

СЕРИЯ XI-1965



ХИМИЯ

Л. В. БОБРОВ

# МАТЕМАТИКА МОЛЕКУЛ

**Л. В. БОБРОВ**

# **МАТЕМАТИКА МОЛЕКУЛ**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»  
Москва 1965**



*Называя физику механикой молекул, химию — физикой атомов и далее биологию — химией белков, я желаю этим выразить переход одной из этих наук в другую...*

Ф. Э н г е л ь с. Диалектика природы

Незадолго до второй мировой войны Альберту Эйнштейну был задан вопрос: удастся ли в ближайшие столетия овладеть энергией расщепленного атома?

— О, это совершенно исключено! — убежденно ответил величайший физик XX века.

Эйнштейн не был одинок в своем скептицизме. Эрнест Резерфорд, Нильс Бор и другие маститые ученые-атомники разделяли его сомнения. Это были умы, заложившие фундамент новой физики. Теория относительности. Модель атома. Кванты. Теоретические представления, неузнаваемо изменившие классическую картину мира. Но даже сами творцы считали их долгое время бесплодными с точки зрения практического использования в технике. Однако не прошло и десяти лет, как Энрико Ферми запустил первый в мире атомный реактор. Человек стал властелином исполинских запасов энергии, запятанных в крупинке вещества.

И этот величайший триумф человеческого разума был бы немислим без помощи химиков, которые обеспечили физиков расщепляющимися материалами необходимой чистоты, вооружили их точнейшими методами анализа.

Вспомним дерзкие прогнозы Жюль Верна и Герберта Уэллса. Казалось, что они чересчур смело ставили в своих романах вехи грядущего прогресса. Сверхскоростной самолет со стреловидными крыльями — 1970 год. Ошибка в пятнадцать

лет. Первые космонавты, покидающие Землю,— год 2055-й. Ошибка почти в сто лет. Телевидение («телефот»), пассажирские «аэрокары», летящие со скоростью 600 километров в час, электрические счетно-решающие устройства — все это по представлению мечтателей должно было появиться не раньше XXIX века. Фантасты ошиблись ни много ни мало — на девятьсот лет!

Опередить мечту помогла ученым химия.

Топливо для реактивных самолетов и ракет. Прочные, легкие, жароупорные сплавы. Пластмассы, превратившиеся из заменителей в незаменимые материалы. Полупроводники, ставшие опорой электроники. Без этих новых выходцев из химических лабораторий любые достижения физики так и остались бы набором цифр, формул и чертежей.

А кто, в свою очередь, помог химии? Точные науки.

Цифры, формулы, чертежи стали рабочим инструментом химиков. Об этом и рассказывается в книжке.

## ТАЙНЫ ВАЛЕНТНОГО ШТРИХА

**Овидий Назон и квантовая химия. Бензол-юбилей. Сколько обличей у одной и той же формулы? Электронный механизм валентной черточки. Полет шмеля с точки зрения де Бройля. Частица или волна?**

Издавна пытались люди постигнуть тайны извечного круговорота и взаимопревращения веществ. И лишь подружившись с физикой и математикой, химия вплотную приблизилась, говоря словами Овидия, к «великого мира началам, перво-причинам вещей, понимаемую природы». Именно в наш век человеку удалось проникнуть в неведомый мир атомов и молекул, открыть законы движения микрочастиц. Теория квантовой механики в корне изменила взгляды на мироздание и предопределила целый ряд крупнейших достижений науки. И эта теория, по мнению ученых, тот Рим, куда ведут дороги надежд многочисленных областей науки и техники, в том числе химии. Родилась новая область науки — квантовая химия.

В конце 1963 года состоялось III Всесоюзное совещание по квантовой химии. Оно проходило в Кишиневе — неподалеку от тех мест, где провел последние годы своей жизни Овидий. В работе совещания приняли участие ученые ГДР, Чехословакии, Венгрии.

Совещания химиков-квантовиков становятся у нас традицией. Работают летние школы, где специалисты обмениваются идеями и опытом, где крупнейшие советские ученые читают лекции о последних достижениях в этой области. Одна из таких школ была организована нынешним летом в Паланге. Намечается провести всесоюзный симпозиум по квантовой химии. Если даже просто назвать главные направления, станет ясно, насколько широк диапазон приложения квантовой химии. Какими методами лучше всего рассчиты-

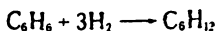
вать электронные состояния молекул? Как связана структура вещества с его физическими и химическими свойствами? Как использовать расчетные данные для получения веществ с заранее заданными свойствами и для осуществления практически важных химических процессов?

Все эти вопросы по существу направлены на решение одной проблемы — разгадку природы химической связи.

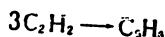
...В 1965 году органическая химия отмечает интересный юбилей. «Юбиляр» — химическое вещество, бензол — бесцветная маслянистая жидкость с характерным запахом — родоначальник целого класса ароматических углеводородов. Редкое соединение может похвастать столь удивительной и драматической биографией, составившей целую эпоху в истории теоретической химии.

В 1865 году вышла в свет скромная работа Фридриха Августа Кекуле. Автор, профессор Гентского университета, на основании теоретических положений и экспериментальных наблюдений пришел к выводу, что бензол, описывавшийся просто брутто-формулой  $C_6H_6$ , должен иметь циклическое строение — незатейливый плоский шестиугольник, в котором двойные и единичные штрихи сопряжены, иными словами, расположены поочередно. Но именно эта деталь структурной формулы и смутила вскоре химиков. «В бензоле нет обычных двойных связей», — признает вскоре Кекуле, поставив перед наукой проблему, которая неразрешима в рамках классической теории химического строения.

Но почему же так, разве формула не верна? То, что структура кольцеобразна, ни у кого не вызывало сомнений. Имей бензол линейную формулу, скажем,  $H_3C-C\equiv C-C\equiv C-CN_3$ , крайние углеродные атомы цепочки отличались бы своим химическим поведением от внутренних. А этого не наблюдалось. Да и отличить тройные связи от двойных химии умели уже в те годы. Быть может, в молекуле  $C_6H_6$  не три двойные связи, а больше или меньше? Нет, бензол присоединяет ровно 6 атомов водорода —

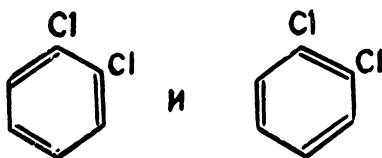


Может быть, двойные и ординарные связи не чередуются, а распределены как-то иначе? Тоже нет, хотя бы потому, что бензол можно получить из трех молекул ацетилена



Никуда не денешься: единичные и двойные связи в бензольном кольце должны чередоваться. Должны... Но чередуются ли?

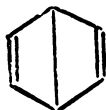
Заместив в молекуле  $C_6H_6$  два соседних водородных атома на атомы хлора, легко получить ортодихлорбензол  $C_6H_4Cl_2$ . Если формула Кекуле справедлива, то возможны два варианта структуры соединения



когда между атомами хлора заключена ординарная связь (слева) и связь двойная (справа).

Химический состав один, а физические свойства обязаны, просто не могут не различаться! Хотя бы не немного. Между тем самые тонкие методы физического анализа совершенно недвусмысленно свидетельствуют о том, что в мире существует только один-единственный тип ортодихлорбензола. Выходит, ординарная и двойная связи равноценны? Но это противоречит фундаментальному положению бутлеровской теории строения, да и предположения о каком бы то ни было чередовании утрачивают всякий смысл...

Пытаясь отыскать выход из тупика, английский химик Дьюар предложил симметричную формулу бензола, где одна из линий соединяла не соседние, как у Кекуле, а противоположные вершины



Посыпались формулы с перекрестными валентными штрихами



Была даже предпринята попытка вырваться из плоскости и возвести объемную архитектурную постройку в виде трехгранной призмы с атомами углерода в шести ее вершинах. Увы, все потуги сохранить целочисленность межатомного взаимодействия, приписываемую валентной черточке классической теорией строения, оставались тщетными. Новые постройки грешили куда более уродливыми несообразностями, чем конструкция гентского профессора...

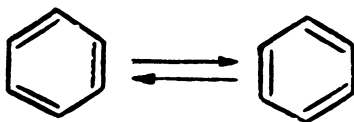


Тогда Тиле, коллега и соотечественник Кекуле, решил отвергнуть табу целочисленности, императивно и безоговорочно довлевшее над умами химиков. Отняв от каждой двойной связи по одному валентному штриху, он расщепил их на шесть половинных и нарисовал внутри шестиугольного обруча пунктирную оторочку



Теории строения был брошен прямой вызов. Правда, робкая догадка Тиле имела под собой еще более зыбкую почву, нежели иные построения.

А Кекуле? Родительская слепота не мешала ему видеть пороки своего детища. Сомнения привели ученого к так называемой о с ц и л л я ц и о н н о й гипотезе. Дескать, двойные и единичные штрихи непрерывно меняются местами



и реальное состояние бензола — непрерывная вибрация сопряженных связей. Иначе говоря, мгновенные превращения прежней формулы Кекуле в ее зеркальное отображение и обратно. Получалось, будто одному и тому же соединению присущи две разные формулы. Архитектор собственноручно взрывал фундамент, на котором покоилось его сооружение — теорию строения. Теоретическая химия переживала кризис.

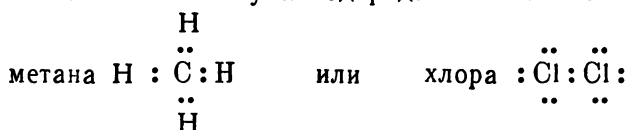
Парадокс бензола насторожил химиков, которые поняли, что на уровне теории строения им не разобраться в загадке сопряженных связей и вообще в природе валентности. Но тогда никто не ожидал, что решение подскажут физики. Впрочем, сами физики не подозревали, какой переворот в их мирозерцании произойдет в ближайшие десятилетия.

И вот в 1897 году на арену теоретической неразберихи выступил воинственный незнакомец — электрон, который сразу же приковал к себе самое пристальное внимание химиков. Уже через два года была высказана первая догадка: молекула — система отрицательных и положительных электрических зарядов. Но лишь семнадцать лет спустя прояснился смысл валентного штриха.

В 1916 году немецкий химик Вальтер Коссель изложил свою концепцию электровалентной связи. Излюбленной иллюстрацией ее служит взаимодействие натрия и хлора. Отда-

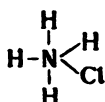
вая партнеру свой единственный наружный электрон, атом натрия превращается в положительный однозарядный ион  $\text{Na}^+$ . Принимая электрон натрия, хлор заряжается отрицательно  $\text{Cl}^-$ . Между разноименными ионами тотчас возникает взаимное влечение — и молекула готова:  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ . Но при всей своей простоте и стройности теория Косселя была бессильна объяснить, как возникают электронные постройки в случае одинаковых или родственных атомов  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ . А органические соединения, скажем, тот же бензол? У них ведь отнюдь не ионный характер связи!

К счастью, в том же 1916 году американский ученый Гильберт Льюис постулировал иной механизм образования связи. Валентный штрих — это пара взаимодействующих электронов, по одному от каждого из атомов-партнеров, объединившихся в молекулу. Партнеры взаимно дополняют валентные оболочки друг друга до устойчивой восьмиэлектронной конфигурации — такой же, как у инертного газа. В структурные формулы вместо бутлеровской черточки Льюис стал вводить две точки — знак дублета (двух «обобществленных» электронов). Простейший образец ковалентной связи — молекула водорода  $\text{H}:\text{H}$ . Более сложный —

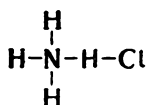


На первый взгляд подобное графическое нововведение не вносило чего-либо принципиально нового. Какая разница — черточка или двоеточие? Но на деле...

Еще в 1901 году английский ученый Вильям Рамзай, высказав идею, что химическая связь осуществляется электронами, под валентным штрихом подразумевал вовсе не пару электронов. Две точки наглядно исправляли это представление. Кроме того, они вносили ясность в характер связи комплексных соединений. Примером может служить нашатырь  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Присмотритесь к формуле: похоже, будто она составлена из двух совершенно самостоятельных молекул — аммиака  $\text{NH}_3$  и хлористого водорода  $\text{HCl}$ . Оба вещества в индивидуальном состоянии газообразны. Но стоит им встретиться, как образуется твердое тело — нашатырь. Как же писать его структурную формулу? Быть может, так?



Но это неверно: азот здесь не пятивалентен, а трехвалентен. Тогда, может, так?



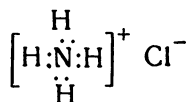
Тоже неверно! Получается, что азот четырехвалентен, а водород двухвалентен. (Каждая черточка по теории Бутлерова — это одна насыщенная валентность). Как же быть?

Нашатырь — ионное соединение. Он составлен из двух частей — иона хлора  $\text{Cl}^-$  и иона аммония  $\text{NH}_4^+$ . Это означает, что атом хлора отобрал единственный электрон у атома водорода, оставив протон «голым». А тот присоединился к аммиаку, образовав  $\text{NH}_4^+$ . Но за счет каких сил произошло подобное присоединение?

На внешней орбите у атома азота пять электронов  $\cdot\ddot{\text{N}}:$ . Три из них идут на образование обычных ковалентных связей с

атомами водорода  $\text{H}:\ddot{\text{N}}:$ . Кажется бы, все валентные воз-

можности азота, имеющего на внешней оболочке октет — полный электронный комплект, исчерпаны. Выходит, что связи насыщены и присоединять новые атомы  $\text{NH}_3$  не в состоянии. Ничуть не бывало! Обратите внимание на двоеточие справа. Эту пару электронов азот может вручить любому атому, способному принять ее на свою свободную орбиту. Например, протону  $\text{H}^+$  молекулы  $\text{HCl}$



В таком случае атом азота называется «донором» (дающим), а водорода — «акцептором» (берущим). Донорно-акцепторная связь отличается от обычной ковалентной тем, что образована неподеленной парой электронов, то есть целиком пожертвованной одним атомом другому, а не дублетом, скомплектованным «вскладчину» — по одному электрону от каждого партнера. Правда, читатель может заявить протест: почему же тогда двоеточия везде одинаковы? Пожалуй, не отличишь, где какая связь! Верно, не отличишь. Но в том-то и дело, что связи действительно физически неразличимы — независимо от их происхождения.

Во многих случаях двоеточие — куда более удобный символ, чем штрих. Однако символ есть символ, а нас интересует его физическое содержание. Каково же оно?

В свое время Нильс Бор предложил модель ковалентной связи на примере молекулы  $H_2$ . Представьте себе волчок. На концах его оси — протоны. По краям воображаемого диска — электроны, догоняющие друг друга в бесконечном кругообороте. Электроны притягивают к себе отталкивающиеся водородные ядра, не давая им разойтись. И сами тянутся к ним. Но центробежная сила не позволяет им упасть на протоны. Замечательна эта гармония взаимно противоречивых сил, не правда ли? Увы, проверки алгеброй она не выдержала. Количественный расчет не совпал с экспериментальными данными. Что-то здесь было не так. Но что?

Ответ пришел из Цюриха от мало кому известного тогда ученого Эрвина Шредингера. На пакете был проставлен адрес парижской лаборатории на улице Байрона, где работал Луи де Бройль. Почему же именно с ним первым решил поделиться своим открытием Шредингер? Де Бройль был известен как автор весьма оригинальной идеи: движение любого тела имеет волновой характер. Скажем, полет шмеля весом около 1 г, летящего со скоростью 10 м/сек, рассматривался как колебания с длиной волны  $10^{-32}$  см. Это в миллиарды миллиардов раз меньше размеров атомного ядра. Понятно, почему волновые свойства массивных тел можно не принимать во внимание.

Иное дело микромир. Там они дают о себе знать. Например, для электрона, несущегося по околоядерной орбите со скоростью 1000 км/сек, подсчет дает длину волны, равную  $10^{-8}$  см. А это размеры самого атома и одновременно длина волны рентгеновских лучей. Значит, пучок электронов, разогнанных до скорости, во сто крат превышающей вторую космическую, должен вести себя подобно рентгеновскому излучению? Опыты подтвердили двуличие электрона. Пронизывая кристаллическую решетку, поток электронов, этих мельчайших крупиц материи, обладающих вполне определенной массой, вел себя подобно невесомому электромагнитному излучению.

Глубокое раздумье над поразительным дуализмом, двойственностью вещества-излучения привело ученых к созданию принципиально нового математического аппарата для описания микрособытий, к которым неприменимы формулы классической физики.

Весной 1926 года де Бройль вскрыл тоненький пакет, присланный из Цюриха. Он увидел уравнение, содержавшее редко употреблявшуюся в обозначениях букву  $\psi$ . Это и была та самая знаменитая  $\psi$ -функция Эрвина Шредингера, которая лежит в основе волновой механики.

А незадолго до того молодой геттингенский физик Вернер Гейзенберг разработал свою механику «странного мира». И назвал ее матричной.

Пытаясь описать наиболее достоверно свойства вещества-излучения, оба ученых исходили из диаметрально противоположных точек зрения. Один пытался утвердить в физике корпускулярность и дискретность, другой — волнообразность и непрерывность. И каждый отстаивал правомерность лишь своего взгляда. Обычно в таких случаях какая-нибудь одна идея торжествует победу на обломках другой. Но странное дело: «соперники» очень скоро убедились, что волновое уравнение Шредингера и матричное исчисление Гезенберга являются, так сказать, двумя равноценными переводами одной и той же физической истины, разве что на разные математические языки. Выяснилась безуспешность любого одностороннего подхода к одной из самых удивительных загадок микромира — дуализму корпускулы-волны. Две механики закономерно слились в одну; позже ее стали именовать просто квантовой.

Волна-частица. Теперь стало ясно, почему электрон упрямо саботировал законы ньютоновской механики, которые пытались навязать ему конструкторы первых молекулярных моделей. И вот пробил час, когда валентный штрих получил наконец возможность заговорить языком математики.

## ВТОРЖЕНИЕ ИНТЕГРАЛОВ

Редкая буква греческого алфавита. О вентиляторе, теннисных мячах и обменном взаимодействии. Отчего расстроился Шредингер. Прав ли был Леверье?

В 1927 году немецкие физики Вальтер Гейтлер и Фриц Лондон приступили к расчету модели  $H_2$ , построенной на фундаменте новых представлений. Если теоретически вычисленные величины совпадут с экспериментальными данными, значит, модель и метод действуют надежно. Энергию связи между атомами водорода в молекуле  $H_2$  легко оценить опытным путем — по количеству тепла, затраченного на разъединение партнеров:  $H_2 + Q = H + H$ . А расчетным путем?

Поведение волны-частицы, скажем, электрона, описывается волновой функцией  $\psi$ . Ее можно найти, решив уравнение Шредингера, передающее изменение  $\psi$ -функции в пространстве в зависимости от силового поля, в котором движется электрон. Вот как выглядит это знаменитое уравнение:

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi + (E - V)\psi = 0$$

Здесь  $E$  — полная, а  $V$  — потенциальная энергия нашей частицы. Первый член уравнения соответствует кинетической энергии частицы, имеющей массу  $m$ ;  $\hbar$  — это постоянная Планка,  $\nabla^2$  — особый символ (оператор), обозначающий дифференцирование  $\psi$ -функции, вернее суммирование производных второго порядка от  $\psi$  по координатам  $x, y, z$ :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

Для движения двух электронов в молекуле водорода уравнение принимает вид

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_1^2 \psi + \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_2^2 \psi + (E - V) \psi = 0,$$

где единицей и двойкой отмечены операторы функций первого и второго электронов соответственно.

Взгляните на рисунок. Потенциальная энергия  $V$  молекулы  $H_2$  (в единицах заряда электрона) складывается из энергии

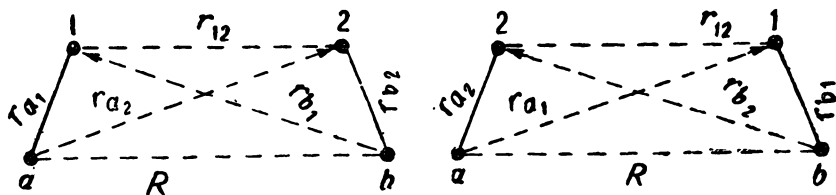


Рис. 1. Схема расчета молекулы  $H_2$ :  $a$  и  $b$  — ядра атомов  $H$ ;  $1$  и  $2$  — электроны;  $R$  — расстояние между ядрами;  $r$  — расстояние между ядрами и электронами. Правая схема отличается от левой лишь тем, что в ней электроны поменялись местами.

взаимного отталкивания ядер ( $\frac{1}{R}$ ) и электронов ( $\frac{1}{r_{12}}$ ), а также энергии притяжения электронов к ядрам (берется с противоположным знаком):

$$-\left(\frac{1}{r_{a_1}} + \frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{b_2}}\right)$$

Итак,

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_1^2 \Psi + \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla_2^2 \Psi + \left(E + \frac{1}{r_{a_1}} + \frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{b_2}} - \frac{1}{R} - \frac{1}{r_{12}}\right) \Psi = 0$$

Чтобы вычислить  $E$ , осталось найти  $\Psi$ . Это очень сложная процедура, но химики-квантовики нашли способ обойти трудности, прибегнув к некоторым упрощениям. Энергия связи в молекуле  $H_2$  оказалась равной

$$E = 2E_0 + \frac{\alpha \pm k\beta}{1 \pm (0,75)^2}$$

$E_0$  — энергия свободного атома водорода.

Величины  $\alpha$  и  $\beta$  — два разных интеграла. Первый дает величину электростатического взаимодействия электронов между собой и с ядрами. Он называется кулоновским. Второй именуют обменным. Об этой интересной величине химики, возможно, так и не узнали бы ничего, если бы не квантовая механика. К ее появлению привели именно правила математического анализа волнового уравнения.

Молекула — система электрических зарядов. Казалось бы, какие еще силы, кроме электростатических, действующие в молекуле, могут спаять частицы в столь прочный коллектив? Магнитные? Но они ничтожно малы, во всяком случае, по сравнению с электростатическими. Гравитационные? Они еще меньше. Возможно, основной вклад в энергию связи должно вносить кулоновское взаимодействие? Но кулоновской интеграл по абсолютной величине куда меньше обменного: он составляет лишь 10% в общем энергетическом бюджете молекулы  $H_2$ . Что же придает прочность узам химической связи?

**Обменное взаимодействие.** Никакая интуиция не могла бы предвосхитить его существование при построении молекулярных моделей, ибо нет ему аналога в классической физике. Это удалось сделать благодаря математическим методам исследования. Насколько более проникательной стала химия, породившись с математикой!

Одно из положений квантовой механики — принцип тождественности. Он утверждает, что одинаковые микрочастицы в одной и той же системе неразличимы. Между тем для классической статистической физики переставить местами (поменять координаты) две одинаковые частицы — это перевести систему в новое состояние.

Допустим, у вас два теннисных мяча № 1 и № 2. Один в правом кармане, другой — в левом. Переложите их наоборот. Система «карманы — мячи» тотчас перейдет в новое качество, ибо по номерам легко отличить первый мяч от второго. Иное дело электроны. Ведь они не шарики, а скорее облака, «размазанные» по орбите и сливающиеся в единое облако, охватывающее оба протона молекулы водорода. Их невозможно пометить каким-либо отличительным клеймом. И если в молекуле  $H_2$  два электрона меняются местами, то с точки зрения квантовой механики состояние осталось прежним.  $\Psi$ -функция системы в таком случае сохраняет свой вид, хотя и меняет знак, но это никак не отражается на квадрате ее величины  $\Psi^2$ . Между тем именно  $\Psi^2$  дает нам представление о форме электронного облака в молекуле  $H_2$ .

Физический смысл этой абстракции — вероятность застать электроны одновременно: первый в одной заданной точке околоядерного пространства, второй — в другой заданной точке (или наоборот), так что сравнение с облаком, разумеется, весьма условно. Здесь, пожалуй, больше подходит иной образ — призрачный диск, образованный быстро вращающимися лопастями вентилятора. Картина воспринимается нами как нечто целостное. Этот диск и впрямь облако. Тем не менее, если стрелять в подобное облако из пистолета, многие пули пройдут беспрепятственно, и лишь некоторые застрянут в лопастях. Шансы попасть определяются законами теории вероятностей. Как видно, облако вероятностного распределения электронов совсем не то, что дождевое или дымовое. Однако ради краткости можно принять этот термин; по крайней мере, он будет постоянно напоминать о том, что электроны — отнюдь не шарики, как их до сих пор рисуют на страницах учебников и популярных журналов.

Контуры электронного облака легко получить, если мысленно прибегнуть к графическому изображению функции  $\Psi^2$ . Это как бы своеобразная топографическая карта. На некоторых участках линии лежат теснее. Здесь плотность «облака» выше. Общий абрис на плоском чертеже напоминает размытую восьмерку. В действительности электронное облако трехмерно. Оно объемлет оба протона наподобие скорлупы арахиса. Эта «скорлупа» — результат наложения (интерференции) электронных облаков двух индивидуальных атомов, слившихся в молекулу. А интерференция (да простит читатель автору столь грубую аналогию) способна



усилить, сложить набегающие друг на друга волны. Вспомните школьный опыт с кругами, разбегающимися от двух камней, брошенных в воду. Там, где круги пересекаются, образуются впадины; здесь волны гасят друг друга. Зато в других местах вздымается холм. Но уже если это холм, то он выше гребня обеих первоначальных волн. Именно такое наложение порождает силы, стягивающие атомы в молекулу. Разумеется, речь идет, подчеркиваю, не о каких-то там особых обменных силах, которые действуют в атоме наряду с электростатическими, магнитными, гравитационными и т. п. Нет, перед нами порождение тех же кулоновских сил. Но из-за неразличимости электронов появляется специфический квантовый эффект. Вот что такое обменное взаимодействие, описываемое интегралом  $\beta$ . Что же касается эпитета «обменный», то он употребляется потому, что электроны-волны, размазанные по всей молекуле  $H_2$ , непрерывно обмениваются местами. Только благодаря тому, что физики открыли это свойство, химики смогли объяснить, каким силам обязаны своим соединением в молекулу совершенно одинаковые электрически нейтральные атомы.

И еще одна, пожалуй, не менее важная особенность химической связи обнаружилась благодаря математическому расчету.

Анализ волнового уравнения привел к интересному следствию. Оказалось, что решением задачи для двухэлектронной системы  $H_2$  будет не одна  $\psi$ -функция, а целых две — симметричная и антисимметричная. У первой при перестановке электронов местами знак не меняется, у второй меняется. И соответственно появились два значения энергии для молекулы водорода: одно было больше суммарной энергии двух индивидуальных атомов, другое меньше. Каков же физический смысл этих двух уровней энергии для одной и той же молекулы  $H_2$ ?

Молекула  $H_2$  может образоваться лишь в том случае, если система из двух химически сцепленных атомов  $H$  энергетически выгоднее, чем из двух разрозненных, индивидуальных. Лишь тогда система обретет устойчивость. Читателю, должно быть, довелось слышать о плазматронах. Этот прибор — прекрасная иллюстрация к разговору об энергетическом выигрывании.

Поток газообразного водорода стремительно пронесется сквозь плазму электрической дуги. Молекулы водорода диссоциируют на атомы  $H_2 \rightarrow H + H$ . Не будь высокой температуры и электростатического поля дуги, химическая связь осталась бы целой. Атомы тоже распадаются:  $H \rightarrow H^+ + e^-$ . Образуется плазма — смесь протонов и электронов. Казалось бы, подобная смесь должна быть жаркой, как огонь. Ничуть не бывало! Под ее поток смело можно подставить руку. Но

если у вас на пальце металлический перстень, он тотчас расплавится. Почему? Быть может, начинается обычное кислородное горение, как при автогенной сварке? Нет. Даже в атмосфере инертного газа удастся резать плазматроном крепчайшую сталь. А может водород вступает в химическую связь с металлом? Тоже нет. И водород, и металл остаются химически неизменными; металл играет лишь роль катализатора. Дело в другом.

Достаточно водородной плазме соприкоснуться с металлической поверхностью, как начинается рекомбинация — возвращение электронов к ядрам  $H^+ + e^- \rightarrow H$ . И ассоциация — соединение атомов в молекулу  $H + H \rightarrow H_2$ . Тепло, заимствованное на расторжение химических уз, возвращается точно в том же количестве. Это и есть энергетический выигрыш при образовании химической связи. Все партнеры сообща могут обойтись меньшим количеством энергии, чем поодиночке. Избыток выделится в виде тепла. Но что же стоит тогда за антисимметричной функцией? Ведь она дает большее значение энергии, чем сумма вкладов обоих атомов! Значит, объединение невыгодно? Молекулы не будет?

Действительно, не будет, ибо обменное взаимодействие способно вызвать не только притяжение, но и расталкивание атомов. Если в первом случае электронная плотность в пространстве между протонами выше, чем в других участках облака, то во втором она ниже. А когда электронной «ширмы» нет, ничто уже не мешает водородным ядрам отталкиваться и тем сильнее, чем они ближе друг к другу.

Итак, причина одна — обменное взаимодействие, а следствия разные: либо химическая связь есть, либо ее нет. Очевидно, действует какой-то дополнительный фактор, обуславливающий образование валентной связи.

«Шредингер рассказывал мне, — вспоминает известный физик Поль Дирак, — что, впервые выведя свое уравнение, он немедленно применил его для описания поведения электрона в атоме водорода, но результаты вычислений не совпали с опытными данными. Автор, естественно, был глубоко разочарован и несколько месяцев не возвращался к теме исследования...» Лишь немного позже выяснилось, что Шредингер не учитывал явление электронного спина.

«Спин» в переводе с английского означает «кручение». Речь идет о штопорообразном вращении, но уже не около ядра, а вокруг собственной оси при движении по орбите. Эта «фигура высшего пилотажа» придает электрону свойства крошечного магнетика. А магниты, как известно, могут отталкиваться или притягиваться. Первое происходит в том случае, когда спины параллельны (острия «штопоров» направлены в одну сторону). Если воображаемые острия смотрят в противоположные стороны (спины антипараллель-

ны), электроны примагничиваются. И внутри льюисовского дублета спины обязательно антипараллельны.

Любопытная деталь: магнитное притяжение электронов намного меньше их электростатического отталкивания. Математический расчет показал, что для прочного соединения атомов требуется в миллионы раз больше энергии, чем ее может дать взаимное влечение пары электронов-магнитов. Какова же тогда роль спина?

Когда сближаются два водородных атома, происходит расщепление их энергетических уровней. У независимых атомов имеется по одному самому низкому уровню. Но стоит атомам подойти вплотную друг к другу, как у каждого возникает по два таких уровня: один разрыхляющий, другой связывающий. Первый лежит выше, второй ниже прежнего уровня свободного атома. Первый описывается антисимметричной  $\psi$ -функцией и отведен электронам с параллельными спинами, второй, описываемый симметричной функцией, — с антипараллельными. При заселении повышенного уровня энергия системы окажется больше, чем у свободных атомов. Соединение в молекулу энергетически невыгодно. Лишь в том случае, когда электроны окажутся на более низком уровне, система получит энергетический выигрыш и станет устойчивой. Но достигнуть этого уровня могут лишь электроны с антипараллельными спинами.

Таким образом, спин — это своего рода спусковой механизм, этакий регулятор, который, направляя атомы на разрыхляющую или связывающую орбиту, высвобождает энергию обменного взаимодействия.

Квантовая механика вручила химии незатейливый, но полный глубокого смысла символ — две параллельные стрелки. Если их острия глядят в одну сторону, значит электроны отталкиваются, в разные — притягиваются. В первом случае химическая связь либо вообще не образуется, либо, если она уже существует, «разрыхляется» и в конце концов разрушается.

Почему же электроны внутри этой пары то неразлучно дружны, то непримиримо враждебны? Здесь проявляется другой фундаментальный закон. Его называют запретом Паули. На одном энергетическом уровне не разрешено находиться частицам, у которых все квантовые характеристики одинаковы. Они обязаны различаться хотя бы одним квантовым числом. У каждого электрона всего два таких числа. Первое — номер уровня. Он определяет энергию электрона.

А второе квантовое число — значение спина: либо  $+\frac{1}{2}$ , либо  $-\frac{1}{2}$ . Других квантовых признаков у электрона нет. Стало быть, возможны лишь две комбинации. Если первые два

квантовых числа одинаковы (то есть электроны пребывают на одном уровне), спины должны различаться. Так оно и есть в случае валентной связи. Если же спины параллельны, разными должны быть уровни. Но ведь это не что иное, как разрыв химических уз!

Параллельность или антипараллельность спинов — своеобразный индикатор, лакмусовая бумажка химической связи. Вроде бы пустяк — вращение крохотного сгусточка материи. Но именно эта характеристика лежит в основе многих замечательных химических и физических явлений.

А ведь все началось с математического расчета. Хотя, впрочем, с гениальной физической идеи, осенившей Эрвина Шредингера. Исходя из парадоксального вывода де Бройля о дуализме волны-частицы, ученый пришел к своему знаменитому уравнению, которое описывало поведение корпускулы в силовом поле так, будто она одновременно обладала свойствами электромагнитного излучения. Новая формула оказалась настолько необычной, настолько противоречащей прежнему мироощущению физиков, что самого автора, взволнованного открытием, обуяла нерешительность. Рассказывают, будто именно потому он так и не решился довести до конца свой расчет водородного атома, а обратился к знаменитому математику Герману Вейлю. Тот не вдавался в физический смысл волновой функции. В конце концов не все ли равно, что решать, если ты настоящий математик? И Вейль запросто, в один день проделал всю формальную процедуру, которая оказалась весьма громоздкой. Математические результаты вроде бы совпадали с физической моделью водородного атома. Так, например, из анализа уравнения вытекало, что из множества решений физический смысл имеют лишь некоторые. Получался дискретный ряд значений энергии для разных электронных орбит. Однако (об этом уже говорилось) точный расчет привел к следствиям, которые не могли быть истолкованы применительно к существовавшей тогда модели: не было учтено явление электронного спина. Когда его обнаружили, все стало на свои места. Так, математика предвосхитила одно из самых важных для химии открытий. Здесь само собой напрашивается сравнение с Лавуазье, который, исходя из чисто математического анализа астрономических таблиц, предсказал существование планеты Нептун. Впрочем, такая аналогия не вполне корректна, ибо предвидение Лавуазье в конечном счете подтвердило справедливость законов Ньютона. А Шредингер создал совершенно новую физическую картину мира. Тем более грандиозным предстает сегодня перед нами удивительное открытие творцов квантовой механики.

Химия получила ответ на самый глубокий вопрос из всех, какие когда-либо стояли перед ней, — вопрос о природе хи-

мической связи. Древнее пробирное искусство обрело невиданный теоретический инструмент для исследования тончайших механизмов межатомного взаимодействия. Теоретический... А как же быть с практикой?

Рассказывают, когда Леверье предложили взглянуть в телескоп на открытую им планету, он ответил:

— Меня это совершенно не интересует!

Что это было — каприз гения или принципиальность апологета чистой науки? Сказать трудно. Но как бы то ни было, сегодня химикам не к лицу игнорировать практические приложения новой науки.

## В МИРЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИЗРАКОВ

Арахисовые скорлупки. А если молекулу отснять на кинопленку? Электронный хоровод вдоль сопряженных связей. Что важнее: «почему» или «сколько»?

Итак, физическая картина бутлеровского штриха — арахисовая скорлупа? В молекуле водорода и вообще для любой ординарной связи — да. А в случае двойной?

Двойная связь между атомами углерода со времен Бутлерова символически изображается двумя одинаковыми черточками. Это не совсем точно, так как лишь одна из двойных связей здесь такая же, как и в молекуле  $H_2$ . Ее обозначают греческой буквой сигма  $\sigma$ . Зато вторая ( $\pi$ -связь) выглядит иначе. Правда, сравнение с арахисовой скорлупой пригодится и здесь. Вообразите, что оба отсека скорлупы пусты — без ядрышек. Модель  $\pi$ -связи — две такие скорлупки, входящие обеими своими выпуклостями друг в друга (вспомните, что перед нами не хрупкие скорлупки, а эфемерные электронные облачка). Каждое атомное ядро расположено в том месте, где между отсеками скорлупы имеется переборка. Разумеется, атомы-партнеры охвачены еще и  $\sigma$ -электронным облаком. Таким образом, двойная связь — конструкция из трех арахисовых скорлупок. Разобравшись в премудростях одиночного и двойного штриха, мы можем вернуться и к нашему юбиляру — бензолу.

Рентгеноструктурный анализ, родившийся одновременно с первой боровской молекулярной моделью, зримо доказал, что углеродный скелет бензола — плоский шестиугольник. Призматическая формула сразу же отпала. Расчет межатомных расстояний дал величину  $1,40 \text{ \AA}$ , одинаковую для всех углерод-углеродных связей в бензоле. Значит, формулы с перекрестными штрихами и структура Дьюара тоже несостоятельны? Но  $1,40 \text{ \AA}$ , очевидно, меньше, чем  $1,54 \text{ \AA}$  (обычная

длина простой связи), и больше  $1,34 \text{ \AA}$  (длина двойной связи). А конструкция Кекуле ясно давала понять: в молекуле бензола три простые и три двойные связи. Между тем на деле все они оказались равноценными. Выходит, формула Кекуле тоже не годится? Что же остается? Формула Тиле. Но ведь половинные валентности — абсурд!

А может, осцилляционная гипотеза Кекуле не так уж и наивна? Вдруг строение бензола действительно нельзя описать единой структурной формулой?

Раздумье над парадоксом сопряженных связей привело американского химика Лайнуса Полинга к теории резонанса.

Каждый студент, изучавший теорию гармонических колебаний, помнит бесхитростный, но очень эффектный эксперимент. К высокой перекладине на тонкой нерастягивающейся нити подвешен массивный шар. Рядом — точно такой же. Шары связаны друг с другом слабой пружиной. Если подтолкнуть один из шаров, он покачается, покачается и остановится. Тем временем шатания второго маятника достигнут наибольшего размаха. И так все время: колебания одного затухают, другого, наоборот, нарастают. Это сложное движение математически описывается как сумма двух гармоник-синусоид: одной с меньшей частотой, другой — с большей, чем у индивидуального маятника, не связанного пружиной ни с каким другим.

Молекулу  $\text{H}_2$  можно рассматривать как своеобразную резонансную систему. Роль пружины исполняет химическая связь. Расслоение энергетических уровней аналогично разложению колебания связанных маятников на два других — с разными частотами. А ведь уравнение Шредингера описывает электрон-волну, то есть опять-таки колебание!

А вот как выглядит идея электронного резонанса применительно к бензольной молекуле. По Полингу, две структуры Кекуле — это разные состояния молекулы, хотя и обладают они одинаковой энергией. Мы вправе (конечно, чисто формально) считать такую систему резонансной, подобно двум атомам  $\text{H}$ , вступившим в химический союз. А раз так, значит энергетический уровень  $\text{C}_6\text{H}_6$  тоже как бы расщеплен. И на самом низком, наиболее устойчивом уровне находится реальная молекула — та, которую невозможно описать правильно ни одним из существующих графических изображений.

В самом деле, если сложить энергии образования трех  $\text{C}-\text{C}$  и трех  $\text{C}=\text{C}$  связей, изображаемых формулой Кекуле, то сумма по абсолютной величине окажется меньше, чем энергетический выигрыш при образовании бензола, причем на ощутимую величину —  $35 \text{ ккал}$ . Значит, реальная молекула бензола находится на более низком, более устойчивом энергетическом уровне.

Конечно, сходство между осцилляционной и резонансной теориями чисто внешнее. Не стоит думать, будто реальная молекула бензола непрерывно переходит из одной формы в другую, как это считал Кекуле. Дескать, если удалось бы сфотографировать бензольную молекулу на киноплёнку с фантастической скоростью  $10^{30}$  кадров в секунду, то на одном кадре мы увидели бы одну структуру Кекуле, на другом — вторую. Ничего подобного! По Полингу, подобный умозрительный эксперимент дал бы одно и то же смешанное состояние.

Полинг считает, что наилучшего приближения к действительности удастся добиться, если использовать при расчёте всю совокупность валентных схем: две Кекуле и три Дьюара. И волновая функция должна состоять из пяти слагаемых, соответствующих этим структурам.

Ученик Полинга Уэланд откровенно говорит о недочётах и условностях, которые присущи математическому инструменту, созданному Полингом в 1932 году: «Идея резонанса является умозрительной концепцией в большей степени, чем другие физические теории. Она не отражает какого-либо внутреннего свойства самой молекулы и является чисто математическим способом, изобретённым физиком или химиком для собственного удобства. Действительно, если бы квантовомеханические проблемы можно было решать точно или если бы были использованы другие приближённые методы, идея резонанса не возникла бы. Однако эти обстоятельства никоим образом не уменьшают практической пользы этой концепции, но они заставляют нас всегда иметь в виду, что резонанс имеет смысл только в связи с частным способом приближения к истинному положению, и нужно постоянно следить за тем, чтобы не приписывать различным резонансным структурам физический смысл, которого они не имеют».

Что поделаешь, нет идеального метода описания. К сожалению, в своё время некоторые философы, сосредоточив огонь критики на малосущественных чертах теории Полинга, выплеснули вместе с грязной водой и ребенка.

А уж если на то пошло, крупнейшие наши химики-квантовики академик Я. К. Сыркин и доктор химических наук М. Я. Дяткина лучше, чем кто бы то ни было, представляли себе недостатки теории резонанса. Детальный критический разбор этого метода с позиций школы Сыркина сделан в книге Е. М. Шусторовича «Природа химической связи», выпущенной издательством АН СССР в 1963 году.

Вот что говорил советский ученый профессор И. В. Кузнецов в беседе с дважды лауреатом Нобелевской премии Лайнусом Полингом, когда тот в 1962 году приезжал в СССР:

«Теория резонанса, стремившаяся впервые связать теоре-

тическую химию с квантовой механикой, несомненно, сыграла большую роль... В математике известен метод рядов Фурье. Реальные функции, ограниченные в пространстве и времени, например, колебание струны конечной длины, здесь разлагаются на воображаемые компоненты, которыми являются бесконечные синусоиды, бесконечные в пространстве и во времени. Ничего плохого мы в этом не видим. И мы находим, что этот метод необыкновенно плодотворен. Мне кажется, что теория резонанса подобна методу разложения в ряды Фурье, и поэтому мы приветствуем любые успехи на пути развития этой теории».

В 1964 году издательство «Мир» перевело книгу Лайнуса Полинга «Общая химия». В этом учебнике изложение ведется на современном уровне. Оно пронизано электронными представлениями, данными структурного анализа, идеями физической химии и теории химической связи. Автор, естественно, широко пользуется представлениями теории резонанса.

Конечно, плодотворность идей резонанса не освобождает нас, советских читателей, от критического анализа полинговских методов расчета. А они действительно далеко не безупречны.

Приходится допускать некоторый произвол в выборе начальных структур. У бензола таких структур всего пять. Причем можно ограничиться лишь двумя — обоими вариантами, предложенными Кекуле. Зато уж для нафталина, молекула которого представляет собой два «склеенных» бензольных шестиугольника, придется выписать 42 канонические валентные схемы. А для антрацена — 429. Причем антрацен — далеко не последний и не самый сложный представитель семейства ароматических углеводородов. Приходится отбирать для расчета лишь некоторые и произвольно приписывать им «статистический вес» — вероятностный коэффициент в квантово-механическом уравнении.

Получается парадокс. С одной стороны, химическая «графика» существует для наглядности. С другой — любая валентная схема, взятая отдельно, явно недостаточна, хотя и наглядна. Приходится, как того требует метод резонанса, чертить десятки, если не сотни штриховых изображений. Но где уж тут говорить о наглядности — от нее и следа не остается. Да и математическая процедура для такого скопления валентных схем практически не осуществима...

По сравнению с классической химией теория резонанса — колоссальный шаг вперед. Однако в условиях современной науки стало ясно: это не столбовая дорога квантовой химии, а лишь одно из возможных ее направлений.



Существуют и другие квантово-механические приемы расчета систем с сопряженными связями. Например, метод молекулярных орбит. В отличие от метода валентных схем он предполагает, что электронные облака не закреплены в виде арахисовых скорлупок — каждое около своего атома, а распределены по всей молекуле в целом, иными словами, каждый электрон рассматривается в поле всех ядер и других электронов: он движется по молекулярной орбите.

А теперь перейдем от методов расчета к свойствам сопряженных связей. Магнитное поле выталкивает пробирку с бензолом, нафталином, антраценом или другим ароматическим соединением. Дело в том, что под действием магнитного поля электроны начинают циркулировать вдоль молекулярной цепочки по замкнутому циклу, скажем, бензольному кольцу. Но ведь всякий круговой ток не что иное, как магнит!

Экспериментальные факты натолкнули ученых на любопытную мысль: молекулы ароматических углеводородов, помещенных в магнитное поле, обладают свойствами сверхпроводников, а потому в молекулах с сопряженными связями должны присутствовать, как и в кристаллических решетках металлов, «свободные» электроны. И они есть.

В молекуле бензола 3  $\pi$ -связи. Каждая образована парой сцепленных «арахисовых скорлупок». Но такие пары вовсе не отделены друг от друга пустым пространством, изображаемым одиночным штрихом. Напротив  $\pi$ -электронное облако одной пары перекрывается с соседним  $\pi$ -электронным облаком другой пары. Получается, будто все шесть  $\pi$ -электронов, взявшись за руки, исполняют хороводный танец. И неспроста сегодняшние химики рисуют вместо чередующихся двойных и одиночных штрихов только одиночные, а над ними — пунктирный кант.

Но позвольте, скажет читатель, ведь это же формула Тиле! Да, это она, но с новым смыслом. Пунктирная оторочка — отнюдь не половинные валентности. Это символ обобществления  $\pi$ -электронов вдоль всей цепи.

В пятидесятых годах нашего века американские теоретики Рюденберг и Шерр разработали новую модель  $\pi$ -связей. В поле положительно заряженного  $\sigma$ -электронного остова движутся  $\pi$ -электроны. Это уже не «арахисовые скорлупки», накрепко припаянные к атомным ядрам, а скорее электронные струйки, текущие по одномерным трубочкам; в отличие от объемных «арахисовых скорлупок» они имеют только длину. Первые же расчеты  $\pi$ -связей на основе новой модели увенчались успехом. Формула Тиле обрела конкретный физический смысл.

Прошло время, когда ученые рисовали бутлеровские черточки, не вдаваясь в их сокровенное содержание. Теперь кон-

струируют их физические модели, проверяя правильность догадок надежными математическими средствами.

В последние годы в квантовую химию пришли могучие помощники — электронно-счетные машины. Они работают гораздо быстрее, чем целая группа вычислителей. Например, при машинном расчете молекулы  $N_2$  количество членов волновой функции удалось довести более чем до полусотни, а для атома гелия — до 1078. Точность теоретически вычисленных величин превысила точность экспериментальных данных!

Правда, точные расчеты удаются лишь в тех случаях, когда количество электронов в системе не превышает 3—4. Если молекула содержит от 5 до 20 электронов, то даже машины не выручают: расчетные данные не всегда хорошо согласуются с опытными. В одном из лучших современных расчетов молекулы  $N_2$  (14 электронов) было получено значение энергии связи 27 ккал. В действительности же оно равно 225 ккал. Чуть ли не десятикратное расхождение!

Что касается систем с числом электронов более 20 (увы, в этот роковой интервал попадает и наш многострадальный бензол), точные расчеты уже практически неосуществимы. Но так ли уж они необходимы?

Разумеется, стремление получить наиточнейшие количественные результаты вполне закономерно. Это, так сказать, дань традициям вычислительной математики. И тем не менее возникает вопрос: стоит ли еще и еще раз убеждаться в правильности законов квантовой химии? Ведь отказаться от численной точности — это не значит отречься от квантовой механики! Иногда вполне достаточно ограничиться полуколичественными или просто качественными оценками, ибо ответ на вопрос «почему» обычно не только легче, но и важнее ответа на вопрос «сколько». Подобный подход плодотворен при описании систем любой сложности — от бензола до дезоксирибонуклеиновой кислоты. Кстати, современную модель ДНК не удалось бы построить, не прибегни химики-квантовики к качественному или полуколичественному способу описания. «Не такой требуется математик, который только в трудных выкладках искусен, но который, в изобретениях и доказательствах привыкнув к математической строгости, в натуре сокровенную правду точным и непоползновенным порядком вывести умеет». Так говорил Ломоносов. А если с этим мерилom подойти к квантовой химии? Какую сокровенную правду помогла она вывести ученым? Как эти знания можно использовать на практике?

## ТРЕТЬЯ ГИПОТЕТИЧЕСКАЯ

Элемент № 6. Секреты двуличия. Странный незнакомец... А он, оказывается, стойкий! И так, карбин?

*...Вечной Энергии матери сын,  
Углерод полимерный  
Прежде Крониона, Зевса и Геры и  
прежде Титанов  
Существовал на Земле и триморф-  
ным от века являлся.*

Написанные классическим гекзаметром, эти строки принадлежат не Овидию, не Лукрецию и не Гомеру. Они взяты из пародийной поэмы «Карбониада», изданной в 1913 году. Обратите внимание: «...триморфным от века являлся»... «Углерод полимерный»... За шутливыми строчками проглядывают серьезные научные воззрения.

Долгое время считалось (а в школьных учебниках и до сих пор значится черным по белому), что углерод встречается в природе в трех аллотропных модификациях: алмаз, графит, сажа. Первые две — кристаллические. Третья, к которой относится также древесный и каменный уголь, аморфна. Так ли это?

Если расположить материалы в порядке уменьшения их твердости, то на первом месте окажется алмаз, на последнем — графит, несмотря на то, что с точки зрения доброй старейшей химии это одно и то же вещество. В менделеевской таблице оно обозначается одним и тем же символом. А как с точки зрения квантовой химии?

Положение в периодической системе, характер соединений (углеводородов, галогенидов) подсказывают такой вывод: углерод в элементарном состоянии должен быть газом. И к тому же весьма реакционноспособным. Между тем углерод — твердое тело, выдерживающее сильное нагревание. Секрет парадокса в том, что в алмазе атомы углерода объединены друг с другом в полимерные коллективы. Ученые уже давно догадывались об этом, но объяснить механизм явления были не в силах. Еще Д. И. Менделеев писал: «Понятие нет основания для определения меры полимеризации угольной, графитной и алмазной частицы, только должно думать, что в них содержится  $C_n$ , где  $n$  есть большая величина».

На выручку пришли методы квантовой химии. Они помогли уточнить детали строения полимерного углерода. Оказалось, что алмаз являет собой одну гигантскую пространственную молекулу, где каждый углеродный атом сцеплен кова-

лентной связью с четырьмя соседями, размещенными по углам правильного тетраэдра. Межатомные расстояния составляют 1,54 Å. Энергия C — C связи — 84 ккал. Разрушить кристалл алмаза — это значит разорвать химические связи, которые гораздо прочнее, чем межмолекулярные.

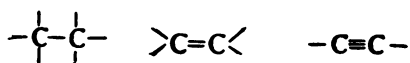
Графит — тоже полимер, но его молекулы в отличие от молекул алмаза не трехмерны, а двумерны. Их можно сравнить с «паркетом», выложенным шестиугольными плитками. Каждая плитка — углеродный костяк бензола, но межатомные расстояния здесь чуть больше, чем в бензоле (не 1,40 Å, а 1,42 Å). Это обуславливает несколько меньшее сопротивление на разрыв углерод-углеродных связей, чем у бензола, но все равно плоская решетка графита должна быть достаточно прочной. Тем более, что у графита межатомные расстояния меньше, чем у алмаза. Почему же графит мягче и легче алмаза?

Углеродные «паркетные» в кристалле графита располагаются слоями — как полки этажерки; расстояние между ними — 3,41 Å. Плоские решетки удерживаются вместе не химическими, а более слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. В них-то и заключается секрет мягкости графита и других свойств, отличающих его на ощупь и на вид от сверкающего прозрачного алмаза.

А как быть с третьей формой углерода?

Несколько лет назад американский ученый Г. Мэллор опубликовал результаты своих исследований, в которых он убедительно опроверг широко распространенное убеждение в существовании трех модификаций углерода. Так называемый аморфный углерод — просто-напросто разновидность графита, только с меньшей упорядоченностью структуры. Значит, углеродов всего два, а не три?

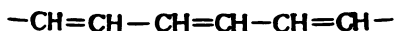
Теперь мы знаем, что между валентными состояниями углерода и пространственной структурой многоатомных углеродных коллективов существует тесная взаимосвязь. Но давайте вспомним, сколько типов углерод-углеродной связи? Три: простая, двойная, тройная. По первому типу построены парафины, по второму — олефины, по третьему — ацетилены:



Пространственный каркас алмаза составлен из ячеек первого типа. Плоское же кружево графита представляет собой смешанную структуру со связями первого и второго типов. А нет ли третьей модификации углерода, где были бы реализованы связи третьего типа?

Такой формы в природе нет, во всяком случае на Земле. Но значит ли это, что она невозможна? Разве не созданы руко-творные полимеры, которых не знала даже искусница-приро-да? Поисками занялась группа советских ученых во главе с кандидатом химических наук А. М. Сладковым. Если алмаз имеет объемную решетку, а графит составлен из плоских паркетов, то третья, гипотетическая форма углерода должна представлять собой линейный полимер — карбин.

Читатель, должно быть, знает, что такое полиены. С этим классом углеводородов мы познакомились на примере бензола и его собратьев из семейства ароматических соединений. Но сейчас нас интересуют не циклы, а линейные цепочки с сопря-женными связями:



Допустим, нам удалось от длинной молекулярной цепочки полиена отщепить все атомы водорода. Освободившиеся ва-лентные связи углеродных атомов замкнутся сами на себя, образуя карбин. Получится



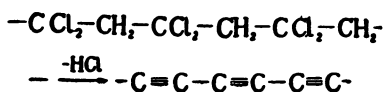
Или



Могут ли эти умозрительные построения стать реальным проектом для конструкторов невиданных в природе материа-лов?

В свое время немецкому химику А. Байеру удалось синте-зировать тетраацетилен, состоящий всего-навсего из четырех звеньев —  $\text{C}\equiv\text{C}-$ . Вещество оказалось чрезвычайно неустой-чивым. И уж если ацетилен взрывчат, то естественно было считать, что с увеличением длины полиацетиленовых цепей должно получиться соединение, еще более богатое энергией и стремящееся перейти в более выгодное состояние — с мини-мальной энергией связей. Такое превращение грозило экспе-риментатору взрывом. По этой ли причине, по другой ли, но исследования полиинов затормозились. Но странное дело: ког-да ученые (Р. Джонс в Англии, Ф. Больман в ФРГ) получили полииновую цепочку из 10 ацетиленовых звеньев, вещество оказалось устойчивым. Так что вполне возможно возрастание устойчивости полиинов при дальнейшем наращивании ацети-леновых звеньев. Только вот беда: исходные продукты, кото-рым надлежит стать звеньями будущей макромолекулы, жи-вут доли секунды.

Тогда, быть может, лучше взять устойчивый полимер, на-пример поливинилиденхлорид, и отщеплять от него атомы хлора и углерода? Что ж, такой процесс вполне осуществим:



По этой схеме можно получить довольно длинные куски линейного углерода. Но метод плох тем, что здесь велика вероятность нежелательных реакций с образованием поперечных связей-мостиков между нитями. Такое сшивание молекул даст сетчатое графитоподобное кружево вместо линейных цепочек карбина. Каким же способом получить длинные углеродные ленточки, химически не связанные между собой?

Известно, что если в ацетилене заменить один из крайних атомов водорода на органический радикал, полученное соединение окажется более устойчивым, хотя и будет по-прежнему содержать тройную связь. Если окислять моноацетилены, отщепляя воду, они легко димеризуются в бис-ацетилены.



Образуется пара сцепленных звеньев. Затем две такие поначалу разрозненные пары объединяются в цепочку из четырех звеньев. И так далее. Именно этот путь был избран А. М. Сладковым, Ю. П. Кудрявцевым и другими сотрудниками одной из лабораторий Института элементоорганических соединений АН СССР, которой руководит член-корреспондент АН СССР В. В. Коршак.

И вот получен необычный черный продукт. Он содержит около 99% углерода, нерастворим, выдерживает нагревание до 2000°.

В исследование структуры нового вещества включались работники Московского института горючих ископаемых и Горьковского университета. Инфракрасные спектры поглощения обнаружили полосы поглощения, характерные как для полиинового, так и для кумуленового строения полимера. «В этом году стало ясно,— заявил В. В. Коршак,— что можно говорить о создании принципиально нового, очень интересно с точки зрения теоретической химии соединения».

Новое вещество — новые загадки. Чем объяснить поразительную термическую стойкость полимера?

Мы уже знаем, что в бензоле эффект сопряжения увеличивает прочность углерод-углеродных связей. Если верить теории резонанса, молекула бензола находится на самом низком энергетическом уровне из тех, что образовались в результате резонанса структур. Вполне вероятно, что в полииновой молекуле сопряжение тройных связей в еще большей степени обуславливает устойчивость соединения. В тройных связях

$\pi$ -электронов вдвое больше, чем в двойных. Взаимное перекрывание  $\pi$ -электронных облаков приводит к тому, что электронная плотность выравнивается вдоль всей полииновой цепочки. Молекула становится «равнопрочной», а не «склеенной» из чередующихся крепких и слабых звеньев. В противном случае она гораздо легче распадалась бы при нагревании (известно, что прочность цепи определяется прочностью самого слабого из ее звеньев).

Работы по синтезу и изучению карбина интересны не только тем, какой они могут сделать теоретический вклад в проблему химической связи, которая находится в фокусе внимания квантовой химии.

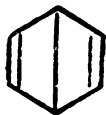
Карбин славится не одной термостойкостью. Он обнаруживает явные полупроводниковые свойства. Совсем недавно в лаборатории академика А. Н. Теренина было найдено, что при облучении светом проводимость нового полимера резко возрастает. Не станет ли карбин с его изумительной термостойкостью провозвестником нового класса полупроводниковых материалов?

## МОЛЕКУЛА СТАНОВИТСЯ ТРАНЗИСТОРОМ

Что значит сила коллектива. Давайте его разморозим! Полупроводник — это не так просто! Большое кольцо. В пробирке — эмблема конгресса. Температура комнатная, давление нормальное — рождается алмаз...

Охота за органическими полупроводниками началась сравнительно недавно. Пока что трудно говорить об осязаемых практических успехах, но ни о каком прогрессе в этой области вообще не могло быть речи, если бы не квантовая химия. Именно она вооружила ученых методами планомерного поиска веществ с желанными электрофизическими качествами.

Читатель не забыл, что молекула бензола в магнитном поле обладает свойствами сверхпроводника. У нее все связи равноценны. Между тем встречаются и такие циклические углеводороды, у которых чередующиеся двойные и одиночные связи не одинаковы. В 1964 году было получено циклическое соединение, имеющее состав бензола  $C_6H_6$ . Выяснилось, что его пространственное строение выражается формулой Дьюара



правда, не плоской, а слегка согнутой вдоль самой длинной связи, соединяющей противоположные вершины. И химики наотрез отказали новичку в праве называться родоначальником ароматического ряда.

Есть и такое соединение — циклооктатетраен. У него одиночные и двойные связи чередуются, как в бензоле. Тем не менее они не взаимозаменяемы. Дело в том, что восьмиугольник циклооктатетраена в отличие от бензольного шестиугольника также не плоский.

Именно полное равноправие всех углерод-углеродных связей обуславливает проводимость молекулы. Зато полупроводниковые свойства квантовая химия предсказывает молекулам с сопряженными, однако не вполне эквивалентными связями.

Отличить один вид сопряжения от другого позволяет квантовохимическая «лакмусовая бумажка»: структуру веществ первого типа невозможно описать единой формулой (вспомните бензол), второго — можно. Вот простая иллюстрация — гексатриен  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Как и у бензола, у него 6 углеродных атомов и 3 двойные связи. А если переставить местами парные и одиночные штрихи? Пожалуйста:  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ . Но это формула совсем другого соединения — гексадиена. В нем три простые и две двойные связи. Каждое из веществ изображается лишь одной единственной формулой. И межатомные расстояния  $\text{C}=\text{C}$  и  $\text{C}-\text{C}$  здесь неодинаковы. Энергия связи тоже.

Зато для свободных радикалов типа  $\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$  (точкой обозначен неспаренный электрон) можно написать вторую, совершенно равноценную схему:  $\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ , причем брутто-формула в том и другом случае остается одной и той же ( $\text{C}_3\text{H}_5$ ).

Чем же объясняет разницу в электрофизических свойствах органических молекул квантовая химия?

При объединении атомов в молекулы и кристаллы энергетические уровни расщепляются, как и при образовании молекулы  $\text{H}_2$  из двух индивидуальных атомов водорода. Но там появились два подуровня, а в кристалле или полимере их мириады. Если семейство атомов велико, подуровни так близко располагаются друг к другу, что практически сливаются в одну широкую полосу — зону.

На каждом подуровне не может находиться больше двух электронов, причем оба соседа мирно сосуществуют лишь в том случае, когда их спины антипараллельны (принцип Паули).

У одних молекул и кристаллов зона заполнена электронами до отказа, у других, напротив, еще имеются незанятые подуровни. Вещество первого типа неспособно проводить ток. Ибо электрический ток — не просто перемещение электронов.



Это изменение их квантовых состояний. Например, каждый перескок с одной энергетической ступеньки на другую относится к таким изменениям. Но если все подуровни заняты, то ни о каком изменении речи быть не может. Перед нами явный изолятор.

И все же незанятые уровни у изолятора есть. Они тоже сливаются в размытую полосу. Ее называют зоной проводимости. От заполненной зоны она отделена пространством, где электрону по законам квантовой механики быть не дозволено. Через запрещенный участок электрон может перескочить лишь в том случае, если получит очень энергичный импульс (известно, что даже с самыми надежными изоляторами случаются пробои, если напряжение слишком высокое).

Иное дело проводник. У него совсем нет запрещенной зоны. Вернее, практически нет, ибо, если говорить строже, без нее обошлось и тут, но она настолько узка, что самый маломощный квант энергии способен перевести электрон на ближайший незанятый подуровень. Иными словами, она не шире расстояний между подуровнями. Вот и получается, что у проводника сплошная широкая полоса, где всегда есть свободные подуровни.

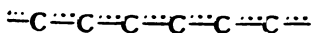
Ну, а полупроводник? Из самого названия ясно, что он занимает промежуточное положение. В конце концов полупроводник то же самое, что полуизолятор. И запрещенная зона у него такой ширины, что перебросить через нее электрон гораздо легче, чем у изолятора, но намного труднее, чем у проводника.

При абсолютном нуле электроны любого вещества занимают самые нижние подуровни. Нагревание меняет положение дел. Если перед нами проводник, достаточно ничтожного (теплового) кванта, чтобы электроны один за другим переходили в иные квантовые состояния, легко перепрыгивая с нижних ступенек на более высокие. Зато электронам полупроводника требуется довольно увесистый «шлепок», чтобы они покинули нижние ступеньки и перенеслись в зону проводимости. Так что к моменту, когда будет достигнута комнатная температура, у полупроводника в зоне проводимости окажется куда меньше электронов, чем у проводника на верхних ступеньках. Но этот «недостаток» оборачивается стократным преимуществом.

Если электронов мало, то каждое новое пополнение куда ошутимее, чем у проводника. Вот почему полупроводники болезненно восприимчивы к свету и теплу. Малейшее усиление квантовой бомбардировки резко увеличивает число иммигрантов в зоне проводимости. Что же из того, что электронов мало и ток будет слабым? Зато электропроводность способна возрасти в тысячи и даже в миллионы раз.

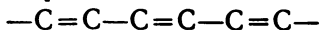
Но вернемся к нашим полимерам. Пусть в молекуле  $n$  со-

пряженных двойных связей. Тогда, очевидно,  $\pi$ -электронов у нее будет  $2n$  ( $\sigma$ -электроны не в счет, они не влияют на электропроводность полимера). Если межатомные расстояния одинаковы, то связи равноценны и  $\pi$ -электрон каждого атома  $C$  может с равной вероятностью пребывать в любой точке молекулы-линии. Давайте изобразим формулу такой молекулы по способу Тиле



Как видно, наша формула распадается на совершенно одинаковые звенья, состоящие из одного атома  $C$  и примыкающего к нему штриха с тремя точками над ним.

Если ординарные и двойные связи неравноценны,  $\pi$ -электроны менее свободны. Они предпочитают держаться друг возле друга, попарно. И местонахождение каждой пары  $\pi$ -электронов наиболее вероятно в районах, которые мы изобразим двойными штрихами в отличие от одиночных:



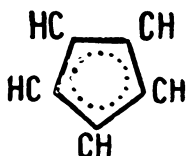
Здесь уже нам придется выделить иные равнозначные звенья цепочки:  $\text{---}C=C\text{---}$ .

Количество звеньев первого рода  $2n$ , второго —  $n$ . Разумеется, в каждом звене квантовые состояния должны отличаться от соседних. И хотя обе цепочки составлены из совершенно одинаковых углеродных атомов, расщепление уровней в них происходит по-разному. В молекуле с равноценными сопряженными связями электронам отводится  $2n$  ступенек, с неодинаковыми —  $n$ . Электронов же в обоих случаях поровну —  $2n$ , то есть  $n$  пар. Каждой паре — по ступеньке. Значит, в молекулах обоих типов электроны могут уместиться на  $n$  подуровнях. Однако в молекуле первого типа у них в запасе еще  $n$  ступенек, а в молекуле  $\text{---}C=C\text{---}C=C\text{---}C=C\text{---}C=C\text{---}$  все нижние подуровни заполнены до отказа. Выше — запрещенная зона. Чтобы помочь электронам ее преодолеть, требуется обстрелять молекулу довольно мощными квантами энергии. Таким образом, наше вещество органический изолятор. Разобранные теоретические модели полимера-изолятора и полимера-проводника представляют собой, разумеется, два крайних случая. Между ними заключено множество промежуточных градаций, в которые укладываются свойства реальных полимеров, главным образом полупроводников. И свойства вещества в этом диапазоне в сильной степени зависят от длины молекулярной цепочки.

Уже давно было известно, что в молекулах с короткой линейной цепочкой длины ординарных и двойных связей значительно различаются. Химик скажет: связи альтернируют. Пример — гексатриен. Он относится к типу  $\text{---}C=C\text{---}$  (орга-

нический изолятор). Зато у *цикла* с той же шестеркой атомов С (бензол) все связи выравнены.

Несколько иначе обстоит дело у молекул с нечетным количеством атомов С. Конечно, если взять пентадиен  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ , то у него связи также альтернируют. Однако у радикала  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$  связи уже равны по длине. Если же цепочка свернута в кольцо (радикал циклопентадиенил  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), симметрия правильного пятиугольника



нарушается. Связи становятся неодинаковыми.

Возникает вопрос, сохранится ли различие связей в линейных цепочках и замкнутых циклах, если число атомов в молекуле будет неограниченно возрастать? Иными словами, в каком направлении будут меняться электрофизические свойства органических полимеров?

Даже самому проницательному химику не удалось бы ответить на этот вопрос, оперируя он представлениями одной бутлеровской теории строения. Только квантовая химия дала исследователям микромира возможность решать подобные проблемы.

Еще в 1937 году английский ученый Джон Леннард-Джонс высказал предположение, что в линейных полиенах  $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n+2}$  (с четным числом атомов углерода) по мере роста  $n$  различия между длинами связей будут уменьшаться, а на больших расстояниях от концов цепи альтернирование должно исчезнуть совсем. В следующем году американец Чарлз Коулсон, изучая «нечетные» полиеновые радикалы  $\text{C}_{2n+1}\text{H}_{2n+3}$ , пришел к заключению, что в них, независимо от  $n$ , равноценность связей сохранится.

А в циклических молекулах? Из теории резонанса следует, что любой цикл  $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n}$ , имеющий две кекулевские структуры, тоже должен иметь выравненные связи.

Шли годы. Росла семья синтетических полимеров. Совершенствовались методы анализа. Оттачивалось теоретическое оружие квантовиков. И оказалось, что у органических полиенов (независимо от того, линейные они или циклические, «четные или же «нечетные») по мере наращивания числа звеньев в цепочке возникает и сохраняется неравноценность углерод-углеродных связей.

Неточные выводы Леннарда-Джонса и Коулсона были обусловлены тем, что в них недостаточно учитывалось влияние скелета  $\sigma$ -связей на сопряженную систему  $\pi$ -электронов.

Но это вовсе не значит, что метод, на который опирались в своих расчетах авторы (метод молекулярных орбит), порочен вообще. А представьте, что получилось бы, если бы на этот метод вдруг обрушились философы, громя его за недостатки, вызванные болезнью роста...

Теория резонанса тоже не сумела правильно предсказать свойства циклических полиенов. Значит ли это, что она ни на что не годится? Нисколько. Напротив, идеи Полинга сумели доказать свою жизнеспособность. Просто теория резонанса не обладает той всеохватывающей общностью, которой когда-то славилась бутлеровская теория химического строения.

Сказанное дает читателю лишний раз понять, что квантовая химия непрерывно развивается. И любая сегодняшняя оценка ее успехов или неудач завтра может оказаться неверной.

Однако вернемся к полиенам. Каким образом наращивание звеньев в углеродной цепочке вызывает альтернирование связей?

Мы знаем: чем длиннее ряд атомов в кристалле или полимере, тем сильнее расщепляются уровни, тем шире размывается зона. Так, может, нанизывая на молекулу органического изолятора (тип— $C=C$ —) все новые и новые звенья, мы рано или поздно получим систему типа Тиле (проводник) с ярко выраженными металлическими свойствами и даже свойствами сверхпроводника?

В февральском номере журнала «Сайентифик американ» за 1965 год появилась статья У. Литтла «Сверхпроводимость при комнатной температуре». В ней автор приводит интересные выкладки, из которых следует, что длинные органические молекулы-сверхпроводники — вполне реальная вещь. Литтл полагает, что сверхпроводимость возможна не только вблизи абсолютного нуля, как считалось до сих пор, но даже при очень высокой температуре (около  $2000^\circ$ ), не говоря уже о комнатной.

«Многие химики чувствуют,— пишет автор,— что такая задача может быть решена и что в течение разумного срока некоторые молекулы этого типа, несомненно, будут синтезированы. Предположим, что мы получили в свое распоряжение пластмассу, которая является сверхпроводником. Как ее использовать? Магнитное поле не может проникнуть в сверхпроводник и таким образом создает незримую подушку, на которой способен удержаться довольно тяжелый магнит. Нетрудно представить себе корабль будущего, использующий этот принцип для перевозки пассажиров и грузов и парящий над дорогой со сверхпроводящим покрытием. Этот корабль будет двигаться, словно ковер-самолет, без трения, без износа, без разрушения».

Что и говорить, перспективы весьма соблазнительны. Не

исключено, что в будущем, действительно, удастся реализовать подобный принцип. А пока... Пока трезвая оценка действительности (конечно, с позиций сегодняшней квантовой теории, которая завтрашним химикам наверняка будет казаться несовершенной) заставляет высказать серьезные возражения.

В свое время английский ученый Пайерлс доказал, что одномерный сверхпроводник невозможен. «Одномерный» — это значит состоящий из линейной цепочки атомов. Высокой проводимостью может обладать лишь трехмерный кристалл, где у каждого атома имеются соседи не только спереди и сзади, как в линейной цепочке, но также сверху и снизу, справа и слева.

Дело тут вот в чем. Состояние сверхпроводимости предъявляет очень жесткие требования к цепочке атомов. Электронная плотность в пространстве между каждой парой соседей всюду должна быть выравненной. Малейшее, чисто случайное отклонение, скажем, из-за теплового колебания ядер, — и сверхпроводимости как не бывало. Понятно, почему сверхпроводимость до сих пор наблюдалась лишь при сверхнизких температурах: «замороженные атомы» замирали в неподвижности, и сопротивление материала падало до нуля. Это, разумеется, не значит, что ни один из узлов кристаллической решетки так и не трогался с места. Нет, редкие случайные колебания атомов возможны. Однако в условиях кристалла это не страшно. Ведь в этом случае согласованное электронное взаимодействие между атомами, даже если они далеко отстоят друг от друга, не прекращается, ибо оно поддерживается не только атомами, лежащими на одной и той же прямой, но и огромным коллективом атомов, окружающих нашу шеренгу справа, слева, сверху, снизу. А в молекуле полимера этой многоэтажности нет. Раздвинься случайно два соседних атома в цепочке типа Тиле, помочь некому. Упорядоченное электронное состояние тотчас нарушится, сверхпроводимость исчезнет.

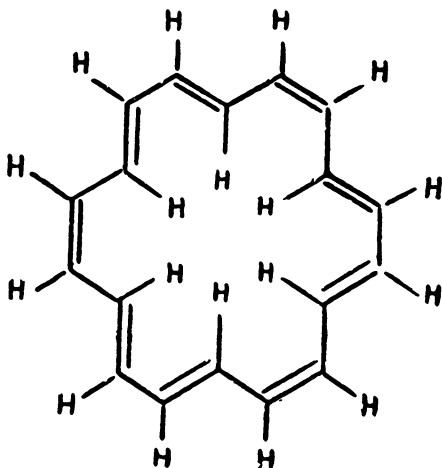
Ну а как обстоит дело с обычной проводимостью?

Как бы мы ни удлинляли цепочку полиена, соседние зоны никогда не сольются в сплошную широкую полосу. Между ними останутся щели — хоть и узенькие, но все же более широкие, чем расстояние между подуровнями внутри самой зоны. Правда, при увеличении числа атомов щель в системе будет становиться все уже и уже. Однако она не станет меньше какого-то предельного значения. Например, для полиенов этот предел соответствует энергии 2,5 эв. Но ведь такая щель по существу не что иное, как небольшая запрещенная зона. Значит, перед нами полупроводник.

Если длины связей у первых членов ряда  $\text{H}_2\text{C}(=\text{C}—\text{C}=\text{C})_n\text{CH}_2$  были разными, то отличие сохранится и при увеличении  $n$ . Если же связи были выравненными, появится аль-

тернирование. То же рассуждение справедливо и в случае макроциклов.

Еще в 1959—1960 годах в результате виртуозно проведенных синтезов появились необычные молекулы, которые до того не были известны химии:  $C_{18}H_{18}$ ,  $C_{24}H_{24}$  и  $C_{30}H_{30}$ . Все эти циклические полиены построены по одному типовому проекту. Примером служит структура  $C_{18}H_{18}$



В ней втрое больше атомов углерода и водорода, чем в бензоле. Подобным структурам, если помните, теория резонанса предрекала полную равноценность углерод-углеродных связей. Если бы это было так!

Допустим, что перед нами проводник, подобный бензольному кольцу. Значит, все  $C—C$  связи у него должны быть равноценны. Расчет дает для них значение  $1,40 \text{ \AA}$ . Тогда, если молекула имеет плоское строение, а углы между углерод-углеродными связями составляют  $120^\circ$  (либо  $240^\circ$ ), расстояния между соседними атомами водорода окажутся равными  $1,72 \text{ \AA}$ . Теория подсказывает, что при таких условиях молекула должна деформироваться. Стало быть, наше предположение, что она являет собой плоский правильный многоугольник с углами  $120^\circ$  и  $240^\circ$ , неверно. Значит, в молекулах  $C_{18}H_{18}$ ,  $C_{24}H_{24}$  и  $C_{30}H_{30}$  длины связей неодинаковы, и эти синтетические новинки не что иное, как полупроводники.

До сего момента мы говорили о полиенах — углеводородах с чередующимися двойными и простыми связями. А к какому типу относится кумуленовая и полииновая структуры карбина? То, что карбин — полупроводник, мы уже знаем. Однако что дает полиинам увеличение количества  $\pi$ -электронов в цепи по сравнению с полиенами?

Известно, что у кумуленов с короткой цепью (скажем, у бутатриена  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ) связи почти одинаковы по длине, выравнены. Зато у первых членов полиинового ряда, например у диацетилена  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ , связи неравноценны. Между тем кумулены от полиинов отличаются главным образом строением первого и последнего звеньев молекулярной цепочки. А если цепочку удлинить, естественно ожидать, что различия в свойствах тех и других будут сглаживаться. Но в какую сторону пойдет изменение?

Из теоремы Пайерлса следует, что у кумуленов при удлинении цепи тоже должны проявиться полупроводниковые свойства, как и у полиенов. Однако это чисто качественный вывод. А без количественной оценки невозможно сравнить кумулены с полиенами — куда более изученными соединениями, чем карбин, и нельзя судить о свойствах новых, еще не полученных соединений.

Квантовомеханическими расчетами кумуленов и полиинов занялся кандидат химических наук Е. М. Шусторович. Предстояла задача — оценить длины связей в многоэлектронной системе, причем надо было избрать такой метод, чтобы в пределах допустимых ошибок четко обозначилась разница между длинами чередующихся связей. Решение было найдено методом молекулярных орбит. Шусторович установил, что эффект Пайерлса у кумуленов  $\text{H}_2\text{C}(=\text{C}=\text{C})_n\text{CH}_2$  проявляется слабее, чем у схожих с ними полиенов  $\text{H}_2\text{C}(=\text{C}-\text{C})_n\text{CH}_2$ . Разность между длинами чередующихся связей у кумуленов с очень длинной цепочкой в 3—4 раза меньше, чем у полиенов. И если ширина щели в полиенах составляет 2,5 эв, то для кумуленов Е. М. Шусторович предсказал значение ее, равное 1 эв.

Таким образом, сделал вывод автор расчетов, полиацетилены с достаточной длиной цепи, по-видимому, должны вести себя как полупроводники с относительно малой шириной запрещенной зоны (во всяком случае меньшей, чем в полиенах).

Экспериментальные измерения полностью подтвердили теоретические предсказания.

Вдумайтесь в значение этого факта: вещество еще не исследовано, даже не получено, а квантовая химия предсказывает, какие у него должны быть электрофизические свойства. Можно ли было получить такие данные, оперируя одними лишь структурными формулами?

Разобраться в тонкостях электронной структуры, обуславливающей свойства вещества, просто немислимо без квантово-химического — пусть полуколичественного или даже качественного подхода. Именно благодаря квантовой механике в химии начался этап, когда случайные откровения и пассивное фактонакопительство уступили место планомерному поиску и активному созиданию веществ с заранее заданными свойствами.

И архитекторы микромира неутомимы. Они возводят все новые и новые постройки по чертежам квантовой химии.

Синтез различных структур — не просто дань неистребимому стремлению человека создавать все новые вещества, которых нет даже в богатейшей кладовой природы. Нет, это возможность проверить предсказания теоретиков о характере связей в длинных сопряженных цепях.

Недавно из колбы химиков на свет появилась «звездная» конструкция. Вещество называется гексабензокоронен. Его формулу можно получить, если к структуре коронена (который и впрямь напоминает царский венец) присовокупить еще 6 бензольных циклов. Гексабензокоронен растворяется с величайшим трудом, а точка плавления его лежит выше  $700^{\circ}$ . Впрочем, чему же тут удивляться? Посмотрите на рисунок: это же фрагмент графитового паркета, и, вполне возможно, прообраз химически стойких и жаропрочных органических полупроводников.

Получение графитоподобных структур... Синтез неизвестной модификации углерода... Так, чего доброго, в один прекрасный день в стеклянной пробирке засверкает и драгоценный алмаз, полученный без помощи сверхвысоких давлений и температур.

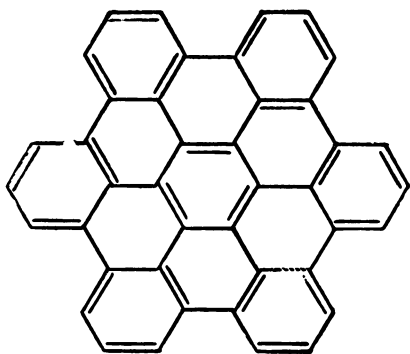


Рис. 2. Структурное изображение гексабензокоронена.

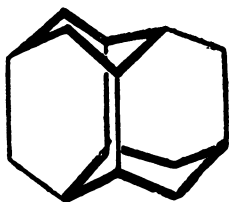
Еще в 1933 году венгерские ученые С. Ланда и З. Махачек выделили из нефти углеводород  $C_{10}H_{16}$  — адамантан. (Впоследствии его удалось получить искусственным путем). Оказалось, что расстояние между углеродными атомами в кристалле адамантана составляет  $1,54 \text{ \AA}$ , а угол, образованный ковалентными связями, —  $109,5^{\circ}$ . Но это же характеристики алмаза! Да, молекулу адамантана можно представить, если мысленно вырезать из алмазной решетки ячейку, состоящую из 10 атомов углерода, и насытить освободившиеся связи 16 атомами водорода. Правда, адамантану далеко до несокрушимости своего царственного сородича. Уже при  $270^{\circ}$  кристаллическая решетка адамантана становится рыхлой, и вещество испаряется. Но ведь адамантан всего-навсего крохотный кирпичик, а алмаз — гигантское здание, сложенное из таких кирпичиков! Не исключено, что химикам удастся возвести и все здание. Только для этого им предстоит овладеть секретами каменщиков микромира.



Физики научились получать искусственные алмазы, но они поступают иначе. То, что алмаз способен перейти в графит, знали давно. Однако лишь в последние годы началось промышленное производство алмазов из графита. При высоких давлениях и температурах кирпичная кладка графита переходит в алмазную. А удастся ли химикам синтезировать алмаз, соединяя в блоки кирпичики адамантана?

Два года назад Международный союз чистой и прикладной химии решил созвать в Лондоне представительный конгресс. Оставалось найти подходящую эмблему — оригинальную и современную, чтобы отпечатать ее на проспектах. Выбор пал на химическую формулу. Она изображала пространственное строение не полученного еще тогда органического вещества — пентациклотетрадекана. Ради простоты и в честь международного химического форума соединение нарекли конгрессаном. В проспекте так и говорилось: соединение пока не получено, но, если хотите, можете попытаться его синтезировать. На призыв откликнулась группа американских химиков.

Если присмотреться к структуре конгрессана,



в глаза бросится ее сходство с формулой адамантана. Перед нами блок, составленный из двух кирпичиков, или две элементарные ячейки алмаза. Успешный его синтез означал бы второй (после синтеза адамантана) шаг на пути к искусственному алмазу. Как это сделать?

По-видимому, взять два кирпичика и слепить их вместе. Но какими должны быть оба кирпичика? Молекулами адамантана? Нет! Формула адамантана  $C_{10}H_{16}$ , конгрессана  $C_{14}H_{20}$ . В конгрессане атомов углерода и водорода не в два раза больше, значит, нужный нам блок — не просто арифметическая сумма двух кирпичиков. У двух соседних ячеек алмаза есть общие атомы С, находящиеся в совместном пользовании. Вот почему ученые решили провести синтез из двух мономеров другого состава —  $C_7H_{10}$ , а не  $C_{10}H_{16}$ . В результате реакции  $C_7H_{10} + C_7H_{10} = C_{14}H_{20}$  получили вещество с тем же количественным и качественным составом, что и у желанного конгрессана. Но с той ли структурой? Ведь у веществ с одной и той же брутто-формулой пространственное строение может оказаться совершенно несхожим.

Так оно и вышло. Тогда решили перестроить архитектуру

вещества, поменять местами некоторые атомы С и Н. Соединение нагрели с хлористым алюминием. Образовался какой-то смолообразный продукт. Смесь разделили. Появились белые кристаллики с неизвестными свойствами. Рентгеноструктурный анализ показал: получен конгрессан!

Этот виртуозный синтез убеждает в том, что когда-нибудь бриллианты можно будет делать по химическим рецептам без прессов и печей, в хрупких стеклянных пробирках при низкой температуре.

## РАЗНОЦВЕТНЫЕ КВАНТЫ

Чем отличается сибирская кошка от сиамской? Разнокалиберные кусочки света. Несущие цвет. Зимой и летом — разным цветом. Дважды яркий.

...В 330 году до новой эры победоносная армия Александра Македонского чуть было не потерпела поражение. От разгрома ее спас... красный цвет!

Накануне генерального сражения с превосходящими силами противника великий полководец отдал распоряжение солдатам: приготовить отвар из корней марены и нанести на одежду красные пятна. Хитрость удалась. Наутро персидские разведчики донесли: в стане неприятеля большинство воинов истекает кровью. Позабыв об осторожности, не соблюдая боевых порядков, персы бросились добивать «раненых». А греки только того и ждали. Подпустив вплотную к заранее занятым позициям расстроенные ряды атакующих, Александр нанес неожиданный и решительный контрудар. Враг был наголову разбит.

Интересная деталь: красящее вещество марены (ализарин) само по себе желтого цвета. Но ткань, протравленную алюмокалиевыми квасцами, оно окрашивает в алый цвет. Образуется хорошо известный любителям рисования крапплак. С солями железа ализарин дает соединения фиолетового цвета, хрома — коричневого.

Разумеется, на способ приготовления нужных красок прежде могли натолкнуться только эмпирически. Даже в начале нашего века, когда уже были известны формулы основных красителей, люди толком не знали, почему и каким образом структура вещества связана с его цветом.

Например, формула крапплака мало похожа на формулу гемоглобина — красящего начала крови. А цвет у них одинаковый. Зато цвета крови у человека и осьминога разные, хотя и обусловлены одним и тем же белком.

Глубокое понимание механизмов цветопередачи и цветоощущения дала ученым квантовая химия.

Ночью все кошки серы. Эта пословица отражает физическую сущность цвета: окраска появляется лишь при условии, что предмет освещен. Более того, цвет зависит от характера освещения. (Вспомним хотя бы мертвенный цвет лица у человека, стоящего под ртутной лампой). А есть и невидимые (для человеческого глаза) «цвета» — ультрафиолетовый и инфракрасный.

Даже школьник знает, что белый солнечный луч, пройдя через призму, разлагается на цветные составляющие, образуя непрерывный спектр. Лучу каждого цвета соответствуют электромагнитные колебания с определенной длиной волны. Человеческий глаз воспринимает лишь волны длиной примерно от 400 до 800 *ммк*. Лучи с более короткими волнами (менее 390 *ммк*) называются ультрафиолетовыми, с более длинными (от 750 до 3000 *ммк*) — инфракрасными.

Почему же днем одни кошки оказываются белыми, другие черными, третьи, скажем, сибирские, рыжими, а некоторые, из породы сиамских, — даже «платиновыми»?

Если кошка белая, это значит ее шкурка полностью отражает и рассеивает падающий на нее свет. И напротив, если все лучи видимой части спектра поглощаются, кошка выглядит черной. Сибирская кошка поглощает все лучи, кроме желтовато-оранжевых, сиамская — кроме серо-голубых. Окраска тела обусловлена цветами лучей, которые оно отражает. Но каждое тело составлено из атомов и молекул. Стало быть, отражение и рассеивание света — результат взаимодействия этих крошечных крупинок вещества с квантами лучистой энергии (фотонами). Энергию отдельного фотона представить себе невозможно — настолько она мала. Например, фотон красного света несет энергию  $2,5 \cdot 10^{-12}$  эрг, а фиолетового  $5 \cdot 10^{-12}$  эрг. Сам эрг эквивалентен одной сорокадвухмиллиардной доле килокалории. Вот почему удобнее вести все расчеты не на каждую молекулу, а на грамм-молекулу вещества ( $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул). Когда мы называем цифру килокалорий, приходящихся на моль вещества, имеется в виду суммарная энергия  $6,02 \cdot 10^{23}$  фотонов. При таком способе оценки получается, что лучи видимой части спектра обладают энергией в диапазоне от 37 до 70 *ккал* — не меньше, но и не больше.

Поглощенная веществом энергия солнечных лучей распределяется не поровну. На вращение молекулы расходуется не более 1 *ккал*. Колебания, «снабженные» столь скудной энергией, не вызывают у нас зрительных ощущений.

Несколько больше — от 1,5 до 6 *ккал* идет на усиление колебательного движения атомов, скрепленных в молекулу пружинками химической связи. Но все эти затраты, вместе

взятые, в десятки раз меньше энергии, поглощаемой электронами.

Разным электронам требуется и разная энергия. Если они глубоко упрятаны на внутренних орбитах атома, для их возбуждения нужны тысячи и даже миллионы килокалорий. Такой энергией обладают рентгеновские лучи. Они невидимы. Да их почти и нет в солнечном спектре, так что от внутренних электронов окраска тела не зависит.

Менее мощны фотоны ультрафиолетовой радиации. Они могут дать сотню-другую килокалорий. Конечно, этого недостаточно, чтобы расшатать устойчивую электронную конфигурацию внутренних оболочек молекулы. Зато наружные (валентные) электроны куда более чувствительны к облучению ультрафиолетом.

Каждый электрон способен поглощать и испускать энергию лишь строго отмеренными дозами — квантами. Чем ближе к этому определенному значению энергия фотонов, тем сильнее возбуждается электрон. Если энергия фотона меньше, чем нужно для возбуждения электрона, активации не произойдет. Если же фотоны слишком энергичны, они тоже действуют слабо. Фотон не может расходоваться по частям. Это же квант — неделимая порция энергии! А электрон не способен принять меньше энергии, чем это требуется для активации. Ведь ему отведены вполне определенные уровни в электронных оболочках. В промежутках ему быть не дозволено — там запрещенная зона.

Итак, молекулы способны поглощать фотоны только одного калибра, подобно пистолету, заряжаемому пулями определенного диаметра. Лучи с иной энергией, то есть с другими длинами волн, будут либо пропускаться, если тело прозрачно, либо отражаться и рассеиваться, обуславливая собой окраску тела.

Разные валентные электроны тоже по-разному относятся к бомбардировке квантами;  $\sigma$ -электроны в отличие от  $\pi$ -электронов прочно прикованы к своему месту. Чтобы возбудить их и подбросить на одну из верхних ступенек, нужна более высокая энергия, чем для  $\pi$ -электронов. Например, в молекуле этана  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  все связи между атомами осуществляются парами одних  $\sigma$ -электронов. И подходящим энергетическим «калибром» здесь будет 180 ккал (ультрафиолетовые лучи). Зато в молекуле этилена  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  присутствуют еще и  $\pi$ -электроны. Тут требуются фотоны меньшей энергии — 150 ккал. Но все равно это вдвое больше, чем могут доставить фотоны видимых лучей. Понятно, почему и этан и этилен бесцветны.

У бутадиена  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  две двойные связи. И его молекула выбирает из светового потока лучи с энергией 129 ккал. Молекула гексатриена с тремя двойными связями

довольствуется фотонами с энергией 108 ккал. Октатетраена — 93 ккал. Пока что все перечисленные вещества бесцветны. Но все ближе и ближе значения требуемой мощности подходят к пороговой величине, с которой начинается диапазон энергий световых квантов. Наступит момент, когда мы доберемся до вещества, поглощающего фотоны с энергией 75 ккал. Это кванты фиолетовых лучей. Какую окраску будет иметь вещество?

Чтобы ответить на этот вопрос, надо из белого света вычесть фиолетовую составляющую. Оставшиеся красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой и синий компоненты сольются в желтый цвет. Вещество, отбирающее у света синеголубые лучи, окажется оранжевой расцветки, зеленые — красной, желтые — фиолетовой, оранжевые — синей, наконец, красные — зеленой.

Спелые помидоры имеют алый цвет потому, что содержат ликопин. В молекуле этого красителя одиннадцать двойных углерод-углеродных связей. Электроны ликопина возбуждаются фотонами с энергией 55,3 ккал (зеленые лучи). Очевидно, у крапплака и гемоглобина наблюдается то же самое. Но если посчитать количество  $C=C$  связей в молекуле ализарина, их окажется всего шесть.

Правда, ализарин в отличие от ликопина имеет циклическое строение. Но антрацен — тоже ароматический углеводород, составленный из тех же трех бензольных колец, — бесцветен. Странно, не так ли? Вещества, похожие как две капли воды, окрашены по-разному, а совершенно разные имеют один цвет!

Как видно, дело не только в количестве  $\pi$ -связей. Если сравнить молекулы ализарина и антрацена, легко заметить, что у первой на две противолежащие вершины центрального бензольного шестиугольника насажено по атому кислорода. Они меняют распределение двойных связей в молекуле антрацена. Кроме того, у правого бензольного ядра имеется пара гидроксильных групп  $OH$ . И это тоже не проходит бесследно. Здесь мы встречаемся сразу с двумя типами влияний на цветовые свойства молекулы. Факторы первого рода называются **хромофорами**, второго — **ауксохромами**.

«Хромофор» по-гречески «цветоносец». Такое наименование присвоил немецкий ученый Витт особым атомным группировкам, обуславливающим появление окраски. К числу важнейших хромофоров Витт отнес виниленовое звено  $-CH=CH-$  (сопряженная связь), нитрогруппу  $-NO_2$ , карбонильную группу  $>C=O$  и некоторые другие. Первая и последняя группировки присутствуют в молекуле ализарина. Какую же роль выполняет тогда пара гидроксильных?

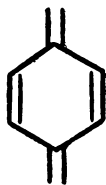
Есть такое соединение — антрахинон. Его структура от-

личается от ализариновой отсутствием гидроксильных. И антрахинон имеет куда более бледную желтую окраску, чем ализарин. Стало быть, «пристегнув» к молекуле антрахинона два осколка воды  $\text{OH}$ , мы углубили окраску. Именно потому —  $\text{OH}$ , —  $\text{NH}_2$  и некоторые другие группировки носят название ауксохромов (от греческого «ауксо» — «увеличиваю»).

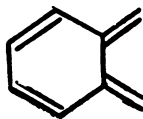
Хромофорная теория Витта была создана в 1878 году. Но только в нашем веке стала ясна физическая сущность хромофорных и ауксохромных воздействий на свойства молекулы.

Мы уже убедились в том, что чем длиннее цепочка сопряженных связей, тем меньшая энергия требуется для возбуждения молекулы. Этот эффект объясняется сокращением расстояний («запрещенных зон») между энергетическими уровнями, ибо уровни  $\pi$ -электронов расщепляются в соответствии с принципом Паули тем сильнее, чем больше в молекуле звеньев  $-\text{C}=\text{C}-$  (вспомните органические полупроводники).  $\sigma$ -связи обычно не принимаются в расчет. Для возбуждения  $\sigma$ -электронов требуется больше энергии, чем для  $\pi$ -электронов, да и возбуждение их приводит обычно к разрыву связи — молекула прекращает свое существование, распадаясь на более короткие фрагменты или превращаясь из кольцевидной в линейную.

Бензол бесцветен, так как  $\pi$ -электроны в его молекуле обладают «иммунитетом» по отношению к фотонам видимого света. Они возбуждаются лишь квантами ультрафиолетовых лучей. Но если связи перегруппировываются и бензольная структура переходит в хиноидную:



(парахинон) или

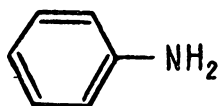


(ортохинон), электроны возбуждаются уже легче. Именно такая парахиноидная структура вмонтирована между двумя бензольными кольцами в молекуле антрахинона и ализарина.

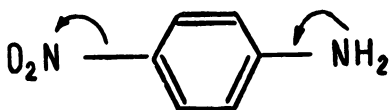
Накопление ортохиноидных колец также смещает область поглощения в сторону более длинных волн. Наблюдается углубление окраски. Если, например, антрацен, содержащий лишь одно ортохиноидное кольцо, бесцветен, то нафтацен, имеющий две такие структуры, уже имеет оранжевую окраску, а у пентацена с его тремя ортохиноидными кольцами цвет фиолетовый.

Снизить энергию фотоактивации можно не одним наращиванием цепочки сопряженных связей или пристройкой хиноидных колец.

Мы уже препарировали в свое время атом азота, когда разбирали анатомию иона аммония. Оказывается, аммиак способен не только присоединять чужой протон, но и отдавать свой собственный, превращаясь в аминогруппу —  $\text{NH}_2$ . Однако и в этом качестве атом азота не перестает быть донором своей неподеленной пары электронов. А если вместо потерянного протона аммиак (вернее, теперь уже аминогруппа) обретет бензольное кольцо? Получится анилин — родоначальник огромного семейства красителей



И щедрость атома азота не пропадет даром. Неподеленная пара электронов, взаимодействуя с  $\pi$ -электронами бензола, становится более подвижной. А это ощутимая лепта в фонд «борьбы за углубление» окраски соединения. Правда, анилин все еще бесцветен. Но энергия возбуждения его снижается на четверть. Зато уж если электроны азота еще сильнее оттянуть в сторону бензольного кольца, прицепив к противоположной вершине акцепторную группировку, скажем,  $\text{NO}_2$ , то соединение (пара-нитроанилин) примет желтую окраску.



(стрелками показано направление, в котором смещаются электроны).

Маневрируя всеми возможными средствами, химик может от бесцветного вещества перейти к желтому, затем к оранжевому, красному, фиолетовому, синему, зеленому... стоп! Чтобы краситель был зеленым, он должен избирательно поглощать из белого света его красную составляющую. Но красные лучи самые длинноволновые, это рубеж, перейдя

который, мы снова очутимся в области лучей-невидимок. Значит, если молекула наиболее восприимчива к инфракрасному облучению, максимум ее лучеиспускания очутится тоже в инфракрасной области. Вещество снова окажется бесцветным.

Раскрыв с помощью квантовой химии секреты цветонности и цветоуглубления, химия словно прозрела. Теперь уже богатейшая палитра красок создается не вслепую, так сказать, методом проб и ошибок, а с глубоким пониманием целей и средств их достижения.

Ближайшими родственниками несущих цвет молекул являются люминофоры — «несущие свет».

На одной из пражских выставок демонстрировалось удивительное панно, созданное художником А. В. Третьяковым. Представьте свинцовое небо, низко нависшее над заснеженным селом. Но стоило нажать кнопку осветительного аппарата, как перед глазами возникали яркие краски предзакатного неба, отраженные спокойной гладью реки. Морозный зимний день мгновенно преображался в теплый летний вечер. И все на одном холсте. Секрет изумительной метаморфозы заключался в том, что вторая картина была написана люминесцирующими красками. При обычном освещении они никак не проявляли себя. Зато при облучении ультрафиолетовым светом «затмевали» прежнее изображение.

Но ведь ультрафиолетовые лучи невидимы, а мы все время говорили, что до тех пор, пока молекулы для своего возбуждения требуют энергичные фотоны ультрафиолетового света, вещество бесцветно. В чем тут фокус?

Возбужденные фотонами электроны подсказывают на более высокий энергетический уровень. Падая снова вниз, они возвращают полученную энергию. Очень часто эта возвращенная энергия затрачивается на осуществление химических процессов. Именно так красящее вещество зеленого листа — хлорофилл — синтезирует из воды и углекислоты углеводы, превращая даровую солнечную энергию в энергию химических связей в молекуле глюкозы. Но иногда падение электрона на более низкий энергетический уровень сопровождается высвечиванием того же фотона. Впрочем, не совсем того же, ибо возвращаемый квант обладает, как правило, меньшей энергией, чем поглощенный (какая-то часть энергии рассеивается в виде тепла). А раз энергия возвращаемых фотонов меньше, значит длина волны испускаемой радиации больше, чем падающей на вещество. Так может получиться, что молекулы, подвергнутые действию невидимого ультрафиолетового облучения, станут испускать кванты видимого света.

Конечно, есть и такие люминофоры, которые способны светиться под действием видимых лучей. Но так как увеличение длин волн неизбежно и здесь, лучеиспускание проис-



ходит в иной части спектра, чем лучепоглощение. Например, синие лучи могут преобразовываться люминофором в желтые. Представим, что люминофором окажется желтый краситель, который поглощает из снопа белого света именно синие лучи, те самые, что превращаются люминофором в желтые. Но ведь даже не будучи люминофором, краситель отражает и рассеивает желтый свет. А тут еще дополнительное желтое свечение за счет люминесценции. От такой желтой люминесцентной краски будет исходить двойная доза желтых лучей. Недаром дорожные знаки, нарисованные люминесцентной краской, видны на расстоянии в полтора-два раза больше, чем обычные.

## КЛЮЧ К ЗАМКУ С СЕКРЕТОМ

И дегустатор мог ошибиться. Скульпторы микромира. «Золотой ключик» квантовой химии. Спектр запахов найден! Смотря на чей вкус...

Уверенное знание закономерностей странного мира помогает ученым подбирать ключи к решению многих и разных проблем.

...Что бы сказали ваши гости, если бы праздничный ванильный торт вдруг стал пахнуть карболкой? Подобная ситуация не так уж невероятна. Допустим, что у хозяйки на-

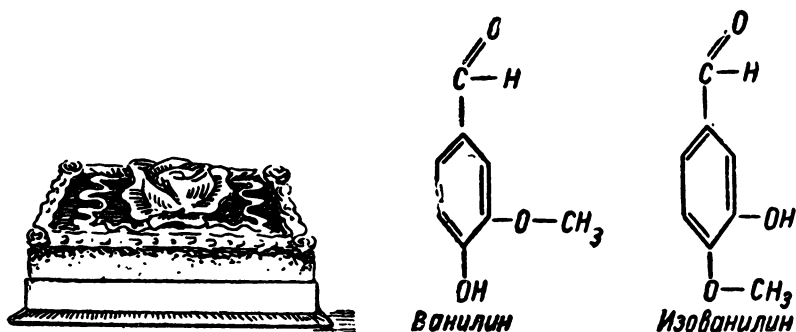
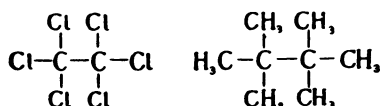


Рис. 3. Структурное изображение ванилина и изованилина.

сморг, и она судит о свойствах вещества лишь по формуле на этикетке. Тогда нетрудно перепутать два соединения, имеющих одну и ту же формулу —  $C_8H_8O_3$ . Правда, речь идет о брутто-формуле, которая отражает лишь соотношение атомов в молекуле, но не их конфигурацию. Если обратиться к структурным изображениям (рис. 3), разница сразу бросится в глаза.

Насколько прозорливее стала химия после того, как Бутлеров ввел в обиход свою знаменитую символику буква — штрих — буква для описания пространственного строения молекул! И тем не менее классические представления структурной химии не могли объяснить многие явления окружающей действительности, например, тайну запаха.

Едва ли найдется человек, которому не знаком запах камфоры, а вот формулу ее знают далеко не все. Но если бы опытному дегустатору предложили отыскать это вещество не по формуле, а лишь с помощью обоняния, он мог бы попасть впросак, ибо камфороподобный запах имеют и такие органические продукты, как гексахлорэтан и гексаметилэтан



Их формулы схожи между собой, но не имеют ничего общего со структурой камфоры.

В свое время Гейтлер и Лондон рассчитали длину  $\sigma$ -связи между атомами Н в молекуле  $\text{H}_2$ . Непосвященный человек спросит: «Какой от этого прок?»

Взаимодействие между химически не связанными атомами (ван-дер-ваальсовы силы), как и между вступившими в соединение (валентные силы), также сводится к притяжению и отталкиванию. На больших расстояниях частицы тянутся друг к другу, на малых — отталкиваются одна от другой. В обоих случаях существуют равновесные расстояния, которые соответствуют минимуму потенциальной энергии. К этому наименьшему значению обычно и стремятся взаимодействующие частицы, чтобы система стала устойчивой.

Мы уже выяснили, что химическое взаимодействие гораздо сильнее, чем ван-дер-ваальсово. Значит, и равновесные расстояния должны быть разными. Так оно и есть. Скажем, для молекулы водорода дистанция между двумя ее протонами  $0,74 \text{ \AA}$ . Зато атомы Н, принадлежащие двум разным молекулам  $\text{H}_2$ , не подпускают друг друга ближе, чем на  $2,4 \text{ \AA}$ . Разделив последнюю цифру пополам, получим так называемый межмолекулярный радиус. Для водорода он, очевидно, равен  $1,2 \text{ \AA}$ , а для углерода —  $1,8 \text{ \AA}$  (для каждого атома свой). Что же получается?

«Демаркационные линии» микромира позволяют четко обрисовать контуры владельцев определенных пространственных «угодий». Точки, в которых сходятся валентные штрихи бутлеровских формул, обретают телесную форму. Например, вместо плоского шестиугольного обруча Кекуле можно создать скульптурную модель бензола. И не

только бензола. Если построить подобные изваяния для камфоры и гексахлорэтана, обнаружится удивительная вещь. Совершенно не похожие скелеты, которые были составлены из тонких косточек-штрихов, теперь, облекшись в плоть объемных структур, оказываются близнецами по форме. Это в полной мере относится к камфоре и гексахлорэтану. Зато молекулы с незначительными вроде бы расхождениями в каркасах теряют подобие, если их выполнить в виде трехмерных моделей. Однако при чем тут запах?

Несколько лет назад шотландский ученый Монкриф предположил, что существует своего рода азбука обоняния. Все запахи можно разложить на составные части. Любой самый сложный букет представляет собой комбинацию этих химических первооснов, подобно тому, как вкус любого блюда определяется пропорциями между количествами сладкого, соленого, горького и кислого. Молекулы разных веществ, относящиеся к одному и тому же типу, должны иметь схожее пространственное строение. Химический состав роли не играет — лишь бы совпадали выпуклости и углубления на скульптурных моделях. Зачем это нужно?

Стереохимическая теория запаха постулирует наличие особых лунок на кончиках волосков обонятельного эпителия. Если молекула подходит к лунке, как ключ к замку, возникает специфическое раздражение, которое наш мозг и воспринимает как ощущение запаха. Однако было неясно, сколько же видов «скважин» имеет человеческий нос? Какая форма у каждой из них?

Многолетние исследования группы американских ученых под руководством Эймура позволили разработать стереохимическую классификацию пахучих веществ. Были перепробованы сотни веществ. В опытах участвовали искуснейшие дегустаторы, в том числе из мира насекомых — пчелы. И вот в 1964 году появилось сообщение: спектр запахов найден! Вот они, «кирпичики» запаха: камфороподобный, мускусный, цветочный, мятный, эфирный, острый, гниlostный (рис. 4). Обмерив модели каждого из перечисленных типов, ученые по форме «ключей» создали модели «скважин». Правда, было установлено, что в двух случаях (для острого запаха и гниlostного) имеет значение не форма молекулярной модели, а электрический заряд функциональной группировки. Если заряд положителен, соединение издает резкий запах (муравьиного альдегида), если отрицателен — гниlostный (тухлого яйца).

Чтобы проверить гипотезу, решили синтезировать соединение сложного запаха. Для этого сцепили молекулы двух разных типов. Получился ключ с двумя бородками, который должен был подходить сразу к двум скважинам. От вещества такой композиции естественно было ожидать сложный

аромат. Самые деликатные носы проверяли результат эксперимента. В итоге — блестящее совпадение.

Любопытно, что идею ключа и замка применительно к механизму обоняния впервые высказал Тит Лукреций Кар. Картина, нарисованная интуицией древнеримского поэта и

Камфорный

Мускусный

Цветочный

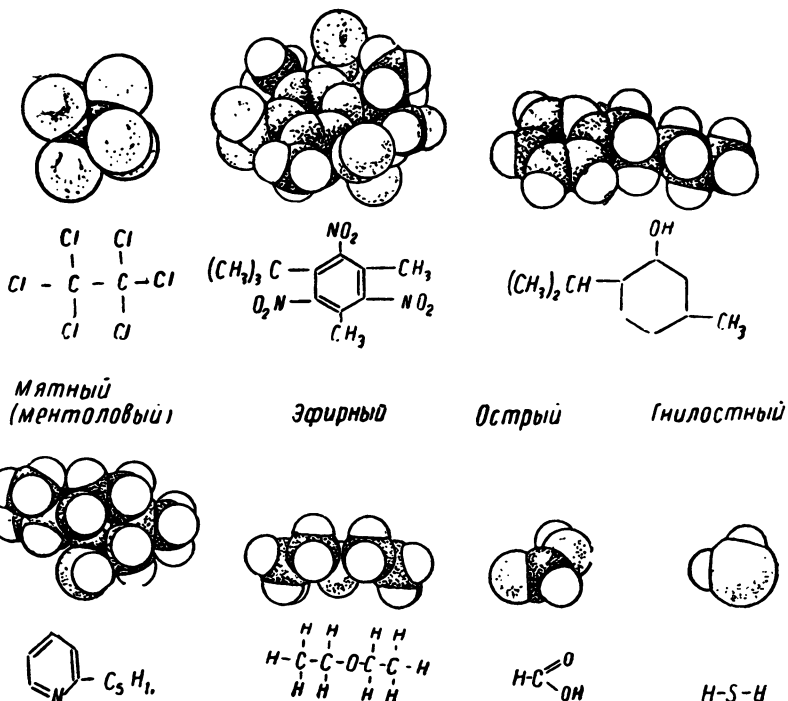


Рис. 4. Объемные модели молекул веществ с разными запахами.

философа, оказалась не такой уж и наивной. Но даже огромные успехи стереохимии, расцвет которой начался в конце прошлого века, не помогли бы подобрать ключ к загадке душистых веществ, если бы не квантовая химия, которая, отвергнув лукрецианскую концепцию неделимого атома, сумела с новых позиций подтвердить гениальную догадку античного материалиста.

Принцип «ключ к замку» оказался плодотворным и при выяснении природы вкусовых восприятий. Недавние опыты подтвердили предположение, что решающую роль в ощущении вкусовых раздражителей играет не состав молекулы, а стереохимическая структура ее активных участков.

Конечно, «золотой ключик» квантовой химии — не отмычка,

с помощью которой можно бесцеремонно вторгаться в чуждые сферы, взламывая тончайшие физиологические механизмы. Еще немало «замков с секретом» ждут иного подхода. Неясно, например, почему одно и то же соединение способно вызывать разные вкусовые ощущения у разных людей. Так, примерно треть человечества воспринимает фенилтиомочевину как совершенно безвкусное вещество. А остальным она кажется горькой. Еще более странно ведет себя по отношению к нашему языку бензоат натрия: для одних он сладок, для других горек, для третьих кисел, для четвертых солон, а пятые считают его абсолютно безвкусным. И все же какие бы модели ни разрабатывались при изучении не понятых пока явлений, все равно не обойтись без услуг квантовой химии, услуг, которые, к сожалению, до сих пор еще не оценены по достоинству многими биологами, живущими в мире неделимых атомов и классических схем.

## ФОРМУЛЫ ЖИЗНИ

Два необычных юбиляра. Как цепочку превратить в спираль? Бицепс под лупой биохимии. Клетка работает без опечаток. В объеме дождевой капли — все о человечестве! Опять ключ и замок. На лексиконе генетики.

...В этом году биология также отмечает знаменательный юбилей. Исполняется ровно сто лет с того дня, когда на заседании общества естествоиспытателей чехословацкий ученый Иоганн Грегор Мендель сформулировал основной закон наследственности. Так родилась генетика.

На первый взгляд кажется, будто между двумя столь разными событиями, как открытия Кекуле и Менделя, нет никакой связи. Но это лишь на первый взгляд.

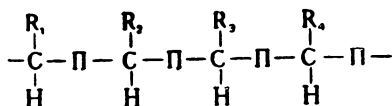
Парадокс бензола приковал внимание ученых к физической сущности валентной черточки — центральной проблеме теоретической химии. Результаты знаменитых менделевских опытов с горохом поставили перед биологией вопрос о материальных носителях наследственности. Судьба идей Менделя была не менее драматичной, чем идей Кекуле. И как открытие дробимости «неделимого» нанесло сокрушительный удар лукрецианской концепции, довлевшей над химией и биохимией, так и открытие советским ученым Н. П. Дубининым в 1929 году делимости гена ознаменовало собой начало революции в науке о живой клетке. И ничего нет удивительного в том, что методы квантовой химии во многом помогли добиться успехов, которыми гордится современная молекулярная биология.

Вещество и существо... Живое и неживое... Где проходит незримая грань между двумя столь несхожими состояниями? С незапамятных времен мечтал человек пересечь этот заветный Рубикон. Но прежде чем создать живое из неживого, надо было познать не только из чего, но и как устроены главные биополимеры клетки — белки и нуклеиновые кислоты.

Уже давно установлено, что все без исключения белки при нагревании с кислотами и щелочами распадаются на смесь низкомолекулярных соединений — аминокислот (нечто подобное происходит у нас в желудке при переваривании пищи). Аминокислот всего около 20 видов, но все они обязательно содержат в себе карбоксильную группу  $\text{COOH}$ , придающую им кислотные свойства, и аминогруппу —  $\text{NH}_2$  или иминогруппу  $>\text{NH}$ , которые обуславливают основные свойства молекул. Стало быть, аминокислота одновременно является и основанием. Это дает возможность основной группе одной аминокислоты соединяться с кислотной группой другой аминокислоты с выделением воды.

Сочленение  $\begin{array}{c} \text{—C—N—} \\ \text{||} \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$  называется пептидной связью. И

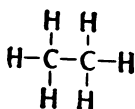
молекула белка — не что иное, как длинная цепочка аминокислотных остатков, соединенных пептидными звеньями (П).



Казалось бы, куда проще: нанизывай одно звено на другое, благо их всего 20 видов, причем каждый можно получить в лаборатории, и рано или поздно получишь длинную нить белка. Именно так русский химик А. Я. Данилевский пытался провести обратный синтез белка из продуктов его распада. Он нашел в пробирке какие-то нерастворимые продукты. Увы, они не были белком. Лишь значительно позже выяснилось, почему все подобные попытки простого суммирования аминокислот обречены на неудачу.

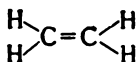
Молекула белка — не просто цепочка. Она имеет сложную спиральную структуру. И первую модель белка построил не кто иной, как Лайнус Полинг — один из создателей квантовой химии.

В последней четверти прошлого столетия Вант-Гофф предположил, что фрагменты органических молекул способны свободно вращаться вокруг ординарной связи. Например, в молекуле этана это могут делать метильные группы  $\text{CH}_3$ :



Гипотеза подтвердилась, однако в нее были внесены существенные коррективы. Оказалось, что при нормальной температуре в молекуле этана оба тетраэдрических фрагмента  $\text{CH}_3$  не вращаются вокруг оси  $\text{C}-\text{C}$ , а лишь крутильно покачиваются около положения равновесия. Чтобы повернуть одну из метильных групп на  $120^\circ$ , надо сообщить ей добавочную энергию, правда, незначительную — всего несколько килокалорий.

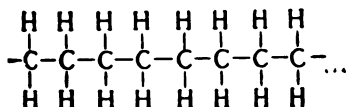
Гораздо труднее заставить вращаться фрагменты молекул, соединенные двойной связью. Например, плоская молекула этилена



отличается несравненно большей жесткостью. И все же повороты вокруг двойной связи возможны. Для этого надо лишь приложить более значительную энергию.

Изложенные соображения относятся и к полимерам. Но у длинной молекулярной цепочки есть и свои особенности.

Обычно мы изображаем структуру полиэтилена символически так:



Между тем эта цепочка не прямолинейная, а зигзагообразная (рис. 5).

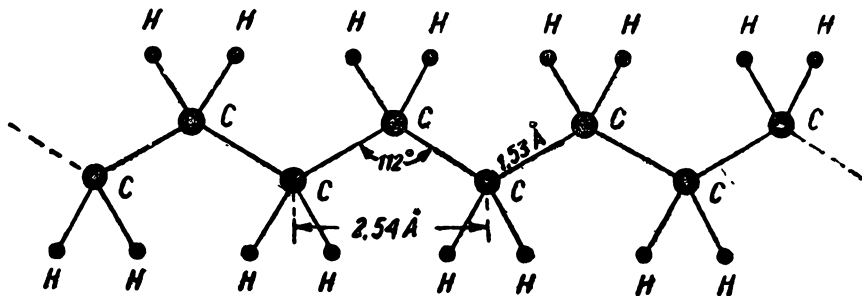


Рис. 5. Молекула парафина.

Ученые нашли «излюбленные» углы, которые предпочитают углерод-углеродные связи. Например, в молекуле бензола все они равны  $120^\circ$ . У полиэтилена примерно  $112^\circ$ . Конечно, это идеальные значения. Частенько они не совпадают с реальными. Но все отклонения объяснимы с квантово-химической точки зрения.

Возьмем, к примеру, ортодихлорнафталин. В его молекуле двум атомам хлора, восседающим на соседних вершинах «склеенных» бензольных колец, тесновато: атомы углерода, к которым прикреплены атомы хлора, отстоят друг от друга всего на  $2,4 \text{ \AA}$ . А межмолекулярный радиус хлора составляет  $1,8 \text{ \AA}$ . Значит, между двумя атомами хлора должна установиться дистанция в  $3,6 \text{ \AA}$ . Только вот беда: этого сделать им не позволяет жесткая структура нафталина. Тем не менее атомы хлора отталкиваются. Чтобы разойтись на должное удаление, им необходимо либо растянуть связи C—Cl, либо изменить валентные углы. Первое исключено: ван-дер-ваальсовым силам не по плечу тягаться с химическими. Зато углы оказываются уступчивей. И структура молекулы искажается. Вместо идеальных  $120^\circ$  угол становится равным  $128^\circ$ . И атомы хлора расходятся в стороны на  $3,0 \text{ \AA}$ . Это, конечно, меньше, чем  $3,6 \text{ \AA}$ , зато больше, чем  $2,4 \text{ \AA}$ . Атомы хлора выходят и из плоскости молекулы: первый отклоняется вперед на  $0,25 \text{ \AA}$ , второй на  $0,25 \text{ \AA}$  назад.

Другая, не менее яркая иллюстрация — молекула спира-лена (рис. 6). Там, куда указывает стрелка, две бензольные паркетные плитки сблизилась вплотную. Четырем группам СН в таком положении слишком тесно. И вот плоская молекула вынуждена принять форму винтовой лестницы. Один край молекулы оказывается по одну, другой по другую сторону плоскости чертежа.

В подобных случаях конструкторы молекулярных моделей говорят о ст е р и ч е с к и х факторах, препятствующих созданию идеальной структуры. Все эти и многие другие тонкости надо было учитывать первым монтажникам, возводившим белковую спираль. Но посудите сами: мыслима ли такая работа без знания длин и жесткости связей, валентных углов и межмолекулярных радиусов, без всего того, что принесли в химию квантовая механика и структурный анализ?

Вот один из самых блистательных примеров, когда квантовая химия помогла решить проблему, перед которой оказалась бессильной классическая теория строения. То, что молекула белка являет собой длинную линейную цепочку, составленную из аминокислот, соединенных пептидными звеньями, было давно известно — это установил еще в 1900—1910



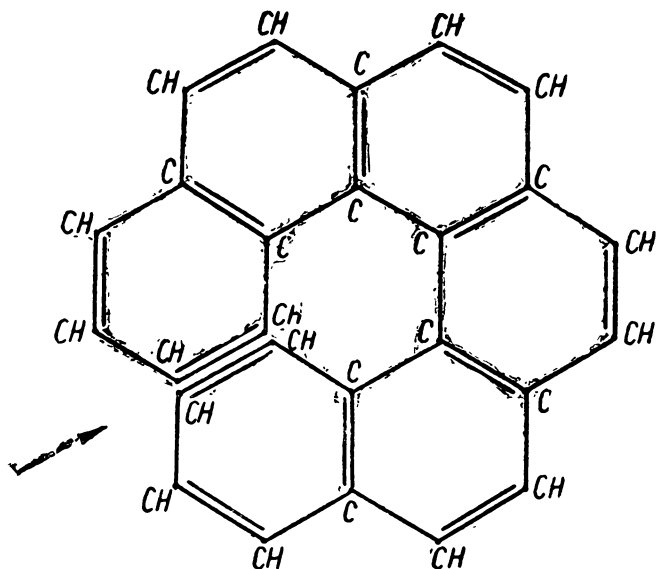
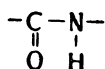


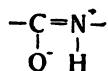
Рис. 6. Молекула спиралена.

годах немецкий химик Эмиль Фишер. Но как расположены в пространстве звенья белковой молекулы? Конструирование модели белка упиралось в стереохимию пептидной связи. Поначалу пытались исходить из формулы, составленной по всем канонам классической теории строения



При таком расположении двойных и одиночных связей конфигурация связей вокруг атома N должна быть пирамидальной.

Увы, ничего не получалось — такая модель противоречила данным рентгеноструктурного анализа. И вот тут-то химики получили сюрприз: пептидное звено имеет плоское строение. Почему? Ведь связь между C и N ординарная, следовательно, допускает вращение вокруг нее группировок CO и NH. Оказывается, нет. Исходя из теории резонанса, Лайнус Полинг предложил иную структуру пептидной связи, резонирующую с обычной:



Здесь плюс и минус означают смещение электронного облака от донора (атома азота) к акцептору (атому кислорода). Группировка обладает полярностью. Уже нельзя было рассматривать связь между атомами углерода и азота как ось вращения: она превратилась в двойную связь, придав всему пептидному звену жесткую плоскую конфигурацию.

Стало ясно, что придать модели спиральное строение можно лишь вращением пептидных звеньев целиком.

Закручивание полипептидной цепочки в штопор осуществлялось вращением вокруг ординарных связей. Как это делается, легко представить, если еще раз посмотреть на зигзагообразную структуру полиэтилена. Достаточно трех-четырех поворотов около связей  $C-C$ , и цепочка изогнется так, что ее «нос» будет смотреть в ту же сторону, что и «хвост». Если начать теперь «накручивать хвост», он устремится к «носу» полимерной нити. Так постепенно возникнет спираль. Разумеется, виткам следовало придать строго определенный диаметр и шаг винта, чтобы создать условия для образования водородной связи. Так называются продольные валентные мостики между атомами  $H$  и  $O$ , находящимися на разных витках. Это не совсем обычная связь. Ее не выразишь валентным штрихом или двоеточием. Она возникает в том случае, когда атом  $N$  становится «службой двух господ». В данном случае у него свой хозяин, находящийся на том же витке; — атом азота иминогруппы  $>NH$  и чужой (расположенный на соседнем витке) атом кислорода карбонила  $>C=O$ . Водородные связи придают белковой спирали дополнительную жесткость.

Полученная модель получила наименование  $\alpha$ -спирали белка. Она представляет собой «винт» с левой резьбой (рис. 7 справа вверху), причем на один виток приходится около 3,6 аминокислотных остатков. Из  $\alpha$ -спиралей состоят глобулярные белки (гемоглобин). Есть и  $\beta$ -спирали — из них составлены фибриллярные белки. Каждые семь таких  $\beta$ -спиралей сплетены в «трос», где центральная белковая спираль окружена шестью периферическими. «Тросы», плотно примыкая друг к другу, образуют волокнистые ткани мышц (рис. 7), ногтей, волос и т. п.

За создание модели белка Лайнус Полинг был удостоен Нобелевской премии. Но модель — это еще не молекула белка. Как же обстоит дело с синтезом столь важного биополимера?

В течение последних пятнадцати лет было выяснено, что

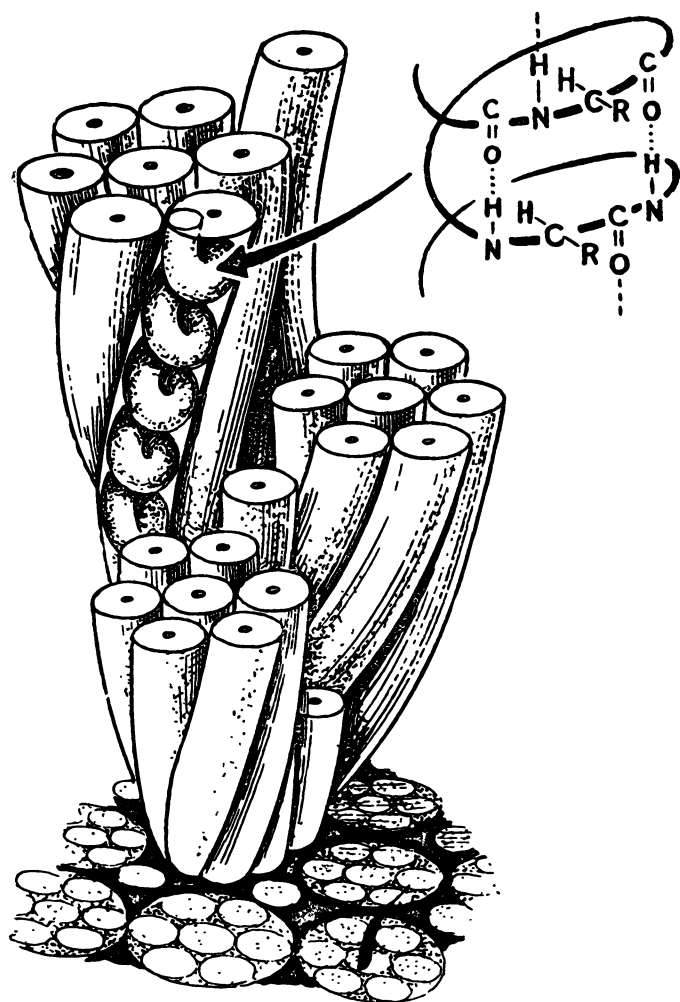


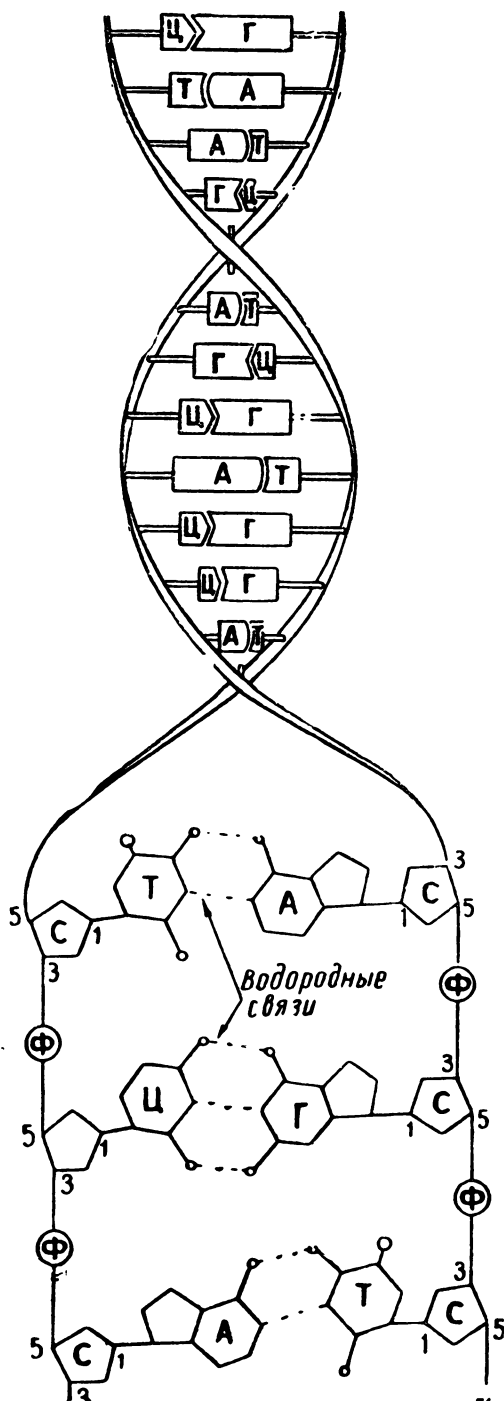
Рис. 7. Структура волокнистой ткани (мышцы, волоса). Справа  
вверху модель  $\alpha$ -спирали белка.

для полипептидной цепочки любого белка характерна своя, неповторимая последовательность аминокислот. Малейшее нарушение очередности — и свойства белка резко меняются. Известно, что серповидноклеточная анемия (тяжелый наследственный недуг, поражающий кровь) обязана своим происхождением именно такой ошибке — замене одной аминокислоты на другую в молекуле гемоглобина при синтезе этого белка в организме.

Порядок аминокислот твердо установлен сейчас лишь для нескольких белков, содержащих не более 155 пептидных звеньев. Между тем большинство важнейших белков содержит в полипептидных цепях по 400—500 аминокислот.

Но представим себе, что нам удалось расшифровать последовательность аминокислот в белках и даже синтезировать длинную белковую цепочку. Удастся ли правильно свернуть ее в спираль?

Рис. 8. Структура молекулы ДНК: А — аденин, Т — тимин, Ц — цитозин, Г — гуанин, С — сахар (дезоксирибоза), Ф — остаток фосфорной кислоты.



Несколько лет назад новые оптические и рентгеноструктурные методы позволили установить, что полипептидные спирали в волокнистых белках складываются в пучки, а в глобулярных белках свертываются в клубки, причем форма пучка отнюдь не случайна. Только при характерной для каждого типа белка упаковке молекула может нормально функционировать в организме. Можно, конечно, надеяться, что молекула искусственного белка сама свернется так, чтобы обрести жизнеспособную структуру. Но слишком уж мало шансов на удачу оставляет подобное предположение. А наука не собирается строить свой бюджет в расчете на выигрыш в лотерею.

Так не пойти ли по иному пути? Может, лучше последовать примеру природы и скопировать технологию синтеза, освоенную живой клеткой?

В 1961 году Нобелевская премия по биологии и медицине была присуждена Ф. Крику и Дж. Уотсону, которые разработали структурную модель дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Именно это соединение служит матрицей, с которой отштамповываются белки. Матричный синтез — новое слово в науке, не имеющее прецедентов в классической химии.

Органики умеют соединять разные звенья в полимерную цепочку. Однако в пробирке идет статистический процесс: одна молекула получается длиннее другой, да и звенья не всегда становятся на уготованное им место. Примерно в одном случае из ста встречаются отклонения — даже при самом тщательном выполнении эксперимента. Если бы клетка работала с таким же процентом брака, мир живого постигла бы катастрофа, ибо малейшая ошибка при воспроизведении биополимеров не просто безобидная «опечатка», которую легко исправить, это мутация, а она зачастую приводит к тяжелым наследственным недугам (вспомните серповидноклеточную анемию). Вероятность ошибки при матричной полимеризации — один шанс из миллиона миллиардов. Фактически синтез белка в клетке осуществляется с математической четкостью. Результат — образование полимера с абсолютно упорядоченным чередованием пептидов и требуемой пространственной геометрией.

В молекуле ДНК записана вся информация о структуре клеточных белков. Но ДНК в самом синтезе участвует лишь косвенно — через посредника. Курьером служит матричная рибонуклеиновая кислота (мРНК) — оттиск, снятый с ДНК. Переходя из клеточного ядра, где происходило копирование, в цитоплазму, мРНК прикрепляется к особым круглым тельцам — рибосомам. Тут-то и начинается возведение белковой молекулы. Нанизывая на белок звено за звеном, мРНК навязывает свою структуру полимерной цепочке белка. А нельзя ли скопировать этот сложный, но надежный механизм?

Очевидно, проблема упирается прежде всего в расшифровку структуры и способа работы ДНК. Вот почему создание модели ДНК явилось эпохальным достижением, распахнувшим перед биологией новые горизонты. Для нас наиболее важно то, что модель конструировалась теми же квантово-химическими приемами, к которым прибегал когда-то Полинг при построении белковой спирали.

В одной половой клетке человека содержится около 6000 ДНК. Все вместе они занимают исчезающе малый объем — крупинку весом в  $4 \cdot 10^{-12}$  г и размером с четверть микрона. Организм человека вырастает, как известно, всего из двух гамет — сливающихся половых клеток. Людей на земле — около 3 миллиардов. Нетрудно подсчитать, что общий объем генетических нуклеиновых кислот в этих 6 миллиардах гамет составляет 2,4  $\text{м}^3$ . А вес — 2,4 мг. Подумать только: в объеме капли сконцентрирована вся материальная основа, передающая генетическую информацию при рождении 3 миллиардов человек! Понятно, насколько изящными и остроумными должны быть приемы изучения этих невидимых сгусточков живого вещества, а тем более их тонкой химической структуры.

В отличие от белковой спирали ДНК двойная, она напоминает веревочную лестницу, скрученную в жгут. Если бы нам удалось ухватить молекулу ДНК за оба конца пинцетом и растянуть ее во всю длину, пришлось бы развести руки на метр или больше. Между тем эта невидимая ниточка спокойно умещается в крохотном ядре малюсенькой клетки. А все потому, что она, как и белок, свернута в спираль. Боковины лестницы — две одинаковые молекулярные нити; каждая составлена из чередующихся звеньев: сахара дезоксирибозы и фосфорной кислоты (рис. 8). А перекладины лучше сравнить с замками-сцеплениями, какие бывают у железнодорожных вагонов. Каждое сцепление образовано парой азотистых оснований: аденина (А) с тиминном (Т) или гуанина (Г) с цитозином (Ц). Внутри каждой пары основания подходят друг к другу, как матрица к пуансону, или как ключ к замку. На рис. 9 видно, как четко подгоняются друг к другу цитозин и гуанин. Сцепление осуществляется за счет водородных связей. Зато цитозин не может вписаться в аденин — у того не хватает одной аминогруппы, чтобы связаться водородным мостиком с кислородным атомом цитозина.

Как же ДНК штампует матричную РНК? Расплетаясь со скоростью 200—300 об/сек, спиральная лестница ДНК расходится, словно застежка-молния. Одиночные нити-боковины с половинками перекладин притягивают из окружающей клеточной среды мономеры, образуя с ними водородные связи, и начинают строить из них новую боковину с полуперекладинами взамен той, которая отделилась. В итоге из

двух цепей образуются четыре, а из одной ДНК — две. Это синтез ДНК по ДНК. Синтез матричной РНК по ДНК отличается лишь тем, что мономерами служат другие соединения, и рождающаяся цепочка РНК химически отличается от породившей ее цепочки ДНК. (Впрочем, не только химически, а и структурно: РНК является односпиральной молекулой).

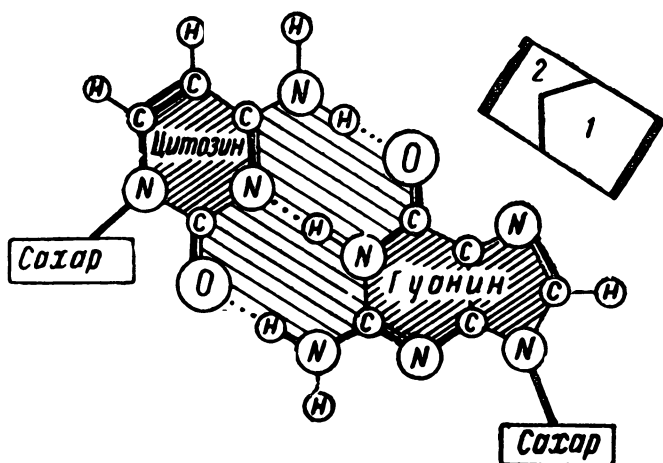


Рис. 9. В молекуле ДНК цитозин и гуанин сцеплены друг с другом водородными связями, изображенными пунктиром.

А так как правило ключа и замка (здесь оно называется принципом комплементарности) соблюдается неукоснительно, то порядок расположения оснований в матричной РНК строго детерминирован. Как же на таком шаблоне записана последовательность аминокислот, которую матричной РНК предстоит передать синтезируемой молекуле белка?

Была высказана гипотеза: каждой аминокислоте соответствует своя комбинация из трех оснований, иными словами, информация, записанная на длинной «телеграфной ленте» ДНК, составлена из трехбуквенных слов. Виртуозные эксперименты, увенчавшиеся Нобелевской премией 1961 года, подтвердили предположение. Обнаружилось, что лейцин — аминокислота, встречающаяся во всех белках, кодируется на матричной РНК триплетом УУУ, где (буквой У обозначено основание урацил (рис. 10). Наряду с А, Ц и Г оно входит в состав РНК, тогда как ДНК представляет собой комбинацию А, Ц, Г и Т).

Итак, расшифрованный генетический код назначает для каждой аминокислоты свою, «персональную» триплетную комбинацию. Значит, достаточно двадцати трехбуквенных

комбинаций, ведь аминокислот-то ровно 20! Между тем элементарный подсчет говорит нам, что из четырех букв по три можно составить 64 комбинации. Неужели 44 комбинации оказываются лишними? Нет! Профессор Ниренберг доказал,

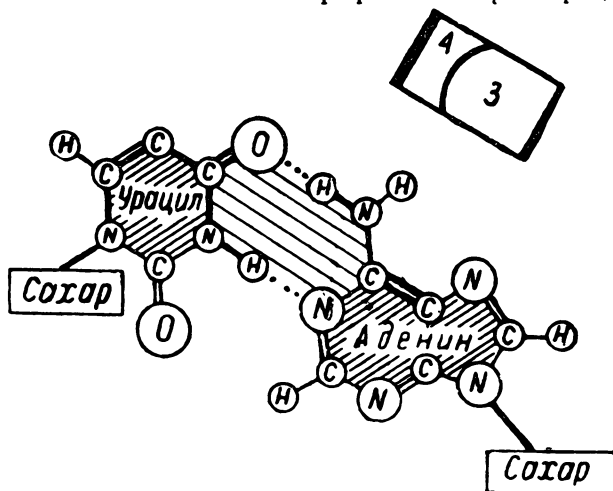


Рис. 10. В молекуле РНК азотистое основание урацил, а не тимин. Остальные основания такие же, как и у ДНК.

что одна и та же аминокислота может быть закодирована не одним, а несколькими триплетами, например, упомянутый выше лейцин такими: УУУ, УУА, УУЦ, УУГ.

Может быть, такое обилие ключей к одной и той же замочной скважине дезорганизует железную дисциплину биосинтеза? Тоже нет! Ниренберг полагает, что лейцин, кодированный, ну, скажем, УУГ, ведет себя иначе, чем тот же лейцин, но кодированный триплетом УУЦ. Почему бы первому не располагаться в белковой цепочке лишь рядом с аминокислотой серином, а второму — с валином?

Приняв во внимание все соображения, ученые убедились, что определенный смысл имеют уже не 20, а 40 триплетов. А остальные 24? Бессмысленны?

Не успела появиться на свет модель Крика и Уотсона, как со всех сторон посыпались вопросы. Быть может, «бессмысленные» триплеты нужны для указания исходного пункта, откуда должен считываться код? Может, это своего рода генетическая пунктуация, подобная интервалам, точкам и запятым в телеграфном тексте? Вдруг природа зарезервировала эти пропуски для разграничения одного гена от другого в молекуле ДНК? А раз так, значит мутации на этих «бессмысленных» участках ДНК не страшны?

Недавно Ниренберг и Маттеи экспериментально доказа-



ли, что генетический код не обязательно должен быть триплетным. Правда, для синтеза аспарагиновой кислоты и метионина он действительно необходим. Однако другие аминокислоты способны с успехом обходиться дублетами, то есть достаточно двух оснований из четырех, чтобы составить инструкцию по синтезу белка...

Здесь, как на перекрестке, сошлись дороги химии, физики, математики, кибернетики. Думал ли, гадал Кекуле, знал ли Мендель, что столь непохожие откровения, смутившие души химика и биолога, сплетутся столетие спустя в единый клубок тайн? И что совершенно неожиданные решения классических парадоксов подскажут математика и физика.

Трудно предвидеть, что даст человечеству окончательная расшифровка генетического кода. Не исключено, что управление механизмами наследственности на молекулярном уровне поможет искоренить многие неизлечимые болезни и прежде всего рак. Умение синтезировать белок даст возможность пополнять продовольственные запасы не только с полей и ферм, но также из химических лабораторий. С другой стороны, генетические рычаги селекции позволят поднять продуктивность скота и урожайность культурных растений. Наука стоит в преддверии новых революционных свершений.

## НА ПОРОГЕ КВАНТОВОЙ БИОЛОГИИ

Мост между физикой и биологией — как его построить? Интеграл принимает участие в консилиуме психиатров. А если бы воскрес Тутанхамон? Зачем рыбаку большой крючок.

Оглядываясь назад, химики и биологи невольно задерживают свое внимание на промежуточной дате, вернее на целой эпохе в физике, когда электрон перестал быть только частицей и превратился в волну. Мало кто знал тогда, что это открытие приведет к пересмотру многих идей в химии и биологии. А сегодня...

«Электрон относится к миру изменяющихся форм и распределений в электронных облаках, которые принадлежат субмолекулярной биологии, управляемой законами квантовой механики». Так пишет в своем «Введении в субмолекулярную биологию» Альберт Сент-Дьёрдьи.

Биолог, воспитанный в традициях старой школы, он сумел на склоне лет отрешиться от классических представлений и принять на вооружение новые идеи. Пионер квантовой биологии, он отлично видит трудности, которые подстерегают каждого, кто решит последовать за ним в многотрудный, но увлекательный поход:

«Переходя к новой области, я всегда надеялся овладеть интересующим меня предметом. В случае квантовой механики я даже не надеюсь на это. Отсюда и мои опасения... Должны ли биологи допускать, чтобы их вытеснили из этого мира электронных явлений только из-за того, что они не знакомы с тонкостями квантовой механики? Сейчас число исследователей, овладевших обеими науками — биологией и квантовой механикой, очень мало. Учитывая ограниченные возможности ума человека и ограниченную продолжительность его жизни, можно думать, что это число никогда и не будет очень большим.

В настоящее время для развития науки необходима некая гибридизация разных специальностей.

По моему мнению, во всяком случае сейчас, наилучшее решение заключается не в превращении биологов в физиков и наоборот, а в их сотрудничестве. Для этого необязательно, чтобы биологи сами проникали во все тонкости квантовой механики. Им достаточно найти общий язык с физиками и интуитивно овладеть основными идеями и ограничениями квантовой механики, чтобы быть в состоянии наметить для физика проблемы и понять смысл его ответов. Точно так же физику лучше оставаться на своей стороне пропасти, чем превратиться в, быть может, второразрядного биолога. Если, например, я как биолог интересуюсь энергетическими уровнями какого-нибудь вещества и если мне говорят, что его наивысший уровень характеризуется определенным значением коэффициента  $k$ , равным, скажем 0,5, то я могу исходить из этих данных. Мне достаточно знать, что означает  $k$ , равное 0,5, и мне нет нужды тотчас знать, как было получено это значение. В обмен я могу указать физику, для каких веществ вычисление коэффициента может представлять особый интерес».

Сент-Дьёрдьи упоминает коэффициент  $k$ . Вроде бы сухой, ничего не говорящий символ, детище абстрактной формулы —  $\psi$ -функции Шредингера. Но странное дело: холодные, мертвые коэффициенты, порожденные усилиями человеческого мозга, пришли на помощь этому живому, пульсирующему густуку материи.

Длительное состояние тоски или страха, беспричинное с точки зрения психиатра, вызвано прямой химической причиной: в крови повышается концентрация адреналина или его ближайшего сородича серотонина. Антагонистом этих веществ, нагоняющих страх, является аминазин (хлорпромазин).

Трудно не волноваться перед хирургической операцией. А те, кому введен аминазин, спокойны и не испытывают страха.

И вот выяснилось, что химизм действия препаратов находится в прямой зависимости от математической величины, сухо именуемой «коэффициентом  $k$ ». Этот показатель характеризует энергию связи электрона с молекулой.

Энергия какой-либо орбиты равна  $\alpha + k\beta$ . Здесь  $\alpha$  — кулонов-

ский интеграл,  $\beta$  — обменный интеграл. Первый выражает энергию электростатического взаимодействия электронов между собой и с ядрами. Второй — энергию обменного взаимодействия. Для веществ, близких по химической природе, значения  $\alpha$  и  $\beta$  почти одинаковы. Следовательно, энергия зависит главным образом от величины  $k$ . Коэффициент  $k$  рассчитывается для двух видов молекулярных орбит — связывающей и разрыхляющей.

Удалить электрон со связывающей тем легче, чем меньше коэффициент  $k$ , стало быть, тем лучшим донором электронов является молекула. Равным образом, чем меньше коэффициент  $k$  для разрыхляющей орбиты, тем легче молекула присоединяет чужие электроны.

А наши антагонисты — аминазин и серотонин? У первого для связывающей орбиты  $k$  меньше нуля. Значит, это успокаивающее средство оказывается исключительно щедрым донором. Зато акцептор из него скверный ( $k=1$ ). У серотонина же наоборот — способность принимать чужие электроны выражена ярче ( $k=0,87$ ), а отдавать свои — слабее.

Если целебное действие успокаивающих средств связано с их способностью отдавать электроны, то квантовомеханический расчет позволит выявить и более действенные лекарства. Если введение доноров смягчает симптомы шизофрении, то, быть может, именно недостаток электронов вызывает этот тяжелый психический недуг? Тогда возникает новый вопрос: чем объяснить недостаток электронов? Не присутствием ли в крови акцепторов? А если так, то на любой акцептор можно найти управу в виде соответствующего донора.

«Я не предлагаю здесь новую теорию шизофрении, — скромно заключает Сент-Дьёрдьи. — Я пытаюсь лишь показать, что квантовая механика может подсказать новые подходы к важным проблемам, которые уж так давно зашли в тупик». Да, действительно: дистанция между абстрактными математическими расчетами и больничной койкой не столь уж велика.

Свою книгу «Введение в субмолекулярную биологию» автор считает последней. И, словно передавая эстафету новым поколениям, престарелый мэтр квантовомеханической биологии обращается к читателю с завещанием:

«Я хотел бы сделать только одно предостережение биологам, которые отваживаются вступать в область физических проблем. Между физикой и биологией есть существенное различие. Физика — это наука о вероятности. Если какой-либо процесс 999 раз происходит одним путем и только 1 раз другим, то физик, не колеблясь, скажет, что первый путь и есть истинный. Биология — это наука о невероятном, и я думаю, что в принципе для организма существенны только статистически невероятные реакции. Таким образом, в живом организме становятся возможными реакции, которые кажутся физику

невозможными или, во всяком случае, невероятными. Когда была вскрыта гробница Тутанхамона, оказалось, что за 3000 лет его завтрак не окислился. Такова физическая вероятность. Но если бы фараон воскрес и сам съел свой завтрак, то последний сгорел бы очень быстро. Такова биологическая вероятность. Сам фараон должен был бы представлять собой очень сложную и высокоорганизованную структуру ядер и электронов, статистическая вероятность которой близка к нулю. Я не хочу этим сказать, что биологические реакции не подчиняются законам физики. В конечном счете объяснить их должна именно физика, но только окольным путем, который на первый взгляд может показаться совершенно неправдоподобным.

Все это делает взаимоотношения физиков и биологов очень сложными. Биолог зависит от суждения физиков, но вместе с тем он должен быть очень осторожен, когда ему говорят, что то или иное событие или явление невероятно. Если бы я всегда соглашался с вердиктом физиков, то мне пришлось бы бросить это направление моих исследований. Я счастлив, что не сделал этого».

Через все научное творчество Сент-Дьёрдьи красной нитью проходит мысль: не стоит смущаться ошибками и неудачами при решении больших задач. Автор сам так выразил ее в шуточной форме: «Когда я переехал в Вудс-Холл и начал ходить на рыбалку, я всегда носил с собой огромный крючок. Я знал, что все равно ничего не поймаю, но ведь приятнее не поймать большую рыбу, чем маленькую».

Неизведанное — малонадежная почва. И тому, кто на нее вступает, дано утешаться лишь надеждой, что его ошибки окажутся почетными.

\* \* \*

Подчиняя себе материю, пространство, время, человек неузнаваемо преображает мир. Человек сбросил цепи рабской зависимости от природы, но еще многое предстоит сделать, чтобы окончательно раскрепостить дух и тело, избавиться от болезней, ранней смерти и невзгод.

Наука не стоит на месте. Не успеешь оглянуться, как ветхие страницы классических трактатов оказываются безнадежно устаревшими. Если эта книжка поможет читателю пополнить запас информации, автор будет считать свою цель достигнутой.

Автор надеется, что эта книжечка в какой-то мере даст читателю почувствовать, что химия никогда не была, не есть и не будет чем-то законченным, завершенным, что она неудержима в своем развитии как вширь, так и вглубь.

Наконец, последнее (по порядку — не важности!): химия совершенно обновилась в методологическом смысле. Проникнутая электронными представлениями, она неразрывно свя-

зана с физикой и математикой, она просто немыслима без современных способов анализа, моделирования и расчета. Прошло время, когда химия была чисто описательной наукой, классифицировавшей вещества и типы реакций. Для сегодняшней химии характерно глубокое проникновение в интимнейшие механизмы межатомных и межмолекулярных взаимодействий, а без него невозможно планомерное получение новых соединений с желанными свойствами. Квантовая механика вторглась не только в химию, но и в биологию. И она пришла не для того, чтобы нарушить законы этих наук, а для того, чтобы их исполнить.

Как тут не вспомнить вещие слова А. М. Бутлерова: «Когда мы будем знать ближе натуру химической энергии, самый род атомного движения, когда законы механики получат и здесь приложение, тогда учение о химическом строении падет, как падали прежние химические теории, но подобно большинству этих теорий, оно падет не для того, чтобы исчезнуть, а для того, чтобы войти в измененном виде в круг новых и более широких воззрений».

---

## ЛИТЕРАТУРА

Шусторович Е. М. Природа химической связи. М., Академиздат, 1963.

Полинг Л. Общая химия. М., «Мир», 1964.

Сыркин Я. К., Дяткина М. Е. Химическая связь и строение молекул. М., 1946.

Беседа с профессором Лайнусом Полингом (США). Вопросы философии. № 2, 1962.

Быков Г. В. История электронных теорий органической химии. М., Академиздат, 1963.

Коулсон Ч. Валентность. М., «Мир», 1965.

Органические полупроводники. Сборник. М., Академиздат, 1964.

Литтл У. Сверхпроводимость при комнатной температуре. Журн. «Сайентифик американ», февраль, 1965.

Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П. Возможна ли третья форма углерода? «Природа», № 5, 1964.

Парини В. П., Казакова З. С. Палитра химии. М., «Наука», 1964.

Сент-Дьёрдьи А. Введение в субмолекулярную биологию. М., ИЛ, 1964.

Тумерман Л. А. О роли физики в познании жизненных явлений. Сб. «О сущности жизни». М., «Наука», 1964.

Лонге-Хиггинс У. Квантовая механика в биологии. Сб. «Вопросы биофизики (Материалы I Международного биофизического конгресса)». М., «Наука», 1964.

Ниренберг М. Генетический код. Журн. «Сайентифик американ», март, 1963.

Эймур Д., Джонстон Д., Рубин М. Стереохимическая теория обоняния. Журн. «Сайентифик американ», февраль, 1964.

Дубинин Н. П. Молекулярная генетика и действие излучений на наследственность. М., Атомиздат, 1963.

## СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
Тайны валентного штриха . . . . .	5
Вторжение интегралов . . . . .	12
В мире электронных призраков . . . . .	20
Третья гипотетическая . . . . .	26
Молекула становится транзистором . . . . .	30
Разноцветные кванты . . . . .	41
Ключ к замку с секретом . . . . .	48
Формулы жизни . . . . .	52
На пороге квантовой биологии . . . . .	64
Литература . . . . .	69

**ЛЕВ ВИКТОРОВИЧ БОБРОВ**

Редактор *Ж. М. Мельникова*  
Худ. редактор *Е. Е. Соколов*  
Техн. редактор *М. П. Перегудова*  
Корректор *Н. Д. Мелешкина*  
Обложка *А. П. Кузнецова*

---

Сдано в набор 7/VIII 1965 г.  
Подписано к печати 13/IX 1965 г.  
Изд. № 96. Формат бум. 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бум. л. 2,25.  
Печ. л. 4,5. Уч.-изд. л. 3,83. А01411. Цена 13 коп.  
Тираж 38 900 экз. Заказ 2673.  
Издательство «Знание».  
Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.

---

Типография изд-ва «Знание».  
Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.



## НАПОМИНАЕМ ПОДПИСЧИКАМ

В 1966 году издательство «Знание» продолжит выпуск подписных брошюр, выходящих под девизом

### «НОВОЕ В ЖИЗНИ, НАУКЕ, ТЕХНИКЕ».

14 серий этого цикла: «История», «Философия», «Экономика», «Техника», «Сельское хозяйство», «Литература и искусство», «Международная», «Биология и медицина», «Физика, математика, астрономия», «Молодежная», «Химия», «Естествознание и религия», «Наука о Земле», «Радиоэлектроника и связь» расскажут читателю о самом новом и самом интересном в важнейших областях знаний.

Брошюры написаны популярно и увлекательно. Они предназначены преподавателям вузов, техникумов, средних школ, специалистам с высшим и средним образованием, студентам, школьникам старших классов, агитаторам, лекторам, пропагандистам, а также всем любознательным читателям.

В 1966 году авторами брошюр будут академики Л. А. Арцимович, П. А. Капица, М. Д. Миллионщиков, В. И. Спичин, Д. И. Щербаков, члены-корреспонденты АН СССР А. Г. Аганбегян, В. Л. Гинзбург, М. П. Иовчук, А. М. Прохоров, К. Н. Плотников, академики ВАСХНИЛ П. М. Жуковский, А. Н. Карпенко, Ф. Г. Кириченко, действительные члены АМН СССР А. А. Летавет, В. Д. Тимаков, Л. К. Ходянов, доктора и кандидаты филологии и искусствоведения Л. Каюмов, А. В. Караганов, Э. С. Кедрин, И. С. Куликова, Л. И. Новикова, писатели С. Антонов, Н. Бочин, Л. Озеров, журналисты, общественные и политические деятели.

Периодичность первых десяти серий — 2 брошюры в месяц, 24 в год.

Подписная цена на одну серию:

на год	— 1руб. 80 коп.
на полугодие	— 90 коп.
на квартал	— 45 коп.

Последние четыре серии выходят по 1 брошюре в месяц, 12 в год.

Подписная цена на одну из этих серий:

на год	— 1 руб. 08 коп.
на полугодие	— 54 коп.
на квартал	— 27 коп.

Подписаться можно на одну или несколько серий без всяких ограничений в отделениях связи и почтамтах, а также у общественных распространителей печати по месту работы.

Индексы серий в каталоге «Союзпечати» на 1966 год с 70064 по 70075 и 70090.

**13 коп.**

**Индекс  
70074**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»  
Москва 1965**