

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

*Հայաստանի քիմիական հանդես*  
Химический журнал Армении 77, № 1, 2024 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.1-52

ХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ АНИЗОТРОПИИ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

Я.О. ШАБЛОВСКИЙ

Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого,  
Белоруссия, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48

E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Поступило 14.04.2023

Обобщены результаты исследования путей управления реакционной способностью веществ посредством управления их структурной регулярностью. Показано, что при проведении твёрдофазных реакций предпочтительно использование прямого эффекта Хедвалла, обладающего сравнению с механоактивацией двумя преимуществами – воспроизводимостью и однонаправленностью. Получены соотношения для контроля селективности реакции, продукт которой полиморфен. Определены условия стабильности квазикристаллических фаз. Особое внимание уделено возможностям проведения гетерогенных каталитических реакций в режимах резонанса и антирезонанса.

Библ. ссылок 35, рис. 1, табл. 1.

**Ключевые слова:** прямой эффект Хедвалла, обратный эффект Хедвалла, структурная регулярность, полиморфизм, реакционная способность, каталитический резонанс, каталитический антирезонанс, квазикристаллическая фаза.

**Введение**

Изменение структурной регулярности вещества, вызванное вариацией его состава либо изменением условий его образования или существования в границах области устойчивости, ведёт к соразмерным изменениям его структурно-чувствительных свойств, обратимым в той же мере, насколько обратимо изменение структуры. Если такую трансформацию претерпевает вещество в составе реакционной смеси, то

результатом трансформации явится преобразование состава, отвечающего равновесию этой смеси. При этом точка равновесия на оси концентраций или температур (а для газосодержащих смесей также и на оси давлений) может не только сместиться, но и превратиться в точку бифуркации, в результате чего первичные и/или вторичные процессы в реакционной смеси при пороговой трансформации какого-либо её компонента могут измениться не только количественно, но и качественно. Предмет нашего исследования – управление фазообразованием продукта реакции посредством контроля структурной регулярности компонентов реакционной смеси.

### **Прямой эффект Хедвалла**

Анизотропия структуры усиливает различия устойчивости комбинаторно регулярной укладки структурных единиц и метрически регулярной укладки того же набора структурных единиц, вследствие чего всем кристаллическим фазам свойственен полиморфизм. Й. Хедвалл [1] впервые обратил внимание, что вблизи точки полиморфного превращения кристаллического вещества его химическая активность повышается аналогично повышению реакционной способности при плавлении. Это открытие существенно расширило практические возможности твёрдофазного синтеза [2, 3], однако теоретический анализ эффекта Хедвалла до сих пор не проводился.

Называя эффектом Хедвалла повышение реакционной способности вещества в окрестности точки его полиморфного превращения, обычно подразумевают, что речь идёт о реагентах. Между тем, эффект Хедвалла должен учитываться как при рассмотрении прямой реакции, так и при рассмотрении обратной реакции, поскольку на достижение равновесия в гетерогенной реакционной смеси влияет не только полиморфизм реагентов, но и полиморфизм продуктов реакции. Далее мы будем различать прямой эффект Хедвалла (автокаталитическое действие полиморфизма реагентов) и обратный эффект Хедвалла (снижение селективности реакции из-за полиморфизма её продуктов).

Прямой эффект Хедвалла обуславливает самоускорение реакций с участием кристаллических реагентов, т.е. создаёт при протекании таких реакций положительную обратную связь – автокаталитическое сопряжение первичной и вторичной стадий реакции. Общеизвестно, что при гетерогенных реакциях обратная связь может быть термической либо хемомеханической. В рассматриваемом случае термический вариант исключён, поскольку тепловой эффект полиморфного превращения заведомо мал по сравнению с тепловым эффектом реакции. Таким образом, мы должны исходить из того, что обус-

ловленная полиморфизмом реагента автокаталитическая петля является хемомеханической.

Чтобы выявить её природу, будем руководствоваться фундаментальным кристаллохимическим правилом [4]: диссимметрия, возникающая в структуре системы, наличествует в причинах, обусловивших эту диссимметрию. При полиморфных превращениях вызывающие диссимметризацию воздействия – охлаждение/нагрев и (или) гидростатическое сжатие – изотропны. Анизотропия понижения симметрии структуры кристалла при его полиморфном превращении и изотропия внешнего воздействия, вызывающего это превращение, нивелируются за счёт того, что при переходе в низкосимметричную модификацию кристалл разбивается на домены. Если  $g^\bullet$  – группа Гесселя высокосимметричной модификации,  $g$  – группа Гесселя низкосимметричной модификации, то структура отдельного домена имеет симметрию группы  $g$ , тогда как симметрия полидоменного кристалла в целом соответствует группе  $g^\bullet$  [5].

В свете вышеизложенного ясно, что повышение реакционной способности кристаллического вещества в окрестности точки его полиморфного превращения – результат наложения двух факторов.

Во-первых, доменные границы "закрепляются" на неоднородностях и дефектах кристаллической структуры, т.е. на реакционно активных центрах. Благодаря этому при доменизации кристалла подавляется аннигиляция его дефектов и тем самым стабилизируется концентрация реакционно активных центров.

Во-вторых, расположение доменов в кристалле низкосимметричной модификации подчинено элементам симметрии, утраченным при полиморфном переходе: доменизация "разворачивает" фрагменты кристаллической структуры, придавая совокупности этих фрагментов добавочные плоскости и/или оси симметрии. В результате происходит изометризация межблочных границ, облегчающая протекание реакции на этих границах: реакция ускоряется кратно порядку подгруппы

$$\mathcal{F} = g^\bullet \setminus g . \quad (1)$$

Указанные факторы действуют симбатно, поэтому твёрдофазную реакцию целесообразно проводить в области полиморфного превращения кристаллического реагента с использованием той его модификации, которая в бóльшей степени подвержена доменизации. При групповой подчинённости структур смежных модификаций, т.е. при

$$g \subset g^\bullet , \quad (2)$$

доменизована низкосимметричная модификация. При отсутствии у структур смежных модификаций подчинённости (2) прямой эффект

Хедвалла облегчит протекание реакции, если задействовать в ней ту модификацию реагента, структура которой более низкосимметрична по отношению к общей надгруппе групп  $g$  и  $g^*$ .

Основное практическое значение прямого эффекта Хедвалла – способность значительно облегчить проведение гетерогенных реакций с участием тугоплавких реагентов. Это существенно, т.к. полноценной альтернативы твёрдофазному синтезу, основанному на высокоинтенсивном нагреве, пока нет. Основным направлением разработки такой альтернативы на современном этапе является механохимия [6]. Несмотря на авторитетные предостережения [7, 8], многие авторы истолковывают суть механохимической активации реакций упрощённо – как измельчение твёрдых реагентов. В действительности механохимическая обработка, во-первых, увеличивает удельную реакционную поверхность, а во-вторых, изменяет количество реакционных центров – дефектов кристаллического строения, но воздействие названных факторов на реакционную способность вещества не симбатно, а её изменение по мере измельчения вещества не монотонно. Проанализируем природу этой закономерности.

Каждый дефект кристаллической решётки создаёт в ней локальное механическое напряжение и находится в термодинамически неравновесном состоянии. При его релаксации происходит вытеснение дефектов структуры на границы кристаллов. Альтернативные дефекты (положительные и отрицательные дислокации, атомные вакансии и межузельные внедрения) подвержены такому вытеснению к границам кристаллической фазы в равной мере, а сам процесс выноса дефектов из внутренних областей кристалла в его поверхностный слой тем интенсивнее, чем меньше кристалл. Вследствие этого подпороговое измельчение приводит к механохимической пассивации: из-за аннигиляции бóльшей части дефектов реакционная способность кристаллических микрочёрен оказывается пониженной, а не повышенной.

Из-за описанной диспергационной инверсивности реакционной способности кристаллических веществ механохимические реакции трудновоспроизводимы и протекают крайне избирательно.\*) В связи с этим можно констатировать, что по сравнению с механоактивацией прямой эффект Хедвалла как путь облегчения твёрдофазного синтеза обладает двумя преимуществами – воспроизводимостью и однонаправленностью.

---

\*) Многие вещества, легко вступающие в твёрдофазные реакции при нагреве, не взаимодействуют в механохимическом реакторе даже после десятков часов непрерывного энергонапряжённого размолла (см. обзор [8]).

## Обратный эффект Хедвалла

Полиморфизм продуктов реакции затрудняет её проведение. Полиморфные модификации соединения одного и того же химического состава часто ведут себя как разные вещества, что снижает селективность синтеза. При оценке селективности реакции, ведущей к образованию кристаллического продукта, следует учитывать иерархическое соотношение частотностей фёдоровских групп кристаллических структур как решающий фактор формирования структурного типа этого продукта. Принципиальное значение имеет то обстоятельство, что у каждой из фёдоровских групп одна и та же пространственная симметрия воплощается в кристаллических структурах разными способами. Именно этой вариативностью определяется взаимное соотношение частотностей преимущественных фёдоровских групп.

При наличии гиперкоординационных эффектов (т.е. при неразграниченности первой и второй координационных сфер, нечётной координации атомов и т. п.) кристаллохимически предпочтительны ацентричные тригонально-планальные структуры фёдоровских групп  $P3m1$ ,  $P\bar{6}m2$  и  $P63mc$  со следующим соотношением частотностей:

$$P3m1 : P\bar{6}m2 : P63mc = 32.31 : 10.20 : 1.$$

В отсутствие гиперкоординационных эффектов относительная частотность наиболее вероятных кристаллических структур выражается соотношением

$$P2_1/c : P6_3/mmc : Fm\bar{3}m : Pm\bar{3}m : G_1 : Fddd : Cmcm : R\bar{3}m : G_2 : G_3 : I4/m : R\bar{3} : G_4 : P\bar{3}m1 = 146.17 : 20.48 : 10.34 : 7.45 : 4.09 : 3.38 : 3.30 : 2.90 : 1.74 : 1.69 : 1.60 : 1.54 : 1.24 : 1.$$

Здесь  $G_1$  соответствует группе  $Im\bar{3}m$  либо  $I4_1/amd$ ;  $G_2$  соответствует группе  $P6_322$ ,  $P4_2/mnm$ ,  $P3_1,221$ ,  $Cmca$ ,  $Fdd2$ ,  $C2/m$ ,  $P2/c$  либо  $C2/c$ ;  $G_3$  соответствует группе  $P6_222$ ,  $I4/mmm$  либо  $Pnma$ ;  $G_4$  соответствует группе  $P4/mmm$  либо  $P4/mbm$ .

Охваченные данными соотношениями частотностей преимущественные фёдоровские группы описывают структуры большинства (свыше 2/3) известных кристаллических соединений, составляя ~ 10% полного перечня фёдоровских групп, основная часть которых воплощена в единичных структурах. Другими словами, кристаллические структуры "предпочитают" определённые фёдоровские группы, "избегая" большинство других [9]. При этом группы  $P4_222$ ,  $P4_2cm$ ,  $P4_2tc$  и группы  $P6$ ,  $P622$ ,  $P6/m$ ,  $P\bar{6}$  являются пустыми, т.е. не реализуются в кристаллических структурах в силу фундаментальных причин [10]. Руководствуясь сказанным, каждой фёдоровской группе целесообразно сопоставить её кристаллохимический приоритет – относительную частотность (вероятность) реализации данной группы в кристалли-

ческих структурах. Результаты расчёта этой величины представлены в таблице.

Кристаллохимический приоритет структуры вещества, образование которого в данных условиях (химический состав реакционной смеси, баротермический режим) принципиально возможно, обеспечивает соразмерную величине этого приоритета вероятность протекания процессов, ведущих к выделению этого вещества. Низкий кристаллохимический приоритет фёдоровской группы указывает на низкую "кристаллохимическую целесообразность" соответствующей структуры, поэтому образование такой структуры возможно лишь в термодинамически стабильных кристаллах. Высокий кристаллохимический приоритет структуры способен обеспечить кинетическую устойчивость термодинамически нестабильной кристаллической фазы с такой структурой.

**Относительная частотность реализации фёдоровских групп  
в кристаллических структурах**

<b>Фёдоровская группа</b>	<b>Относительная частотность</b>	<b>Фёдоровская группа</b>	<b>Относительная частотность</b>
<i>P1</i>	0,0075781220	<i>Aba2</i>	0,0009543585
<i>P1̄</i>	0,2204929132	<i>Fmm2</i>	0,0001392847
<i>P2</i>	0,0001341261	<i>Fdd2</i>	0,0033196198
<i>P2<sub>1</sub></i>	0,0378235469	<i>Imm2</i>	0,0002888869
<i>C2</i>	0,0073588775	<i>Iba2</i>	0,0005261868
<i>Pm</i>	0,0000013928	<i>Ima2</i>	0,0003301564
<i>Pc</i>	0,0040031468	<i>Pmmm</i>	0,0009337237
<i>Cm</i>	0,0008073357	<i>Pnnn</i>	0,0000567456
<i>Cc</i>	0,0095384258	<i>Pccm</i>	0,0000335315
<i>P2/m</i>	0,0003121010	<i>Pban</i>	0,0001547608
<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	0,0064715820	<i>Pmma</i>	0,0003585293
<i>C2/m</i>	0,0125098338	<i>Pnna</i>	0,0012303486
<i>P2/c</i>	0,0068378493	<i>Pmna</i>	0,0003146804
<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	0,2963463547	<i>Pcca</i>	0,0005545596
<i>C2/c</i>	0,0801738480	<i>Pbam</i>	0,0014212203
<i>P222</i>	0,0000386902	<i>Pccn</i>	0,0030539470
<i>P222<sub>1</sub></i>	0,0000980152	<i>Pbcm</i>	0,0012845149
<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</i>	0,0033428339	<i>Pnnm</i>	0,0017616941
<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	0,0510427011	<i>Pmnm</i>	0,0009517791
<i>C222<sub>1</sub></i>	0,0015837192	<i>Pbcn</i>	0,0079547067
<i>C222</i>	0,0001134913	<i>Pbca</i>	0,0280839320
<i>F222</i>	0,0000644837	<i>Pnma</i>	0,0207327925
<i>I222</i>	0,0002269826	<i>Cmcm</i>	0,0041914391
<i>I2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i>	0,0000773804	<i>Cmca</i>	0,0019551452

<b>Фёдоровская группа</b>	<b>Относительная частотность</b>	<b>Фёдоровская группа</b>	<b>Относительная частотность</b>
<i>Pmn2</i>	0,0000902772	<i>Cmmm</i>	0,0007015824
<i>Pmc2<sub>1</sub></i>	0,0003585293	<i>Cscm</i>	0,0003482119
<i>Pcc2</i>	0,0000335315	<i>Cmta</i>	0,0001702369
<i>Pma2</i>	0,0000619043	<i>Ccca</i>	0,0004204336
<i>Pca2<sub>1</sub></i>	0,0066805092	<i>Fmmm</i>	0,0003817434
<i>Pnc2</i>	0,0001134913	<i>Fddd</i>	0,0015811398
<i>Pmn2<sub>1</sub></i>	0,0009930487	<i>Immm</i>	0,0011245954
<i>Pba2</i>	0,0001882923	<i>Ibam</i>	0,0006732096
<i>Pna2<sub>1</sub></i>	0,0126594359	<i>Ibca</i>	0,0002811488
<i>Pnn2</i>	0,0004152749	<i>Imma</i>	0,0011529682
<i>Cmm2</i>	0,0000825391	<i>P4</i>	0,0000954358
<i>Cmc2<sub>1</sub></i>	0,0021150647	<i>P4<sub>1</sub></i>	0,0007041618
<i>Ccc2</i>	0,0001109119	<i>P4<sub>2</sub></i>	0,0000928565
<i>Amm2</i>	0,0002450380	<i>P4<sub>3</sub></i>	0,0007041618
<i>Abm2</i>	0,0000722217	<i>I4</i>	0,0002914662
<i>Ama2</i>	0,0003069423	<i>I4<sub>1</sub></i>	0,0002759901
<i>P<math>\bar{4}</math></i>	0,0002450380	<i>P4/mmm</i>	0,0023549440
<i>I<math>\bar{4}</math></i>	0,0017178452	<i>P4/mcc</i>	0,0001496021
<i>P4/m</i>	0,0001031739	<i>P4/nbm</i>	0,0001341261
<i>P4<sub>2</sub>/m</i>	0,0001470228	<i>P4/nnc</i>	0,0003069423
<i>P4/n</i>	0,0010085247	<i>P4/mbm</i>	0,0008176531
<i>P4<sub>2</sub>/n</i>	0,0013464192	<i>P4/mnc</i>	0,0003533706
<i>I4/m</i>	0,0016353061	<i>P4/nmm</i>	0,0019654625
<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	0,0042533435	<i>P4/ncc</i>	0,0008898748
<i>P422</i>	0,0000154761	<i>P4<sub>2</sub>/mmc</i>	0,0002269826
<i>P4<sub>2</sub>2</i>	0,0001160706	<i>P4<sub>2</sub>/mcm</i>	0,0000902772
<i>P4<sub>1</sub>22</i>	0,0001186500	<i>P4<sub>2</sub>/nbc</i>	0,0000876978
<i>P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</i>	0,0016043539	<i>P4<sub>2</sub>/nmm</i>	0,0000928565
<i>P4<sub>2</sub>2<sub>1</sub>2</i>	0,0001444434	<i>P4<sub>2</sub>/mbc</i>	0,0002244032
<i>P4<sub>3</sub>22</i>	0,0001186500	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>	0,0014805453
<i>P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2</i>	0,0016043539	<i>P4<sub>2</sub>/nmc</i>	0,0003791640
<i>I422</i>	0,0000748011	<i>P4<sub>2</sub>/ncm</i>	0,0002424586
<i>I4<sub>1</sub>22</i>	0,0001547608	<i>I4/mmm</i>	0,0050168302
<i>P4mm</i>	0,0003121010	<i>I4/mcm</i>	0,0014031649
<i>P4bm</i>	0,0001753956	<i>I4<sub>1</sub>/amd</i>	0,0010765757
<i>P4<sub>2</sub>nm</i>	0,0000825391	<i>I4<sub>1</sub>/acd</i>	0,0010059454
<i>P4cc</i>	0,0000386902	<i>P3</i>	0,0004384890
<i>P4nc</i>	0,0001160706	<i>P3<sub>1</sub></i>	0,0006009879
<i>P4<sub>2</sub>bc</i>	0,0001005945	<i>P3<sub>2</sub></i>	0,0006009879
<i>I4mm</i>	0,0002011891	<i>R3</i>	0,0015037594
<i>I4cm</i>	0,0000773804	<i>P<math>\bar{3}</math></i>	0,0015476083
<i>I4<sub>1</sub>md</i>	0,0000515869	<i>R<math>\bar{3}</math></i>	0,0082874424

<b>Фёдоровская группа</b>	<b>Относительная частотность</b>	<b>Фёдоровская группа</b>	<b>Относительная частотность</b>
$I4_{1cd}$	0,0003688466	$P3I2$	0,0000825391
$P42m$	0,0000386902	$P321$	0,0005519803
$P\bar{4}2c$	0,0000851185	$P3_1I2$	0,0000257935
$P\bar{4}2_1m$	0,0008150737	$P3_2I2$	0,0009208269
$P\bar{4}2_1c$	0,0010626910	$P3_2I2$	0,0000257935
$P\bar{4}m2$	0,0000541663	$P3_2I2$	0,0009208269
$P\bar{4}c2$	0,0000670630	$R32$	0,0007041618
$P\bar{4}b2$	0,0000799598	$P3m1$	0,0001857130
$P\bar{4}n2$	0,0002140858	$P31m$	0,0001753956
$I\bar{4}m2$	0,0001573402	$P3c1$	0,0001238087
$I\bar{4}c2$	0,0001573402	$P31c$	0,0006267814
$I\bar{4}2m$	0,0005055520	$R3m$	0,0018210191
$I\bar{4}2d$	0,0011478095	$R3c$	0,0015037594
$P\bar{3}1m$	0,0002140858	$I2_13$	0,0003069423
$P\bar{3}1c$	0,0007480107	$Pm3$	0,0001367054
$P\bar{3}m1$	0,0020273669	$Pn3$	0,0002682521
$P\bar{3}c1$	0,0008486052	$Fm3$	0,0001650782
$R\bar{3}m$	0,0048517520	$Fd3$	0,0003482119
$R\bar{3}c$	0,0041965978	$Im3$	0,0008073357
$P6_1$	0,0005339249	$Pa3$	0,0018751854
$P6_2$	0,0000438489	$Ia3$	0,0006809477
$P6_3$	0,0015037594	$P432$	0,0000335315
$P6_4$	0,0000361109	$P4_232$	0,0000232141
$P6_5$	0,0005339249	$F432$	0,0000490076
$P6_3/m$	0,0033944209	$F4_132$	0,0000799598
$P6_122$	0,0002888869	$I432$	0,0001109119
$P6_222$	0,0001083326	$P4_132$	0,0001908717
$P6_322$	0,0004023782	$P4_332$	0,0001908717
$P6_422$	0,0001083326	$I4_132$	0,0001031739
$P6_522$	0,0002888869	$P\bar{4}3m$	0,0003327358
$P6mm$	0,0000283728	$F\bar{4}3m$	0,0018003843
$P6cc$	0,0000180554	$I\bar{4}3m$	0,0008124944
$P6_3cm$	0,0002605141	$P\bar{4}3n$	0,0005468216
$P6_3mc$	0,0016456235	$F\bar{4}3c$	0,0001676576
$P\bar{6}m2$	0,0005803531	$I\bar{4}3d$	0,0012277693

$P\bar{6}c2$	0,0001109119	$Pm\bar{3}m$	0,0046505629
$P\bar{6}2m$	0,0008924541	$Pn\bar{3}n$	0,0001547608
$P\bar{6}2c$	0,0003482119	$Pm\bar{3}n$	0,0010988019
$P6/mmm$	0,0026851004	$Pn\bar{3}m$	0,0001934510
$P6/mcc$	0,0006087259	$Fm\bar{3}m$	0,0115967449
$P6_3/mcm$	0,0007428520	$Fm\bar{3}c$	0,0002682521
$P6_3/mmc$	0,160253550	$Fd\bar{3}m$	0,0010152311
$P23$	0,0000412696	$Fd\bar{3}c$	0,0001470228
$F23$	0,0001212293	$Im\bar{3}m$	0,0020299462
$I23$	0,0003920608	$Ia\bar{3}d$	0,0015372909
$P2_13$	0,0013438399		

Проанализируем в свете вышесказанного экспериментальные данные о кристаллохимических особенностях некоторых твёрдофазных синтезов.

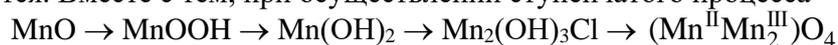
Оксид свинца (IV)  $PbO_2$  известен в форме платтнерита (пр.гр.  $P4_2/mmm$ ) и в форме скрутинита (пр.гр.  $Pbcn$ ). Скрутинит имеет пониженную термодинамическую устойчивость, но при этом обладает повышенным кристаллохимическим приоритетом ( $Pbcn : P4_2/mmm = 5,37 : 1$ ). Вследствие этого синтез  $PbO_2$  обычно даёт смесь двух его модификаций, в которой преобладание какой-либо модификации определяется кислотностью среды, природой прекурсоров, примесями и т.п. [11].

Стабильная форма оксида молибдена (VI) –  $\alpha-MoO_3$  (пр.гр.  $Pnma$ ) – имеет весьма высокий кристаллохимический приоритет, но у метастабильной  $\beta$ -модификации  $MoO_3$  (пр.гр.  $P2_1/c$ ) он ещё выше ( $\{P2_1/c : Pnma = 14,29 : 1\}$ ). Благодаря этому  $\beta$ -модификация  $MoO_3$ , синтезированная при стандартных условиях, способна сохраняться до 773 K (см. [12]).

Получить в синтезе стехиометрический сульфид железа(II) крайне сложно, т.к. при его образовании у  $Fe^{2+}$  остаются неизрасходованные валентные электроны: ион  $Fe^{2+}$  (конфигурация внешней оболочки  $3s^23p^63d^6$ ) способен предоставить для образования химической связи по 2 электрона на один  $S^{2-}$ , в то время как иону  $S^{2-}$  (конфигурация внешней оболочки  $4s^24p^6$ ) для создания устойчивого 18-электронного ансамбля необходимо 10 электронов. Вследствие этого сульфид железа (II) обычно имеет нестехиометрический состав  $Fe_{1-x}S$  ( $0,1 \leq x \leq 0,2$ ). Вместе с тем, в самородном железе часто обнаруживаются включения троилита  $FeS$  [13] – стехиометрического сульфида железа (II), низкая химическая стабильность которого возмещается высоким кристаллохимическим приоритетом его структуры (пр.гр.  $P6_3/mmc$ ).

Иерархичностью фёдоровских групп также определяется преемственность структур при рекристаллизационных процессах. Это, например, наглядно проявляется при многоступенчатом превращении оксида

марганца (II) MnO в гаусманит  $(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}})_2\text{O}_4$  в присутствии хлорид-ионов в водной среде. Оксогидроксид марганца (III), наиболее устойчивый в форме манганита ( $\gamma\text{-MnOOH}$ , пр.гр.  $P2_1/c$ ), может также обнаруживаться в форме гроутита ( $\alpha\text{-MnOOH}$ , пр.гр.  $Pbnm$ ).  $\beta$ -модификация MnOOH (фейткнехтит, пр.гр.  $P\bar{3}m1$ ) – термодинамически нестабильная форма оксогидроксида марганца (III) [14], которая, в отличие от манганита и гроутита, в минеральных ассоциациях не встречается. Вместе с тем, при осуществлении ступенчатого процесса



в лабораторных условиях [15] образуется именно фейткнехтит – кристаллохимически целесообразное промежуточное звено трансформации MnO (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ) в пирохроит Mn(OH)<sub>2</sub> (пр.гр.  $P\bar{3}m1$ ).

Отдельного упоминания заслуживает такое проявление иерархичности фёдоровских групп как механохимическая рекристаллизация: после измельчения поликристаллическая фаза может оказаться не в той структурной модификации, в какой она была до измельчения. Проанализируем природу механохимической рекристаллизации.

При раздроблении кристаллического вещества возникают поверхности, образуемые атомами с нарушенной зарядовой нейтральностью. Вследствие этого по мере измельчения кристалла в его объёме нарастает разбалансировка межатомных сил, создающая внутрискристаллические напряжения. Это повышает свободную энергию измельчаемой кристаллической фазы, делая её предрасположенной к фазовым и химическим превращениям. В механохимическом реакторе вещество подвергается высокоинтенсивному энергоподводу и потому находится в неравновесном состоянии. Физико-химическая эволюция такого вещества выходит из ограничений, накладываемых требованиями термодинамической стабильности, тогда как кристаллохимические ограничения остаются в силе. В результате при критическом накоплении внутрискристаллических напряжений измельчаемая кристаллическая фаза приобретает структуру с более высоким кристаллохимическим приоритетом.

Так, измельчение тетрагидрата тетраметафосфата натрия  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  превращает его моноклинную модификацию (пр.гр.  $P2_1/m$ ) в триклинную (пр.гр.  $P\bar{1}$ ) [16]. Это закономерно, т.к.  $P2_1/m : P\bar{1} = 1 : 34,08$ . Аналогичная механоиндуцированная рекристаллизация с формированием более приоритетной структуры наблюдается у иодида ртути  $\text{HgI}_2$  [17, с. 103–105]. Измельчение красной модификации  $\text{HgI}_2$  (пр.гр.  $P4_2/nmc$ ) индуцирует переход в метастабильную оранжевую модификацию (пр.гр.  $I4_1/amd$ ), имеющую более высокий кристаллохимический приоритет ( $P4_2/nmc : I4_1/amd = 1 : 2,84$ ). Дальнейшее измельчение оранжевой модификации иодида ртути(II) трансформирует её в жёлтую модификацию (пр.гр.  $Cmc2_1$ ), которая обладает

как бóльшей термодинамической устойчивостью, так и более высоким кристаллохимическим приоритетом ( $I4_1/amd : Cmc2_1 = 1 : 1,96$ ).

Контроль полиморфизма продуктов реакции особенно актуален для фармацевтической химии. Сбалансированность растворимости и биопроницаемости лекарственных веществ часто удаётся обеспечить, воспользовавшись полиморфизмом этих веществ, а точнее, тем обстоятельством, что метастабильные формы, как правило, лучше растворимы и обладают более высокой активностью. Если метастабильные модификации обнаруживают достаточный температурный гистерезис, то можно синтезировать такие модификации при пониженных температурах, при которых они термодинамически стабильны, а затем использовать в качестве затравок для массовой кристаллизации при нормальных условиях [18].

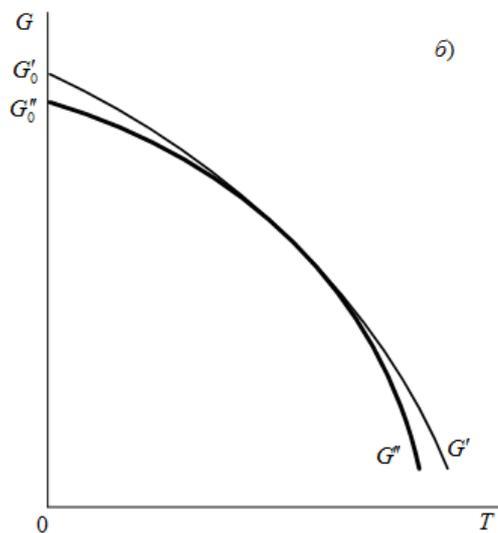
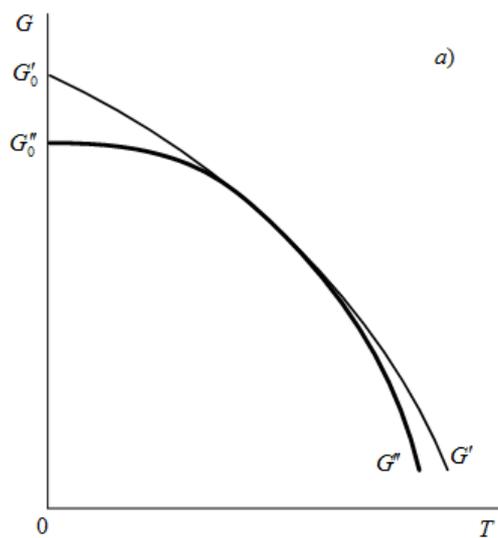
Полиморфные модификации органического вещества проще всего получить, кристаллизуя это вещество из разных растворителей [19]. При варьировании путей синтеза вариативность полиморфизма органического кристалла расширяется ещё больше, но в практике фармацевтической химии реализуемыми часто оказываются лишь немногие из таких формально существующих путей [20]. Основной причиной является нежелательность использования токсичных (галоген-, нитро- и нитрозосодержащих) реагентов [21]. Наряду с этим, в последние годы исследователи всё чаще сталкиваются с препятствиями, возникающими из-за явления "подмены полиморфных модификаций" [22]: первоначально кристаллизовавшаяся модификация перестаёт образовываться после того, как получена другая форма, в особенности, если последняя кристаллизуется в тех же условиях спонтанно. В таком случае разные кристаллические модификации образуются при одной и той же температуре, поэтому в практике синтеза требуются критерии, позволяющие однозначно определить иерархическое соотношение термодинамической устойчивости изотермических модификаций продукта синтеза.

Чтобы получить такие критерии, рассмотрим произвольную пару изотермических модификаций I и II, различая их характеристики одним и двумя штрихами. Поскольку в любой подобной паре не более одной термодинамически стабильной модификации, полиморфное превращение  $I \rightarrow II$  может быть только монотропным. Сказанное означает, что в точке перехода  $I \rightarrow II$  профиль  $G'(T)$  не пересекается с профилем  $G''(T)$ , а соприкасается с ним (см. рисунок), причём кривизна профиля, определяемая величиной молярной энтропии данной модификации, по мере роста температуры растёт тем медленнее, чем менее стабильна модификация. Отсюда следует, что менее устойчивая модификация имеет меньшую изобарную теплоёмкость  $C_p$ :

$$C'_p < C''_p. \quad (3)$$

Помимо того, из неравенства  $G'_0 > G''_0$  (см. [23]) вытекает соотношение для молярного объёма  $V$ :  $V' > V''$ . Следовательно, менее устойчивая модификация имеет меньшую плотность  $\rho$ :

$$\rho' < \rho'' \quad (4)$$



**Монотропный полиморфный переход I  $\rightarrow$  II:**

*a* – переход в стабильную модификацию, *б* – переход в метастабильную модификацию

## Получение квазикристаллических фаз

Вариативность структур стабильных кристаллических фаз ограничена основной теоремой кристаллографии, допускающей примитивную, моноклинную, ромбическую, кубическую, тригональную, тетрагональную либо гексагональную симметрию. При этом невинтовые гексагранные оси симметрии в кристаллических структурах возможны только в сочетании с продольной планальной симметрией [24, с. 55–58].

Пентагональную симметрию относят к аперiodичной, т.е. совместимой только с трансляционно неинвариантными структурами, которые в классической кристаллохимии запрещены. После обнаружения пентагонально симметричных твёрдых фаз, названных квазикристаллами, появилась теория аперiodических кристаллических структур [25], постулирующая, что каждому квазикристаллическому веществу присуща своя специфическая регуляризация структуры, обеспечивающая заполнение пространства. Детальный анализ показывает, что такой подход неплотодворен [26, 27]. В частности, теория аперiodических кристаллов противоречит тому, что макроскопические термодинамически стабильные квазикристаллы удаётся получить лишь в единичных случаях.

Редкость макроскопических квазикристаллических фаз предопределяется сложностью реализации условий их устойчивости. Выявим эти условия.

Необходимое условие образования квазикристаллических фаз – икосаэдричность либо додекаэдричность атомных группировок. При выполнении этого условия структуры квазикристаллических фаз подчинены группе Гесселя  $Y \cong 532$  либо её голоэдрической надгруппе  $Y_h$ . Симметрия  $Y$  и  $Y_h$  изометрична, а следовательно, инвариантна относительно нететрагональных кубических групп Гесселя. Атомные группировки, обладающие такой инвариантностью, совместимы с нететрагональной кубической решёткой и потому способны встраиваться в неё трёхмерно-регулярным образом, образуя квазипериодическую структуру.

Сказанное означает, что макроскопические квазикристаллические фазы могут быть получены только при конгруэнтной кристаллизации многокомпонентного расплава. При этом достаточным условием термодинамической устойчивости продукта такой кристаллизации является трёхмерная периодичность встраиваний икосаэдрических либо додекаэдрических атомных группировок в нететрагональную кубическую решётку.

При иной аперiodичной симметрии атомных группировок их трёхмерно-регулярное расположение в пространстве невозможно. Непентагональные квазикристаллы могут быть обнаружены только в виде мезоскопических (нанокристаллических и т. п.) объектов. Соответствующие примеры можно найти в работе [28].

### Управляемый гетерогенный катализ

При гетерогенном катализе возможен оптимальный режим, отвечающий максимуму Сабатье [29, с. 65]. Такой каталитический оптимум обычно возникает спонтанно при благоприятном сочетании практически неконтролируемых факторов [30]. Решить задачу Сабатье, т.е. обеспечить воспроизводимость каталитического оптимума, можно, если гетерогенный катализатор поляризован.

Контролируемый каталитический оптимум до сих пор рассматривается лишь как принципиально возможный (см. обзоры [31, 32]), т.к. имеющаяся теория полярных кристаллических катализаторов [33], [34] не приводит к решениям, позволяющим осуществить такой контроль. Выявим пути управления каталитической активностью поляризованных кристаллов.

Из принципа Сабатье вытекает, что для управления гетерогенным катализом необходима контролируемая цикличность чередования процессов связывания активируемых частиц на поверхности катализатора и последующей десорбции продукта взаимодействия этих частиц, т.е. цикличная компенсация–декомпенсация поверхностных зарядов катализатора. Из общей электростатики известно, что плотность  $\bar{\sigma}$  поверхностных зарядов диэлектрика подчиняется равенству

$$P_n = \bar{\sigma},$$

где  $P_n$  – нормальная составляющая вектора электрической поляризации. Следовательно, для управления активностью гетерогенного катализатора его поляризацию необходимо изменять с частотой  $f$ , удовлетворяющей требованию

$$f = \frac{k\omega}{N}, \quad (5)$$

где  $k \leq N$ ,  $k$  и  $N$  – положительные целые числа,  $\omega$  – характеристическая частота целевой реакции, т.е. частота, с которой частицы оказываются в реакционно-способных положениях.

В случае, когда катализатор является сегнетоэлектриком, можно осуществить каталитический резонанс на основной частоте:

$$k = N. \quad (6)$$

Для этого следует использовать комбинированное поле: переменное электрическое поле должно прикладываться совместно со статическим электрическим полем при

$$\vec{E} \approx \vec{E}; \quad (7)$$

$$\tilde{E} < E, \quad (8)$$

где  $\tilde{E}$  – амплитуда напряжённости переменного электрического поля,  $E$  – напряжённость статического электрического поля. При воздействии комбинированного электрического поля (7), (8) возможно проведение каталитической реакции не только в режиме резонанса, но и в режиме антирезонанса. В самом деле, если условия (7), (8) выполнены, то сегнетоэлектрик будет находиться в монокристаллическом состоянии с неизменным направлением поляризации. Это, во-первых, исключает гистерезис, делая процесс с участием сегнетоэлектрика однозначно воспроизводимым, а во-вторых, обеспечивает линейность поляризационного отклика, что позволяет использовать для его аналитического описания релаксационное уравнение Ландау-Халатникова. Решая это уравнение с помощью термодинамической формализации [35], можно получить следующее выражение комплексной диэлектрической восприимчивости (поляризуемости) сегнетоэлектрика в комбинированном электрическом поле (7), (8), изменяющемся с циклической частотой  $f$ :

$$\tilde{\chi} = \frac{\chi(E)}{1 + i \cdot 2\pi f \tau_r}, \quad (9)$$

где  $\chi(E)$  – поляризуемость сегнетоэлектрика в статическом электрическом поле  $E$ ,  $\tau_r$  – время релаксации поляризации,  $i$  – мнимая единица. Из выражения (9) видно, что электроиндуцированные колебания поляризации сегнетоэлектрического катализатора легко настроить в резонанс либо в антирезонанс с частотой реакции  $\omega$ . Подобрать таким образом частоту  $f$  переменной составляющей комбинированного электрического поля (7), (8), можно значительно повысить скорость целевой реакции (каталитический резонанс) либо, наоборот, подавить нежелательную реакцию (каталитический антирезонанс).

В более общем случае, когда катализатор ацентричен, резонансный режим также можно создать упругим деформированием кристалла переменным механическим напряжением. При этом, однако, следует учитывать, что пьезоиндуцированное приращение поляризации прямо пропорционально деформации только при условии, что частота переменного механического напряжения низка. По указанной причине для реакций, характеристическая частота которых высока, каталитический резонанс (5) будет иметь субгармонический характер:

$$k = 1, \quad N > 1. \quad (10)$$

## Заклучение

Прямой эффект Хедвалла способен значительно облегчить проведение гетерогенных реакций с участием тугоплавких реагентов, если проводить реакцию в области полиморфного превращения кристаллического реагента с использованием той его модификации, которая в бóльшей степени подвержена доменизации. При этом кратность ускорения реакции определяется равенством (1).

Затруднения, создаваемые обратным эффектом Хедвалла, можно преодолеть, используя для контроля селективности реакции соотношения (3) и (4). При оценке селективности реакции, ведущей к образованию полиморфного кристаллического продукта, следует учитывать иерархическое соотношение частотностей фёдоровских групп [см. таблицу].

Макроскопические квазикристаллические фазы могут быть получены только при конгруэнтной кристаллизации многокомпонентного расплава. Необходимое условие квазикристаллическости – икосаэдричность либо додекаэдричность атомных группировок. Трёхмерная периодичность встраиваний таких группировок в нететрагональную кубическую решётку – достаточное условие термодинамической устойчивости макроскопической квазикристаллической фазы.

Для управления активностью гетерогенного катализатора его поляризацию необходимо изменять с частотой, удовлетворяющей требованию (5). Возможные резонансные режимы описываются соотношениями (6) и (10). Использование переменного электрического поля (7), (8) позволит проводить каталитические реакции не только в режиме резонанса, но и в режиме антирезонанса.

## ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՎԱԾ ՖԱԶԵՐԻ ԱՆԻՉՈՏՐՈՊԻԱՅԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԷՖԵԿՏՆԵՐԸ

### ՑԱ. ՇԱՐՂՈՎՍԿԻ

Հոդվածում ամփոփվում են նյութերի ռեակցիոնունակությունը վերահսկելու եղանակների վերաբերյալ հետազոտության արդյունքները՝ վերահսկելով դրանց կառուցվածքային կարգավորվածությունը: Ցույց է տրվել, որ պինդ-ֆազային ռեակցիաների իրականացման ժամանակ նախընտրելի է օգտագործել Հեդվալի ուղիղ էֆեկտը, որն ունի երկու առավելություն մեխանիկական ակտիվացման համեմատ՝ վերարտադրելիություն և միակողմանիություն: Առնչություններ են ստացվել ռեակցիաների ընտրողականությունը վերահսկելու համար, որի արգասիքը պոլիմորֆ է: Որոշվում են քվազիբյուրեղային ֆազերի կայունության պայ-

մանները: Առանձնահատուկ ուշադրություն է դարձվել ռեզոնանսային և հակառեզոնանսային ռեժիմներում հետերոգեն կատալիտիկ ռեակցիաների իրականացման հնարավորություններին:

## CHEMICAL EFFECTS OF CONDENSED PHASE ANISOTROPY

Ya. O. SHABLOVSKY

Gomel State Technical University,  
Byelorussia, 246746, Gomel, October av., 48  
E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

The results of studying the ways to control the reactivity by controlling the structural regularity are summarized. It is shown that in contrast to mechanochemical activation engaging the Hedvall effect to facilitate solid-phase reactions is much more preferable due to the latter being reproducible and unidirectional. The conditions are stated to enable simplifying realization of solid-phase reactions. Controlling the selectivity of reactions yielding polymorphic products is studied. The stability conditions for quasicrystalline phases are determined. Special attention is paid to possibilities of realizing heterogeneous catalytic reactions both in regimes of resonance and antiresonance.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Hedvall J.A.* - Einführung in die Festkörperchemie (Die Wissenschaft, Bd. 106). – Braunschweig: F. Vieweg & Sohn, 1952, p. 292.
- [2] *Rao C.N.R.* - Chemical synthesis of solid inorganic materials // *Mater. Sci. Eng. B.*, 1993, v. 18, № 1, pp. 1–21.
- [3] *Aykol M., Montoya J. H., Hummelshej J.* - Rational solid-state synthesis routes for inorganic materials // *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, v. 143, № 24, pp. 9244–9259.
- [4] *Шубников А.В.* - Диссимметрия // *Вопросы минералогии и геохимии*. М.: Изд-во АН СССР, 1946. с. 128–163.
- [5] *Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J.* - Domains in ferroic crystals. New York-Dordrecht-Heidelberg-London: Springer, 2010, p. 822.
- [6] *Moore A.* - Solid-phase syntheses of inorganic nanomaterials by mechanochemistry and aging // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2018, v. 12, № 1, p. 33–37.
- [7] *Болдырев В.В.* - Механохимия и механическая активация твёрдых веществ // *Успехи химии*, 2006, т. 75, № 3, с. 203–216.
- [8] *Зырянов В.В.* - Механохимический синтез сложных оксидов // *Успехи химии*, 2008, т. 77, № 2, с. 107–137.
- [9] *Шабловский Я.О.* - Редкие фёдоровские группы в структурной минералогии // *Минералогия*, 2019, т. 5, № 2, с. 3–9.
- [10] *Шабловский Я.О.* - Кристаллохимия реакций на поверхности твёрдой фазы // *ХФТП*, 2020, т. 11, № 3, с. 330–346.
- [11] *Costa F., da Silva L.* Fatores que influenciam a formação da fase  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> // *Química Nova*, 2012, v. 35, № 5, pp. 962–967.

- [12] *McCarron, E.*  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>: a metastable analogue of WO<sub>3</sub> // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, № 4, pp. 336–338.
- [13] *Ricci F., Bousquet E.* Unveiling the room temperature magnetoelectricity of troilite FeS // *Phys.Rev. Lett.*, 2016, v. 116, № 22, pp. 227601–1–227601–6.
- [14] *Hem J. D., Lind C. J.* - Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983, v. 47, № 11, pp. 2037–2046.
- [15] *Плюснина Л. П.* - Минералогенезис и правило ступеней Оствальда в геологических системах // *Вестник Дальневосточного отделения РАН*, 2007, № 2, с. 117–122.
- [16] *Motooka L., Hashizume G., Kobayashi M.* - Effect of dry grinding on the structure of sodium tetrametaphosphates // *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1968, v. 71, № 9, pp. 1412–1416.
- [17] *Kozin L.F., Hansen S.C.* - *Mercury Handbook*. – London: The Royal Society of Chemistry, 2013, pp. 334.
- [18] *Florence A.T., Attwood D.* - *Physicochemical principles of pharmacy*. 6<sup>th</sup> edition. London • Chicago: Pharmaceutical Press, 2015, pp. 664
- [19] *Mobley W. C., Mansoor M., Cook Th. J.* - *Applied Physical Pharmacy*, 3<sup>rd</sup> edition. – New York: McGraw Hill, 2019, pp. 574
- [20] *Скачилова С.Я., Шилова Е.В., Митрохин Н.М.* - Синтез биологически активных веществ и биофармацевтические аспекты полиморфных и сольватоморфных модификаций // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2014, № 5, с.1057-1068.
- [21] *Данагулян Г.Г.* - Нестандартный путь синтеза пиразоло[1,5-а]пиримидинов из пиримидинов // *Некоторые успехи органической и фармацевтической химии: Сборник трудов. Выпуск 2.* Ереван: Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН РА, 2015, с. 356-365.
- [22] *Dunitz J., Bernstein J.* - Disappearing polymorphs // *Acc. Chem.Res.*, 1995, v. 28, № 4, pp. 193–200.
- [23] *Шабловский Я.О.* - Колебательные и асимптотические режимы криохимических реакций // *Хим. ж. Армении*, 2022, т. 75, № 3-4, с. 272-282.
- [24] *Шабловский Я.О.* - Равновесия и превращения конденсированных фаз с регулярной структурой. Гомель: ГГТУ, 2021, с. 243.
- [25] *Janssen T., Chapuis G., Boissieu M.D.* - *Aperiodic crystals*. Oxford: Oxford University Press, 2007, pp. 480.
- [26] *Мадисон А.Е.* - Симметрия квазикристаллов // *Физика твердого тела*, 2013, т. 55, № 4, с. 784–796.
- [27] *Войтеховский Ю.Л.* - Додекаэдро–икосаэдрическая система // *Записки Российского минералогического общества*, 2020, т. 149, № 6, с. 101-109.
- [28] *Войтеховский Ю.Л., Чукаева М.А., Степенищikov Д.Г.* - Инварианты пространственных разбиений в минеральной и биологической природе // *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. 2021, № 18, с. 102-106.
- [29] *Rothenberg G.* - *Catalysis: concepts and green applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008, pp. 279.
- [30] *Medford A.J., Vojvodic A., Hummelshoj J.S.* From the Sabatier principle to a predictive theory of heterogeneous catalysis // *J. Catal.*, 2015, v. 328, № 1, pp. 36–42.
- [31] *Wan L.* - Catalysis based on ferroelectrics: controllable chemical reaction with boosted efficiency // *Nanoscale*, 2021, v. 13, № 15, pp. 7096–7107.
- [32] *Ding W.* - Ferroelectric materials and their applications in activation of small molecules // *ACS Omega*, 2023, v. 8, № 7, pp. 6164–6174.
- [33] *Khan M.A., Nadeem M.A., Idriss H.* Ferroelectric polarization effect on surface chemistry and photocatalytic activity: A review // *Sur.Sci. Rep.*, 2016, v. 71, № 1, pp. 1–31.
- [34] *Arvin K., Altman E.* - Ferroelectrics: A pathway to switchable surface chemistry and catalysis // *Surf. Sci.*, 2016, v. 650, pp. 302–316.
- [35] *Шабловский Я.О.* - Полиморфизм структуры и анизотропия свойств кристаллических фаз. Гомель: ГГТУ, 2009, с.192.