

Познавательный журнал для хороших людей

НАУКА

из первых рук

5⁽⁴¹⁾
● 2011

www.scfh.ru

ДУШИ ОТЧАЯННОЙ
ПРОТЕСТ

МЕХАНИКА
ХИМИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ

САМЫЙ
ЯРКИЙ
СИ-ГЕНЕРАТОР

ТОМОГРАММА
ДЛЯ ЯЗЫКА



Дмитрий МЕНДЕЛЕЕВ:

*«Широко простирает ХИМИЯ
руки свои в дела человеческие»*



Фрагмент новой экспозиции Байкальского музея Иркутского научного центра СО РАН, посвященный процессу формирования поверхности Земли в архейский период. Фото В. Короткоручко (Иркутск)

на стр. 24

На первой стороне обложки портрет химика Дмитрия Ивановича Менделеева.
Худ. И. Н. Крамской. 1878 г. 90 x 72 см. Холст, масло. Музей-архив
Д. И. Менделеева при Санкт-Петербургском государственном университете

5. 2011
научно-популярный журнал



НАУКА

из первых рук



В НОМЕРЕ:

Созданию первой химической лаборатории Академии наук М. В. Ломоносов посвятил шесть лет жизни, считая, что «один опыт выше тысячи мнений, рожденных только воображением»

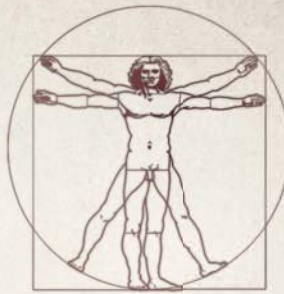
Открытие явления электронного парамагнитного резонанса и синтез стабильных радикалов совершили революцию в физико-химических методах исследования вещества

За последние пятнадцать лет новосибирские физики изготовили для зарубежных исследовательских центров полтора десятка генераторов синхротронного излучения

Химическая модификация графена – монослой графита – превращает его в полупроводниковый материал, перспективный для микроэлектроники

Д. И. Менделеев: «В России плохо заниматься наукой... Причин на то много. Главные, конечно, две: недостаток во времени и недостаток в пособиях, необходимых для занятий»

Познавательный журнал
для хороших людей



Редакционная коллегия

главный редактор
акад. Н. Л. Добрецов

заместитель главного редактора
акад. В. В. Власов

заместитель главного редактора
акад. В. Ф. Шабанов

ответственный секретарь
Л. М. Панфилова

акад. М. А. Грачев

акад. А. П. Деревянко

чл.-кор. А. В. Латышев

чл.-кор. Н. П. Похиленко

акад. М. И. Эпов

к. ф.-м. н. Н. Г. Никулин

Редакционный совет

акад. Л. И. Афтанас

чл.-кор. Б. В. Базаров

чл.-кор. Е. Г. Бережко

акад. В. В. Болдырев

чл.-кор. А. Г. Дегерменджи

д. м. н. М. И. Душкин

проф. Э. Краузе (Германия)

акад. Н. А. Колчанов

акад. А. Э. Конторович

акад. Э. П. Кругляков

акад. М. И. Кузьмин

акад. Г. Н. Кулипанов

д. ф.-м. н. С. С. Кутателадзе

проф. Я. Липковски (Польша)

чл.-кор. Н. З. Ляхов

акад. Б. Г. Михайленко

акад. В. И. Молодин

д. б. н. М. П. Мошкин

чл.-кор. С. В. Нетесов

д. х. н. А. К. Петров

проф. В. Сойфер (США)

чл.-кор. А. М. Федотов

д. ф.-м. н. М. В. Фокин

д. т. н. А. М. Харитонов

чл.-кор. А. М. Шалагин

акад. В. К. Шумный

д. и. н. А. Х. Элерт

«Естественное желание хороших
людей – добывать знание»

Леонардо да Винчи

Периодический научно-популярный журнал

Издается с января 2004 года

Периодичность: 6 номеров в год

Учредители:

Сибирское отделение Российской
академии наук (СО РАН)

Институт физики полупроводников
им. А. В. Ржанова СО РАН

Институт археологии и этнографии
СО РАН

Лимнологический институт СО РАН

Институт геологии и минералогии
им. В. С. Соболева СО РАН

Институт химической биологии
и фундаментальной медицины СО РАН

Институт нефтегазовой геологии
и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН

ООО «ИНФОЛИО»

Издатель: ООО «ИНФОЛИО»

Адрес редакции:
630055, Новосибирск,
ул. Мусы Джалиля, 15
Тел.: +7 (383) 332-1540, 332-1448
Факс: +7 (383) 332-1540
e-mail: zakaz@info-press.ru
e-mail: editor@info-press.ru

www.ScienceFirstHand.ru

Журнал зарегистрирован
в Федеральной службе по надзору
в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций
(Роскомнадзор)

Свидетельство ПИ № ФС77-37577
от 25 сентября 2009 г.

ISSN 1810-3960

Тираж 2 000 экз.

Отпечатано в типографии
ООО «ИД „Вояж“» (Новосибирск)

Дата выхода в свет 9.12.2011

Свободная цена

Перепечатка материалов только
с письменного разрешения редакции

© Сибирское отделение РАН, 2011
© «ИНФОЛИО», 2011

Над номером работали

Л. Беляева
С. Кортаев
В. Короткоручко
Д. Майничев
к. ф.-м. н. Л. Овчинникова
к. б. н. Л. Панфилова
Л. Панфилова
С. Прокопьев
к. х. н. М. Третьякова
А. Харкевич

Дорогие друзья!

Организация Объединенных Наций объявила 2011 год Международным годом химии, который проходит под девизом «Химия – наша жизнь, наше будущее». Поводом послужило празднование столетия присуждения Марии Кюри Нобелевской премии по химии за открытие и исследование радиоактивных элементов полония и радия. Но истинной причиной является та огромная роль, которую химия играет в решении глобальных задач, стоящих перед человечеством: поддержание устойчивого состояния биосферы, энергосбережение, обеспечение людей продуктами питания, определение механизмов возникновения болезней и многие другие.

Занятие практической химией сопровождало человечество со времен его зарождения, ведь даже первый костер был ничем иным, как осуществлением химической реакции горения. Не говоря уже о термической денатурации белков, каковой является приготовление пищи, гидролизе жиров (мыловарении) и первых биотехнологиях – стиртовом и молочнокислом брожении. На протяжении многих веков человеческой цивилизации сопутствовала алхимия, долгое время занимавшая промежуточное положение между оккультизмом и ремеслом. Именно в ее недрах и зародилась в средневековье современная нам химия, которая как точная наука стала развиваться лишь с XVIII в. И только в начале XX в. были открыты основные фундаментальные химические закономерности и сформулировано само понятие химической связи.

Сегодня наука о превращениях веществ многообразна, как никакая другая. Однако этот предмет остается одним из самых трудных и плохо усваиваемых в школьной программе, хотя учащийся средней школы получает представление лишь о самых «традиционных» его разделах – неорганической и органической химии. Тем не менее именно «не равное нулю» химическое образование позволяет нам получать адекватное представление не только об устройстве окружающего нас мира, но и о процессах, протекающих в нашем собственном организме.

В новом выпуске мы знакомим читателя с некоторыми «экзотическими» разделами химии, о которых известно далеко не каждому выпускнику университета. Например, с химией твердого тела, которая занимается химическими реакциями, протекающими в «организованном» структурном окружении. Самым известным историческим примером таких твердотельных превращений служит «оловянная чума» – фазовый переход белого олова в серое, из-за которого в морозы рассыпались оловянные пуговицы на униформе наполеоновских солдат.

Многие слышали о так называемых свободных радикалах, считающихся причиной таких бед человечества, как преждевременное старение и онкологические заболевания. Действительно, радикалы – молекулы с разорванной химической связью (с неспаренным электроном) – принимают участие в очень многих превращениях: от процессов дыхания и трансформации лекарственных



препаратов внутри организма до крупнотоннажного производственного органического синтеза.

С парамагнитностью радикалов связано одно из значимых событий в науке XX в. – появление метода спектроскопии ЭПР (электронного парамагнитного резонанса). Благодаря созданию принципиально новых химических соединений – стабильных радикалов с необычайно высокой «живучестью», ученые получили в руки уникальный и исключительно полезный инструмент для исследований в самых разных областях знания.

Ни о чем подобном не могли и мечтать ученые прошедших времен, однако уже первый «крепкий» российский химик М. В. Ломоносов ясно представлял себе значение эксперимента для науки: «один опыт я ставлю выше, чем тысячу мнений, рожденных только воображением». В петербургском музее Ломоносова хранится макет первой химической лаборатории Академии наук, где можно воочию познакомиться с передовым химическим оборудованием того времени.

И конечно, в этом выпуске мы не могли обойти вниманием такую легендарную личность, как Д. И. Менделеев, – «Дарвина от химии», жизнь которого была полна великими озарениями и жестокими разочарованиями. Благодаря архивным материалам и многочисленным литературным источникам у нас есть возможность познакомиться не только с ученым – создателем Периодического закона, но и с преподавателем, производственником и даже экономистом, еще более столетия назад пророчески утверждавшим, что «быть химиком не значит еще вовсе чуждаться заводов и фабрик и их положения в государстве <...> что истинного, правильного решения экономических вопросов можно ждать впереди только от приложения опытных приемов естествознания, для которых химия составляет одну из важнейших дисциплин».

Академик Н. Л. Добрецов,
главный редактор



У **БАЙКАЛЬСКИХ ГУБОК**, обитающих вблизи западного побережья озера, обнаружено **ИЗМЕНЕНИЕ ЦВЕТА**, обусловленное гибелью их симбиотической флоры. **С. 20**

На основе **СТАБИЛЬНЫХ ТРИТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ** разрабатывается диагностический метод для определения локализации **РАКОВЫХ ОПУХОЛЕЙ**. **С. 26**

.01

НОВОСТИ НАУКИ

- 6 **Л. Г. Булушева, А. В. Окопуб**
Фторографен – новая история старых материалов
- 8 **С. Ф. Василевский, А. И. Говди**
Лекарства из бересты
- 12 **Н. А. Мезенцев**
Самый яркий СИ-генератор
- 16 **Н. С. Уртегешев**
Томограмма для языка
- 20 **А. Е. Бормотов**
Что случилось с байкальскими губками?
- 24 Байкальский музей: эффект присутствия

При изучении процесса **СЖИГАНИЯ** фторорганических имитаторов боевого газа **ЗАРИНА** был открыт новый класс веществ-**ГАСИТЕЛЕЙ ПЛАМЕНИ**. **С. 34**

Пуговицы наполеоновских солдат рассыпались в русские морозы из-за «**ОЛОВЯННОЙ ЧУМЫ**» – явления **ТВЕРДОФАЗНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ** белого олова в серое. **С. 44**

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ: «Обман словами, их несогласие с делами, а главное – сплошная неумелость, дали в России свои результаты, распространенные широко и трудно поправимые». **С. 68**

.03

ФАКУЛЬТЕТ

- 58 **В. А Резников**
Такие разные радикалы

.04

ИСТОРИЯ НАУКИ

- 68 **И. С. Дмитриев**
«Души отчаянной протест»
- 88 **М. Ф. Хартанович**
Один опыт выше тысячи мнений. Первая химическая лаборатория Академии наук

.05

НАУКА В КАРТИНКАХ

- 98 **И. Константинов, Ю. Стефанов, А. Ковалевский, Е. Воронин**
В 3-D реальности

.06

КНИЖНАЯ ПОЛКА. Новинки

- 100 «Химия в НГУ». Учебные пособия для студентов и школьников

.07

ЛИЦОМ К ПРИРОДЕ

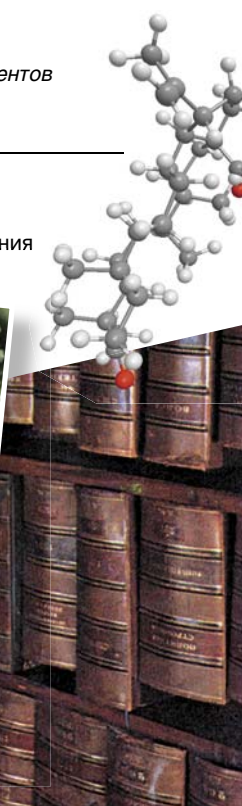
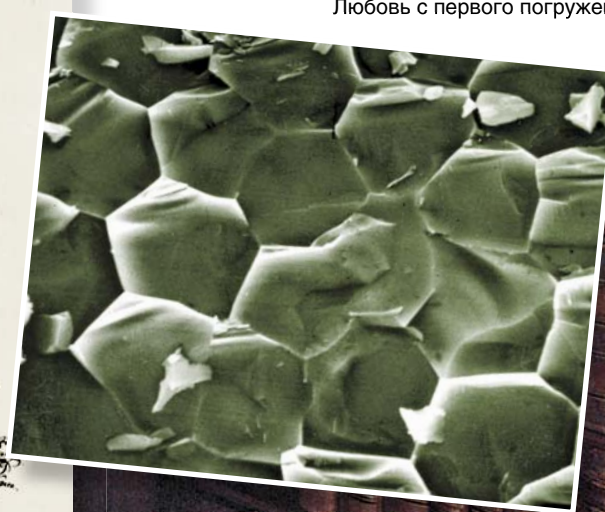
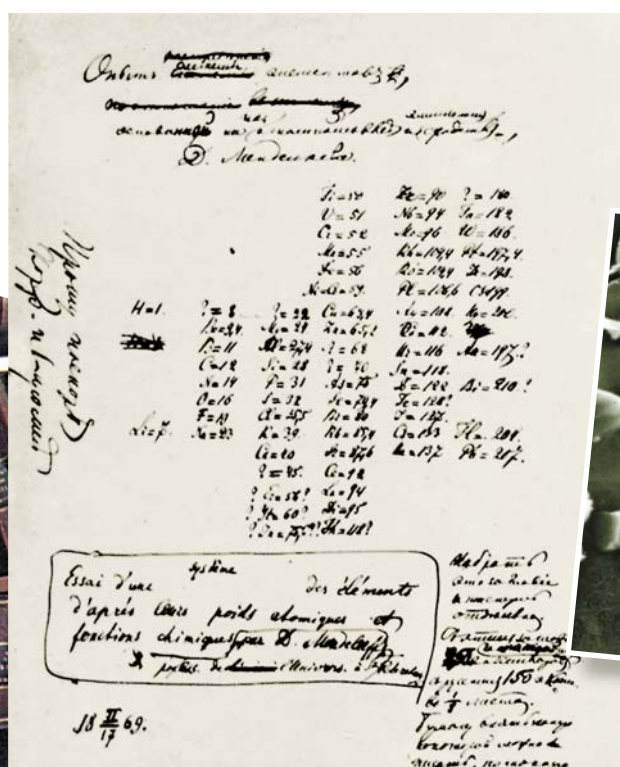
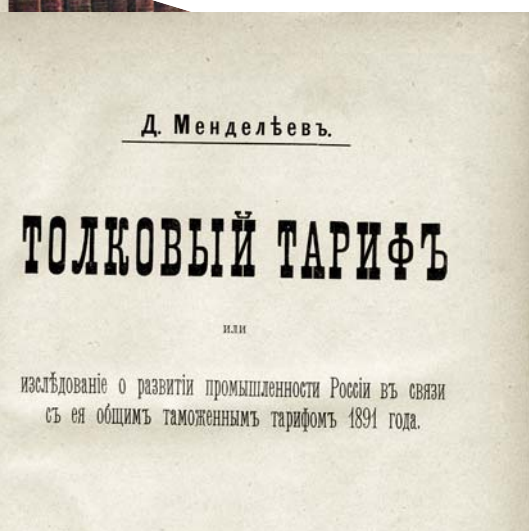
- 102 **А. Нарчук**
Любовь с первого погружения



.02

ГОРИЗОНТЫ НАУКИ

- 26 **В. М. Тормышев, И. А. Григорьев**
Тритильные радикалы: 111 лет исканий и находок
- 34 **О. П. Коробейничев, А. Г. Шмаков**
По следам Прометея
- 44 **А. П. Чупахин, А. А. Сидельников, А. А. Матвиенко, С. А. Чижик**
Из твердого – в твердое. Механика химических превращений



Фторографен – новая история старых материалов

Исследовательской группой А. Гейма в соавторстве с учеными из Института неорганической химии СО РАН получено новое двумерное соединение графена – фторографен. Синтез этого материала заставил вспомнить о методиках, разработанных в ИНХ много лет назад

В конце 2010 г. произошло событие, знаменательное для исследователей, занимающихся углеродными материалами: наши бывшие соотечественники А. Гейм и К. Новоселов, ныне работающие в Манчестерском университете (Великобритания), были удостоены Нобелевской премии по физике «за новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена».

Графен, получаемый механическим отщеплением монослоя с поверхности кристалла графита, представляет собой плоскую полимерную структуру из атомов углерода. Она обладает высокой прочностью и, главное, стабильна на кремниевой подложке. Благодаря высокой подвижности в графене носителей заряда, скорость которых близка к световой (Geim, Novoselov, 2007), этот материал в перспективе сможет заменить кремний – основу современной микроэлектроники.

Препятствиями на этом пути являются, во-первых, трудность получения графена в промышленных масштабах. Во-вторых, отсутствие у него так называемой запрещенной зоны, т. е. энергетической «щели» между валентной зоной и зоной проводимости, что делает менее управляемым переход между проводящим и непроводящим состояниями, необходимый для реализации двоичной логики. Эту проблему можно решить с помощью химической модификации (допирования) графена, которая может сделать его полупроводником *p*- либо *n*- типа в зависимости от свойств присоединенных к углероду функциональных групп или атомов.

К настоящему времени удалось синтезировать два модифицированных двумерных химических соединения графена. С помощью обработки исходного слоя водородной плазмой был получен гидрированный графен, или графан (Elias *et al.*, 2009). Однако оказалось, что этот материал становится нестабильным при температуре чуть выше комнатной. Другая модификация графена

Ключевые слова: графен, фторографен, электронные свойства.

Key words: graphene, fluorographene, electronic properties

была получена исследовательской группой А. Гейма в соавторстве с учеными из Института неорганической химии СО РАН (Новосибирск). Путем воздействия на графен дифторида ксенона был синтезирован фторированный графен, или фторографен (Nair *et al.*, 2010).

По своим механическим свойствам новый материал оказался сопоставим с графеном. Кроме того, он устойчив к нагреву и к воздействию ряда жидкостей, а также имеет приемлемую ширину запрещенной зоны – около 3 эВ. Фторографен может рассматриваться как двумерный аналог другого полимерного соединения углерода с фтором – политетрафторэтилена (CF₂)_n, более известного под названием тефлон.

При фторировании графена на кремниевой подложке в реакцию вступает не только углерод, но и кремний, что приводит к загрязнению продукта. Поэтому кремниевую подложку, на которой традиционно получают слои графена, приходилось предварительно подвергать особым процедурам. Но существует и другой, более простой метод получения фторографенов – последовательное отделение слоев от кристаллического фторида графита. Подобный подход был недавно реализован при ультразвуковой обработке в сульфолане одного из фторидов графита стехиометрического состава (CF)_n (Zboril *et al.*, 2010).

Существует еще один фторид графита (C₂F)_n, в котором только половина атомов углерода связана с фтором. Синтезом и исследованием этого материала занимаются в ИНХ СО РАН уже более тридцати лет. Были предложены относительно безопасные и масштабируемые до производственного уровня методики получения фторида графита, в которых графит сначала интеркалировался бромом. Внедрение крупных молекул брома как бы «раздвинуло» графитовые слои, способствуя более легкому проникновению фторирующего агента в межслоевое пространство (Никонов, Горностаев, 1979; Юданов, Чернявский, 1987).

Получаемое таким образом соединение фторида графита всегда содержало некоторое количество брома и фторирующего агента в качестве «гостевых» молекул. Оказалось, что именно эти молекулы можно заместить другими органическими или металлоорганическими соединениями. Этот способ активно исследуется и даже находит применение.

Так, последовательно увеличивая размер «гостевой» молекулы, удалось увеличить расстояние между слоями полуфторида графита до 1,2 нм, что примерно

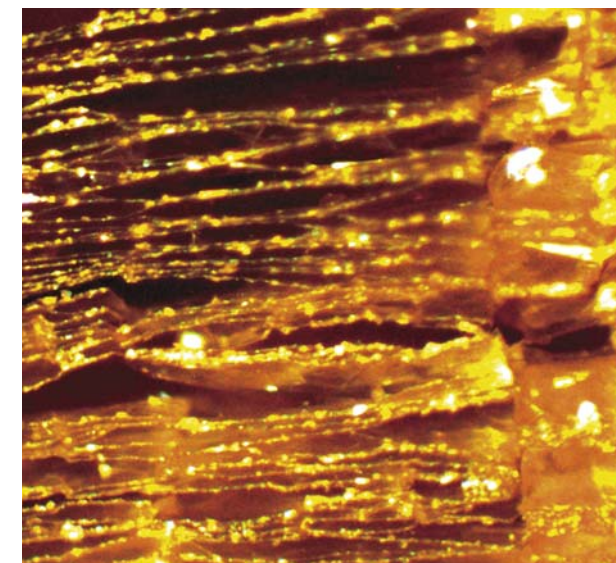


Фторографен – перспективный полупроводниковый материал – можно получить отделением тончайших слоев-чешуек (слева) от массива фторида графита, где слои материала «раздвинуты» различными «гостевыми» молекулами. Справа – фторид графита, интеркалированный ацетонитрилом, с хорошо выраженной слоистой структурой. Оптическая микроскопия

в 3,5 раза превосходит межслоевое расстояние в графите. В результате появилась возможность разделять слои механически или действием растворителя, получая в конечном итоге «стопку» полуфторированных графенов.

Не менее интересные свойства могут обнаружиться и у объемного полуфторида графита. Так, сегодня «горячей» темой является поиск магнетизма в углеродсодержащих материалах, а в некоторых образцах этого вещества при температурах ~5 К было обнаружено магнитное упорядочивание (Makarova *et al.*, 2011). По предварительным данным, условия перехода от парамагнитного к ферромагнитному поведению определяются размером углеродной цепочки, оставшейся непрофторированной.

Кроме того, в ИНХ были разработаны методы химического удаления фтора с поверхности слоя фто-



1 мм

рида графита, в результате чего на поверхности этого непроводящего материала формируется углеродный слой с проводимостью *p*-типа. Такой материал оказался эффективным сенсором на многие газы, в частности на аммиак (Okotrub *et al.*, 2009, 2010). Основное преимущество этого сенсора в том, что для его регенерации в исходное состояние требуется лишь недолгая обработка поверхности потоком воздуха.

Очевидно, химия углеродных структур, как и история, развивается по спирали, открывая новые возможности и перспективы старых, хорошо знакомых, и, казалось бы, уже основательно изученных материалов и методик. Или просто опять настало их время?

Д. х. н. Л. Г. Булушева, д. ф. - м. н., профессор А. В. Окотруб (Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск)

Литература

Никонов Ю. И., Горностаев Л. Л. Исследование взаимодействия графита с жидким трифторидом брома // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. Вып. 9. С. 55–59.

Юданов Н. Ф., Чернявский Л. И. Модель строения интеркалированных соединений на основе фторида графита // Журн. структурн. химии. 1987. Т. 28. С. 86–95.

Nair R. R. *et al.* Fluorographene: A two-dimensional counterpart of Teflon // Small. 2010. Vol. 6. P. 2877–2884.

Лекарства из бересты

Благодаря направленной химической модификации природных растительных веществ с высокой биологической активностью в современную медицинскую практику входят новые лекарственные препараты. На основе бетулина, получаемого из бересты, новосибирскими учеными синтезированы производные бетулоновой кислоты, обладающие более высокой противовоспалительной и антиоксидантной активностью по сравнению с традиционными препаратами

Самые первые известные человеку лекарственные вещества – природного происхождения. И сегодня для профилактики и лечения заболеваний часто используются так называемые *натуральные препараты*, которые получают непосредственно из растений, животных, микроорганизмов, а также продуктов их жизнедеятельности. Эти настойки и экстракты из природного сырья содержат биологически активные вещества в неизменном, первозданном виде.

С прошлого века наряду с натуральными лекарствами стали широко использоваться *синтетические препараты* – продукты многостадийного органического синтеза. Эти лекарственные средства по лечебному эффекту, как правило, намного превосходят натуральные, но менее «физиологичны» для организма и зачастую имеют больше побочных эффектов.

В последние десятилетия ведущей тенденцией в области разработки новых лекарственных препаратов стало комбинирование этих двух подходов. В результате на стыке тонкого органического синтеза и медицинской химии появилось новое научное направление, которое занимается вопросами химической модификации природных органических веществ с целью создания новых биологически активных агентов.

Говоря о химической модификации какого-либо известного природного вещества, мы имеем в виду его

Ключевые слова: береза белая, бетулин, биологическая активность, химическая модификация, биокоъюгаты.
Key words: Betula alba, betuline, biological activity, chemical modification, bioconjugates

превращение в производные соединения, при котором сохраняется углеродный «скелет» молекулы. Подобные *полусинтетические препараты* имеют ряд преимуществ перед традиционными. Во-первых, они обычно легче включаются в метаболизм и имеют меньше нежелательных побочных эффектов по сравнению с синтетическими лекарствами и при этом оказывают более сильное терапевтическое воздействие по сравнению с природными препаратами.

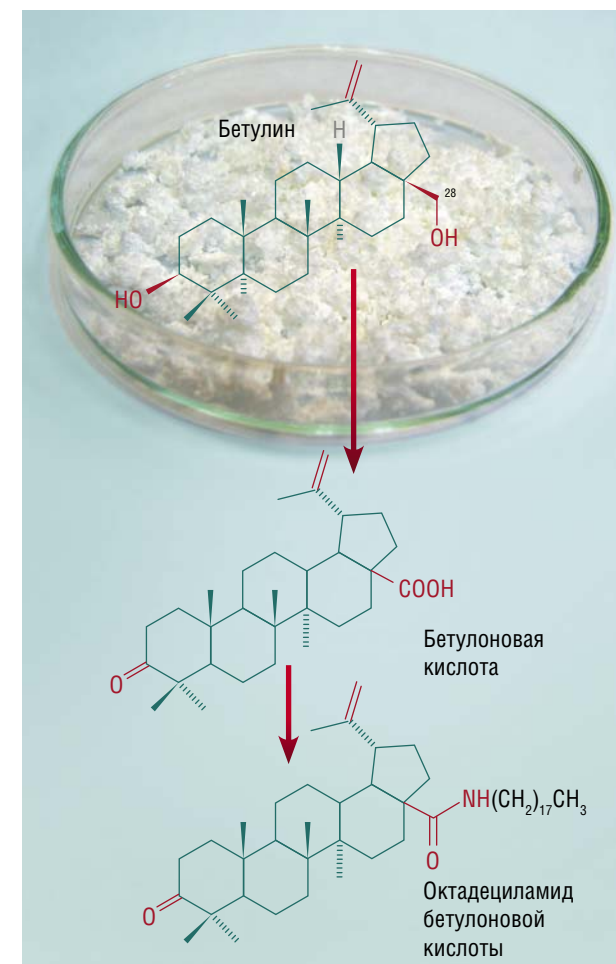
Во-вторых, их производство выгодно экономически и «экологически». Поскольку базовое соединение в этом случае требуется не синтезировать «с нуля», а лишь выделить и очистить, отпадает необходимость в проведении многоступенчатого синтеза с использованием



Белоствольная березка, признанный символ России, обязана необычной окраской своего ствола бетулину – смолистому органическому веществу, заполняющему клетки пробковой ткани березовой коры. Издавна известный своими целебными свойствами, бетулин обнаружен во многих растениях (орешник, календула, солодка и пр.), но больше всего (10–35 %) его содержится в бересте березы белой (*Betula alba*). Растения синтезируют бетулин для защиты от действия разнообразных неблагоприятных факторов внешней среды, что характеризует многообразие его биологического действия

агрессивных реактивов – минеральных кислот и щелочей. К тому же, органические вещества из природного материала чаще всего извлекают путем экстракции растворителями, которые затем перегонкой легко возвращаются в производственный цикл. Наконец, в качестве источника базовых соединений можно использовать дешевое возобновляемое сырье (трава, листья и корни деревьев, морские животные и растения и т. д.).

Такой подход оказался очень плодотворным: с помощью химической модификации были получены новые препараты на основе природных стероидов, антибиотиков пенициллиновой группы, алкалоидов морфина нового ряда и др., сегодня успешно использующиеся в медицинской практике.



Бетулин (*вверху*) – пентациклический тритерпеновый спирт $C_{30}H_{50}O_2$ – добывается из бересты в виде кристаллического порошка, состоящего из бесцветных, не имеющих запаха призм с температурой плавления $261^\circ C$. Впервые это очень устойчивое соединение было получено в 1778 г. преемником М. В. Ломоносова, русским химиком Т. Е. Ловицом. В наши дни на основе направленной химической трансформации окружения 28-го атома углерода молекулы бетулина создано много эффективных препаратов, в том числе российский препарат против вируса простого герпеса (*внизу*; Baltina *et al.*, 2003)

Эффективность поиска и создания новых полусинтетических лекарств во многом определяется правильным выбором исходного материала (сырья), предназначенного для переработки. Исследователи должны учитывать не только качество сырья, его доступность, стабильность воспроизводства в природе, безопасность и технологичность методов выделения нужного метаболита, но и структурные особенности самой базовой природной молекулы, которые позволяют проводить ее химическую модификацию. Наличие в определенных участках ее углеродного скелета функциональных групп (гидроксильной, карбоксильной, аминогруппы и т. п.) легче позволяет осуществлять «точечное» воздействие на молекулу и избежать образования ненужных продуктов реакции.

Среди органических веществ, сочетающих доступность и высокую биологическую активность, выделяется класс природных тритерпеноидов. К ним относится и бетулин, выделяемый из бересты. Его углеродный скелет состоит из 30 атомов, причем при 28-ом атоме углерода находится гидроксильная группа. Французские исследователи обнаружили, что некоторые химические производные бетулина, получаемые модификацией окружения этого атома углерода, обладают ценными лекарственными свойствами. Например, при замещении в этом положении группы CH_2OH на амидную группировку, было получено вещество, действующее как анти-ВИЧ агент (Dereu *et al.*, 1994).

Разработкой методов получения модифицированных природных соединений, в том числе и производных бетулина, и исследованиями их фармакологических свойств успешно занимаются в Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова. Благодаря направленной трансформации молекулы бетулина – замещению группы CH_2OH в 28-м положении на различные амидные группы сложного состава – был получен ряд новых высокоэффективных лекарств избирательного действия. Среди них выделяются антивирусный препарат, пригодный для терапии СПИДа, и корректор токсических эффектов противораковой химиотерапии. Используя эти запатентованные средства, производимые из недорогого отечественного сырья, можно значительно снизить стоимость весьма затратного лечения.

Но фармацевтическая «история» бетулина на этом не заканчивается. Среди метаболитов растительного происхождения все чаще стали обнаруживать соединения, молекулы которых сочетают два или более структурных фрагмента различных типов – так называемые биоконъюгаты (биогриды). Например, описаны типы гибридов «стероид–антибиотик» (Oaksmith *et al.*, 2009)

и «тритерпеноид–пептид» (Толстикова и др., 2006). Однако среди производных бетулина до последнего времени таких лекарственных гибридов не существовало.

Используя в качестве реагента простое производное бетулина – хлорангидрид бетулоновой кислоты – в 2000 г. исследователями из Института химической кинетики и горения СО РАН (Новосибирск) совместно с учеными из НИОХ был получен бетулонамид, содержащий ацетиленовый фрагмент.

Чем был обусловлен такой выбор? Как показали исследования последних десятилетий, соединения ацетиленового типа широко продуцируются, прежде всего, высшими растениями, а также грибами и микроорганизмами. Многие природные ацетиленовые метаболиты обладают высокой антираковой активностью. Кроме того, ацетиленовая группа, благодаря своей высокой реакционной способности, является одним из наиболее удобных фрагментов в молекулярном дизайне новых медицинских агентов.

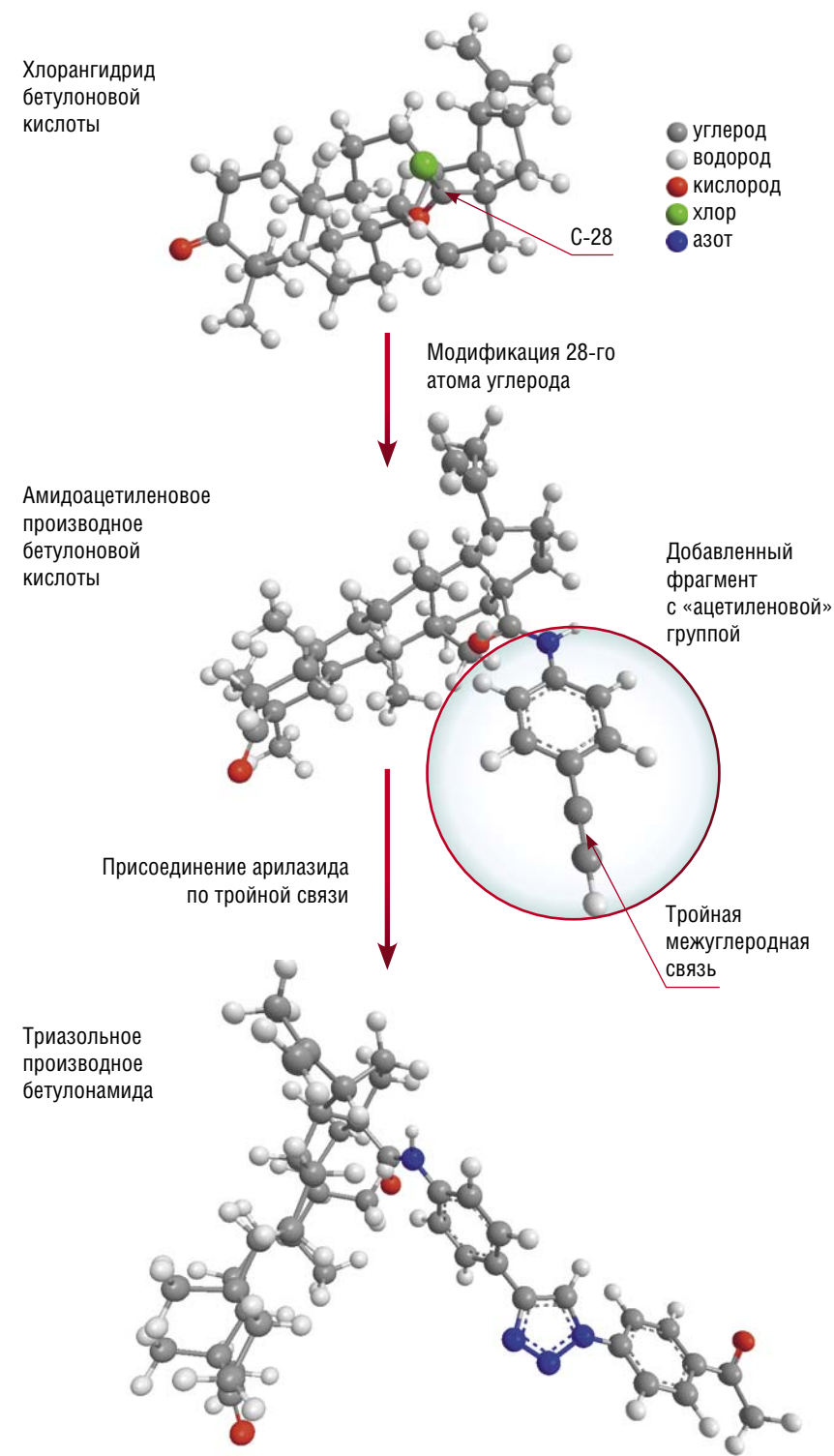
Так, замещение ацетиленового протона на разнообразные органические группы дало ряд перспективных биогридов. А в результате присоединения органических азидов по тройной связи была получена серия триазольных производных, принадлежащих к другому классу биоконъюгатов.

Исследования фармакологических свойств новых соединений на беспородных мышах показали, что имеется два вещества, обладающие на 20–40 % большим антиоксидантным эффектом, чем эталонное соединение дигидрокверцетин – один из самых активных природных антиоксидантов. Еще три соединения показали большую противовоспалительную активность, чем широко применяемый индометацин.

Судя по этим результатам, модификация бетулоновой кислоты группировками, содержащими тройную связь, является перспективным путем для создания новых, по крайней мере, антиоксидантных и противовоспалительных агентов. Главное направление дальнейших исследований новосибирских ученых – получение новых биоконъюгатов этого класса и выявления взаимосвязей между биологической активностью соединений и структурой вводимых заместителей.

д. х. н. С. Ф. Василевский, А. И. Говди
(Институт химической кинетики и горения СО РАН,
Новосибирск)

Работа поддержана Интеграционными грантами СО РАН № 93 и «Интеграция» (2012–2013); грантами РАН № 5.9.3, РФФИ № 10-03-00257-а



Для синтеза новых лекарственных «гибридов» на основе бетулина новосибирские исследователи использовали одно из его производных – хлорангидрид бетулоновой кислоты, который наиболее удобен для модификации окружения 28-го атома углеродного скелета. Введение в молекулу фрагмента с высокой реакционной способностью открывает большие перспективы для последующего молекулярного дизайна с целью получения новых эффективных препаратов. Слева – принципиальная схема получения одного из производных бетулина с высокой антиоксидантной активностью

Литература
Говди А. И. и др. Синтез и биологическая активность новых ацетиленовых производных бетулоновой кислоты // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2010. Т. 18. С. 477–482.

Толстикова Г. А. и др. Бетулин и его производные. Химия и биологическая активность // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2005. Т. 13. С. 1–30.

Vasilevsky S. F. *et al.* Efficient synthesis of the first betulonic acid–acetylene hybrids and their hepatoprotective and anti-inflammatory activity // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2009. V. 17. P. 5164–5169.

Vasilevsky S. F. *et al.* Rapid Access to New Bioconjugates of Betulonic Acid via Click Chemistry. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2011. V. 21. P. 62–65.

Самый яркий СИ-генератор

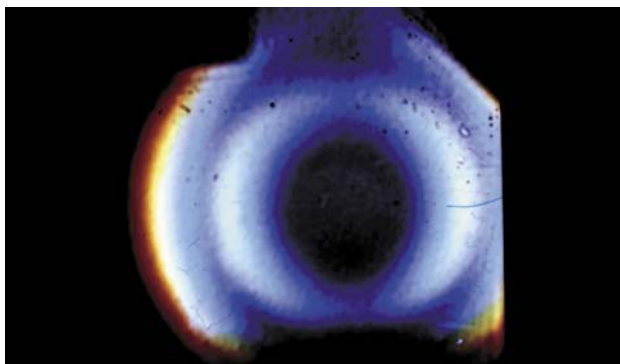
Генератор синхротронного излучения, дающий самый яркий на сегодняшний день пучок фотонов, был создан в Институте ядерной физики СО РАН (Новосибирск) и установлен в синхротронном центре ALBA CELLS (Испания).

Более ста лет назад немецкий математик Г. Шотт, исследуя свойства излучения, испускаемого движущимся по окружности электроном, вывел формулы, описывающие спектрально-угловое распределение мощности излучения релятивистского заряда. Это и стало началом истории синхротронного излучения – этим термином было названо электромагнитное излучение, которое получается при движении релятивистского электрона (или другой заряженной частицы, движущейся со скоростью, близкой к скорости света) сквозь поперечное магнитное поле. По длине волн это излучение относится к широкой области спектра – от инфракрасной до рентгеновской компоненты.

Открытие синхротронного излучения практически совпало по времени с открытием явления сверхпроводимости металлов – одного из самых ярких научных событий XX в. Судьба этих двух важнейших открытий оказалась удивительно схожей, поскольку оба они по достоинству были оценены лишь полвека спустя.

В 1940-е гг. при работе на кольцевых ускорителях (в которых электроны разгоняются до релятивистских скоростей) физики обнаружили, что на синхротронное излучение расходуется значительная доля энергии. И только спустя два десятилетия были найдены способы использования этого излучения. По сравнению с рентгеновскими аппаратами синхротронные генераторы давали более узкий монохроматический луч очень высокой яркости (энергетической плотности). Таким образом, синхротронное излучение оказалось прекрасным инструментом для изучения внутренней структуры вещества.

Удивительное совпадение, но еще через двадцать с небольшим лет именно сверхпроводимость была



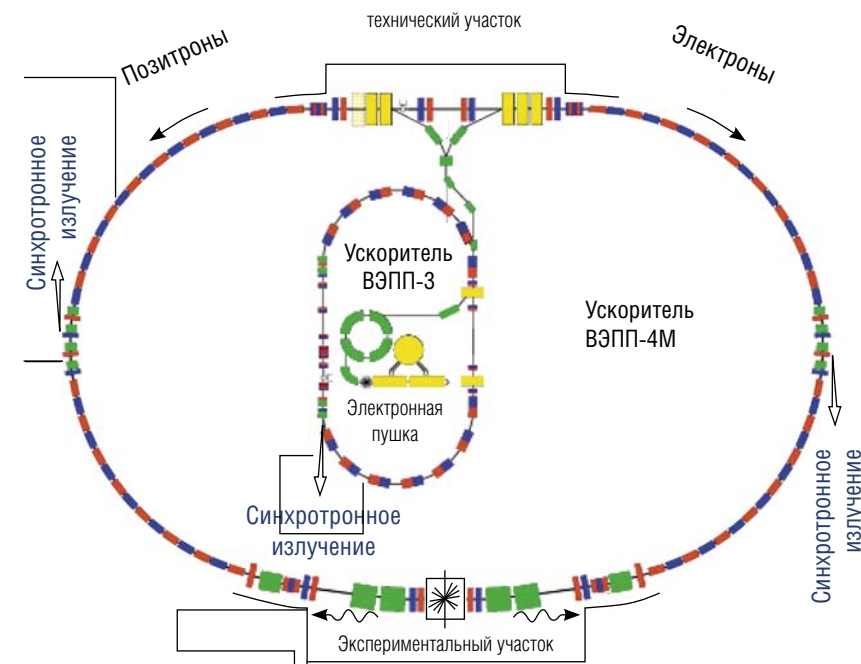
Этот свет из первого сверхпроводящего вигглера ИЯФ СО АН СССР демонстрирует радиальное распределение интенсивности синхротронной радиации. Фото автора

В 2011 г. исполнилось 100 лет со дня открытия явления сверхпроводимости. Датский ученый Х. Камерлинг-Оннес обнаружил, что при охлаждении ртути до температуры ниже 4,2 К происходит неожиданно резкий (минимум на 4 порядка) спад электрического сопротивления. Сейчас известно уже несколько сотен металлических сплавов и чистых металлов, являющихся сверхпроводниками при очень низких температурах.

В 1986 г. было открыто сверхпроводящее состояние в керамических соединениях – смешанных оксидах нескольких химических элементов. У этих веществ температура перехода может достигать 160 К.

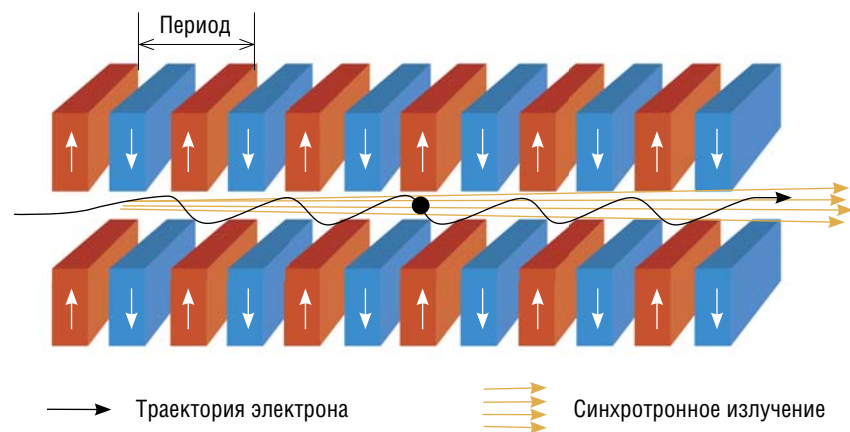
За работы в области сверхпроводимости было присуждено шесть Нобелевских премий по физике, в том числе: в 1962 г. – Л. Ландау (СССР) за разработку теории сверхпроводимости Гинзбурга-Ландау; в 2003 г. – В. Гинзбургу, А. Абрикосову (Россия) и А. Леггету (Великобритания) за исследование сверхпроводников II рода. Явление сверхпроводимости нашло многочисленное применение в науке и технике, одно из важнейших – создание ускорителей нового поколения (коллайдеров)

Ключевые слова: сверхпроводимость, магнит, вигглер, ондулятор, синхротронное излучение.
Key words: superconductivity, magnet, wiggler, undulator, synchrotron radiation

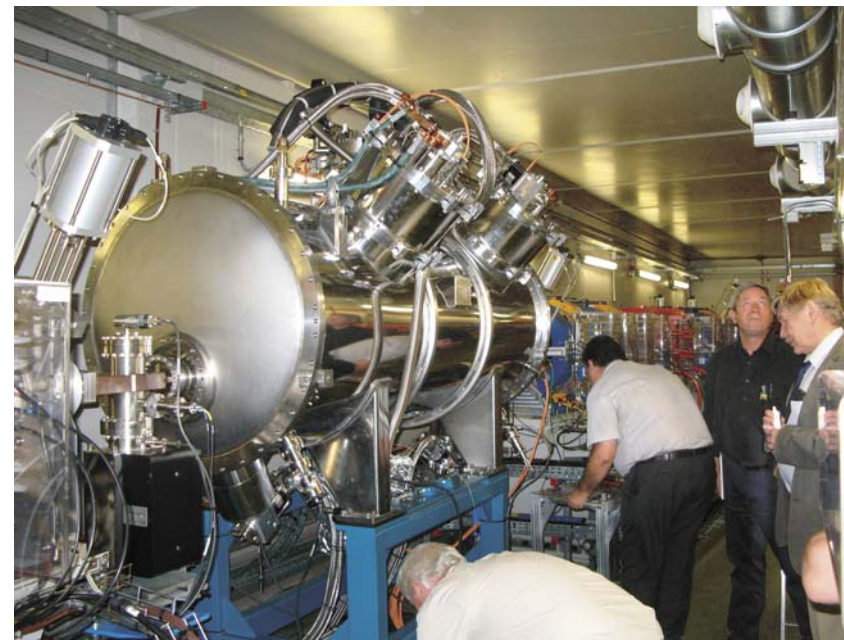
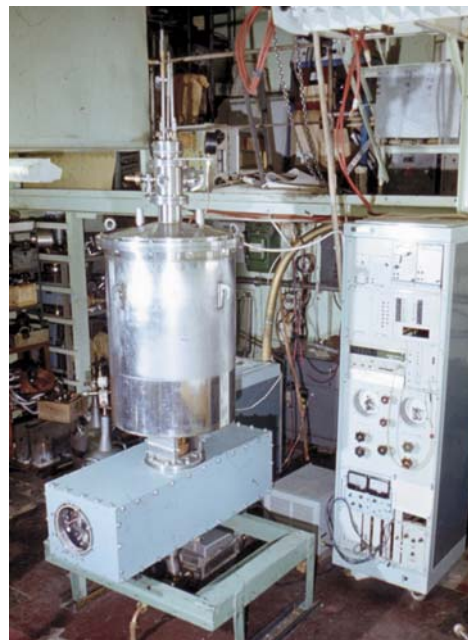


Понадобилось около полвека, чтобы синхротронное излучение стало мощным инструментом в исследовании вещества. Современный ускорительно-накопительный комплекс ИЯФ СО РАН (справа) обеспечивает синхротронным излучением более 20 научно-исследовательских станций, на которых работают люди самых разных специальностей, от химиков до археологов





Первый в мире сверхпроводящий вигглер, изготовленный в ИЯФ СО АН в 1979 г. (справа), представлял собой два ряда коротких сверхпроводящих магнитов чередующейся полярности. Магниты создают знакопеременную зависимость величины магнитной индукции поля от продольной координаты, близкую к синусоидальной. В таком поле заряженные частицы движутся по извилистой кривой в плоскости между магнитами, напоминающей путь змеи. Фото автора



В центре синхротронного излучения ALBA CELLS (Испания) запускается в эксплуатацию 119-полюсный сверхпроводящий вигглер, разработанный и созданный в новосибирском Институте ядерной физики СО РАН. Фото автора

Вигглер и ондулятор – это специализированные источники синхротронного излучения. Их собирательное русскоязычное название – «змейка».

Электрон излучает на криволинейном участке траектории движения. Длина этого участка зависит (обратно пропорционально) только от величины магнитной индукции поля, сквозь которое пролетает заряженная частица.

Если длина криволинейного участка будет меньше периода «змейки», т.е. расстояния между соседними одинаковыми полюсами магнита, то спектр излучения получится сплошным. Именно такой режим реализуется в вигглере. В ином случае спектр будет линейчатым – ондуляторным

использована для многократного усиления мощности генератора синхротронного излучения. В 1979 г. в новосибирском Институте ядерной физики СО АН СССР была изготовлена и установлена на электронный накопитель ВЭПП-3 сверхпроводящая «змейка» – первый в мире источник синхротронного излучения, где нужная структура магнитного поля поддерживалась последовательностью коротких сверхпроводящих магнитов. Она состояла всего из двадцати пар магнитов, но получаемый с ее помощью пучок фотонов был ярче почти в 200 раз по сравнению с излучением, получающимся при использовании поворотных магнитов.

За последние пятнадцать лет ИЯФ изготовил и поставил в США, Англию, Канаду, Германию, Италию, Бразилию, Испанию и другие страны полтора десятка сверхпроводящих вигглеров (генераторов синхротронного излучения со сплошным спектром). Технические характеристики этих устройств различаются, поскольку спектр излучения оптимизировался в соответствии с конкретными задачами.

Так, сверхпроводящий 21-полюсный вигглер с самой высокой величиной магнитного индукции (7,5 Тл) был построен для Центра синхротронного излучения Инс-

титута атомной энергии им. И. В. Курчатова (Москва), где он используется для решения задач материаловедения, связанных со структурным анализом вещества, включая наноматериалы.

В октябре 2011 г. в синхротронном центре ALBA CELLS (Каталония, Испания) был запущен 119-полюсный вигглер с периодом 3 см и с амплитудой магнитного поля 2,1 Тл, еще одно «детище» ИЯФа. Он дает самую высокую на сегодняшний день плотность излучения: рентгеновский луч в диапазоне энергий фотонов 1–60 кэВ мощностью 20 кВт сосредоточен в очень узком конусе (менее 10^{-6} стерадиан). Это устройство интересно еще и тем, что занимает промежуточное положение между вигглером и ондулятором: спектр излучения в мягкой области (до 6 кэВ) у него линейчатый, а при более высоких энергиях фотонов – сплошной.

Этот чрезвычайно яркий пучок позволяет получать изображения с помощью рентгеновской трансмиссионной микроскопии и микротомографии, что важно для нанодиагностики и изучения объемной структуры образцов. С помощью методики «порошковой» дифрактометрии стало возможным исследовать с высоким пространственным разрешением структуру наномате-

риалов. А поскольку измерения можно проводить за времена менее 1 нс, это позволит изучать в динамике быстротекающие процессы.

Несколько сверхпроводящих многополюсных вигглеров с полем 4,2 Тесла, изготовленных в ИЯФ, установлены в международных центрах СИ для проведения биомедицинских исследований, таких как трехмерный количественный анализ содержания минералов в костной ткани, механическое поведение кости под нагрузкой и т.д.

Яркие рентгеновские пучки представляют также огромный интерес для материаловедения и инженерии, так как позволяют исследовать особенности объемной структуры многофазных композиционных материалов, в том числе трещины и поры. В химической инженерии можно исследовать потоки несмешивающихся жидкостей. Для этих целей уже в следующем году будут поставлены многополюсные сверхпроводящие вигглеры для научных центров России, Австралии, США и Германии.

Д. ф.-м. н. Н. А. Мезенцев (Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск)

Томограмма для языка

В Сибирском отделении РАН с помощью современных цифровых технологий создан уникальный архив данных по звуковому строю редких и исчезающих языков. Столь масштабные исследования, охватившие более двадцати языков, диалектов и говоров, в мировой практике еще не предпринимались

Сейчас в мире насчитывается около семи тысяч языков, многие из которых – под угрозой исчезновения. По данным ЮНЕСКО, каждые две недели умирает один язык, и если ситуация не изменится, к середине столетия число «живых» языков сократится в десять раз. Ситуация в России не менее тревожна. Из 120 языков, на которых говорят ее жители, десятки находятся на грани исчезновения, из них более тридцати – это языки коренных народов Сибири.

Крайне опасная ситуация сложилась с тубаларским языком, поскольку его носители – *тубинцы*, проживающие в разных населенных пунктах Турочакского р-на Республики Алтай, как целостная языковая единица уже не существуют. Практически перестали говорить на своем языке *чаты* (Новосибирская обл.) и *калмаки* (Кемеровская обл.). К опасной грани приблизились телеутский, шорский, чалканский, кумандинский, тофский и кетский языки.

Работу по изучению и сохранению языков малочисленных народов Сибири в Институте филологии СО РАН (Новосибирск) ведут уже давно. В 2009 г. к лингвистам присоединились специалисты из Международного томографического центра СО РАН (Новосибирск) и Института химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН (Новосибирск). За три года проекта был создан уникальный архив звукового строя редких и исчезающих языков.

В отличие от грамматики, синтаксиса или лексики, которые можно изучать по письменным источникам, изучение живой речи возможно только через носителя языка. Для каждого из 60 дикторов-добровольцев – носителей редких языков, была создана специальная программа исследований, в зависимости от степени



Чтобы выявить особенности артикуляции, диктора на несколько часов помещают в томограф. Там он, в соответствии со специально разработанной программой, выговаривает наиболее часто употребляемые слова родного языка.
МТЦ СО РАН (Новосибирск)

сохранности языка. Прежде всего она включала список слов, в которых та или иная фонема находилась в интересующей исследователей позиции. Если диктор был единственным носителем языка, участвующим в проекте, то в список включались только яркие репрезентанты фонемы.

Основная часть экспериментов проводилась на цифровом диагностическом оборудовании Международного томографического центра СО РАН: малодозной рентгеновской установке и магнито-резонансном томографе, с помощью которых были получены четкие изображения зубов, челюстей, языка, голосовых связок, гортани. Чтобы отобразить работу речевого аппарата в динамике, сотрудники МТЦ разработали уникальную программу, позволяющую производить 5–10 снимков в секунду, в шести разных проекциях. Это дало возмож-



Многие аборигенные языки Сибири находятся под угрозой исчезновения. Количество их носителей нередко исчисляется всего несколькими десятками. Например, *калмаков* – представителей тюркско-татарского субэтнуса, проживающего в нескольких селах Кемеровской области, – осталось менее 200 человек, из них только 40 говорят на родном языке. Как правило, это немолодые люди, и с их уходом язык может прекратить свое существование.
Справа – представительница калмаков Г. С. Айнагулова из с. Юрты-Константиновы Кемеровской обл., внесшая неоценимый вклад в сохранение родного языка.
Вверху – телеутки Г. Т. Тыдыкова и Т. А. Караваева из с. Беково Кемеровской обл. в лаборатории экспериментально-фонетических исследований им. В. М. Наделяева ИФЛ СО РАН перед началом проведения экспериментов

Ключевые слова: тюркские языки, Южная Сибирь, экспериментальная фонетика, консонантизм, фонема.
Key words: turkic languages, Southern Siberia, experimental phonetics, consonantism, phoneme

ность описать положение органа речи при произнесении конкретного звука, слова и даже предложения – фактически фильм о том, как производятся звуки речи.

Участниками проекта был собран колоссальный фонетический материал – более 500 цифровых рентгеновских снимков и 7,5 тыс. магниторезонансных томограмм. С его помощью сотрудники ИФЛ СО РАН



смогли описать артикуляцию более двадцати языков, диалектов и говоров: алтайского, шорского, телеутского, башкирского, хакасского, тувинского, якутского, бурятского, русского языка, языка сибирских татар, чатов, калмаков, теленгитов и др.

Полученные данные помогли исследователям не только создать архив исчезающих языков, но и приблизиться к пониманию их типологии, родства и особенностей взаимовлияния. Так, неожиданные историко-лингвистические выводы были сделаны на основании анализа артикуляционных особенностей *кумандинцев* — небольшого тюркоязычного этноса, проживающего в Северном Алтае. Согласные кумандинского языка оказались противопоставленными как краткие—долгие—долготнонеопределенные. Такая система произношения могла сформироваться в результате проживания на этой территории угров и самодийцев, представителей уральской языковой семьи, для которых также характерна слабость мускульной напряженности артикуляторного аппарата. Позже Северный Алтай был завоеван тюрками, в языке которых согласные противопоставлены как сильные—слабые—сверхслабые. Все северные алтайцы, в том числе и кумандинцы, не могли в силу своих артикуляционных особенностей, произносить сильные согласные, поэтому они стали произносить их как долгие.

Компьютерная томограмма позволяет запечатлеть положение всех органов, участвующих в создании звуков речи: языка, неба, гортани. С помощью специально разработанной программы можно настроить фиксацию артикулирующих органов

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (Конкурс междисциплинарных интеграционных проектов фундаментальных исследований 2009—2011 гг., проект № 108)

Не менее интересные результаты дало изучение халхо-монголов — аборигенов центральных районов Монголии. Их система согласных структурируется таким же тройным противопоставлением по степени напряженности: сильные—слабые—сверхслабые, что может служить свидетельством древнетюркского происхождения этого этноса.

Примеров удачного применения данных экспериментальной фонетики для реконструкции этногенетических и этнолингвистических процессов немало. Но эти данные необходимы и для чисто практических целей, например разработки алфавитов для бесписьменных языков или возрождения вымерших языков.

В истории известны случаи, когда мертвый язык был восстановлен по одним только письменным источникам. Так, в середине XX в. был возрожден и адаптирован как разговорный и официальный язык Израиля иврит, считавшийся мертвым уже 18 столетий. Помогли в этом древние тексты, которые продолжали читать и заучивать по всей Европе отцы, деды и прадеды современных



Интерпретация томограмм проводится по методике, разработанной в лаборатории экспериментально-фонетических исследований им. В. М. Наделяева ИФЛ СО РАН. В результате обработки экспериментальных данных создаются артикуляционные профили, или *томосхемы*. Их сопоставление помогает выявить общее и особенное в звуковом строе языков, принадлежащих к одной языковой семье.

Так, звук *Сь* в сагайском диалекте хакасского языка в словоформе *син «ты» (вверху)* и звук *Сь* в чатском языке в словоформе *исем «имя» (внизу)* являются переднеязычными альвеолярными глухими согласными. Однако в первом случае это сверхузкощелевой увуларизованный (от *uvula* — «небный язычок») звук, а во втором — узкощелевой неувуларизованный звук. На томосхемах это различие видно по разнице в положении языка относительно альвеол (пунктиром обозначено положение челюсти и зубов)

евреев. Другой пример — корнский, или корнуэльский, язык. Считается, что последний носитель этого древнего языка кельтов скончался в 1777 г., однако спустя два столетия Г. Дженнер и Р. Мортон Нэнс смогли возродить корнский язык по имеющимся письменным источникам, и сегодня им владеет, по разным оценкам, около 3,5 тыс. человек, а 300—400 могут бегло на нем говорить.

К. филол. н. Н. С. Уртегешев
(Институт филологии СО РАН, Новосибирск)

Литература

Наделяев В. М. Проект универсальной унифицированной фонетической транскрипции (УУФТ). М.; Л., 1960.

Селютина И. Я. Кумандинский консонантизм. Экспериментально-фонетическое исследование. Новосибирск, 1983.

Уртегешев Н. С., Селютина И. Я., Эсенбаева Г. А., Рыжикова Т. Р., Добринина А. А. Фонетические транскрипционные системы УУФТ и МФА: система соответствий // Вопросы филологии. Серия Урало-алтайские исследования, 2009. № 1, С. 100—115.



Что случилось с байкальскими губками?

Летом 2011 г. на оз. Байкал было обнаружено необычное явление: окраска некоторых представителей уникальной байкальской губки изменилась с зеленой на грязно-розовую. Выяснением возможной причины этого феномена занимаются сотрудники Лимнологического института СО РАН (Иркутск)

Необычные губки обнаружила группа дайверов во время погружений вблизи о. Ольхон: на фоне зарослей губок привычного зеленого и бледно-зеленого цвета выделялись «розовые» кусты, причем только на определенных глубинах.



Алексей Бормотов, ведущий инженер группы водолазных исследований и подводного мониторинга при лаб. ихтиологии ЛИН СО РАН, «по совместительству» – дайвер. Даже в декабре он вместе с коллегами совершает погружения на дно Байкала

Ключевые слова: Байкал, пресноводные губки
Key words: Baikal, freshwater sponge



Фото М. Файерабенда

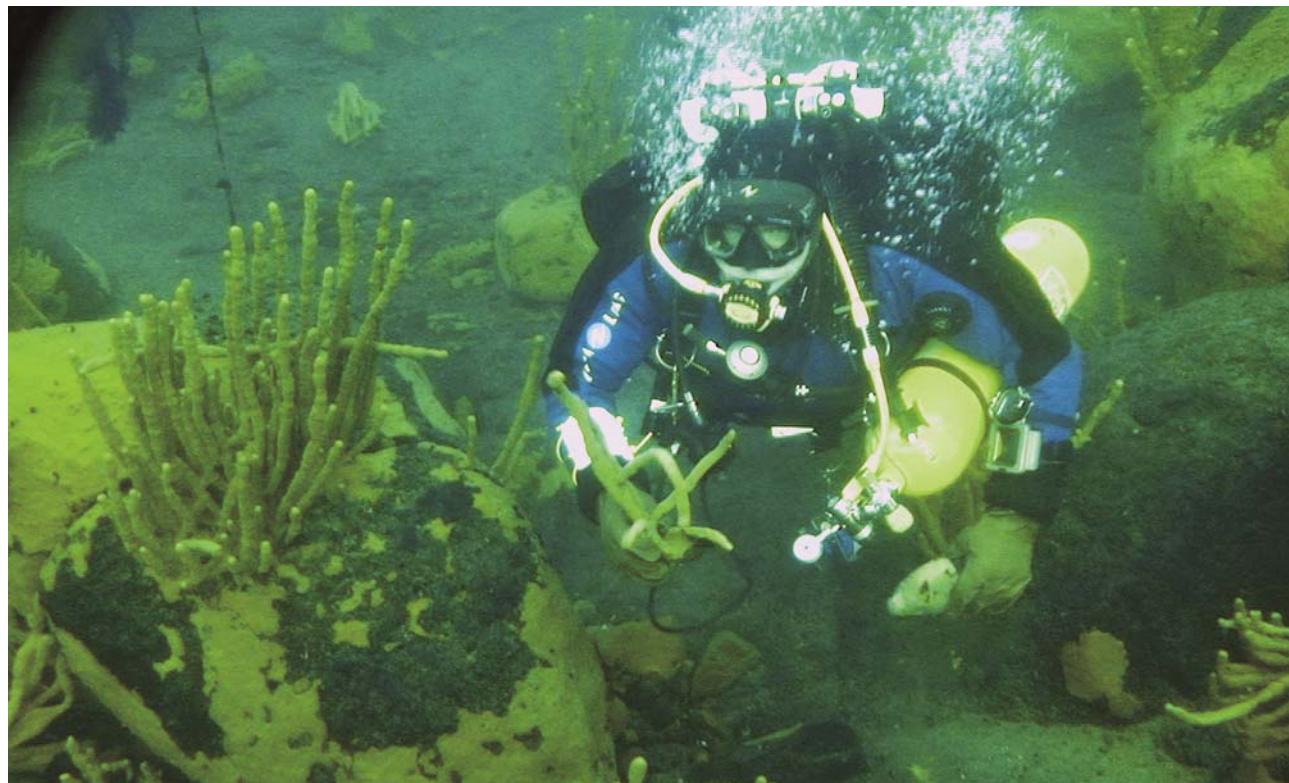
Эндемичная байкальская древовидная губка *Lubomirskia baikalensis*, чьи «стволы» могут достигать метра в высоту, иногда образует настоящие подводные «леса». Справа – губка обычного зеленого цвета, слева – измененного



Губки – одни из самых распространенных и вместе с тем самых необычных обитателей Байкала. Из-за своего внешнего вида, строения тела и окраски эти самые примитивные многоклеточные животные с кремниевым скелетом долгое время считались чем-то средним между растениями и животными.

Губки встречаются в Байкале практически повсеместно на глубинах до 600 м. Они представлены двумя семействами, но большая их часть относится к сем. *Lubomirskiidae*, обитающему только в Байкале. Корковые, шарообразные и древовидные колонии губок придают подводным ландшафтам Байкала, особенно на его западном побережье, неповторимый облик.

Окраска представителей различных видов различается, но чаще всего это оттенки зеленого цвета, иногда с розовым или фиолетовым надцветом. Зеленый цвет губке придают ее «кормильцы» – симбиотические хлорофиллсодержащие зеленые водоросли, которые живут в цитоплазме клеток ее тела



Руководитель иркутского клуба подводного плавания «БайкалТек» Геннадий Мисан сообщил о находке в Лимнологический институт СО РАН. По просьбе Игоря Ханаева, руководителя группы водолазных исследований и подводного мониторинга ЛИН, из следующей поездки дайверы привезли образцы необычной губки. На этот раз дайверы совершали погружения напротив устья р. Селенги, и там, на разных участках и на разных глубинах им встретились кусты нехарактерного для губок цвета.

Получив в свое распоряжение необычные образцы, иркутские биологи резонно предположили, что потеря цвета губками объясняется гибелью их внутриклеточных симбионтов – зеленых водорослей. Хотя предположений о причине этого явления было много – инфекция,

в том числе вирусная, неблагоприятные экологические факторы и т. д., ни одно из них не удалось подтвердить. Тревога по поводу судьбы байкальских губок и озера в целом нарастала.

Было решено изучить феномен «на месте», и в начале декабря на озеро отправилась экспедиция Лимнологического института. Она собрала новые образцы губок для более тщательного исследования, провела фото- и видеосъемку, выполнила ряд опытов. Была определена и пространственная протяженность распространения «розовых» губок, оказавшаяся достаточно большой: от п. Большие Коты до Ушканьих о-ов. Они встречались в разных местах только на определенных глубинах: 25–35, 30–45 и 45–55 м.



Эта байкальская губка *Lubomirskia baikalensis* приобрела несвойственный ей грязно-розовый цвет. Наблюдения показали, что менять окраску могут губки разных видов и возрастов



Наблюдались «розовые» губки обычно вперемешку с зелеными – как небольшими включениями, так и обширными зарослями. Изменения в окраске зафиксированы у представителей разных видов эндемичного байкальского сем. *Lubomirskiidae*. Но что особенно беспокоит, так это возможное прогрессирование явления. Во всяком случае, месяцем ранее необычная окраска губок на глубине 55 м около п. Большие Коты не наблюдалась.

По возвращении из экспедиции ученые института продолжили изучение образцов. В настоящее время проводится анализ пространственного распределения «розовых» губок с учетом всех возможных факторов, в том числе сброса сточных вод. Можно надеяться, что вскоре ответ на вопрос «почему байкальские губки утратили зеленый цвет?» наконец будет получен.

А.Е. Бормотов
(Лимнологический институт СОРАН,
Иркутск)

В публикации использованы
фото В. Короткоручко (Иркутск)



Байкальский музей: эффект присутствия

В Байкальском музее Иркутского научного центра СО РАН завершили работы по созданию новой масштабной экспозиции «Развитие жизни в процессе абиотических изменений на Земле»

Главными задачами Байкальского музея являются сбор, описание и экспонирование многочисленных коллекций, а также широкая пропаганда экологических знаний.

Тематические выставки музея постоянно реконструируются и расширяются. Так, в больших аквариумах «живой экспозиции» с их уникальной системой водоснабжения, осуществляющей забор озерной воды с глубины 500 м, сегодня содержатся десятки представителей байкальской фауны, от бычков и губок до осетра и нерпы.

Новая экспозиция более полно представляет геологическую историю байкальского региона, начиная

Байкальская экспозиция, посвященная одному из самых уникальных пресноводных водоемов планеты, начала создаваться еще в 1925 г. Затем она существовала и пополнялась в рамках Байкальской лимнологической станции АН СССР. В 1961 г. на основе экспозиции был создан Байкальский музей как подразделение Лимнологического института СО АН СССР. В 1993 г. музей стал самостоятельным научно-исследовательским учреждением СО РАН. Байкальский музей находится на берегу Байкала в п. Листвянка, в 70 км от г. Иркутска

Этот фрагмент новой экспозиции Байкальского музея посвящен процессу формирования поверхности Земли в архейский период

Фото В. Короткоручко

от архея. Посетителям предлагается «пройти сквозь время» с момента «Большого взрыва» и до наших дней, своими глазами увидеть зарождение и формирование котловины Байкала. Сделать это позволяют передовые мультимедийные технологии. Особый восторг у экскурсантов вызывают созданные сотрудниками музея компьютерные анимации, которые демонстрируются на широкоформатных экранах, создавая эффект присутствия.

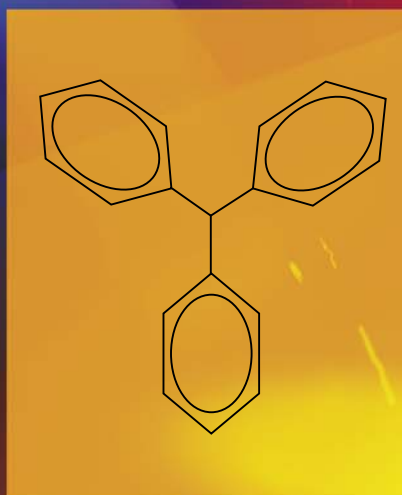
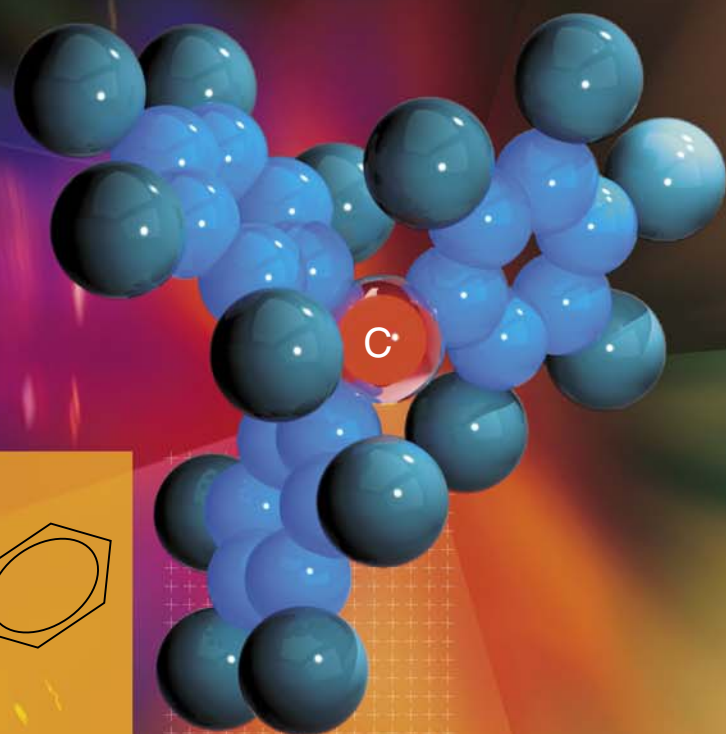
Увидеть же реальных обитателей озера в самых заповедных местах позволяют технологии слежения в режиме реального времени. Кстати сказать, с их помощью можно вести непрерывный мониторинг байкальской территории, ведь Байкальский музей – это не только просветительское учреждение, но и научное подразделение Сибирского отделения РАН.

За окном-монитором этой бревенчатой «избушки» ходят виртуальные медведи...



ТРИТИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ:

111 лет исканий и находок



Ключевые слова:
стабильные органические радикалы,
трители, ЭПР, оксиметрия,
биомедицинские приложения.
Key words: persistent organic radicals,
Trityls, ESP, oxymetry,
biomedical applications

В наши дни даже люди, весьма далекие от химии, знают, что радикал – это не только бескомпромиссный сторонник глубоких преобразований в обществе, но и химическая частица с высокой реакционной способностью. Термин «свободный радикал» можно очень часто слышать при обсуждении проблем заболеваний и старения и пользы антиоксидантов, поскольку такие активные короткоживущие частицы постоянно генерируются в нашем организме в норме и при патологии. Однако мало кто знает, что за последние несколько десятилетий химикам удалось синтезировать ряд стабильных радикалов с долгим периодом «жизни», которые позволили провести настоящую революцию в инструментальных способах исследования вещества. В частности, «эволюционные потомки» первого тритильного радикала, открытого свыше ста лет назад, сегодня начинают активно использоваться в биомедицинских технологиях



ТОРМЫШЕВ Виктор Михайлович – кандидат химических наук, руководитель группы металлокомплексного катализа Института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН (Новосибирск). Автор 64 научных публикаций



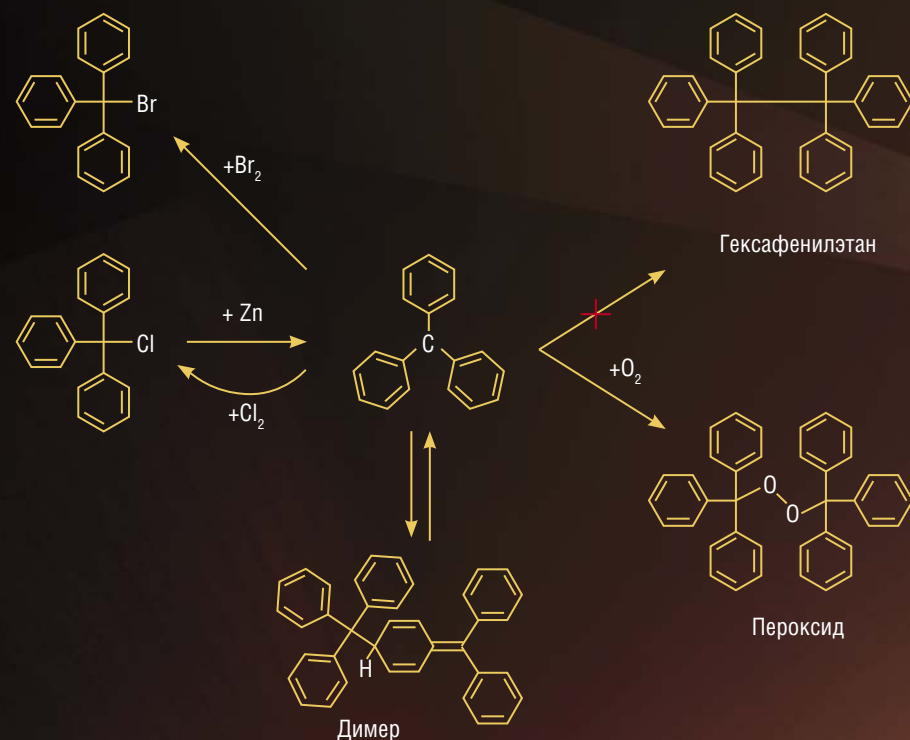
ГРИГОРЬЕВ Игорь Алексеевич – доктор химических наук, директор Института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН (Новосибирск). Автор свыше 200 научных публикаций, в том числе 16 обзоров и монографий, и 13 патентов

Когда молодой постдокторант М. Гомберг в 1897 г. вернулся в родной Мичиганский университет (Чикаго, США) после стажировки в Германии, он занялся проверкой своих идей в области органической химии, которые появились у него в ходе совместной работы с крупнейшими немецкими химиками того времени.

Гомберг поставил перед собой задачу синтеза неизвестного ранее вещества – *гексафенилэтана*, симметричного углеводорода, в котором к обоим центральным атомам углерода присоединены по три фенильных группы. Считалось, что цели можно достичь с помощью хорошо известной *реакции Вюрца* – взаимодействия активного металла с уже полученным к тому времени *трифенилметилхлоридом*. Однако, к большому удивлению ученого, вместо ожидаемого вещества неизменно получалось нечто иное (впоследствии вещество было идентифицировано как пероксидное соединение – продукт захвата атмосферного кислорода неизвестным участником реакции).

Для обеспечения чистоты эксперимента исследователь полностью устранил «кислородную помеху». Однако опыты, проводимые в инертной атмосфере, принесли новые сюрпризы. Вопреки прогнозу, полученный продукт оказался чрезвычайно реакционноспособным и охотно реагировал с кислородом и галогенами. Так, в реакции с хлором получался исходный трифенилметилхлорид.

Убедившись в том, что столь странные результаты не являются следствием процедурных ошибок, ученый пришел к парадоксальному выводу: он получил ранее неизвестную форму органического вещества с необычным трехвалентным состоянием углерода. Не «целую» молекулу, а *радикал* – обломок молекулы с разорванной химической связью и, соответственно,



Открытый Гомбергом органический свободный радикал трифенилметил $C_{19}H_{15}$ в растворе существует в состоянии динамического равновесия со своим димером. Он легко реагирует с галогенами и кислородом, образуя, соответственно, галогениды и пероксид

с неспаренным электроном. Это открытие полностью противоречило устоявшимся взглядам на строение органических соединений, согласно которым органический углерод всегда должен быть четырехвалентным, а любые другие формы «не существуют в природе» и поэтому не заслуживают рассмотрения.

Тем не менее Гомберг опубликовал результаты своих исследований в статье (Gomberg, 1900), которая вызвала необычайный интерес и нашла быстрое признание у научного сообщества. Фактически этой работой было заложено новое направление, посвященное химии (и спектроскопии) органических радикалов. Открытый радикал был отнесен к категории *тримильных*, а автор открытия получил почетный титул «основателя химии органических свободных радикалов».

Казанский приоритет

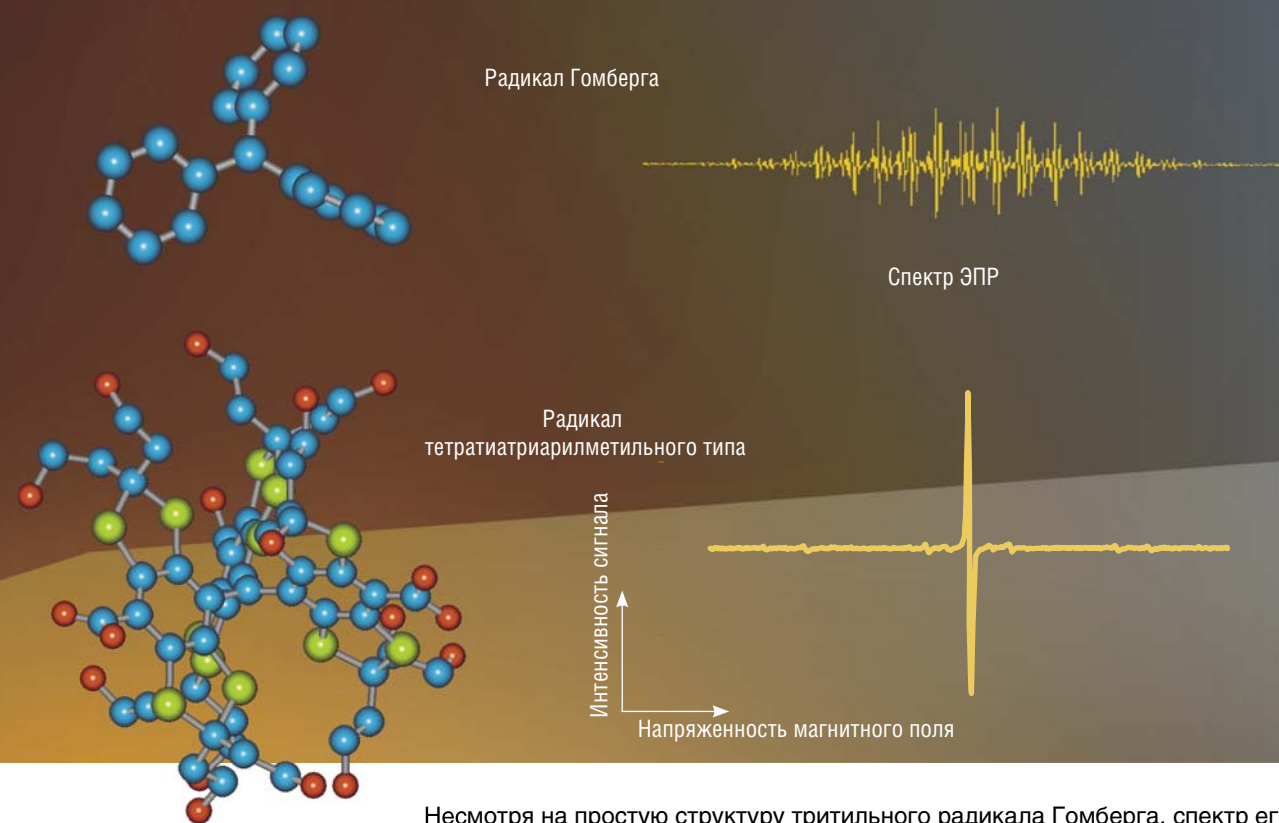
Дальнейший ход событий показал, что радикалы являются «химической нормой», а отнюдь не редкостью. Они принимают участие в очень многих превращениях, от многотоннажного органического синтеза до метаболических процессов, лежащих в основе дыхания растений и животных или трансформации лекарственных препаратов внутри организма. Даже молекулярный кислород – вещество, без которого немислима жизнь, – является радикалом.

Однако увидеть присутствие радикалов совсем непросто. Как правило, свободные радикалы (за рядом

исключений, к числу которых относится и кислород) обладают крайне высокой реакционной способностью – и, следовательно, малыми временами жизни. Поэтому традиционные методы химического анализа непригодны для их обнаружения и уж тем более для установления их строения.

Найти свойственный всем свободным радикалам признак помог случай. В июне 1941 г. молодой научный сотрудник Казанского государственного университета Е. К. Завойский в солях некоторых металлов впервые наблюдает явление *электронного парамагнитного резонанса* (ЭПР). Выяснилось, что все дело в парамагнетизме ионов этих металлов, который обусловлен наличием неспаренных электронов. Если образец поместить в магнитное поле, он обнаруживает способность к резонансному поглощению электромагнитного излучения, что приводит к появлению характерного для него спектра ЭПР.

«Явление электронного парамагнитного резонанса» было внесено в Государственный Реестр научных открытий СССР 12 июля 1944 г. С этой даты и ведется отсчет одного из важнейших событий в физике XX в. – открытие ЭПР как явления и метода спектроскопического анализа. Появление нового метода привело к резкому ускорению научного поиска и способствовало появлению принципиально новых парамагнитных материалов на основе органических радикалов, которым удалось придать необычайно высокую, практически безграничную во времени «живучесть». К их числу в первую



● углерод
● кислород
● сера
Атомы водорода не показаны

Несмотря на простую структуру тритильного радикала Гомберга, спектр его электронно-парамагнитного резонанса весьма сложен. Это вызвано главным образом взаимодействием магнитного момента неспаренного электрона с ядерными магнитными моментами окружающих атомов водорода 1H . Спектральная же картина устойчивого радикала тетраатриарилметильного типа, специально сконструированного для использования в качестве спинового зонда, напротив, предельно проста – спектр вырожден в синглет, а сигнал имеет высокую интенсивность

очередь нужно отнести стабильные нитроксильные радикалы, традиционно изучаемые в Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН и являющиеся его своеобразной «визитной карточкой»*.

Просто – о сложном

Но какой же оказалась судьба трифенилметила – родоначальника тримильных радикалов? На первый взгляд она весьма завидна, так как на долгое время этот простейший из тримильных стал излюбленным и весьма полезным модельным объектом многочисленных фундаментальных исследований в области спектроскопии и химической физики. Однако до практических приложений долгое время дело не доходило по двум причинам. Радикал этот не очень устойчив: длительность его жизни обычно не превышает секунды. Кроме того,

* Подробнее о нитроксильных радикалах – в статье В. А. Резникова на с. 58–67.

весьма сложная структура его спектра ЭПР препятствует использованию этого радикала в качестве полезного на практике спинового зонда.

Задачу упрощения вида спектра и придания радикалам высокой устойчивости удалось решить химикам норвежской компании *Nycomed Imaging*, открывшим в конце прошлого века тримильные нового типа, в состав которых входит сера (*тетраатриарилметилы*).

Эти вещества обладают прекрасной растворимостью в воде, устойчивы к действию большинства окислителей и восстановителей, а в спектре ЭПР «демонстрируют» один-единственный, или как принято говорить, *синглетный* сигнал. Будучи крайне узким и поэтому весьма интенсивным, сигнал от этих радикалов обладает способностью «чувствовать» присутствие других парамагнитных веществ в растворе. Их влияние приводит к уширению линии, что позволяет судить о концентрации примеси. В случае кислорода взаимодействие носит обратимый характер: сигнал сужается при удалении кислорода и вновь расширяется при насыщении раствора кислородом. Сочетание этих качеств имеет особую



Водный раствор тетраатриарилметильного радикала № I под кодовым наименованием «Finland Trityl», синтезированного в НИОХ СО РАН, имеет глубокий зеленый цвет, свидетельствующий о чистоте образца. В молекуле этого вещества все 36 ковалентно связанных атомов водорода представлены изотопом дейтерия. Ядерный магнитный момент дейтерия значительно ниже ядерного момента протона – это обстоятельство дает эффект резкого сужения сигнала в спектре ЭПР

ценность при использовании тетраатриарилметильных радикалов в качестве спиновых зондов в биологических и медицинских исследованиях.

В списке потенциально возможных приложений особенно выделяются методы регистрации пространственного распределения кислорода в живых организмах и материалах биологического происхождения – *трехмерная оксиметрия* на основе ЭПР спектроскопии высокого разрешения. Для таких объектов выдвигается дополнительное ограничение: парамагнитные добавки должны быть нетоксичными. Задача эта имеет прямое отношение к диагностике ряда опасных заболеваний, течение которых меняет картину распределения кислорода.

«Трехмерный» кислород

Для реализации этих программ необходимо, чтобы новые парамагнитные материалы были доступны как для фундаментальной науки, так и для прикладных работ. Но это требование не выполнялось, материалы были недоступны. Именно тогда Новосибирский институт органической химии СО РАН приступил к разработке методов синтеза и изучению свойств устойчивых тритильных радикалов разнообразных типов.

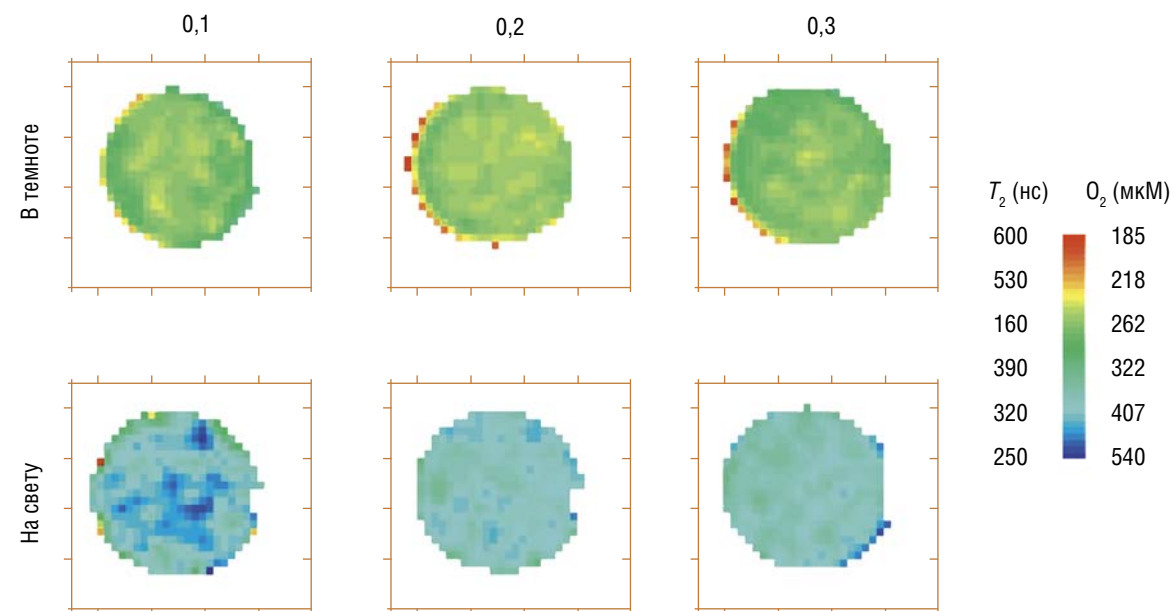
Как правило, такой синтез проводится в несколько стадий, каждую из которых можно осуществить разными способами. И за последнее десятилетие новосибирским ученым удалось определить основные пути синтеза радикалов и оптимизировать все стадии химической трансформации. Были разработаны методики, позволяющие получать радикалы в лабораторном масштабе (десятки граммов), которые отличаются простотой проведения и очистки конечных продуктов.

Синтезированные в институте радикалы тетраатриарилметильного типа демонстрируют высокую устойчивость к большому кругу восстановителей и ферментов. Спектр ЭПР этих радикалов характеризуется синглетным сигналом чрезвычайно малой ширины. Это обстоятельство обеспечивает резкое увеличение чувствительности и разрешения – параметров, играющих ключевую роль в трехмерной оксиметрии биологических объектов.

Будучи полярными и хорошо растворимыми в воде веществами, тритильные радикалы существенно различаются по способности к связыванию с белками и липидами. Так, радикал типа I, впервые синтезированный исследователями *Nycomed*, обладает сравнительно высокой склонностью к образованию связанных состояний с высокомолекулярными биополимерами и поэтому характеризуется более высокой токсичностью. Это обстоятельство препятствует его широкому применению в экспериментах непосредственно на теплокровных организмах, однако не создает затруднений для исследований в клеточных культурах или применительно к микроорганизмам.

Недавно новосибирские исследователи совместно с биофизиками из института *Technion* (Хайфа, Израиль) разработали новую методологию построения образа трехмерного распределения кислорода, генерируемого живыми клетками цианобактерий. При этом использовался один из методов импульсной ЭПР-спектроскопии, которым определяется характерное время спин-спиновой релаксации. Такие измерения можно проводить не только для всего образца в целом, но и для любого его участка с высоким пространственным разрешением (не хуже 0,1 мм). Просканировав весь объект, можно получить трехмерную картину распределения в нем растворенного кислорода.

Уровень плоскости «среза» (мм) ото дна сосуда:

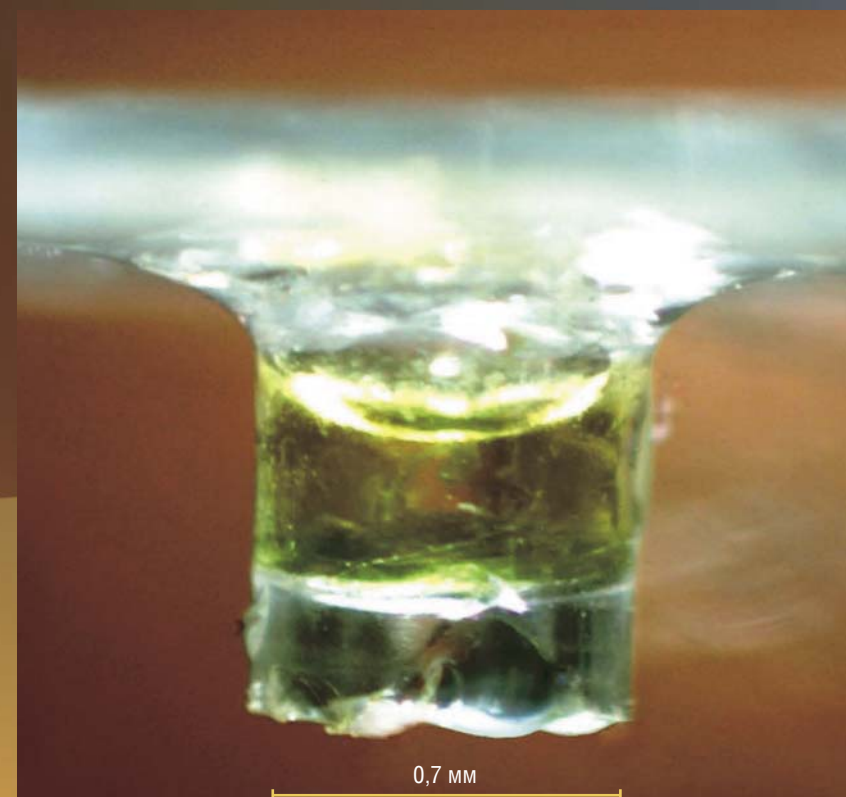


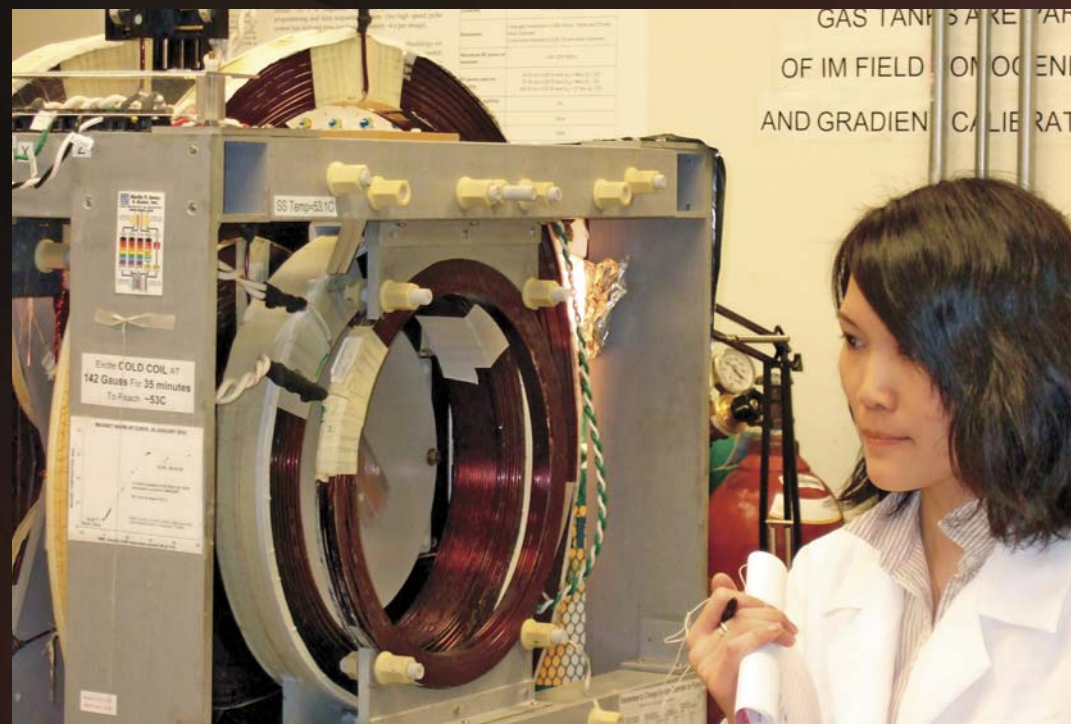
Этот микрореактор открытого типа содержит водный раствор тритильного радикала типа I, в котором находится суспензия сине-зеленых водорослей – фотосинтезирующих цианобактерий.

О фотосинтетической деятельности этих организмов, сопровождающейся выделением кислорода, можно судить по горизонтальным сечениям 3D-образов распределения кислорода в реакторе (*вверху*). В темновом режиме концентрация кислорода почти одинакова по всему объему реактора и приблизительно соответствует природной норме – состоянию насыщения атмосферным воздухом.

При освещении сосуда фотосинтетическая деятельность цианобактерий приводит к росту концентрации кислорода и неравномерному его распределению по объему.

По: (Halevy et al., 2010)





Новый инструментарий, основанный на использовании спектроскопии ЭПР, обладает высокой чувствительностью по отношению к кислороду – порядка 1 мкМ. Он является удачным дополнением к ныне существующим методикам, базирующимся на потенциометрических измерениях, эффектах флуоресценции и фосфоресценции.

Тритил для оксиметрии *in vivo*

В этом месте, замыкая своеобразный круг, наш рассказ возвращается в исходную географическую точку. В стенах Университета Чикаго в рамках междисциплинарной программы, выполняемой с участием НИОХ СО РАН при поддержке Национального института здоровья США, сегодня проводится блок медико-диагностических исследований при использовании еще одного тритильного радикала – типа II.

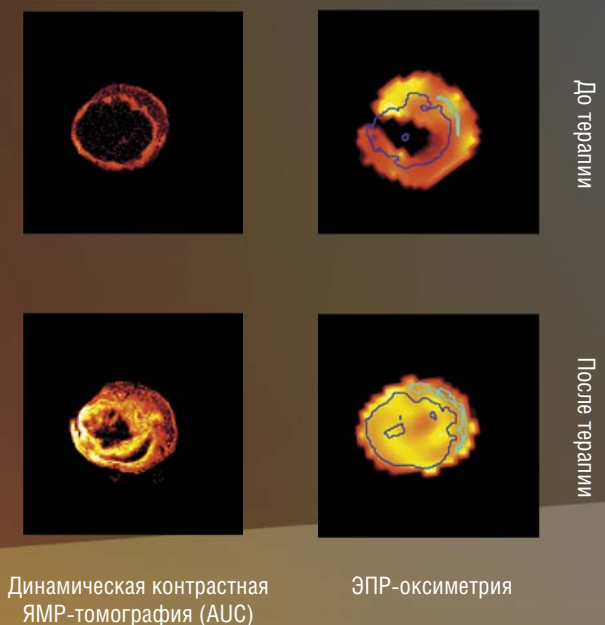
В отличие от радикала типа I, этот сильнополярный тритил оказался нетоксичен в опытах с теплокровными животными. Это обстоятельство оказалось очень важным для биомедицинских исследований злокачественных новообразований, характерной чертой которых, как известно, является внутриопухолевая гипоксия (пониженная концентрация кислорода), положительно связанная с ростом опухоли. Поэтому на основе безопасного для живого организма тритила типа

II началась разработка инструментального диагностического метода для определения области локализации злокачественных опухолей во время курса лечения средствами химио- и радиотерапии.

В качестве терапевтического средства воздействия на опухоль была выбрана радиационно-индуцируемая генная терапия – новое направление, сочетающее высокую эффективность с направленным воздействием на пораженные участки. Суть этой терапии в том, что генетически модифицированный аденовирусный вектор вызывает в инфицированных клетках экспрессию гена, приводящего к наработке α -фактора некроза раковых тканей. Кроме того, α -фактор обладает ярко выраженным *антивазкулярным эффектом*, т.е. способностью разрушать кровеносные сосуды, питающие опухоль. А поскольку деятельность вектора «запускается» облучением раковых клеток значительной дозой радиации, эффект радиационной терапии подкрепляется уменьшением кровоснабжения опухолевых участков.

Использование чувствительного к концентрации кислорода тритила II позволяет контролировать ход лечения путем генерации трехмерных образов распределения кислорода и их последующего анализа. Предлагаемая методика может сочетаться с традиционными методами магниторезонансной томографии.

Новый подход был апробирован на лабораторных тимус-эктомированных мышах с раком простаты.



Животные были обследованы по «радикальной» методике, после чего половина из них была подвергнута комплексной генно-радиационной терапии. Через три дня были вновь сняты трехмерные картины распределения концентрации кислорода в области простаты у особей из экспериментальной и контрольной групп.

Судя по этим данным, у мышей, подвергавшихся терапевтической процедуре, произошло видимое сокращение размеров опухоли. С помощью ЭПР-контроля удалось заметить и то обстоятельство, что антивазкулярный эффект, первоначально вызываемый действием аденовирусного вектора, по мере уменьшения опухоли исчезает, и кровоснабжение анализируемого участка в конечном итоге заметно усиливается.

Тритильные радикалы прошли долгий путь от открытия до применения в качестве кислород-чувствительного зонда в биомедицинской диагностике. И разумеется, круг возможных применений этих уникальных соединений далеко не исчерпывается исследованиями в области 3D-оксиметрии высокого разрешения. Например, они оказались весьма полезными в исследованиях особенностей диффузии в микрогетерогенных системах, определении пространственной структуры биополимеров, выявлении факторов и глубины стресса у культурных и дикорастущих растений.

В программе исследований НИОХ СО РАН особое место занимают радикалы, характеризующиеся

* Подробнее – в статье В. А. Резникова на с. 58–67.

В Университете Чикаго были проведены сравнительные исследования насыщенности кислородом биологических тканей с помощью традиционных методов ядерного магнитного резонанса и новым методом ЭПР-оксиметрии, основанном на использовании тритильного радикала. Слева – измеренные разными методами наиболее информативные сечения трехмерных образов распределения концентрации кислорода в области простаты у больных раком лабораторных мышей, показывающие эффективность комплексной генно-радиационной терапии

отчетливо детектируемым откликом спектра ЭПР на изменение кислотности среды – это так называемые рН-чувствительные спиновые зонды*. В последние годы сотрудниками института разработаны подходы к синтезу радикалов нитроксильного ряда, способных обеспечить надежное и высокочувствительное зондирование кислотности среды в широком диапазоне. Накопленный в институте опыт по дизайну нитроксильных рН-зондов разумно перенести на тритилы.

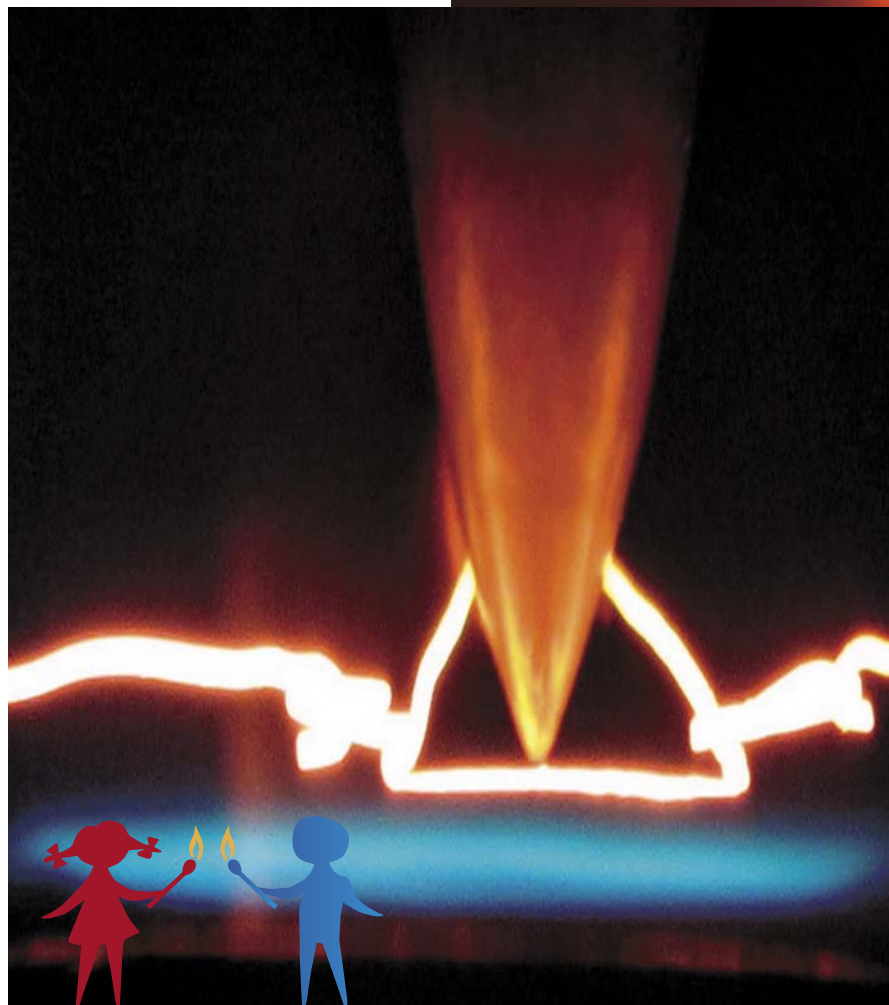
Важность этих работ в том, что с помощью подобных соединений можно будет регистрировать очень малые изменения кислотности среды в значимом для медицины и биологии диапазоне (рН 6,5–7,5). Возможность локализации в живом организме участков с аномальными параметрами кислотности даст основу для надежно выявления разнообразных патологий.

Литература

Григорьев И. А., Полюенко Ю. Ф., Войнов М. А. рН-чувствительные нитроксильные радикалы: структурные требования, проблемы молекулярного дизайна и синтетические подходы // *Химия ароматических, гетероциклических и природных соединений (НИОХ СО РАН 1958–2008 гг.)*. Новосибирск, 2009. С. 501–535.

Gomberg M. An instance of trivalent carbon: triphenylmethyl // *J. Am. Chem. Soc.* 1900. V. 22. № 11. P. 757–771.

Halevy R., Tormyshev V., Blank A. Microimaging of Oxygen Concentration near Live Photosynthetic Cells by Electron Spin Resonance // *Biophysical Journal*. 2010. V. 99. P. 971–978.



По следам

С процессом горения люди знакомы с незапамятных времен. Первобытные люди начали пользоваться огнем более полумиллиона лет назад, а сегодня свыше 85 % потребляемой в мире энергии производится за счет горения. Однако и качественно, и, особенно, количественно этот процесс, складывающийся из тысяч разнообразных химических реакций, изучен хуже, чем многие другие природные явления. И связано это не с отсутствием интереса ученых или недостаточностью прикладываемых усилий, но со сложностью самого процесса

Ключевые слова: структура пламени, химия горения, молекулярно пучковая масс-спектрометрия, фосфорорганические соединения, ингибирование пламен.
Key words: flame structure, combustion chemistry, molecular beam mass spectrometry, organophosphorus compounds, flame inhibition

«Явления, наблюдающиеся при горении свечи, таковы, что нет ни одного закона природы, который при этом не был бы так или иначе затронут».
 М. Фарадей, «Химическая история свечи» (1860)

Кардинальная задача науки о горении – научиться предсказывать процессы, протекающие в камерах сгорания двигателей автомобилей, летательных аппаратов, в печах и котлах тепловых электростанций и т.д.; главная цель – найти оптимальные условия, при которых энергия будет выделяться с максимальной эффективностью и с минимальным выбросом вредных продуктов сгорания. Для этого необходимо знать *химию горения*, т.е. механизм



КОРОБЕЙНИЧЕВ Олег Павлович – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химической кинетики и горения СО РАН (Новосибирск). Награжден медалью «Изобретатель СССР». Автор и соавтор более 250 научных публикаций, 2 изобретений и 2 патентов



ШМАКОВ Андрей Геннадьевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией кинетики процессов горения Института химической кинетики и горения СО РАН (Новосибирск). Автор и соавтор 115 научных публикаций и 2 патентов

ПРОМЕТЕЯ

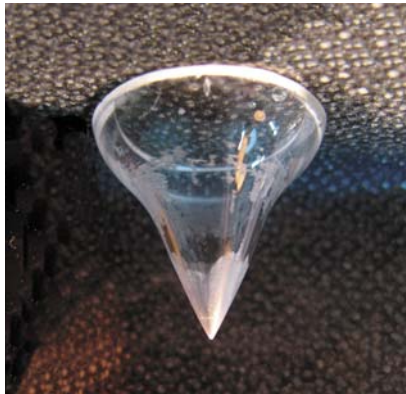
и кинетику протекающих при горении химических реакций на молекулярном уровне.

Важность таких исследований объясняется и тем, что в пламени углеводородов протекают тысячи реакций с участием сотен различных молекул и атомов. Главные из них – реакции с участием активных частиц, таких как свободные радикалы, которые идут значительно быстрее, чем реакции между молекулами стабильных соединений.

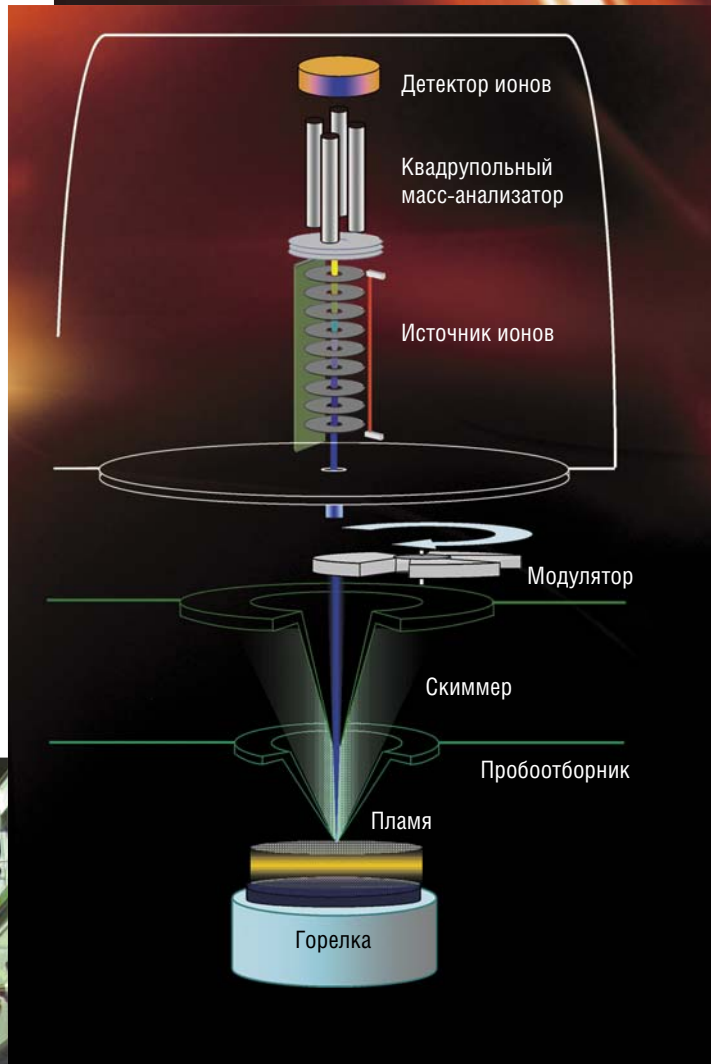
Доминирующую роль при горении и взрыве играют цепные разветвленные реакции с участием активных частиц, за открытие которых российский академик Н.Н. Семенов и английский ученый С. Хиншельвуд получили в 1962 г. Нобелевскую премию по химии. Так, при горении обычного топлива или взрыве во-

дород-кислородной смеси определяющей является реакция разветвления цепи, при которой из одной активной частицы (атома водорода) образуются две: $H + O_2 = OH + O$. Отличительной особенностью таких реакций является лавинообразное появление активных частиц, результатом чего служит массовое превращение исходных веществ в конечные продукты горения (аналогичные реакции протекают в атомном реакторе, где роль активных частиц играют нейтроны).

Результаты исследования тепловой и химической структуры пламени, пространственного распределения концентраций молекул, атомов и свободных радикалов, а также температуры в зоне горения используют для создания моделей, которые могут предсказывать и оптимизировать этот важнейший процесс.



В ИХКГ СО РАН создано уже три поколения уникальных установок для молекулярно-пучкового масс-спектрометрического зондирования пламен в широком диапазоне давлений. Внизу – установка для зондирования пламен, стабилизированных на горелке при давлении 30—760 мм рт. ст.



В установке для молекулярно-пучкового масс-спектрометрического зондирования пламен (вверху) источник пламени (горелка или горящий образец) перемещается относительно пробоотборника с помощью шагового двигателя, что позволяет отбирать пробу из разных зон горения. В качестве пробоотборника чаще всего используют кварцевый конус-зонд с отверстием на вершине тоньше человеческого волоса (вверху слева). Он работает как сопло, где проба расширяется, образуя сверхзвуковую струю. При расширении в зонде проба замораживается: температура за несколько микросекунд падает почти до абсолютного нуля и химические реакции прекращаются. Из сверхзвуковой струи другой конус (скиммер) «вырезает» ее центральную часть. Этот молекулярный пучок попадает в ионный источник квадрупольного масс-спектрометра, где и ионизируется



Кварцевый зонд



Микротермопара

В уникальной установке ИХКГ СО РАН, предназначенной для исследования структуры пламен энергетических материалов при давлениях 1–100 атм, горящий образец топлива перемещается по направлению к зонду со скоростью, превышающей скорость самого горения. В результате зонд производит отбор проб из всех зон горения, включая зону, непосредственно прилегающую к поверхности горения. Отбор проб и регистрация их масс-спектров ведется синхронно с видеосъемкой пробоотборника и горящего образца. На основе этих данных и определяют структуру пламени.

На одном из кадров видеосъемки (слева) показан момент контакта зонда с поверхностью горения образца; справа – выход на поверхность горения микротермопары с диаметром сая 20 мкм, предварительно запрессованной в образец

Молекулярный портрет пламени

Сегодня наиболее универсальным методом, применяемым для исследования химической структуры пламен, является зондовая молекулярно-пучковая масс-спектрометрия. С помощью этого метода можно отбирать пробу из пламени, идентифицировать в ней все соединения, включая активные частицы, измерять их концентрацию и пространственное распределение. Это – далеко не простая задача ввиду большой активности частиц и узости зон химических реакций, протекающих в пламени (ширина последних при обычном атмосферном давлении не превышает 1 мм, а при высоком может уменьшаться на один-два порядка).

В настоящее время установки для молекулярно-пучкового масс-спектрометрического зондирования пламен имеются всего в 13 лабораториях мира. Учеными новосибирского Института химической кинетики и горения (ИХКГ СО РАН) совместно с инженерами Конструкторско-технологического института научного приборостроения СО РАН было создано уже три поко-

ления подобных устройств.

Первое отличие сибирских установок для молекулярно-пучкового масс-спектрометрического зондирования пламен от аналогичных зарубежных состоит в модернизированном ионном источнике. Дело в том, что для идентификации ионов, образовавшихся только из активных частиц, последние нужно бомбардировать электронами с энергией, близкой к потенциалу ионизации атомов и радикалов. В этом случае образование аналогичных ионов из стабильных частиц не происходит. При этом ионизирующие электроны должны иметь очень малый разброс по энергии ($\pm 0,2$ эВ), в зарубежных же ионных источниках разброс по энергиям составляет несколько электрон-вольт.

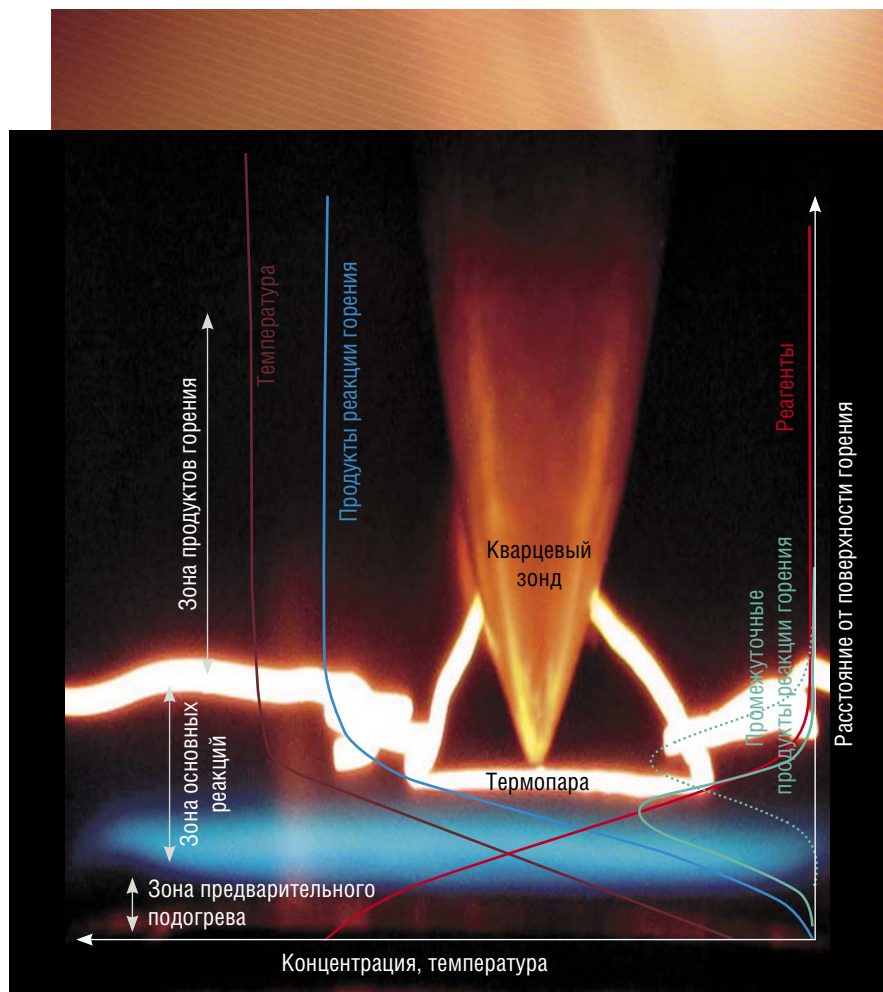
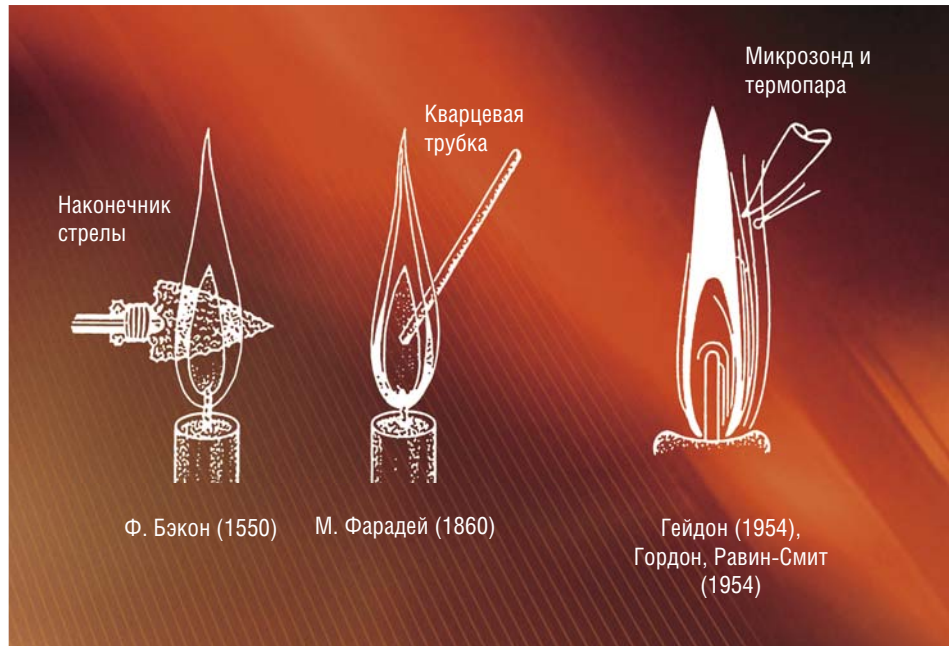
Второе отличие – использование кварцевых пробоотборников с очень тонкими стенками (до 0,1 мм), толщина которых почти на порядок меньше, чем у зарубежных аналогов. Благодаря этому удается значительно уменьшить тепловые возмущения, вносимые зондом.

Наконец, отечественные установки отличаются

Научное исследование процессов горения началось 400 лет назад с опытов английского философа и ученого Ф. Бэкона (1550), который зондировал пламя свечи с помощью наконечника стрелы. Ученый обнаружил, что черный налет сажи образуется на нем только там, где пламя имеет яркий желтый цвет.

Следующий шаг в изучении структуры пламени был сделан через 250 лет английским исследователем М. Фарадеем. Отобрав пробу из темной зоны пламени с помощью керамической трубочки, он показал, что там находятся пары воска. В своей книге «Химическая история свечи» (1860) Фарадей впервые описал многообразие физических и химических явлений, лежащих в основе процесса горения. Наконец, в середине прошлого века с помощью кварцевого микрозонда удалось точно измерить состав стабильных продуктов горения, а с помощью термопары – температуру во всех зонах пламени свечи (Гейдон, 1954; Гордон, Равин-Смит, 1954).
По: (Fristrom, 1995)

Совмещение фотографии пламени с графиком температуры, а также концентраций реагентов, промежуточных и конечных продуктов реакций горения, полученных с помощью молекулярно-пучкового масс-спектрометрического зондирования, позволяет наглядно представить три основные зоны пламени: зону предварительного подогрева реагентов, где реакции не происходят; зону основных химических реакций и зону, где присутствуют конечные продукты реакций, протекающих при горении



ся более широким диапазоном рабочих давлений. Как правило, зарубежные установки позволяют изучать структуру пламени только при низком давлении (около 30 мм рт. ст.). Однако в реальных печах и двигателях горение происходит при давлении 1 атм (760 мм рт. ст.) и выше. Поэтому одна из установок ИХКГ позволяет изучать структуру стабилизированных на горелках пламен в диапазоне давлений от 1 до 10 атм, другая же, абсолютно уникальная, – при давлениях от 1 до 100 атм!

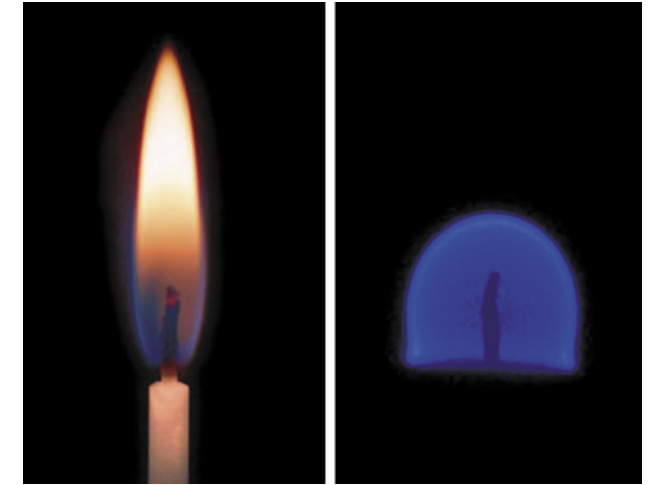
С помощью таких установок можно также изучать кинетику пиролиза в условиях высоких температур и высоких скоростей нагрева, а также быстропротекающие процессы. Это важно для изучения пламен конденсированных систем, таких как уголь, древесина, полимеры, а также энергетические материалы для ракетных двигателей.

Очищение огнем

Во второй половине XX в. процесс горения стали использовать для уничтожения токсичных химических отходов и других опасных веществ, в том числе химического оружия. В программе США по уничтожению химического оружия технология сжигания была принята в качестве базовой, в России же она использовалась в передвижном комплексе КУАСИ, предназначенном для уничтожения аварийных химических боеприпасов в полевых условиях.

Первый американский экспериментальный завод по уничтожению химического оружия с помощью сжигания был построен на пустынном тихоокеанском атолле Джонстон, расположенном к юго-востоку от Гавайев. Вскоре в прибрежных водах, омывающих атолл, были обнаружены токсичные вещества, источником которых мог являться завод. Обеспокоенность общественности привела к тому, что работы на атолле были приостановлены. Чтобы убедиться в безопасности подобной технологии уничтожения химического оружия, требовалось провести серию исследовательских работ, детально изучив химические процессы, происходящие в печах.

В России подобное направление исследований успешно развивалось, и в 1991 г. в лабораторию кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН обратились российские специалисты по уничтожению химического оружия. Они предложили изучить процесс сжигания в метано-воздушном пламени фосфорорганических соединений. Хотя большая часть этих соединений не является отравляющими веществами в прямом смысле этого слова (высокотоксичными являются лишь их отдельные фторированные представители), благодаря структурному сходству их можно использовать в качестве имитаторов боевых отравляющих веществ, в первую



Причина различий в форме и цвете пламени свечи на земле (слева) и на Международной космической станции (справа) заключается в отсутствии конвекции в невесомости.

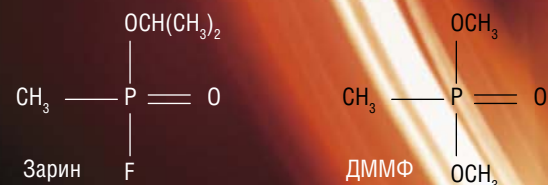
В условиях гравитации горячие и благодаря этому легкие продукты горения (углекислый газ, пары воды и сажа), поднимаясь вверх, увлекают за собой продукты пиролиза парафина, из которого сделана свеча, и перемешиваются с ними. Окружающий холодный воздух, содержащий кислород, подступает к основанию пламени, поддерживая процесс горения. Благодаря конвекции горение свечи интенсифицируется, но из-за высокой скорости потока реагирующих газов – горючего и окислителя – на кончике и на краях конуса пламени появляются непрогоревшие частицы сажи. Эти частицы излучают желтый и оранжевый свет, а сама пламя имеет продолговатую форму.

В условиях невесомости, где конвективные потоки отсутствуют, горение определяется более медленным процессом – молекулярной диффузией. По этой причине, очевидно, происходит не образование сажи, а полное окисление паров парафина до конечных продуктов горения. Пламя в таких условиях имеет более низкую температуру, о чем свидетельствует его голубой цвет; форма пламени близка к сферической.

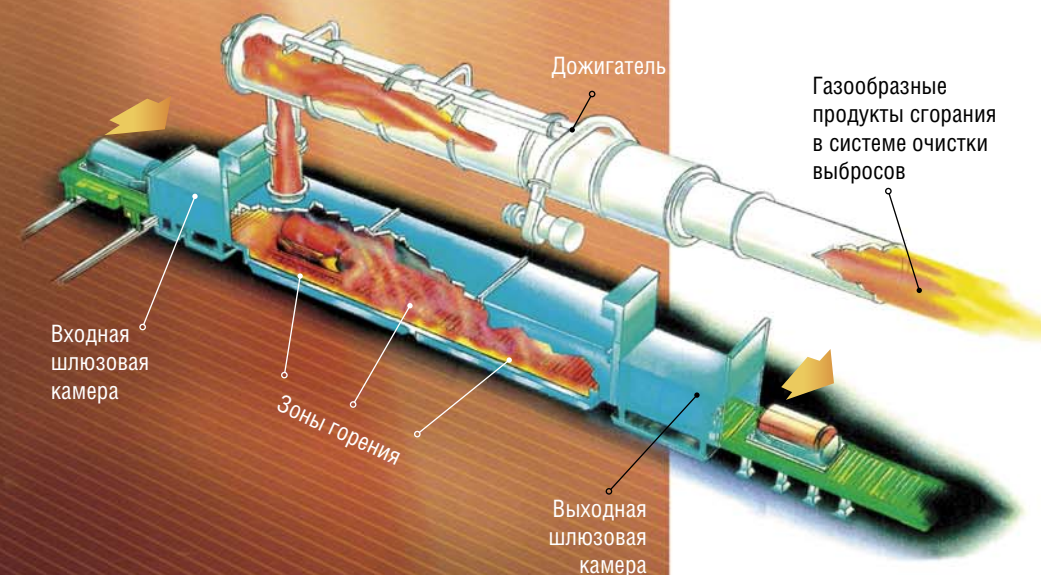
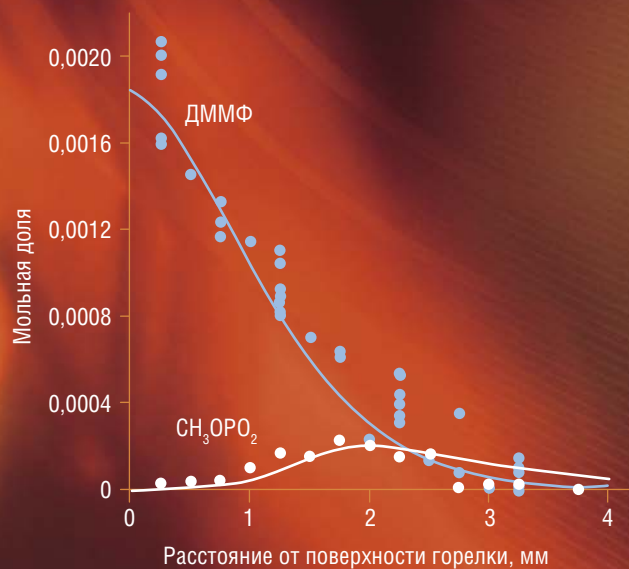
Фото NASA, <http://exploration.nasa.gov>

очередь нервно-паралитического газа зарина.

В 1993 г. работой новосибирских ученых заинтересовались американские специалисты, вовлеченные в исследовательскую программу по обоснованию технологии уничтожения химического оружия сжиганием. В результате российские химики включились в реализацию этой программы наравне с американской командой. Эта работа, длившаяся в течение четырех



По своей структуре диметилметилфосфонат (ДММФ) схож с боевым газом зарин, поэтому его используют в исследованиях в качестве имитатора химического оружия. На основе экспериментов по сжиганию ДММФ и моделирования структуры пламени российско-американская исследовательская команда описала кинетический механизм горения, насчитывающий 202 реакции с участием 43 содержащих фосфор веществ. Экспериментальные данные показали хорошее согласование с расчетными (справа). По: (Korobeinichev et al., 2000)



лет, позволила решить две важные задачи.

Во-первых, была усовершенствована установка для зондирования пламен, с помощью которой стало возможным детектировать атомы и радикалы в пламенах. Во-вторых, удалось идентифицировать ключевые фосфорсодержащие молекулы и радикалы в водородных и углеводородных пламенах, содержащих добавки имитаторов боевых отравляющих веществ, и изучить структуру этих пламен.

В результате исследователи смогли описать химический механизм сжигания фосфорорганических соединений, на основе этого была создана трехмерная газодинамическая модель сжигания боевых отравляющих веществ. Модель, успешно проверенная на двух американских заводах по уничтожению химического оружия, подтвердила безопасность методики. Деятельность завода на атолле Джонстон была в конечном итоге возобновлена*.

Но самым главным результатом этих работ для новосибирских ученых стало «попутное» открытие чрезвычайно интересного явления. Суть его заключается в том, что фосфорорганические соединения могут быть как *ингибиторами* («замедлителями»), так и *промоторами* («ускорителями») горения горючих смесей, что зависит от вида горючего и величины давления. Это открытие послужило мощным толчком к дальнейшему развитию работ по химии горения фосфорорганических соединений.

* Американский завод на атолле Джонстон полностью прекратил работу в 2003 г. после уничтожения всех хранившихся на нем запасов боевых отравляющих веществ

Ингибиторы пламени

Понимание того, как работают фосфорсодержащие ингибиторы, было бы невозможным без знания детального механизма их превращения в пламенах, который был изучен совместно с американскими коллегами. Оказалось, что ингибирующее влияние этих соединений связано с тем, что газообразные продукты их горения – окислы фосфора и оксикислоты (PO, PO₂, НОРО и др.) – в пламени вступают в реакции с атомами водорода и гидроксильными радикалами, в результате чего происходит их рекомбинация с образованием молекул воды.

Другими словами, оксиды фосфора являются катализаторами реакции рекомбинации активных центров в пламени, благодаря которым протекает самоподдерживающийся процесс горения. При этом сами фосфорорганические соединения реагируют с атомами и радикалами обратимым образом, поэтому эффективность таких ингибиторов очень высока. Одна молекула фосфорсодержащего ингибитора за время пребывания в зоне горения приводит к рекомбинации десятков, сотен, а возможно, и тысяч атомов водорода и гидроксильных радикалов!

Моделирование горения фосфорорганических соединений позволило выявить важную закономерность – строение молекулы такого ингибитора не имеет значения, а его эффективность главным образом определяется наличием атома фосфора в его структуре. Этот вывод позволил расширить круг фосфорорганических соединений, которые потенциально могли бы

быть использованы как ингибиторы и пламегасители. Для практического применения ингибиторы пламени должны удовлетворять целому ряду параметров: иметь высокую летучесть, стабильность к действию кислорода и паров воды, низкую токсичность и совместимость с различными конструкционными материалами, а также должны быть сами негорючими.

В ИХКГ на эту роль было опробовано свыше трех десятков различных фосфорорганических соединений, из которых было выбрано несколько перспективных, представляющих собой фторированные эфиры фосфорных кислот. Эти соединения в опытах на лабораторных мышах показали низкую токсичность, сопоставимую с токсичностью обыкновенной поваренной соли.

Однако их использование в чистом виде с экономической точки зрения оказалось приемлемо только для защиты от пожаров особо важных объектов, так как эти соединения промышленно не производятся, вследствие чего их себестоимость довольно высока. Дальнейший поиск эффективных и недорогих пламегасителей привел к обнаружению еще одного явления, связанного с *синергизмом*.

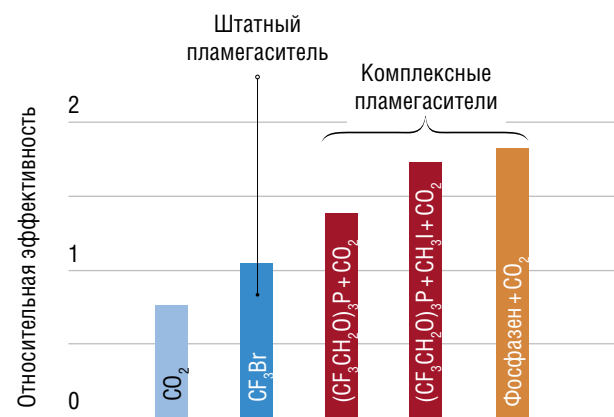
Суть его в том, что в некоторых случаях смесь веществ будет проявлять нелинейную зависимость ее характерных свойств от концентрации компонентов в смеси. Как показали эксперименты, даже небольшая (3–5 об. %) добавка фосфорорганических ингибиторов к стандартным пламегасителям, таким как углекислый газ и азот, позволяет значительно уменьшить гасящую концентрацию пламегасителя.

На основе исследований механизма горения имитатора зарина была разработана газодинамическая модель течения газа в печи-инсинераторе, которая учитывала турбулентность, тепло- и массообмен, а также химические особенности горения зарина. В печи загрязненные металлические части – корпуса ракет, из которых удалены отравляющие вещества – движутся на платформе, проходя через систему воздушных шлюзов. Верхняя часть печи – дожигатель – обеспечивает дополнительное дожигание отходящих газов согласно экологическим требованиям. Благодаря использованию модели оператор печи может получать текущую информацию по горению в дожигателе.

По: (Shaw R. W., unpublished report to the US Army SBIR program, 2003)

С практической точки зрения это означает, что, например, можно создать огнетушитель, масса которого при той же эффективности будет в несколько раз меньше обычной. Использование смесевых пламегасителей целесообразно с экономической точки зрения, так как небольшое удорожание с лихвой окупается повышенной эффективностью: удельный расход действующих соединений можно уменьшить на 30–60 %.

Разработка такого комбинированного пламегасителя была защищена патентом РФ.



Разработанные в лаборатории кинетики процессов горения ИХКГ СО РАН новые комплексные составы для тушения пламени, в которых наблюдается синергизм (усиление действия) между компонентами, по эффективности значительно превосходят штатные пламегасители. По: (Шмаков и др., 2008)

Аэрозольный огнетушитель

Дальнейшие попытки найти соединения, которые могли бы использоваться для тушения пожаров в тандеме с фосфорсодержащими, привели к открытию, что некоторые комплексные соединения калия – красная и желтая кровяные соли – также являются весьма эффективными ингибиторами горения.

Однако поскольку эти вещества практически нелетучи, доставить в очаг пожара их можно только в виде порошков. С технической точки зрения это достаточно сложная задача, так как заранее изготовленный мелкий порошок со временем слеживается. В пламени крупные же агломераты быстрее оседают в газовом потоке под действием силы тяжести, поэтому часть вещества теряется и не доходит до очага пожара. Как же найти способ эффективной доставки таких веществ?

Для решения этой проблемы было решено в качестве пламегасителей использовать растворы комплексных солей калия в воде, а для их распыления – аэрозольный генератор регулируемой дисперсности, созданный в лаборатории дисперсных систем ИХКГ СО РАН (Новосибирск).

Этот генератор, который применяется, в том числе, и для защиты растений от вредителей, смонтирован на базе грузового автомобиля и позволяет получать достаточно мощный газовый поток с аэрозольными частицами размером 5–80 мкм. При испарении воды капли такого размера превращаются в более мелкие частицы вплоть до субмикронных, что позволяет им очень долго находиться в воздухе.

Как показали испытания, аэрозольный способ тушения пламени позволяет сократить расход тушащей жидкости в 15–25 раз по сравнению с традиционными способами тушения, такими как вода из брандспойта.

Откуда берется сажа?

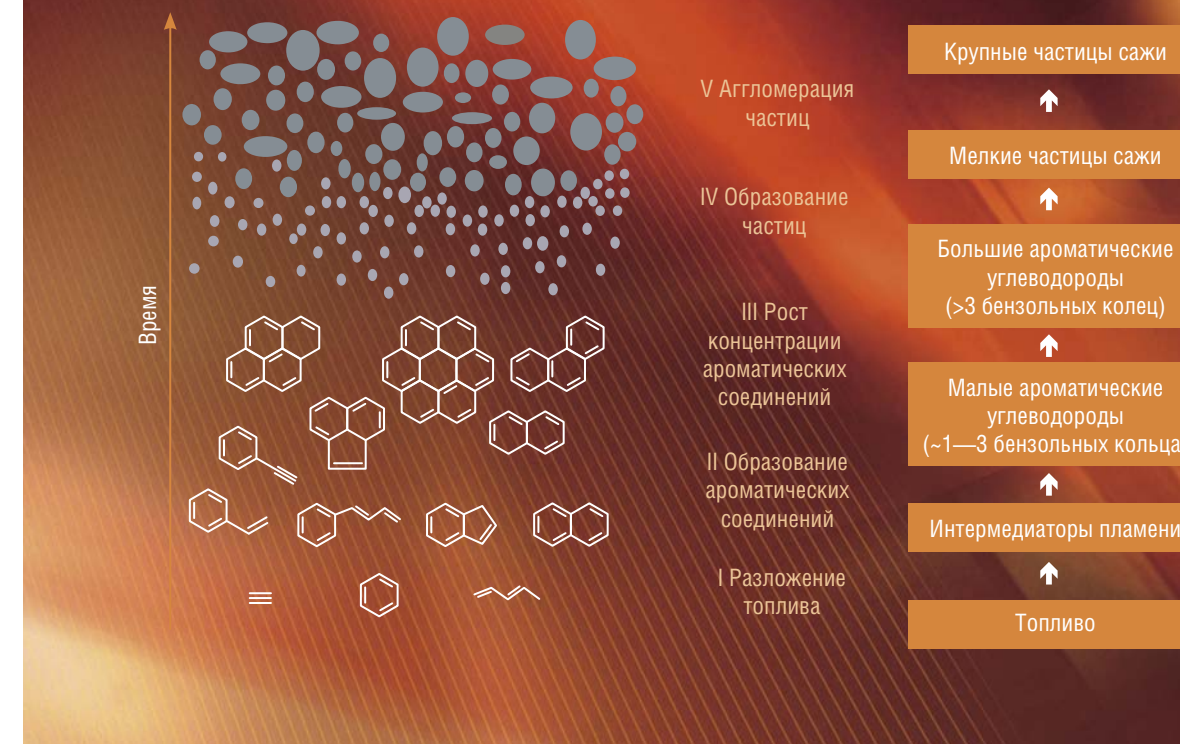
В последнее время ученых, исследующих процессы горения, привлекает сажа, которая обычно образуется в богатых пламенах. Загрязняя окружающую среду, сажа, во-первых, является экологической проблемой. Во-вторых, она служит показателем недостаточной эффективности процессов горения в печах, камерах двигателей внутреннего сгорания, дизельных двигателях и других устройствах.

В этой связи в последнее время возрос интерес к химии горения *оксигенатов* – кислородсодержащих углеводородов. Было замечено, что их добавка к обычному углеводородному топливу уменьшает количество сажи, угарного газа, окислов серы и азота в выхлопных газах бензиновых и дизельных автомобильных моторов и в печных выбросах. Кроме того, в настоящее время во многих странах существуют и активно развиваются программы поддержки альтернативной энергетики, в частности, использования биотоплив из возобновляемого органического сырья, а такое топливо в основном является оксигенатным.

Изучение химии горения этих соединений и их смесей с традиционными углеводородными топливами были проведены на двух уникальных установках зондирования пламен: новосибирской и китайской, созданной в Национальной лаборатории синхротронного излучения (Хэфэе). Установка в Хэфэе отличалась от установки в Новосибирске прежде всего тем, что ионизация пробы осуществлялась в масс-спектрометре с помощью не электронного удара, как в новосибирской, а синхротронного излучения в области вакуумного ультрафиолета.

Благодаря такому источнику ионизации масс-спектрометр обладает высокой чувствительностью и высокой разрешающей способностью. В результате удается минимизировать разрушение частиц и успешно идентифицировать радикалы, а также изомеры различных соединений в богатых углеводородных пламенах.

В качестве модельного топлива для изучения процессов образования сажи был выбран этилен, являющийся главным промежуточным продуктом в богатых углеводородных пламенах, а также его смеси с этанолом. Чтобы понять, как влияют добавки этанола на сажеобразование в пламени, измерялись и рассчитывались профили концентраций стабильных соединений и различных промежуточных частиц, таких как CH₃, C₂H₂, H₂CO и др., а также пропаргильного радикала C₃H₃ и бензола C₆H₆ – прямых предшественников сажеобразования.



Исследования показали, что часть этанола в пламени превращается в этилен, что приводит к увеличению концентрации метильного радикала CH₃, а часть сохраняет двойную связь C=O и не участвует в цепочке образования предшественников сажи. В результате замена части этилена этанолом может уменьшить долю углерода, идущего на образование предшественников сажи.

В последние годы исключительно важное значение для анализа конструкции и эффективности работы двигателей, печей и других систем горения приобрело компьютерное моделирование. На основе этого подхода недавно были описаны механизмы химических реакций горения пяти основных составляющих биодизельного топлива, полученного из соевого и рапсового масла (Westbrook *et al.*, 2011). Это позволит исследовать особенности воспламенения, горения и выхлопов для двигателей, работающих на этом виде современного топлива.

Однако имеющихся экспериментальных данных пока недостаточно для проверки адекватности предложенных моделей, что уменьшает их прогностическую ценность. Проведение такой обстоятельной экспериментальной проверки уже планируется на установке зондирования пламен в новосибирском Институте химической кинетики и горения СО РАН и на установке с синхротронным излучением в Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли (США).

Процесс образования сажи в пламенах состоит из нескольких стадий. Образованию частиц сажи предшествует рост концентрации ароматических соединений. По: (Bockhorn, 1994)

Литература

Коробейников О. П. Применение масс-спектрометрии для изучения структуры пламен и процессов горения // *Успехи химии*. 1980. Т. 49. № 6. С. 945–965.

Коробейников О. П., Шварцберг В. М., Шмаков А. Г. Химия горения фосфорорганических соединений // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 11. С. 1094–1121.

Патент РФ 2363509 «Состав для объемного пожаротушения», Баратов А. Н. и др. Опубликовано: 10.08.2009. Бюл. № 22.

Патент РФ 2396095 «Способ тушения пожара», Коробейников О. П. и др. Опубликовано: 10.08.2010. Бюл. № 22.

Denison *et al.* Computational Modeling of a Chemical Demilitarization Deactivation Furnace System // *Environmental engineering science*. 2005. V. 22. N. 2. P. 232–240.

Jayaweera *et al.* Flame Inhibition by Phosphorus-Containing Compounds over a Range of Equivalence Ratios // *Combustion and Flame*. January 2005. V. 140. Iss. 1–2. P. 103–115.

А. П. ЧУПАХИН, А. А. СИДЕЛЬНИКОВ,
А. А. МАТВИЕНКО, С. А. ЧИЖИК

ИЗ ТВЕРДОГО – В ТВЕРДОЕ

Механика химических превращений



Химия, как и любая другая наука, столь многообразна, что накопленные в этой области знания приходится классифицировать по «полочкам»: химия органическая, неорганическая, физическая и т. д. О первых двух получает представление даже учащийся средней школы, но вот что представляет собой химия твердого тела, известно далеко не каждому выпускнику вуза. Однако многие проблемы этой науки, лежащей на пересечении химии, физики и даже механики, интересны не только специалистам, но и любому человеку, который хочет знать, как устроен окружающий нас мир

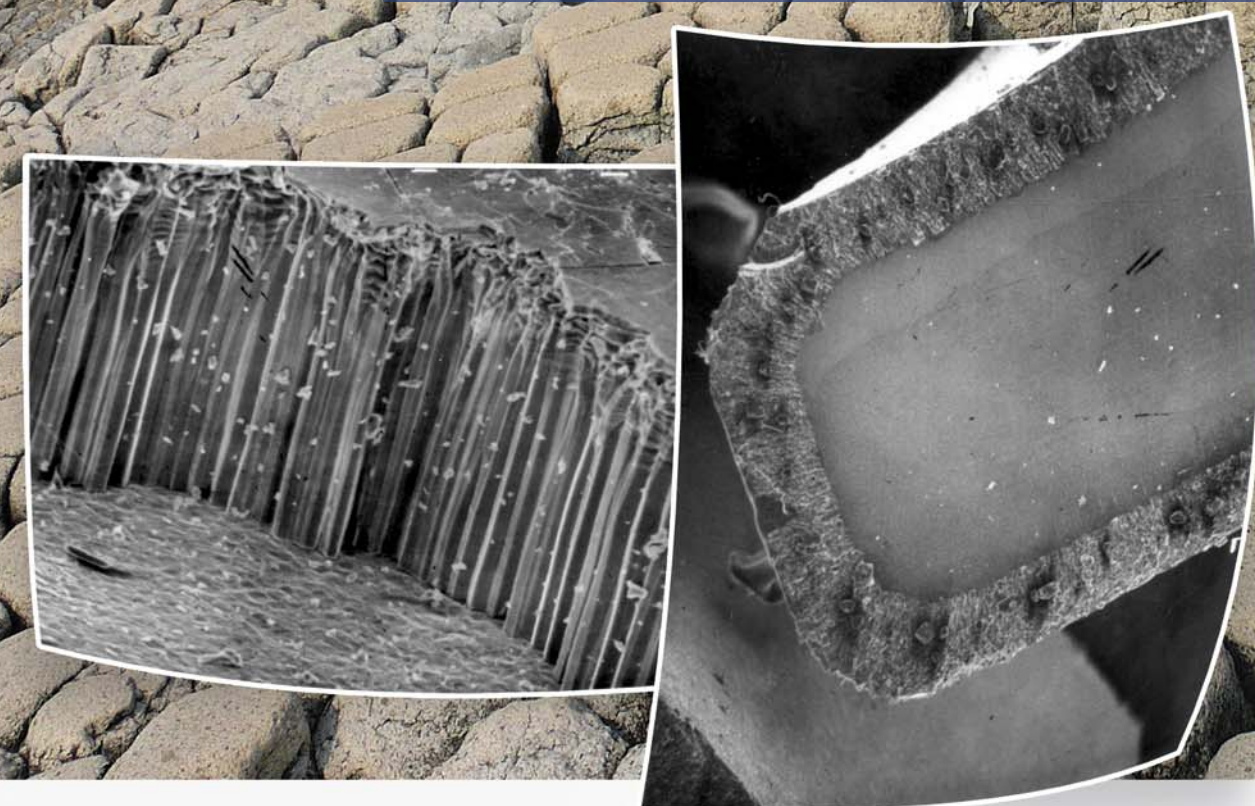
ЧУПАХИН Алексей Павлович – кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры общей химии Новосибирского государственного университета им. Ленинского комсомола. Автор и соавтор 98 научных публикаций, в том числе 33 учебно-методических пособий и 3 патентов

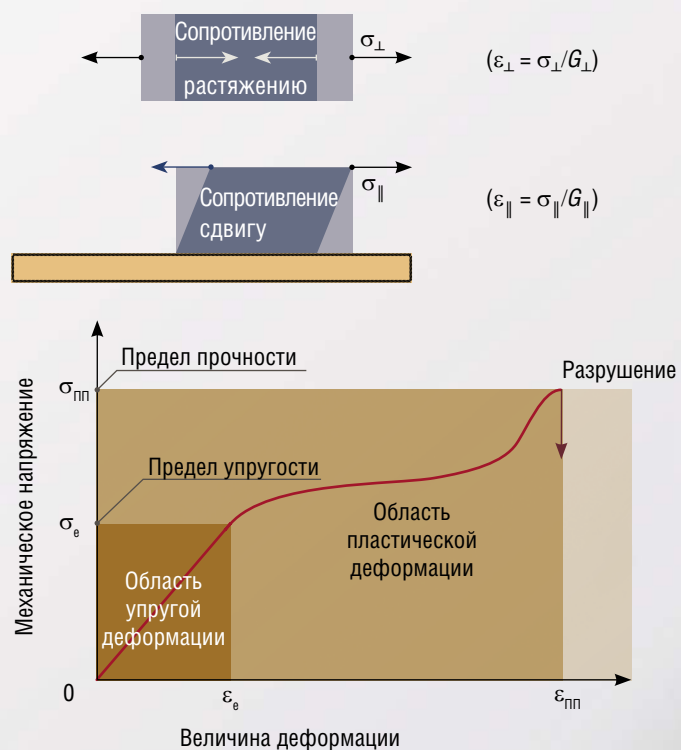
СИДЕЛЬНИКОВ Анатолий Анатольевич – доктор химических наук, старший научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск). Автор и соавтор 76 научных публикаций и 2 патентов

МАТВИЕНКО Александр Анатольевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск), доцент кафедры ХТТ Новосибирского государственного университета им. Ленинского комсомола. Автор и соавтор 51 научной публикации

ЧИЖИК Станислав Александрович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, старший преподаватель кафедры ХТТ Новосибирского государственного университета. Автор и соавтор 43 научных публикаций

Ключевые слова: химия твердого тела, упругие напряжения, пластическая деформация, кинетика, реакционная способность, фазовые превращения, базальтовые колоннады.
Key words: solid state chemistry, elastic strains, plastic deformation, kinetics, reactivity, phase transformations, basaltic colonnades





При приложении слабого усилия растяжения или сдвига к любому твердому телу происходит упругая деформация, величина которой ε (относительное удлинение, угол сдвига) согласно закону Гука будет прямо пропорциональна величине приложенной силы (созданного напряжения) σ . Такая деформация является обратимой. После превышения предела упругости σ_e деформация становится необратимой (пластической). По достижению предела прочности (ПП) тело разрушается. Характер взаимоотношений между приложенным напряжением и величиной относительной деформации за пределом упругости специфичен для каждого вещества

Основатель сибирской школы химиков-«твердотельщиков» академик В. В. Болдырев в первой лекции по курсу химии твердого тела (ХТТ) для студентов так формулирует три составных части этого предмета: «дефекты + процессы переноса + фазовые превращения».

Этими немногими понятиями удастся обрисовать всю специфику и область приложения ХТТ. Дефекты – это любые неоднородности объекта, и они присущи только твердым телам в отличие от газов или жидкостей. Поскольку в твердых веществах мигрирующим атомам приходится буквально «протискиваться» сквозь плотно упакованную сеть прочно связанных друг с другом атомов, то перенос вещества требует больших затрат энергии. А что касается фазовых переходов, то в газах и жидкостях это явление в принципе отсутствует. И все эти три феномена существенно отражаются на реакционной способности твердых веществ.

Но, как говорил Козьма Прутков, «нельзя объять необъятное». И все же – можно ли выделить только одну, главную особенность химических реакций твердых веществ? Какое же свойство в первую очередь отличает «твердые» тела от «не твердых»?

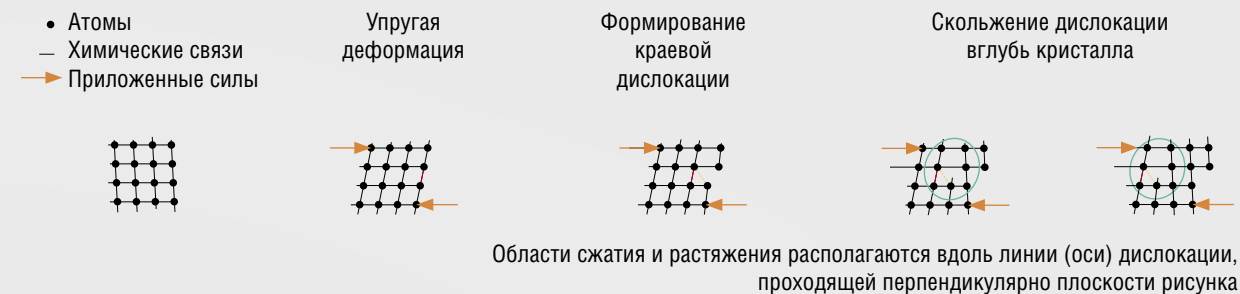
Конечно, это *твердость!* То есть, согласно школьному

курсу физики, способность тел сохранять форму, сопротивляясь воздействию деформирующих сил. А на языке университетской физики – наличие *упругих свойств*.

За пределом упругости

При любом превращении веществ, в котором хотя бы один исходный реагент и один конечный продукт – твердые и находятся в контакте (будем называть такие превращения *твердофазными*, ТП), как правило, происходит изменение атомной структуры вещества, сопровождаемое увеличением либо уменьшением объема. Разбухание (или наоборот, сокращение) реагирующего материала приводит к возникновению упругих механических напряжений в области контакта между исходным и новообразованным веществом. Очевидно, что через изменение локального давления возникающие напряжения непосредственно влияют на условия протекания реакции. Кроме того, релаксируя, эти напряжения порождают в кристаллической структуре дефекты, т.е. нарушения упорядоченности строения, которые, в свою очередь, также могут влиять на условия превращения веществ.

Хотя систематических экспериментальных иссле-



ДИСЛОКАЦИЯ КАК ОРУДИЕ ПЕРЕСТРОЙКИ

Одна из простых моделей кристаллических тел – идеальный кристалл, где атомы расположены в строгом порядке во всех направлениях. Но «в мире нет совершенства», и мир кристаллов не исключение: их идеальность нарушается *дефектами*. Они бывают трех типов: дефекты поверхности (которыми являются грани кристаллов, границы зерен, межфазные границы); линейные дефекты (дислокации); точечные дефекты (межузельные атомы и др.).

Пластическая деформация твердых тел обусловлена перемещением дислокаций, которые можно себе представить в виде обломанного края атомной полуплоскости внутри кристалла. Наиболее эффективный механизм – скольжение дислокации (движение ее в направлении, перпендикулярном этой полуплоскости). При перемещении дислокации на очередное межатомное расстояние происходит коллективное смещение атомов, примыкающих к оси дислокации.

Как только дислокация достигает противоположной грани кристалла, напряжение сбрасывается, две части кристалла снова становятся «идеальными», но сдвинутыми на одно межатомное расстояние – образуется «ступенька». В итоге осуществляется массоперенос сразу большого количества вещества, ведь ось дислокации пронизывает кристалл насквозь. Этот процесс аналогичен листанию страниц в толстой книге, по завершении которого она целиком оказывается на соседнем месте.

Другой тип движения дислокации – переползание – происходит параллельно оборванной атомной полуплоскости за счет перемещения по отдельности атомов, расположенных на оси дислокации. В конечном итоге составляющие лишнюю полуплоскость атомы уходят в вакансии или на поверхность кристалла, и дислокация, как и напряжение, исчезает. Подобный механизм массопереноса называют *дислокационной ползучестью*. Для его реализации требуется высокая диффузионная подвижность атомов, которая достигается при температуре, близкой к температуре плавления

Краевая дислокация – линейный дефект кристалла – возникает при сдвиговой нагрузке на кристалл, превышающей предел упругости. На схеме – сдвиговая деформация тела осуществляется скольжением дислокации. В отличие от разрушения (растрескивания) на это не требуется значительного количества энергии, поскольку количество рвущихся межатомных связей практически равно числу связей вновь образующихся



Карта механизмов пластической деформации в относительных координатах температуры и напряжения имеет общие черты для всех веществ и может использоваться для предсказания механизма релаксации напряжений в заданных условиях.

Так, хрупкие вещества с направленными ковалентными связями (алмаз, стекло) разрушаются без пластической деформации. А соли с ионными связями (например, NaCl) при повышении температуры деформируются пластически подобно металлам – по механизму диффузионной ползучести. Вблизи точки плавления $T_{пл}$ начинают «течь» (пластически деформироваться по механизму диффузионного течения) все вещества

дований динамики упругих напряжений при твердофазных превращениях не проводилось, их релаксация хорошо изучена смежной дисциплиной – *физикой твердого тела*. Разумеется, для создания таких напряжений физики используют не химическую реакцию, а физические способы воздействия, такие как растяжение, сжатие, сдвиг, неоднородный нагрев и т. п.

Что же произойдет, когда прилагаемая к телу нагрузка превысит предел упругости материала? Произойдет *пластическая деформация* тела, характеризующаяся необратимым смещением одной части тела относительно другой. Этот вид деформации обусловлен движением *дислокаций* – линейных дефектов кристалла.

Различают несколько видов такого движения. Например, *скольжение*, которое можно сравнить с движением гусеницы, когда происходит последовательный перенос отдельных частей тела. При скольжении дислокаций имеет место коллективный характер перемещения атомов, в отличие от других механизмов массопереноса (*ползучесть, диффузионное течение*), которые наблюдаются в условиях, когда температура приближается к точке плавления материала.

Интересно, что механические свойства всех твердых

материалов имеют общие черты, несмотря на разнообразие кристаллических структур и видов связи между атомами. Более того, на диаграммах разных веществ, построенных в координатах «температура / температура плавления» – «механическое напряжение / модуль сдвига», области, соответствующие различным типам деформации, практически совпадают. Это позволяет предсказывать наиболее вероятные механизмы релаксации напряжений в конкретных условиях.

Таким образом, внутренние механические напряжения, которые генерируются при самых разных твердофазных превращениях (фазовых переходах, химических реакциях разложения и обмена с участием металлов, ионных и ионно-ковалентных веществ), релаксируют либо через варианты пластической деформации, либо через разрушение или изменение формы.

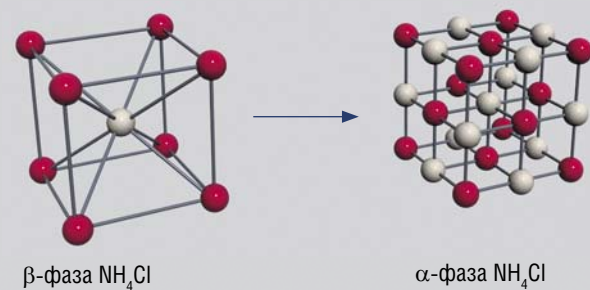
Для некоторых модельных превращений удалось обнаружить и количественно описать механизм взаимного влияния изменений структуры и наводимых ими напряжений.

Самонаклеп как результат ползучести

Химические реакции твердых веществ идут как минимум в две стадии: собственно химическую (образование нового вещества) и структурную (формирование новой твердой фазы), что усложняет их изучение. В качестве модели структурной стадии, не отягощенной «химической спецификой», можно рассматривать переход из одной твердой фазы в другую – полиморфное превращение вещества без изменения его химического состава.

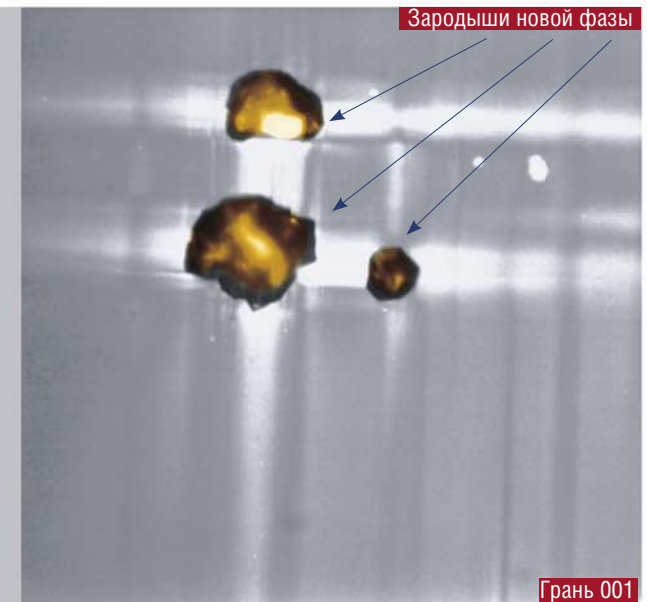
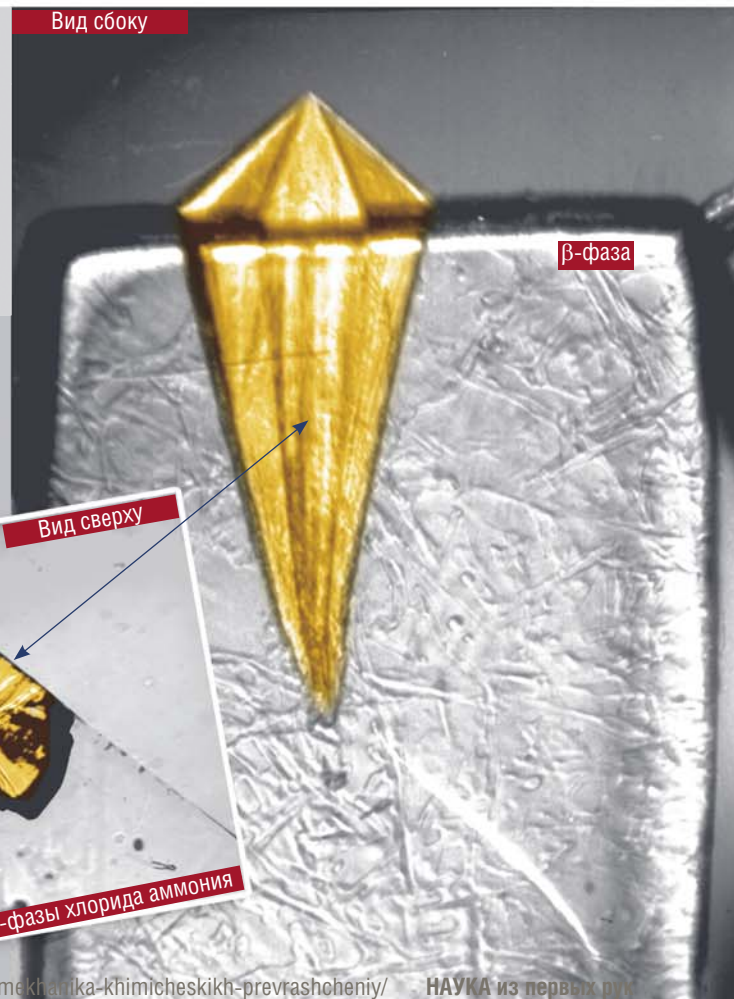
Хорошей моделью для изучения закономерностей перестройки кристаллической структуры является фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$ в хлориде аммония NH_4Cl , при котором плотность вещества уменьшается. Превращение начинается при температуре 457 К (184°С) и выше.

По известному значению модуля сдвига $\beta\text{-NH}_4\text{Cl}$ можно оценить порядок величины гидростатического давления, создаваемого на межфазной границе зародышем α -фазы, которое составляет несколько тысяч атмосфер. Однако согласно фазовой диаграмме NH_4Cl ,

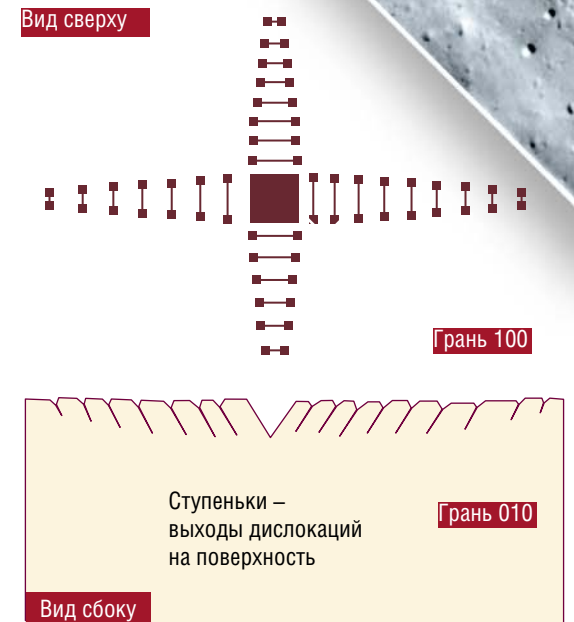
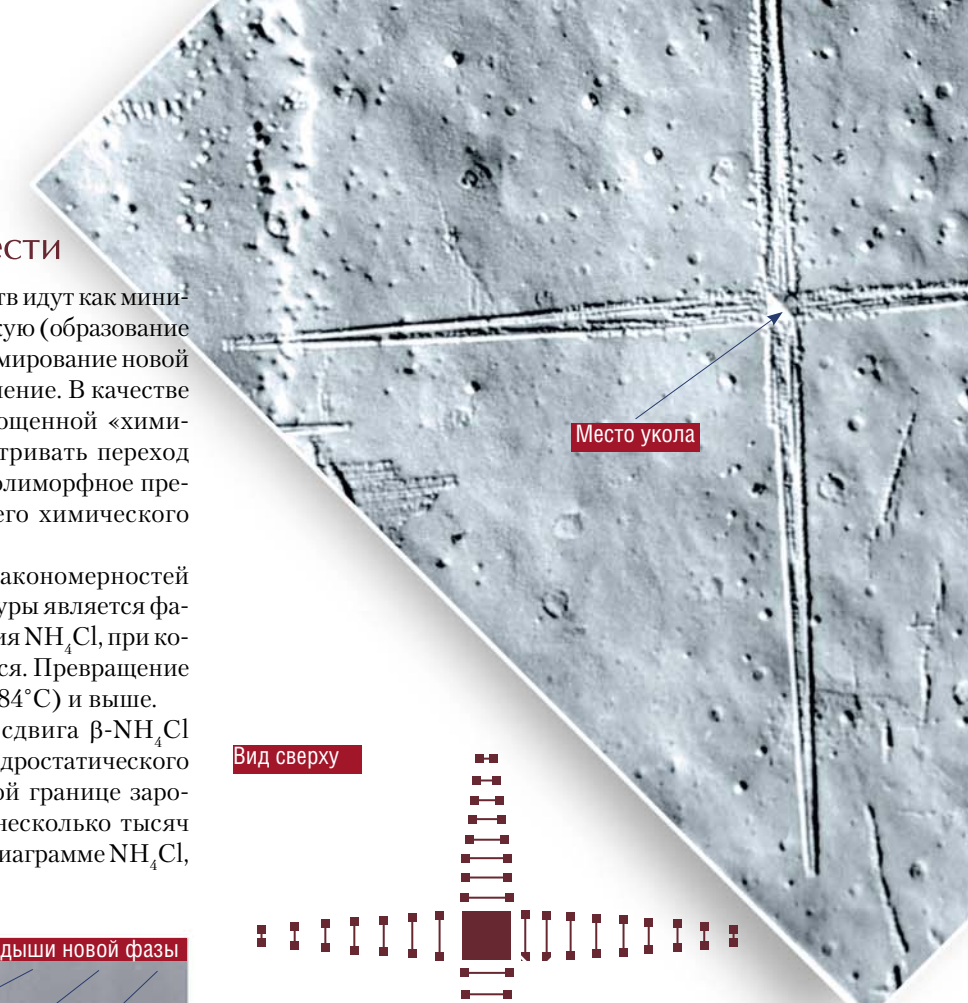


Превращение NH_4Cl из β -фазы в α -фазу сопровождается уменьшением плотности на 16 % (соответственно молярный объем увеличивается на 19 %). На начальной стадии превращения на поверхности исходного реагента возникают мельчайшие частицы продукта, называемые зародышами. Дальнейшее превращение происходит на границе с растущим зародышем.

Для наглядности часть зародышей подкрашена желтым цветом



Упругие напряжения вокруг зародыша α -фазы NH_4Cl в поляризованном свете видны в виде двулучепреломляющих областей. Для наглядности часть зародышей подкрашена желтым цветом

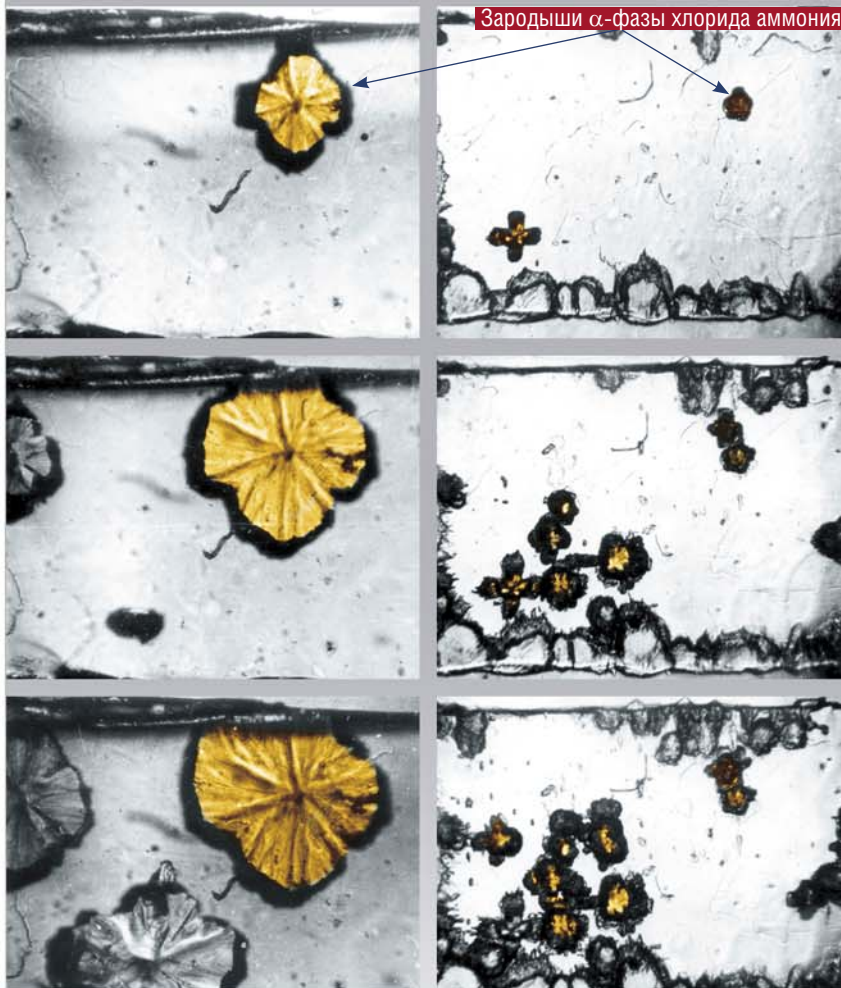


Для выявления направлений движения дислокаций в кристалле его укалывают твердым острием (например, алмазной пирамидкой), а затем поверхность обрабатывают растворителем. Дефекты в виде ямок травления будут «разбегаться» от места «укола» по тем же направлениям, что и напряжения вокруг растущего зародыша. Это доказывает, что релаксация напряжений от зародыша осуществляется генерацией и скольжением краевых дислокаций. Иначе говоря, возникающий в ходе твердофазного превращения дополнительный объем вещества выдавливается скольжением дислокаций от возникающей фазы через исходную. Вверху – фото индентированного (уколотого) и протравленного кристалла хлорида аммония. Оптическая микроскопия

при таком давлении минимально необходимая температура начала полиморфного превращения должна быть выше на сотни градусов, чем реально наблюдаемая.

В действительности в тонких пластинчатых кристаллах $\beta\text{-NH}_4\text{Cl}$ фазовый переход происходит уже при перегреве в один градус. Подобное расхождение объясняется тем, что рассчитанное давление намного превышает предел упругости этого материала, поэтому рост зародышей приводит к пластической деформации. Происходит релаксация напряжений, давление снижается, и перегрев для осуществления реакции становится не нужным (Chupakhin *et al.*, 1987). Ионный характер кристалла позволяет предположить, что механические напряжения, вызванные увеличением объема, вероятнее всего будут релаксировать через механизм скольжения дислокаций.

С течением времени рост зародышей замедляется вплоть до полной остановки. Торможение объясняется тем, что дислокации образуют густой «лес», в котором они начинают мешать продвижению друг друга. При этом релаксация напряжений путем скольжения все более затрудняется, и в конце концов происходит изменение механизма деформации на менее эффективную диффузионно-дислокационную ползучесть (за счет поочередной диффузии атомов вдоль оси дислокации). По сути это явление аналогично *наклепу* (механическому упрочнению материала вследствие пластической деформации) с той лишь разницей, что оно происходит под действием не внешних, а внутренних сил, почему и называется *самонаклепом* (Сидельников и др., 1985).



Беспримесный кристалл.
Нагрев в течение минут

Кристалл с добавкой ионов меди 1 : 800.
Нагрев в течение часов

Ионы двухвалентной меди являются эффективным стопором скольжения дислокаций при деформации кристаллов солей аммония. Если при выращивании кристалла NH_4Cl в маточный раствор добавить всего 0,1 % (мол.) CuCl_2 , то температура, необходимая для начала фазового превращения, повышается почти на 40°C . Меняется и картина фазового перехода: беспримесные кристаллы (слева) претерпевают быстрое фазовое превращение через образование и последующий рост небольшого числа зародышей; допированные образуют много мелких зародышей. С увеличением концентрации Cu^{2+} в кристалле линейно возрастает микротвердость допированного материала и температура начала фазового перехода. Для наглядности часть зародышей подкрашена желтым цветом

РАЗМЕР ИМЕЕТ ЗНАЧЕНИЕ

Допирование – не единственный способ регулирования свойств материалов. Так, согласно *принципу Сен-Венана*, протяженность зоны действия упругих напряжений в объекте в форме пластинки соизмерима с его толщиной. Поэтому повлиять на характер релаксации возникающих в твердом теле напряжений можно, изменяя его геометрию. Правильность этой идеи была продемонстрирована на процессе так называемой *оловянной чумы* – фазового перехода металлического белого олова в полупроводниковое серое, происходящего при низких (менее 276 K) температурах. (Есть версия, что именно рассыпавшиеся в стужу оловянные пуговицы на форме французских солдат сыграли немалую роль в поражении Наполеона в России. И действительно – в штанах без пуговиц особо не повоюешь...)

Из практики известно, что уменьшение размеров частиц обычно приводит к увеличению их реакционной способности. Однако при фазовом превращении того же олова наблюдается обратный эффект – с уменьшением толщины его скорость также уменьшается (Matvienko *et al.*, 1997).

Почему так происходит? Уменьшение толщины образца приводит к укорочению зоны действия напряжений и, соответственно, зоны пластической деформации, что подтверждают оптические наблюдения. Протяженность зоны, в которой наблюдаются линии скольжения, уменьшается с утоньшением пластинки. Поскольку число генерируемых в единице объема дислокаций остается неизменным, в тонких образцах они вынуждены «тесниться» в более короткой зоне, что приводит к увеличению их средней плотности перед границей. В результате скольжение дислокаций затрудняется из-за их пересечения и упругого взаимодействия с другими дислокациями – соответственно, уменьшается и скорость движения межфазной границы



С уменьшением толщины оловянной пластинки скорость движения межфазной границы уменьшается, причем влияние становится заметным только при толщине образца ниже 0,5 мм (более толстые образцы превращаются с одинаковой скоростью). Таким образом, протяженность зоны действия упругих напряжений в тонком пластинчатом кристалле соизмерима с его толщиной

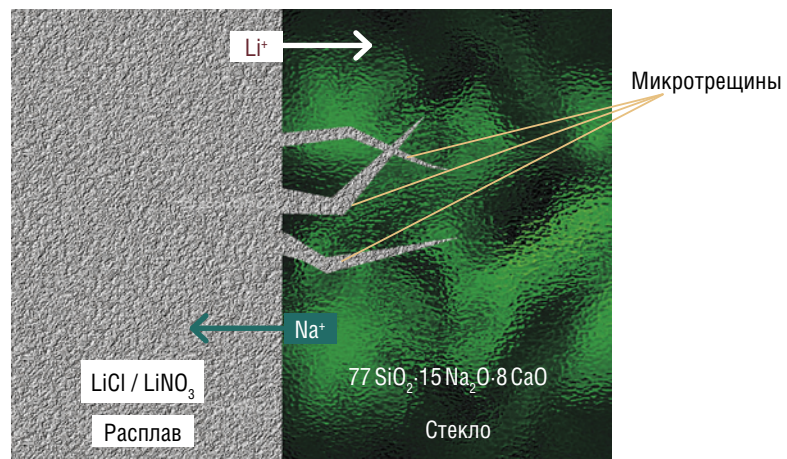
Легирование и допирование

Итак, напряжения, возникающие в результате твердофазного превращения, могут существенно влиять на ход самого превращения. Наличие такой обратной связи дает возможность регулировать этот процесс, целенаправленно меняя условия возникновения и релаксации напряжений. Например, затруднить процесс скольжения дислокаций в исходном веществе.

Именно так поступают при *легировании* металла – упрочнении его путем использования специальных добавок. Например, железо – металл сравнительно мягкий и поэтому практически не используется в чистом виде. Однако добавление очень небольших количеств углерода и некоторых других химических элементов значительно увеличивает его твердость. Механизм действия разных легирующих добавок может различаться, но часто они препятствуют как раз скольжению дислокаций в металле, что уменьшает его пластичность и увеличивает твердость.

В случае ионных кристаллов эффективными стопорами скольжения дислокаций служат ионы с другой величиной заряда. В частности, к вышеупомянутым солям аммония для этой цели добавляют ионы Cu^{2+} . Экспериментальные исследования показали, что такое *допирование* (так называют легирование в «неметаллической» химии) кристаллов NH_4Cl действительно затрудняет скольжение дислокаций – длина их пути уменьшается, а твердость кристалла возрастает более чем на порядок. Фазового превращения такого кристалла при температуре перехода, стандартной для беспримесного соединения, вообще не происходит – необходим перегрев на десятки градусов.

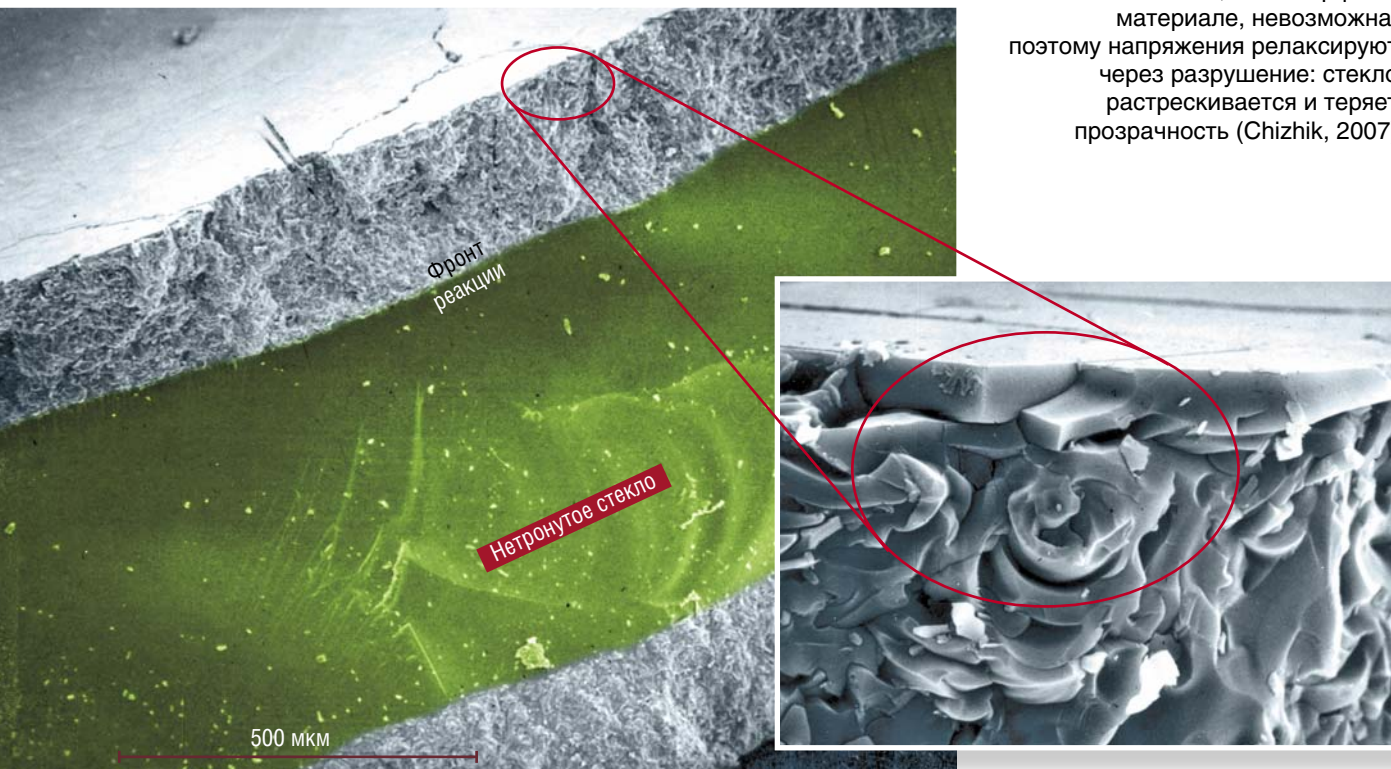
Такие изменения происходят даже в том случае, если допировать лишь приповерхностный (не более 10 мкм в глубину) слой кристалла. При этом зародыши новой фазы появляются только в сердцевине кристалла, где



Реакция ионного обмена ионов натрия на ионы лития в силикатном стекле – хорошая модель протекания твердофазных химических процессов.

Когда стеклянную пластинку опускают в расплав соли лития, ионы лития замещают ионы натрия на поверхности стекла, а затем проникают внутрь по механизму взаимной диффузии с ионами натрия.

Реакция характеризуется уменьшением объема образца из-за меньшего размера иона лития, при этом в приповерхностном слое стекла возникают растягивающие механические напряжения. Пластическая деформация в стекле, как аморфном материале, невозможна, поэтому напряжения релаксируют через разрушение: стекло растрескивается и теряет прозрачность (Chizhik, 2007)

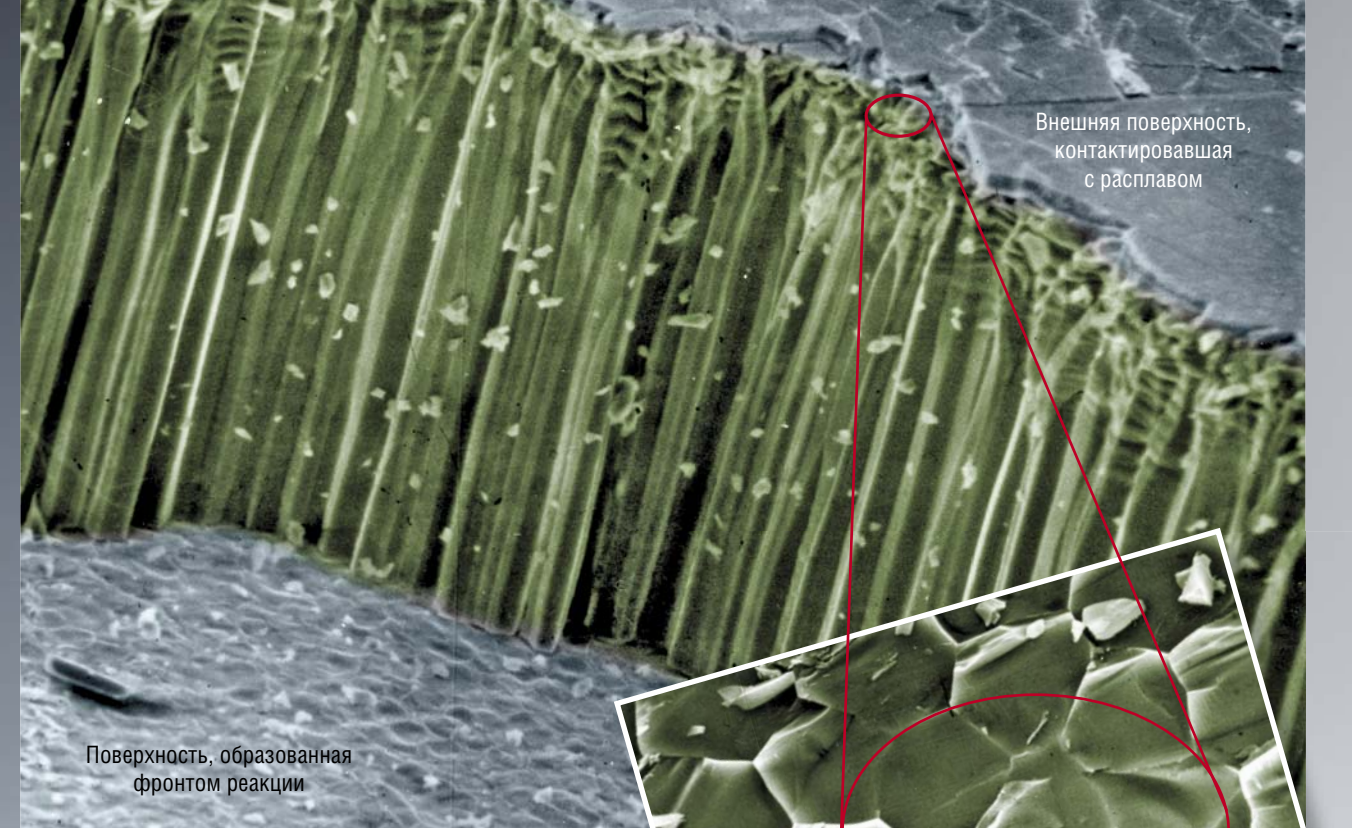


Если в качестве источника ионов лития используются нитратные расплавы, разрушение стекла в результате ионного обмена происходит путем послойного откола тонких пластинок, параллельных фронту реакции.

Откол пластинки происходит, как только достигается критическое напряженное состояние.

При этом механическая энергия, накопившаяся вследствие напряжений, расходуется на образование новой трещины. После откола реакционный расплав притекает по образовавшимся трещинам к свежей поверхности стекла, где литий замещает натрий – цикл замыкается.

В результате повторяющихся циклов реакции и разрушения формируется фронт преобразования, движущийся практически с постоянной скоростью, *На фото цвет стекла изменен*



При контакте натриевого стекла с расплавом хлорида лития происходит разрушение стекла на столбики с почти правильной шестиугольной огранкой.

В ходе реакции эти столбики равномерно «прорастают» вглубь стеклянной пластинки. Такое упорядоченное разрушение происходит благодаря тому, что в вершинах трещин образуются кристаллики тугоплавкого NaCl, которые вытесняют расплав, тем самым понижают локальную скорость реакции и изменяют процесс накопления и релаксации напряжений. *На фото цвет стекла изменен*

температура начала превращения на 12–15 К выше, чем для беспримесных кристаллов. Поверхностный же допированный слой не испытывает превращения даже при 70-градусном перегреве.

Вот так изменение механического свойства кристалла – его твердости – позволило повысить температуру фазового перехода и изменить его кинетику.

Стеклообразная метаморфоза

Фазовые переходы – тема интересная и важная для понимания того, как устроен «твердотельный» мир, но все же химия – это в первую очередь химические реакции и образование новых веществ. Огромное влияние напряжений на кинетику твердофазных химических превращений можно продемонстрировать на примере обычного стекла, в котором протекает реакция ионного обмена.

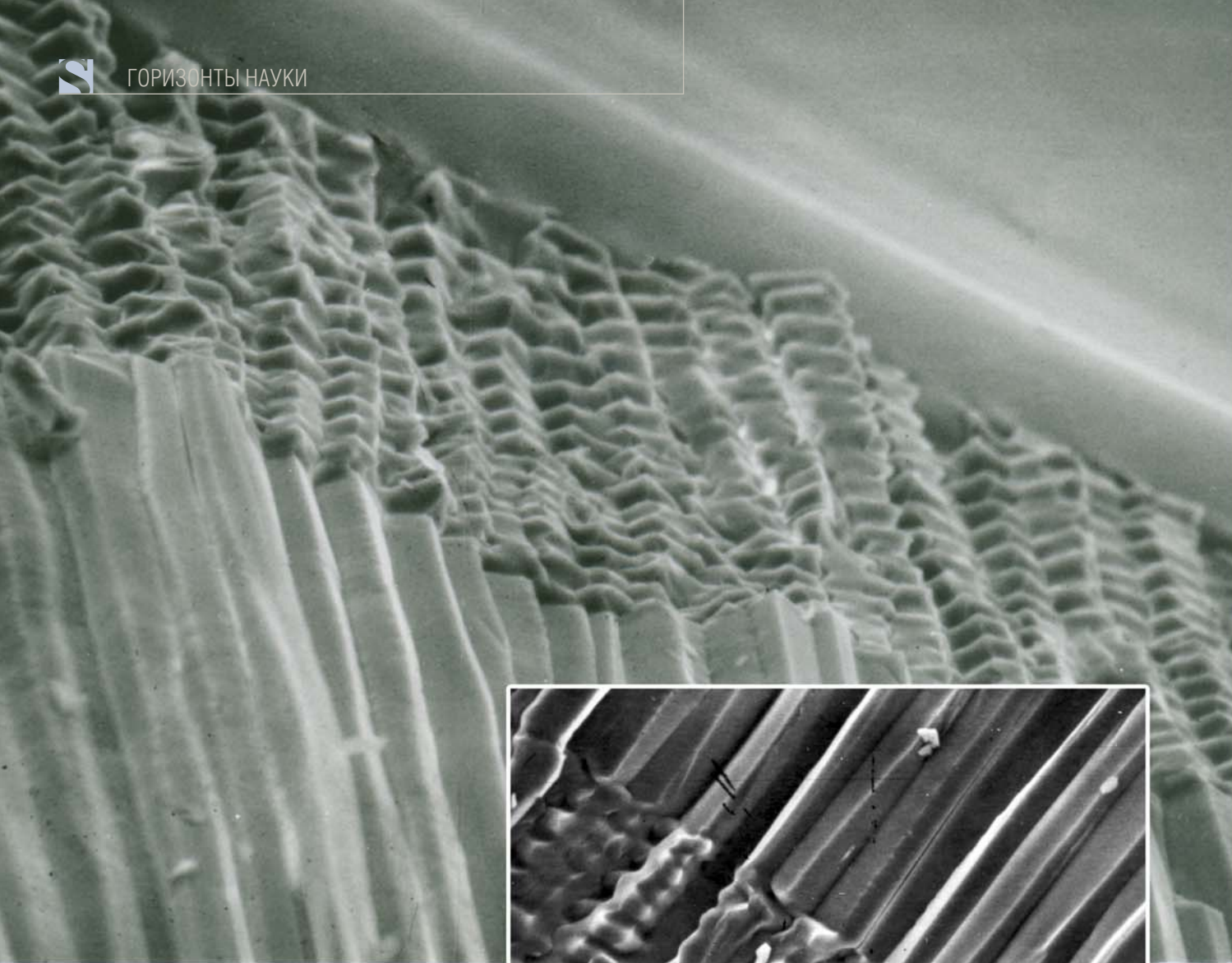
Изменение объема при замещении иона натрия на меньшего размера ион лития невелико – около 5 %. Но, в отличие от кристаллических хлорида аммония и олова, стекло – материал аморфный. Направленность

химических связей и отсутствие упорядоченности в расположении ионов делает невозможным образование в нем дислокаций. Значит, напряжения должны приводить к разрушению – именно потому-то стекло и хрупкое!

Неудивительно, что в ходе вышеупомянутой реакции вид стекла значительно меняется. После полного протекания реакции материал сохраняет целостность, но теряет прозрачность, становится «матовым» (Chizhik *et al.*, 2007).

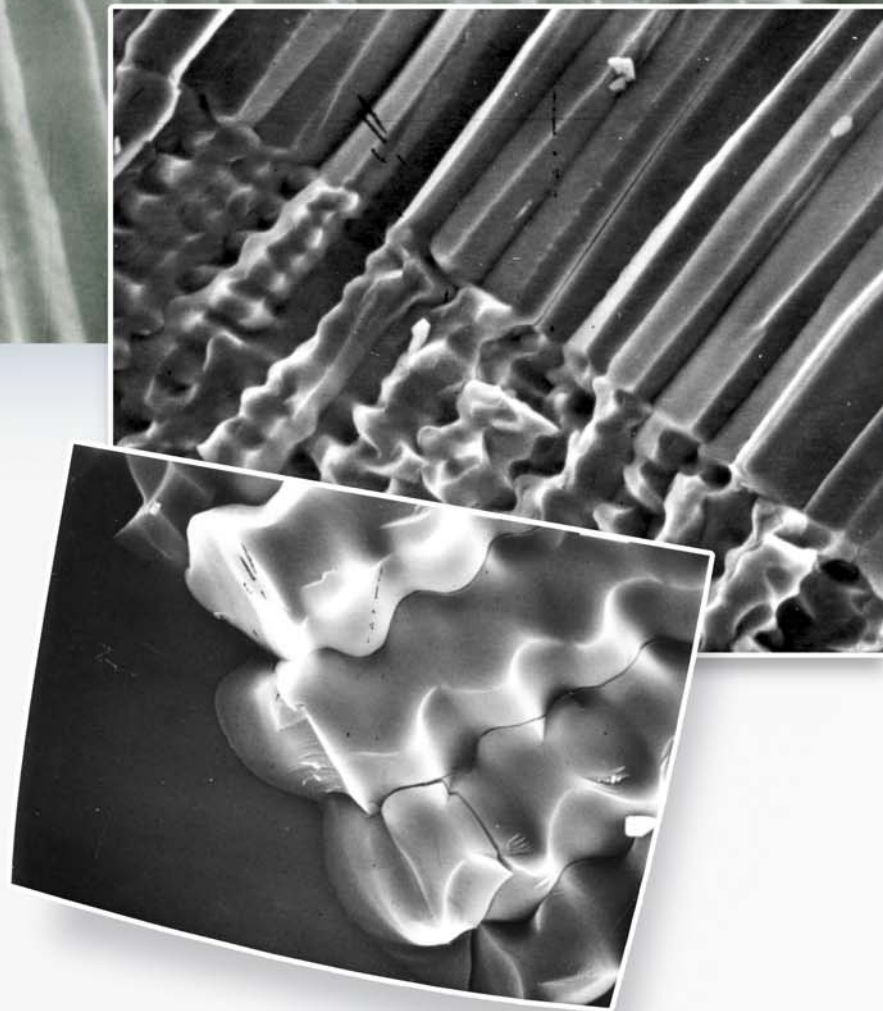
Интересно отметить, что форма и характерные размеры фрагментов разрушения при этом гораздо сильнее зависят не от температуры проведения реакции, а от состава расплава.

Так, при реакции стекла с нитратным расплавом разрушение происходит путем откола фрагментов в виде пластинок неправильной формы. А при реакции с хлоридными расплавами трещины выстраиваются в сетку из почти правильных шестиугольников. Движение этой сетки вглубь стекла вслед за реакционным фронтом приводит к разбиению стекла на граненые столбики (колонны) (Chizhik *et al.*, 2008).



В хлоридно-нитратных расплавах лития удалось реализовать смешанные – от хаотического до упорядоченного – режимы протекания реакции ионного обмена в силикатном стекле. Характер протекания этой твердотельной реакции зависит от соотношения хлоридов и нитратов в растворе.

На фото – срез стеклянной пластинки, которая вначале была помещена в хлоридный расплав, впоследствии замененный на смешанный (с мольным соотношением хлоридов и нитратов 1:4). Хорошо заметно, как ровные шестигранные колонны сменяются ребристой структурой после изменения состава расплава



Причина этих отличий – в разных фазовых диаграммах систем «LiNO₃ – NaNO₃» и «LiCl – NaCl», или другими словами, в том, что температура плавления хлорида натрия много выше, чем нитрата. Поэтому в хлоридных расплавах, в отличие от нитратных, образуются твердые выделения. Они закупоривают трещины, по которым расплав протекает к реакционному фронту. Из-за этого напряжения в реакционной зоне приобретают определенную пространственную конфигурацию, в которой трещины могут устойчиво продвигаться только перпендикулярно фронту и выстраиваться в упорядоченную шестигольную сетку. Напряжения, возникающие при реакции в нитратном расплаве, не позволяют трещинам распространяться так же устойчиво – они постоянно сворачивают параллельно фронту реакции.

Эти предположения удалось подтвердить косвенным экспериментом в смешанных хлоридно-нитратных расплавах, где были реализованы переходные режимы между упорядоченным и хаотическим.

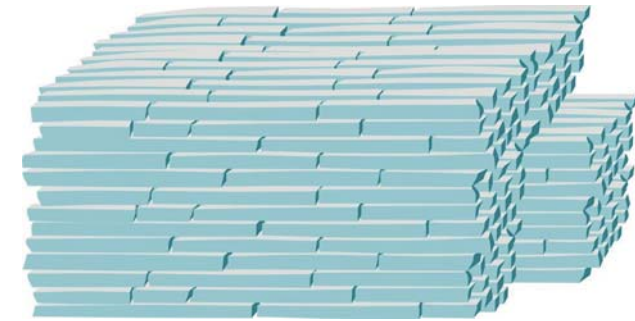
Отметим, что такой феномен пространственного упорядочивания (*самоорганизации*) вещества в физико-химических процессах давно известен: это и шестигольные *ячейки Бенара*, возникающие при нагревании тонких слоев жидкости – результат упорядоченной конвекции; и *кольца Лизеганга* – упорядоченная структура продуктов некоторых реакций. Однако образование колоннад при ионном обмене в стекле, которое исходно является изотропным материалом, относится к новому классу таких процессов.

Курильская Мостовая гигантов

Конечно, рассматривать картинки различных типов растрескивания химически реагирующего стекла забавно и поучительно, но есть ли польза от таких занятий «народному хозяйству»?

Оказывается, есть! На основе концепции обратной связи между химической реакцией и разрушением твердого тела, была построена макрокинетическая модель. Важнейшим параметром модели является характеристика, отражающая масштаб минимально возможного разрушения (Chizhik *et al.*, 2007; 2008). Эта величина возникает как следствие закона сохранения энергии: работа, затраченная на образование новой поверхности, равна энергии механических напряжений, высвобождаемой при образовании трещины (как в вышеописанной задаче о разрушении стекла).

Эта модель применима для описания широкого круга реакций термического разложения типа $AB_{тв} = A_{тв} + B_{газ}$ (например, дегидратация кристаллогидратов, гидроксидов, превращение карбонатов в оксиды и др.). Твердофазный продукт A таких реакций сформирован в виде так называемой *псевдоморфозы*, повторяющей форму



Так схематически выглядит продукт реакций термического разложения. Это образование, повторяющее форму исходного кристалла, содержит в себе пустоты, объемная доля которых равна уменьшению объема в результате реакции

исходного кристалла, которая состоит из отдельных фрагментов и содержит пустоты.

Величина механических напряжений и, соответственно, размер фрагментов образующегося продукта в первую очередь определяется величиной усадки, которая обычно известна. Несмотря на имеющиеся ограничения, модель позволяет оценить минимально возможный блок дробления, т.е. предсказать, на кусочки какого размера разрушится кристалл при химической реакции. Это важно для прогнозирования свойств образующихся при реакциях веществ (Сидельников, 2011).

Но и это не все: на основе этой модели оказалось возможным описать механизм формирования природного феномена, чей возраст составляет многие миллионы лет! Речь идет об одном из чудес природы – «Мостовой гигантов» в Северной Ирландии. Это образование состоит из базальтовых колонн, достигающих метра в поперечнике и десятков метров в длину. Подобных колоннад в мире обнаружено много, для них имеется даже специальный термин – «столбчатые отдельности». Встречаются и базальтовые отдельности с хаотическими трещинами.

Адекватной модели, количественно описывающей возникновение упорядоченной колоннады из расплава, пока не создано, хотя попыток было немало. Если использовать здесь вышеописанную модель диспергирования стекла при ионном обмене, то в качестве аналога явления диффузии ионов к реакционному фронту будет выступать теплоотвод. Ведь процесс затвердевания базальта происходит с выделением тепла, и чем интенсивнее оно отводится, тем быстрее будет продвигаться вглубь расплавленного базальтового слоя фронт затвердевания.

Математические выражения для описания диффузии и теплопереноса одинаковы. Удельный объем базальта меньше, чем его расплава (как и объем литиевого стекла



меньше объема исходного натриевого), поэтому возникают растягивающие напряжения. Применение модели, созданной для описания процесса ионного обмена в стекле, позволило предсказать размер базальтовых столбов и описать кинетику их роста в зависимости от условий теплообмена при затвердевании лавы.

В химии XXI в. преобладает микроскопический подход, ведь химические реакции – это изменения состояния валентных электронов. Исследования реакционной способности ушли в такие «тонкости», как особенности фемтосекундных процессов, положения колебательных и вращательных энергетических уровней молекул и т.п. Так не анахронизмом ли сегодня является феноменологический подход, когда вещества и реакции различают не по химической природе, а по таким сугубо макроскопическим параметрам, как различие в удельном объеме, поверхностной энергии и другим явно не химическим признакам?

Развитие, которое получила теория кинетики химических реакций в газах и жидкостях, обеспечено воз-

можностью простого и прямого управления условиями протекания таких реакций: всегда можно задать или измерить температуру, давление и концентрации реагентов в реакционном сосуде, реакторе. Но твердофазная реакция протекает не просто в каком-то внешнем сосуде – она протекает в зоне, которая формируется в результате самой реакции. Именно эта зона и есть «реактор» твердофазной реакции, который существует до тех пор, пока идет сама реакция. Такие образования принято называть *диссипативными структурами*, а самым интересным их свойством является способность к самоорганизации.

Прежде чем перейти на микроскопический уровень в описании кинетики твердофазных реакций, необходимо изучить принципы самоорганизации такого реактора. Конечно, исследование строения реакционной зоны затруднено ее малой пространственной протяженностью (как правило, речь идет о нанометрах) и множеством взаимовлияющих физико-химических процессов, в ней протекающих. Но без этого шага продвижение в понимании механизма твердофазных превращений невозможно.

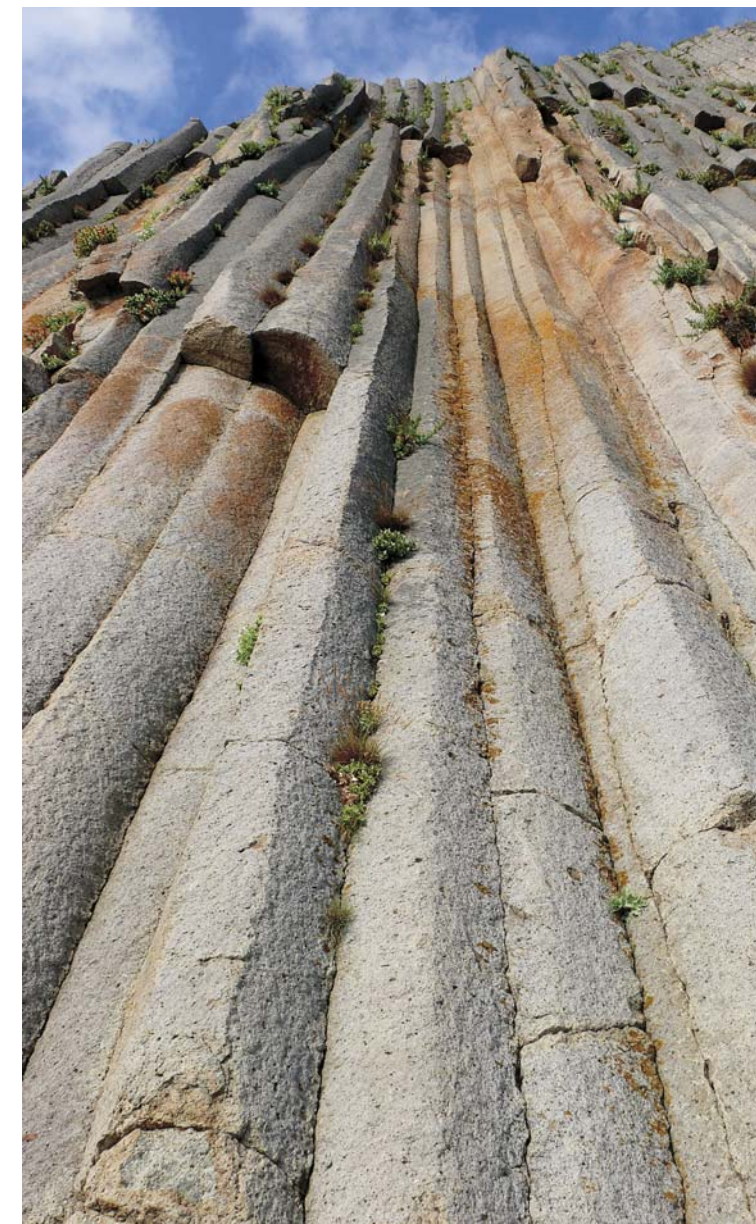
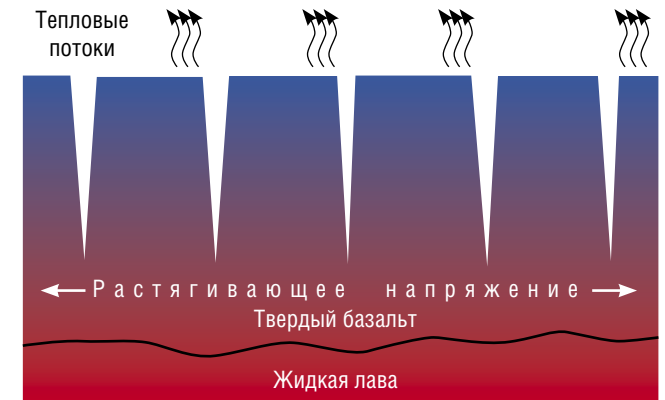
Макрокинетическую модель, описывающую связи между химической реакцией и разрушением твердого тела, можно использовать для описания природного феномена – образования упорядоченных колоннад при застывании базальтового расплава.

При этом аналогом диффузии ионов к реакционному фронту будет выступать теплоотвод. Согласно модели, удельный объем базальта меньше, чем его расплава, поэтому при застывании возникают растягивающие напряжения (*справа*).

В зависимости от условий теплообмена при затвердевании лавы можно предсказать размер образующихся столбов.

Из таких грандиозных базальтовых колонн, достигающих десятков метров в длину, состоит, например, необычное геологическое образование – Мостовая Гигантов в Северной Ирландии, признанная ЮНЕСКО объектом всемирного наследия. Однако в России имеется не менее интересный подобный объект – м. Столчатый на востоке о. Кунашир (Сахалинская обл.), представляющий собой отвесные скалы высотой до 40 м, вдающиеся несколькими выступами в Кунаширский пролив (*слева*).

Фото Д. Кулакова (ИБВВ РАН, Борок)



Литература

Сидельников А. А., Чунахин А. П., Болдырев В. В. Влияние возникающих при твердофазных превращениях механических напряжений на их кинетику. II. Регулирование температуры полиморфного превращения NH_4Cl гомофазным и поверхностным упрочнением // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. № 17, вып. 6. С. 39–49.

Chizhik S. A., Sidel'nikov A. A. The kinetics of solid state reactions accompanied by fracture: I. Reaction of ion exchange in lime-soda glass; II. Model of stationary front with disordered fracture morphology; III. Model of stationary front with specially ordered fracture morphology // Solid State Ionics. 2007. V. 178. P. 1344–1352; P. 1487–1492; 2008. V. 179. P. 1823–1834.

Chupakhin A. P., Sidel'nikov A. A., Boldyrev V. V. Control of the Reactivity of Solids by Changing their Mechanical Properties // Reactivity of Solids. 1987. V. 3, № 1. P. 1–19.

Matvienko A. A., Sidel'nikov A. A. The influence of relaxation of stresses occurring during the $\beta \rightarrow \alpha$ transformation of tin on the kinetics of the transformation // Solid State Ionics. 1997. V. 101–103. P. 641–646.

В публикации использованы фото авторов и Д. В. Кулакова

Такие разные радикалы

Термином «радикал» (от латинского *radix* – корень) в быденном русском языке чаще всего называют человека, сторонника крайних и решительных мер. В органической химии этот термин вначале использовался для обозначения «коренной» части молекулы, не изменяющейся в химических реакциях, т. е. как символ чего-то консервативного и незыблемого. В той же химии затем появился термин «свободный радикал», указывающий, напротив, на склонность частицы вступать в различные химические взаимодействия, характеризуя его крайнюю неустойчивость. Какую же сущность скрывает в себе еще более удивительное грамматическое сочетание – стабильный радикал?

Ключевые слова: стабильные нитроксильные радикалы, спиновые метки, спиновые зонды, спиновые ловушки, молекулярные магнетики.
Key words: stable nitroxides, spin labels and probes, spin trapping, molecular magnets

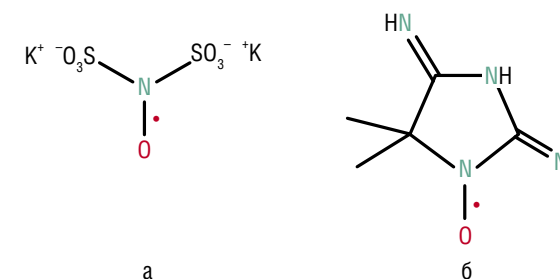
*There are more things in heaven and earth, Horatio,
 Than are dreamt of in your philosophy
 W. Shakespeare, Hamlet*

Что представляет собой частица вещества (молекула, атом), которую называют *радикалом*? Обычно у молекул все электроны, которые образуют межатомные связи, равно как и собственные электроны каждого атома существуют парами (поскольку это наиболее энергетически выгодное состояние молекулы). Но если по каким-то причинам получилась частица с нечетным числом электронов, то один из электронов в ней неспаренный – и она является радикалом. Бывают и молекулы-бирадикалы с четным числом неспаренных электронов, которые находятся на разных молекулярных орбиталях.

Молекулы с такой электронной конфигурацией обладают очень высокой химической активностью, направленной на «ликвидацию нечетности» путем взаимодействия с другим радикалом (это процесс *рекомбинации*). Но из-за очень малой концентрации радикалов такая ситуация реализуется сравнительно редко; чаще они взаимодействуют с «первой встречной» молекулой независимо от того, радикальна она или нет. Однако при взаимодействии с нерадикальной молекулой



РЕЗНИКОВ Владимир Анатольевич – главный научный сотрудник лаборатории азотистых соединений Новосибирского института органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, декан факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. Лауреат государственной премии РФ (1994 г.). Область научных интересов: синтетическая органическая химия, в частности химия гетероциклических соединений, в том числе стабильные нитроксильные радикалы. Автор и соавтор около 200 научных работ и 5 патентов



История открытия стабильных радикалов началась менее двух столетий назад.
 а – соль Фреми, первый известный стабильный радикал;
 б – порфиноксид, первый известный стабильный органический нитроксильный радикал

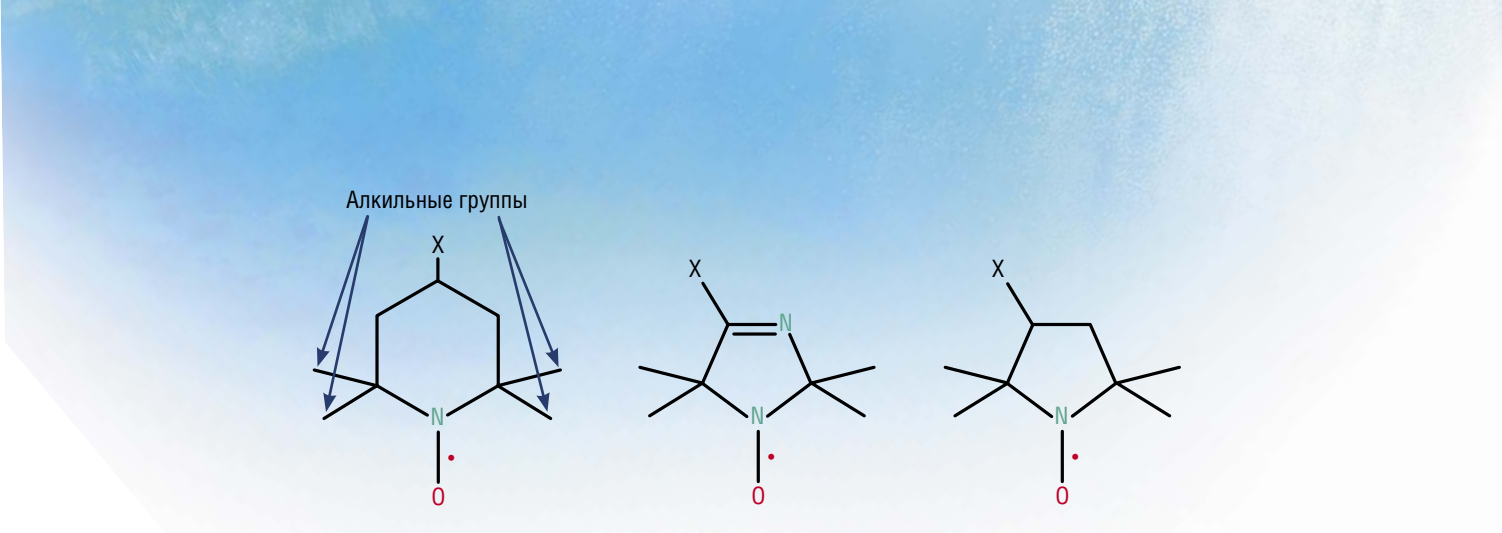
нечетность системы сохраняется. Иначе говоря, из одного радикала после такого взаимодействия возникает другой. Этот последний, как правило, менее активен, чем исходный, однако в любом случае радикальность не исчезает, а лишь меняет свой характер, вследствие чего одна возникающая в системе радикальная частица способна породить целый каскад реакций с участием различных радикалов – так называемый *цепной радикальный процесс*. Примером является горение, в котором инициатором цепи реакций окисления может выступать молекула кислорода, которая как раз является бирадикалом – в отличие, например, от молекулы азота (даже неискушенному в химии известно, что химическая активность этих двух простых веществ очень сильно отличается).

Однако есть радикалы и несколько иного сорта, которые, несмотря на наличие неспаренного электрона, могут существовать сколь угодно продолжительное время, причем не только в эфемерных концентрациях, но даже как индивидуальные вещества! В-общем, речь пойдет о так называемых *стабильных радикалах*.

«Ничейный» электрон

Первым известным человеку стабильным радикалом стала так называемая *соль Фреми*, открытая в середине XIX в. Но в то время даже мысль о том, что эта молекула является свободным радикалом, возникнуть не могла. В современном смысле этот термин стали использовать только после открытия американского химика-органика М. Гомберга (1900 г.). Он пытался синтезировать молекулу углеводорода – гексафенилэтана, но получил неизвестное соединение, структура которого была установлена лишь спустя 68 лет.

Синтезированное Гомбергом вещество обладало странными свойствами: будучи бесцветным, образовывало растворы желтого цвета и при этом очень легко реагировало с кислородом воздуха. При испарении растворителя без доступа воздуха вновь образовывался исходный бесцветный углеводород. Гомберг справедливо предположил, что полученное им соединение в растворе обратимо *диссоциирует* – распадается на два трифенилметильных радикала. Это было очень смелое предположение для того времени, и хотя трифенилметильный радикал мог существовать только в растворе и



«Новая история» нитроксильных радикалов началась в середине XX в. с работ российских ученых. Вверху – различные типы суперстабильных НР, в которых радикальный центр «защищен» четырьмя алкильными группами

при отсутствии кислорода, он стал первым стабильным радикалом*.

Причиной стабильности трифенилметильного радикала Гомберг не без основания считал тот факт, что неспаренный электрон в этом случае не был локализован на центральном атоме углерода, а в значительной мере распределен по ароматическим кольцам.

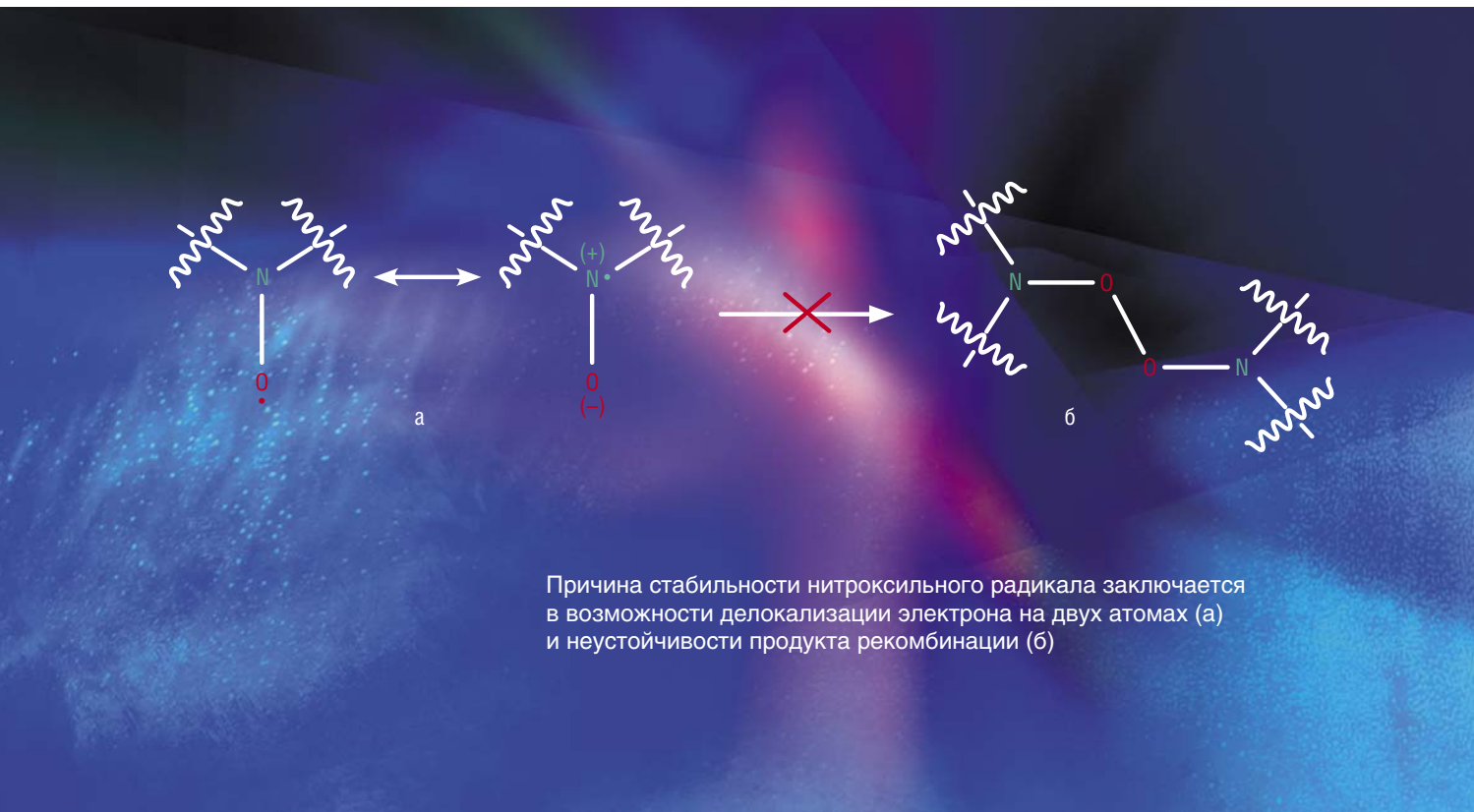
Примерно в то же время был получен другой стабильный органический радикал *порфиросид*, содержащий нитроксильную группу NO (Пилоти и Шверин, 1901). Он был настолько стабильным, что, в ряде реакций с участием других своих функциональных групп, его радикальный центр оставался без изменений. Неудивительно, что даже сами создатели порфиросида не могли предположить, что имеют дело с первым стабильным *нитроксильным радикалом* (НР). Несколько позже синтезом подобных «азот-окисных» стабильных радикалов занимался Нобелевский лауреат Г. Виланд.

Вторая половина XX в. характеризуется фантастическим всплеском интереса научной общественности к нитроксильным радикалам. Начало «новой эры» было положено советскими химиками О.Л. Лебедевым и С.Н. Казарновским, наблюдавшими очень стабильный радикал, который мог существовать в растворе сколь угодно долго без всяких предосторожностей. Однако их статью, опубликованную в 1959 г. в малоизвестном региональном журнале, международная общественность просто не заметила.

«Слуга» двух «господ»

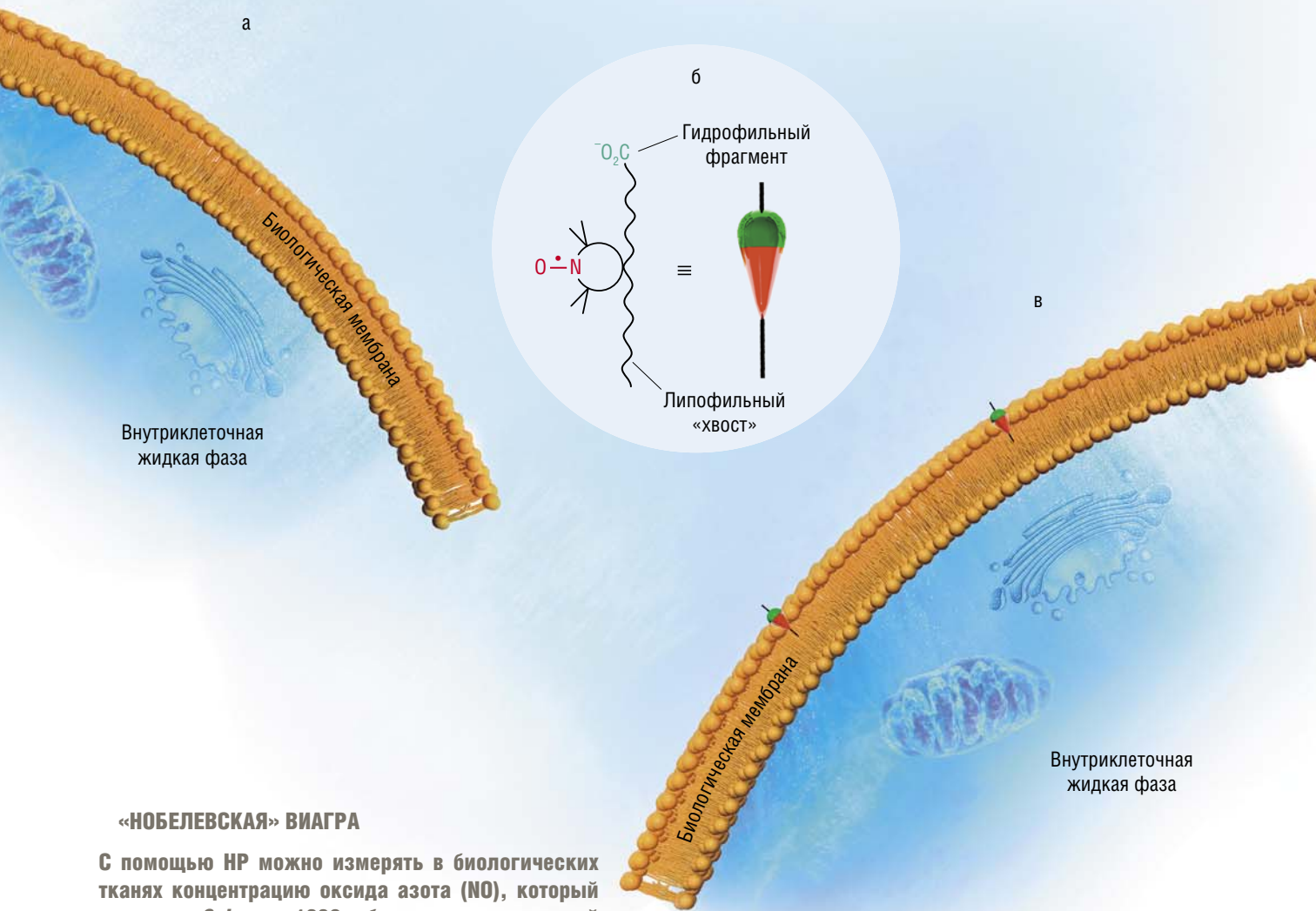
Термином «нитроксильный» радикал (НР) обозначается молекула, в состав которой входит нитроксильная группа N–O, на которой и локализован неспаренный «радикальный» электрон. Спиновая плотность в данном случае делокализуется по двум атомам – кислорода и азота, чего достаточно для обеспечения химической устойчивости радикала.

Поразительная стабильность этого типа радикалов обусловлена тем, что его рекомбинация энергетически невыгодна, так как при этом образуется цепочка из четырех неуглеродных атомов (N–O–O–N), которая крайне неустойчива. Кроме того, устойчивость радикала значительно выше, когда нитроксильная группа находится в тетраалкильном окружении, которое препятствует реализации других путей гибели



Причина стабильности нитроксильного радикала заключается в возможности делокализации электрона на двух атомах (а) и неустойчивости продукта рекомбинации (б)

* Подробнее о тритильных радикалах – в статье В.М. Тормышева на с. 26–33.



«НОБЕЛЕВСКАЯ» ВИАГРА

С помощью НР можно измерять в биологических тканях концентрацию оксида азота (NO), который журналом *Science* в 1992 г. был назван «молекулой года». Это вещество, несмотря на простую форму молекулы, обладает в живом организме разнообразными и важными функциями: в частности, оно оказывает заметное влияние на состояние сосудов, гладкой мускулатуры и т. д.

В 1998 г. за выявление роли этой молекулы (которая, кстати, сама является простейшим нитроксильным радикалом) группа американских ученых была удостоена Нобелевской премии в области физиологии и медицины. «Злые языки» утверждали, что премия была присуждена за создание широко известного препарата под названием «Виагра», принцип действия которого как раз и заключается в регулировании концентрации оксида азота. Действительно, сначала планировалась разработка именно кардиостимулирующего средства, а впоследствии обнаружился широко известный ныне «побочный эффект», также связанный с обменом NO в организме

Биологическая клеточная мембрана представляет собой «бутерброд» из двух липидных слоев (а). Исследовать такую структуру можно с помощью спинового зонда, аналогичного по строению молекуле поверхностно-активного вещества, представляющей собой длинную алифатическую цепь, заканчивающуюся гидрофильным фрагментом и содержащей нитроксильную группу в некотором (установленном химиком) положении (б). Такой поплавок липофильным алифатическим «хвостом» погружается в мембрану, а гидрофильный конец не позволит молекуле «утонуть» полностью. Имея набор «поплавок с различными расстояниями между нитроксильной группой и гидрофильным концом, можно добиться того, что нитроксильные группы будут располагаться на поверхности мембраны, что определяется по спектру ЭПР; параметры используемого зонда дадут сведения о характеристиках мембраны

С помощью pH-чувствительных спиновых зондов НР-типа удается измерять величину кислотности в средах различной природы. Например, зонд можно адресно доставить в отдельную клетку или даже в определенную клеточную структуру (например, митохондрию). Этот вид чувствительности обеспечивается кислотно-основным центром (атомом или функциональной группой) в составе таких нитроксильных радикалов, способным к обратимому протонированию (а). В более кислой среде возрастает доля протонированной формы, а протонирование приводит к изменению величины константы сверхтонкого взаимодействия, что позволяет оценить соотношение концентраций протонированной и непротонированной форм, а из нее – величину pH (б). Имея набор спиновых зондов с различными кислотно-основными свойствами, можно измерять величину pH довольно в широком диапазоне

Счастливая находка

Бурное развитие химии НР в нашей стране и во всем мире началось благодаря работам московского химика Э. Г. Розанцева и его коллег, удостоенных Государственной премии СССР в 1977 г. Они не только смогли выделить ряд суперстабильных радикалов, но и научились получать их в больших количествах. Было установлено, что протекание многих химических реакций с подобными радикалами без участия радикального центра (неспаренного электрона) – явление достаточно общее. В последующие годы в нашей и других странах сформировались мощные научные школы химиков-органиков, разрабатывающие методы синтеза стабильных радикалов этого типа.

Чем же так интересны оказались эти экзотические соединения? Ведь необычность или красота молекулярной структуры сама по себе вовсе не повод для многих сотен публикаций, которые продолжают выходить ежегодно на протяжении многих десятилетий.

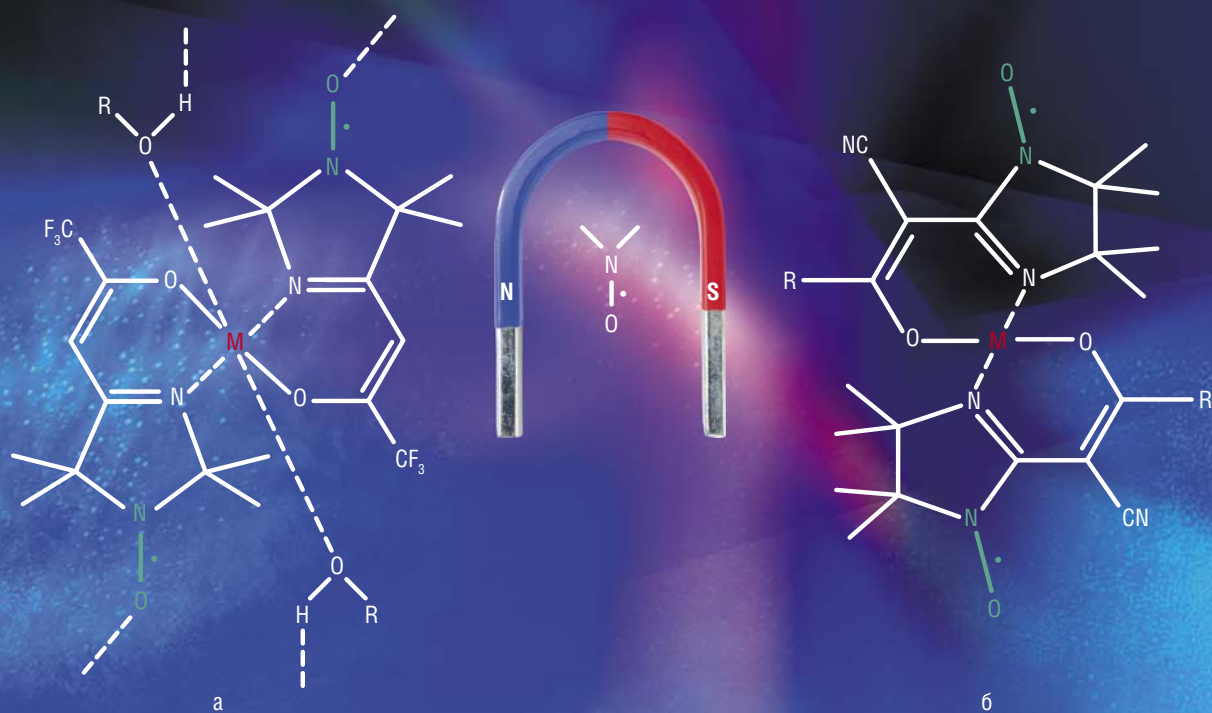
Дело в том, что НР оказались в прямом смысле слова счастливой находкой.

Значимость нитроксильных радикалов во многом определяется тем, что они оказались исключительно полезным инструментом для научных исследований в целом ряде областей научного знания.

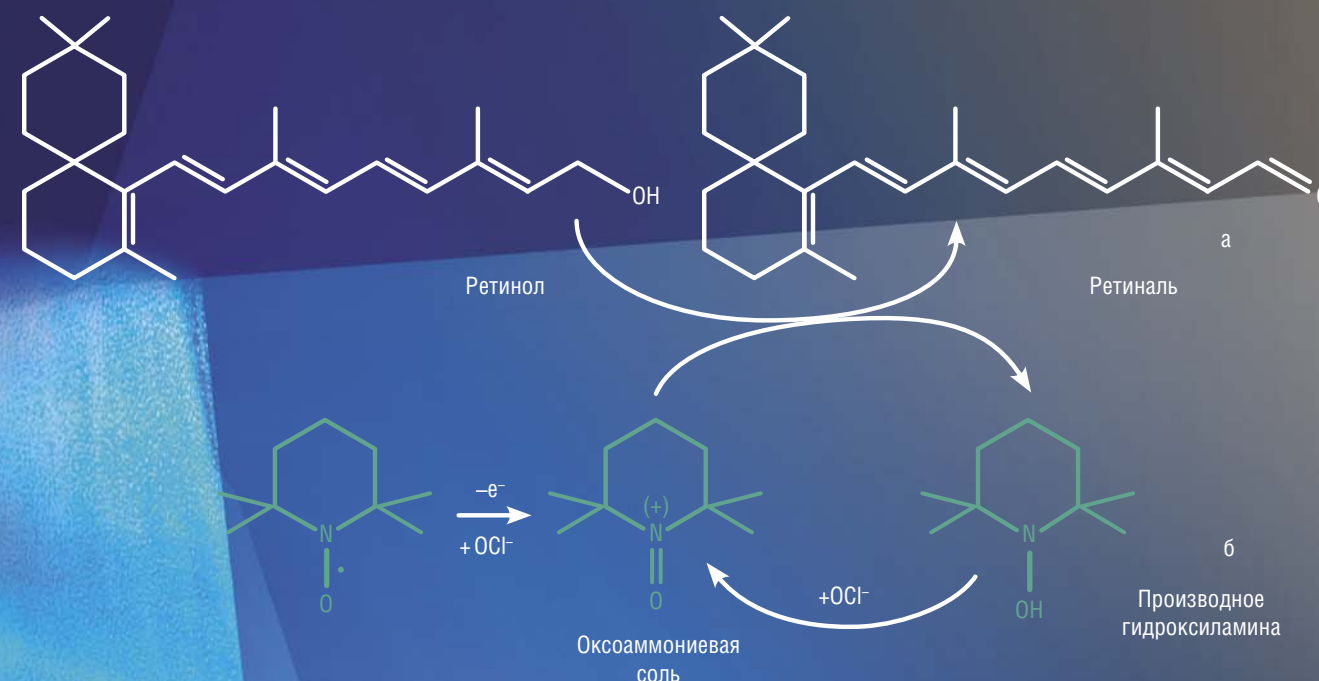
Как известно, помимо заряда электрон имеет еще и магнитную характеристику – *спин*. Поэтому отличительной особенностью НР является *парамагнетизм* – способность намагничиваться в направлении, совпадающем с направлением внешнего магнитного поля.

В магнитном поле спиновые состояния электрона в молекуле НР оказываются энергетически неэквивалентными – эта разница в энергетических состояниях и будет определять величину энергии, которое парамагнитное вещество будет поглощать в определенных условиях. Фиксируя интенсивность поглощения энергии в зависимости от мощности поля, мы получаем спектр *электронного парамагнитного резонанса* (ЭПР).

Вид спектра ЭПР зависит от того, на каких магнитно-активных ядрах происходит локализация спиновой



Особенность молекулярных магнетиков такова, что между их парамагнитными центрами различной природы (нитроксильной группой NO и атомом металла M) происходит сильное спин-спиновое взаимодействие. В результате даже без приложения внешнего магнитного поля в веществе происходит магнитное упорядочивание структуры: спины выстраиваются в пространстве определенным образом, «чувствуя» присутствие друг друга. В результате образец, сохраняя диэлектрические свойства, оказывается магнитным подобно металлу



Ретиналь (витамин А) получают путем хемоселективного окисления спиртовой функциональной группы в молекуле ретинола (а). В промышленной схеме синтеза этого витамина окислителем служит гипохлорит натрия NaOCl, а в роли катализатора выступает нитроксильный радикал, точнее, его окисленная форма – оксоаммониевая соль. Окисляя ретинол, она восстанавливается в гидросиламиновое соединение, которое вновь окисляется гипохлоритом – и каталитический цикл замыкается (б)

плотности, то есть где расположен неспаренный электрон. В нитроксильной группе таким свойством обладает ядро атома азота ^{14}N , в этом случае типичный спектр представляет собой триплет (три линии на равном расстоянии друг от друга, называемом *константой сверхтонкого взаимодействия*).

Чувствительность ЭПР позволяет обнаруживать радикалы в растворе даже в очень малой (порядка 10^{-10} моль/л) концентрации. Но какую информацию может получить исследователь из такого спектра, кроме факта наличия самих радикалов? Оказывается, очень значимую, поскольку ближайшее окружение нитроксильной группы (причем не только в молекуле НР, но и в соседних молекулах) оказывает существенное влияние на сверхтонкую структуру спектра. Именно эта особенность стабильных НР позволяет исследователю получать разнообразные характеристики изучаемых объектов.

В связи с вышесказанным, синтез новых НР и изучение их химических свойств сегодня не является самоцелью: создаваемые новые структуры НР призваны

решать различные задачи с применением спектроскопии ЭПР. Такой подход получил название *метода спиновых меток и зондов*. Сегодня этот метод широко применяется в самых разных областях химии, биологии и медицины, являясь поистине универсальным исследовательским инструментом.

Универсальный инструмент

Метод спиновых меток оказался очень удобным для изучения структуры активного центра ферментов. Как известно, организм борется с поступающими в него из окружающей среды токсическими веществами, окисляя их и переводя в водорастворимую форму для последующего выведения. Для этих целей используются, в частности, ферменты группы Р-450. Для их исследования были специально синтезированы молекулы НР, которые фермент способен распознавать как ксенобиотик и избирательно захватывать его для «переработки». В результате молекулы НР адресно доставляются в активный центр фермента, после чего

спектроскопическое изучение позволяет судить о геометрии и топологии последнего в динамике.

Интересен оказался «побочный» эффект подобного зонда: при захвате НР одна из его функциональных групп ковалентно связывается с тиольной группой фермента, который после этого довольно долго не может избавиться от «лже-субстрата». А теперь представим, что произойдет, если мы аналогичным образом заблокируем работу фермента, который, к примеру, окисляет в организме насекомого инсектицид, использующийся в качестве оружия против этого насекомого? Как результат, можно будет заметно уменьшить дозу отравляющего вещества без потери эффективности.

Применяя серосодержащие НР, можно измерить суммарную концентрацию в крови аминокислот и пептидов, содержащих тиольную группу, отклонения которой от нормы зачастую свидетельствуют о развитии в организме ряда патологий. Радикал количественно вступает в необратимую реакцию обмена с образованием другого радикала, поэтому величина парамагнитного сигнала от продукта реакции определяет искомую концентрацию.

Аналогичным методом в растворе измеряют концентрации ионов металлов, образующих с НР комплексные соединения.

Кстати сказать, использование НР в качестве парамагнитных лигандов комплексных солей привело к еще одному очень важному результату: были синтезированы координационные соединения с ионами металлов, обладающие *макромолекулярным магнетизмом*. Эти соединения являются диэлектриками (по причине отсутствия свободных электронов), однако способны намагничиваться подобно металлам группы железа. Такие материалы получили название *молекулярные магнетики*.

На использовании НР базируется и один из наиболее чувствительных методов обнаружения супероксид-анион-радикала O_2^- – одной из самых активных форм кислорода, циркулирующих в нашем организме. Эта частица обладает очень высокой реакционной способностью, вследствие чего и время ее жизни, и ее стационарная концентрация очень малы. Для ее исследования в объект вводят не сам нитроксильный радикал, а его

предшественник, который исключительно быстро и легко взаимодействует с супероксид анион-радикалом с образованием стабильного радикала, концентрацию которого опять же легко измерить с применением спектроскопии ЭПР.

Реакционно дееспособен!

В молекуле стабильного НР парамагнитный центр (нитроксильная группа) во многих реакциях сохраняет неизменным. Тем не менее, он обладает реакционной способностью, просто при разработке стратегии синтеза НР этот факт учитывается. Однако придуманы и такие сценарии использования радикалов, в которых запланирована «гибель» нитроксильной группы, приводящая к полезным результатам.

В таком качестве НР используют в тонком органическом синтезе. Например, альдегиды могут быть получены окислением спиртов. Однако образующийся альдегид подвержен дальнейшему окислению, и остановить реакцию на стадии его образования не всегда удается. И здесь на помощь приходят нитроксильные радикалы. Так, для реакции окисления ретинола в ретиналь (всем известный витамин А) разработана схема, в которой продукт окисления НР выступает в роли катализатора, тем самым «смягчая» действие окислителя. Ряд подобных процессов в настоящее время уже внедрен в промышленную практику.

Нитроксильная группа легко взаимодействует с активными радикалами, например алкильными, с образованием неактивных молекул. Это позволяет использовать НР в качестве стабилизаторов, препятствующих протеканию свободно-радикальных цепных процессов. Таким образом нитроксильные радикалы можно заставить бороться с упомянутыми выше «не в меру активными» собратьями.

В русле реакционной способности радикального центра лежат и так называемые *спиновые ловушки*. Этот метод подразумевает использование веществ, которые при взаимодействии с активными радикалами образуют так называемые *спиновые аддукты* – продукты присоединения, обладающие значительно меньшей активностью. Поскольку большая часть нежелательных свободно-радикальных процессов протекает исключительно по цепному механизму, спиновая ловушка обрывает эти цепи, т.е. выступает в роли ингибитора процесса. С другой стороны, спиновые ловушки позволяют изучать кинетику образования и гибели активных радикалов, а в некоторых случаях даже их строение методами спектроскопии ЭПР.

Возникает законный вопрос: а что мешает непосредственному спектроскопическому изучению самих активных радикалов? Причина в еще одном атрибуте активных радикалов – очень короткое время жизни. Из-за этого концентрация таких радикалов в обычных условиях оказывается настолько мала, что их образование не удастся зарегистрировать даже высокочувствительными методами ЭПР.

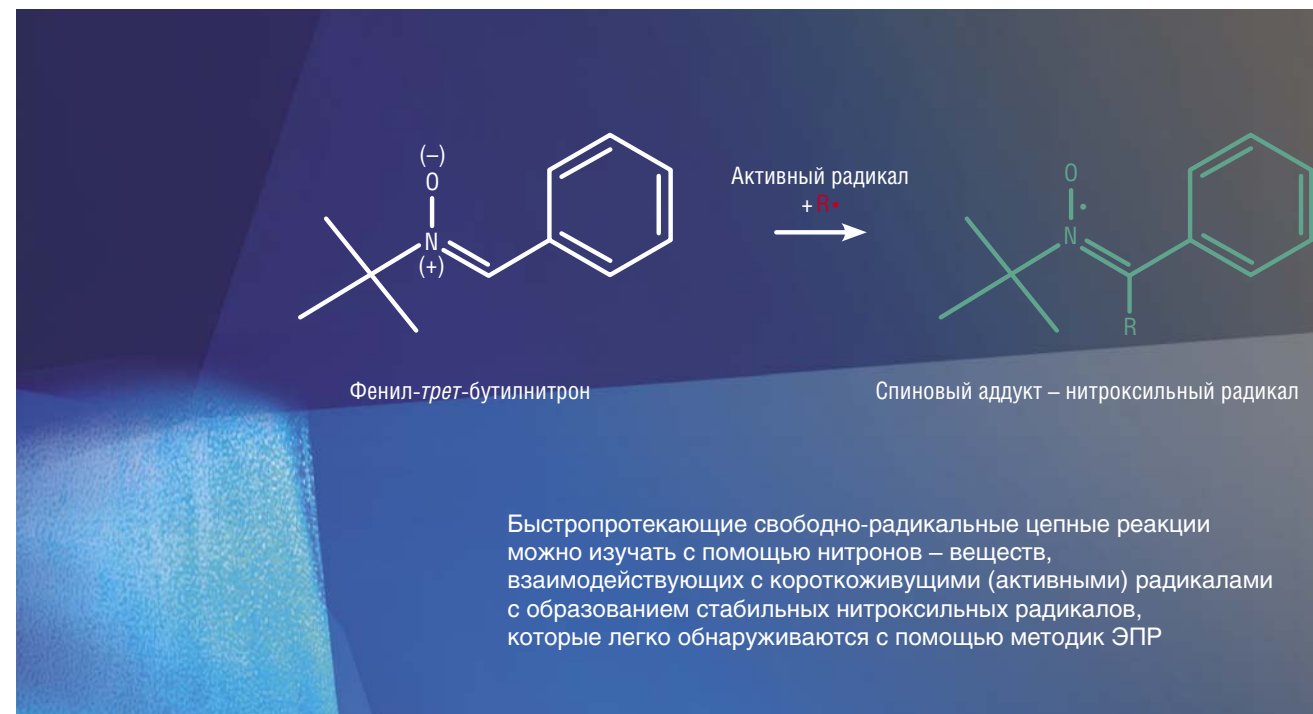
В этом отношении очень полезными оказались химические вещества, именуемые *нитронами*, которые достаточно легко взаимодействуют с активными радикалами с образованием спиновых аддуктов, являющихся, по сути, нитроксильными радикалами. Такие спиновые аддукты не всегда являются стабильными, но это и не важно: их активность, а значит, и время жизни несопоставимо больше, чем у исходных радикалов, и они легко могут быть обнаружены методами ЭПР.

В рамках сравнительно небольшой статьи практически невозможно рассмотреть все аспекты применения стабильных нитроксильных радикалов. Ведь возможности их применения практически безграничны – от изучения активных центров катализаторов до... интенсификации процесса нефтедобычи.

Известно, что нефть из скважины течет сама не всегда, очень часто приходится бурить дополнительные скважины и нагнетать туда воду. Вода поднимает давление в нефтеносном пласте – и нефть выходит наружу. А если вода вдруг начнет под землей смешиваться с нефтью, то нагнетательную скважину следует перекрыть и пробурить новую. Но если таких нагнетающих скважин несколько, как узнать, которую следует перекрыть?

Один из способов – «пометить» нагнетаемую воду. Сами нитроксильные радикалы для этой цели непригодны – недостаточно устойчивы. Но есть простые и устойчивые их предшественники – амины, которые и закачивают с водой под землю. Окисление аминогруппы в нитроксильную можно проводить непосредственно перед анализом в ампуле спектрометра ЭПР. Уже в конце 1980 г., когда эта технология разрабатывалась, существовали простые и недорогие настольные спектрометры ЭПР, способные работать в полевых условиях. А амины тогда стоили существенно дешевле флуоресцентных красителей, которые используются для этой же цели.

Вторая причина, по которой невозможно «объять» все многообразие применения стабильных НР, проста: эти возможности на сегодня далеко не исчерпаны. Химики постоянно синтезируют новые НР, максимально



приспособленные под решение конкретных задач. При этом часто оказывается, что возможности новых структур намного превосходят исходное «техзадание». Так возникают новые области применения, и конца этому процессу пока не видно.

Нужно заметить, что некогда в научной среде СССР обсуждались два принципиально разных подхода к решению научных задач. Первый формулировался как системный, и смысл его заключался в том, что исследователь ставил перед собой совершенно конкретную цель. Например, повысить «фуражность крупного рогатого скота» или «яйценоскость кур-несушек». Соответственно, все результаты, не ведущие к достижению этой цели, отбрасывались, как не имеющие ценности.

Второй подход мягко называли романтическим: исследователь в этом случае не имел четко сформулированной цели. Любой полученный результат заслуживал внимания, и в зависимости от своих научных пристрастий исследователь либо отбрасывал его, либо, напротив, тратил все силы на его понимание и дальнейшее изучение.

Сторонники первого подхода говорили, что их оппоненты «занимаются удовлетворением собственного любопытства за счет государства», а апологеты второго

подхода утверждали, что самый интересный результат (не применительно к решению первоначально определенной задачи, а с гносеологической точки зрения) запланировать невозможно. Более того, кто может решить – является ли поставленная цель столь уж значимой, чтобы тратить ресурсы на ее достижение?

Кто из них был прав – этот вопрос сейчас, в эпоху «инновационного пути развития общества» кажется бессмысленным. Но все же история исследования стабильных нитроксильных радикалов свидетельствует, что без определенной доли романтичности, когда не исследователь ведет исследование, а «исследование – исследователь», многие научные результаты, определяющие стратегию развития целых научных направлений, возникнуть просто не могли.

Литература

Nitroxides: Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science / Edition 1 by Gertz Likhtenshtein, Jun Yamauchi, Shin'ichi Nakatsuji, Alex I. Smirnov, Rui Tamura. Wiley, John & Sons, Inc., 2008. 438 p.

Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds / Ed. R. Hicks. Wiley, John & Sons, Inc., 2010. 606 p.



«Души отчаянной протест»

И. С. ДМИТРИЕВ

*И нигилизм здесь был безлобен,
И дух естественных наук
(Властей ввергающий в испуг)
Здесь был религии подобен.*

А. Блок



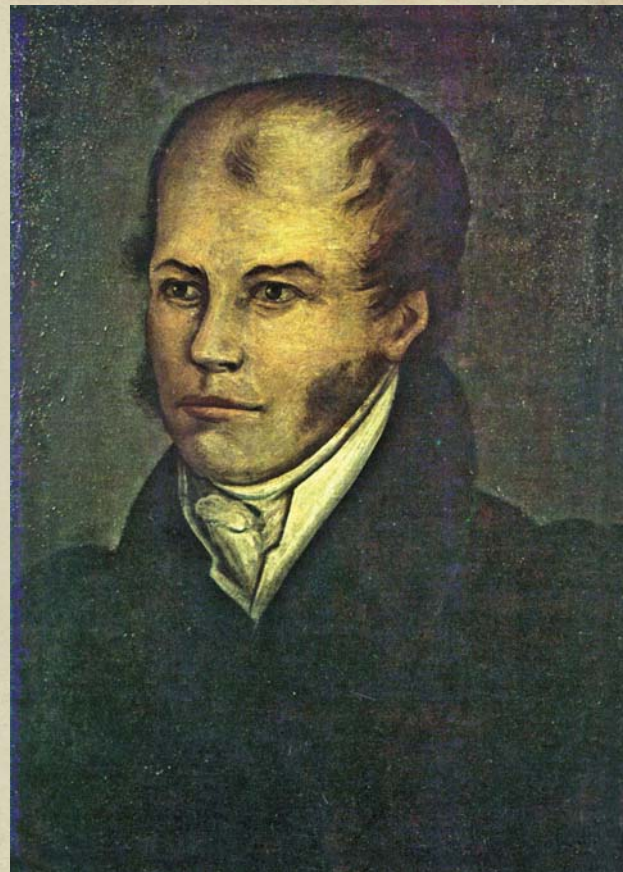
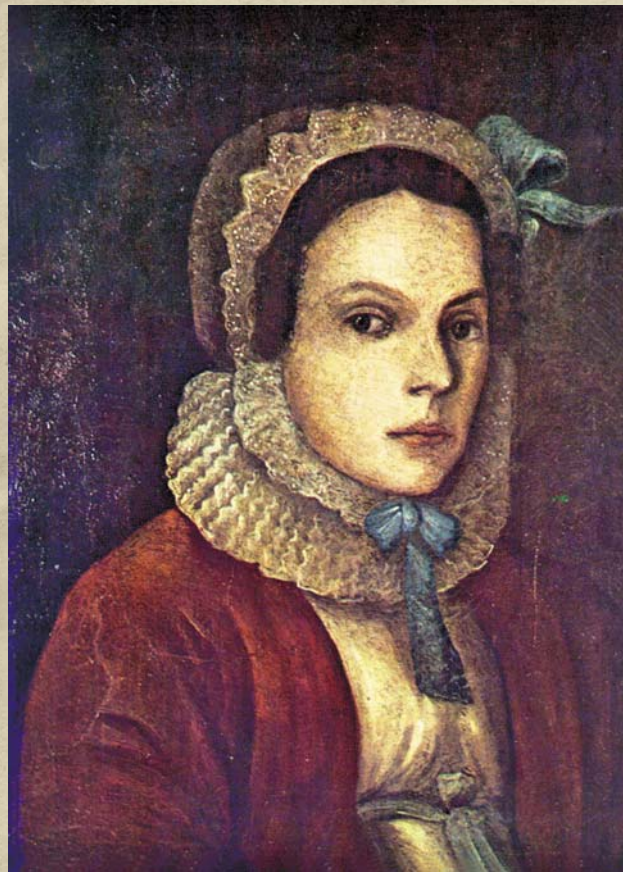
В материале о великом русском химике Д. И. Менделееве (1834—1907), подготовленном на основе разнообразных литературных источников и архивных материалов, представлен несколько отличный от принятого в историко-научной литературе взгляд на основные события в жизни и деятельности ученого. Автор заметок – известный петербургский ученый, философ и историк науки, директор Музея-архива Д. И. Менделеева СПбУ, столетний юбилей которого отмечается в этом году

Дмитрий Иванович Менделеев прожил долгую, насыщенную событиями, великими озарениями и жестокими разочарованиями, жизнь. В год его появления на свет были еще живы натурфилософы Джон Дальтон (1766—1844) и Якоб Берцелиус (1779—1848), и А. С. Пушкин еще не закончил «Капитанскую дочку», ко времени же кончины ученого супруги Кюри и А. Беккерель получили Нобелевскую премию (1903) за исследование радиоактивности, А. Эйнштейн написал

Портрет Д. И. Менделеева работы известного нижегородского фотографа А. О. Карелина был с успехом выставлен в Москве в разгар баталий вокруг избрания ученого в Академию наук. 1880 г. По: (Андрей Осипович Карелин. *Творческое наследие... 1994*). Нижегородский историко-архитектурный музей-заповедник

ДМИТРИЕВ Игорь Сергеевич – доктор химических наук, профессор кафедры философии науки и техники философского факультета СПбГУ, директор Музея-архива Д. И. Менделеева СПбГУ. Член редколлегий журналов «Общая химия» (Россия) и *History of Science* (Великобритания), председатель Секции истории химии и химического образования и член Правления СПб отделения РХО им. Д. И. Менделеева. Автор более 120 научных публикаций, в том числе 10 монографий

Ключевые слова: история химии, Д. И. Менделеев, Периодический закон, Музей-архив Д. И. Менделеева.
Key words: history of chemistry, D. I. Mendeleev, Periodic Law, D. Mendeleev Museum & Archives



свою знаменитую статью «К электродинамике движущихся тел» (1905), а В.В. Маяковский и М.И. Цветаева начали первые поэтические опыты. Менделеев вел с эпохой долгий и сложный диалог. Не все он услышал и понял в том времени, в котором ему довелось жить, но и эпоха не смогла в полной мере оценить его идей, тревог и прозрений.

Избегая «латынского самообольщения»

Дмитрий Иванович Менделеев, родившийся 27 января 1834 г., стал последним, семнадцатым ребенком в семье директора Тобольской классической гимназии Ивана Павловича Менделеева. Далеко не все братья и сестры Дмитрия дожили до 30 лет, восемь из них умерли еще во младенчестве.

Часто приходится слышать вопрос о происхождении фамилии Менделеев. Иван Павлович был сыном священника Павла Максимовича Соколова. По обычаю того времени, всем четверем сыновьям священника были даны разные фамилии, отцу ученого досталась фамилия соседских помещиков.

Родители Д. И. Менделеева Мария Дмитриевна Менделеева (1793—1850) и Иван Павлович Менделеев (1783—1847). Оба портрета выполнены маслом неизвестным художником первой пол. XIX в. Музей-архив Д. И. Менделеева СПбГУ

В год рождения своего последнего сына Иван Павлович стал слепнуть и потому вынужден был оставить службу. Вскоре дали себя знать другие недуги, и в октябре 1847 г. он скончался, оставив все заботы о семье и хозяйстве своей жене, Марии Дмитриевне Менделеевой, урожденной Корнильевой.

Она была родом из известной сибирской купеческой семьи, первые сведения о которой восходят к XVII в. Василий Яковлевич Корнильев и его сын Дмитрий «первые начали возводить фабрики в Тобольске, бумажную и хрустальную», а в 1787 г. «в одно время с Франклином в Америке» они завели типографию, которая начала издавать ежемесячный журнал «Иртыш» и другие книги (Семейная хроника, 1908, с. 135).

Брат Марии Дмитриевны, Василий, управляющий делами у князей Трубецких (Пушкин называл его «наш Корнилий»), отписал сестре доверенность на малень-

кий стекольный завод, построенный под Тобольском купцами Корнильевыми еще в 1750 г. Поначалу все складывалось неплохо, но в июне 1848 г. завод сторел и Мария Дмитриевна решила, что может «без горя оставить Тобольск, когда надо будет везти в университет Пашу и Митю...» (там же, с. 81—82).

Детство Менделеева совпало с пребыванием в Сибири ссыльных декабристов. Некоторые из них жили в Тобольске или в его окрестностях, как, например, И. А. Анненков, служивший в канцелярии губернского правления, или А. Н. Муравьев, исполнявший должность гражданского губернатора Тобольска. Многие из декабристов стали друзьями семьи Менделеевых. Одна из сестер Дмитрия Ивановича вышла замуж за члена декабристского Южного общества Н. В. Басаргина.

Юный Менделеев учился в гимназии неважно, особенно плохо ему давались латынь и немецкий. Как он сам вспоминал, «в немецком я был всегда плох, а отметка вышла годная для выпуска, потому что я удачно сумел в ответе на выпускном экзамене вставить знакомые стихи Шиллера... которые мне понравились по звучности и по смыслу, мне кем-то объясненному» (Младенцев, Тищенко, 1938, с. 48). Случалось, Дмитрий подбивал свою сестру Машу, вышедшую замуж за преподавателя тобольской гимназии, разузнать, о чем будут спрашивать на экзаменах.

Как бы там ни было, в июне 1849 г. Менделеев закончил гимназию. Мария Дмитриевна, оставшись к тому времени с двумя детьми, Дмитрием и Елизаветой (остальные разъехались кто куда), отправилась с ними в Москву, надеясь определить своего младшенького («последыша») в университет. По правилам того времени Менделеев мог поступить только в Казанский университет, т. к. тобольская гимназия относилась к Казанскому учебному округу. Мария Дмитриевна надеялась, что помогут связи ее брата, но этого не произошло. От предложения устроить сына в канцелярию губернатора Мария Дмитриевна категорически отказалась – не для того она его на последние деньги привезла в первопрестольную, – поэтому весной 1850 г. Менделеевы выехали в Петербург.

«Педагогический, так, кажется, зовут...»

В Петербургский университет, как и следовало ожидать, Дмитрию в поступлении отказали. Сколько-нибудь определенного призвания он в себе еще не чувствовал и в конце концов оказался в педагогическом институте (хотел было пойти в медицинскую академию, да в анатомическом театре при вскрытии ему стало дурно).

«У нас считалось в некотором смысле предсудительным готовиться к экзаменам, и, хотя мы много работали в обычное время, в течение экзаменов все ночи напролет дулись в карты, а на тех, кто готовился к экзаменам, смотрели до некоторой степени свысока» (Д. И. Менделеев)

Главный педагогический институт имел с Петербургским университетом не только общую крышу (оба располагались в здании петровских Двенадцати коллегий), но и – что особенно важно – общую профессию, в которую входили такие известные ученые, как физик Э. Х. Ленц, биолог Ф. Ф. Брандт, математик М. В. Остроградский, химик А. А. Воскресенский.

Как позже признается ученый, он «обязан Главному педагогическому институту всем своим развитием» (Менделеев, 1995, с. 278), однако первое время учеба шла тяжело. В сентябре того же года умерла Мария Дмитриевна, весной 1852 г. – сестра Елизавета. Юный студент, оставшись один в чужом и холодном Петербурге, много болел, у него началось кровохарканье, институтский доктор даже считал, что это конец. Но, к счастью, чахотка его миновала и дела пошли на поправку. По мере выздоровления Дмитрий все больше времени отдавал учебе.

Студенческие рефераты, доклады и первые самостоятельные исследования Менделеева поразительно разнообразны по тематике: «Описание Тобольска в историческом отношении», «О школьном образовании в Китае», «Об ископаемых растениях», «О телесном воспитании детей от рождения до семилетнего возраста», «Опыт исследования о грызунах Петербургской губернии», «Химический анализ ортита из Финляндии» и т. д.

Уже в этих студенческих работах проявились такие важнейшие особенности творчества Менделеева, как политематичность и нацеленность на самые трудные, глобальные проблемы. В своих двух диссертациях – кандидатской («Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу», 1855 г.) и магистерской («Удельные объемы», 1856 г.) – молодой ученый ставит проблемы, которые так, как они были им сформулированы, вообще неразрешимы – ни тогда, ни сейчас. Но для него, как натурфилософа, важно было даже не дойти до цели, но как можно больше увидеть по дороге к ней.



Д. И. Менделеев в апреле 1861 г.
Фото С. Левицкого.
Музей-архив Д. И. Менделеева СПбГУ

«Деликатные опыты» в Германии

В 1859 г. Менделееву представилась возможность за казенный счет отправиться на стажировку в Германию. Он выбрал Гейдельбергский университет, где преподавали такие знаменитости немецкой науки, как Р. Бунзен, Г. Кирхгоф, Э. Эрленмейер. Однако работать в лаборатории «папаши Бунзена» Менделеев не смог. Как он объяснил в письме своему другу и соратнику Л. Н. Шишкову, «ничего-то мне там необходимого нет в этой лаборатории, даже весы и те куды как плоховаты, а главное нет чистого, покойного уголка, где можно было бы заниматься... деликатными опытами... Все интересы этой лаборатории, увы, самые школьные: масса работа-

ющих – начинающие. Я решил устроить все у себя дома» (Младенцев, Тищенко, 1938, с. 159–160).

Из двух лет, проведенных Менделеевым за границей, почти полгода ушло у него на путешествия по Европе. Часть поездок он совершил вместе с И. М. Сеченовым и А. П. Бородиным – молодыми учеными, с которыми очень сблизился в Гейдельберге. Цели поездок были самые разнообразные: купить приборов и реактивов в Париже («там у меня дела были, там и повеселились», – сдержанно сообщал он своей будущей жене), принять участие в Первом международном химическом конгрессе в Карлсруэ (1860), просто полюбоваться видами Швейцарии и Италии.

Много лет спустя, отвечая на вопрос, почему по возвращении в Россию он взял себе много работы, Менделеев высказался как всегда просто и откровенно: «когда я жил за границей, у меня была интрижка, а от нее плод, за который и пришлось расплачиваться» (там же, с. 209). Речь идет о гейдельбергском романе Менделеева с провинциальной немецкой актрисой Агнесой Фойхтман, от которой у него была дочь Розамунда. Пришлось «молодому отцу» занять 1000 руб. у И. А. Вышнеградского, знакомого по педагогическому институту, ставшего впоследствии министром финансов России. История эта, надо сказать, доставила Дмитрию Ивановичу много переживаний: «Все мои беды от того, что не единственно направление моей воли, то она уму повинуется... то следуешь за сердцем и оттого идешь за Фойхтман, когда бы надо было бежать...» (Менделеев, 1951, с. 116).

Что касается «деликатных опытов», то исследования явления капиллярности, проведенные Менделеевым в Германии, хотя и дали некоторые интересные результаты, но главный вопрос – о связи между поверхностным натяжением жидкости, ее плотностью, молекулярной массой и химическим составом – так и остался без ответа. Осознав теоретическую бесперспективность дальнейших исследований, Менделеев воодушевился новой, еще более грандиозной целью: «...найти зависимость между сцеплением (определенным из капиллярности) и коэффициентом расширения тел... Полное решение вопроса очень сложно. <...> Но меня не страшит сложность работы – хоть и не будет желаемого результата» (Младенцев, Тищенко, 1938, с. 232).

Трудно сказать, куда бы завела Дмитрия Ивановича намеченная им программа исследований, заведомо не обещавшая «желаемого результата», но тут ему несказанно «повезло» – в январе 1861 г. из Петербурга пришел отказ на его просьбу о продлении командировки. «Хорошо так утром шло с определением расширения гликоля, – с досадой записал он в дневнике, – как принесли письмо от Ильина – не оставляют еще на год» (Менделеев, 1951, с. 115). Пришлось ему возвращаться на родину.



«Знал на своем веку, знаю и теперь очень много государственных русских людей, и с уверенностью утверждаю, что добрая их половина в Россию не верит, России не любит и народ мало понимает, хотя все... действуют и мыслят без страха и за совесть, или, говоря более понятно, теоретическими оправданиями своих мыслей и действий обладали» (Д. И. Менделеев)

А там положение молодых ученых было совсем иным, нежели за рубежом, о чем он вскоре откровенно и жестко написал попечителю Петербургского учебного округа: «...в России плохо заниматься наукой, живым доказательством чего служат наши химики... Все они в два-три года пребывания за границей успели много сделать для науки... Сравнительно с этим коротким временем – долго живут они в России, но производительность их мала, несмотря на то, что желания и интерес к науке остались часто те же или еще более развились. Причин на то много. Главные, конечно, две: недостаток во времени и недостаток в пособиях, необходимых для занятий. <...> Приехавши в Россию, я должен буду остаться доцентом без жалованья, и следовательно вновь должен буду приобретать необходимые средства частными уроками и чтением по корпусам» (Младенцев, Тищенко, 1938, с. 224–225).

Именно так и случилось. Несмотря на ходатайство физико-математического факультета, Совет университета отклонил его кандидатуру по причине недостатка средств. А может, сказалось непонимание целей и стремлений Менделеева со стороны некоторых профессоров университета, о чем упоминал в своем письме Ильин: «Ленц... сказал, что для того, чтобы сделать то, что ты делаешь теперь, не было особенной нужды ездить за границу» (там же, с. 237).

Так, обширным научным планам Менделеева не суждено было сбыться. Прав оказался Сеченов, годом ранее вернувшийся на родину: «Пробыл всю святую в Москве, signoge miе Менделеев и Бородин, и потому запоздал немного ответом... Неурядица на святой Руси страшная. Петербургская публика к науке охладела... Хандре моей не дивитесь – посмотрю я, что сами запоете, когда вернетесь» (там же, с. 16).

Д. И. Менделеев с первой женой Феозвой Никитичной (урожд. Лещевой) во время свадебного путешествия по Европе в 1862 г. 28-летний ученый – уже известный автор учебника по органической химии, за который он получил от Академии наук Демидовскую премию. Этих средств вполне хватило на свадьбу и путешествие по тем местам, где он бывал во время своей стажировки.
Музей-архив Д. И. Менделеева СПбГУ

Пришлось Дмитрию Ивановичу по возвращении на родину не планы научные строить, а искать средства к существованию. Однако такое грубое вмешательство социального фактора в когнитивную историю имело, как показали дальнейшие события, свои плюсы.

«Что за человек я, право?..»

Поскольку в разгар учебных занятий никаких преподавательских вакансий не предвиделось, единственным способом заработать себе на хлеб насущный был литературный труд.

Уже через неделю после приезда Менделеев договорился с издательством «Общественная польза» о своем участии в переводе руководства профессора технологии Вюрцбургского университета И. Р. Вагнера. По мере работы над текстом выяснилось, что приходится «во многих местах... значительно дополнять и изменять, чтобы придать ему характер, соответственный требованиям нашей публики» (Менделеев, Собр. соч. в 25-ти тт., т. 8,





Анна Ивановна Менделеева (урожд. Попова), вторая жена ученого. Подавала большие надежды как художница и мемуаристка. В браке с Дмитрием Ивановичем у нее родилось четверо детей, в том числе Любовь – будущая супруга А. Блока. Музей-архив Д. И. Менделеева СПбГУ

с. 49). В период с 1862 по 1869 г. вышло восемь выпусков энциклопедии, но лишь два из них со статьями ученого. По поводу остальных он написал: «Не имея времени сам переводить и составлять следующие выпуски „Технической энциклопедии“, я пригласил технологов, но скоро должен был все это дело бросить, потому что мне за редакцию ничего не перепало и издатели охладели к делу. Мысль о пользе и значении технической энциклопедии меня преследует и до сих пор, но сделать это дело выгодным – я не мастер» (Архив Д. И. Менделеева, 1951, с. 51–52).

С началом учебного года Дмитрий Иванович много времени стал уделять педагогической деятельности, отчасти вынужденной. Начиная с осени 1861 г. он преподавал в Санкт-Петербургском университете, Институте корпуса инженеров путей сообщения, Николаевской инженерной академии и училище, во II Кадетском корпусе. «Бегаешь, как угорелый, право, – сетовал он, – не загубить бы себя только. Но оно и хорошо – ведь учишься излагать, видишь, где не хватает» (Менделеев, 1951, с. 167).

Мнения современников о Менделееве как лекторе и преподавателе очень разнились. По мнению физика Б. П. Вейнберга, в его лекциях завлекла «неизменно сопутствующая им подпочва, философская основа его научных мировоззрений», частые экскурсы в разные области «механики, физики, астрономии, астрофизики, космогонии, метеорологии, геологии, физиологии животных и растений, агрономии, а также в сторону различных видов техники до воздухоплавания и артиллерии включительно» (Д. И. Менделеев в воспоминаниях современников, 1973).

В. Е. Грум-Гржимайло, брат известного географа и зоолога, слушавший у Менделеева лекцию о воде, отмечал, что он «передавал своим ученикам свое умение наблюдать и мыслить, чего не дает ни одна книга. <...> Педагоги, делающие из инженеров коробочку с двадцатью местами ручного багажа, боятся чего-нибудь не досказать студенту... недодать ему рецептов на всю жизнь... Когда Д. И. Менделеев учил химически думать, он делал не только свою работу, не только работу всего цикла химических наук, но работу всего естественного факультета» (там же, с. 122–123).

А вот мнение биолога А. М. Никольского о Менделееве: «Грешным делом он мне не нравился, ни как профессор, ни как человек. <...> В его манере говорить было что-то театральное, как будто он рисовался своей знаменитостью. <...> На одном съезде естествоиспытателей при огромном стечении публики в Актовом зале университета он говорил речь о золоте и водороде, проводя параллель между этими телами. Речь состояла в сообщении довольно элементарных сведений... Но под конец он сделал такое сравнение золота с водородом: как водород, говорил он, имеет свойство улетучиваться из герметически запертых сосудов, так и золото имеет свойство улетучиваться из запертых сундуков. Гром аплодисментов раздался по окончании этой речи. Стоявший рядом со мной Н. М. Сибирцев, впоследствии известный почвовед... не утерпел и заметил: „Хорошая речь для журналов ‘Шут’ или ‘Стрекоза’“» (Из истории биологических наук, 1966, с. 83).

В январе 1864 г. Менделеев был утвержден в должности профессора химии Технологического института, а в следующем году, после успешной защиты диссертации «О соединении спирта с водой», стал профессором химии Санкт-Петербургского университета. В том же году он купил в Московской губернии, в 18 км от Клина, имение Боблово, которому стал отдавать много времени и сил, проводя в нем исследования по агрохимии и сельскому хозяйству.

Дмитрий Иванович полностью перестроил имение: возвел скотный двор, конюшни, закупил сельскохозяйственные машины; стал активно участвовать в работе Вольного экономического общества (ВЭО) – первой в России общественной организации, учрежденной еще

«Мне хочется себе только покою...»

Судя по дневниковым записям начала 1860-х гг., Менделеев подумывал о том, чтобы приобщиться к заводскому делу. Скорее всего речь шла о должности управляющего на каком-нибудь предприятии – ведь такие предложения ему поступали.

В августе 1863 г. нефтепромышленник В. А. Кокорев предложил молодому ученому посетить заводы по производству осветительных масел из нефти и кира в районе Баку, приносящие убытки на сумму не менее 200 тыс. руб. в год. По воспоминаниям Менделеева: «„Либо помогите устранить убытки, либо закройте завод“, – говорил он и дал мне при всем готовом проезде целую тысячу рублей за то, чтобы выяснить ему дело и, если можно, в короткий срок, у меня бывший в распоряжении, поправить его. Охотно взялся не потому только, что тысяча рублей тогда мне уже семейному, получавшему всего 1,5 тысячи жалованья, была очень на руку, но особенно потому, что самое дело меня очень интересовало.

На месте, что можно было, старался поправить и направить, и вышло так, что через год получился чистый доход более чем в 200 тыс. рублей. Приезжает ко мне тогда В. А. Кокорев и предлагает поехать править его дело в Баку, в год получать по 10 тыс. рублей, до 5 % с чистого дохода, разочтенного как в этот год. Ни минуты не думая, отказался, чего, конечно, не сделал бы на моем месте ни англичанин, ни француз, ни немец. Стал меня умница В. А. Кокорев допрашивать

о причинах отказа, опроверг все мои доводы (о пенсии, о возможности работать для науки и т. п.) или отговорки и очень верно заключил, что все это барские затеи, от которых России очень плохо двигаться вперед» (Менделеев, 1995, с. 388).

Как ни парадоксально это звучит, но энергичный, подвижный, трезво мыслящий Менделеев не желал заниматься фабрично-заводским делом главным образом потому, что боялся риска – непереносимого элемента любой предпринимательской деятельности. В его дневнике есть запись: «Сегодня лекции начинаются. <...> Не бросить ли эти мысли об заводах и т. п.? Ведь и они отнимут время, надо рисковать, а тут и риску никакого нет» (Менделеев, 1951, с. 220).

При всей пылкости природы, любви к путешествиям и поездкам, при всей глубине интереса к промышленным делам и при всей кажущейся «отрешенности от суетности бытия», «покой и воля», уверенное чувство стабильности и комфортности обустроенного быта были ему всего дороже. Каждый раз, когда хаос и суета нарушали его до предела насыщенную делами, внутренне напряженную, но в своих бытовых устоях «ровную, сложившуюся окончательно жизнь» – психологическое, а с ним зачастую и физическое состояние Дмитрия Ивановича резко ухудшалось.

«Мне хочется себе только покою, одного покою и больше ничего», – писал он своей первой жене (Тищенко, Младенцев, 1993, с. 335). Разумеется, речь шла не о покое как безделье, а о возможности пусть напряженно, но спокойно и сосредоточенно трудиться.



Незаконченный портрет Д. И. Менделеева. Работа его жены А. И. Менделеевой. 1885 г. Масло. Музей-архив Д. И. Менделеева СПбГУ

Екатериной II с целью распространения полезных для сельского хозяйства сведений. В декабре 1868 г. Менделеев вместе с Н. В. Верещагиным, братом известного художника, совершил поездку в Бежецкий уезд Тверской губернии для изучения производства молочных продуктов, посетил образцовое хозяйство Н. С. Серова. Интерес ученого к проблемам сельского хозяйства оказался настолько глубоким, что не ослабевал даже в период открытия Периодического закона и разработки учения о периодичности.

17 февраля 1869 г. вошел в историю науки как День открытия Периодического закона. А ведь это был первый день отпуска, который Менделеев взял, чтобы провести обследование артельных сыроварен в Тверской губернии. Получив с утра письмо от А. И. Ходнева (секретаря ВЭО) в связи с предполагаемой поездкой, он потом в течение дня работал над составлением таблицы «Опыт системы элементов...». До конца месяца ученый занимался статьей «Соотношение свойств с атомным весом элементов», которую потом передал Н. А. Меншуткину для публикации в «Журнале Русского химического общества» и для сообщения на предстоящем заседании РХО. Сам же 1 марта, разослав отечественным и зарубежным химикам отпечатанные в типографии листки с таблицей, выехал из Петербурга для обследования сыроварен (Добротин и др., 1984, с. 108–110).

Случай беспрецедентный! Автор крупнейшего в истории науки открытия, будучи в полном здравии и вполне сознавая значимость достигнутого им, поручает выступить с первым публичным сообщением в профессиональной аудитории коллег-химиков своему другу. Может быть, вернувшись из поездки, Менделеев, не откладывая, выступил с сообщением о своем открытии? Действительно, 20 марта и 10 апреля он сделал доклад, но... об артельном сыроварении и о доходности молочного скотоводства. Более того, выступая в августе 1869 г. на химической секции Второго съезда русских естествоиспытателей, Менделеев, кроме доклада «Об атомном объеме простых тел», сделал также сообщение о результатах химических испытаний почв четырех районов России.

Сказанное, разумеется, не означает, что в эти месяцы он вовсе не занимался Периодическим законом. Наоборот, с марта 1869 г. по декабрь 1871 г. Менделеев разработал все важнейшие аспекты учения о периодичности и определил направление будущих исследований в этой области (подробнее об этом см.: Дмитриев, Периодический закон... 2001). И тем не менее его работы, посвященные Периодическому закону, настолько тесно переплелись с другими, нехимическими исследованиями, что иногда трудно сказать, какое направление для него было главным.

«Русские люди привыкли все получать готовеньким, так сказать, в виде подарка, от кого бы то ни было, сверху или снизу, и если манна небесная сама собой не валится, то наша образованность привыкла обвинять кого-нибудь или вверху или внизу, а сама ничего не предпринимать, если оно сопряжено с необходимостью личного труда, риска и упорства» (Д. И. Менделеев)

«Я – вольный казак...»

Пожалуй, любой другой ученый на месте Менделеева всю оставшуюся жизнь посвятил бы исключительно разработке учения о периодичности, благо поле для подобных изысканий было необъятным. Однако Менделеев в декабре 1871 г. резко поменял тематику своих работ. Он обращается к исследованиям в области физики газов, находящихся при низких давлениях, поскольку здесь он видит путь к разрешению таких «капитальных вопросов науки», как определение границ земной атмосферы, пределы применимости понятия об идеальном газе и – по-видимому, главного для него вопроса – существование и физико-химические свойства «мирового эфира».

Поначалу менделеевские исследования газов носили характер «кабинетных занятий», но после того, как с ними познакомился председатель Императорского Русского Технического общества (РТО) П. А. Кочубей, перед Менделеевым открылись новые перспективы. Благодаря усилиям Кочубея и великого князя Константина Николаевича (почетного председателя РТО) по 5000 руб. на менделеевские опыты выделили Военное и Морское министерства. Была также создана специальная Комиссия под председательством акад. А. В. Гадолина для содействия этим работам. С самого начала было оговорено, что Менделеев будет изучать поведение газов не только при очень низких, но и – что особенно интересовало военных – при высоких давлениях. Казалось бы, все прекрасно. Но вскоре начались «недоразумения».

12 марта 1874 г. акад. Н. Н. Зинин представил Физико-математическому отделению Петербургской академии наук заметку Менделеева и М. Л. Кирпичева об упругости разреженного воздуха. Отделение постановило передать рукопись на рецензию академиком Зинину и Г. И. Вильду, которые, внимательно изучив изложенные в ней результаты (главный состоял в том, что при низких давлениях имеют место отклонения от закона Бойля-Мариотта) и осмотрев аппаратуру, на которой эти результаты были получены, заявили, что они не в состоянии вынести определенное суждение о

В 2011 г. исполняется сто лет со дня образования при Санкт-Петербургском университете Музея-архива Д. И. Менделеева. В трех комнатах бывшей квартиры ученого разместились его библиотека, часть архива и обстановка домашнего кабинета в Главной палате мер и весов, которые ученики и друзья Менделеева приобрели в 1911 г. у его жены. Кабинет расположен в той комнате, в которой он был при жизни ученого. При восстановлении обстановки были использованы фотографии, сделанные сотрудником Менделеева Ф. И. Блюмбахом. В центре кабинета стоит письменный стол с вещами, которыми пользовался ученый во время работы: перо, очки, пресс-папье, линейки



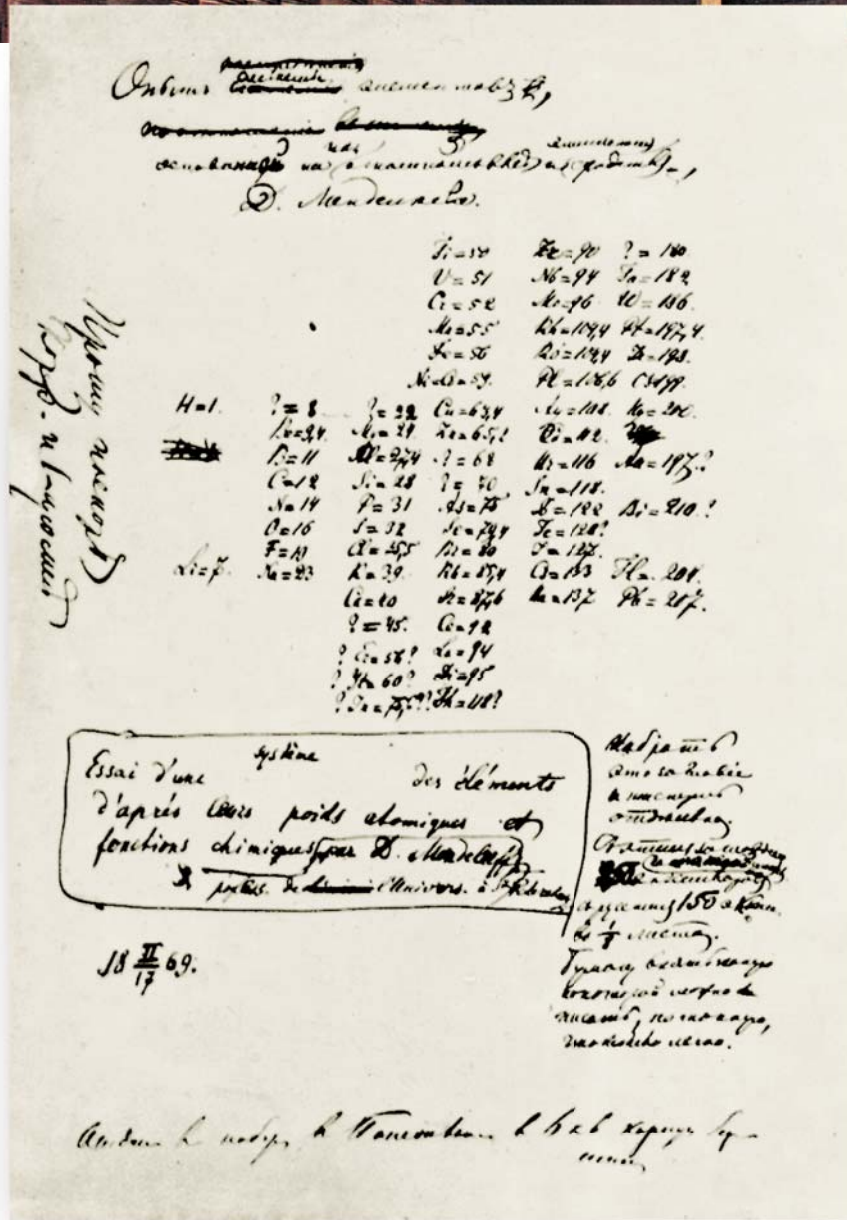
справедливости приведенных в статье выводов, а потому предлагают напечатать заметку Менделеева и Кирпичева в «Бюллетене» Академии «под ответственность авторов за ее содержание». Дальнейшие исследования полностью подтвердили сомнения Зинина и Вильда: все якобы наблюдавшиеся «отклонения» от закона Бойля-Мариотта не превосходили погрешностей измерения.

Вильд был первоклассным конструктором тонких научных приборов, и его наметанный глаз сразу уловил несовершенство менделеевской методики. Тонкую и точную характеристику Менделееву-экспериментатору дал впоследствии акад. П. И. Вальден: «У него было слишком много идей; его живой ум увлекал его все к новым проблемам; его научная фантазия была неисчерпаема, но для узко ограниченных вопросов у него не хватало выдержки, а может быть и школы (тренировки), так как в свое время он отказался от представлявшейся возможности пройти эту школу у старого маэстро Бунзена. Как экспериментатор он был, как говорят американцы, *selfmademan*, самоучка, со всеми его достоинствами и недостатками; он видел трудности там, где их не было, при этом мог игнориро-

вать действительные ошибки. И тем не менее он был на редкость точный и осторожный наблюдатель...» (цит. по: Тищенко, Младенцев, 1993, с. 154).

В марте 1875 г. Менделеев представил в РТО первую часть отчета о своих экспериментах по физике газов, после чего он «стал получать напоминания о скорейшем представлении дальнейших отчетов, указания на желательность исследования, в первую очередь, упругости газов при больших давлениях, что интересовало морское и военное ведомства, а не при малых, которыми очень заинтересовался сам Д. И.» (там же, с. 184–185). Менделеева малые давления интересовали в связи с поисками мирового эфира (подробнее об этом см.: Дмитриев, Научное открытие... 2001).

В результате лица, формально взявшие на себя ответственность перед правительством за проведение исследований газов (Кочубей, Гадолин и секретарь РТО Ф. Н. Львов), оказались в весьма неприятной ситуации, тем более, что тон ответов Менделеева становился все более резким и в апреле 1878 г. он вообще отказался от денег под надуманным предлогом. В своем письме Ф. Н. Львову он написал: «...денег, отпущенных



катастрофы. Правительственные ассигнования на все гражданские нужды были урезаны до минимума. Последствия войны (в том числе и финансовые) продолжали сказываться еще многие годы. И в это время «вольный казак» Менделеев, вопреки своим обещаниям и договоренностям, изволил заниматься не вопросами, интересовавшими военных, но поисками мирового эфира, потому что таковы были его личные научные интересы.

В субъективном плане работы по физике газов сыграли очень важную роль в творчестве Менделеева, ибо они были так или иначе связаны с его трудами по физике жидкостей, с исследованиями в области метеорологии, метрологии, сопротивления среды, воздухоплавания и т.д. Но объективно его многолетние и трудоемкие исследования по упругости газов не привели к ожидаемым существенным результатам и не могли сравниться с такими научными достижениями, как Периодический закон и учение о растворах.

К научным и жизненным трудностям Менделеева на рубеже 1870—1880-х гг. добавились и другие неурядицы, в частности забаллотирование его на выборах в Академию наук. Кроме того, работе Менделеева препятствовали и иные обстоятельства «во внешней обстановке дела»: загруженность другими занятиями (преподавание в университете, напряженный труд по выпуску второго и третьего изданий его учебника «Основы химии», изучение «нефтяных дел», ведение сельскохозяйственных опытов по поручению ВЭО и т.д.), заболевание плевритом (с сентября 1878 по май 1879 г. он, в основном, был на лечении за границей), семейная драма (развод с первой женой и второй брак).

Все эти обстоятельства привели в итоге на рубеже 1870—1880-х гг.



Ученые-химики, участвовавшие в праздновании 200-летия Берлинской Академии наук (1900 г.). Слева направо стоят: А. Ладенбург, С. Йоргенсен, Э. Гьельт, К. Ландольт, К. Винклер, Т. Торпе. Сидят: Я. Вант-Гофф, Ф. Ф. Бейльштейн, У. Рамзай, Д. И. Менделеев, А. Байер, А. Косса. Музей-архив Д. И. Менделеева СПбГУ

к тяжелому психологическому кризису. «Состояние духа Дмитрия Ивановича, – вспоминала А. И. Попова, вторая жена Менделеева, – сказывалось в его работах и разговорах. Он написал завещание, собрал все письма за 4 года, писанные ко мне. <...> Сам решил ехать на съезд в Алжир. Дальше передаю с его слов. „По дороге я хотел упасть с палубы в море“. Этого он, конечно, никому не сказал, но Бекетов и другие сами заметили его состояние» (Тищенко, Младенцев, 1993, с. 62).

Но если ограничиться чисто научной стороной ситуации, то следует сказать, что провал широко задуманной исследовательской программы по физике газов стал для Менделеева сильным ударом. Положение усугублялось тем, что в эти годы физическая химия, к которой он с молодости питал особый интерес, заметно изменила свой характер. Серьезные изменения намечались и в физике. Все это в целом было непривычно, а подчас и чуждо Менделееву, который корил современную ему научную мысль за то, что она «запуталась в ионах и электронах». И более всего ему были чужды даже не отдельные идеи и теории (многие из которых он критиковал вполне

заслуженно), но сам стиль и строй физико-химических работ новой волны. В результате он оказался в оппозиции многим крупным открытиям в естествознании второй половины XIX в. Открыв Периодический закон и встав в конце 1871 г. перед выбором – заняться далее «химической стороной дела» (к примеру, кропотливыми аналитическими исследованиями редкоземельных элементов, которые он начал было проводить с декабря 1870 г.) или же обратиться к поискам физических причин периодичности, – Менделеев, последний великий натурфилософ XIX столетия, пошел по второму пути, который оказался тупиковым. Триумф Периодической системы стал прологом трагического одиночества ее создателя: «я опять очутился один».

«Свобода, труд и долг»

Но постепенно Дмитрий Иванович нашел в себе силы вернуться к работе. Его интересы, однако, заметно изменились. Все большее место в его трудах занимают экономические и технологические проблемы,

Первый рукописный вариант системы элементов, основанной на атомном весе и химическом сходстве (Периодический закон Менделеева). Музей-архив Д. И. Менделеева СПбГУ

на опыты, я не возьму. <...> Так мне покойнее и лучше. А в этом деле мой покой и мое «лучше» я считаю важнее и существеннее не только приличий или огорчения... других, но даже и того обстоятельства, что Вы сочтете мое письмо и мой отказ за повод к какому-либо недоразумению. <...> Я – вольный казак – хочу остаться вольным и им останусь во всяком случае» (Тищенко, Младенцев, 1993, с. 185).

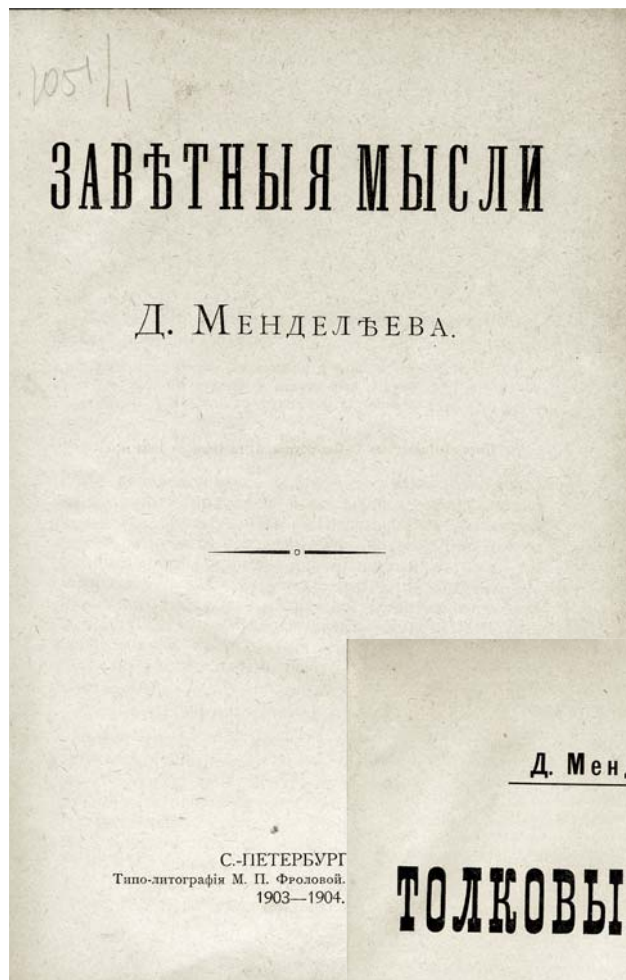
Впрочем, настойчивость РГО и военных ведомств, обеспокоенных – не вылетели ли выделенные ими деньги «в мировой эфир» – понять можно. В 1877–1878 гг. шла русско-турецкая война, потребовавшая колоссальных расходов (ок. 1200 млн. руб.), что привело страну на край финансовой



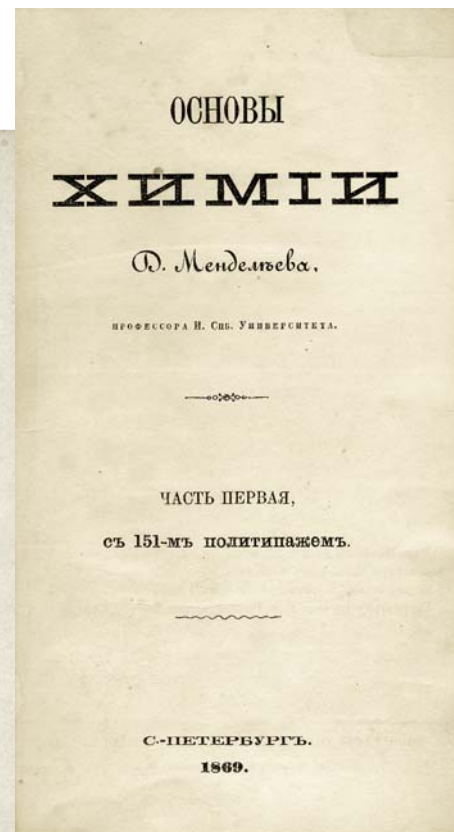
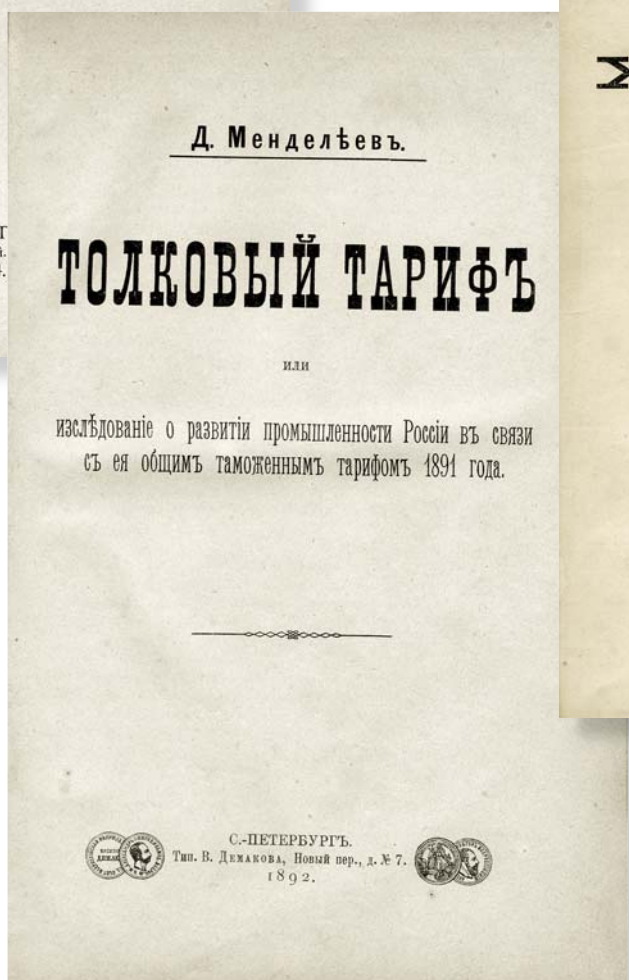
«Россия, взятая в целом... доросла до требования свободы, но не иной как соединенной с трудом и выполнением долга» (Д. И. Менделеев)

причем доминирующими становятся исследования по технологии и экономике нефтяной промышленности, а с 1882 г. – по российской экономике в целом. Такая переориентация многих удивляла.

«Мне говорят, – писал Дмитрий Иванович, – „ведь вы химик, а не экономист, зачем же входить не в свое дело?“ На это необходимо ответить, во-первых, тем, что быть химиком не значит еще вовсе чуждаться заводов и фабрик и их положения в государстве, а, следовательно, и сущности экономических вопросов, сюда относящих-



Труды Д. И. Менделеева охватывают широчайший тематический спектр: от воздухоплавания и расчета оптимальной формы корпуса ледокола до «Толкового тарифа» и теории колебания весов, не говоря уже о многочисленных химических, физико-химических и химико-технологических работах.
Музей-архив
Д. И. Менделеева СПбГУ



Главное, на что обращает внимание каждый входящий в кабинет Менделеева, – это обширная библиотека, собранная ученым. Книги, в основном, относятся к естествознанию и, в первую очередь, к химии, но немало и работ, посвященных развитию производительных сил России. Многие книги снабжены дарственными надписями. Особое место в библиотеке занимает собрание сочинений Д. И. Менделеева, составленное самим автором, куда включены и некоторые его рукописи, портреты и чертежи. Многочисленные записи на полях и на свободных листах книг ставят менделеевскую библиотеку в один ряд с архивными материалами.
Музей-архив Д. И. Менделеева СПбГУ

во-вторых, тем, что истинного, правильного решения экономических вопросов можно ждать впереди только от приложения опытных приемов естествознания, для которых химия составляет одну из важнейших дисциплин, и, в-третьих, тем, что в деле общей, народной и государственной пользы полезно и даже должно слышать голоса не только присяжных экономистов, но и всякие иные. Мой голос, я вижу и слышу, созвучит согласно с многими иными русскими» (Менделеев, 1897, с. 62).

Традиционно Менделеева воспринимают как «шестидесятника», т. е. как человека, чье мировоззрение сложилось во второй половине 1850-х – начале 1860-х гг., в эпоху подготовки и начала реализации «великих реформ». И действительно, многие особенности менталитета Менделеева были близки менталитету «буферной массы» разночинной интеллигенции, сформировавшейся в барокамере последних лет николаевского царствования и первых лет «оттепели»: безоглядная вера во всемогущество естественнонаучных методов в решении социально-экономических проблем (что служило своеобразной формой протеста против гуманитарного канона дворянской культуры), признание примата коллективного начала над индивидуальным, культ труда, как единственного источника достоинства человека, отказ от «условностей» элитарной культуры (светского общества), утверждение равноправия женщин, подчеркнутая скромность в еде и в одежде, нарочитая прямота речи, изрядная доля доктринерства и т. д.

«Весь поколебленный быт ходил ходуном...»

Шестидесятники подвергли суровой ревизии все – от философских концепций до житейских обычаев и прически: высоко взбитые волосы у женщин и пробор позади головы у мужчин стали считаться признаком пошлости, безусловное предпочтение отдавалось куафюре «a la chinoise», не выказывавшей участия щипцов и чего бы то ни было искусственного. Мужчины из числа «новых людей» зачастую настолько проникались чувством естественности, что не имели привычки хотя бы отчасти выкашивать щетину на своих лицах. «Весь поколебленный быт, – писал И. С. Тургенев, – ходил ходуном, как трясина болотная, и только одно великое слово – „свобода“ – носилось как Божий дух над водами» (Тургенев, «Дым», 1980, с. 278).

Как отмечает революционер-народник и писатель С. М. Степняк-Кравчинский, первая битва шестидесятников с традиционалистами «была дана на почве религии. Но тут она не была ни продолжительна, ни упорна. Победа досталась сразу, так как нет ни одной страны в мире, где бы религия имела так мало корней в среде образованных слоев общества, как в России. <...> Атеизм превратился в религию своего рода...» (Степняк-Кравчинский, 2001, с. 24–25). И далее он цитирует В. Зайцева, сотрудника «Русского слова»: «Каждый из нас охотно пошел бы на эшафот и сложил свою голову за Мошотта и Дарвина». «Очень характерно это свойство русской природы, – замечает Степняк, – относиться со страстностью, доходящей до фанатизма, к вопросам, которые со стороны всякого европейца вызвали бы простое выражение одобрения или порицания» (там же, с. 25–26).

Идеологически когорта шестидесятников была весьма неоднородна, тогда как по социальному поведению они были довольно близки, что более всего проявилось в противопоставлении естественности и «условной лжи культурной жизни» (П. А. Кропоткин), т. е. воспитанности. К примеру, в свидетельствах современников о Менделееве, можно найти немало упоминаний о его «природной диковатости сибиряка, не поддававшейся никакому лоску» (Озаровская, 1929, с. 72). Как пишет академик В. Е. Тищенко, «нрав у него был крутой, но он был вспыльчив, да отходчив. Слушать его крик, воркотню было иногда нелегко, но мы знали, что он кричит и ворчит не со зла, а такова уж его натура. Вероятно, в шутку он говорил, что держать в себе раздражение вредно для здоровья, надо, чтобы оно выходило наружу. “Ругайся себе направо-налево и будешь здоров. Вот Владиславлев (философ, ректор Петербургского университета в 1887–1890 гг. – И. Д.) не умел ругаться, все держал в себе и скоро помер”» (Д. И. Менделеев в воспоминаниях современников... 1973, с. 48). Ох, и прав был мудрый Дмитрий Иванович – воспитанный человек в России не жилец!

Но вместе с тем Менделеев во многом отличался от шестидесятников. Ему не был свойствен их хищный базаровский нигилизм и цивилизаторско-разрушительный напор, ему были чужды подозрительное отношение «новых людей» к эстетическим ценностям, неприемлемы проявления радикализма и нетерпимости и многое другое. Видимо, сказалось влияние культуры предыдущего, «декабристского» поколения, что проявилось и в чувстве гармонии природы, и в системности мышления, и в отвращении к «уличному политиканству», и в стилистике его работ, а главное – в вере в позитивность жизненных усилий, в способности активно противостоять неблагоприятной жизненной среде, в умении «взять тоном выше».

Здесь уместно вспомнить сравнительную характеристику двух поколений русской интеллигенции XIX столетия, данную известным культурологом Ю. М. Лотманом: «Судьба русских интеллигентов-разночинцев была, конечно, исключительно тяжела, но и судьба декабристов не отличалась легкостью. А между тем никто из них – сначала брошенных в казематы, а затем, после каторги, разбросанных по Сибири, в условиях изоляции и материальной нужды – не опустился, не запил, не махнул рукой не только на свой душевный мир, свои интересы, но и на свою внешность, привычки, манеру выражаться. <...> Не среда их „заедала“ – они



В Музее-архиве Д. И. Менделеева СПбГУ собрана обширная коллекция научных приборов ученого – около 200 единиц хранения, причем большая часть приборов создана по его оригинальной конструкции. Слева – дифференциальный барометр конструкции Менделеева (1870-е гг.), который получил широкое распространение и выпускался серийно.

Вверху – модель высокоширотного ледокола конструкции Менделеева (1902), выполненная по чертежам и расчетам ученого в 1967 г. Музей-архив Д. И. Менделеева СПбГУ

перedelывали среду, создавая вокруг себя ту духовную атмосферу, которая была им свойственна» (Лотман, 1995, с. 146–147).

Менделеев, в силу упомянутых выше особенностей своей биографии, в той или иной мере воспринял черты, присущие разным поколениям русской интеллигенции, постепенно, с годами изживая в себе как разнообразные виды «русско-дворянской слеси», так и крайний «материализм» и утилитаризм шестидесятничества. Возможно, именно в силу этой своей «особости» он так и не был (или почти не был) услышан современниками.

Россия Менделеева

Если рассматривать воззрения Менделеева как экономиста, то преобладающей в них была идея ускоренной индустриализации Российской империи. Он считал, что «число и качество потребностей» российского населения может происходить только через развитие несельскохозяйственных видов промышленности: «другого выхода быть не может, если мы не станем превращаться из страны христианской цивилизации в страну среднеазиатского застоя» (Менделеев, Письма о заводах, «Новь», 1885, № 21, с. 48).

Далеко не все соглашались с этим мнением. «Сонм литературы – от беллетристов до экономистов, – писал Менделеев, – и тот не понимал... на какой застой обрекается страна, требующая товары нового времени, а их не производящая, куда придет народ, отпускающий хлеб, вырубаящий леса и взамен того заводящий цветы просвещения» (Менделеев, 1891, с. 84–85).

Одним из главных оппонентов Менделеева среди «беллетристов» стал Лев Толстой, в романах которого железная дорога служила «устойчивым



«Мне не хочется вдаваться в рассмотрение той слащавой мысли, что первым условием „блага народного“ должно считать довольство первичными потребностями, т. е. сохранением лишь тех из них, которые возникли по совершенной необходимости: пищи, одежды, жилища и некоторых духовных потребностей. Не хочется мне этого делать уже по той причине, что, долго живши, я слышал речи подобного рода только от лиц с очень сложными потребностями, больше всего от литераторов...» (Д. И. Менделеев)

символом зла» (Паперно, 1996, с. 131). «Плач» Льва Толстого по патриархальному быту Менделеев называл «полудребезским». Как он иронически заметил, «глаза всех живущих смотрят вперед и в стороны, а не назад» (цит. по: Ивлиев, 1951, с. 51).

Вообще отношения между Львом Николаевичем и Дмитрием Ивановичем отличались редкой взаимностью. О работе Менделеева «К познанию России» Толстой отозвался так: «В его книжке много интересного материала, но его выводы ужасают своей глупостью и пошлостью» (Гольденвейзер, 1959, с. 193). Тот, в свою очередь, сказал о Толстом: «Гениален, но глуп... не может связать логически двух мыслей – все голые субъективные построения, притом не жизненные и большие» (Тищенко, Младенцев, 1993, с. 355).

Споры о том, быть ли России страной земледельческой или промышленной, принимали подчас весьма острый характер. Россия Толстого и Россия Менделеева не понимали друг друга, да и не пытались понять, о чем глубоко и точно написал в 1908 г. А. Блок: «На наших глазах интеллигенция, давшая Достоевскому умереть в нищете, относилась с явной и тайной ненавистью к Менделееву. По-своему она была права; между ними и ею была та самая „недоступная черта“ (пушкинское слово), которая определяет трагедию России. Эта трагедия за последнее время выразилась всего резче в непримиримости двух начал – менделеевского и толстовского; эта противоположность даже гораздо острее и тревожнее, чем противоположность между Толстым и Достоевским» (Блок, 1962, с. 324–325).

В 1901 г. неурожай и голод охватили 147 уездов Европейской России с населением 27,6 млн. человек. Это бедствие совпало с экономическим кризисом 1899–1903 гг., в результате которого численность промышленных рабочих сократилась на 200 тысяч. Накануне 1905 г. правительственная инспекция отметила, что уровень доходов рабочих «клонится к тому минимуму, при котором сносное удовлетворение жизненных потребностей становится невозможным» (цит. по: Петров, 2002, с. 359).

Как вспоминает помощник Менделеева М. Н. Младенцев, в тот день, когда японцы без объявления начали

войну с Россией, он пришел к Дмитрию Ивановичу. Они стали говорить о японской войне. «Война, война... это что... идет страшнейшая революция», – с горечью заметил Менделеев (Тищенко, Младенцев, 1993, с. 381). События 1904–1906 гг. Дмитрий Иванович переживал глубоко. Во многом ему тогда пришлось разочароваться. «Обман словами, их несогласие с делами, а главное – сплошная неумелость, дали в России свои результаты, распространенные широко и трудно поправимые. Теперь кругом то и дело слышишь и о „свободе“, и о „примере“ Западной Европы, а видишь все ту же сплошную неумелость, – вот и чудятся на этом берегу те же следствия, как получались на том, от которого отчалили» (НАМ СПбГУ, П–А–10–2–20).

Рассказывая о социально-экономических взглядах Менделеева, часто приходится слышать в ответ восклицания о том, насколько гениален был русский ученый, ведь его слова о развитии национального высокотехнологического производства так актуальны сегодня. На мой взгляд, вопрос не простой – трудно сказать, где кончается гениальность Менделеева и начинается бездарность государства, для которого 200 лет актуально одно и то же.

«Утомленный 35-летней профессурою...»

В марте 1890 г. Дмитрий Иванович уходит из Петербургского университета, оборвав, тем самым, свою многолетнюю педагогическую деятельность. «Утомленный 35-летней профессурою, я решил ее совершенно оставить, тем более, что возобновляющиеся студенческие беспорядки просто влияли на мое не крепкое здоровье, а начавший действовать новый университетский устав, очевидно, начал уже гасить светлые стороны лишь недавно возбужденной нашей научной деятельности и понизил влияние чистой науки на молодежь» (Архив Д. И. Менделеева, 1951, с. 32).

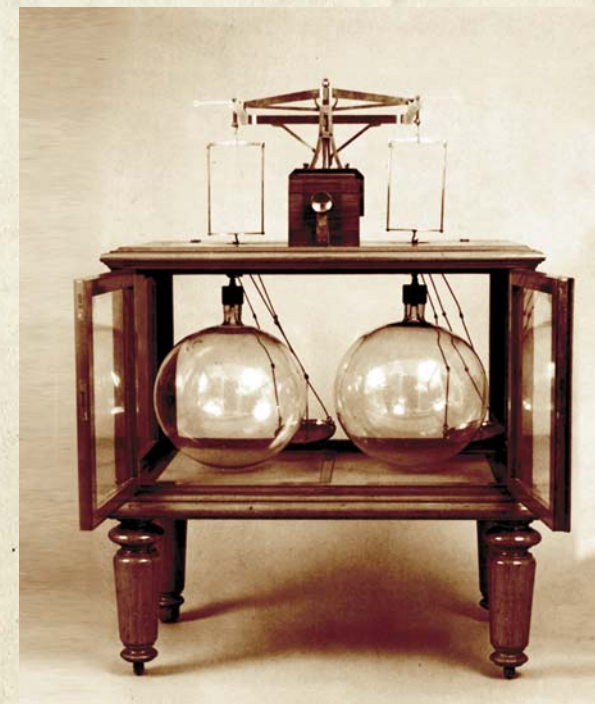
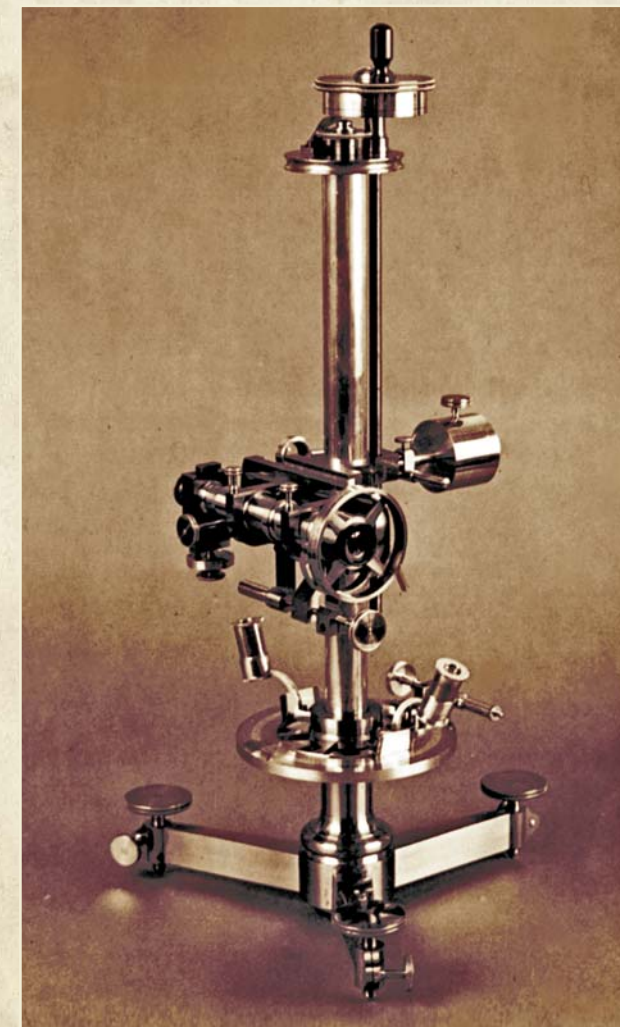
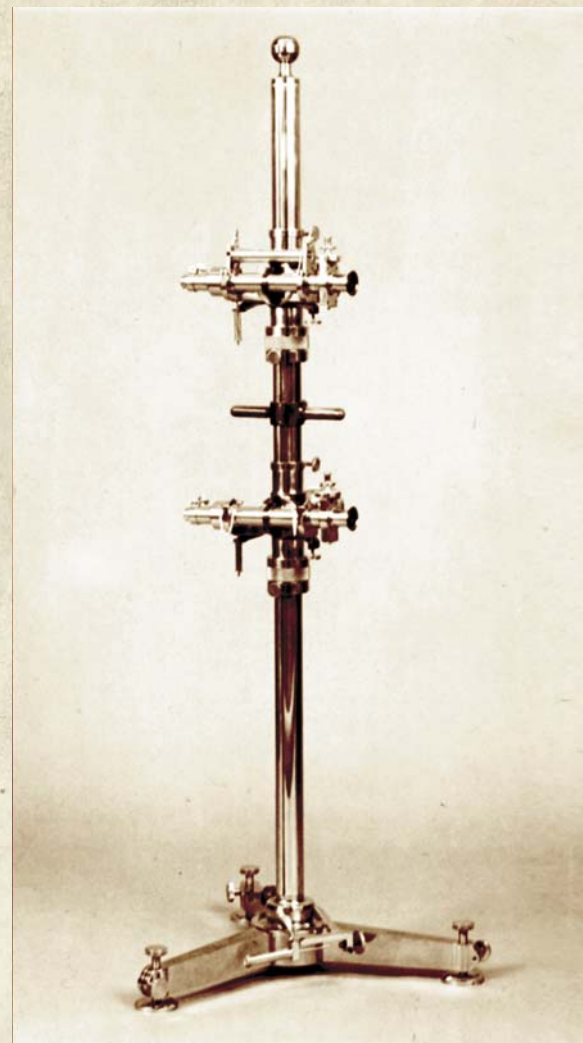
Уйдя из университета, Менделеев вновь оказался перед выбором – на что направить свои силы? С осени 1890 г. он практически целиком посвящает себя работам в области экономики и техники: участвует в работе по пересмотру таможенного тарифа, ведет исследования по созданию бездымного пороха, участвует в Уральской экспедиции 1899 г., проектирует ледокол для проведения научных исследований в высоких широтах и др.

В ноябре 1892 г. Менделеев принимает предложение С. Ю. Витте, бывшего тогда министром финансов России, занять должность «ученого хранителя» Депо образцовых мер и весов (Главной палаты мер и весов с апреля 1893 г.).

К середине 1880-х гг. метрология как наука о точных измерениях и эталонах приобрела большое практическое, общегосударственное значение. Менделеев начал

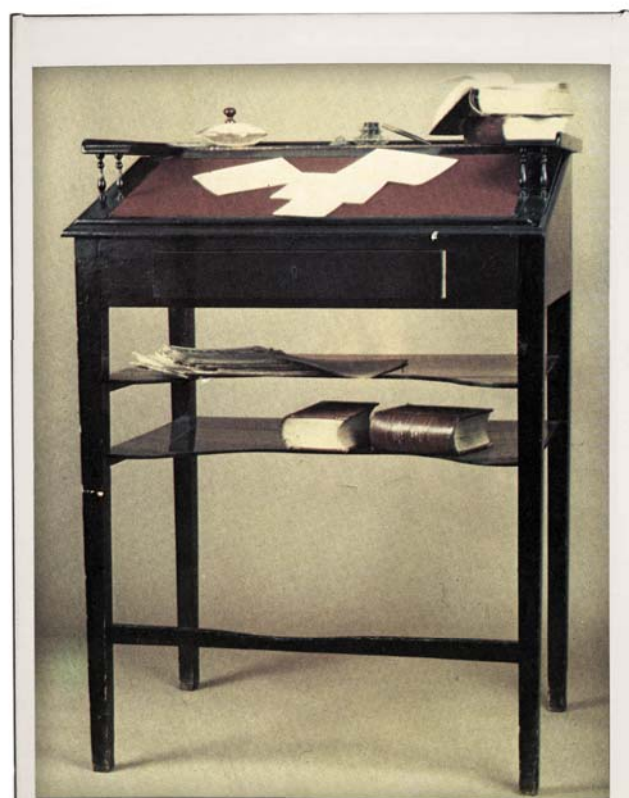
Д. И. Менделеев стоял у истоков российской метрологии. Точности измерения он уделял огромное значение, еще будучи студентом. «Наука начинается с тех пор, как начинают измерять, – считал он. – Точная наука немислима без меры». Для своих опытов Менделеев или сам проектировал и мастерил приборы, или заказывал их у самых лучших мастеров. «Прототипом всех точных приборов» считал он весы. Точности взвешивания ученый уделял особое внимание, считая этот вид измерений наиболее результативным при проведении исследований

Катетометр – прибор для измерения вертикального расстояния между двумя точками (внизу) и компаратор (справа), изготовленные для Менделеева известным французским механиком Ж. Саллероном. Внизу справа – весы конструкции Д. И. Менделеева (1870-е гг.) для взвешивания твердых и газообразных веществ. Музей-архив Д. И. Менделеева СПбГУ



свою работу в Главной палате мер и весов с воссоздания новых «прототипов» основных мер длины и веса и их копий, а также тщательной сверки их с уже существовавшими европейскими эталонами. В результате – уже в июне 1899 г. в России был введен новый закон о мерах и весах, который устанавливал основные единицы измерений – фунт и аршин. Менделеев настоял также на включение в этот закон пункта, разрешающего факультативное применение международных метрических мер – килограмма и метра. Кроме того, он внес ряд усовершенствований в конструкции весов и разработал оригинальный метод взвешивания – при постоянной нагрузке.

11 января 1907 г. Менделеев показывал Главную палату мер и весов новому министру торговли и промышленности Д. А. Философову. Во время осмотра он простудился. Болезнь развивалась быстро, и 20 января (2 февраля по н.ст.) 1907 г. Дмитрия Ивановича не стало.



73487007348

Канторка, за которой работал Д. И. Менделеев. Музей-архив Д. И. Менделеева СПбГУ

За пять лет до этого, вновь обратившись к теме мирового эфира, красной нитью прошедшей через все его научное творчество, Менделеев написал статью «Попытка химического понимания мирового эфира» – своеобразное научное завещание, в котором высказал оригинальные взгляды на фундаментальные вопросы строения материи. Среди прочего он написал: «Химическое мирозерцание можно выразить образно, уподобляя атомы химиков небесным телам: звездам, солнцу, планетам, спутникам, кометам и т.п. Как из этих отдельных... слагаются системы, подобные солнечной или системам двойных звезд... так представляется сложение из атомов целых частиц, а из частиц тел и веществ. Это для современной химии не простая игра слов... а сама реальность, руководящая всеми исследованиями, всякими анализами и синтезами химии. У нее свой микрокосм в невидимых областях, и, будучи архиреальной наукою, она все время оперирует с невидимыми своими отдельностями, вовсе не думая считать их механически неделимыми. Атомы и частицы (молекулы), о которых неизбежно говорится во всех частях современной механики и физики, не могут быть чем-либо иным, как атомами и частицами, определяемыми химией, потому что того требует единство познания» (Менделеев, 1905, с. 9)

Литература

Архив Д. И. Менделеева. Т. 1. Автобиографические материалы. Сборник документов / Сост. М. Д. Менделеева и Т. С. Кудрявцева. Под общ. ред. С. А. Щукарева и С. Н. Валка. Л., 1951.

Д. И. Менделеев в воспоминаниях современников / Сост. А. А. Макареня, И. Н. Филимонова, Н. Г. Карпило. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., 1973.

Дмитриев И. С. Национальная легенда: был ли Д. И. Менделеев создателем русской «монопольной» водки? // Вопросы истории естествознания и техники, 1999. № 2. С. 177–183.

Дмитриев И. С. Периодический закон Д. И. Менделеева. История открытия. СПб., 2001. (Материалы к лекциям. Вып. 7).

Дмитриев И. С. Научное открытие *in statu nascendi*: Периодический закон Д. И. Менделеева // Вопросы истории естествознания и техники, 2001. № 1. С. 31–82.

Менделеев Д. И. Дневник 1861 г. // Научное наследство. Естественнонаучная серия: В 4-х тт. / Под ред. Х. С. Коштоянца и др. М., 1951. Т. 2.

Младенцев М. Н., Тищенко В. Е. Дмитрий Иванович Менделеев, его жизнь и деятельность. Т. 1. М.; Л., 1938.

Тищенко В. Е., Младенцев М. Н. Дмитрий Иванович Менделеев, его жизнь и деятельность. Т. 2. Университетский период, 1861–1890 гг. / Отв. ред. Ю. И. Соловьев. М., 1993. (Научное наследство. Т. 21).



Д. И. Менделеев в своем кабинете в Главной палате мер и весов (Санкт-Петербург). Фото Ф. И. Блюмбаха. 1900-ые гг. Музей-архив Д. И. Менделеева СПбГУ



М. Ф. ХАРТАНОВИЧ

Первая химическая лаборатория Академии наук

Один опыт выше тысячи мнений

Макет Химической лаборатории М. В. Ломоносова сделан в 1/10 натуральной величины. Для обзора внутреннего устройства лаборатории передняя стена, часть крыши и боковых стен сняты. Автор проекта – Р. И. Каплан-Ингель. Изготовитель – Художественно-оформительский комбинат Ленинградского отделения Художественного фонда (г. Пушкин). 1948—1949 гг. Музей М. В. Ломоносова МАЭ РАН

Эскизный проект макета Химической лаборатории М. В. Ломоносова. Рис. Р. И. Каплана-Ингеля. 1946—1947 гг. Музей М. В. Ломоносова МАЭ РАН

Ключевые слова: Ломоносов, химическая лаборатория, смальты, макет.
Key words: Lomonosov, chemical laboratory, smalts, maquette

Первая научная химическая лаборатория в России появилась в 1748 г. благодаря усилиям М. В. Ломоносова, потратившего на борьбу за ее создание шесть лет. До наших дней лаборатория, к сожалению, не сохранилась, но в Музее М. В. Ломоносова существует ее точный макет. В трудные послевоенные годы сотрудники музея смогли не только воссоздать внешний и внутренний облик ломоносовской лаборатории, но и наполнить ее всем необходимым оборудованием и инвентарем. Результат кропотливого научного поиска, этот музейный экспонат дает уникальную возможность всем желающим заглянуть на два столетия назад, в XVIII в., когда российская наука только делала первые шаги

История создания Химической лаборатории отражает непростой этап в деятельности М. В. Ломоносова как химика. Ясно представляя себе роль эксперимента в науке, Ломоносов до 1748 г. не имел возможности проводить широкие химические исследования, а ведь один опыт он ставил выше, «чем тысячу мнений, рожденных только воображением» (Ломоносов, Полн. собр. соч., т. 1, с. 125).

Первое «доношение» в Канцелярию Академии наук о необходимости создания химической лаборатории Ломоносов подал в январе 1742 г. – сразу же по возвращении из Германии, но оно осталось без ответа. В мае следующего года он подал второе прошение – и получил отказ. Третью попытку



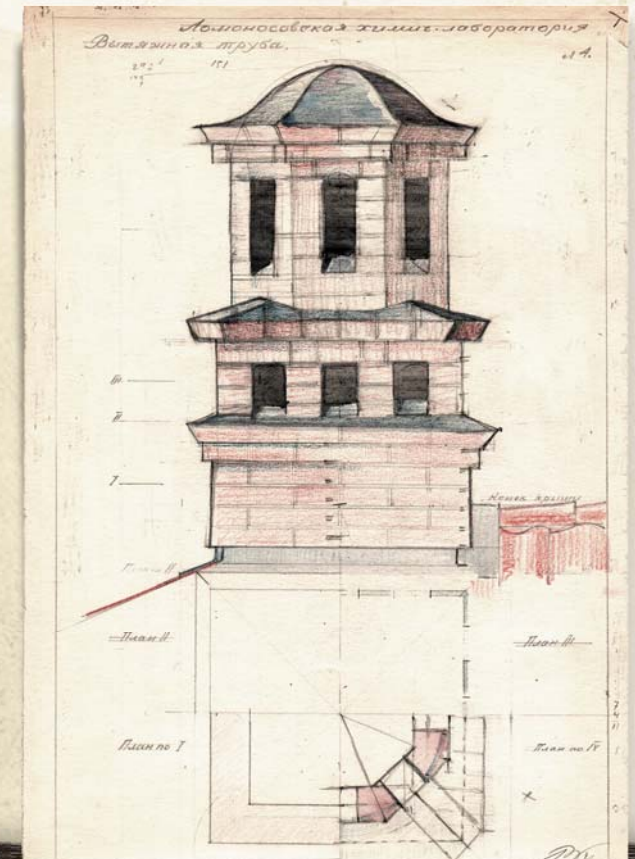
ХАРТАНОВИЧ Маргарита Федоровна – доктор исторических наук, заведующая отделом истории Кунсткамеры и отечественной науки XVIII в. (Музей М. В. Ломоносова) Музея антропологии и этнографии им. Петра Великого (Кунсткамера) РАН. Автор и соавтор 220 научных работ, в том числе 7 монографий

организовать химическую лабораторию Ломоносов предпринял в марте 1745 г. «...Академия Наук ясно видеть может, – написал он в своем прошении, – коль великого и нужного средства к исследованию природы и к приращению художеств без Химической лаборатории она не имеет. И хотя имею я усердное желание в химических трудах упражняться и тем отечеству честь и пользу приносить, однако без лаборатории принужден только одним чтением химических книг и теориею довольствоваться, а практику почти вовсе оставить и для того от ней со временем отвыкнуть» (СПФ РАН, ф. 3, оп. 1, д. 747, лл. 3–3 об.). В этот раз М. В. Ломоносов приложил к своему прошению проект лаборатории с указанием ее размеров и характера будущих работ, но, как и предыдущие, оно осталось без удовлетворения.

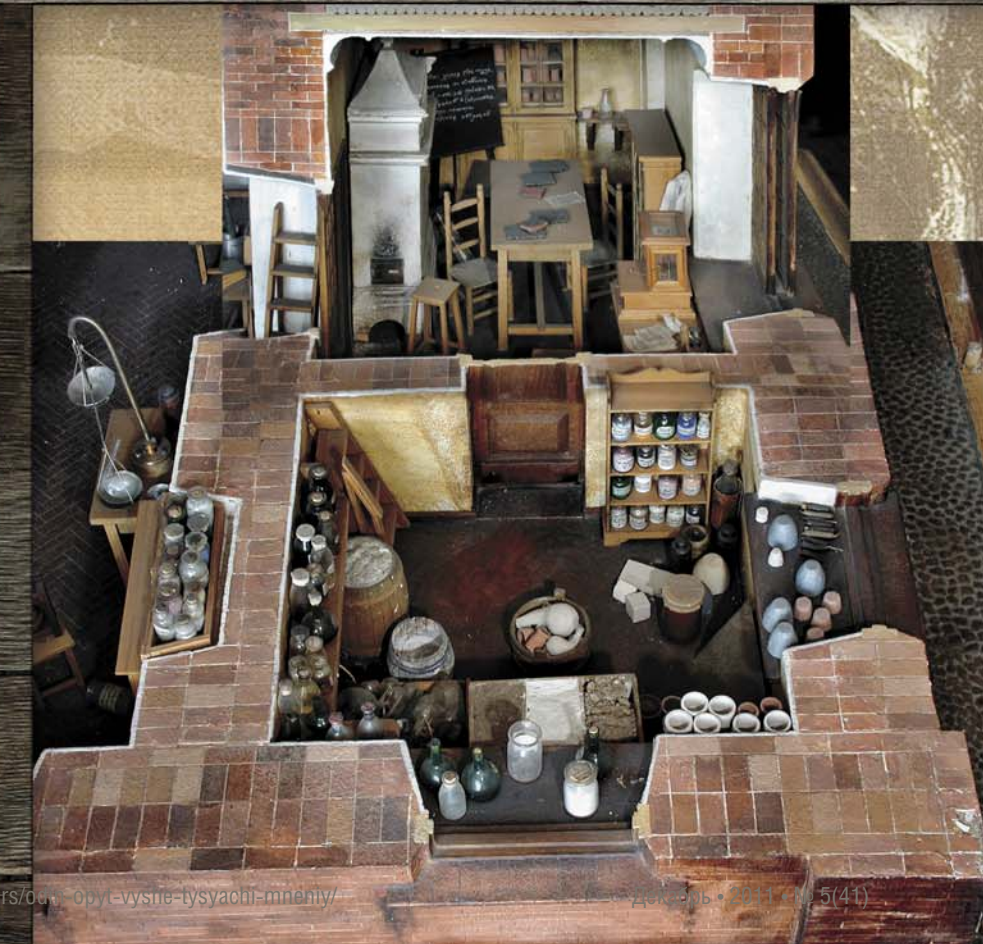
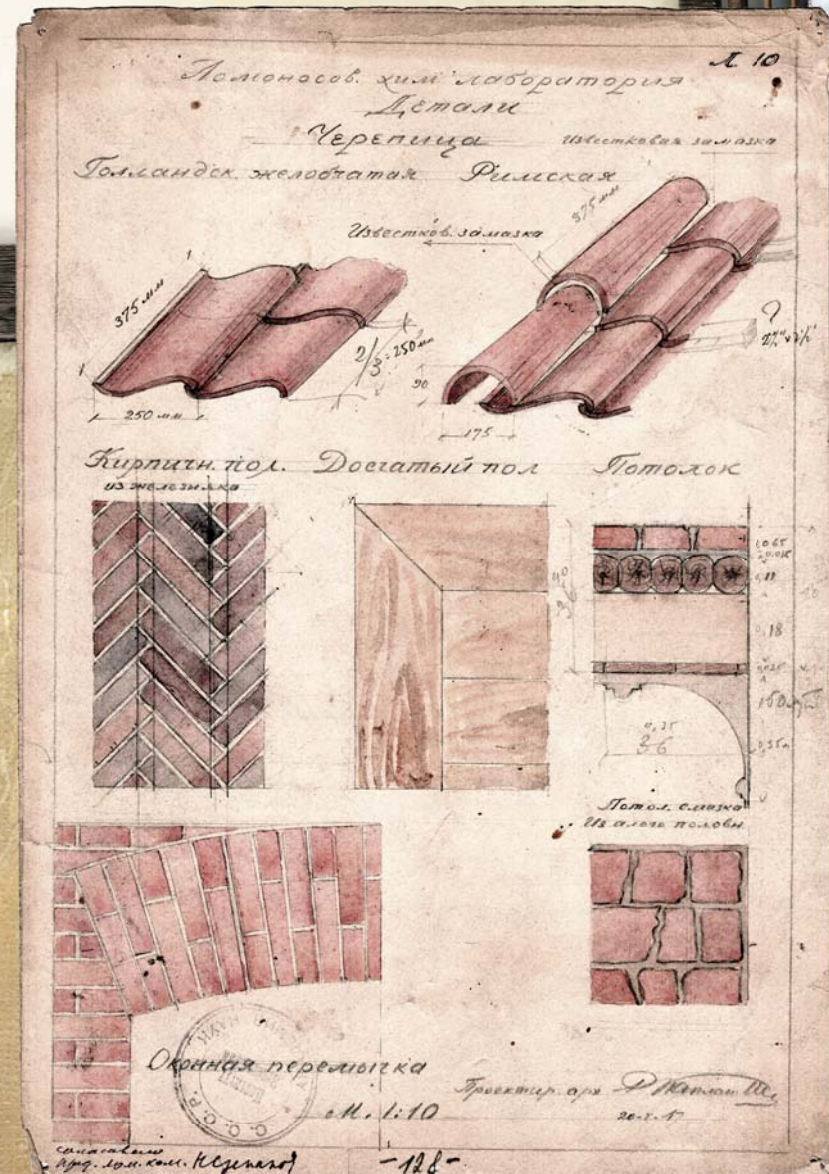


В июле 1745 г., после представления диссертации «О металлическом блеске», Ломоносов был утвержден в звании профессора по кафедре химии, став первым русским профессором химии. С еще большей настойчивостью он стал добиваться создания химической лаборатории. В октябре Михаил Васильевич подал новое прошение; на сей раз минуя Канцелярию Академии, он

Над двускатной крышей лаборатории возвышаются две трубы: одна – для отвода продуктов горения лабораторных печей, другая – для отвода дыма из печи отопления. Зарисовка вытяжной трубы для макета химической лаборатории. Рис. Р. И. Каплана-Ингеля. 1947 г. Музей М. В. Ломоносова МАЭ РАН



Для придания подлинности макету автор использовал разные виды черепицы, кирпича и полового покрытия и даже отразил следы времени, покрыв своды потолка и печные трубы копотью, загрязнив пол, состарив черепицу. Слева – зарисовка черепицы, пола, оконной перемычки для макета химической лаборатории. Рис. Р. И. Каплана-Ингеля. 1950 г. Музей М. В. Ломоносова МАЭ РАН



обратился напрямую к Академической конференции. Подписанное всеми академиками ходатайство поступило в Правительствующий сенат, и уже в июле следующего года императрица Елизавета Петровна подписала указ о необходимости построить «за счет Кабинета» Химическую лабораторию для Академии наук.

В 1748 г. на Васильевском острове, между Первой и Второй линиями, была построена первая в России научная химическая лаборатория (существовавшие до этого лаборатории имели прикладной характер). Проект выполнил академический архитектор И. Я. Шумахер (брат советника Канцелярии), при самом деятельном участии Ломоносова.

Одноэтажное кирпичное здание лаборатории располагалось неподалеку от дома Ломоносова, чтобы профессору химии было удобно проводить там свои химические опыты. Здание состояло из большого сводчатого помещения, в котором разместились лабораторные печи, и двух небольших комнат: кабинета и кладовой. В этой лаборатории Ломоносов проработал до 1757 г., проведя в ней более 4 тыс. опытов по химии и технологии силикатов, обоснованию теории растворов, обжигу металлов и др. Здесь он первым в мире прочитал курс физической химии студентам академического университета.

К сожалению, до настоящего времени здание лаборатории не сохранилось. В конце XVIII в. оно перешло в частные руки, а в 1811–1812 гг. его перестроили под жилой дом. Уже в первый блокадный год здание находилось в крайне ветхом состоянии, а к концу войны от него остались лишь фундамент и часть стен.

В 1946 г. Комиссия по организации Музея М. В. Ломоносова предложила создать макет Химической лаборатории. Инициатором выступил член комиссии, известный химик академик И. В. Гребенщиков, автором проекта стал первый директор музея, архитектор и историк науки Р. И. Каплан-Ингель.

На полках и в шкафчиках лаборатории расставлена разнообразная химическая посуда: стеклянные пузырьки и склянки для хранения реактивов, колбы, реторты, выпаривательные чашки, медные и чугунные ступки.

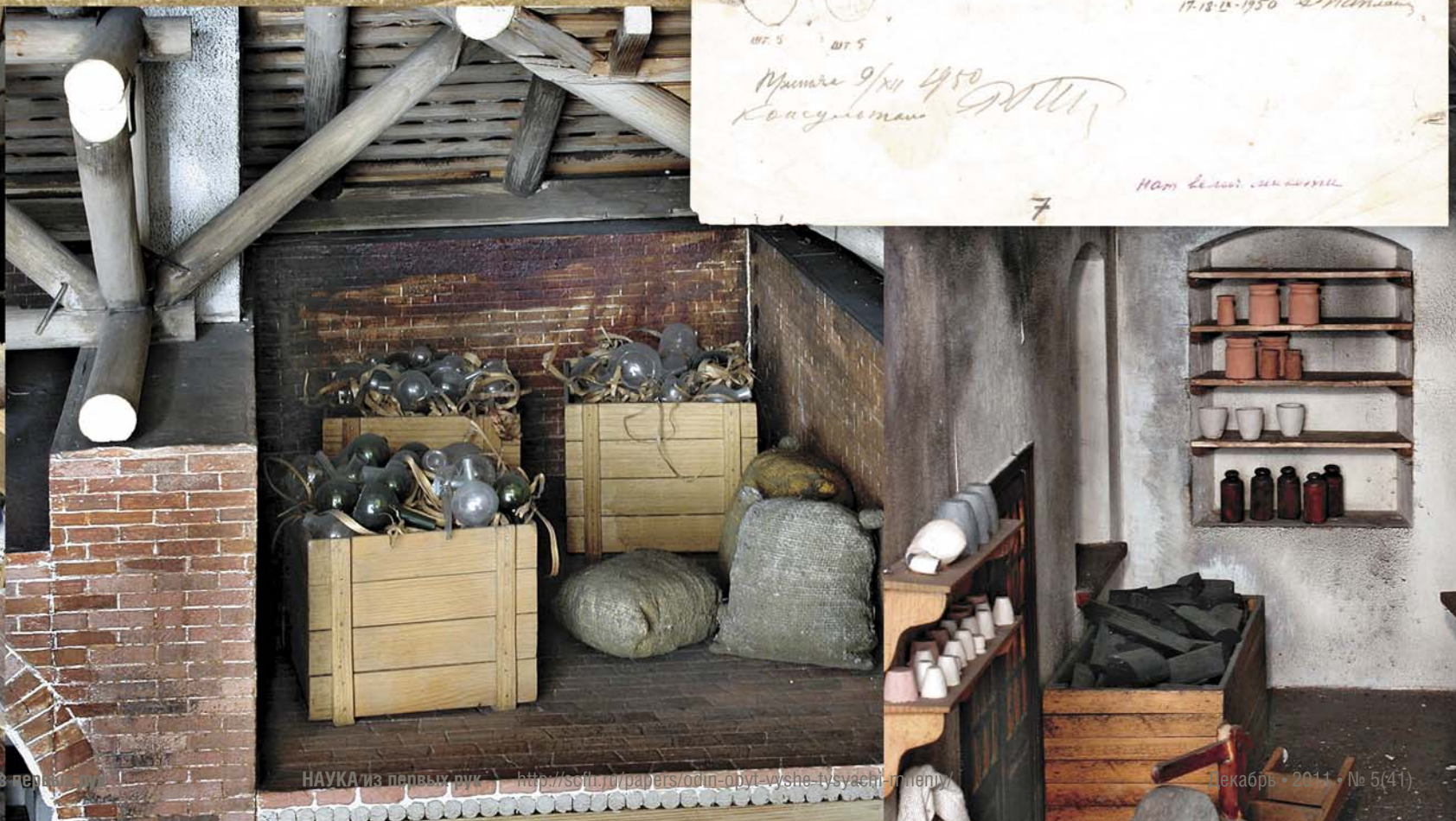
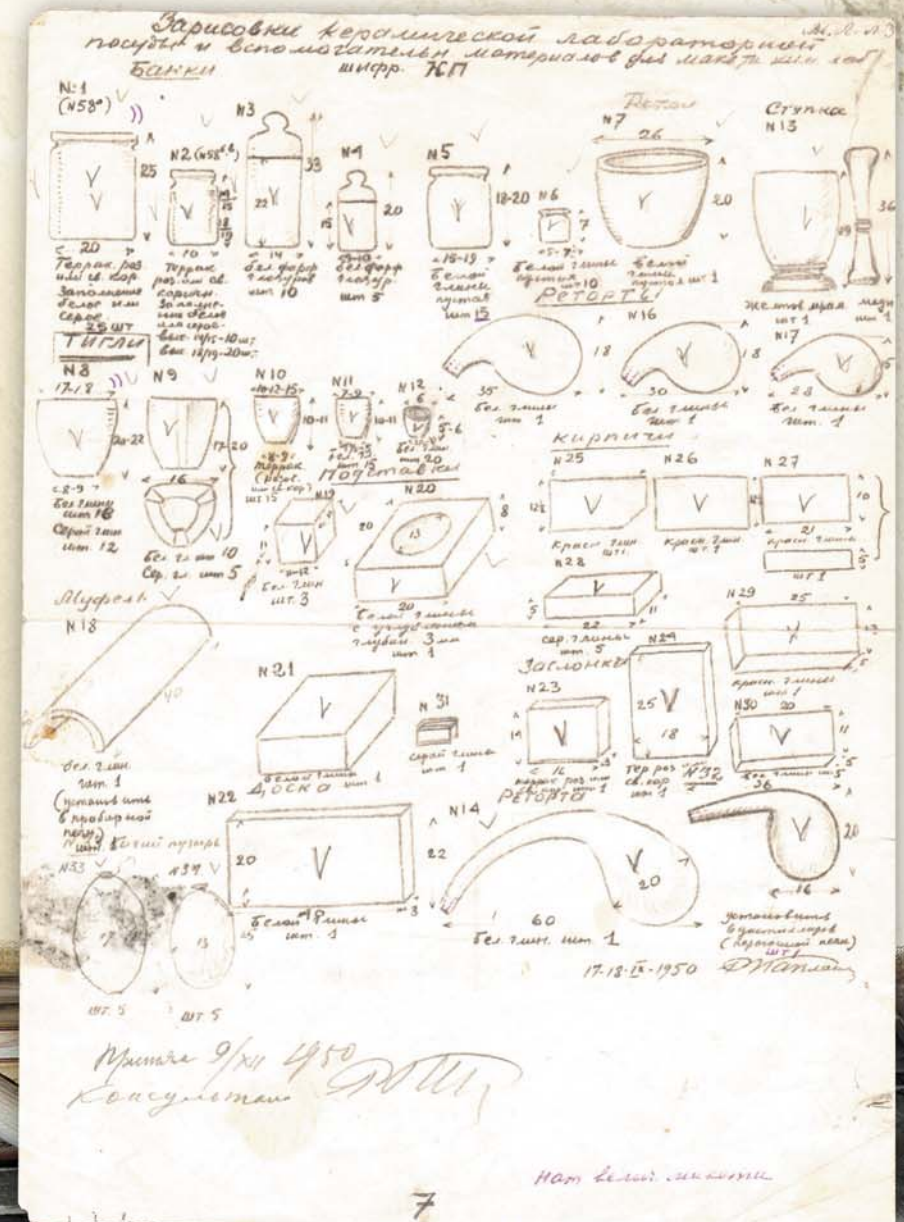
Музей М. В. Ломоносова МАЭ РАН

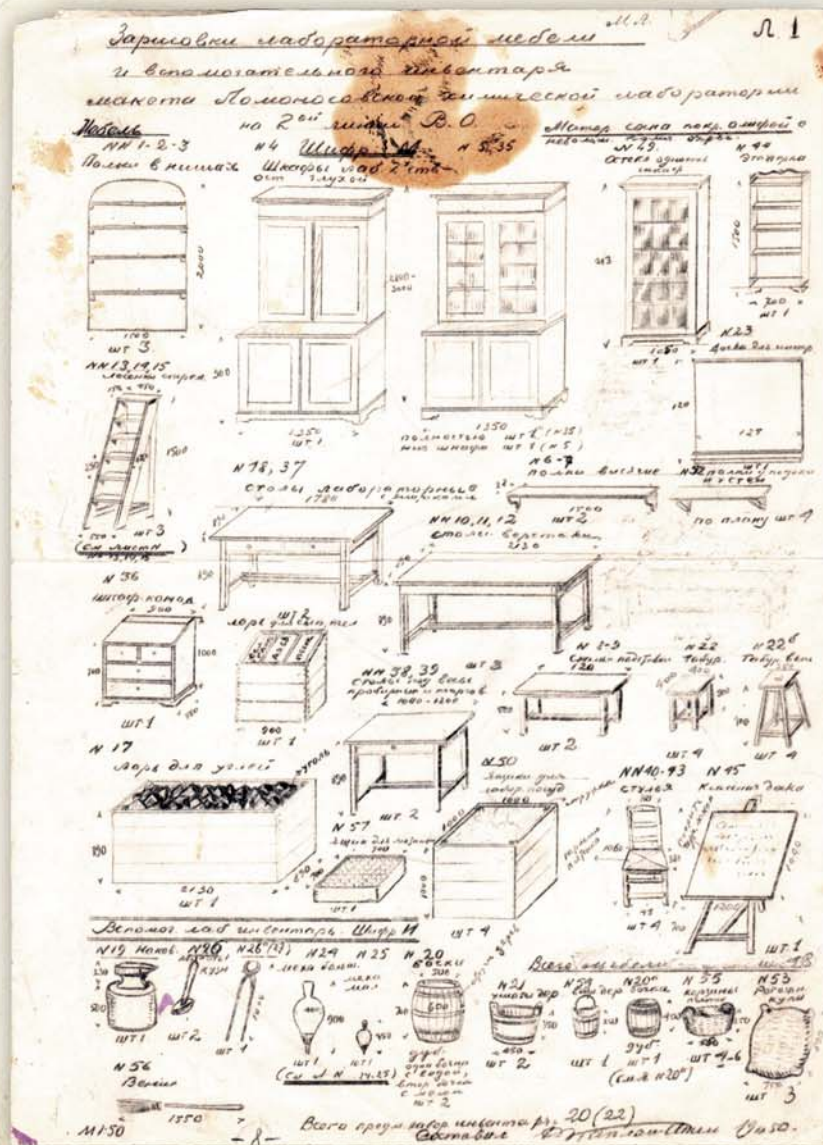
Зарисовка керамической лабораторной посуды и вспомогательных материалов для макета химической лаборатории.

Рис. Р. И. Каплана-Ингеля. 1950 г. Музей М. В. Ломоносова МАЭ РАН

Внизу – в деревянных ящиках на чердаке сложена запасная стеклянная посуда (слева), керамическая посуда хранится преимущественно вблизи печей (справа).

Музей М. В. Ломоносова МАЭ РАН





Для макета лаборатории была изготовлена разнообразная мебель: шкафы застекленные и глухие, столы лабораторные, столы для пробирных весов, этажерки, скамейки, полки, ящики для посуды, табуреты, стулья, лесенка-стремянка и даже покрытая лаком классная доска. Также был подготовлен инвентарь, без которого в лаборатории того времени трудно обойтись: ушаты, бочки, корзины, меха. Слева – зарисовка лабораторной мебели и вспомогательного инвентаря для макета химической лаборатории. Рис. Р.И. Каплана-Ингеля. 1950 г. Музей М.В. Ломоносова МАЭ РАН

графии указанной печи для постройки по ней модели» (Архив Музея М. В. Ломоносова).

На основе всех имеющихся документов был подготовлен полный проект реконструкции лаборатории, выполнены рисунки, рабочие чертежи, акварели. В результате был создан сложный макет Химической лаборатории М. В. Ломоносова в 1/10 натуральной величины, оснащенный оборудованием из 480 предметов. Макет был сделан, в основном, из дерева, черепица и мостовая – из папье-маше, ставни и скобы металлические.

При окраске особое внимание было уделено тому, чтобы создать иллюзию подлинности: внутренняя штукатурка арок «очага» покрыта копотью, полы загрязнены, печное оборудование обожжено, раскраска кирпичной кладки выполнена так, чтобы чувствовалось различие сортов кирпича, притом уже подвергшегося времени – со следами дождевых подтеков и с налетом копоти (Каплан-Ингель, Барзаковский, 1951).

Колбы, гельмы и реторты...

Представление о внутреннем устройстве Химической лаборатории у авторов проекта сложилось, в основном, на основании репортов, доношений, росписей и записей в журналах Канцелярии Академии наук. Некоторые сведения были почерпнуты из различных вариантов проекта, подготовленных Ломоносовым. Помогли также описи лаборатории, составленные при передаче ее преемнику Ломоносова, академику У.-Х. Сальхову и последующим руководителям, различные отчеты о расходах.

Описание стеклянной химической посуды начала и середины XVIII в. – различных колб, гельм, реторт, фиал, выпаривательных чашек, стаканов, пузырьков и склянок для хранения жидких и твердых реактивов и др. – содержалось во многих руководствах по химии и фармации того времени, например в «Описании потребного при Монетном дворе искусства» И. Шлаттера (1739), «Задачах, касающихся до монетного искусства»

Иллюзия времени

Чтобы воссоздать лабораторию в том виде, в каком она была в XVIII в., Каплан-Ингелю пришлось обратиться к архивным источникам. В Архиве Академии наук СССР сохранились чертежи Ломоносова, проект и смета на строительство, составленные Шумахером, генеральные планы участка с нанесением здания предполагаемой постройки и ряд других документов (СПФ АРАН, ф. 3, оп. 1, д. 474). Несмотря на то, что чертежи были выполнены довольно небрежно и даже технически неправильно и потребовались дополнительные разыскания (Каплан-Ингель, Барзаковский, 1951), все же удалось определить размер лаборатории, пропорции помещений, дверные и оконные проемы,

а по архитектурным описаниям – выявить те места, где располагалось оборудование, посуда и печи.

Помог своими советами и профессор М.А. Безбородов, подготовивший к 200-летию первой научной химической лаборатории в России обширный труд «М. В. Ломоносов и его работа по химии и технологии силикатов». В одном из писем к нему Каплан-Ингель писал: «Многоуважаемый Михаил Алексеевич, как Вы указывали в своих выступлениях, в Химической лаборатории Ломоносова, вероятно, находилась печь, сходная с опытной печью, имеющейся на Порцелановой мануфактуре у Д. М. Виноградова. Просим Вас дать в Ломоносовский музей найденные Вами в архивах фото-





(1754), «Наставлениях рудному делу» (1760). Главной трудностью при изготовлении моделей стал подбор стекла, особенно зеленого цвета, и обработка поверхности для придания ей более «старого» вида. Пробки для посуды, предназначенной для хранения реактивов, были выполнены как из стекла, так и из коры пробкового дерева. Содержимое банки имитировало указанный на этикетке реактив. Все надписи на этикетках исполнены шрифтом XVIII в., причем теми условными обозначениями, которые применял сам Ломоносов.

Особую сложность при воссоздании устройства лаборатории составило изготовление печей, с помощью которых Ломоносов проводил свои «работы по подбору составов и варке цветных стекол, а также знаменитые опыты по обжиганию металлов» (Каплан-Ингель, Барзаковский, 1951). Сведения о количестве и типах печей, имевшихся в то время в лаборатории, были почерпнуты из пятой главы «Предварения истинной физической химии» М. В. Ломоносова (1753). Там же содержалось описание перегонной печи. Описание пробирной печи было найдено в ломоносовских «Основаниях металлургии или рудных дел». При изготовлении модели финифтяной печи воспользовались чертежами Д. И. Виноградова, построившего печь на Петербургском фарфоровом заводе.

Воссоздание приборов для физико-химических измерений, по признанию самих исследователей,

На кирпичном основании в центре зала установлены макеты печей, имевшихся в Химической лаборатории М. В. Ломоносова. Это кирпичные перегонная и плавильная печи, железная пробирная печь, стекловаренная круглая и финифтяная квадратная печи и др. Чтобы придать моделям «рабочий» вид, печи у топок были закопчены, а внутрь топок вставлены миниатюрные лампочки, обернутые красной бумагой.

Музей М. В. Ломоносова МАЭ РАН

представляло настолько глобальную задачу, что они «не могли и в малой степени ее разрешить», возложив основные надежды на будущие изыскания (Каплан-Ингель, Барзаковский, 1951). Согласно описи 1759 г., в Химической лаборатории тогда имелся большой набор весов: «большие весы железные, то же трое из латуни, среди которых находятся одни маленькие; пробирные весы, находящиеся в маленьком шкафчике» (там же). Авторами проекта была изготовлена из латуни модель весов, рассчитанных на 3–4 фунта, а также модель пробирных весов в деревянном ящике со стеклянными стенками. Из остального оборудования следует упомянуть микроскопы, которые всегда были в лабораториях. По имевшемуся в Ломоносовском музее микроскопу середины XVIII в. была изготовлена модель одного из них.

Макет Химической лаборатории М. В. Ломоносова появился в год празднования двухсотлетнего юбилея первой в России научной химической лаборатории. Созданный в результате кропотливого научного поиска, он на долгие годы стал основным экспонатом химического отдела Музея Ломоносова. В свое время с него были сделаны две реплики: для Политехнического музея в Москве и для Историко-мемориального музея Ломоносова в Холмогорах (Кравченко, 2010).

К 300-летию со дня рождения великого русского ученого 22 ноября 2011 г. в парадных залах Эрмитажа открылась выставка «Ломоносов и елизаветинское время». Одним из главных экспонатов этой выставки стал макет Химической лаборатории. Переданный в свое время на хранение в библиотеку им. Ломоносова, макет после выставки вернется в музей, где он займет почетное место в экспозиции Циркулярного зала, посвященной истории развития отечественной науки XVIII в.

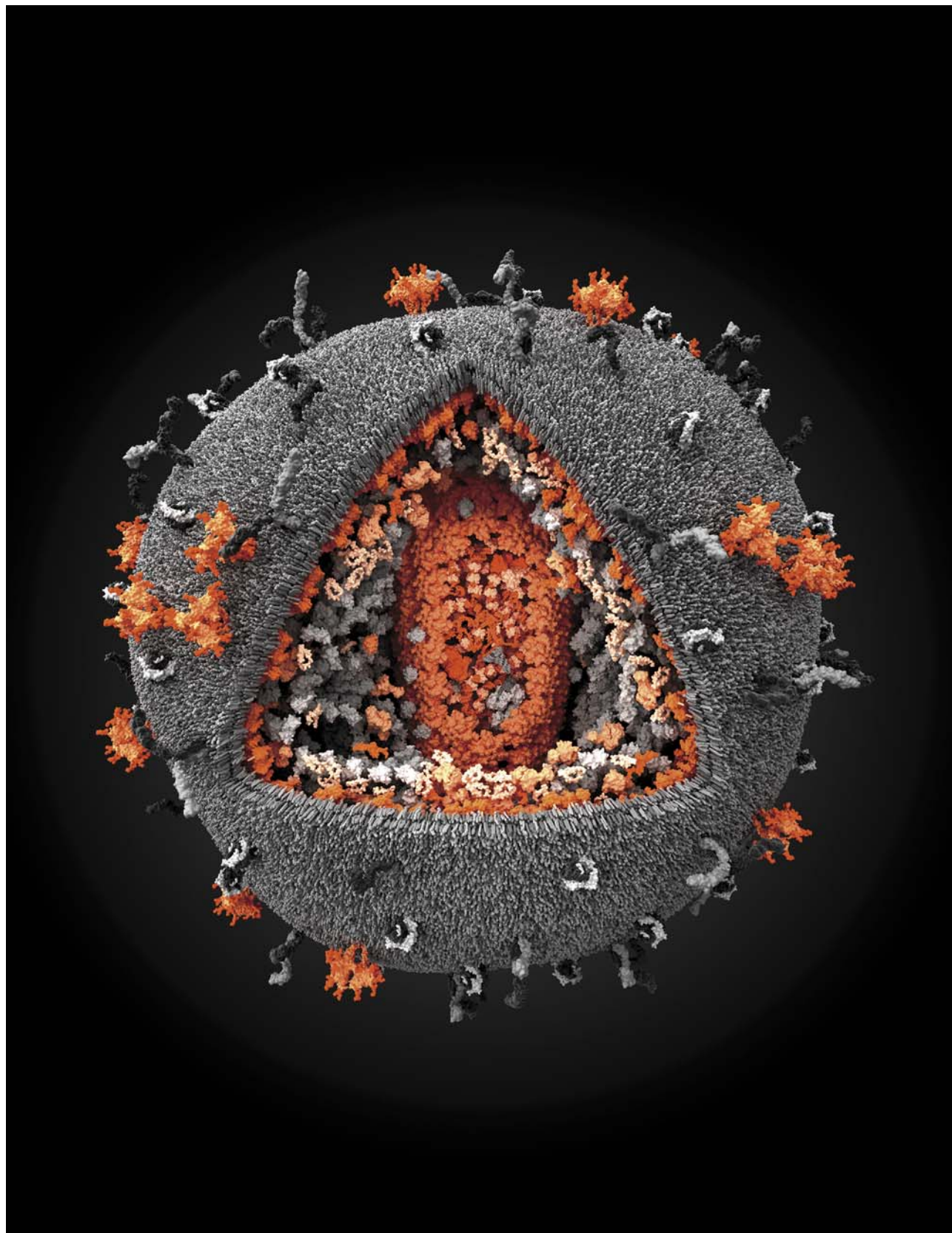
Литература

Дмитриев И. С. Химическая лаборатория // Ломоносов. Краткий энциклопедический словарь / Ред.-сост. Э. П. Карпеев. СПб.: Наука, 1999. С. 213–216.

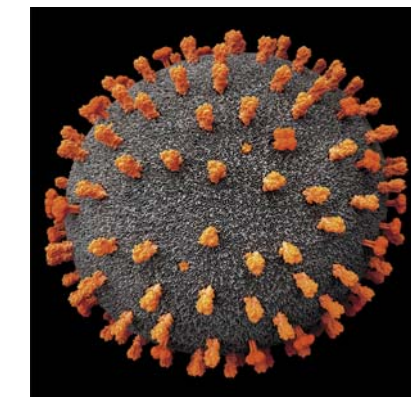
Каплан-Ингель Р. И., Барзаковский В. П. Макет Химической лаборатории Ломоносова // Ломоносов. Л., 1951. Т. 3. С. 339–346.

Кравченко Т. М. К истории создания макета Химической лаборатории Ломоносова // Радловские чтения. 2009 г. СПб., 2010.





В 3-D реальности



В феврале 2011 г. на Международном конкурсе научной и инженерной визуализации, ежегодно организуемом журналом *Science* и Национальным научным фондом (США), победу одержала российская компания *Visual Science*. Лучшей научной иллюстрацией года было признано изображение трехмерной модели вируса иммунодефицита человека, опубликованное на обложке спецвыпуска журнала *Nature Medicine*, подготовленного Всемирным центром по разработке вакцин от ВИЧ.

Сегодня в молодой отечественной студии научной графики, анимации и моделирования создаются самые разные продукты: от научно-популярных иллюстраций для журналов до пластиковых моделей медико-биологических объектов и схем производств. Среди ее заказчиков много крупных отечественных и зарубежных организаций: Российская академия наук, ОАО «Роснано», МГУ им. М. В. Ломоносова, Королевское общество химии (Великобритания), издательства *Elsevier* (Нидерланды) и *Wiley* (США) и многие др.

Что касается модели-призера, то известно, что вирус иммунодефицита человека заражает преимущественно клетки иммунной системы человека, приводя к развитию *синдрома приобретенного иммунодефицита* (СПИД). Размеры этой вирусной частицы варьируют в пределах 100–180 нм. Она окружена мембраной, в которой заякорены поверхностные белковые комплексы. Часть из них кодируется геномом самого вируса, а часть, как и мембрана, захватывается из хозяйской клетки. Мембранные белки ВИЧ позволяют вирусной частице взаимодействовать с рецепторами на поверхности клеток-мишеней. После этого вирусная и клеточная мембраны сливаются, и содержимое вириона попадает внутрь цитоплазмы.

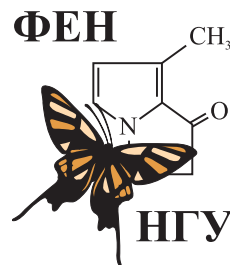
Вирион содержит белковый капсид конической формы, в котором находится геном вируса в виде двух идентичных молекул РНК и ферменты, обеспечивающие его размножение в клетке. Всего геном вируса включает 9 генов, кодирующих 15 различных белков. Внутри частицы ВИЧ помимо вирусных белков находятся также белки, захваченные из клетки-хозяина.

Для создания модели ВИЧ (слева) были использованы результаты более ста научных публикаций по вирусологии, рентгеноструктурному анализу и ЯМР-спектроскопии. Потребовалось графически воссоздать уже известные точные пространственные структуры 17 белков вирусного и клеточного происхождения в различных конформациях (с учетом межбелковых взаимодействий), а также структуры трансмембранных участков ряда белков и их гликозилированных форм. Для моделирования мембраны вирусной частицы было использовано около 160 тыс. изображений молекул липидов восьми видов.

Структуры вирусного происхождения на модели обозначены оттенками оранжевого цвета, компоненты клетки-хозяина – оттенками серого.

*И. Константинов, Ю. Стефанов, А. Ковалевский (Visual Science, Москва),
Е. Воронин (Global HIV Vaccine Enterprise)*

*Вверху – 3-D модель вирусной частицы гриппа А/Н1N1, на которой видны поверхностные белки гемагглютинин и нейраминидаза. Строение частицы и плотность белков на ее поверхности соответствует изображениям вируса, полученным методом криоэлектронной микроскопии.
Visual Science*



«Химия в НГУ»

Учебные пособия для студентов и школьников

В этом году выходит в свет цикл учебных пособий под общим названием «Химия в НГУ». Как известно, 2011 г. объявлен ООН Международным годом химии – прекрасная возможность для химиков всего мира привлечь внимание молодежи к своим исследованиям, способствовать пониманию роли химии в жизни современного общества.

Название цикла не означает, что в Новосибирском университете существует какая-то особая химия, характерная только для данного вуза. Дело в том, что в НГУ химические науки всегда преподавались на очень высоком уровне, что связано было, во-первых, с осознанием «отцами-основателями» необходимости базовой подготовки по этой дисциплине не только будущих химиков, но и специалистов ряда смежных областей.

А во-вторых, отличительной особенностью НГУ всегда было то, что преподавателями выступали сами ученые, сотрудники институтов Сибирского отделения.

Настоящее издание призвано помочь студентам систематизировать свои знания по основным разделам «школьной» программы, глубже разобраться в сути базовых химических понятий и механизмов, необходимых для успешного освоения университетского курса.

В трех книгах цикла – «Физической химии», «Неорганической химии» и «Органической химии» – глав-

Авторский коллектив пособий «Химия в НГУ» (слева направо): А. Я. Тихонов, С. В. Коренев, Т. Д. Федотова, В. А. Резников, Н. Г. Наумов, А. П. Чупахин, В. А. Емельянов



нейшие теоретические разделы освещены на самом современном научном уровне, а большое количество оригинальных авторских задач, заданий и вопросов дает возможность студенту творчески воспринять теоретический материал и перейти на качественно иной уровень его понимания и использования. К подавляющему большинству заданий приводятся ответы и подробные решения, что позволяет не только проверить собственное решение или узнать правильный ответ, но и понять алгоритм его получения.

Однако учебники цикла «Химия в НГУ» рассчитаны не только на студентов. Хотя объем и уровень теоретического материала превосходит образовательные стандарты средней школы, форма, в которой он подается, делает книги доступными для понимания школьников. Причем не только тех, кто уже избрал служение Химии в качестве своего будущего занятия, но и тех, для кого она остается пока одной из «фобий». Работа с учебными пособиями может пробудить интерес к химической науке, подготовиться к химическим олимпиадам или к поступлению в высшие учебные заведения. Такая многоуровневость целевой аудитории – одна из отличительных особенностей книг этого цикла.

Заметим, что ранее изданные авторским коллективом пособия для абитуриентов пользовались большим спросом у школьников и учителей. Они сыграли большую роль в привлечении в НГУ молодежи с высоким уровнем подготовки по химии, что обеспечило качественный набор на такие факультеты университета, как ФЕН (факультет естественных наук), медицинский и геолого-геофизический. В 2005 г. издание получило гриф Учебно-методического объединения по классическому университетскому образованию.

Авторский коллектив пособия за многие годы совместной работы в институтах СО РАН и преподавания на кафедрах ФЕНа сформировался как сплоченный коллектив единомышленников, для которых ФЕН – общая и любимая *alma mater*. Глубокая заинтересованность в процветании и развитии факультета, университета и химической науки в целом явилась главным стимулом для создания цикла учебных пособий «Химия в НГУ».

Авторы искренне любят свою науку, гордятся тем, что они химики и очень надеются на то, что книги помогут понять: химия – это огромный увлекательный мир, живущий и развивающийся по своим строгим и логичным законам, это наука, без которой невозможно развитие современной цивилизации.

Д. х. н., проф. В. А. Резников,
декан ФЕН НГУ

По вопросам приобретения учебных пособий обращаться:

Россия, Новосибирск, 630090, ул. Пирогова, 2
Новосибирский государственный университет,
Редакционно-издательский центр, тел. 8 (383) 363-43-44
E-mail: books@post.nsu.ru



ЛЮБОВЬ с первого погружения

В фотоконкурсе «Наука – это красиво», который проводился в рамках фестиваля «Искусство науки-2011», второе место в номинации «Микромир» заняли работы московского программиста Андрея Нарчука, отдающего все свое свободное время съемкам в дикой природе. Это не первая победа талантливого молодого фотографа-натуралиста – он уже не раз становился лауреатом престижных международных и всероссийских фотоконкурсов. Его работы можно увидеть в таких популярных изданиях, как «National Geographic», «Digital Photo», «Нептун», «Предельная глубина» и др., а сегодня на страницах нашего журнала он не только покажет удивительных обитателей морских глубин, но и расскажет о своей «карьере» подводного фотографа

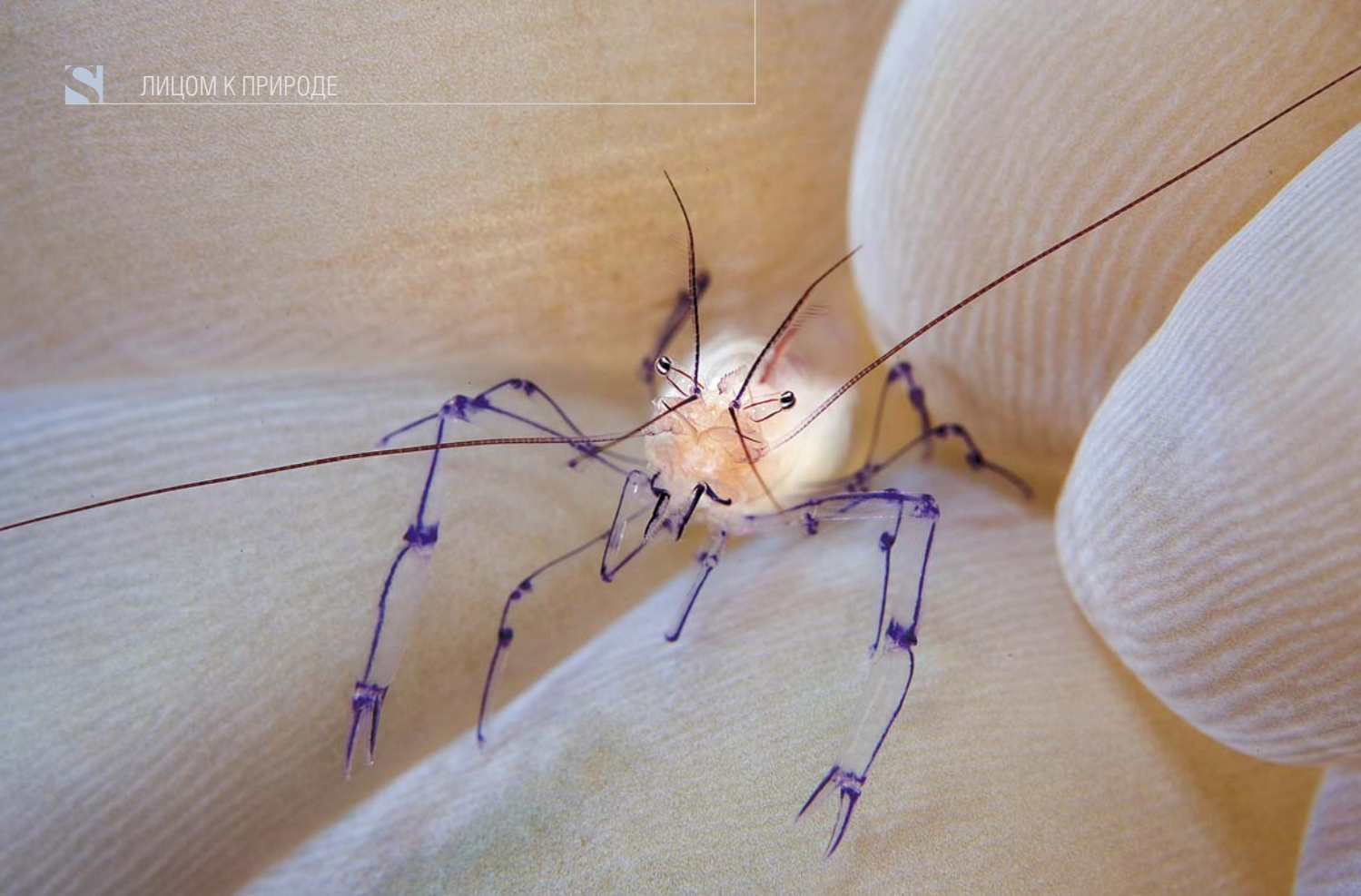
Первозданная красота океанических вод, омывающих островное государство Индонезию, привлекает к себе многочисленных дайверов. Вверху – вулканы на о. Лембех (Северное Сулавеси, Индонезия), самый высокий из которых – Клатат



А. НАРЧУК



Эти коралловые образования атолла Южный Ари (Мальдивские о-ва), серьезно пострадавшие во время урагана Эль-Ниньо в 2009 г., сегодня служат домом для множества рыб



Пузырьковая коралловая креветка (*Vir philippinensis*) впервые была обнаружена на Филиппинах – отсюда и ее латинское название. Однако встречается она также в Индонезии, Малайзии и Таиланде. Это крошечное (1—2 см), практически прозрачное создание хранит верность одному-единственному виду кораллов – пузырьковому (*Plerogyra sinuosa*). Бунакен (Северное Сулавеси, Индонезия), 2009 г.



Морские коньки-пигмеи – одни из самых маленьких видов рыб. Так, размер взрослой особи морского конька Дэниса (*Hippocampus denise*) может быть меньше 1 см! А если учесть, что этот конек – настоящий «король маскировки», то становится понятным, почему это миниатюрное и редкое животное было открыто только в 2003 г. Лембех (Северное Сулавеси, Индонезия), 2008 г.

К фотографии как средству самовыражения я шел долго: в свое время занимался рисованием, но нетерпеливость характера мешала долгой работе над образом, мгновенно рождавшемся в голове – эту возможность дала только цифровая фотокамера. Зато с дайвингом все получилось неожиданно и просто, стоило впервые очутиться в отпуске на Красном море...

Это была любовь «с первого погружения». Там не было суеты, шума и сиюминутности – только гармония и спокойствие. Во всем виделся или чувствовался смысл, пусть непознанный. И все это было рядом, буквально на расстоянии вытянутой руки... Я плывал каждый день часами, и единственное, что не давало мне покоя – желание удержать изменчивую и щемящую красоту окружающего мира.

После возвращения я не задумываясь приобрел подводный бокс для фотокамеры и при первой же возможности вернулся назад, к морю и рифу. Нырять на задержке дыхания и снимал все, что смог увидеть: краски, узоры, формы, подводных жителей с их удивительным

поведением и сложными взаимоотношениями... Но для нетренированного ныряльщика пребывание под водой ограничивается практически одной минутой, а максимально доступная глубина – десятком метров. Очевидной необходимостью стали занятия дайвингом – ведь чтобы сделать интересные кадры «из жизни» обитателей подводного мира, нужно замирать неподвижно и надолго, что невозможно без акваланга.

И даже акваланг не панацея – съемке часто мешает выдыхаемый аквалангистом воздух, да и в сковывающем движении дайверском оборудовании трудно снимать быстрых и маневренных существ, таких как дельфины. Поэтому для каждой съемки нужно выбирать наиболее подходящий способ. Возможно, лучшим вариантом для подводного фотографа будут дыхательные аппараты замкнутого цикла – ребризеры, в которых воздушная смесь циркулирует внутри аппарата. Однако это оборудование и тяжелое, и дорогое.

Но все же для подводного фотографа более важны не технические детали, а умение в совершенстве владеть техникой и своим телом. Чтобы сделать действитель-

но хороший кадр, нужно много времени и терпения. К примеру, потребовалось несколько лет, чтобы найти подходы к такому удивительному существу, как кальмар. И если раньше мне в лучшем случае удавалось за все погружение сделать один кадр издалека, то сейчас мы с кальмарами можем плавать рядом, что, понятно, кардинально влияет на результат.

Как известно, самые удивительные путешествия можно совершить, буквально не сходя с места. Для этого зачастую достаточно воспользоваться лупой (или в нашем случае макрообъективом), а иногда и просто наклонить голову и присмотреться! Ведь удивительных созданий можно найти прямо на соседской лужайке, что уж говорить про коралловые рифы, где каждый отросток, каждая щель – сложнейший микромир, основанный на сосуществовании разнообразных живых существ. В первую очередь это сами коралловые полипы – крошечные беспозвоночные животные, многолетним трудом которых создаются грандиозные коралловые рифы – каркас подводной экосистемы, где обитает множество разнообразнейших животных: тысячи видов рифовых рыб,

питающихся кораллами, моллюски, голотурии, морские звезды, плоские черви и многие, многие другие.

Неудивительно, что при такой плотности населения на рифе идет постоянная борьба за выживание. Кто-то защищается с помощью ядов, кто-то маскируется, а другие находят спасение в необычном партнерстве. Наблюдать этот никогда не прекращающийся процесс – огромное счастье, днем и ночью, в любое время года и при любой погоде.

Для меня наиболее привлекательны ночные погружения, когда можно увидеть огромное количество самых необычайных существ всех форм и расцветок, днем прячущихся внутри кораллов.

С помощью специальной макро-оптики удастся сделать крупные портреты существ, чей размер зачастую не превышает одного сантиметра. И потом на экране монитора или крупных фотоотпечатках разглядеть то, что невозможно даже увидеть вживую. Именно такие открытия вдохновляют и заставляют двигаться дальше, все больше погружаясь в фантастический подводный мир.

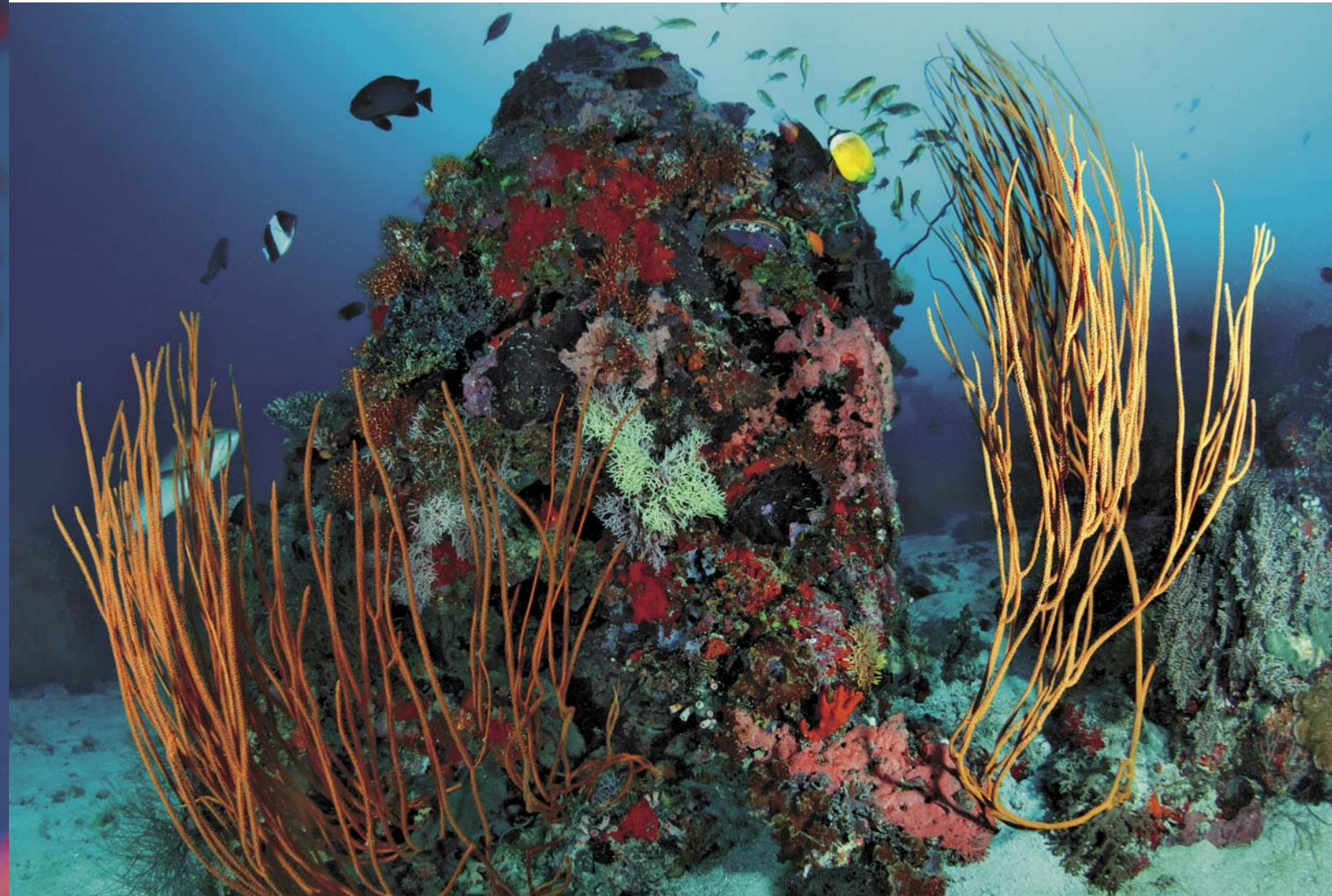


Каракатицевидный, или рифовый кальмар (*Sepioteuthis lessoniana*) – компанейское животное: чаще всего он встречается в группах из 2—10 особей. Днем приблизиться к ним практически невозможно. Зато ночью, когда кальмары выходят охотиться на мелководье, их можно привлечь скоплениями мельчайших морских обитателей, собирающихся на свет фонаря.

Слева – Дахаб (Египет), 2010 г. Справа – Лембех (Индонезия, Северное Сулавеси), 2009 г.

Любитель ночного образ жизни коралловый полип *Tubastraea*, парадоксально именуемый «солнечным», на свету очень быстро сворачивает щупальца: на создание кадра остается лишь несколько секунд. Дахаб (Египет), 2011 г.





Красное на красном... Эта императорская креветка (*Periclimes imperator*) относится к так называемым креветкам-партнерам, обитающим на голотуриях (морских огурцах) или моллюсках, причем их цвет всегда соответствует цвету «обитатели». Наша особь выбрала крупного голожаберного моллюска – испанского танцора (*Hexabranchus sanguineus*), названного так из-за удивительной манеры плавать, колыхая крыльями мантии. При появлении опасности креветка старается спрятаться в ее складках, но сделать это во время «танца» очень непросто.
 Дахаб (Египет), январь 2011 г.
 2-е место на конкурсе «Искусство науки-2011»

Большинство живых коралловых образований на Мальдивах сосредоточены на глубинах 10—20 м. На больших глубинах (от 30 м и ниже) они представляют собой небольшие, отдельно стоящие выросты.
 Атолл Южный Ари (Мальдивские о-ва), 2011 г.

ГОДОВЫЕ И ТЕМАТИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКТЫ

ЖУРНАЛА «НАУКА ИЗ ПЕРВЫХ РУК» (ПЕЧАТНАЯ ВЕРСИЯ)

можно приобрести наложенным платежом
через Почту России (только на территории РФ), заполнив заявку:

1. Прошу оформить покупку следующих комплектов/номеров журнала (выбрать нужное):

Годовые комплекты журналов по ЛЬГОТНОЙ цене:			на русском языке		на английском языке	
2004 г.					3 номера	<input type="checkbox"/> 130 руб.
2005 г.	2 номера	100 руб.	<input type="checkbox"/>		2 номера	<input type="checkbox"/> 100 руб.
2006 г.	6 номеров	420 руб.	<input type="checkbox"/>		7 номеров	<input type="checkbox"/> 490 руб.
2007 г.	6 номеров	480 руб.	<input type="checkbox"/>		6 номеров	<input type="checkbox"/> 480 руб.
2008 г.	6 номеров	540 руб.	<input type="checkbox"/>			
2009 г.	6 номеров	700 руб.	<input type="checkbox"/>			
2010 г.	6 номеров	800 руб.	<input type="checkbox"/>			
2011 г.	5 номеров	750 руб.	<input type="checkbox"/>			
Коллекцию журналов по ЛЬГОТНОЙ цене: 37 номеров			3 790 руб.		18 номеров	<input type="checkbox"/> 1200 руб.

Тематические комплекты по ЛЬГОТНОЙ цене:

№ 1 «Эволюция и происхождение жизни	7 номеров	500 руб.	<input type="checkbox"/>
№ 2 «Археология»	15 номеров	1 530 руб.	<input type="checkbox"/>
№ 3 «Вторая Камчатская экспедиция»	5 номеров	390 руб.	<input type="checkbox"/>
№ 4 «История науки»	20 номеров	1 950 руб.	<input type="checkbox"/>
№ 5 «Коренные народы Сибири»	11 номеров	1 050 руб.	<input type="checkbox"/>
№ 6 «Человек»	17 номеров	1 660 руб.	<input type="checkbox"/>
№ 7 «Реактивные самолеты»	7 номеров	600 руб.	<input type="checkbox"/>

Отдельные номера журнала:

на русском языке			цена одного номера, руб.	на английском языке			цена одного номера, руб.
2011	№ 5 (41) <input type="checkbox"/>	№ 4 (40) <input type="checkbox"/>	160				
	№ 1 (37) <input type="checkbox"/>	№ 2 (38) <input type="checkbox"/>					
2010	№ 1 (31) <input type="checkbox"/>	№ 2 (32) <input type="checkbox"/>	№ 3 (33) <input type="checkbox"/>	140			
	№ 4 (34) <input type="checkbox"/>	№ 5 (35) <input type="checkbox"/>	№ 6 (36) <input type="checkbox"/>				
2009	№ 1 (25) <input type="checkbox"/>	№ 2 (26) <input type="checkbox"/>	№ 3 (27) <input type="checkbox"/>	130			
	№ 4 (28) <input type="checkbox"/>	№ 5 (29) <input type="checkbox"/>	№ 6 (30) <input type="checkbox"/>				
2008	№ 1 (19) <input type="checkbox"/>	№ 2 (20) <input type="checkbox"/>	№ 3 (21) <input type="checkbox"/>	100			
	№ 4 (22) <input type="checkbox"/>	№ 5 (23) <input type="checkbox"/>	№ 6 (24) <input type="checkbox"/>				
2007	№ 1 (13) <input type="checkbox"/>	№ 2 (14) <input type="checkbox"/>	№ 3 (15) <input type="checkbox"/>	90			
	№ 4 (16) <input type="checkbox"/>	№ 5 (17) <input type="checkbox"/>	№ 6 (18) <input type="checkbox"/>				
2006	№ 1 (7) <input type="checkbox"/>	№ 2 (8) <input type="checkbox"/>	№ 3 (9) <input type="checkbox"/>	80			
	№ 4 (10) <input type="checkbox"/>	№ 5 (11) <input type="checkbox"/>	№ 6 (12) <input type="checkbox"/>				
2005	№ 2 (5) <input type="checkbox"/>	№ 3 (6) <input type="checkbox"/>		60			
				50			

2. Ф. И. О. _____

3. Почтовый адрес:
Индекс _____ Город _____

Тел./факс _____ E-mail _____

Комплекты и отдельные номера журналов можно купить в редакции по адресу:

г. Новосибирск, ул. Мусы Джалиля, 15, тел./факс: (383) 332-15-40, e-mail: zakaz@infolio-press.ru

Отдельные статьи в формате PDF можно заказать на сайте: www.sciencefirsthand.ru

! В стоимость покупки не входят расходы на доставку журналов

При заказе 3 и более
номеров журнала – скидка 5%

ПОДПИСКА для ФИЗИЧЕСКИХ ЛИЦ

Стоимость подписки на полугодие – 570 руб.
Стоимость подписки на год – 1140 руб.

● Чтобы оформить подписку на 2012 г., заполните заявку:

● **Оплатите** стоимость подписки в любом отделении Сбербанка, заполнив прилагаемую ниже Форму № ПД-4 или почтовым переводом по платежным реквизитам, указанным на с. 136

● **Вышлите** заполненную заявку и копию квитанции о переводе денег по адресу:
630055, г. Новосибирск, ул. Мусы Джалиля, 15. Редакция журнала «НАУКА из первых рук»
или **отправьте по факсу:**
8 (383) 332-15-40

1. Прошу оформить подписку на журнал «НАУКА из первых рук» на первое, второе полугодие, год (нужное подчеркнуть)
Количество экземпляров _____

2. Ф. И. О. _____

3. Почтовый адрес:
Индекс _____

Тел./факс _____ E-mail _____

Копия квитанции об оплате от _____
прилагается (дата оплаты)

ИЗВЕЩЕНИЕ		Форма № ПД-4	
Получатель платежа: ООО «ИНФОЛИО» ИНН 5408148073		Банк: ОАО «МДМ БАНК», г. Новосибирск, БИК 045004821	
Счет получателя <input type="text" value="40702810603120002214"/>		К/с <input type="text" value="30101810100000000821"/>	
Ф. И. О., адрес _____		_____	
Журнал «НАУКА из первых рук»		Цена	Кол-во
_____		_____	_____
_____		_____	_____
Кассир		Всего	
ИЗВЕЩЕНИЕ		Платательщик	
Получатель платежа: ООО «ИНФОЛИО» ИНН 5408148073		Банк: ОАО «МДМ БАНК», г. Новосибирск, БИК 045004821	
Счет получателя <input type="text" value="40702810603120002214"/>		К/с <input type="text" value="30101810100000000821"/>	
Ф. И. О., адрес _____		_____	
Журнал «НАУКА из первых рук»		Цена	Кол-во
_____		_____	_____
_____		_____	_____
Кассир		Всего	
Платательщик		_____	

Вы также можете оформить подписку на сайте: www.sciencefirsthand.ru

В стоимость подписки включена доставка журналов заказной бандеролью

ПОДПИСКА для ЮРИДИЧЕСКИХ ЛИЦ

Стоимость подписки на полугодие – 1200 руб.
Стоимость подписки на год – 2400 руб.



Чтобы оформить подписку на 2012 г., заполните заявку:

1. Полное наименование организации _____
2. Юридический адрес _____
3. ИНН/КПП _____
4. Тел./ факс _____
5. E-mail _____
6. Контактное лицо (Ф.И.О. полностью) _____
7. Ваши реквизиты для получения изданий по почте _____
Почтовый адрес (включая индекс) _____
8. Получатель издания в организации (отдел, Ф.И.О.) _____
9. Прошу выслать счет на подписку
журнала «НАУКА из первых рук» на первое, второе полугодие, год (нужное подчеркнуть),
количество экземпляров _____

почтой факсом e-mail

и вышлите ее по адресу:

**Редакция журнала
«НАУКА из первых рук»
630055, г. Новосибирск,
ул. Мусы Джалиля, 15.**

или отправьте по факсу:
8 (383) 332-15-40

или по e-mail: zakaz@info-press.ru

Счет на оплату будет выслан
в течение трех рабочих дней после
получения заявки

По всем вопросам обращаться:

Тел.: 8 (383) 332-15-40, 332-67-33.

Факс: 8 (383) 332-15-40,

e-mail: zakaz@info-press.ru

Вы также можете оформить
подписку на нашем сайте:
www.sciencefirsthand.ru
www.sibsciencenews.org

Платежные реквизиты:

ООО «ИНФОЛИО»,
ИНН 5408148073
КПП 540801001
Р/счет 407 02 810 603 120 002 214
в ОАО «МДМ БАНК»,
г. Новосибирск
Кор/счет 30101810100000000821,
БИК 045004821

Подписка по каталогам:

Каталог агентства
«Роспечать» (стр. 269):
индекс **46495**
Объединенный каталог
«Пресса России» (стр. 389):
индекс **42272; on-line: www.pressa-rf.ru**

Подписка on-line

Агентство «Деловая пресса»: www.delpress.ru
Интернет магазин «PRESS cafe»:
www.presscafe.ru
Книга Сервис: www.akc.ru
Интер-Почта 2003: www.interpochta.ru
МК-периодика: www.periodicals.ru
Информнаука: www.informnauka.com





Уже и берега заледенели, и деревья покрылись толстым слоем инея, а седой Байкал все не сдается. Бывали годы, когда он замерзал лишь к концу февраля. Фото В. Короткоручко