

ОБ ИЗМЕНЧИВОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ В ЖИДКОСТЯХ И РАСТВОРАХ

С. С. Уразовский (Харьков)

Одной из основных и вместе с тем одной из самых сложных проблем современного учения о химическом строении молекул является проблема изменчивости молекулярных форм одного и того же вещества. Поясним, что понятие «молекулярная форма» здесь употребляется в смысле конкретной формы (способа) существования молекул.

Затрагивая самые насущные интересы широких кругов химиков, особенно в случаях существенной изменчивости химической активности одного и того же вещества, эта проблема издавна является предметом многочисленных исследований и с каждым днем приобретает все большую актуальность. Однако, несмотря на это, эффективное решение ее, как и других важнейших задач химического строения, в значительной мере задерживается и, будучи заторможенным серьезными недостатками методологического характера, только в последнее время начинает находить рациональные пути.

Особенно пагубно сказалась на развитии теории химического строения недооценка учения А. М. Бутлерова о большой подвижности и взаимном влиянии атомов в молекуле. Существовало, что и сейчас еще это учение иногда воспринимается и толкуется формально и догматично, без дальнейшего его развития в свете современных теорий и фактов, а это обстоятельство и является основной причиной ошибок и недостатков современных теорий химического строения.

Основными недостатками теорий химического строения в настоящее время являются: 1) ограниченность представлений об изменчивости молекулярных форм классическими положениями стереохимии, в частности пренебрежение такими явлениями, как заторможенное вращение вокруг простой связи, внутримолекулярная ассоциация, и другими формами подвижности атомов в молекуле как возможными источниками структурных изменений, и 2) стремление локализовать причины изменчивости молекулярных форм внутри самой молекулы.

Особенно поучительной является отрицательная роль второго недостатка в развитии современного учения о химическом строении молекул. Наиболее ярким, можно сказать, предельным выражением этого недостатка явилась «теория» электронного резонанса Паулинга—Уэланда. Базируясь на родственной идеям вейсманизма методологически порочной концепции о предсуществовании и сосуществовании набора структур в молекуле, «теория» резонанса фактически абсолютизирует и отрывает, доводя до абстракций, внутренние особенности химического строения молекулы от внешних конкретных условий существования, во взаимодействии с которыми и возникают (осуществляются) конкретные (действительные) молекулярные формы. Она подменяет действительное богатство способов существования молекул, выражающее все особенности химического строения, их абстрактными схемами, каноническими структурами, якобы сосуществующими в молекуле. «Теория» электронного резонанса не внесла и не могла внести, в силу своей идеалистической сущности, ничего положительного в учение о химическом строении молекул. Более того,

вызвав иллюзию панацеи от всех трудностей, она значительно затормозила развитие плодотворных исканий. Не дали положительных результатов и другие теории, прямо или косвенно приписывающие реальным молекулам какие-то или предельные или усредненные (мезомерные) состояния, теории, по сути страдающие теми же пороками, что и «теория» резонанса, но в более или менее скрытой форме.

Между тем, многочисленные факты изменчивости в поведении, главным образом органических веществ, особенно ярко выраженные в двойственной реакционной способности одного и того же вещества с другими, а иногда и с одним и тем же в различных условиях (средах), настойчиво требуют своего объяснения. В особенно неудовлетворительном состоянии находится проблема изменчивости химической активности одной и той же реакционной системы в различных растворителях. Эта проблема, особенно широко поставленная еще в известных работах Н. А. Меншуткина по химической кинетике¹, до сих пор еще не вышла из стадии накопления и систематики фактов. Существующие же попытки обобщений или носят характер частных решений или базируются на «теории» резонанса, а поэтому и неизбежно бесплодны.

Такое состояние проблемы изменчивости химической активности веществ в различных средах — одной из коренных проблем химии, неразрывно связанной с химическим строением молекул, — является следствием уже отмеченных односторонних взглядов на причины изменчивости молекулярных форм и непосредственно объясняется отрывом свойств от структуры: за изменчивостью свойств (реакционной активности) обычно не усматривается существенных изменений строения. Считается, что среда, растворитель, не может сколько-нибудь существенно изменить строение молекул. В этом, как и в основном недостатке теорий химического строения, кроется серьезная методологическая ошибка: недооценка роли внешнего (среды) в развитии внутренних особенностей химической системы как в чистых, так и, в особенности, в смешанных конденсированных фазах.

Изменчивость молекулярных форм рассматривается как свойство изолированных молекул, а не как результат взаимодействия внутри- и межмолекулярных сил. Возможностью структурных изменений, неизбежно связанных с агрегацией молекул и в чистых фазах, и в растворах, как правило, пренебрегают. Всякие же теоретически мыслимые изменения строения рассматриваются обычно абстрагированно (у отдельных молекул), без учета межмолекулярного взаимодействия, т. е. без учета того, что, как правило, мы имеем дело с конденсированным состоянием вещества. Между тем, хорошо известно, что даже в чистых фазах при простой агрегации (конденсации), т. е. в условиях тесного взаимодействия молекул только с себе подобными, могут коренным образом меняться строение и свойства молекул. Так, например, молекулы подавляющего большинства таутомеризующихся веществ существуют в парах лишь в одной форме, но как только они переходят в условия коллективного существования, они тотчас же таутомеризуются, достигая определенного равновесия.

То же самое можно сказать и о син-анти-изомерах оксимов и гидразонов, претерпевающих превращения только в конденсированных фазах и растворах, для которых, следовательно, понятие изомерии (как и таутомерии), вопреки установившимся представлениям, в применении к отдельной молекуле теряет свой смысл. При простой конденсации чистого вещества в жидкость, в жидком состоянии становятся возможными и некоторые формы поворотных изомеров: для 1,2-дихлорэтана, например, кроме устойчивой во всех фазах σ -транс-формы существует в жидкой фазе и так называемая гош-форма (смещенная на 120° транс-форма), почти отсутствующая как нестабильная в парах². Сюда же можно отнести и широко распространенные случаи димеризации и другие формы межмолекулярной ассоциации в жидкостях как основной способ взаимной стабилизации молекулярных форм, обычно нестабильных в газовой фазе.

Едва ли следует подробно рассматривать, какое богатство молекулярных форм раскрывается в смешанных фазах, где условия существования молекул данного вещества могут быть столь разнообразны благодаря дифференцирующему и стабилизирующему действию растворителя, что одно и то же вещество, даже простейшей структуры, может до неузнаваемости менять свои химические свойства, а следовательно, и химическое строение, вплоть до изменения типа связи. Так, например, известно двойственное поведение хлористого иода, реагирующего в различных растворителях и ионно и атомно. Мочевина, будучи растворенной в аммиаке, ведет себя как кислота, а в уксусной кислоте, наоборот, как основание, в то время как в водном растворе она нейтральна. Некоторые красители, индикаторы и многие другие вещества также могут служить яркими примерами изменчивости молекулярных форм в различных средах.

Однако в силу привычки важность молекулярного взаимодействия (часто очень существенного, как мы видели, даже в простейших случаях) обычно игнорируется и не учитывается, что в условиях коллективного существования химическое строение молекул становится уже иным, чем это можно представить себе, и то в известной степени условно, для изолированных молекул (идеальное состояние). Пренебрежение возможностью довольно существенных изменений строения молекул, неизбежно связанных с различными условиями существования их в конденсированных фазах и растворах, очень распространено. Этому в значительной мере способствует автоматический перенос в химию методов и приемов расчета молекулярного строения, обычно принятых в теоретической физике, без надлежащего учета хотя бы самых типичных особенностей (условий) конкретного существования молекул исследуемого вещества, что часто приводит к абсурдным результатам. Поэтому весьма плодотворный путь исследования — через абстрагирование и рассмотрение в условиях максимального упрощения (изолированная молекула) — в силу абсолютизации получаемых результатов (без возвращения к практике) теряет свои преимущества простоты и создает такие противоречия, попытки преодоления которых и привели химиков к бесплодной «теории» резонанса.

Таким образом, оказалось, что все разнообразие и изменчивость свойств молекул, с которыми химикам приходится сталкиваться в действительности, стали приписывать не конкретным молекулярным формам, а идеализированным схемам, якобы «воплощающим» в себе всю совокупность «структур», а следовательно, и свойств молекул данного вещества, уже заранее уготованных для любых условий существования. Существенно, что и сейчас еще, уже в процессе преодоления последствий «теории» резонанса, многие химики продолжают усматривать причины изменчивости молекулярных форм локализованными лишь внутри самой молекулы, изолированной от конкретных условий существования, и приписывают ей якобы реально существующее мезомерное состояние, т. е. опять-таки какой-то идеализированный гибрид действительности, существующий лишь в воображении исследователя.

Несомненно, что основные причины создавшегося положения в учении о химическом строении молекул лежат в забвении одного из основных принципов нашего мировоззрения, гласящего о том, что *всякое существование конкретно* и вполне определено. Оно содержит в себе лишь *возможность* стать иным и становится иным, как только налицо окажется вся совокупность условий новой действительности, создающей *необходимость* нового существования, столь же конкретного в своей определенности. Конечно, конкретные формы существования молекул столь изменчивы и разнообразны, что для плодотворного изучения их неизбежно возникает естественная необходимость абстрагироваться от усложняющих моментов действительности и рассматривать лишь самые характерные черты химического строения, в пределе выражая их более или менее упрощенной схемой, формулой. Однако останавливаться на этой стадии изучения, а тем

более усматривать в продуктах абстрагирования искомые, реально существующие, молекулярные формы, и игнорировать необходимость проверки (а значит, и обогащения) абстрагированных схем хотя бы в самых типичных условиях существования — это значит погрязнуть в бесплодных исканиях на полупути познания действительности, т. е. в конечном счете пренебречь практикой, как единственным критерием истины, и неизбежно придти к непреодолимым противоречиям с фактами. Хорошо, например, известно, что выводы о химическом строении, сделанные на основании стереохимических расчетов иволированных молекул, очень часто противоречат действительности. Особенно резко, как уже указывалось, эти противоречия проявляются в случае рассмотрения явлений в жидкостях и растворах при наличии существенного межмолекулярного взаимодействия.

Агрегационная изменчивость * молекулярных форм может быть весьма богатой. Она далеко выходит за рамки обычных «максвелл-больцмановских» (тепловых) искажений, часто достигая фиксируемых по тем или иным свойствам значений вплоть до коренной перемены химического характера вещества, как об этом указывалось выше. Такого же рода изменчивость молекулярных форм, включая и способ агрегации молекул в первичные структурные группы — ассоциации ближнего порядка, — является также источником разнообразия реакционной активности одного и того же вещества в различных средах. Она же лежит и в основе такого интересного явления в стереохимии, как полиморфизм. Явление полиморфизма, благодаря общепринятому мнению об отношении его только к кристаллическим фазам, совершенно незаслуженно игнорируется химиками-органиками. Забывается, что полиморфизм в органической химии является скорее правилом, чем исключением, а глубина изменчивости молекулярных форм при этом иногда граничит с изомерией. С каждым днем становится все очевидней, что не только металлоиды, встречающиеся со сравнительно многочисленными случаями полиморфизма, или силикатчики, объекты исследования которых, в связи с полиморфизмом кремнезема, глинозема и других веществ, проявляют чрезвычайное разнообразие свойств, должны считаться с ним, как с источником изменчивости различных свойств изучаемых ими веществ; но и широкие круги химиков различных специальностей, вплоть до биохимиков, не должны пренебрегать этим интересным явлением, но должны учитывать возможное различие активности монотропных форм ряда лекарственных и других препаратов сложного строения, особенно богатых своим полиморфизмом.

Наши многолетние исследования показывают ³, что полиморфизм следует рассматривать как явление сопряженной изменчивости молекулярных и кристаллических форм, что полиморфизм является выражением более общего явления — *молекулярной полиморфии* **, которое может быть проявлено и в жидких фазах и в растворах, т. е. в любой форме коллективного существования молекул. Иными словами, мы допускаем существование таких молекулярных форм одного и того же вещества, которые по незначительности различий выходят за рамки изомерии, таутомерии и тому подобных явлений, служащих источником фактически новых веществ, однако все же достаточно существенно отличаются друг от друга, чтобы быть обнаруженными.

Подтверждение таких представлений можно видеть в том, что в ряде случаев полиморфные модификации различных веществ действительно сохраняют свое различие в расплавах и растворах. Так, например, очень часто наблюдаются явные различия в поверхностной активности ряда монотропно-полиморфных веществ, находящие свое выражение в поверх-

* Возникающая в конденсированных фазах и растворах.

** Это понятие было впервые мною введено в докладе на сентябрьской сессии АН УССР в 1944 г. В дальнейшем Ниггли⁴ в своей монографии пользуется этим понятием.

ностном натяжении соответствующих растворов, а также в адсорбции на активном угле из различных растворителей, различия в степени ассоциации и электропроводности в неводных растворах некоторых полиморфных кислот, наконец, различия в химической и каталитической активности в растворах, явно обнаруженные специальными кинетическими исследованиями.

Нами установлено, например, что различные монотропные модификации некоторых полиморфных кислот — монохлоруксусной, гликолевой — в различной степени изменяют поверхностное натяжение ряда органических растворителей³. Они же обладают различной адсорбируемостью на активном угле из этих растворителей³, причем более низкоплавкая модификация, как правило, обнаруживает большую активность в этом отношении, хотя характер эффекта сильно зависит от природы растворителя, и, например, в ацетоне, соотношения меняются: более высокоплавкие α -модификации этих веществ сильнее адсорбируются и резче повышают поверхностное натяжение, чем низкоплавкие β -модификации.

Криоскопические измерения молекулярного веса отдельных полиморфных модификаций некоторых веществ также показывают заметные различия, свидетельствующие об их различной термодинамической активности⁵. Приводимая ниже таблица дает представление о характере найденных нами различий для гликолевой кислоты в диоксане. В этой таблице, помимо молекулярного веса M и отношения найденного молеку-

$$K = \frac{m \left(\frac{2}{i} - 1 \right)^2}{\left(1 - \frac{1}{i} \right)}$$

ТАБЛИЦА

№ опыта	α -Модификация			№ опыта	β -Модификация				
	m	ΔT	M		m	ΔT	M	i	K
1	0,0125	0,059	76,3	1	0,0204	0,084	88,0	1,158	0,2646
2	0,0581	0,271	77,6	2	0,0847	0,340	90,1	1,185	0,2544
3	0,0621	0,290	77,5	3	0,0939	0,387	90,7	1,193	0,2556
4	0,0959	0,462	75,3	4	0,1608	0,607	96,0	1,263	0,2629
5	0,1058	0,494	77,4	5	0,1709	0,640	96,8	1,274	0,2581
6	0,1314	0,617	77,2	6	0,2568	0,918	101,4	1,334	0,2566
7	0,1626	0,776	76,0	7	0,2871	1,015	102,6	1,350	0,2567
8	0,1916	0,914	76,0	8	0,3130	1,096	103,5	1,362	0,2584
9	0,2579	1,233	75,8	9	0,4241	1,440	106,8	1,405	0,2639
Среднее			76,6 (теор. 76,0)	Среднее					0,260

лярного веса к теоретическому i при различных концентрациях m для β -модификации, приведена также константа ассоциации K , вычисленная по формуле:

Заметные различия, свидетельствующие о различной подвижности анионокомплексов отдельных модификаций, обнаруживает гликолевая кислота также и в отношении электропроводности ее в ацетоне⁵.

Интересные результаты были получены нами при исследовании оптической активности некоторых монотропно-полиморфных веществ

в растворах⁶. Так, например, для правовращающего диметилтартрата, который существует в двух кристаллических модификациях с т. пл. α -модификации $61,5^\circ$ и β -модификации $49,0^\circ$, были найдены следующие значения удельного вращения разбавленных (2—3%-ных) бензольных растворов при 20° :

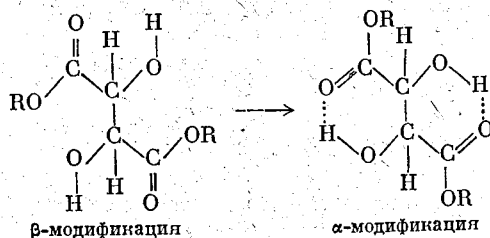
$$\text{Для } \alpha\text{-модификации} \quad [\alpha]_D^{20^\circ} = -9,54^\circ.$$

$$\text{Для } \beta\text{-модификации} \quad [\alpha]_D^{20^\circ} = -7,15^\circ.$$

Последнее значение почти точно совпадает с данными Вальдена $[\alpha]_D^{20^\circ} = -7,17$. Это позволяет считать, что Вальден, как и другие исследователи, в своих работах имел дело с β -модификацией, которая обычно получается при медленном охлаждении расплавов.

В этих данных прежде всего обращает на себя внимание факт перемены знака вращения. Действительно, присущее *d*-диметилтартрату в чистом виде в жидком и переохлажденно жидком состоянии правое вращение (по данным Пикте медленно возрастающее с температурой от $[\alpha]_D^{20^\circ} = +2,14^\circ$ до $[\alpha]_D^{100^\circ} = +5,99$) сохраняется лишь в полярных растворителях (вода, спирты, кетоны) и приобретает противоположный знак в неполярных или слабо полярных растворителях (бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ и др.). Это само по себе интересное явление, свидетельствующее о существенном изменении химического строения молекулы в различных средах; обогащается в наших исследованиях новым фактом изменчивости молекулярной формы, связанной с полиморфизмом вещества. Явное различие оптической активности двух кристаллических модификаций *d*-диметилтартрата в растворе, несомненно, подтверждает наши допущения о возможности сохранения в некоторых случаях различий в формах существования молекул при переходе их в растворенное состояние.

В соответствии с нашими представлениями о природе источников изменчивости молекулярных форм в конденсированных фазах и растворах (см. ниже) в данном случае мы отводим существенную роль заторможенному вращению, приобретающему в различных условиях различную «степень свободы» и ведущему в предельных случаях к образованию относительно стабильных молекулярных модификаций. Учитывая различные возможности вращения вокруг простой связи, не нарушающие оптической асимметрии, в рассматриваемом случае (соответственно двум кристаллическим модификациям) мы допускаем два существенно различных способа существования молекулы *d*-диметилтартрата, которые можно изобразить следующей схемой:



Приведенное стереохимическое представление хотя и не опирается на какие-либо данные структурных исследований, однако может быть легко логически мотивировано в свете дополнительных фактов и соображений. Нетрудно видеть, что модель β -модификации энергетически менее устойчива, чем замкнутая модель α -модификации. Однако, будучи фиксирована путем межмолекулярной ассоциации или сольватации в по-

лярном растворителе, особенно содержащем ОН-группы, β -модификация, как и всякая транс-конфигурация, становится энергетически выгодной и, следовательно, вполне устойчивой. В неполярном же растворителе при отсутствии стабилизирующего действия сольватации такая молекула будет стремиться в самой себе найти возможности к стабилизации путем внутримолекулярной ассоциации. Очевидно, что единственная возможность к этому может представиться лишь при таком положении вращающихся групп, какое показано для модели α -модификации, и, следовательно, в неполярном растворителе β -конфигурация должна превращаться в α -конфигурацию, что нами и наблюдалось. Действительно, мы могли установить такое превращение по изменению величины удельного вращения бензольных растворов β -модификации во времени, которая в конечном счете (через несколько дней) принимала значение, свойственное α -модификации. Кинетические измерения этого процесса своеобразной мутаротации указали на его мономолекулярный механизм, причем процесс характеризуется весьма малой константой скорости ($k = 3 \cdot 10^{-6}$ сек.⁻¹), хотя и сравнительно малой энергией активации ($E = 16\,400$ кал), что свидетельствует о заметной роли стерического фактора в этой реакции. Интересно, что водные растворы β -модификации сохраняют постоянную оптическую активность сколь угодно долго, что мы объясняем стабилизирующим действием межмолекулярной ассоциации.

Наконец, следует указать еще на случаи различия в химической активности монотропно-полиморфных модификаций некоторых веществ в растворах, — которые мы установили³, например, при этерификации монохлоруксусной и гликолевой кислот в метиловом спирте, а также при взаимодействии последней с α -нафтиламином и, наконец, при энолизации ацетона в присутствии иода и различных модификаций монохлоруксусной кислоты как катализатора⁷. Во всех этих случаях высокоплавкие α -модификации обнаруживали большую активность, чем β -модификации, что устанавливалось по константам скоростей реакций при кинетических измерениях. Такую пониженную активность β -модификаций исследованных кислот в неводных растворах мы связывали с обнаруженной нами ранее склонностью их к ассоциации, несомненно снижающей реакционную способность.

В приведенных выше примерах, иллюстрирующих возможность сохранения существенных различий в поведении отдельных полиморфных модификаций одного и того же вещества в растворах, можно видеть достаточное подтверждение правдоподобности наших представлений о молекулярной полиморфии, как одного из существенных явлений изменчивости химического строения, с которым необходимо считаться при работе с конденсированным состоянием вещества. Что касается тех структурных разнообразий, которые составляют суть молекулярной полиморфии, то ее следует усматривать в возникновении или исчезновении различных видов движения (степеней свободы) атомов или их групп в молекуле, в существенном смещении таких групп, деформации валентных углов, различного рода внутримолекулярной ассоциации и тому подобных явлениях, могущих обуславливать возникновение относительно устойчивых форм, разделенных друг от друга энергетическим барьером порядка нескольких сот или немногих тысяч калорий. Среди разнообразных явлений внутренней подвижности молекул, могущих служить источником молекулярной полиморфии, мы особенно выделяем; отнюдь не ограничиваясь ими, явления заторможенного вращения вокруг простой σ -связи (моноклоруксусная кислота, *d*-диметилтарtrat), водородную связь и другие случаи внутримолекулярной ассоциации (*o*-хлорофенол), а также различные формы межмолекулярной ассоциации, как способ стабилизации определенных структур (щавелевая кислота), и особенно сольватации в растворах (гликолевая кислота в диоксане), где структурные различия молекулярных форм могут стать полнее и ярче выраженными благодаря диф-

ференцирующему действию растворителей; сюда относятся, наконец, случаи крайне подвижной таутомерии (ацетамид, салициловый альдегид) и других смещений, которые, будучи в известных условиях заторможенными, могут дать относительно устойчивые молекулярные модификации.

Ближайшее рассмотрение явления заторможенного вращения, как источника молекулярной полиморфии, показывает, что действительно оно может обуславливать образование молекулярных модификаций, отличающихся от классических цис-транс-изомеров энергетическим барьером, значительно меньшим, но все же достаточным для того, чтобы, будучи стабилизированными ассоциацией или сольватацией, они могли быть носителями полиморфных разнообразий и в жидких и в кристаллических фазах. Что касается устойчивости таких молекулярных разновидностей, то она, естественно, будет зависеть, при прочих равных условиях, от природы взаимодействующих групп и расстояния между ними. Расчет показывает, что энергетическое различие, удовлетворяющее нашему определению молекулярных модификаций, если учитывать только взаимодействие постоянных диполей, достигается при расстояниях между последними, не превышающих $3\text{\AA}$. Такой порядок величины расстояний между отдельными частями молекул является обычным, и, следовательно, условия к возникновению описанных взаимодействий должны быть весьма распространены.

Интересно, что и в явлении внутримолекулярной ассоциации, в котором мы также усматриваем один из существенных источников молекулярной полиморфии, энергетический барьер, разделяющий ассоциированные формы от неассоциированных (например у *o*-хлорфенола), того же порядка, что и у поворотных изомеров, а расстояние взаимодействующих атомов, т. е. длина «водородных мостов», составляет $2,5\text{--}2,8\text{\AA}$. Такая близость величин позволяет утверждать, что и ортоэффект, собственно, следует рассматривать как стабилизацию заторможенных положений вращающихся атомов или групп, а вместе с тем, следовательно, и как источник молекулярной полиморфии. К такому рассмотрению побуждает нас также весьма большая распространенность монотропного полиморфизма у самых разнообразных ортопроизводных, которые, как правило, диморфны. Замечательно при этом, что в ряду сходных групп ортозамещенных (например у фенолов и толуолов) наблюдается постоянная разность точек плавления их монотропных модификаций ($5\text{--}7^\circ$), что свидетельствует о сходстве структурных различий этих веществ, отражающихся также и в кристаллическом состоянии.

Учитывая же, помимо ортоэффекта, и многие другие случаи внутримолекулярной ассоциации также и у неароматических соединений, как возможные источники молекулярной полиморфии, получим довольно богатую картину структурных различий молекул, удовлетворяющих рассмотренным выше признакам.

При переходе от чистых фаз к растворам эти различия, ввиду избирательного отношения растворителей к отдельным молекулярным модификациям, станут еще резче и многообразнее: стабилизация отдельных конфигураций в различных растворителях может стать более полной и ярче выраженной. Такое дифференцирующее влияние растворителей находит свое выражение в более или менее существенном изменении таких структурных констант растворенного вещества, как дипольный момент, молекулярная рефракция и т. д., в резком изменении химической активности, а также в прямом модифицирующем действии⁸, непосредственно свидетельствующем о благоприятствовании данного растворителя стабилизации и выделению определенной полиморфной модификации.

Из изложенного выше явствует, что источники молекулярной полиморфии довольно многочисленны и разнообразны. Не претендуя сейчас на их исчерпывающее выявление, мы лишь хотим здесь подчеркнуть, что изменение молекулярных форм происходит значительно легче и чаще,

чем обычно принято думать, и что эти изменения могут быть достаточно существенными, чтобы явиться причиной изменчивости ряда свойств вещества и в том числе структуры кристаллической решетки.

Переходя к энергетической стороне молекулярно-полиморфных превращений, следует подчеркнуть, что, в соответствии с ранее сказанным о роли внешнего фактора (среды) в изменчивости молекулярных форм, и к анализу энергетики структурных изменений следует также подходить с учетом межмолекулярного взаимодействия. Следует неизменно иметь в виду *сопряженность* внутри- и межмолекулярных смещений, возможность взаимной энергетической *компенсации* внутримолекулярных изменений межмолекулярными (изменение ориентации, ассоциации, координации и др.) как основного способа стабилизации изолированно нестабильных форм. Действительно, никаких существенных изменений в межмолекулярных отношениях не может произойти без того, чтобы не были затронуты внутримолекулярные взаимодействия. И с другой стороны, наоборот, именно внутримолекулярные смещения должны вызывать такие изменения межмолекулярных отношений, которые в конечном счете могут привести и приводят или к изменению симметрии симботаксических групп (в жидкостях) и кристаллической решетки (в кристаллах), или к настоящим полиморфным превращениям, или, наконец, к плавлению (или кристаллизации), если эти смещения достаточно глубоки, чтобы вызвать изменение координационных чисел. Таким образом, молекулярно-полиморфные превращения, выражающие изменчивость молекулярных форм в жидкостях и растворах, следует рассматривать как явления сопряженных (взаимно обусловленных) изменений молекулярных конфигураций и межмолекулярных сочетаний и ориентаций.

Существуют ли в действительности в описанном выше смысле молекулярно-полиморфные превращения? Какие факты подтверждают их существование?

О существовании молекулярно-полиморфных превращений прежде всего свидетельствуют установленные нами факты аномальной температурной зависимости ряда свойств в различных жидкостях. Вязкость, плот-

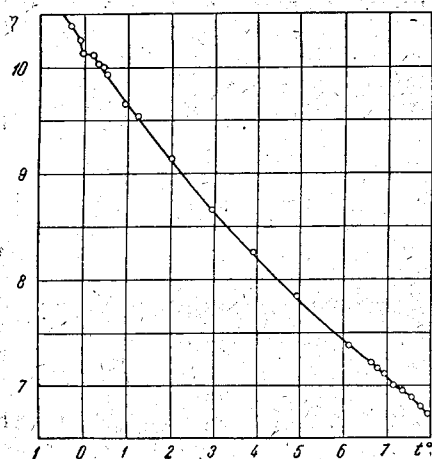


Рис. 1. Зависимость вязкости (в сантипуазах) от температуры *о*-хлорфенола

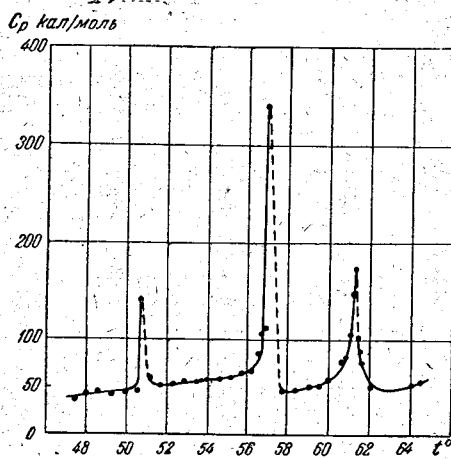


Рис. 2. Зависимость молекулярной теплоемкости монохлоруксусной кислоты от температуры

ность, поверхностное натяжение⁹, коэффициент преломления¹⁰, теплоемкость¹¹, электропроводность исследованных нами веществ обнаруживают характерные отступления от монотонного хода температурной зависимости в жидком и переохлажденно жидком состоянии.

Самым существенным в характере этих отступлений и общим для всех упомянутых свойств является: 1) локализованность их в узком интервале температур ($1-2^\circ$); 2) соответствие их по своему положению температурам фазовых переходов (кристаллизации, кристалло-полиморфных превращений), 3) отсутствие существенных нарушений на кривых температурной зависимости свойств (сбросов, изменения угла наклона) вне областей упомянутых аномалий, что свидетельствует об отсутствии изотермического теплового эффекта соответствующих превращений.

На рис. 1, 2, 3 приводятся характерные образцы кривых, отражающих описываемые аномалии.

Оценивая отмеченные особенности молекулярно-полиморфных превращений, можно установить, что первая из них — локализованность в узком температурном интервале — свидетельствует о довольно существенных отличиях их от обычных молекулярных превращений, протекающих в широком интервале температур и поэтому могущих давать, как это недавно показано нами ¹², только весьма расплывчатые аномалии в температурной зависимости свойств. С другой стороны, третья особенность, свидетельствующая об отсутствии изотермического теплового эффекта, исключает эти превращения из разряда обычных фазовых переходов, течение которых, как известно, характеризуется скачкообразным изменением состояния системы, в частности выражающимся изотермической теплотой превращения.

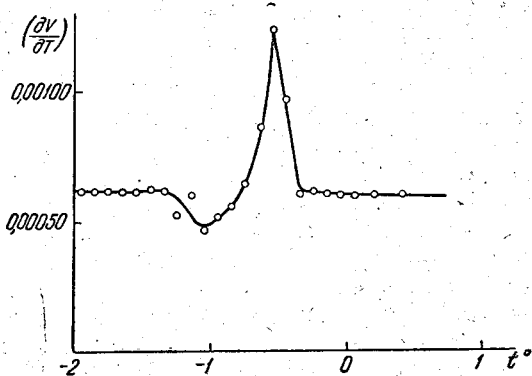


Рис. 3. Зависимость термического коэффициента расширения *o*-хлорфенола от температуры

Таким образом, обнаруженные нами превращения в жидких фазах по своей природе таковы, что не сопровождаются прерывным изменением термодинамических величин, определяющих состояние системы, и, следовательно, существенно не затрагивают макроскопических свойств ее, а сказываются лишь на характере их симметрии. Ближайший анализ этих превращений, в особенности проведенный нами по данным температурной зависимости теплоемкости (обнаруживающий характерные λ -образные участки на кривой), а также удельного объема, температурная производная которого (коэффициент теплового расширения) показала столь же типичные изломы, позволяет усматривать в них характерные черты своеобразных явлений, известных под названием «хемокритических» ¹³ или фазовых переходов второго рода ¹⁴. Действительно, типичные признаки этих явлений — плавное изменение термодинамических функций состояния тела и наличие скачков для производных этих величин, свидетельствующих о внезапном изменении симметрии тела в точке перехода, — имеют место и для описываемых здесь превращений.

Далее, поскольку в отношении внутреннего механизма по теории фазовых переходов второго рода эти превращения протекают как кооперативные явления *, т. е. с однообразным изменением симметрии одновременно для всех частиц, мы склонны и в обнаруженных нами случаях объяснять исследуемые превращения аналогичным механизмом, т. е. признавать кооперативный характер молекулярно-полиморфных превращений в жидкостях.

* По крайней мере, в унарных системах (по типу титаната бария).

Следует подчеркнуть, что многочисленность установленных нами фактов аномальной температурной зависимости ряда свойств, равно как и широкая распространенность аналогичных аномалий, обнаруженных различными исследователями вблизи температур плавления^{15,16,17}, несомненно имеющих ту же причину, свидетельствуют об универсальном характере описанных молекулярно-полиморфных превращений. Особенно часто и ярко проявляются эти превращения в случае больших молекул¹⁸, где о кооперативном характере их свидетельствуют столь типичные для фазовых переходов второго рода аномалии, что некоторые авторы также склонны усматривать эти переходы у самих молекул¹⁹.

Таким образом, учитывая распространенность описанных аномалий, следует признать, что, по крайней мере, известная категория молекулярно-структурных изменений, протекающих в конденсированных фазах, повидимому, имеет кооперативный характер* и, следовательно, не может быть описана с позиций термодинамики химического равновесия²⁰.

С другой стороны, мы не исключаем возможности протекания некоторых молекулярно-полиморфных превращений также и по типу «хемокри-тических» явлений, особенно в тех случаях, когда структурные изменения молекул наиболее существенны.

Признание возможности кооперативного механизма изменчивости молекулярных форм в любой конденсированной фазе и в особенности распространение этого механизма на широкий круг молекулярно-полиморфных превращений открывает новые пути и в толковании изменчивости химических свойств одного и того же вещества в различных средах, особенно в тех случаях, где по стереохимическим соображениям исключены изомерия или таутомерия.

Возможно, что именно случаи необъяснимой изомерным (таутомерным) механизмом двойственной реакционной способности веществ как раз и обязаны своим происхождением кооперативным превращениям молекул, а самый эффект сопряжения связей, например, или нарушение его при выходе молекулы из копланарности, выражающие эту двойственность в поведении молекул, и являются одним из конкретных выражений кооперативного механизма изменчивости молекулярных форм. В самом деле, кажется вполне естественным, что при наступлении определенных условий для возникновения двойственной реакционной способности соответствующие структурные смещения (или электронов или даже атомов) будут происходить таким способом, при котором гораздо уместнее говорить не о доле превратившихся молекул, а о степени превращения, т. е. о степени искажения первоначальной формы у всех молекул, что и характерно для кооперативных превращений.

Конечно, невозможность установления таутомерного равновесия еще не решает вопроса в пользу кооперативного механизма. Тем более, — и это следует иметь в виду, — что и среди исследованных нами молекулярно-полиморфных превращений встречаются случаи, которые по характеру аномалий температурной зависимости некоторых свойств не типичны для фазовых превращений второго рода, а поэтому, очевидно, имеют таутомерный механизм с весьма быстро наступающим равновесием. Интересно, что наблюдаемые в этих случаях аномалии в температурной зависимости свойств обязаны своим происхождением неравномерному изменению равновесного состава с температурой, которое, как было недавно нами показано¹², очевидно, должно иметь место для любых обратимых превращений и характеризоваться наличием точки перегиба на кривой температурной зависимости степени превращения, а следовательно, и максимумом (или минимумом) на кривых термического изменения свойств, линейно связанных с составом. Правда, максимумы в этих случаях будут уже иметь иной

* Конечно, с локальной корреляцией в субтактических группах ближнего порядка, а не по всей фазе.

характер (более размытый и симметричный), чем это имеет место для кооперативных превращений.

Последнее обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что анализ аномалий температурной зависимости некоторых свойств веществ может быть также использован для установления механизма молекулярных превращений. При этом следует иметь в виду, что самый существенный критерий отличия кооперативного механизма от таутомерного (или вообще любого другого равновесно-обратимого) — упомянутое различие в характере максимумов на аномальных участках кривых — имеет решающее значение, так как именно в нем выражены принципиальные моменты различия этих превращений. Широко растянутый на десятки градусов максимум на кривых «свойство—температура» в случае равновесно-обратимых превращений обязан своим происхождением обычно пологой S -образной кривой первообразной функции — зависимости состава (степени превращения) от температуры, а локализованный в пределах $1\text{--}2^\circ\text{K}$ -образный максимум для кооперативного превращения обусловлен столь же резко меняющейся J -образной кривой зависимости степени нарушения (искажения) исходной молекулярной формы (степени ее превращения) с характерной точкой превращения, свидетельствующей о внезапном изменении симметрии.

В заключение считаем необходимым высказать также мысль о возможности существования заторможенных молекулярно-полиморфных превращений, которые, растормаживаясь при повышенных температурах, могут завершаться с существенным сдвигом равновесия в очень узком интервале температур и тем самым имитировать кооперативный механизм их течения. Такие своего рода *псевдокооперативные* превращения, повидимому, должны иметь место при таутомерии, затрудненной сильным межмолекулярным взаимодействием или внутримолекулярной ассоциацией, а также, возможно, и при низкобарьерной изомерии, т. е. в тех случаях, где возможность превращений при обычных условиях принято считать сомнительной, а поведение веществ, в силу непостоянства свойств, является загадочным (салициловый альдегид).

Таким образом, из всего изложенного следует, что помимо хорошо известных, общепризнанных случаев изменчивости молекулярных форм, обычно ведущей к весьма существенному изменению химического строения, существуют такого типа превращения, которые, не затрагивая глубоко химическую природу вещества, все же приводят к весьма заметным изменениям свойств, с которыми неизбежно приходится считаться. И если до сих пор структурные изменения, соответствующие этим изменениям свойств, не замечались или, в лучшем случае, воспринимались как исключительные явления, не имеющие широкого распространения, то причиной этого следует считать сугубо односторонний подход к вопросам химического строения с явной недооценкой роли внешнего (среды) в изменении молекулярных форм.

Изложенное выше в достаточной мере убеждает в том, что конденсированное состояние вещества, в котором в предельной степени реализуется коллективный способ существования молекул, создает богатейшие условия изменчивости молекулярных форм — молекулярной полиморфии, протекающей, как правило, по особому механизму.

Поэтому при рассмотрении конденсированных фаз и растворов необходимо: 1) считаться с возможностью существенной изменчивости молекулярных форм, возникающей в силу межмолекулярного взаимодействия, и 2) учитывать возможность особого механизма ее осуществления — кооперативного превращения.

Такого рода изменчивость молекулярных форм, неизбежно связанную с конденсированным состоянием вещества, следует рассматривать как естественный способ компенсации, *отражения* воздействия молекул друг на друга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Меншуткин, ЖРФХО, 1887, 19, 642; 1890, 22, 393; Z. phys. Chem., 1890, 6, 41.
2. S. Mizushima, Н. Okasaki, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 3411.
3. С. С. Уразовский, О молекулярной полиморфии, изд. АН УССР, 1950.
4. П. Ниггли, Стереохимия, Изд. ин. лит., 1949.
5. С. С. Уразовский, Е. А. Коган, ЖФХ, 1950, 24, 63.
6. С. С. Уразовский, Е. Д. Лисовая, ЖФХ, 1950, 24, 58.
7. С. С. Уразовский, В. И. Коробков, Труды ХХТИ, 1945, 7, 23.
8. С. С. Уразовский, Б. Д. Луфт, ЖФХ, 1948, 22, 409.
9. С. С. Уразовский, П. М. Четаев, ДАН, 1949, 67, 101.
10. С. С. Уразовский, П. М. Четаев, ДАН, 1949, 67, 313.
11. С. С. Уразовский, И. А. Сидоров, ДАН, 1950, 70, 859.
12. С. С. Уразовский, А. В. Воронов, ДАН, 1951, 77, 851.
13. В. К. Семенченко, ДАН, 1950, 74, 335.
14. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Статистическая физика, ГИТТЛ, 1951.
15. И. Стрелков, В. Гачковский, Sow. Phys., 1937, 12, 58.
16. A. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc., 1938, 34, 292.
17. J. Еггега, Trans. Faraday Soc., 1928, 24, 162.
18. Химия больших молекул, сборн. № 2, Изд. ин. лит., 1948, стр. 7.
19. И. Я. Слоним, К. В. Чмутов, ЖФХ, 1951, 25, 303.
20. С. С. Уразовский, ДАН, 1952, 82, 101.