

К ДНЮ ХИМИКА

Загадочные кристаллы

Недавно группа новосибирских химиков сообщила об открытии в ходе совместной с немецкими партнёрами работы нового класса парамагнитных химических веществ — халькоген-азотных пи-гетероциклических анион-радикальных солей. Подобные события случаются в химии не так уж часто, поэтому имеет смысл рассказать о нём подробнее — особенно с учётом того, что работа носила междисциплинарный характер, выполнялась в условиях международного сотрудничества.

Современный научно-технический прогресс во многом связан с конструированием, синтезом и изучением функциональных свойств новых молекулярных материалов — в частности, электропроводящих, сверхпроводящих и магнитных. Поиск новых структурных элементов таких материалов, т.е. ранее неизвестных химических веществ — актуальная научная задача.

В принципе, в конструировании и синтезе новых веществ химии достигли воистину рекордных высот. Дальнейшие перспективы, тем не менее, безграничны. Как говорит Андрей Зибарев, д.х.н., заведующий лабораторией гетероциклических соединений Новосибирского института органической химии СО РАН, это сродни игре в шахматы или сочинению музыки: шестьдесят четыре клетки, по восемь пешек и фигур с каждой стороны — и практически неисчерпаемые комбинационные возможности; семь нот — и несчётное множество гармоний и мелодий. А тут — больше ста химических элементов, из которых можно создать массу красивых комбинаций, сложных по составу и строению, со свойствами, которые требуются. Ну, просто валяние и зодчество молекул! «Мне всегда были непонятны «карбонари» — специалисты по химии всего лишь одного элемента — углерода».

При всем богатстве возможностей, открытия в современной химии случаются довольно редко — отлично поработали великие предшественники: основные законы химии давно сформулированы и новых не предвидится, получаемые результаты, как правило, легко интерпретируются в рамках уже созданных теорий. Время от времени, впрочем, происходят интересные вещи, предсказать которые заранее очень трудно или вообще невозможно. Они и являются открытиями.

— Андрей Викторович, посвятите в подробности — как это случилось в вашей работе?

— Как часто бывает, все началось со случайного наблюдения — в этот раз над минорными побочными продуктами химической реакции. Летом 2004 года я и мой сотрудник Александр Макаров работали в лаборатории Рудигера Мевса в Бременском университете, ФРГ, над совместным проектом, поддержанным Немецким научно-исследовательским обществом (DFG). Кстати, об Александре вы уже писали — десять лет назад, когда он только защитил кандидатскую диссертацию и был награждён Премией имени академика Н.Н. Ворожцова СО РАН для молодых учёных.

— Помню, помню. Увлекательно рассказывал об «органической химии без углерода», новых возможностях, создаваемых включением в состав органических молекул различных гетероатомов.

— Сейчас Александр, очень способный молодой учёный, с тех пор получивший ещё несколько наград, завершает работу над докторской диссертацией. Та зарубежная командировка была для него первой, и со сравнительно простым заданием он без проблем справился. Однако наряду с целевым соединением, полученным с почти количественным выходом, Александр обнаружил в реакционной смеси небольшой побочный продукт в виде кристаллов другой формы и цвета. Сухая мелочь, но мы не стали от неё отмахиваться и попросили местного специалиста Энно Лорка провести рентгеноструктурный анализ (РСА).

Хотя кристаллы были крошечные и низкого качества, Энно, большой мастер своего дела, смог, хоть и очень грубо, установить их структуру. Оказалось — какая-то странная соль. Катион был определен точно, а для аниона установлена лишь молекулярная геометрия: на принесённой Энно картинке были видны два пятичленных цикла, соединенных по одному ребру. Что за атомы образуют анион — он определить не смог. Более того, циклические продукты в изучавшейся реакции вообще не должны были получаться.

И вот тут — озарение, что ли? — Неожиданно для себя я понял, что общее ребро — это связь C=C, а остальная часть каждого цикла — фрагмент N=S=N. Тогда получалось, что анион должен содержать неспаренный пи-электрон, т.е. быть сера-азотным анион-радикалом. Никогда не забуду, как Рудигер, Александр и Энно, думая, что, разглядывая картинку, я их не вижу, скептически перегля-

нулись и недоуменно пожали плечами: сегодня Андрея занесло дальше обычного. «Гетероциклический анион-радикал!» — настаивал я. «Откуда же ему здесь взяться? Да нестабильные же они!» — отвечали партнёры. Проверить гипотезу можно было лишь электронным парамагнитным резонансом (ЭПР), но в Бремене этот метод отсутствовал.

— То есть вам предстояло выявить сущность неожиданно объявившихся кристаллов, узнать, чем они могут быть полезны для фундаментальной науки и её практических приложений?

— Именно. Поэтому мы запаяли кристаллы в ампулу и привезли в Академгородок.



док. Следует сказать, что благодаря многолетней политике руководства СО РАН инструментальные возможности в Городке — отличные по самому строгому международному счёту. Для начала у нас в НИОХ к.х.н. Ирина Иртегова измерила спектры ЭПР в твёрдом виде и в растворе — действительно, парамагнитное вещество. Затем Александр Макаров воспроизвел бременский синтез и в специальных условиях вырастил монокристаллы вещества для РСА, который провела д.х.н. Юрий Гатилов и д.х.н. Ирина Брянская, полностью подтвердив структурную гипотезу. Точно зная строение вещества, мы поняли, как оно получилось — абсолютно непредсказуемая реакция с участием растворителя в качестве одного из реагентов. И как его и другие халькоген-азотные (т.е. с селеном и теллуром вместо серы) пи-гетероциклические анион-радикальные соли можно синтезировать рационально. Такие парамагнитные соли представляют несомненный интерес как новые компоненты молекулярных магнетиков и (или) проводников.

С этим я и пошел к академику Юрию Николаевичу Молину и члену-корреспонденту Виктору Ивановичу Овчаренко. Они мгновенно оценили значимость результатов и стали нашими партнёрами в дальнейших исследованиях. Без активного участия академика Молина работа вряд ли могла развиваться так быстро, масштабно и интересно.



— Вы создали интеграционный проект? Вам ведь наверняка потребовались усилия и возможности разных специалистов?

— Совершенно верно. Работа сразу приобрела междисциплинарный характер. Для её быстрого развития — а международная конкуренция в актуальных областях очень велика — нам фактически пришлось создать целый кластер междисциплинарных проектов с участием институтов Химической кинетики, Органической и Неорганической химии, Международного томографического центра СО РАН и Бременского университета. В России финансовая поддержка была

Виктора Овчаренко в работе активно участвует к.х.н. Артем Богомяков. В ИОХ РАН наши основные партнёры д.х.н. Олег Ракитин и д.х.н. Лидия Константинова. В ИПХФ РАН — д.х.н. Эдуард Ягубский (живой классик, один из тех, кто первым синтезировал органические сверхпроводники). Западные группы возглавляют проф. Йенс Бекманн (Бремен; Рудигер Мевс ушёл в отставку) и проф. Дерек Вуллинс (Сент-Эндрюс).

Роли распределены так, что в НИОХ и ИНХ СО РАН, ИОХ РАН и университетах Бремена и Сент-Эндрюса мы преимущественно занимаемся синтезом исходных гетероциклов и анион-радикальных солей на их основе, а также установлением строения солей методами РСА и ЭПР. Магнитные свойства полученных солей экспериментально изучаются в МТЦ СО РАН, электрические — в ИПХФ РАН. Вся теоретическая работа, основанная на самых современных квантово-химических расчётах, требующих применения суперкомпьютеров, выполняется в ИХКГ СО РАН Ниной Грицан и её сотрудниками. Она охватывает широкий спектр задач — от оценок способности исходных гетероциклов превращаться в анион-радикалы до анализа и интерпретации экспериментальных магнитных, а в скором будущем и электрических свойств анион-радикальных солей.

В целом с 2004 года нами проведено комплексное исследование — синтетическое, структурное, спектроскопическое, магнитное и квантово-химическое, позволившее обнаружить новый класс парамагнитных химических веществ — халькоген-азотные пи-гетероциклические анион-радикальные соли. Различными методами синтезировано много термически стабильных (т.е. не разлагающихся ниже 100°C) солей, преимущественно на основе халькогенадиазолов (халькоген: сера, селен, теллур). Как химику-синтетику мне особенно приятно, что все реакции, использованные для получения целевых солей — новые. Потенциально этот класс веществ очень обширен — можно широко варьировать состав и строение гетероциклического анион-радикала, а также химическую природу, заряд и спиновое состояние катиона.

— Как я поняла, в работе занято много молодежи?

— Это наша особая удача. Большая часть синтетической и расчётной работы, а также магнитные измерения выполняются именно молодыми людьми. Работая в наших проектах, они быстро прогрессируют и уже зарекомендовали себя как серьезные исследователи. Антон Лончаков в 2009 г. и Елизавета Сутурина в 2011 г. получили Золотые медали РАН с премией за свои ещё студенческие работы в этой области. Елизавета также награждена стипендией Фонда «Династия» (а конкуренция там огромная!), по стипендии Фонда М. Прохорова дважды стажировалась в Бельгии, выступала с устным докладом на конференции в Японии. Антон осваивал высчитывательные методы квантовой физики твёрдого тела в ФРГ при поддержке программы «Михаил Ломоносов». Он и Елизавета — физики-теоретики, выполняющие квантово-химические расчёты. Для моделирования магнитных свойств синтезированных солей они используют очень сложные методы, которыми в их годы мало кто владеет.

