Некоторые эффектные достижения в химии последних десятилетийНекоторые эффектные достижения в химии последних десятилетий

Достижения! Но в какой именно области химии, органической или неорганической? Дело в том, что такое деление химии в последнее время становится все более условным. Во многих современных исследованиях органические реагенты участвуют совместно с неорганическими, поэтому отнести ту или иную работу к определенному разделу химии часто бывает довольно трудно. Примеры, которые рассмотрим ниже, подтверждают это.

Колебательные реакции, открытые Б.П.Белоусовым в 1951 г., сразу привлекли к себе внимание своей необычностью и эффектностью. Для проведения такой реакции смешивают водные растворы соли трехвалентного церия, например сульфата Ce2(SO4)3, бромата калия KBrO3 и броммалоновой кислоты HO(O)C–CH(Br)–C(O)OH. Реакционная масса подкисляется серной кислотой. Все происходящие затем превращения относятся к окислительно-восстановительным реакциям, поэтому представим их в ионном виде.

На первой стадии ионы трехвалентного церия (образуются при диссоциации соли церия) восстанавливаются бромат-анионом (его поставляет, естественно, бромат калия) до четырехвалентных:

10Ce3+ + 2BrO3– + 12H+ = 10Ce4+ + Br2 + 6H2O. (1)

На следующей стадии они реагируют с броммалоновой кислотой, окисляя ее:

4Ce4+ + HO(O)C–CH(Br)–C(O)OH + 2H2O = 4Ce3+ + HC(O)OH + 2CO2 + 5H+ + Br–. (2)

В итоге церий вновь становится трехвалентным и может участвовать в реакции (1). В данном случае он играет роль типичного катализатора, т. е. его количество, несмотря на участие в реакции, не изменяется, а расходуются бромат калия (окислитель) и броммалоновая кислота (восстановитель). Церий при этом переносит электроны от одного реагента к другому.

Казалось бы, ничего необычного, типичная каталитическая реакция. Вся тонкость заключается в том, что при реакции (2) возникает бром-анион Br–. Он, как оказалось, ингибирует, т. е. тормозит реакцию (1), а на реакцию (2) влияния не оказывает.

В итоге в реакционной системе накапливаются продукты реакции (2), прежде всего ионы Се3+. В определенный момент, когда этих ионов становится очень много, ионы брома уже не могут более тормозить реакцию (1) и она проходит с высокой скоростью. В системе вновь появляются ионы Се4+, которые далее участвуют в медленной реакции (2).

Самое интересное, что весь этот процесс можно наблюдать визуально. Ионы Се3+ в водном растворе бесцветные, Се4+ – желтые. В результате реакционная масса мгновенно желтеет, потом медленно обесцвечивается. Смена цвета происходит приблизительно каждые полторы минуты, и этот интервал времени сохраняется неизменным в течение нескольких часов. Если постепенно добавлять реагенты, которые расходуются, то эти «химические часы» будут «тикать» неограниченное время.

Существуют и другие примеры колебательных реакций. Например, лимонная кислота [НОС(О)–СН2]2С(ОН)–С(О)ОН в присутствии каталитических количеств солей марганца образует систему, в которой окраска изменяется каждые две минуты; щавелево-уксусная кислота НОС(О)–СН2–С(О)–С(О)ОН с солями церия представляет собой маятник, отсчитывающий удары каждые шесть секунд. Для того чтобы реакция обладала столь удивительными свойствами, необходимы два условия: скорость первой стадии должна быть намного выше второй, в процессе второй стадии должен вырабатываться ингибитор, тормозящий до определенного момента первую стадию.

Рассмотрим другой пример, где одновременно участвуют неорганические и органические реагенты. Для успешного проведения многих реакций, в особенности проходящих с участием ионов, необходимы полярные растворители. Ионное соединение, такое, как NaCl, переходит в раствор, если молекулы полярного растворителя, например воды, сольватируют ионы, т. е. окружают их оболочкой из нескольких молекул растворителя и тем самым удерживают ионы в растворе.

В 1960-е гг. были найдены необычные сольватирующие растворители, получившие название «краун-эфиры» из-за изящной коронообразной формы их молекул. Это циклические соединения с чередующимися атомами кислорода и этиленовыми мостиками. Все атомы кислорода как бы выведены из плоскости цикла и ориентированы в одну сторону, что очень облегчает их последующее полярное взаимодействие с катионом металла. Для простоты краун-эфир обычно изображают в виде плоского цикла, в середине которого находится сольватированный катион металла:

Наиболее ценное свойство этих соединений следующее: краун-эфиры, различающиеся величиной цикла, оказываются очень точно «настроенными» на катион определенного размера и избирательно сольватируют ион соответствующего металла:

Появление краун-эфиров заметно расширило возможности экспериментальной химии. Стало возможным переводить в органическую среду типичные неорганические соединения и проводить с ними различные реакции. Например, в присутствии краун-эфира можно растворить в органическом растворителе перманганат калия KMnO4 и проводить далее в гомогенной среде различные реакции окисления.

Очень эффектно применение краун-эфиров в создании принципиально новых материалов. Известно, что щелочные металлы достаточно легко растворяются в жидком аммиаке (t кип. = –36 °С). Как и в случае растворения большинства неорганических соединений, при этом происходит сольватация ионов. Возникающий в растворе катион хорошо известен – это Na+. А вот анион необычный – сольватированный аммиаком электрон е–.

Na0 + (n + m)NH3 (ж.) = Na+(NH3)n + е–(NH3)m.

При длительном хранении такого раствора натрий реагирует с аммиаком, образуя амид натрия NaNH2. Если из этого раствора сразу удалить весь аммиак (он легко удаляется при комнатной температуре), то электрон вернется к иону натрия и получим исходный металлический натрий.

Теперь заменим аммиак на такой краун-эфир, который хорошо сольватирует именно катион натрия. Добавим в раствору натрия в аммиаке соответствующий краун-эфир в количестве, точно соответствующем количеству ионов натрия в растворе, а аммиак при комнатной температуре испарим. Теперь электрон не может вернуться к натрию, т. к. катион Na+ надежно укрыт краун-эфиром. В итоге получим вещество, в кристаллической решетке которого располагаются ионы натрия, защищенные краун-эфиром, а в межкристаллическом пространстве находятся свободные несольватированные электроны (краун-эфир сольватирует только частицы с положительным зарядом):

На первый взгляд это строение типичного ионного соединения, в узлах кристаллической решетки которого располагаются катионы и анионы, как, например, в случае NaCl. Так оно и есть, но электрон совсем не то же самое, что анион хлора. Благодаря исключительно малым размерам электроны в таком соединении могут свободно перемещаться в межкристаллическом пространстве. По этой причине вещества такого типа обладают довольно высокой электропроводностью, подобной металлам. Все это довольно необычно. Ионное соединение, обладающее электропроводностью металлического типа. Описанные соединения получили название «электриды».

Есть несколько иной способ построения электридов. Добавим к раствору металлического натрия в жидком аммиаке не эквивалентное количество краун-эфира (см. выделенное выше), а вдвое меньшее количество, т. е. соотношение натрия и краун-эфира 2:1. Одна половина атомов натрия в виде ионов Na+ будет связана краун-эфиром, другая – присоединит освободившиеся электроны, образуя необычные анионы Na–. Возникнет кристаллическая ионная структура, содержащая катионы и анионы натрия:

У металлического натрия необычайно мощно выражена склонность отдавать электрон и превращаться в катион, а вот образование аниона – процесс явно вынужденный. Неудивительно, что электрон слабо удерживается анионом Na–, в результате чего вещество также обладает металлической электропроводностью.

Вероятно, стоит упомянуть, что соединения, напоминающие электриды, встречаются в природе. Существуют редкие месторождения поваренной соли синего цвета. Под действием многолетнего облучения от расположенных рядом радиоактивных пород в дефектах кристаллической решетки поваренной соли могут возникать свободные электроны. Встречаются и другие чисто неорганические соединения, обладающие металлической электропроводностью. Например, в йодидах двухвалентных лантана LaI2 и церия CeI2 часть атомов металла может переходить в трехвалентное состояние, высвобождая электроны:

La2+ = La3+ + e–.

Именно эти электроны и обусловливают проводимость.

Из наиболее ярких достижений неорганической химии можно отметить синтез гигантских кольцеобразных молекул, описанных впервые А.Мюллером и Э.Кригмайером в 1995 г. Даже формула этой громадной молекулы производит впечатление [Mo154(NO)14O420(OH)28(H2O)70](25±5)–, противоионами являются катионы натрия. Молекула имеет форму тора, т. е. внешне напоминает бублик.

Она собрана из чередующихся атомов молибдена и кислорода. Молекулярная масса аниона почти 24 000 и сравнима с молекулярной массой некоторых органических полимеров, но в данном случае эта величина не показательна. Она нарастает очень быстро из-за того, что атомная масса молибдена 96, а углерода, из которого собрано большинство органических полимеров, всего 12.

Гигантскую величину этого неорганического образования проще оценить, приняв во внимание геометрические размеры. Внешний диаметр молекулы 30 (1 = 10–10 м), диаметр внутреннего отверстия 20 . Для сравнения: внешний диаметр бензольного кольца 2,8 . Соотношение такое же, как велосипедного колеса и колеса роликовых коньков. Кольцо, по существу, собрано из молибдат-анионов (МоО4)2– и фрагментов оксида молибдена, связанных координационными связями.

Вслед за появлением гигантского кольца были выделены кольца, содержащие на 10 атомов молибдена меньше, чем в предыдущем соединении: [Mo144O409(OH)28(Н2O)56]15–. Такие «облегченные» кольца (позиция а) представляют собой как бы вариант недостроенного кольца с Мо154, по размеру они практически не отличаются от большого кольца, но они

координационно ненасыщенны, поэтому имеют возможность связываться друг с другом в цепочки. Каждая пара колец соединена с помощью четырех фрагментов –Мо–О–Мо–. В итоге образуется кристаллическая структура, напоминающая лестницу (см. позицию а), где ступеньками являются молибденоксидные кольца.

Возможно образование соединений такого же типа, но содержащих еще меньше атомов молибдена (позиция б). В этом случае возникает сферическое образование, во внутренней полости которого может размещаться анион (Cl–, Br–, N3–). Обратите внимание, такая конструкция напоминает рассмотренные выше краун-эфиры. Отличие заключается в том, что в краун-эфирах атомы кислорода координационно связывают катион металла, а в данном случае, наоборот, анион блокирован кольцом из атомов металла.

Синтез молибденоксидных колец сравнительно несложен. Молибдат натрия растворяют в соляной кислоте, проводят частичную нейтрализацию раствора и затем – частичное восстановление молибдена. Из полученной таким образом реакционной смеси при медленной кристаллизации выделяются описанные соединения.

К середине нынешнего столетия синтетические возможности органической химии получили столь мощное развитие, что у химиков появилась возможность планировать и успешно решать задачи, которые ранее казались фантастическими. Один из примеров – синтез катенанов (лат. catena – цепь). Это соединения, в которых две кольцевые молекулы продеты она в другую и оказываются соединенными чисто механически подобно тому, как соединены звенья в металлической цепочке:

Первые представители катенанов были получены Г.Шиллом в 1964 г. (Способы получения таких соединений см. «Химия», 1998, № 28.) Синтез катенанов состоит более чем из двадцати стадий и может по праву считаться одной из вершин, покоренных химиками. Ниже показаны структуры некоторых полученных катенанов:

Пространственное воображение химиков подсказало, что соединить чисто механически две молекулы можно и другим путем, например надеть кольцо на ось, затем на концах оси разместить объемные «заглушки», которые не дадут кольцу соскользнуть с оси. Такие соединения получили название «ротаксаны» из-за того, что кольцо может на оси свободно вращаться, а снять его с оси невозможно. Вот некоторые полученные Г.Шиллом в 1969 г. ротаксаны:

Синтез ротаксанов не менее сложен, чем синтез катенанов, но фантазия химиков идет дальше. Осуществлен синтез весьма затейливой конструкции, называемой трилистным узлом, когда длинная молекула завязана в узел, а концы ее соединены в непрерывную цепь (позиция а). По имеющимся последним данным такую молекулу удалось получить Ж.Соважу (позиция б).

Она точно воспроизводит кострукцию трилистного узла. На первый взгляд это не очевидно. Попробуйте ее смоделировать из какого-нибудь шнура, не забудьте затем соединить два конца шнура узелком (молекула должна быть непрерывной). Теперь можете изменить ее форму, деформируя петли таким образом, чтобы получить трилистник.

На очереди получение более сложных катенанов (позиции а, б).

Долгое время недостижимым считалось решение еще одной трудной задачи – поместить внутри объемной каркасной молекулы другую молекулу меньших размеров. Эта проблема начала интересовать химиков довольно давно, задолго до появления возможностей для ее реализации. Было даже предложено специальное название для соединений такого типа – «птичка в клетке». Задачу удалось решить следующим образом. Вначале были синтезированы две молекулы полусферической формы. Полусферы содержат по линии обрыва функциональные группы –CH2–S–Cs+ и –CH2–Cl, которые реагируют между собой с образованием связующих мостиков –CH2–S–CH2–. При взаимодействии две половинки замыкаются в сферу, называемую «хозяином», а внутри ее неизбежно застревают малые молекулы – «гости» (G). Это имеющиеся в реакционной среде ионы цезия и молекулы растворителей (бензола, воды). Полученное Д.Крамом в 1985 г. соединение было названо «карцерандом» (лат. carcer – замкнутое пространство):

В отдельную группу можно выделить исследования, целью которых было получение каркасных углеводородных соединений. Наиболее трудная и в то же время эстетически наиболее привлекательная задача – собрать из атомов углерода достаточно простые, а еще лучше правильные многогранники. Сложность заключается в том, что у большинства насыщенных соединений углы между валентными связями атомов углерода неизменны и составляют 109°. Существует многогранник, в котором все валентные углы имеют именно такое значение, – это адамантан. Конструкция жесткая, но в ней нет угловых напряжений. Соединение очень устойчиво, и потому неудивительно, что при подходящих условиях оно самопроизвольно возникает в природе. Адамантан содержится во фракциях некоторых сортов нефти.

При попытках получить многогранники, у которых значение угла заметно отличается от 109°, сразу возникли сложности. Ожидаемое соединение крайне неустойчиво, что и определяет трудности при его получении и последующем выделении в чистом виде. Тем не менее это не остановило химиков. Они смогли получить некоторые совершенно уникальные каркасные структуры: тетраэдран (Г.Майер, 1978 г.), призман (Г.Вайх, 1964 г.) и кубан (П.Итон, Т.Коль, 1964 г.). Не тетраэдран призман кубан все соединения удалось пока получить в «чистом виде», без замещающих боковых групп. Обратите внимание, сколь значительно отличается величина валентных углов в этих каркасах от 109°, и вы поймете, насколько высок уровень достигнутого.

Самое удивительное, что существует правильный многогранник, построение которого из атомов углерода, казалось бы, не должно оказаться трудным. Додекаэдр – двенадцатигранник, все грани которого – правильные пятиугольники, а углы между всеми ребрами – 108°. Тем не менее первые попытки его получения Р.Вудвордом относятся к 1964 г., а получен он был Л.Пакетом лишь в 1982 г. в результате двадцатистадийного синтеза. Получение додекаэдрана по праву считается триумфальным достижением органической химии.

После того как химики затратили столько усилий на создание различных углеродных каркасов, они неожиданно получили подарок, преподнесенный самой природой. В 1985 г. Г.Крото и Р.Смолли обнаружили существование новой углеродной молекулы – фуллерена. Его каркас собран из 60 углеродных атомов и не содержит никаких иных атомов, в том числе и водорода. Соединение необычайно устойчиво, образуется при испарении графита под действием электрической дуги. Таким образом, фуллерен получается практически в одну стадию.

Наибольшее впечатление доставляют те достижения химии, где удалось получить нечто такое, что, казалось бы, противоречит законам природы, но на самом деле противоречит прочно укоренившимся представлениям. Например, анион Na– (см. про электриды) или соединения, где валентный угол С–С–С равен 60° (см. о каркасных соединениях), поражают своей необычностью.

С момента открытия У.Рамзаем в 1904 г. благородных газов и вплоть до 1962 г. они считались химически абсолютно инертными. Совершенно ошеломляющим было сообщение Н.Бартлетта в 1962 г. о том, что он получил химическое соединение ксенона XePtF6. Оказалось, что такой сильный окислитель, как фтор, способен отрывать электроны даже от устойчивой электронной оболочки инертного газа. Последовавшие вслед за этим интенсивные исследования привели к получению большого числа химических соединений инертных газов: KrF2, XeFn (n = 2–6), XeOF4, RnF2•2SbF5 и др.

Это открытие не только создало новое направление в химии, но и привело к пересмотру некоторых фундаментальных представлений. В результате периодическая система химических элементов была видоизменена, нулевая группа была удалена, а благородные газы разместили в VIII группе. Посмотрите, как выглядит теперь периодическая система. Она напечатана на внутренней стороне переплета каждого тома новой «химической энциклопедии» (М.: Советская энциклопедия, Большая Российская энциклопедия, 1988–1998).

В заключение попробуем ответить на вопрос, который неизбежно возникает при знакомстве с такими работами. Для чего нужны рассмотренные достижения? Неужели все делается только из спортивного азарта? Элемент азарта при решении трудной задачи есть, по-видимому, всегда. Но это не главное. В процессе решения таких задач не только шлифуется мастерство химиков, но и неизбежно появляются новые дополнительные данные, расширяющие кругозор самой науки.

Изучение колебательных реакций заметно дополнило существующие представления в кинетике – науке, изучающей скорости химических реакций. Исследование химических и спектральных свойств каркасных соединений расширило знания о природе химических связей. Но это все вклад в чистую науку, а практические приложения?

Что касается электридов, то здесь, вероятно, вопроса не возникает. Электропроводящие материалы нового типа, несомненно, найдут применение. Краун-эфиры позволяют осуществлять транспорт неорганических ионов через биологические мембраны и выводить из организма токсичные соединения тяжелых металлов. Карцеранды и неорганические кольца могут служить ячейками для избирательного проведения каталитических реакций в том случае, если объем молекул реагирующих веществ будет соответствовать размеру внутренней ячейки кольца или внутреннему объему карцеранда.

Возможно и биохимическое направление в использовании таких соединений. Предварительные исследования магнитного поведения неорганических колец позволяют надеяться на их использование в электронике. Исследование особенностей синтеза катенанов в перспективе помогут выяснить механизм образования опухолевых клеток при онкологических заболеваниях. Кроме того, полимеры, цепи которых построены по принципу катенанов, должны обладать весьма необычными эксплуатационными свойствами.

Современная химия имеет настолько хорошо развитую базу для получения и исследования соединений и столь высокий научный уровень современных представлений о строении вещества, что, вероятно, самые смелые фантазии не смогут предугадать те эффектные достижения, которые нас ожидают в XXI в.