

НАУЧНАЯ МОЗАИКА АКАДЕМИКА ПАРМОНА

Один из первых авторов журнала «НАУКА из первых рук» академик В.Н. Пармон в апреле 2018 г. отмечает свой юбилей. Авторы – это главный капитал нашего журнала, а первые авторы – это та основа, на которой журнал развивался и которая определила выражение его сегодняшнего «лица». В 2004 г. в пилотном выпуске журнала вышли сразу две статьи Валентина Николаевича, посвященные фундаментальным проблемам эволюции: формированию «допланетной жизни» и автокаталитическим процессам, которые могли определять первую абиогенную фазу эволюционного преобразования органического вещества Земли. Эти работы – яркие свидетельства широты и глубины его научных интересов. В этом выпуске журнала коллеги академика Пармона рассказали о некоторых его давних, но важных и интересных научных работах как частях «мозаики» разносторонних интересов ученого

Академики РАН, химик-каталирик В.Н. Пармон и генетик С.Г. Инге-Вечтомов – участники междисциплинарного семинара, посвященного проблеме происхождения и эволюции жизни. 2003 г. Денисова пещера, Алтай



От левитации до естественного отбора катализаторов

К.х.н. Н.И. Сорокин,
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН, Новосибирск

*«Многие выбирают область для своей кандидатской диссертации, а затем продолжают ту же тему, пока не уйдут на пенсию. Я не разделяю такого подхода. Сам я пять раз менял свою тему...»
А.К. Гейм, лауреат Нобелевской премии*

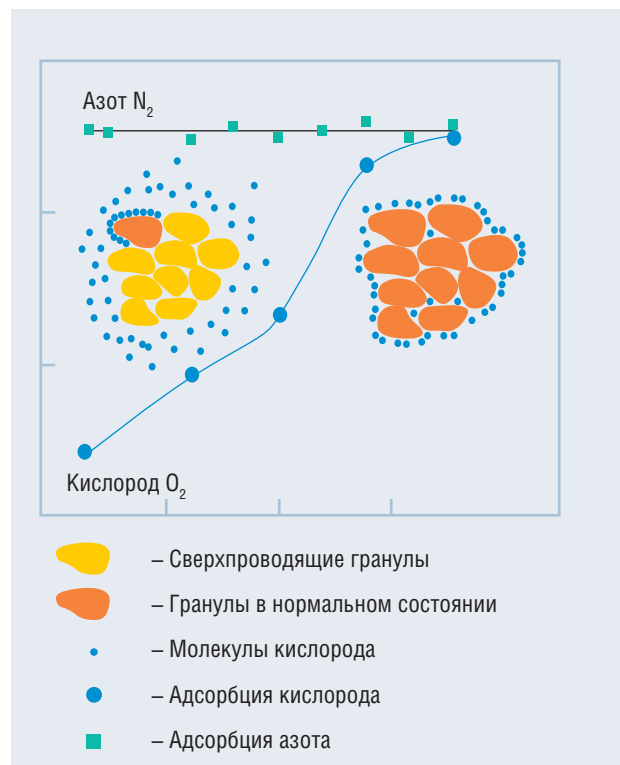
Слова Нобелевского лауреата Андрея Гейма «Я не разделяю такого подхода. Сам я пять раз менял свою тему», вынесенные в эпиграф, можно отнести и к академику Валентину Николаевичу Пармону.

Его деятельность как директора, много лет руководившего крупным институтом, бесспорного лидера сильного научного коллектива, хорошо известна. Вероятно, именно она в эти его юбилейные дни будет основной темой приветствий, статей и частных разговоров, да и в персоналиях будут упоминать преимущественно его заслуги в области основной тематики Института катализа СО РАН. Но одной

ПАРМОН Валентин Николаевич – академик РАН, д.х.н., научный руководитель Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск), заведующий кафедрой физической химии факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. Директор ИК СО РАН в 1995–2014 гг. Председатель СО РАН с 2017 г.

Награжден Орденом Почета (1999), «За заслуги перед Отечеством» IV степени (2007),), медалью Франциска Скорины Республики Беларусь (2009). Лауреат премии за инновации в катализе EFCATS (2005), Государственной премии РФ по науке и технике (2009), международной премии «Глобальная энергия» (2016). Автор и соавтор более 800 научных работ, включая 7 монографий, 7 учебников для вузов и более 100 авторских свидетельств и патентов.

Главный редактор-организатор журналов «Химия в России» и «Катализ в промышленности». Представитель России в Европейской федерации каталитических обществ (EFCATS) и Международной ассоциации каталитических обществ (IACS)



Высокотемпературный сверхпроводник имеет разную адсорбционную способность (величину удельной поверхности в относительных единицах) по отношению к кислороду и азоту. Изменения температуры в интервале 77–96 К не влияют на его способность адсорбировать молекулы азота. Однако при переходе этого адсорбента в сверхпроводящее состояние при понижении температуры молекулы кислорода адсорбируются все хуже и хуже и начинают буквально левитировать над поверхностью. *Из отчета Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 1996 г.*

из черт академика Пармона является разносторонность его научных интересов, и ненаучных тоже. И хотя его разнообразные увлечения достаточно хорошо известны научному сообществу, некоторые давние, но интересные работы могли быть подзабыты.

В багаже каждого научного сотрудника есть такие результаты, которые относятся к разряду «эффетов». О них авторы могут говорить долго и с воодушевлением, поскольку то, что получилось, превзошло все ожидания. Такой результат, по крайней мере на некоторое время, с одной стороны, становится предметом гордости автора, а с другой – неподдельного интереса его коллег. О некоторых таких работах Валентина Николаевича, пользуясь сегодняшним поводом, хотелось бы рассказать. Не исключено, что сам автор может быть уже другого мнения об их значимости, в том числе и потому, что его, возможно, уже захватило что-то новое.

Поскольку торжественная дата академика В. Н. Пармона приходится на апрель, а сам он ценит шутки, позволим себе в этой небольшой статье некоторое отступление от строгого академического стиля.

Левитация наяву

У Андрея Гейма и Валентина Николаевича есть нечто общее и помимо легкости в перестройке с темы на тему. Во-первых, оба они выпускники знаменитого Московского физико-технического института. Во-вторых, у них есть работы, касающиеся *левитации*.

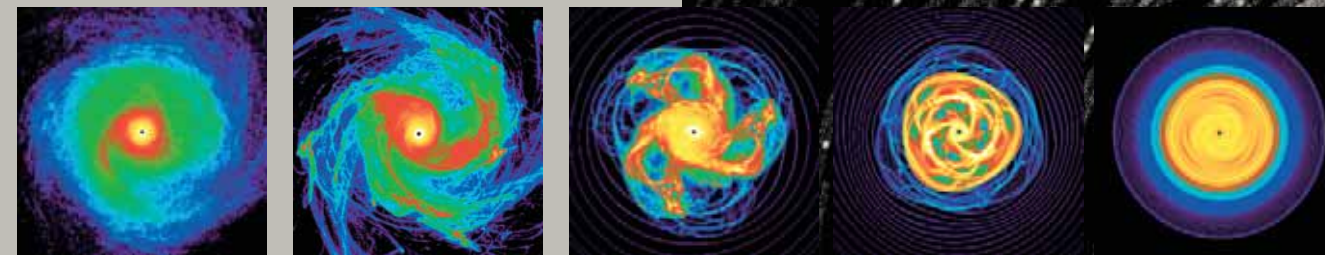
Думается, читателям хорошо известен эксперимент Гейма и Берри, который в свое время вызвал всеобщий живой интерес, и авторы даже получили за это в 2000 г. Игнобелевскую премию с формулировкой «За использование магнитов для демонстрации возможности левитации лягушек». Причиной левитации в этом эксперименте является *индуцированный электронный диамагнетизм*.

Академик В. Н. Пармон с сотрудниками, при изучении свойств высокотемпературных сверхпроводников, в том числе их адсорбционной способности, обнаружили аномалии в адсорбции кислорода и предположили, что причиной этих аномалий могло стать явление левитации парамагнитных молекул над сверхпроводящей поверхностью.

Суть аномалий состояла в том, что количество адсорбированного кислорода, который, как известно, является парамагнитной молекулой, оказывалось в шесть раз меньше при температуре кипения жидкого азота, чем при более высокой температуре, когда адсорбент уже перестает быть сверхпроводником. Было сделано предположение, что к появлению «парящих» над поверхностью молекул кислорода может приводить отталкивание магнитного момента молекулярного кислорода и «магнитного момента изображения».

Хорошей иллюстрацией к этому может служить рисунок известного художника-мультипликатора и карикатуриста С. Тюнина. На нем изображены стоящие рядом перед зеркалом папуаска в набедренной повязке из листьев и представительный тумбообразный господин в строгом костюме. В отличие от папуаски, которая в зеркале отражается как и положено, человек в строгом костюме видит в зеркале собственную спину (!). Для ясности надо сказать несколько слов об этом парадоксе и о спине, только нужно уточнить: разговор пойдет не о «спинё», а о «спийне», собственном моменте импульса, и о магнитном моменте электрона.

Если рассмотреть отражение относительно абсолютно проводящей поверхности вращающейся заряженной частицы, которая создает механический момент (спин) и магнитный момент, то окажется, что в результате отражения изменится направление движения частицы



ЖИЗНЬ СОЗДАЕТ ПЛАНЕТЫ?

Ученые давно пытаются ответить на «вечные» вопросы, касающиеся образования планет, происхождения жизни и самого сознания на Земле. Один из ключевых – где, когда и при каких условиях появилось первичное органическое вещество, ставшее основой для всех живых организмов? Есть несколько наиболее распространенных гипотез, намечающих возможные подходы к ее решению. При этом синтез «земных» органических соединений никогда не «привязывался» к процессам возникновения сгустков вещества в протопланетном облаке...

Наша гипотеза «каталитического реактора» в околозвездном диске находится в пограничной области многих дисциплин. Она становится мостиком между физическим, химическим и геологическим этапами эволюции Солнечной системы и Земли. Пока найдены лишь подходы к решению комплекса проблем, касающихся первичного синтеза органического вещества в космических облаках. Далее следует внимательно наблюдать места звездообразования. Для этого требуются наземные установки, орбитальные телескопы... Не менее нужны надежные данные с Марса, Венеры, Титана – спутника Сатурна, из зоны астероидов и метеоритов. Созданная математическая модель еще не гарантирует хорошую точность числа для расчетных величин. Неучтенными остаются важные физико-химические процессы. Но ключевая идея имеет большой потенциал для своего развития.

По: (Снытников В. Н., Пармон В. Н. Жизнь создает планеты. «НАУКА из первых рук». 2004. № 0(1). С. 20–31)

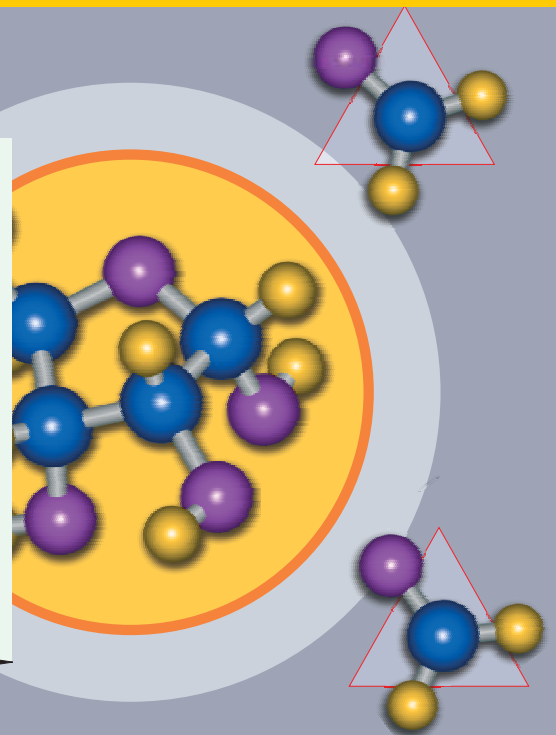
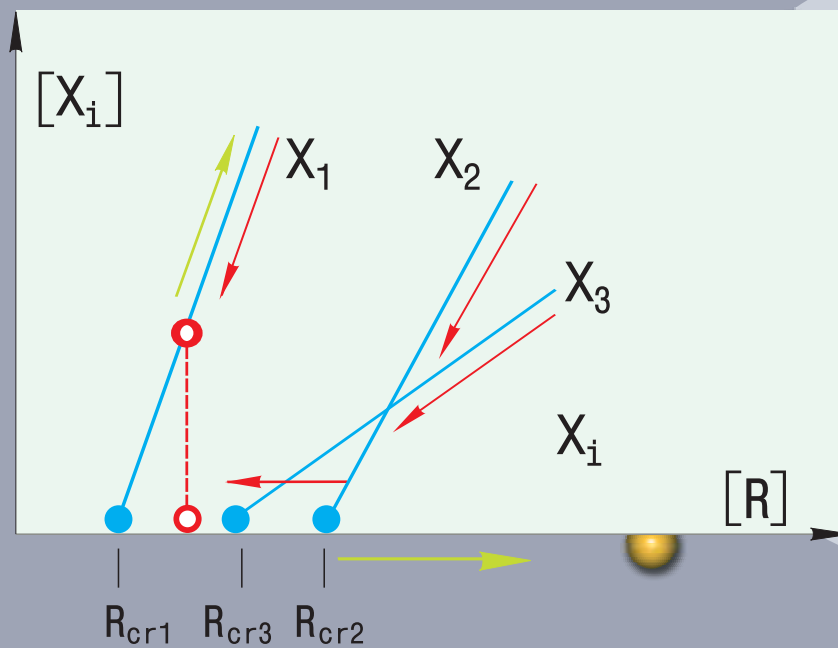
относительно плоскости, а проводящая поверхность создаст заряд изображения противоположного знака. Если вернуться к рисунку художника, то можно сказать, что результатом будет то, что папуаска перейдет в своего левого двойника, а в зеркале будет видна «спина» господина, стоящего к зеркалу лицом. Иначе говоря, при таком отражении проекция спйна изменится, а магнитного момента сохранится. Поскольку два одинаковых магнитных момента в результате взаимодействия будут отталкиваться как два одинаковых полюса магнита, это может привести к левитации парамагнитных молекул.

Динамика волн плотности в газопылевом диске вокруг звезды. Компьютерное моделирование. По: (Снытников, Пармон, 2004)

Согласно гипотезе космического каталитического реактора, планеты формируются через накопление межзвездной пыли в диске. Столкновение пылинок приводит к их слипанию, а увеличение массы и размера частиц твердой фазы способствует их удержанию в диске. Рост пыли ограничивается примерно на метровом диаметре. Тела этих размеров совершают несколько оборотов вокруг протозвезды до столкновения между собой. На этой стадии поток газа на протозвезду фильтруется через слой относительно редко сталкивающихся тел. Органические соединения синтезируются из простых молекул, масса вещества в диске локально нарастает. Крупные тела, планетезимали, образуются благодаря развитию коллективной неустойчивости движения многих мелких тел. Из многокилометровых планетезималей создаются современные кометы, метеориты и планеты

Здесь следует указать на разницу в постановке задачи в экспериментах Пармона и Гейма. В экспериментах с лягушкой диамагнетиком является лягушка, а магнитное поле создается мощным магнитом. В экспериментах же с адсорбцией диамагнетиком является высокотемпературный сверхпроводник, а маленькими магнетиками выступают парамагнитные молекулы кислорода.

Подобное *отталкивательное взаимодействие* на молекулярных расстояниях при низких температурах может быть сравнимо по величине с энергией теплового движения молекул. В результате вместо ожидаемого



Зависимость стационарной концентрации автокатализаторов (X_i) от концентрации субстрата «пищи» $[R]$. При уменьшении в системе концентрации пищи до некоторого значения восстановить свою «численность» при улучшении пищевых условий сможет только автокатализатор X_1 с наименьшим значением «критической концентрации» пищи $[R]_{cr1}$. По: (Пармон В.Н. *Естественный отбор среди молекул*. «НАУКА из первых рук». 2004. № 0(1). С. 32—41)

«прилипания» молекул кислорода к поверхности наблюдается их левитация над сверхпроводящими зонами адсорбента. При температурах выше температуры сверхпроводящего перехода, когда адсорбент находится в нормальном состоянии, вся его поверхность покрывается молекулами кислорода, и в этом случае его адсорбционные свойства одинаковы по отношению как к молекулам кислорода, так и к тому же азоту.

Эти и другие подобные результаты важны для описания взаимодействия высокотемпературных сверхпроводников с различными радикалами и другими парамагнитными частицами.

Универсальный СВС

Следующий элемент «научной мозаики» – *селективные сорбенты воды* (СВС) – многофункциональный материал, в создании которого академик Пармон принимал самое непосредственное участие.

СВС представляет собой композитный сорбент на основе пористой матрицы, поры которой заполнены

гигроскопичным веществом. Пористая матрица выбирается исходя из планируемых условий применения: это может быть и силикагель, и окись алюминия, или углерод-углеродный пористый материал, аэрогель и т.п. Наполнителем служат неорганические соединения, легко образующие кристаллогидраты с большим координационным числом: соли щелочных и щелочно-земельных металлов. Свойства СВС, определяющие их уникальность, обусловлены обыкновенными процессами сорбции-десорбции молекул воды в порах.

По сравнению с широко используемыми промышленными осушителями СВС характеризуются на порядок большей механической прочностью, в 2,5–3,0 раза большей сорбционной емкостью, а также способностью регенерировать при невысокой температуре. Уже в конце 1990-х гг. стали выпускаться опытные партии СВС для глубокой осушки газов. Также были разработаны сорбенты, обратимо поглощающие углекислый газ.

Применение СВС может быть самым разнообразным: от получения пресной воды из атмосферы в засушливых районах и аккумуляирования так называемого низкопотенциального тепла до создания теплозащитных покрытий и влагопоглощающих стелек для обуви. Наконец, селективные сорбенты воды могут стать незаменимыми в быту при различных ремонтных и строительных работах. Например, СВС-ткань выдерживает кратковременный нагрев бытовой газовой горелкой без существенного нарушения структуры волокна. Рука, защищенная этим пористым материалом, даже не почувствует жара.

Меньше потребности – больше шанс на выживание

Академик В. Н. Пармон предложил одну из самых простых, вероятно, мыслимых кинетических схем, в которых в химической системе возникает естественный отбор молекул. Модель состоит из двух процессов: обратимой реакции взаимодействия катализатора с субстратом, который можно назвать пищей, и с удвоением концентрации самого катализатора как продукта этой стадии. Этот катализатор может в другой реакции превращаться в некоторый конечный продукт, который не претерпевает никаких дальнейших превращений.

Формальный анализ такой кинетической схемы показывает, что концентрация продукта в системе растет линейно, пересекаясь с осью координат, соответствующей концентрации пищи в некоторой ненулевой точке.

Представим себе теперь гомогенную систему, содержащую одновременно молекулы-автокатализаторы разных типов, не взаимодействующие между собой, но образующиеся в ходе химических реакций с одним и тем же субстратом-пищей. Если внести внешнее дополнительное условие, согласно которому свойства автокатализаторов будут меняться (говоря языком биологии, *мутировать*), то в такой системе возможно возникновение явления однонаправленного естественного отбора катализаторов. И это закономерно будет приводить к закреплению благоприятных свойств.

Явление естественного отбора катализаторов, предложенное академиком Пармоном, можно описать как результат последовательного, одного за другим, вымирания автокатализаторов. С точки зрения химика, это выглядит как падение стационарной концентрации конкретного автокатализатора до строгого нуля. Причина в том, что каждый из этих катализаторов может воспроизводиться только при определенной концентрации субстрата, которая определяется индивидуальной реакционной способностью или какими-либо другими свойствами катализатора.

Даже если впоследствии концентрация «пищи» возрастет, восстановление «популяции» вымерших автокатализаторов будет невозможно из-за отсутствия соответствующей заправки. Поэтому такой отбор имеет строго однонаправленный характер, способствующий выживанию только тех автокатализаторов, у которых критическая концентрация субстрата наименьшая. Другими словами, выживают автокатализаторы с самыми скромными потребностями.

Таким образом, в ходе естественного отбора молекул происходит своеобразное закрепление благоприятных признаков, выражающееся в сохранении и размножении случайных модификаций. Возможность закрепления таких свойств в простых химических системах, не имеющих в своем составе носителей

биологической информации типа ДНК, имеет принципиальное значение для создания мыслимых сценариев зарождения жизни.

Научные увлечения академика В. Н. Пармона можно перечислять долго. Это и солнечная энергетика, и использование возобновляемого сырья, и топливные элементы... Общий интерес вызывали и вызывают его работы в области фотокатализа, которые особенно важны для описания гетерогенной химии атмосферы. К примеру, так ли страшны фреоны, если учитывать возможность их фотокаталитического разложения на естественных природных аэрозолях, образующихся из минералов земной коры? Ответы на этот и подобные вопросы можно найти в работах Валентина Николаевича, которые, думается, будут и в дальнейшем охватывать самые различные области и научно развиваться.

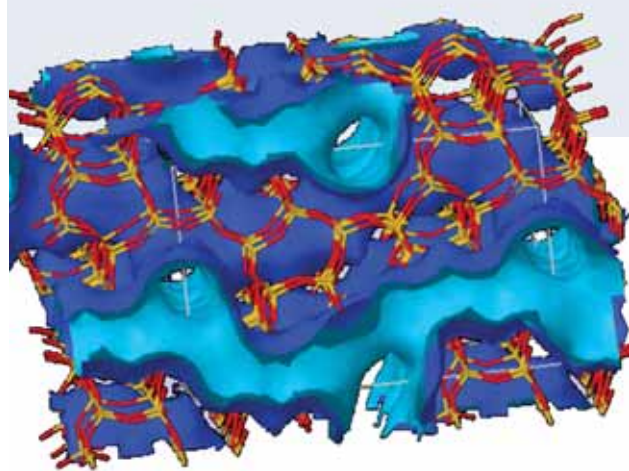
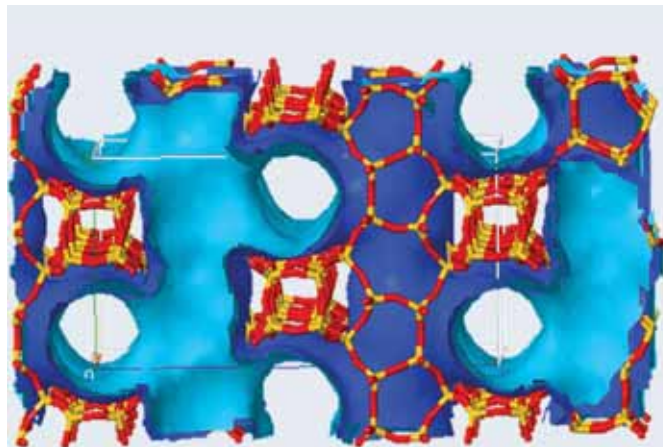
Как превратить метан в ароматические углеводороды

Д.х.н. А.Г. Степанов,
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН, Новосибирск

О том, как новосибирские химики под руководством академика Пармона разработали очень элегантный, экономичный и чрезвычайно полезный способ получения из метана, очень химически инертного простейшего углеводорода, ценных химических соединений, широко использующихся в химической промышленности и при производстве высокооктанового бензина

Метан (CH_4) – основной компонент природного газа, и его запасы на нашей планете огромны. Однако из-за химической инертности этого простейшего углеводорода его трудно превращать в более ценные высокомолекулярные углеводородные соединения, например, в *ароматические углеводороды*, молекулы которых содержат одно или несколько бензольных

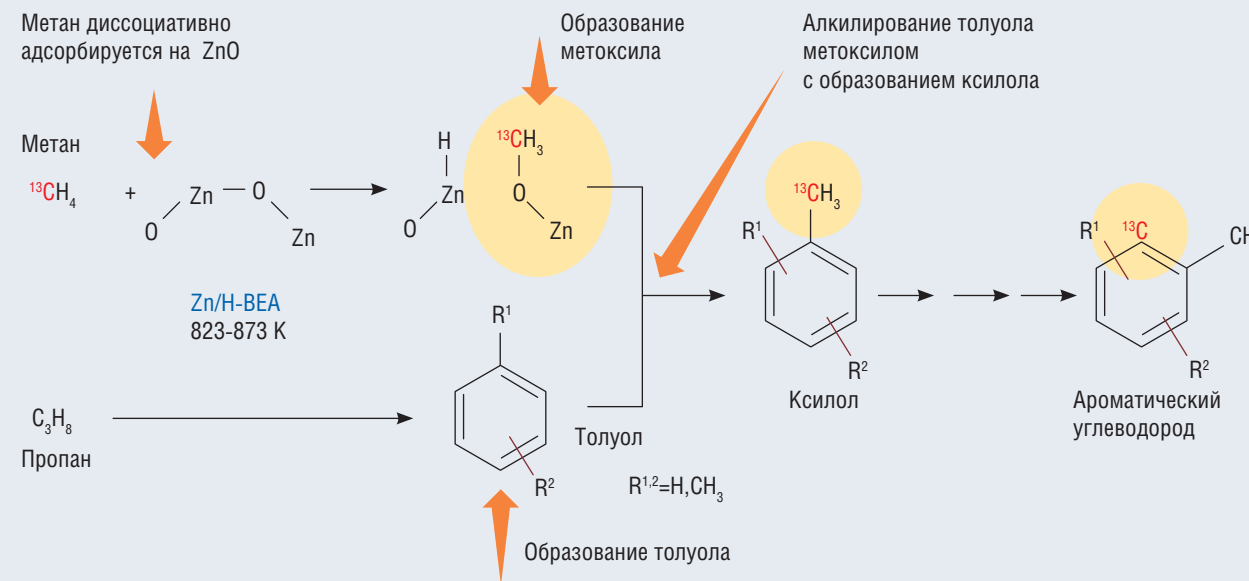
На рисунке схематично представлена система каналов в кристаллах цеолитов, используемых при совместной ароматизации метана и пропана (размер пор соизмерим с размером превращаемых молекул, т. е. составляет несколько ангстрем). Разный размер каналов подразумевает, что в них могут адсорбироваться и реагировать молекулы алканов различного размера, образуя разные ароматические соединения



Кристаллы цеолитов, используемых для процесса ароматизации пропан-метановых смесей

колец. Эти химические соединения сегодня широко используются в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам и как сырье для производства разнообразных полимерных материалов, а также технического углерода, графита и графитового волокна. Известный способ синтеза ароматических соединений из метана в неокислительных (без участия кислорода) условиях с использованием *цеолитных* катализаторов может работать только при высоких температурах и давлениях, причем с низким выходом целевого продукта.

Проблемой разработки более рационального, с меньшими энергетическими затратами способа ароматизации метана в начале 2000-х гг. заинтересовался академик В. Н. Пармон, который в течение нескольких лет преподавал курс химической термодинамики на факультете естественных наук Новосибирского государственного университета. Основываясь на термодинамических оценках неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды, он сделал вывод, что ее можно вести при значительно более низких температурах, если при этом будет присутствовать *алкан* (насыщенный углеводород) с большей молекулярной массой, например, *пропан* (C_3H_8).



При совместной ароматизации метана и пропана на цинк-модифицированном цеолите Zn/H-BEA происходит ряд процессов. При ароматизации пропана образуются ароматические углеводороды, например, толуол. Далее образовавшийся толуол взаимодействует непосредственно с метаном – происходит алкилирование толуола метаном с образованием ксилола. Механизм этого взаимодействия заключается в том, что метан сначала диссоциирует на цинкоксидных частицах, находящихся в порах цеолита, образуя метоксильные частицы $Zn-O-CH_3$. Метоксил, в свою очередь, непосредственно взаимодействует с толуолом, образуя ксилол. В результате углерод метана в качестве составного блока включается в структуру образовавшейся ароматической молекулы. По: (Parmon, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 4559)

Иницированное им в новосибирском Институте катализа имени Г. К. Борескова СО РАН исследование ароматизации метан-пропановой смеси на цеолитных катализаторах, содержащих цинк, действительно показало заметное увеличение выхода целевых продуктов. Однако оставалось неясным, служат ли молекулы метана строительными блоками при образовании ароматических углеводородов, или они выполняют в этом процессе иную роль.

Чтобы проверить, внедряется ли метан непосредственно в продукты ароматизации пропана, В. Н. Пармон предложил пометить его изотопом углерода ^{13}C . С помощью ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии было однозначно установлено, что метан действительно включается в структуру конечных продуктов, образующихся при совместной ароматизации пропана и метана. Результат этого фундаментального исследования был опубликован в престижном журнале прикладной химии *Angewandte Chemie* в 2008 г. Рецензенты статьи отметили «чрезвычайную важность» этой работы и поблагодарили «за ясное и всем понятное доказательство внедрения $^{13}CH_4$ в углеводороды

на цеолитном катализаторе», а также отметили актуальность работы для прояснения возможности совместной ароматизации метана в будущих химических процессах, которая обсуждается «в мировом научном сообществе в весьма противоречивом виде».

В рамках исследований по внедрению метана в ароматические углеводороды академик Пармон также инициировал работы по изучению возможных механизмов активации метана на цинк-модифицированных цеолитах. В перспективе такие катализаторы могут быть использованы для окисления метана кислородом воздуха и превращения его в *метанол* (CH_3OH), простейший одноатомный спирт, который служит важнейшим сырьем для химической промышленности, в первую очередь для органического синтеза.

Редакция благодарит д. х. н., профессора РАН Д. В. Козлова и Е. Б. Никифорову (ИК СО РАН, Новосибирск) за помощь в подготовке публикации

