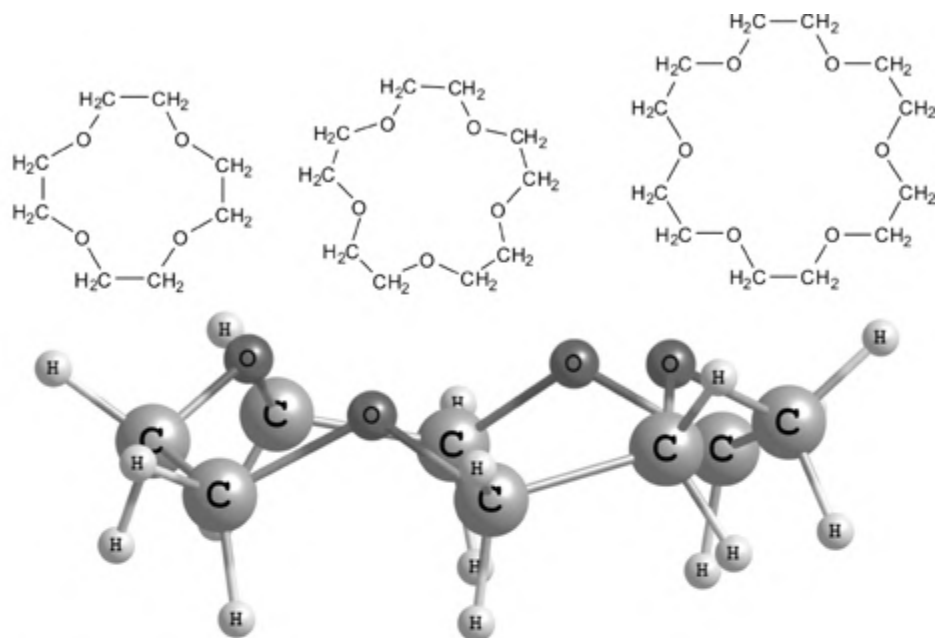


Рис. 4.18

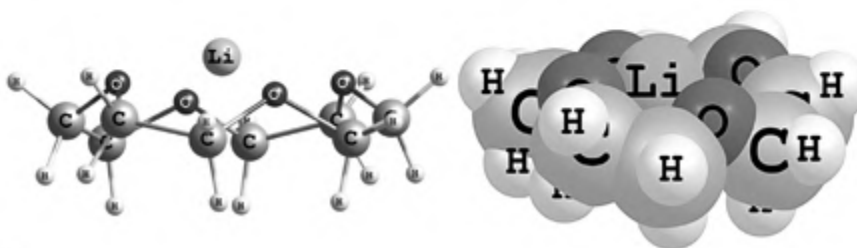


Рис. 4.19

Цикл с пятью атомами кислорода охотно принимает катион Na^+ , а в цикле с шестью атомами O с удовольствием располагается катион K^+ .

Краун-эфиры сразу же вошли в лабораторную практику, с их помощью можно растворять неорганические соли в органических средах. Например, можно растворить в бензоле NaCl , но гораздо интереснее то, что удалось перевести в органический раствор мощные неорганические окислители: так появились малиновый бензол (раствор перманганата калия), оранжевый бензол (раствор бихромата калия) и т. д. Краун-эфиры стали использовать для разделения, очистки и регенерации металлов, в том числе редкоземельных; в качестве лекарственных препаратов и как

катализаторы для реакций с участием анионов. Последнее из упомянутых применений особенно эффективно: когда катион прочно связан, освободившийся анион становится весьма активным.

Антикрауны

Если существуют циклические молекулы, способные удерживать катионы, то почему бы не создать соединения, захватывающие анионы? В краун-эфирах катион щелочного металла координационно удерживается атомами кислорода, несущими частичный отрицательный заряд. Следовательно, антикраун должен представлять собой цикл из атомов с положительным зарядом. Такую идею удалось реализовать профессору В.Б. Шуру из Института элементоорганических соединений Российской академии наук.

Экспериментальные поиски привели к двум удачным циклическим структурам, в которых основную роль играют атомы ртути (рис. 4.20).

Обе молекулы «окружены» атомами фтора, это не случайно, они оттягивают на себя электронную плотность, увеличивая координирующую способность атомов Hg. Несмотря на то что на зубчатую корону эти циклы не похожи (они плоские), им дали название «антикрауны», поскольку их действие противоположно тому, которое наблюдают в краун-эфирах. Окончание «эфир» тоже исчезло, поскольку в антикраунах отсутствует эфирная связь.

Здесь произошла забавная игра названий. Автор этих структур, российский химик В.Б. Шур, предложил название «антикрауны», что кажется вполне логичным, и в его публикациях, напечатанных в англоязычных журналах, этот термин в точном переводе выглядит так – anticrown. Но это слово в английском языке переводится дословно «против короны» и используется для обозначения массовых движений антимонархистов в некоторых странах Европы (где существует монархия).

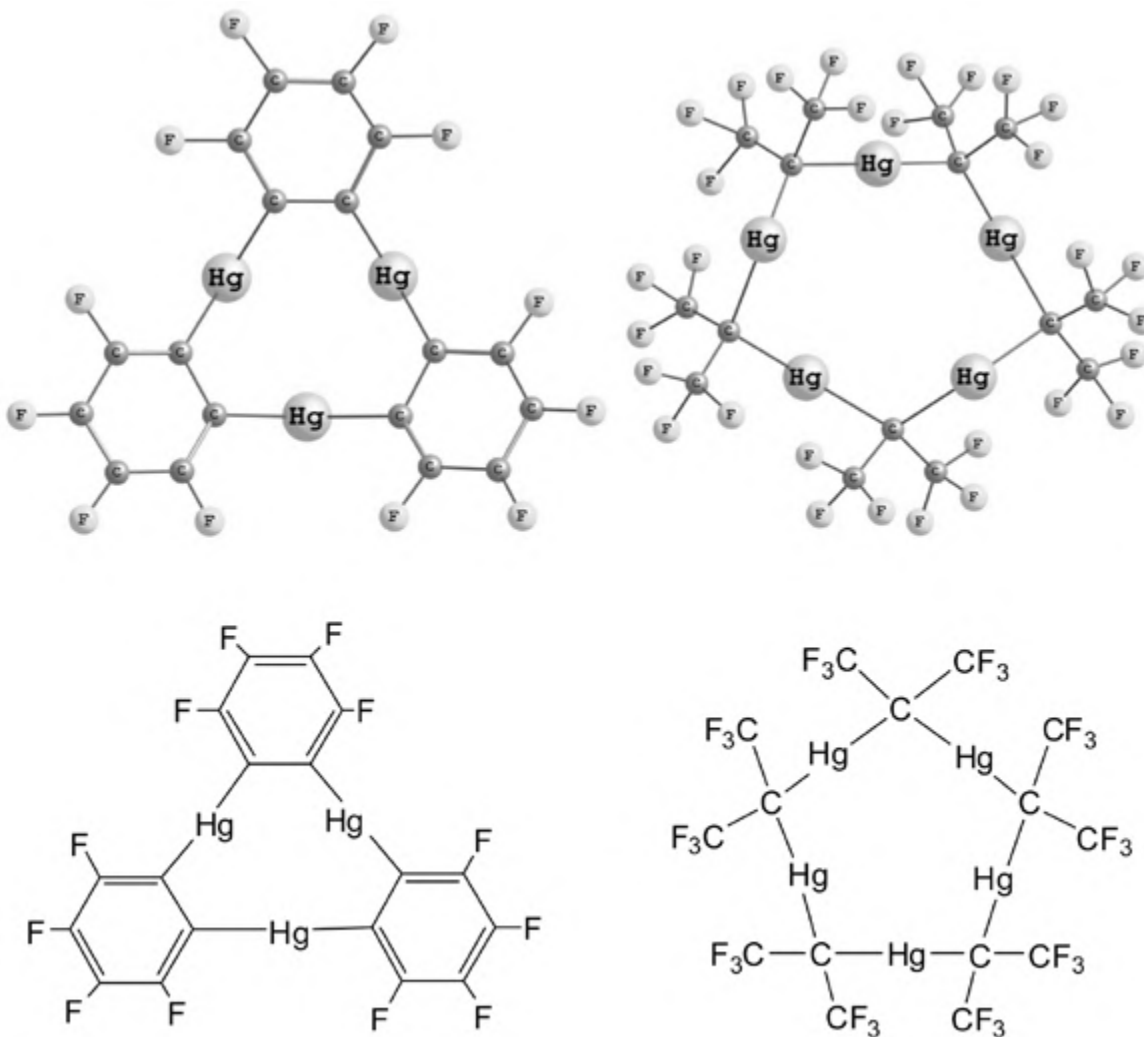


Рис. 4.20

Оказалось, что эти Hg-содержащие циклы обладают сильно выраженной способностью захватывать анионы, например Cl^- , Br^- , I^- и др. Размер внутренней полости у них невелик, много места занимают объемные атомы ртути, поэтому крупные анионы внутрь цикла не входят (в отличие от того, как это было у краун-эфиров). Они располагаются над и под циклом, т. е. захватываются сразу два аниона, иногда такие «бутерброды» складываются в протяженные стопки (на рис. 4.21 координационные связи показаны пунктиром только для одного аниона Br^- , чтобы не перегружать изображение).

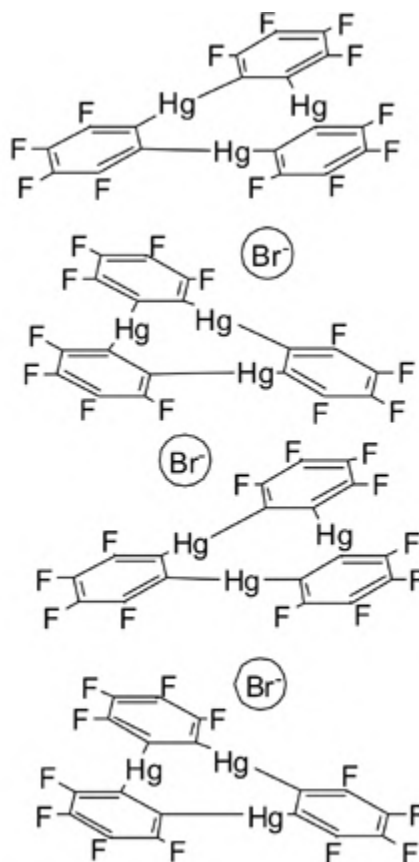
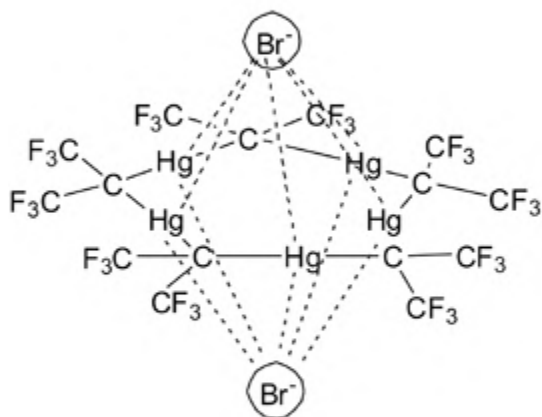


Рис. 4.21

Антикрауны способны даже захватывать нейтральные молекулы, такие как ацетонитрил $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ (удерживаются сразу две молекулы) или бензол, который образует с антикрауном вертикальную колонну из чередующихся слоев (рис. 4.22).

Комплексы антикраунов с некоторыми ароматическими соединениями образуют флуоресцирующие композиции, что открывает перспективы создания на их основе сенсорных (т. е. чувствительных) устройств. По аналогии с обычными краун-эфирами антикрауны, захватывая анион, повышают активность освободившегося катиона, что представляет интерес для катализа. Это удалось подтвердить: экспериментально было показано их каталитическое действие при нитровании ароматических

соединений.

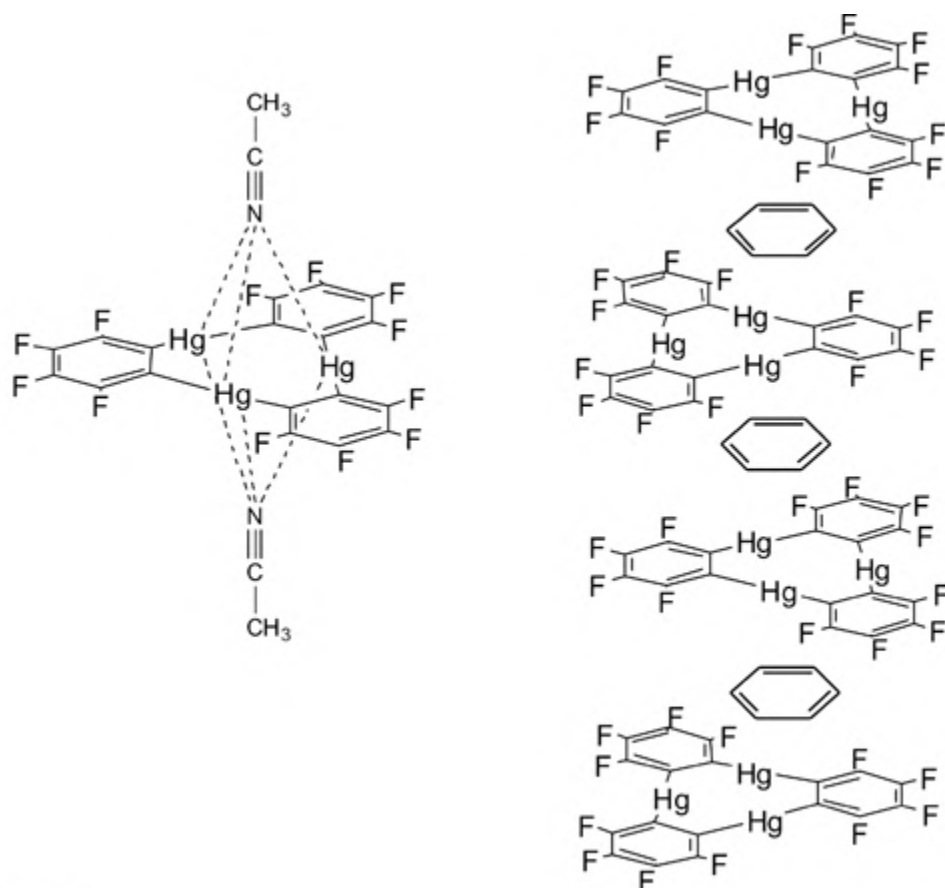


Рис. 4.22

Самая сильная кислота

*Потребность необычайного,
может быть, самая сильная из
потребностей.*

АЛЕКСАНДР ГРИН

В соответствии со старинным определением, которое хорошо работает и в наши дни, кислота – это соединение, которое способно отдавать протон H^+ ; чем легче это происходит, тем сильнее кислота. Силу обычных неорганических кислот оценивают по тому, насколько полно они распадаются в водном растворе на ионы H^+ и A^- (А – анион кислоты). Сразу отметим, что существуют кислоты, не содержащие протонов (льюисовы кислоты, о которых рассказано в главе «Создавать затруднение полезно»), но мы сосредоточим внимание только на протонных кислотах.

В 30-х гг. XX в. появились так называемые суперкислоты, например фторсульфоновая $\text{FS}(\text{O})_2\text{OH}$ и трифторметансульфоновая $\text{F}_3\text{CS}(\text{O})_2\text{OH}$ (рис. 4.23).

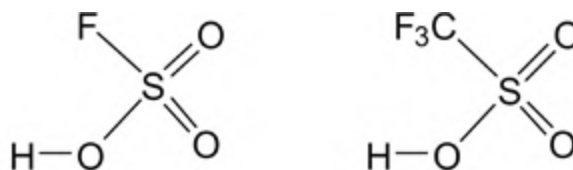


Рис. 4.23

Атомы фтора энергично оттягивают на себя электронную плотность, что заметно облегчает отделение протона H^+ от молекулы кислоты, и он становится значительно более активным. С помощью таких кислот удалось ввести катион (т. е. протон) в органические соединения, например в углеводороды, в результате возникла химия

карбокатионов – соединений, содержащих положительный заряд на углеродном атоме C^+ (рис. 4.24).

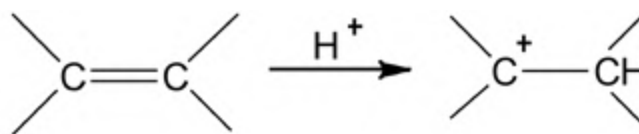


Рис. 4.24

Такие соединения в свою очередь помогли понять механизм многих превращений в органической химии и, кроме того, открыли способы наращивания углеводородной цепи.

Для сравнительной оценки силы суперкислот водная среда не подходит, поэтому была выбрана иная шкала, она основана на их способности протонировать органические основания (например, анилин). В качестве точки отсчета взята 100 %-ная серная кислота. По этой шкале трифторметансульфоновая и фторсульфоновая кислоты в тысячу раз сильнее серной кислоты. Недостаток таких кислот состоит в том, что их анионы необычайно реакционноспособны и часто «вмешиваются» в процесс протонирования, приводя к побочным продуктам. Они столь агрессивны, что могут разъедать стекло. Тем не менее силу этих кислот удалось превзойти.

В 2006 г. американский ученый К.А. Рид из Калифорнийского университета совместно с российским ученым Е.С. Стояновым из Института катализа Сибирского отделения РАН получили еще более сильную кислоту – она превосходит серную кислоту в миллион раз. Это протонсодержащая кислота, у которой анион представляет собой каркас, собранный из атомов бора и атома углерода (молекула карборана), ко всем атомам бора присоединены атомы хлора с той же целью, с какой были введены атомы фтора в суперкислоты (рядом со структурной формулой на рис. 4.25 показана объемная модель аниона).

Авторы скромно назвали полученное соединение карборановой кислотой, хотя могли бы позволить себе яркое рекламное название, например экстрасуперкислота. Отрицательный заряд в ней расположен не у конкретного атома, а равномерно «размазан» по всему каркасу, что заметно снижает реакционную способность аниона, потому он пассивен, кроме того, сам каркас очень устойчив. Эту кислоту, как отмечают авторы, можно хранить в стеклянной таре. С ее помощью удалось протонировать при комнатной температуре органические соединения, такие как изобутен или толуол до соответствующих протонированных производных (рис. 4.26).



Авторы намечают протонировать этой кислотой атомы ксенона, полагая, что им удастся «расшевелить» даже такой необычайно инертный объект.

Новая «Царская водка»

*Внутри каждого из нас царская душа,
каждый хочет, чтобы ему было все
позволено,
но не хочет быть жертвой чужого
произвола.*

ЛУЦИЙ СЕНЕКА-МЛАДШИЙ

Производители спиртных напитков, желая привлечь покупателей, дают различным сортам водки звучные имена; самое яркое, пожалуй, «Царская водка», что предполагает необыкновенные вкусовые качества (рис. 4.27). Такую водку можно увидеть на прилавках магазинов, но химиков от этого названия буквально передергивает, поскольку они знают, что это словосочетание означает нечто совсем неаппетитное – едкая жидкость, растворяющая «царя металлов», т. е. золото.



Рис. 4.27

Царская водка – не напиток

Царская водка появилась во времена алхимии, она представляет собой смесь трех объемных частей концентрированной соляной кислоты и одной объемной части концентрированной азотной. Такая смесь превращает в хлориды даже золото и платину, которые нерастворимы в каждой из этих кислот в отдельности.

Сама царская водка не просто смесь кислот, это продукт их взаимодействия, в результате чего получают нитрозилхлорид NOCl и хлор (рис. 4.28).



Рис. 4.28

Еще древние алхимики знали, что царская водка должна быть свежеприготовленной. Все дело в том, что при длительном хранении из нее улетучивается хлор и она перестает работать.

Два реагента, образовавшиеся в царской водке, взаимодействуют с металлическим золотом Au, переводя его в хлорид AuCl₃ (рис. 4.29).

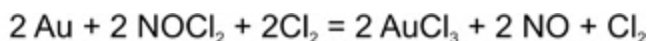


Рис. 4.29

Образовавшийся хлорид золота присоединяет молекулу HCl, образуя комплекс – золотохлористоводородную кислоту H(AuCl₄). Обычно такой продукт называют хлорным золотом, он кристаллизуется из водного раствора с четырьмя молекулами воды H(AuCl₄)·4H₂O в виде светло-желтых кристаллов.

С платиной реакция протекает точно так же, только хлорид платины присоединяет не одну, а две молекулы HCl, давая

платинохлористоводородную кислоту $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)$, которая при концентрировании раствора образует красно-бурые кристаллы состава $\text{H}_2(\text{PtCl}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Сразу отметим, что термин «растворение» здесь и далее мы используем условно, так исторически сложилось – когда речь идет о царской водке, употребляют этот термин. Если происходит истинное растворение, то после удаления растворителя соединение получают в том же виде, в каком оно было до растворения. В тех случаях, которые мы обсуждаем, металлы не просто растворяются, а переходят в хлориды. Итак, это химическая реакция, подобная взаимодействию более активных металлов, например цинка или железа с соляной кислотой. Взаимодействие металлов с кислотами, приводящее к получению солей, исторически всегда было объектом внимания неорганической химии. Постепенно к реакциям, позволяющим переводить металлы в их соединения, подключилась и органическая химия.

Металлы и органические растворители

В 90-х гг. XX в. исследователями было обнаружено, что металлы можно «растворять» в органических растворителях. Внешне это выглядит, как «растворение» металла в кислоте, только вместо кислот используют органические соединения, что весьма необычно. Наиболее универсальной оказалась пара органических растворителей: диметилсульфоксид (ДМСО) $\text{Me}_2\text{S}=\text{O}$ и четыреххлористый углерод CCl_4 . Такая смесь способна растворять Co, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Mo, W. Вместо ДМСО с таким же успехом можно использовать диметилформамид (ДМФА) $\text{Me}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})\text{H}$. В результате образуются комплексы хлорида металла с ДМФА, что показано на примере растворения меди. Состав такого комплекса можно изобразить компактно как $(\text{CuCl}_2)_2(\text{ДМФА})_4$ (рис. 4.30).



Рис. 4.30

Принцип одновременного действия двух растворителей понятен: CCl_4 – галогенирующий агент, а ДМФА, образуя комплекс, удерживает полученное соединение в растворе.

Благородные металлы тоже не устояли. При действии на золото смеси диметилсульфоксида $\text{Me}_2\text{S}=\text{O}$ и бутилбромид $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ образуется AuBr_3 . Итак, по существу это новая царская водка (рис. 4.31).



Рис. 4.31

ДМСО участвует в качестве реагента, а его избыток удерживает получившуюся соль золота в растворе за счет комплексообразования.

Иные растворители – новые возможности

В 2010 г. профессор К.П. Вонг (рис. 4.32) из Технологического института в штате Джорджия, США, нашел новый способ переводить в раствор благородные металлы. Вначале он обнаружил, что золото растворяется в смеси пиридина C_5H_5N и тионилхлорида $Cl_2S=O$. Молекулы пиридина образуют катион из трех соединенных молекул, который соединен со знакомым нам уже анионом $AuCl_4^-$. Последующие эксперименты показали, что такая система растворяет и другие благородные металлы; вместо пиридина можно использовать диметилформамид (ДМФА), пиразин $N_2(CH_2)_4$ и некоторые другие соединения, но тионилхлорид оказался незаменимым компонентом.



Рис. 4.32. ПРОФЕССОР К.П. ВОНГ

Автор этих работ употребляет термин «растворение» условно, на самом деле происходит окисление нуль-валентного металла, или, точнее, окислительное растворение (рис. 4.33).

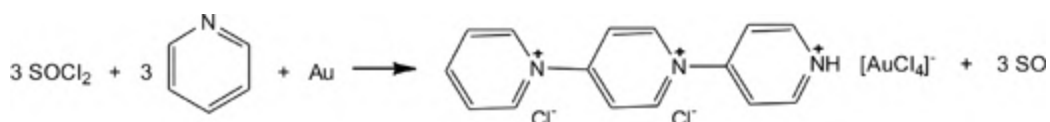


Рис. 4.33

Основное достоинство новых систем состоит в том, что изменение состава позволяет «настроить» их на определенный металл. Например, в смеси SOCl_2 + ДМФА растворяется только золото. Композиция SOCl_2 + пиридин растворяет золото и палладий, но не платину. При изменении условий (температура, длительность процесса) реализуется более тонкое разделение металлов. Все это может быть использовано при очистке благородных металлов от примесей и для извлечения их из отслуживших свой срок деталей электроники или отработанных катализаторов. Новая технология может также найти применение в процессах избирательного формирования нанопокровов.

Эти композиции, состоящие из SOCl_2 и органического соединения, представляют собой удобную замену традиционной царской водки, которая, не разбираясь, растворяет все подряд.

Водородная карусель

*Нам теперь – имей в виду! –
Надо быть с толпой в ладу:
Деспотизм сейчас не в моде,
Демократия в ходу.
Уезжал бы ты отсель
В энтот... как его... в Бруссель,
Раз такая происходит,
Извиняюсь, карусель!*

**ЛЕОНИД ФИЛАТОВ. «ПРО ФЕДОТА-
СТРЕЛЬЦА»**

Фундамент всей органической химии – это углеводороды, вещества, в которых атомы углерода окружены атомами водорода. Химическая связь C – H очень типична для органической химии, она присутствует практически всегда и хорошо изучена.

Ближайший аналог углерода – кремний – тоже может образовывать связи с водородом Si – H, но только их свойства совсем не те, что у связей C – H. Электроотрицательность – способность притягивать к себе электроны – у кремния ниже, чем у углерода, поэтому электроны связи Si – H сдвинуты к водороду. Такой сдвиг обозначают значком δ (дельта) с плюсом или минусом, например $\text{Si}\delta^+ - \text{H}\delta^-$. Если оторвать от кремния атом H, он уйдет в виде аниона H^- , а кремний останется в виде катиона Si^+ .

Существуют реагенты, которые могут забрать H^- у кремния: например, соединение, представляющее собой ионную соль $[\text{Ph}_3\text{C}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (такое же, как Na^+Cl^-). Происходит это следующим образом: катионная часть Ph_3C^+ комплекса забирает у кремния H^- , а

анион $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ остается неизменным, только у него теперь уже другой противоион Si^+ , т. е. фрагменты молекул меняются партнерами (рис. 4.34).

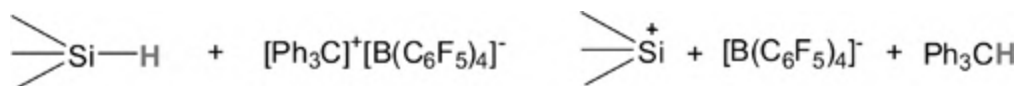


Рис. 4.34

Напомним, что в реакционной смеси катион не существует без аниона или анион без катиона, но в схемах реакции иногда показывают только тот ион, с которым происходят превращения.

Самое интересное случается, если рядом с «обнаженным» атомом кремния Si^+ , окажется другой атом со связью $\text{Si} - \text{H}$, как, например, в молекуле, показанной на рисунке 4.35. Атом Si^+ потянет на себя атом водорода от соседа, но полностью оторвать его не сможет. Атом H окажется в равноправном совместном владении двух атомов Si , что обозначено пунктирными связями. Атомы кремния становятся полностью одинаковыми по своему положению и окружению, такие атомы называют структурно эквивалентными. В результате положительный заряд потеряет свое конкретное место, поэтому молекулу помещают в квадратные скобки и указывают, что это катион (+).

Чтобы не загромождать рисунок, обычно используют не обе квадратные скобки, включающие ион, а только часть правой скобки и рядом указывают знак заряда. Далее именно так мы и будем поступать.

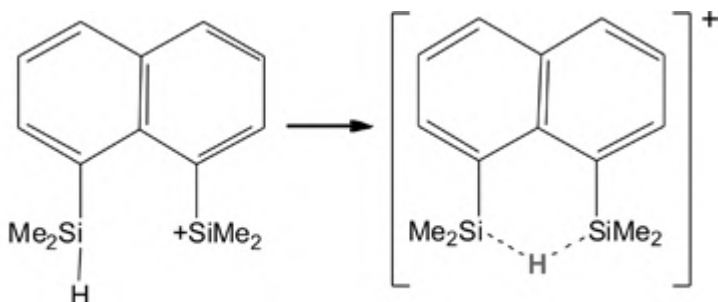


Рис. 4.35

Что произойдет, если у триады Si – H – Si окажутся еще соседи со связями Si – H? Такое сумел реализовать наш соотечественник профессор Г.И. Никонов (рис. 4.36), работающий сейчас в Канаде (а совсем не Брюсселе, как сказано в эпиграфе). Он заместил все атомы H в бензоле группами Me_2SiH , а затем отщепил H^- от одного из атомов кремния. Вначале произошло то, что и следовало ожидать: точно так, как показано ранее, атом H в соседней группе Si – H подтянулся к атому Si^+ (рис. 4.37).



Рис. 4.36. Г.И. Никонов

Интересно, что на этом процесс не остановился. Один атом H на два атома Si в группировке Si – H – Si создал некую «неуютность». Каждому из этих двух атомов кремния хочется иметь свой персональный атом H, и участники триады Si – H – Si подтянули к себе водородные атомы от соседей, но в равноправное владение их

заполучить не удалось, поэтому одна связь показана штрихами, а вторая – обычной валентной палочкой (рис. 4.38).

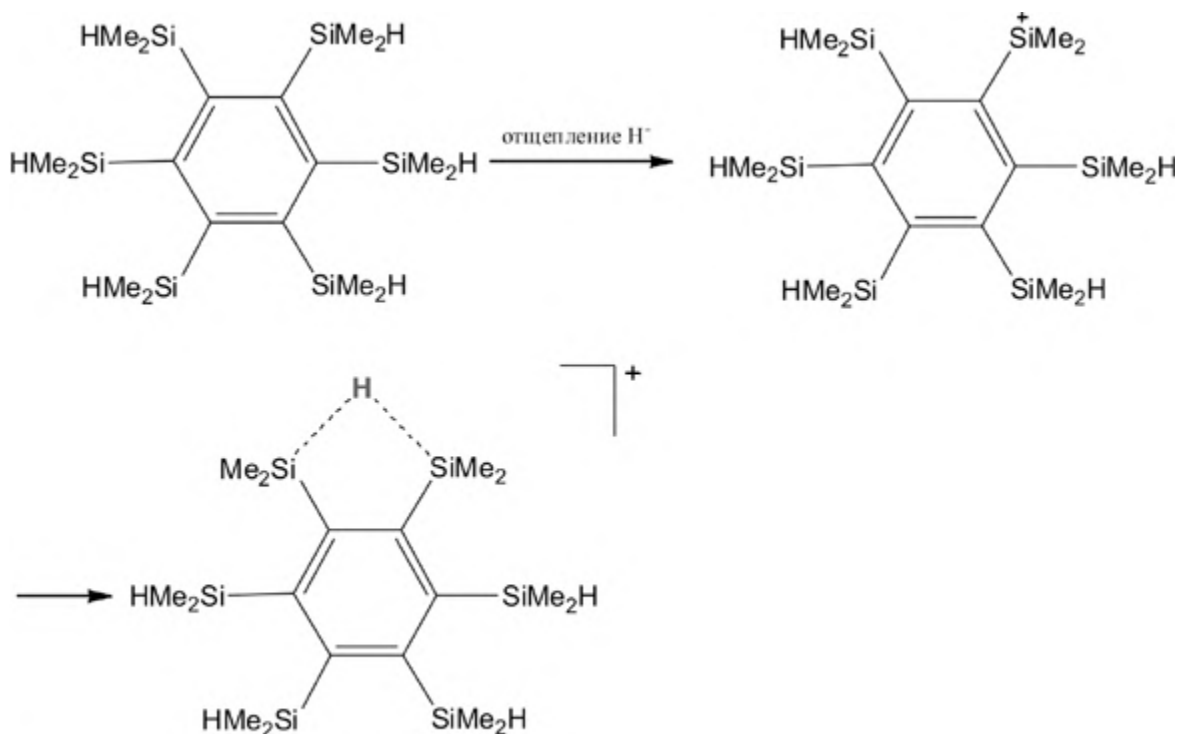


Рис. 4.37

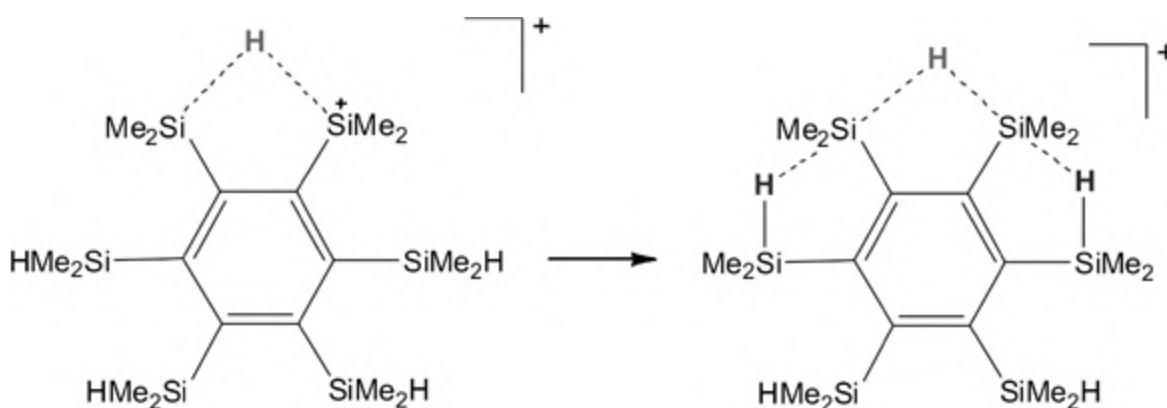


Рис. 4.38

Возникает естественный вопрос, как Г.И. Никонов узнал, что молекула находится в таком необычном состоянии. Существует удобный спектральный метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР),

который «чувствует» неэквивалентность («неодинаковость») атомов и даже показывает, сколько сортов таких атомов в веществе; чаще всего этот метод применяют для наблюдения за атомами водорода. На рисунке 4.38 мы видим, что присутствует три «сорта» атомов H в связях Si – H. Это та самая структурная неэквивалентность. На спектре ЯМР были обнаружены именно три сигнала, причем в количественном соотношении 1:2:2, т. е. с помощью метода ЯМР буквально их пересчитали. Кстати, атомы H в метильных группах CH₃ тоже видны, но совсем в другой части спектра. Спектр был получен при –80 °С.

Самое интересное произошло, когда такой спектр сняли при комнатной температуре. Получили всего один сигнал для атомов H, связанных с Si, т. е. все они стали структурно эквивалентными. Дело в том, что при повышении температуры в эту «игру» «включились» все атомы кремния, расположенные вокруг бензола. Фрагмент **H–Si–H–Si–H** стал перемещаться по кругу, на рисунке это видно по перемещению атома H (рис. 4.39).

Эта «карусель» вращается столь быстро, что спектр не успевает зафиксировать каждое отдельное состояние и показывает усредненную картину, что приводит к появлению только одного сигнала в спектре. Если бы состояние атомов H в группировке **H–Si–H–Si–H** можно было отметить лампочками разного цвета, то мы увидели бы перебегающие по кругу цветные огоньки. Но и без них воображения химика вполне достаточно, чтобы представить, насколько красив такой процесс.

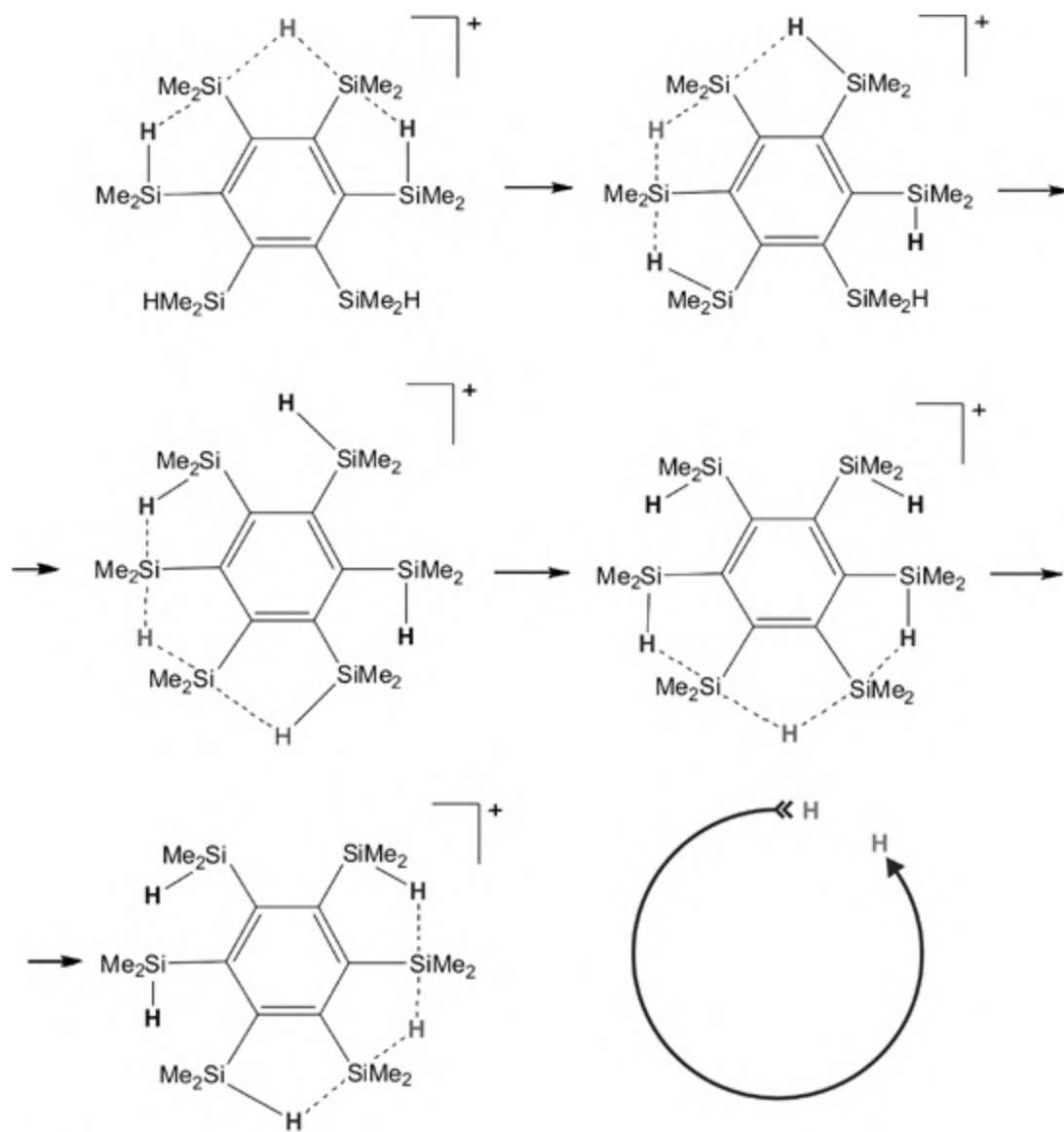


Рис. 4.39

5

Химики самые, самые...

*Имей в виду, – сказали Льву все звери и птицы, –
теперь, когда ты избран царем зверей и птиц,
ты должен стараться быть самым смелым,
самым сильным, самым мудрым и самым красивым!
Нечего мне стараться! – ответил Лев. –
Раз вы меня избрали царем зверей и птиц,
значит, я и есть самый смелый, самый сильный,
самый мудрый и самый красивый!*

**ВАСИЛИЙ ЛИВАНОВ. СКАЗКА
«САМЫЙ, САМЫЙ, САМЫЙ,
САМЫЙ...»**

Среди спортсменов более всего повезло, пожалуй, легкоатлетам, их результаты фиксируются в метрах или секундах, чаще в сантиметрах или долях секунды. В похожей ситуации оказываются тяжелоатлеты, их достижения оцениваются килограммами, т. е. имеется точная количественная мера. Казалось бы, такая же оценка существует и в игровых видах спорта, итоговый счет однозначно выявляет победителя (если это не ничья), однако постоянное вмешательство судий в ход игры часто приводит к тому, что горечь

поражения сопровождается обвинениями в предвзятости судейства. Более трудная ситуация у фигуристов или, например, у гимнастов. Результат их выступлений определяет группа судей, выставяющих очки. Всегда существует вероятность, что кто-то окажется необъективным. Справедливости ради отметим, что фигурист, не освоивший обязательные элементы, предусмотренные программой соревнований, никогда не сможет занять призовое место. Таким образом, победить слабые участники не могут, зато среди наиболее достойных распределение мест нередко вызывает недовольство и после соревнований начинаются бурные обсуждения и обвинения в необъективности.

Перейдем к химикам: как определить самых лучших из них? Этот вопрос, очевидно, должна решать авторитетная комиссия, и она существует – Нобелевский комитет, который начиная с 1901 г. ежегодно называет самых достойных. Нобелевская премия общепризнанно считается наивысшей оценкой деятельности ученого. Всегда ли она присуждается справедливо? Об этом поговорим позже.

Не следует думать, что современная химия ушла в высоконаучные дебри и понять существо работы может только высокопрофессиональный специалист. Часто ученый, получивший Нобелевскую премию, прикладывает специальные усилия, чтобы его работа была понятна широкому кругу читателей. Благодаря этому все интересующиеся имеют возможность ознакомиться с самыми лучшими работами последних лет. Кроме того, личность нобелевского лауреата и его путь к достигнутым результатам часто оказываются не менее интересными, чем сама работа.

Драма нобелевской химии

*Незачем скорбеть о досаждающих нам
переменах,
ибо перемены – основа жизни.*

АНАТОЛЬ ФРАНС

Из уст маститых ученых часто можно слышать, что деление химии на органическую, неорганическую, полимерную, аналитическую весьма условно. Химия едина! Например, академик Ю.А. Золотов напоминает, что границы между смежными науками никогда не были четкими, потому что природа вообще не знает придуманного нами деления на дисциплины.

Это, безусловно, верно, но возникло деление химии на различные дисциплины не случайно и отказаться от него довольно трудно. Химику-органику совсем не просто читать монографию по геохимии или вникать в статью по химии металлических сплавов; совсем иной образ мыслей, другой язык, малознакомые экспериментальные методики и способы представления результатов. Специализация химика в определенном направлении совсем не мешает работе, скорее наоборот, помогает совершенствоваться. Обсуждать это вряд ли имело бы смысл, если бы не одна грустная деталь. Альфред Нобель в своем завещании упомянул химию, никак не разделяя ее на отдельные дисциплины, а вот к чему это привело – судите сами. С начала XXI в. премии за биохимические работы присуждались уже десять (!) раз!

Традиционно Нобелевскую премию считают индикатором высоких достижений, она отмечает заметные вехи в развитии науки, дает возможность каждому ученому повисить свои знания и эрудицию. В крупных научных центрах принято приглашать очередного лауреата

выступить с лекцией, некоторые институты проводят специальные семинары для знакомства с содержанием премированной работы, но в последние годы эта традиция почти исчезла.

Все дело в том, что биохимия и ее современная ветвь – молекулярная биология – весьма специфичны. Не только круг изучаемых объектов, но и сам язык этой науки заметно отличается от того, к чему привыкли остальные химики. Традиционный язык химии – это химические формулы, благодаря которым химики всего мира легко понимают друг друга, но именно химических формул в работах по биохимии вы практически не увидите. Обычно состав молекулы полипептида (белка) изображают в виде слагающих эту молекулу аминокислот, обозначенных буквенными сочетаниями, например ЛЕЙ-АЛА-ФЕН-ГЛИ-АЛА-АЛА, но, скорее всего, вам придется разглядывать ленточки, полоски, жгутики и спирали. Такой способ, помогающий изобразить структуру биополимеров, предложил в свое время американский биофизик Джейн Ричардсон. Это компактный и, безусловно, удобный (для биохимиков) способ записи, но весьма непривычный для большинства химиков. Потому знакомство с очередным достижением химии, отмеченным престижной премией, большинство химиков ограничивает чтением всего одного краткого сообщения, в котором сказано, за что именно присуждена эта премия (и не более того).

Понятно, что в сложившейся ситуации никак не виноваты сами биохимики, они делают свое трудное и интересное дело, не помышляя ни о каких премиях. «Обычные» химики тоже не виноваты; яркие звезды, загорающиеся на небосклоне химии (ферроцен, карборан, фуллерен) и создающие новые главы химической науки, появляются, к сожалению, не каждое десятилетие и, увы, непредсказуемо, что, кстати, делает научный поиск интереснее. Не только новые необычные соединения заслуживают награды. Если спросить самих химиков, то они назовут массу вполне достойных исследований, в том числе новых реакций и катализаторов.

Нобелевский комитет тоже не в чем упрекнуть: обычные люди никак не виноваты в том, что гораздо большее впечатление на них производят те биохимические работы, которые открывают способы лечения таких заболеваний, как болезнь Паркинсона, болезнь Альцгеймера, некоторые онкологические заболевания.

Преимущественное внимание членов Нобелевского комитета к биохимическим работам усиливается дополнительно следующим обстоятельством. Все лауреаты Нобелевских премий прежних лет имеют право номинировать кандидатов на эту премию (предлагать кандидатуры для очередного рассмотрения). Среди них с каждым годом все больше биохимиков, и, естественно, они предлагают к номинированию тех ученых, работы которых им хорошо знакомы и достоинства которых им известны.

Именно эта ситуация позволила Роалду Хофману (лауреат Нобелевской премии 1981 г. по химии) с грустью отметить, что решение о присуждении Нобелевских премий принимает весьма ограниченное число людей, у которых собственное представление о том, что такое химия, и которое вовсе не представляет собой результат единодушия мирового сообщества химиков. Хофман отмечает, что не согласен, например, с тем, что молекулярная биология и биохимия – это часть химии. Впрочем, добавляет Хофман, премии достаются действительно прекрасным работам в этой области, которыми он искренне восхищается.

Можно предположить, что подобная проблема зреет и в недрах других дисциплин: физики тоже, скорее всего, готовы посетовать на то, что астрофизика с ее нейтринной астрономией, рентгеновскими телескопами и исследованиями космического излучения постепенно захватывает монополию на премии.

Впрочем, есть выход – ввести новые номинации так, как это было сделано в 1969 г., когда начали присуждать Нобелевские премии по экономике (не упомянутой в завещании А. Нобеля), но это, к сожалению, не нам решать.

Отложим на время наши переживания, связанные с тем, что обычная химия оказалась в тени набирающей силу биохимии, и познакомимся поближе с некоторыми работами, тем более что многие из них настолько эффектны, что могут произвести впечатление даже на людей, далеких от науки.

Вначале отдадим дань уважения современному лидеру в мире Нобелевских премий, т. е. биохимии.

Одна молекула и семь нобелевских лауреатов

В истории химии случались события, по своему драматизму напоминавшие штурм неприступной вершины, на которую пытались взойти одновременно независимые группы альпинистов по различным маршрутам. Все это сопровождалось обстановкой состязания – кто взойдет на вершину первым.

Речь пойдет о синтезе инсулина – событии, ставшем заметным достижением в химии. Точно так же, как перед штурмом вершины альпинисты создают базовые, промежуточные и штурмовые лагеря, синтез инсулина был хорошо подготовлен, но не теми, кто вышел на покорение вершины, а основательными работами исследователей-предшественников. Можно уверенно сказать, что создание исходного плацдарма впечатляет не меньше, чем последующий штурм. Развитие химии инсулина напоминает приключенческий роман, получивший в наши дни совершенно неожиданное продолжение, которое совершенно не могли предугадать покорители этой вершины. Инсулин по праву можно назвать популярнейшей молекулой XX в.: с исследованиями этого соединения связаны имена семи (!) нобелевских лауреатов.

Белок, спасающий жизнь

В середине XX в. инсулин был одним из наиболее интенсивно изучаемых веществ. Причина в том, что удалось объяснить происхождение одного из тяжелейших заболеваний – сахарного диабета. Болезнь возникает, когда в организме недостаточно гормона инсулина (гормоны – это вещества, которые регулируют определенные биологические механизмы). Инсулин запускает процессы, обеспечивающие вход глюкозы в клетки, а также стимулирует внутриклеточные механизмы, позволяющие усваивать глюкозу.

При недостатке инсулина глюкоза не расходуется клетками, она накапливается в крови и начинает через почки поступать в мочу. Повышенный уровень глюкозы в крови и ее выведение с мочой приводят к похудению, чрезмерному мочеотделению, постоянному ощущению сильной жажды и голода. Организм старается компенсировать дефицит калорий, которые он теряет с мочой в виде глюкозы, и начинает использовать жировые запасы и тканевые белки (главным образом мышечные). Возникают утомление, сонливость, тошнота, все это завершается состоянием комы и при отсутствии лечения – смертью.

Сахарный диабет встречается среди населения всех стран и у представителей всех рас. Самое раннее описание этого заболевания было сделано примерно 3000 лет назад в Древней Индии. Более подробные симптомы болезни (обильное мочеотделение, чрезмерная жажда и потеря веса) были описаны в I в. н. э., болезнь получила свое название от греческого слова *diabetes*, что означает «протекание» (имеется в виду чрезмерное мочеотделение).

Планомерное изучение этого заболевания длилось не одно столетие. В XVII в. английский врач Т. Уиллис обратил внимание, что моча у пациентов с такими симптомами имеет сладковатый вкус (продумать подобный анализ может только истинный ученый). Картина начала проясняться после опытов французского физиолога Клода Бернара (1813–1878), он наблюдал собак с удаленной поджелудочной железой. Его опыты продолжили в 1889 г. немецкие физиологи Йозеф фон Меринг и Оскар Минковский: они удаляли хирургически поджелудочную железу у собак и затем наблюдали у них резкий подъем концентрации глюкозы в крови и моче, а также наличие симптомов сахарного диабета. Таким образом, они экспериментально доказали связь между поджелудочной железой и сахарным диабетом.

Некоторые физиологи начали высказывать предположение, что поджелудочная железа вырабатывает вещество, которое способствует усваиванию в организме глюкозы. В 1916 г. немецкий

физиолог Шарпи-Шафер назвал это неизвестное пока вещество инсулином (от лат. *insula* – островок, поскольку отчетливо наблюдаемые группы клеток поджелудочной железы к этому моменту именовали островками Лангерганса). Это было только предположение, которое впоследствии полностью подтвердилось.

В 1921 г. трое канадских исследователей: профессор физиологии Джон Маклеод (рис. 5.1) из Университета Торонто, Канада, врач-хирург Фредерик Бантинг (рис. 5.2) и врач-физиолог Чарлз Герберт Бест (рис. 5.3) сумели выделить инсулин из поджелудочной железы подопытных животных. Первые же опыты по введению полученного препарата собакам с удаленной поджелудочной железой показали, что уровень сахара в крови животных резко снижается и общее состояние улучшается.

11 января 1922 г. (знаменательный факт в истории мировой медицины) инсулин был введен первому пациенту – 14-летнему Леонарду Томпсону, страдавшему тяжелой формой диабета (рис. 5.5). Успех был потрясающим! Измученный худой мальчишка, весивший 29,5 кг, которому оставалось жить несколько месяцев, стал поправляться на глазах (рис. 5.4). За 24 часа содержание сахара в крови снизилось в четыре раза.



Рис. 5.1. Д. МАКЛЕОД (1876–1935)



Рис. 5.2. Ф. БАНТИНГ (1891–1941)



Рис. 5.3. Ч. БЕСТ (1899–1978)



Рис. 5.4. Л. ТОМПСОН В ВОЗРАСТЕ 23 ЛЕТ



Рис. 5.5. ЛЕОНАРД ТОМПСОН ДО И ПОСЛЕ ВВЕДЕНИЯ ИНСУЛИНА

Затем были проведены аналогичные испытания еще на нескольких пациентах. Возникло новое направление в медицинской науке – гормонотерапия. В 1923 г. Дж. Маклеод и Ф. Бантинг были удостоены Нобелевской премии по физиологии и медицине «За открытие инсулина». Третий участник этой работы – Ч. Бест не оказался в списке лауреатов, и Бантинг отдал ему половину полученных денег (жест, достойный истинного ученого).

В 1926 г. было налажено серийное производство инсулина, многие тысячи больных сахарным диабетом, ранее обреченных на смерть, были спасены и смогли вести нормальную жизнь, необходимо было лишь регулярно вводить лекарство.

Несмотря на то что способ лечения был найден, диабет и в настоящее время относят к серьезным заболеваниям, а больным людям требуется исключительно внимательное отношение. Например, в Женевской конвенции по обращению с военнопленными (была принята ООН 12 августа 1949 г.) специально отмечено, что непосредственной репатриации (возвращению на родину) подлежат люди с тяжелыми болезнями обмена веществ, такими, например, как сахарный диабет, требующий лечения инсулином.

Поскольку далее речь пойдет о том, как разобрать крупную молекулу на части, потренируем сообразительность, распиливая бревна ☺.

Режем на части

При распиливании бревен на отрезки различной длины было сделано 30 распилов, в итоге образовалось 50 чурбачков. Сколько было распилено бревен?

Подсказка: из каждого бревна получается на один чурбачок больше, чем сделано распилов.

Если подсказка не помогла, смотрите ответ (перевернут и отражен в зеркале).

Чурбачков 50 и распилов 30 следовательно бревен было $50 - 30 = 20$ штук

От медицины – к химии

Ранее упомянутые физиологи Маклеод и Бантинг использовали для лечения больных экстракт поджелудочной железы животных, однако химиков всегда интересовало, как именно устроено то или иное соединение. Впервые инсулин в кристаллическом виде сумел выделить в 1926 г. Дж. Абель, и именно благодаря работам Абеля удалось наладить его промышленное производство. Абель также определил состав инсулина: оказалось, что он представляет собой белковую молекулу. Начиная с этого момента исследования инсулина из медицины переходят в область химии, точнее в руки биохимиков.

Все предыдущие работы подготовили решающий этап, позволивший выяснить, как устроена молекула, привлекавшая внимание столь большого числа исследователей. Решить эту задачу удалось английскому биохимику Фредерику Сенгеру (рис. 5.6), которому в 1958 г. была присуждена Нобелевская премия «За работы по структуре протеинов, особенно инсулина». Вначале он разработал способ, позволявший установить природу концевой группы в белковой молекуле путем обработки в щелочной среде динитрофторбензолом (впоследствии этот метод стал классическим).

Далее Сенгер буквально разобрал на части молекулу инсулина и определил состав полученных аминокислот с помощью самых современных методов – электрофореза, разработанного А. Тиселиусом (нобелевский лауреат 1948 г.), и хроматографии, усовершенствованной А. Мартином и Р. Сингом (нобелевские лауреаты 1952 г.). Однако установить, из каких аминокислот собрана белковая молекула, – лишь половина дела, притом менее сложная. Главное – выяснить их последовательность в цепи. Сенгер разработал продуманный план, по которому с помощью специально подобранных ферментов (биологические катализаторы) он проводил расщепление цепи в различных заранее намеченных участках на небольшие отрезки, а потом сопоставлял их состав. Работа представляла собой безупречное сочетание логики и экспериментального мастерства. Свой метод Сенгер довел до совершенства, со временем его методика стала общим принципом при исследовании структуры белков.



Рис. 5.6. Ф. СЕНГЕР (1918–2013)

Попутно отметим, что Сенгер на этом не остановился. Применив похожие логические построения, а также несколько изменив

методику и используемые реагенты, он сумел установить последовательность фрагментов в структуре знаменитой двойной спирали ДНК. За эти исследования в 1980 г. Сенгеру (совместно с У. Гилбертом и П. Бергом) была присуждена Нобелевская премия «За вклад в определение последовательности оснований в нуклеиновых кислотах». Таким образом, на сегодня Сенгер – единственный дважды нобелевский лауреат по химии.

Никто в то время не мог предположить, что эти исследования ДНК позволят со временем открыть новую страницу в химии инсулина, но об этом речь пойдет несколько позже.

Американский биохимик Винсент дю Виньо (рис. 5.7), в течение нескольких лет изучавший инсулин, узнав о работах Сенгера по расшифровке структуры, решил воспользоваться его методикой и пошел дальше: не только установил строение двух гормонов (вазопрессина и окситоцина), но и сумел их синтезировать. Фактически он был первым, кто сумел синтезировать природные полипептиды. Эта его работа была отмечена Нобелевской премией в 1955 г., в итоге он получил премию на три года раньше Сенгера, чьи идеи помогли ему добиться столь великолепного результата. Работы дю Виньо фактически открыли дорогу синтезу инсулина. Впрочем, молекула инсулина была более сложной, чем два полученных им соединения, кроме того, в то время еще не были разработаны способы, позволяющие связать две полипептидные цепи дисульфидными мостиками, т. е. перемычками – S – S–.

Тем временем изучение инсулина продолжалось. Исследование его лечебных свойств позволило установить, что цинковый комплекс из нескольких молекул – Zn-инсулин – обладает более длительным лечебным действием. Строение этого комплекса оказалось очень сложным (он содержит почти 800 атомов), поэтому были привлечены физико-химические методы анализа. В 1972 г. английский биофизик Д. Кроуфут-Ходжкин (рис. 5.8), лауреат Нобелевской премии 1964 г. («За определение с помощью рентгеновых лучей структур биологически активных веществ»), установила структуру этого

необычайно сложного комплекса.



Рис. 5.7. Винсент дю Виньо (1901–1978)



Рис. 5.8. Дороти Кроуфут-Ходжкин (1910–1994)

Упрощенный язык биохимиков

Прежде чем мы рассмотрим строение молекулы инсулина, познакомимся вкратце с тем, как биохимики изображают молекулы белков. Все белки представляют собой полимеры, цепи которых собраны из фрагментов аминокислот. Аминокислоты – это органические соединения, содержащие в своем составе (в полном соответствии с названием) аминогруппу NH_2 и органическую кислотную, т. е. карбоксильную, группу COOH . В образовании белков участвуют только такие аминокислоты, у которых между аминогруппой и карбоксильной группой всего один углеродный атом. В общем виде они могут быть представлены формулой $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}(\text{R}) - \text{COOH}$. Группа R, присоединенная к атому углерода (тому, который находится между аминогруппой и карбоксильной группой), определяет различие между аминокислотами, образующими белки. Эта группа может состоять только из атомов углерода и водорода, но чаще содержит помимо C и H различные функциональные группы. Из всего многообразия существующих аминокислот (теоретически

количество возможных аминокислот не ограничено) в образовании белков участвуют в большинстве случаев только 20 аминокислот, называемых фундаментальными. Для «строительства» инсулина природа использовала 16 аминокислот (из допустимых 20).

Большинство названий сложилось исторически, для их обозначения широко применяют трехбуквенные сокращения: глицин – ГЛИ, аланин – АЛА и т. д. В международной практике их обозначают с помощью латинских трехбуквенных сокращений: например, глицин – Gly, аланин – Ala и др.

Белковая молекула образуется в результате последовательного соединения аминокислот, при этом карбоксильная группа – COOH взаимодействует с аминогруппой – NH_2 соседней молекулы, в результате образуется пептидная связь – $\text{CO} - \text{NH}$ – и выделяется молекула воды. На рисунке 5.9 показано последовательное соединение аланина, валина и глицина.

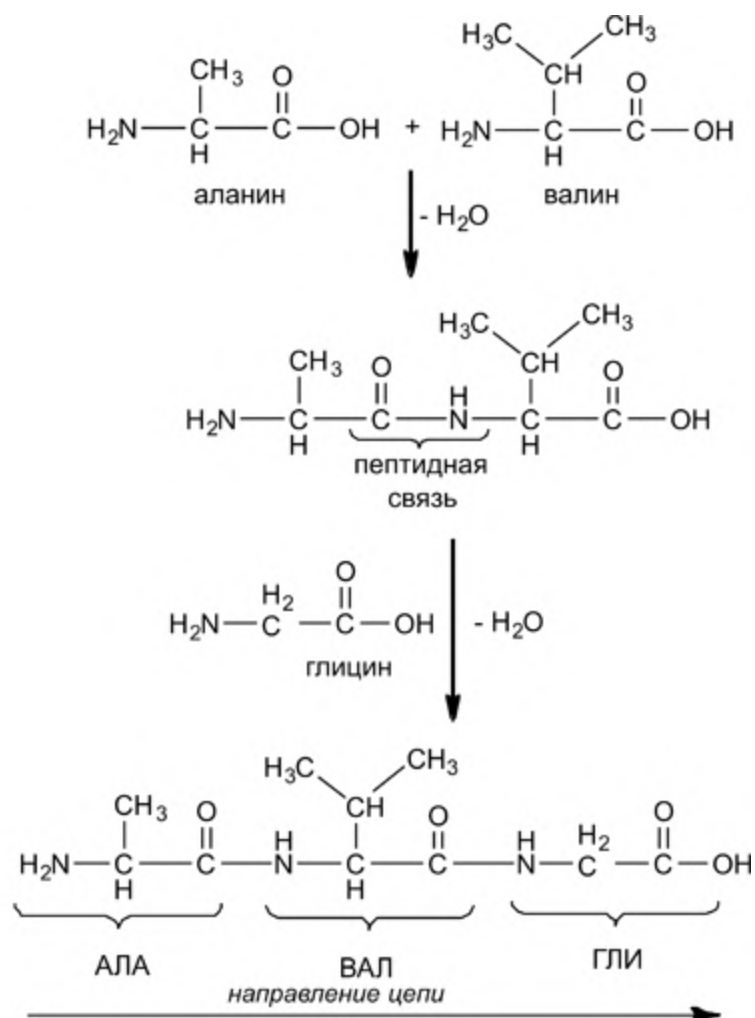


Рис. 5.9

Из этой схемы следует, что при любом количестве соединяемых аминокислот на одном конце возникшей цепочки обязательно будет находиться аминогруппа – NH_2 , а на другом – карбоксильная группа – $\text{C}(\text{O})\text{OH}$. Таким образом, вместо структурной формулы мы можем использовать сокращенное обозначение получившегося соединения: АЛА-ВАЛ-ГЛИ. Поскольку количество аминокислот, используемых природой, всего 20, то подобные сокращения позволяют компактно записать формулу любого белка и никакой неясности при этом не возникает.

Молекула инсулина, как установил Ф. Сенгер, состоит из 51 аминокислотного остатка (это один из самых короткоцепных белков)

и представляет собой две соединенные между собой цепи неодинаковой длины. На рисунке 5.10 показан порядок чередования аминокислотных фрагментов, обозначенных трехбуквенными сокращениями.

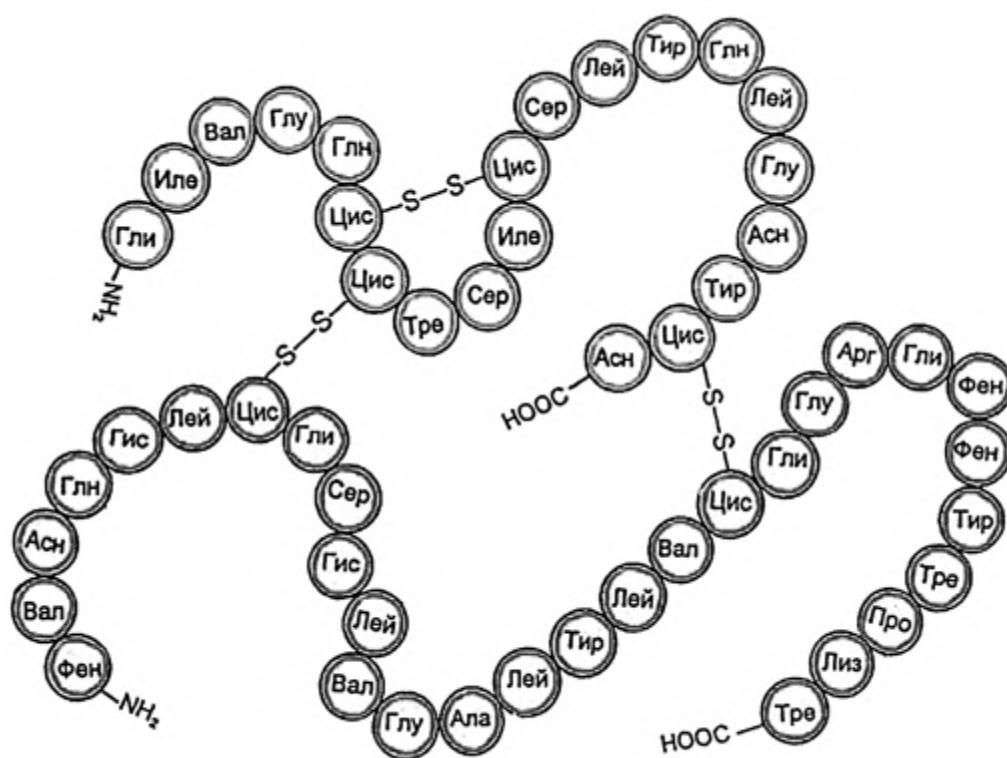


Рис. 5.10

Обратите внимание: содержащиеся в цепи остатки аминокислоты цистеина (сокращенное обозначение ЦИС) образуют дисульфидные мостики – S – S –, которые связывают две полимерные молекулы и, кроме того, образуют перемычку внутри одной цепи. При таком компактном изображении белковой молекулы символы химических элементов используют только для обозначения дисульфидных мостиков и концевых групп (NH₂ и COOH).

Для сравнения рассмотрите структурную формулу инсулина в виде объемной шаростержневой модели (рис. 5.11).

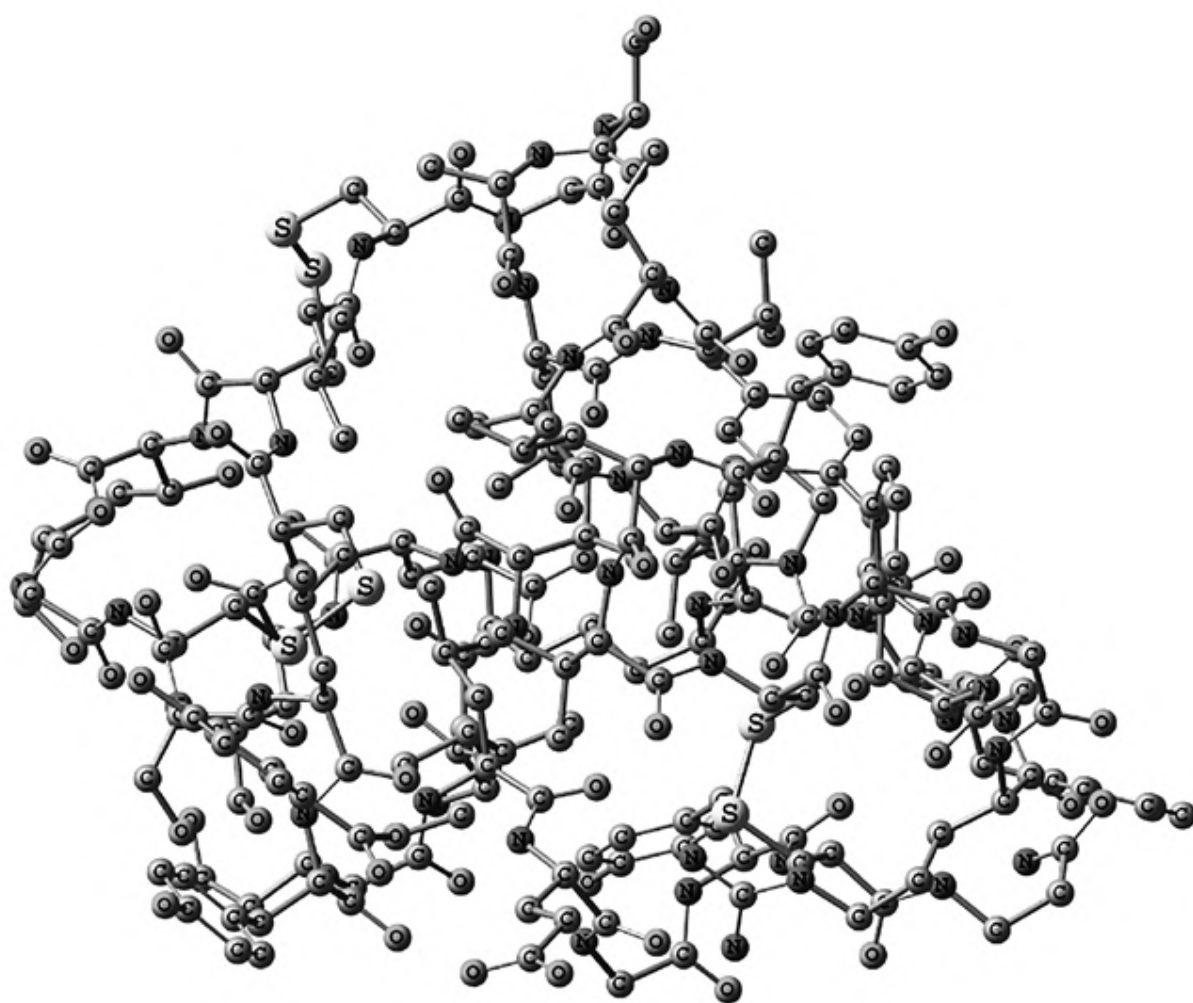


Рис. 5.11

От демонтажа – к сборке

Казалось бы, после того как установлена структура молекулы, синтезировать ее заново не составит большого труда. Если какая-либо деталь собрана на резьбовых соединениях, то разобрать и собрать ее несложно, нужны лишь отвертка или гаечный ключ. Но если изделие представляет собой отливку или это сварное изделие, то разобрать (разрезать или распилить), а затем собрать его вновь совсем не просто. В этом случае разборка и сборка (по способам решения) совершенно разные задачи.

Основная трудность при сборке белковой молекулы – добиться, чтобы необходимые аминокислоты соединялись строго в намеченном порядке. Так как каждая аминокислота может реагировать не только с другой аминокислотой, но и сама с собой, то в итоге может получиться молекула, не имеющая ничего общего с тем, что синтезирует живой организм.

К моменту, когда решался вопрос о синтезе инсулина, было разработано несколько соответствующих методик. Чтобы аминокислота, которую необходимо присоединить к растущей цепи, не реагировала сама с собой, ее реакционноспособные концы (аминогруппу NH_2 и карбоксильную группу COOH) блокировали специальным образом: карбоксильную группу переводили в *n*-нитрофениловый эфир $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$, а со стороны аминогруппы присоединяли карбоксибензильную группу – $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Такая блокированная с двух сторон молекула не может реагировать сама с собой, но зато она может реагировать со свободной аминогруппой, находящейся на конце растущей цепи, при этом «левая» блокировка удаляется в виде $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (рис. 5.12).

На схеме (рис. 5.13) показано, что к растущей цепи, имеющей на конце фрагмент аланина (АЛА), присоединяется молекула глицина (ГЛИ), в результате растущая цепь удлиняется на одно звено. Однако теперь на конце цепи разместились блокирующая

карбоксибензильная группа – $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Из показанной выше схемы следует, что цепь наращивают аминокислотой со стороны «аминного хвоста» этой цепи, который оказался теперь заблокированным. Следовательно, нужно сделать этот «аминный хвост» реакционноспособным, т. е. перевести его в активную форму, что осуществляли обработкой бромоводородом с уксусной кислотой, блокировка при этом удаляется в виде $\text{Br}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ по схеме (рис. 5.13).

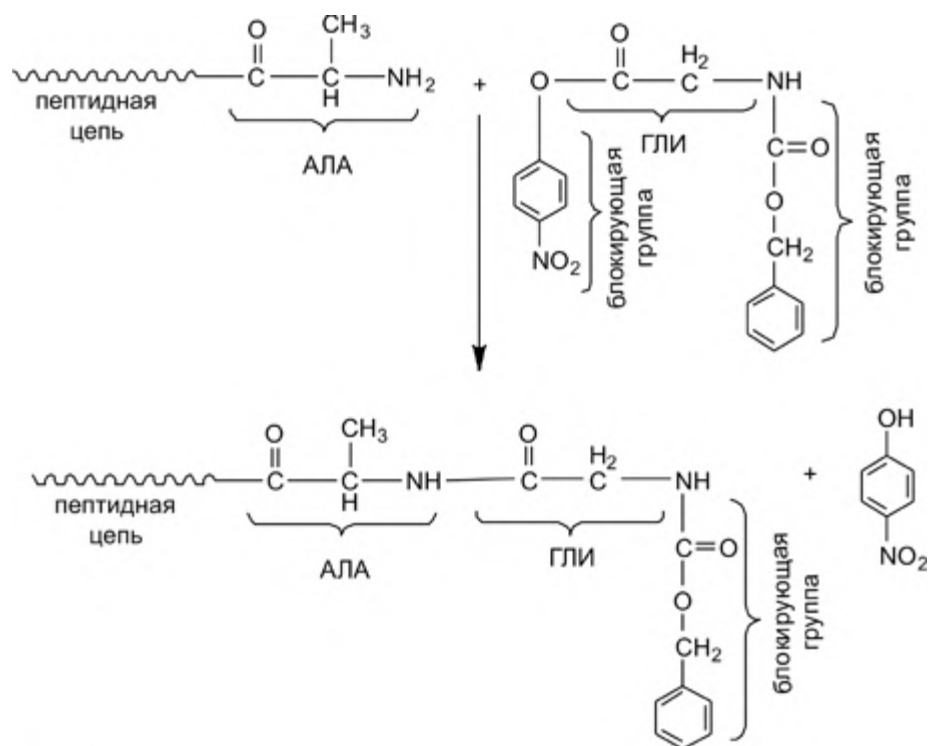


Рис. 5.12

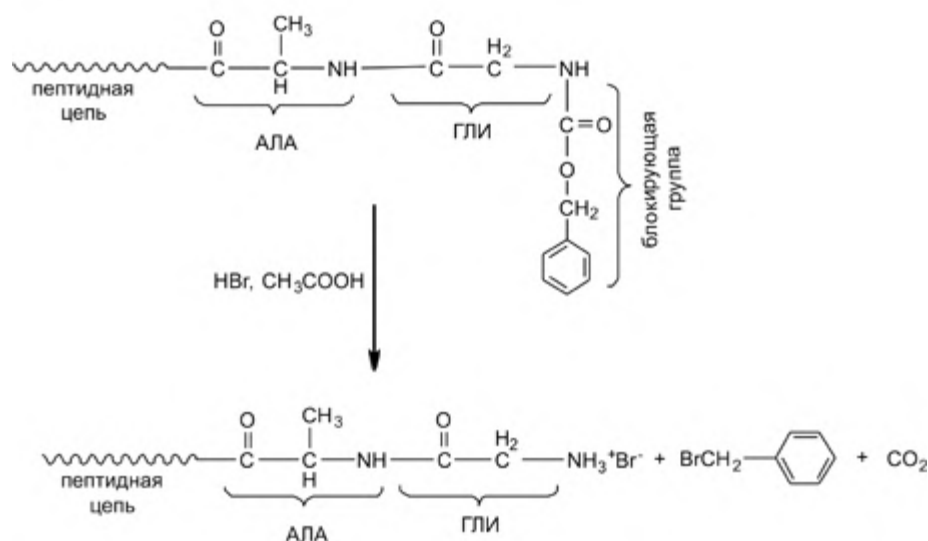


Рис. 5.13

В результате аминогруппа на конце цепи (она показана в виде аммониевой соли с HBr) вновь готова реагировать с очередной аминокислотой (естественно, тоже содержащей блокирующие

группы). Параллельно были разработаны и другие методы сборки полиамидных цепей.

Штурм вершины

К полному синтезу инсулина в 1962 г. приступили практически одновременно три группы исследователей: группа Катосоянниса из Питтсбурга, США (рис. 5.14), группа Г. Цана из Аахена, Германия (рис. 5.15), а также группа китайских химиков из Шанхая и Пекина. Все три группы действовали по весьма похожим стратегиям: собрали отдельно короткую и длинную цепь из заготовленных фрагментов, а затем соединяли обе цепи дисульфидными мостиками.



Рис. 5.14. Питтсбургская группа П. Катосоянниса (он второй справа)



Рис. 5.15. ААХЕНСКАЯ ГРУППА Г. ЦАНА (он в центре)

Короткую цепь все три группы химиков монтировали одинаково, из одних и тех же двух блоков (рис. 5.16).

Длинную цепь составляли из четырех фрагментов, однако перед синтезом необходимо было решить, из каких именно блоков ее следует собирать, и потому длинную цепь мысленно «разрезали», но места разреза каждая группа намечала по-своему. Различия возникли из-за того, что неодинаковы были и методы соединения блоков, и методы промежуточной защиты, используемые каждой из групп.

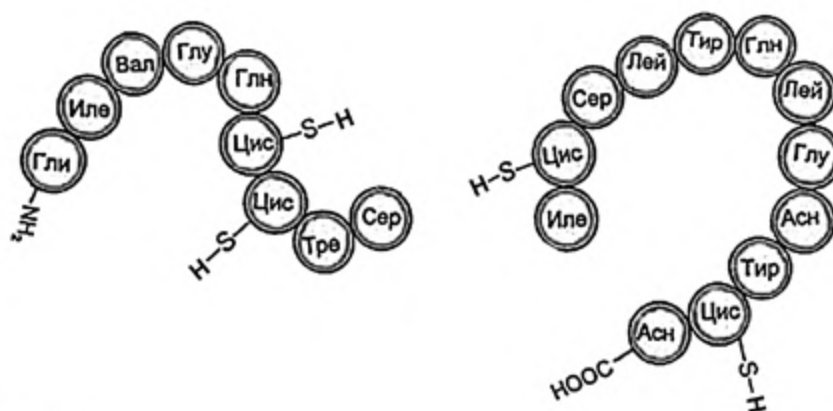


Рис. 5.16

Естественно, на последнем этапе у всех авторов получились одинаковые молекулы. Приблизительно год ушел на создание исходных блоков. Подстегиваемая обстановкой соревнования аахенская группа интенсифицировала работу и в декабре 1963 г. сообщила об успешном синтезе инсулина. Эта группа буквально вырвала первенство у питтсбургских химиков, которые сообщили об успешном результате в марте 1964 г. Окончательный выход чистого продукта колебался в пределах 0,02–0,07 %. У китайских химиков выход был несколько выше (1,2–2,5 %), но, разумеется, о производстве инсулина по таким методикам не могло быть и речи.

Синтез инсулина стал убедительной победой классической синтетической химии. Несмотря на низкий выход продукта, все признавали, что была проделана выдающаяся работа, которая позволила изменить образ мышления химиков, сформулировать новые принципы сборки больших молекул, отработать стратегию синтеза и подобрать оптимальные методики. Все это заметно повысило общий уровень органической химии. Однако истинного триумфа не получилось: почти одновременно с успешным завершением этих работ появилась принципиально иная, более совершенная методика сборки белковых молекул.

Главное – закрепить хвост

Профессор Рокфеллеровского университета из Нью-Йорка Роберт Меррифилд (рис. 5.17), занимаясь химией белков, высказал оригинальную идею: первую аминокислоту можно закрепить одним концом на некой нерастворимой поверхности (носителе). Затем следует присоединить к другому ее концу следующую аминокислоту, при этом нежелательные побочные продукты и промежуточные реагенты, не вступившие в реакцию, можно будет вымывать из реакционного сосуда после каждой стадии, а растущий полипептид, прикрепленный к носителю, останется при этом незатронутым. Молекулы растущих полипептидов будут подвешены «за хвост»

к твердой поверхности носителя, а когда процесс синтеза завершится, конечный полипептид можно отделить от носителя.

Меррифилду удалось реализовать эту идею в 1965 г. Первую аминокислоту присоединяют к нерастворимому полимерному гелю (сшитый полистирол) с введенными в него хлорметильными группами – CH_2Cl , которые способны реагировать с группами COOH аминокислоты. Чтобы взятая для реакции аминокислота не прореагировала сама с собой и не присоединилась своей H_2N -группой к подложке, аминогруппу этой кислоты предварительно блокируют объемистым заместителем – $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_3\text{OC(O)}$ -группой. После того как аминокислота присоединилась к полимерной подложке, блокирующую группу удаляют и в реакционную смесь вводят другую аминокислоту, у которой также предварительно заблокирована H_2N -группа. В такой системе возможно только взаимодействие H_2N -группы первой аминокислоты и группы – COOH второй кислоты, которое проводят в присутствии катализаторов (солей фосфония). Далее всю схему повторяют, вводя третью аминокислоту.



Рис. 5.17. Р. МЕРРИФИЛД (1921–2006)

На последней стадии полипептидные цепи отделяют от полистирольной подложки действием HBr в присутствии трифторуксусной кислоты F_3CCOOH . Меррифилд не только экспериментально проверил эффективность метода, но и сконструировал аппарат, который практически автоматизировал пептидный синтез. Это устройство представляло собой контейнер для аминокислот и реагентов, а также реакционный сосуд с автоматическими впускным и выпускным клапанами и программным механизмом, который регулировал последовательность процессов и длительность каждой стадии.

Часто иной подход к решению задачи заметно облегчает достижение результата. С помощью сконструированного аппарата Меррифилд и его коллеги синтезировали инсулин всего за 20 дней (при этом с выходом в десятки процентов), в то время как «первопроходцы» – аахенская, питтсбургская и шанхайская группы – затратили на это больше года.

В 1984 г. Меррифилд был удостоен Нобелевской премии «За развитие методологии твердофазного химического синтеза».

Призовем на помощь природу

Во время проведения всех описанных выше работ химиков не оставляла мысль, что те задачи, которые ученые решают с таким трудом, природа решает легко и исключительно аккуратно. Синтез белков в живых организмах проходит в мягких условиях, быстро и без образования побочных продуктов. До определенного момента химики могли лишь с удивлением и интересом наблюдать подобные «синтезы», однако стремительное развитие биохимии позволило активно вмешаться в эти процессы, в том числе открыть принципиально новый способ синтеза инсулина.

Вначале отметим, что Ф. Сенгер (установивший структуру инсулина) сумел определить также последовательность фрагментов в структуре знаменитой двойной спирали ДНК, за что и был удостоен второй Нобелевской премии. Эта работа позволила биохимикам перейти к следующему этапу – встраивать в генетический код ДНК

заранее намеченные фрагменты. Основная идея состояла в том, чтобы в ДНК некоторых бактерий включать гены высших организмов. В результате бактерии приобретают способность синтезировать соединения, которые прежде могли синтезировать только высшие организмы. Подобную технологию называют «генной инженерией».

В 1981 г. канадский биохимик Майкл Смит (рис. 5.18) был приглашен в научные соучредители новой биотехнологической компании «Зимос». Один из первых контрактов фирмы был заключен с Датской фармацевтической компанией «Ново Нордиск», которая просила разработать технологию процесса производства человеческого инсулина в дрожжевой культуре. В результате совместных усилий способ был разработан, в 1982 г. инсулин, полученный по новой технологии, поступил в продажу. В 1993 г. за цикл работ в этой области М. Смит (совместно с К. Муллисом) удостоился Нобелевской премии. В настоящее время инсулин, получаемый методом генной инженерии, практически вытеснил инсулин животных.



Рис. 5.18. М. Смит (1932–2000)

Чьи работы важнее?

Итак, мы познакомились с четырьмя способами получения инсулина: из поджелудочной железы животных (группа Д. Маклеода), многоступенчатым синтезом (группа Г. Цана), автоматизированной сборкой (Р. Меррифилд), методом генной инженерии (М. Смит). Оставим в стороне медицинские проблемы, сосредоточим внимание на химии. У вас могло сложиться впечатление, что работы М. Смита сделали ненужными все предшествующие исследования. На самом деле это не так, все методы неразрывно связаны, ни один из этапов исследований нельзя выбросить. Инсулин, выделенный из поджелудочной железы животных, позволил Ф. Сенгеру определить его структуру, а без этого никакой последующий синтез невозможен. Группа Цана разработала химические приемы сборки цепей и способы промежуточной блокировки функциональных групп, которыми воспользовался Меррифилд при создании автоматической установки синтеза. Работы Смита, по существу, опирались на весь предшествующий опыт, накопленный при изучении инсулина. При синтезе некоторых короткоцепных гормонов автоматическая установка Меррифилда оказалась предпочтительнее генной инженерии. Обобщая, можно сказать, что все этапы, которые мы рассмотрели, – это естественный, традиционный и, если не бояться торжественных слов, величественный путь науки.

Зримые танцы молекул на металлическом паркете

Лауреатом Нобелевской премии 2007 г. по химии стал профессор Герхард Эртль (рис. 5.19), работающий в берлинском Институте Фрица Габера Общества Макса Планка. В формулировке Нобелевского комитета сказано, что премия присуждена за изучение химических процессов на твердых поверхностях. Звучит несколько туманно, однако некоторые, вероятно, обратят внимание на то, что даже в такой краткой формулировке содержится что-то непривычное, поскольку известно, что подавляющее большинство химических реакций протекает в газовой фазе или в растворе, но не в твердой фазе.



Рис. 5.19 ГЕРХАРД ЭРТЛЬ (р. 1936)

Тем не менее процессы, протекающие на твердых поверхностях, известны давно: прежде всего, это гетерогенный катализ, когда реагенты представляют собой жидкости или газы, а катализатор находится в твердой фазе. Напомним, что катализаторы – это

вещества, которые добавляют в реакционную систему для ускорения химической реакции, при этом катализатор в состав продуктов реакции не входит. Большинство современных промышленных процессов, например переработка нефти, синтез полимеров и многие другие, основаны на использовании катализаторов.

Для объяснения того, как именно работают гетерогенные катализаторы, предлагали различные умозрительные теоретические схемы, которые удовлетворительно описывали протекающие превращения. Что же касается экспериментального изучения процессов, проходящих на поверхности катализатора, то до последнего времени оно шло с трудом, поскольку реакции, протекающие на твердых поверхностях, существенно отличаются от реакций в жидкостях или газах. Их изучение возможно только в особых условиях: например, в среде исключительно высокого вакуума, в специальных изолированных емкостях и с использованием особо чистых реактивов, что позволяет получить воспроизводимые результаты. Именно все это и удалось осуществить Г. Эртлю.

Успех Эртля был подготовлен стремительным развитием в 60-х гг. XX в. новых технологий, прежде всего в производстве микросхем. Чистота поверхности элементарного кремния, используемого для изготовления процессоров, играет решающую роль в его работоспособности. В результате были созданы новые технологические процессы получения сверхчистого кремния и разработаны чувствительные спектральные методы оценки чистоты.

Эртль сумел оценить новые методы и приспособить их для решения химических задач. Фактически он создал новую экспериментальную школу, которая позволила исследовать химию поверхности. Необходимую информацию Эртль получал, облучая изучаемые объекты потоком электронов или фотонов и затем анализируя ответное излучение с помощью современных приборов. Поясним вкратце, о чем идет речь. При использовании фотоэмиссионного электронного микроскопа поверхность освещают

ультрафиолетовым светом. При этом возникают фотоэлектроны, т. е. электроны, возбужденные облучением. Те из них, которые обладают наибольшей энергией, отрываются от поверхности. Эти электроны с помощью специальных линз направляются на люминесцентный экран. Картина, возникающая на экране, отражает состояние поверхности и положение находящихся на ней отдельных атомов. При обычном давлении пробег таких электронов очень короткий, поскольку они сталкиваются с молекулами газов, присутствующих в воздухе. Чтобы эти электроны, несущие важную информацию, дошли до экрана, необходим очень высокий вакуум – до 10^{-9} мбар.

Основная заслуга Герхарда Эртля состоит в том, что он научился наблюдать поведение отдельных атомов и молекул на исключительно чистых металлических поверхностях, комбинируя различные экспериментальные методики. Он сумел зафиксировать явления, происходящие на поверхности катализатора, и объяснил, как все происходит на самом деле.

Проще всего начать знакомство с творчеством Эртля, если взглянуть на предложенную им самим картинку, где представлен суммарный итог его работы – результаты, которые нашли конкретные применения (рис. 5.20). Они условно объединены изображением современного трактора, однако значение этих работ далеко выходит за рамки сельского хозяйства.

А теперь расскажем о том, какое отношение имеет премированная работа к производству удобрений.

Переключка двух химиков с интервалом в 90 лет

Из школьного курса химии мы знаем, что в состав удобрений непременно входят вещества, содержащие калий, фосфор и азот. С первыми двумя элементами особых сложностей нет, их запасы велики, зато азот долгое время был большой проблемой, к началу XX в. все природные запасы химически связанного азота (в основном нитраты) оказались исчерпаны. Острый дефицит

азотсодержащих соединений возник потому, что они требовались не только для производства удобрений, но и в индустрии взрывчатых веществ, красителей, медикаментов и во многих других отраслях.

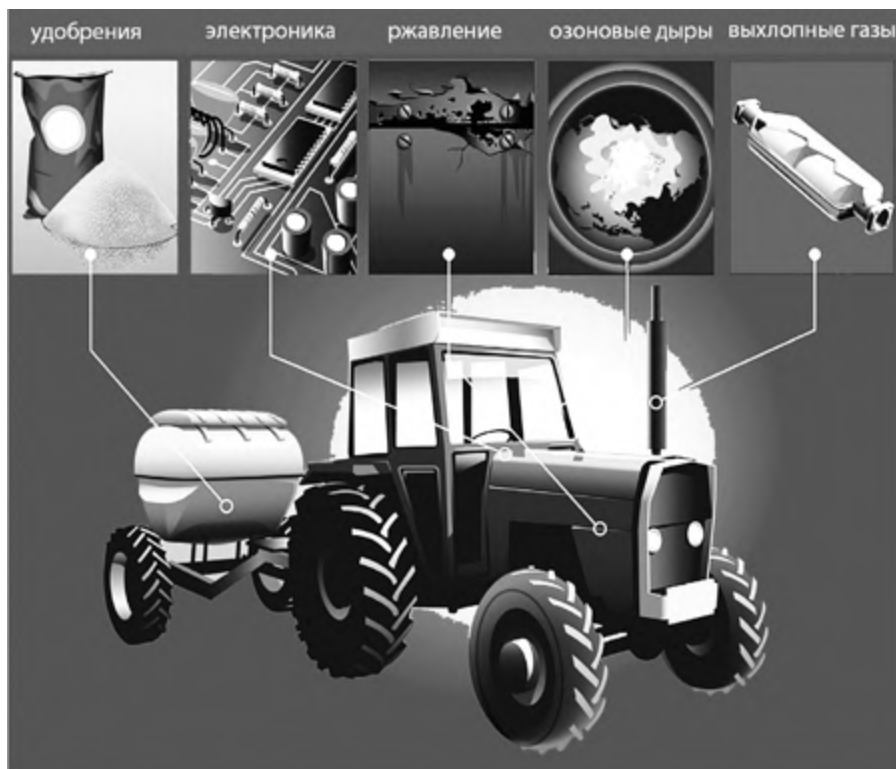
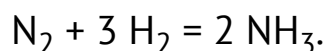


Рис. 5.20

Громадное количество азота содержится в атмосфере, но этот азот чрезвычайно химически инертен и перевести его в какое-либо соединение весьма непросто, хотя, как оказалось, все же возможно. Поскольку речь идет о знаменитой реакции, буквально накормившей человечество, то повторное упоминание о ней не будет лишним.

Итак, крупной победой химии считают созданный немецкими химиками Ф. Габером и К. Бошем процесс, позволяющий превратить атмосферный азот в смеси с водородом в аммиак:



Процесс проходит в присутствии катализатора – металлического железа с примесями оксидов алюминия и калия – при температуре 400–600 °С и давлении до 1000 атм. Найти катализатор оказалось совсем не просто, для этого Габер испробовал несколько тысяч (!) различных соединений, в результате решение очень остро назревшей проблемы было найдено.

Итак, главная задача – это химически связать атмосферный азот, далее полученный аммиак каталитически окисляют до оксидов азота, в конечном итоге получают азотную кислоту и нитраты, столь необходимые различным производствам.

Несмотря на то что условия каталитического синтеза аммиака за долгие годы были всесторонне изучены, все еще оставалось неясным, как же именно протекает процесс. За решение этой задачи взялся Г. Эртль, который волею судьбы оказался сотрудником института, носящего имя Фрица Габера. Впрочем, такая преемственность в направлении исследований, скорее всего, не случайна, и эстафетная палочка, представляющая собой процесс получения аммиака, спустя почти 90 лет перешла из рук одного нобелевского лауреата к другому.

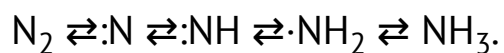
Вначале Эртль исследовал поведение молекул азота на поверхности чистого железа и обнаружил, что эти молекулы сперва адсорбируются на поверхности (иными словами, прилипают к поверхности), а затем частично распадаются на атомы $N_2 \rightleftharpoons 2N$, что происходит крайне медленно. Точно так же на поверхности железа распадаются на атомы молекулы водорода, но это, как установил Эртль, проходит заметно легче; самая медленная стадия, определяющая итоговую скорость процесса, – распад молекул азота на атомы.

Итак, первичная стадия была установлена. Затем Эртль стал изучать эту реакцию на реальном катализаторе – на железе, содержащем в качестве примеси оксид калия. После проведения процесса и удаления образовавшегося аммиака на поверхности катализатора оставались только атомы азота. Оказалось, что чем

выше было давление водорода, тем меньше оставалось на поверхности адсорбированных **атомов** азота N, а вот количество адсорбированных **молекул** N₂ практически не менялось. Эртль сделал вполне логически обоснованный вывод: синтез проходит с участием отдельных атомов N, а не молекул N₂ (ранее полагали, что в реакции участвуют двухатомные молекулы).

Если бы водород реагировал не с атомарным, а молекулярным азотом, то неизменным было бы содержание атомарного азота при различных давлениях водорода. Рассуждения простые и достаточно строгие. Чтобы отличить друг от друга находящиеся на поверхности атомарный и молекулярный водород, Эртль использовал современные спектральные методы, позволяющие анализировать излучение, которое испускают возбужденные электроны. Другой способ состоял в бомбардировке поверхности электронами, что позволяло определить текстуру поверхности и, соответственно, «увидеть», где находятся молекулы или атомы. Именно поэтому необходимо было исследовать исключительно чистую исходную поверхность, иначе вся картина оказалась бы сильно искаженной и трудно читаемой.

Детально исследуя процесс, он установил, что присоединение атомов водорода проходит ступенчато – вначале присоединяется один атом, затем два, потом три:



Сдвоенные стрелки указывают, что стадии обратимы. Точки у атомов азота обозначают неспаренные электроны, т. е. на промежуточных стадиях образуются радикалы – молекулы, содержащие неспаренные электроны. Самая медленная стадия, определяющая общую скорость процесса, – это первая: распад молекулы азота на атомы. Оказалось, что наименее прочно адсорбируется на поверхности катализатора молекула аммиака, это позволяет ей легко отделиться от катализатора, что в конечном итоге

вполне устраивает «потребителя», желающего получить готовый продукт ☺. Все описанные стадии изображены на рисунках 5.21 и 5.22.

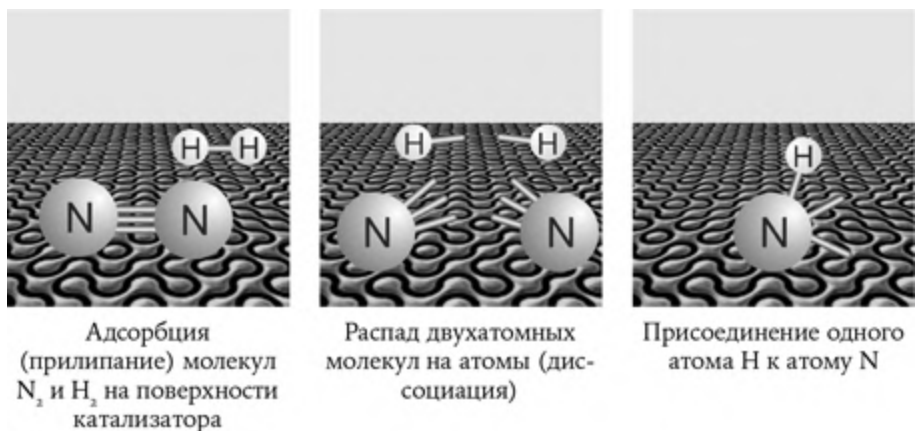


Рис. 5.21

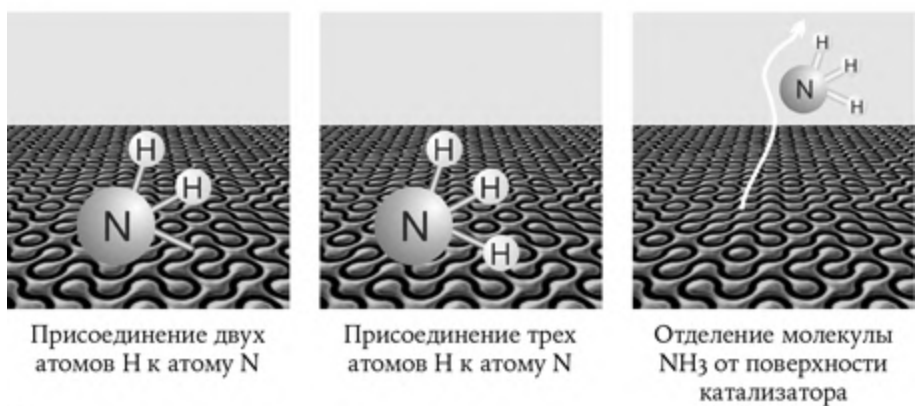


Рис. 5.22

Эртлю удалось не только качественно описать всю схему, но и определить тепловые эффекты реакции на каждой стадии. При изучении первой стадии (диссоциация молекулы азота на атомы) особых трудностей не возникло, поскольку она протекает сравнительно медленно, но зато остальные стадии протекали столь быстро, что «разглядеть» их не удавалось. Эртль нашел выход – стал изучать эти стадии при их протекании в обратном направлении, такое происходит при понижении давления. Удалось также объяснить «стимулирующую» роль примесей оксида калия в

металлическом железе, эта добавка облегчает протекание самой важной стадии – распада молекул азота на атомы, делая процесс энергетически более выгодным.

Итак, Эртль сумел зафиксировать все промежуточные стадии и количественно их охарактеризовать, т. е. определить скорости этих реакций и их энергетические параметры.

Чья работа важнее?

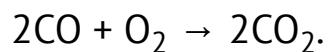
Попробуем сопоставить результаты работы Ф. Габера и Г. Эртля – двух нобелевских лауреатов, изучавших один и тот же процесс. Габер, соединив интуицию ученого и невероятное упорство, фактически обеспечил всю мировую индустрию химически связанным азотом, которого в тот момент остро не хватало. Эртль объяснил, как протекает этот процесс. На первый взгляд преимущество Габера очевидно. Чья заслуга важнее – писателя, написавшего замечательный роман, или критика, который объяснил читателю достоинства нового романа? Подавляющее большинство отдаст предпочтение автору, но в нашем случае подобное суждение неуместно. Эртль разработал целую серию методов, недоступных во времена Габера, что позволило заменить различные гипотезы точным знанием того, как именно протекает процесс. Причем в качестве объекта была выбрана одна из наиболее известных и широко используемых реакций, которая долгое время не имела строго научного объяснения. Результаты Эртля дают возможность вычислить, как будет протекать процесс при различных температурах и давлениях, что позволяет выбрать оптимальные условия.

Итак, Эртль показал, как следует изучать гетерогенный катализ, он продемонстрировал это также на других примерах, которые мы рассмотрим ниже.

Очистить воздух городов

Известно, что бензин сгорает в двигателях автомобилей не полностью, в результате в выхлопных газах содержится не только нетоксичный диоксид углерода CO_2 , но и исключительно ядовитый монооксид углерода CO . Для борьбы с этим явлением используют

каталитический процесс окисления CO до CO₂, называемый в быту дожиганием:



Выхлопные газы проходят через специальную насадку, содержащую катализатор окисления – металлическую платину (рис. 5.23).

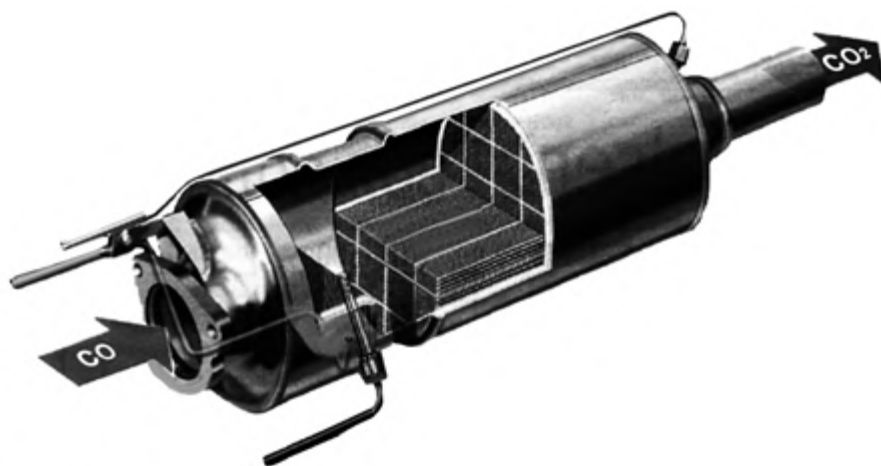


Рис. 5.23

Простая на первый взгляд реакция протекает весьма необычно. Прежде всего, она необратима, что затрудняет ее исследование, гораздо проще наблюдать равновесную реакцию, изменяя условия и тем самым сдвигая равновесие в ту или иную сторону. Оказалось также, что реакция имеет колебательный характер, проще говоря, пульсирует.

Существует близкая аналогия этого процесса – взаимоотношения хищников и травоядных, что далее рассмотрим на примере зайцев и рысей (рис. 5.24).

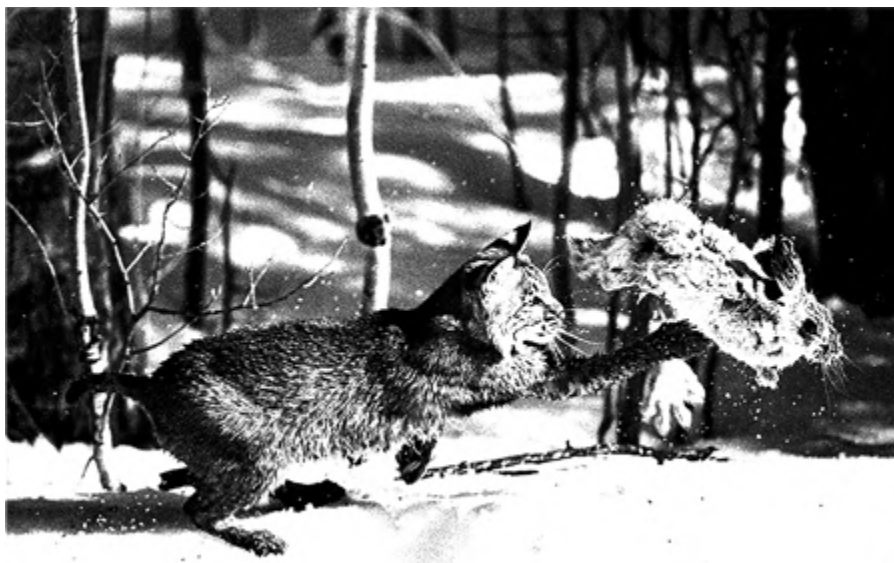


Рис. 5.24

Установлено, что поголовье обоих видов (при условии, что человек не вмешивается в этот процесс) «пульсирует» определенным образом. При увеличении количества зайцев растет поголовье рыси, поскольку источник питания возрастает. Это приводит к заметному истреблению зайцев, их количество снижается, в результате отдельные особи рысей не получают пищи и их количество начинает уменьшаться. «Пульсация» происходит с периодом приблизительно 10 лет. На показанном на рисунке 5.25 графике видно, что максимумы кривых не совпадают – изменение поголовья рыси немного отстает по времени от той же величины у зайцев, что очень характерно для подобных колебательных процессов.

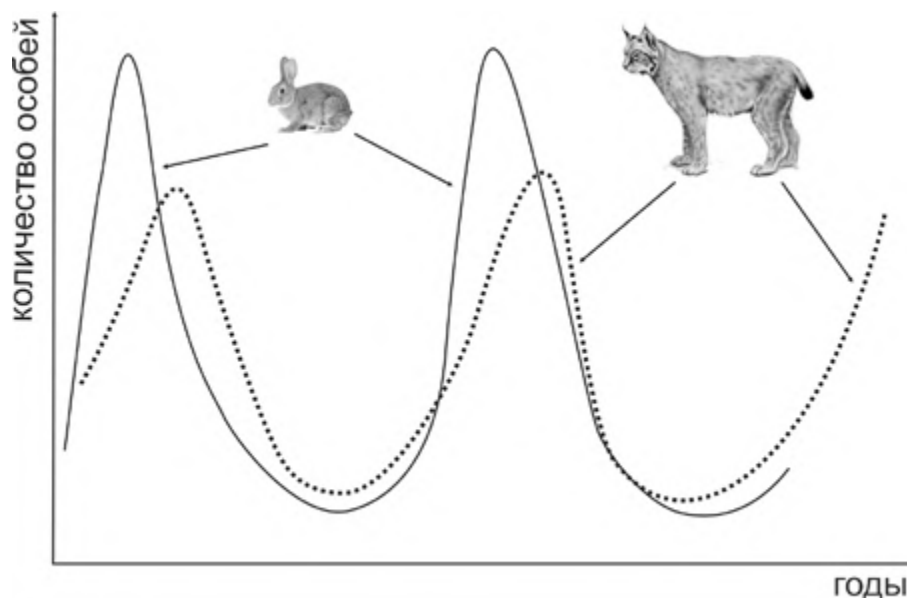


Рис. 5.25

Интересная деталь: сосчитать, как меняется количество особей каждого вида в течение времени, непросто; Эртль, будучи ученым, просто взял статистику того, как изменялось со временем количество шкурок зайцев и рысей, сданных в компанию Hudson's Bay.

Картину, похожую на ту, что показана на графике, Эртль обнаружил, изучая окисление CO на платиновом катализаторе с использованием современных спектральных методов. В результате он установил, что в тот момент, когда на отдельных участках каталитической поверхности концентрация CO превышает определенную величину, происходит перестройка поверхности катализатора (рис. 5.26).

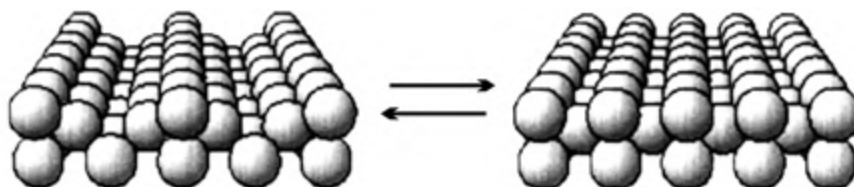


Рис. 5.26

Процесс изменения поверхности обратим, и при снижении концентрации СО до величины 0,2 моль/л поверхность приходит в прежнее состояние. Перестройка поверхности несколько отстает по времени от изменения концентрации СО, как и в случае с поголовьем рысей и зайцев. В итоге можно наблюдать, как по поверхности катализатора расходятся концентрические волны, что показано на четырех последовательных снимках (рис. 5.27).



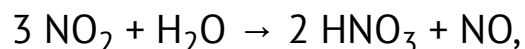
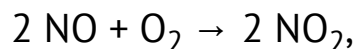
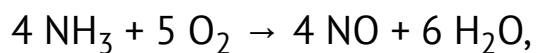
Рис. 5.27

Наблюдаемая картина по-своему красива и весьма необычна, поскольку показывает перестройку поверхности твердого тела под действием газообразного реагента. Фактически Эртль обнаружил неизвестное ранее явление – «химические волны» на поверхности катализатора. Проведенное Эртлем детальное изучение механизма этого процесса открывает пути к разработке катализаторов нового типа для подобных процессов.

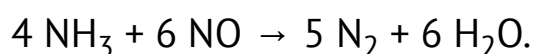
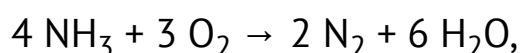
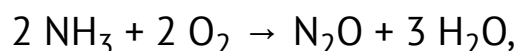
Диапазон научного поиска

По разработанной схеме Эртль исследовал много различных каталитических процессов, причем преимущественно таких, которые можно считать основополагающими. Прежде всего, это каталитическое окисление аммиака на платинородиевом катализаторе (процесс Оствальда). С помощью этого процесса перерабатывают основную массу аммиака, синтезированного по способу Габера – Боша.

Эртль исследовал не только все основные стадии, приводящие к получению азотной кислоты:



но и все побочные реакции:



Проведенные Эртлем исследования реакций, происходящих на поверхности, далеко выходят за рамки интересов химической индустрии, найденные закономерности могут быть использованы в описании процессов коррозии (ржавление), в очистке сточных вод и в совершенствовании топливных элементов. Химия поверхности может даже объяснить причины разрушения озонового слоя, поскольку соответствующие реакции протекают на поверхностях кристалликов льда в стратосфере.

Итак, Эртль начал разрабатывать свои экспериментальные методы, взяв за основу технологии полупроводниковых производств. В свою очередь, созданные им изящные, необычайно тонкие приемы исследования – установки для получения высокого вакуума, приемы для получения сверхчистых поверхностей – оказались нужны в современной электронике и дали толчок развитию новых полупроводниковых технологий, которые сейчас стали нормой в производстве микропроцессоров.

Подведем итоги. Г. Эртль не открыл новый класс соединений или реакций, не создал новые катализаторы или лекарства, но показал, как можно детально изучать химические процессы, чтобы потом уверенно ими управлять.

История химии хранит не только результаты замечательных открытий, но и некоторые биографические сведения об их авторах. Рассказывая об основных научных достижениях Д.И. Менделеева, биографы обязательно упоминают, что любимым отдыхом для него было изготовление чемоданов (возможно, это легенда). В результате продавцы различных исходных материалов и полуфабрикатов для изготовления чемоданов полагали, что Менделеев – известный чемоданных дел мастер. Точно так же биографы А.М. Бутлерова всегда отмечают, что он увлекался пчеловодством.

История химии не стоит на месте, она пишется и в наши дни, а потому рассказ о научных достижениях Эртля будет неполным, если не привести некоторые биографические сведения, а также ряд высказываний, ярко характеризующих этого талантливого ученого.

Коротко о самом лауреате

Герхард Эртль родился в 1936 г. в Штутгарте, Германия. С 1955 по 1957 г. учился в Техническом университете Штутгарта, затем в Университете Парижа (1957–1958) и позже в Университете им. Людвига Максимилиана в Мюнхене (1958–1959). В 1986 г. он стал директором Института имени Фрица Габера Общества Макса Планка, который возглавлял до 2004 г. В настоящее время Эртль уже не занимается активной исследовательской деятельностью, за ним сохранена почетная профессорская должность в берлинском Институте Ф. Габера.

Получение Нобелевской премии оказалось для Эртля совершенно неожиданным. Во-первых, за день до этого объявили, что премию по физике получил немецкий ученый Питер Грюнберг, и Эртль был уверен, что еще раз в этом году Германия победить не может и что немецкий ученый премию по химии точно уже не получит. Во-вторых, все журналисты предсказывали победу двум японцам: Сумио Иидзима, который доказал возможность получения нанотрубок из углерода с толщиной стенок в одну молекулу, обладающих большей жесткостью, чем все известные материалы, и Акихису Иноуэ, описавшего свойства металлического стекла из аморфных порошков. Прогнозы журналистов не оправдались.

Итак, Герхард Эртль стал вторым немецким лауреатом в 2007 г. Кроме того, это редкий случай, когда Нобелевская премия в области естественных наук присуждается одному человеку, а не делится между двумя или тремя учеными.

Эртль узнал о присуждении премии в тот день, когда ему исполнился 71 год, и в интервью сказал, что это лучший подарок ко дню рождения.

По мнению коллег, Эртль – блестящий лектор, его доклады на международных конференциях собирают огромные аудитории, куда люди специально приезжают из других стран. Речь Эртля – каскад

точных образов, оригинальных и свежих идей. Это чувствуется даже по тому, как он представил свою работу в нобелевском докладе. Яркий рассказ ученый закончил, показав в заключение слайд с изображением картины Ван Гога «Звездная ночь» (рис. 5.28).

Эртль полагает, что знаменитый художник острым глазом давно сумел увидеть в окружающем мире то, что спустя более чем столетие ученые смогли обнаружить на поверхности платины, используя сверхчувствительные спектральные методы (имеется в виду каталитическое дожигание CO).

Герхард Эртль исключительно яркий, очень общительный и обаятельный человек, инициатор музыкальных вечеров, которые проходят в институте, сам он играет на виолончели.

Нельзя отказать себе в удовольствии привести выдержки из замечательной речи Эртля на нобелевском банкете, где он сказал, что в молодости мечтал быть музыкантом и потому позже рассматривал своих коллег-химиков как оркестрантов (рис. 5.29). Известно, что даже хороший дирижер не сможет достойно исполнить музыку с посредственным оркестром, однако Эртль считает, что ему очень повезло, он всегда был окружен группой превосходных научных сотрудников, которых можно сравнить если не с Королевским Стокгольмским филармоническим оркестром (*шутливый реверанс в сторону организаторов нобелевской церемонии*), то все же с Берлинским филармоническим оркестром.



Рис. 5.28. Винсент Ван Гог. Звездная ночь (1889)

В отличие от ситуации с реальным оркестром, где нюансы исполнения указаны композитором с помощью специальных нотных знаков, ученые, по мнению Эртля, представляют собой удачное сочетание и композитора, и исполнителя.



Рис. 5.29. Выступление Г. Эртля на Нобелевском банкете. Декабрь 2007 г.

Чувства, которые возникают у ученого в случае научного успеха, очень точно, как считает Эртль, выразил великий немецкий поэт Иоганн Вольфганг Гёте, когда ему было уже более 80 лет: «Нет большей радости, чем изучать природу». Далее Эртль отмечает, что Гёте умер за год до того, как родился Альфред Нобель, и потому, естественно, не мог знать, что радость от изучения природы может быть еще больше, если она дополнена Нобелевской премией.

Бег по пересеченной местности

*Да, будет пересечение шоссе
со светофором пешеходным переходом!*

М. ЦИВЕЛ

Вместо фразы, стоящей в заголовке, обычно используют слово «кросс», существуют также авто-, вело- и мотокроссы. В последнее время словом «кросс» называют массовый бег по улицам города, но это неправильное использование термина, правильнее будет «забег». Точный перевод слова «кросс» – это пересечение: например, кроссворд – это пересечение слов. Поскольку далее речь пойдет об органической химии, напомним, что эта область химии изучает соединения углерода. Естественно, при получении новых органических соединений возникает задача – создавать химические связи между атомами углерода C – C, чтобы соединить между собой отдельные части будущей молекулы.

Славные имена

В органической химии есть добрая традиция называть некоторые особо значимые реакции именами их создателей. Это удобный прием, который позволяет быстро понять, о чем идет речь, и к тому же дает приятную возможность включать в повседневную рабочую речь не только громоздкие химические термины, но и живые имена великолепных химиков. То же самое у физиков, только они присваивают имена ученых явлениям или эффектам: например, Раман-спектр, эффект Мессбауэра и др.

Если атом углерода находится в составе насыщенного органического соединения, т. е. не содержащего кратных связей

между атомами углерода, то часто он не испытывает никакого желания с чем-либо взаимодействовать. Соединить два таких атома С, расположенных в двух соседних молекулах, химической связью совсем не просто. Первым, кто нашел способ соединить подобные атомы, был химик А. Кольбе (рис. 5.30), правда, действовал он несколько необычным способом: в 1849 г. осуществил электролиз уксусной кислоты и получил этан, фактически соединив две группы CH_3 (рис. 5.31).

Позже были найдены не электрохимические, а обычные химические способы. «Расшевелить» инертный атом углерода в органическом соединении можно, например присоединив к нему атом галогена; он также легко реагирует, когда находится в двойной связи, однако не все реакции, которые становятся благодаря этому возможными, устраивают химиков. Дело в том, что химики всегда стремились не только открыть новую реакцию или получить новое соединение, но и научиться управлять реакцией, чтобы направленно изменять свойства полученного вещества.



Рис. 5.30

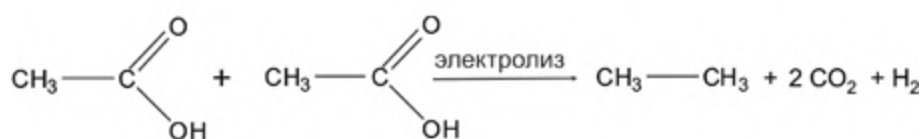


Рис. 5.31

Один из самых известных способов, позволяющий создать связь С – С, – это реакция Вюрца, когда две галогенсодержащие органические молекулы взаимодействуют со щелочным металлом, например с натрием, который «забирает» атомы галогена, а органические группы соединяются между собой (рис. 5.32).

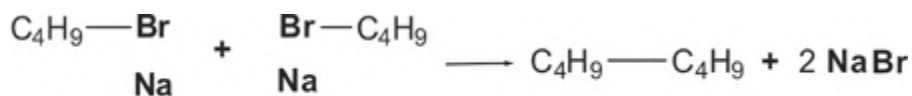


Рис. 5.32

Сложность возникает, когда необходимо соединить различные органические группы, например C_4H_9 и C_5H_{11} . Реакция (рис. 5.33) Вюрца (рис. 5.34) не запрещает соединяться как различным, так и

одинаковым химическим группам.

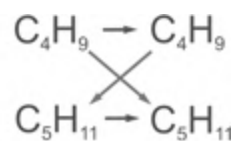


Рис. 5.33

В результате образуется смесь трех продуктов: $\text{C}_4\text{H}_9\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-C}_5\text{H}_{11}$, и $\text{C}_4\text{H}_9\text{-C}_5\text{H}_{11}$, и требуется трудоемкое разделение полученных соединений. Процесс, когда соединяются различные группы, называют перекрестным сочетанием, или кросс-сочетанием, именно о нем и пойдет речь.



Рис. 5.34. Шарль Вюрц (1817–1884)



Рис. 5.35. Виктор Гриньяр (1871–1935)

Частично избежать соединения одинаковых групп и ориентировать процесс в направлении кросс-сочетания позволяет реакция Гриньяра. За открытие этой реакции Виктор Гриньяр (рис. 5.35) был удостоен в 1912 г. Нобелевской премии по химии. Вначале металлический магний реагирует с одним из

галогенпроизводных, затем полученное магнийорганическое соединение реагирует с другим галогенпроизводным (рис. 5.36).



Рис. 5.36

На самом деле эта реакция часто протекает не так однозначно, как показано на схеме. Если, например, группа R (или R') имеет разветвленное строение либо содержит в своем составе карбонильную – C=O, нитрильную – C≡N или некоторые другие группы, то параллельно протекают побочные реакции, что в конечном итоге приводит к образованию смеси трудно разделяемых продуктов. В ряде случаев возможно также соединение одинаковых органических групп R – R. Таким образом, направить реакцию Гриньяра только в сторону кросс-сочетания удастся далеко не всегда, в то же время чаще всего именно продукты кросс-сочетания R – R' нужны химикам.

Истинное кросс-сочетание

Почти через 100 лет после открытия Гриньяра очередная Нобелевская премия подтвердила, что проблеме удалось решить. В 2010 г. за разработку реакций кросс-сочетания, катализируемых палладием, Нобелевскую премию получили американские ученые Ричард Хек и Эйити *Нэгиси* и японский ученый Акира Судзуки. Как это обычно бывает, премия была вручена спустя много лет после того, как были проведены исследования, которые определили содержание премированной работы.

Первый из лауреатов – Ричард Хек – в 70-е гг. XX в. разработал способ сборки крупных органических фрагментов с помощью палладиевого катализатора. Палладий был выбран не случайно, к этому времени он зарекомендовал себя как катализатор многих органических реакций: например, с его участием был осуществлен промышленный процесс окисления этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ до ацетальдегида $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{H}$. Именно палладий в руках Хека позволил осуществить чистое (без побочных продуктов) кросс-сочетание. Ниже показан пример одной из реакций. На первой стадии (рис. 5.37) бромбензол реагирует с металлическим палладием, образуется палладийорганическое соединение – палладий встраивается между С и Br. Внешне это напоминает реакцию Гриньяра, только вместо Mg участвует Pd.

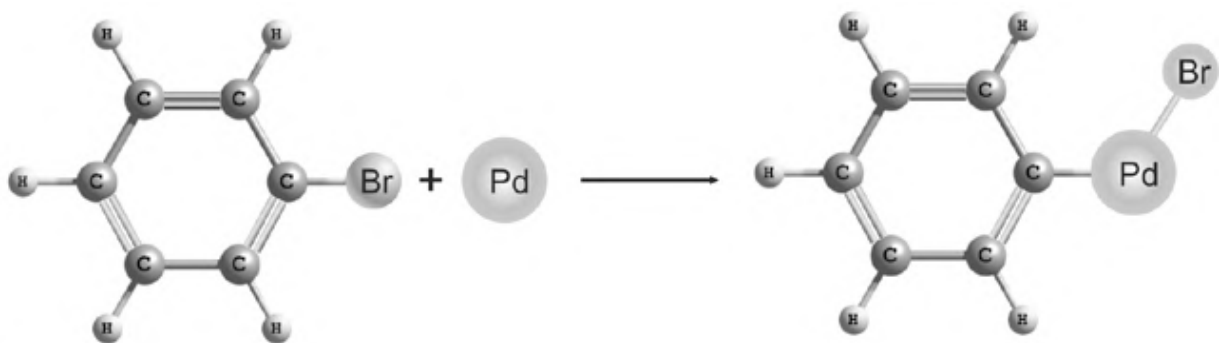


Рис. 5.37

Затем к этому соединению приближается второй компонент реакции – этилен, возникает координационное взаимодействие между атомом палладия и молекулой этилена, иными словами, палладий «подтягивает» к себе этилен. Двойная связь этилена раскрывается, к одному концу присоединяется бензольное ядро, к другому – PdBr. Возникает переходный комплекс (вторая структура на рис. 5.38), в котором образуется связь между атомами углерода в бензольном цикле и в этилене. Затем атом водорода у этилена и атом брома отрываются от комплекса в виде HBr, который удаляется из сферы реакции (показано пунктирными линиями и стрелками), кроме того, освобождается и атом палладия. В результате бензольное ядро оказывается соединенным с молекулой этилена, получается молекула стирола PhCH=CH_2 (его используют, например, для производства широко распространенного полимера – полистирола).

Обратите внимание, весьма реакционноспособная двойная связь в этиленовом фрагменте сохранилась, соединились бензольное ядро и этилен. Первый компонент такой реакции – всегда органогалогенид RHal , где R – алкил, арил, винил. В роли второго компонента этой реакции непременно должен быть олефин – углеводород, содержащий двойную связь RCH=CH_2 .

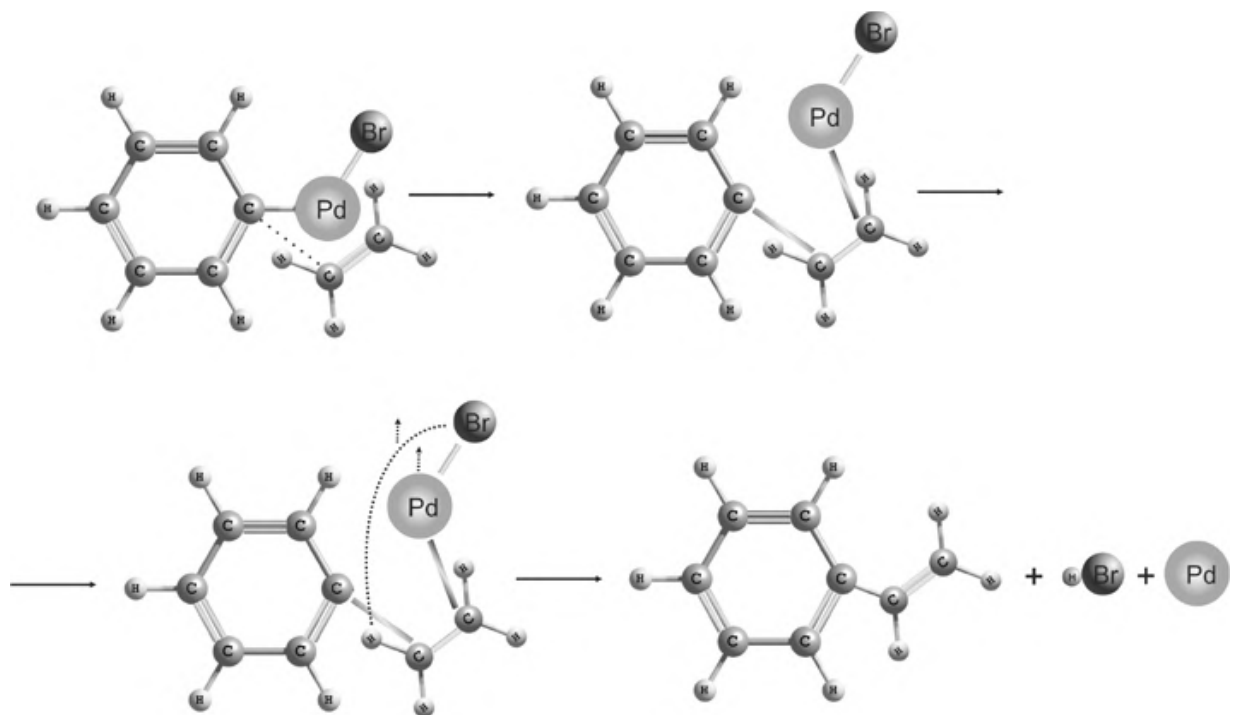


Рис. 5.38

Важное отличие от реакции Гриньяра состоит в том, что атом палладия становится вновь доступным и может принимать участие в последующих таких же превращениях, т. е. играет роль истинного катализатора, а в реакции Гриньяра магний расходуется необратимо, превращаясь в галогенид магния. Достоинство реакции кросс-сочетания состоит в том, что процесс проходит при комнатной температуре, что позволяет получать различные термически нестойкие соединения.

Спустя некоторое время Ричард Хек довел открытую им реакцию до такого уровня, что ее стали использовать в крупнотоннажных производствах, а сам процесс стали называть по имени создателя **реакцией Хека**.

Второй из нобелевских лауреатов – Эйити Нэгиси – также занимался изучением каталитических реакций на палладии. В 1977 г. он предложил в реакции кросс-сочетания на роль второго компонента (вместо олефина) необычайно эффективный и удобный

реагент – цинкорганическое соединение, т. е. содержащее связь $\text{Zn} - \text{C}$. Ниже показан пример такой реакции. Все начинается, как и в реакции Хека, со стадии взаимодействия галогеналкила (на рис. 5.39 показан алкилиодид) с палладием. В результате Pd встраивается между углеродом и иодом. Вторым вводимым компонентом – цинкорганическое соединение. Практически это тот же реагент Гриньяра, только магний заменен цинком. Цинковый аналог реагента Гриньяра в этой схеме играет не основную, а побочную роль.

В результате два атома углерода из двух разных молекул встречаются на атоме палладия и между ними возникает связь (на рис. 5.39 показано утолщенной пунктирной линией). Затем цинк и иод уходят в виде иодида цинка (показано пунктирным овалом и стрелкой), а освободившийся палладий готов к участию в следующем таком же цикле превращений.

Такой тип кросс-сочетания стали именовать реакцией Нэгиси, она проходит исключительно гладко и не приводит к образованию побочных продуктов.

Третий из лауреатов Нобелевской премии 2010 г. по химии – Акира Судзуки – в 1979 г. обнаружил, что роль второго компонента в реакции кросс-сочетания помимо рассмотренных олефинов и цинкорганических соединений могут играть борорганические соединения (содержащие связь $\text{C} - \text{B}$). Общая схема процесса близка к реакции Нэгиси. Процесс, названный **реакцией Судзуки**, еще больше расширил набор соединяемых органических групп, поскольку он проходит гладко даже в тех случаях, когда в R или R' содержатся различные реакционноспособные функциональные группы. Кроме того, органические соединения бора не токсичны, что сделало эту реакцию популярной в фармацевтической промышленности.

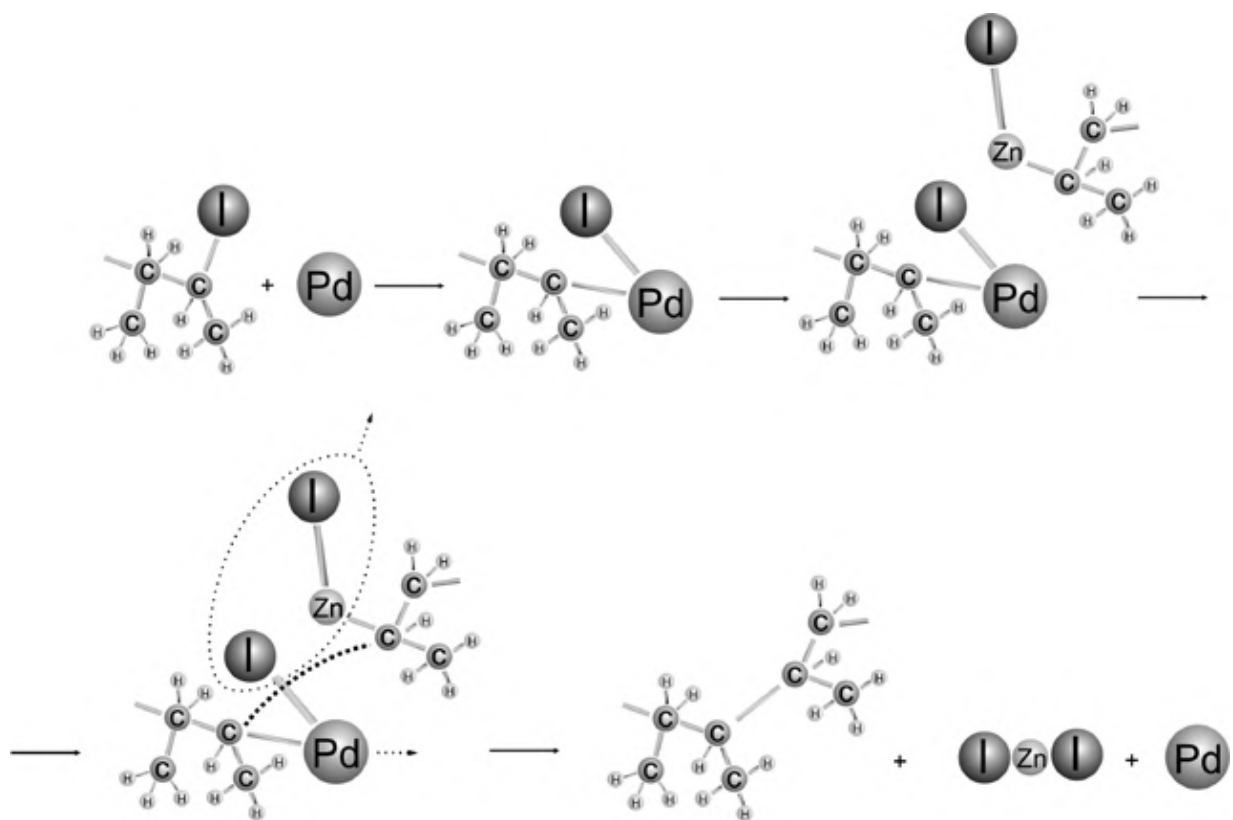


Рис. 5.39

Лесные и морские аптеки

Прежде чем мы разберем применение реакции кросс-сочетания, посмотрим, какие задачи ставит жизнь перед органической химией.

Не следует думать, что химики, разрабатывающие, например, новые лекарственные препараты, заняты только тем, что получают различные соединения и испытывают их биологическую активность на бактериях и мышах. С не меньшей энергией они ищут в окружающем животном и растительном мире вещества, которые могли бы помочь при лечении различных заболеваний.

До сих пор используют различные смеси целебных трав или снадобий в качестве лекарства. Однако, если наблюдается целительный эффект, химики первым делом пытаются выяснить, какой именно компонент вызывает лечебное действие, затем стараются выделить его в виде индивидуального соединения. После

этого наступает этап направленного синтеза соединения, и лишь затем начинается получение похожих соединений с несколько измененной структурой для того, чтобы понять, какая часть молекулы оказывает лечебное действие и можно ли его усилить, направленно меняя структуру вещества.

В истории органической химии много ярких достижений, особенно заметны те, которые позволили спасти какой-либо живой организм. Речь идет не только о новых лекарствах, бывают и иные события, тоже по-своему драматические.

Наиболее показательна история с таксолом – эффективным препаратом для лечения рака молочной железы. В 1963 г. группа ученых из американского Института исследования онкологических заболеваний изучила более 300 000 (!) образцов различных растений, в результате из коры редкой породы дерева – тихоокеанского тиса (рис. 5.40) – было выделено вещество, позже названное таксолом, с высокой антираковой активностью.



Рис. 5.40



Рис. 5.41. РОБЕРТ ХОЛТОН (Р. 1944)

Оказалось, что тихоокеанский тис – очень редкое растение, одно из самых медленнорастущих на Земле. Чтобы выделить количество таксола, достаточное для лечения одного человека, нужно несколько столетних стволов этого дерева! Газеты тут же запестрели заголовками «Стоит ли дерево человеческой жизни?». Органическая

CC1=C(C)C(O)C2=C(C1)C(=O)C(O)C3=C2C(OC(=O)C4=CC=CC=C4)C(O)C3O
 $\xrightarrow{\hspace{1cm}}$
CC1=C(C)C(O)C2=C(C1)C(=O)C(O)C3=C2C(OC(=O)C4=CC=CC=C4)C(O)C3OC(=O)C(O)C(C5=CC=CC=C5)C(=O)O

A
таксол

Получение таксола

«Зеленая аптека» постоянно предлагает настойчивым искателям новые лекарства: например, в мадагаскарском растении катарантусе и распространенном в Европе барвинке содержится эффективный противораковый препарат винкристин.

В последние годы исследователи все чаще проводят поиск в «морской аптеке», где необычные условия обитания и борьба за выживание сформировали некоторые виды растений и животных, обладающих мощными защитными механизмами.



Рис. 5.43. ПРЕПАРАТ ТАКСОЛ



Рис. 5.44. КАТАРАНТУС, БАРВИНОК

В начале 80-х гг. XX в. на дне Карибского моря была обнаружена морская губка *Discodermia dissoluta* (рис. 5.45). Это примитивное создание не имеет ни глаз, ни желудка, ни скелета, однако оно сохранило способность к выживанию благодаря тому, что умеет синтезировать ядовитое вещество дискодермолид (названо по имени самой губки), защищающее от нападения других существ. Оказалось, что дискодермолид – антираковый препарат, близкий по действию к описанному таксолу. Добывать губки не имело смысла,

поскольку этот вид весьма немногочисленный и он, скорее всего, был бы просто уничтожен. На помощь пришла органическая химия, которая позволила осуществить синтез дискодермолида (его структура показана на рис. 5.46), причем некоторые наиболее важные стадии были проведены с помощью реакции Нэгиси.



Рис. 5.45. Губка *Discodermia dissoluta*

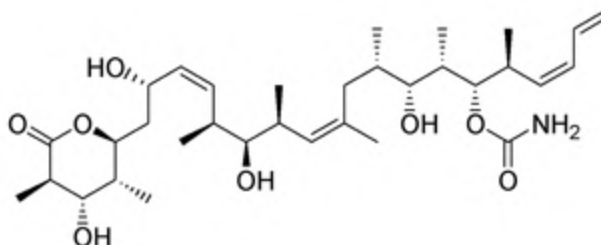
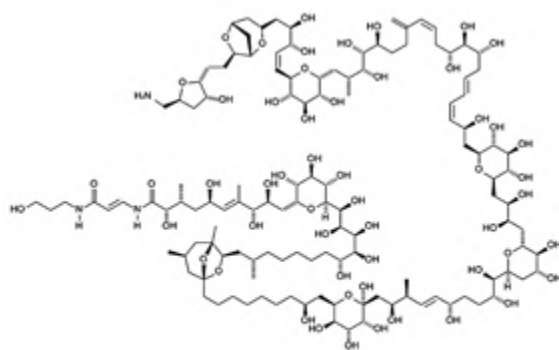


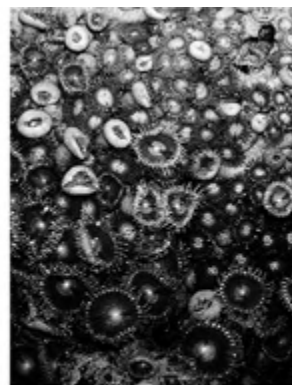
Рис. 5.46. Дискодермолид

Пожалуй, самый эффектный результат использования кросс-сочетания (вариант реакции Судзуки) – это синтез палитоксина,

ядовитого вещества, выделенного из кораллов Zoanthid, обитающих в районе Гавайских островов. Соединение, поражающее сложностью строения, представляет собой один из сильнейших ядов (рис. 5.47).



Строение палитоксина



Актинии Zoanthid

Рис. 5.47

После того как оно было получено, стало возможным менять отдельные детали его структуры, чтобы выяснить, какая часть молекулы оказывает биологическое действие, а затем найти способ изменять активность вещества.

Реакции кросс-сочетания проложили дорогу для получения многих лекарственных препаратов сложного строения. Помимо таксола синтезированы морфин, дименицин, драгамацидин (впервые был обнаружен в морских губках, обитающих у берегов Италии), просульфурон, различные противовоспалительные лекарства, препараты от астмы и антигрибковые препараты для защиты сельскохозяйственных культур. Кроме того, эти реакции используют для получения новых полимеров, а также веществ, входящих в состав органических светодиодов, которые в перспективе позволят создать сверхтонкие дисплеи.

Коротко о лауреатах

Ричард Хек (рис. 5.48) родился в 1931 г. в Спрингфилде, штат Массачусетс, США. Он получил степень бакалавра в 1952 г., а в 1954 г. защитил диссертацию в Университете Калифорнии в Лос-Анджелесе. После двух лет работы в Цюрихе, Швейцария, возвратился в Лос-Анджелес, с 1971 г. занимал должность профессора химии в Университете штата Делавэр, в 1989 г. вышел в отставку, сохранив звание почетного профессора этого университета. Удостоен премии Г. Карозерса за творческое применение химии в коммерческом производстве (2005) и премии Г. Брауна за творческие разработки синтетических методов в химии (2006). Р. Хек женат на филиппинке и в настоящее время проживает на Филиппинах, где жизнь, с его слов, истинное наслаждение.

Эйити Нэгиси (рис. 5.49) родился в 1935 г. в Чанчуне, бывшем в то время столицей провинции Маньчжоу-Го под японским контролем (сейчас г. Цзилинь, Китай), в 1958 г. окончил Токийский университет, затем стажировался в полимерной компании «Тейджин», после чего учился в США и в 1963 г. получил докторскую степень в Университете Пенсильвании. С 1966 г. работал в Университете Пердью под руководством профессора Герберта С. Брауна, лауреата Нобелевской премии 1968 г., и до сих пор считает его лучшим учителем и наставником. В 1972 г. Нэгиси работал в должности доцента в Университете Сиракуз, где в 1979 г. получил звание профессора и в том же году вернулся в Университет Пердью.

С 1997 г., после получения премии Гумбольдта, и до конца 2001 г. работал в Германии (в Институте органической химии Геттингенского университета, в Институте органической химии Берлинского технического университета, в Институте органической химии Мюнхенского технического университета). Наиболее значимым в современной химии Нэгиси считает тот факт, что переходные металлы вошли в органическую химию. В настоящее время он

почетный профессор Университета Хоккайдо в Саппоро, Япония.



Рис. 5.48. РИЧАРД ХЕК (р. 1931)



Рис. 5.49. ЭЙИТИ НЭГИСИ (р. 1935)

Выступая на нобелевском банкете от имени трех лауреатов, ученый сказал, что лучшая награда для любого исследователя – увидеть, что его работа выходит за пределы научной лаборатории.

В 1998 г Э. Нэгиси был удостоен премии Американского химического общества за исследования в области металлоорганической химии, а в 2000 г. – премии Королевского общества химии им. Э. Франкланда, присуждаемой выдающимся лекторам.

Акира Судзуки (рис. 5.50) родился в 1930 г. в г. Мукава на острове Хоккайдо, учился в Университете Хоккайдо и, защитив там диссертацию, стал работать в качестве доцента. С 1963 по 1965 г. работал под руководством Г. Брауна в Университете Пердью, США, который в 1966 г. стал научным руководителем Эйити Нэгиси. Таким образом, нобелевский лауреат Г. Браун вырастил двух нобелевских лауреатов.



Рис. 5.50. АКИРА СУДЗУКИ (р. 1930)

После возвращения из Университета Пердью Судзуки занял должность профессора в Университете Хоккайдо. Затем работал в Университете науки г. Окаяма (1994–1995) и в Университете науки г. Курашики (1995–2002). Некоторое время проводил исследования в Великобритании, Китае и на Тайване. В настоящее время работает в Университете Хоккайдо в Саппоро, Япония. По мнению А. Судзуки, для Японии очень важно международное академическое сотрудничество с зарубежными исследователями, в чем Япония пока явно отстает.

Итак, перед нами три химика-исследователя, их имена прославлены фактом получения Нобелевской премии и к тому же увековечены в названиях созданных ими реакций.

Невозможная реальность

Единственный способ определить границы возможного – выйти за эти границы в невозможное.

АРТУР КЛАРК

Обратите внимание, рис. 5.51 и 5.52 изображают невозможную реальность. Если они вас удивили, то вы сможете понять то чувство, которое испытали ученые, познакомившись с открытием Дана Шехтмана (рис. 5.53), ставшего впоследствии нобелевским лауреатом. Премия, о которой пойдет речь, одна из самых необычных. Пожалуй, с ней может сравниться только Нобелевская премия 1996 г. по химии за открытие фуллерена – шарика из 60 атомов углерода, когда химическая работа оказалась тесно связана и с архитектурными сооружениями, и с формой спортивных мячей, и с крупным разделом математики, изучающим усеченные многогранники.



Рис. 5.51.

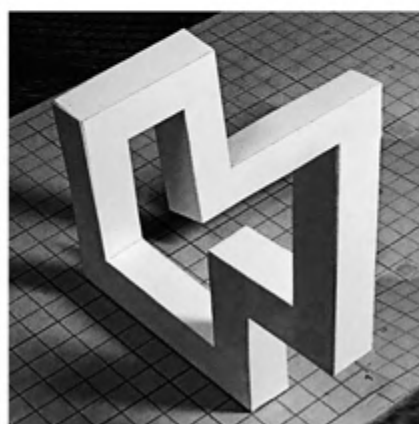


Рис. 5.52



Рис. 5.53. ДАН ШЕХТМАН (р. 1941)

Нобелевскую премию по химии Дан Шехтман из Израильского технологического института в г. Хайфа получил в 2011 г. за открытие **квазикристаллов**. В отличие от многих, премированная работа не представляет собой результат многолетних масштабных и планомерных исследований. Напротив, это истинное открытие, неожиданное и в определенной степени случайное, которое потребовало пересмотра многих устоявшихся понятий и драматически сказалось на судьбе ученого.

Трудная судьба открытий

Многие, знакомясь с необычными результатами, употребляют выражения «это невозможно» или «это абсурд», не утруждая себя какими-либо серьезными обоснованиями. Как правило, невозможным объявляют то, что выходит за рамки привычного, при этом критики чаще всего не рассматривают ту цепочку экспериментов и рассуждений, которая привела автора к новым взглядам.

Судьбы многих открытий или смелых гипотез достаточно похожи. На первом этапе все объявляется вздором либо потому, что непривычно или автор чересчур молод, либо потому, что «такого вообще не может быть». Но со временем начинают признавать, что все это истинно, но ничего нового нет, все было известно до автора теории или открытия. Иногда говорят, что это и так очевидно. Лишь спустя долгое время современники, а чаще уже потомки признают заслуги ученого.

На результаты новых открытий часто нападают с жесткой критикой, причем не всегда заслуженно, однако сомнения и придирчивый анализ – необходимый инструмент развития науки.

Серьезные испытания выпали на долю крупнейшего немецкого химика Ю. Либиха. Анализируя золу сожженных растений, он установил, что в ее состав входят калий, фосфор, кальций и другие элементы. Рассуждения Либиха были просты и логичны:

единственный источник этих элементов для растения – почва, которая постепенно обедняется после многократно собранных и увезенных с полей урожаев. Следовательно, нужные элементы необходимо добавлять в почву для увеличения ее плодородия. Основные принципы он изложил в книге «Органическая химия в приложении к земледелию и физиологии» (1840). Истины, которые нам кажутся совершенно очевидными, вызвали в те годы у ряда ученых резкий протест и возмущение. Книгу называли бесстыдной и бессмысленной. В конечном итоге история химии ко всем многочисленным заслугам Либиха причислила также создание им новой науки – агрохимии.

В основе теории строения органических соединений, созданной А.М. Бутлеровым в 1861 г., лежит простая, с точки зрения современного читателя, мысль: свойства соединения определяются не только его составом – набором химических элементов, но и тем, в каком порядке они связаны друг с другом. Несколько лет А.М. Бутлерову, создавшему эту теорию, приходилось отбиваться от нападков. Долгие годы ее не признавали авторитетнейшие химики Кольбе и Бертло, резко против выступили Н.А. Меншуткин и даже Д.И. Менделеев (по предложению которого Бутлеров в свое время был избран профессором химии).

В 1874 г. голландский химик Вант-Гофф выпустил в свет работу «Химия в пространстве», где предложил изображать некоторые молекулы не в плоскости, а в пространстве, расположив, например, четырехзамещенный атом углерода в центре мысленного тетраэдра. Это объясняло обнаруженный ранее факт существования оптической изомерии и, по сути, открывало новую главу в химической науке – стереохимию. На автора обрушился известный химик Г. Кольбе, опубликовавший в авторитетном научном журнале статью, в которой назвал Вант-Гоффа фантазером, взбравшимся на крылатого Пегаса взамен того, чтобы заниматься точными исследованиями. Резко критиковали новую теорию М. Бертло и многие другие крупные химики. Постепенно взгляды Вант-Гоффа завоевывали все больше

сторонников, после чего некоторые стали отмечать, что в них нет особой новизны, так как похожие воззрения высказывали несколько раньше Л. Пастер, А. Кекуле и Ж. Ле Бель.

В 1894 г. английские химики Д. Рэлей и У. Рамзай сообщили об открытии ими нового химического элемента – инертного газа аргон с молекулярной массой 40. Методы, с помощью которых аргон был выделен из воздуха, надежно подтверждали его высокую химическую инертность. Инертные газы до этого момента не были известны, и потому периодическая система еще не содержала соответствующую им нулевую группу (позже ее объединили с VIII группой). Для аргона не оказалось места в таблице, и Д.И. Менделеев предположил, что открыта новая устойчивая форма азота в виде трехатомной молекулы N_3 , масса которой близка к 40. Не подтвердил открытие и известный французский химик Бертло, которому Рамзай послал для проверки образцы полученного аргона. Трудно поверить, что химик столь высокого класса мог допустить такую ошибку и не понять, что держит в руках новый элемент. Скептицизм Менделеева и Бертло вполне понятен, скорее всего, они находились в плену убеждения, что невозможно выделить новый химический элемент из воздуха, который к тому времени, как казалось, был хорошо изучен. В конечном итоге открытие инертных газов было отмечено в 1904 г. Нобелевской премией.

В 1900 г. американский химик-органик М. Гомберг впервые сумел выделить свободный радикал $(C_6H_5)_3C\bullet$. Основной признак свободного радикала – наличие неспаренного электрона у атома углерода (в современных химических формулах это обозначают точкой, расположенной у соответствующего углеродного атома). Сообщение Гомберга было воспринято с единодушным недоверием, поскольку попытки выделить свободные метильный $H_3C\bullet$ и этильный $H_3C-H_2C_2\bullet$ радикалы (опыты английского химика Э. Франкланда 1849 г.) были безуспешны. Все дело в том, что, в отличие от метильного и этильного радикалов, полученный Гомбергом

трифенилметильный радикал из-за особенностей строения оказался стабильным. Различные независимые проверки показали, что Гомберг прав и позже даже был признан «отцом химии свободных радикалов».

Наука живет и развивается по своим этическим нормам. Каждый новый обнаруженный эффект и каждое открытие должны найти признание в первую очередь в научном сообществе. Поэтому авторы любого значимого результата стремятся опубликовать его в наиболее престижных научных журналах, где каждая статья подвергается жесткой рецензии. Дурным тоном считается обнародовать первые результаты в газетах или популярных журналах. Тем более неприемлемо взывать о поддержке к широкой публике, которая в этих вопросах не разбирается, или обращаться в правительственные органы с требованием немедленно поддержать гениальное открытие, о котором научное сообщество даже не подозревает. Настоящие ученые не уходят «от честной борьбы» и прикладывают все силы для того, чтобы их коллеги могли проверить и воспроизвести полученные результаты.

Ситуация, подобная тем, о которых было рассказано, повторилась и в наши дни.

Мир мозаик

Прежде чем мы начнем знакомиться с самой работой, поговорим об одном широко распространенном виде изобразительного искусства. Что такое мозаика, вероятно, знает каждый. Это орнамент или картина, собранная из кусочков какого-либо материала, имеющих всевозможную форму и окраску. Материал кусочков может быть разнообразным: картон (например, пазлы), дерево, керамика, цветное стекло и др. Широко известна мозаика, созданная М.В. Ломоносовым из кусочков смальты (цветное стекло), представляющая собой картину размером $4,2 \times 2,7$ м, изображающую Петра Первого во время Полтавской битвы (рис. 5.54).

Мозаики имеют большое значение и при решении различных научных вопросов. Вначале ими интересовались лишь математики. Они изучали мозаики, которые составлены из фигур одной формы, причем только таких, которые могут заполнить неограниченную плоскость без зазоров и перекрываний. Таких фигур оказалось немного: правильные треугольники, квадраты, прямоугольники, ромбы (по существу, это удвоенные треугольники) и правильные шестиугольники. Мозаики такого типа часто встречаются в повседневной жизни (рис. 5.55).



Рис. 5.54



Декора-
тивное
покрытие
из металли-
ческих тре-
угольников

Шахматная
доска

Кирпичная
кладка

Мозаика
из ромбовид-
ных кусоч-
ков слан-
ца в отделке
внешних стен

Пчелиные
соты

Рис. 5.55

В отличие от перечисленных выше фигур, плотно замостить плоскость (например, тротуар) пяти-, семи- или десятиугольниками невозможно: они будут либо налезать друг на друга, либо между ними останутся зазоры (рис. 5.56).

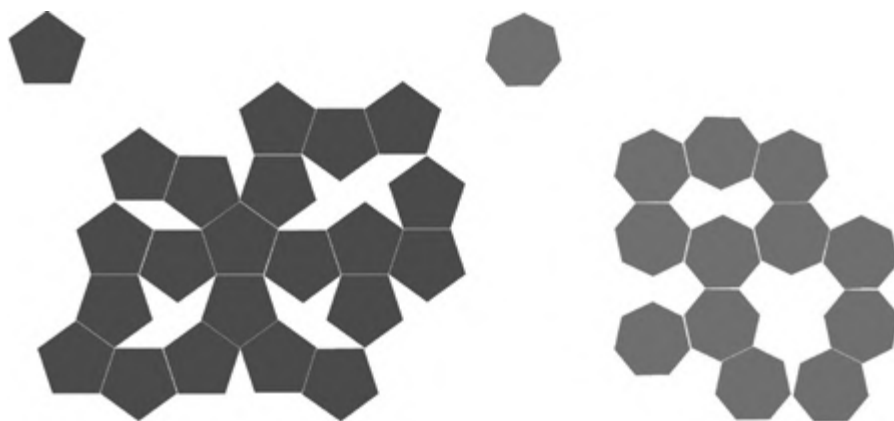


Рис. 5.56

У читателя, возможно, возникнет возражение: плоскость можно замостить не только перечисленными выше фигурами (треугольниками, ромбами, квадратами, прямоугольниками и шестиугольниками), но и другими одинаковыми фигурами. Например, можно собрать паркет из пластин с вырезами и выступами, такая конструкция хороша тем, что соединяет паркетины в замок типа «ласточкин хвост» и не позволяет им расползаться (рис. 5.57). Приблизительно так же устроены пазлы, только там отдельные элементы неодинаковы, мы же рассматриваем мозаики, собранные из одинаковых элементов. Существуют и более затейливые мозаики: например, работы широко известного голландского графика Мориса Эшера (рис. 5.58). Как видите, рисунок 5.58 заполнен изображением одной ящерицы.

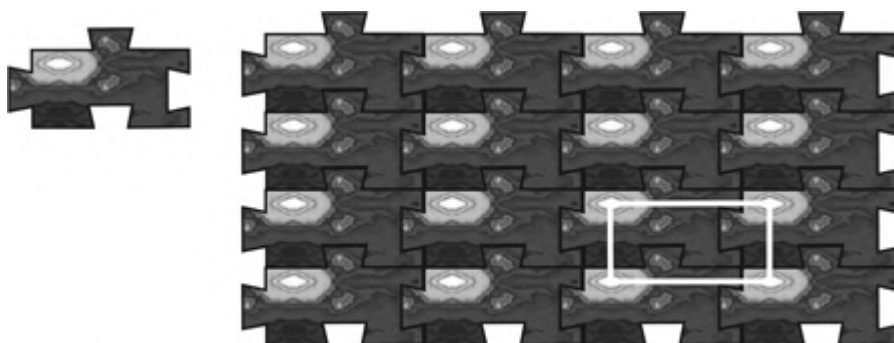


Рис. 5.57

Какие есть общие признаки во всех мозаиках? Прежде всего, в них соблюдается строгий порядок: отдельные элементы узора (точки на паркете или глаза ящериц) располагаются (в выбранном направлении) на одинаковом расстоянии друг от друга.



Рис. 5.58

Второе важное свойство – каждая мозаика может расширяться во все стороны путем прикладывания одинаковых фрагментов (назовем их условно кафельными плитками) к уже имеющемуся участку мозаики. Такое свойство называют периодичностью, каждая «кафельная плитка» составляет такой **период**. Итак, это **упорядоченные периодические** мозаики.

Для того чтобы воспроизвести показанные выше сложные узоры, совсем необязательно изготавливать такие причудливые плитки. На паркете показан прямоугольник, а на мозаике из ящериц – ромб, которые расположены так, что их вершины попадают на одинаковые элементы узора (точки на паркете или правые глаза у ящериц). Если воспроизвести на прямоугольнике или ромбе тот узор, который они охватывают, то получим «кафельные плитки», представляющие

собой период, о котором сказано выше. Из таких плиток можно собрать мозаику, точно повторяющую исходный узор. С точки зрения математики такие мозаики весьма просты, у них периоды – прямоугольник или ромб. Итак, нам не удалось получить периодическую мозаику, построенную из каких-то новых фигур, отличающихся от тех, что были упомянуты ранее: треугольники, квадраты, прямоугольники, ромбы и шестиугольники.

Попробуем составить мозаику из набора разных геометрических фигур: шестиугольника, квадрата и двух различных треугольников (рис. 5.59).

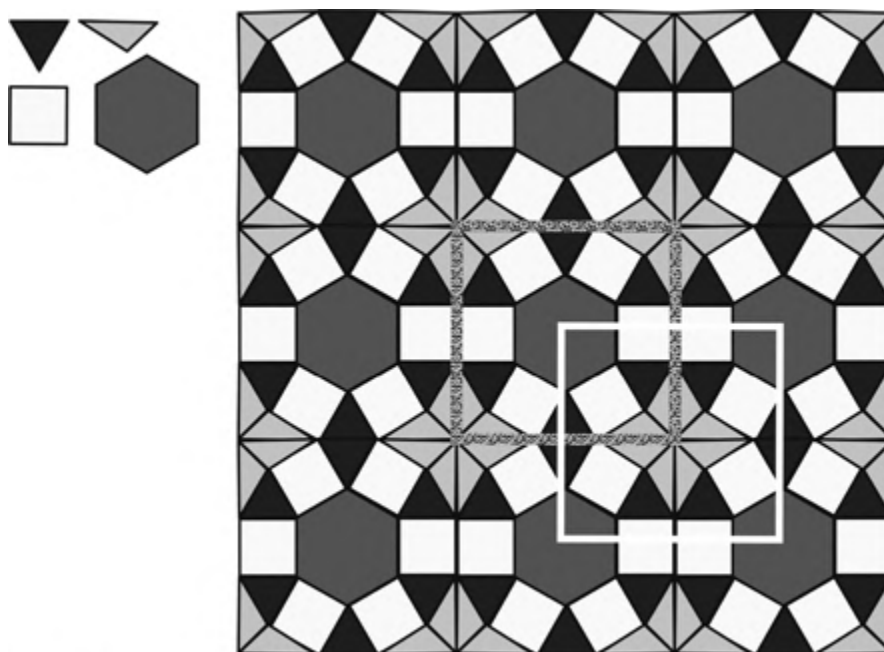


Рис. 5.59

Полученная мозаика отчетливо упорядоченная и периодическая. Если соединить прямыми линиями центры четырехлучевых звездочек (серый квадрат) или центры шестиугольников (белый квадрат), то сможем убедиться, что эта мозаика составлена из квадратных «кафельных плиток», т. е. это обычная «квадратная мозаика, но только разрисованная причудливым узором.

Окончательный вывод – периодические мозаики можно составлять только из треугольников, ромбов, квадратов, прямоугольников и шестиугольников.

«Заглянуть» внутрь кристалла

История того, как ученые нашли способ изучать строение кристаллов, своеобразна. В конце XVII в. шотландский математик и астроном, предшественник Ньютона Джеймс Грегори (1638–1675), обратил внимание на то, что белый свет, прошедший через птичье перо, приобретает радужную окраску. Это привело к тому, что исследователи стали специально изготавливать решетчатые конструкции, которые позволяли разложить проходящий свет на спектральные составляющие. Такие решетки называли дифракционными (от лат. *diffractus* – разломанный, переломанный). В процессе дифракции волна огибает препятствие, но, чтобы такое происходило, само препятствие должно быть по размерам соизмеримо с длиной волны. Ствол дерева, торчащий из воды, не меняет картину волнения на воде, а широкий щит создаст позади себя спокойную поверхность без волн. Когда речь идет о световых волнах, то при прохождении через узкую щель (если размер щели близок к длине волны света) происходит их отклонение, причем угол отклонения зависит от длины волны, свет «расщепляется» на составляющие, потому и возникает радужная картина.

Известно также, что свет превращается в радугу, если проходит через стеклянную призму. Но стекло сильно ослабляет инфракрасную и ультрафиолетовую части спектра, а в дифракционных решетках световые лучи постоянно находятся в одной среде (в воздухе), потому их стали широко использовать в спектроскопии.

Естественно, размер штрихов на дифракционной решетке должен быть близок к длине волны света, в среднем 0,0005 мм. Изготовление таких решеток находится на пределе технических

возможностей. Пример дифракционной решетки, распространенной в быту, – компакт-диск с расстоянием между спиральными бороздками 0,0016, 0,00074 или 0,00032 мм (в зависимости от того, какой компакт-диск вы держите в руках – CD, DVD или blu-ray). Как и любая дифракционная решетка, он отражает падающий свет, окрашивая его в радужные цвета.

Длина волны рентгеновых лучей по крайней мере в сотню раз меньше, чем у видимого света, и изготовить подходящую для них дифракционную решетку со столь «мелкой насечкой» технически невозможно. Однако проблему удалось решить. В 1912 г. немецкий физик-теоретик Макс Лауэ сделал смелое предположение: в качестве дифракционной решетки для рентгеновых лучей использовать кристаллы. Сама кристаллическая структура и будет играть роль «мелких насечек», размер которых соизмерим с длиной волны рентгеновского излучения.

В том же 1912 г. предположение Макса Лауэ экспериментально проверили два его студента – В. Фридрих и П. Книппинг. Они пропустили рентгеновы лучи через кристалл медного купороса и получили на фотопластинке дифракционную картину – набор равномерно расположенных светлых точек. С тех пор такие картинки называют лауэграммами (рис. 5.60).

Даже неспециалисту в этой области науки отчетливо видно, что точки одинаковой яркости располагаются по вершинам треугольника, квадрата или шестиугольника.

Если дифракционные решетки для видимого света играли роль полезного инструмента в спектроскопии, то в случае рентгеновых лучей сами дифракционные решетки, т. е. кристаллы, стали объектом изучения. Возникла новая научная дисциплина – кристаллография. В 1914 г. Макс Лауэ была присуждена Нобелевская премия по физике «За открытие дифракции рентгеновых лучей на кристаллах». Альберт Эйнштейн назвал открытие Лауэ одним из самых красивых в физике.

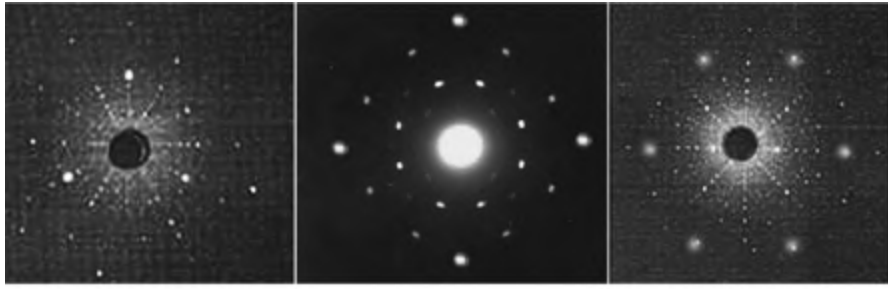


Рис. 5.60

Кристалл – это объемная мозаика

Началось интенсивное изучение разнообразных кристаллических структур. Накопленные результаты позволили создать общую картину, описывающую строение кристаллов. На основе дифракционных картин, снятых под различными углами и дополненных соответствующим расчетом, удалось установить форму тех объемных «кафельных плиток», которые заполняют пространство. Оказалось, что это вертикальные или наклонные бруски, имеющие различные размеры ребер и углы наклона. В основаниях расположены все те же квадраты, прямоугольники, ромбы или шестиугольники, что и в плоских мозаиках. Эти объемные конструкции называют элементарными ячейками (рис. 5.61).

Такие элементарные ячейки, вплотную приложенные друг к другу, заполняют пространство, именно они и составляют период в объемной мозаике, так же как «кафельные плитки» в плоской мозаике. **Кристалл оказался объемной мозаикой.**



Рис. 5.61

Были определены формы элементарных ячеек для нескольких сотен тысяч соединений, и во всех случаях в основаниях многогранников, образующих элементарные ячейки, были только упомянутые многоугольники. Не было ни одного случая, чтобы это были пяти-, семи- или десятиугольники. Причина та же, что и в рассмотренных плоских мозаиках, – такие ячейки не могут плотно заполнить пространство. Читатель, вероятно, захочет возразить – пусть заполнение будет неплотным! В таком случае это уже будет не кристалл, а аморфное вещество (например, стекло) и мы не увидим

дифракционную картину. Ну а теперь перейдем к открытию Шехтмана.

История открытия

В апреле 1982 г. профессор Дан Шехтман (рис. 5.62), будучи сотрудником Израильского технологического института, проводил свой отпуск так, как иногда делают увлеченные ученые: он приехал в США, чтобы поработать в лаборатории Национального бюро стандартов США, расположенной в пригороде Вашингтона. К этому времени для изучения строения кристаллов стали использовать не только рентгеновы лучи, но и пучки электронов, которые обладают также и волновыми свойствами, а потому способны к дифракции. Этот метод позволяет получать информацию в том случае, когда выделение вещества в виде кристаллической массы труднодостижимо, например для сплавов.

Благодаря тому что Шехтман вел лабораторный журнал, сохранилась точная дата открытия – 8 апреля 1982 г. С помощью пучка электронов он изучал строение нового вещества, полученного им ранее в своей лаборатории. Это был быстро охлажденный сплав алюминия и марганца состава Al_6Mn . Ничего особо нового Шехтман не ожидал. Ситуация напоминала ту, в какой беспечный рыболов закинул удочку и не подозревает, что наживка привлекла необычное морское чудовище.

В процессе работы электронный пучок, проходя через образец, дает дифракционную картину. Происходящее рассеивание электронов внешне похоже на рентгеновскую дифрактограмму, которая фиксируется на экране в виде точек. Картина, которую увидел Шехтман, поразила его: **десять** ярких точек, расположенных вокруг центральной точки. По воспоминаниям Шехтмана, который был в тот момент в одиночестве, он произнес вслух фразу: «Этого просто не может быть!» Еще раз обратим ваше внимание, точек

оказалось не три, не четыре, не шесть, а десять (рис. 5.63).

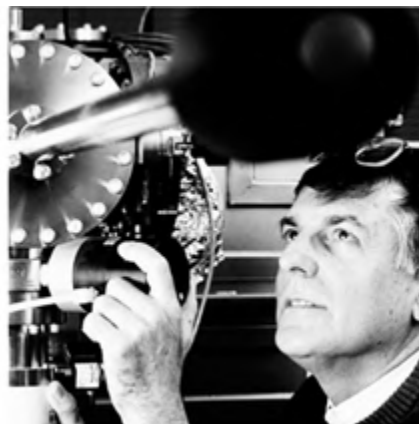


Рис. 5.62. ДАН ШЕХТМАН

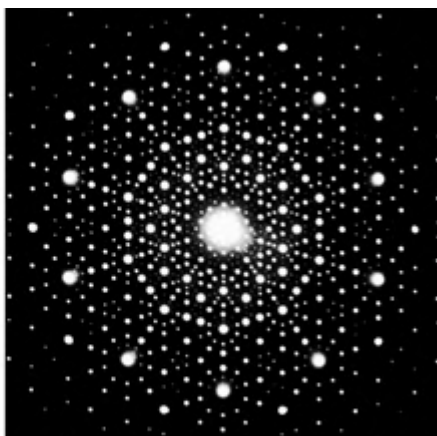


Рис. 5.63

Казалось бы, какая разница – четыре, шесть или десять? Однако бывают ситуации, когда какое-то число выбивается из общей картины и ломает устоявшуюся схему. Чтобы представить, насколько сильным было изумление Шехтмана, отойдем от химии и обратимся к музыке. В 1959 г. джазовый композитор П. Дезмонд написал музыкальную композицию «Take Five» (приблизительный перевод «Дай пять»), которая была исполнена известным джазовым квартетом Дейва Брубека. Это стало небольшой сенсацией: дело в том, что произведение было написано в размере $5/4$. Поясним, что

известная нам музыка написана обычно в размерах 2/2 (марш), 3/4 (вальс) и 4/4 (например, «Гимн России» или «Yesterday»). Размер указывают в начале нотной строки, бывает, что в знаменателе дроби стоят цифры 8 или 16 (кратные четырем), но это существенно не меняет нашего восприятия музыки, и мы можем в такт мелодии прихлопывать или притопывать. А вот цифра 5 в числителе раньше не встречалась, и хлопать в такт этой мелодии необычайно трудно. Произведение «Take Five» нарушало привычные каноны, обычные музыканты не могли его исполнять, настолько оно казалось «противоестественным». Постепенно этим странным размером смогли овладеть многие, и оно вошло в программу обучения музыкантов. Теперь эта мелодия почти у всех на слуху, она звучит в десятках фильмов и мультфильмов, а также в качестве музыкальной заставки в некоторых теле- и радиопрограммах. Затем стали появляться произведения, написанные не только в размере 5/4, но и 7/4, 9/4 и т. п. (обычно это джазовые композиции).

Вернемся к открытию Шехтмана. Прежде он никогда не видел подобную картину и сразу понял, что она противоречит законам науки о кристаллах – кристаллографии. Озадаченный, Шехтман вышел в коридор, чтобы поделиться с кем-нибудь этим странным наблюдением. Коридор был пуст, и, вернувшись в лабораторию, он снова стал рассматривать своеобразный узор из светящихся точек.

С момента зарождением кристаллографии в 1912 г., когда впервые рентгеновы лучи были направлены на кристалл, и до 1982 г. (т. е. в течение 70 лет) было исследовано свыше четверти миллиона кристаллов. Эта область науки опиралась на основной принцип: атомы в кристаллических телах – металлах, солях, минералах – расположены в строго периодическом порядке, который повторяется во всем объеме кристалла. Но из объемного тела, содержащего десятиугольник, невозможно создать периодический фрагмент, заполняющий неограниченное пространство, так же как невозможно плотно (без промежутков или нахлеста) укрыть поверхность десятиугольной плиткой.

Десять точек, которые увидел Шехтман, – это только часть объемной картины. Проведя через некоторое время съемки образца под различными углами и дополнив это стандартной математической обработкой, он сумел определить, как расположены атомы в кристалле. Оказалось, что они разместились в вершинах икосаэдра – многогранника, собранного из 20 правильных треугольников. Рассматривая это тело со стороны одной из вершин, мы увидим два взаимопересекающихся пятиугольника, т. е. десятиугольник (рис. 5.64 и 5.65).

Шехтман знал, что невозможно заполнить пространство икосаэдрами так, чтобы они плотно примыкали друг к другу: обязательно возникнут пустоты, чего в кристаллических телах не бывает. Таким образом, удивление Шехтмана только усилилось.



Рис. 5.64



Рис. 5.65

Итак, он получил отчетливую дифракционную картину из ярких точек. Если бы материал был не кристаллическим, а аморфным, например стекло, то вместо четких точек на экране было бы размытое беловатое пятно. Набор фиксированных точек означает, что перед нами кристалл, следовательно, присутствует внутренний порядок. Но из икосаэдров невозможно построить периодически повторяющийся фрагмент, заполняющий пространство. **Следовательно, возможно существование неперiodических кристаллов** – именно такой вывод сделал Шехтман. Некоторое время он никому не рассказывал о своем открытии, опасаясь иронических замечаний, поскольку это полностью противоречило

основам кристаллографии, но в дальнейшем избежать насмешек и резкой критики все же не удалось.

Вернувшись на основное место работы, Шехтман стал рассказывать об открытии буквально всем, кто готов был его выслушать. Многие говорили, что это просто эффект «двойниковых» кристаллов, которые создают столь необычную картину, однако Шехтман, проведя серию экспериментов, полностью отверг такое объяснение. Непрерывная критика со стороны коллег вынуждала его вновь и вновь повторять опыты, и его понимание собственной правоты все более укреплялось.

Однажды руководитель отдела, где работал Шехтман, принес ему учебник по кристаллографии и сказал: «Прочтите, что здесь написано!» Шехтман ответил, что учит по этому учебнику студентов и отлично понимает, что результаты его экспериментов противоречат тому, что здесь сказано. В итоге руководитель попросил Шехтмана покинуть отдел, дабы избежать позора. В результате Шехтман перешел в другой отдел и стал продолжать исследования, однако никто из его окружения не занимался дифракцией электронов, и результаты его работы не вызывали у коллег никакого интереса.

Лишь в конце 1983 г. появился человек, проявивший интерес к открытию, – профессор Илан Блех с факультета материаловедения. Он подключился к работе и разработал пространственную модель, описывающую строение подобных кристаллов. Результаты они направили для публикации в один из научных журналов, статья была отвергнута редактором (о чем тот позже глубоко сожалел).

В 1984 г. Шехтман по приглашению своего прежнего коллеги Джона Кана вернулся на работу в лабораторию Национального бюро стандартов США, именно туда, где он впервые наблюдал необычную дифракционную картину. Авторитетный физик Джон Канн поддержал исследования, кроме того, к работе был привлечен высококвалифицированный французский кристаллограф Денис Гратиас. В результате они направили в самый авторитетный

физический журнал *Physical Review Letters* статью, которая в ноябре 1984 г. и была опубликована.

Статья вызвала сенсацию и одновременно недоверие. Для того чтобы каждый исследователь мог сам наблюдать необычное явление, Шехтман многократно описывал методику приготовления образца и условия съемки. Очень скоро начали поступать сообщения из разных стран мира, подтверждающие результаты эксперимента.

Тем не менее лишь немногие осознали сенсационность открытия. Буквально через месяц после выхода в свет статьи Шехтмана, в декабре 1984 г., в том же журнале появилась статья американских физиков Дова Левина и Пола Стейнхардта, в которой они объяснили процесс формирования необычного вещества. Столь маленький временной разрыв между выходом двух материалов объясняется тем, что авторы второй статьи имели возможность прочесть работу Шехтмана до выхода в печать, поскольку редакция именно Стейнхардту отправила статью на рецензию. Левин и Стейнхардт стали первыми физиками, кто связал результаты Шехтмана с уже существовавшими к тому моменту математическими разработками, которые, естественно, не были знакомы большинству химиков. Кроме того, Левин и Стейнхардт впервые употребили термин «квазикристалл», т. е. мнимый кристалл. Российские физики П.А. Калугин, А.Ю. Китаев и Л.С. Левитов не имели возможности (как Левин и Стейнхардт) ознакомиться со статьей Шехтмана до публикации, но сразу после ее появления опубликовали в «Журнале экспериментальной и теоретической физики» (1985) исследование на ту же тему.

Итак, лишь очень небольшая группа ученых смогла оценить новое явление. До полного признания открытия было еще далеко.

Многие ведущие ученые не приняли выводы Шехтмана, но что было самым драматическим – это враждебное отношение выдающегося химика XX в. Лайнуса Полинга, дважды лауреата Нобелевской премии, считавшегося непререкаемым авторитетом в химии. На одной из конференций Американского химического

общества (Полинг был его президентом), собравшей свыше тысячи химиков, он сообщил: «Дан Шехтман говорит ерунду. Не существует такого понятия, как квазикристаллы, есть только квазиученые».

В первые годы после публикации результатов открытия поддержка была только со стороны немногочисленных физиков и математиков, а кристаллографы имели серьезные возражения. Дело в том, что Шехтман использовал электронную дифракцию, но основной инструмент кристаллографов – рентгеновская дифракция. Они полагали, что все это похоже на ситуацию, когда инженер-механик пытается объяснить кардиохирургу, как следует делать операцию. И на этом основании утверждали, что выводы Шехтмана неверны, а его самого кристаллографом не считали. Сложность состояла в том, что для рентгеновских исследований необходим специально выращенный одиночный кристалл, получить который из сплава достаточно сложно. Тем не менее в 1987 г. в ряде лабораторий ученые смогли вырастить из различных сплавов квазикристаллы, пригодные для рентгеновских исследований (рис. 5.66 и 5.67).

Таким образом было получено окончательное доказательство правоты Шехтмана. Спустя пять лет после открытия научное сообщество признало существование квазикристаллов, и только Лайнус Полинг продолжал оставаться в оппозиции. Постепенно отношение Полинга менялось, в начале 1990-х гг. он предложил Шехтману написать совместную статью о квазикристаллах. Шехтман, несмотря ни на что, относился к Полингу с глубоким уважением и потому ответил: «Почту за честь иметь такого соавтора, но Вы должны признать, что квазикристаллы все-таки существуют». Величественный Полинг еще колебался и при этом добавил, что, пожалуй, такое утверждать рано. Совместной статьи так и не суждено было появиться – в 1994 г. Полинга не стало.

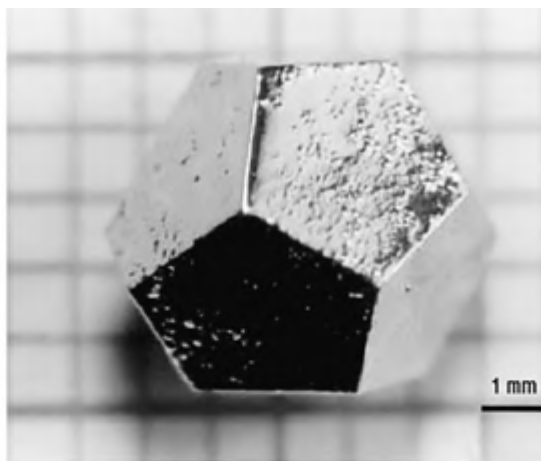


Рис. 5.66. $\text{Al}_{60}\text{Li}_{30}\text{Cu}_{10}$

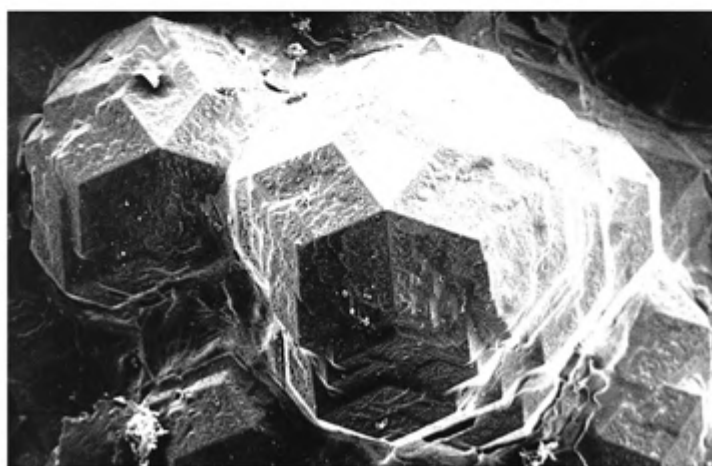


Рис. 5.67. $\text{Zn}_{56.8}\text{Mg}_{34.6}\text{Ho}_{8.7}$

В своей нобелевской лекции Шехтман показал на экране портрет Лайнуса Полинга и кратко рассказал обо всей этой истории. Можно понять ученого, пережившего полное отрицание его работ и получившего в итоге самую высокую из всех возможных наград.

Окончательная победа пришла в 1992 г., когда в результате открытия Шехтмана Международный союз кристаллографии изменил определение того, что называют кристаллом. Теперь их определяют как материалы с дискретной дифракционной картиной (в виде отдельных точек). Упоминание о периодичности было удалено, квазикристаллы официально вошли в семейство

кристаллов. Тот самый сплав Al_6Mn , с которого все началось, был назван в честь первооткрывателя шехтманитом.

Порядок без периодичности

Разобраться в новом явлении помогли предшествовавшие математические работы, а потому вновь вернемся к мозаикам. Оказалось, что плоские **непериодические** мозаики возможны, причем это было результатом интенсивного математического поиска, никак не связанного ни с химией, ни с физикой. История показывает, что математики часто разрабатывают новые, совершенно абстрактные теории и представления, которые, по их мнению, не имеют никакого практического значения, однако физики и химики со временем начинают использовать эти разработки в качестве инструмента для описания реально наблюдаемых явлений.

В 1961 г. математик Хао Ванг высказал гипотезу, что любая мозаика из повторяющихся элементов всегда периодична. В 1966 г. его ученик Роберт Бергер показал, что гипотеза Ванга неверна и в доказательство представил набор из 20 426 плиток, которые могли замостить неограниченно расширяющуюся плоскость, образуя непериодическую мозаику. Через некоторое время он, впрочем, сумел сократить число необходимых плиток до 104.

Математики заинтересовались новой проблемой и стали искать варианты таких мозаик, состоящих из меньшего количества составляющих плиток. В 1971 г. Р. Робинсон предложил всего шесть плиток для непериодического замощения плоскости.



Рис. 5.68. РОДЖЕР ПЕНРОУЗ (р. 1931)

Несмотря на то что герой нашего рассказа Д. Шехтман, воздадим должное математику, работы которого помогли понять то, как устроены квазикристаллы. Это английский математик Роджер Пенроуз (рис. 5.68). Поскольку он не только заложил основы теоретического подхода к квазикристаллам, но и подключился к их изучению, следует сказать немного о нем самом. Пенроуз возглавляет кафедру математики Оксфордского университета, активно и успешно работает в различных областях математики, общей теории относительности и квантовой теории, однако квазикристаллы, вероятно, обладают удивительным свойством уводить ученых в сторону от основных занятий (далее будет рассказано о еще одном подобном случае). Имя Пенроуза, возможно, некоторым знакомо благодаря созданному им (совместно с отцом Лайонелом Пенроузом) «невозможному треугольнику», который в литературе называют треугольником Пенроузов. Этот треугольник вызывает странное чувство «правильности» и одновременно «невозможности». Вслед за треугольником появилась масса вариантов других невозможных конструкций, напоминающих те, что были показаны выше (рис. 5.69).

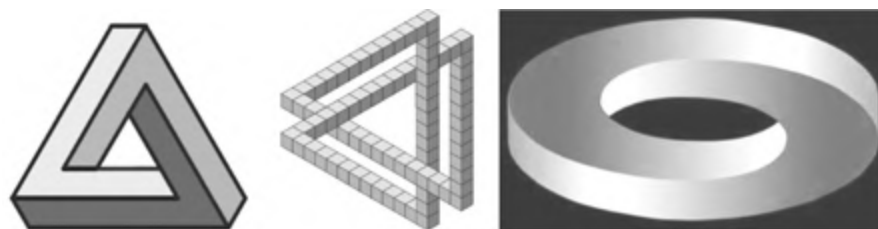


Рис. 5.69

Наиболее сильное впечатление производит объемный монумент – 13-метровая скульптура из алюминия, сооруженная в 1999 г. в австралийском городе Перт (рис. 5.70). При рассматривании с конкретной точки возникает полная иллюзия невозможного треугольника. Однако стоит лишь изменить угол зрения, как становится понятно, что это всего лишь три прямые балки, расположенные под определенным углом и не имеющие к треугольникам никакого отношения.



Рис. 5.70

Приблизительно так были сделаны снимки других невозможных конструкций. Для получения таких картинок необходимо лишь выбрать нужную точку съемки.

Вернемся к непериодическим мозаикам. В 1976 г. (очень вовремя, за шесть лет до открытия Шехтмана) Пенроуз достиг рекордного результата, он сумел создать непериодическую мозаику всего из двух плиток – утолщенного и утонченного ромбов, имеющих строго определенные пропорции. Эта мозаика сразу приобрела широкую

известность среди математиков, рядом с мозаикой помещен снимок Пенроуза в холле Института Митчелла (Техас), где пол выложен этой мозаикой, ставшей популярной и получившей название по имени ее создателя (рис. 5.71).

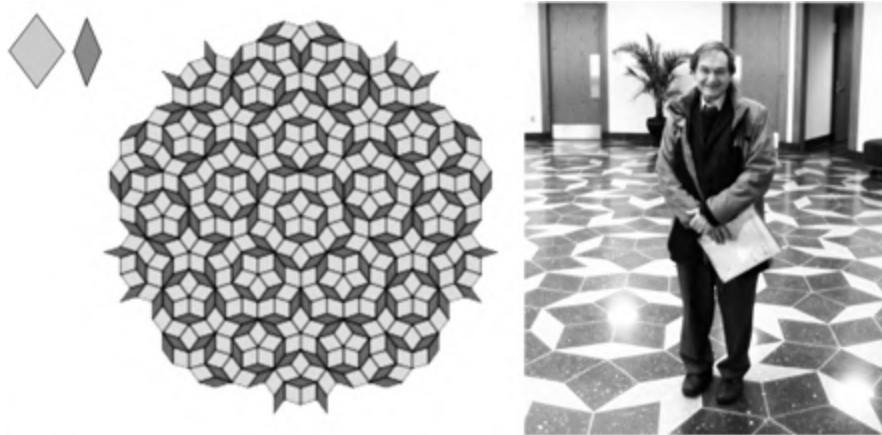


Рис. 5.71

Показанная на рисунке мозаика собрана из ромбов двух цветов. При внимательном рассматривании становится очевидным, что она упорядочена – узор распространяется в пяти направлениях от одного центра и в каждом из направлений строго воспроизводится. Этой мозаикой можно замостить бесконечную плоскость без пробелов. А что значит отсутствие периодичности? Дело в том, что невозможно выделить некий фрагмент узора и «охватить» его какой-либо фигурой (даже очень сложной, как, например, показанная ранее ящерица), которая будет играть роль «кафельной плитки», т. е. периода.

Обычная непериодическая мозаика, например мозаичное художественное полотно М.В. Ломоносова, не упорядочена, а мозаика Пенроуза **не периодична, но упорядочена**. Сложность состоит в том, что упорядоченность подобных мозаик непросто установить при обычном рассматривании. Еще труднее собрать такую мозаику из составляющих плиток, это требует внимания и

соблюдения некоторых, далеко не таких простых правил. Если они будут нарушены, рост мозаики в какой-то момент прекратится. Таким образом, построение мозаики реализуется по определенному алгоритму, вследствие чего она оказывается не случайной, а упорядоченной структурой. Чтобы установить факт, что конкретная мозаика непериодическая и в то же время упорядоченная, требуется специальный математический анализ. Потому доверимся математикам при решении таких вопросов.

Пенроузу удалось найти иной тип узоров, тоже собираемых всего из двух плиток со строго определенными пропорциями, он их условно назвал «воздушным змеем» и «дротиком». С помощью двух таких плиток можно замостить неограниченную поверхность, причем двумя типами узоров (рис. 5.72).

В центре показанных выше мозаик находятся пятилучевые звезды, но, если использовать более двух типов ромбовидных «кафельных плиток», можно создавать непериодические мозаики, содержащие семи- или одиннадцатилучевые звезды, где каждый тип плитки имеет свою окраску (рис. 5.73).

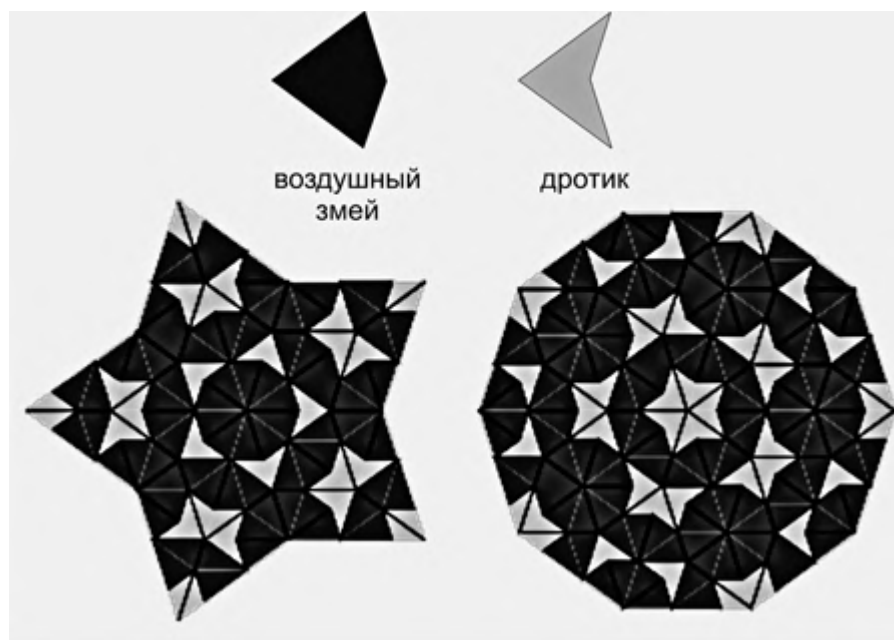


Рис. 5.72

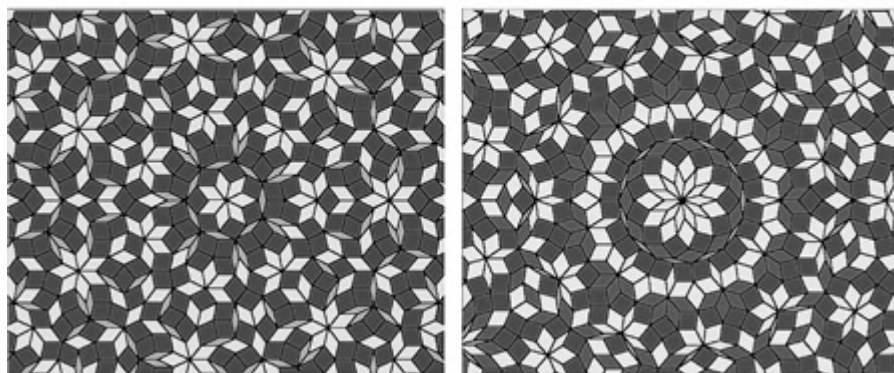


Рис. 5.73

Пенроуз детально описал принципы создания таких мозаик, на сегодня их создано уже несколько десятков.

Далее произошло знаменательное событие, на которое поначалу никто не обратил внимания. В 1982 г. (за несколько месяцев до открытия Шехтмана) английские физики Алан Маккей и Роберт Амман взяли одну из мозаик Пенроуза, мысленно расставили в ее вершинах условные атомы, преобразовали ее в пространственную конструкцию и рассчитали, какую дифракционную картину должна давать такая структура. Оказалось, что должны получиться светлые точки, расположенные по вершинам десятиугольника!

Итак, принципиально было показано, что непериодические кристаллы возможны, оставалось дожидаться момента, когда такое явление будет обнаружено экспериментально, что и удалось сделать ничего не подозревавшему Шехтману буквально в тот же год. А связали воедино теоретические расчеты Маккея и Аммана с экспериментами Шехтмана те самые энергичные Дов Левин и Пол Стейнхардт, которые смогли ознакомиться со статьей Шехтмана до ее публикации, а заодно ввели в употребление термин «квазикристаллы». Итак, можно сказать, что математическая дисциплина, изучающая мозаики, помогла предсказать квазикристаллы и объяснить их строение. Естественно, в нобелевском докладе Шехтмана были показаны эти удивительные мозаики. Математик Пенроуз не остался в стороне от проблем квазикристаллов, а активно подключился к этой теме. Вероятно, он был немного удивлен тем, что его абстрактные математические упражнения с мозаиками вскоре оказались интересными для физиков и химиков. Он разработал модели объемных непериодических мозаик и, кроме того, предложил свою схему роста квазикристаллов.

Плоскую периодическую мозаику достраивать очень просто – надо прикладывать к имеющемуся собранному участку новые кафельные плитки с разных сторон. Собирать непериодическую мозаику намного сложнее, необходимо руководствоваться строгой стратегией. С кристаллами все обстоит приблизительно так же. Обычные кристаллы растут снаружи путем последовательного добавления все новых и новых частиц к внешним граням, но в случае квазикристаллов такая схема не годится. Пенроуз считает, что в процессе их роста наращиваются сразу целые группы частиц, которые, образно говоря, заранее «договариваются» подойти к поверхности в нужный момент времени. Звучит образно и несколько необычно, но в случае квантовых представлений, которые дополнительно привлекает для этого Пенроуз, многое не

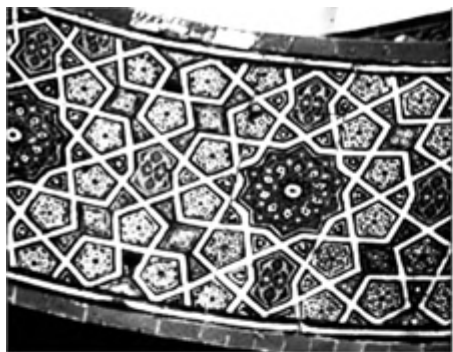
укладывается в обычную логику. Впрочем, окончательно вопрос о механизме роста квазикристаллов пока не решен.

Обратимся к Средневековью

Примечательно, что возникший интерес к квазикристаллам вызвал новую волну в исследованиях историков и искусствоведов, изучающих древние орнаменты. Оказалось, что непериодические мозаики были известны по крайней мере за сотни лет до Пенроуза, а помогли в этом разобраться, естественно, математики. Они посмотрели свежим взглядом на изящные узоры, покрывающие мечети в странах Азии (Афганистана, Ирана, Ирака и Турции), которые были построены еще в Средневековье. В исламской традиции существует запрет на изображение людей и животных, и поэтому в оформлении зданий использовали иногда растительный орнамент, но чаще всего геометрический орнамент, состоящий из многоугольных фигур, среди которых, как оказалось, присутствовали пятиугольники и десятиугольники (рис. 5.74–5.76). Это первый признак того, что мозаика непериодическая, тщательный анализ подтвердил такие предположения.

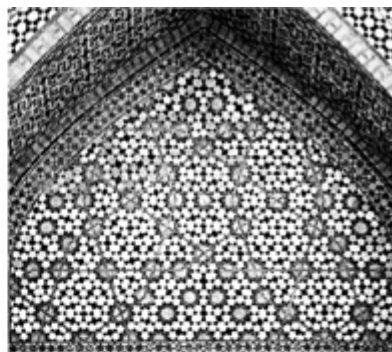
Появление подобных узоров относят к XIII в., а в XV в. они стали распространенными. Большинство специалистов полагает, что столь сложные орнаменты не могли возникнуть случайно в процессе работы мастеров при отделке зданий. Анализ, проведенный современными исследователями, показал, что в них были соблюдены те же принципы, которые столетия спустя сформулировал Пенроуз. По-видимому, уровень развития средневековой математики на Востоке был значительно выше, чем считалось до сих пор, ведь придумать такой орнамент без специальных математических знаний практически невозможно. Известно, что в XV в. из исламского мира в Европу пришли математические понятия и дисциплины, такие как тригонометрия и алгебра. Но оказалось совершенно неожиданным и удивительным, что средневековые мастера смогли придумать орнаменты, которые были через пять столетий заново созданы и разработаны

современными математиками.



Украшение свода у входа в султанскую ложу в турецкой мечети (1424)

Рис. 5.74.



Мозаика над входом в мечеть ДАРЬ-И-ИМАМ в иранском городе Исфахане (1453)



Рис. 5.75. Деталь оформления Корана в сандале (1306–1315)



Рис. 5.76. Фрагмент орнамента иранского мавзолея (1304)

Интересно, что изменилась и терминология: под влиянием открытия Шехтмана все древние непериодические мозаики стали называть квазикристаллическими.

Природа тоже умеет делать квазикристаллы

Вновь вернемся к упоминавшейся ранее музыке. Произведение «Take Five», написанное в размере $5/4$, произвело небольшую революцию в музыке, но постепенно выяснилось, что необычные размеры ($13/4$, $15/4$, $21/4$) давно существуют в народных танцах жителей Балканских стран: например, болгарский танец «Sedi

Donka» имеет размер $25/4$. В этом танце нет эффектных прыжков и пируэтов, группа танцоров, выстроившись в шеренгу и взявшись за руки, притопывает, делая шаги вперед, назад и вбок. Удовольствие получают сами танцоры, которым удастся держать такой сложный ритм, а новичку его воспроизвести очень трудно.

Теперь перейдем к квазикристаллам, которые стали событием в химии. Оказалось, что они существуют в природе, но обнаружить это было непросто. Долгое время полагали, что их можно создать только искусственным путем, но эту точку зрения решил изменить американский астрофизик Пол Стейнхардт (рис. 5.77). Это тот самый ученый, который рецензировал статью Шехтмана и через месяц опубликовал свою работу на ту же тему, он же предложил термин «квазикристаллы», ставший общепринятым в научной литературе. До этого момента основным направлением исследований Стейнхардта было создание теории, объясняющей формирование Вселенной до Большого взрыва, однако квазикристаллы оказались столь «загораживающей» темой, что он на время изменил круг своих интересов, причем очень резко – астрофизик-теоретик стал специалистом по минералогии и кристаллографии, кстати с детективным уклоном.



Рис. 5.77. Пол СТЕЙНХАРДТ (р. 1952)

Знакомясь со свойствами синтезированных квазикристаллов, он обратил внимание на высокую стабильность их структуры. И сделал вывод, что подобные структуры должны встречаться в природных минералах. Осталось найти такие минералы, для чего был начат масштабный поиск в существующих базах данных различных минералогических музеев в расчете на то, что составители коллекций могли не обратить внимания на необычную структуру. К поиску подключилась группа энтузиастов – минералографов и кристаллографов. К 2001 г. рассмотрели несколько тысяч образцов, но обнадеживающих результатов не было. Стейнхардт с коллегами обратился к мировому сообществу минералографов с просьбой подключиться к поискам. В течение шести лет не поступило ни одного предложения о сотрудничестве, и лишь в 2007 г. откликнулся итальянский ученый Л. Бинди, возглавлявший кафедру минералогии во Флорентийском университете, он буквально дал новый заряд энергии в поисках, которые уже начали казаться безуспешными. Бинди предпринял энергичные поиски в местных музеях и, не найдя в течение года ничего, предположил, что в музейных коллекциях есть образцы, не упомянутые в каталоге. Среди них ему удалось обнаружить образец минерала хатырkit ($(\text{Cu}, \text{Zn})\text{Al}_2$), который, судя по описанию, был найден на берегу реки Хатырки, находящейся на Корякском нагорье Чукотки. Именно в нем обнаружили очень маленькие частицы (приблизительно до 200 мкм в диаметре), имеющие квазикристаллическую структуру. Чтобы это обнаружить, были изготовлены сверхтонкие (примерно, 0,1 мкм) срезы материала, которые анализировали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа высокого разрешения. В этом приборе через тонкий образец пропускается поток электронов, которые на выходе фокусируются магнитными линзами и затем регистрируются на флуоресцентном экране. Бинди таким образом проанализировал сотни «подозреваемых» образцов, и лишь в хатырките было обнаружено желаемое. На рисунке 5.78 (слева) показан снимок

минерала хатыркита, в центре – квазикристаллическая структура, полученная с помощью трансмиссионного электронного микроскопа высокого разрешения, справа – мозаика Пенроуза, похожая на полученный снимок.

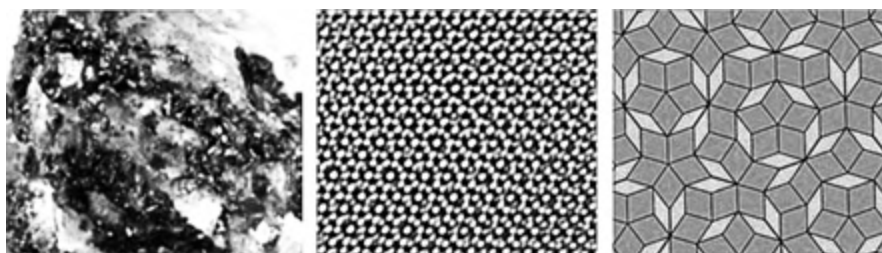


Рис. 5.78

Частички найденного в хатырките квазикристаллического соединения имели состав $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. Как назло, оно в точности соответствовало квазикристаллу, синтезированному ранее японским химиком А.П. Цаи. Это обстоятельство сразу отодвинуло на неопределенное время радость победы, поскольку эксперты предположили, что найденные в минерале долгожданные частицы представляют собой продукты случайного синтеза, оказавшиеся в отходах металлургических производств, но не результат природных процессов.

Таким образом, предстояло выяснить происхождение исследованного образца хатыркита: действительно ли он найден на Корякском нагорье Чукотки и не подобрали ли его в отходах производства какого-либо алюминиевого комбината. Начиная с этого момента, история приобрела детективный характер. Из архивных записей в Музее естественной истории Флоренции следовало, что образец был приобретен в 1990 г. у частного коллекционера в Амстердаме вместе с 10 000 других образцов. Многомесячные поиски этого амстердамского коллекционера к успеху не привели, но итальянец Бинди – «мотор» всей группы – однажды обедал со своей сестрой и ее приятелем, который оказался

родом из Амстердама. Услышав фамилию разыскиваемого коллекционера, приятель сказал, что Бинди не повезло, поскольку это очень распространенная фамилия в Голландии. «Но у меня есть соседка с такой фамилией, – сказал приятель, – я могу ее спросить, может, она кого-то из своих однофамильцев знает». Через несколько дней приятель сообщил, что его соседка – вдова того самого коллекционера. Бинди отправился в Амстердам, и после долгих уговоров вдова согласилась показать некий секретный дневник своего бывшего мужа. Там было написано, что образец «хатыркит» был приобретен во время поездки в Румынию в 1980-е гг. у местного жителя по имени Тим. Сведения эти находились в секретном дневнике, потому что торговля минералами приравнивается к контрабанде. Разыскивать некоего Тима в Румынии было бесполезно, но в конечном итоге вдова согласилась показать другой, совсем уже сверхтайный дневник, в котором было указано, что румын Тим работает в ленинградской лаборатории. Это оказалась та самая лаборатория, которая в 1985 г. опубликовала данные об обнаружении хатыркита.

Итак, пути вели в Ленинградский институт, при этом необходимо было доказать реальное происхождение образца с Корякского нагорья, а не с какого-то российского алюминиевого завода. Сотрудники Ленинградского института сообщили, что образец был найден и прислан в институт неким господином Крячко, который, вероятно, проживает на Чукотке, но его найти невозможно, поскольку фамилия, скорее всего, вымышленная: многие «копатели»-энтузиасты скрывают свои фамилии, особенно если находят россыпи драгметаллов. Ситуация казалась тупиковой, но через несколько месяцев случайно выяснилось, что в 1990-х гг. господин Крячко был соавтором работы, написанной с В. Дистлером, работающим в Москве. Через пару месяцев с Дистлером удалось связаться, и через переводчика он сообщил, что, во-первых, господин В. Крячко – реальный человек, а во-вторых, что самое главное, он продолжает работать с Дистлером, собирается к нему

приехать буквально через неделю и Стейнхардт сможет с ним пообщаться. Крячко при встрече рассказал, что на Корякском нагорье в массе сине-зеленой глины искал платину, но нашел какой-то необычный блестящий камешек, совсем не похожий на платину, и отправил его в Ленинград для анализа. Он даже не знал, что обнаружил новый минерал хатырkit, образец которого после долгого путешествия оказался в музее Флоренции. В результате прояснилось самое главное – в районе Корякского нагорья нет никаких алюминиевых заводов (там и люди редки), т. е. это был минерал природного происхождения.

Казалось бы, история успешно завершилась, но в это время из лаборатории, изучавшей остатки хатырkitа, поступили сведения, от которых у всей группы буквально перехватило дыхание. В малом фрагменте хатырkitа была обнаружена крохотная частица диоксида кремния, внутри которого находился квазикристалл. Диоксид кремния – самый распространенный минерал на Земле, но дифрактограмма исследованного образца оказалась необычной – это была кристаллическая структура SiO_2 , которая возникает при давлениях, превышающих атмосферное в сотни тысяч раз. Такое давление возможно в глубинных слоях Земли, но, вероятнее, при взрывных процессах в космосе. Окончательный ответ был получен при изотопном анализе образца, который осуществили в Калифорнийском технологическом институте. Анализ изотопов кислорода однозначно указал на то, что это внеземной минерал, причем не какой-то обыкновенный метеорит или астероид, а образец одного из старейших метеоритов, который появился не тысячу, не миллион, не 100 млн, а 4,5 млрд лет назад. Фактически он представляет собой один из первых минералов, возникших в Солнечной системе до появления Земли. В руках у ученых оказалось вещество, по возрасту сравнимое с Солнечной системой. Эти результаты произвели сильное впечатление на исследователей. Интересно, что своеобразный круг замкнулся: астрофизик

Стейнхардт, изучая минералы, вновь вернулся к своей основной тематике – возникновению Вселенной.

Торжественность момента омрачила прозаическая проблема – флорентийский образец хатыркита был исчерпан до конца, было еще много нерешенных вопросов, а вещества для изучения не осталось. Возникла необходимость пополнить его запасы, следовательно, направить экспедицию в район Корякского нагорья. Очевидно, что ученых уже ничто не могло остановить. В июле 2011 г. на Чукотку отправилась экспедиция, состоявшая из пяти американцев (включая самого Стейнхардта), одного итальянца и шести русских. Естественно, В. Дистлер и В. Крячко, увлеченные необычной задачей, тоже вошли в состав экспедиции. В роли проводников были жители Чукотки. Участники экспедиции сумели найти то место, где В. Крячко в 1979 г. нашел минерал, и занялись раскопками. Они перелопатили около 1,5 т глины, большую часть выкапывали маленькими лопаточками, а кое-где и руками. Затем извлеченную породу необходимо было отмыть от глины в поисках интересных образцов, это делали в таких лотках, которые используют золотодобытчики. Примечательно, что эту работу вместе со всеми выполнял и авторитетный астрофизик-теоретик: желая узнать истину, ученый ни перед чем не остановится.

Исследования полученных образцов показали, что в них содержится искомый минерал, который участники экспедиции называли икосаэдритом (кстати, Шехтман тоже обнаружил в структуре шехтманита икосаэдр). Тот факт, что авторы лично откопали все образцы, добавил убедительности исследованиям в глазах научного сообщества. Итак, предположение Стейнхардта, что квазикристаллы могут возникать в результате самопроизвольных природных процессов, подтвердилось.

Стейнхардт полагает, что квазикристаллический минерал икосаэдрит возник на заре существования Солнечной системы несколько миллиардов лет назад при столкновении метеоритов. Затем такой метеорит упал в бассейн реки Хатырки относительно

недавно, приблизительно 10 000 лет назад, во время последнего ледникового периода – как раз тогда, когда по этому ручью спускались вниз с ледяными массами глинистые породы.

Согласитесь, что все рассказанное представляет собой сюжет приключенческого научно-популярного фильма.

Вернемся к синтетическим квазикристаллам. В настоящее время при лабораторных синтезах не придерживаются каких-либо точно установленных рекомендаций, чаще синтетики полагаются на интуицию. Сейчас такие соединения уже не редкость, получены сотни различных сплавов подобного типа.

Квазикристаллы указали новые направления исследований химикам, физикам, кристаллографам и материаловедам. Установлено, что они тверже обычных кристаллов, у них необычные оптические свойства, низкая теплопроводность, их электрическое сопротивление с ростом температуры падает, в то время как у обычных металлов растет. Квазикристаллы уже используют в авиационной и автомобильной промышленности в виде легирующих добавок. Низкое поверхностное трение некоторых квазикристаллических сплавов позволило найти им применение в быту. Появились фирмы, рекламирующие кухонную посуду с квазикристаллическим покрытием, которое обладает почти такими же антипригарными свойствами, как тефлон.

Квазикристаллы заставили ученых задуматься о некоторых проблемах более общего характера. Многоугольные конструкции с нечетным количеством углов, так удивившие кристаллографов, встречаются довольно часто в живом мире. Например, у планктонных организмов, разных иглокожих (морские звезды, морские ежи), у цветков многих плодовых деревьев и кустарников (яблони, груши, вишня, малина, рябина, калина), а также у некоторых полевых цветов (колокольчик, незабудка) (рис. 5.79).



Морская звезда



Цветок яблони



Садовый колокольчик

Рис. 5.79

Все это приводит к мысли, что, возможно, квазикристаллы представляют собой переходную форму от застывшего неорганического мира к живым структурам.

Открытие квазикристаллов показало ученым, насколько неожиданные результаты можно получить там, где, казалось бы, все изучено. Израильский ученый профессор Шолом Бен-Авраам сказал: «До этого открытия мы думали, что кристаллические структуры представляют собой полностью изученную область, но сегодня мы понимаем, что лишь едва «поцарапали поверхность» крупной проблемы».

Кратко о самом лауреате

Дан Шехтман родился в 1941 г. в Тель-Авиве, Израиль. По его мнению, он унаследовал трудолюбие своих предков, которые прибыли из России со второй волной еврейской эмиграции в Палестину (1904–1914). Увлеченность наукой пришла к юному Дану из книг Жюль Верна. По его воспоминаниям, книгу «Таинственный остров» он прочитал не менее 25 раз. Из этого постепенно родилась увлеченность механикой, физикой, инженерными науками.

В 1966 г., обучаясь в Израильском технологическом институте в г. Хайфе, Дан Шехтман получил степень бакалавра, в 1968 г. – степень магистра, в 1972 г. – докторскую степень.

С 1975 г. он работает в Израильском технологическом институте в отделе инженерных материалов, в период 1981–1983 гг. изучал быстро затвердевающие алюминиевые сплавы, содержащие переходные металлы. Именно в это время он получил дифрактограмму с десятью светлыми точками, ставшую теперь знаменитой.

Открытие Шехтмана давно уже ведет «собственную жизнь» независимо от него, он сам уже более десяти лет не работает с квазикристаллами. Область его интересов – разработка новых магниевых сплавов для различных отраслей промышленности, а также создание материалов для имплантатов, которые, после того как были введены в процессе хирургической операции, постепенно «растворяются» в живом организме и замещаются костной тканью.

Признание к Шехтману пришло до получения Нобелевской премии (иногда эта премия отстает от момента открытия на десятки лет), в период с 1986 по 2008 г. он стал обладателем 11 национальных и международных премий, среди которых Международная премия за новые материалы Американского физического общества (1988), премия Ротшильда за инженерные

достижения (1990) и премия Шведской королевской академии наук (2000).

Шехтман, переживший мощную волну недоверия и неприятия своих результатов, в речи на нобелевском банкете сказал: «Хороший ученый тот, кто скромн и готов принять новые неожиданные открытия». Вероятно, это было косвенное упоминание все о том же Лайнусе Полинге, не признававшего квазикристаллы и авторитетное мнение которого в свое время считалось непререкаемым.

6

Не почивать на лаврах

*Не следует почивать на лаврах,
листья высохнут и станут колючими.*

М. ЦИВЕЛ

Слово «лауреат» происходит от латинского laureatus, что значит «увенчанный лаврами». Не так уж редки случаи, когда блистательный успех приводит к тому, что творческий человек постепенно теряет созидательный «запал» и держится «на плаву» только благодаря былым заслугам. Высшее признание успехов химика – присуждение ему Нобелевской премии, и, как правило, яркие достижения после этого не наблюдаются. Часто это объясняется тем, что премию ученый получает уже в преклонном возрасте. Тем заметнее случаи, когда нобелевский лауреат после получения премии меняет направление исследований и добивается заметных успехов в новой области.

Проложить новую дорогу

Американский ученый-химик Барри Шарплесс (рис. 6.1), работая в Массачусетском технологическом институте, выполнил исследования, которые привели его (совместно с Уильямом Ноулзом и Редзи Нойори) в 2001 г. к получению Нобелевской премии «За создание асимметрических катализаторов окислительно-восстановительных реакций для фармацевтической промышленности».

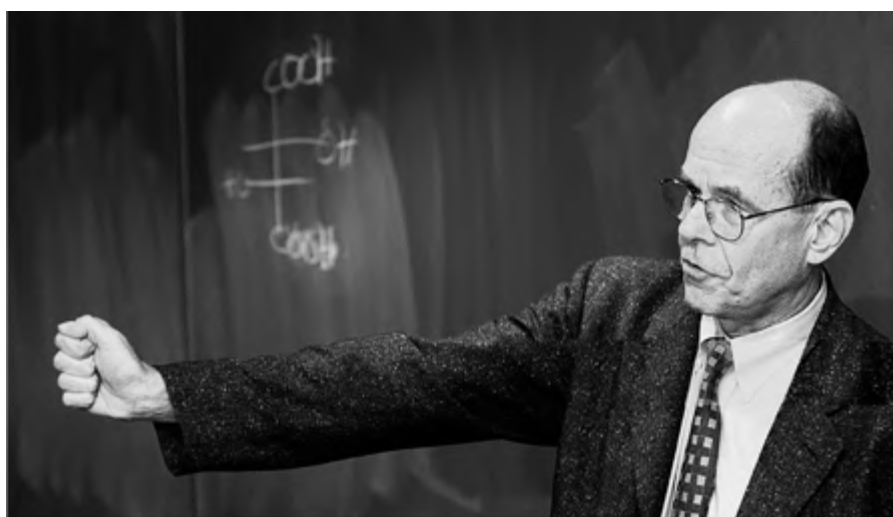


Рис. 6.1. БАРРИ ШАРПЛЕСС (р. 1941)

В формулировке премии отмечены окислительно-восстановительные реакции, о которых чаще всего химики упоминают вместе. Однако в случае этой премии произошло разделение: Уильям Ноулз и Редзи Нойори получили половину денежной премии за реакции восстановления, а Барри Шарплесс свою половину – за окислительные реакции.

Состязание с природой

Основное достижение Б. Шарплесса, удостоенное премии, – создание катализаторов для получения строго определенных оптических (зеркальных) изомеров. Само понятие оптических изомеров впервые ввел голландский химик Якоб Вант-Гофф (1852–1911): он предположил, что валентности атома углерода направлены к вершинам воображаемого тетраэдра. В том случае, когда все четыре заместителя у атома углерода различны, его называют *асимметрическим центром* и отмечают звездочкой *. Молекула, содержащая такой центр, может существовать в виде двух изомеров, которые являются зеркальными отражениями друг друга (линии разной толщины помогают показать молекулу в объеме, см. рис. 6.2).

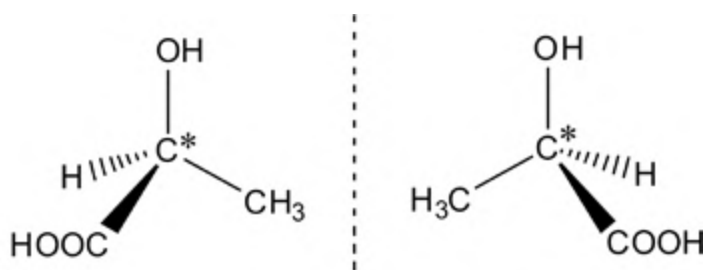


Рис. 6.2

Поскольку эти две молекулы невозможно совместить в пространстве, то это не одно и то же соединение, а два изомера, для которых используют специальный термин – энантиомеры. Если показанную на рисунке 6.2 молочную кислоту синтезировать в лаборатории, мы получим смесь двух энантиомеров в равном соотношении. Разделить эту смесь будет очень трудно, поскольку у зеркальных изомеров почти полностью совпадают химические и физические свойства. Перед химиками встала задача научиться проводить синтез таким образом, чтобы образовывался только один изомер. Такая задача появилась не случайно: оказалось, что в живых организмах находится много асимметричных молекул, причем каждая из них присутствует строго в виде только одного изомера. Это относится ко всем видам белков, углеводов и нуклеиновых

кислот растительного или животного происхождения. При изготовлении лекарств необходимо учитывать, что только определенный энантиомер будет оказывать нужное биологическое действие. Бывают случаи, когда присутствие второго зеркального изомера оказывается вредным для организма.

Шарплесс изучал окисление органических веществ, т. е. введение атома кислорода в молекулу. Ему удалось создать несколько катализаторов, которые направляют реакцию в сторону образования только одного оптического изомера. На рисунке 6.3 показано как аллиловый спирт $\text{HOCH}_2\text{-CH=CH}_2$ в присутствии катализатора окисляется до соединения, представляющего собой эпоксидный цикл (трехчленный цикл из двух атомов углерода и одного кислорода). Фактически атом кислорода внедряется в двойную связь. Окислитель – органический пероксид (соединение с группировкой – O-O-), а катализатор представляет собой композицию из тетраизопропоксида титана $\text{Ti}(\text{OPr-}i)_4$ и диэтилового эфира винной кислоты. Изящество замысла состоит в том, что в состав катализатора входит определенный оптический изомер (энантиомер) эфира винной кислоты, который и направляет всю реакцию в нужную сторону.

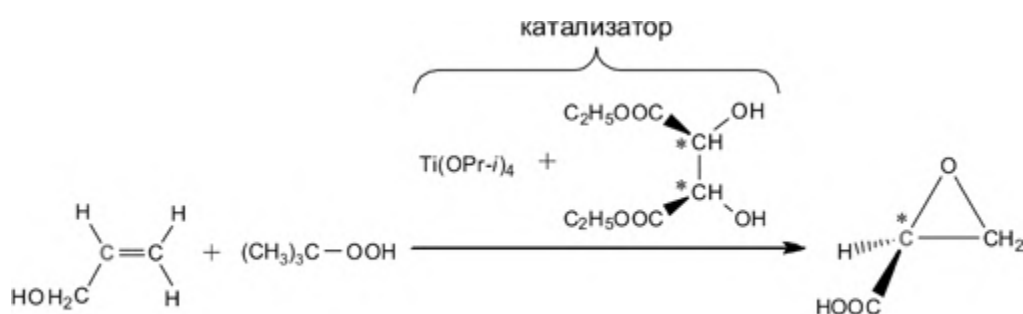
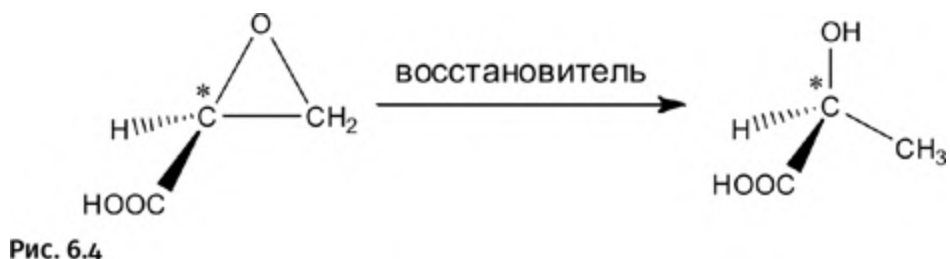


Рис. 6.3

Итак, исходное соединение (аллиловый спирт) не имеет оптической активности. Из него в итоге образуется только один зеркальный изомер, в нем асимметрический центр (атом C,

отмеченный звездочкой), имеющий четыре различных заместителя (ближайшие к нему соседние группы). Этот атом находится в составе эпоксидного цикла (это треугольник из двух атомов С и одного атома О на рис. 6.4). Эпоксидные циклы весьма реакционноспособны, при восстановлении полученного эпоксидного соединения образуется один из зеркальных изомеров той самой молочной кислоты, которая была показана выше.



Синтезированные по методу Шарплесса различные эпоксидные производные использовали в качестве строительных блоков при производстве лекарственных веществ для кардиологии, а также для синтеза углеводов, витаминов, антибиотиков, ароматизаторов, пестицидов, пищевых добавок. Катализаторы Шарплесса довольно быстро были доведены до промышленного использования. За эти исследования Б. Шарплесс был удостоен в 2001 г. Нобелевской премии по химии.

Провести реакцию – как кликнуть мышкой

Добившись успехов в асимметрическом катализе, Шарплесс изменил область интересов. Все началось с того, что он сформулировал набор требований к органическим реакциям нового типа. Список выглядел следующим образом:

- а) условия проведения реакции должны быть простыми, желательно без нагрева;
- б) исходные реагенты должны быть доступны и охватывать широкий круг реакций;
- в) используемые растворители должны быть распространенными и нетоксичными (предпочтительна вода);
- г) выделение продукта из реакционной смеси должно быть простым;
- д) реакция должна протекать с высоким выходом основного продукта;
- е) продукт реакции в процессе синтеза не должен вступать в побочные реакции;
- ж) побочные продукты вообще нежелательны, а если они образуются, то должны быть инертными;
- з) реакция должна протекать быстро.

При знакомстве с этим списком требований возникает ощущение, что Шарплесс просто изложил мечту каждого химика. Вероятно, многие химики-органики могли бы составить похожий список как символ несбыточных грез. Но Шарплесс сумел найти реакцию, удовлетворяющую перечисленным параметрам. Оказалось, что это давно известная реакция Артура Михаэля, открытая еще в 1893 г.: взаимодействие алкинов (производных ацетилена) с азидами (соединениями, содержащими группировку N_3). В результате образуется триазольный цикл, т. е. цикл с тремя атомами N (рис. 6.5).

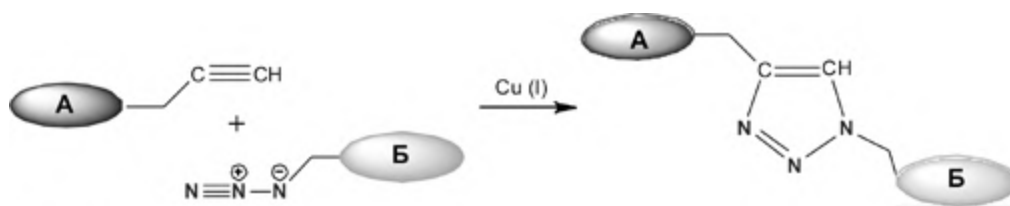


Рис. 6.5

Ранее эта реакция не представляла никакого интереса, поскольку протекала очень медленно (в течение суток при 120 °С) и с низким выходом основного продукта.

Все резко изменилось после того, как в 2002 г. замысел Шарплесса решил реализовать его коллега Валерий Фокин (рис. 6.6), о котором следует рассказать немного подробнее. Выпускник Нижегородского государственного университета, а сейчас профессор калифорнийского Института Скриппса, В. Фокин работает еще и в Московском физико-техническом институте над совместным проектом, а также возглавляет открытую недавно лабораторию химического синтеза на базе этого института. В 2013 г. международные агентства предсказывали ему получение Нобелевской премии за работу, о которой далее пойдет речь, но пока этого не произошло.



Рис. 6.6. ВАЛЕРИЙ ФОКИН (р. 1971)

Итак, В. Фокин нашел катализатор реакции Михаэля – это соединения одновалентной меди Cu^+ . С такими катализаторами реакция протекает в воде почти мгновенно и без образования побочных продуктов, т. е. требования к «идеальной» реакции, перечисленные Шарплессом, удалось реализовать. Шарплесс назвал ее **клик-реакцией** (click-reaction) по аналогии с нажатием на клавишу компьютерной мыши.

Буквально сразу же многие химики-органики стали изучать эту реакцию, используя различные производные алкинов и азидов. По общему мнению, успех был ошеломляющий, и скоро в литературе появился новый термин «клик-химия» (click-chemistry).

На самом деле Шарплесс, формулируя перечисленные выше требования, имел в виду не всю химию вообще, он мысленно ориентировался на биохимические исследования. Особую ценность найденной реакции придает то обстоятельство, что азиды и триазолы (участники клик-реакции) не встречаются в живых организмах и инертны к веществам, которые присутствуют в биологических средах. Поэтому если в природную молекулу ввести

ацетиленовый фрагмент – $\text{C}\equiv\text{CH}$, то органический азид $\text{N}_3\text{--R}$ будет присоединяться исключительно к этой определенной молекуле. При этом присоединившийся азид может содержать метку: например, такую, которая флуоресцирует в ультрафиолетовом свете. Специалисты по клик-реакциям называют подобные «довески» молекулами-репортерами, которые позволяют следить за объектом и при этом не нарушают идущие в нем процессы (в отличие от обычной жизни, где различные репортеры иногда мешают какому-нибудь мероприятию ☺).

В результате клик-реакции нашли множество применений: зондирование и ингибирование ферментов, наблюдение за синтезом протеинов и ДНК, прикрепление флуоресцентных меток к вирусам и многое другое.

Тем не менее найденный метод, превосходно «работающий» на препарированных образцах, оказался непригоден для изучения живых организмов, поскольку катализаторы – соединения Cu^+ – токсичны. Эту трудность удалось преодолеть; оказалось, что если изменить строение реагента, содержащего ацетиленовый фрагмент, например ввести – $\text{C}\equiv\text{C}$ – в состав восьмичленного углеродного цикла, то клик-реакция протекает столь же быстро и однозначно без катализаторов (рис. 6.7).

В результате появилось направление «клик-химия без меди» (Copper-free Click Chemistry). В настоящее время созданы крупные базы исходных реагентов для клик-реакций, содержащих фрагменты аминокислот, нуклеотидов, флуоресцентных красителей. Все это позволяет направленно модифицировать биологические объекты и наблюдать за их превращениями в клетках.

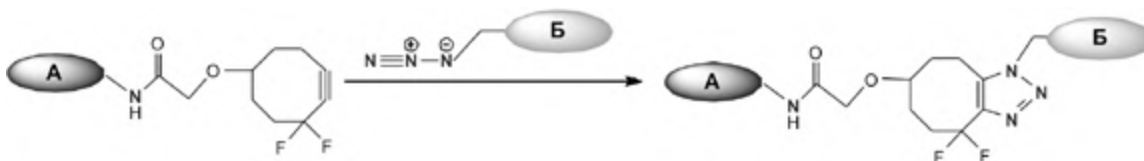


Рис. 6.7

Клик-реакции «вошли» также в полимерную химию, в этом случае присутствие каталитических ионов меди уже не было препятствием. При взаимодействии молекул, содержащих по две реагирующие группы (две азидных и две ацетиленовых группировки), образуются полимерные молекулы. Это особый способ формирования полимерных цепей, отличающийся от традиционных, таких как полимеризация кратных связей или поликонденсация, которая сопровождается выделением побочных продуктов, а при использовании клик-реакции побочные продукты отсутствуют (рис. 6.8).

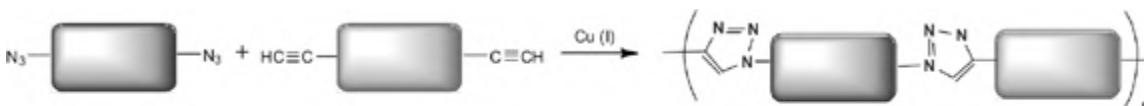


Рис. 6.8

Если каждый исходный реагент содержит не две, а три реагирующие группы, то их взаимодействие приводит к образованию сшитой полимерной сетки (рис. 6.9).

Попутно выяснилось, что в качестве катализатора можно использовать также металлическую медь. Благодаря этому скорость образования сшитых полимерных цепей можно весьма эффектно продемонстрировать: на торцевую поверхность медного цилиндра наносят азидсодержащий реагент, а на торец второго цилиндра – ацетиленсодержащий, затем торцы плотно соединяют. Склеивание происходит почти мгновенно, а получающийся шов необычайно

прочен.

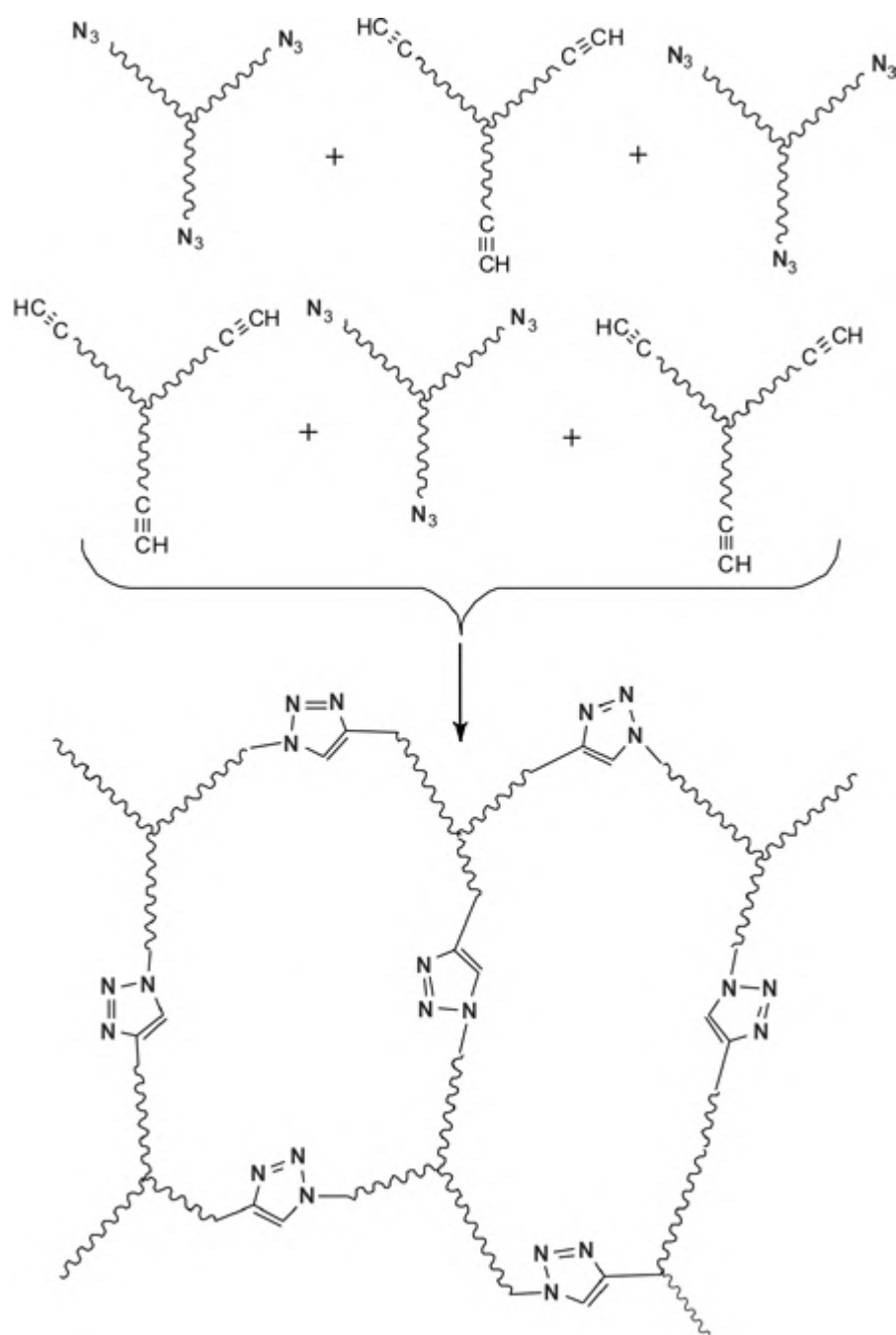


Рис. 6.9

Если в прежние годы имя Шарплесса связывали с асимметрическим катализом окисления, то в настоящее время Барри

Шарплесса и Валерия Фокина называют создателями клик-химии.

Создать главу в химической науке

Из предыдущего раздела вы узнали, как возник новый раздел в химической науке – клик-химия (click-chemistry), но это не единственный пример того, как «увенчанный лаврами» ученый добивается очередного успеха.

Французский химик Жан-Мари Лен (рис. 6.10) получил прекрасную научную подготовку. Защитив в Страсбургском университете диссертацию (1963), он год стажировался в лаборатории Р.Б. Вудворда (нобелевский лауреат 1965 г.) в Гарвардском университете, где принял участие в выдающемся предприятии Вудворда – знаменитом синтезе витамина B_{12} .



Рис. 6.10. ЖАН-МАРИ ЛЕН (р. 1939)

Кроме того, он прослушал курс квантовой химии и выполнил первые вычисления под руководством Р. Хоффмана (лауреат Нобелевской премии 1981 г.). Можно сказать, что два нобелевских лауреата подготовили нового будущего обладателя этой премии.

Солидный багаж приобретенных знаний сделал Лена специалистом, который мог сочетать знание органической и квантовой химии и физических методов исследования. Предстояло лишь найти точку приложения накопленного научного потенциала.

Ёмкости для ионов

Лен заинтересовался процессами, происходящими в нервной системе, связанными с транспортом ионов натрия и калия через клеточную мембрану. Он решил синтезировать химические вещества, которые могли бы воздействовать на процессы переноса ионов. Поиски привели к созданию криптандов (от греческого слова, означающего «скрытый», этот же корень слова использован в названии криптона). Криптанды представляют собой по существу объемные краун-эфиры, собранные из мостиков $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ с атомами азота в узловых точках. Они способны избирательно связывать ионы металлов, захватывая их во внутреннюю полость молекулы и удерживая за счет полярных взаимодействий (на рис. 6.11 слева показана шарострежневая модель, справа – структурная формула криптанда).

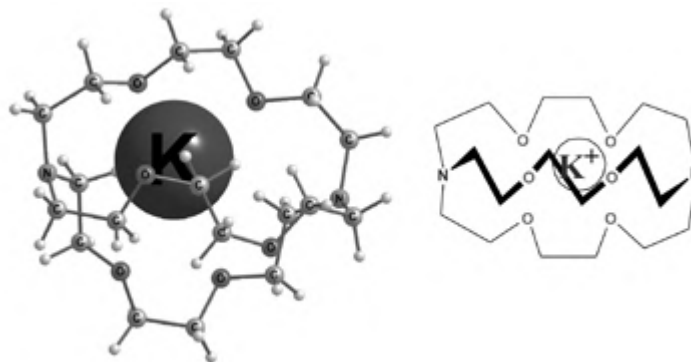


Рис. 6.11

Объединив свои исследования с результатами, полученными другими авторами при изучении краун-эфиров, Лен сформулировал новое направление в химии, названное им супрамолекулярной химией. Если обычная химия изучает реакции, при которых происходит разрыв и образование валентных связей, то супрамолекулярная химия рассматривает невалентные взаимодействия – водородные связи, полярные взаимодействия,

гидрофобные силы и др., т. е. структуры, образованные без химических связей. В 1987 г. исследования Лена были отмечены Нобелевской премией (совместно с Д. Крамом и Ч. Педерсеном).

Современная супрамолекулярная химия – это обширная область, которая решает множество различных прикладных задач: разделение и очистку органических веществ, создание лекарственных препаратов нового поколения и др.

Не каждому ученому выпадает честь создать новое научное направление, в последующем развитии которого принимают участие сотни химиков разных стран. Тем не менее Лен сумел «отойти в сторону» от возникшего мощного потока исследований и найти новую научную магистраль.

Пожмем друг другу руки

Поскольку далее мы будем использовать термин «комбинаторика», знакомый из школьных уроков математики, попробуем решить простую задачу из этой области. Встретилась группа друзей, и каждый обменялся рукопожатием со всеми присутствующими. Сколько всего было рукопожатий? Естественно, ответ зависит от того, сколько в группе было человек. Комбинаторика предлагает широко известную общую формулу для количества сочетаний: $C_n^k = n! / k!(n - k)!$ где n – количество участников, а k – размер объединенной группы (в нашем случае рукопожатие объединяет людей в группу из двух элементов, т. е. $k = 2$). На примере этой задачи легко убедиться, что не всегда следует проводить вычисления по формуле. Если в группе два человека, то вы без всяких вычислений скажете, что рукопожатие было только одно. Точно так же вы сразу мысленно найдете правильный ответ для трех человек – три рукопожатия. А если четыре человека? Почему-то многие сразу говорят, что четыре рукопожатия, большинство так сразу и отвечает (проверьте это на своих знакомых), но это неправильный ответ. Самое интересное, что для

получения правильного ответа не требуется проводить расчеты по формуле. Для четырех человек задачу легко решить в уме, представив себе квадрат, у которого надо пересчитать все стороны и диагонали. Как только вы мысленно представите себе такой квадрат, сразу найдете правильный ответ – шесть рукопожатий. В случае пяти человек мысленно найти ответ непросто, зато можно легко нарисовать пятиугольник, провести и пересчитать в нем все диагонали и прибавить число сторон, ответ будет очевиден – десять рукопожатий, вновь обошлись без вычислений (рис. 6.12).

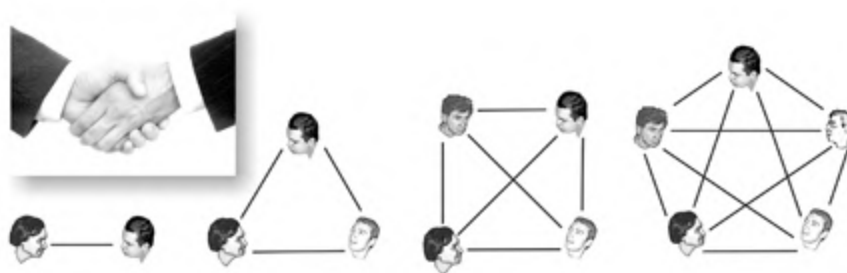


Рис. 6.12

При переходе к шести участникам все же проще, пожалуй, воспользоваться формулой. Итак, в каждом конкретном случае можно выбрать оптимальный путь, быстро приводящий к успеху.

Еще одна новая химия

Цель многих биохимических опытов – из множества возможных веществ найти самое эффективное. Например, требуется определить, какое соединение из большой группы намеченных для исследования окажется самым результативным для связывания некоего фермента – биологического катализатора (рис. 6.13). Традиционная методика выглядит следующим образом: изучаемый фермент помещают в блок из 10–12 пипеток и добавляют в дозированном количестве к десяткам или сотням изучаемых

реагентов – предполагаемых блокаторов, чаще их называют ингибиторами. Эти реагенты, как правило, представляют собой группу близких по строению соединений.

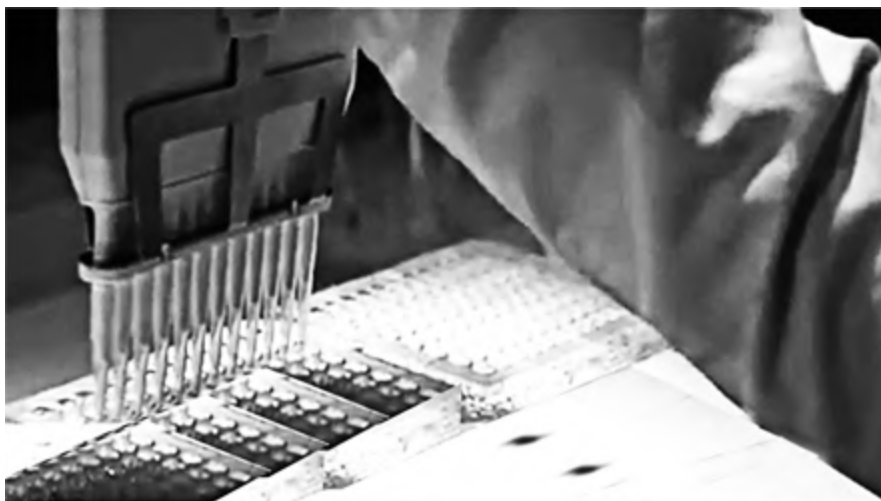


Рис. 6.13

В середине 1990-х гг. Жан-Мари Лен предложил необычный подход к подобным исследованиям: вместо 100 экспериментов при поиске соединений, блокирующих фермент, можно обойтись всего 20 опытами и получить надежный результат, т. е. выяснить, какое соединение из намеченных 100 блокирует фермент наиболее эффективно. Для этого надо использовать не сами ингибиторы, а взять их «предшественников» – реагенты, из которых их синтезируют. Основное требование состоит в том, что «предшественники» должны **обратимо** реагировать между собой в процессе синтеза ингибитора.

Обратимость очень важна, поскольку такие реакции обладают одним замечательным свойством. Если при проведении этой реакции один из продуктов удаляется из сферы реакции (например, связывается с каким-либо специально введенным реагентом), то система сдвигается в сторону образования именно этого продукта,

чтобы восполнить его убыль. Как сказал в свое время древнегреческий философ Аристотель: «Природа не терпит пустоты».

Пример обратимой реакции – синтез иминов – соединений, содержащих группировку – N=CH–, они получаются из аминов и альдегидов, двояная стрелка в схеме показывает, что реакция обратима (рис. 6.14).



Рис. 6.14

Если вы прочли предыдущие главы, то должны мысленно воскликнуть: «Опять эти имины!» Да, это те самые имины, которые помогли получить борромеевы кольца и печать Соломона.

Итак, допустим, что у нас имеется десять аминов, различающихся группой R, и десять альдегидов с различными органическими группами. Из этого набора мы можем получить 100 различных иминов, а далее проверить, насколько эффективно каждый из них связывает фермент. Таким образом, нам потребуется 100 пробирок, в каждую из которых мы поместим по одному имину и будем добавлять туда порции фермента: например, с помощью удобной «многозубой» пипетки, показанной ранее. В результате экономится время и соблюдается нужная точность. Все это называют **комбинаторной химией**.

Лен предложил поставить эксперимент принципиально иначе – не готовить заранее имины, а смешать в *первой* пробирке десять аминов и *первый* из десяти намеченных альдегидов. В реакционной смеси при этом образуются десять иминов, которые будут находиться в равновесии с исходными веществами. Во второй пробирке необходимо смешать все десять аминов и *второй* альдегид и т. д. Затем в каждой из десяти (по числу альдегидов) пробирок проводят взаимодействие с ферментом и определяют, в какой из полученных смесей фермент заметнее всего потерял

активность, т. е. блокировался. Поскольку в каждом опыте присутствует смесь продуктов, органическую группу у азота обобщенно обозначим R^* . Показанная на рис. 6.15 схема опытов напоминает поиск наилучшего рыболовного крючка, где роль рыбы играет связывающий фермент.

Таким образом, с помощью 10 опытов можно обнаружить самый эффективный из 10 альдегидов. Обозначим его $R^{\#}CH=O$.

Далее следует найти наиболее результативный амин, для этого проведем взаимодействие найденного нами «лучшего» альдегида с каждым из аминов в отдельности (рис. 6.16).

В итоге мы получим 10 иминов, для каждого проверим силу связывания с ферментом. В результате выясним, какая пара амин – альдегид является оптимальной, для чего нам потребовалось всего 20 опытов.

Повторим кратко: методика поиска нужной пары такова – вначале смесь аминов взаимодействует по очереди с каждым альдегидом, что позволяет найти «лучший» альдегид, а затем его смешивают по очереди с каждым амином и находят «лучший» амин.

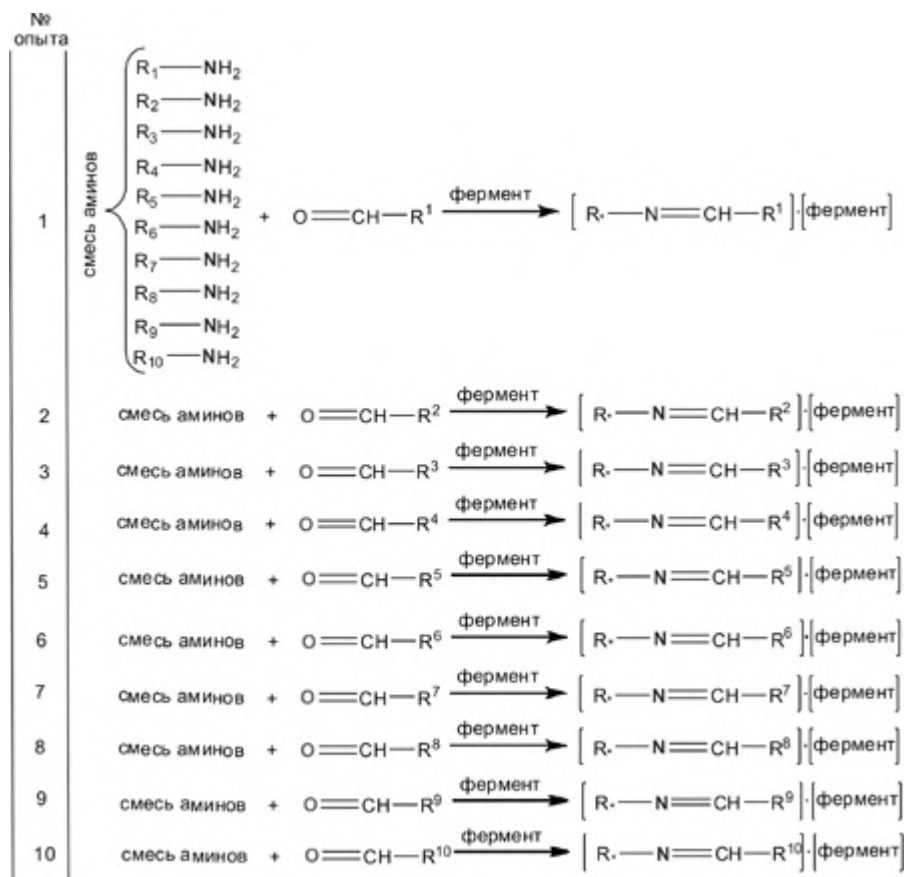


Рис. 6.15

Теоретически можно было бы обойтись всего одним опытом: смешать все амины и все альдегиды в одной пробирке, добавить фермент, а затем посмотреть, для какого амина и альдегида более всего снизилась концентрация (они ведь более всего израсходуются на связывание с ферментом). Однако пока даже самые современные сверхчувствительные спектральные методы не позволяют провести точный анализ столь сложной смеси.

№ опыта				
11	R_1-NH_3	$+ O=CH-R^\#$	$\xrightarrow{\text{фермент}}$	$[R_1-N=CH-R^\#] \cdot [\text{фермент}]$
12	R_2-NH_2	$+ O=CH-R^\#$	$\xrightarrow{\text{фермент}}$	$[R_2-N=CH-R^\#] \cdot [\text{фермент}]$
13	R_3-NH_2	$+ O=CH-R^\#$	$\xrightarrow{\text{фермент}}$	$[R_3-N=CH-R^\#] \cdot [\text{фермент}]$
14	R_4-NH_2	$+ O=CH-R^\#$	$\xrightarrow{\text{фермент}}$	$[R_4-N=CH-R^\#] \cdot [\text{фермент}]$
15	R_5-NH_2	$+ O=CH-R^\#$	$\xrightarrow{\text{фермент}}$	$[R_5-N=CH-R^\#] \cdot [\text{фермент}]$
16	R_6-NH_2	$+ O=CH-R^\#$	$\xrightarrow{\text{фермент}}$	$[R_6-N=CH-R^\#] \cdot [\text{фермент}]$
17	R_7-NH_2	$+ O=CH-R^\#$	$\xrightarrow{\text{фермент}}$	$[R_7-N=CH-R^\#] \cdot [\text{фермент}]$
18	R_8-NH_2	$+ O=CH-R^\#$	$\xrightarrow{\text{фермент}}$	$[R_8-N=CH-R^\#] \cdot [\text{фермент}]$
19	R_9-NH_2	$+ O=CH-R^\#$	$\xrightarrow{\text{фермент}}$	$[R_9-N=CH-R^\#] \cdot [\text{фермент}]$
20	$R_{10}-NH_2$	$+ O=CH-R^\#$	$\xrightarrow{\text{фермент}}$	$[R_{10}-N=CH-R^\#] \cdot [\text{фермент}]$

Рис. 6.16

Ранее мы сравнили эту процедуру с поиском наилучшего рыболовного крючка, но, пожалуй, более точной будет другая аналогия: берут много заготовок для ключей (набор аминов и альдегидов), из которых получается несколько ключей (иминов). Роль замка играет фермент, который сам находит подходящий ключ. Находясь в равновесной смеси, фермент направляет синтез иминов, отбирая наиболее эффективный ингибитор (рис. 6.17).

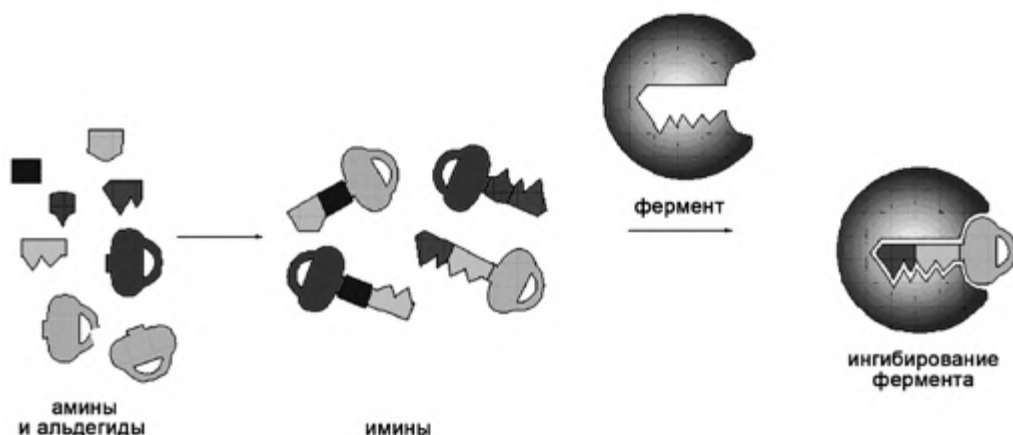


Рис. 6.17

Нельзя не оценить смелость и своеобразие подхода, предложенного Леном. В традиционной химии синтетик, планируя взаимодействие соединений, вначале всегда тщательно их очищает, а затем в процессе синтеза старается исключить присутствие посторонних веществ. Взамен этого Лен предложил проводить реакции сразу со смесью веществ.

Поскольку работу с «многозубой» пипеткой называют комбинаторной химией, Лен назвал предложенный им новый подход **динамической комбинаторной химией**, а набор иминов, возникающих в реакционной смеси, динамической комбинаторной библиотекой. Это несколько необычная библиотека, в ней объекты возникают только в процессе синтеза и представляют собой смесь продуктов реакции. Эффективность нового метода Лену удалось показать при поиске ингибитора для фермента карбоангидразы (это фермент, контролирующий превращения CO_2 в организме). При проведении эксперимента Лен взял свыше десяти аминов и альдегидов в качестве исходных соединений. На рисунке 6.18 для простоты показан набор, состоящий всего из трех аминов и трех альдегидов, из них могут быть получены девять иминов. Фермент «сам нашел» в этой смеси наиболее активный ингибитор (в рамке).

Следом за Леном биохимики многих лабораторий стали активно использовать новую химию. Были найдены другие обратимые реакции, пригодные для создания динамических комбинаторных библиотек. Это позволило найти ингибиторы для широкого набора белков, что легло в основу создания новых лекарственных препаратов.

Не только экономия времени и реагентов

На первый взгляд может показаться, что новая методика позволяет всего лишь экономить время, затраченное на эксперимент, и уменьшить расход реагентов (это особенно важно для ферментов, которые часто весьма дефицитны). Однако значение предложенного метода гораздо шире.

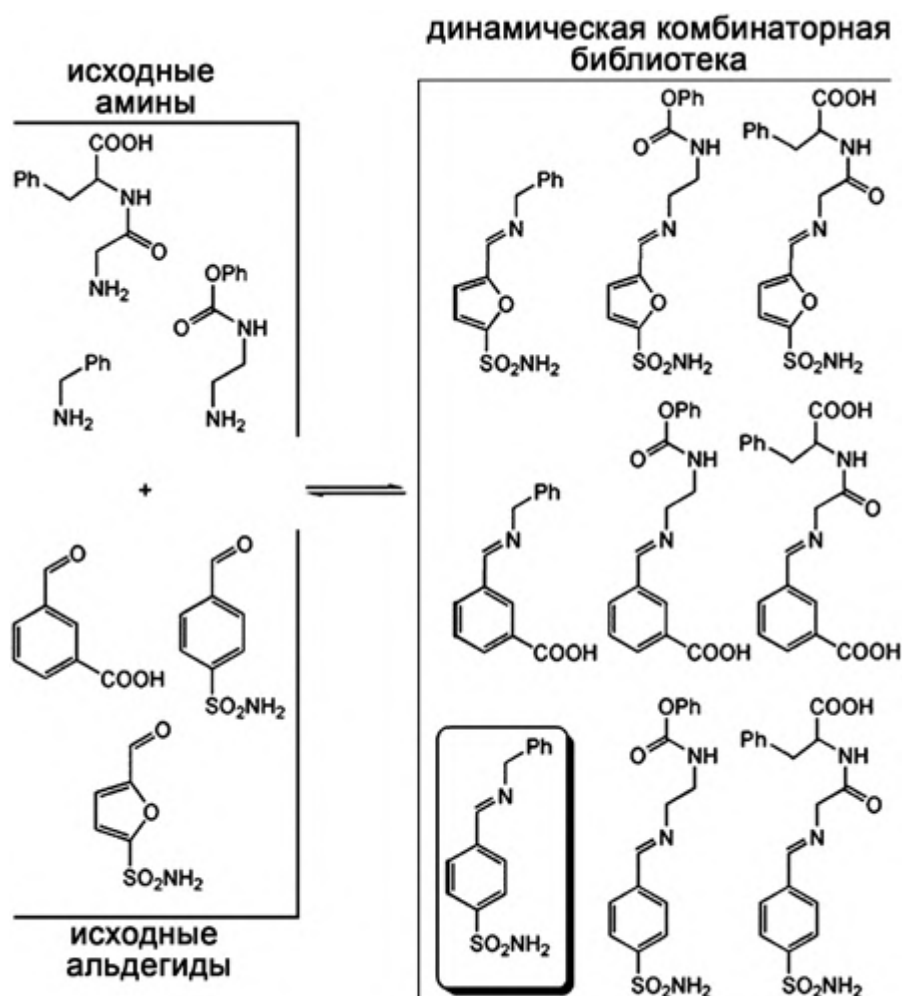


Рис. 6.18

В химии часто возникает вопрос, насколько та или иная смесь аминокислот или белков, получаемая на разных стадиях производства различных препаратов, по составу близка к

эталонному составу. По методике динамической комбинаторной химии составляют набор из определенных флуоресцентных красителей – органических комплексов металлов, таких, например, как Cu и Ni, затем снимают спектр смеси. После этого к одной порции смеси красителей добавляют эталонную смесь аминокислот (или белков), а к другой – исследуемую. Белки избирательно «выдергивают» ионы металлов из молекул красителей, в результате часть красителей разрушается и спектр смеси меняется. Сравнение спектров (фактически это всего два измерения) позволяет точно оценить, насколько близки по составу смеси, при этом не приходится проводить детальный химический анализ. В этой методике уже нет никаких аминов, альдегидов и иминов, просто использована сама идея динамической комбинаторной химии.

Та же идея нашла применение и в полимерной химии. Взаимодействие аминов и альдегидов, содержащих по две реагирующие группы (т. е. диамин и диальдегид), приводит к образованию полимерных цепочек. На рисунке 6.19 показан полимер, полученный из диамина и диальдегида, он представляет собой гибкую прозрачную пленку (гибкость обеспечивают силоксановые звенья – Si – O – Si–), однако такой полимер непрочен.

На рисунке выделены те атомы **O** и **N**, которые участвуют в образовании иминных группировок. Из другой пары реагентов образуется полимер, дающий жесткие хрупкие пленки (рис. 6.20).

Если к первому полимеру добавить определенные количества исходных реагентов, использованных при получении второго полимера, произойдет частичная перестройка цепей (благодаря мобильности иминных групп) и получится полимер, дающий прочные и одновременно гибкие пленки (рис. 6.21). По существу, это новый «комбинаторный» способ модификации полимеров.

Найден также иной способ «комбинаторного» воздействия на структуру полимеров. На рисунке 6.22 показана смесь двух полимеров. Самое главное, в каждом полимере фрагменты

соединены участками, содержащими уже знакомые нам мобильные
иминные группы (как показано в верхней части рисунка).

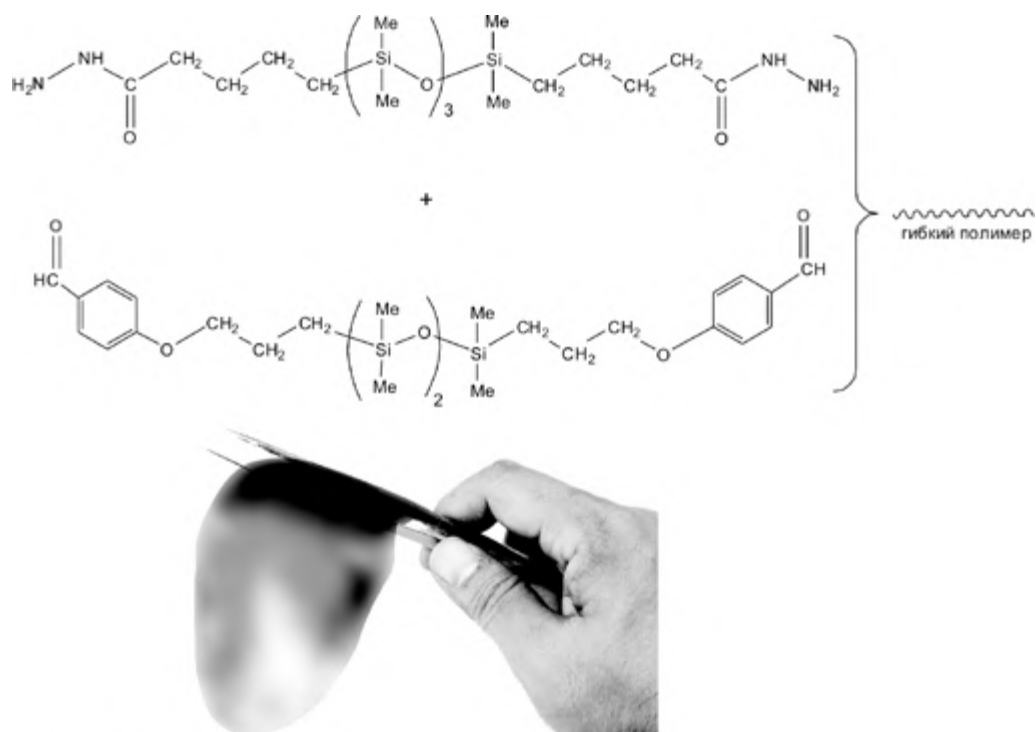


Рис. 6.19

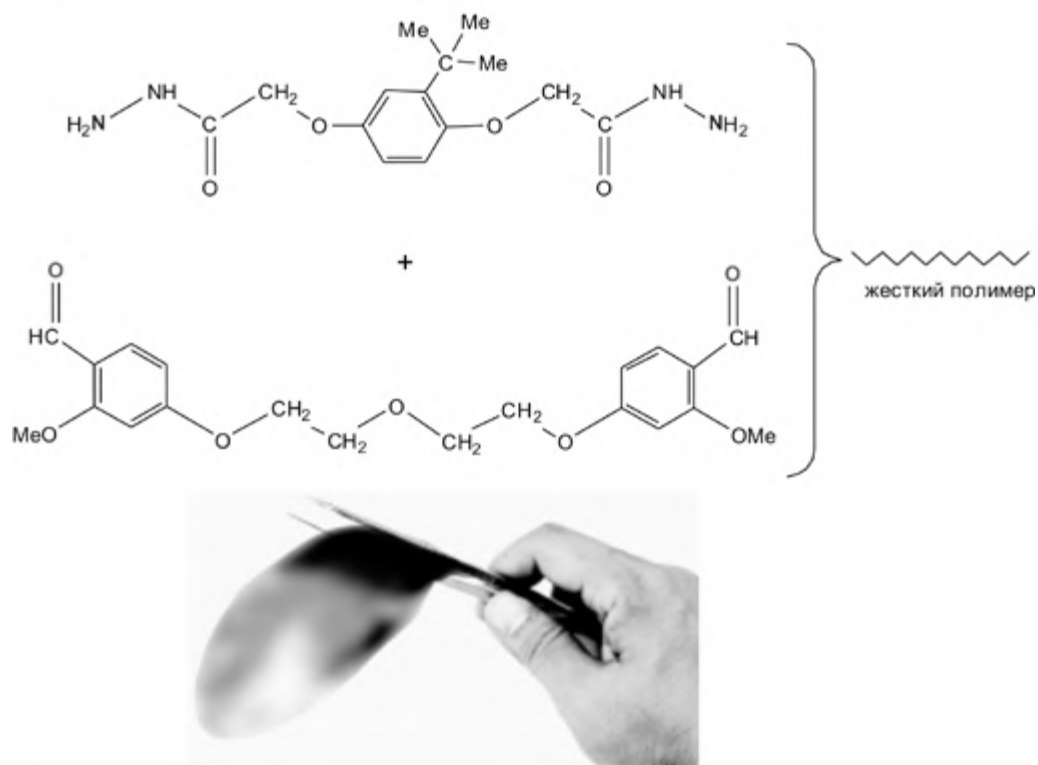


Рис. 6.20



Рис. 6.21

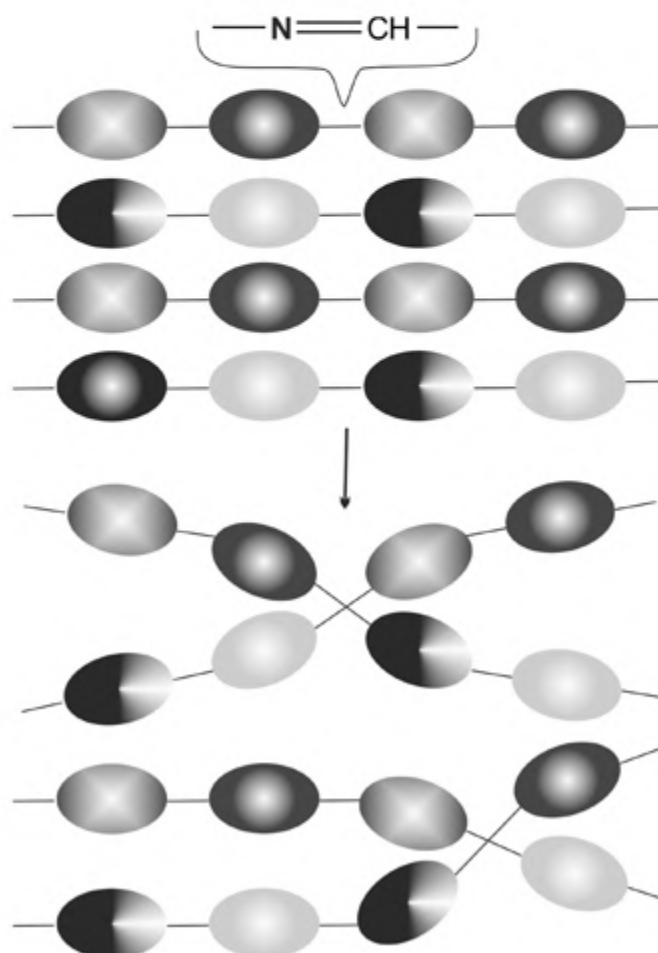


Рис. 6.22

При нагревании такой полимерной смеси происходит разрыв и последующее образование новых иминных групп, что приводит к взаимопересечению цепей, при этом некоторые фрагменты одной цепи входят в состав другой цепи и наоборот. Свойства полимерной смеси заметно меняются.

Обратите внимание, в обоих показанных способах модификации полимеров решающую роль играют иминные группировки. Это не случайно: автор обеих работ – Ж.-М. Лен, и, вероятно, имины – его «излюбленный объект». Итак, Лен не остановился на том, что сформулировал новое направление, он постарался широко развить его экспериментально. Найдены также другие реакции, удовлетворяющие требованиям динамической комбинаторной химии, дорога для ее развития открыта.

Итак, основная идея комбинаторной динамической химии – предоставить реагентам «самостоятельно найти» оптимальный вариант. Эту идею применил профессор Ю.А. Устынюк (рис. 6.23) с химического факультета МГУ; вместе с сотрудниками он решил использовать «подвижность» реакции получения иминов для синтеза органических циклов. Было взято всего два соединения, у каждого из них находилось по две реакционные группы, т. е. исходные соединения – диамин и диальдегид. Как уже было сказано, такие соединения при взаимодействии образуют цепочки, но у них в запасе есть еще одна возможность – при подходящих условиях они могут замыкаться в циклы. «Организаторами» при сборке циклов выступают введенные в смесь неорганические анионы, они «подтягивают к себе» фрагменты собирающегося цикла с помощью водородных связей $\text{NH} \cdots \text{анион}$. Оказалось, что сульфат-анион собирает вокруг себя цикл из двух диаминов и двух диальдегидов, а более крупный фосфат-анион составляет цикл из трех пар таких же реагентов. На рисунке 6.24 выделены те атомы азота, которые участвуют в образовании иминов – $\text{CH}=\text{N}-$, а удерживающие водородные связи показаны пунктиром.



Рис. 6.23. ПРОФЕССОР Ю.А. УСТЫЮК

Таким образом, подвижная система позволила получать циклические молекулы различной величины, способные удерживать анионы. Фактически, анион сам собирает вокруг себя цикл, который более всего походит ему по размеру, что напоминает индивидуальный пошив одежды по предварительно снятой мерке. Такой подход к синтезу соединений, когда реагирующей системе позволяют самоорганизоваться, представляет собой одну из характерных примет современной химии.

Циклические соединения, подобные показанным выше, нужны для извлечения из смесей анионов определенного размера: например, радиоактивного аниона технеция TcO_4^- из отходов ядерных производств.

Динамическая комбинаторная химии привела ученых также к некоторым выводам более общего характера. Ранее было сказано, что при работе с 10 аминами и 10 альдегидами теоретически можно обойтись всего одним опытом, однако современные спектральные методы не позволяют точно разобраться в столь сложной смеси. Но то, что не могут аналитические методы, легко реализует природа. В живой клетке одновременно присутствует множество реагентов,

которые, в отличие от лабораторных синтезов, никто не перегоняет, не очищает и не изолирует от посторонних веществ. Можно полагать, что нужные соединения получаются сами в результате обратимых реакций по схеме динамической комбинаторной химии. Таким образом, новая химия, созданная Жаном-Мари Леном, приближает нас к пониманию того, как именно протекают химические процессы в живой природе.

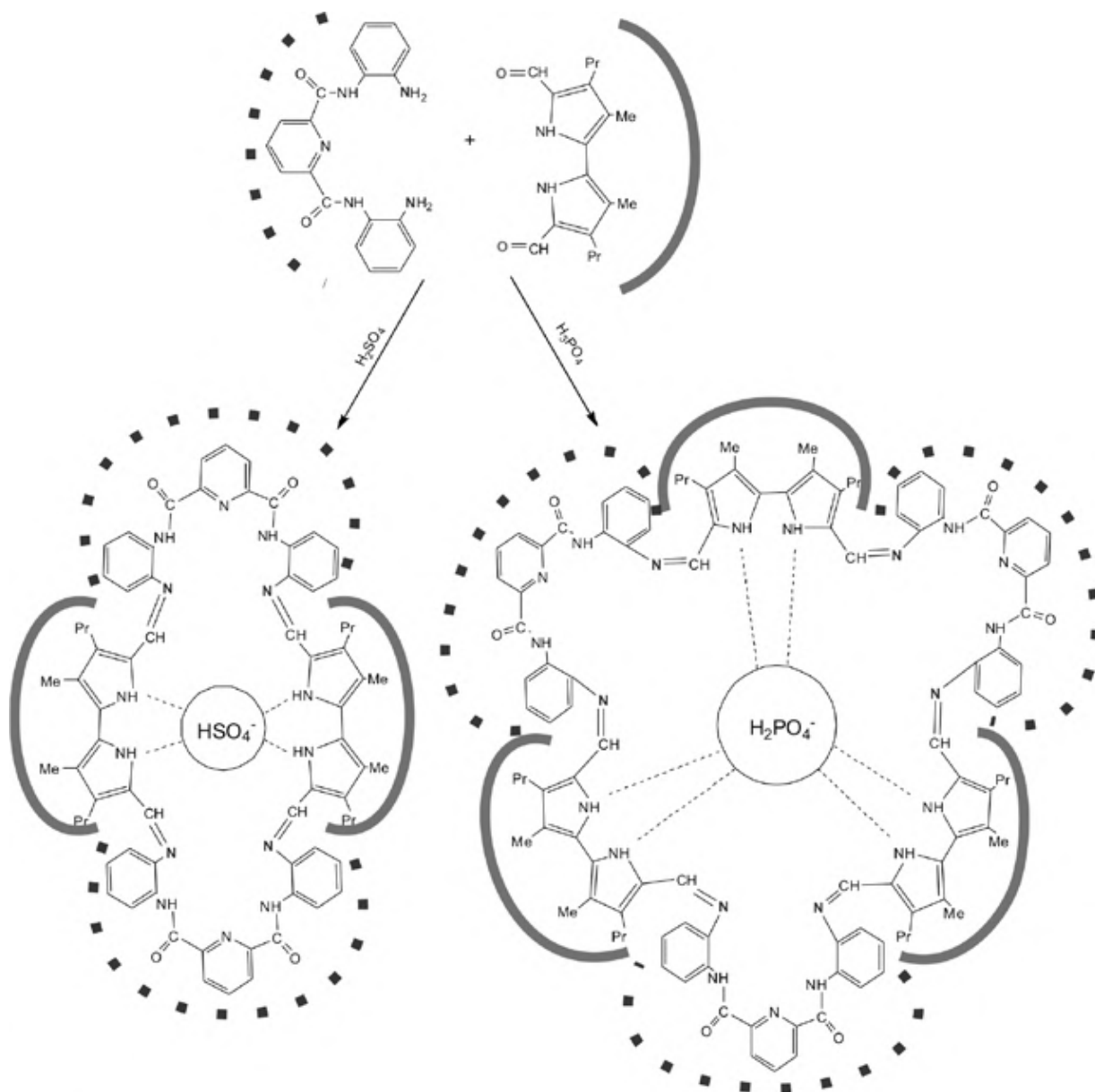


Рис. 6.24

В заключение позволим себе осторожный прогноз. Осмелимся предположить, что создание новых разделов химии вполне заслуживает Нобелевской премии. Возможно, через несколько лет мы увидим решение Нобелевского комитета с формулировкой: «Премия присуждается Барри Шарплессу и Валерию Фокину, а также Жану-Мари Лему за создание новых направлений в химической науке: клик-химия и динамическая комбинаторная химия». Как

знать, может быть, Шарплессу и Лену удастся повторить рекорд английского биохимика Ф. Сенгера, ставшего единственным в истории дважды лауреатом Нобелевской премии по химии: в 1958 г. (в возрасте 40 лет) и в 1980 г. (в возрасте 62 лет). Разумеется, Фредерик Сенгер также пример ученого, который не пожелал почивать на лаврах.

7

Шаги современной химии

Войдя на первую ступеньку, на всякий случай погляди, куда ведет лестница.

М. ЦИВЕЛ

Почетные награды и премии, очевидно, ожидают и в будущем многих современных исследователей, но заранее предсказать все это трудно, тем более что всеобщее признание приходит к ученому спустя много лет (иногда десятилетия) после того, как были получены важные результаты. Не будем ждать, когда нас об этом известят средства массовой информации, а просто познакомимся с некоторыми эффектными достижениями современной химии. Иногда это бывает результатом долгого пути, который подготавливает важное событие, но возможен также совершенно неожиданный поворот, открывающий новые горизонты.

Легко ли обойти лидера?

Когда бежишь где-то сзади, хочется верить, что лидер споткнется.

БОРИС ШАПИРО

Бензол и его производные не только создали класс, называемый ароматическими соединениями, но и заняли отчетливое лидирующее место в этой области химии. Соединений, содержащих бензольный цикл, описано огромное количество. А ведь существуют и другие ароматические соединения, но могут ли они соперничать с бензолом? Для этого необходимо проявить некие особые свойства и показать свою полезность.

Вначале выясним, что скрывается за звучным словом «ароматичность». Этот термин ввел Ф. Кекуле, который установил в 1865 г. строение бензола и предложил для него циклическую формулу. Название «ароматический» связано с тем, что некоторые производные бензола – бензальдегид, бензиловый спирт, эфиры бензойной кислоты – были выделены из ароматических масел и бальзамов; кстати, нитробензол имеет запах миндаля. Кекуле обратил внимание на то, что двойные связи в бензоле и в его производных заметно отличаются по свойствам от двойных связей в большинстве ненасыщенных соединений. Для бензола оказались крайне затруднены реакции присоединения по двойным связям, которые в случае ненасыщенных соединений проходят легко.

Говоря иначе, бензол, в отличие от обычных ненасыщенных соединений, в процессе различных реакций старается сохранить свою циклическую форму с чередующимися простыми и двойными связями. Наиболее характерны для бензола реакции не присоединения, а замещения. Для этого могут быть использованы

только окружающие атомы водорода, причем их замена на какую-либо группу предсказуемым образом влияет на реакционную способность остальных атомов водорода.

Некоторое время ароматичностью считали набор указанных химических свойств, но постепенно были найдены более точные признаки, основанные на особенностях электронного строения. В современном понимании это выглядит следующим образом: в образовании двойных связей участвуют *p*-электроны атомов углерода, орбитали (область наиболее вероятного расположения электрона в пространстве) которых имеют форму объемных восьмерок. В случае бензола *p*-орбитали взаимоперекрываются, образуя кольцевые молекулярные орбитали, на которых и располагаются эти электроны (рис. 7.1).

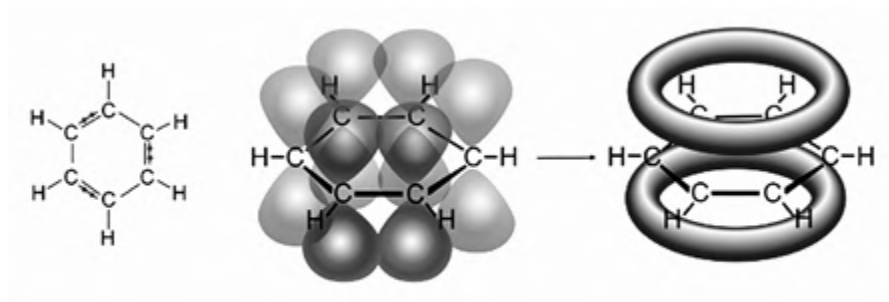


Рис. 7.1

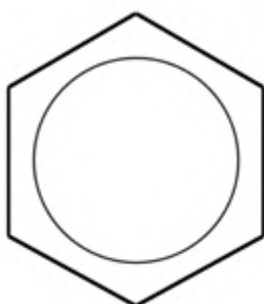


Рис. 7.2

В результате появляется единая замкнутая электронная оболочка, система приобретает высокую стабильность. Фиксированные простые и двойные связи в бензоле отсутствуют, все связи С – С усреднены и эквивалентны, поэтому нередко для обозначения

ароматичности используют кольцо, помещенное внутри цикла (атомы водорода часто не показывают) (рис. 7.2). Именно замкнутая электронная оболочка служит причиной того, что заместитель (например, метильная группа или галоген), введенный вместо одного атома водорода, способен передать свое влияние на остальные атомы водорода и изменить их склонность к последующему замещению.

Постепенно были сформулированы общие признаки ароматических соединений: это плоские циклические молекулы, причем количество электронов, объединенных в единую циклическую систему, должно быть строго определенным. Немецкий химик Э. Хюккель на основании квантовохимических расчетов вывел правило, указывающее, сколько электронов должно быть в циклической молекуле, чтобы она стала ароматической. В общем виде количество электронов x , удовлетворяющее правилу Хюккеля, рассчитывают по формуле $x = 4n + 2$ (где n – число натурального ряда, т. е. 0, 1, 2, 3 и т. д.). Таким образом, циклические молекулы, имеющие 2, 6 (бензол) или 10 электронов, обладают ароматичностью.

Со временем круг соединений, причисляемых к ароматическим, расширился. Этот термин оказался применимым также к соединениям небензольного типа, обладающим в то же время набором структурных признаков, характерных для бензола, иными словами, это циклические структуры с чередующимися простыми и двойными связями. Кроме того, они удовлетворяют правилу Хюккеля. В состав цикла помимо углерода могут входить атомы O, S или N (гетероциклические соединения), это молекулы фурана, тиюфена, пиррола. Так же, как в бензоле, у них устойчивая – в соответствии с правилом Хюккеля – шестиэлектронная замкнутая система. Дело в том, что неподеленная электронная пара у гетероатома O (или S, или N) тоже способна участвовать в образовании замкнутой электронной системы. Четыре p -электрона (показаны точками на рис. 7.3) участвуют в двойных связях цикла, а

два *p*-электрона (точки у соответствующего гетероатома) дают атомы кислорода, серы или азота, имеющие неподеленную пару электронов.

Если основные структурные признаки соблюдены (плоское кольцо и необходимое количество *p*-электронов), то и появляются соответствующие химические признаки ароматичности: молекула стабильна, реакции присоединения затруднены, но зато легко протекают реакции замещения; замкнутая электронная система при этом сохраняется. Как видим, количество атомов в цикле (5 – у гетероциклов, 6 – у бензола) решающего значения не имеет.

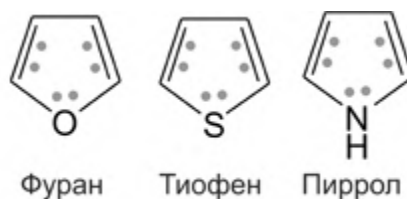


Рис. 7.3

Судьба некоторых молекул необычна: яркое, эффектное появление, затем следует долгое прозябание, иногда даже полное забвение, а потом неожиданный расцвет. Далее речь пойдет об одном из показанных выше соединений – о тиифене.

Конфуз привел к открытию

Немецкий химик А. Байер, заложивший основы химии красителей, в 1905 г. был удостоен за свои работы Нобелевской премии. Наиболее яркое его достижение – выяснение строения природного красителя индиго и последующий синтез этого соединения. Один из ранних результатов работы Байера, далеко не самый известный, имел неожиданное продолжение. Изучая в 1879 г. строение индиго, он получил продукт его окисления – изатин, который, как оказалось, обладал интересным свойством – при смешивании с бензолом в присутствии серной кислоты давал интенсивное синее окрашивание. В результате это соединение стали использовать как очень удобный реагент для качественного обнаружения бензола. Это было заблуждением, которое продолжалось сравнительно недолго. В 1883 г. другой немецкий химик, В. Мейер, (рис. 7.4) во время чтения лекции решил показать студентам эффектный опыт, позволяющий обнаружить бензол с помощью цветной качественной реакции, однако у него под руками не оказалось бензола. Не растерявшись, Мейер решил на глазах у студентов вначале получить бензол, а затем подтвердить его наличие, подействовав изатином. Бензол он получил, нагревая бензойную кислоту (рис. 7.5).



Рис. 7.4. ВИКТОР МЕЙЕР (1848–1897)

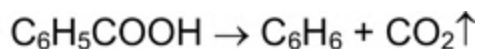


Рис. 7.5

Добавив к свежеполученному бензолу серную кислоту и изатин, он с изумлением убедился, что никакого окрашивания нет. Можно себе представить веселое оживление студентов, увидевших столь неудачный результат. Тем не менее Мейер сумел сделать из этого наблюдения очень интересный и, как оказалось, абсолютно правильный вывод. То, что он получил из бензойной кислоты бензол, сомнения не вызывало. Более того, бензол, полученный таким образом, был абсолютно чистый, а бензол, которой обычно использовали химики для работы, получали из каменноугольной смолы. Следовательно, как предположил Мейер, каменноугольный бензол содержит какую-то примесь, которая дает окрашивание с изатином. Он сумел выделить из каменноугольного бензола это соединение, которое назвал тиюфеном. Первая часть названия «тио» происходит от греч. *theion* – сера, а вторая часть названия – *фен* – оказалось на редкость удачной, она указывала на родство с бензолом, спутником которого был тиюфен (группу, содержащую бензольное ядро C_6H_5 – называют **фенильной**). В дальнейшем оказалось, что у них есть более глубокое сходство – ароматичность.

Тиюфен – бесцветная жидкость с температурой кипения $+84,2^\circ\text{C}$, близкая к бензолу. В сыром бензоле, полученном из каменноугольной смолы, его содержание 1,3–1,4 %. Долгое время тиюфен рассматривали как «загрязнитель» бензола, мешающий при проведении некоторых спектральных исследований и молекулярно-массовых измерений. В результате изатин стали использовать для оценки того, насколько чист бензол.

Ароматичность и проводимость

Взаимоперекрывание *p*-орбиталей приводит к тому, что электроны, находящиеся на этих орбиталях, создают кольцевой ток,

который может быть обнаружен с помощью магнитных измерений. Естественно, возникла идея использовать это явление для создания токопроводящих мостиков из подобных молекул, соединенных в цепочку. Замысел удалось реализовать, были созданы проводящие полимеры, цепи которых собраны из циклических ароматических молекул (рис. 7.6).

Сами по себе эти полимеры ток не проводят, этому мешают соединяющие перемычки из одинарных связей. Для того чтобы сделать такие соединения токопроводящими, необходима некая активация, цель которой – объединить циклы в единую электронную систему. Этого удалось достичь различными методами. Например, если подействовать на полимер галогеном, то атом галогена, присоединяясь к фрагменту цепи полимера, образует комплекс. Известно, что атом галогена всегда стремится дополнить свою электронную оболочку до восьми электронов, для этого он забирает электрон от полимера. В результате у полимерной молекулы появляется электрон без пары, т. е. она становится радикалом. Исходная полимерная молекула была электронейтральна, но, потеряв один электрон, она приобретает положительный заряд, т. е. становится катионом (а галоген – анионом). В итоге образуется молекула, представляющая собой и катион, и радикал одновременно, такую частицу, естественно, именуют катион-радикалом, его обозначают точкой (неспаренный электрон) и знаком плюс, т. е. катион.

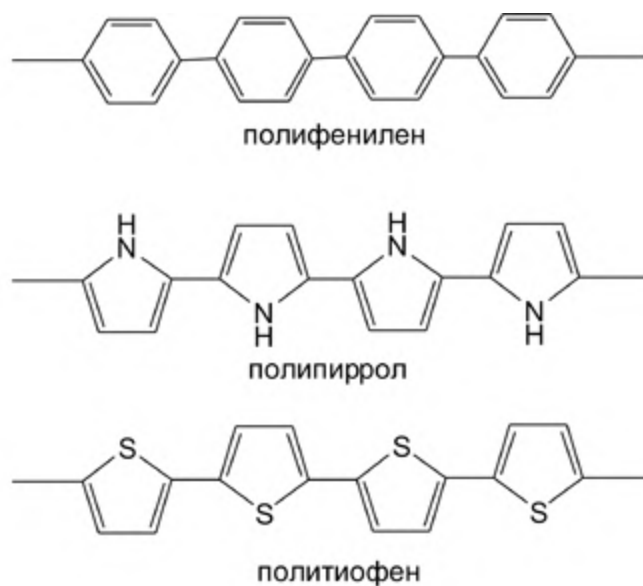


Рис. 7.6

Подобные комплексы, когда заряд переходит с одного атома на другой, так и называют комплексами с переносом заряда (рис. 7.7).

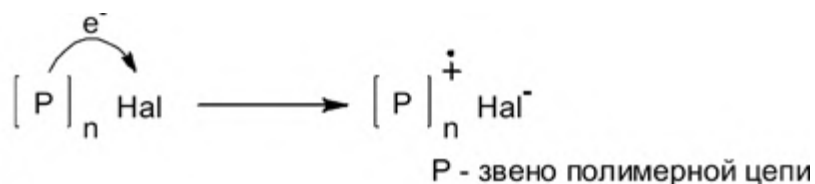


Рис. 7.7

По существу, это окислительно-восстановительная реакция, протекающая в пределах одного комплекса, где полимерный фрагмент окисляется, а галоген – восстанавливается. Окисление полимера можно проводить не только с помощью реагента (галогена), но и электрохимически.

В образовавшемся комплексе простые и двойные связи перестраиваются, возникает иной порядок их чередования, и электрон (обозначен точкой) получает возможность передвигаться вдоль цепи, что и обеспечивает электропроводимость (рис. 7.8).

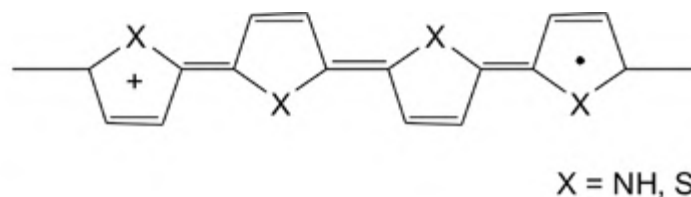


Рис. 7.8

Электропроводимость этих полимеров почти такая же, как у металлической меди. Интересны воспоминания японского химика Хидэки Сиракавы, получившего в 2000 г. Нобелевскую премию за открытие проводимости в полимерах. Для исследований им был выбран полиацетилен $[-\text{CH}=\text{CH}]_n$ – полимер, в котором чередуются одинарные и двойные связи. Сиракава измерил электропроводность полиацетилена, которая была очень мала, а затем добавил к полимеру бром. В этот самый момент проводимость подпрыгнула так сильно, что ассистент не успел переключить диапазон электрометра и прибор перегорел. Фактически электропроводность оказалась в десять миллионов раз выше, чем до добавления брома. Так удалось обнаружить появление высокой электропроводности в полимерах.

Вернемся к политиофену. Среди проводящих полимеров он сумел проявить свою индивидуальность. В сравнении с остальными проводящими полимерами политиофен имеет ряд достоинств – достаточно стабилен и в течение долгого времени сохраняет проводящие свойства, кроме того, растворим, что позволяет формовать из него пленки и волокна. Это открыло путь к созданию на его основе тонкопленочных электронных устройств, светодиодов, полупроводников, а также элементов для аккумуляторных и солнечных батарей.

Упомянем еще одну область, где тиофен оказался полезен: он входит в состав некоторых лекарственных препаратов (например, антибиотиков – цефалотина, цефалоридина).

Все перечисленные заслуги тиюфена пока нельзя отнести к эффективным достижениям; поскольку в той или иной степени подобных результатов сумели достичь и иные соединения. Для того чтобы тиюфен или другое соединение стали заметны на фоне миллионов им подобных, необходимы яркие научные результаты. Они часто возникают после того, как накопится обширный экспериментальный материал в результате поисков в самых разных направлениях. Тиюфен сумел пройти этот трудный путь.

Достаточно хорошо разработанная химия тиюфена позволила исследователям начать поиск необычных структур. Надежды возлагают на политиофен, цепям которого придана дополнительная жесткость за счет невалентных взаимодействий (на рис. 7.9 показаны пунктиром) между фрагментами $-O-CH_2-CH_2-O-$ и атомами серы.

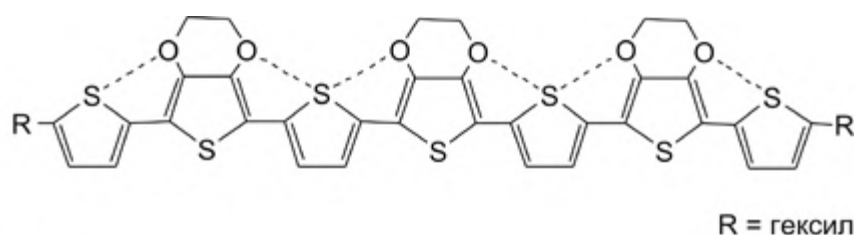
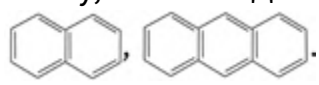


Рис. 7.9

Выпрямленная цепь облегчает перекрывание соседних *p*-орбиталей, что важно для обеспечения проводимости.

От разобщенных циклов к спаянным

В рассмотренных до этого момента соединениях тиюфеновые циклы были соединены между собой мостиком – связью $C-C$. Из общих соображений было понятно, что циклы тиюфена могут быть спаяны, т. е. иметь два общих атома подобно тому, как соединены

бензольные циклы в нафталине или антрацене .

Такие циклы называют конденсированными. Нарращивать цепочки из конденсированных тиюфеновых циклов удалось следующим образом: исходное соединение содержит три спаянных цикла и на

одном конце – атом брома. Два атома брома, находящиеся в двух соседних молекулах, превращают в соединяющий сульфидный мостик действием оловосодержащего сульфида $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{S}$. В центре получившейся цепочки, между третьим и четвертым тиюфеновым циклом, не хватает перемычки. Ее создают, отнимая два атома водорода от двух соседних циклов действием буллития BuLi (рис. 7.10).

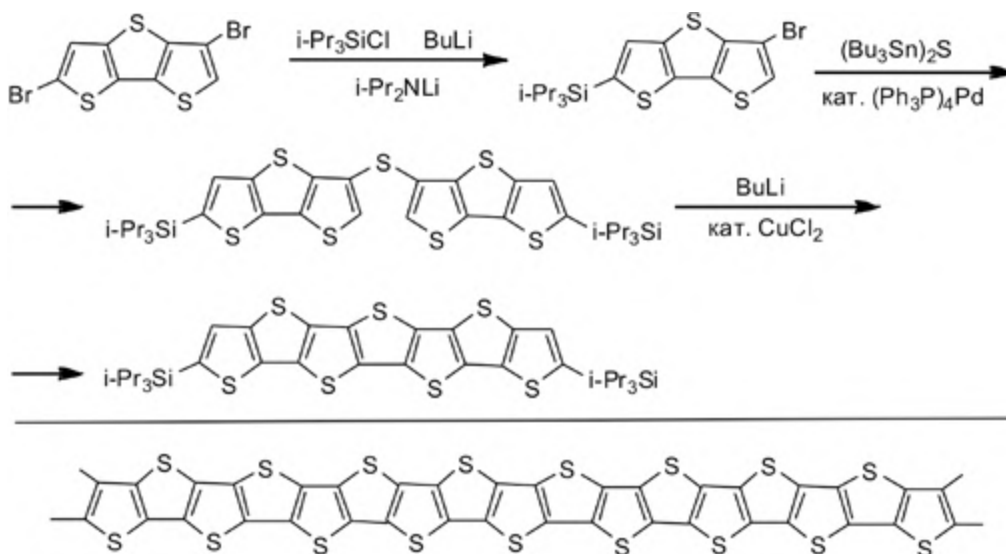


Рис. 7.10

Фактически получен фрагмент будущего полимера поликарбосульфида (показан под чертой), он не содержит атомов водорода и имеет состав $[\text{C}_2\text{S}]_n$. Этот пока не созданный полимер считают многообещающим, поскольку предполагают появление в нем электропроводимости, к тому же он должен обладать повышенной устойчивостью к окислению и благодаря этому сохранять проводниковые свойства.

Если атомы серы «глядят» в одну сторону

Современные возможности синтетической органической химии таковы, что позволяют получить почти все, что может быть нарисовано на бумаге (конечно, при условии, что нарисовано грамотно). В молекуле рассмотренного выше полимера карбосульфида атомы серы направлены поочередно вверх и вниз относительно вытянутой цепи. Можно ли прикладывать тиофеновые пятиугольники друг к другу так, чтобы атомы серы располагались по одну сторону от растущей молекулы? Если прикладывать друг к другу квадраты, получим линейную конструкцию, но если прикладывать пятиугольники так, чтобы атомы серы «глядели» в одну сторону, то простые геометрические соображения подсказывают, что растущая цепь должна замыкаться в кольцо.

К решению этой задачи приступил в 2004 г. профессор С. Райка с коллегами. Для этого было взято соединение, содержащее три тиофенильных фрагмента, расположенных нужным образом; атомы брома, как и в предыдущем примере, нужны были для того, чтобы соединять молекулы. Такое связывание осуществили с помощью бутиллития BuLi , забирающего по одному атому Br от каждой молекулы. Затем действием литийсодержащего амида $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$ в образовавшуюся молекулу ввели два атома Li , которые при взаимодействии с бис(фенилсульфонил)сульфидом $(\text{PhSO}_2)_2\text{S}$ помогли сформировать сульфидный мостик, и появился новый тиофенильный фрагмент. В полученной молекуле присутствуют еще два атома Br , казалось бы вполне пригодные для того, чтобы с их помощью полностью замкнуть цикл по той же методике, как это было сделано с первыми двумя атомами Br , однако этого сделать не удалось. Собранная из семи тиофенильных фрагментов лента стала закручиваться в спираль (отмечено на рис. 7.11 утолщенной линией), в результате атомы Br далеко отошли друг от друга. Это показано

дополнительно с помощью спирально свернутого жгута.

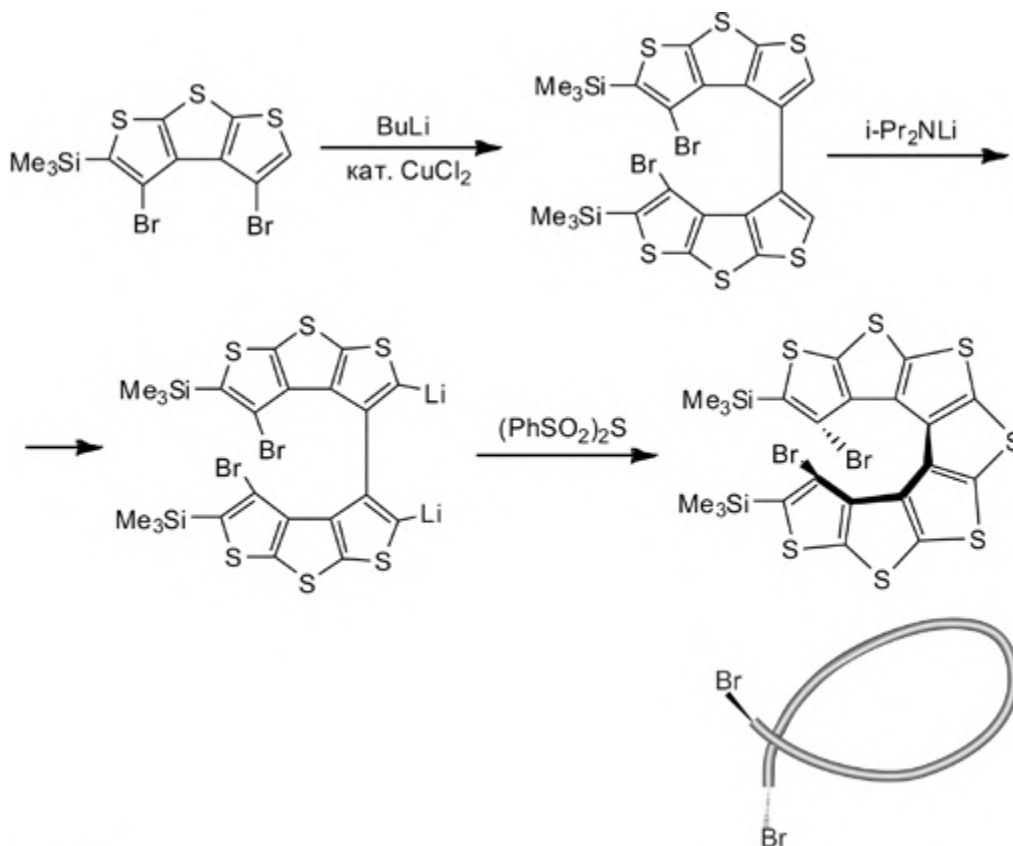
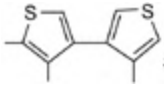


Рис. 7.11

Полученный результат авторы сочли весьма интересным и продолжили достраивать намечающуюся спираль. При этом они учли следующее обстоятельство: соединение, где два тиофенильных

фрагмента связаны простой связью , может быть расположено на плоскости, поскольку простая связь допускает поворот связанных с ней фрагментов. Когда же на месте этой связи оказывается сформированный тиофенильный фрагмент, вся молекула немного стягивается, выходит из плоскости и начинает закручиваться в спираль. Это можно условно сравнить с известным приемом, используемым при пошиве одежды. Если на плоском куске ткани сделать вытачку – вырезать треугольный сектор, а затем сшить края разреза, – то плоское изделие приобретает объем.

Именно идею таких заранее намеченных «вытачек» использовали авторы, создавая тиофеновую спираль. При этом они проявили большую изобретательность, наметив с помощью простых связей «вытачки» в различных местах, что позволило получить две спиральные молекулы, закрученные в правую и левую стороны. На рисунке 7.12 простые связи между тиофеновыми циклами – места будущих «вытачек» – для наглядности отмечены черными кружками, а спиральная изогнутость полученных молекул подчеркнута утолщенными линиями. Поскольку получение таких спиралей воспроизводит последовательность операций, показанных на рисунке 7.11, то схемы синтеза приведены в сокращенном виде – вторая и третья стадия объединены.

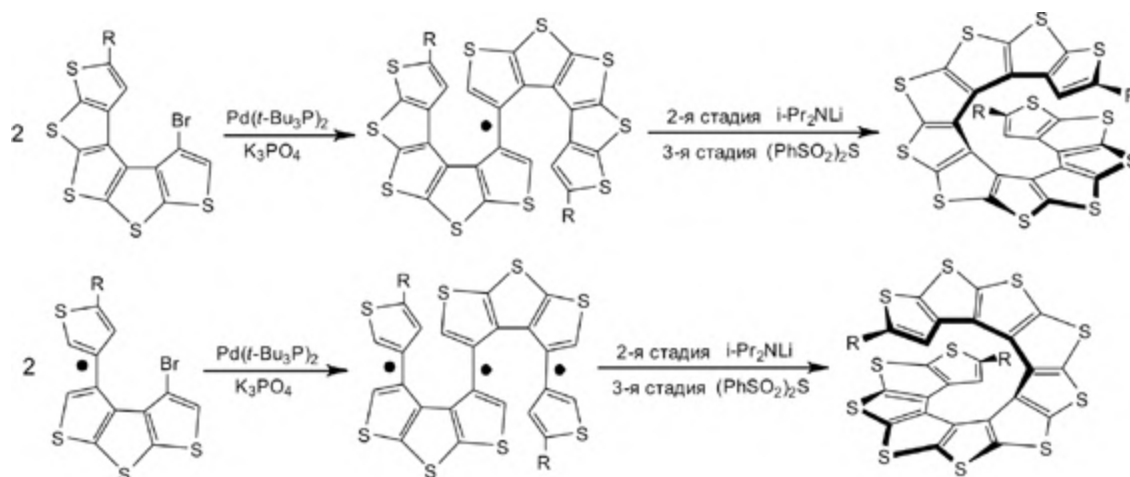


Рис. 7.12

Подобные спиральные молекулы именуют гелиценами (от англ. *helix* – спираль), они представляют особый интерес для химиков, так как обладают исключительно высокой оптической активностью, т. е. вращают плоскости поляризованного света не на несколько градусов, а на несколько полных поворотов. Верхняя из показанных на рисунке 7.12 спиралей вращает плоскость поляризованного света влево, а нижняя – вправо. Справедливости ради отметим, что даже

здесь тиюфену не удалось обойти бензол, который умеет делать то же самое. Впервые такие спирали были созданы из спаянных бензольных циклов (рис. 7.13), тем не менее получение тиюфеновых гелиценов, безусловно, можно отнести к своеобразному достижению органической химии.

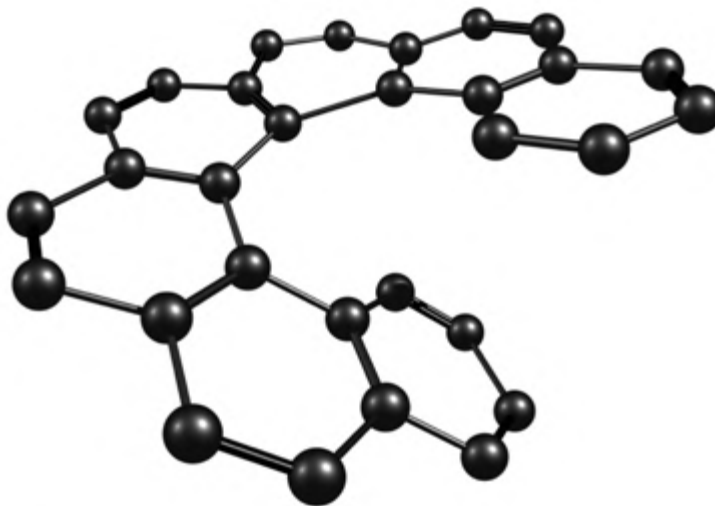


Рис. 7.13. Гелицен из бензольных циклов

Нельзя не отметить ту изобретательность и разнообразие методов, с помощью которых химики формировали тиюфеновые циклы в составе молекулы. Все это вместе замечательная демонстрация возможностей органической химии при решении одной частной задачи.

Тем не менее остается ощущение, что по крайней мере одна, может быть самая интересная, задача пока не решена.

Молекула-подсолнух

Химиков всегда привлекали соединения, которые в определенном смысле возглавляли отдельное направление, символизируя целый класс соединений. Таких соединений, естественно, немного, и они

хорошо известны: бензол, ферроцен, карборан, фуллерен (рис. 7.14).

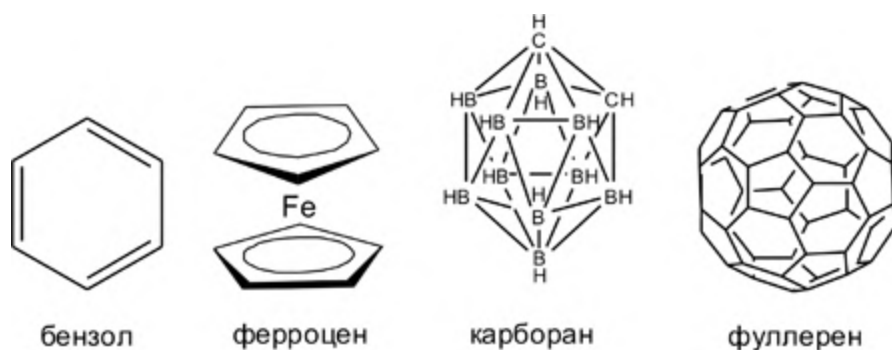


Рис. 7.14

Эти соединения во многом определили развитие химии в XX в., за исключением бензола, который начал царствовать еще в середине XIX в., но «не померк» и поныне.

Отличительные признаки показанных соединений: молекула стабильна, симметрична, сравнительно просто устроена, изящна и внешне привлекательна. Чисто эстетические аспекты, такие как красота и элегантность молекулярных структур, всегда играли важную роль в развитии химии, чему даже посвящены специальные статьи в серьезных научных журналах. Впрочем, изящная структура не основное качество. Стабильную высокосимметричную молекулу несравненно проще изучать современными методами, и она дает существенно больше информации. Появление такой молекулы сразу привлекает внимание большого числа исследователей, что приводит к появлению потока работ. В результате соединение оказывается всесторонне изученным и его наиболее интересные свойства становятся известными.

Рассматривая тиофеновые спирали вы, скорее всего, догадаетесь, какое именно соединение могло бы достойно символизировать химию тиофена. Естественно, это замкнутый цикл из спаянных молекул тиофена. Получить такое соединение было совсем непросто, это удалось в 2006 г. профессору В.Г. Ненайденко

(рис. 7.15) с сотрудниками на химическом факультете МГУ.



Рис. 7.15. ПРОФЕССОР В.Г. НЕНАЙДЕНКО

Отличительная черта работы современного химика – сочетание эксперимента и квантовохимических вычислений, определяющих, например, энергетические параметры не полученной пока молекулы. Современные компьютерные программы позволяют проводить такие вычисления химику-экспериментатору самостоятельно, за основу берут нарисованную структурную формулу соединения. Вначале предстояло решить вопрос, из какого количества тиюфеновых молекул следует собирать кольцо. Заранее было ясно, что проще всего получить то соединение, которое наиболее устойчиво. Наиболее устойчива та молекула, которая энергетически более выгодна. Авторы провели предварительный расчет для циклов, содержащих от пяти до 12 тиюфеновых фрагментов. Выяснилось, что наиболее энергетически выгодны циклы, содержащие восемь и девять фрагментов. Оба эти цикла практически плоские, в отличие от них цикл из семи фрагментов стянут в виде корзины, а десятифрагментный цикл приобретает извитость, т. е. десяти тиюфенам в таком цикле «тесновато» (рис. 7.16).

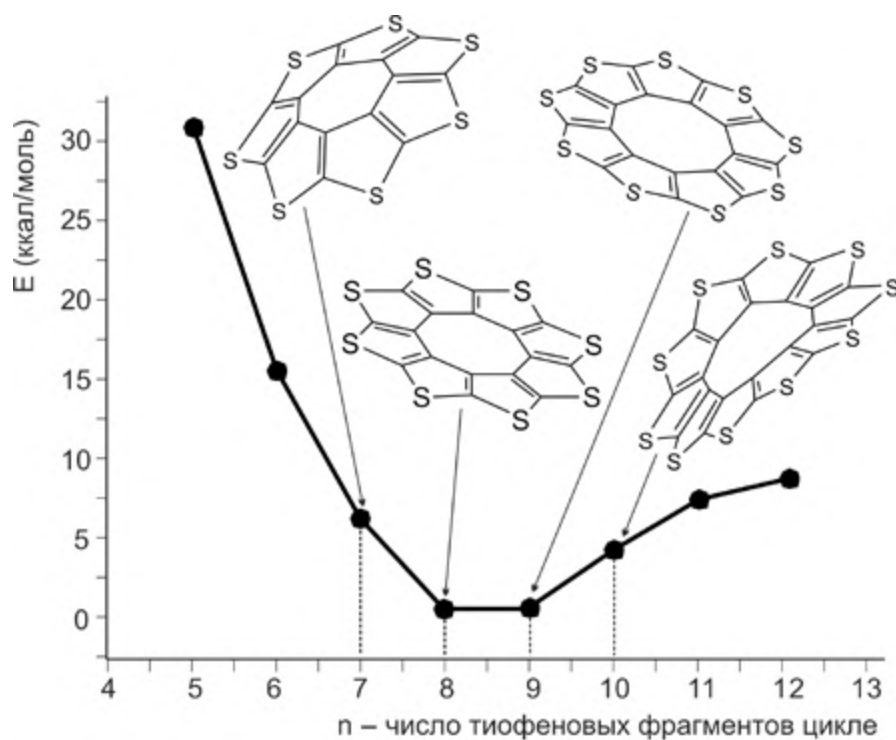


Рис. 7.16

Проведенные расчеты указали, что синтез следует начинать с 8-звенного цикла. Тактика синтеза была выбрана несколько иной, нежели в рассмотренных выше работах, поскольку они вели к получению спиралей, а не циклов. Вместо того чтобы собирать молекулу из нескольких блоков, решено было сразу использовать заготовку, содержащую восемь углеродных атомов (внутренний цикл), а затем достроить внешний цикл, создавая в нужных местах тиафеновые фрагменты. На исходную заготовку, содержащую четыре тиафеновых цикла, действовали литийсодержащим амидом $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$, чтобы ввести атомы лития. При этом в реакционной смеси находилась также элементарная сера. В результате получилось соединение, обрамленное полисульфидными фрагментами $\approx\text{S}_n\text{H}$ ($\approx\text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{H}$). Затем действие HCl , после чего последовала возгонка при $450\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ под вакуумом, в итоге удаляется избыток серы (в виде H_2S и элементарной серы) и

образуется нужное соединение! Итак, был реализован совершенно иной путь формирования тиофеновых циклов в молекуле (рис. 7.17).

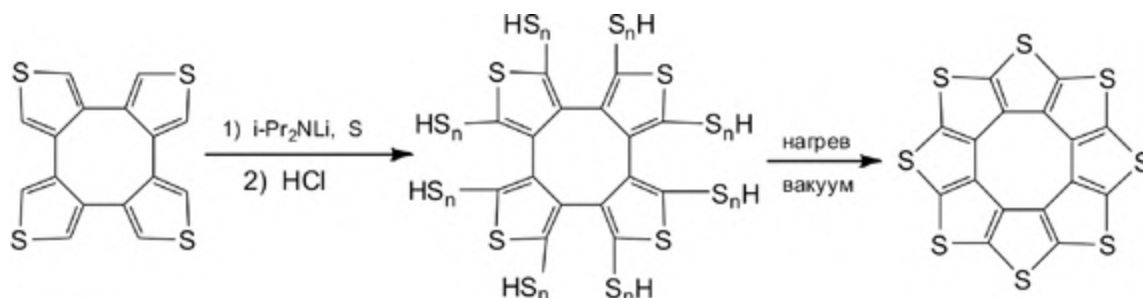


Рис. 7.17

Конечный продукт представлял собой темно-красный порошок. Получена эстетически совершенная структура органического соединения, брутто-формула которого поражает своей простотой – $(\text{C}_2\text{S})_8$. Примечательно, что это органическое вещество не содержит ни одного атома водорода, кроме того, оно не разлагается вплоть до $500\text{ }^\circ\text{C}$. Авторы предложили для нового соединения замечательное название. Поскольку форма молекулы напоминала цветок подсолнечника (от англ. *sunflower* – солнечный цветок), они назвали соединение несколько измененным английским словом-гибридом *sulflower* (серный цветок), объединив слова *sulfur* (сера) и *flower* (цветок). Итак, перед нами молекула-подсолнух, или сульфловвер.

Установить строение

Осуществить синтез – половина работы, вторая половина, не менее сложная, – доказать строение полученного соединения. Именно здесь сульфловер проявил коварство – он ни в чем не растворялся, что очень затруднило дальнейшую работу. Впрочем, для нерастворимых веществ существует набор методов, которые позволяют понять строение вещества. По результатам элементного анализа его состав соответствовал атомному отношению $C: S = 2:1$. Анализ масс-спектров позволил определить молекулярную массу вещества 448 (теоретическое значение 448,69). Ядерно-магнитный спектр показал, что в веществе присутствует два типа углеродных атомов в равном соотношении. Это полностью соответствует структуре сульфловера – восемь атомов С во внутреннем цикле и восемь на периферии. Казалось бы, предложенная структура подтверждена, однако современный уровень исследований предполагает, что строение нового соединения должно быть доказано убедительным способом, т. е. рентгеноструктурным анализом, который позволяет буквально «увидеть» молекулу. Порошкообразное вещество для таких целей не годится, необходим небольшой одиночный кристаллик. Такие кристаллы обычно выращивают из раствора, но, к сожалению, сульфловер ни в чем не растворим.

Не смущаясь тем, что результаты рентгеноструктурного анализа отсутствуют, авторы сочли возможным опубликовать статью в авторитетном научном журнале и, как выяснилось позже, поступили правильно.

К исследованию сульфловера подключилась новая группа химиков: профессор Л.А. Лейтес, профессор К.А. Лысенко и кандидат физико-математических наук С.С. Букалов из ИНЭОС РАН. Они сублимировали полученный сульфловер в высоком вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) и получили нужные для рентгеноструктурного анализа

одиноким кристаллом. В результате удалось полностью и окончательно подтвердить, что сульфловер имеет структуру восьмилистного цветка. Однако рентгеноструктурный анализ не только показывает, какие атомы присутствуют в молекуле и как они расположены, он также дает информацию о том, каким образом размещены молекулы в кристаллической ячейке, а в некоторых случаях может показать распределение электронной плотности. Естественно, авторы постарались полностью использовать возможности метода, в результате сведений о новом соединении стало заметно больше.

Две особенности сульфловера особенно заинтересовали ученых – отсутствие растворимости и красный цвет соединения. Казалось бы, такие малозначащие свойства прямого отношения к научному исследованию не имеют, однако внимание именно к этим деталям было не случайным. Два отмеченных свойства четко отличали сульфловер от похожих соединений: рассмотренные ранее тиафеновые спирали были бесцветными и, кроме того, хорошо растворимыми. Окраска вещества, как правило, зависит от электронного строения самой молекулы, но теоретический расчет спектра поглощения (в видимой области), проведенный для одиночной молекулы, показал, что она должна быть бесцветной. Ситуация стала напоминать детективную историю.

Ответ на поставленные вопросы дало внимательное изучение того, как расположены молекулы сульфловера в кристалле. Плоские циклические молекулы расположены в виде наклоненных стопок – колонн. Молекулы в колоннах сдвинуты вбок относительно друг друга таким образом, что наиболее короткими оказались расстояния C...S между атомами в молекулах, расположенных друг над другом (рис. 7.18).

Расстояния между молекулами оказались весьма короткими, что приводит к сильным межмолекулярным взаимодействиям и, соответственно, к резкому снижению растворимости, что объясняет,

почему вещество возгоняется при такой высокой температуре.

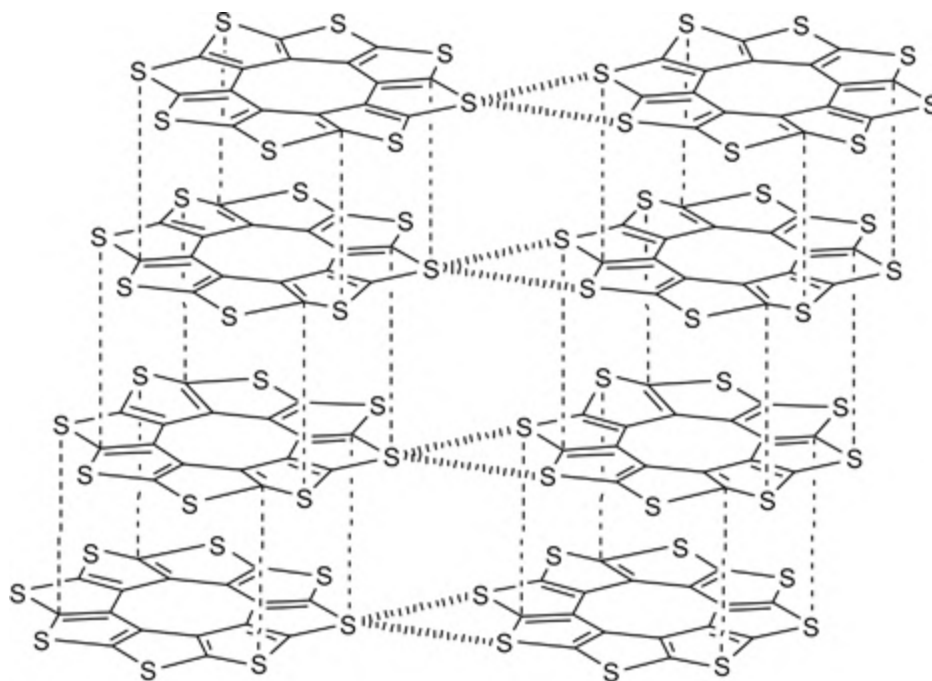


Рис. 7.18

Еще более интересным оказался следующий факт: молекулы, расположенные в соседних колоннах, тесно контактируют друг с другом, причем это контакты между атомами серы (линии с поперечной штриховкой). Анализ электронного строения таких контактов показал, что они сопровождаются частичным переносом заряда, напоминающим тот, который происходит в активированных проводящих полимерах.

Именно эти взаимодействия с переносом заряда приводят к тому, что поглощается определенная часть видимого света (для сульфловера – в области 400–500 нм), и в результате вещество приобретает красный цвет. Несколько необычное явление: сама по себе молекула бесцветна, а окраска возникает только при образовании кристаллической структуры.

Полученные результаты не только позволили объяснить необычное сочетание свойств в веществе, они указали ту область, в которой сульфловер может проявить новые интересные качества.

Сильные межмолекулярные контакты и взаимодействия с переносом заряда делают перспективным, прежде всего, изучение электрофизических и электрооптических свойств вещества.

Сульфловвер входит в мир

Появление столь эффектного и необычного соединения было отмечено многими: по крайней мере шесть групп ученых начали дальнейшее исследования сульфловвера. Диапазон подобных молекул начал расширяться: был получен сульфловвер, в котором часть атомов серы заменена селеном, – селеносульфловвер (рис. 7.19). Это соединение так же, как и родоначальник сульфловвер, обладает полупроводниковыми свойствами в результате контактов $S\cdots S$ между колоннами в кристаллической фазе. Квантовохимические расчеты показали, что сульфловвер, селеносульфловвер и линейный карбосульфид представляют собой новое перспективное семейство материалов для молекулярной электроники. Расчеты также помогли указать иную область применения этих веществ – в качестве материала, адсорбирующего молекулы водорода. Согласно расчетам, между плоскостями молекул сульфловвера в кристалле может расположиться до пяти молекул H_2 . Это представляет интерес для развивающейся водородной энергетики.

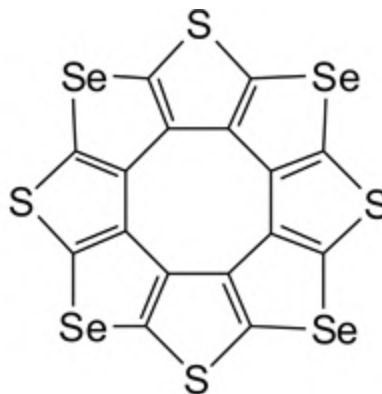


Рис. 7.19

Сходство в биографии эффектных соединений

Станет ли сульфловер символом нового направления – пока сказать трудно, он еще «молод», однако есть некоторые косвенные указания, что такое возможно. При знакомстве с историей открытия соединений, ставших символами, обращает на себя внимание одна деталь. Их строение было предугадано до того, как появилось надежное подтверждение структуры объективными физическими методами. Речь идет, прежде всего, о рентгеноструктурном анализе. А. Кекуле предложил структуру бензола по крайней мере за 50 лет до того момента, когда его строение было надежно подтверждено. Это не удивительно, поскольку метод анализа структуры еще не был создан. Необычную структуру ферроцена в виде сэндвича из двух циклов с зажатым между ними атомом железа предложил Р. Вудворд в 1952 г., имея в руках весьма скромные сведения – результат ацетилирования (введение ацетильной группы – $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) этого соединения, его магнитные свойства и исключительную стабильность. Рентгеноструктурный анализ подтвердил блестящую догадку Вудворда через год. Относительно карборана также есть косвенные сведения, что его структура была предсказана. С фуллереном дело обстояло похожим образом. Первооткрыватели фуллерена Г. Крото и Р. Смолли знали об этом соединении совсем немного – его молекулярную массу и то, что оно состоит только из атомов углерода. Это оказалось достаточным, чтобы предложить широко известную теперь шарообразную структуру, напоминающую футбольный мяч. Рентгеноструктурный анализ подтвердил их правоту спустя шесть лет.

Переходим к главному герою нашего рассказа – сульфловеру. В.Г. Ненайденко с коллегами имели заметно больше сведений о новом веществе, нежели Крото и Смолли о фуллерене. Тем не менее все доказательства были косвенные, что не помешало авторам смело предложить необычную молекулу сульфловера.

Рентгеноструктурный анализ подтвердил истинность структуры через два года.

В каждом из рассмотренных случаев были свои причины, почему отставал рентгеноструктурный анализ, позволяющий «увидеть» молекулу, однако, когда рассматриваешь такие факты совместно, невольно приходишь к определенному выводу. Несмотря на то что физические методы исследования вещества постоянно совершенствуются, химики, как в прежние времена, так и ныне, высоко ставят свою научную интуицию, когда после напряженной работы и сосредоточенных раздумий перед глазами химика возникает новая молекула, в истинности которой он уже не сомневается. Может быть, это одна из важных особенностей химической науки, объединяющая ученых многих поколений.

В заключение отметим, что химики часто стараются внести в работу некий элемент романтики: например, яркое образное название для нового соединения. Кроме того, даже статьи в серьезных научных журналах они иногда дополняют картинками. В статье Ненайденко о сульфловере помещена картина Ван Гога «Подсолнухи», а вышедшая позже работа об адсорбции сульфловорм водородом предваряется стилизованным рисунком, где молекула сульфловора изображена как цветок (рис. 7.20).

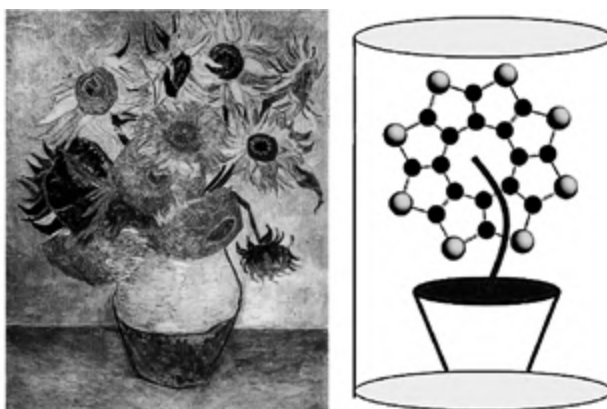


Рис. 7.20

Самые авторитетные научные журналы всегда с удовольствием помещают на своих страницах подобные иллюстрации из уважения к поэтическому настрою авторов.

Доменный процесс в органической химии

*В эффективном результате всегда
замаскирован некий процесс.*

М. ЦИВЕЛ

Легко ли придумать в органической химии что-то принципиально новое? Очевидно, что проделать такое в любой области человеческой деятельности не просто, тем не менее существуют некоторые рецепты. Один из них рассмотрим на примере простой задачи (рис. 7.21). На листе бумаги находятся четыре точки, расположенные по вершинам квадрата. Необходимо, не отрывая карандаша от бумаги, зачеркнуть эти четыре точки ТРЕМЯ прямыми линиями и ВЕРНУТЬСЯ в то место, с которого начали движение карандаша. На первый взгляд кажется, что, используя только три линии, вернуться в исходное место невозможно (см. варианты Б и В). Однако решение существует. Необходимо лишь выйти за пределы квадрата, внутри которого каждый, решающий эту задачу, произвольно «топчется». Решение – вариант Г.

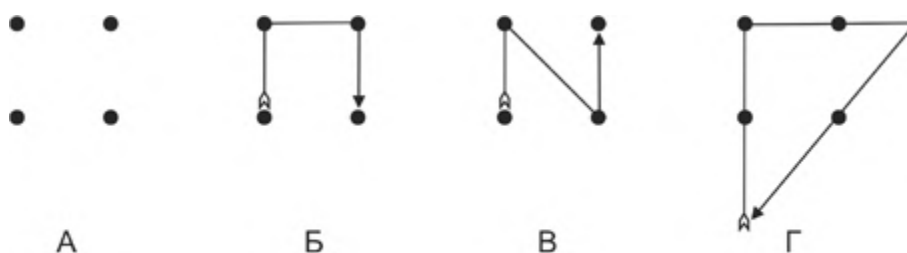


Рис. 7.21

Итак, надо отойти далеко в сторону от той области, в которой вы ищите решение, и постараться найти нечто нужное в другой области.

Перемещение из одной области химии в другую часто представляет собой трудную задачу, иногда такое все же удается, при этом могут получиться очень интересные результаты. Для решения одной из задач органической химии переместимся временно в область черной металлургии.

Доменный процесс

Напомним вкратце суть этого процесса. Основная цель – получение металлического железа из оксидов восстановлением с помощью элементарного углерода (кокса). Из общих соображений понятно, что взаимодействие двух твердых веществ – оксидов железа и кокса – не может быть высокоэффективным, даже если они тщательно измельчены и перемешаны. На самом деле в доменной печи протекают несколько последовательных стадий. Процесс проходит при высоких температурах (в интервале 800–1100 °С), необходимую для этого энергию дает кокс, сгорающий в потоке нагнетаемого воздуха (рис. 7.22).

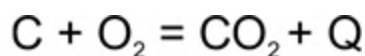


Рис. 7.22

Образовавшийся CO_2 реагирует с избыточным количеством несгоревшего кокса, образуя монооксид углерода CO – угарный газ (рис. 7.23).

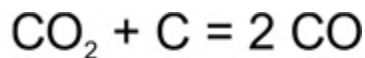


Рис. 7.23

Именно монооксид углерода ведет весь дальнейший процесс, постепенно восстанавливая различные оксиды железа до металла

(рис. 7.24).

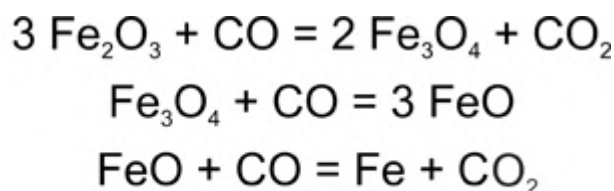


Рис. 7.24

Доменный процесс детально описан во множестве учебников и на первый взгляд не позволяет прийти к каким-либо новым идеям, тем более применимым в органической химии, поскольку температуры, при которых протекают реакции в доменной печи, для органических соединений недопустимы. Однако не будем торопиться и постараемся посмотреть на все это свежим взглядом. Схемы реакций показывают, что СО работает в качестве классического восстановителя – «уносит» с собой атомы О, забирая их у оксидов железа.

Теперь вспомним, что в органической химии тоже существуют реакции восстановления. Но можно ли применить СО для тех же целей в органических синтезах? Вначале познакомимся с тем, как используют монооксид углерода химики-органики.

Монооксид углерода в органической химии

При повышенных температурах CO реагирует с щелочами, образуя формиаты (рис. 7.25).

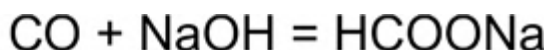


Рис. 7.25

В присутствии платинового катализатора CO реагирует с NH_3 , давая цианат аммония NH_4NCO , который изомеризуется в мочевины (рис. 7.26).

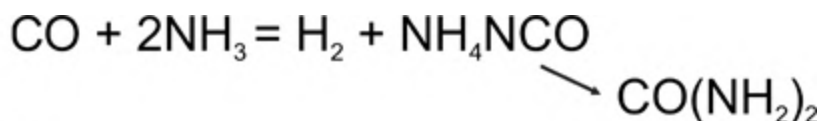


Рис. 7.26

Под действием света CO реагирует с Cl_2 , образуя фосген COCl_2 . Широко известна способность CO реагировать с металлами, образуя летучие соединения – карбонилы металлов, например $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ($t_{\text{кип.}} = 43^\circ\text{C}$), что используют для высокой очистки никеля. С галогенидами некоторых металлов он образует комплексные соединения, такие как $\text{OsCl}_2(\text{CO})_3$ и $\text{PtCl}_2(\text{CO})$.

Монооксид углерода широко используют для промышленного получения метанола (рис. 7.27), а также насыщенных и ненасыщенных углеводородов в присутствии различных катализаторов (синтез Фишера – Тропша) (рис. 7.28).

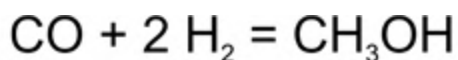


Рис. 7.27

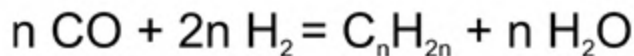
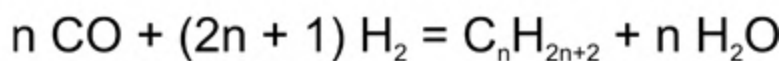


Рис. 7.28

Каталитическое взаимодействие CO с ароматическими углеводородами приводит к соответствующим альдегидам (рис. 7.29).

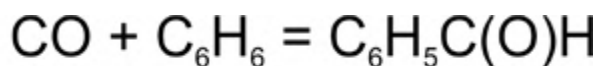


Рис. 7.29

Современный способ получения уксусной кислоты – присоединение CO к метанолу в присутствии катализаторов – солей кобальта, родия или иридия (рис. 7.30).

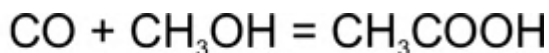


Рис. 7.30

Подведем итог. Монооксид углерода необычайно широко применяют в органической химии, однако он выступает только в качестве присоединяющегося реагента, и мы не видим случаев, когда бы он проявил себя как восстановитель, который, уходя, уносит с собой атом кислорода.

Реакции восстановления в органической химии

Посмотрим далее, как проводят химики-органики реакции восстановления. Наиболее широко используют процесс гидрирования – присоединение молекулы водорода к кратным

связям в молекуле (рис. 7.31).

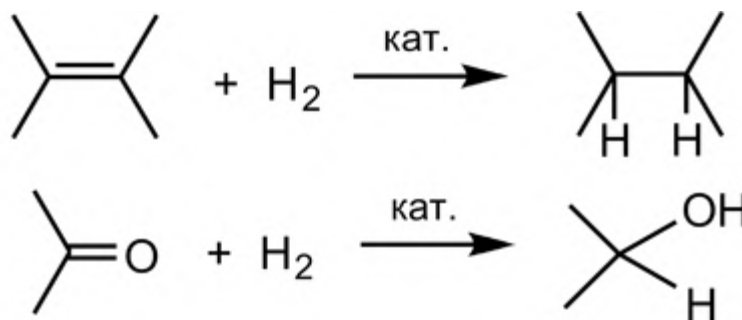


Рис. 7.31

Вот перечень некоторых реакций восстановления водородом, используемых в органической химии:

- алкены превращаются в алканы ($R_2C=CR_2 \rightarrow R_2CH-CHR_2$);
- алкины \rightarrow в алкены ($RC\equiv CR \rightarrow RCH=CHR$);
- альдегиды \rightarrow в первичные спирты ($RCHO \rightarrow RCH_2OH$);
- кетоны \rightarrow во вторичные спирты ($RCOR' \rightarrow RR'CHOH$);
- карбоновые кислоты \rightarrow в первичные спирты ($RCOOH \rightarrow RCH_2OH$);
- сложные эфиры \rightarrow в два спирта ($RCOOR' \rightarrow RCH_2OH, R'OH$);
- имины \rightarrow в амины ($R_2C=NR' \rightarrow R_2CH-NHR'$);
- амиды \rightarrow в амины ($RC(O)NR'_2 \rightarrow RCH_2NR'_2$);
- нитрилы \rightarrow в амины или имины ($RCN \rightarrow RCH-NH_2, RCH=NH$);
- нитросоединения \rightarrow в амины ($RNO_2 \rightarrow RNH_2$).

Гидрирование широко применяют для получения органических веществ как в лаборатории, так и в промышленном масштабе. Его также используют для удаления следов ацетилена из этилена или примесей кислорода из различных систем.

Весь мощный аппарат реакций восстановления в органической химии в основном использует молекулярный водород или водородсодержащие соединения, например гидриды металлов. Можно ли проводить восстановление, не «насыщая» вещество

водородом, а «забирая» атом О с помощью СО? Именно такой простой и неожиданный вопрос поставил перед собой старший научный сотрудник лаборатории асимметрического катализа ИНЭОС РАН кандидат химических наук Д.А. Чусов (рис. 7.32).



Рис. 7.32. КАНДИДАТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК Д.А. ЧУСОВ (ИНЭОС РАН)

Решение найдено!

Очевидно, что для решения такой задачи пригодно не каждое органическое превращение. Автору удалось найти нужную последовательность реакций, которую оказалось возможным усовершенствовать с помощью новой методики. Это широко известный способ получения вторичных аминов R_2NH из первичных RNH_2 . Обычно взаимодействием альдегида и первичного амина получают основание Шиффа, называемое также имином, – это соединение, содержащее фрагмент – $HC=NR$ (рис. 7.33).

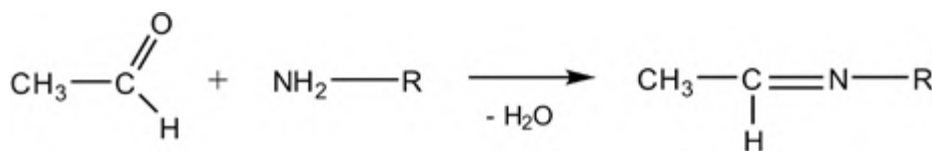


Рис. 7.33

В третий раз мы упоминаем имины: удивительно «плодотворными» оказались эти соединения.

В имине, полученном по показанной на рисунке 7.33 схеме, гидрируют двойную связь (присоединение молекулярного водорода) и в результате получают вторичный амин (рис. 7.34).

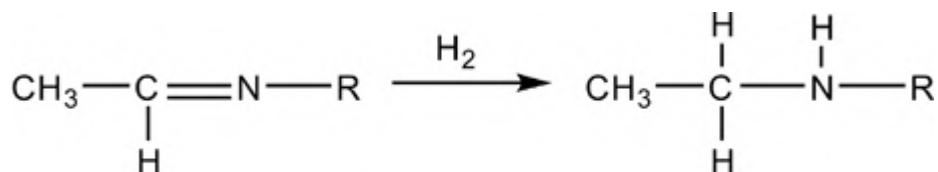


Рис. 7.34

Обратите внимание на некоторую нелогичность схемы. На первой стадии «забирают» два атома водорода (в виде молекулы H_2O), а затем вновь присоединяют два атома водорода. Логичнее было бы «забрать» только атом кислорода и завершить все в одну стадию. Именно это и решил осуществить автор работы, используя монооксид углерода, который успешно справляется с такой задачей в доменном процессе.

Естественно, высокие температуры в этом случае были неприемлемы, следовательно, необходимо было найти такой катализатор, который позволил бы осуществить реакцию при невысокой температуре. Поиск катализатора – это всегда сочетание терпения, интуиции и, разумеется, результата знакомства с предшествующими исследованиями. Автор работы, естественно, знал, какие именно катализаторы используют в органических реакциях восстановления – это соединения платины, палладия, рутения и родия. В описываемой нами работе были испытаны галогениды и карбонилы этих металлов, их комплексы с фосфинами, а также палладий и платина, нанесенные на угольную подложку. Среди 13 исследованных соединений был найден оптимальный катализатор, которым оказался димер ацетата родия $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$.

Попутно отметим, что немецкому химику Фрицу Габеру (лауреату Нобелевской премии по химии 1918 г.) потребовалось испытать несколько тысяч (!) соединений, чтобы найти катализатор, позволяющий присоединить водород к азоту. В те далекие годы опыт, накопленный предшественниками Габера, был все же маловат.

Вот как выглядит новый процесс восстановления с использованием CO в роли восстановителя. При взаимодействии бензальдегида с замещенным анилином атом кислорода в карбонильной группе C=O «забирается» монооксидом углерода и «уносится» в виде CO₂, а оставшиеся реагенты соединяются (рис. 7.35).

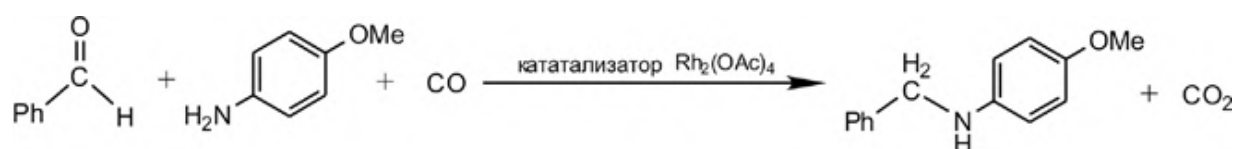


Рис. 7.35

Реакция проходит подобным образом не только с альдегидами, но и с кетонами (рис. 7.36).



Рис. 7.36

Метод оказался достаточно универсальным и в то же время весьма деликатным. Он не только позволяет вовлекать в процесс очень широкий круг карбонильных соединений, но и использовать такие, которые содержат нитро- (-NO₂) или циангруппы (-C≡N). В предложенном процессе эти группы сохраняются, а при использовании молекулярного водорода они неизбежно

восстановились бы. Метод позволяет получать из первичных аминов (RNH_2) как вторичные (R_2NH), так и третичные (R_3N) амины, причем все реакции проходят с высоким выходом.

Автор назвал эти процессы восстановительным аминированием без внешнего источника водорода.

Активность катализатора в изученных реакциях весьма высока: в некоторых случаях одна молекула катализатора позволяет провести свыше 500 элементарных актов восстановления.

Естественно, предлагаемый новый метод восстановления автор сравнил с традиционным. В строго одинаковых условиях было изучено взаимодействие бензальдегида с анилином в присутствии восстановителя CO , а также при действии молекулярного водорода (традиционное гидрирование). Выход продукта по новой методике в пять раз превышает выход того же продукта при обычном гидрировании, которое сопровождалось к тому же образованием побочных соединений. Итак, преимущества нового метода восстановления убедительно показаны, процесс отчетливо претендует на промышленное использование.

Описанную работу, несмотря на простоту замысла, можно считать в буквальном смысле фундаментальной. Детально разработанная на сегодня органическая химия дает «ветвистые побеги» во многих смежных дисциплинах, и прежде всего в биохимии, но появление крупной ветви почти у основания «ствола» казалось почти невероятным. Не побоимся торжественных слов: фактически мы присутствуем при появлении нового класса реакций восстановления в органической химии.

В нашем рассказе содержится еще одна интересная деталь. Просматривая предыдущие главы, вы могли видеть портреты многих известных ученых, в подавляющем большинстве случаев это почтенные солидные мужчины, а часто седовласые старцы. Однако те работы, которые сделали их известными, были выполнены далеко не в преклонном возрасте. Вот краткий список, подтверждающий это:

- Д.И. Менделеев создал свою таблицу в 35 лет.

- Я. Ван-Гофф в 22 года указал, как располагаются в пространстве атомы в молекулах.

- А.М. Бутлеров сформулировал теорию строения органических соединений в 32 года.

- А. Кекуле установил строение бензола в 28 лет.

Наш отечественный химик Н.Н. Семенов, лауреат Нобелевской премии, разработал теорию цепных реакций в 34 года.

К сожалению, во многих случаях история не сохранила нам портреты этих ученых в возрасте их творческого расцвета, но при обсуждении работы, о которой идет речь в этой главе, мы имеем приятную возможность показать автора в том возрасте, когда было выполнено это замечательное исследование.

Полуторавековое ожидание родственника

Все приходит в свое время для тех, кто умеет ждать.

ОНОРЕ ДЕ БАЛЬЗАК

«Биографии» некоторых химических соединений складываются своеобразно, иногда совершенно неожиданно. Например, появление трех соединений – ферроцена, карборана и фуллерена – сопровождалось буквально взрывным количеством публикаций. Каждое из них создало новую главу в химической науке (рис. 7.37 и 7.38).

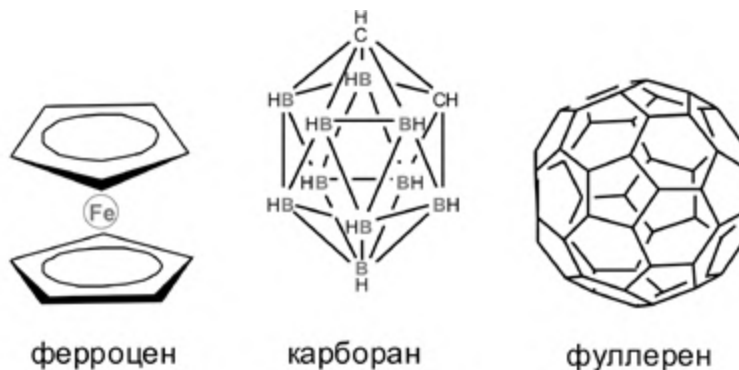


Рис. 7.37. Выдающиеся соединения XX столетия

Судьба большинства других соединений не столь эффектна, их появление бывает замеченным, но постепенно интерес к ним пропадает, и только немногим удастся со временем вновь привлечь к себе внимание. Например, тиюфен, открытый в 1882 г. В. Мейером (в результате неудачи при демонстрационном опыте), вызвал интерес, который быстро угас. В течение длительного времени его рассматривали как загрязнение, мешающее проведению некоторых аналитических и спектральных работ. Планомерное изучение химии

тиофена не помогло ему выдвинуться на заметное место. Но недавно тиофену все же удалось эффектно заявить о себе благодаря работам профессора В.Г. Ненайденко, который сумел получить циклическую конструкцию из восьми спаянных молекул тиофена. Автор предложил для нового соединения образное название: сульфловер, и сегодня он упоминается уже в сотне работ.

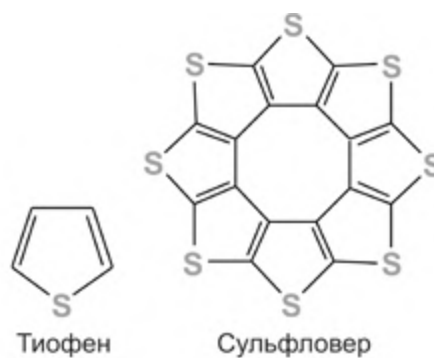


Рис. 7.38. ТИОФЕН И СУЛЬФЛОВЕР

Продукт полимеризации пропилена – $(\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2)$, полипропилен – в течение нескольких десятилетий никого не интересовал, поскольку представлял собой мягкий липкий продукт. В 1954 г. катализатор Циглера – Натты позволил провести полимеризацию пропилена так, чтобы звенья в полимерной цепи расположились строго определенным образом. В результате был получен прочный теплостойкий материал, ежегодное производство которого в наши дни составляет десятки миллионов тонн. Сегодня изделия из такого полипропилена можно встретить буквально на каждом шагу.

Схожая судьба и у некоторых химических элементов и превращений. Уран с момента открытия ожидал целое столетие до своего масштабного применения в атомных станциях, а совместная циклизация алкинов и азидов, обнаруженная более 100 лет назад, недавно пережила второе рождение, дав начало новому научному направлению – клик-химии (click-chemistry), это реакции,

протекающие мгновенно и без побочных продуктов. Аналогичная ситуация имеет место и в других областях науки, например в физической химии. Так, сверхкритическое состояние вещества «дремало» полтора столетия до момента, когда его начали использовать в промышленном масштабе, а жидкокристаллическое состояние вещества привело к появлению одноименных дисплеев спустя 80 лет после открытия этого явления. Сколько еще таких научных открытий ждут своего часа!

В ТЕНИ БОЛЬШОГО БРАТА

А теперь поговорим об уротропине. Уротропин был синтезирован А.М. Бутлеровым в 1859 г. Проводя взаимодействие формальдегида с аммиаком, он неожиданно получил белое кристаллическое вещество, не содержащее кислорода. Его состав соответствовал формуле $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, Бутлеров назвал его гексаметилентетрамином. Со временем соединение получило название «уротропин», ставшее общепринятым. Структура этого соединения была установлена много позже, в 1922 г., Р. Дикинсоном и А. Реймондом из США (рис. 7.39). Примечательно, что это было первое органическое соединение, строение которого было установлено рентгеноструктурным анализом. Удивительно, что необычная изящная структура каркаса уротропина не привлекла особого внимания.

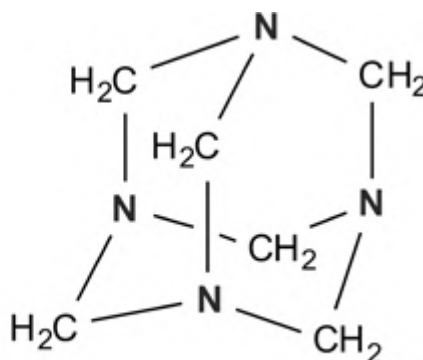


Рис. 7.39. СТРУКТУРА УРОТРОПИНА

Повышенный интерес к структурам такого типа возник после того, как в 1933 г. чешские химики С. Ланда и В. Махачек выделили из годонинской нефти соединение $C_{10}H_{16}$. Они предложили структуру этого соединения (ее позже подтвердили структурные исследования) и дали ему название адамантан (от греч. *adamantos* – алмаз), поскольку каркас молекулы воспроизводит фрагмент кристаллической структуры алмаза (рис. 7.40).

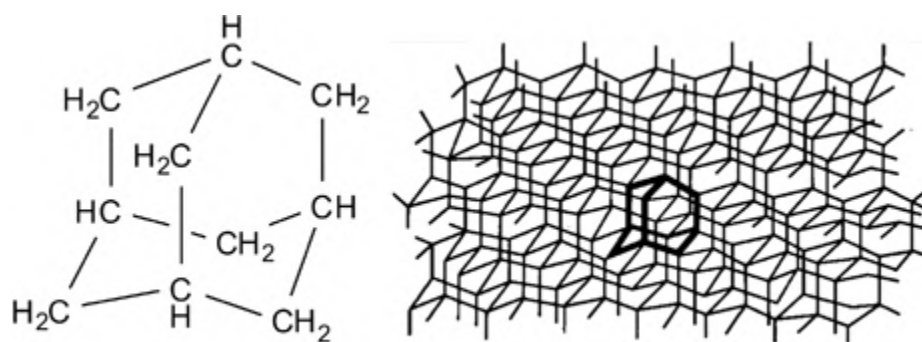


Рис. 7.40. СТРУКТУРА АДАМАНТАНА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АЛМАЗА

Получить адамантан в лаборатории удалось швейцарскому химику В. Прелогу в 1941 г. пятистадийным синтезом с выходом менее одного процента. Позже были найдены более простые и результативные методики.

Химию этого соединения со столь торжественным названием (что не так уж малозначимо) стали интенсивно изучать. Были получены соединения с различными органическими группами, обрамляющими каркас, и содержащие в структуре атомы O, N, P, S, Si и др. Обилие публикаций привело к появлению монографий, посвященных адамантану.

На этом фоне уротропин, по существу открывший каркасы такого типа, оказался в тени. Он удостоился только упоминания, что это тоже структура адамантанового типа, т. е. один из представителей азаадамантанов (соединения, содержащие атомы N в структуре каркаса). Интересных значимых химических превращений

уротропина не было найдено, и в течение многих лет он скромно вел полезное существование. В синтетической органической химии его используют как реагент при получении алифатических и ароматических аминов из соответствующих галогенидов, ароматических альдегидов из бензилгалогенидов и др.

Наиболее известно применение уротропина в качестве лекарственного препарата для лечения инфекции мочевыводящих путей (действующий компонент – образующийся при распаде в кислой среде формалин). Уротропин применяют также в производстве фенольных смол (он поставляет метиленовые группы CH_2 , обеспечивая образование сшитой структуры), в пищевой промышленности он зарегистрирован как добавка-консервант и, кроме того, представляет собой компонент в производстве взрывчатого вещества гексогена. Нельзя не упомянуть использование уротропина в быту в качестве сухого спирта. Он горит не коптящим пламенем, не образует растекающуюся жидкую массу и сгорает полностью, не оставляя пепла.

Передвинуть атомы, сохранив структуру каркаса

Последующая часть главы написана по результатам работы сотрудников Института органической химии Российской академии наук доктора химических наук, профессора С.Л. Иоффе и доктора химических наук А. Сухорукова

Вначале обратим внимание на то, что в структуре уротропина атомы азота занимают узловые точки, т. е. вершины каркаса, а фрагменты – CH_2 – представляют собой мостиковые группы. Существует крупный класс соединений – азаадамантаны с разнообразными органическими группами, окружающими каркас. Они содержат в каркасе от одного до четырех атомов N, однако практически всегда атомы азота занимают вершины каркаса.

Знакомясь с работами, описывающими адамантановые структуры, содержащие различные гетероатомы, авторы обратили внимание на то, что при введении атомов O или S в каркас они становятся мостиковыми группами – X–, а атомы P, N или группировки RSi располагаются в вершинах каркаса – Y<. Таким образом, синтезом всех рассмотренных структур командует природа, руководствуясь традиционным понятием валентности.

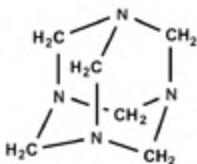
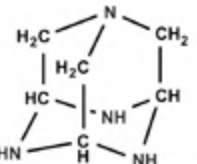
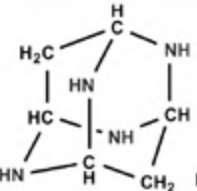
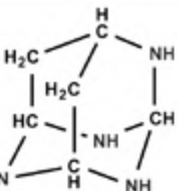
Авторов заинтересовало, можно ли целенаправленно вмешаться в этот процесс, поместив в мостиковую позицию те атомы, которые традиционно занимали только узловые места. Таким образом, возникла на первый взгляд необычная задача, возможность решения которой была не очевидна, решено было поменять местами атомы углерода и азота в уротропине.

Вначале предстояло решить, какой из возможных вариантов следует выбрать. Вначале рассмотрим три теоретически возможных изомера, по составу полностью совпадающих с классическим уротропином (см. таблицу), при этом варианты, содержащие связи азот – азот, не рассматриваем. Квантовохимическими расчетами была определена энтальпия образования (энергия, выделяющаяся

при образовании вещества) каждого изомера, которую сравнивали с этой же величиной для уротропина, чтобы определить, какой из изомеров энергетически более выгоден (рис. 7.41–7.44). В таблице показано сравнение энтальпий изомеров, причем энтальпия образования уротропина принята равной нулю, а отклонения от нуля указывают, насколько каждый из изомеров энергетически более выгоден в сравнении с обычным уротропином.

Результаты расчетов указывали, что среди трех предполагаемых изомеров наименее энергетически выгоден традиционный уротропин. Разница в энергии образования остальных изомеров невелика, наименьшая величина у изомера 1, но авторы работы сосредоточили внимание именно на нем, поскольку у этого изомера имеются преимущества. Атомы азота в нем неравноценны, один атом N не содержит атомов H, он представляет собой третичный амин, а три остальных содержат по одному атому H – это вторичные амины. Таким образом, реакционные возможности изомера 1 выше в сравнении с изомерами 2 и 3, содержащими только группы, соответствующие вторичным аминам.

Сравнение энергий образования изомеров уротропина

	Изомеры			
				
	Рис. 7.41. ТРАДИЦИОННЫЙ УРОТРОПИН	Рис. 7.42. ИЗОМЕР 1	Рис. 7.43. ИЗОМЕР 2	Рис. 7.44. ИЗОМЕР 3
Энергия образования, ккал/моль (в относительных единицах)	0	11,4	19,7	21,7

После того как был сделан выбор, следовало наметить путь синтеза изомера 1. Заранее было понятно, что получение новой адамантановой структуры не может быть простым, если вспомнить, сколь трудным был первый синтез адамантана.

Наметилась принципиально новая схема формирования каркаса адамантанового типа. Вначале следует получить молекулу с атомом N, от которого отходят три ветви, содержащие на конце тоже атомы N и, кроме того, реакционные группы. Эти группы представляют собой фрагменты C=N, которые позволяют объединить попарно три ветви при раскрытии двойных связей.

Для наглядности изобразим процесс упрощенно с помощью геометрических моделей (рис. 7.45). Раскроем в каждой двойной связи одну связь. Отогнем усики (показано изогнутыми стрелками), направим к атомам C и N, расположенным в соседних ветвях, и соединим атом азота с атомом углерода соседней ветви, образовав, таким образом, новые связи C – N.

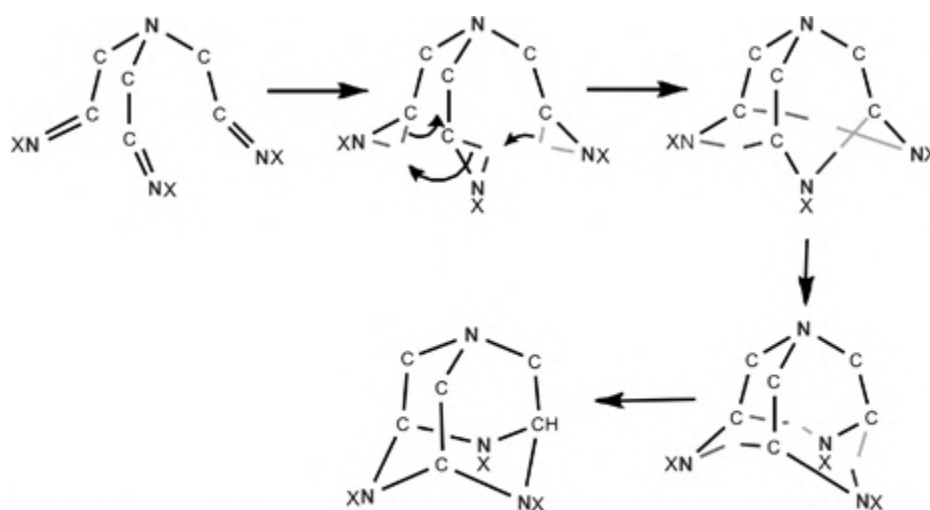


Рис. 7.45. ОБРАЗОВАНИЕ N-СОДЕРЖАЩЕГО АДАМАНТАНОВОГО КАРКАСА (АТОМЫ Н У АТОМОВ С НЕ ПОКАЗАНЫ)

В итоге все три ветви окажутся связанными единым шестичленным циклом, возникшим в нижней части каркаса. Обобщенное название реакций такого типа – «циклотримеризация»,

т. е. образование цикла из трех фрагментов (в нашем случае это группировки C=N).

Первый этап, т. е. синтез намеченной трехлучевой заготовки, был проведен в две стадии. Исходное соединение нитроэтан $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{NO}_2$. Его взаимодействие на первой стадии с триметилхлорсиланом Me_3SiCl (в присутствии амина), а затем на следующей стадии с аммиаком приводит к нужному соединению (рис. 7.46, реакция А). Молекула аммиака служит источником того атома азота, который становится центром ветвления.

Полученная трехлучевая молекула была превращена в адамантановую структуру по намеченной ранее схеме. Эксперименты показали, что наиболее полно это превращение проходит в присутствии уксусной кислоты (рис. 7.46, реакция Б). В результате с выходом более 80 % образуется нужный каркас (соединение Б1), но это пока не изомер уротропина – у атомов N находятся группы OH. После восстановления этих групп водородом (с никелевым катализатором) образуется истинный **изо-уротропин**, по составу полностью соответствующий классическому и отличающийся только расположением атомов (соединение Б2).

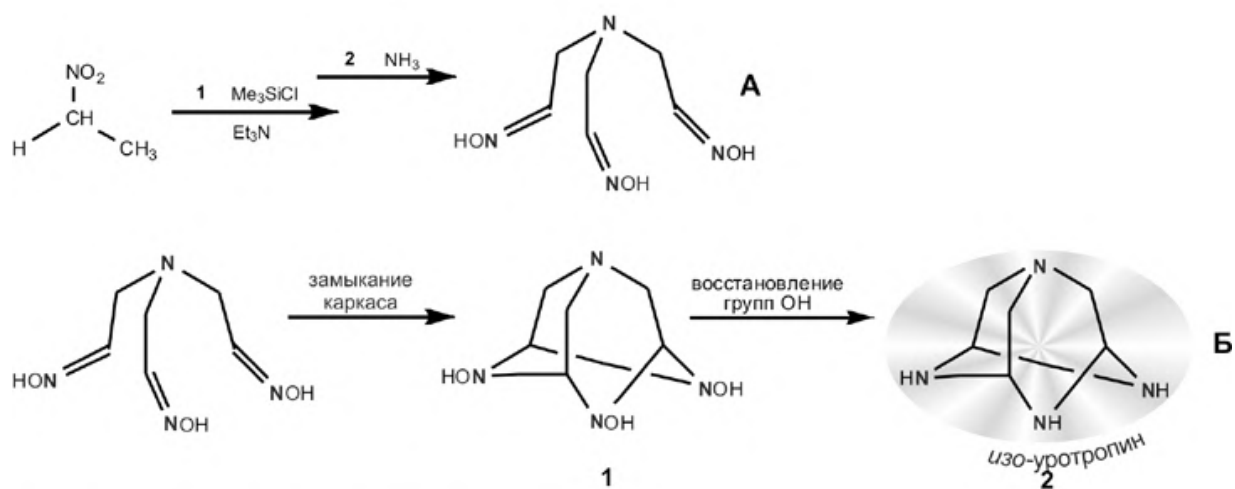


Рис. 7.46. СИНТЕЗ ИЗО-УРОТРОПИНА

Если получено новое соединение, то всегда возникает желание узнать, на что оно «способно» и каковы его возможности при различных превращениях. Вначале рассмотрим потенциальные реакционные точки – атомы углерода.

К настоящему моменту выделить производные **традиционного** уротропина, содержащие заместители у атома углерода, не удалось из-за их нестабильности, зато проделать то же самое с *изо*-уротропином несложно, причем получающиеся соединения устойчивы. Допустим, вы, строя дом, собрали коробку из бетонных плит, а затем в этих плитах вырезаете отверстия для окон. Проще при формовке плит заранее сделать нужные отверстия, а потом собирать из этих плит дом. Точно так же нет необходимости терять нашу изящную структуру, пытаясь ввести заместители, *изо*-уротропин дает возможность осуществить это до сборки каркаса. Достаточно включить заранее намеченную группу (например, CH_3) в исходное соединение, т. е. в нитроэтан, и провести синтез на основе, например, изомерного нитропропана $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$. Точно так же можно присоединить к группам CH и другие органические группы, например бензильную группу.

В процессе работы выяснилась интересная деталь. Оказалось, что замыкание каркаса проходит несравненно легче, если к узловому атому N заранее добавить четвертый заместитель – фрагмент углеводорода. Дело в том, что этот атом N легко присоединяет галогенуглеводороды (рис. 7.47, превращение 1), образуя ионные соединения (точно так же, как из аммиака и хлороводорода образуется аммонийхлорид $[\text{NH}_4]^+\text{Cl}$).

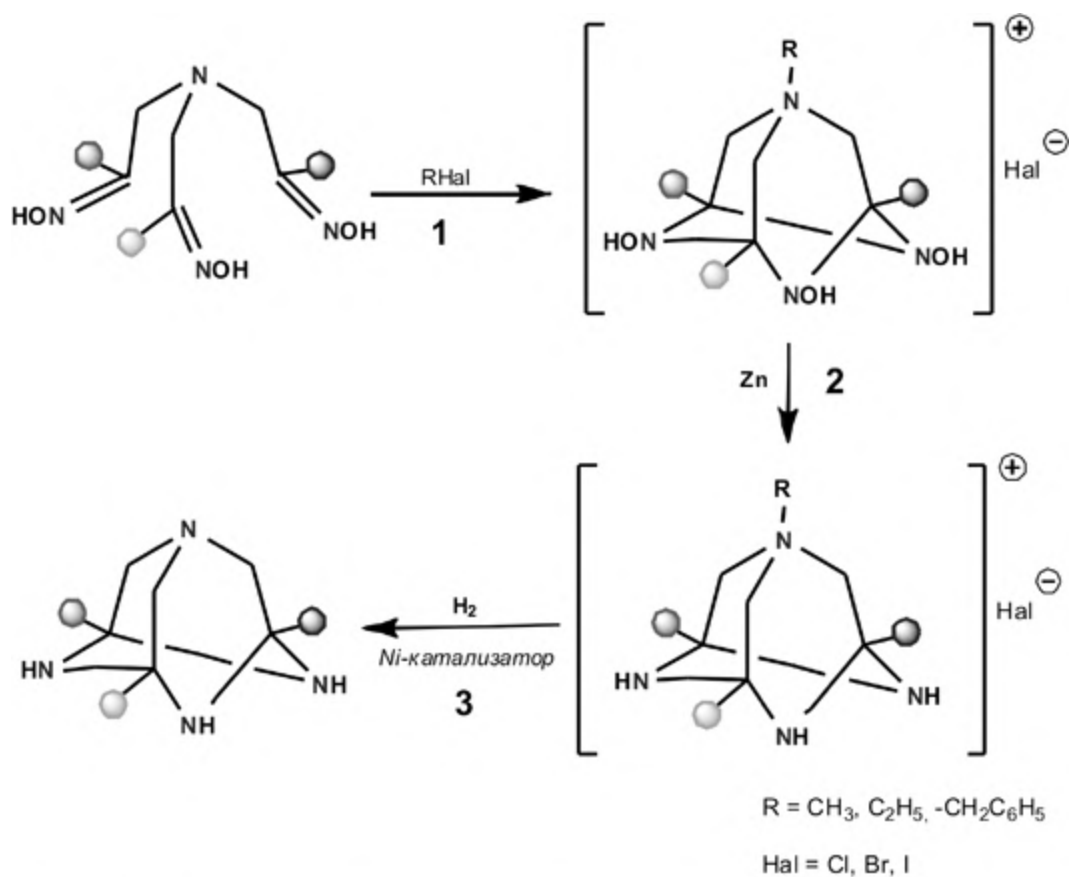


Рис. 7.47. Получение ионного соединения с тетразамещенным атомом азота в вершине каркаса (заместители в группировках –CH– показаны шариками)

Затем можно превратить группы N – OH в NH, восстановив их цинком (рис. 7.47, превращение 2), а при необходимости на следующем этапе удалить с азота «навешенную» органическую группу действием H_2 в присутствии палладиевого катализатора (рис. 7.47, превращение 3).

Все новое – хорошо забытое старое

Поговорка, играющая роль заголовка, применительно к химии звучит немного иначе: «Все новое – не понятое ранее старое». Открытие нового химического элемента всегда считалось событием, сравнимым с географическими или астрономическими открытиями, имя автора автоматически вписывалось в историю, и потому очень обидно было держать в руках новый элемент и предполагать, что это соединение уже известных элементов. Такое произошло с выдающимся немецким химиком Ю. Либихом. В 1826 г. он получил темно-коричневую жидкость с резким запахом, которую принял за соединение йода с хлором JCl. Буквально через месяц Парижская академия наук (после предварительной проверки) объявила, что полученное французским химиком-лаборантом А. Баларом жидкое коричневое вещество является новым элементом, который был назван бромом. После этого Либих с грустью с грустью осознал, что ранее он тоже получил бром, но не сумел вовремя этого понять.

Интересно, что знаменитый ферроцен, полученный металлоорганическим синтезом и открывший новую главу в химии, люди держали в руках задолго до момента его получения в лаборатории. Еще в 30-х гг. XX в. при крекинге циклопентадиена в железных трубах наблюдали образование оранжевого кристаллического вещества, которое принимали за необычную ржавчину. Никому, естественно, не могло прийти в голову попробовать растворить ее, например, в бензоле; в ином случае открытие знаменитого ферроцена состоялось бы на несколько десятилетий ранее.

Бывают случаи, когда авторы торжественно сообщают о получении нового соединения, а вслед за этим рецензенты, выпускающие статью в печать, а иногда эрудированные читатели статьи деловито сообщают, что такое соединение было получено много лет назад, и указывают, где это было описано.

Всегда приятно почувствовать себя первооткрывателем нового необычного соединения, но в той истории, о которой идет речь, авторы сами сознательно пошли на то, чтобы понизить уровень своего приоритета (редкий случай!). После того как был получен *изо*-уротропин, его создатели, просматривая публикации в старых журналах, обнаружили нечто подобное (рис. 7.48). В 1898 г. (!) греческий химик Г. Маттаиопулос опубликовал статью, где описал взаимодействие уже знакомой нам трехлучевой молекулы с метилиодидом Me_3I и получил, как он полагал, комплекс, изобразив его строение в виде компактной формулы $\text{N}[\text{CH}_2\text{-C(=NOH)}(\text{CH}_3)]_3 \cdot \text{CH}_3\text{I}$.

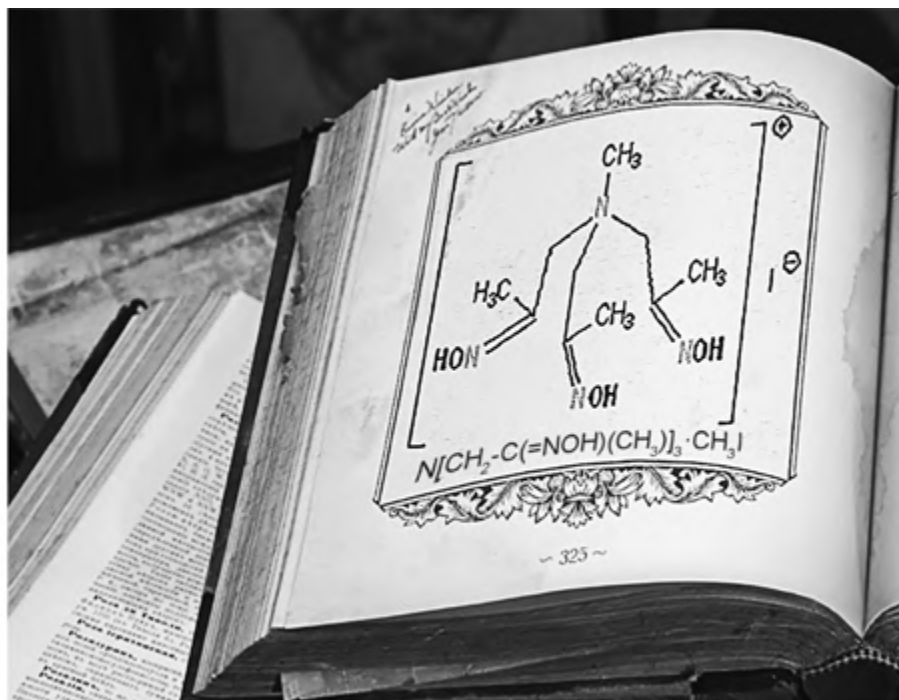


Рис. 7.48

Далеко не каждому современному исследователю открывается неожиданная возможность убедиться, что нечто похожее было получено в конце XIX в. Событие, казалось бы, драматическое, но авторы описываемой нами работы вышли из ситуации лучшим образом. Они предположили, что Маттаиопулос получил не

трехлучевую молекулу, а замкнутый каркас, но в те далекие годы не имел возможности выяснить истинную структуру. В результате они повторили синтез, описанный Маттаиопулосом, и с помощью спектральных методов установили, что образуется адамантановая структура – предшественница замещенного *изо*-уротропина (рис. 7.49).

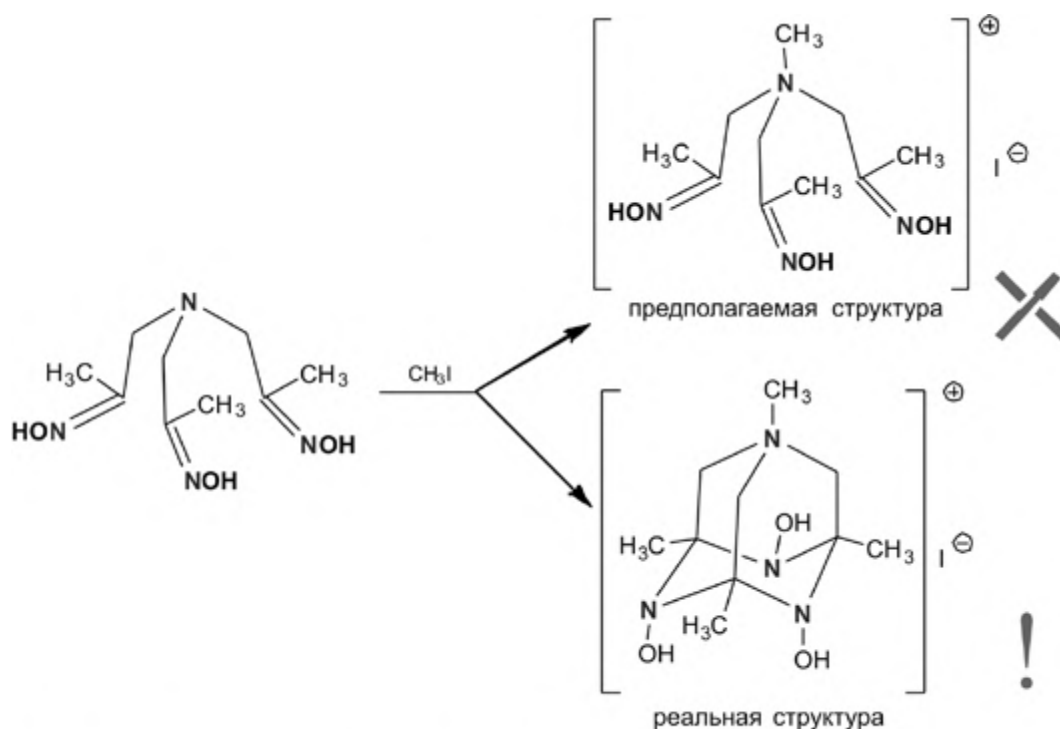


Рис. 7.49. ИСПРАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ СТАРИННОЙ РАБОТЫ

Естественно, это невозможно было установить в XIX в. Таким образом, удалось «перекинуть мост», связывающий старинные и современные работы, что придает дополнительную привлекательность этим исследованиям.

Хорошо, когда все просто

Современная органическая химия может получать необычайно сложные соединения с помощью заранее продуманной цепочки

синтезов. Тем не менее всегда остается мечта получить необычную структуру просто смешиванием исходных веществ так, как это проделал в 1852 г. А.М. Бутлеров, смешавший растворы аммиака и формальдегида и получивший уротропин. Каркас этого соединения собирает сама природа.

Можно полагать, что авторов *изо*-уротропина тоже привлекала возможность «смонтировать» соединение в одну стадию, и нечто подобное удалось осуществить. Путь к такому простому одностадийному синтезу подсказало исследование, которое оказалось промежуточной ступенькой к достижению цели, впрочем, эта ступенька заслуживает внимания. Когда химик смотрит на структуру – предшественницу *изо*-уротропина, т. е. ту, в которой у атомов азота находятся группы OH, у него невольно возникает желание включить эти группы в последующие взаимодействия. Наиболее эффективным было бы стянуть их в одну точку, создав еще одну вершину каркаса. Это удалось осуществить, проведя взаимодействие соединения А (рис. 7.50) с борной кислотой. Образуется каркас из двух спаянных адамантановых структур (соединение Б).

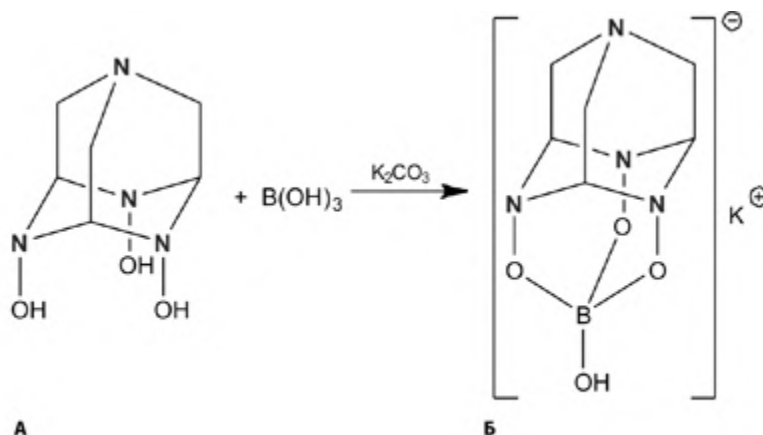


Рис. 7.50. ПОЛУЧЕНИЕ ДВУХ СПЯННЫХ КАРКАСОВ

Интересно, что подобное соединение, но содержащее только атомы С и Н, тоже существует. Оно представляет собой две спаянные воедино молекулы обычного адамантана. Его получил П. Шлеер в 1957 г. и назвал конгрессаном (рис. 7.51-а) в честь XIX Международного конгресса теоретической и прикладной химии (Лондон, 1963 г.). Формула конгрессана была принята в качестве эмблемы конгресса. Это соединение привлекательно тем, что оно указывает путь к синтезу алмаза методами органической химии, т. е. последовательным достраиванием алмазной кристаллической решетки. Пока такое осуществить не удалось.

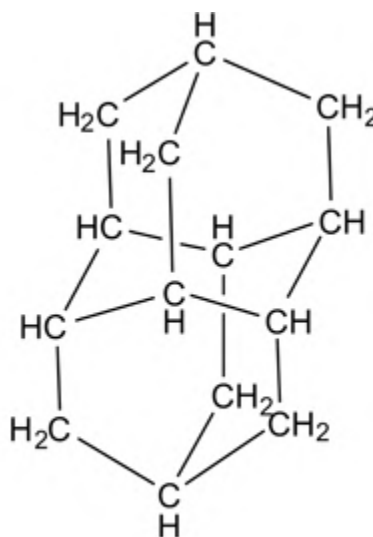


Рис. 7.51-а. КОНГРЕССАН

Вернемся к уротропину. Если существует борсодержащий уротропин в виде двух спаянных молекул, то должен быть такой же, состоящий из одной каркасной молекулы. Авторам удалось найти простой одностадийный способ синтеза. Следует смешать в водном растворе четыре реагента: формальдегид $\text{CH}_2=\text{O}$, гидроксилламин NH_2OH , борную кислоту $\text{B}(\text{OH})_3$ и поташ K_2CO_3 . Практически сразу образуется борсодержащий уротропин (рис. 7.51-б).

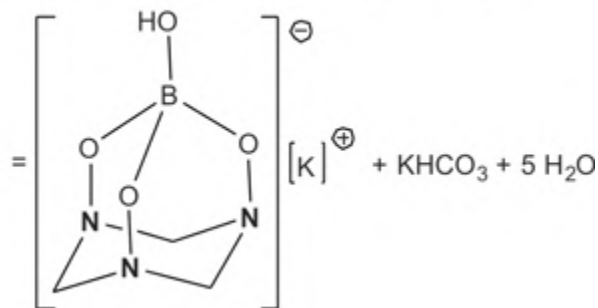
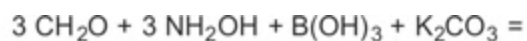


Рис. 7.51-6

Между прочим, это не *изо*-уротропин, а обычный, атомы азота занимают узловые места, но простота синтеза этой каркасной молекулы возвращает нас к бутлеровскому синтезу уротропина. Какой химик не мечтает получить сложное соединение простым способом? Складывается впечатление, что каркас уротропина – некая комбинаторная игрушка, которая может перестраиваться по воле химика.

Что «умеет делать» *изо*-уротропин

Итак, удалось показать, что химия нового соединения *изо*-уротропина весьма разнообразна и намного богаче в сравнении с обычным уротропином. Подобные исследования интересны не только сами по себе, они указывают на возможность некоторых практических приложений. Поскольку традиционный уротропин привычно связывают с лекарственным воздействием, создатели *изо*-уротропина решили проверить его биологическую активность.

Основная реакционная среда в живом организме – вода, поэтому лекарственные препараты должны быть водорастворимы, в этом случае предпочтительны именно ионные соединения, которые, как теперь понятно, *изо*-уротропин образует легко. Испытания на лабораторных мышах солянокислой соли тригидрокси-замещенного *изо*-уротропина (рис. 7.52, схема А) показали, что соединение совершенно нетоксично, следовательно, *изо*-уротропин может быть использован в качестве водорастворимого «транспортного средства» для введения лекарственных препаратов.

Такая возможность была проверена следующим образом. Модифицированный стероидный препарат прегненолон (воздействует на процессы центральной нервной системы) был присоединен к молекуле *изо*-уротропина. При этом образовалось водорастворимое ионное соединение (рис. 7.52, схема Б), что позволяет ранее нерастворимый в воде исходный стероид вводить в ткань живого организма.

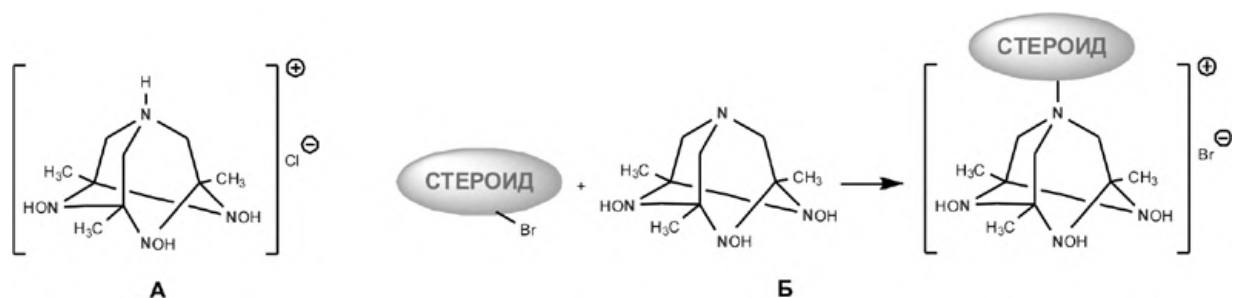


Рис. 7.52. Солянокислая соль *изо*-уротропина (А). Присоединение стероида к *изо*-уротропину (Б)

Аналогичный прием был использован для присоединения к *изо*-уротропину биологически активной молекулы фталоцианина. Это плоская циклическая конструкция, собранная из четырех молекул *изо*-индола, соединенных атомами азота (рис. 7.53). Существуют исследования, показавшие, что фталоцианин обладает антираковой активностью, но, может быть, удастся расширить лекарственное действие этого вещества?

Полученное соединение показало заметную противовирусную активность при введении его в ВИЧ-инфицированную биологическую культуру клеток. Таким образом, с помощью *изо*-уротропина удалось расширить диапазон лекарственного действия фталоцианина.

Изо-уротропин пока еще «молод», но тем не менее его богатые реакционные возможности удалось показать. Он уже оценен зарубежными учеными. После того как полный синтез *изо*-уротропина был опубликован, его получение стало доступно квалифицированным химикам. В настоящее время *изо*-уротропин предлагает потребителям немецкая фирма химических реактивов AKos Building Blocks.

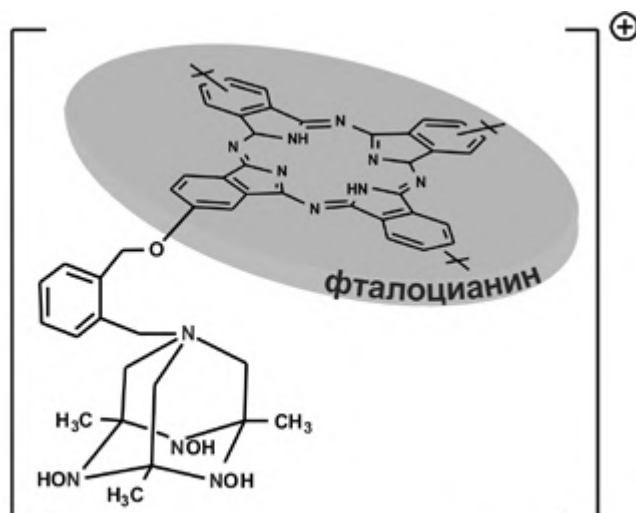


Рис. 7.53. Объединение молекул изо-уротропина и фталоцианина

Завершим наш рассказ, вернувшись к упоминавшимся в самом начале историческим событиям. Классический уротропин ожидал практически 150 лет появления «ближайшего родственника» – *изо-уротропина*.

8

Поможем другим наукам

В предыдущих главах мы рассмотрели яркие достижения химии: получение необычных соединений, создание полезных катализаторов, открытие новых реакций и многое другое. Реальную пользу от этих работ мы каждый раз обсуждали, тем не менее все перечисленное относится к созданию и развитию самой химической науки. А может ли химик решать конкретную задачу, пришедшую из другой области? Познакомимся с некоторыми примерами.

Наступление с разных сторон

*Наступать можно в любом направлении,
ведь не так и важно: сойдешься ли ты
с противником лоб в лоб или ударишь с
тыла.*

ЮРИЙ ТАТАРКИН

Решение многих сложных задач неизбежно приводит к объединению различных научных дисциплин. Например, одна важная медицинская проблема свела воедино усилия медиков и химиков.

Как всегда, помог случай

В 1965 г. американский биохимик Барнетт Розенберг изучал влияние слабого электрического тока на рост бактерий. При этом он неожиданно обнаружил, что клетки бактерий перестали делиться. Вначале Розенберг предположил, что это результат воздействия тока, но при более внимательном изучении выяснилось следующее: ток подводился по платиновым электродам, которые считаются инертными, однако в изучаемой среде появились соединения платины, которые взаимодействовали с веществом клетки. Именно они и тормозили рост бактерий. Розенберг начал исследовать биологическую активность различных соединений платины, и выяснилось, что особенно эффективно действует комплексное соединение платины с аммиаком *цис*-[Pt(NH₃)₂Cl₂].

Структура комплекса представляет собой плоский квадрат с металлом в центре, при этом возможны два варианта (рис. 8.1): в *цис*-структуре атомы хлора (и молекулы аммиака) занимают

соседние углы квадрата (от лат. *cis* – по эту сторону), в *транс*-структуре одноименные атомы расположены по диагонали (от лат. *trans* – через, за).



Рис. 8.1

Испытания на мышах показали высокую противоопухолевую активность цис-изомера, и с начала 1980-х гг. под названием «цисплатин» его стали использовать в клинической практике для лечения многих видов раковых заболеваний. Интересно, что *транс*-изомер противораковой активностью не обладает.

Действие цисплатина при лечении онкологических заболеваний основано на том, что препарат попадает внутрь раковой клетки и ион металла связывается с двумя цепями молекулы ДНК, это приводит к появлению межмолекулярного мостика (рис. 8.2).



Рис. 8.2

В результате останавливается процесс копирования ДНК, блокируется синтез патологических белков и возникновение новых клеток тормозится.

Одно из возможных объяснений того, что *транс*-изомер комплекса платины (*транс*-[Pt(NH₃)₂Cl₂]) противораковой активностью не обладает, состоит в следующем: длина образующегося в этом случае связывающего «мостика» слишком велика, и он оказывается менее стабильным.

Медицинская практика установила, что цисплатин обладает недостатками: прежде всего, до 90 % введенного препарата связывается с белками, и лишь незначительная часть доходит до ДНК в ядре патологической клетки, которую необходимо разрушить. Кроме того, длительная терапия цисплатином приводит к побочным эффектам – нарушению работы почек и некоторым неврологическим патологиям.

На сцену выходят π-комплексы металлов

Поскольку у цисплатина есть недостатки, начали поиск более эффективных соединений. В первую очередь исследователи обратились к циклопентадиенильным комплексам металлов, наиболее подробно были изучены в качестве лекарственных препаратов производные дихлорида титаноцена $(C_5H_5)_2TiCl_2$, а также производные ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$. Это так называемые π-комплексы, в которых атом переходного металла координационно связан с циклическими молекулами (лигандами), обычно расположенными в двух параллельных плоскостях, между которыми находится атом металла.

Оказалось, что многие соединения такого типа заметно тормозят рост опухолевых клеток, однако они так и не были рекомендованы для клинического использования из-за малой растворимости в водных средах и неустойчивости к гидролизу.

В начале 1990-х гг. была обнаружена высокая противоопухолевая активность комплексов рутения с бензольными лигандами и атомами хлора. Вновь напомним, что лигандами называют нейтральные молекулы или ионы, которые координационно связаны с центральным атомом металла (рис. 8.3).

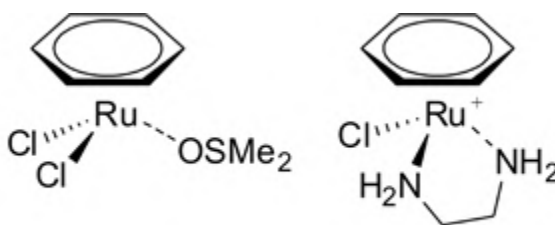


Рис. 8.3

Такие соединения в зависимости от природы лигандов способны избирательно связываться с ДНК или белками опухолевых клеток. Взаимодействие происходит так же, как и в случае платины: атомы Cl или другие реакционные группы комплекса замещаются на

активные группы биологических молекул – белков или ДНК. Кроме того, оказалось, что соединения рутения способны подавлять распространение раковых клеток по организму (метастазы).

Многочисленные исследования комплексов рутения и обнаруженная их эффективность постепенно привели к тому, что некоторые авторы стали рассматривать эти соединения в качестве будущей замены препаратов на основе платины. К сожалению, противоопухолевая активность большинства рутениевых комплексов изучена лишь в лабораторных опытах на колониях клеток и потому оценить их реальное фармакологическое действие и эффективность в борьбе с метастазами пока затруднительно.

В 2012 г. группой австралийских ученых было обнаружено, что комплекс рутения, содержащий цикlopentadienильный и нафталиновый лиганд $[(C_5Me_5)Ru(C_{10}H_8)]^+$, обладает заметной антираковой активностью (рис. 8.4). Факт несколько неожиданный, поскольку такой комплекс не содержит групп, которые способны связываться с группами ДНК и белков. Положительный заряд этого комплекса является преимуществом, поскольку, в отличие от здоровых клеток, липидная оболочка опухолевых клеток имеет повышенный отрицательный заряд, который должен притягивать катионный комплекс. Кроме того, комплекс имеет ионное строение, это обеспечивает растворимость соединения в воде – основной «реакционной среде» всех живых организмов.

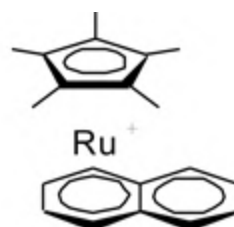


Рис. 8.4

Соединить металлокомплекс с аминокислотой

Итак, нафталиновый комплекс рутения не содержит групп, которые способны связываться с группами ДНК и белков. Этот недостаток решил устранить российский химик Д.С. Перекалин (рис. 8.5), причем он поставил перед собой более трудную задачу – не только ввести функциональные группы, но и облегчить проникновение будущего лекарства во внутриклеточное пространство.



Рис. 8.5. Кандидат химических наук Д.С. Перекалин (ИНЭОС РАН)

С этой целью он запланировал присоединять к комплексу различные аминокислоты, т. е. составные части белковых молекул. С помощью трехстадийного синтеза ему это удалось, но, поскольку заранее не было известно, какая именно аминокислота окажется наиболее эффективной, он получил набор из четырех комплексов, содержащих различные аминокислоты, причем только те, которые встречаются в живых организмах, – аланин, метионин, фенилаланин и триптофан.

Вначале он синтезировал катионный π -комплекс из RuCl_3 , нафталина и замещенного циклопентадиена (рис. 8.6, соединение I).

Затем окислял цикlopентадиенильный лиганд, при этом в нем образуется OH-группа. Она представляет собой реакционную точку и позволяет на последующих стадиях присоединить аминокислоту (соединение II). К этой реакционной точке присоединяли поочередно одну из четырех аминокислот: аланин, метионин, фенилаланин и триптофан.

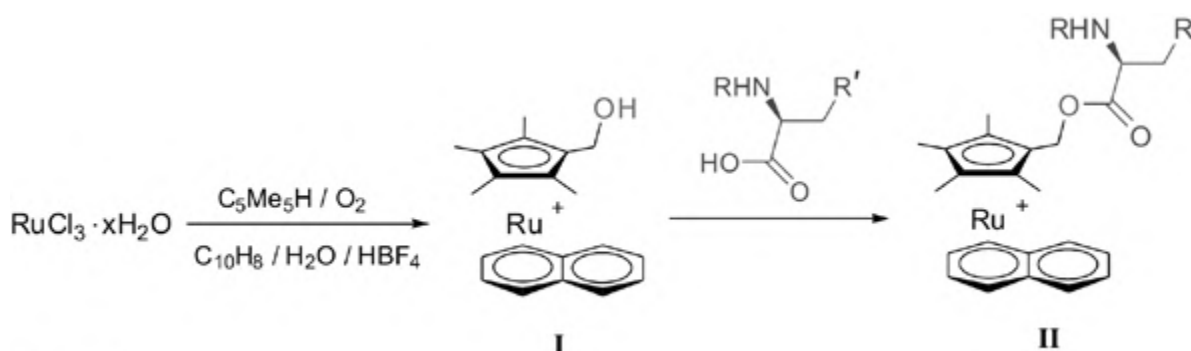


Рис. 8.6

Затем была проверена антираковая активность полученных соединений. Кратко упомянем методику испытаний. Были использованы классические индикаторные тесты, они основаны на способности специального индикатора изменять цвет от светло-желтого до фиолетового при действии живых клеток. За изменением окраски следили с помощью спектрофотометра, который позволяет количественно оценить интенсивность окрашенного раствора. При действии вводимого антиракового препарата часть клеток погибает и интенсивность фиолетовой окраски снижается, что количественно характеризует долю разрушенных клеток.

Полученные результаты показали, что противоопухолевая активность полученных рутенийсодержащих соединений в некоторых случаях превосходит цисплатину, но это был лишь первый шаг в работе.

Современный аппарат органической химии дал возможность несколько скорректировать строение полученных соединений для

улучшения их фармакологических свойств. Автор сосредоточил внимание на важном параметре – стабильности получаемых препаратов в биологических средах. Дело в том, что все показанные выше соединения имеют «слабое место» – атом **O**. Именно в этом месте начинается гидролиз соединения, введенного в клетку, в результате «целебная» часть – рутениевый комплекс – отщепляется от «путеводителя» – аминокислоты. Поэтому автор работы решил заменить сложноэфирную группировку – $\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$, которая связывает комплекс с аминокислотой, амидным фрагментом – $\text{C}(\text{O})-\text{N}-$, более устойчивым к гидролизу. Задача оказалась непростой, однако знание органической химии, находчивость и настойчивость позволили ее решить, это удалось осуществить с помощью четырехстадийного синтеза. Естественно, автор работы вновь получил не одно, а четыре соединения, содержащих остатки различных аминокислот. На рисунке 8.7 показано одно из четырех полученных соединений, структура которого подтверждена рентгеноструктурным анализом (он позволяет буквально «увидеть» молекулу).

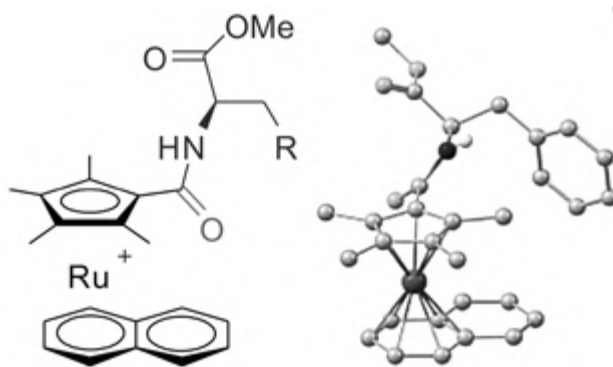


Рис. 8.7

Полученные препараты успешно прошли лабораторные испытания, но автор работы на этом не остановился и наметил еще один путь, ведущий к получению новых лекарственных соединений.

Поиск эффективных препаратов неизбежно связан с различными изменениями изучаемых молекул. Автор решил, что аминокислота, используемая в качестве «проводника» при введении металлокомплекса в клетку, может находиться не только в боковой ветви у лиганда, но и сама играть роль π -лиганда, т. е. занимать то место, где располагается молекула нафталина в показанных ранее структурах. Для этой цели пригодны ароматические (содержащие бензольный цикл) аминокислоты, в этом случае бензольное ядро обеспечит связь с металлом.

Была разработана методика, которая позволяет заменить молекулу нафталина в рутениевом комплексе на фенилсодержащие аминокислоты: фенилаланин, тирозин, триптофан, фенилглицин, причем автор сумел провести реакцию в биологически благоприятных условиях: водный раствор при комнатной температуре и облучении видимым светом (рис. 8.8).

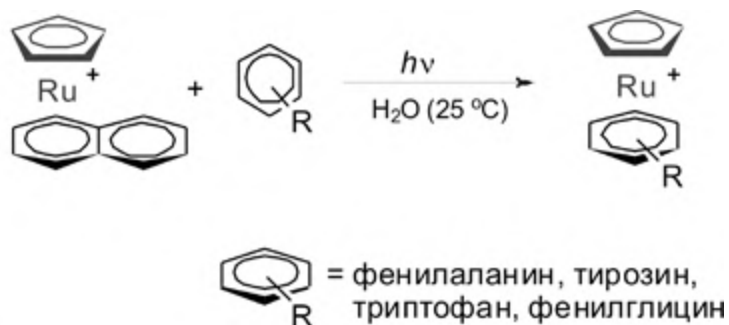


Рис. 8.8

Итак, удалось ввести в состав комплексов ароматические аминокислоты в качестве π -связанных лигандов. Далее последовал переход к следующему этапу работы, замысел которого теперь уже лежал буквально на поверхности.

Как важно поставить метку

Разработанную методику решено было использовать для введения металлокомплексов непосредственно в полипептиды (белки), важно лишь, чтобы в выбранном полипептиде находились фрагменты ароматических (содержащих бензольное ядро) аминокислот.

Здесь будет уместно вспомнить симпатичный рассказ Натальи Романовой «Муравей Красная Точка» для детей дошкольного возраста. Любознательный герой рассказа пометил красной краской одного из муравьев и благодаря этому мог следить за всеми его перемещениями и действиями. Это позволило понять, как организована жизнь муравейника, что практически было невозможно сделать, наблюдая за всей массой копошащихся насекомых.

Возвращаясь к проблемам биохимии онкологических заболеваний, упомянем одну из важных и трудно решаемых. Все применяемые противораковые препараты разрушают не только патологические, но и здоровые клетки. Для того чтобы доставить металлокомплекс, связанный с «путеводителем» – аминокислотой или белком – «по нужному адресу», т. е. в больную клетку, необходимо знать, какие именно аминокислоты и полипептиды избирательно накапливаются в патологических клетках. Такие исследования проводят постоянно и в большом количестве: например, добавляют в полипептид радиоактивную метку (соединение, содержащее технеций) и затем ведут радиометрический контроль либо вводят в белок флуоресцентную метку и далее проводят наблюдения визуально, под микроскопом.

Введение рутениевых комплексов по существу представляет собой удобный новый способ создания метки в полипептиде, за перемещением которого в организме можно следить с помощью спектральных методов.

Преимущества нового метода были обнаружены при введении рутениевых комплексов в состав полипептида – мелиттина. Это основной компонент пчелиного яда, он обладает биологической активностью и, кроме того, оказывает противораковое действие. Мелиттин содержит остаток аминокислоты триптофана, в состав которого входит бензольное ядро, что и позволило ввести рутениевую метку: Тестирование препарата проводили на мышах – незаменимых биологических объектах для подобных испытаний (молекула белка мелиттина показана на рис. 8.9 в виде спирали).

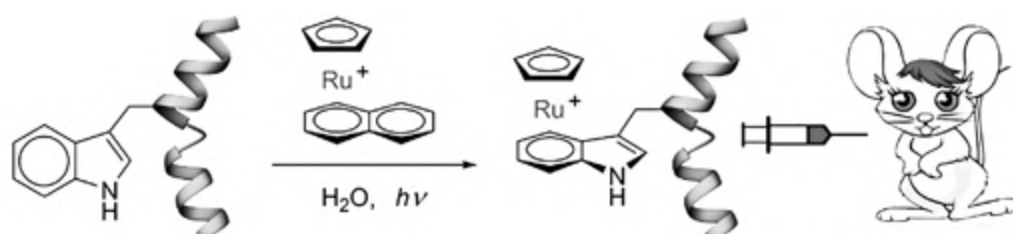


Рис. 8.9

Метка позволила наблюдать за перемещением введенного мелиттина в различные органы животного. У исходного мелиттина помимо лечебного действия есть недостаток: он заметно разрушает эритроциты – красные кровяные тельца, входящие в состав крови. Оказалось, что введение рутениевых комплексов более чем в десять раз снижает это нежелательное побочное действие мелиттина. Дополнительное достоинство состоит в том, что при необходимости метку можно удалить: автору работы удалось разработать соответствующую методику извлечения рутениевого комплекса из полипептида.

Подводя итог, признаем, что описанные поиски далеки от завершения, поскольку сражение идет с очень «сильным противником» – онкологическими заболеваниями. Автор работы заметно приблизился к некоторым уязвимым точкам неприятеля. Как говорят, из малых шагов складываются километры пути к вершине. В заключение отметим, что мы вновь имеем приятную возможность

показать портрет не старца, убеленного сединами, а молодого российского химика, ведущего исследования, результаты которых так нужны людям.

Лекарство-снайпер

*Предупредительный выстрел в воздух
может снять снайпера прямо с дерева.*

ЛЕОНИД СУХОРУКОВ

Борьба с заболеваниями возможна не только терапевтическая, т. е. с помощью лекарств, но и иными методами, например с помощью облучения.

В 1898 г. супруги Пьер и Мари Кюри открыли радий – химический элемент с исключительно мощным радиоактивным излучением. Уже через год они стали изучать действие радиоактивного излучения на живые ткани, а затем ввели в медицинскую практику облучение препаратами радия для борьбы с опухолевыми клетками. Радий также определил название нового метода лечения, появилась новая область медицины – радиотерапия.

Одновременное действие трех видов радиоактивного излучения (α -, β - и γ -лучи), испускаемого радием, разрушало не только опухолевые, но и здоровые клетки, поэтому использование радиевых препаратов в медицинских целях требовало исключительно аккуратной дозировки, которую находили опытным путем, иного подхода в то время не существовало. Все это напоминало, по словам современников, ремонт часового механизма с помощью слесарных инструментов.

Современные радиологические методы лечения онкологических заболеваний (называемых в быту облучением) также вызывают большое беспокойство и у больных, и у лечащих врачей, поскольку все прекрасно понимают, что радиация, поражая здоровые ткани, может в конечном итоге привести к лучевой болезни.

От грубых инструментов к утонченным

Научный подход к поиску новых способов лечения формировался постепенно. Основное направление помогли указать интенсивные исследования в ядерной физике. В 1934 г. американский физик Д. Ли обнаружил, что ядра некоторых элементов способны захватывать нейтроны, что сопровождалось испусканием γ -квантов (гамма-излучение). Дальнейшее изучение этого процесса с участием различных ядер и их последующих превращений привело в 1936 г. другого американского биофизика, Г. Лочера, к оригинальной идее лечения онкологических заболеваний. Вначале следует ввести в раковые клетки препарат, содержащий нерадиоактивный изотоп бора ^{10}B , а затем обработать его потоком нейтронов невысокой энергии (так называемых тепловых). При этом атом бора, захватывая нейтрон, превращается в радиоактивный изотоп, который распадается с образованием абсолютно безвредного лития, выбрасывая при этом гамма-квант и альфа-частицу (ядро гелия, содержащее два протона и два нейтрона) (рис. 8.10).

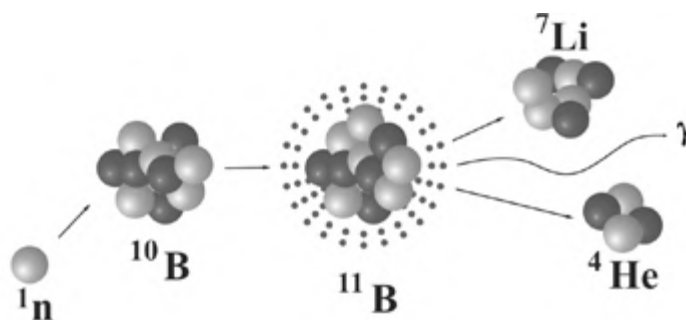


Рис. 8.10

Из показанной схемы видно, что суммарное количество частиц (протонов и нейтронов) остается неизменным, правила написания ядерных реакций те же, что и в обычных химических уравнениях. Верхний числовой индекс у символа химического элемента – массовое число, т. е. сумма протонов и нейтронов в ядре.

Энергия выделяющихся гамма-квантов невелика, и они не оказывают ни лечебного, ни разрушающего действия, основной «лечебный инструмент» – именно α -частицы. Это настоящие «боевые» снаряды, обладающие одним достоинством: у них крайне низкая длина пробега, соизмеримая с размером клетки. В результате α -частица, возникшая за счет ядерной реакции в опухолевой клетке, не выйдет за ее пределы, поскольку обязательно с чем-нибудь столкнется, и потому не затронет здоровые ткани.

Другая сторона вопроса не менее важна. Для того чтобы возникли α -частицы, необходимо облучить организм нейтронами, но не затронут ли они также здоровые клетки? В данном случае использование атомов бора как потенциальных «захватчиков» нейтронов неслучайно. Дело в том, что способность атомов бора захватывать нейтроны на 4–7 порядков превышает аналогичные свойства атомов, входящих в состав тканей живых организмов, – C, H, O, N (именно поэтому соединения бора применяют в ядерных реакторах в качестве поглотителей нейтронов). Таким образом, нейтронное излучение не будет оказывать на организм разрушающего действия. Практически все поступающие нейтроны будут захвачены бором. Осталось решить важную часть задачи – ввести в раковые клетки борсодержащее соединение.

Как можно больше бора

Из общих соображений понятно, что препараты, вводимые в ткани живого организма, должны быть нетоксичны и водорастворимы. Поэтому исследователи в начале 1950-х гг. сосредоточили свое внимание на борной кислоте и ее производных. Клинические испытания показали, что такие препараты неэффективны: они не позволяли получить достаточно высокую концентрацию атомов бора в тканях и, кроме того, не обладали избирательной способностью накапливаться преимущественно в опухолевых клетках.

Возникла задача получить соединения, лишенные указанных недостатков. Поиск молекул с большим числом атомов бора в молекуле естественно привел к каркасным гидридам бора, среди которых наиболее известен карборан, ставший эмблемой химии бора в конце XX в. На рисунке 8.11 показана его структурная формула и условное обозначение в виде каркаса из шариков и палочек.

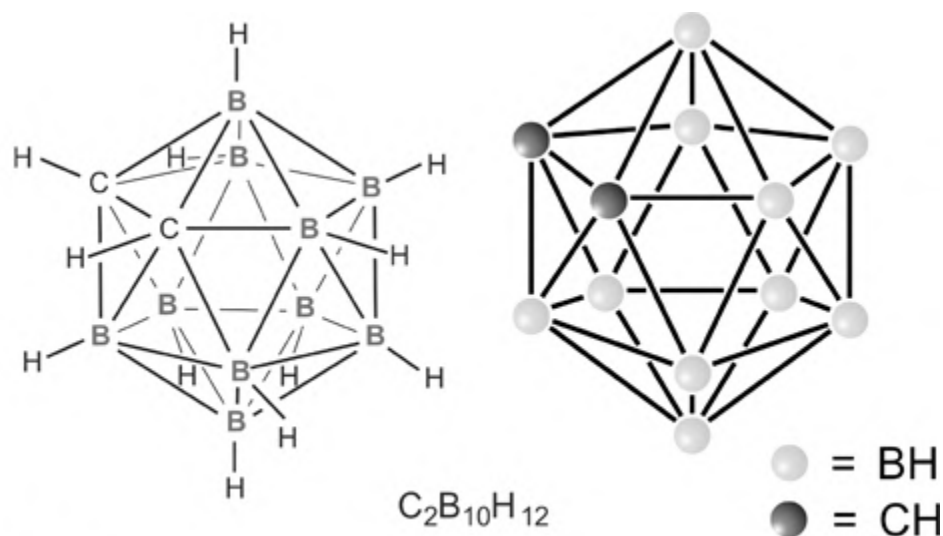


Рис. 8.11

На первый взгляд кажется, что атомы бора и углерода шестивалентны – шесть валентных связей у каждого атома. На

самом деле обычные валентные связи лишь у группировок В – Н и С – Н, а остальные представляют собой связи особого типа. Способ соединения элементов в каркас здесь необычный. Появление карборана открыло в химии новую главу, описывающую соединения, построенные с помощью нетрадиционных трехцентровых связей.

Природу связей в таких соединениях обсудим на простом примере, рассмотрев строение одного из бороводородов – диборана, содержащего всего два атома бора: $\text{H}_3\text{B} - \text{BH}_3$ (гидриды бора называют также боранами).

До середины 1950-х гг. не было ясно, каким образом бороводороды, например B_2H_6 , напоминающий по составу этан, или тетраборан B_4H_{10} – аналог бутана, образуют цепочечные структуры, где атомы бора соединены непосредственно друг с другом. У атома бора всего три валентных электрона, и поэтому в молекуле простейшего гидрида BH_3 у атома бора не осталось электронов для образования дополнительных связей. В таком случае неясно, как же соединены атомы бора в B_2H_6 или B_4H_{10} . Понятно, что классические представления, где два атома связаны одной парой электронов, в этом случае непригодны. В 1950-е гг. было сформулировано понятие **трехцентровых связей**. В диборане B_2H_6 атомы бора непосредственно не связаны друг с другом. Они соединяются с помощью атомов водорода. На рисунке 8.12 показано, как сферическая s -орбиталь водорода пересекается одновременно с двумя вытянутыми p -орбиталями двух атомов бора (орбиталь характеризует область наиболее вероятного расположения электрона в пространстве, ее геометрический образ – электронное облако определенной формы). Образуются две такие связи над и под мысленной плоскостью, в которой расположены фрагменты BH_2 .

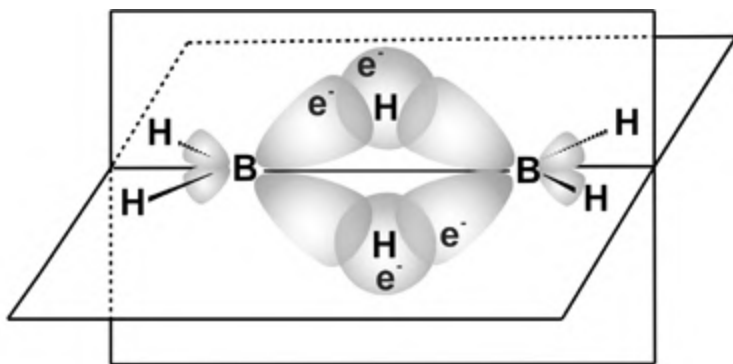


Рис. 8.12

Таким образом, в связь В – Н, лежащую над плоскостью и образованную традиционной парой электронов, вовлекается еще один атом бора (расположенный справа), который для образования связи электрона не поставляет, он участвует своей вакантной, т. е. не занятой орбиталью (на рисунке эта орбиталь не содержит электрона). В результате два атома бора и один атом водорода – три центра – оказываются связанными двумя электронами (такую связь называют трехцентровой двухэлектронной).

Как же изобразить формулу диборана? В настоящее время ее пишут, используя обычную схему валентных связей (рис. 8.13).

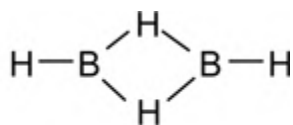


Рис. 8.13

При этом водород выглядит двухвалентным, что совершенно необычно, однако химики понимают, что это трехцентровая связь и водород в данном случае мостиковый. Такое обозначение уже стало привычным.

Трехцентровые связи могут реализоваться не только в треугольнике из двух атомов бора и одного атома водорода, но и между тремя атомами бора (без участия водорода), например в карборане. Каждый атом бора предоставляет для образования

связей четыре орбитали (четвертая орбиталь вакантная) и три электрона. В карборане присутствуют еще два атома углерода, они также участвуют в образовании трехцентровых связей и составляют неотъемлемую часть каркаса. Атомы водорода, окружающие каркас карборана (связи В – Н и С – Н), не принимают участия в образовании трехцентровых связей, они доступны для дальнейших превращений, о чем будет рассказано ниже.

Химия карборана изучена весьма детально, и потому вопрос о направленной его модификации для решения задачи, намеченной в начале рассказа, мог быть решен без особо изнурительных поисков, что делало карборан особенно привлекательным для химиков.

Улучшенный вариант

Довольно быстро выяснилось, что карборан имеет ряд недостатков, затрудняющих его использование для решения поставленной задачи. Это соединение гидрофобно (водоотталкивающие свойства), что затрудняет его введение в ткани живого организма, в результате возникает необходимость дополнительно вводить в карборан различные гидрофильные группы, которые позволят в конечном итоге получить водорастворимый препарат.

Этот недостаток отсутствует у аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, содержащего 12 атомов бора и называемого додекаборат-анионом (от греч. *додека* – двенадцать).

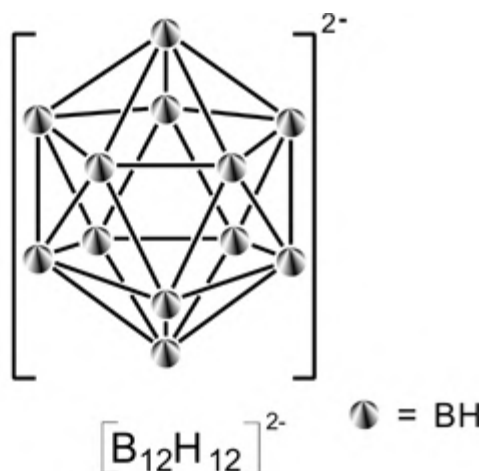


Рис. 8.14

Этот анион (рис. 8.14) представляет собой многогранник с точно такой же структурой, что и у его знаменитого «родственника» – карборана. Додекаборат-анион обладает рядом преимуществ, которые делают его предпочтительным для использования в лечебном процессе: он содержит большее количество атомов бора, чем карборан, способы его получения весьма многочисленны: например, он образуется в том или ином количестве практически при всех пиролизических реакциях (терморазложение) бороводородов. К тому же анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ гидрофилен (водорастворим) и обладает очень низкой токсичностью.

Опыт, накопленный биохимиками, позволил определить те функциональные группы, которые следует присоединять к борному каркасу, чтобы обеспечить накопление препарата в опухолевых клетках. Наиболее предпочтительны аминогруппы ($-NH_2$), цианатные ($-NCO$), карбоксильные ($-COOH$) и изотиоцианатные ($-NCS$) группы. Важно также, как именно должны располагаться вводимые функциональные группы около каркаса. При последующем взаимодействии функциональной группы с белковой молекулой борное ядро создаст пространственные затруднения, и, чтобы это устранить, необходимо располагать активную группу на некотором удалении от каркаса, отодвинув ее с помощью цепочки из трех – пяти атомов. По замыслу вся конструкция для охоты за

опухолевыми клетками должна напоминать удочку с поплавком (борным ядром) и расположенным на некотором удалении крючком – активной функциональной группой (рис. 8.15).



Рис. 8.15

Навешивание «крючка»

Познакомимся далее с тем, как решали поставленную задачу профессор В.И. Брегадзе (рис. 8.16) с сотрудниками. Во всех описанных далее превращениях сам каркас не затрагивался, взаимодействие происходило с участием «боковых» связей В – Н. Различные группы присоединяли к борному каркасу по следующей схеме. Вначале «прикрепляли» молекулу тетрагидрофурана (ТГФ) – цикл с четырьмя группами CH_2 и одним атомом О (рис. 8.17).



Рис. 8.16

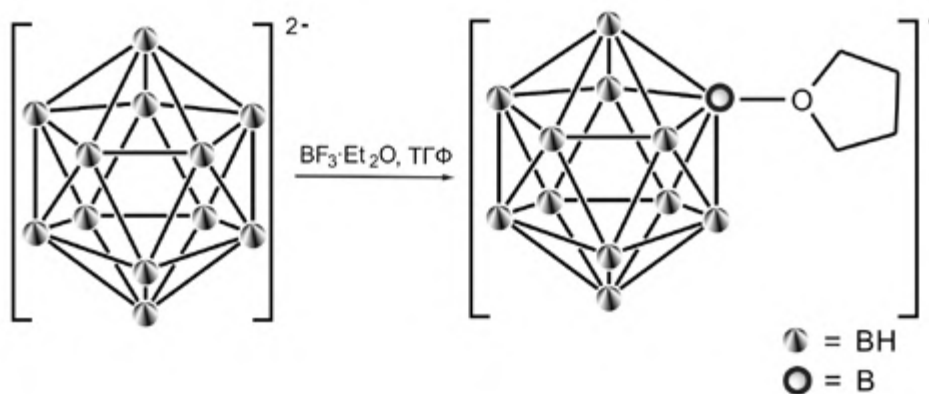


Рис. 8.17

Этот цикл затем размыкался, и к освободившемуся концу с помощью двухстадийных синтезов «приделявали» нужную функциональную группу, которая в итоге оказывалась связанной с борным каркасом через удлиняющую тетраметиленоксидную цепочку – $O(CH_2)_4$ – (рис. 8.18).

В результате получили удлиняющий хвост, на который «навешана» или аминогруппа – NH_2 , или карбоксильная группа – $COOH$. Удалось также с помощью пятистадийного (!) синтеза присоединить к борановому каркасу изотиоцианатную группу – $N=C=S$ (рис. 8.19).

Последующие биологические исследования показали, что наилучшее связывание с опухолевыми клетками и доставку в них атомов бора дает именно эта изотиоцианатная группа – $N=C=S$.

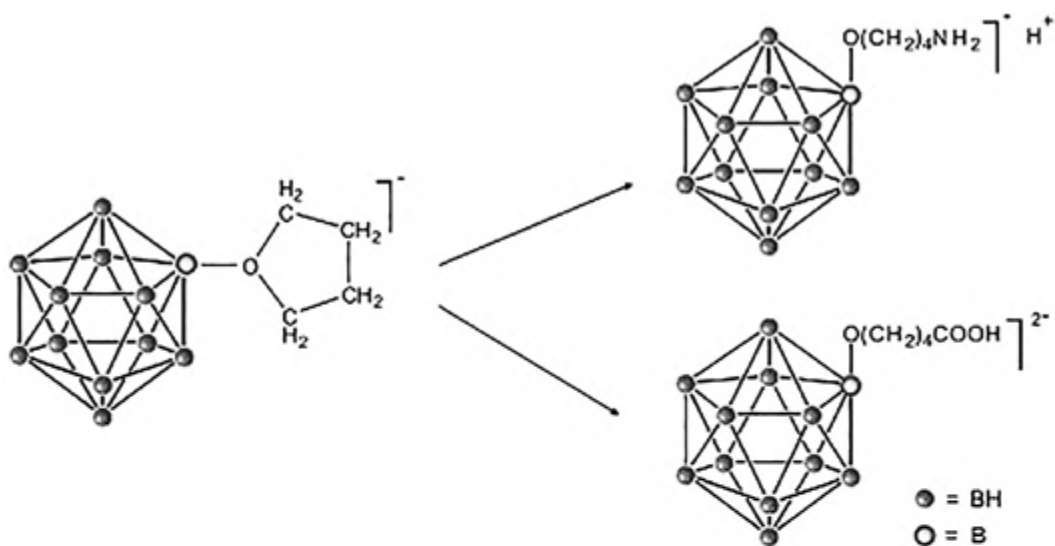


Рис. 8.18

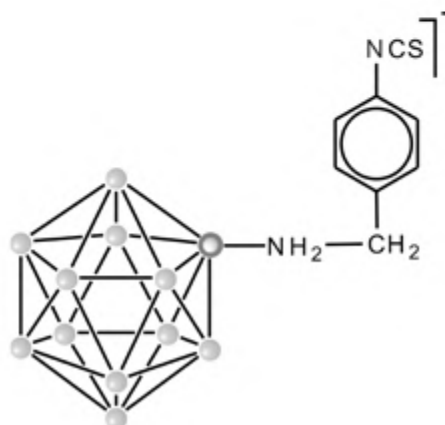


Рис. 8.19

Для проведения эффективного лечения недостаточно усилий только химиков, необходимо совместное участие биохимиков, онкологов и физиков-ядерщиков (на стадии нейтронного облучения). Сам метод, получивший несколько громоздкое название бор-нейтронозахватной терапии, несмотря на его давнюю историю, лишь в наши дни приблизился к тому, чтобы быть испытанным экспериментально. Ниже показаны снимок спаниеля с опухолью на губе и рядом снимок той же собачки после лечения (рис. 8.20).



Рис. 8.20

Лечебный препарат был введен в Институте биофизики, а затем собачку подвергли облучению в реакторе *Московского инженерно-физического института* (МИФИ). Среди ученых, принимавших участие в эксперименте, эта собачка не менее знаменита, чем разрекламированная на весь мир клонированная овечка Долли.

Еще больше бора

На сегодня проведены испытания большого количества препаратов, но мысль исследователя, как обычно, идет дальше. Поскольку успех лечения во многом зависит от количества атомов бора в молекуле, был реализован синтез препаратов следующего поколения с заметно более высоким содержанием бора. Для этого объединили две карборановые молекулы (содержащие и В, и С) с помощью атома кобальта, который входит одновременно в структуру двух многогранников. Затем ввели функциональные группы, необходимые для последующего связывания с биомолекулами. Схема введения та же, что и ранее: в качестве удлиняющей ветви использован фрагмент – $O(CH_2)_4-$, образующийся при размыкании цикла в тетрагидрофуране. Поскольку все полученные соединения имеют ионный характер, проблема гидрофобности карборанового ядра в этом случае снята, соединения водорастворимы (рис. 8.21).

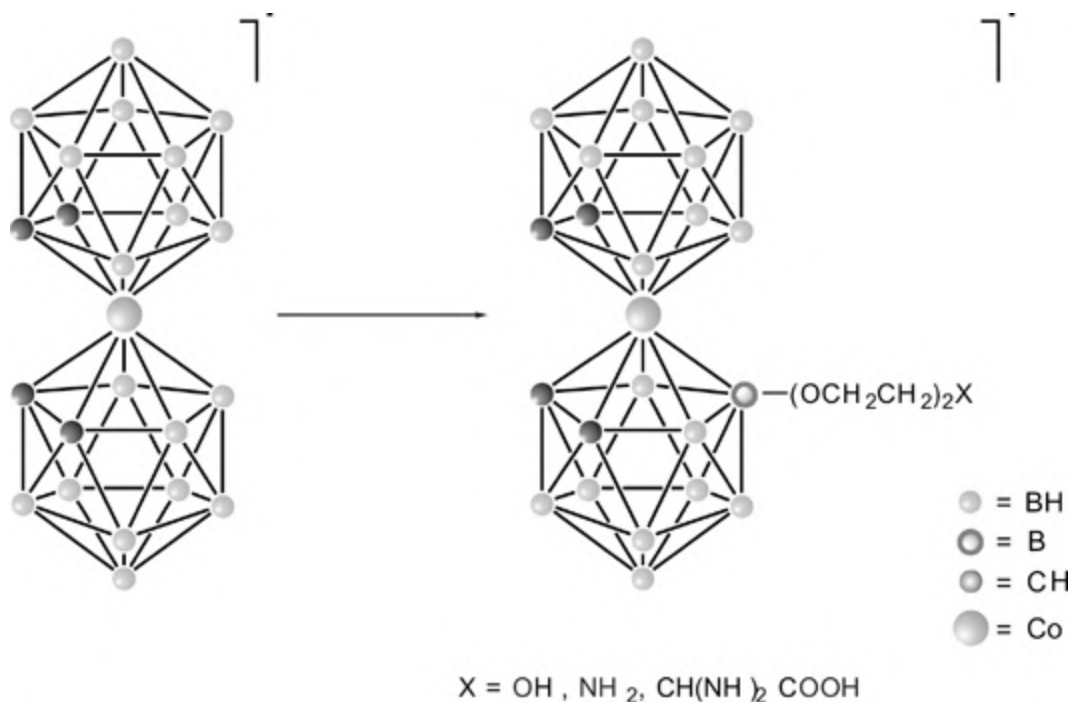


Рис. 8.21

Синтез этих соединений весьма трудоемкий, но если последующие опыты покажут, что они обладают принципиально более высоким лечебным эффектом, то их производство будет налажено.

Другие «грани» многогранников

Бор-нейтронозахватная терапия пока только начинает развиваться, в настоящее время более широко распространена практика лечения онкологических заболеваний лекарственными методами, о чем было рассказано выше. Для этой цели применяют различные препараты, например цисплатин (комплексное соединение платины). Недавние исследования показали, что особенно эффективно уничтожают раковые клетки органические производные олова, но, в отличие от цисплатина, они токсичны.

Карбораны и в этой области сумели заявить о себе: оказалось, что они резко снижают токсичность соединений олова, сохраняя их противораковую активность. Пример одного из таких соединений

показан на рисунке 8.22.

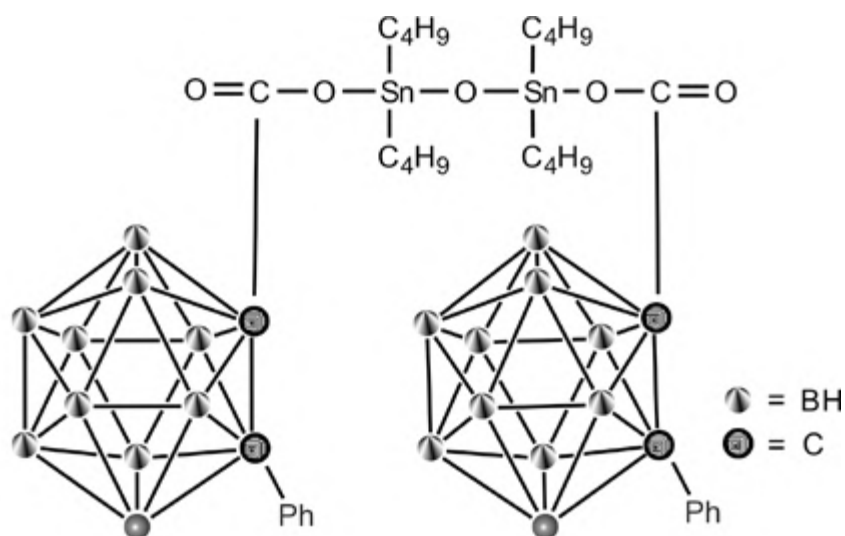


Рис. 8.22

Препараты такого типа во много раз более эффективны, чем цисплатин, их используют для лечения меланомы, а также опухолевых заболеваний кишечника.

Помимо лечения, важный элемент медицинской практики – своевременная диагностика, особенно она важна в случае онкологических заболеваний. Поскольку здоровые и больные клетки при рентгенодиагностике практически неразличимы, в организм вводят вещество, которое должно накапливаться в больных тканях, кроме того, оно содержит рентгеноконтрастную добавку, обычно это изотоп иода ^{125}I (рис. 8.23). Принятый на сегодня метод основан на введении в организм различных специфических аминокислот, содержащих изотоп иода ^{125}I . К сожалению, связь $\text{C}-\text{I}$ нестабильна в живом организме и метка довольно быстро уходит из области диагностики.



Рис. 8.23

Бороводородные каркасы помогли решить и эту проблему. Связь В – I заметно более стабильна в сравнении с С–I, что позволяет получать соединения с устойчивой меткой. Функциональная группа, обеспечивающая предпочтительное связывание с белковыми молекулами опухолевых клеток, – та самая изотиоцианатная группа, которая упоминалась ранее как более эффективная – взаимодействует с аминокруппами патологических белков (показанная на рис. 8.24 связь атома иода с каркасом означает, что точное положение атома иода не определено).

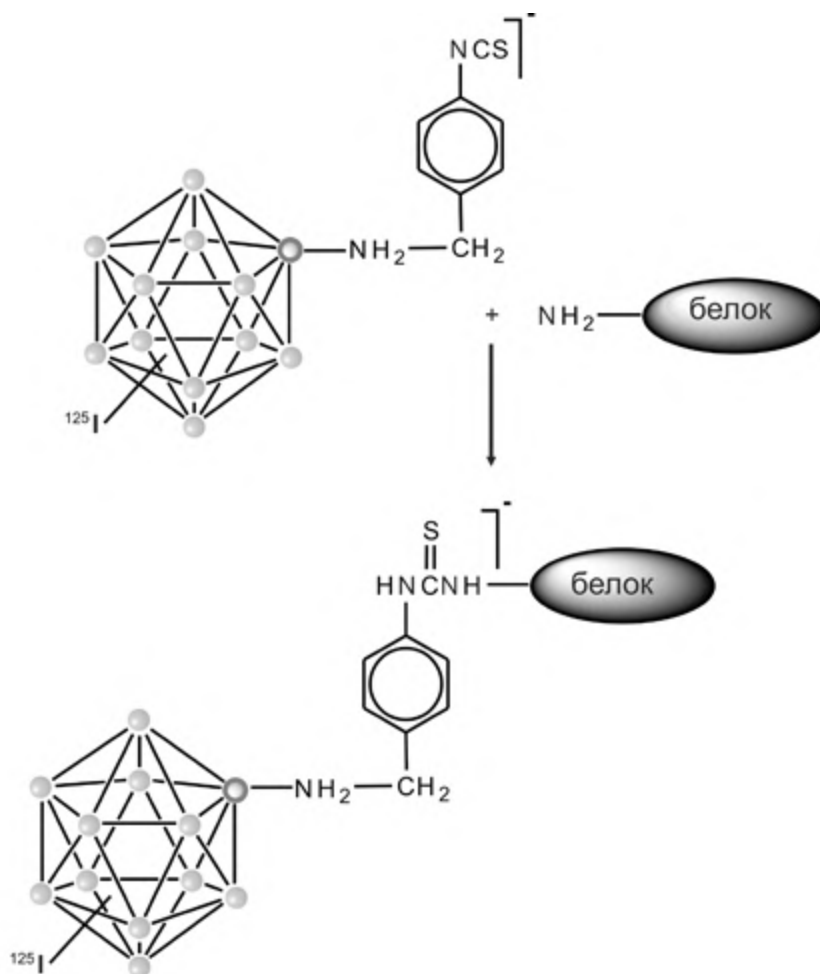


Рис. 8.24

Еще раз вернемся к нашим боранам

Фраза в заголовке почти в точности совпадает с широко известной фразой «вернемся к нашим баранам» из французской пьесы «Адвокат Пьер Патлен», где описана судебная тяжба между изготовителем сукна и пастухом, который украл у суконщика овец. Напомним, что боранами называют бороводороды. В перспективе намечено использование боранов для лечения ревматоидных артритов методом бор-нейтронозахватной терапии, что может составить конкуренцию современным хирургическим методам или даже полностью их заменить.

Несомненно, что химия боранов, богатая и интересная сама по себе, приложима не только к решению медицинских проблем. Например, показанное ранее производное кобальт-карборана применимо для экстракции радиоактивных изотопов цезия и стронция из различных отходов ядерных производств, а Sn-, As- и Sb-производные карборанов можно использовать в микроэлектронике.

Очевидно, что потенциал каркасных бороводородов еще не исчерпан и будут найдены новые области, где они сумеют продемонстрировать свои уникальные возможности.

Воскресить ушедшие эпохи

*Истинно время придет, когда в тех
дальних пределах
Согнутым плугом своим борозду
прорезающий пахарь
Дротики в почве найдет, изъязвленные
ржею шершавой;
Тяжкой мотыгой своей наткнется на
шлемы пустые
И богатырским костям подивится в
могиле разрытой.*

ПУБЛИЙ ВЕРГИЛИЙ

Текст эпитафии, скорее всего, возражений не вызывает, удивительно имя его автора. Согласитесь, что это несколько неожиданно – узнать о столь уважительном отношении римского поэта, жившего в I в. до н. э., к предметам древнейшей культуры, когда, по нашим понятиям, археологии еще не существовало. Интерес к ушедшим эпохам у человечества, вероятно, был всегда. По существу, предметы быта ушедших эпох, произведения декоративно-прикладного искусства, а также сохранившиеся рисунки и тексты не только интересны сами по себе, они формируют тот фундамент, на котором стоят историческая наука, культурология и искусствоведение. Тем не менее уважительного отношения и интереса к таким предметам недостаточно, необходимо уметь их реставрировать и сохранять.

Поскольку беспощадное время старается лишить нас таких произведений искусства, отдадим дань уважения этому противнику.

Все не так просто

Некоторые люди, далекие от археологии, иногда наивно полагают, что вполне достаточно найденный в земле предмет отмыть каким-либо моющим средством от грязи, почистить мягкой щеткой и высушить. Такой способ пригоден, скорее всего, только для того, чтобы освежить потускневшие фамильные украшения. Работа археолога всегда предполагает внимательное всестороннее изучение найденного предмета, в том числе и коррозионного слоя, который позволяет установить подлинность археологического объекта, ориентировочно определить состав использованного металлического сплава, а иногда определить возраст экспоната. После этого наступает этап реставрации, который из-за сложности разработанных методик и определенной ответственности при работе с уникальным экспонатом очень далек от бытовых представлений, предполагающих простое мытье.

Труд современного реставратора представляет собой научно-исследовательскую деятельность, которая требует от исполнителя навыков в работе и специальных знаний. Современная реставрация давно отошла от простого ремесла, сегодня – это междисциплинарная научная область; творческая работа проходит на стыке естественнонаучных и гуманитарных дисциплин. Познакомимся с тем, что именно попадает в руки реставраторов.

Металлы – фундамент цивилизации

Сосредоточим внимание на предметах бронзового и железного века. Бронзовый век сменил эпоху неолита, когда основные орудия изготавливали из твердых пород камня. Наступление бронзового века (середина III тыс. – начало I тыс. до н. э.) принципиально расширило возможности человека в освоении природы. Медь и ее сплавы становятся основным материалом для изготовления орудий труда и быта. Вначале это были мелкие предметы, затем

сельскохозяйственные инструменты (серпы, плуги), оружие (наконечники копий и стрел, ножи, кинжалы), украшения (браслеты, бляхи и перстни), зеркала, посуда и монеты. Первоначально использовали самородную медь, затем перешли к медным сплавам. Обобщающим термином «бронза» обозначают сплавы меди с оловом, часто с примесью сопутствующих элементов – мышьяка, свинца, цинка, сурьмы, иногда никеля.

Сплавы получали не только из чистых металлов, но и путем сплавления металлов с рудами либо смешением различных руд. В результате медно-никелевые и медно-цинковые сплавы были получены за много столетий до того, как научились добывать чистые никель и цинк. Наши далекие предки, судя по всему, достаточно хорошо могли оценить свойства получающихся сплавов и вполне сознательно использовали те или иные их особенности для изготовления предметов, имеющих различное назначение.

Бронза, в отличие от чистой меди, более легкоплавка, что облегчало процесс выплавки, кроме того, она имеет высокие литейные качества (точно воспроизводит тонкие детали литейной формы) и обладает значительно большей прочностью.

Знаменательный этап в истории цивилизации – переход от медных сплавов к железным – был продиктован рядом обстоятельств. Сплавы железа имеют заметно большую конструкционную прочность в сравнении с медными. Кроме того, железо – один из самых распространенных элементов в земной коре (занимает четвертое место после кислорода, кремния и алюминия), в то время как медь находится в этом перечне на 26-м месте, иными словами, запасы железосодержащих минералов неизмеримо «мощнее», нежели медьсодержащих.

Вначале железо получали сыродутным способом. Для этого сооружали печь – купол из глины, позже стали делать деревянный сруб, закрытый изнутри огнеупорной глиной. В печь закладывали руду и уголь, сбоку находилось отверстие, в которое вставляли трубку, идущую от меха для подачи воздуха, через это же отверстие

проводили выпуск плавки. По существу, это был прообраз доменной печи (рис. 8.25).

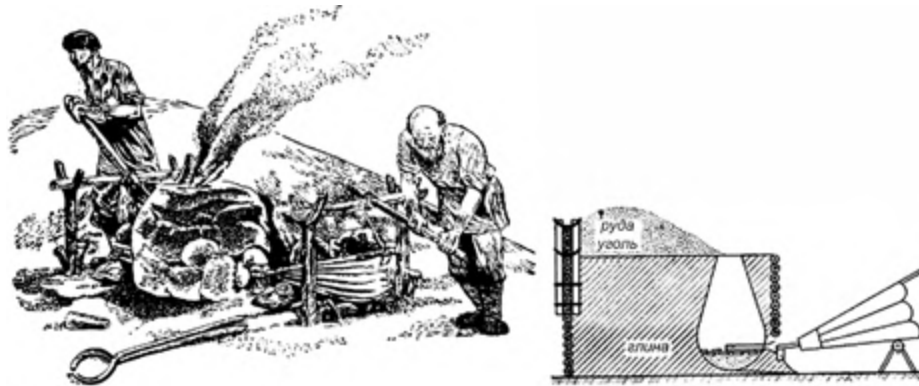


Рис. 8.25

Само железо весьма мягкий материал, и древние мастера научились насыщать его углеродом для получения твердых сплавов, способных воспринимать закалку. Орудия труда и оружие изготавливали с помощью многократной горячейковки, придававшей изделию необходимую форму. Позже нашли способы с помощью термической и химической обработки придавать изделиям из железных сплавов декоративный вид (оксидирование, называемое в быту воронением), что одновременно защищало поверхность от коррозии.

Почва – коварная среда

Рассмотрим кратко процессы, происходящие при коррозии металлических предметов. В результате атмосферной коррозии **медные сплавы** покрываются тонкой пленкой оксидов: красного оксида меди Cu_2O и черного оксида CuO . Со временем пленка приобретает коричневый цвет, это так называемая естественная патина – темный прозрачный слой, придающий изделиям налет благородной старины, однако такое можно наблюдать при не очень длительном хранении предмета.

В отличие от атмосферной коррозии, при почвенной коррозии (именно с ней приходится иметь дело археологу) дело обстоит намного хуже. На предмете образуются коррозионные слои, наружный состоит из основных карбонатов меди (в зависимости от состава зеленого или синего цвета), покрытых остатками почвы и органических наслоений. Там же часто содержится основной хлорид меди $\text{CuCl}(\text{OH})$, а под ним – плотный красно-коричневый оксид меди Cu_2O , содержащий включения черного оксида CuO . Еще глубже расположены чешуйки восстановленной меди, это результат электрохимической коррозии, протекающей в почве.

Между слоем восстановленной меди и оксидным слоем находится самая опасная коррозионная составляющая – хлорид меди CuCl_2 , чаще всего это соединение образуется при повышенной влажности от присутствия ионов хлора в засоленных почвах. Хлорид меди при взаимодействии с влагой гидролизуется, переходя в основной хлорид $\text{CuCl}(\text{OH})$. При этом образуется хлороводород HCl , который в присутствии кислорода и влаги начинает разрушать не затронутый коррозией слой металлической меди. На поверхности предмета появляются небольшие ярко-зеленые пятна рыхлого гигроскопичного вещества, постепенно очаги разрастаются, разрушение также идет вглубь металла, образуются каверны,

поверхность становится изъязвленной. Этот процесс называют «бронзовой болезнью» – термин, используемый реставраторами.

Теперь перейдем к **железным сплавам**, они заметно менее коррозионностойки в сравнении с медными сплавами. При почвенной коррозии железных сплавов под действием кислорода и влаги образуются оксиды и гидроксиды железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ желтовато-коричневого цвета, синеватый фосфат железа $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, желтовато-серый карбонат FeCO_3 .

Для предмета, находящегося в почве, сохраняется определенное равновесие между металлом и окружающей средой, но при извлечении его из археологического слоя это равновесие нарушается: меняется влажность и облегчается доступ кислорода, в результате увеличивается скорость коррозии. Ионы хлора, попавшие в объект из почвенной влаги, реагируя с металлом, образуют хлориды железа, которые, в свою очередь, при гидролизе выделяют хлороводород HCl , который взаимодействует с металлической поверхностью. Место коррозии все время перемещается, затрагивая новые участки сохранившегося металла, что приводит к активному разрушению предмета. Таким образом, реставрацию извлеченного предмета нельзя отложить на неопределенное время, необходимо как можно раньше приступить к обработке.

Не только восстановить, но и уберечь

Состав металла в археологических предметах в настоящее время подробно изучен с помощью микроскопического исследования участков протравленной поверхности, а также с использованием современных спектральных методов, которые позволяют провести анализ без взятия пробы. Эти сведения помогают провести более точную датировку таких предметов, кроме того, по содержанию примесных металлов можно определить состав использовавшихся в то время рудных месторождений. Широко известный радиоуглеродный метод, используемый для датировки остатков

органического происхождения, в этом случае малоприменим, так как он «работает» только при наличии атомов углерода, и иногда он может быть полезен при определении возраста органических наслоений.

Если вопросы, касающиеся состава археологических предметов, в настоящее время успешно решают с помощью современных физических методов, то во всем, что относится к процедуре их восстановления после коррозии, протекавшей в течение столетий, еще существует много проблем.

Наука реставрации накопила громадное количество разнообразных приемов, позволяющих вернуть корродированным предметам вид, близкий к первоначальному. В большинстве случаев используют реагенты, широко применяемые для очистки и консервации металлов. Отдельные оригинальные методики удалось создать некоторым талантливым реставраторам, сочетавшим знание химии с искусством экспериментатора. Тем не менее многие из разработанных приемов хотя и позволяют на какое-то время достичь нужного результата, но сохраняют этот эффект ненадолго.

Первый этап работы с археологическим предметом – очистка от загрязнений, представляющих собой жировые наслоения, смешанные с частицами органических веществ и остатками почвы. Далее следует химическая очистка от продуктов коррозии.

А теперь рассмотрим некоторые устоявшиеся методики. Для очистки **медных изделий** испробовали много различных реагентов: щелочной раствор сегнетовой соли $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 8.26), фосфат натрия (он входит в состав бытового средства калгон для смягчения воды), сульфамидную кислоту $\text{HOS(O)}_2\text{NH}_2$. Все эти средства не удаляют красно-коричневый куприт Cu_2O . Широко используют препарат трилон Б – динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, при этом ион металла «укрывается» во внутренней полости молекулы, а металлическая поверхность не затрагивается (рис. 8.27).

Этот реагент растворяет практически все нерастворимые в воде продукты коррозии – оксиды, гидроксиды и карбонаты. Однако он заметно ослабляет сам металл, это так называемое «растравливание».

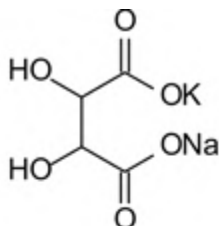


Рис. 8.26. СЕГНЕТОВА СОЛЬ

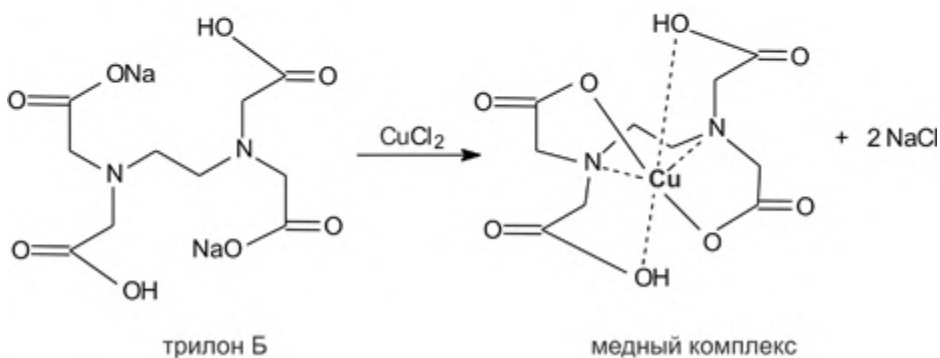


Рис. 8.27

При электрохимических методах очистки существует опасность того, что поверхность покроется тонким слоем свежевостановленной меди, имеющим яркую красноватую окраску. В результате старинный предмет приобретет вид недавно изготовленной поделки.

Пожалуй, самое важное, что все найденные методики не решали проблему стабилизации – сохранения на долгое время результатов реставрации.

При реставрации **бронзовых предметов** основная проблема та же: чтобы сохранить полученные результаты, необходимо удалить следы хлорида меди CuCl_2 , приводящие к появлению «бронзовой болезни». Часто используют длительную многократную промывку

водой (иногда в течение нескольких месяцев) для извлечения ионов хлора Cl^- из пор, трещин и полостей.

При обработке водным раствором сесквикарбоната натрия (смесь кислого и среднего карбоната натрия $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) галогениды переходят в труднорастворимые карбонаты, которые «запечатывают» хлориды меди в порах и трещинах, предохраняя их от контакта с влагой. Процесс длится несколько месяцев (при этом необходима ежедневная замена реагента), кроме того, диффузия (проникновение) новых порций реагента в мелкие полости заметно затруднена.

При коррозии предметов из **железных сплавов** наиболее агрессивные продукты коррозии – хлориды железа (так же, как и в случае с хлоридами меди). Эффективна обработка бензтриазолом. Этот препарат широко используют в замкнутых системах водонагрева для предотвращения коррозии аппаратуры. Бензтриазол блокирует металлическую поверхность, препятствуя доступу влаги к активным продуктам коррозии. Применяют также трилон Б.

Результативно использование танина (более известен как дубильное вещество): он не удаляет продукты коррозии, а образует с ними на какое-то время прочные нерастворимые комплексы, предохраняющие железо от дальнейшего разрушения. Идея такого применения танина возникла после археологических раскопок в Англии, где были найдены хорошо сохранившиеся железные предметы, несмотря на то что почвы в этом районе были весьма агрессивны. Оказалось, что на месте раскопок прежде находились мастерские по дублению кож и в землю выливали отработанные растворы, содержащие танин. Опыт работы с танином показал, что он не предотвращает рецидивную (повторно возникающую) коррозию, кроме того, поверхность предмета приобретает черный цвет.

Классический способ консервации железных сплавов, называемый в быту преобразованием ржавчины, состоит в

обработке поверхности ортофосфорной кислотой, содержащей ингибитор (например, уротропин), который препятствует взаимодействию кислоты с металлическим слоем. Оксиды железа при такой обработке превращаются в фосфат железа, прочно соединяющийся с поверхностью металла.

Здесь уместно отметить, что проблемы реставрации тесно связаны с чисто эстетическими вопросами. Стараясь сохранить археологический вид предмета, реставратор должен выявить его форму, показать детали украшения или конструктивные особенности, раскрыть гравировку или надпись, при этом, естественно, следует уберечь налет старины. Весьма желательно, чтобы работа реставратора была минимально заметна. Точно так же музыкант-исполнитель не должен стараться «блеснуть» мастерством, его задача – показать красоту самого произведения. Все эти эстетические принципы, определяющие границы допустимого вмешательства реставратора, сформулированы в Международной хартии по консервации и реставрации памятников и достопримечательных мест (Венецианская хартия), которая была принята в Венеции в 1964 г. на II Международном конгрессе архитекторов и технических специалистов по историческим памятникам. Рекомендациями Венецианской хартии руководствуются многие реставраторы, сочетающие искусство химического эксперимента с уважительным отношением к археологическим объектам. Например, крайне нежелательно использовать различные защитные лаковые покрытия, поскольку они отличаются от металла блеском и фактурой, что нарушает эстетическое восприятие древнего предмета (экспонат начинает напоминать лакированную безделушку), кроме того, защитные свойства многих таких покрытий незначительны.

Внушительное обилие рассмотренных реагентов для реставрации не случайно – каждый из них обладает нежелательным побочным эффектом: методика очень длительна и трудоемка или технически трудноосуществима. Некоторые способы были найдены путем

экспериментальных поисков, основанных не на детальном анализе химических процессов, а скорее на интуитивно полученном удачном результате. Опыт работы с такими препаратами показал, что при их использовании сохранялась высокая вероятность появления рецидивной (повторной) коррозии после реставрации (в случае медных сплавов – это «бронзовая болезнь»). Все это привело к поиску новых методов реставрации и стабилизации.

Современное решение проблем

Итак, принципы реставрации требуют максимального сбережения информации, имеющейся на экспонате, в том числе сохранения археологического вида – своеобразного аттестата древности предмета. До сих пор не существовало метода, который позволил бы полностью удалить активаторы коррозии, не рискуя при этом разрушить патинированный слой. На первое место встала задача стабилизации этого слоя.

Познакомимся с тем, как решали эти проблемы профессор Д.А. Леменовский из МГУ совместно с кандидатом технических наук М.С. Шемаханской из Государственного научно-исследовательского института реставрации. Все описанное далее представляет собой сочетание химии и технологии, реализованное по заранее продуманному плану.

Первый этап включал поиск новых очищающих средств. Основной задачей было провести химическую очистку поверхности таким образом, чтобы сохранить исторический коррозионный слой (патину). С этой целью были испытаны высокополярные органические растворители моно-, ди- и триэтаноламины общей формулы $\text{NH}_x(\text{CH}_2\text{OH})_{3-x}$, а также современный реактив (именуемый у химиков «королем растворителей») диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$. Были опробованы также смеси этих веществ.

Все указанные реактивы обладают хорошей проникающей способностью и способностью к комплексообразованию с катионами металлов. Они проникают через микропоры и трещины в продуктах коррозии к металлической поверхности. При этом этаноламины связывают не только катионы металлов, но и протоны кислоты H^+ , заметно понижая кислотность среды и облегчая удаление хлоридов из коррозионного слоя.

На **втором этапе** проводили вытеснение из разрыхленного коррозионного слоя активных хлор-анионов, замещая их

поливалентными борат-анионами (для медных сплавов) или фосфат-анионами (для железных сплавов). С этой целью использовали обработку борной кислотой или производными фосфорной кислоты.

Оказалось, что выбранные реагенты и предложенные процедуры не оказывают вредного воздействия на сам металл, кроме того, обработка фосфат- или борат-анионами позволяет даже несколько повысить механическую прочность исторического коррозионного слоя.

Третий этап – пассивирование поверхности металла и коррозионного слоя действием органических комплексообразователей. Были испытан фталоцианин, его молекула, собранная из азотсодержащих циклов, активно связывает ионы металлов в комплексы, прочно удерживая их внутри циклической молекулы, что несколько напоминает показанный ранее «захват» ионов молекулой трилона Б, однако образующийся комплекс заметно более устойчив (рис. 8.28).

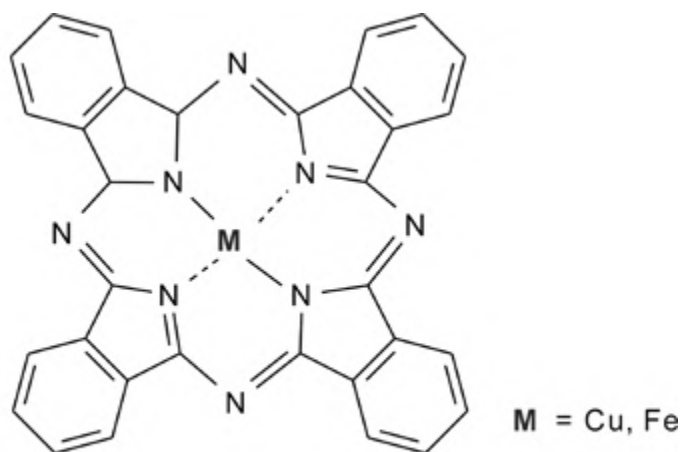


Рис. 8.28. Фталоцианиновый комплекс

В результате на поверхности металла образуется тончайшее невидимое покрытие, устойчивое к окислению и эффективно защищающее поверхность.

Четвертый этап представляет собой предварительную оценку результатов консервации. Для этого использовали влажную камеру –

лабораторный эксикатор с водой в нижнем отделении. При этом создается 100 %-ная влажность, вызывающая ускоренную коррозию, что провоцирует (в случае медных сплавов) возникновение «бронзовой болезни». Это помогает обнаружить отдельные рецидивные очаги коррозии. Их возникновение – результат неполного удаления активных хлорид-анионов из наиболее глубоких коррозионных каверн и раковин, которые стали доступны после удаления основного коррозионного слоя.

Диффузия реагентов в глубокие коррозионные каверны оказалась самым медленным процессом. Необходимо было найти способ активизировать поступление стабилизаторов на труднодоступные участки поверхности.

Поэтому на **пятом этапе** вслед за проведенными испытаниями во влажной камере проводили повторную химическую обработку экспонатов. При этом было введено дополнительное ультразвуковое воздействие невысокой мощности. В результате заметно стимулировалась диффузия реагентов внутрь коррозионных раковин и в труднодоступные полости.

Общая схема разработанной методики изображена на рисунке 8.29.

На рисунках 8.30 и 8.31 показаны некоторые исходные предметы и результаты их реставрации по новой методике.

В среднем вся процедура обработки занимает 15–20 дней (при традиционных методах требуется несколько месяцев).

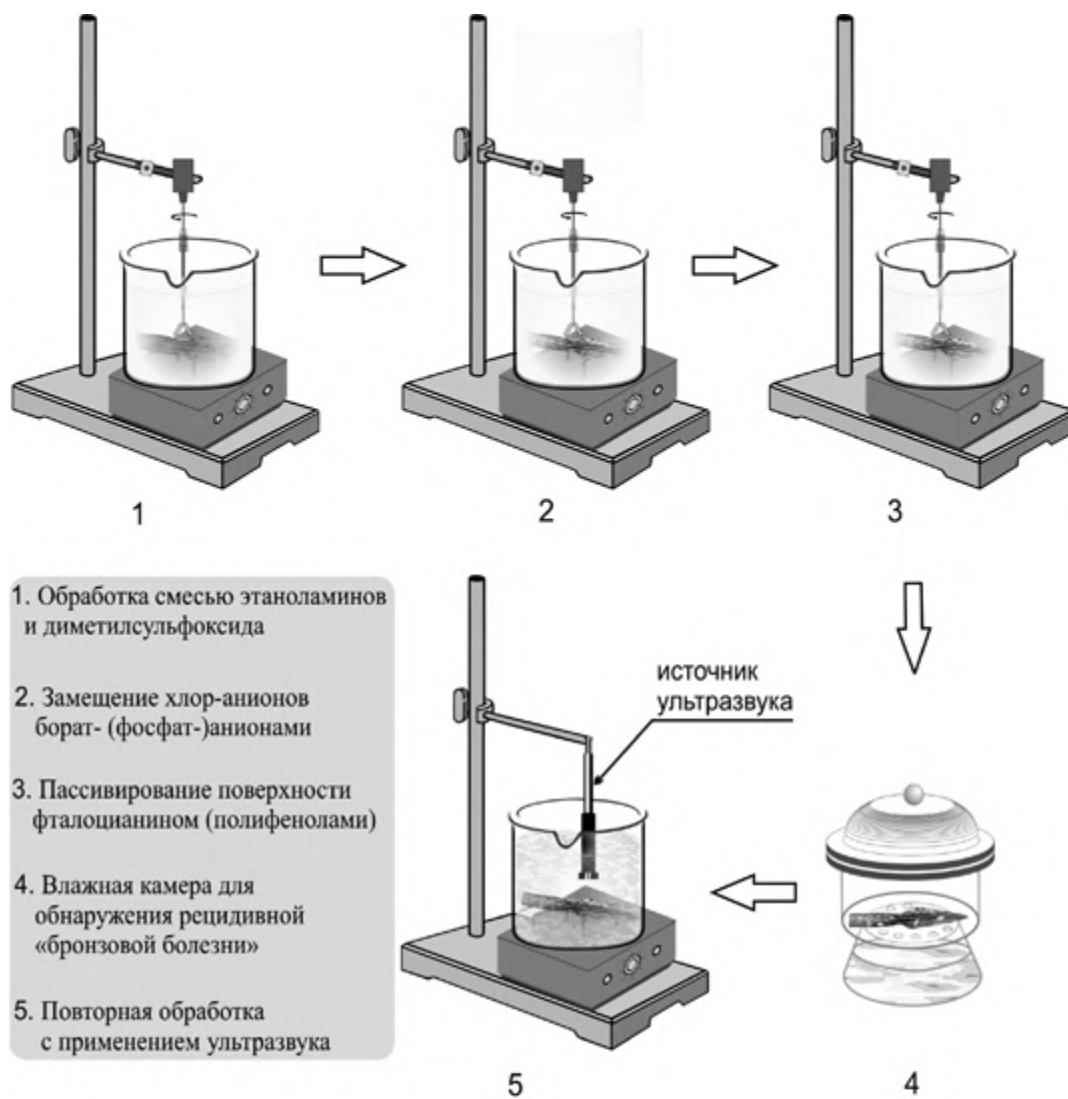


Рис. 8.29



Рис. 8.30



Ритон (сосуд для питья)

Колчанный крюк

Рис. 8.31

Разработанная методика достаточно универсальна, однако при переходе от сравнительно небольших предметов к более крупным потребуются заметное изменение технологии. Необходимость этого существует давно не только для археологических предметов, но и для монументальной скульптуры, длительное время находившейся на открытом воздухе. Например, бронзовый памятник Минину и Пожарскому (рис. 8.32), расположенный в ограде Покровского собора на Красной площади (был установлен в 1818 г.), в настоящее время, по мнению независимых авторитетных экспертов, нуждается не просто в срочной, а в экстренной реставрации – «бронзовая болезнь» видна даже неспециалисту.



Рис. 8.32

Заканчивая рассказ о новом методе реставрации, отметим, что за рамками повествования осталась не менее увлекательная часть работы, связанная с датировкой археологического предмета, выяснением технологии его изготовления, составом и местонахождением исходных рудных месторождений. Не менее интересно установить область применения экспоната, а также сопутствовавшие этому различные традиции и обряды. В результате обычный экспонат наполняется особым смыслом и жизнью. Не можем не упомянуть о том, какие совершенно непередаваемые чувства испытывает реставратор, работая с предметами древнего быта, когда через его руки проходит само Время.

Перефразировав последнюю строку из эпитафии, помещенного в начале этого рассказа, подивимся могучим способностям древних цивилизаций, владевших хорошо отработанными технологиями и умевших создавать исключительно полезные и часто эстетически привлекательные предметы.

Поэма о серебре

*И в старину, и позже, и поныне
Блеск серебра развеет вмиг унынье*

М. ЦИВЕЛ

Все новое постепенно ветшает, и потому постоянно существует проблема сохранения и восстановления различных изделий, в особенности старинных предметов творчества и произведений искусства. В этом случае помощь химии незаменима. Например, еще в XIX в. российский химик А.А.Воскресенский (1806–1880), часто именуемый «дедушкой русской химии», предложил состав, с помощью которого «залечили» трещину в Александровской колонне, стоящей на дворцовой площади Санкт-Петербурга. Иногда эту колонну называют Александрийским столпом (по стихотворению А.С. Пушкина «Памятник»). Далее речь пойдет об изделиях из серебра и проблемах их сохранения.

Известный с древности металл

Серебро, как и золото, встречается в самородном виде, и потому в древние времена его не приходилось выплавлять из руд. Например, в музее Копенгагена находится самородок весом 254 кг, обнаруженный в 1666 г. на руднике г. Конгсберг в Норвегии.

Существует также самородный сплав серебра с золотом – электрум, в котором содержится 50–70 % золота и 30–50 % серебра. Он более светлый, чем золото, из него в древности изготавливали различные предметы.

Самые ранние разработки крупных месторождений велись в восточной части Малой Азии. Постепенно самородное серебро

исчерпалось, и пришло время извлекать его из различных руд. Около V в. до н. э. началась разработка серебряно-свинцовых минералов в Греции на Лаурионских рудниках. Основное количество серебра получали из галенита (сульфид свинца PbS), содержащего примеси этого металла. Серебро выплавляли из галенита, используя процесс купеляции: руда помещалась на слой костной муки и нагревалась, при этом все примеси окислялись и всплывали, свинец поглощался костной мукой, а металлическое серебро оставалось в свободном виде.

Во многих культурах серебро считалось магическим металлом, для его обозначения долгое время использовали астрологический знак – лунный серп. В Византии серебро вместе с золотом были священными металлами. Увлечение серебряными изделиями в античной Греции, в Римской империи, на Востоке было настолько велико, что иногда стоимость серебра была выше стоимости золота.

В XI в. во всем мире возник «серебряный» кризис: государственные запасы пополнялись не за счет добычи нового серебра, а за счет его передела во время многочисленных войн. В напряженное для государства время предметы из драгоценных металлов переплавлялись на монеты. В XVI в. в Латинской Америке испанцы открыли новые рудники, и серебро потекло в Европу. В России до XVIII в. не было масштабной добычи серебра, серебряные предметы делали из монет западноевропейского происхождения, собственные месторождения начали разрабатывать лишь в XVIII в.

На латыни серебро именуют *argentum* (от греч. *argos* – белый, блестящий). С этим словом связана одна интересная деталь. Некоторые химические элементы получили имя по названиям стран: например, германий, франций, полоний (Польша), галлий (Франция) и др. В случае серебра – ситуация прямо противоположная: Аргентина – страна, получившая название по известному ранее элементу. В очерках первых испанских завоевателей Южной Америки упоминается некая легендарная страна, богатая серебром, – Сьерра-дель-Плата (от исп. *sierra* – горный хребет,

plata – серебро), со временем эта страна получила соответствующее латинское название.

На сегодняшний день практически все запасы самородного серебра исчерпаны, и его добывают при комплексной переработке полиметаллических руд, содержащих свинец, медь и цинк.

Серебро «умеет» многое

В Средние века серебро было традиционным материалом для изготовления посуды, предметов утвари и украшений. Также оно наряду с золотом и медью было одним из основных монетных металлов. С инженерной точки зрения серебро, подобно золоту, долгое время считалось, образно говоря, бесполезным металлом, практически не влиявшим на технический прогресс, в отличие от меди и железа, которые служили исходным материалом для изготовления различных орудий труда и инструментов, что оказало громадное влияние на развитие цивилизации. Со временем ситуация постепенно менялась, и были найдены разные области применения серебра.

Благодаря серебру в середине XIX в. возникла фотография, поскольку галогениды серебра обладают высокой светочувствительностью. Не менее значимо изготовление зеркал с отражающей поверхностью из тонкого слоя этого металла.

Серебро – лучший электропроводник, кроме того, оно обладает высокой стойкостью к окислению кислородом при обычных условиях и потому его применяют в электротехнике и электронике для покрытия ответственных контактов. Его также используют при изготовлении катодов в гальванических элементах (батареях), в производстве серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторных батарей.

Йодид серебра незаменим при управлении погодой («разгон облаков»): в присутствии даже ничтожных количеств AgI в облаках образуются крупные водные капли, которые выпадают в виде дождя.

Мелкодисперсное серебро обладает дезинфицирующим действием, его применяют для стерилизации питьевой воды (фильтры, содержащие «посеребренный» активированный уголь), а также для изготовления медицинских препаратов – протаргола, ляписа.

Содержание серебра в земной коре сравнительно невелико – 70 мг/т, и потому его широкое использование быстро привело к дефициту. Еще в первой половине XIX в. были найдены материалы, способные заменить столовое серебро, – это сплавы, например мельхиор, на основе меди и никеля с разными добавками (цинк, железо, марганец).

Современное развитие техники привело к заметной экономии серебра. Взамен серебряных зеркал стали использовать алюминий, нанесенный на стекло вакуумным напылением. Громадный расход серебра на изготовление фотоматериалов резко снизился при появлении цифровой фотографии.

Серебряное великолеpie

Серебро до сих пор незаменимо именно в тех областях человеческой деятельности, с которых, собственно говоря, и началось его использование: изготовление бытовых предметов и ювелирных украшений. Оно необычайно пластично – из 1 г серебра можно вытянуть тончайшую проволочку длиной в сотни метров, пригодную для изготовления легких кружевных узоров, так называемой скани. Свободное пространство в переплетениях узоров часто заполняли цветной эмалью (рис. 8.33 и 8.34).



Рис. 8.33. СЕРЕБРЯНАЯ ШКАТУЛКА,
СКАНЬ



Рис. 8.34. СЕРЕБРЯНАЯ ВАЗА, СКАНЬ,
ЭМАЛЬ

У серебра высокая ковкость, гибкость, оно легко полируется, из него можно отливать объемные скульптурные изделия, точно передающие мельчайшие детали литейной формы.

С помощью стального резца на поверхность серебра легко наносятся различные орнаменты, оно хорошо воспринимает мельчайшие штрихи чеканки и гравировки. Таким видам отделки часто сопутствовала чернь – это особый сплав, состоящий из серебра, меди (или олова), свинца и серы в определенных пропорциях, который наносили после гравировки в углубленные места для получения контрастного рисунка (рис. 8.35).



Рис. 8.35. СЕРЕБРО С ЧЕРНЬЮ

С древнейших времен серебро золотили, выделяя отдельные элементы нанесенного на поверхность рисунка. Сначала проводили золочение тончайшими листочками (сусальное золото), затем амальгамой (сплав ртути и золота), а с XIX в. – гальваническим способом.

Исключительно широкий набор различных приемов обработки серебра обеспечил ему широкое применение для изготовления высокохудожественных произведений, которые были почитаемы и любимы во все времена и у всех народов. На рисунке 8.36 показаны «художественные возможности» серебра на примере некоторых антикварных изделий из коллекций различных музеев.

Формы посуды и бытовых предметов весьма традиционны и мало менялись со временем, зато украшающий их орнамент менялся постоянно, отражая смену художественных вкусов. Например, строгий стилизованный растительный орнамент на рубеже XVII–XVIII вв. постепенно сменился сложными узорами с включением птиц, лесных зверей и мифологических героев. Источником орнамента служило традиционное народное изобразительное искусство. Поэтому в разных странах стиль украшений изделий из

серебра заметно отличался.



Рис. 8.36

Всевозможные стили и вкусы определяли свою эстетику серебра: например, французскому серебру было свойственно сочетание гладкой белой поверхности и «сахарной» фактуры. Английское серебро было блестящим. Древнерусское серебро не знало жесткой полировки, цвет его был приглушенным.

Слитки серебра издавна служили торговым эквивалентом, наряду с золотом и медью оно было одним из основных монетных металлов. Чистое серебро – весьма мягкий металл, поэтому со времен глубокой древности серебряные изделия и монеты изготавливали из сплава серебра с медью. Такой сплав обладает заметной твердостью. Медь не изменяет цвета серебра, пока ее содержание не превышает 40–50 %; при большем содержании сплав приобретает желтоватый цвет. Содержание серебра в 1000 весовых частях сплава называют пробой, которая обычно выражается трехзначным числом. Например, проба 875 означает, что в 1000 г сплава содержится 875 г серебра.

Само слово «серебро» звучное и привлекательное, вызывает приятные ассоциации, и потому не удивительно, что его используют в качестве эпитета (серебристый звук трубы или колокольчика, Серебряный век в российской поэзии и др.). Существуют музыкальные группы, использующие в названии коллектива это

слово: например, российская музыкальная поп-группа «Серебро» и украинская музыкальная рок-группа (г. Николаев) с таким же названием.

Химия серебра

Сравнительно высокая химическая стойкость серебра позволила отнести его к благородным металлам. В сухом воздухе без агрессивных агентов при обычной температуре серебро покрывается слоем оксида толщиной 10–12 ангстрем (1 ангстрем = 10^{-10} м). Таким образом, серебро, находящееся в чистом сухом воздухе, покрывается бесцветной пассивной пленкой, не приводящей к изменению его внешнего вида. Серебро не взаимодействует с соляной и разбавленной серной кислотой даже при нагревании. Однако существует определенная группа химических реагентов, активно воздействующих на серебро. Оно легко реагирует с сероводородом, при этом на поверхности образуется тончайшая пленка сульфида (рис. 8.37).

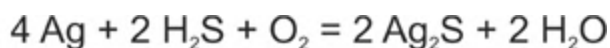


Рис. 8.37

Источником сероводорода в воздухе городов могут быть продукты разложения белковых соединений, резиновые изделия, а также некоторые полимеры. Серебро также темнеет при соприкосновении с веществами, содержащими серу: например, яичным белком, шерстью и др.

Постепенно пленка сульфида утолщается, темнеет, становится коричневой, а потом черной. В результате многие декоративные серебряные изделия покрываются красивой чернью в углублениях рельефа, что хорошо подчеркивает его выразительность. Это привело к тому, что со временем для усиления привлекательности

изделия и придания ему состарившегося вида начали производить искусственное чернение (патинирование). В отличие от упомянутого ранее чернения с помощью специального сплава, использовали полисульфид калия, в результате на поверхности серебра образуется черная пленка сульфида Ag_2S .

Потемневший за счет естественных процессов внешний вид неустойчив, постепенно при хранении вся поверхность металла становится тусклой, серой, иногда с цветами побежалости – первой стадией образования темного слоя, или покрывается пятнами, привлекательность черненого рельефа заметно снижается, причем этот процесс идет довольно быстро. Известно, например, что владельцы, обладавшие большими коллекциями таких изделий, держали специальную прислугу для чистки серебра. В основном чистили серебро механическими способами, например замшей, позже стали использовать мел.

Помимо сероводорода на серебро действует также и хлор, вызывая его потускнение; в этом случае пленка содержит хлорид серебра белого цвета (так называемое роговое серебро) (рис. 8.38).

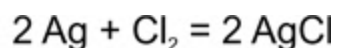


Рис. 8.38

Озон как сильный окислитель также вызывает потускнение серебра вследствие образования оксида Ag_2O .

Существуют и иные реагенты, активно взаимодействующие с серебром. В быту соприкосновение с ними почти исключено, и они представляют интерес для различных химических превращений серебра. Наиболее известный реагент для «растворения» серебра – крепкая азотная кислота (рис. 8.39).



Рис. 8.39

Концентрированная серная кислота взаимодействует с серебром только при нагревании (рис. 8.40).



Рис. 8.40

Горячий водный раствор цианида калия при доступе воздуха растворяет металлическое серебро, образуя растворимую в воде двойную соль (рис. 8.41). Эту реакцию прежде использовали для извлечения серебра из руд.

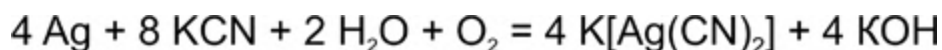


Рис. 8.41

Поверхность серебряных предметов, долго пролежавших в земле и найденных в результате археологических раскопок, всегда содержит налет сульфида серебра Ag_2S , а также хлорида серебра AgCl , который образуется при совместном действии NaCl , содержащегося в почвенных водах, в присутствии кислорода и углекислого газа (рис. 8.42).

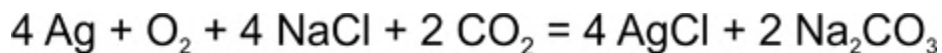


Рис. 8.42

Восстановление серебряных изделий разработано весьма детально. При реставрации археологического серебра вначале удаляют AgCl действием концентрированного водного раствора NH_3 ,

а затем обрабатывают водным раствором двойной соли тиосульфата натрия и тиосульфата закиси меди $4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, легко растворяющим сульфид серебра Ag_2S .

Существует большой набор методик, как химических, так и электрохимических, для реставрации и очистки серебряных предметов, что позволяет вернуть старинным изделиям прежний вид. Такие сложные проблемы, какие возникают при реставрации медных или железных изделий, в случае серебра отсутствуют. Основные трудности возникают на другом этапе: реставрированные экспонаты обычно попадают в музеи, и тут возникает целый комплекс проблем, связанных с консервацией, т. е. сохранением результатов реставрации при экспозиции.

Для защиты музейных экспонатов из серебра от потемнения иногда применяют покрытие покровными лаками. Однако при этом заметно изменяется внешний вид серебряной поверхности, нанесение лака кистью дает неравномерное по толщине покрытие, кроме того, защитные свойства лака невелики. Другой способ защиты серебряных изделий – пассивирование в хроматном растворе. Для этого хорошо очищенное изделие погружают при комнатной температуре на 20 минут в слегка подкисленный 1 %-ный водный раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В результате образуется тонкая пленка $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, которая препятствует потемнению, но только на некоторое время. Все эти приемы не позволяют полностью решить комплекс проблем, связанных с сохранением серебряных экспонатов. Решение этой задачи стало предметом специальных исследований.

Агрессивное окружение музейных экспонатов

Задача музейных экспозиций серебра – показать его особенности, стиль и эстетику. Укоренилась привычка видеть серебро темным, считая, что такой внешний вид соответствует древнему происхождению вещей. Иногда восторгаются образовавшимися цветами побежалости (рис. 8.43).

С точки зрения историков, признак древности не чернота, а прежде всего стиль украшений и технические приемы обработки. Потемнение может образоваться за короткое время при загрязненности воздуха или неправильном хранении, т. е. оно не свидетельствует о древности предмета.



Рис. 8.43. ЧЕРНЫЕ ПЯТНА СУЛЬФИДА СЕРЕБРА НА СТАРОЙ МОНЕТЕ

До сих пор при обсуждении условий хранения экспонатов из металлов учитывали лишь температуру и влажность в помещении или в витрине. Современные реставраторы сосредоточили внимание на другом факторе: роли агрессивных веществ, выделяющихся при старении различных материалов, находящихся в замкнутом пространстве рядом с серебром.

Первый барьер защиты экспонатов – музейное оборудование, в котором создается оптимальный микроклимат. Однако герметичные

витрины с контролируемой инертной атмосферой – оборудование уникальное и редко доступно музеям, поэтому необходимо было искать иные пути решения проблемы.

Основное оборудование в музее – экспозиционные витрины и шкафы, в которых хранят экспонаты. Для предотвращения попадания извне вредных веществ в пространство, где находится серебро, используют различные фильтры, но оказалось, что это лишь частичное решение проблемы.

Кроме загрязнений в атмосфере на серебро оказывают воздействие газообразные вещества, выделяемые веществами, которые окружают сам объект. Материалы витрин, герметики, уплотнители, краски, ткани и другие материалы, используемые в музейном помещении и оборудовании, могут выделять коррозионно-активные вещества. Кроме того, при естественном распаде серосодержащих органических веществ образуется сернистый газ SO_2 , в некоторых случаях возможно также образование газообразного сероводорода H_2S . Таким образом, серебряные экспонаты оказываются окруженными «толпой» реагентов, выделяющих агрессивные вещества.

Эффективная защита возможна

Вначале было решено определить влияние загрязненности окружающей среды. С этой целью в витринах или в шкафах хранилища были развешены образцы – зачищенные механически и обезжиренные кусочки серебра, состояние которых постоянно контролировали. Если среда была загрязнена, то потемнение наступало достаточно быстро. Такие испытания были проведены в Государственной Третьяковской галерее, в Оружейной палате Московского Кремля, в Суздальской золотой кладовой, в Государственном музее искусства народов Востока и других музеях. В результате удалось установить, в каких именно витринах присутствует агрессивная среда.

Следующий этап – поиск способов, нейтрализующих вредное действие серосодержащих веществ. Для защиты музейных изделий из серебра от потемнения был разработан подход, основанный на эффективной очистке воздушной атмосферы от вредных веществ в непосредственной близости от экспоната. В случае массового применения такого метода необходимо очищать атмосферу в каждой отдельной музейной витрине, однако сама процедура очистки очень проста. В качестве химических соединений, способных быстро и необратимо поглощать вредные газообразные серосодержащие вещества, использовали карбонаты серебра и свинца Ag_2CO_3 , PbCO_3 , а также оксид серебра Ag_2O .

Химические реакции, в которых участвуют Ag_2CO_3 , PbCO_3 и Ag_2O , приводят к поглощению из газовой фазы сероводорода, а также практически всех летучих веществ кислотной природы (рис. 8.44).

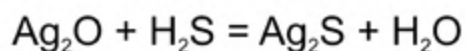


Рис. 8.44

При использовании таких поглотителей никаких изменений во внешнем виде серебряного изделия не наблюдалось в течение длительного времени, а при отсутствии поглотителей – постепенное потемнение наблюдалось.

Разработанный метод прост в применении, высокоэффективен, дешев, безопасен для человека и металлических изделий. Естественно, емкости с поглощающими веществами располагают таким образом, чтобы они были практически незаметны и не отвлекали внимания от основной экспозиции (рис. 8.45).

Таким образом удалось решить одну из многих проблем при сохранении произведений искусства. Все подобные исследования дают возможность современному поколению познакомиться с

уровнем культуры и мастерства (часто необычайно высокого) предыдущих эпох.



Рис. 8.45

9

Давайте улыбнемся

Улыбка – понятие растяжимое.

ИЗ ЗАКОНОВ МЕРФИ

Казалось бы, химия – серьезная наука, не допускающая шуток, однако сами химики не упускают случая рассказать о некоторых результатах в развлекательной и забавной форме.

Автор книги полагает, что после вдумчивого чтения предыдущих глав следует немного расслабиться и улыбнуться.

Неувядающая таблица

В учебниках химии, школьных химических кабинетах, аудиториях и лабораториях химических вузов вы обязательно увидите таблицу Менделеева. Тот, кто начинает знакомиться с химией, воспринимает эту таблицу, скорее всего, как некую унылую инвентарную ведомость, в ячейках которой размещены какие-то символы и цифры. Со временем каждый постепенно узнает, что Д.И. Менделееву удалось свести воедино и найти объединяющую закономерность для химических элементов, т. е. тех «кирпичиков», из которых собран весь окружающий мир. Менделеев сформулировал торжественно звучащий периодический закон химических элементов, графическим выражением которого и служит эта таблица.

Показанная на рисунке 9.1 таблица отличается тем, что в ней помещен портрет Д.И. Менделеева не в виде почтенного седовласого старца, а в том возрасте, когда он создал эту таблицу, т. е. в 1869 г. Между прочим, давно замечено, что все значительные открытия совершаются учеными, как правило, до 35 лет.

Сама таблица немного несимметричная и, можно сказать, некрасивая: сверху торчат два небольших рожка (водород и гелий), под ними провал, в котором находятся пояснения к тем числам, которые расположены внутри каждой клетки, под таблицей расположены еще какие-то ряды, да и раскраска рядов выглядит немного загадочной.

Всего подобных таблиц создано несколько сотен. Естественно, в них находятся те же элементы, что и в прямоугольной таблице. Принцип раскраски ячеек, объединяющий элементы с похожими химическими свойствами, тот же самый, т. е. никакой новой информации в них нет, но их авторы, вероятно, полагали, что такими модификациями будет удобнее пользоваться, а может быть, им хотелось создать что-то эстетически более привлекательное. Все эти упражнения оказались напрасными, общепринята и повсеместно используется прямоугольная таблица. Именно ее несколько несимметричная «рогатая» форма делает силуэт таблицы мгновенно узнаваемым. Прямоугольный вариант таблицы охотно используют в дизайне одежды, посуды, хозяйственных сумок, ковриков для компьютерной мыши, занавесок, мебели, а также в отделке зданий (рис. 9.3).



Рис. 9.3

Существуют таблицы, где элементы показаны именно так, как они выглядят в реальности, а элементы, названные именами ученых, представлены соответствующими портретами (рис. 9.4).

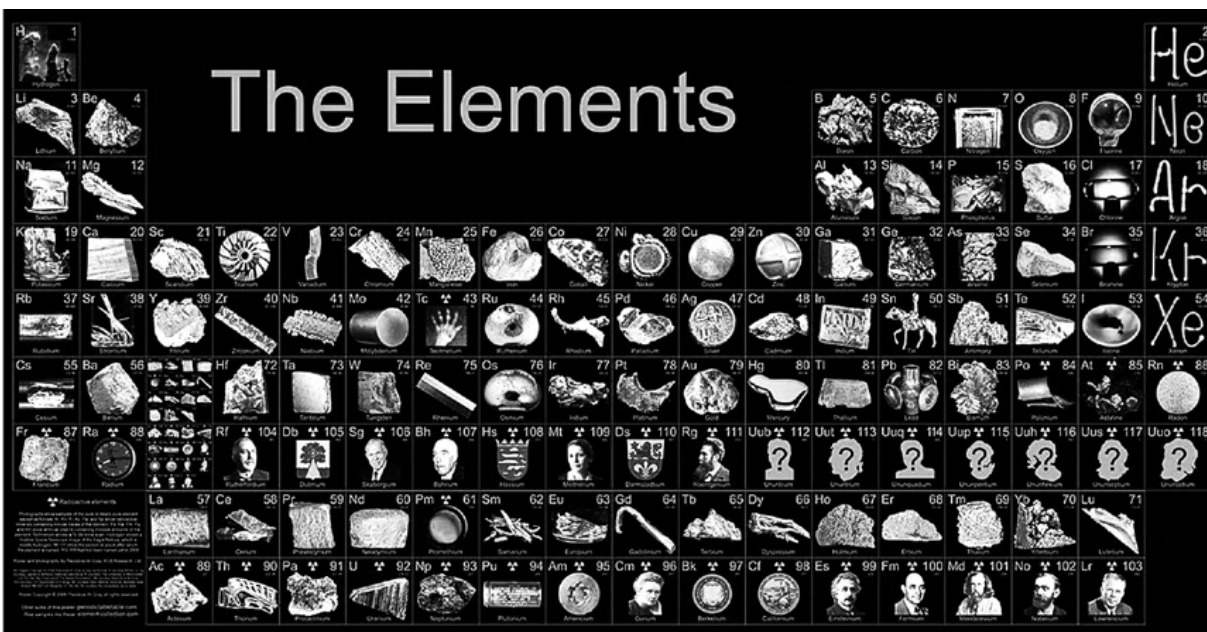


Рис. 9.4

Интересна таблица, где химические элементы отмечены флагами тех стран, где они были открыты, при этом флаг России использован десять раз – это элементы № 44, 102, 104, 106, 113–118 (рис. 9.5).














Elements & Country of Discovery																					
1 H	<div><div>UK 23</div><div>Sweden 19</div><div>Germany 19</div><div>U.S.A. 17</div><div>France 17</div><div>Russia 6</div><div>Austria 2</div></div>																2 He				
3 Li	4 Be	<div><div>Denmark 2</div><div>Spain 2</div><div>Swit. 2</div><div>Finland 1</div><div>Italy 1</div><div>Romania 1</div></div>														5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg															13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uuo	116 Lv	117 Uus	118 Uuo				
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu								
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr								

Рис. 9.5

В виде менделеевской таблицы изготавливают даже плакаты, где представлены, например, коллекция эстампов, портреты исполнителей музыки в стиле техно или герои популярных японских мультфильмов. Подобных примеров великое множество, впрочем, ее строгий классический вид пользуется постоянным спросом у любителей кроссвордов, поскольку в них часто упоминается какой-нибудь химический элемент.

От забавы к известности

*Всю жизнь человек добивается
известности,
чтобы его узнавали на улице, а потом
ходит в темных очках,
чтобы никто из встречных его не узнал.*

ЭДМУНД УИЛСОН

Существует пример, когда минимальное знание химии, дополненное фантазией, привело к популярности. В работе химика часто помогают пластмассовые модели атомов, которые можно соединять палочками, играющими роль химических связей. Число углублений у шарика, в которые вставляются палочки, соответствует валентности атома: у углерода таких углублений четыре, у азота – три, у кислорода – два. Расположены они таким образом, чтобы соединяющие палочки располагались под теми углами (так называемые валентные углы), которые соответствуют большинству реальных молекул. Для соединения двух атомов углерода двойной связью используют изогнутые палочки либо гибкие пружинки (рис. 9.6).

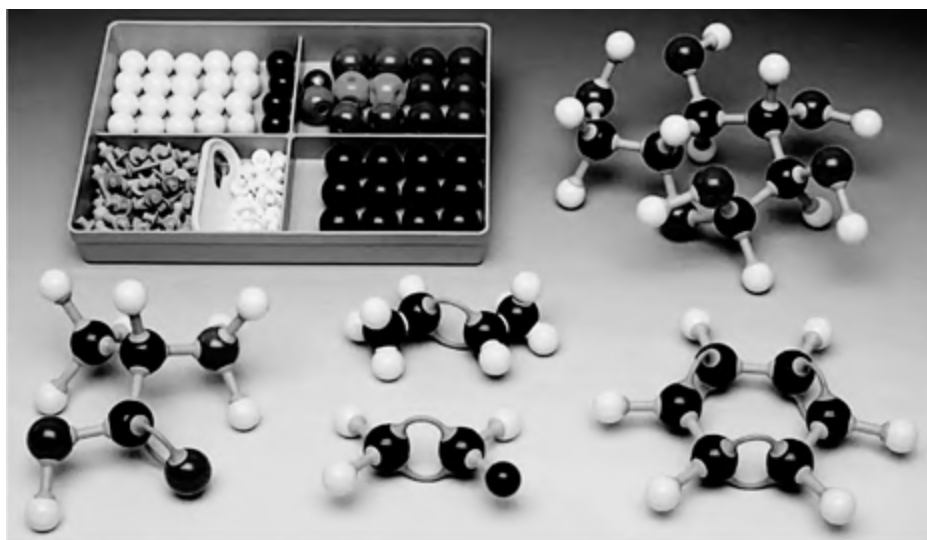


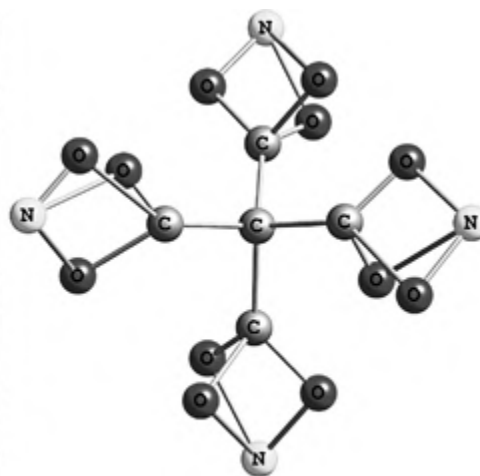
Рис. 9.6

Для окраски наиболее употребимых элементов используют цвета, ставшие общепринятыми: углерод – черный, водород – белый, кислород – красный, азот – синий, хлор – зеленый, сера – желтая. Окраска остальных элементов произвольная. Используя эти модели, можно увидеть, как именно выглядит молекула, что особенно удобно в тех случаях, когда соединение пока не получено.

Преподаватель химии Кеннет Бур из г. Канзас-Сити, США, предложил пятиклассникам собрать из набора цветных шариков произвольные молекулы. Школьница Клер Лайзен, стараясь получить изящную симметричную конструкцию, неожиданно собрала интересную молекулу, состоящую из атомов углерода, кислорода и азота (рис. 9.7).



Рис. 9.7



Преподавателю эта молекула показалась интересной, и он переслал по электронной почте снимок полученной конструкции своему приятелю – профессору химии Роберту Цельнеру – с просьбой выяснить, известно ли такое соединение химикам. Оказалось, что такое соединение в литературе не описано, однако профессор Цельнер на этом не остановился. Он решил выяснить ожидаемые свойства этого вещества. Такое возможно, поскольку компьютерное моделирование позволяет определить некоторые свойства полученных еще веществ. И в итоге установил, что молекула напряжена, неустойчива и, скорее всего, склонна к быстрому распаду, что позволяет рассматривать ее в перспективе как новое взрывчатое вещество. Результаты он опубликовал в научном журнале *Computational and Theoretical Chemistry* («Вычислительная и теоретическая химия»), включив в число соавторов преподавателя химии Кеннета Бура, а также его ученицу Клер Лайзен. Таким образом, у десятилетней школьницы появилась статья в серьезном химическом журнале. Это заметили некоторые средства массовой информации, в теленовостях одного из американских каналов был даже показан видеоролик с участием Клер Лайзен, где также упомянули публикацию в журнале. В конце

2014 г. об этом факте рассказали некоторые российские СМИ, и известность Клер Лайзен вышла за пределы США.

В описанном событии присутствует некоторая доля мягкой улыбки: серьезное открытие не состоялось, но участие школьницы в этой истории сделало ситуацию рекламно заметной, теплой и доброжелательной.

Еще одна забавная деталь: некоторые журналисты в комментариях к событию отметили, что школьница предложила новый химический аккумулятор энергии. Этим термином обычно обозначают предмет, который постепенно отдает накопленную энергию по мере необходимости, но взрывчатое вещество аккумулятором энергии, как правило, не называют.

История имела продолжение: спустя некоторое время к изучению новой молекулы подключились сотрудники научно-исследовательской лаборатории BBC США, которые опубликовали результаты в журнале *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* («Ракетное топливо, взрывчатые вещества, пиротехника»). Они подробнее изучили ожидаемые свойства нового вещества, причем предложили для него сокращенное обозначение CLL-1 (первые буквы имени и фамилии Клер Лайзен в английском написании). С помощью расчетов удалось определить температуру разложения, скорость детонации и возникающее при этом давление. Значения оказались близки к тем, которые установлены для широко известного взрывчатого вещества гексогена, но CLL-1 имеет более низкую стабильность.

Можно не сомневаться, что химики, изучающие взрывчатые вещества, способны нарисовать или собрать из шариков множество структур с интересными предполагаемыми свойствами, и потому едва ли кто-то начнет синтезировать молекулу, собранную К. Лайзен из шариков, поскольку очевидных преимуществ у этого соединения нет. Тем не менее вариант, случайно найденный школьницей, придал истории привлекательность, и потому серьезные химики посчитали

возможным сделать приветливый жест, выразив свое доброе расположение Клер Лайзен.

Все рассказанное открывает простор для творчества. Разумеется, случайно найти что-то действительно важное маловероятно, однако попробовать все же стоит. Пластмассовые наборы из цветных шариков довольно редки в химических кабинетах, но существует удобная замена. В интернете имеются в свободном доступе химические 3D-моделирующие программы, которые позволяют собирать цветные шарики – атомы, соединяя их стерженьками – химическими связями (рис. 9.8).

Программа может сама подравнять молекулу, установив правильные длины связей и валентные углы. Только не забывайте поглядывать в учебник, чтобы соблюдать правила валентности: например, к углероду можно присоединять четыре палочки, но не пять или шесть. Не старайтесь собирать сложное «ветвистое дерево», молекула должна быть компактна и, желательно, симметрична. Покажите результат преподавателю химии, и, как знать, может быть, вас ждет известность не меньшая, чем у американской школьницы.

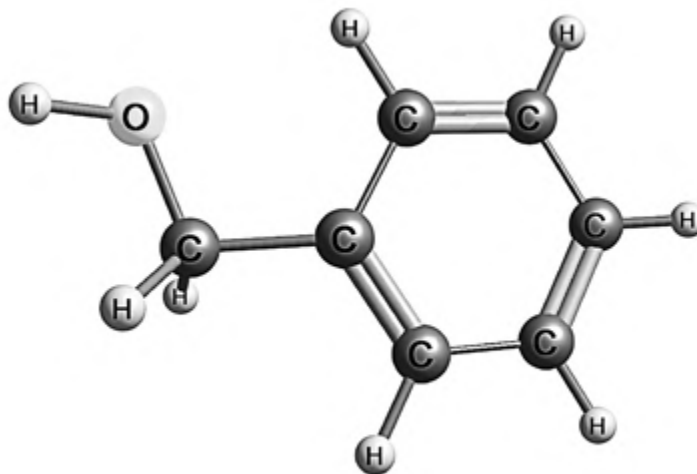


Рис. 9.8

Не только химия открывает энтузиастам путь к открытиям: например, 10-летняя Кэтрин Аврора Грей, проживающая в канадском городе Фредериктоне в провинции Нью-Брансуик, открыла неизвестную прежде сверхновую звезду в созвездии Жирафа Северного полушария.

Сверхновые звезды развиваются в короткий промежуток времени, их блеск в течение нескольких суток увеличивается более чем в тысячу раз, заканчивают они свое существование взрывом. Кэтрин просматривала фотоснимки космического пространства, полученные в обсерватории ее отцом, астрономом-любителем. Она сопоставила снимки, сделанные прежде, с более поздними фотографиями, и обнаружила сверхновую звезду, которая теперь получила название Supernova 2010lt.

Наши чертоги

Тот дом хорош, где хороши обитатели.

ДЖОРДЖ ГЕРБЕРТ

Школьные учебники химии, справочники, пособия, учебники для студентов вузов, солидные монографии, научные статьи полны (или даже переполнены) сведениями о том, как устроены молекулы различных веществ и каким способом можно их получить. Гораздо реже можно встретить описание тех приборов, в которых получают эти соединения. Предполагается, как само собой разумеющееся, что если описана методика синтеза, то грамотный химик сам сумеет собрать нужный прибор. Это действительно так, впрочем, некоторые намеки на то, каким должен быть прибор, в методиках иногда присутствуют.

Но совсем не уделяется внимание тому, где именно совершаются все химические работы, т. е. описанию лаборатории. С точки зрения химика, ничего привлекательного в таком помещении нет, все самое интересное происходит в реакционном сосуде. Если какой-либо популярный журнал или научное издательство попросит авторитетного химика прислать фотографию, он, скорее всего, пришлет копию снимка на паспорт (похожего на те, которые именуют «Их разыскивает полиция»), в крайнем случае сфотографируется в своем рабочем кабинете у стола, заваленного бумагами, либо на фоне персонального компьютера. Согласитесь, что это полностью обезличивает профессию, точно так же можно сделать снимок на фоне дачного домика или личного автомобиля.

Тем не менее лабораторное помещение, где химики проводят основное время, вполне заслуживает внимания. Уважительный интерес можно встретить не у химиков, а у тех, кто пытается

рассказать о химиках, – у журналистов, фотокорреспондентов или телеоператоров. Они всегда стараются сделать снимок или видеорепортаж на фоне сложных стеклянных приборов и непременно с булькающими в них цветными жидкостями. Если люди, далекие от химии, видят в обстановке лаборатории некую привлекательность, то, может быть, и химикам следует иногда взглянуть свежим взглядом на окружающее их пространство. Особенно интересно посмотреть, как это пространство менялось со временем.

Предшественница химии

Известно, что алхимия ставила своей целью получение золота из неблагородных металлов – ртути, меди, свинца и др. Дополнительной задачей было получение некоего философского камня, который, как полагали, позволит осуществить любые превращения веществ. По существу, алхимия была предшественницей всей современной химической науки. Пытаясь решить основную задачу, алхимики проводили множество различных опытов и накопили большое количество сведений о свойствах разнообразных веществ. Полученные знания оказались достаточно ценными независимо от основной цели. Алхимики изучили многие свойства известных в то время металлов – золота, серебра, олова, свинца, меди, железа и ртути. Во второй половине VIII в. были уже освоены такие химические процедуры, как растворение солей, фильтрование растворов, кристаллизация из растворов, перегонка жидкостей при нагревании, обжигание известкового камня с получением негашеной извести, плавление и сплавление металлов. Было освоено получение уксусной кислоты перегонкой прокисшего виноградного вина. При нагревании смеси трех солей – селитры, купороса и квасцов – с последующей отгонкой была получена жидкость, способная растворять серебро, медь, свинец (азотная кислота – HNO_3). При добавлении к смеси

этих солей нашатыря (NH_4Cl) получалась жидкость, названная «царской водкой» из-за ее способности растворять золото (смесь соляной и азотной кислоты). Множество опытов проводилось с самородной серой, были получены сульфиды всех доступных металлов и описаны их свойства.

Рисунки в сохранившихся рукописях показывают, что основной процедурой было нагревание, позволявшее проводить дистилляцию (перегонку).

Такие рисунки можно условно рассматривать как иллюстрации к публикациям, они добросовестно изображают используемое оборудование, но не более того. Обстановку в самой лаборатории взяли на себя труд изобразить профессиональные художники.

Во все времена непосвященные люди воспринимали химию как некое колдовство или шаманство, что неизбежно сопровождалось удивлением и уважением. Всегда находились те, кто старался запечатлеть алхимиков и ту обстановку, в которой они свершают свое таинство. Благодаря этому мы имеем возможность познакомиться с сохранившимися гравюрами и живописными полотнами. На гравюрах (рис. 9.9) центральное место, как правило, занимают очаг или раздуваемая специальными мехами жаровня. У главного алхимика обычно несколько помощников, поддерживающих огонь, смешивающих и измельчающих вещества, сам маэстро показан погруженным в чтение алхимического трактата. Обычно всюду царит беспорядок, на полу разбросана различная утварь, при внимательном рассмотрении можно заметить простейшие измерительные приборы – песочные часы или чашечные весы, кроме того, видны неременные реторты. Реторта – универсальный прибор алхимиков, предназначенный для различных химических операций: перегонки, разложения, сплавления при высокой температуре. Долгое время реторта служила общепринятым символом химии.

На некоторых гравюрах (рис. 9.10) чувствуется отчетливое ироническое отношение автора к алхимику.



Рис. 9.9. ВАН ДЕР СТРЕЙТ (КОНЕЦ XVI В.)



Рис. 9.10. ХАНС ВАЙДИЦ (НАЧАЛО XVI В.)

Гораздо более детально внутреннее убранство лаборатории передавали живописцы, которые в определенный момент почувствовали, что алхимическая лаборатория и связанное с ней нетерпеливое ожидание получить золото – прекрасный сюжет для

картины. Основное внимание художника, естественно, было сосредоточено на тех эмоциях, которые владеют изображаемым лицом, однако давняя традиция многих художников – быть точными в деталях – позволяет нам рассмотреть всю обстановку. Алхимик, как правило, окружен различными символическими предметами (череп, глобус, подвешенное к потолку чучело животного), которые должны были помочь в поисках философского камня, а заодно произвести впечатление на непосвященных. Как в нынешние времена, так и ранее, экспериментальные работы чередовались с чтением «научной» литературы, в те времена ее заменяли алхимические трактаты (9.11).

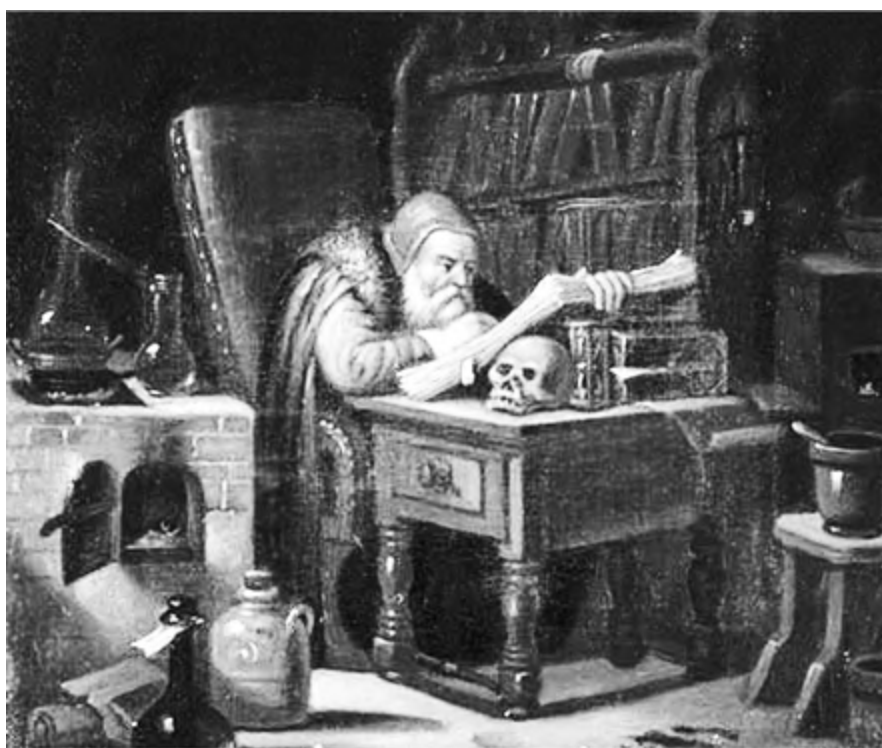


Рис. 9.11. ЧАРЛЬЗ МЕЕР УЭББ (СЕРЕДИНА XIX В.)

Временами в лаборатории работала целая артель энтузиастов, которая под руководством «маэстро» проводила дистилляцию, измельчение веществ в ступке, прокаливание, отжимание под

прессом и многое другое. На некоторых картинах показана печь алхимика, имеющая высокий свод, что представляло собой, по существу, прообраз вытяжного шкафа, удаляющего из помещения продукты реакции с неприятным запахом (рис. 9.12).



Рис. 9.12. Адам Мак Лин (середина XVII в.)

Не остались в стороне яркие и драматические моменты в работе алхимиков – вспышки, взрывы, получение светящегося белого фосфора (рис. 9.13).

Мучительные попытки получить золото часто приводили алхимиков к разочарованию. Обломки битой посуды и обилие бесполезных трактатов дополняют на рисунке 9.14 обстановку безысходности.



Рис. 9.13. ГУСТАВ ВАН БЕНТУМ (XVII в.)

Далеко не все живописцы старались точно воспроизвести детали окружающей обстановки. Увлеченные эмоциональной стороной сюжета и желанием создать красочное полотно, они дополняли картину яркими покрывалами, гардинами, мало соответствующими обстановке лаборатории алхимика, жившего чаще всего в бедности.



Рис. 9.14. МАТЕУС ВАН ГЕЛЬМОНТ (СЕРЕДИНА XVII В.)

Некоторые алхимики пользовались финансовой поддержкой состоятельных особ, жаждавших заполучить синтетическое золото; естественно, такие «спонсоры» периодически навещали алхимиков с проверкой (рис. 9.15–9.16).

Упадок алхимии начинается с XVI в., в конце XVII в. она практически исчезла как научное направление, но алхимические сюжеты еще долгое время вдохновляли живописцев.

Заканчивая рассказ об алхимиках, отметим, что синтетическое золото все же получено, но только с помощью не химических, а ядерных реакций. Теоретически эта задача несложная, необходимо взять ядро ртути – ближайшего соседа золота – и понизить его заряд на единицу, т. е. удалить из ядра один протон.

Известны процессы, когда ядро бомбардируют нейтронами, в результате ядро выбрасывает протон и электрон, и заряд ядра понижается на единицу. Тем не менее теоретическая возможность и ее реальное воплощение – не одно и то же, задача оказалась совсем не такой простой, как виделось вначале.



Рис. 9.15. Дж. Зоффани (вторая половина XVIII в.)

Опыты продемонстрировали, что при облучении ртути быстрыми нейтронами образуются сразу три изотопа золота: ^{198}Au , ^{199}Au и ^{200}Au ; напомним, что изотопы отличаются содержанием нейтронов в ядре, но по химическим свойствам это тот же самый элемент. Все образующиеся изотопы золота радиоактивны, т. е. неустойчивы, и в течение нескольких часов или дней, испуская бета-лучи, превращаются в устойчивые изотопы ртути. Естественно, такое золото никого, кроме ученых, не интересует. Оказалось, что природное золото содержит всего один изотоп ^{197}Au , устойчив только он, что и позволило ему сохраниться в земной коре.

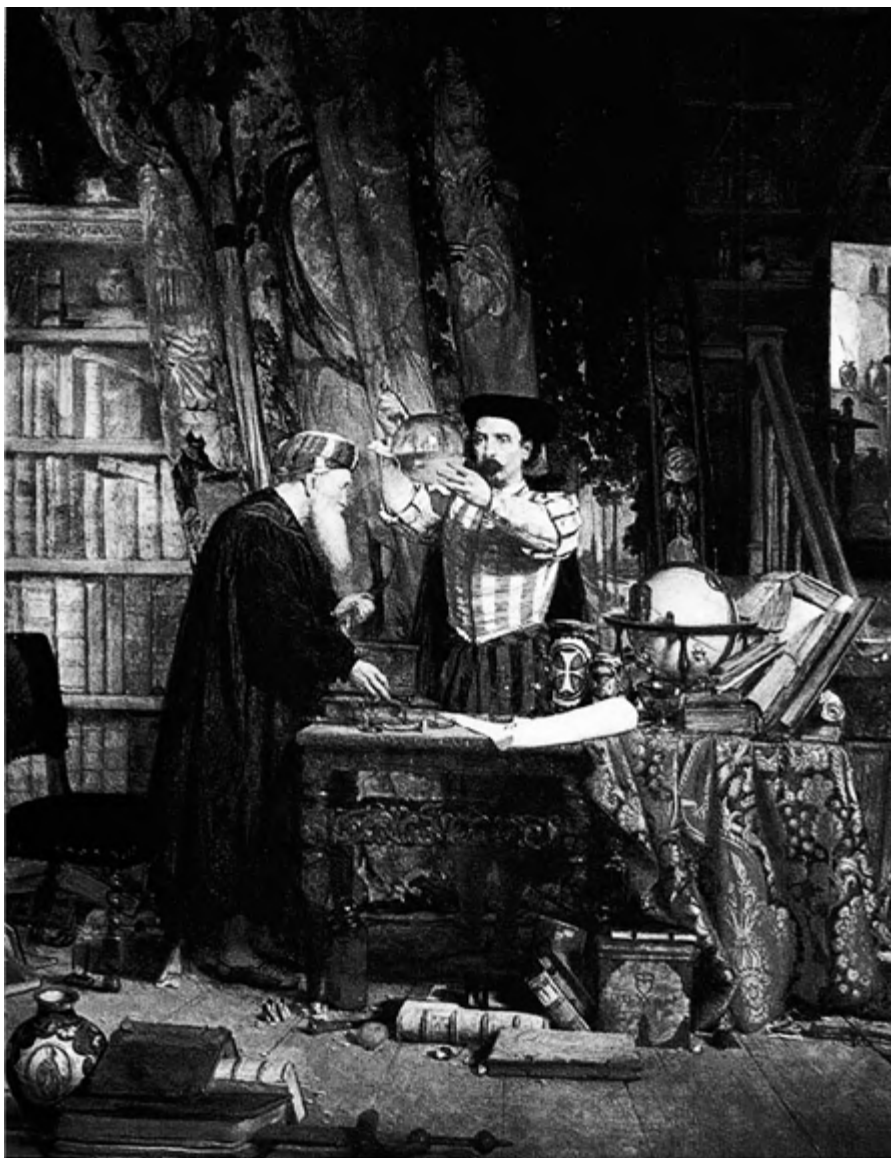


Рис. 9.16. Сэр Уильям Дуглас (XIX в.)

Постепенно стало понятно, что получить устойчивое золото ^{197}Au можно только из изотопа ртути ^{197}Hg . Природная ртуть содержит семь изотопов, но среди них нет нужного изотопа ^{197}Hg , поскольку он радиоактивен и неустойчив. Если его не существует в природе, то, следовательно, его необходимо синтезировать, что удалось осуществить американскому физiku Артуру Демпстеру с сотрудниками. Они облучали ртуть медленными нейтронами, при этом к намеченной цели вело превращение только одного изотопа –

^{196}Hg (из семи присутствующих в природной ртути), его содержание всего 0,15 %. При попадании нейтрона в ядро ртути ^{196}Hg образуется нужный изотоп ^{197}Hg и вылетает гамма-квант.

Далее этот изотоп самопроизвольно преобразуется в результате перестройки электронов в атоме. Происходит так называемый *K*-захват: электрон с одной из внутренних орбиталей захватывается протоном ядра с образованием нейтрона, в результате заряд ядра понижается на единицу и образуется другой элемент, т. е. золото (рис. 9.17).

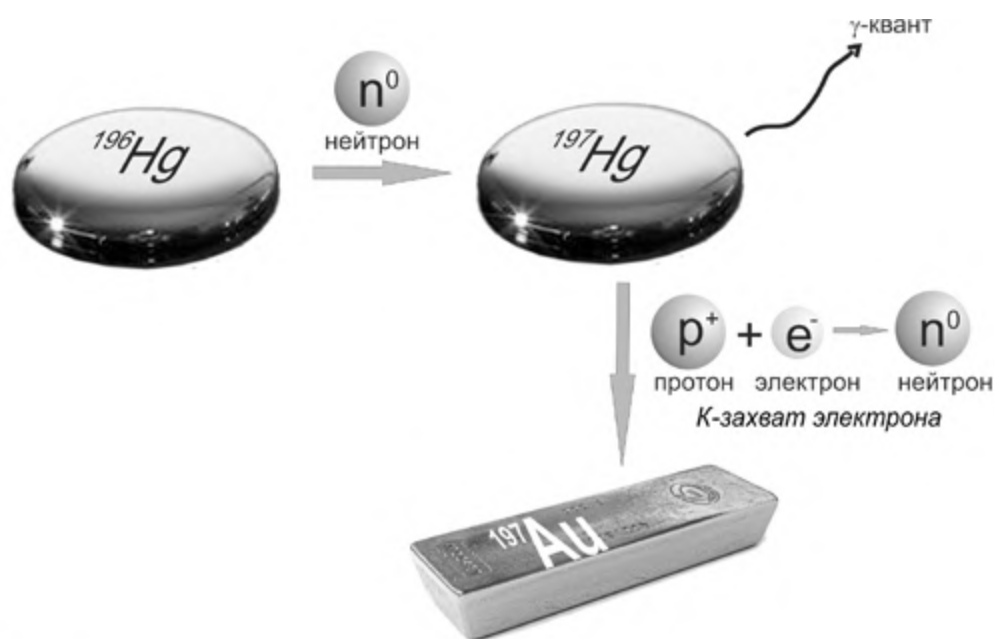


Рис. 9.17

В итоге из 100 мг ртути удалось получить всего 35 мкг (!) чистого золота. Сейчас этот «экспонат» хранится в Чикагском музее науки и промышленности. Цена золота, полученного таким способом, исключительно высока: она во много раз превосходит цену природного золота, добытого из самых бедных золотоносных руд. Пока ни одно государство не планирует пополнение своих золотых

запасов за счет синтетического золота, тем не менее мечту древних алхимиков все же удалось осуществить!

Химия становится наукой

Алхимики, накопив большой экспериментальный опыт, постепенно начинали понимать, что владеют умением получать многие нужные и полезные вещества. Типичный пример – творчество Иоганна Рудольфа Глаубера (1604–1670), который в молодости изготавливал зеркала, затем занимался алхимией и периодически работал в аптеках. Позже он стал серьезно изучать состав солей и кислот, разработал способы получения серной, азотной, соляной кислот (рис. 9.18). Его экспериментальные успехи заложили основы для научной и промышленной химии. Начинались времена, когда алхимия все теснее связывала свои цели с задачами практической металлургии, горного дела и медицины.

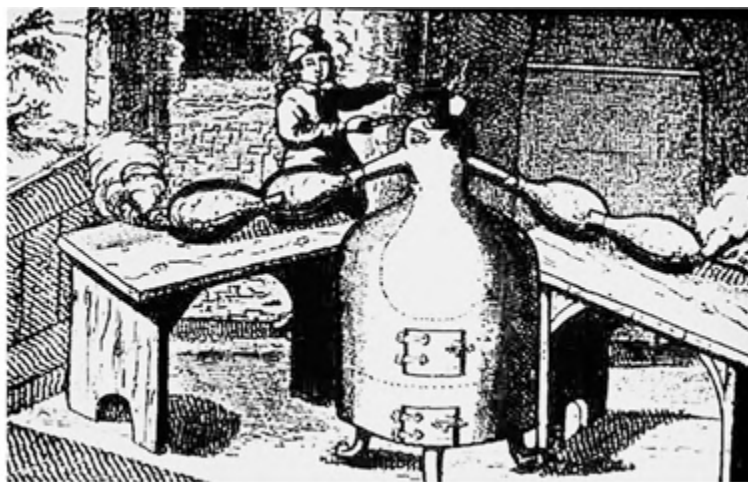


Рис. 9.18. Перегонный аппарат Глаубера

В лабораториях этого времени уже отсутствует обстановка напряженного ожидания алхимического чуда, идет будничная работа (рис. 9.19). Посуда, как правило, керамическая, из стекла изготавливают только реторты.



Рис. 9.19. ЛАБОРАТОРИЯ СЕРЕДИНЫ XVIII в.

На рисунке 9.20 показан макет химической лаборатории М.В. Ломоносова, открытой им в 1748 г. в С.-Петербурге. Центральное место занимает печь, которую дополняют различные инструменты для работы с нагретыми предметами, впрочем, чашечные весы находятся на почетном месте.

В начале XVIII в. керамическая посуда постепенно заменяется стеклянной (рис. 9.21).

С годами лабораторная практика позволила создать некоторые стандартные приборы, удовлетворяющие требованиям большинства химиков. На рисунке 9.22 показана небольшая часть таких приборов и дополнительного лабораторного оборудования, использовавшегося в начале XX в. Большинство этих приборов и их назначение хорошо знакомы нынешним химикам старшего поколения; примечательно, что в современных лабораториях до сих пор присутствуют и используются некоторые из них. Два последних предмета, показанных на рисунке, практически вышли из употребления – это водяная турбинка, вращающаяся под действием струи воды и перемешивающая реакционную массу, а также ручной вакуумный насос.

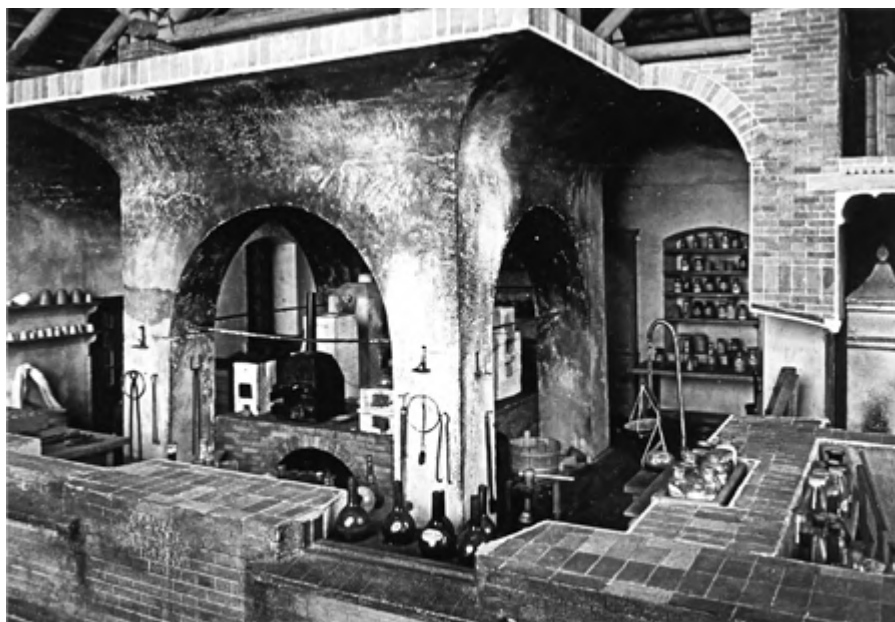


Рис. 9.20. МАКЕТ ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ М.В. ЛОМОНОСОВА



Рис. 9.21. ЛАБОРАТОРИЯ ВРЕМЕН ЛАВУАЗЬЕ



Рис. 9.22. Лабораторное оборудование в начале XX в.

К началу XX в. реторту вытеснили из лабораторной практики более совершенные приборы, такие как колба Вюрца и холодильник Либиха. Однако в каталоге «Лабораторная химическая посуда» Центракадемнаба (1963 г.) реторта все же была представлена как выпускаемая продукция. Показанный далеко не полный набор лабораторного оборудования на непосвященных производит сильное впечатление, многим кажется, что даже запомнить назначение всех этих предметов невозможно, однако у работающего химика этой проблемы вообще не возникает.

Лабораторные помещения были разной величины; для занятий начинающих химиков отводили один большой общий зал, где преподавателю было удобно наблюдать за работой учеников, проводивших несложные синтезы, именно этим объясняется отсутствие на показанных снимках вытяжных шкафов (рис. 9.23). Для профессоров, их помощников и других лиц, ведущих самостоятельные исследования, устраивали отдельные небольшие комнаты с вытяжными шкафами.

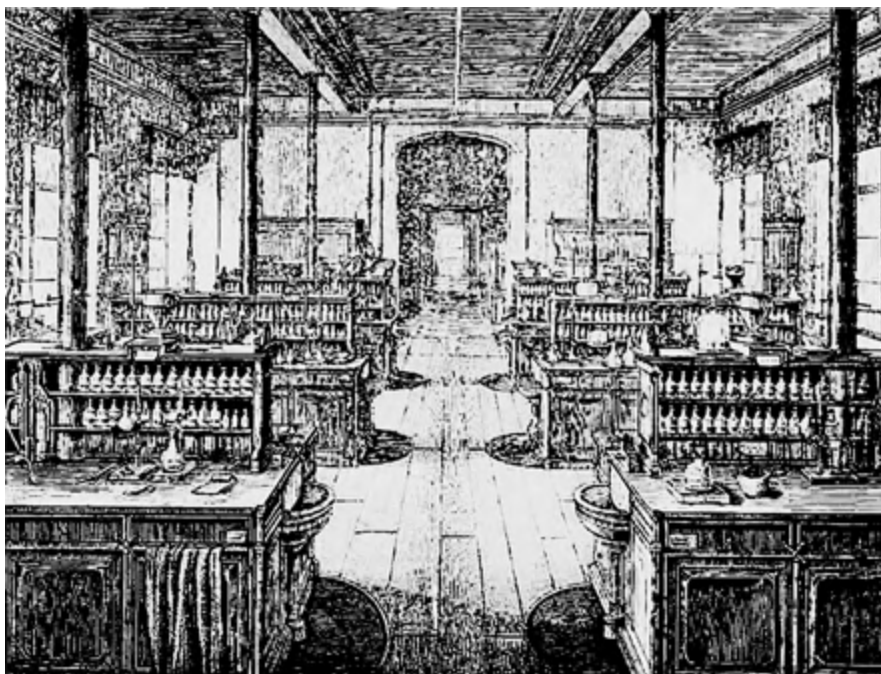


Рис. 9.23. Лаборатория Лейпцигского университета в конце XIX в.

С исчезновением алхимии интерес к изображению лабораторных помещений у художников постепенно исчез. Эстетически более привлекательными стали интерьеры замка, концертного зала либо мастерская художника или скульптора, нежели химическая лаборатория. Лишь редкие энтузиасты старались запечатлеть на снимках эти, на первый взгляд будничные, помещения, благодаря чему мы можем увидеть, как выглядела лаборатория в первой половине XX в. В больших лабораторных помещениях присутствует неременная «икона» химии – таблица Менделеева, вытяжные шкафы становятся неотъемлемым атрибутом интерьера (рис. 9.24).

На снимках, показывающих рабочую обстановку, можно отметить, что строгий «аптечный» порядок на лабораторных столах, как правило, отсутствует. Это неизбежная примета большинства лабораторий, в которых ведут исследовательские работы (рис. 9.25).

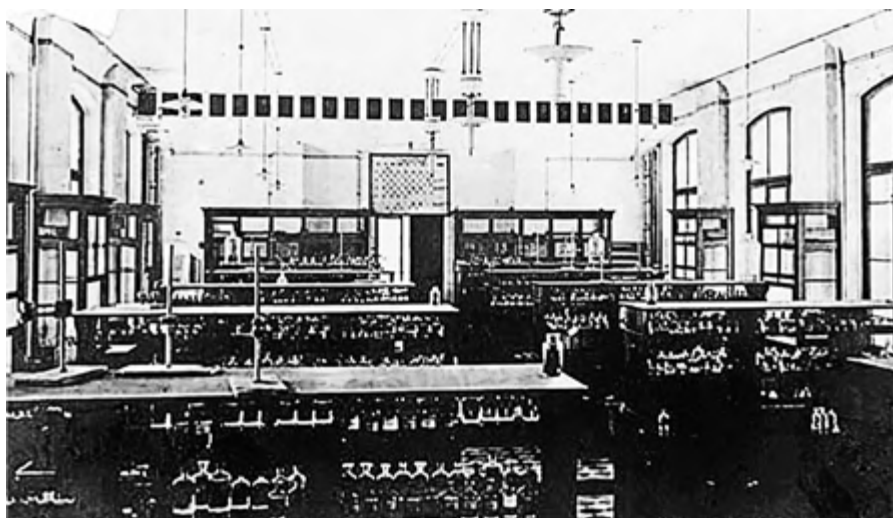


Рис. 9.24. С.-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ, ПЕРВАЯ ПОЛОВИНА XX в.

К концу XX в. внутреннее убранство лабораторий заметно меняется. В практику входят магнитные мешалки с нагревом, электронные весы, роторные испарители, позволяющие проводить отгонку растворителя во вращающейся колбе. Вместо традиционного чугунного штатива с лапками и кольцами чаще используют металлическую решетку, которая дает больше свободы при сборке приборов.

Устройство, называемое линией Шленка, дает возможность проводить эксперименты в атмосфере инертного газа или в вакууме. Для добавления жидкостей и растворов в реакционную емкость используют шприцы, протыкающие резиновые пробки. Различные части приборов соединяются между собой при помощи герметичных шлифов. Реакционный раствор переводят из одного сосуда в другой действием вакуума или давлением инертного газа (рис. 9.26).



Рис. 9.25. КАЗАНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ, ПЕРВАЯ ПОЛОВИНА XX В.



Рис. 9.26. Линия ШЛЕНКА

Для работы с нестабильными на воздухе соединениями используют также перчаточные камеры (их часто называют боксами), заполненные инертным газом и снабженные увеличивающими окулярами для проведения более точных

манипуляций (рис. 9.27).



Рис. 9.27

В работе химика-синтетика заметная часть усилий уходит на доказательство строения вещества. Используемое для этого современное оборудование (разнообразные спектрометры, дифрактометры, электронные, сканирующие и атомно-силовые микроскопы, хроматографы) не только предоставляет исследователю мощные методы исследования, но и весьма эффектно выглядит внешне, однако мы сосредоточим внимание на изображениях, показывающих обстановку, в которой проводят химический синтез.

Официальные снимки в рекламных проспектах передают не рабочую обстановку в лаборатории, а нечто образцово-показательное, при этом интерьер аккуратно «причесан»

и изображен с парадной яркостью (рис. 9.28).



Рис. 9.28. ОБРАЗЦОВО-ПОКАЗАТЕЛЬНАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

В подобных помещениях, вероятнее всего, проводят ряд простых однотипных опытов или серию стандартных анализов. Истинную обстановку в синтетической лаборатории можно увидеть только на некоторых любительских снимках, редких потому, что, как уже было сказано, химики считают, что самое интересное не внешняя обстановка, а то, что происходит в реакционной колбе. Но именно любительские снимки наиболее интересны.

Объемные вытяжные шкафы с хорошим освещением позволяют собирать приборы любой сложности; подача холодной и горячей воды, инертного газа, сжатого воздуха и вакуума производится по трубам разного цвета. Перегонку растворителей проводят не в колбе Вюрца с наклонным холодильником Либиха, а в более компактных установках, где холодильник расположен вертикально, а конденсат стекает в расположенную сбоку колбу (рис. 9.29).



Рис. 9.29. Обстановка современной лаборатории

Непременные атрибуты – роторный испаритель для отгонки растворителя из вращающейся колбы, электронные весы и воздушный пистолет – хитган (напоминающий фен), подающий струю горячего воздуха для нагревания небольших реакционных сосудов или отдельных частей прибора (рис. 9.30).

Примечательно, что популярный прибор всех научных лабораторий – персональный компьютер – на рабочем столе химика чаще всего стоит отдельно. Дело не в том, что химики стараются его уберечь от вредных испарений (все агрессивные и пахучие вещества стоят на полках в вытяжном шкафу), просто на лабораторных столах всегда не хватает места, важнее разместить все необходимое для эксперимента.



Рис. 9.30. Роторный испаритель, электронные весы, хитган

Наиболее интересно выглядит рабочий стол у аспиранта третьего года обучения, когда поджигает срок окончания аспирантуры (рис. 9.31). Энтропия (беспорядок) рабочего места довольно высока (почти такая же, как на гравюрах с алхимиками), зато такой снимок гораздо ближе к жизни, нежели различные рекламные проспекты.



Рис. 9.31. Рабочий стол аспирантов, занимающихся синтезом

Эти снимки современных лабораторий сделаны энтузиастами, которые считают, что, с точки зрения истинного химика, подобные «натюрморты» лишь немного уступают по своей привлекательности живописным работам старых фламандских мастеров с изобилием

овощей и фруктов, битой птицы, морских и речных животных (рис. 9.32).



Рис. 9.32. Франс Снейдерс. Натюрморт с битой дичью, артишоками и омаром (первая половина XVII в.)

Несмотря на то что живописцы потеряли интерес к рассматриваемой нами теме, отдельные мастера, работы которых скорее ближе к народному творчеству, полагают, что лабораторное оборудование может быть представлено в виде некоего сувенира. Аппарат для дистилляции, называемый в быту самогонным аппаратом, не только изящно оформлен, но и представляет собой действующую настольную модель, способную позабавить взрослых и вызвать интерес у детей, наблюдающих за процессами кипения, бурления и конденсации жидкости (рис. 9.33).



Рис. 9.33. Прибор для перегонки в виде сувенира

Привычный, хорошо знакомый каждому химику-синтетику интерьер лаборатории и в наши дни вызывает у непосвященных такую же смесь удивления и уважения, как это было у тех, кто попадал в алхимические лаборатории.

Достижения современной химической науки неоспоримы, но, если задуматься, невольно приходишь к мысли, что основные процедуры, сопровождающие получение новых веществ, – смешение реагентов

и нагрев с перемешиванием – пришли к нам от наших далеких предшественников.

В конце путешествия по лабораторным помещениям предлагаем вам посмотреть на цветной вклейке два живописных полотна, изображающих алхимиков. Авторы картин – фламандские художники Матеус ван Гельмонт (1623–1679) и Давид Тенирс Младший (1610–1690). В эти картины автор книги намеренно добавил некоторые детали, не соответствующие той эпохе, которая на них изображена. Попробуйте найти в каждой из картин по крайней мере 10 таких несоответствий. Не забудьте, что картины написаны в середине XVII в. (рис. 9.34 и 9.35).



Рис. 9.34



Рис. 9.35

Если задача оказалась трудной, смотрите показанные ниже тексты-подсказки (перевернуты и отражены в зеркале).

Детали, добавленные в первую картину:

- 11. Подоломный вселенный во влобю коинзл.
- 10. Улфсирная псар при входе во влобю коинзл.
- 9. Дериошкэф справа вниз.
- 8. Лабоник хинин в пентле на пол.
- 7. Дериомелт — в блке элхнинка.
- 6. Флпирбен — эирисия на блкве элхнинка.
- 5. Диринпи ментиссва слева вверх.
- 4. Ункфоскоп на столе у помощника.
- 3. Стяжной платок с пикшии и копиром вайом с излнннкой испэлкоп.
- 2. Боломный испэлкоп на излнннкой испэлкоп.
- 1. Излнннкая испэлкоп слева вниз.

Детали, добавленные во вторую картину:

11. Эскіброзіцыі поўі палікоіт
 10. Мелітлінаскіі сослі ўрзюва ўтл хванення жніткого азотл в пентлб в млонне
 9. Олісліллілліср нл свотл пелл в млонне
 8. Совбеісіннл слеклілннл посллл нл полке сллввл нллі эліхнінкоіт
 7. Ллоллплл леллелелелл за сллннот эліхнінкоіт
 6. рлвоісліл-элсболл нллі эліхнінкоіт
 5. Нлрор лнлр в пкелллікс нл ллрлбелке
 4. Боллблрллі неллеллліср сллввл вннэл
 3. Блнлжлрлс вссл в пеллбс вннэл
 2. Леллліл облеллнлскот хнлнл ллнеллелл к слолл
 1. Ллнлрлл кнлнл ллл лоллеллнл в ллрлблрлліл ллзлв сллввл вннэл

В заключение отметим, что существуют области человеческой деятельности, история которых запечатлена в материальных предметах: например, история архитектуры, автомобилестроения, самолетостроения, холодного и огнестрельного оружия и т. п. Пожалуй, более близкий нам пример – фото- и кинематография, где исторически ценны не только снимки и фильмы, но и оборудование, на котором все это изготавливали.

Историю химии составляют, прежде всего, достижения этой науки – вещества и реакции. Сами вещества, как правило, не представляют исторической ценности; бензол, впервые выделенный Фарадеем, не отличается от «современного» бензола, зато обстановка, в которой он был получен, всегда представляла интерес. История химии достаточно богата и, безусловно, тесно связана с самой наукой.

Алхимия – это очень просто

Современному химику, умеющему составлять химические уравнения, совсем не сложно получить золото из других элементов. Вначале рассмотрим взаимодействие металлической меди с азотной кислотой (рис. 9.36).

Напомним правила написания таких уравнений, которые школьники изучают в самом начале знакомства с химией. Количество каждого элемента в левой и правой части уравнения одинаково. Числовой индекс у элемента (справа внизу) и коэффициент, стоящий перед формулой соединения, перемножаются. В левой части уравнения атомов кислорода $3 \times 8 = 24$. В правой части уравнения этих атомов точно такое же количество: $3 \times 2 \times 3 + 2 + 4 = 24$. Это незыблемый закон химии – сохранение вещества. В ядерной химии материя может превращаться в энергию, но мы-то ведем разговор об обычной химии.

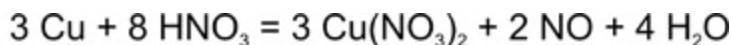


Рис. 9.36

Изменим немного правила написания уравнений, будем считать допустимым разделение букв в двухбуквенных символах элементов, но равенство количества каждой буквы в левой и правой части уравнения сохраним. В результате обнаружим, что при взаимодействии бора, меди и аргона получается золото, бром и углерод (рис. 9.37).

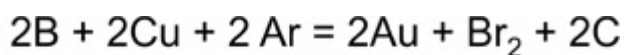


Рис. 9.37

Возможен другой способ получения золота: литийборгидрид, взаимодействуя с медью и аргоном, образует золото, бромид лития и метан (рис. 9.38).

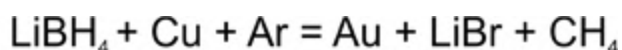


Рис. 9.38

Приятно, что помимо золота образуется источник энергии – горючий газ метан. Но самый простой способ – реакция меди с мышьяком (рис. 9.39).

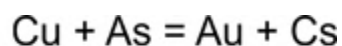


Рис. 9.39

Побочный продукт – цезий – даже не требуется специально удалять, он мгновенно самовоспламеняется и сгорает на воздухе, образуя надпероксид цезия (CsO_2), который можно легко смыть водой, т. е. чистое золото можно получить очень быстро. Можно еще и так, как показано на рисунке 9.40.

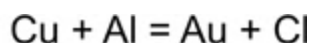


Рис. 9.40

Интересно, что во всех случаях использовали медь – тот металл, из которого алхимики много раз безуспешно пытались получить золото (надежду на удачу им вселяла похожая окраска обоих металлов).

Необязательно получать золото, можно осуществить превращения других элементов; вот, например, уравнение-рекордсмен, в котором задействовано 12 химических элементов (первый элемент в уравнении – знакомый далеко не каждому радиоактивный элемент

лоуренсий с порядковым номером 103) (рис. 9.41).

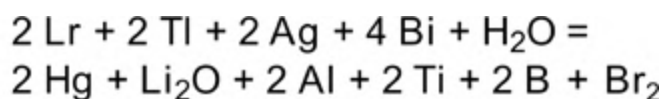


Рис. 9.41

Известно, что химикам нравятся такие упражнения – в них сочетается химическая бессмысленность со строгими математическими правилами написания уравнений. Нечто подобное есть и у математиков: например, можно, используя римские цифры, из девяти вычесть единицу так, чтобы при этом получилось десять (рис. 9.42).

$$\text{IX} - \text{I} = \text{X}$$

Рис. 9.42

При написании подобных химических уравнений не следует нарушать сложившиеся правила. Числовые индексы могут превращаться в коэффициенты (как в обычных химических уравнениях), но прописные буквы не должны ни в коем случае становиться строчными и наоборот. Например, уравнение, показанное ниже, нарушает это требование. Строчная буква «о» стала прописной «О», это уравнение нарушает правило, и потому можно считать, что написано «неграмотно» (рис. 9.43).

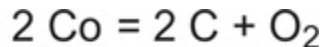


Рис. 9.43



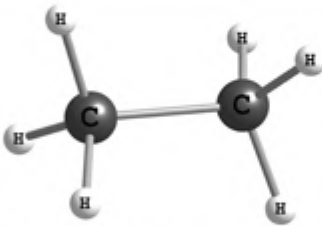

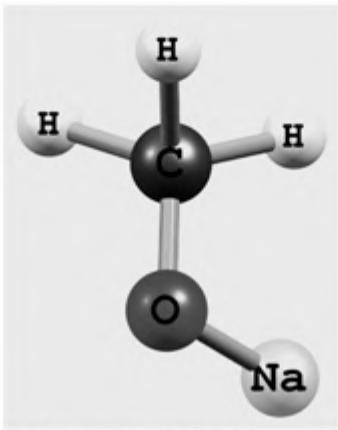

Попробуйте сами составить подобные уравнения, возьмите таблицу Менделеева и постарайтесь использовать символы таких

элементов, написание которых знает далеко не каждый химик, например резерфордий, дубний, сиборгий и др.

Покажите результаты вашей работы знакомым химикам или преподавателям, вы не только их позабавите, но и удивите знанием малоизвестных элементов.

Толковый словарь химика

Язык химиков своеобразен и часто малопонятен тем, кто не связан с этой наукой. Тем не менее существуют слова, которые используют и в химии, и в бытовой речи. Для того чтобы было легче пользоваться этими терминами, мы сопроводили их иллюстрациями.

Термин	Химическое значение	Бытовое значение
АПАТИТ	 <p>Минерал, фосфат кальция</p>	 <p>Меланхолик</p>
АЛКАН	 <p>Насыщенный углеводород</p>	 <p>Любитель выпивки</p>
АЛКОГОЛЯТ	 <p>Спирт, заменивший атом водорода на металл</p>	 <p>Приятель любителя выпивки</p>

БАББИТ

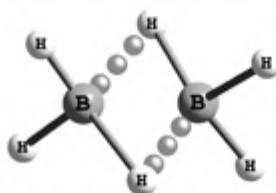


Медно-оловянный
сплав для вкладышей
в подшипниках
скольжения



Почитатель женской
красоты

БОРАНЫ



Бороводороды



Жители соснового бора

БРОЖЕНИЕ

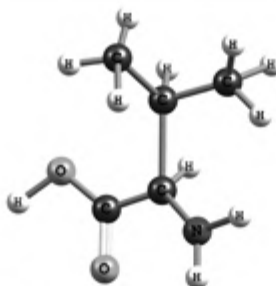


Расщепление сахара
под действием
микроорганизмов



Гуляние без цели

ВАЛИН

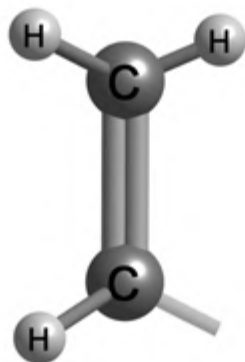


Аминокислота



Дровосек

ВИНИЛ

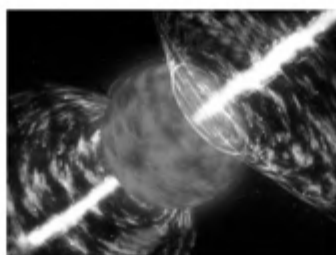


Ненасыщенная
органическая группа



Прокурор

ГАММА-ЛУЧИ



Вид излучения,
испускаемого
РАДИОАКТИВНЫМИ
ВЕЩЕСТВАМИ



Блики от КЛАВИАТУРЫ
ФОРТЕПИАНО

ДИНАМИТ



Взрывчатое вещество



Болельщик «Динамо»

ДРОЖЖИ



Грибковые организмы,
вызывающие БРОЖЕНИЕ



Вступительные экзамены

ИЗВЕСТНЯК

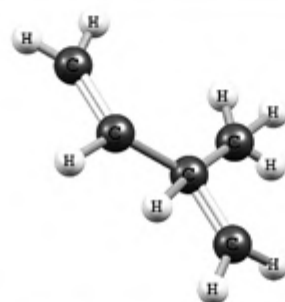


Горная порода,
карбонат кальция CaCO_3



Знаменитость (немецкий
химик В. Шленк, автор
линии Шленка)

ИЗОПРЕН

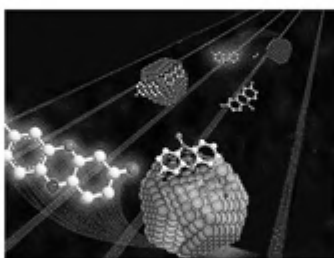


Ненасыщенный
углеводород,
из которого образуется
натуральный каучук



Перегной

КАТАЛИЗ



Процесс, ускоряющий
реакцию



Вылизывание котенка

КВАСЦЫ



Двойные соли серной
кислоты, например
 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$



Любители кваса

КРАХМАЛ



Бесцветный зернистый
порошок, углевод



Небольшая неприятность

ЛАЗЕР



Источник монохромати-
ческого света



Вор-карманник

ЛИНИЯ ШЛЕНКА

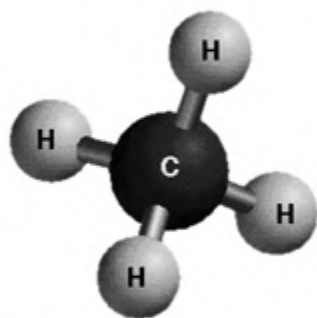


Лабораторное
оборудование для
работы с веществами,
чувствительными
к действию воздуха



Проспект для БЕСЦЕЛЬНЫХ
ПРОГУЛОК

МЕТАН



CH_4 , газ



Дискобол

МЕШАЛКА

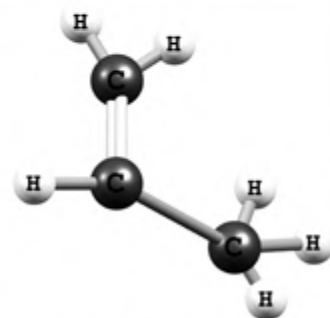


Устройство для
ПЕРЕМЕШИВАНИЯ



Надоедливая подружка

ПРОПИЛЕН

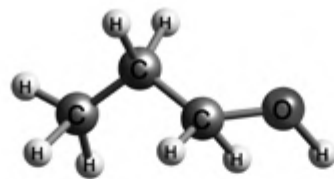


Газ, ненасыщенный
углеводород



Лобзик

ПРОПИЛОВЫЙ
СПИРТ

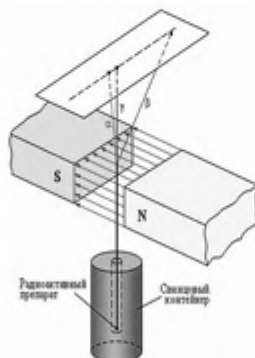


C_3H_7OH



Выпитый спирт

РАДИОАКТИВ-
НОСТЬ

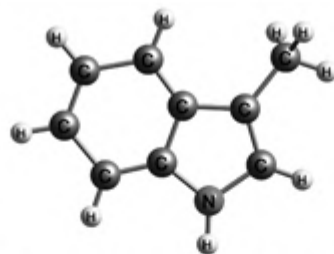


Распад элемента
с ИСПУСКАНИЕМ АЛЬФА-,
БЕТА- ИЛИ ГАММА-ЛУЧЕЙ



Активное выступление
по РАДИО

СКАТОЛ



Органическое вещество
с ФЕКАЛЬНЫМ ЗАПАХОМ



Спуск с трамплинной горы

ФЕРМЕНТ

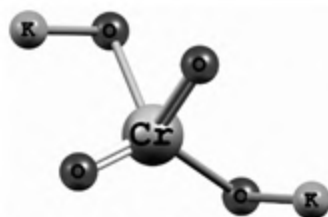


Биологический
катализатор



Милиционер, охраняющий
ФЕРМУ

ХРОМАТ



K_2CrO_4 , соль хромовой кислоты



Человек с затрудненной ходьбой

ЦЕНТРИФУГА



Устройство для отделения порошков от жидкостей



Центральное произведение в программе, исполненное на органе

ЭКСТРАКТОР



Прибор для экстракции — извлечения вещества из смеси



Сломанный трактор

Разминка плюс удовольствие

Вот типичный тест на сообразительность – найдите лишнее соединение в этом перечне:

KCl KClO₄ KI HCl.

Сразу хочется сказать, что лишнее соединение – HCl, потому что в нем нет калия. Это правильный ответ. Можно также сказать, что HCl – это газ, а остальные – твердые вещества. Это тоже правильно. Однако можно найти совсем другое решение – во всех соединениях, кроме KI, содержатся хлор, следовательно, оно лишнее. Еще один вариант: во всех соединениях, кроме KClO₄, содержится только два элемента. Вывод: тест составлен неправильно, поскольку допускает несколько решений. Такое иногда бывает, и авторы тестов этого не замечают, в итоге занижают оценку, если ответ не соответствует тому, который автор имеет в виду. Тесты бывают самые разные, не только химические, найти в них два или больше решений – хорошая разминка фантазии и даже своеобразное удовольствие.

Примечания

Задачи, помещенные в некоторых главах, были взяты из книг:

Арнольд В.И. Задачи для детей от 5 до 15 лет. – М.: МЦНМО, 2004. 16 с.

Евдокимов М.А. От задачек к задачам. – М.: МЦНМО, 2004. 72 с.

Они несколько изменены автором, а часть задач автор составил сам.

Некоторые термины в разделе «Толковый словарь химика» были предложены кандидатом химических наук И.А. Леенсоном (химический факультет МГУ).

Фотографии, помещенные в книгу, были взяты с сайтов, разрешающих свободное использование снимков:

<http://www.freedigitalphotos.net/>

<https://morguefile.com/>

<http://www.freeimages.co.uk/>

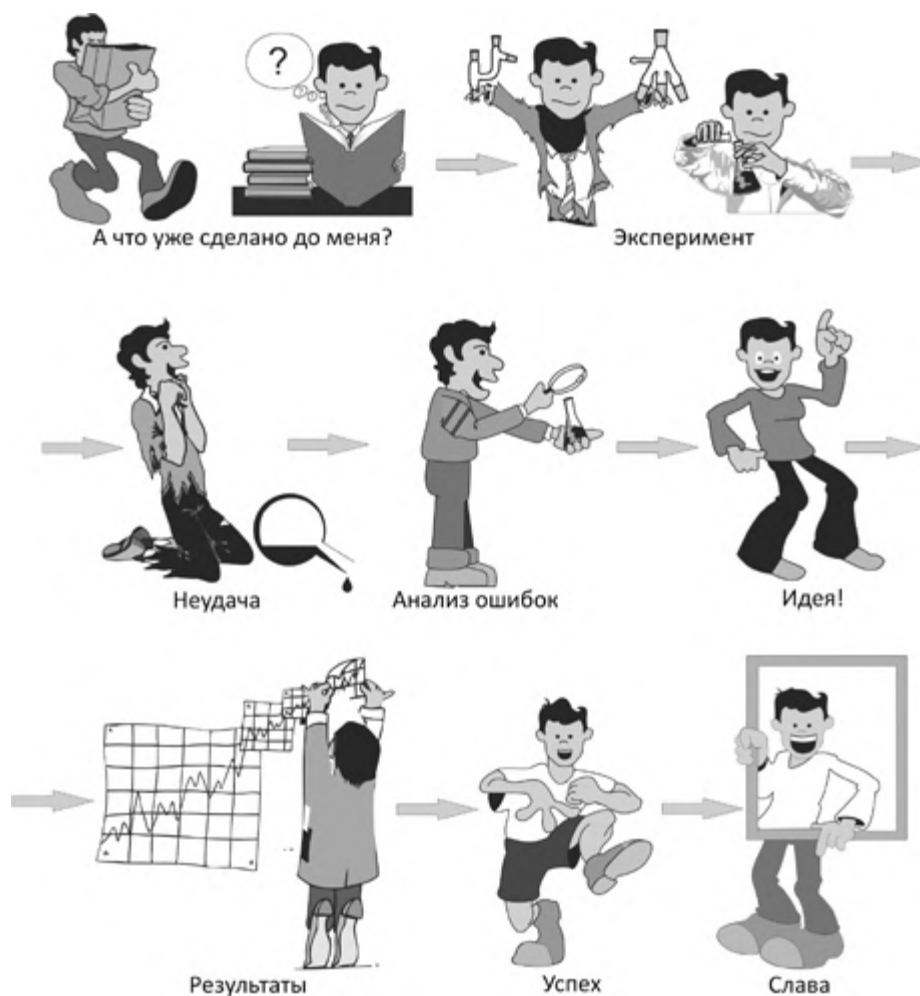
<http://www.unprofound.com/>

<http://www.imageafter.com/>

pixabay.com/

Подведем итоги


Обобщить все рассказанное вряд ли получится, по существу это большая корзина пестрых фактов. Впрочем, нечто общее у всех рассказов имеется: приступая к решению поставленной задачи, химик опирается не только на знание химии, но и мобилизует воображение и фантазию, что часто приводит к успеху, впрочем, везение и удачное стечение обстоятельств также оказываются хорошими помощниками. Важно лишь вовремя заметить нужный результат среди вороха накопленных фактов. То, как работа приводит к успеху, показано на рисунке.



И еще очень хорошо, когда научное творчество дополнено вдохновляющими примерами из истории, образцами древних символов, гербов, современных эмблем, произведений искусства и, конечно же, доброй шуткой. Именно тогда химия становится интересной и привлекательной.

У читателя может возникнуть вопрос: для чего в книге приведено большое количество имен ученых, часто вместе с портретами? Такое же можно наблюдать в любом учебнике и в серьезной научной монографии. Казалось бы, для понимания основ науки и даже для глубокого ее освоения вполне достаточно изучить главные законы и твердо установленные научные факты. Зачем нужно знать, как звали авторов открытий и то, как они выглядели? Дело в том, что вопрос «зачем нужно...» поставлен неправильно. Просто для авторов книг это вполне естественное человеческое желание. Разве вам не интересно знать имена людей, установивших спортивные рекорды, или названия клубов, лидирующих в соревнованиях, или фамилии авторов любимшейся вам музыки? Для этого не требуется прикладывать никаких усилий, имена как будто бы сплавляются с заметными событиями. Люди, посвятившие себя химии, знают и помнят тех, кто ее создавал и продолжает создавать.

Автор



Михаил
ЛЕВИЦКИЙ

Карнавал МОЛЕКУЛ

Химия необычная
и забавная

АНО
АЛЬПИНА НОН-ФИКШН


ТРАЕКТОРИЯ

Сноски

1

Они не единственные, которым удалось получить синдиотактический полипропилен, на Западе удалось то же с другими катализаторами. – *Прим. науч. ред.*

[Вернуться](#)