

УДК-54

ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ

Легасов В. А., Бучаченко А. Л.

Дан анализ фундаментальных проблем и основных направлений современной химии, разработка которых представляется актуальной, перспективной и обеспечивающей прогресс химии и смежных областей науки и техники.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1949
II. Химическая структура и функция	1950
III. Управление химическими процессами	1952
IV. Молекулярная и надмолекулярная организация химических процессов (молекулярный дизайн)	1955
V. Химическое материаловедение	1961
VI. Химическая технология	1965
VII. Химическая энергетика	1970
VIII. Экологическая химия	1973
IX. Химическая диагностика и аналитика	1975
X. Заключение	1978

I. ВВЕДЕНИЕ

В науке (как и в искусстве и в любой другой творческой деятельности) в конечном счете важен не столько процесс творчества, сколько его результат, важны не поиски, а находки. Однако находки без поиска — исключительно редкое явление, и потому основные затраты и труда, и средств в науке связаны с поиском. Современная наука — вещь дорогая, поэтому общество не может позволить ученым бесцельные поиски. Конечно, даже на пути бесцельного поиска имеется шанс найти полезное и ценное, но вряд ли серьезный ученый станет рассчитывать на этот шанс. Всякое исследование, всякий научный поиск должен иметь осознанную цель, должен прогнозировать результаты и потенциальные области их использования, оценивать их следствия для смежных областей науки.

Современная химия — разветвленная наука, ведущая широкий поиск по многим направлениям. Многие ее области оформились как самостоятельные науки (неорганическая химия, коллоидная, радиохимия, органическая, аналитическая, физическая химия, кристаллохимия, химическая физика, электрохимия, геохимия, биохимия, химия высокомолекулярных соединений и т. д.). Каждая из них имеет собственный предмет и собственную область исследования, свои проблемы, своих лидеров и свои авторитеты. Однако в современной химии имеется ряд фундаментальных проблем и общих направлений, по которым ведется общий поиск и на разработку которых направлены усилия всех химических наук, независимо от их предметности и собственных проблем. Выделить такие «интернациональные» проблемы представляется чрезвычайно важным делом — это позволяет четко сформулировать основные направления поисков, сделать их сосредоточенными, осмысленными и, следовательно, более конкретными, результативными и экономичными.

Цель данной статьи — определить главные проблемы современной химии, дать некоторый прогностический анализ ее развития, выделить направления, которые представляются главными и наиболее актуальными.

II. ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФУНКЦИЯ

К настоящему времени известно около восьми миллионов химических соединений и число их продолжает быстро расти. Атомно-молекулярная архитектура и электронная структура этих соединений (выделенных из природного сырья или синтезированных) бесконечно разнообразны; настолько же разнообразны их физические и химические свойства и, следовательно, их функции. Известно, что для отбора одного вещества с заданными свойствами и назначением (т. е. с заданной функцией) необходимо в среднем испытать от 3 до 10 тысяч соединений — настолько низок коэффициент полезного действия того грандиозного труда, который сопровождает процесс превращения созданного вещества в вещество используемое, поставленное на службу человечеству и цивилизации. Ясно, что установление связи между электронной структурой вещества или материала и его функциональным поведением — проблема фундаментальной важности. Решение ее открыло бы умение предсказывать свойства, функцию и назначение вещества по его электронной структуре. В действительности еще более важной является обратная задача: решить, как должно быть устроено вещество, какой должна быть его молекулярная архитектура и электронная структура, чтобы обеспечить заданный комплекс свойств и заданное функционирование.

В решении этих двух задач — прямой и обратной — современная химия имеет определенные, хотя и скромные успехи, достигнутые на основе богатого экспериментального и практического опыта. Можно довольно надежно предсказывать, как зависит способность мономеров к полимеризации от их строения, можно надежно прогнозировать основные типы химических реакций и реакционную способность различных функциональных химических групп, можно предсказывать изменение электрофизических свойств полупроводников при определенном изменении их структуры и т. д.

Ярким примером успешного поиска связи между структурой и функцией является синтез органических и металлоорганических электропроводящих веществ — молекулярных металлов (см. гл. V). Так, соединение $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$, синтезированное в 1971 г., обладает высокой проводимостью, характерной для металлов, а при низкой температуре становится сверхпроводником. Химический анализ дает для этого вещества состав $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$, однако из-за геометрической несоизмеримости составляющих атомов в кристаллической решетке создаются вакансии групп AsF_6 , так что состав элементарной ячейки соответствует $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$, где $\delta=0,18$. Элементарная ячейка кристалла этого соединения показана на рис. 1. Молекулярная структура этого вещества необычна: она состоит из двух компонент — каркаса из анионных октаэдров AsF_6^- и катионных цепей атомов ртути, которые укладываются в каналах анионного каркаса вдоль главных осей a и b кристалла.

Такая структура обеспечивает особые электропроводящие функции вещества. Цепи атомов ртути ведут себя как одномерный упорядоченный металл, обладающий высокой проводимостью. Это обстоятельство обеспечивает высокую электропроводность кристаллов вдоль этих цепей (т. е. вдоль осей a и b) и низкую проводимость в перпендикулярном направлении (вдоль оси c). При понижении температуры включается взаимодействие между проводящими цепями — сначала между параллельными, а затем и между перпендикулярными. Такое взаимодействие приводит к появлению сверхпроводимости при температуре ниже 4,1 К.

Главный мотив кристаллической структуры этого вещества — линейные цепочки атомов с делокализованными, обобщенными электронами — обеспечил новую функцию вещества — его металлическую проводимость и сверхпроводимость. Идея этого структурного мотива легла в основу синтеза молекулярных металлов — органических соединений, в которых π -электронные молекулы упакованы в кристалле в одномерные цепочки с перекрывающимися, обобщенными π -электронами. Движение электронов вдоль цепочек обеспечивает металлическую проводимость этих со-

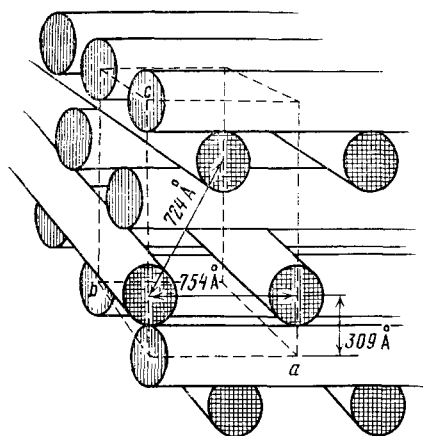


Рис. 1

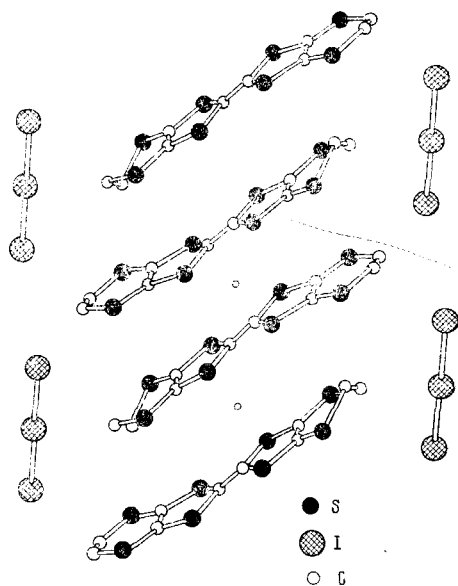


Рис. 2

Рис. 1. Молекулярно-структурная организация $\text{Hg}_{3-6}\text{AsF}_6$; катионные цепи атомов ртути изображены цилиндрами; между ними расположены анионные октаэдры AsF_6

Рис. 2. Проекция кристаллической структуры органического сверхпроводника $[\text{бис}(\text{этилендитиоло})\text{тетратиофульвален}]_2^+ \text{I}_3^-$ на ось a

единений, а при низких температурах — часто и сверхпроводимость (см. гл. V). Пример структуры одного из таких органических сверхпроводников — $[\text{бис}(\text{этилендитиоло})\text{тетратиофульвален}]_2^+ \text{I}_3^-$ — показан на рис. 2.

Установление связей в цепи структура — свойство — функция является научной основой химического материаловедения и имеет первостепенное значение при создании любых веществ и материалов — полимеров, люминофоров, материалов для полупроводниковой и лазерной техники, химических реагентов и катализаторов и т. д. Исключительное значение оно приобретает в биохимии и медицине, где структура лекарств, гормонов и других физиологически активных соединений определяет их функциональные эффекты в живом организме. Это огромная область, включающая такие крупные разделы как химия памяти и химия мышления, область малоизведанная, с громадными практическими и интеллектуальными перспективами.

Решать прямую задачу, т. е. устанавливать связь структура — функция, можно на двух уровнях: 1) на эмпирическом, который ограничивается простым установлением соответствия между структурой и функцией; 2) на неэмпирическом, когда подразумевается исследование и распознавание атомно-молекулярного механизма, с помощью которого данная структура выполняет свою функцию. Однако современная химия уже в состоянии ставить и решать обратную задачу — создавать структуру под заданную функцию. Например, для химического синтеза важно было бы создать вещества с сильными окислительными свойствами — более сильными, чем у известных окислителей (F_2 , PtF_6 , RhF_6 , IF_5 и др.). Известно, что благодаря этим окислителям удалось получить соединения «инертных» элементов — ксенона и криптона. Более сильные окислители (типа ICl_3 , AuF_6) могли бы активировать и другие элементы VIII группы, а также индуцировать новые, неизвестные ранее химические превращения. Осуществление этой идеи не кажется невозможным; ведь еще недавно идея получения химических соединений ксенона казалась экзотичной, теперь же эти вещества стали обычными и вошли в рабочий арсенал химии. Такими же обычными стали стабильные органические

парамагнетики — нитроксильные радикалы, обеспечивающие многие функции и потому широко используемые в физике, химии, молекулярной биологии, медицине, технике.

Аналогичную задачу можно ставить и в отношении энергоемких веществ, т. е. искать химические структуры с высокой энергоемкостью. Один из путей поиска — синтез соединений с атомами в необычных валентных состояниях или с необычной гибридизацией химических связей (например, органических соединений с нететраэдрическим насыщенным атомом углерода). Такие задачи можно и нужно ставить в любом разделе химии, в любом направлении химической науки.

Значительная роль в решении таких задач должна принадлежать квантовой теории, положение и роль которой в современной химии начинают существенно меняться. Если раньше квантовая химия преимущественно искала (и обычно находила) объяснения физических причин и происхождения различных химических явлений и структурно-химических эффектов, то теперь ее задачей становится теоретический прогноз химических структур, возможности их существования, условий стабильности, реалистичности их синтеза. В этом смысле квантовая химия выходит на передний край химии, указывая экспериментаторам, какие новые молекулы или вещества доступны по термодинамическим и энергетическим параметрам. Эта новая тенденция квантовой химии уже отчетливо проявляется в стремлении квантовых химиков рассчитывать различные «экзотические» молекулы (например, молекулы с нететраэдрическим углеродом, гиперметаллические молекулы, гипотетические «шаровые» молекулы, содержащие 120 или 60 углеродных атомов в sp^2 -гибридизации, в которых внутри сферы имеется высокая электронная плотность; молекула с 60 атомами названа футболом — по внешнему сходству ее с футбольным мячом).

И химические структуры, и функции веществ (а тем более связи между ними) чрезвычайно разнообразны, поэтому актуальной задачей является разработка соответствующей систематики. Существующая систематика дифференцирует классы и типы веществ по их структурно-химическому признаку (альдегиды, сульфиды, кетоны, фториды, олефины, халькогениды и т. д.), но не по их функциям. Современной химии наряду с этой систематикой нужна систематика по принципу: структура — свойство — функция. Значительная роль в ее создании должна принадлежать машино-читаемой информационной базе химии (банки структурно-химических и функциональных данных, машинные системы идентификации и распознавания химических соединений по их функциям и др.). Создание такой систематики и установление закономерностей в ряду структура — свойство — функция обеспечило бы химии эффективную и ясную стратегию научного поиска.

III. УПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

Сложность химических процессов, с одной стороны, доставляет химикам много хлопот и неудобств, с другой стороны, это чрезвычайно выигрышная вещь: она позволяет создать гибкую иерархию разнообразных способов управления процессами на разных уровнях — от атомно-молекулярного до уровня надмолекулярной организации и организации макро- и энергопереноса с целью обеспечения концентрационного и энергетического «комфорта» химического процесса.

Химическая реакция — это физический процесс перегруппировки атомов и перестройки электронных оболочек, в результате которого из исходных, реагирующих частиц образуются конечные частицы — продукты.

Две фундаментальные характеристики управляют этим процессом — энергия и угловой момент (момент количества движения). Значение первой из них было ясно уже давно, со времен зарождения химии как науки, роль углового момента в химическом превращении осознана лишь недавно.

Подавляющее большинство химических реакций требует преодоления энергетического барьера и «доставки» энергии реагирующим частицам. Каков энергетический барьер реакции, или, другими словами, сколько энергии нужно доставить частице, чтобы обеспечить ее химическое реагирование — эта проблема еще не имеет общего решения. Теоретические расчеты барьеров и поверхностей потенциальной энергии химических реакций современными методами квантовой химии (неэмпирическими и полуэмпирическими) пока не решают этой проблемы: они трудоемки, ограничены и часто ненадежны. Многочисленные эмпирические соотношения для оценок энергетических барьеров и скоростей реакций (правило Поляни, уравнение Гаммета, правило Тафеля, правила Вудворда — Гоффмана, соотношение Бренстеда — Уинстейна и т. д.) также имеют ограниченное применение и приближенны. В целом проблема химической реакционной способности как проблема связи между электронно-ядерным строением химических частиц и скоростью или энергетическим барьером их реакций остается традиционной и все еще далекой от решения. Главная причина такого положения состоит в том, что ассортимент химических частиц (атомов, молекул, ионов, радикалов) огромен, потенциалы их кулоновского и обменного взаимодействий различны, а пути химического превращения разнообразны. Именно из-за многообразия электронных оболочек и путей их преобразования пока не удается построить общую количественную теорию химической реакционной способности, хотя с точки зрения теоретической физики сами элементарные взаимодействия в химии довольно просты и включают только электромагнитные взаимодействия ядро — ядро, электрон — электрон и электрон — ядро.

Управлять химической реакцией, т. е. изменять ее скорость и направление — значит, во-первых, влиять на величину энергетического барьера и, во-вторых, доставлять энергию на внутренние степени свободы, причем в такой форме, чтобы эта энергия эффективно могла быть использована химической частицей для преодоления барьера.

Первый принцип управления — химический; он предполагает модификацию электронных оболочек реагирующих частиц за счет процессов их сольватации и комплексообразования. Исследование сольватационных эффектов с целью нахождения эффективных способов изменения реакционной способности и управления химическими реакциями составляет одно из важных направлений современной химии. Наибольший вклад в сольватацию вносит, как правило, комплексообразование. С помощью современных физических методов достигнуты значительные успехи в понимании принципов комплексообразования: получены прямые доказательства обобществления электронных оболочек партнеров в комплексе; часто удается установить, какие электронные орбитали участвуют в «стыковке» партнеров в комплексе; найдены основные типы комплексов и сформулированы признаки и критерии комплексообразования; для многих комплексов определены их структурно-физические и динамические свойства; установлено, что даже в газовой фазе часто комплексообразование предшествует химической реакции.

Комплексообразование должно влиять на реакционную способность любой химической частицы, так как оно изменяет распределение электрических зарядов, энергию молекулярных орбиталей, пространственное экранирование и, следовательно, энергетический барьер реакции. Гораздо более трудным является вопрос о том, как и в какую сторону изменяется реакционная способность — возрастает ли химическая активность частиц при комплексообразовании или, напротив, снижается. Это вопрос не простой и не имеет общего и единственного ответа. Ответ зависит от двух принципиально важных обстоятельств: 1) находится ли данный комплекс на координате нужной реакции и 2) насколько быстро — адиабатически или неадиабатически — реагирующие частицы проходят энергетический барьер вдоль координаты реакции. В современной химии известно огромное число примеров и активации, и пассивации химических частиц при их комплексообразовании; в ряде случаев удается даже

установить частные закономерности для некоторых типов реакций. Однако общие принципы и закономерности, позволяющие надежно прогнозировать эффекты комплексообразования в реакционной способности, сформулировать пока не удается.

Это замечание справедливо и для сольватации. Понятие сольватации более широкое; наряду с комплексообразованием, в него включают обычно и электростатические эффекты. Вопрос о вкладе электростатических взаимодействий в химическую реакционную способность также пока не имеет однозначного решения. Есть основания считать, что этот вклад во многих случаях переоценивается, так как химические реакции частиц (даже заряженных) происходят на коротких расстояниях, где главную роль играют обменные взаимодействия, а не дальнедействующие кулоновские силы.

Как химические способы изменения реакционной способности частиц, комплексообразование и сольватация часто изменяют также и механизм химической реакции путем изменения состава реагирующих частиц (свободных ионов и ионных пар, радикалов и их комплексов, молекул и их ассоциатов, изолированных атомов и кластеров и т. д.). Под механизмом реакции понимают последовательность элементарных химических процессов, превращающих исходные вещества в конечные. Заключение о механизме делается обычно по составу конечных и промежуточных продуктов, по кинетике расходования исходных веществ и образования промежуточных частиц и конечных продуктов, по составу и концентрации промежуточных активных частиц, детектируемых физическими методами, и т. д. В настоящее время разработаны достаточно надежные методы, признаки и критерии, позволяющие в принципе устанавливать механизмы реакций, однако в целом определение детального и полного механизма остается важной задачей, которая решается далеко не всегда и часто неоднозначно.

Знание механизма не является самоцелью; оно необходимо для определения лимитирующей стадии, для установления главных и побочных путей реакции. Конечная цель — найти способы эффективного управления химическим процессом, повысить его производительность и селективность. По этой причине установление механизма является важным этапом на пути создания высокоселективных, интенсивных, низкоэнергетических химических технологий.

До сих пор речь шла о химическом принципе управления реакциями; физический принцип стимулирования и регулирования химических процессов означает доставку энергии на внутренние степени свободы реагирующих частиц в количестве, достаточном для преодоления энергетического барьера. Воздействие света, радиолиза, плазмы относится к таким физическим способам стимулирования реакций, когда энергия накапливается в электронную оболочку. Как правило, образующиеся при этом электронно-возбужденные частицы обладают высокой реакционной способностью и реагируют почти без энергии активации. Недостатками этого метода стимулирования являются следующие: во-первых, электронно-возбужденные состояния часто реагируют совсем не так, как основное состояние, поэтому физическое стимулирование часто сопровождается изменением механизма и конечных продуктов реакций; во-вторых, в подавляющем большинстве случаев коэффициент полезного действия энергетической накачки оказывается небольшим, т. е. только малая часть энергии используется для химического превращения.

Инфракрасные лазеры накачивают энергию на колебательные степени свободы и часто используются для стимулирования химических реакций. В последние годы в этом направлении выполнено большое число работ, которые показали, что колебательное возбуждение эффективно для преодоления эндотермической части энергетического барьера и почти не влияет на преодоление барьера в термонеutralных и экзотермических реакциях. Действительно, хорошо известна лазерная диссоциация молекул и основанные на ней методы разделения изотопов. Это эндотермические процессы, происходящие путем накачки колебательных

уровней. В реакциях нейтральных и экзотермических коэффициент использования колебательной энергии на химическое превращение не превосходит 1—2%.

Важным резервом стимулирования химических реакций является их механическая активация (например, процессы в ударных волнах и процессы под давлением в условиях сдвиговой деформации, см. гл. VI). Известно, что при механической деформации веществ происходят необычные химические реакции, сопровождающиеся люминесценцией, эмиссией электронов, электрическими разрядами. Такие же явления наблюдаются при фазовых переходах и перестройках кристаллической структуры твердых тел. Недавно были открыты необычные явления — низкотемпературные «взрывы», когда высвобождающаяся упругая энергия, запасенная в низкотемпературных стеклах, индуцировала интенсивные химические реакции при температурах ниже точки кипения жидкого гелия. Способы и физические принципы преобразования механической энергии в химическую пока не установлены, и их выяснение представляет серьезную проблему, решение которой может стимулировать создание новых технологий и нового типа химической энергетики (гл. VII).

Наряду с энергетическими запретами в химических реакциях важны также запреты по угловому моменту реагирующих частиц. Это сохраняющаяся величина, поэтому реакции, требующие изменения углового момента, запрещены; разрешены лишь реакции, которые не сопровождаются изменением углового момента.

Во многих химических реакциях требуется изменение орбитального углового момента; однако запрет по орбитальному моменту не строгий, поскольку этот момент сильно связан с движением молекулы как целого и передается на внешние степени свободы. Гораздо более строгим является запрет по спиновому угловому моменту, который проявляется в радикальных реакциях, в реакциях триплетных молекул и ионов и в ряде других реакций с участием парамагнитных частиц. Запреты по спиновому угловому моменту являются физической причиной открытых недавно магнитных эффектов в химических реакциях: спиновая поляризация электронов и ядер, влияние внешнего магнитного поля на реакции, магнитный изотопный эффект, радиоизлучение химических реакций. Эти новые свойства радикальных химических реакций открывают и новые пути управления реакциями с помощью постоянных магнитных полей, радиочастотных и высокочастотных электромагнитных полей, влияющих на поведение электронных и ядерных спинов и снимающих запреты по спиновому угловому моменту. Эта новая область химии (ее можно назвать «спиновой» химией) родилась недавно и активно развивается. На основе ее достижений созданы новые методы исследования механизмов химических реакций, сформировалась химическая радиофизика, создан новый принцип разделения ядерных изотопов и изомеров.

IV. МОЛЕКУЛЯРНАЯ И НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН)

Подавляющее большинство реакций, реализованных и в химической технологии, и в химической науке, относятся к типу «неорганизованных», т. е. таких реакций, в которых частицы (молекулы, ионы, радикалы, атомы) реагируют при случайных встречах — случайных и во времени, и по взаимной ориентации, и в пространстве. Другими словами, отсутствует пространственно-временная молекулярная и надмолекулярная организация химического взаимодействия.

Однако в молекулярной биологии, как известно, ситуация совершенно другая: молекулярная и надмолекулярная организация является характерным свойством биохимических процессов (например, синтез белков, транспорт ионов и других веществ через мембраны, электронный транспорт по цепи цитохромов и сопряженное с ним фосфорилирование, фотосинтез, ферментативный катализ и т. д.). Ферменты связывают и

ориентируют реагенты, организуя элементарные химические акты и обеспечивая высокую стереоселективность, селективность к реагенту, к типу реакции, к локализации ее, к температуре, к pH и т. д. В биохимических процессах организованы не только элементарные акты, но и целые каскады реакций; например, в процессах фоторецепции каждый поглощенный сетчаткой глаза световой квант запускает огромный каскад химических реакций, в результате которых с квантовым выходом до 10^4 синтезируется циклический гуанозинмонофосфат, обеспечивающий создание на мембране электрического потенциала, который далее регистрируется в мозгу как свидетельство светового восприятия. Именно благодаря высокой степени организации селективность, функциональность и производительность биохимических реакций достигают такого уровня, который пока недостижим в обычной химии.

В химии примеры надмолекулярной организации процессов пока немногочисленны. Своеобразным примером является взаимодействие метильных радикалов с пальмитиновой кислотой (C_{16}). В обычных, «неорганизованных» химических процессах наиболее реакционноспособным местом в молекуле кислоты является α -положение, соседнее с карбоксильной группой. Если, однако, молекулы кислоты организованы в двумерный слой на поверхности воды, то присоединение метильных радикалов (образующихся при электрическом разряде или при облучении метана в газовой фазе) происходит к «хвосту» молекулы и сопровождается увеличением длины молекулярной цепочки (образуются кислоты C_{17} , C_{18} и т. д.). Это яркий пример того, как молекулярная организация ансамбля молекул изменяет их реакционную способность и даже направление химической реакции. (Считается, кстати, что эта реакция сыграла важную роль в химической эволюции жизни на Земле, так как она обеспечила синтез исходных веществ для строительства биологических мембран.)

Простейший способ надмолекулярной организации химических реакций основан на использовании молекулярных пучков для нанесения реагирующих слоев по заданной программе (задается толщина слоев, периодичность и т. д.) с целью синтеза химических соединений и композиций. В частности, именно по такому принципу создаются полупроводниковые структуры и твердотельные сверхструктуры — кристаллы, выращенные напылением полупроводников слоями толщиной в несколько атомов, причем слои обладают строгой периодичностью в n - и p -легировании. Это новые материалы, обладающие уникальными электрофизическими свойствами и имеющие важное значение в полупроводниковой технологии и физике твердого тела. Их невозможно получить обычными методами «неорганизованной» химии.

Структурными элементами, обеспечивающими молекулярную и надмолекулярную организацию химических процессов, могут быть мицеллы, везикулы, адсорбционные монослои, молекулярные мембраны, клатраты, жидкие кристаллы, кластеры, межфазные границы и т. д. Имеются уже примеры использования таких структур в химии (межфазный катализ, иммобилизация катализаторов и др.). В таких системах возможна пространственно-временная организация процессов и периодические осцилляции свойств. Например, в системе вода — масло в присутствии поверхностно-активных веществ наблюдаются осцилляции pH и электрохимического потенциала, подобные осцилляциям в нервных клетках, мышечных тканях и митохондриях. Другие примеры пространственно-временной организации химических процессов — периодическое образование твердых осадков при смешении двух реагирующих веществ (кольца Лезинганга), периодическая реакция Белоусова — Жаботинского и ее многочисленные аналоги, автоколебания скорости гетерогенно-каталитических реакций и др.

Многие важные процессы вообще нельзя осуществить в рамках обычной, «неорганизованной» химии. Так, фотосенсибилизированное разложение воды на водород и кислород (абиогенный фотосинтез, см. гл. VII) предполагает осуществление трех основных элементарных стадий: фото-

генерированное разделение зарядов, т. е. образование разделенных в пространстве электрона и дырки; взаимодействие электрона с молекулой воды и восстановление воды до водорода; взаимодействие дырки с молекулой воды и окисление воды до молекулярного кислорода. При этом необходимо организовать процесс таким образом, чтобы предотвратить рекомбинацию (аннигиляцию) электрона и дырки, а восстановление и окисление воды обеспечить на разных катализаторах.

Пример молекулярной организации (возможно, не самой лучшей) такого процесса показан на рис. 3. На отдельные участки коллоидных частиц полупроводника TiO_2 наносятся катализаторы — металлическая платина и окись рутения. При фотовозбуждении какого-либо сенсibili-

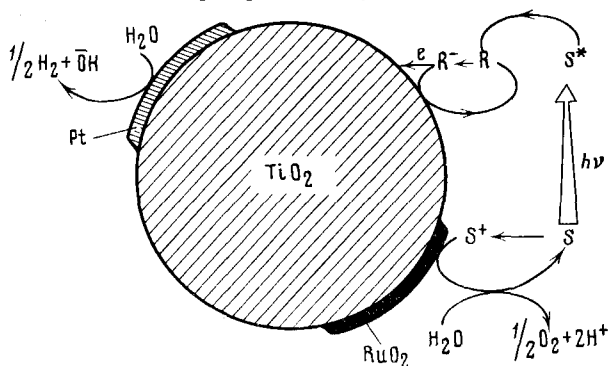


Рис. 3. Схема организации абιοгенного фотосинтеза;
EF — уровень Ферми, ЗП — зона проводимости

затора S происходит его ионизация, и электрон переносится на TiO_2 , непосредственно или через промежуточные переносчики R. Далее электрон мигрирует в зону проводимости TiO_2 , достигает Pt и восстанавливает на платине молекулу воды. Дырка мигрирует на RuO_2 и окисляет на этом катализаторе воду до кислорода.

Эта простейшая организованная химическая система действительно работает, но эффективность ее низка из-за наличия ряда побочных реакций. Очевидно, что нужна более совершенная организация процесса; основной путь решения проблем абιοгенного фотосинтеза состоит в поисках такой организации.

Разработка принципов организации и создание организованных химических систем, имитирующих биохимические (биомиметические системы) — это одно из общих и наиболее перспективных направлений современной химии, в котором сделаны первые успешные шаги. Примером биомиметической системы являются каликсарены — циклические продукты щелочной конденсации фенолов с формальдегидом (рис. 4). Эти молекулы построены таким образом, что фенильные кольца с заместителями образуют полости, так что вся молекула подобна вазе (отсюда происходит их название от греческого *calix* — ваза). Полость такой «молекулярной вазы» может иметь закрытые стенки (форма усеченного конуса, дно которого образуют гидроксильные группы, рис. 4, в), либо частично открытые, если часть фенильных колец вывернута и тогда в стенке вазы появляются окна (рис. 4, г).

Благодаря особенностям структурной организации каликсарены способны переносить ионы металлов через гидрофобные мембраны, причем как переносчики они имеют преимущества даже перед краун-эфирами. Введение различных функциональных химических групп в молекулы каликсаренов обеспечивает их каталитические свойства, имитирующие свойства ферментов. Например, каликсарен, структура которого показана на рис. 4, д, является моделью фермента альдолазы и обладает характерными функциями этого фермента. Известно, что подобные биомиметические свойства обнаруживают также некоторые другие молекулы (например циклодекстрины, образующие с субстратами соедине-

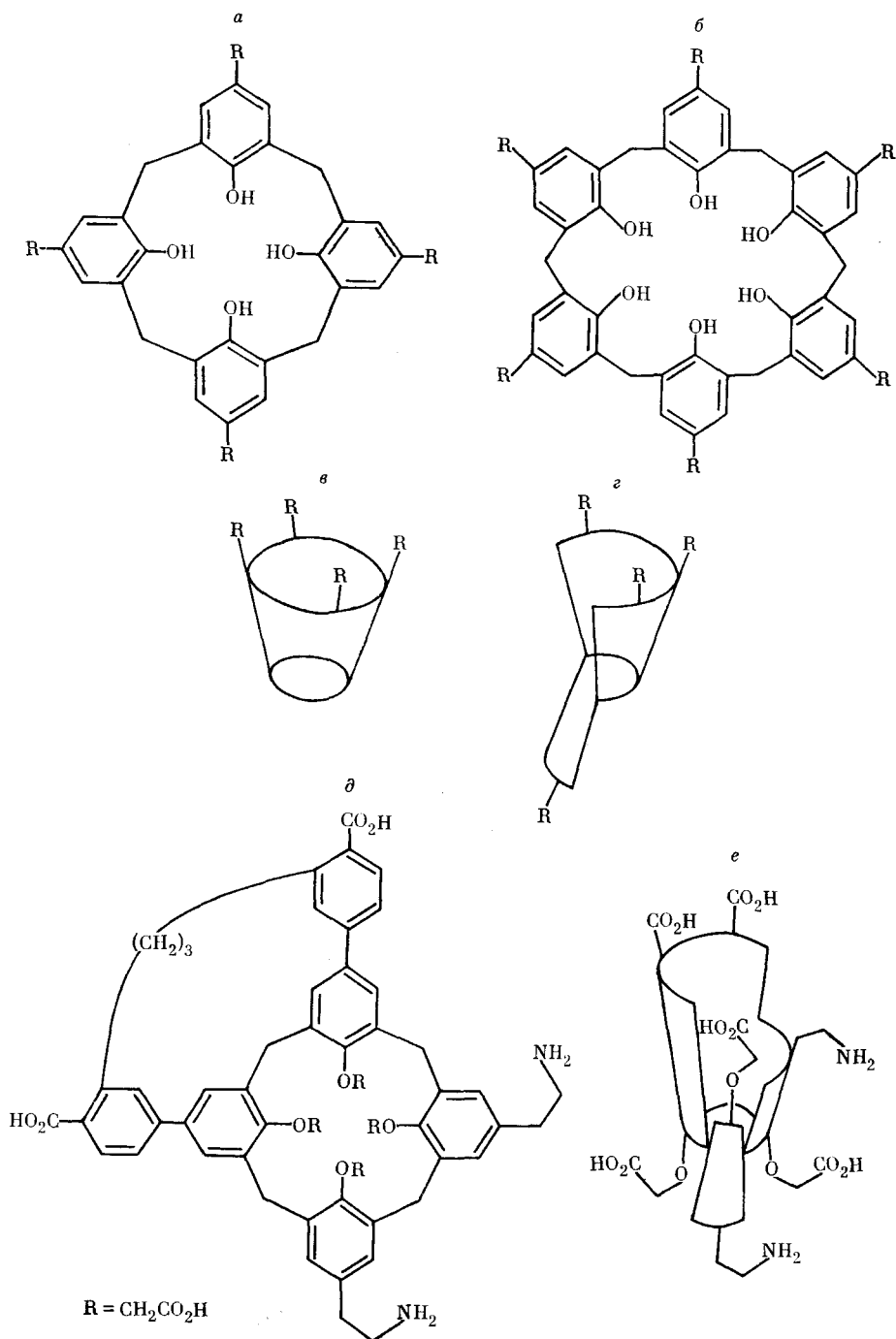


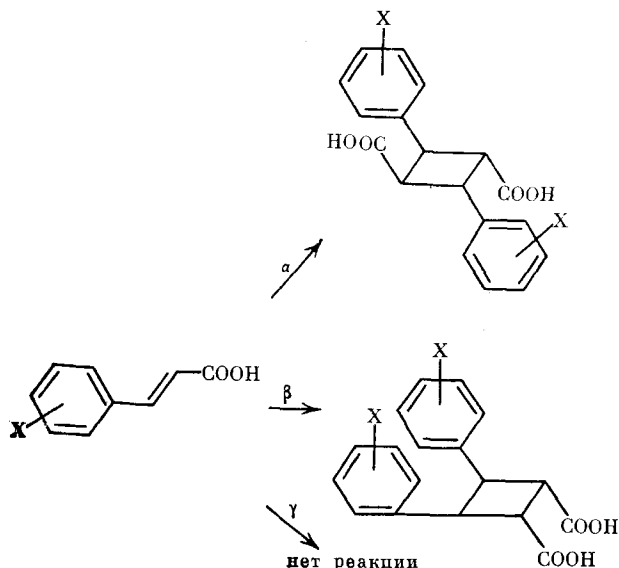
Рис. 4. Структурные формулы некоторых каликсаренов и схемы их пространственной организации: каликсарен с четырьмя (а) и шестью (б) фенильными кольцами; стенка полости каликсарена а закрыта (в) и частично открыта (г) за счет поворота одного из четырех фенильных колец; каликсарен, имитирующий функции фермента альдолазы (д) и схема его пространственной организации (е)

ния включения, в которых происходят химические превращения субстрата, семисферанды и др.).

Наиболее яркие эффекты надмолекулярной организации проявляются в химических реакциях, протекающих в кристаллах. Для молекул, организованных в кристалл, их собственная реакционная способность, которая управляется строением электронной оболочки, оказывается зна-

чительно менее существенной для реакции, чем способ упаковки, укладки молекул в кристалле. Направление реакции определяется межмолекулярными расстояниями в кристалле, взаимной ориентацией молекул и пространственной симметрией кристалла.

Эти особенности реакций в кристаллах хорошо видны на примере фотодимеризации *o*-этокси-*транс*-коричной кислоты:



α -Форма кислоты кристаллизуется из ацетона; она имеет центр симметрии, а соседние молекулы укладываются по типу голова — хвост. Продукт фотодимеризации — центрально-симметричная молекула, в которой сохраняются элементы симметрии исходной пары мономерных молекул. β -Форма кристаллизуется из бензола; в кристалле имеется зеркаль-

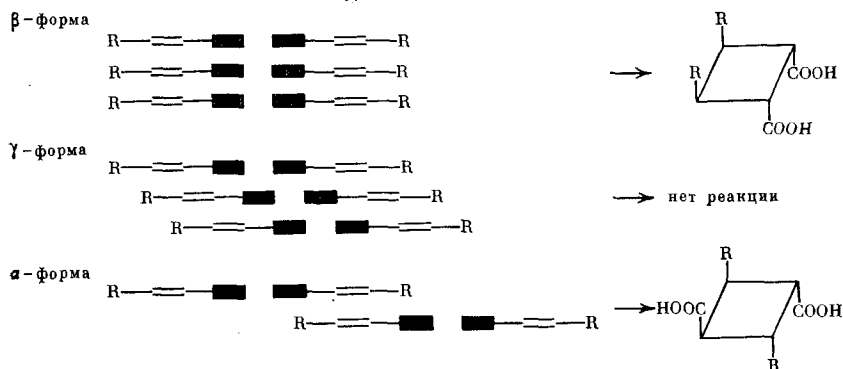


Рис. 5. Расположение молекул *o*-этоксикоричной кислоты в кристалле и соответствующие типы химической реакции

ная симметрия и молекулы упакованы по типу голова — голова. Продукт фотодимеризации сохраняет элементы симметрии исходной пары. Расстояния между двойными связями соседних молекул составляют 3,6—4,1 Å в α -форме и 3,9—4,1 Å в β -форме. Схема укладки молекул в одной из проекций кристалла показана на рис. 5; здесь R обозначает группу C_2H_5OPh , а зачерненные прямоугольники — группу CO_2H . γ -Форма кристаллизуется из водного раствора этанола; в ней соседние молекулы расположены неблагоприятно для реакций (см. рис. 5); расстояние между двойными связями составляет 4,2—5,1 Å и реакция не имеет места.

По таким же законам топологического соответствия между структурой кристаллов мономерных молекул и кристаллов продуктов происходит полимеризация замещенных диацетиленов (рис. 6) с образованием

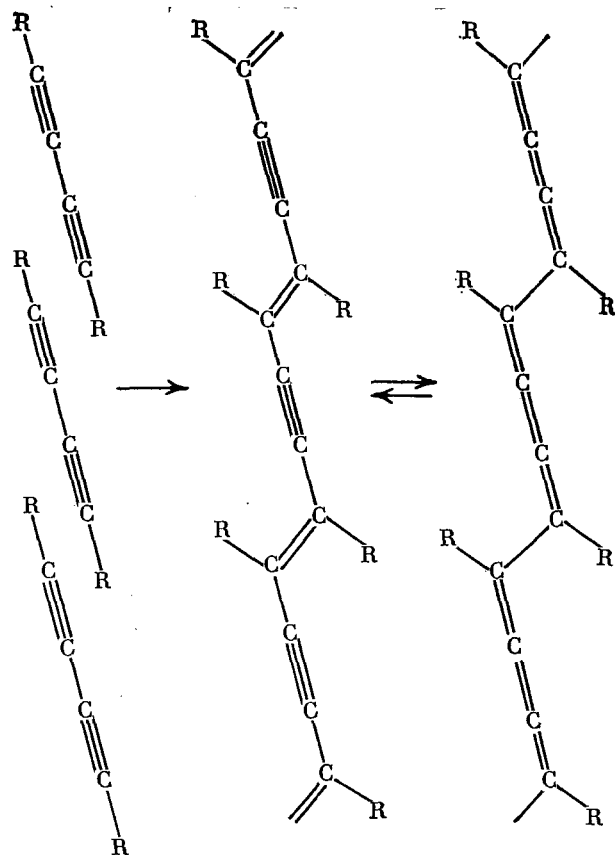


Рис. 6. Схема расположения молекул диацетилена в кристалле и превращения их в сопряженную макромолекулу

сопряженных полимеров — органических полупроводников и металлов (см. гл. V). Мономерные молекулы так организованы в кристалле, что при их полимеризации не требуется существенных перестроек кристалла. Подобным образом полимеризуется в кристалле димер $(NS)_2$ с образованием сверхпроводящего полимера $(SN)_x$ (см. гл. V).

По аналогичному принципу путем полимеризации энантиомерных мономерных молекул в кристалле удастся получать чистые оптически активные полимерные структуры.

Структура кристалла осуществляет также топохимический контроль в реакциях фотоиндуцированной передачи атома водорода к кетогруппе и к двойной связи $C=O$, причем в первом случае разрешен перенос лишь атомов водорода, удаленных от атома кислорода кетогруппы на 2,26—2,58 Å, т. е. на расстояние, меньшее суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H и O (2,72 Å). Во втором случае переносятся атомы, удаленные от углерода двойной связи на расстояния 2,6—2,89 Å (также меньшие суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H и C, равной 2,90 Å).

В кристаллах и на их поверхностях с высокой стереоселективностью протекают также реакции фотодимеризации, окисления, озонолиза, галогенирования, дегидрохлорирования и т. д. Имеется ряд примеров уникальной селективности и топологической направленности реакций в кристаллах, не типичных для обычных реакций в жидкостях или расплавах.

Организация молекул в кристаллах открывает новые возможности для управления реакционной способностью и новые пути в синтетической химии. Многие кристаллы обладают богатым полиморфизмом. Так, метанол кристаллизуется в двух формах — α и β , отличающихся симметрией элементарной ячейки; коричная кислота, упоминавшаяся выше, имеет три формы; для кристаллической серы известно более 30 кристаллических форм; многие органические вещества имеют по несколько (иногда

до 10—12) кристаллохимических модификаций. Фактически можно говорить о создании новой области химии — кристаллоинженерной химии, задача которой — конструирование кристаллов, запрограммированных на заданную химию.

Молекулярная и надмолекулярная организация ансамблей реагирующих молекул (или, другими словами, надмолекулярный дизайн химических реакций) является важным принципом управления химическими процессами и крупным резервом химической технологии. Пока этот принцип мало разработан и слабо используется, однако есть основания полагать, что в будущем «организованная» химия займет достойное место в химической науке и технологии.

В. ХИМИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

Химия является главным создателем материалов для всех отраслей науки и производства — от электроники и металлургии до сельского хозяйства и медицины; в этом смысле химия действительно стоит в центре наук. Разработка и создание новых веществ, препаратов и материалов, а также усовершенствование известных и существующих — главная задача современной химии. Она включает в качестве составных элементов синтез новых веществ и материалов, исследование их свойств и анализ поведения в различных условиях и режимах использования или эксплуатации. Эту область химии можно обобщенно назвать химическим материаловедением.

Традиционной и всегда актуальной задачей остается создание сверхпрочных неорганических материалов: стекол, стеклокристаллических материалов — ситаллов, керамики. В этом направлении достигнут значительный прогресс — созданы высокого качества оптические, термостойкие, полупроводниковые стекла с высокой механической прочностью, получены пленочные и чешуйчатые стекла, обладающие высокой эластичностью, тепловой и электрической прочностью. Разработаны способы получения пористых стекол с заданным диаметром пор и каналов (до 10 Å и меньше), которые могут использоваться как фильтрующие материалы (в частности, для фильтрации биомолекул, вирусов и т. д. и для получения чистых микробиологических культур).

Получены новые типы керамик с высокой механической, химической и электрической прочностью, с малым коэффициентом термического расширения; керамика становится незаменимым материалом для технических, электро- и радиотехнических целей. Получены стеклометаллы — аморфные, стеклообразные металлы, обладающие высокой хемостойкостью и стабильностью по отношению к коррозии.

Большие перспективы имеют композиционные неорганические материалы, в частности, волокнистые композиты с металлической и керамической матрицами. Это уникальные материалы, удовлетворяющие двум противоречивым требованиям — повышению прочности при одновременном увеличении трещиностойкости. Например, бороалюминиевый композит, созданный в Институте физики твердого тела АН СССР, имеет прочность в направлении армирования 100—150 кГс/мм², модуль упругости ~25 000 кГс/мм², плотность 2,7 г/см³; т. е. этот материал имеет механические свойства хорошей стали, а плотность — алюминия. Волокнистые керамические композиты характеризуются работой разрушения, на порядок превосходящей работу разрушения лучшей однородной керамики. На их основе можно создавать легкие композиты, выдерживающие жесткие тепловые и механические режимы эксплуатации.

По-прежнему актуальны задачи создания легированных и коррозионноустойчивых сплавов и материалов, неорганических полупроводников, фоторезистов, приемников и фотоэлектрических преобразователей с высоким квантовым выходом преобразования и высокой селективностью и чувствительностью к различным областям оптического спектра, создание пьезо-, сегнетоэлектриков и других материалов для акустоэлектроники.

Необходима разработка и создание новых минеральных удобрений с высокой питательностью, усваиваемостью и оптимальным составом микроэлементов; новых каучуков на основе полиуретанов и полисилоксанов, фторкаучуков и т. д., обладающих высокой термо- и хемостойкостью, морозостойкостью и хорошими упругими и релаксационными свойствами; новых пластмасс, смол, ионообменных материалов, адсорбентов; стабильных и долговечных смазок и вязкостных присадок, способных значительно снижать трение; лаков, обеспечивающих высокую адгезию покрытия и высокие электроизоляционные и коррозионнозащитные свойства; клеев, герметиков, поверхностно-активных веществ, покрытий; пористых и фильтрующих материалов для разделения и очистки веществ в пищевой промышленности, технике, медицине; прочных волокон — синтетических и природных модифицированных и т. д.

Важной задачей является усовершенствование и создание новых пигментов, люминофоров, скintилляторов и лазерных генерирующих материалов. Остается актуальной задача создания фотостойких красителей (в том числе для оптических лазеров, лазерных затворов и модуляторов). Необходим синтез новых веществ для химических источников света, т. е. веществ, способных подобно люминолу или оксетану с высокой эффективностью преобразовывать химическую энергию в энергию светового излучения.

Большое место в современном материаловедении принадлежит полимерным материалам и их новым модификациям — полимерным композитам. Уже созданы разнообразные композиты, армированные органическими и неорганическими волокнами — стеклянными, борными, асбестовыми, графитовыми, углеродными, а также волокнами на основе нитрида бора, TiO_2 , Al_2O_3 и др. Разнообразие композитов обеспечивает возможность получения широкого диапазона ценных свойств — электрической прочности, хемостойкости, упругости, механической прочности к сдвиговым и сжимающим деформациям, пластическому течению и т. д. Существуют значительные резервы повышения механической и термической прочности композитов; для этого необходимо решить серьезную проблему — найти способы снять высокую концентрацию локальных напряжений на границе волокно — полимерная матрица. Имеется ряд путей решения этой проблемы (например, создание пограничных, промежуточных слоев с модулями упругости, промежуточными между упругими модулями волокна и матрицы; создание на границе искусственных упругих деформаций, направленных так, чтобы частично «погасить», компенсировать основные напряжения между волокном и матрицей). Отметим, что такая же проблема возникает и при создании сверхпрочных неорганических композитов.

К полимерным композитам примыкают наполненные (как правило, неорганическими добавками) и дисперсно-упрочненные полимерные материалы. Важной особенностью всех композитов является то обстоятельство, что при их создании можно избежать стадии получения материала, а сразу формовать изделие. Это требует высокой точности и надежности в прогнозировании свойств данного композита.

Немаловажное место занимают негорючие и огнезащитные покрытия и ткани, а также антистатические материалы, используемые в условиях, где электризация и статическое электричество могут быть опасными в санитарно-гигиеническом или взрывопожарном отношении (покрытия полов в залах для ЭВМ или в рентгеновских медицинских кабинетах, ткани для спецодежды на танкерном флоте, в нефтехимической и газовой промышленности и т. д.). Необходимы также легкие и дешевые, преимущественно органические материалы, обеспечивающие надежное экранирование и защиту электронного и радиотехнического оборудования от электромагнитных полей, а также поглотители электромагнитного излучения.

В последние годы были открыты пути к принципиально новым материалам — органическим полупроводникам и металлам. Их предшественниками были полимеры с π -электронной системой сопряжения (поли-

ацетилен, полифенилен и др.), полученные полимеризацией соответствующих мономеров в растворе; они представляли собой аморфные, сильно дефектные вещества с низкой электропроводностью и низкой хемостойкостью по отношению к кислороду и другим реагентам. Новым крупным шагом в этой области было создание совершенных, почти бездефектных сопряженных полимеров, полученных путем полимеризации мономеров в кристаллах (см. гл. IV). Другим достижением стало открытие модификации проводящих свойств органических полупроводников путем обработки их бромом, иодом, AsF_5 , неорганическими солями; эта операция — допирование (или легирование) — создает локальные примесные центры в структуре полупроводника и обеспечивает резкое увеличение концентрации и подвижности носителей тока и, следовательно, проводимости полупроводника (на 10—11 порядков). При таком легировании полиацетилен, например, приближается по электропроводности к плохим металлам. Кроме того, пленочные материалы из таких сопряженных полимеров, полученных полимеризацией мономеров в кристаллах, обладают уникальными и обратимо изменяющимися термооптическими свойствами.

На основе легированных сопряженных полимеров уже разработаны образцы органических батарей и аккумуляторов с напряжением до 4,5 В и энергоемкостью до 300 Вт/кг. По оценкам американских экспертов, потребность в органических полупроводниках только для нужд электроники в 1981 г. составляла 10 тыс. тонн, а в 1984 г. эта потребность удвоилась. Они используются в системах подавления электрических шумов, для покрытия кабелей, в аккумуляторах, источниках тока, фотовольтаических устройствах и преобразователях, в микрoeлектронных схемах. Несомненно, что эти материалы будут совершенствоваться, будут разрабатываться новые, с улучшенными электрофизическими характеристиками, и им принадлежит большое будущее.

Ярким примером успехов химического материаловедения является открытие веществ нового типа — органических металлов; это органические вещества с такой молекулярной организацией кристаллов, которая обеспечивает высокую электронную проводимость (до $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), приближающуюся к проводимости хороших металлов (например, ртути). Примером таких веществ являются ион-радикальные соли, в которых катионом служат радикалы тетратиафульвалена (TTF), тетраселенафульвалена (TSF), тетраметилтетраселенафульвалена (TMTSF) и др., а анионом — радикал тетрацианхинодиметана (TCNQ) или его диметилзамещенного (DMTCNQ), а также неорганические анионы PF_6^- , AsF_6^- и т. д. В кристаллах этих соединений катион-радикалы укладываются своими плоскостями параллельно, образуя стопки — одномерные цепочки, в которых осуществляется сильное взаимодействие электронов π -системы и обеспечивается высокая электронная проводимость. В свою очередь, анионы также укладываются в одномерные цепочки, параллельные цепочкам катионов (более подробно о молекулярной организации таких кристаллов см. гл. II).

Органические металлы обладают высокой электропроводностью (до $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) даже при комнатной температуре; при понижении температуры проводимость сильно возрастает. Например, для $(\text{TMTSF})^+ \cdot (\text{DMTCNQ})^-$ вблизи 40 К она достигает $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а для $(\text{TMTSF})_2^+ (\text{ClO}_4)^-$ при 50 К она равна $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Одномерность упаковки в проводящих катионных цепочках является причиной высокой анизотропии проводимости: соотношение проводимости вдоль цепочек и в перпендикулярном направлении достигает 500—1000.

В поведении органических металлов обнаруживаются две замечательные особенности. Первая из них связана с нестабильностью одномерных цепочек, предсказанной Пайерлсом в 1954 г. и состоящей в том, что при низких температурах однородное распределение молекул по длине сменяется альтернированием расстояний и, следовательно, появлением волн зарядовой плотности (или спиновых волн для цепочек парамагнитных частиц). Из-за альтернирования межмолекулярных рас-

стояний в одномерной цепочке энергетическая зона уровней валентных π -электронов расщепляется на две системы уровней: нижнюю, полностью заполненную электронами, и верхнюю, пустую. Чтобы обеспечить проводимость, необходимо перевести электрон из заполненной системы в пустую, т. е. преодолеть энергетический барьер, разделяющий заполненную и пустую зоны. Это означает, что при низких температурах (ниже температуры пайерлсовского перехода) органический проводник становится полупроводником или даже диэлектриком, если щель между двумя зонами достаточно велика. Среди органических металлов найдены многие соединения, которые при низких температурах (12—180 К) переходят в сверхдиэлектрики с диэлектрической постоянной $\epsilon \approx 3000$ и с сильной анизотропией $\epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp} \approx 500$.

Другое замечательное свойство одномерных органических металлов — переход в сверхпроводящее состояние. Впервые он был обнаружен в 1979 г. на примере $(\text{TMTSF})_2^+(\text{PF}_6)^-$: при 0,9 К и давлении 12 кбар этот проводящий органический металл превратился в сверхпроводник. Позже было показано, что и другие соли состава $(\text{TMTSF})_2^+\text{X}^-$, где $\text{X} = \text{AsF}_6, \text{TaF}_6, \text{SbF}_6, \text{ReO}_4$, становятся сверхпроводниками при низких температурах и высоких давлениях; соль $(\text{TMTSF})_2^+(\text{ClO}_4)^-$ является сверхпроводником при 1,2 К даже при нормальном давлении.

Механизм сверхпроводимости в органических сверхпроводниках пока не ясен. Возможно, что образование куперовских электронных пар и их организованный движение в сверхпроводящем состоянии управляется согласованными колебаниями решетки, в частности, колебаниями анионных цепочек (т. е. механизм сверхпроводимости такой же, как и в классических металлических сверхпроводниках). Возможен, однако, и другой механизм (предложенный Литтлом в 1964 г.), в котором считается, что движение куперовских пар управляется волнами электронной поляризации, бегущими по боковым цепочкам. Вероятнее всего, механизм сверхпроводимости в органических металлах, синтезированных к настоящему времени, остается классическим.

В настоящее время известно также ряд неорганических и смешанных солей, которые обнаруживают высокую электропроводность, близкую к металлической. К ним относятся платиновые соли $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_{0,3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0,3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ртутные соли $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$ и $\text{Hg}_{3-\delta}\text{SbF}_6$ (где $\delta = 0,14$), а также сульфонитрид $(\text{SN})_x$ — полимер с металлической проводимостью. Последние три соединения обнаруживают также и сверхпроводимость (о молекулярной организации кристаллов этих соединений см. в гл. II).

Синтетические органические металлы, сверхдиэлектрики и сверхпроводники только начали свое существование в науке; с их открытием возникла принципиально новая область материаловедения с большим будущим. К этой же области следует отнести необычные магнитные материалы — органические ферромагнетики, пути создания которых в настоящее время активно обсуждаются.

Громадная роль принадлежит химии в сельскохозяйственном производстве и медицине. Задачи химии здесь огромны: создание новых эффективных лекарств (и, в частности, антиканцерогенов), гормональных препаратов (в том числе простагландинов), иммобилизация лекарств и иммунологических средств на макромолекулах синтетических и природных полимеров с целью увеличения эффективности и пролонгирования их действия, создание пестицидов, средств защиты растений, феромонов и других биологически активных соединений. Сюда же примыкают проблемы создания полимерных гелей и синтетических полимерных материалов для искусственных органов, используемых в хирургии (в особенности с модифицированной поверхностью с целью придания антитромбогенных свойств). Важной задачей является разработка искусственных кровезаменителей, среди которых первое место сейчас занимают перфторированные углеводороды, обладающие химической пассивностью, отсутствием метаболизма в организме и высокой кислородной емкостью, кото-

рая, как недавно установлено, обусловлена комплексообразованием кислорода с атомами фтора фторированных молекул.

Даже этот диапазон перечисленных материалов не является исчерпывающим; бесспорно, что он будет непрерывно расширяться. В связи с быстрым развитием техники и смежных областей науки трудно однозначно прогнозировать, какие материалы могут понадобиться уже в ближайшем будущем; важно, чтобы химики осознавали, что создание веществ и материалов — это главная задача химии, и на ее выполнении всегда должны быть сосредоточены главные усилия.

VI. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В предыдущем разделе речь шла о том, что может и что должна создавать химия; теперь обсудим вопрос о том, как и какими способами это осуществляется; другими словами, речь пойдет о новых принципах и новых методах химической технологии. Усовершенствование существующих и разработка новых технологий является главной заботой химической науки. Простота, малостадийность (а лучше одностадийность), надежность, малая энергоемкость, высокая производительность и экономичность, непрерывность, замкнутость (безотходность), низкие требования к сырью и его подготовке — таковы главные критерии, которым должна соответствовать современная технология.

Бесспорно, что первое место в создании новых технологий принадлежит катализу. Достаточно сказать, что даже сейчас 85% всех промышленных процессов, на долю которых приходится 70% всей химической продукции, основаны на катализе. Только на основе катализа можно искать и разрабатывать процессы с высокой селективностью, производительностью, экономичностью и с низкой энергоемкостью. Эта задача является традиционной и в гетерогенном, и в гомогенном катализе. Здесь уже достигнуты значительные успехи, многие высокоэффективные процессы освоены промышленностью, однако гораздо больше имеется еще неосвоенных возможностей. В первую очередь они связаны с металлокомплексным катализом, позволяющим разрабатывать прямые методы превращения сырья в целевые продукты и исключать многие промежуточные стадии синтеза. Так, карбонилирование метанола в уксусную кислоту происходит на комплексных соединениях родия с селективностью по метанолу 99%; окисление этилена в ацетальдегид на палладиевых катализаторах происходит с селективностью ~95%. Созданы высокоэффективные процессы гидроформилирования, прямого синтеза ароматических изоцианатов из нитроароматических соединений, синтеза винилацетата из этилена и уксусной кислоты и др. Высокая селективность металлокомплексного катализа характерна также для электрохимических процессов (например, электрохимическое окисление олефинов в присутствии солей осмия дает почти 100%-ный выход гликолей).

Серьезного внимания заслуживает явление каталитического метатезиса как путь к технологии получения новых органических соединений и новых материалов, в частности макроциклов и таких необычных веществ как катенанов — циклических молекул, кольца которых «продеты» друг в друга. Схема синтеза катенана из циклического диена показана на следующем примере:



Первой стадией является образование внутренней петли, которая далее фиксируется реакцией метатезиса; результатом является образование катенана.

Представляет интерес разработка сопряженных каталитических процессов, в которых энергия, выделяющаяся в одной реакции, использует-

ся для стимулирования другой. Такие возможности имеются и в гетерогенном, и в гомогенном металлокомплексном катализе. Ярким примером сопряженных каталитических реакций в клетке является синтез АТФ путем окислительного фосфорилирования АДФ и последующее использование энергии АТФ для энергетически дефицитных реакций (включая такие «трудные», как биологическое восстановление молекулярного азота).

Металлокомплексные катализаторы, используемые на современном уровне, имеют ряд недостатков, которые частично (а иногда и полностью) компенсируют их достоинства. Принципиально важной является задача создания такой молекулярной организации катализатора, которая обеспечила бы длительную работу каждого активного центра без его разрушения, а также возможность легкого доступа к этому центру реагирующих молекул и удаление продуктов превращения. Достоин внимания и активной разработки ряд принципов такой организации: закрепление активных центров на поверхности твердых тел, «кластеризация» группы активных центров на твердых поверхностях (этот подход сближает оба типа катализа — гомогенный и гетерогенный), внедрение активных центров в молекулярную структуру органических кристаллов (например, между плоскостями углеродных атомов графита).

Большие перспективы открывает иммобилизация гомогенных комплексных катализаторов в полимерных гелях, т. е. закрепление их на макромолекулах путем химического или полухимического связывания. Принцип иммобилизации наиболее близок к принципу, использованному природой, создавшей непревзойденные по эффективности и экономичности ферменты — металлорганические катализаторы, включенные в структуру белковых макромолекул. Этот принцип организации катализа имеет особое достоинство: он позволяет осуществлять такие процессы, которые требуют участия нескольких активных каталитических центров (подобно ферменту нитрогеназе, в котором восстановление азота происходит с одновременным участием двух активных центров). Иммобилизация активных центров на макромолекуле и последующее управление ее конформацией обеспечивает в необходимых случаях «многоцентровость» катализа.

Принцип иммобилизации часто рассматривают как принцип моделирования ферментов; это важнейшее направление современной химической технологии, устремленное в будущее. К нему тесно примыкает другое важное и активно развивающееся направление — катализ на иммобилизованных ферментах. С ним связывают большие перспективы в технологии искусственной пищи (синтез белков, аминокислот, глюкозы), в медицине, в химическом анализе биологически активных соединений, в иммунологии, в микроэнергетике (в частности, в топливных элементах, см. гл. VII), в органическом синтезе. И хотя это направление пока не получило широкого развития вследствие дороговизны ферментов, однако развитие современной биотехнологии и инженерной генетики обеспечивают все большую доступность и «практичность» ферментов, что открывает широкие перспективы иммобилизации ферментов как важного элемента химической технологии будущего.

Катализ должен сыграть ведущую роль в создании технологий переработки природного газа и нефти в ценные химические продукты; ключевым элементом таких процессов должна стать каталитическая активация насыщенных углеводородов (в частности, метана). В связи с энергетической конъюнктурой все возрастающую актуальность приобретает создание малоэнергоемких и производительных технологий переработки твердых топлив (угля, сланцев, торфа, древесины и т. д.) с целью получения водорода, окиси углерода, искусственной нефти и нефтепродуктов.

Не менее остро и актуально стоит проблема комплексной переработки неорганического сырья — руд и минералов: усовершенствование технологии флотации, разработка селективных флотирующих реагентов, экстрагентов с целью полного извлечения цветных и редких металлов,

фтора и других элементов. Химические методы извлечения металлов уже давно используются в металлургии (достаточно напомнить цианидный способ добычи золота), однако в настоящее время они приобретают особое значение в связи с истощением богатых руд. Новые технологии можно разрабатывать на основе применения органических веществ — комплексонов и экстрагентов, которые селективно реагируют с ионами определенных металлов и извлекают эти металлы из полиметаллической руды в раствор. Здесь можно ожидать развития особой области — сольватометаллургии, которая, в отличие от традиционной металлургии, не включает энергоемкого процесса плавки.

Еще более перспективна «микробиологическая» металлургия; она основана на способности некоторых микроорганизмов «перерабатывать» руды и селективно извлекать определенный металл. Такие хемолитотрофы (т. е. буквально «поедающие скалы») микроорганизмы живут в воде и при своей жизнедеятельности получают энергию за счет ферментативного окисления неорганических веществ, благодаря чему они «высвобождают» металл из руды, переводя его в водный раствор. В настоящее время уже существуют крупные рудные карьеры, в которых осуществляется крупномасштабное микробиологическое «производство» меди (в США более 10% общей добычи меди получают именно этим способом); планируется на этой же основе наладить добычу урана. В принципе, используя методы инженерной генетики, можно «выращивать» микроорганизмы, селективно «добывающие» тот или иной необходимый металл. Это направление составляет часть новой крупной области — биотехнологии, обладающей громадными возможностями и смыкающейся с химической технологией.

Крупным успехом современной химии стало открытие восстановления (фиксации) молекулярного азота на гомогенных катализаторах. Важная задача теперь — разработать на его основе промышленную технологию фиксации с высокой производительностью, селективностью и низкой энергоемкостью. Аналогичная задача стоит в отношении двуокиси углерода — неорганического сырья, имеющегося в безграничном количестве; в решении этой задачи лидирующее место должно, по-видимому, принадлежать катализу. Каталитическая утилизация CO_2 и синтез на его основе того сырья, которое сейчас считается «нефтяным» и дефицит которого будет ощущаться особенно остро уже в ближайшем будущем — проблема сегодняшнего дня химии. Уже намечены некоторые принципиальные пути в этом направлении; так, известно, что на Ni, Co, Ru как катализаторах взаимодействие CO_2 с водородом дает метан, а на окисных катализаторах — метанол. Имеются и некаталитические пути утилизации CO_2 , но они гораздо менее экономичны. Возможны также электрохимические пути фиксации CO_2 ; так, например, недавно сообщалось, что при электролизе водного раствора CO_2 и сернокислого натрия из CO_2 образуется метанол, при этом источником тока служила солнечная батарея на арсениде галлия.

Значительное место в химии занимают процессы горения, причем используются они преимущественно в химической энергетике — для получения тепловой и механической энергии. Сюда относится горение газов в двигателях, газификация и горение жидких и твердых топлив. Главным партнером топлива в процессах горения является кислород — свободный или связанный, а основными продуктами — вода и двуокись углерода. Технология горения постоянно совершенствуется, расширяются области ее применения; примерами являются форкамерное зажигание в двигателях внутреннего сгорания, организация внутрисластового горения с целью увеличения нефтеотдачи нефтяных месторождений, подземная газификация углей и т. д. Все это важные проблемы, решение которых должны обеспечить химики.

Новые перспективы открылись недавно в связи с использованием процессов горения в химической технологии неорганического синтеза. Был открыт новый тип процессов гетерогенного горения, протекающего без участия кислорода; горючим материалом в этом процессе являются

тугоплавкие металлы (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta и др.), а окислителем — неметаллы (B, C, Si, молекулярный азот, водород и др.). На основе процессов горения таких систем создана принципиально новая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза тугоплавких неорганических соединений и материалов. Замечательными достоинствами этой технологии являются низкая энергоемкость, высокая производительность, возможность создания веществ и материалов с заданным составом, физико-химическими свойствами, дисперсностью и пористостью, высокая чистота продуктов, простота технологического дизайна и экологическая чистота процесса.

Новая технология быстро осваивает неорганический синтез; на ее основе уже получено свыше 200 различных соединений — карбидов (TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, WC, Cr₃C₂, B₄C и др.), смешанных карбидов (TiC—WC, TiC—WC—Mo₂C, TiC—ScC и др.), нитридов (TiN, ZrN, NbN, TaN с кубической и гексагональной решеткой, BN с кубической решеткой, AlN, Si₃N₄), твердых однофазных растворов азота в Ti и Zr, боридов (TiB₂, TaB, CrB, NbB, MoB, MoB₂, MnB, NiB, LaB₆ и др.), силицидов (MoSi₂, TiSi₂, Ti₅Si₃, SrSi₂, TaSi₂ и др.), соединений S и Se с Nb, Ta, W, Mo, V, Nd и смешанных халькогенидов WNbS₂, MoNbS₂, гидридов (TiH₂, ZrH₂, NbH₂, ScH₂ и др.), интерметаллидов (NiAl, FeAl, NbGe, NiTi

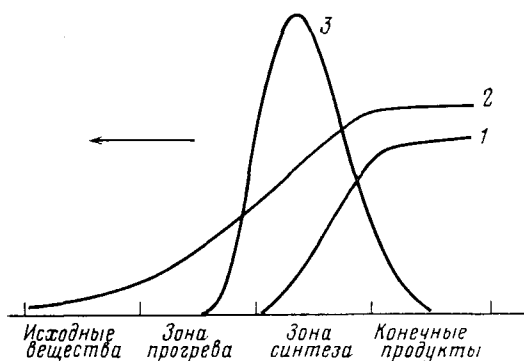


Рис. 7. Схема движения зоны горения при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе: 1 — конверсия, 2 — температура, 3 — скорость тепловыделения; стрелкой указано направление волны горения

и др.), твердых растворов переменного состава карбонитридов (TiN—TiC, TaC—Ta₃N₅, NbC—NbN и др.), твердых неорганических сплавов и композитов (TiC—TiB₂, WC—Co, B₄C—Al₂O₃, VN—Fe и др.). Все это жаростойкие, жаропрочные, сверхтвердые и износостойчивые материалы, использующиеся в различных областях техники — для создания твердых сплавов, абразивного инструмента, износостойких и жаропрочных покрытий, высокотемпературных нагревателей, легированных сталей, огнеупоров и т. д.

Благодаря физико-химическим особенностям процесса (движение высокотемпературной зоны горения, оставляющей за собой продукты синтеза, рис. 7) открываются новые технические решения — получение из тугоплавких материалов сразу изделия любой формы, минуя стадию получения материала; это позволяет исключить трудную технологическую стадию — формование материала в нужное изделие. Новая технология развивается сейчас бурными темпами, у нее есть прочные научные основы и крупные перспективы.

Интересные превращения испытывают вещества под воздействием высокого давления с одновременной сдвиговой деформацией; при этих условиях происходит ряд необычных синтезов — образование солей при взаимодействии твердых металлов с твердыми органическими кислотами, полимеризация бензола и других мономеров, не способных к полимеризации в обычных условиях, внедрение атомов металлов в графит при взаимодействии графита с твердым металлом, образование твердых растворов из смеси порошков металлов и т. д. По-видимому, аналогичные воздействия испытывают вещества в ударных волнах, где в отличие от статистических условий неизотермическое сжатие и сдвиговые деформации развиваются в короткие времена 10⁻¹²—10⁻⁶ с. В ударной волне происходят многие необычные химические превращения: переход графита в алмаз, синтез нитридов металлов, карбида и нитрида бора, поли-

меризация бензола и т. д. Дальнейшее развитие и усовершенствование этих перспективных технологий представляет значительный интерес.

Определенное, хотя, по-видимому, и частное значение имеет создание фотохимических технологий, среди которых следует отметить фотолитографию. Имеются, однако, две крупных проблемы, в которых фотохимические процессы играют ведущую роль: бессеребряная фотография и фиксация солнечной энергии (последняя будет рассмотрена в гл. VII, посвященной химической энергетике).

Поиск бессеребряных светочувствительных материалов и разработка на их основе новых фотографических технологий стимулированы не только дефицитом серебра (хотя эту причину часто называют главной), но более всего новыми потребностями современной техники. В этом направлении достигнут значительный прогресс — созданы бессеребряные светочувствительные материалы различных типов (диазотипные, везикулярные, фотохромные и т. д.), обладающие уникальными свойствами: высокой разрешающей способностью, цветностью, отсутствием стадии проявления, обратимостью записи информации и возможностью многократного использования фотоматериала. Остается, однако, проблемой повышение светочувствительности этих материалов (до уровня 10^7 см²/Дж и выше). С этой целью разрабатывается ряд идей, основанных на повышении квантового выхода образования фотопродуктов, обеспечивающих проявление изображения. Используются цепные радикальные реакции (например, фотониницированная полимеризация), фотостимулированные фазовые переходы (например, кристаллизация аморфного вещества, находящегося в *цис*-форме, стимулированная присутствием *транс*-изомера, образующегося из *цис*-изомера под действием света), каталитические реакции (например, окислительно-восстановительные реакции ионов металлов, «освобожденных» из неактивных комплексов под действием света). К последним относятся также реакции ферментативного катализа. Под действием света фермент переходит из неактивного состояния в активное, работоспособное; в результате такой фотоактивации индуцируются ферментативные реакции образования продукта, проявляющего изображение. На этой основе создан новый тип фотографии — фотоэнзoграфия.

В настоящее время технология бессеребряной фотографии развивается по многим путям; выбор наилучших пока неоднозначен. Большие перспективы имеет здесь сенсibilизация, обеспечивающая высокую светочувствительность и значительно расширяющая спектральные пределы. Отметим, что благодаря сенсibilизации удалось также резко улучшить и обычные, серебряные фотоматериалы.

Важное значение имеют, по-видимому, плазмохимические и лазерохимические технологии, хотя для некоторых процессов они могут оказаться полезными и достаточно эффективными. Так, например, с лазерохимией связывают некоторые перспективы разделения изотопов, хотя производительность этого метода недостаточно высока. Гораздо более масштабные перспективы имеет радиационно-химическая технология благодаря широкому производству энергетических ядерных реакторов и интеграции химической технологии с ядерной энергетикой. Радиационная химия вошла в технологию сшивания и модификации каучуков и резин, пластических масс, полимеров и композиционных материалов, стерилизации лекарств. Радиационно-химическая технология имеет также хорошие перспективы в химической энергетике (см. гл. VII).

Имеется крупная область современной техники — микроэлектроника, в которой фото-, плазмо- и лазерохимические технологии занимают важное место и возможности их еще далеко не исчерпаны. Речь идет о технологиях нанесения тонких металлических, окисных, полупроводниковых покрытий и пленок и эпитаксиальных слоев путем термического, фотохимического или плазмохимического распада металлоорганических соединений в газовой фазе или путем лазерохимического разложения этих соединений, адсорбированных на поверхности. Преимущества такой технологии — ее чистота, сравнительно низкие температуры, возможность

нанесения любых покрытий на любую поверхность любой формы, хорошая адгезия покрытий. Достоинствами технологии являются возможность легирования полупроводниковых материалов путем разложения металлорганических соединений лазерным или электронным пучком, возможность изготовления фотошаблонов, защитных и диффузионных масок без применения фотолитографии или химического травления. По технологии такого же типа можно получать сверхчистые металлические и полупроводниковые покрытия, магнитные материалы (ферриты, магнитные ленты и т. д.) с микронными и субмикронными размерами частиц. Практически все элементы микроэлектроники — проводящие, резистивные, полупроводниковые, диэлектрические, элементы микросхем и даже целые микросхемы — могут быть получены таким способом.

Ряд процессов уже освоен промышленностью, но еще большие возможности этой технологии остаются пока неиспользованными. Развитие и усовершенствование технологических принципов использования металлорганических соединений в микроэлектронике является задачей большой важности. Вместе с органическими полупроводниками и металлами и их использованием в электронике (см. гл. II) применение металлорганических соединений в микроэлектронике составляет новую область, которую можно назвать органической электроникой; это еще один яркий пример интеграции наук, сопровождающейся рождением новых технологий.

На базе интеграции родилось новое перспективное направление — ядерно-химическая технология синтеза элементов, которую можно определить образно как современную «алхимию». Известно, что для полупроводниковых приборов требуется кремний высокой чистоты, легированный фосфором. При этом распределение легирующего элемента, т. е. фосфора в кремнии, должно быть чрезвычайно однородным. Химическим методом необходимую степень однородности обеспечить не удастся. Блестящее решение этой проблемы использует тот факт, что при облучении нейтронами атом кремния, поглотив нейтрон, возбуждается и путем бета-распада быстро переходит в стабильный изотоп фосфора. Этот процесс обеспечивает однородное легирование и уже освоен в производственных масштабах.

Это пример процесса «алхимического» введения нужной химической добавки. В принципе, можно решать обратные задачи очистки вещества, заменив многоступенчатую, сложную и дорогую химическую очистку нейтронным облучением для «алхимического» превращения вредной примеси в безвредную атомно-химическую форму.

По ядерно-химической технологии синтезируется целая группа химических элементов (например, плутоний, технеций, вся трансурановая группа). Более того, для элементов, которые в настоящее время получают предпочтительно по классическим технологиям из атмосферы или земных недр (например, для ксенона, палладия, платины) ядерно-химическая технология становится экономически предпочтительнее. Масштабная реализация этой технологии на практике может обеспечить громадные экономические эффекты. Очевидно, что ядерно-химический синтез и его использование в технике и материаловедении потребует хорошей координации усилий ученых в области ядерной и нейтронной физики, ядерной химии и радиохимии; химики должны быть готовы к разработке этого перспективного направления современной и будущей химии.

ВИИ. ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Разработка высокоэффективных способов преобразования химической энергии в другие виды энергии и создание химических способов запасаения энергии в энергоемких веществах — два активно развивающихся направления современной химии, которые можно объединить одним названием — химическая энергетика. В современном энергетическом балансе ей пока принадлежит довольно скромное место, но среди прогнозов энергетической конъюнктуры и энергетической структуры мировой

экономики (их анализ не входит в нашу задачу) имеются и такие, которые предсказывают химической энергетике в будущем одно из ведущих мест.

Разработка способов превращения химической энергии в другие виды энергии — проблема наиболее древняя. Многие тысячелетия она имела единственное решение — сжигание энергоемких веществ — топлив (уголь, нефть, газ, древесина, торф, сланцы и т. д.). Несмотря на огромный технический прогресс в организации процессов сжигания с целью повышения их эффективности, этот способ остается наименее экономичным. Значительно более экономично прямое преобразование химической энергии в электрическую, т. е. сжигание топлива в электрохимических топливных элементах. Создание электрокаталитических способов сжигания и повышения коэффициента преобразования энергии в топливных элементах — фундаментальные задачи современной химии. В этом направлении имеется ряд достижений, достаточных для практического использования электрохимической энергетике в малых масштабах, но недостаточных еще для того, чтобы организовать на электрохимическом принципе «большую энергетику».

Особым вариантом химического топливного элемента является биохимический элемент, работа которого основана на использовании иммобилизованных ферментов, осуществляющих окислительно-восстановительные реакции. Так, например, гидрогеназа, иммобилизованная на графитовом электроде, окисляет молекулярный водород, создавая на электроде водородный потенциал. На другом электроде можно восстанавливать кислород до воды с помощью иммобилизованного на угле оксидазного фермента (например, полифенолоксидазы). Объединение двух таких полуэлементов дает экологически чистый биохимический топливный элемент с высоким коэффициентом полезного действия. Конечно, эти элементы обладают и серьезными недостатками (недолговечность, необходимость очистки топлива с целью предотвращения отравления фермента и др.), однако их дальнейшее совершенствование представляется делом полезным и перспективным.

Из других способов преобразования химической энергии следует отметить хемилюминисценцию, т. е. генерацию света в химических реакциях, и генерацию когерентного излучения в химических лазерах.

Другое важное направление химической энергетике — разработка экономических способов производства энергоемких веществ (типа водорода, метана и т. д.), достаточно удобных, легко транспортируемых и способных хранить запасенную энергию сколь угодно долго. Первое место среди этих веществ отдают обычно водороду как энергоносителю, а наиболее чистым и практически неисчерпаемым его источником является вода. Получение водорода из воды — задача стратегического значения. Другая крупная проблема — разработка эффективных способов утилизации солнечной энергии. Обе эти задачи тесно связаны. Хорошо известно, что солнечная энергия — это важный энергетический резерв, и единственный эффективный и экономичный способ поставить этот резерв на службу большой энергетике — создание фотоводородной энергетике.

Известен ряд способов получения фотоводорода из воды; простейший из них — электролиз воды за счет электроэнергии, выработанной полупроводниковыми фотопреобразователями (Si, GaAs, CdSe и др.). При коэффициенте фотопреобразования 14% (к. п. д. современных кремниевых фотоэлементов) и коэффициенте использования электрической энергии при электролизе, равном 70%, обеспечивается суммарная эффективность преобразования солнечной энергии в фотоводород ~10%. Это способ остается еще дорогим и маломасштабным («узкое место» — высокая цена полупроводниковых фотопреобразователей), однако имеет смысл развивать это направление, испытывая, в частности, для этих целей органические полупроводники.

Другой способ — фотоэлектрокатализ, т. е. электролиз воды на поверхности полупроводника (например, TiO_2) с нанесенным на него катализатором (например, металлической платиной). При фотоллизе в по-

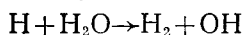
лупроводнике создается пара электрон — дырка, причем электрон мигрирует на Pt, где происходит восстановление воды до молекулярного водорода, а дырка мигрирует на поверхность TiO_2 и окисляет воду до молекулярного кислорода. Этот путь пока тоже малоэффективен, но он имеет хорошие перспективы (за счет подбора полупроводников, модификации их поверхности и т. д.).

Наибольший интерес в настоящее время представляет третий путь к фотоводороду — создание молекулярных фотокаталитических, фотосенсибилизированных систем. Он наиболее близок к природному фотосинтезу, который в упрощенном виде можно представить как фотогенерацию электрона и дырки, через ряд промежуточных переносчиков, достигающих конечной цели: электрон восстанавливает CO_2 до углеводов, а дырка окисляет воду до кислорода. Отличие молекулярного фотокатализа от фотосинтеза состоит лишь в том, что электрон восстанавливает не CO_2 , а воду, поэтому этот процесс называют еще искусственным, или абиогенным фотосинтезом.

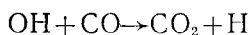
В этом направлении имеется ряд серьезных проблем, многие из которых вполне осознаны и активно обсуждаются. Главные из них две: 1) осуществить разделение зарядов, образующихся в первичном акте фотолиза, предотвратив их обратную рекомбинацию и повысив благодаря этому эффективность фотолиза; 2) разделить вторичные носители заряда, предотвратив их преждевременную рекомбинацию, т. е. их гибель до того, как они успеют вступить в полезные окислительно-восстановительные реакции с водой. Предложен ряд способов преодоления этих трудностей, базирующихся на своеобразной надмолекулярной организации фотопроцесса (см. гл. IV). В модельных системах удалось реализовать по отдельности каждую из двух полуреакций — восстановление воды до водорода и окисление ее до кислорода, имеются примеры объединения этих полуреакций в единый процесс, однако до создания эффективного и экономичного процесса пока, по-видимому, далеко.

Абиогенный фотосинтез представляет собой интерес еще и в связи с тем, что имеются возможности осуществлять его видимым светом, тогда как фотоэлектролиз и фотоэлектрокатализ на полупроводниках обладают хорошей fotocувствительностью лишь к ультрафиолетовому излучению, плотность которого в солнечном спектре невелика.

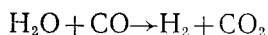
Серьезные перспективы имеет радиационно-химический способ получения водорода из воды, особенно в сочетании с высокотемпературным термолизом. Он ориентирован на комплексное использование излучения и тепла ядерных реакторов. В прямом низкотемпературном радиолизе воды выход водорода мал из-за обратной рекомбинации атома водорода с гидроксилом. Однако при высокой температуре выход водорода растет благодаря тому, что включается реакция



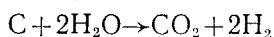
Чтобы повысить выход водорода, необходимо убрать из реагирующей системы гидроксил. Для этой цели было предложено использовать эффективный и селективный к гидроксилу акцептор — окись углерода, которая реагирует с гидроксилом по реакции:



Таким образом, в присутствии CO процесс становится ценным, что резко увеличивает его эффективность и приводит к увеличению выхода водорода; общее уравнение баланса химических продуктов определяется уравнением:



Фактически в этих условиях происходит цепное восстановление воды до водорода, сопряженное с окислением CO до CO_2 ; инициирование цепей осуществляется радиационно-химически. Этот процесс удается распространить также на прямое превращение угля и воды в водород и CO_2 :



Отметим, что в настоящее время разрабатываются и другие термохимические циклы восстановления воды до водорода; все они основаны на использовании побочного тепла ядерных реакторов и относятся к области водородной энергетики.

Конечно, задачи химической энергетики в области синтеза энергоемких веществ не должны сводиться только к получению фотоводорода. Необходима разработка таких принципов сопряжения химических реакций, когда энергия, выделяющаяся в одной реакции, используется на энергоемкий синтез в другой реакции (подобно известному синтезу АТФ и макроэргов в сопряженных биохимических реакциях). Создание таких принципов и работающих на их основе химических систем (наподобие молекулярных энергетических машин) было бы крупным успехом и химической технологии, и химической энергетики.

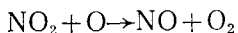
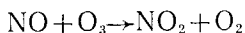
Далее, заманчивой представляется перспектива прямого преобразования механической энергии в химическую (например, прямой механосинтез карбида кальция из карбоната, или водорода из воды). Возможно, что механосинтез энергоемких веществ мог бы быть основан на химических реакциях под давлением в условиях сдвиговой деформации (см. гл. VI). Конечно, на первый взгляд может показаться, что превращение гидроэлектростанций в водородные станции звучит сегодня фантастично, но эта задача вполне реалистична и достойна научной разработки.

VIII. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

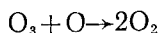
Проблемы химической экологии созданы самим человеком и возникли как результат длительной, а в последнее столетие и чрезвычайно бурной производственной деятельности человечества. По этой причине в определенном смысле эти проблемы представляются искусственными. Однако было бы наивно считать, что для их решения достаточно ликвидировать источники и причины экологических загрязнений, создать безотходные, замкнутые технологии и т. д. Некоторые антропологические эффекты в экологии зашли слишком далеко и стали почти необратимыми, другие настолько медленно обратимы, что для их ликвидации требуются значительные усилия и длительное время, третьи являются неизбежными спутниками прогресса (например, отходы ядерной энергетики, загрязнения при разработке нефтеносных морских шельфов и др.). Следовательно, необходима разработка и создание научных принципов ликвидации, нормирования и контроля вредных или даже опасных антропологических эффектов в экологии, и значительное место в науке об этих эффектах принадлежит экологической химии.

Наиболее сильно антропологические эффекты проявляются в атмосфере, стратосфере и гидросфере. Источником химического загрязнения атмосферы является эмиссия окислов азота, серы, углерода, ароматических углеводородов, олефинов, насыщенных углеводородов. Важной проблемой химии атмосферы является анализ химических реакций в такой многокомпонентной системе, их количественная кинетическая характеристика, анализ окислительных процессов с участием молекулярного кислорода и влияния на них солнечного фотолиза. На базе «каталога» атмосферных химических реакций и их количественной кинетики и энергетики необходимо создание обобщенных кинетических моделей атмосферной химии, которые включали бы также процессы теплопереноса, массопереноса (путем диффузии и конвекции воздушных масс), температурные градиенты, влажность, уровень солнечной радиации и т. д. Цель создания таких моделей — определение наиболее опасных компонентов атмосферных загрязнений и прогноз долговременных и глобальных следствий этих загрязнений. Настоятельная, даже грозная необходимость решения такой задачи подтверждается недавними событиями — «кислотными» дождями, нанесшими громадные экономические и экологические потери в восточных районах Северной Америки, в Скандинавии, в Европе и в других регионах.

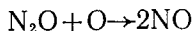
Такие же проблемы стоят в области химии стратосферы. Есть, однако, особая проблема, имеющая глобальное значение — судьба озонного слоя, роль которого в жизнеобеспечении нашей планеты хорошо известна. Тревога за судьбу стратосферного озона поднялась в 1970 г. в связи с полетами сверхзвуковых летательных аппаратов, эмитирующих окислы азота. Последние по реакциям



сумма которых обеспечивает цепную реакцию



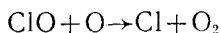
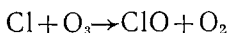
с длинными кинетическими цепями, индуцируют распад озона. Зарождение цепей происходит по реакции



а источником атомов кислорода является фотолиз кислорода и озона.

Эмиттером N_2O (кроме сверхзвуковых самолетов) является естественный процесс жизнедеятельности азотфиксирующих бактерий, составляющий часть общего цикла фиксации азота. Кроме того, N_2O является продуктом метаболизма азотсодержащих удобрений, используемых человечеством.

Теперь, однако, стало ясно, что опасность всех этих источников для озонного слоя преувеличена и что наибольшие разрушения стратосферному озону приносят фреоны (особенно CFCl_3 и CF_2Cl_2), широко используемые человечеством в виде хладагентов, аэрозолей и т. д. При фотолизе их образуются атомы хлора, разрушающие озон:



Атомы хлора являются катализатором этого цепного процесса, длина цепи которого достигает 10^5 . Обрыв цепей происходит по реакции атома хлора с метаном, однако содержание метана в стратосфере невелико, порядка 1,5 миллионных долей.

Из некоторых прогнозов следует, что если использование фреонов будет продолжаться в современных масштабах, то к концу столетия содержание озона в стратосфере может снизиться на 17%, что составляет значительную и опасную величину. Поэтому одной из центральных проблем экологической химии является создание надежных моделей стратосферной химии, основанных на количественной кинетике и квантовых выходах всех элементарных термических и фотохимических реакций с учетом данных по спектроскопии и оптике атмосферы и стратосферы, с учетом недавних данных по комплексообразованию молекулярного кислорода с атомами фтора фторсодержащих молекул. Последнее обстоятельство представляет особый интерес в связи с тем, что образование комплексов фреонов с кислородом и их фотохимический распад может оказаться эффективным механизмом разрушения фреонов в атмосфере.

Важной частью экологической химии является защита гидросферы. В первую очередь это касается сточных вод предприятий промышленного и сельскохозяйственного производства, а также естественных сточных вод, несущих вымываемые из почвы ядохимикаты, удобрения, пестициды и другие вещества, которые используются в сельскохозяйственном производстве. Анализ и контроль химических загрязнений, разработка надежных и простых способов очистки — эти задачи уже стали традиционными для экологической химии гидросферы.

Крупную проблему составляет загрязнение океана нефтепродуктами. Распределенные на водной поверхности в виде тонкой пленки нефть и нефтепродукты окисляются молекулярным кислородом частично ферментативным путем, частично фотохимически по известному радикально-цепному механизму. Образующиеся продукты (особенно органические

кислоты) являются поверхностно-активными веществами и закрывают большие водные поверхности, изменяя испарение океана и оказывая серьезное влияние на биологию океана за счет растворения в воде продуктов окисления (многие из которых являются ядами) и за счет нарушения кислородного режима океана.

Экологические эффекты загрязнения океана и их долговременные следствия еще не оценены; здесь также необходимо исследование химизма процессов, их кинетики и термодинамики с целью моделирования и прогнозирования.

Химико-экологические эффекты в атмосфере, стратосфере и гидросфере могут приводить к нарушениям теплового баланса и к серьезным метеорологическим и климатологическим следствиям. Поэтому важной задачей является организация всеобщего «химического» мониторинга среды, т. е. контроля за химическим состоянием атмосферы, стратосферы и гидросферы с целью определения источников загрязнений и анализа эволюции этих загрязнений в природе. Сюда примыкают задачи создания методов химического анализа с высокими метрологическими показателями (которые, кстати, необходимы также и в технологии, и в материаловедении, см. гл. IX).

Наконец, крупной задачей экологической химии является оценка химических эффектов таких социально опасных явлений как разработка и применение химического оружия и ядерные испытания. Их опасность и недопустимость должны стать очевидными не только с социальных позиций, но и с позиций экологической химии.

IX. ХИМИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА И АНАЛИТИКА

Прогресс химического материаловедения и химической технологии невозможен без надежной химической диагностики и аналитики. Совершенствование и создание новых принципов и методов химической аналитики является крупной задачей современной химии.

Существует мнение, что химики получили от физиков много хороших даров — оптическую и колебательную спектроскопию, рентгенографию, нейтронографию, электронографию, магнитный резонанс — электронный и ядерный, и т. д. Эта точка зрения справедлива, но вряд ли ее можно признать удачной, поскольку обратная точка зрения также является справедливой. Бесспорно, что наряду с собственными аналитическими методами (традиционный химический анализ, нейтроно-активационный и электрохимический анализ, хроматография, эмиссионный анализ и т. д.) химия широко использует физические методы для целей химической аналитики и диагностики веществ, материалов и процессов — рентгено- и фотоэлектронную спектроскопию, масс-спектрометрию, дифракцию медленных электронов, мессбауэровскую спектроскопию, динамическое рассеяние света и нейтронов, микроволновую спектроскопию, и т. д. Химики внесли крупный вклад в совершенствование этих методов и в расширение их метрологических и аналитических возможностей. Эффективный прогресс в химической аналитике и диагностике может быть обеспечен использованием общих достижений химии, физики и техники приборостроения.

В современной технике требуется разработка аналитико-метрологических систем, контролирующих технологические процессы, состояние конструкций и окружающей среды и своевременно регулирующих их так, чтобы устойчивость и надежность контроля не нарушалась. Такие системы должны преобразовывать информацию о состоянии материалов, технологических процессов и окружающей среды в сигналы, подлежащие стандартной обработке, обладать достаточной чувствительностью, малыми размерами и быстродействием, чтобы иметь возможность реагировать на быстро меняющиеся условия.

К таким системам принадлежат сенсорные датчики — дешевые, малогабаритные и быстродействующие устройства, предназначенные для измерения параметров окружающей среды и технологических процессов

(давления, температуры, химического состава и др.), интенсивные работы по созданию которых развернулись в последние годы. Разрабатываются электрохимические датчики (с использованием твердых и традиционных электролитов), пьезодатчики (предназначенные для микровзвешивания адсорбционных газов), датчики на основе ионоселективных мембран и другие. Однако наиболее перспективными представляются приборы, чувствительные элементы которых изготавливаются на основе полупроводников. Они выгодно отличаются от сенсоров других типов малыми габаритами, высокой надежностью, малым временем ответа датчика на изменение концентрации.

Применение полупроводниковых оксидов металлов и других полупроводников для определения концентрации газов основано на изменении примесной проводимости таких материалов при адсорбции газов. Для изготовления адсорбционных датчиков используются обычно полупроводниковые оксиды таких металлов, как Sn, Zn, Ti, Ni, V и некоторых других. Первоначальная проводимость таких полупроводников мала, поэтому адсорбция даже небольшого числа частиц из газовой фазы приводит к сильному изменению сопротивления датчика. Порог чувствительности таких первичных преобразователей может составлять $10^6 \div 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Датчики могут регистрировать концентрацию различных газов — H_2 , O_2 , H_2O , NO , CO , CO_2 , H_2S , SO_2 , углеводородов и др. Однако селективность датчиков мала, что связано со спецификой процессов адсорбции и диффузии через селективные мембраны. Требования к селективности полупроводниковых датчиков зависят от задач, решаемых с их помощью. В ряде случаев можно удовлетвориться сравнительно низкой избирательностью сенсора, если заведомо известно, что в условиях, в которых ему предстоит работать, может встретиться только определенный набор газов. Например, для сенсоров, чувствительных к метану, и предназначенных для работы в угольных шахтах в системах безопасности, не требуется полная избирательность. Они могут так же хорошо, как и на метан, реагировать на большое число газов-восстановителей.

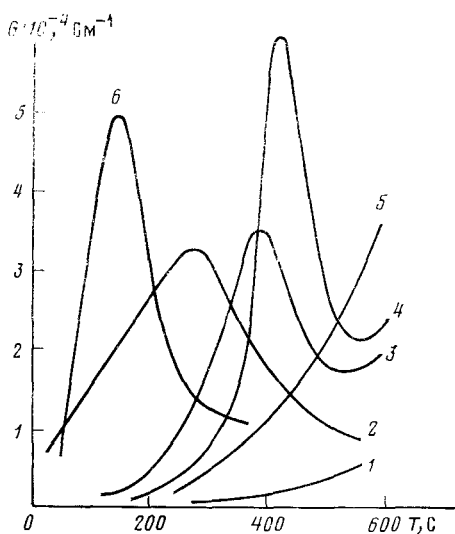


Рис. 8. Температурная зависимость чувствительности датчика на основе SnO_2 , спеченной при 500°C и обработанной SO_2 (1000 ppm) при $350\text{--}500^\circ\text{C}$: 1 — воздух, 2 — SO_2 , 3 — *n*-пентан (1000 ppm), 4 — этилен и бутан (0,7%), 5 — метан и этан (1000 ppm), 6 — сероводород (40 ppm)

Однако существует целый ряд задач, в которых требуется определить концентрацию газов в атмосфере неизвестного состава. В этом случае датчик должен давать возможность определять концентрацию только данного компонента атмосферы. Для этих целей было предложено определять концентрацию газов, используя набор слабоселективных датчиков.

Как известно, датчики, содержащие различные катализаторы и работающие при разных температурах, по-разному отвечают на адсорбцию

различных газов. На рис. 8 приведен график зависимости проводимости таблетки SnO_2 , спеченной при температуре 500°C и обработанной SO_2 при $350 \div 500^\circ\text{C}$ в течение 15 мин, от температуры в процессе адсорбции различных газов. Из этих зависимостей следует, что подбирая соответствующим образом датчики и рабочие температуры, можно найти такую систему датчиков, которая в совокупности будет однозначным образом реагировать на любой состав газовой смеси, в которой она находится. Систему показаний таких датчиков можно преобразовать в систему уравнений и найти ее решения с помощью прибора, включающего набор датчиков и микропроцессорное устройство, т. е. определить концентрации всех компонентов любой газовой смеси. Такой путь решения задачи создания селективного прибора представляется более перспективным и правильным, чем попытки сконструировать абсолютно селективные датчики, что, как правило, приводит к сильному уменьшению чувствительности.

Чувствительность датчиков достаточно высока. Характерный порог чувствительности составляет единицы и доли ppm (одна весовая часть на млн), а для некоторых газов — несколько ppb (одна весовая часть на млрд). При детектировании активных газовых частиц (атомы, радикалы, возбужденные молекулы) чувствительность полупроводниковых датчиков еще выше и может достигать 10^{-6} мг/см³. Часто она превосходит физиологическую чувствительность человека к запахам.

Одной из важнейших характеристик датчика является время отклика, его быстродействие. Безусловно, чем меньше время отклика, тем быстрее оператор, наблюдающий за показаниями приборов, будет реагировать на меняющийся состав в технологическом реакторе или в окружающей среде. Времена отклика датчиков обычно велики и для пьезодатчиков и датчиков на твердых электролитах достигают нескольких минут, полупроводниковые же датчики могут иметь времена отклика ~ 10 мс.

Особым преимуществом полупроводниковых датчиков перед остальными типами датчиков являются их малые размеры и вес. Размеры любого полупроводникового детектора определяются главным образом размерами диэлектрической подложки, на которой его удалось смонтировать. Обычно ее размеры не превышают нескольких квадратных миллиметров, а толщина — миллиметра. Целый ряд полупроводниковых детекторов может быть выполнен на одной диэлектрической пластинке. Вес такой сборки не превышает нескольких граммов.

Важными вопросами, возникающими при разработке сенсорных устройств, являются технологичность и возможность тиражирования датчиков. В настоящее время развитие электронной и вычислительной техники, микроэлектроники достигло такого уровня, что устройства для обработки и отображения информации, работающие в реальном масштабе времени, разрабатываются и серийно выпускаются промышленностью. Поэтому полупроводниковые датчики могут изготавливаться по современной технологии микроэлектроники, обеспечивающей производство больших серий.

Разработка и создание новых аналитико-метрологических принципов, систем и приборов — одна из задач современной химии. Диапазон их применений почти безграничен — от анализа химического состава вещества по составу его паров даже при очень низких давлениях до диагностики микропримесей и ядов в атмосфере и контроля состояния материалов, изделий, конструкций. Так, например, при старении бетона выделяются различные газы, состав и количество которых изменяются во времени по мере старения. На этой основе можно строить диагностику возраста бетона и прогнозировать время разрушения бетонных конструкций. Это новый принцип технологического неразрушающего контроля, его можно использовать для диагностики состояния и временного поведения самых разнообразных материалов и конструкций. Очевидны их применения в геофизике, вулканологии, разведке газовых и нефтяных месторождений и других областях науки и техники.

Принципы анализа с помощью полупроводниковых детекторов могут успешно работать и в медицинской диагностике. Например, по составу газовых продуктов метаболизма в живом организме (выделяемых при дыхании) и по наличию в них некоторых компонентов, присутствующих иногда в следовых количествах, можно проводить диагностику аномалий в работе некоторых органов и делать заключения о заболеваниях на самых ранних стадиях, недоступных другим методам диагностики.

Х. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия, как и любая другая наука, решает или пытается решить огромное число проблем разного уровня и масштаба, разного целевого назначения и разной значимости, поэтому важно в большом потоке работ не потерять главных, генеральных направлений, видеть главные контуры химической науки и их движение.

Цель настоящего обзора состоит в определении главных и наиболее актуальных путей и направлений современной химии. Авторы стремились объективно оценить эти направления, отвлекаясь от личных научных интересов и привязанностей. Их можно было бы упрекнуть в неполноте или беглости анализа проблем; однако всякий мыслящий читатель понимает, что полнота изложения здесь — вещь недостижимая.

Всякое научное исследование, всякий научный поиск (в том числе и в химии) должен отвечать на три главных вопроса: что, зачем, как? Первый вопрос — что делать, что искать, какова цель поиска; второй вопрос — зачем это нужно делать, какова полезность и необходимость ожидаемого результата, где его можно использовать, как он может повлиять на смежные области науки, техники и производства; третий вопрос — какими наиболее рациональными средствами вести поиск, как выбрать оптимальный, кратчайший и самый надежный и экономичный путь однозначного решения поставленной задачи. Этой логике научного поиска соответствует и логика данной статьи: часть ее касается вопросов что? и зачем? (главы V—X), другая часть отвечает на вопрос как? (главы II—IV).

Авторы надеются вернуться к теме данной статьи спустя несколько лет и оценить, как продвинулось решение изложенных здесь проблем и насколько верны оказались сегодняшние прогнозы.