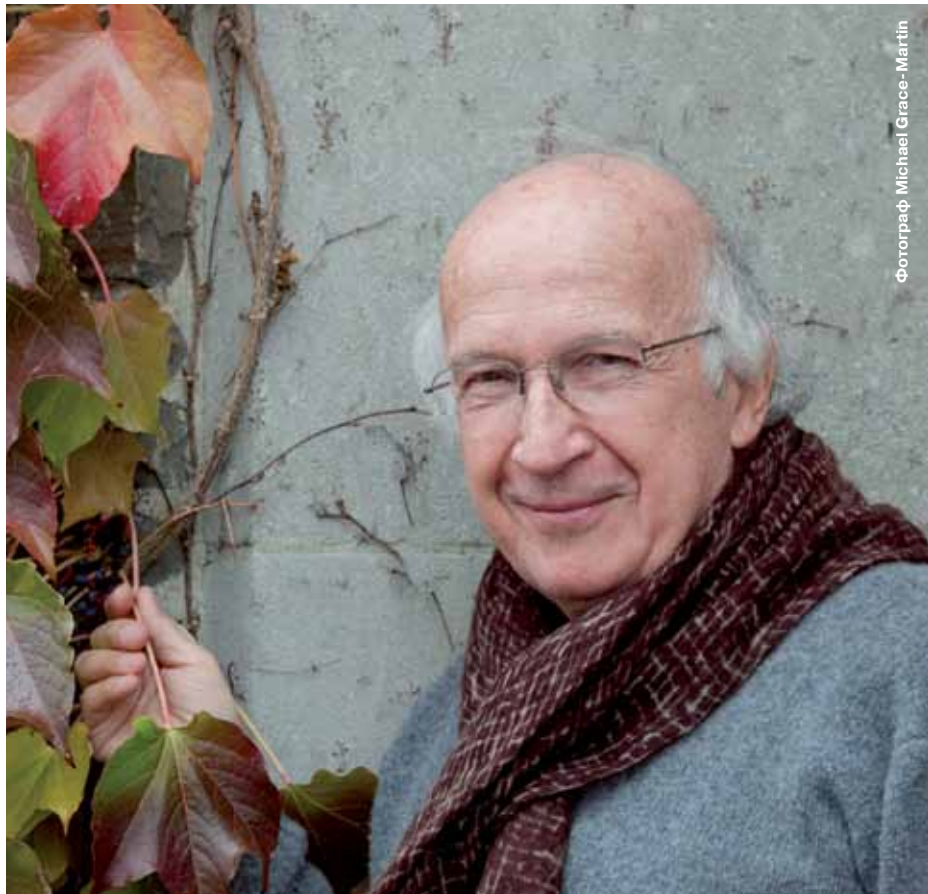


Роалд Хофман: «Химия по-прежнему в центре наук»

Поговорить о химии с умным человеком — всегда удовольствие, а уж в Год химии — просто обязанность журнала. Сегодня наш гость и собеседник — профессор Корнельского университета Роалд Хофман, лауреат Нобелевской премии по химии 1981 года (вместе с Кэньюити Фукуи) за разработку теории протекания химических реакций. Роалд Хофман — давний друг нашего журнала и охотно откликается на предложение «поговорить», если тема ему интересна. А интересно ему все новое и неожиданное в химии. Оказывается, и нобелевского лауреата, проработавшего в химии 50 лет, можно чем-то удивить. Одной такой историей Р.Хофман недавно поделился с читателями журнала «American Scientist» и предложил рассказать ее на страницах «Химии и жизни» (см. статью «Удивленный химик»). Но прежде предлагаем вашему вниманию интервью, которое дал Роалд Хофман главному редактору «Химии и жизни» Любови Стрельниковой.



Фотограф: Michael Grace-Martin

Особый химический взгляд

ИНТЕРВЬЮ

Первый вопрос отчасти личный. В своих лекциях о нанотехнологиях я всегда ссылаюсь на ваше определение, что «нанотехнологии — это новое название, которое придумали для химии». Надеюсь, вы не пошутили? Во всяком случае, я-то полностью разделяю эту точку зрения.

Нет, нет, это не шутка. Вообще, в химии мы часто работаем на субнаноуровне. Но безусловно, полимеры и гемоглобин — это нанообъекты. Мы же понимаем, что современным миром правит мода, и молодым людям, в том числе и в науке, очень важно думать, что они занимаются чем-то новым и ультрамодным. Поэтому всем известные вещи нужно переименовывать каждые 40 лет. И это совершенно нормально.

Мне кажется, что и химия изменилась за последние несколько десятков лет. В прежние времена историю химии строили на таких ключевых событиях, как открытие неизвестного вещества, установление его структуры и его синтез. Но сегодня это стало довольно простым, рутинным делом. Какие нынешние события в химии войдут в историю? Что мы можем считать открытием в фундаментальной химии в наши дни?

В вашем вопросе звучат романтические представления о прошлом, которые, полагаю, историки науки не разделяют. Химия всегда была беспорядочной и приблизительной. Яс-

ность наступала лишь в ретроспективе. Главное здесь вот что. Вещества и их превращения, то есть молекулы и реакции, по-прежнему остаются главным объектом исследования нашей науки. И я думаю, что открытия в химии сегодня такие же, как и раньше. Это создание новых молекул, например AuXe_4^{2+} , или новый способ полимеризации олефинов, катализируемый металлоценами.

Но многие химики говорят, что органическая химия достигла своего потолка в том смысле, что сегодня в лаборатории можно синтезировать любое вещество, если его гипотетическая формула не противоречит законам природы. С большими или меньшими усилиями. Значит ли это, что органическая химия умерла, чтобы возродиться в некоем новом качестве?

Действительно, органики демонстрируют просто чудеса. Я обожаю область N-инвертированных порфиринов. Фил Баран из Скриппсовского института (Scripps Research Institute) — самый гениальный молодой химик-органик, которого я знаю, он может сделать молекулы, которые больше никто сделать не может. Органическая химия очень даже жива, потому что востребована сегодня как никогда. Но ее интересы в большой степени сместились в область синтеза биологически активных соединений для фармацевтической

промышленности. Ведь по мере того, как микроорганизмы вырабатывают устойчивость к антибиотикам, химики постоянно должны находить и предлагать новые лекарства. А кроме того, существует множество белков, на которые не действуют лекарства, и, чтобы бороться с ними, необходимо искать необычные, хитрые подходы. Новые органические молекулы нужны и для электронных материалов. Также мы пока не очень хорошо умеем контролировать пространственную организацию молекул при двухмерном синтезе, например при синтезе предельно тонкого «двухмерного» листа полиэтилена. Это лишь несколько примеров. Химия — наука прикладная, задач перед ней множество. Так что органикам расслабляться некогда.

С органической химией вы меня успокоили. А что с квантовой? Я часто слышу от исследователей, что квантовая химия ничего не объясняет, не обладает предсказательной силой и не работает как инструмент для решения основной задачи химии — установления взаимосвязи между структурой и свойствами вещества. В чем здесь дело?

Проблема существует, но я вижу ее несколько иначе. У нас есть супердостоверные квантово-химические расчеты, но люди, которые ими владеют, не склонны их объяснять — ни словами, ни формулами, ни закономерностями. Предсказательная сила есть, пролистайте, например, журнал «Angewandte Chemie» — множество статей содержат раздел с квантово-химическими расчетами. И делают их не только для того, чтобы произвести впечатление на коллег.

Помните, много лет назад вы говорили о том, что химия занимает центральное место в семействе естественных наук. А что сегодня, когда границы между химией и физикой, химией и биологией непрерывно размываются и химия проникает во все естественные науки, смешиваясь с ними? Ее место по-прежнему центральное?

Да, химия по-прежнему остается на центральном месте. Она создает и анализирует вещества, исследует их взаимодействие и микроструктуру. Она создает объекты, с которыми в дальнейшем работают физики и биологи. Сегодня концентрация химии в пограничных областях столь же велика, сколь и эрозия самих смежных наук — физики или биологии. По своему опыту работы на границе с физикой могу сказать, что мы, химики, думаем не так, как физики. У нас есть особый химический взгляд, особый образ мышления, который чрезвычайно важен и ценен для научного взаимодействия в таких областях, как неорганические сверхпроводники, фуллерены, химия поверхности, химия высоких давлений.

Какой вы видите химию в будущем? Какие ее направления и области будут развиваться наиболее интенсивно?

Я думаю, что химия будущего, в частности та, что связана с промышленностью, будет состоять из «зеленой» химии, создания молекул в таких естественных растворителях, как вода, и при этом под жестким контролем. Вообще, контроль станет основной темой и принципом органической и неорганической химии. Химики-теоретики научатся внятно объяснять свои расчеты, хотя сами расчеты у них всегда будут получаться лучше объяснений. Появятся химики, которые создадут сверхпроводник при комнатной температуре и металлическую форму углерода.

Почему вы выбрали химию своей профессией? И думали ли вы когда-нибудь, что получите Нобелевскую премию?

Химию я выбрал случайно и долго набирался храбрости, чтобы сообщить родителям, что не хочу быть врачом. При этом я считал (теперь понимаю, что ошибочно), что недостаточно хорош для того, чтобы быть физиком. Повлияли и случайные причины, например летний опыт исследований в Брукхейвенской национальной лаборатории и Национальном бюро стандартов. Что касается Нобелевской премии, то моя

давняя подруга как-то напомнила мне, что в семнадцать лет я действительно хотел стать нобелевским лауреатом. Правда, к моменту окончания школы я уже понимал, что, когда стремишься стать очень хорошим химиком, не стоит превращать Нобелевскую премию в свою цель. Каждый год перед церемонией вручения этой награды вы, я и научное сообщество можем назвать тридцать человек, которые ее достойны, но получат только трое. Вывод прост: выбор лучших в любой области — дело случая.

Как сделать химию более привлекательной для нынешних подростков, чтобы они, подобно вам, выбрали химию своей профессией?

Я считаю, что ранний исследовательский опыт, даже в средней школе, очень важен. Социальные установки и психологическая отдача от настоящего исследования — это сильная мотивация.

К сожалению, школьные реформы в России, продолжающиеся последние пятнадцать лет, делают эту задачу невыполнимой. Химию, равно как физику и биологию, государство постепенно выдавливает из школьных программ. Скоро от них не останется и следа. Непонятно, кто завтра будет работать исследователями в лабораториях, инженерами и технологами на химических производствах. Чиновники просто силой насаждают у нас западную систему школьного образования, не считаясь ни с чьим мнением.

Система образования в США в начальной и средней школе ужасна, ни в коем случае не надо ее повторять. Если и перенимать американский опыт, то только в части университетского образования и подготовки специалистов высокого класса, которые у нас действительно хороши. В вашем случае я бы всячески сопротивлялся сокращению часов естественно-научных предметов. Это сильная сторона вашего образования, его основа.

Наверное, проблема еще и в том, что обычные люди химию не любят. В России слово «химия» в быту употребляют как синоним чего-то гадкого и опасного. Что делать с хемофобией?

Все это закономерно, поскольку молекулы, которые мы создаем, могут как спасать, так и вредить. Это относится ко всему, что создает человек. Открытия химии сулят перемены, а люди психологически опасаются перемен. Мы хотим их и в то же время боимся.

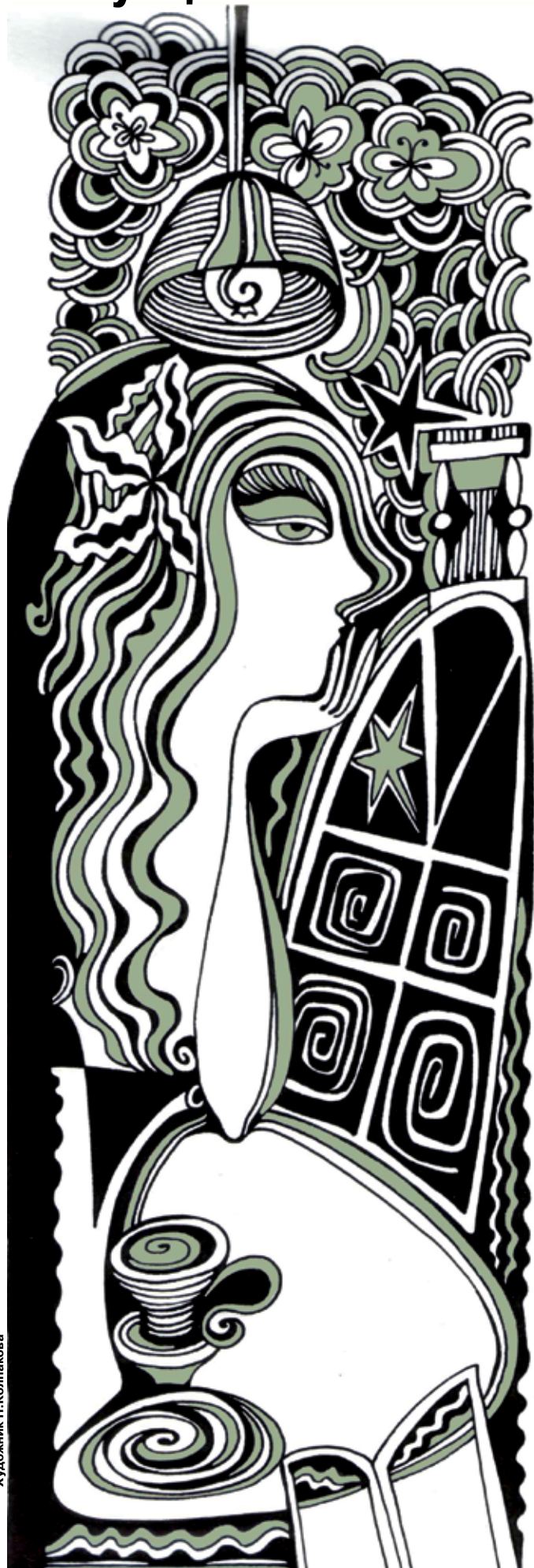
Что делать? Я думаю, мы должны использовать каждый случай причинения вреда, каждый страх как возможность научить. Любой, кому делали операцию, знает, сколь полезен морфин. В то же время морфин и его производное героин — смертельно опасные наркотики. Мы должны говорить о морфине как о химическом соединении, как о лекарстве, применение которого контролируется, а также о человеческой склонности везде искать вещества, вызывающие зависимость.

К счастью, каждый год в наши университеты пока еще приходят молодые люди, чтобы учиться и стать химиками. Что бы вы посоветовали молодым исследователям?

Я бы посоветовал им быть смелыми и не бояться высказывать свои мысли преподавателям и профессорам, предлагать свои идеи, даже если есть риск выглядеть глупо. Еще я бы посоветовал им приложить все усилия к тому, чтобы научиться хорошо говорить и писать. Лишь два процента ученых самодостаточны и живут один на один со своими идеями, не важно, насколько хорошо они сформулированы. Нам же, остальным, приходится «продавать» свои идеи — представлять их промышленным компаниям или коллегам по академии. Чтобы добиться успеха, надо, чтобы люди тебя понимали.

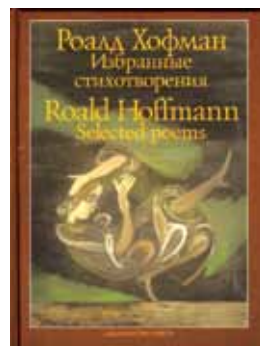


Интуиция



Художник Н. Колпакова

В одном из кафе района Гринвич-Виллидж каждый месяц Ролд Хофман проводит творческие вечера с участием ученых, музыкантов, поэтов и артистов. Эти вечера пользуются неизменной популярностью у жителей Нью-Йорка. Наверное, там звучат и стихи самого Хофмана, ведь он не только известный химик, но еще и писатель, поэт и философ. Ему определено есть что сказать людям, и он делает это в своих книгах — «Химия в воображении», «Такой одинаковый, но разный мир», «Старое вино, новые мехи: размышления о науке и еврейской традиции». Вместе со своим коллегой, химиком Карлом Джерасси, Хофман сочинил пьесу «Кислород» и уже без соавторов — пьесу «Кто-то должен», обе с успехом шли на театральных сценах.



Известен Ролд Хофман и своими необычными стихами. В этом году издательство «Текст» выпустило сборник его избранных стихотворений, написанных в 1983—2005 годах, с прекрасными переводами на русский язык (переводчики — А. Михалевич, В. Райкина, В. Фета, М. Базилевский, Ю. Данилов). В своем творчестве Хофман исследует область на пересечении науки, поэзии и философии. Образцы этого исследования — три небольших стихотворения из сборника — мы предлагаем вниманию читателей.



ЛИТЕРАТУРНЫЕ СТРАНИЦЫ

Квантовая механика

Научный метод

Карл Поппер говорит:
хороша только та теория,
которую можно опровергнуть.
Это как если бы я
зашел сюда на будущей неделе
в то же время,
и так же сидел
перед чашкой кофе
на том же месте,
и снова поднял
на тебя глаза,
а ты
опять взглянула
на меня — все было бы
точно так же, но
только
в этот раз
я набрался бы храбрости
и улыбнулся
тебе.

Интуиция

Рыжеволосая женщина
сказала, что
стекло — напряженное.
Она ничего не знала
о беспорядочных
цепочках и кольцах
двуоксида кремния,
о конфликтности
их структур.
Она всего лишь взглянула
на его зеленый
надколотый
край.

В начале —
всегда
классика.
И в конце концов,
это химия —
чтобы гореть, одно
полено должно
касаться другого.
Самый жуткий
период — это
период роста.
Что может увидеть один —
может и другой;
и нет доказательств,
что при разделении
запутанность
исчезает.
В зрелости
сингулярности
ее уже
не пугают,
она
становится
теорией,
при-
миряющей
пограничные напряжения.
И как же она
закончится? Как
любовь,
в этом мире
опровер-
гаемых истин,
в вакууме,
ее место заполнится
новым.

Удивленный ХИМИК

Лауреат Нобелевской премии
по химии

Роалд Хофман



ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

Сжатый бензол

Эта история о теоретическом результате, который меня очень удивил. Хотя не должен был. Но давайте по порядку. В Корнеллском университете в группе, которой руковожу я и Нил Эшкрофт, работает талантливый постдок Сяо-Дун Вэнь. Он исследовал превращения бензола при высоком давлении. Молекулу бензола сплющивали между алмазными пластинами и раньше, получая при этом некий аморфный полимерный материал. Наш интерес к таким материалам был связан с нашими же давними расчетами гипотетического «металлического» бензола, обладающего необычной проводимостью.

Сяо-Дун обнаружил, что при определенном высоком давлении бензол спонтанно перегруппировывается, и не в один, а в целое семейство регулярных двумерных полимеров с таким же, как у бензола, составом — C_6H_6 , или $(CH)_6$, или, еще проще, CH . Но в отличие от бензола, эти полимеры не ароматические, то есть они не стабилизированы чередующимися одинарными и двойными связями между атомами углерода, образующими шестиугольник. Более того, полимер не линейный и представляет собой двумерную сетку. Его сейчас называют графаном.

Графен и графан

В 2010 году Нобелевскую премию по физике за открытие графена получили Андрей Гейм и Константин Новоселов (Манчестер, Великобритания). Слоистая структура графита известна давно — моноатомные листы из углерода связаны между собой слабыми межмолекулярными силами. Простая физическая процедура — приклеивание к скотчу и механический отрыв — позволила Новоселову, Гейму и их коллегам получить лист монослоя графена, с которым можно производить всевозможные манипуляции.

Графан — это слой гидрированного графена, в котором каждый углерод соединен с водородом. Если водороды присоединены регулярно сверху и снизу сетки углеродов (рис. 1а), получается нечто похожее на то, что химик назвал бы сетью циклогексановых колец в конформации «кресло». А можно получить аналогичную структуру из конформации «ванна» (рис. 1б) или другую (рис. 1в), которая напоминает сотни неорганических соединений, таких, как $BaIn_2$ или $TiNiSi$.

Графен — реальность. Но был ли получен графан? Дэниел Элиас и его коллеги из Манчестерского университета продвинулись дальше всех, однако мы так и не имеем кристаллической структуры — только грубые изображения материала, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Но уж теоретических расчетов структуры графана хватает с избытком, будьте спокойны.

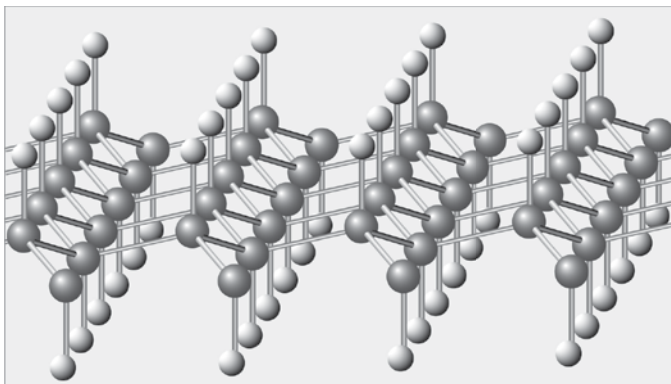
Графан против бензола

Так вот, Сяо-Дун обнаружил, что в широком диапазоне давлений все три графана термодинамически более стабильны, чем бензол. Когда он мне показал результаты своих вычислений,

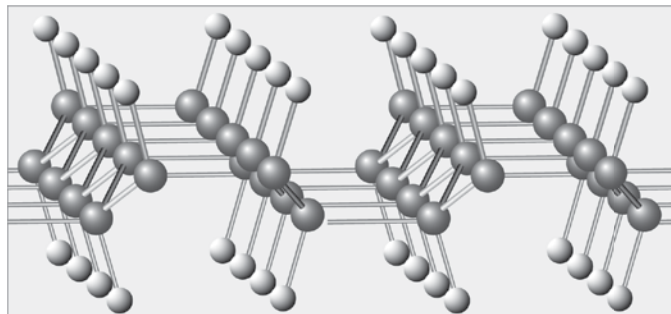
я тут же ему ответил (как и все научные руководители): «Вы где-то ошиблись». Когда же мне доказали, что все правильно, я ненадолго присел и закрыл глаза.

Как и у любого химика, у меня есть интуиция, выработанная за 50 лет практики. И эта интуиция и опыт, без сомнения, оказывают огромное давление.

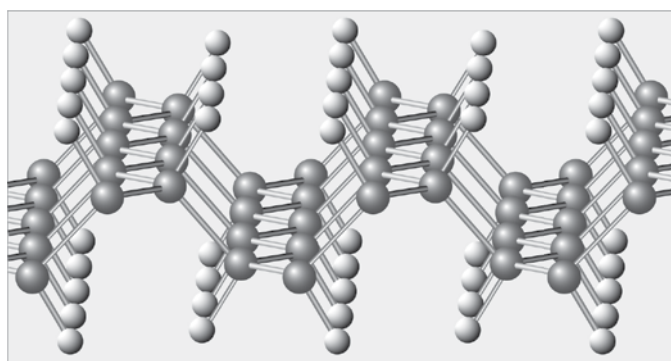
а



б



в



1

Возможные структуры графана

Действительно ли гидроуглерод более стабилен, чем бензол, при комнатной температуре? Бензол — это классическая ароматическая молекула, эмблема химии. Шестиуглеродное

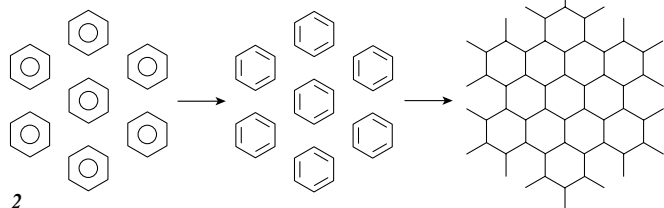


кольцо всегда сохраняет свою целостность, чем бы мы ни заменяли водороды в бензольном кольце. Например, из бензола можно получить целую россыпь его производных, что химики и сделали в XIX веке: от хлорбензола (C_6H_5Cl), толуола ($C_6H_5CH_3$), нитробензола ($C_6H_5NO_2$) и взрывчатки тринитротолуола ($C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$) до аспирина, мескалина, новокаина... Везде — и в биологических системах, и в лабораториях — углеродный шестиугольник остается неизменным. Стабильность прародителя C_6H_6 незыблема, и с этим трудно спорить. Если исключить тот факт, что бензол менее стабилен, чем графан. Это показали вычисления, и я должен был с этим согласиться.

Мысленный эксперимент

Объясню, почему именно «должен». Представим, как гипотетически образуется графан из нескольких бензольных колец (рис. 2). На первом этапе молекулы бензола лишаются своей ароматичности (на бумаге) и связи локализуются внутри циклогексатриена — структуры Кекуле, известной всем со школы. Сколько может стоить «потеря резонансной энергии» или «потеря ароматичности»? Ее оценивают примерно в 270 килоджоулей на моль.

На следующем этапе «деароматизированные» бензолы полимеризуются в двумерную сетку. В процессе образуются



2

Схема получения графана теоретически может быть такой

шесть сигма-связей «углерод—углерод» (самый сильный тип ковалентной связи), хотя на каждое кольцо приходится только три, поскольку каждая новая связь делится между двумя бензольными кольцами. Три двойные связи в каждом циклогексатриене превращаются в одинарные.

Сколько энергии потребуется для этого? Пи-связь в двойной связи гораздо слабее сигма-связи. Эту энергию оценить можно только косвенно. Например, по теплоте реакции образования циклогексана (C_6H_{12}) из трех этиленов (C_2H_4), когда три пи-связи превращаются в три сигма-связи. Эта энергия составляет минус 282 кДж/моль, что известно из эксперимента. Другой способ оценить энергию разрыва пи-связи — посмотреть на энергию вращения двух CH_2 групп на 90 градусов в этилене и сравнить ее с энергией С-С сигма-связи. В этом случае мы получим несколько большее значение — минус 315 кДж/моль на три связи.

Суммарная теплота двух процессов для C_6H_6 : $+270 - 282$ (или -315) = -12 (или -45) кДж/моль. Мы сделали ряд допущений, и я пренебрег очевидным изменением энтропии в процессе. Тем не менее бросается в глаза (и это я должен был заметить, но не заметил), что графан стабильнее бензола. Этот же

вывод получается и после более тщательных вычислений. Правда, при применении квантово-механических методов число немного изменится; у нас получилось, что графан примерно на 90 кДж/моль стабильнее бензола.

Надо отметить, что мы были не первые, кто сделал эти расчеты, — до нас в 2007 году их осуществили Джордж Софо, Эджей Чаудари и Грег Барбер из университета Пенсильвании. Возможно, я был первый, кто удивился этим результатам, — мой химический опыт слишком давил на меня.

Почему же его так трудно сделать?

Если какое-то соединение термодинамически устойчиво, его можно синтезировать. Да, но...

В химии важна не только термодинамическая стабильность, но и кинетическая реализуемость процесса. Химия — это страна термодинамически стабильных или (что более интересно) нестабильных молекул, переходу которых в другое состояние препятствует слишком высокий энергетический барьер. Например, из четырех стабильных двухатомных молекул N_2 , C_2 , P_2 , O_2 , которые с трудом распадаются на атомы, только две могут существовать в индивидуальном состоянии при нормальной температуре и давлении. Тогда как другие двухатомные молекулы (например F_2 или Cl_2), гораздо легче распадающиеся на составляющие, отлично существуют при этих же условиях.

Расчет теплоты образования бензола из графита и молекулярного водорода дает положительную величину, но из этого отнюдь не следует, что бензол будет легко разлагаться на элементы. Барьер, который надо преодолеть, чтобы начался распад бензола, чудовищно велик.

Графан — это двумерная сетка, составленная из фрагментов СН. Химики-органики, мастера по превращению нульмерных молекул в другие нульмерные и одномерные, пока с трудом контролируют два и три измерения. Есть, правда, обнадеживающие примеры сложной самосборки металлоорганических каркасов.

Графан немного стабильнее бензола, но нет систематического, шаг за шагом, пути его синтеза (как нет его для бакминстерфуллера). Чтобы получить графан, Элиас и его коллеги обрабатывали графеновый лист водородной плазмой.

Реакция образования графана из бензола, которую мы обсуждали выше, это всего лишь мысленный эксперимент, а никак не метод синтеза. Хотя этот путь «разрешен» в соответствии с принципом, который мы с Робертом Вудвортом сформулировали уже довольно давно. Но даже без учета энтропийного фактора существует высокий активационный барьер, который можно оценить из данных для очень похожей реакции — циклоприсоединения этилена к бутadiену с образованием циклогексена. Он составляет 115 кДж/моль. Нет никаких оснований считать, что энергия «димеризации» циклогексатриена — бензола — будет заметно отличаться от этой величины. Поэтому очень маловероятно, что графан образуется из бензола так, как мы представили это в мысленном эксперименте.

И тем не менее я уверен, что будут разработаны вполне воспроизводимые методы синтеза графанов. Я умышленно говорю о графанах во множественном числе, поскольку три приведенные структуры — стереоизомеры: они отличаются трехмерной организацией атомов в пространстве, но не сильно разнятся энергией. Естественно, она несравнима с тем энергетическим барьером, который надо преодолеть для их собственного образования. И конечно же, образовавшись, графаны не будут самопроизвольно превращаться в бензол.

