

С. С. УРАЗОВСКИЙ

О МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛИМОРФИИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 II 1951)

Классические представления о полиморфизме, в основном базирующиеся на устарелых взглядах Леманна и Таммана, являются явно недостаточными и в значительной мере утратившими свою актуальность. Особенно неудовлетворительными кажутся эти представления на фоне современных успехов стереохимии.

В то время как основными и характерными задачами современной стереохимии являются исследования изменчивости молекулярных конфигураций, вопросы глубокого изучения изменчивости кристаллических структур еще не получили должного развития.

Современная кристаллохимия, в основном базирующаяся на рентгенографических исследованиях, в оптимальных случаях устанавливающая связь между строением молекул и кристаллической структурой данного вещества, по существу ограничивается лишь анализом соотношений между статическими структурами.

Естественно, что такое структурно-статическое направление в кристаллохимии не стимулирует к пересмотру сущности и причин явления полиморфизма, оставляя этот вопрос на уровне привычных представлений о неизменности молекулярных форм различных кристаллических модификаций, об отсутствии генетической связи между кристаллическими и жидкими фазами и т. п.

В настоящей работе полиморфизм рассматривается как явление сопряженной изменчивости молекулярных и кристаллических структур с распространением этого понятия и на аморфные фазы.

Внутреннюю причину полиморфизма мы усматриваем в изменении конфигурации структурных составляющих (частиц) кристаллической решетки, происходящем при определенных термодинамических условиях как в кристаллической, так и в некристаллических фазах. Т. е. мы допускаем существование также и таких структурных разновидностей частиц — молекулярных модификаций одного и того же вещества, которые выходят за рамки изомерии, таутомерии и тому подобных явлений, служащих источником фактически новых веществ, могущих быть изолированными в любых фазах. Энергетически эти молекулярные модификации должны быть разделены меньшим потенциальным барьером, чем стабильные изомеры, однако достаточно большим, чтобы быть обнаруженными по различию тех или иных свойств.

Будучи стабилизированными путем взаимной ориентации, ассоциации или сольватации с растворителем, создавая различного рода структурные группы ближнего порядка, т. е. компенсируя свою неустойчивость межмолекулярным взаимодействием, эти молекулярные

модификации и становятся носителями полиморфных разнообразий, реализующихся при кристаллизации.

Факт (или явление) существования такого рода структурных разновидностей молекул одного и того же вещества, могущих сохранять свою индивидуальность и в аморфных фазах, мы предлагаем называть молекулярной полиморфией*.

Таким образом, кристаллический полиморфизм рассматривается нами как следствие (выражение) более общего явления — молекулярной полиморфии. Последняя должна быть богаче структурным разнообразием, чем кристаллический полиморфизм, так как сходные по своей структуре молекулярные модификации при кристаллизации могут довольствоваться изоморфным расположением в пространстве, вызывая лишь незначительные напряжения топических параметров решетки.

Что касается природы различия молекулярных модификаций, то мы усматриваем ее в возникновении или исчезновении различных видов движения атомов или их групп в молекуле, в существенном смещении их, деформации валентных углов, различного рода внутримолекулярной ассоциации и тому подобных явлений, могущих поставлять относительно устойчивые формы, разделенные энергетическим барьером порядка нескольких сот или немногих тысяч калорий. Среди разнообразных явлений внутренней подвижности молекул, могущих служить источником молекулярной полиморфии, мы в первую очередь выделяем, отнюдь не ограничиваясь ими, явления заторможенного вращения вокруг простой δ -связи, ортоэффект и другие случаи внутримолекулярной ассоциации, а также межмолекулярную ассоциацию как способ стабилизации неустойчивых структур, особенно в растворах, где конфигуративные различия молекулярных модификаций могут стать полнее и ярче выраженными благодаря дифференцирующему действию растворителей.

Как внутренне скомпенсированные образования, стабилизированные межмолекулярным взаимодействием, различные молекулярно-полиморфные модификации должны быть энергетически эквивалентными или весьма близкими, т. е. представлять собою различные способы существования одной и той же термодинамически почти тождественной системы.

Изложенные представления о молекулярной полиморфии, уже в значительной мере обоснованные ранее опубликованными нами опытными фактами, находят все более убедительные доказательства при дальнейшем накоплении экспериментального материала.

В ранее опубликованных работах нами описаны две группы неизвестных до сего времени явлений: 1) сохранение явного различия в ряде свойств полиморфных модификаций веществ после их растворения и 2) нарушение хода температурной зависимости некоторых свойств переохлажденных жидкостей, а также растворов в точках, соответствующих температурам фазовых превращений кристалло-полиморфных модификаций.

В качестве примеров, иллюстрирующих первую группу явлений, можно привести: различия в поверхностной активности ряда монотропно-полиморфных веществ, нашедшие свое выражение в поверхностном натяжении соответствующих растворов, а также в адсорбции на активном угле из различных растворителей⁽¹⁾, различия в степени ассоциации и электропроводности в неводных растворах некоторых полиморфных кислот⁽²⁾, наконец, различия в химической и каталити-

* Это понятие было впервые мною введено в докладе на сентябрьской сессии АН УССР в 1944 г. В дальнейшем П. Ниггли⁽¹⁰⁾ в своей монографии пользуется этим понятием.

ческой активности в растворах, явно установленные, например, в реакции этерификации двух модификаций гликолевой кислоты метиловым спиртом, а также в реакции анолизации ацетона в присутствии иода и различных модификаций монохлоруксусной кислоты как катализатора (3).

Что касается иллюстрации второй группы обнаруженных нами явлений, то достаточно упомянуть об особенностях в температурной зависимости поверхностного натяжения (4) и показателя преломления света (5) в расплавах и растворах полиморфных веществ, а также об аномальном ходе теплоемкости (5), недавно обнаруженном нами у переохлажденно-жидкого состояния.

Все эти исследования и в особенности последние, обнаружившие явные аномалии на кривой $c_p(t)$, часто подобные тем, которые наблюдаются для теплоемкости кристаллов в случае фазовых превращений 2-го рода, не оставляют сомнения в том, что и в случае исследуемых нами явлений молекулярной полиморфии процессы взаимного перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ в расплавах иногда протекают, по крайней мере формально, по закону фазовых превращений 2-го рода.

Более того, именно в молекулярно-полиморфных превращениях мы усматриваем основу — молекулярный механизм большинства фазовых превращений 2-го рода вообще (если они не связаны с выделением микрофазы), и основной признак их — изменение симметрии фаз — мы понимаем как изменение молекулярных конфигураций вплоть до химических превращений, которые в силу этого должны также обнаруживать в известном интервале температур аналогичные рассмотренным аномалии.

Мы допускаем далее, что молекулярно-полиморфные превращения, будучи в большинстве случаев энергетически невыгодными для изолированных молекул, становятся возможными в конденсированных фазах и растворах, так как они неизбежно вызывают, как энергетическую компенсацию, новую ориентацию молекул, создающую в конечном счете новый ближний порядок.

В свете приведенных суждений о природе молекулярно-полиморфных превращений, связанных с допущением необходимости энергетической компенсации небольших внутримолекулярных смещений силами межмолекулярного взаимодействия, становится ясным не только сам факт существования нестабильных молекулярных модификаций в жидких фазах и растворах, но и парадоксальный характер этих превращений, протекающих в конечном счете преимущественно без заметного теплового эффекта.

Молекулярно-полиморфные превращения являются, таким образом, в значительной степени внутренне скомпенсированными, в отличие от фазовых превращений 1-го рода, протекающих с участием в компенсации окружающей среды.

В заключение мы считаем возможным высказать мысль, что, повидимому, в основе всякого фазового превращения лежат своеобразные молекулярно-полиморфные превращения, задающие ту или иную межмолекулярную ориентацию, в свою очередь вызывающую изменение элементарных структурных групп вплоть до создания или разрушения структур дальнего порядка.

В соответствии с этим и явления агрегатных превращений (плавление, кристаллизация) представляются нам как неразрывное сочетание процессов: 1) молекулярно-полиморфного превращения, локализуемого в рамках структур ближнего порядка и часто идущего по закону фазовых превращений 2-го рода и 2) собственно агрегатного превращения, нарушающего (или создающего) дальний порядок и протекающего по закону фазовых превращений 1-го рода. Первые протекают в некотором интервале температур и являются как бы

неотъемлемым фоном или подготовительной стадией агрегатных превращений, что, между прочим, подтверждается многочисленными случаями аномалий в термических коэффициентах ряда свойств, обнаруженных различными исследователями вблизи температур плавления и кристаллизации, т. е. с обеих сторон точки агрегатного превращения.

Таким образом, молекулярно-полиморфные превращения, часто находящие свое внешнее выражение в фазовых превращениях 2-го рода, мы считаем универсальным и весьма распространенным, однако мало изученным явлением, отражающим процессы изменчивости многочисленных энергетически почти эквивалентных состояний, на фоне которых обычные фазовые превращения являются лишь частным случаем внутренне нескомпенсированных, предельно локализованных превращений.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
4 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Уразовский и И. А. Шербаков, ЖФХ, **22**, № 4, 417 (1948).
² С. С. Уразовский и Е. А. Коган, ЖФХ, **24**, № 1, 63 (1950). ³ С. С. Уразовский и В. И. Коробков, Тр. Харьковск. хим.-технолог. ин-та, в. 7, 23 (1949).
⁴ С. С. Уразовский и П. М. Четаев, ДАН, **67**, № 1 (1949). ⁵ С. С. Уразовский и П. М. Четаев, ДАН, **67**, № 2 (1949). ⁶ С. С. Уразовский и И. А. Сидоров, ДАН, **70**, № 5 (1950). ⁷ И. Стрелков и В. Гачковский, Sow. Phys., **12**, 58 (1937). ⁸ A. Ubbelohde, Trans. Farad. Soc., **34**, 292 (1938).
⁹ J. Errera, *ibid.*, **24**, 162 (1928). ¹⁰ П. Ниггли, Стереохимия, М.—Л., 1949.