

Химия.

Химия лежит дальше от математики, чем физика и гораздо ближе к насущным проблемам ежедневной человеческой жизни. Действительно, в бытовой жизни человек никогда не сталкивается не только с жидким гелием, но и с жидким азотом (основа физики низких температур), а химические реакции, например, горение спички, обугливание картофеля при жарке мы наблюдаем ежедневно. Если разделить все формы движения, как это принято в материализме, на механическую, физическую, химическую, биологическую и социальную, то, если механической форме движения материи соответствуют астрономические масштабы энергий (движения звезд и планет), физической - такие энергии, как энергия γ -лучей, ядерной бомбы, то химической форме движения материи - энергии обычных химических реакций. Химические реакции иногда очень просто видеть невооруженным глазом (по изменению цвета, выделению газа, выпадению осадка), в отличие от физических эффектов, когда очень часто мы можем судить о происходящем лишь косвенно, по показаниям приборов.

Как и физику, химию можно разделить на экспериментальную и теоретическую. В отличие от эксперимента в физике, где иногда приходится строить синхротроны или другие очень дорогие и масштабные установки, чтобы проводить исследования, в химии эксперимент обычно не столь масштабен и очень много небольших групп ученых, по 2-3 человека в рабочей группе. Именно они и делают подавляющее большинство экспериментов в химии. Химики-теоретики в большинстве своем тоже более доступные люди, чем физики-теоретики. Это связано как с тем, что их больше (вообще химией занимается значительно большее число исследовательских групп, чем физикой, соответственно и химиков-теоретиков в науке трудится значительно больше, чем физиков-теоретиков, так и с тем, что химический эксперимент обычно меньше по масштабам финансирования и ближе к жизни, к "маленьким" эффектам, чем физический эксперимент, соответственно и уговорить химика-теоретика заняться вашим экспериментом проще, он ему ближе.

Стиль мышления химика-экспериментатора в общем аналогичен стилю мышления физика-экспериментатора - тоже надо собрать установку, раздобыть реагенты, очень тщательно отслеживать примеси (самое больное место химика - это примеси, все дело в том, что некоторые из них могут иметь каталитическое действие, а каталитически нежелательная примесь может исказить весь эксперимент). Снова та же трудность, что и у физиков - все "сливки", красивые химические реакции уже давно открыты и работать приходится на уровне шумов.

Химикам чаще, чем физикам, приходится при интерпретации экспериментов использовать вероятностный подход к влиянию той или иной добавки (того или иного изменения эксперимента). Все дело в том, что результат эксперимента (измерения прибора) можно описать как функцию ряда параметров. Если измеряемый параметр a - выход химической реакции, концентрация продукта, сопротивление квантовой точки (для физиков) и т.д., то можно записать:

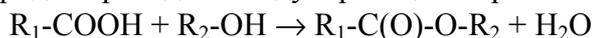
$$a=f(x,y,z,t\dots)$$

где x,y,z,t - параметры, скажем температура, давление, концентрация допанта, добавка спиновой ловушки и т.д. Если в физике этих параметров значительно меньше и их влияние более или менее независимо (т.е. каждый влияет по своему и не искажает действие других, и x , например, не влияет на y,z,t или слабо влияет, или предсказуемо влияет), то в химии (a особенно в биохимии) и параметров намного больше, и все они могут априори друг на друга влиять. Все вышесказанное я бы хотел проиллюстрировать на следующем примере. В работе [17] рассмотрен процесс цис-транс изомеризации липидов клеточных мембран. Показано, что одной из реакций, которая может за этот процесс отвечать, является реакция присоединения тиольного радикала, что ведет к переходу цис-транс в липидной молекуле. При проведении эксперимента в живой крови выяснилось, что природные антиоксиданты (витамины С и В) влияют на этот процесс (известно, что они являются радикальными ловушками). Казалось бы, механизм указан - ведь раз радикальная ловушка влияет на выход продукта, в реакцию вовлечены свободные радикалы. На самом деле это верно лишь с некоторой вероятностью, правда, весьма большой. Все дело в том, что в этой очень сложной системе тысячи химических реакций и добавка витамина С влияет на очень большое количество их (a не только на свободно-радикальные). Есть ненулевая вероятность того, что нерадикальная реакция ведет к цис-транс изомеризации и именно на нее как раз тоже (наряду с радикальным путем) влияет антиоксидант витамин С. Есть ненулевая вероятность того, что витамин В, влияя не только на радикальные реакции, затрагивает ту реакцию, которая, может быть, влияет на цис-транс изомеризацию. Но есть очень немного реакций, на которые и витамин С и витамин В действуют сходным образом (кроме радикальных, про которые это известно) и вероятность того, что именно этот небольшой набор реакций еще и за цис-транс изомеризацию отвечает есть уже произведение вероятностей отдельных событий (вероятность участия витамина С умноженная на вероятность участия витамина В) и по правилам теории вероятностей эта вероятность очень мала, т.е. выигрывает радикальный механизм, а не некий гипотетический, на который все это влияет сходным

образом - это я и назвал теоретико-вероятностным подходом. Тем не менее вероятность обнаружения такого механизма не равна нулю, поскольку в такой сложной системе, как живая кровь, к сожалению, напрямую измерить содержание радикального интермедиата (что было бы прямым доказательством механизма реакции) и узнать их структуру пока невозможно.

В этом и заключается сложность анализа химических реакций, что часто об их механизме приходится судить, опираясь не на прямую регистрацию интермедиатов, а на косвенные данные о влиянии тех или иных добавок на продукты реакции.

Рассказывая о стиле мышления химика-экспериментатора, нужно рассказать о ряде стандартных подходов, выработанных при анализе механизма химической реакции (одна из главных задач любого исследователя в области химии). Один из методов называется методом изотопов (одно из его подразделений - метод радиоактивной метки). Смысл его в следующем - разные изотопы тяжелых элементов (к тяжелым изотопам относят все, кроме водорода, о нем речь отдельно) обладают теми же самыми химическими свойствами, вступают в составе молекул в те же самые химические реакции, но обладают радиоактивностью, что позволяет после разделения продуктов реакции легко понять, куда перешел именно этот атом из исходной молекулы. Например, химиков очень интересовало, какой из атомов кислорода переходит в воду в реакции образования сложного эфира:



атом кислорода, до реакции принадлежавший кислоте или атом кислорода, до реакции принадлежавший спирту? Метод радиоактивной метки позволил получить ответ на этот вопрос.

Химики синтезировали спирт, в котором вместо изотопа кислорода ^{16}O был (частично) представлен радиоактивный изотоп ^{18}O . После химической реакции и разделения продуктов эфир оказался радиоактивным, т.е. в воду уходил кислород из органической кислоты.

Что касается атома водорода, то здесь также часто используется метод изотопов. Но все дело в том, что очень большое изменение массы при замене наиболее распространенного изотопа водорода против ^1H на вдвое более тяжелый - дейтерий ^2D в некоторых случаях, не меняя механизма химической реакции, влияет на кинетику химической реакции, что также позволяет во многих случаях сказать некие слова о механизме химической реакции, а именно - тот ли атом, который предполагается, вступает в реакцию или другой - иногда можно судить по изменению скорости реакции дейтерированного реагента по отношению к недейтерированному. Например, очень сильно такое изменение скорости химической реакции, для реакций, которые протекают путем подбарьерного туннелирования атома водорода (атома дейтерия).

Вот пример рассуждения, которое мне пришлось провести самому (с подсказки моего коллеги, профессора А.Риекера из Тюбингенского Университета, Германия). Занимаясь исследованием фотохимической реакции переноса атома водорода под действием света, я обнаружил очень большую (не опубликованную ранее) СТС на атоме водорода в получающемся радикале [18]. Надо было убедиться, что это именно расщепление ЭПР-спектра под действием водорода. Дейтерирование фенола с помощью дейтерированного спирта CH_3D (вместо CH_3OH) использовавшегося в качестве растворителя, позволило частично заместить протий на дейтерий в феноле, что привело к наблюдаемому изменению в спектре ЭПР получающегося радикала (спектр начал представлять собой сумму спектров расщепленного и нерасщепленного). Был сделан окончательный вывод, что расщепление связано именно с атомом водорода.

Метод изотопного замещения - это частный случай другого метода, метода развертки по параметру. Меняя тем или иным способом один из параметров, например, длину цепи заместителя в бензольном ядре, скажем в ряду $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{-}$ и т.д. и описывая, как при этом меняются кинетика химической реакции, которая исследуется в данном случае. При этом если в ходе изменения этого параметра происходит плавное изменение (уменьшение или возрастание), например, скорости химической реакции, то это говорит о неизменном механизме химической реакции, а если, например, при некотором значении параметра n (например, в ряду 1,2,3,4,5,6 ...) для номера n_0 наблюдается или излом или даже экстремум (максимум или минимум), речь может идти, скорее всего, о смене механизма и этот случай является наиболее интересным для химика-экспериментатора, хотя и заслуживает дополнительных (иногда очень трудоемких) исследований. Обычно именно такие случаи и ведут к серьезным публикуемым работам.

В отличие от физического эксперимента метод развертки по параметру в химии является более грубым. Это связано с тем, что этот метод применительно к химии является дискретным и дает существенно меньшее число точек, чем аналогичный метод в физике. Если в химии при изменении, например, числа атомов углерода в цепи заместителя можно получить 3-5, иногда до 10 точек (скажем, меняя длину углеродной цепи до 10 атомов), то в физике изменение параметра, например, давления,

влажности, скорости можно сделать непрерывным и потому получить сколько угодно точек на соответствующей зависимости (я не имею в виду спектроскопию, где работают квантовые законы - там есть дискретные уровни энергии и можно провести дискретную развертку - скажем сравнить частоты переходов с первого на нулевой уровень, со второго на первый, с третьего на второй и т.д. и отсюда определить, например, кривую потенциальной энергии). В нельзя, например, получить 1,5 атома углерода в цепи, поэтому приходится довольствоваться меньшим числом точек при поиске зависимости одного параметра от другого. Кроме того, если в физике изменение давления, температуры, влажности и т.д. легко достигается простым изменением силы тока или поворотом рукоятки на приборе, то в химии переход от одного заместителя к другому - это целая проблема, связанная со сложным химическим синтезом (особенно для органических соединений).

Поэтому сейчас самое время перейти к другой очень важной части (очень важному разделу) экспериментальной химии - органическому синтезу. Огромное количество химиков-экспериментаторов в настоящее время (впрочем, и в прошлом и в будущем) занято в области химического синтеза (прежде всего органического). К сожалению, автор данной книги не является специалистом в этой области. Относясь с большим уважением к людям - специалистам в этой области, я не буду даже пытаться передать их стиль мышления, чтобы не вводить читателя в заблуждение. Стратегия мышления химика-синтетика описана, например, в книге [19].

Теоретическая химия, как и теоретическая физика, начинается с постановки задачи, описания модели и математического моделирования. Существенная разница заключается в том, что в теоретической химии любой расчет опирается на уравнение Шредингера. В принципе, если бы можно было решить уравнение Шредингера для любой достаточно сложной системы в химии (две взаимодействующие молекулы) в нужном масштабе времени (неэмпирическая задача молекулярной динамики) то любая задача теоретической химии могла бы считаться решенной. К сожалению, несмотря на все успехи компьютерной техники, эта задача в такой ее постановке может быть решена в настоящее время лишь для очень простых молекул и (или) радикалов (атомов). Еще совсем недавно химик-теоретик при анализе той или иной химической реакции анализировал энергии разрывающихся и образующихся химических связей и спиновые переменные, пытаясь вывести из этих грубых термодинамических оценок поведение молекулы в реальном эксперименте. Появление новых компьютерных программ вроде GAUSSIAN, MOPAC и других позволяет сегодня даже начинающему теоретику оценивать и распределение спиновой плотности, зарядовой плотности по молекулам в процессе движения вдоль координаты реакции, и возможные структуры переходного состояния и барьеры (энергии активации) и многое другое. Тем не менее сложность задачи (наличие большого числа атомов в реагирующих молекулах) заставляет и сегодня искать новые пути упрощения задачи (наличие большого числа атомов в реагирующих молекулах) заставляет и сегодня искать новые пути упрощения задачи, преобразования исходной модели. В отличие от теоретической физики, где по-прежнему главным является математическое упрощение гамильтониана, теоретическая химия гораздо ближе к численному эксперименту, где варьируются исходные данные на входе в компьютерную программу и наблюдаются получающиеся изменения (как если бы это был реальный эксперимент!), и на основе этих данных делаются выводы и об реальном эксперименте. Мой опыт показывает, что этот путь является очень обещающим (при условии, что конечная модель будет проверена в реальном эксперименте, как было сказано выше для случая физики путем совместных усилий химика-экспериментатора и химика-теоретика).

Как и в случае физики, я бы хотел проиллюстрировать стиль мышления ученого-естествоиспытателя на примере двух произвольно выбранных статей по химии - теоретической и экспериментальной. Я выбрал две статьи из очень популярного у химиков журнала "The Journal of Chemical Physics". В работе [20] спектроскописты-химики исследовали эмиссионный спектр молекулы BeF_2 на длине волны 6,5 мкм. Все дело в том, что, согласно ранним работам, молекула BeF_2 (а также такие молекулы, SrF_2 , SrCl_2 , CaF_2 , и т.д., т.е. галогениды металлов основной подгруппы второй группы таблицы Менделеева), имеют линейную структуру (подобно CO_2), но более поздние работы показали, что на самом деле это - изогнутая молекула (ближе к H_2O чем к CO_2). Авторы данной работы [20] поставили перед собой цель - сделав очень точные измерения колебательно-вращательного спектра, посчитать все константы (с помощью компьютера) и точно выяснить структуру молекулы BeF_2 . Твердое вещество BeF_2 помещалось в тигель, который при нагревании в диапазоне температур 500 - 1000 °C выделяет возбужденные молекулы, легко дававшие спектр испускания в заданном диапазоне частот. Ввиду того, что спектр является суперпозицией нескольких колебательных полос (так называемых "горячих" полос, отвечающих за колебательные переходы между колебательно-возбужденными состояниями, для его интерпретации был использован персональный компьютер. Были

обнаружены 24 колебательных перехода (каждый состоящий из сотен диний колебательно-вращательного спектра), но полностью интерпретированы только восемь. Вычисленны с очень хорошей точностью все вращательные моменты и поправки к частотам, связанные с изменением геометрии молекулы при возбуждении колебательных квантов. В целом подобного рода эксперимент является стандартным для химии, когда более или менее легкая интерпретация достигается известными "накатанными" методами.

В качестве теоретической статьи по химии я взял статью из того же самого номера журнала "The Journal of Chemical Physics" [21]. Это - стандартная химическая статья (теоретическая) посвященная расчету неэмпирическим методом колебательной структуры молекулы $C_2H_4^+$. Изюминкой работы японских авторов является тот факт, что хотя их предшественники и рассчитали основное и несколько возбужденных состояний этой молекулы. Они получили противоречивые данные по наличию у этой молекулы неплоской структуры (наличие торсионного равновесного угла). Поэтому авторы [21], руководимые правилом тщательно проверять наличие тех или иных расхождений при расчете разными методами с помощью увеличенной точности расчетов, показали, что на самом деле равновесная конфигурация отлична от плоской и имеет место небольшой угол $\sim 15^\circ$. Все расчеты проводились с помощью программы GRAMOL и MICA3 (японский вариант всемирно известной программы GAUSSIAN) методом так называемого ограниченного Хартри-Фока для основного и пяти возбужденных состояний молекулы катиона.

Следует заметить, что в настоящее время химия разделилась на очень большое количество подразделов: коллоидная химия, физическая химия, химия полимеров, механохимия (автор данной книги является специалистом именно в этой области) и т.д. Когда химик-экспериментатор из того или иного раздела начинает обдумывать эксперимент в данной области химии, его мысли определяются спецификой той области химии, в которой он работает, они определяются физическими характеристиками объекта исследований. Например, в химии полимеров специфика полимера определяется тем, что длина полимерной цепи намного больше, чем толщина ее. Отсюда вытекает специфика химического синтеза (катализатор), наличие эластических свойств (резина), возможности фазовых переходов клубок-глобула. Все это надо учитывать химикам при работе с полимерами. Совершенно аналогично специалист в области механохимии должен рассматривать жесткость матрицы, возможности ограничения размера частиц при помоле, возможность смены механизма химической реакции при переходе от раствора к твердому телу, более высокую стабильность интермедиатов в твердом теле и многое другое. Когда речь идет о коллоидной химии и электрохимии, выступает на первый план проблема двойного электрического слоя, отвечающего за заряд (в коллоидной химии) и за перенапряжение (в электрохимии).

Примеров подобного рода специфики отделов химии, определяющих специфику мышления химика-экспериментатора, можно приводить очень много. Что касается биохимии, я постараюсь рассмотреть ее в отделе "Биология".