



**Конкурс работ молодых ученых «Просто о сложном»
Научно-популярная статья призера II степени Шлапакова Никиты
Сергеевича (студент 4 курса, МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва)**

«Светлое» будущее¹

Введение

Что есть свет? Физики ответят, что это лишь узенький диапазон длин волн электромагнитного излучения в районе 400-700 нм (Рис. 1). Толщина этого диапазона ничтожна! Он подобен узенькому слою масла между толстыми «ломтями хлеба» - инфракрасным и ультрафиолетовым излучением. Однако его фундаментальную значимость для нашей цивилизации сложно переоценить...

Но наша способность видеть эти особенные электромагнитные волны не является очередным чудесным совпадением, проявившемся в ходе эволюции нашего вида. Само устройство Вселенной привело к возникновению понятий «зрение», «свет», «цвет»... Логическим мостиком, соединяющим наличие электромагнитных волн во Вселенной и понятие «видимый свет», является химическая реакция. Если сравнить энергии квантов света и энергетические эффекты от разрыва химических связей, то можно обнаружить, что диапазон энергий последних (100-1000 кДж/моль) перекрывает своей низкоэнергетической областью диапазон энергий видимого излучения (Рис. 2). Мы видим только благодаря тому, что на сетчатке наших глаз протекает химическая реакция изомеризации ретиналя! То есть именно наличие химических реакций во Вселенной сделало человечество зрячим и тем самым сделало избранной ту узкую область электромагнитных волн, которую мы называем «свет».

Самый мощный источник света, который наполняет всё окружающее пространство на нашей планете, расположен от нас на расстоянии 150 миллионов километров и трудится, не останавливаясь ни на секунду, производя каждый миг гигантское количество электромагнитных квантов, в том числе и тех, что мы можем «уловить» посредством химических реакций! Тем не менее, наше глубокое понимание связи между химическими процессами и энергией света стало достоянием только лишь последнего столетия... «Отец фотохимии (науки, изучающей химические процессы под действием света), итальянский химик Джакомо Луиджи Чамичан (Рис. 3) на 8-ом Международном конгрессе по прикладной химии (1912) поделился своими соображениями о «светлом» будущем цивилизации:

«На засушливых землях будут возникать промышленные колонии без дымящихся труб; леса стеклянных трубок будут распространяться на равнинах, и стеклянные здания будут расти везде; внутри них будут проходить фотохимические процессы, которые до настоящего времени были неведомой тайной растений, но, всё это будет освоено человеческой цивилизацией, которая будет знать, как получить ещё более обильные плоды... И если в недалеком будущем запасы угля будут полностью исчерпаны, цивилизация не пропадёт, а будет существовать до тех пор, пока светит солнце!»

¹ Научно-популярная статья основана на материалах публикации:

Zaleskiy S.S., Shlapakov N.S., Ananikov V.P. Visible light mediated metal-free thiol-yne click reaction. Chem. Sci., 2016, 7 (11), 6740 – 6745.

С тех пор мы научились переводить энергию света в электрическую энергию, которую мы уже умеем использовать в самых разнообразных целях: проведение химических процессов, осуществление работы машин и приборов, поддержание работы коммуникаций. Однако значение энергии, получаемой солнечными батареями до сих пор остаётся на уровне нескольких процентов от общего количества получаемой электроэнергии... Связано это в том числе и с тем, что перевод энергии света в энергию разности потенциалов – не самый эффективный процесс (по крайней мере, с современным уровнем развития технологий). Самые эффективные солнечные батареи преобразуют лишь 14% энергии усвоенных квантов в электрический ток. Поэтому, возникла концепция использования энергии света напрямую, без промежуточной стадии перевода её в электричество.

Так зародились самые динамично развивающиеся направления современной химии: молекулярная электроника, искусственный фотосинтез и фоторедокс-катализ. Все эти области в будущем смогут предельно усовершенствовать наши электронные устройства, средства связи, системы жизнеобеспечения и преобразования энергии, а также химическую промышленность. Почему предельно? Потому что их устройство подразумевает участие каждой отдельной молекулы в полезном для человечества процессе. Потому что рабочими единицами в молекулярных устройствах будущего являются отдельные молекулы, а не макроскопические детали, сделанные из мириадом бесполезных по отдельности молекул! Это ли не предел совершенства?..

Наша лаборатория не могла обойти стороной описанные выше области современной химии. Три года назад мы начали свою работу в области фоторедокс-катализа.

Фотокатализатор – «порядочный семьянин» среди молекул

Фоторедокс-катализ – это явление преобразования энергии света в энергию свободнорадикальной химической реакции в присутствии особого соединения – фотокатализатора.

Фотокатализатор, как и любое химическое соединение обладает способностью переходить в возбуждённое состояние, поглощая квант света. Подобного рода «просветление» снижается на молекулу резко, её как бы одним толчком подбрасывает вверх по энергетической шкале. А дальше, став «могучим витязем», обладающим немереной энергией, молекула становится на распутье, подобно богатырю (Рис. 4) с картины Васнецова... Она может «прямо пойти» и сгнуться, перейдя в основное состояние (самое низкое по энергии состояние), а также мгновенно распрощавшись с квантом света, который излучается ей в момент гибели. Это явление на научном языке называется люминесценцией (Рис. 5). Может «налево пойти и богаты быть», а именно постепенно растратить всю свою энергию на мотовство и транжирство, отдавая её постепенно окружающим молекулам растворителя в виде тепла. Этот процесс называется внутренней конверсией. Наконец, наш «витязь» может «направу ехать и женату быть». Это приводит к тому, что молекула переходит в новое возбуждённое состояние – «женатое» (в научном языке – триплетное), энергия которого примерно такая же как и у изначального «холостого» (синглетного) возбуждённого состояния, однако отличается большей стабильностью, большим временем жизни. Процесс перехода молекулы из синглетного в триплетное состояние называется межсистемный переход. В этом долгоживущем триплетном состоянии молекула может передать свою энергию «отпрыскам»: происходит процесс переноса энергии или переноса электрона на другую молекулу (Рис. 6). Фотокатализаторами считаются как раз те вещества,

молекулы которых в процентном соотношении от общего количества преимущественно выбирают «прелести семейной жизни».

После того, как фотокатализатор передал свой потенциал другим молекулам, он оказывается в основном состоянии, из которого перерождается новый «витязь», уловивший новый квант света. И этот круг жизни продолжается, пока есть свет... Именно возможность передать свою энергию другой молекуле в ходе процесса переноса электрона делает возможным протекание различных химических реакций, по сути запущенных светом, в присутствии фотокатализатора. На сегодняшний момент, это удивительное явление учатся активно применять в своей работе химики-органики, которые всегда заинтересованы в эффективных, экологичных и мягких превращениях, позволяющих им синтезировать более сложные и практически значимые молекулы с максимальным выходом.

Однако, очень непросто заставить молекулы фотокатализатора работать эффективно. Для этого нужно создать благоприятные условия, чтобы процент «женатых» был оптимальным, и чтобы «их отпрыски» выросли такими, какими хотим мы. Нам нужно, чтобы все получающиеся в ходе реакции молекулы имели определённую структуру и чтобы процесс их производства был максимально быстрым. На изучение и установление тех самых благоприятных условий протекания реакции и были направлены основные наши усилия первые два года работы, результаты которых были описаны в опубликованной нами статье.

На простом примере

До начала работы в области фоторедокс-катализа наша лаборатория преуспела в разработке методик и изучении механизмов реакций получения органических соединений со связью C-S (углерод-сера), C-Se (углерод-селен), C-Te (углерод-теллур). Значение данных реакций сложно переоценить в области фармацевтической промышленности и создании современных нано-материалов, обладающих целым спектром уникальных характеристик. Однако, с научной точки зрения, ценность этих реакций представляется ещё и в том, что их исключительно легко изучать: доступные реагенты, ограниченный набор продуктов, характерные не накладывающиеся друг на друга сигналы в спектрах, оптимальные скорости реакций.

С другой стороны, на момент начала наших исследований были известны самые разнообразные методики получения каждого из представленных на рисунке продуктов (Рис. 7). Однако, наибольшую сложность, обычно, представляет возможность избирательного получения продуктов **3** и **5** в отдельности друг от друга. Посмотрите, как они похожи! Эта их похожесть объясняет тот факт, почему они всё время появляются в реакционной смеси вместе. Особенно стоит учесть, что условия реакции получения этих продуктов предполагают нагрев, который ещё больше способствует их рандомизации, то есть уменьшению избирательности. В случае подобной «анархии» у химиков принято делать условия реакции менее жёсткими (отсутствие нагрева, «слабые» реагенты). Однако, обычно это сильно уменьшает скорость реакции, что также уменьшает и привлекательность реакции.

Известно, что фотохимические реакции протекают при комнатной температуре (либо вообще при пониженных температурах), так как реакционную смесь не требуется «накачивать» дополнительной тепловой энергией: ей достаточно энергии света. Но проблема в том, что все существовавшие на тот момент фотохимические методики позволяли получать только продукт **4**, который получается когда сразу две молекулы **2** присоединяются к молекуле **1**. В этих методиках использовалось ультрафиолетовое

излучение – излучение более высокоэнергетическое, чем видимый свет (Рис. 2). Оно настолько активное, что молекулы, поглощая его, активируются с разрывом некоторого количества химических связей. В итоге слишком много молекул **2** активируются, и контролировать процесс их присоединения к молекуле **1** очень сложно! Поэтому не удавалось остановить реакцию на стадии присоединения лишь одной молекулы **1**, которое ведёт к образованию продуктов **3** и **5**.

Таким образом, мы пришли к выводу, что можно прийти к идеальным условиям, одновременно проводя реакцию при комнатной температуре и используя энергию света. Однако, мы решили использовать не высокоэнергетический ультрафиолетовый диапазон, а более «нежное» излучение видимого света. Именно добавки фотокатализаторов, удивительные свойства которых мы обсуждали в предыдущей главе, позволяют «сдвинуть» рабочий диапазон реакции в область видимого излучения, что фактически означает возможность проведения этой реакции под действием солнечного света.

Затем, последовал долгий изнурительный путь поиска оптимальных условий проведения реакции под действием видимого излучения, в ходе которого мы пытались достичь максимальной эффективности и избирательности реакции. Иронично, что описание процесса, занявшего два года, уместилось на трёх строчках!

Таким образом, окончательный вид нашей методики (Рис. 8) подразумевает 5-тичасовое освещение зелёным светом реакционной смеси реагентов, фотокатализатора и специальной добавки - пиридина, в чрезвычайно доступном органическом растворителе – гексане. И всё!.. Несмотря на всю простоту методики синтеза, результаты превзошли ожидания. Она позволяет получать продукт **3** с выходами близкими к 100% и, в то же время, почти в «гордом одиночестве». Избирательность (E:Z) реакции в описанных условиях достигает величины 60:1 в пользу продукта **3**!

Но всё же, есть смысл отметить, что основным достоинством разработанной методики является не факт её наличия, а закономерности, которые мы заметили в ходе её разработки, так как их можно приложить на более широкий круг систем. Кроме этого, нам удалось обозначить несколько концептуальных идей, которые возникли в ходе наблюдения за описанной в статье системой.

«Контроль рождаемости»

Наиболее продуктивной, на наш взгляд, концепцией может стать «контроль рождаемости». В нашей статье мы назвали её более сдержанно – saturation feedback (в переводе с английского – «обратная связь насыщения»). Однако смысл один и тот же: следует в растворе реакционной смеси создавать малую концентрацию фотокатализатора, самоконтролируемую посредством взаимодействия молекул фотокатализатора с молекулами реагирующих веществ. Это позволяет нам убить сразу двух зайцев!

Напомним, что растворитель, в котором проводится реакция – гексан. Это чрезвычайно инертная жидкость, которая отлично растворяет реагенты, но абсолютно не растворяющая фотокатализатор в отдельности от реагентов. Однако, было замечено, что добавление реагента **2** способствует переходу небольшого количества фотокатализатора в раствор. Этот факт автоматически означает, что молекулы реагента уже находится рядом с фотокатализатором, что увеличивает вероятность переноса электрона после фотовозбуждения. Реагент как бы заманивает фотокатализатор в среду растворителя:

окружает его «заботой», защищает от «недовольства» растворителя тем, что в его среде появилась чужеродная частица. Фотокатализатору, окружённому исключительно молекулами реагента, некуда деваться, кроме как осуществить перенос электрона после улавливания света.

Но тогда возникает справедливый вопрос: «А зачем тогда вообще нужен растворитель, да ещё и такой «недовольный» природой фотокатализатора?». Если мы возьмём растворитель, в котором как фотокатализатор, так и реагенты, отлично растворяются, тогда возникнет ситуация что фотокатализатор будет окружён не только молекулами реагента, но и молекулами растворителя. А это уменьшает вероятность переноса электрона, что подтверждается результатами эксперимента – низкие выходы продуктов.

Кроме того, высокие концентрации фотокатализатора в растворе приводят к эффекту самогашения (Рис. 9). Когда «витязей», наделённых энергией света, становится слишком много, они начинают «мешать друг другу», подавлять развитие радикальных цепей. Эта ситуация подобна всплеску численности гепарда в африканских прериях. Конкуренция за пищу слишком велика, что приводит к серьёзному спаду численности хищников. Поэтому, нам следует поддерживать концентрацию фотокатализатора в растворе на постоянно низком уровне. А этого как раз легко добиться в растворителе, в котором фотокатализатор растворяется исключительно плохо. В итоге, получается система, в которой разрушенный, отработавший много циклов фотокатализатор восполняется новыми порциями фотокатализатора из нерастворившейся фазы (порошка, лежащего на дне) – saturation feedback (Рис. 10).

Стройность предложенной нами гипотезы частично подтверждается экспериментами в опубликованной статье, однако доказательство её универсальности производится на данный момент посредством экспериментов, которые будут описаны в наших дальнейших статьях.

Герои тоже спят

«В чём сила, брат?!»

«Во сне – сила! И у того её больше, кто спит крепче...»

В качестве пролога к следующей главе вспоминается этот диалог из отечественного мультфильма «Добрыня Никитич и Змей Горыныч». Оказалось, что нашему «витязю» данное правило также применимо!

Ещё одним достоинством фотокаталитических реакций является возможность их мгновенного «выключения» (Рис. 11). Ведь «витязи» пробуждаются только тогда, когда восходит «солнце». А когда света нет, они никак не влияют на процессы в реакционной смеси. Это означает, что если мы хотим сэкономить силы, время, реагенты и растворители, мы можем провести какую-нибудь не требующую света реакцию сразу же в той же реакционной смеси, что и проводили фотореакцию, без стадии выделения промежуточного продукта. Для того, чтобы не происходило неблагоприятных процессов, нужно просто провести реакцию в «темноте», пока «витязи» спят.

Мы попытались реализовать подобную схему с нашей модельной реакцией. Таким образом, после образования продукта **3a** в ходе первой – фотохимической стадии, мы сразу же, на месте (как говорят химики – one pot) приступили ко второй – «темновой» стадии,

результатом которой стало получение чрезвычайно полезного в синтетической органической химии продукта **7a** с высокими выходами – 60% по результатам двух стадий (Рис. 12).

Кроме этого, можно контролировать включение разных фотокаталитических реакций в нужное время, так как одни фотокатализаторы предпочитают зелёный свет, а другие – синий, к примеру. Всё, что от нас требуется – это просто смешать вещества, а потом просто «жать кнопки» в определённый момент: одна включает-выключает зелёный свет, а другая – синий.

В будущем может стать возможным осуществление длинных цепей последовательных фотореакций с чередованием «световых» и «темновых» стадий, которые будут осуществляться в одном сосуде без промежуточных стадий очистки. По правде говоря, на данный момент уже существуют примеры проведения цепи нескольких реакций «за один присест». Существует целый раздел химии, который изучает особенности и практическое применение подобных превращений – домино-реакции. До настоящего момента, в арсенал домино-реакций входили только не фотохимические превращения. Теперь же становится всё более очевидным, что добавление ко всему прочему реакций, запускаемых светом определённой длины волны, позволит достичь фантастических результатов тем, кто предпочитает делать всё и сразу!

Я его слепила из того, что было... На 3D-принтере!

На сегодняшний момент чрезвычайно сложно заниматься фотохимией, используя в качестве источника света исключительно солнечный свет. Безусловно, существуют примеры успешного проведения реакций на подоконниках в солнечную погоду. Но такие возможности особенно доступны исследователям из южных широт. Остальные же предпочитают обзаводиться широким спектром различных ламп и диодов. Однако, конструкции, «собранные на коленке» своими руками, зачастую оказываются не очень эффективными или неудобными в эксплуатации. В нашей статье предлагается удобная, компактная и весьма дешёвая конструкция фотореактора, которая была протестирована на изучаемой модельной реакции.

По сути, фотореактор весь умещается в крышке для реакционного флакона. Однако это не простая крышка, а специально прилаженная для поддержания мощного светодиода (он свободно вкручивается и выкручивается, что позволяет менять диоды) и обеспечения доступа кислорода к реакционной смеси (Рис. 13). Крышка имеет весьма непростую конструкцию. Наиболее эффективным современным решением, позволяющим производить подобные высокотехнологичные детали своими руками является использование 3D-принтера. Этот чудо-прибор может по электронному чертежу, сделанному на компьютере в специальной программе, напечатать трёхмерный объект из доступных дешёвых пластичных полимеров. Общая стоимость одного фотореактора, разработанного нами не превышает одного доллара, а время его производства не превышает пары часов...

Таким образом, использование этого оборудования позволяет мгновенно воплотить идею в жизнь! Причём теперь можно опустить нудный и далеко не всегда успешный процесс поиска деталей для будущей установки. Можно просто её нарисовать... А принтер сам на твоих глазах вылепит её с математической точностью.

Заключение

Подводя итоги наших первых шагов в исследованиях фоторедокс-каталитических процессов, мы можем с уверенностью сказать, что заинтересовавшая нас область в будущем может произвести революцию в органическом синтезе и химической промышленности. Объединёнными усилиями всех, кто пытается обуздать энергию Солнца, научиться использовать её максимально эффективно, могут быть решены почти все глобальные проблемы человечества. Как показал настоящий очерк, и как диктует нам сама Вселенная, покорение человечеством видимого света полностью лежит на плечах химиков.

Да будет свет!..

Иллюстрации

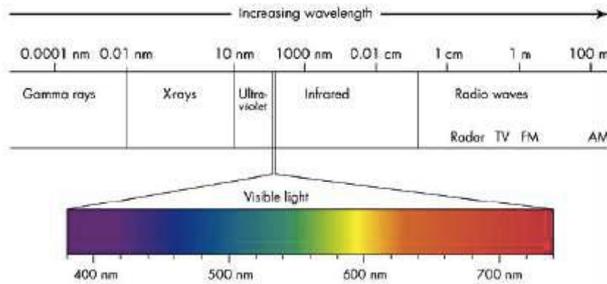


Рис.1. Расположение диапазона видимого излучения на шкале ЭМИ

	λ (nm)	E (kJ/mol)
UV	200	599
	300	399
Vis	400	299
	500	239
	600	200
	700	171

Рис.2. Диапазон энергий видимого света



Д. Чамичан
 Рис.3. Д.Л.Чамичан



Рис.4. В.М.Васнецов. «Витязь на распутье»



Рис.5. Люминесценция

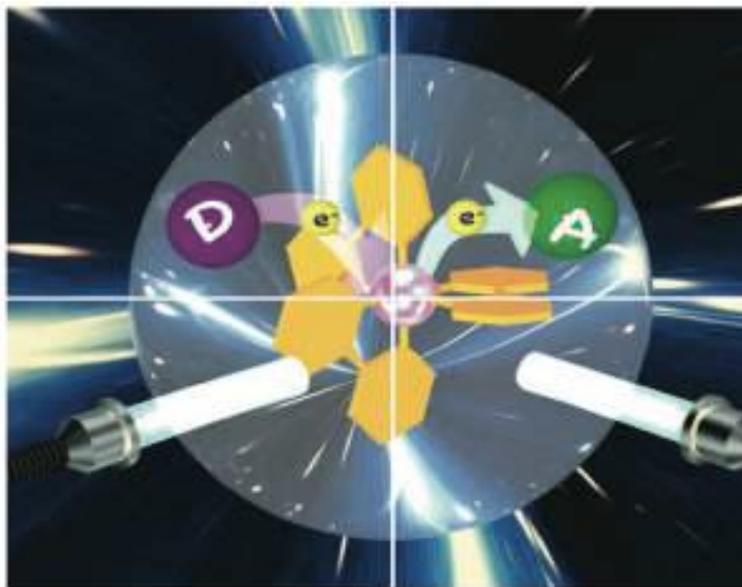


Рис.6. Фотоиндуцированный перенос электрона

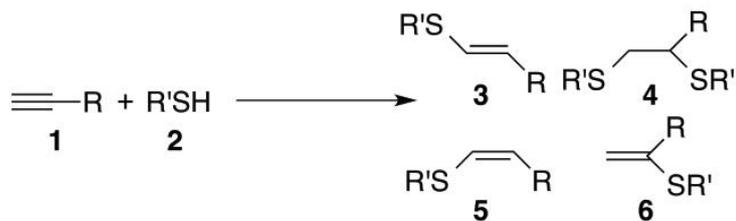


Рис.7. Продукты реакции взаимодействия тиолов (2) с алкинами (1)

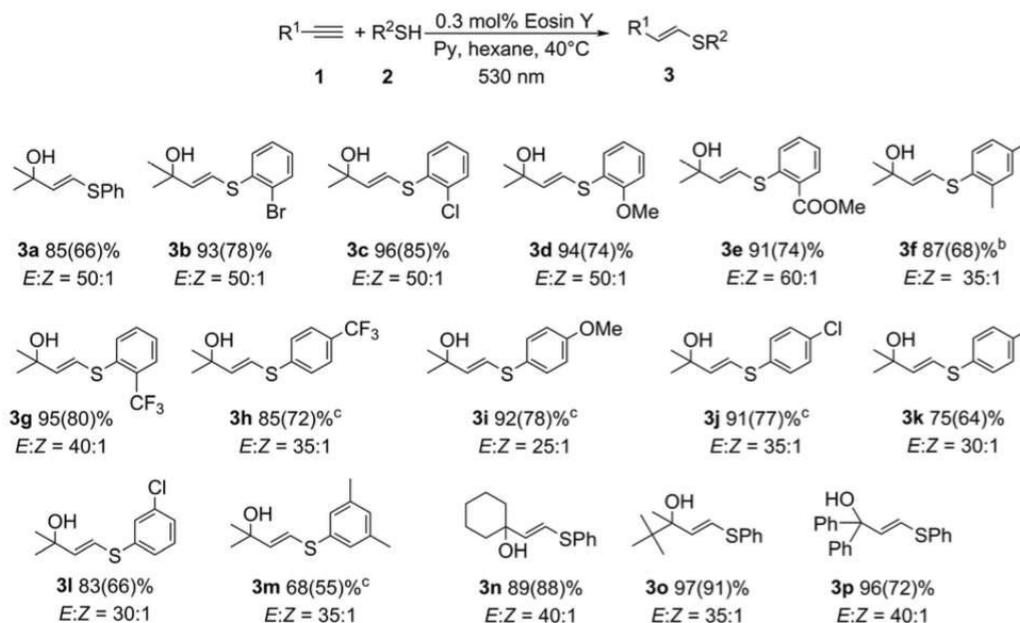


Рис.8. Схема разработанной методики фоторедокс-каталитического гидротииолирования алкинов

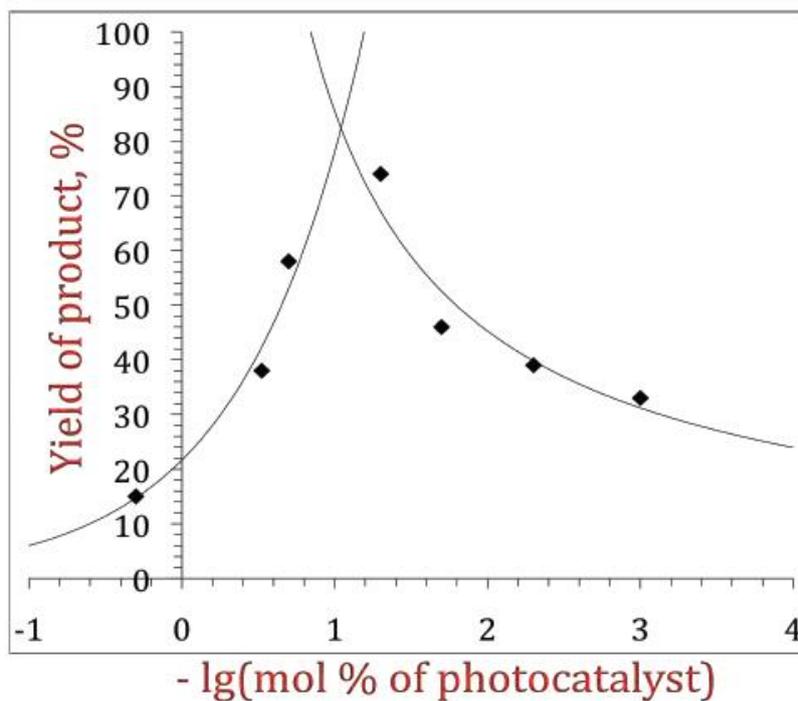


Рис.9. Зависимость выхода продукта от мольной доли фотокатализатора



Рис.10. Поддержание концентрации фотокатализатора

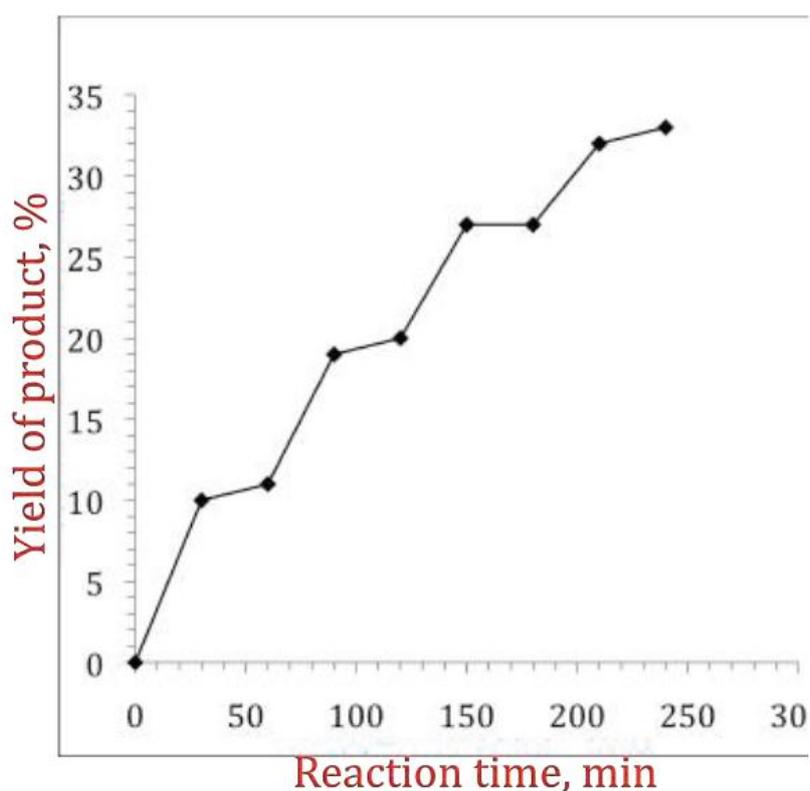


Рис.11. Демонстрация возможности приостанавливать реакцию при выключении освещения (плато на графике)

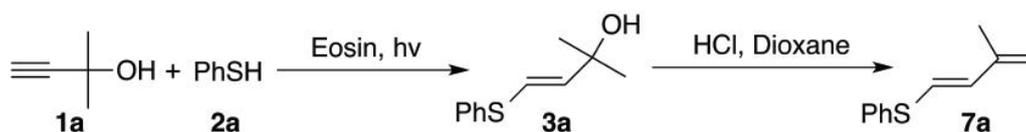


Рис.12. Осуществление one-pot синтеза полезного диена **7a** с использованием фоторедокс-реакции

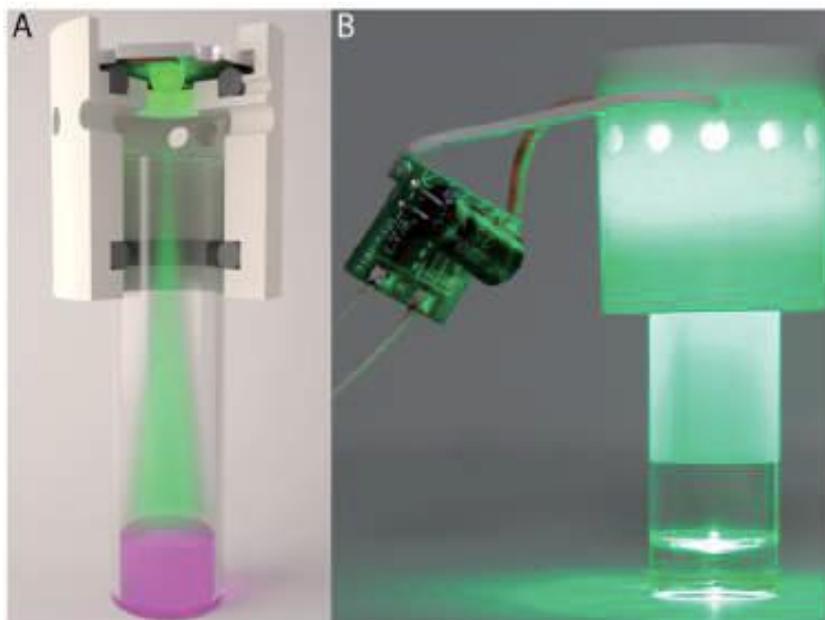


Рис.13. Компьютерная 3D-модель (А) и готовый к использованию (В) фотореактор

