

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. УРАЗОВСКИЙ

**О ВОЗМОЖНОСТИ КООПЕРАТИВНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
В ЖИДКОСТЯХ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 26 X 1951)

При описании молекулярно-полиморфных превращений в жидкостях, обнаруженных нами по аномальной температурной зависимости некоторых свойств (<sup>1-3</sup>), неоднократно указывалось на существенное сходство их с так называемыми фазовыми переходами второго рода (<sup>3, 4</sup>). Действительно, характерные особенности этих превращений — локализованность в узком интервале температур (1—2°) и протекание без заметного изотермического теплового эффекта, являющиеся, как известно, также типичными для указанных фазовых переходов, побудили нас к отождествлению основных черт внутреннего механизма обоих процессов.

Дальнейшие исследования в этой области привели нас к новым доказательствам существования особого типа превращений в жидкостях. Помимо ранее описанных фактов аномальной температурной зависимости поверхностного натяжения (<sup>1</sup>), показателя преломления света (<sup>2</sup>) и теплоемкости (<sup>3</sup>), подтверждающихся также на новом материале, мы обнаружили такие же аномалии для вязкости и плотности некоторых жидкостей.

Не останавливаясь здесь на подробностях этих исследований, мы приводим лишь как иллюстрацию график температурной зависимости коэффициента теплового расширения ( $\alpha$ ) для *o*-хлорфенола, рассчитанного на основании полученной по пикнометрическим измерениям температурной зависимости плотности (см. рис. 1, где по оси ординат отложены величины, пропорциональные  $\alpha$ ).

Эти новые факты (особенно относящиеся к коэффициенту теплового расширения, который, будучи производной функции состояния тела, как и теплоемкость, согласно термодинамике фазовых переходов второго рода, должен терпеть разрыв на кривой  $\alpha(t)$ ) побудили нас вновь вернуться к анализу молекулярно-полиморфных превращений в жидкостях.

Рассмотрим всевозможные (допустимые) механизмы исследуемых явлений. Принимая в расчет все особенности наблюдаемых аномалий, можно допустить, как наиболее вероятные, следующие три механизма течения этих превращений:

1. В соответствии с нашими представлениями о молекулярно-полиморфных превращениях как явлениях сопряженной изменчивости молекулярных форм и межмолекулярных сочетаний, можно допустить изомерный (таутомерный механизм) превращения, который, хотя он и не приводит в нашем случае к появлению новых веществ, мы условно назовем химическим.

2. Учитывая, что наблюдаемые аномалии локализуются вблизи точек фазовых переходов (температур кристаллизации, полиморфных превращений), и принимая во внимание хорошо известные явления зародыше-

образования, предшествующие этим переходам, можно отнести эти аномалии за счет возникновения и разрушения микрокристалликов, а соответствующий этому механизм назвать микрофазовым или флуктуационным.

3. Считаясь с бесспорным и далеко идущим сходством во внешнем проявлении молекулярно-полиморфных превращений и фазовых переходов второго рода и учитывая, что последние протекают по кооперативному механизму, можно допустить и для исследуемых нами явлений уместное в жидких фазах подобие такого же — кооперативного механизма.

Оценим справедливость приведенных допущений. Вероятность химического механизма молекулярно-полиморфных превращений оценивалась нами и ранее. В одной из работ (5) нами было показано, что достаточно быстро и обратимо протекающее превращение вследствие неравномерности смещения равновесия с температурой — наличия точки перегиба на

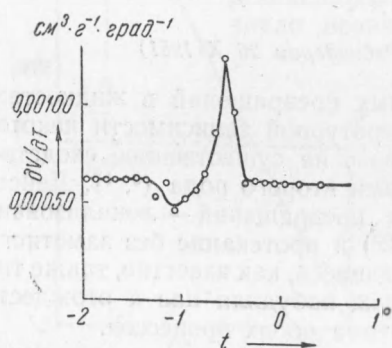


Рис. 1. Зависимость термического коэффициента расширения от температуры для о-хлорфенола

$x(t)$ -кривой ( $x$  — степень превращения), действительно может быть источником аномалий в температурной зависимости различных свойств, неизбежно связанных с составом. Однако эти аномалии обычно имеют вид широко размытого на десятки градусов симметричного максимума, совершенно отличного от наблюдаемых нами. Таким образом, химический механизм, по крайней мере в его обычном понимании (с подчинением законам термодинамики химического равновесия), для объяснения природы молекулярно-полиморфных превращений мы отвергаем.

Что касается допущений о микрофазовом (флуктуационном) механизме молекулярно-полиморфных превращений, то их несостоятельность, в силу незначительности энергетики такого механизма, еще более очевидна. Однако, если даже допустить, что возникновение зародышей (или исчезновение их) и будет сказываться на температурном ходе изучаемых нами свойств, то ввиду принадлежности этих микропроцессов к обычным фазовым переходам (плавление, кристаллизация) это должно выразиться в более или менее резких сбросах и изменении направления  $C_p(t)$  и  $\alpha(t)$ -кривых, что в действительности не наблюдается.

Таким образом, для объяснения природы молекулярно-полиморфных превращений остается единственно возможным допущение о кооперативном механизме их течения.

Рассмотрим ближе характерные особенности кооперативных явлений. Самым существенным в них является наличие корреляции между изменением симметрии отдельной молекулы и всей фазы в целом. А это может осуществиться лишь при одновременном и однообразном изменении структуры всех молекул, протекающем в некотором (довольно узком) интервале температур таким образом, что переменной величиной, характеризующей глубину превращения, будет в этом случае не доля превратившихся молекул, а степень искажения первоначальной (исходной) молекулярной формы, прогрессирующая с температурой и ведущая в конечном счете (в точке перехода) к новой молекулярной форме с иными межмолекулярными соотношениями. Эти черты кооперативных явлений, совершенно чуждые термодинамике химического равновесия, скорее сближают их с фазовыми процессами, что, собственно, и отразилось в названии известных случаев такого типа превращений в кристаллах — фазовых переходах второго рода.

Следует, однако, указать, что сведение сути кооперативного механизма лишь к одному из случаев его проявления (в кристаллах было бы ошибочным и узким. Нам кажется, что этим механизмом должна охватываться более широкая область явлений. А фазовые переходы второго рода являются лишь частным случаем его, характеризующимся мало существенным изменением структуры (без нарушения координационного числа) и корреляцией этих изменений на бесконечность (кристалл). Несомненно, должны существовать кооперативные явления и с ближней корреляцией, распространенной на ограниченные элементы объема — жидкие кристаллы, сиботаксические группы и другие комплексы и ассоциации ближнего порядка.

Посмотрим, однако, уместны ли процессы сопряженного изменения симметрии молекул и молекулярных агрегатов в жидкостях. Не противоречат ли они современным представлениям и фактам о строении жидкостей?

Для доказательства существования, по крайней мере, локальных упорядоченных групп в жидкостях может быть привлечен богатый материал по рентгенографии жидкостей<sup>(6)</sup>, свидетельствующий о наличии у жидкостей определенной структуры, сходной с таковой у кристаллов. Существенно, что во многих случаях эта «квази-кристаллическая» структура сохраняется до известного предела и вдали от температуры кристаллизации, более того — часто претерпевает явные изменения (вода, сера), достигающие иногда почти скачкообразного нарушения структуры, между прочим совпадающего со столь же резким изменением плотности (сера при 220°<sup>(7)</sup>). Наконец, следует вспомнить представляющие в этой связи значительный интерес предкристаллизационные изменения структуры жидкостей (вода, висмут и др.), свидетельствующие о столь глубоком нарушении симметрии, которое уже выражается в изменении координационного числа.

Особенно широко распространены случаи структурных превращений у высокомолекулярных соединений и полимеров<sup>(8)</sup>, где сопровождающие их изменения свойств в большинстве случаев столь типичны, что многие авторы усматривают в этих превращениях фазовые переходы второго рода, приписывая иногда их даже отдельным молекулам<sup>(9)</sup>.

Все эти и многие другие широко известные факты структурных превращений в жидкостях и некристаллических твердых телах, равно как и исследуемые нами аномалии позволяют считать уместными явления сопряженной изменчивости симметрии молекул и молекулярных групп в жидких фазах. Особенно естественными должны считаться эти явления для таких систем, где внутримолекулярные и межмолекулярные структурные изменения энергетически соизмеримы. Поэтому их следует прежде всего ожидать у ассоциированных жидкостей с богатыми возможностями внутренней подвижности молекул (заторможенное вращение, внутримолекулярная ассоциация и другие случаи низкобарьерной изменчивости структуры), что в действительности и наблюдается. Жирные кислоты, амиды, орто-соединения и другие вещества, в большинстве своем характерные наличием водородной связи, переходящей от внутри- к межмолекулярной, и являются как раз теми классами веществ, среди которых мы обнаружили эти своеобразные явления, названные нами ввиду существования генетической связи с полиморфизмом молекулярно-полиморфными превращениями<sup>(10)</sup>.

Что же касается конкретных случаев кооперативного механизма молекулярных превращений, то в качестве примеров можно привести такие явления, как переход от крутильных колебаний к свободному вращению вокруг простой связи, обычно сопровождающийся изменением группы симметрии  $C_{2n}$  (или  $C_{2v}$ )  $\rightarrow$   $C_{\infty}$ , или нарушение сопряжения при выходе молекулы из компланарного состояния, также связанное с изменением симметрии, и многие другие. Действительно, при условии  $\tau \ll \tau_c$  (где

$\tau$  — период превращения, а  $\tau_s$  — продолжительность жизни сиботаксической группы), которое, несомненно, должно иметь место в силу квантовой природы первого ( $\tau$ ) и наличия энергетической соизмеримости внутри- и межмолекулярных смещений, облегчающей преодоление потенциального барьера перехода, такие превращения должны носить кооперативный характер.

Соизмеримость энергии обеих сторон такого рода сопряженных превращений позволяет считать их в значительной мере внутренне скомпенсированными, а состояния превращающихся систем — энергетически эквивалентными. Эти особенности молекулярно-полиморфных превращений мы считаем наиболее характерными, в них же мы усматриваем и источники кооперативной природы их, как одного из способов компенсации (отражения) воздействия молекул друг на друга в конденсированных фазах.

Изложенные соображения о кооперативном механизме молекулярно-полиморфных превращений мы считаем возможным распространить и на некоторые случаи химических реакций, протекающих в конденсированных фазах и растворах. Повидимому, известные случаи необъяснимой изомерным механизмом двойственной реакционной способности веществ (<sup>11</sup>), выражающей по сути сопряженную изменчивость строения взаимодействующих молекул, а также, возможно и, некоторые взрывные реакции могут быть истолкованы в свете кооперативных явлений с локальной корреляцией внутри- и межмолекулярных изменений.

Политехнический институт  
им. В. И. Ленина  
Харьков

Поступило  
26 X 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. С. Уразовский и П. М. Четаев, ДАН, **67**, 401 (1949). <sup>2</sup> С. С. Уразовский и П. М. Четаев, ДАН, **67**, 313 (1949). <sup>3</sup> С. С. Уразовский и И. А. Сидоров, ДАН, **70**, 859 (1950). <sup>4</sup> С. С. Уразовский, ЖФХ, **25**, 426 (1951). <sup>5</sup> С. С. Уразовский и А. В. Воронов, ДАН, **77**, 851 (1951). <sup>6</sup> В. И. Данилов, Рассеивание рентгеновских лучей в жидкостях, 1935. <sup>7</sup> A. N. Blatchford, Proc. Phys. Soc. London, **45**, 493 (1933). <sup>8</sup> Химия больших молекул, сборн. № 2, 1948. <sup>9</sup> И. Я. Слоним и К. В. Чмутов, ЖФХ, **25**, 303 (1951). <sup>10</sup> С. С. Уразовский, ДАН, **77**, 1039 (1951). <sup>11</sup> Состояние теории химического строения в органической химии (доклад комиссии ОХН АН СССР), стр. 67, 1951.