

А.И. Максимов

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ

Учебное пособие

Иваново 2009

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.И. Максимов

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ

Учебное пособие

Иваново 2009

УДК 54(075)

Максимов А.И. Современные проблемы химии: учебное пособие /А.И. Максимов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2009. – 155 с. ISBN 978-5-9616-0311-8

Учебное пособие подготовлено в соответствии с лекционным курсом, читаемым студентам ВХК. Структура материала основана на предложенной академиком А.Л. Бучаченко структуре современной химии. Материал включает такие разделы, как «когерентная химия», «химия в экстремальных и экзотических условиях», «новые химические структуры и материалы», «спиновая химия и химическая физика», «физика химических реакций», «физико-химические проблемы нанотехнологий».

Табл.5. Ил. 26.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты: доктор химических наук профессор А.М. Колкер (Институт химии растворов РАН); доктор химических наук М.Г. Киселёв (Ивановский государственный химико-технологический университет)

ISBN 978-5-9616-0311-8

© Максимов А.И., 2009

© Ивановский государственный
химико – технологический
университет, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
1. Введение. Динамика развития химической науки	7
О Нобелевских премиях	7
Динамика числа открытий и достижений в химии	8
О прогнозах на будущее	10
2. Структура современной химии как науки	12
3. Когерентная химия	14
3.1. Квантовая когерентность	15
3.2. Колебательные химические реакции	21
4. Химия в экстремальных и экзотических условиях	25
4.1. Химия ультракоротких лазерных импульсов	25
4.2. Сверхкритическое состояние вещества	27
4.3. Химия высоких энергий	32
Внешний критерий принадлежности к химии высоких энергий	32
Энергетические агенты (факторы)	33
Два класса процессов химии высоких энергий	35
Взаимодействие энергетических агентов со средой	35
Химические дисциплины, относящиеся к ХВЭ	36
Три стадии процессов химии высоких энергий	38
Горячие пятна	39
Промежуточные частицы первого и второго поколений	40
Основные характеристики процессов ХВЭ	40
Понятие энергетического выхода	41
Химия высоких энергий в природе	42
4.3.1. Сонохимия	43
Классификация сонохимических реакций	43
Кавитация	45
Кавитационный коэффициент	46
Применение ультразвуковых устройств	47
Ультразвуковая очистка	47
Применение ультразвука в биологии и медицине	47
4.3.2. Процессы переноса и преобразования энергии при механохимических воздействиях	47
Введение	47
Современное состояние исследований (общие вопросы)	50
Преращения упругой энергии в твердых телах	51
Деформированные межатомные связи	51
Колебательно-возбужденные состояния	52

<i>Электронное возбуждение и ионизация</i>	54
<i>Разрывы и перегруппировки межатомных связей</i>	55
<i>Процессы массопереноса</i>	56
<i>Механохимический синтез в неорганической химии</i>	58
4.3.3.Превращения органических веществ под действием механических напряжений	61
<i>Разрыв внутри- и межмолекулярных связей при механических воздействиях</i>	62
<i>Разрывы межмолекулярных связей</i>	62
<i>Аморфизация молекулярных кристаллов и полиморфные переходы</i>	62
<i>Разупорядочение структуры и конформационные переходы в высокомолекулярных соединениях</i>	63
<i>Разрыв валентных связей</i>	63
<i>Модели механического разрыва</i>	64
<i>Образование свободных радикалов</i>	67
<i>Свободнорадикальные реакции</i>	70
<i>Рекомбинация</i>	70
<i>Некоторые сведения о полихронной кинетике</i>	71
<i>Распад радикалов</i>	74
<i>Передача атома водорода</i>	75
<i>Присоединение</i>	77
<i>Реакции окисления и гидролиза</i>	77
<i>Механохимия белков и полипептидов</i>	79
<i>Механическая деструкция ковалентных связей</i>	79
<i>Механоактивированный гидролиз</i>	80
<i>Разрушение слабых межмолекулярных взаимодействий</i>	80
<i>Изменение каталитической и биологической активности белков</i>	81
<i>Механохимический синтез органических соединений</i>	82
<i>Твердофазный механохимический синтез</i>	82
<i>Реакции Дильса – Альдера</i>	83
<i>Синтез амидов (реакции ацилирования)</i>	83
<i>Синтез полипептидов</i>	83
<i>Синтез солей органических кислот</i>	84
<i>Реакции обмена с галогенами</i>	84
<i>Синтез металлоорганических соединений</i>	84
<i>Механосинтез и нанотехнология</i>	84
<i>Реакции полимеризации</i>	86
<i>Образование молекулярных комплексов</i>	88
<i>Выводы</i>	90
4.3.4.Плазмохимия	91
<i>«Квазиравновесная» плазма</i>	92
<i>Неравновесная «холодная» плазма</i>	93
<i>О технологических применениях «холодной» плазмы низкого давления</i>	95

<i>О механизмах плазменного модифицирования поверхностных свойств материалов</i>	97
<i>Плазменно-растворные системы</i>	98
<i>Феноменология ПРС</i>	98
<i>Основные физико-химические свойства ПРС</i>	99
<i>Инициирование окислительно-восстановительных реакций в ПРС</i>	101
4.4. Несколько слов о криохимии. Экзотическая химия	102
5. Химия в микро - и макрореакторах	103
6. Молекулярное распознавание	108
7. Спиновая химия и химическая радиофизика	110
<i>Магнитные эффекты первого поколения</i>	111
<i>Магнитные эффекты второго поколения</i>	114
<i>Магнитные эффекты третьего поколения</i>	115
8. Новые химические структуры и материалы	115
9. Физика химических реакций	124
10. Спектроскопия и химия атомного разрешения	129
11. Физико-химические проблемы нанотехнологий	132
<i>Влияние дисперсности вещества на его свойства</i>	133
<i>Коллоидно-химические аспекты нанохимии</i>	133
<i>Способы получения наночастиц</i>	134
<i>Диспергационные методы</i>	135
<i>Конденсационные методы</i>	135
<i>Размерные эффекты</i>	138
<i>Самоорганизация в коллоидных системах</i>	141
<i>Классификация и методы получения нанокластеров и наноструктур</i>	142
<i>Молекулярные кластеры</i>	143
<i>Газовые безлигандные кластеры</i>	143
<i>Коллоидные кластеры</i>	144
<i>Твердотельные нанокластеры и наноструктуры</i>	146
<i>Матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры</i>	147
<i>Молекулярные лигандные кластеры</i>	148
<i>Молекулярные кластеры металлов</i>	149

<i>Кластеры на основе оксидов металлов</i>	150
<i>Кластеры инертных газов и малых молекул</i>	151
<i>Кластеры инертных газов</i>	151
<i>Положительно заряженные кластеры инертных газов</i>	152
<i>Кластеры малых молекул</i>	153
Заключение	153
Список использованной литературы	155

1. Введение. Динамика развития химической науки

Прежде чем пытаться сформулировать важнейшие направления развития химии проанализируем, используя данные О.В. Крылова, динамику развития химии. О.В. Крылов на основе анализа данных развития химии (и, частично, физики, биологии других наук) приблизительно за последние 200 лет, приходит к выводу о том, что *фундаментальные* науки, основы которых были заложены в этот период, в большинстве своем прошли через максимум своего развития. При этом в качестве критериев, позволяющих судить об этом, используются количество открытий, сделанных в те или иные годы, уровень работ, отмеченных Нобелевскими премиями и, частично, количество публикаций по различным разделам науки. Рассмотрим анализ О.В. Крылова.

О Нобелевских премиях

Можно ли рассматривать Нобелевские премии как критерий развития науки? Конечно, в присуждения Нобелевских премий бывают ошибки, бывают политические или национальные пристрастия. Однако широкий анализ Нобелевских премий, проведенный в последнее время, показал, что они присуждались за наивысшие достижения в химии, физике, физиологии и медицине, экономике. Чтобы присудить премию, Нобелевский комитет опрашивает всех ведущих ученых в данной области. И если можно говорить о снижении значимости работ по химии, награжденных Нобелевской премией в конце XX века, то это не ошибки Нобелевского комитета, а факт.

В 1998г. Нобелевская премия по химии была присуждена Дж. Поплу и У. Кону за разработку компьютерных вычислительных методов квантовой химии. Первыми в этой области они не были. До них Нобелевские премии за расчетные методы в квантовой химии получили Р. Малликен, Р. Хофман и К. Фукуи. Заслугой новых лауреатов явилось упрощение математических моделей, позволившее рассчитывать структуру достаточно сложных молекул. Эти результаты можно назвать достижением, но не открытием и не новым направлением в науке. Начало было положено не ими.

В 1999г. Нобелевскую премию по химии получил А. Зевейл за изучение переходных состояний в химических реакциях с помощью фемтосекундной спектроскопии. В этом случае претензий к Нобелевскому комитету предъявить нельзя: Нобелевская премия присуждена за выдающуюся работу. А. Зевейл начал новое направление в химической кинетике и спектроскопии, применив ультракороткие лазерные импульсы для изучения переходных состояний в химических реакциях. Таким образом, за 15 лет всего две премии – за фемтосекундную спектроскопию (1999г.) и за фуллерены (1996г.) - были присуждены за действительно выдающиеся открытия.

В 2000г. Нобелевскую премию по химии получили А. Хигер, А. Мак-Диармид и Х. Сиракава за открытие и развитие области электропроводящих полимеров. Это очень хорошие работы, однако, уже в самой формулировке указано, что открыты не электропроводящие полимеры, а «область

электропроводящих полимеров», Работы же по полиненасыщенным электропроводящим полимерам проводились и ранее, например, А.А. Берлиным в ИХФ АН СССР.

В 2001г. Нобелевская премия по химии была присуждена Р. Нойори, К. Шарплессу и У. Ноулесу за работу по асимметричному катализу. И в этом случае указанных ученых нельзя называть основателями данного научного направления. Еще в 1950г. Е.И. Клабуновский начал применять катализаторы, модифицированные оптически активными (хиральными) добавками, для получения оптически активных продуктов, однако «оптические выходы» были небольшими. С тех пор в работах многих исследователей оптические выходы постепенно росли и, наконец, были синтезированы катализаторы, которые позволили получить оптические выходы, близкие к 100%. Таким образом, упомянутые лауреаты не открыли, а скорее завершили новую область науки.

Нет сомнения в том, что все четыре премии последних лет присуждены за хорошие работы, однако среди различных работ по химии найдутся десятки равнодостоинных работ. Лишь действительно пионерскую работу А. Зевейла можно поставить на одну доску с работами великих Нобелевских лауреатов начала XXв. Таким образом, тенденция снижения значимости Нобелевских премий имеет место.

Динамика числа открытий и достижений в химии

Число научных статей, публикуемых в мире ежегодно, пока еще продолжает расти, хотя темп роста постоянно уменьшается. В ряде разделов науки число публикуемых работ перешло через максимум. В России в последнее десятилетие происходит снижение числа публикаций. Возникает вопрос, можно ли по числу публикаций судить о развитии науки. На ранних стадиях развития науки число публикаций характеризовало рост науки, сейчас этого сказать нельзя. Если число Нобелевских премий недостаточно для суждения о динамике развития науки, то число статей явно избыточно для подобного суждения, поскольку *в огромной массе выходящих статей лишь немногие существенны для развития науки.*

О динамике развития науки можно судить лишь по наиболее значимым публикациям, которые сообщают об открытиях и достижениях, попадающих затем в учебники и энциклопедии. Такие работы в совокупности составляют содержание данной науки.

Ниже дается анализ, основанный на данных, представленных в издании «Химической энциклопедии» 1988-1998гг. и относящихся к периоду после 1750г.

Конечно, разные авторы статей в «Химической энциклопедии» придерживались разных принципов указания наиболее достойных работ. В одних случаях число таких работ было чрезмерно велико, в других – недостаточно. Однако при большом массиве данных (1323) подобные различия нивелируются. Действительно, несмотря на разброс данных, общая картина

выглядит закономерной. Число открытий в химии непрерывно росло вплоть до максимума в 1930-х гг., а затем быстро снижалось.

Отдельные отклонения от суммарной кривой до XX в. легко объясняются сравнительно малым общим числом открытий. В 1770-х гг. точки лежат выше кривой благодаря блистательным открытиям новых элементов К. Шееле; в начале XIX в. были не менее блистательные открытия Г. Дэви. В 1830-х гг. Й. Берцелиус ввел ряд основополагающих понятий химии: катализ, полимеры, изомерия и др. Ускоренный рост числа открытий в 1870-х гг. связан с тремя великими открытиями, состоявшимися почти одновременно: химической термодинамики (Г. Гельмгольц, Дж. Гиббс), периодической системы элементов (Д.И. Менделеев) и структурной теории в органической химии (А. Кекуле, А.М. Бутлеров).

В XX в. число открытий быстро росло во всех областях химии. Два резких спада в 1910-х и 1940-х гг. связано с уменьшением числа публикаций во время первой и второй мировых войн. Максимум приходится на 1930-е гг. За десятилетие с 1931 по 1940гг. сделано 159 открытий. После 1930-х гг. произошел резкий спад числа открытий.

Уменьшение числа открытий, отмеченных в «Химической энциклопедии», во второй половине XX в., отчасти связано с замедленностью восприятия, с необходимостью некоторого периода признания важности открытия, однако вряд ли такое отставание может быть больше двух-трех десятилетий. Скорее наблюдается обратное явление: преувеличенное внимание к последним работам. Так, открытие графита К. Шееле в 1770-х гг. почти забыто. Оно не упомянуто и в «Химической энциклопедии». Меньшее по значению открытие другой формы углерода – фуллеренов справедливо отмечено Нобелевской премией в 1996г. Заметим, что эта премия выглядит значительнее премий соседних лет.

Распределение открытий по годам для разных разделов химии отличается от суммарного распределения. Сам этот факт свидетельствует о том, что наблюдаемые изменения присущи истинной динамике развития, а не связаны с субъективными особенностями восприятия.

Рассмотрим изменение числа открытий по годам для различных разделов химической науки.

Неорганическая химия равномерно развивалась в течение двух с половиной столетий. В XVII-XIX вв. равномерно открывались химические элементы, в XX в. равномерно открывались новые классы химических соединений. Небольшие пики в 1770-х, 1800-х, 1890-х гг. относятся к открытию ряда элементов (W, Ba, Mn, Mo, O₂ К. Шееле), щелочных и щелочноземельных элементов (Г. Дэви), радиоактивных элементов и инертных газов (П.и М. Кюри, У. Рамзай).

Органическая химия развивалась по-другому. Рост ее начался в 1820-х гг. и достиг максимума около 1900г., т.е. намного раньше, чем химии в целом. **К началу XX в. были открыты важнейшие органические реакции и создано основное здание науки.** В последней трети XX в. уже не присуждали Нобелевских премий по органическому синтезу. Техника органического