



ФИЗИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ

ДОЛЖЕНКО В. Д. и др.

ФИЗФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

**Долженко Владимир Дмитриевич
Успенская Ирина Александровна
Горюнков Алексей Анатольевич
Голубина Елена Владимировна
Хренова Мария Владимировна
Локтева Екатерина Сергеевна
Проскурнин Михаил Алексеевич
Лукашев Николай Вадимович
Сыбачин Андрей Владимирович
Тарасевич Борис Николаевич
Зефирова Ольга Николаевна
Клячко Наталья Львовна
Родина Елена Валерьевна
Петров Владимир Геннадьевич**

**Конспект лекций
ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ**

ОГЛАВЛЕНИЕ

Лекция 1. Введение. Исторический обзор	10
Общие слова о курсе	10
Классификация наук.....	10
Науки о природе	10
Элементы в Древней Греции, распространение идей и алхимия	11
Что такое атом? Рождение химической науки	12
Новый атомизм и фундаментальные аксиомы Джона Дальтона	13
Таблица элементов. Периодический закон Д. И. Менделеева	13
Строение атома. История развития модели атома	14
Свойства атома. Изотопы	15
Строение атома. Орбитали, заполнение орбиталей	16
Энтальпия и потенциал ионизации	19
Лекция 2. Строение молекул. Химические реакции	21
2 подхода: ММО и МВС	21
Характеристики связи	22
Свойства атома. Электроотрицательность.....	22
Ионная связь. Структурные типы соединений с ионной связью	23
Поляризуемость и ковалентные кристаллы	24
Валентность, степень окисления, координационное число	24
Типы химических связей	25
Твёрдые вещества	26
Типы и скорость химических реакций	27
Лекция 3. Растворение веществ. Металлы и неметаллы.....	29
Растворение ионных кристаллов.....	29
Металлы и неметаллы	30
Щелочные металлы и галогены.....	31
Фторид-ионы в воде	33
Гидролиз	34
Кислотно-основные свойства	34
Гидролиз. Олигомеризация и реальные ионы в растворе.....	35
d-переходные металлы	35
Температура плавления металлов и окисление	36
Координационные соединения.....	36
Теория кристаллического поля (ТКП).....	37
Кластерные соединения	37
Лекция 4. Методы синтеза веществ и материалов	39
Высокотемпературный синтез.....	39
Твердофазные реакции.....	39

Гомогенизация	40
Электровосстановление в расплавах	42
Рост кристаллов из расплава	43
Сольвотермальный синтез	44
Рост кристаллов	46
Синтез при высоком давлении	47
Тонкие пленки.....	47
Лекция 5. Материалы.....	49
Материалы и вещества	49
Проводящие материалы. High-k диэлектрики	49
Материалы фотовольтаики	51
Солнечные элементы.....	52
Литий ионные аккумуляторы	53
Лекция 6. Физическая химия. Химическая термодинамика	55
Физическая химия	55
Основатели термодинамики	55
Области применения термодинамики	56
Постулаты и законы термодинамики	56
Метод потенциалов Гиббса	58
Термодинамические модели.....	58
Современный подход	60
Расчётные методы термодинамики. Расчеты гомогенных равновесий (химических)	60
Расчёты гетерогенных/фазовых равновесий.....	61
Энергия Гиббса и фазовая диаграмма	61
Система Bi-Sb (узкозонные полупроводники)	63
Термодинамика и технология удобрений	64
Термодинамика и фармация	65
Лекция 7. Возможности физико-химических методов анализа материалов.....	66
Важная информация о химических веществах и материалах	66
Классификация методов анализа	67
Оптическая микроскопия.....	69
Сканирующая электронная микроскопия	70
Просвечивающая электронная микроскопия	72
Объёмные методы анализа	73
ИК и КР спектроскопия	74
Электронные спектры	74
Ядерно-магнитный резонанс	75
Масс-спектрометрия.....	76
Лекция 8. Химические превращения и время.....	78

Временные масштабы превращений. Кинетика и термодинамика	78
Скорость химической реакции. Кинетическая кривая.....	78
Основной кинетический закон	79
Простые и сложные химические реакции	80
Расчёты по зависимости концентрации от времени.....	80
Расчеты по кинетическому уравнению	82
Период полупревращения. Радиоуглеродное датирование. Калий-аргоновый метод	82
Фармакокинетика. Расчет дозирования лекарственных препаратов.....	83
Современные подходы к получению кинетических данных.....	84
Методы изменения скорости реакции	85
Катализ. Типы каталитических реакций. Области применения	85
Ферментативный и гетерогенный катализ. Промышленное применение	86
Повышение эффективности катализатора	88
Лекция 9. Молекулярное моделирование	89
Введение	89
Классическое представление систем	90
Вандервальсовы взаимодействия (потенциал Ленарда-Джонса)	91
Квантово-механическое представление	93
Метод Хартри-Фока	93
Метод функционала электронной плотности (DFT)	94
Многофункциональные методы	95
Ограничение и границы применения квантовых и классических методов	95
Эффекты растворителя.....	96
Метод молекулярной динамики	97
Молекулярный докинг	98
Примеры взаимодействия вычислительной химии с экспериментом.....	98
Лекция 10. Химия и экология	103
Глобальное воздействие человека на окружающую среду	103
Устойчивое развитие и его глобальные цели	103
Способы уменьшения загрязнения окружающей среды	104
Подходы зелёной химии к снижению количества отходов.....	105
Основные вызовы при создании «зелёных» продуктов.....	105
Количественные оценки в «зелёной» химии: Е-фактор и атомная эффективность...	106
Анализ жизненного цикла	108
Производство лекарственных препаратов	109
Декарбонизация, водородный переход.....	110
Возобновляемое сырьё	112
Растворители	113
Типичный химический синтез в XX и XXI веке	114

Лекция 11. Современные физико-химические методы анализа различных объектов: возможности и задачи, часть 1..... 115

Аналитическая химия.....	115
Качественный и количественный анализ, задачи и ключевые вопросы.....	115
Этапы химического анализа.....	116
Законы и количественные расчеты в химии.....	116
Моль и стандарты. Система СИ.....	117
Точность. Погрешности. Сходимость и воспроизводимость.....	119
Чувствительность и избирательность методов анализа.....	121
Неопределённость измерений.....	122
Пробоотбор и пробоподготовка.....	123

Лекция 12. Современные физико-химические методы анализа различных объектов: возможности и задачи, часть 2..... 126

Пробоподготовка.....	126
Микроволновая пробоподготовка и микрофлюидика.....	126
Сенсоры.....	128
Дистанционный анализ. Спектральные методы. Лидарный анализ.....	129
Мульти- и гиперспектральные измерения.....	130
Методы аналитической химии. Выбор схемы анализа.....	131
Хроматография и спектральный анализ.....	132
Особенности электрохимии и спектроскопии.....	133
Общие принципы сравнения методов анализа.....	133

Лекция 13. Современные физико-химические методы анализа различных объектов: возможности и задачи, часть 3..... 135

Высокоинформативный и нетаргетный анализ.....	135
Масс-спектрометрия. Сверхинформативные методы.....	135
Биомедицинская аналитика. Клиническая диагностика.....	136
Микроспектроскопия и микроприборы. Сверхразрешение.....	137
Аналитическая и молекулярная спектроскопия.....	138
Фотометрические приборы.....	139
Задачи спектрофотометрии.....	139
ИК-спектроскопия. Основные задачи.....	140
Люминесценция. Спектрофлуориметрия.....	142
Рэлеевское и комбинационное рассеяние.....	143
Фототермические и фотоакустические явления.....	144

Лекция 14. Органическая химия, часть 1 147

Органическая химия и химическая структура органических соединений.....	147
Фундаментальные проблемы органической химии.....	147
Биологически активные вещества.....	148
Вкус и обоняние. Душистые вещества и феромоны.....	149

Наркотические вещества.....	149
Главные задачи органической химии	150
Важнейшие понятия органической химии	150
Оптическая изомерия, хиральность, энантиомеры, рацематы	151
Конфигурация, конформация, таутомерия	152
Типы связей в органических соединениях и их характеристики.....	152
Лекция 15. Органическая химия, часть 2	153
Химия алканов	153
Химия алкенов	154
Электрофилы и нуклеофилы. Правило Марковникова.....	155
Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду.....	155
Межфазный катализ. Краун-эфиры и криптанды	156
Металлические производные алкилгалогенидов и их свойства	157
Ароматические соединения. Мезомерия.....	157
Метод валентных связей. Метод молекулярных орбиталей	158
Ароматичность. Строение бензола	159
Антиароматические молекулы и ионы	159
Критерии и признак ароматичности	160
Революция в химии. Направления развития в начале XXI века	161
Лекция 16. Теоретические аспекты химии полимеров.....	162
Введение. История.....	162
Классификация полимеров	163
Основные понятия и характеристики	165
Конфигурационная изомерия	166
Размеры макромолекулы	167
Модель свободно-сочлененной цепи.....	168
Модель цепи с фиксированными валентными углами и свободным внутренним вращением	169
Модель цепи с заторможенным внутренним вращением.....	169
Растворы полимеров.....	170
Фазовые диаграммы системы полимер-растворитель	171
Фазовые и физические состояния полимеров.....	171
Механические характеристики полимеров	172
Термомеханический метод испытания полимеров	173
Стеклообразное состояние.....	174
Температура хрупкости (в интервале $T_{hr} - T_c$)	175
Пластификация полимеров	176
Лекция 17. Практическое применение полимеров.....	177
Введение. История.....	177
Полимерные материалы	178

Современные задачи химии и физики полимеров	179
Лекция 18. Применение физических методов в органической химии.....	184
Введение	184
Общая характеристика оптических методов	184
Масс-спектрометрия органических соединений	185
Методы ионизации	186
Спектроскопия ядерного магнитного резонанса и его использование в органической химии	190
Магнитные свойства некоторых ядер	190
Основы спектроскопии ЯМР	191
Химические сдвиги	193
Простейшие спиновые системы, спектры первого порядка.....	196
Инфракрасная спектроскопия	197
Лекция 19. Конструирование лекарственных веществ.....	201
Молекулярные мишени действия лекарственных веществ.....	201
Взаимосвязь структуры лекарства со строением его мишени	202
Основные стадии процесса поиска и конструирования лекарств.....	203
Поиск и генерирование соединения-лидера	203
Оптимизация соединения-лидера	205
Методология QSAR.....	207
Оптимизация соединения-лидера с целью улучшения фармакокинетических свойств	208
Лекция 20. Химия живых систем, часть 1.....	209
Введение	209
Фермент/ «энзим»	213
Ферментативная кинетика	215
Карбоангидраза	215
Витамины и коферменты	216
Парацетамол	217
Мезим форте.....	218
Ферменты в технологии	218
Ферменты в медицине	221
Ферменты и их эффекторы (ингибиторы, активаторы) в медицине	221
Лекция 21. Химия живых систем, часть 2.....	224
Введение	224
Биополимеры.....	224
Типы биополимеров	228
ДНК и РНК	231
Что такое генетическая информация и как она используется?	232

Прикладные аспекты органической химии.....	234
Лекция 22. Задачи радиохимии	236
Радиофармпрепарат.....	238
Многобарьерная система при захоронении РАО/ОЯТ	242
Радионуклиды как трассеры процессов в окружающей среде.....	243
Задачи радиохимии.....	244
Лекция 23. Коллоидные системы в природе и технике. Часть 1	245
Введение	245
Дисперсные системы	245
Изменение плотности свободной энергии в поверхности разрыва	247
Изменение плотности вещества в поверхности разрыва	248
Природа межмолекулярных взаимодействий и поверхностное натяжение	249
Теория Гамакера-де-Бура.....	250
Работа когезии и поверхностная энергия	250
Поверхностное натяжение. Опыт Дюпре	252
Капиллярные эффекты	252
Влияние микрогетерогенности и шероховатости поверхности на смачивание	255
Супергидрофобность.....	255
Лекция 24. Коллоидные системы в природе и технике. Часть 2	256
Измерение поверхностной энергии твердых тел. Анизотропия	256
Равновесная форма монокристалла	258
Моделирование растекания методом молекулярной динамики	259
Поверхностно-активные и инактивные вещества	261
Адсорбция растворимых ПАВ	262
Классификация ПАВ	263
Электрокинетические явления и двойной электрический слой.....	265
Модели ДЭС.....	267
Липофильные дисперсные системы.....	268
Расклинивающее давление, теория ДЛФО	270
Физико-химическая механика	272

Лекция 1. Введение. Исторический обзор

Общие слова о курсе

В ходе этого курса различные лекторы расскажут о наиболее перспективных направлениях в химии и достигнутых успехах и развивающихся трендах. Начнем этот курс с основ химии, из чего она состоит, какие идеи лежат в основе. Далее рассмотрим материалы, методы синтезов и перейдем к более глубокому изучению.

Классификация наук

Начнем издалека, с классификации наук. Науки делятся на науки о природе (например, физика), науки о человеке (естественные, где человек исследуется в качестве биологического объекта, и гуманитарные, как существо, общающееся с себе подобными) и науки об обществе. Химия изучает природу и относится к естественным наукам.



Рис. 1.1. Классификация наук.

Науки о природе

Естественные науки можно условно расположить на шкале размеров, и физика будет присутствовать на всей шкале в той или иной степени, в то время как остальные науки «отъедают» себе определенные «кусочки». Самые большие объекты изучаются астрономией и астрофизикой. Объекты поменьше – географией и геологией. Если раньше уделом этих наук была земля, то сейчас, с развитием луноходов, марсоходов и присутствием человека в космосе, ученые получили возможность изучать и другие планеты. Размеры поменьше (живые системы) изучаются биологией: они бывают маленькими и достаточно большими, но все они гораздо больше предмета химии (молекул и атомов). Атом не является неделимой частицей, он состоит из элементарных частиц (раздел физики частиц).

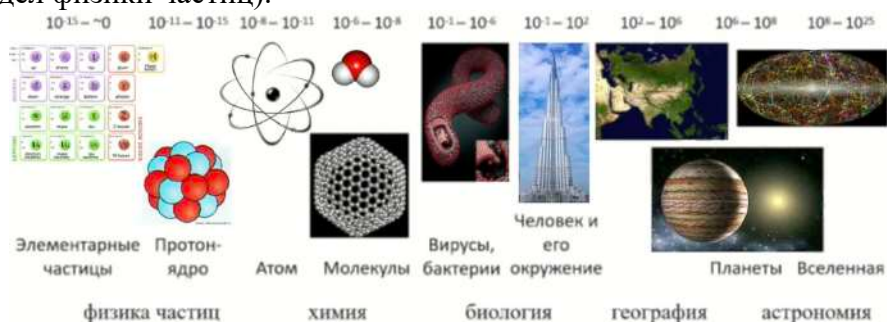


Рис. 1.2. Шкала размеров предметов изучения наук о природе.

Химия, в свою очередь, изучающая молекулы и в ряде случаев атомы также делится на несколько условных разделов:

- Физическая химия – использование физических методов для исследования химических объектов.
- Биохимия – применение химических методов для исследования биологических объектов.
- Неорганическая и органическая химия – разделение химии по объектам исследования, где органическая химия – химия углерода, а неорганическая – все остальное. Благодаря многообразию соединений углерода органическая химия превосходит неорганическую по количеству объектов. Также органическая химия граничит с биохимией (т. к. биологические объекты органические).

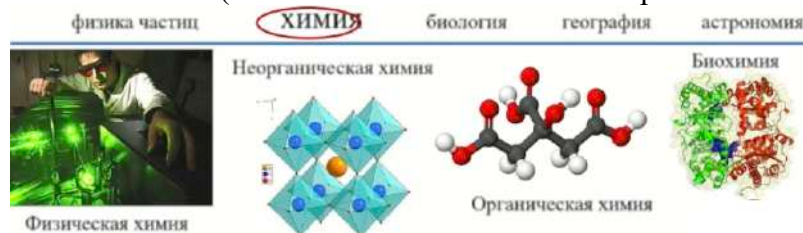


Рис 1.3. Разделы химии.

Элементы в Древней Греции, распространение идей и алхимия

Рассмотрим зарождение европейской науки – для этого перейдем к Древней Греции. В то время (и, возможно, до сих пор) господствующей идеей было существование первопричин/основ, - в их качестве греки выделяли элементы природы: воздух, воду, землю и огонь. Так, они считали, что все вокруг состоит из смешения этих четырех стихий.

Некоторым казалось, что четыре стихии – это слишком много (так как известно, что вещества, в частности вода, переходят из могут переходить в разные состояния (та же вода: из жидкого в твердое и газообразное)), – они пытались свести все стихии к какой-то одной. Все эти попытки были перечеркнуты Аристотелем, который утвердил, что все четыре стихии независимы, а их взаимодействие создает свойства: влажность (вода+воздух), тепло (воздух+огонь), сухость (огонь+земля) и холод (вода+земля).

Все, что нас окружает, считается подлунным миром. Есть также надлунный мир – эфир – еще одна стихия, формировавшая, по мнению древних греков, мир, который считался неизменным. На такой мир стоило равняться, т. к. постоянство считалось очень важным.

Идеи Аристотеля не были бы так востребованы и популярны, если бы не его ученик – Александр Македонский. Он распространял идеи своего учителя и снабжал их различными культурными артефактами (другими идеями, распространенными в то время). Благодаря этому учения Аристотеля захватили весь цивилизованный мир. Т. к. учения попали в Египет, где в тот момент уже существовали некие зачатки химии (скорее не научной, а более практической), возникла идея трансмутации – стихий всего четыре, их можно комбинировать, как угодно, и делать что-то ценное из неценного. Так, химия (на тот момент алхимия) изначально была достаточно прикладной (а «прикладывали» ее обычно к тому, чтобы делать золото из, например, свинца). Примерно через 100 лет после попадания учений Аристотеля на земли Египта появляются алхимические трактаты (например, Болос из Мендеса) – в них уже суммируется система знаний, методов, описания синтезов. В 350-420 г. н. э. была опубликована Зосима Панополитан – энциклопедия, состоявшая из 28 книг: они охватывали все знания по алхимии, накопленные к тому времени.

Объединение химических практик Египта и идей Аристотеля привело к возникновению алхимии (до этого химические практики были привязаны к жреческим традициям и ритуалам). Алхимию часто боялись, так как благодаря ей была вероятность синтезировать золото, и тогда оно бы обесценилось. В VII в. н. э. Египет захватили арабы, исламская культура заимствовала все идеи своих новых территорий.

Арабский период характеризуется несколькими фигурами:

- Гебер (Джабир ибн Хайян): ртутно-серная теория, методы очистки веществ, «органическая химия»;
- Разес (Мухаммад ибн Закария ар-Рази): медицина вместо золота, сера-ртуть-солевая теория;
- Авицена (Абу Али Хусейн ... ибн Сина): усовершенствование методов очистки, «трансмутация невозможна».

Возвращение идей в Европу произошло в результате крестовых походов – идеи алхимии были заимствованы у арабов (XI-XII вв.).



Рис. 1.4. Крестовые походы.

Главные фигуры того времени:

- Георг Павер: книга по минералогии и металлургии;
- Филипп ... фон Гогенгейм: искал эликсир жизни, используя сера-ртуть-солевую теорию;
- Андреас Либавий: в 1597 г. опубликовал книгу «Алхимия», соляная кислота, царская водка.

Что такое атом? Рождение химической науки

Анаксагор: «Все состоит из бесконечно малых первичных материальных частичек, которые не созданы и могут ни разрушаться, ни переходить друг в друга».

Демокрит: «учение об атоме – неделимой частице вещества, не разрушающейся и не возникающей, окруженной пустотой».

Гипотеза: все состоит из атомов и пустоты. Основание, умозрительное представление о конечности деления. Проблемы: как атомы соединяются между собой? Почему существуют отдельные твердые предметы?

Идея атомизма возникла еще до Аристотеля, и Аристотель, как основатель устойчивой традиции европейской науки, опроверг ее, задав два вопроса, на которые тогда невозможно было дать разумный ответ (упомянуты ранее). Теория о том, что атомы соединены петельками и крючочками, не выдержала критики.

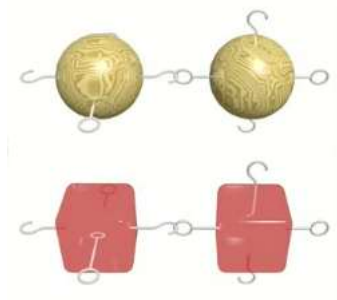


Рис. 1.5. Теория петелек и крючочков.

Идея атомизма умерла, но не до конца. Почти через 2000 лет Роберт Бойль проводил опыты с газами, и это заложило основы нового атомизма.

Новый атомизм и фундаментальные аксиомы Джона Дальтона

Для того, чтобы возник новый атомизм, понадобилось достаточно много людей:

- Иеремия Рихтер: закон эквивалентов (реакция нейтрализации);
- Жозеф Луи Пруст: закон постоянства состава;
- Джон Дальтон: закон парциальных давлений, закон растворимости, закон кратных отношений;
- Жозеф Луи Гей-Люссак: закон объемных отношений;
- Амедео Авогадро: закон Авогадро.

На основе выработанных законов и возник новый атомизм (возник как обоснование/объяснение законов, открытых экспериментально). Гипотеза (все состоит из атомов и пустоты) объясняла экспериментальные знания (основание гипотезы – эксперимент) и обладала предсказательной силой.

В 1808 г. Джон Дальтон опубликовал четыре фундаментальные аксиомы атомизма (в настоящее время ни одна из них не является верной):

- Материя состоит из мельчайших невидимых частиц, называемых атомами;
- Элементы отличаются друг от друга массами атомов;
- Атом не может быть уничтожен или создан;
- Элементы соединяются друг с другом в больших химических реакциях в небольших целочисленных отношениях.

Таблица элементов. Периодический закон Д. И. Менделеева

Уже в рамках идеи атомизма в 1869 Д. Менделеев предложил свою таблицу элементов

			Ti—50	Zr—90	Y—180
			V—51	Nb—94	Ta—182
			Cr—52	Mo—96	W—186
			Mn—55	Rh—104,4	Pt—197,4
			Fe—56	Ru—104,4	Ir—198
		Ni—	Co—59	Pd—106,6	Os—199
			Cu—63,4	Ag—108	Hg—200
			Zn—65,2	Cd—112	
			Ga?—68	Ur—116	Au—197?
			Ge?—70	Sn—118	
			As—75	Sb—122	Bi—210?
			Se—79,4	Te—128?	
			Br—80	J—127	
			Rb—85,4	Cs—133	Tl—204
			Sr—87,6	Ba—137	Pb—207
			Ce—92		
			La—94		
			Di—95		
			Th—118?		
H—1					
	Be—9,4	Mg—24			
	B—11	Al—27,4	Ga?—68		
	C—12	Si—28	Ge?—70		
	N—14	P—31	As—75		
	O—16	S—32	Se—79,4		
	F—19	Cl—35,5	Br—80		
Li—7	Na—23	K—39	Rb—85,4		
		Ca—40	Sr—87,6		
		Sc?—45	Ce—92		
		YEr—56	La—94		
		Yt—60	Di—95		
		Tl—75,6	Th—118?		

a

Reihen	Gruppe I. — R ⁰	Gruppe II. — R ⁰	Gruppe III. — R ⁰ *	Gruppe IV. RH ⁴ R ⁰ *	Gruppe V. RH ⁴ R ⁰ *	Gruppe VI. RH ⁴ R ⁰ *	Gruppe VII. RH ⁴ R ⁰ *	Gruppe VIII. — R ⁰ *
1	II=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=53, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=86	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sa=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Ce=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	—	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	— — — —

6

Рис. 1.6. Периодический закон Д. И. Менделеева: 1869 (а), 1871 (б) гг.

Строение атома. История развития модели атома

В конце XIX в. стало понятно, что атом не является неделимым и состоит из каких-то частей. Уильям Крукс впервые получил катодные лучи, но не понял, что это такое, а Джозеф Томсон, в результате исследования катодных лучей, выяснил, что они не зависят от металла, из которого извлекаются, что они отрицательно заряжены и имеют небольшую массу. Позднее эти частицы были названы электронами. В 1925 г. была опубликована статья, которая касалась спина, там была предложена идея вращения (не совсем верная, но благодаря ей закрепилось само название «спин-вращения»). Спин – собственный магнитный момент электрона.

Следующее важно открытие с точки зрения строения атома было сделано Эрнестом Резерфордом (скорее, он систематизировал результаты, полученные его аспирантами), Эрнестом Марсденом и Гансом Гейгером. Резерфорд написал статью, где утверждал, что ядро содержит почти всю массу, потому что она имеет небольшие размеры.

Позднее Нильс Бор предложил математическую модель, в рамках которой электрону было запрещено излучать постоянно и вращаться по любым другим орбитам, кроме боровских. Переходя с одной боровской орбиты на другую, электрон мог либо испускать энергию, либо поглощать ее (в зависимости от того, вверх или вниз он перемещался). Эта модель объясняла спектр водорода, но оставалось непонятно, почему все происходит именно так.

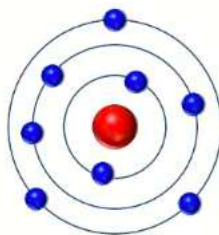


Рис. 1.7. Модель Бора.

Другой моделью, менее искусственной и более математически строгой, была квантово-химическая модель Эрвина Шредингера – уравнение Шредингера 1926 г:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.1)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 - Ze^2 \sum_j \frac{1}{r_j} + \sum_{i>j} \frac{c^2}{r_{ij}} \quad (1.2)$$

В 1932 г. был открыт нейтрон, после чего стало понятно, что ядро представляет собой сложный объект.

Свойства атома. Изотопы

Если немного вернуться назад в истории, то можно вспомнить, что характеристикой атома у Дальтона была масса. В соответствии с массами расставлял свои элементы Менделеев, но в начале XX в. после открытия радиоактивных элементов и развития технологии разделения и очистки веществ стало понятно, что элементов становится слишком много.

В 1910 г. Фредерик Содди приготовил смесь трех (на тот момент) элементов, показал, что разделить эту смесь химическими элементами не удастся и сказал, что эти вещества обладают одинаковыми свойствами, а значит содержат в составе один и тот же элемент, просто имеют разную массу. А 1913 г. этот вид веществ называли изотопами.

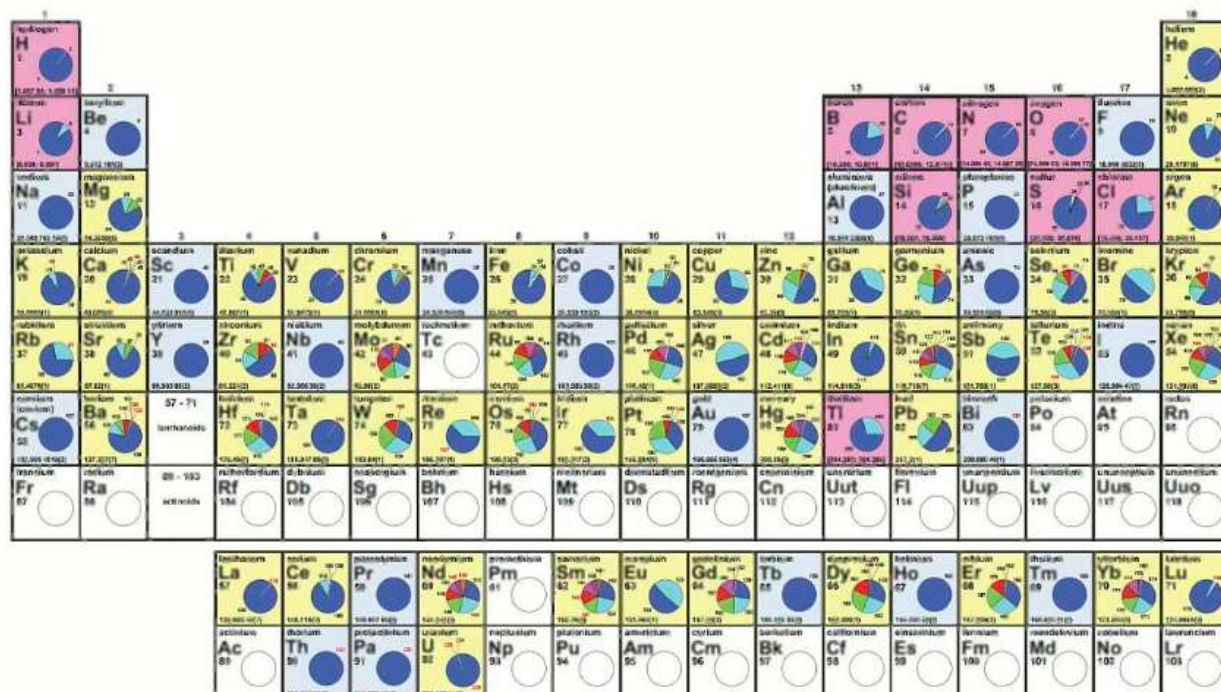


Рис. 1.8. Изотопы.

Строение атома. Орбитали, заполнение орбиталей

Современное представление о строении атома базируется на квантово-механических представлениях.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_j \nabla_j^2 - Ze^2 \sum_j \frac{1}{r_j} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

кинетическая электрон- электрон-
энергия ядро электрон

Рис. 1.9. Гамильтониан многоэлектронного атома.

Решением уравнения Шредингера является волновая функция (ψ) и значение энергии, соответствующее этой самой волновой функции. Волновую функцию также называют орбиталью, ее особенностью является то, что она может быть представлена в виде произведения радиальной и угловой части. Вероятность нахождения электрона в области пространства Ω :

$$\psi^2 = \int_{\Omega} \psi^* \psi d\Omega \quad (1.3)$$

$$\psi = R(r) * Y(\theta, \phi) \quad (1.3)$$

Аналитическое решение возможно только для водородоподобного атома, для всех остальных приходится проводить численные расчеты.

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) = R_{nl}(r)S_{lm}(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (1.4)$$

где n – главное квантовое число, l – орбитальное квантовое число ($l = 0, \dots, (n-1)$), m_l – магнитное квантовое число ($m_l = -1, \dots, 0, \dots, l$),

l	0	1	2	3	4
	s	p	d	f	g

n	nl - подуровень				
1	1s				
2	2s	2p			
3	3s	3p	3d		
4	4s	4p	4d	4f	
5	5s	5p	5d	5f	5g

а

$$p_z = p_0$$

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 + p_{-1})$$

$$p_y = \frac{1}{i\sqrt{2}} (p_1 - p_{-1})$$

б

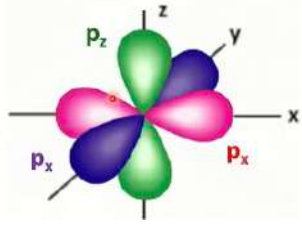


Рис. 1.10. Условия для орбитального (а) и магнитного (б) квантового числа.

Орбиталь параметризована несколькими числами, которые называются квантовыми. Главное квантовое число определяет энергию орбитали, орбитальное квантовое число определяет энергию и условную форму орбитали. Сочетание этих двух чисел обеспечивает подуровни.

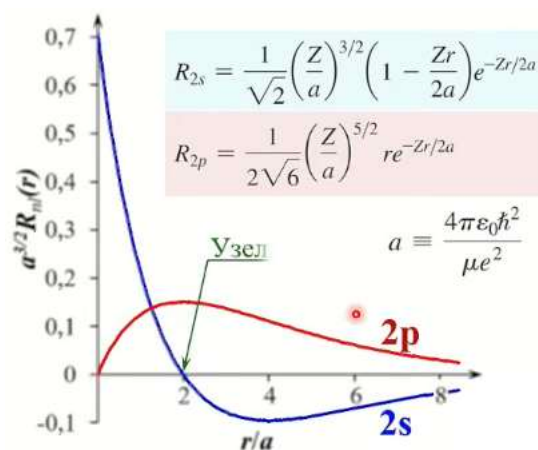


Рис. 1.11. Волновая функция рассматриваемого случая.

Волновая функция (рис.1.11) может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Точка, в которой знак волновой функции меняется, называется узлом. Магнитное квантовое число условно определяет ориентацию орбитали.

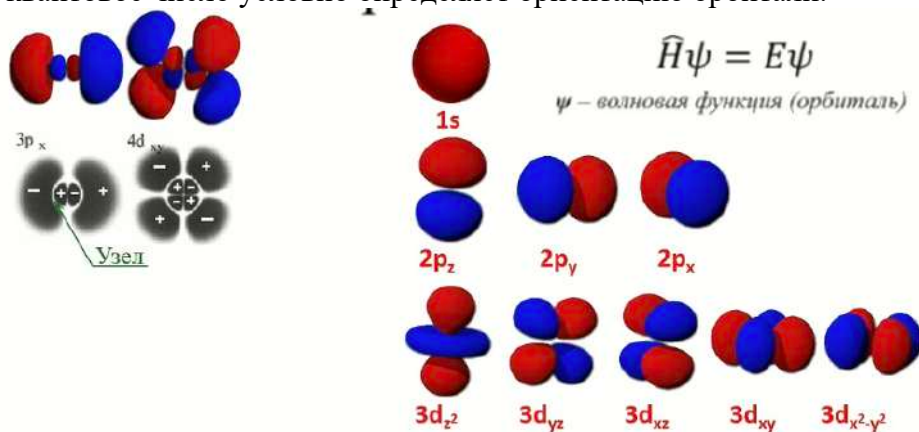


Рис. 1.12. Орбитали. Цвет отражает знак волновой функции.

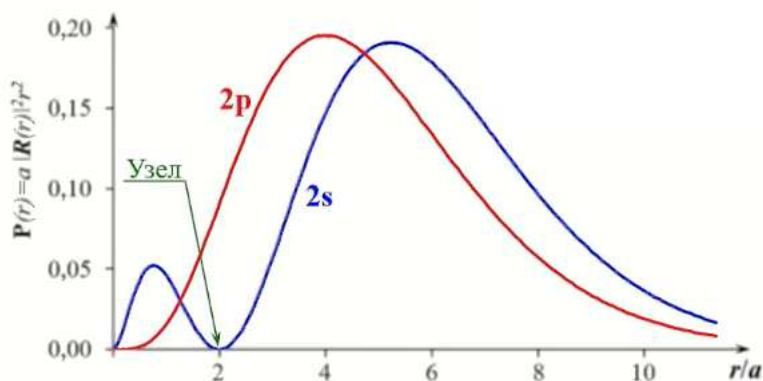


Рис. 1.13. Функция радиального распределения.

Заполнение орбиталей:

- Принцип наименьшей энергии: реализуется конфигурация с минимальной энергией;
- Правило Клечковского (правило является мнемоническим и не обязательно к исполнению): орбитали заполняются в порядке увеличения $n + 1$ и n ;

	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s	...
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5	6	4	5	6	7	
l	0	0	1	0	1	0	2	1	0	2	1	0	3	2	1	0	
$n+l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7	7	

Рис. 1.14. Графическое изображение правила Клечковского.

- Принцип Паули: не может быть электронов с одинаковым набором квантовых чисел;

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) = R_{nl}(r)S_{lm}(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}$$

$$S = 1/2 \quad m_s = -1/2, +1/2$$

Итого: разными должны быть квантовые числа n, l, m_l и m_s

1s орбиталь: $n = 1, l = 0, m_l = 0$

два электрона: $m_s = -1/2, +1/2$

2p орбиталь: $n = 2, l = 1, m_l = -1, 0, +1$

по два электрона ($m_s = -1/2, +1/2$)
для каждого из трёх значений m_l



1s

$p_x \quad p_y \quad p_z$

Рис. 1.15. Пример применения принципа Паули.

- Правило Хунда: вырожденные орбитали заполняются так, чтобы спин был максимальным. С точки зрения химии важны только внешние орбитали, которые являются валентными. Внутренние орбитали не участвуют в химических взаимодействиях, потому что расположены слишком близко к ядру.

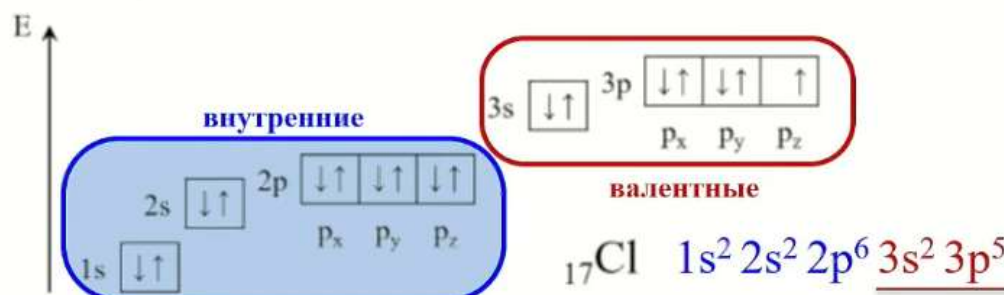


Рис. 1.16. Пример применения правила Хунда (атом хлора).

В таблице Менделеева элементы классифицируют по заполнению валентных орбиталей.

The image shows a standard periodic table of elements. The elements are color-coded into groups: s-elements (red), d-elements (blue), p-elements (orange), and f-elements (green). Specific groups are highlighted with labels: 'Щелочные металлы' (Alkali metals) pointing to the first column, and 'Инертные газы' (Noble gases) pointing to the last column. The table includes element symbols, names in Russian, atomic numbers, and atomic weights.

Рис. 1.17. Таблица элементов.

Энтальпия и потенциал ионизации

Свойства атома:

- Энтальпия ионизации – минимальная энергия, необходимая для удаления электронов из 1 моль газообразных атомов или ионов на бесконечное расстояние (кДж/моль);
- Потенциал ионизации – разность потенциалов, в котором происходит ионизация атома (эВ).

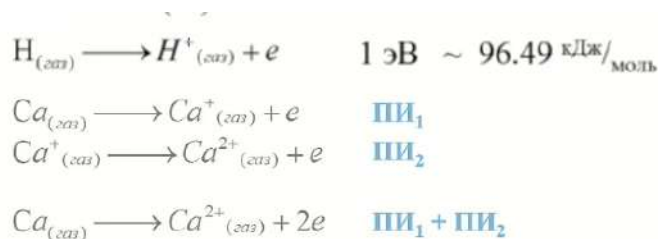


Рис. 1.16. Пример рассматриваемого свойства.

Основным законом химии является закон Кулона:

$$F = k \frac{q_1 * q_2}{r^2}$$

С увеличением расстояния и увеличением заряда будут меняться и потенциалы ионизации.

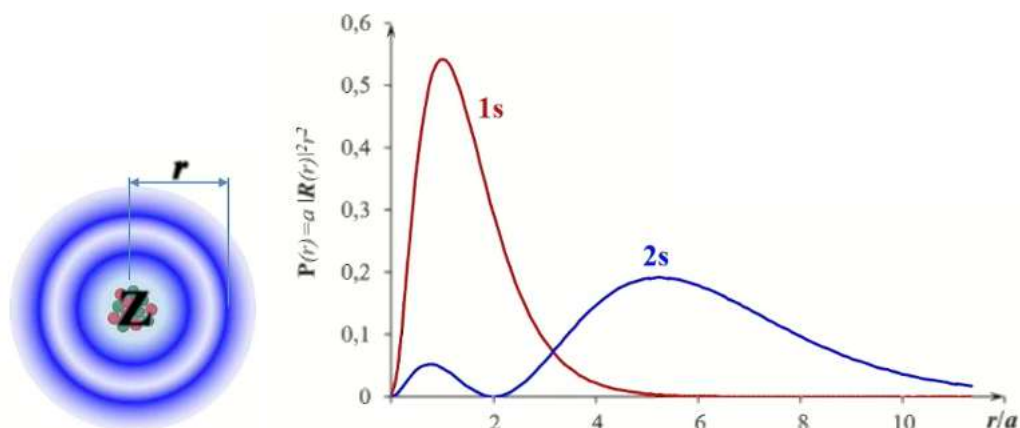


Рис.1.18. Графическое изображение рассматриваемого закона и функция радиального распределения.

- Сродство к электрону – энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к газообразному атому или иону.

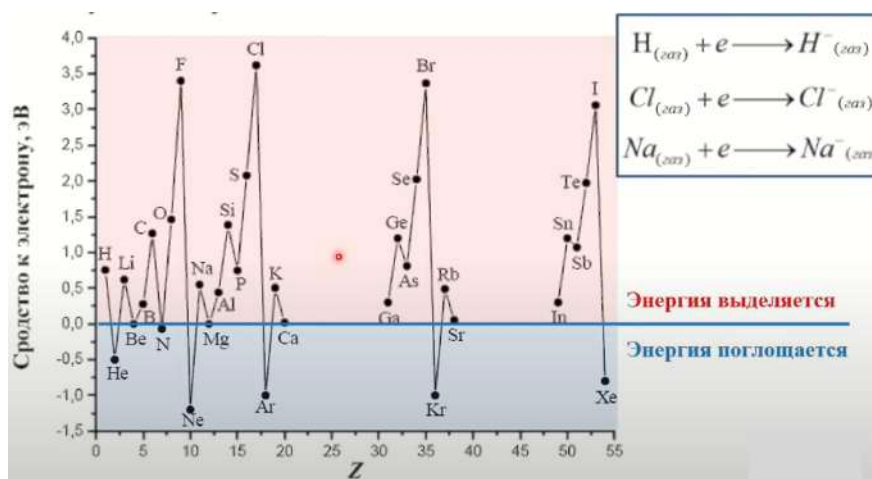


Рис. 1.19. Графическое изображение рассматриваемого свойства.

Лекция 2. Строение молекул. Химические реакции

2 подхода: ММО и МВС

Для описания молекул используется тот же подход, что в уравнении Шредингера и гамильтониана:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}, \quad (2.1)$$

где $-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2$ – кинетическая энергия электронов, $\sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}$ – притяжение электронов и ядер, $\sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$ – отталкивание электронов, $-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2$ – кинетическая энергия ядер, $\sum_{\alpha}^N \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}$ – отталкивание ядер. Неприятной особенностью этого уравнения является то, что его нельзя решить. Для того, чтобы посчитать выражение, есть два подхода: ММО (метод молекулярных орбиталей) – «все со всеми» и МВС (метод валентных связей) – «только парные взаимодействия».

Метод молекулярных связей – наглядный, но не точный подход. Идея заключается в том, что у нас есть два атома с электронными оболочками. Далее эти атомы встречаются.

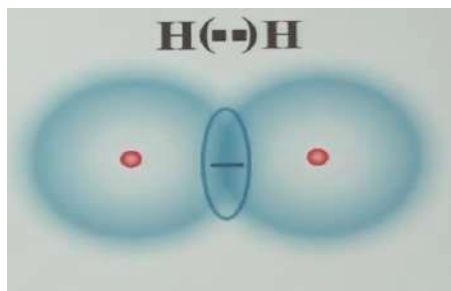


Рис. 2.1. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Считаем, что поведение электронов вокруг этих атомов примерно одинаково. В результате перекрывания этих функций получаем либо сумму, либо разность – так, получаем две орбитали связи – связывающую и разрыхляющую. Для каждой из них можно посчитать зависимость энергии орбитали от расстояния и увидеть, что есть некий минимум, соответствующий энергии связи.

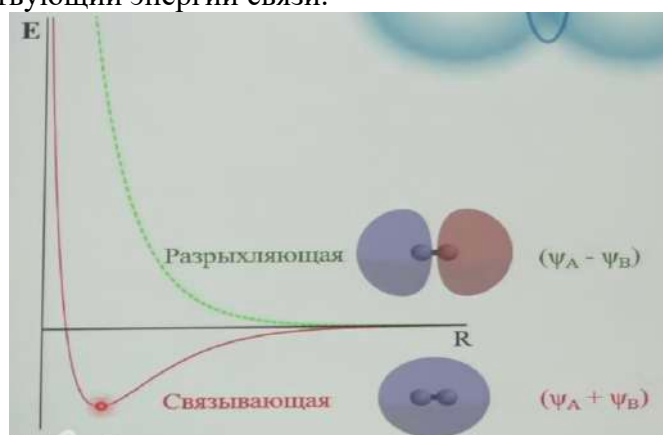


Рис. 2.2. Зависимость энергии орбитали от расстояния.

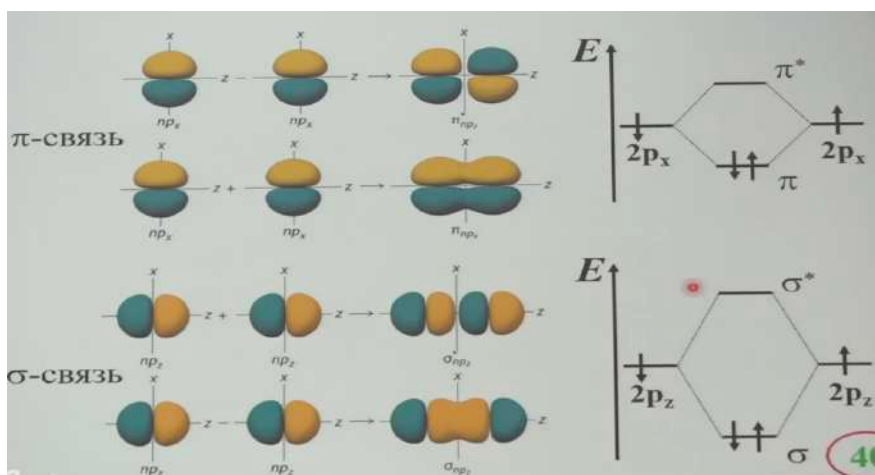


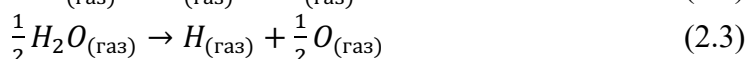
Рис. 2.3. Метод валентных связей для молекулы кислорода.

ММО – точный, но не наглядный подход. Взаимодействуют атомные орбитали:

- Подходящие по симметрии;
- Близкие по энергии;
- Количество АО = количеству МО;
- МО – линейная комбинация АО.

Характеристики связи

- Энергия связи – энергия, необходимая для разрыва 1 моль связей в газообразной молекуле.



- Энергия диссоциации – энергия связи в двухатомной молекуле.
- Длина связи – расстояние между центрами атомов. Чем короче связь, тем выше энергия.
- Дипольный момент молекулы – характеризует полярность связи. Равен произведению величины положительного заряда на расстояние между зарядами и направлен от отрицательного заряда к положительному.

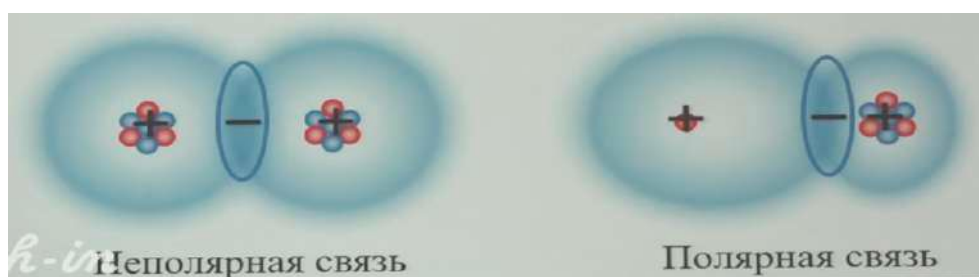


Рис. 2.4. Графическое изображение полярной и неполярной связи.

Свойства атома. Электроотрицательность

$$E_{AB} = E_A + E_B + E_K, \quad E_K \sim \delta^2 \quad (2.4)$$

Впервые электроотрицательность появилась из свойств молекул. Идея Полинга заключалась в следующем: если у нас образуется ковалентная полярная связь, то она должна быть прочнее ковалентной неполярной, потому что между положительным и отрицательным зарядами в молекуле есть дополнительное кулоновское взаимодействие, которое должно усиливать эту связь. Так, Полинг предложил следующую схему расчета перераспределения электронной плотности внутри молекулы:

$$\chi_A - \chi_B = \sqrt{E_{d_{AB}} - \frac{1}{2}E_{d_{AA}} - \frac{1}{2}E_{d_{BB}}}, \quad (2.5)$$

E_d – энергия диссоциации.

Позднее, при попытке реорганизовать шкалу электроотрицательности Малликен предложил использовать потенциал ионизации (I_A) и сродство к электрону (A_A):

$$\chi_A = 0,187(I_A + A_A) + 0,17 \quad (2.6)$$

Ионная связь. Структурные типы соединений с ионной связью

Так, у нас есть полярные и неполярные связи.

Молекула	Дипольный момент μ , Д
H_2	0
CO	0.11
HF	1.91
KF	7.3
CsI	10.2

Пока у нас ковалентная связь, мы можем «нарисовать» орбитали, написать, как они взаимодействуют и т. д. Но если посмотреть на кристаллическую структуру, то в ней вокруг одного атома фтора располагаются шесть атомов калия, а вокруг каждого калия располагается шесть атомов втора. У калия – один электрон и одна орбиталь, организовать ему «соседей» в рамках ковалентных связей довольно проблематично, поэтому нужна какая-то другая модель – модель ионных связей, когда мы говорим, что в узлах кристаллической решетки находятся не атомы, у которых перекрываются орбитали, а ионы, положительно и отрицательно заряженные. Раз там находятся ионы, то нам известны расстояния, и мы можем рассчитать для них энергии электростатического взаимодействия.

Особенностью соединений с ионной связью является наличие структурных типов. Структурные типы – расположение атомов в кристаллической решетке относительно друг друга.

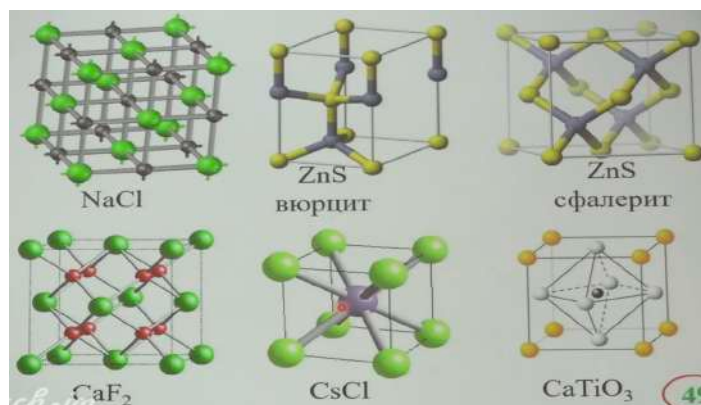


Рис. 2.5. Кристаллические решетки ионных соединений.

Поляризуемость и ковалентные кристаллы

Поляризуемость характеризует способность молекулы приобретать дипольный момент во внешнем электрическом поле. Дипольный момент:

$$\mu = \alpha * E, \quad (2.7)$$

где E – напряженность внешнего электрического поля, α – подгоночный коэффициент (поляризуемость). Если у нас образовалось несколько таких диполей, они могут взаимодействовать между собой.

$$E_{AB}^{disp} \approx -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{R^6} \quad (2.8)$$

С увеличением размера электронной оболочки поляризуемость возрастает. Из рис. 2.6 видно, что с увеличением размера температура кипения/плавления значительно возрастает.

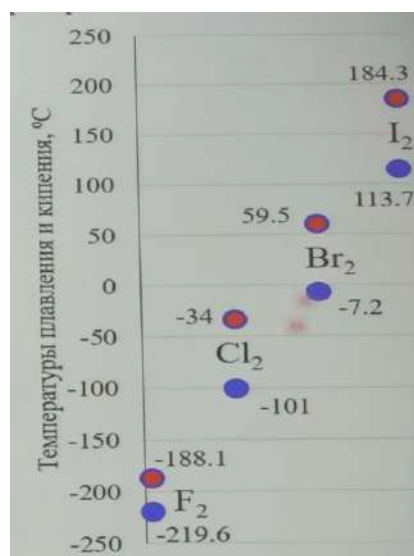


Рис. 2.6. Температуры кипения/плавления галогенов.

Так, за счет дипольных взаимодействий образуются дипольные кристаллы. Существуют кристаллы, внутри которых есть только ковалентные связи (алмаз).

Валентность, степень окисления, координационное число

Валентность – число ковалентных связей.



Рис. 2.7. Молекулы с разной валентностью.

Степень окисления – формальный заряд в модели ионной связи. Перераспределение происходит в соответствии с электроотрицательностями.

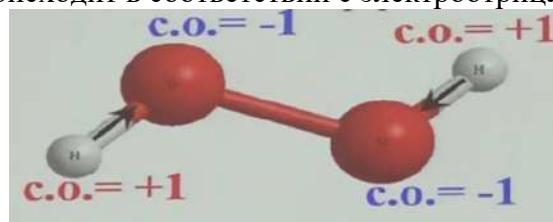


Рис. 2.8. Графический пример степеней окисления для H₂O₂.

Координационное число – число ближайших соседей.

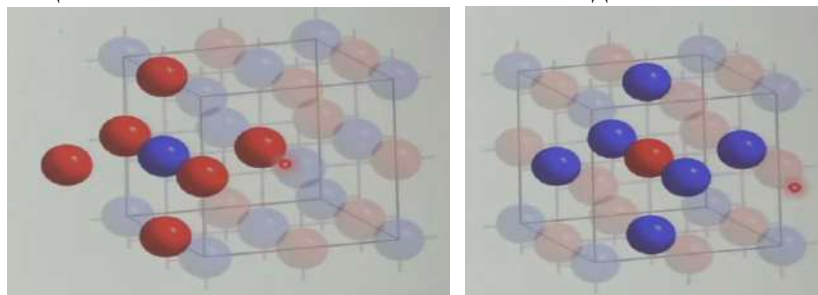


Рис. 2.9. Координационные числа для NaCl.

Типы химических связей

- Ковалентные;
- Ионные;
- Металлические;
- Ван-дер-Ваальса (межмолекулярные = постоянный или мгновенный диполь);
- Водородные (межмолекулярные).

Радиус атома – размерность в рамках той связи, которая действует в веществе. Есть один относительно «честный» радиус – орбитальный радиус (т. к. он относится к атому). С другой стороны, это не экспериментально определяемая величина, а максимум распределения электронной плотности для внешнего электрона.

- Орбитальный радиус

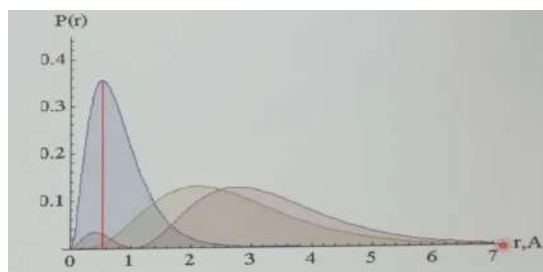


Рис. 2.10. Орбитальный радиус.

- Ковалентный радиус – половина расстояния между двумя атомами в молекуле, связанными ковалентными связями.

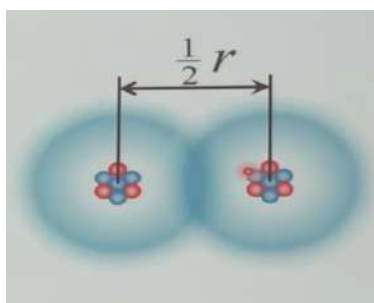


Рис. 2.11. Ковалентный радиус.

- Ионный радиус (для ионных соединений). Расстояние $M - X, \text{\AA}$:

X^-	NaX	AgX
F	2.32	2.46
Cl	2.82	2.78
Br	2.99	2.89

$$R(F) = 1,19\text{\AA} \Rightarrow R(Na) = 1,13\text{\AA}, R(Ag) = 1,27\text{\AA} \quad (2.9)$$

$$R(Cl) = 1,69\text{\AA}, \quad 1,51\text{\AA}$$

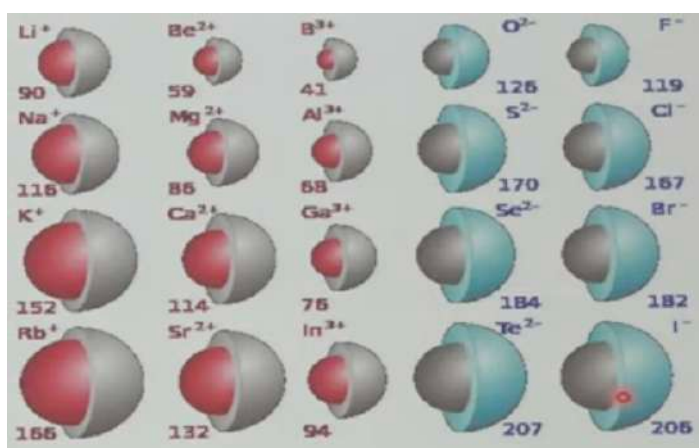


Рис. 2.12. Соотношение ионного радиуса с радиусом атома.

- Радиус Ван-Дер-Ваальса – половина расстояния между двумя молекулами, связанными Ван-Дер-Ваальсовыми связями.

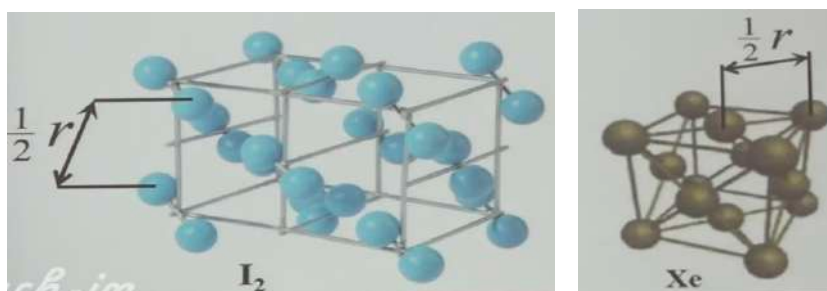


Рис. 2.13. Графическое изображение нахождения радиуса Ван-Дер-Ваальса.

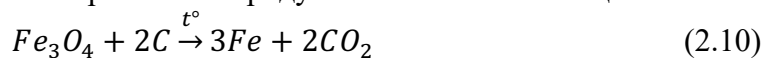
Твёрдые вещества

Твердые вещества могут быть:

- Кристаллические (полный порядок);
- Аморфные (полный беспорядок);

- Наноразмерные (порядок, но очень маленький).

Уравнения химических реакций отражает соотношения реагентов между собой, продукт, который образуется, и состав реагентов продуктов. Количество вещества:



$$v = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_M} \quad (2.11)$$

Число Авогадро:

$$N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ (1/моль)},$$

где M (г/моль) – молярная масса, V_M (л/моль) – молярный объем газа, N – число частиц, m (г) – масса, V (л) – объем газа.

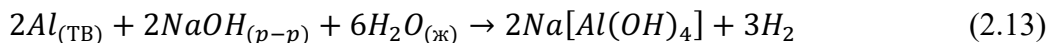
Типы и скорость химических реакций

Химические реакции бывают:

- Гомогенные (протекают в одной фазе – жидкой или газообразной):



- Гетерогенные:

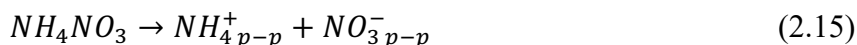


Также делятся на:

- Экзотермические (выделяется большое количество теплоты):



- Эндотермические (требуют подвода теплоты извне):



Следующий вид классификации – на:

- Каталитические:



- Не каталитические:



Еще один вид классификаций:

- Необратимые:



- Обратимые:



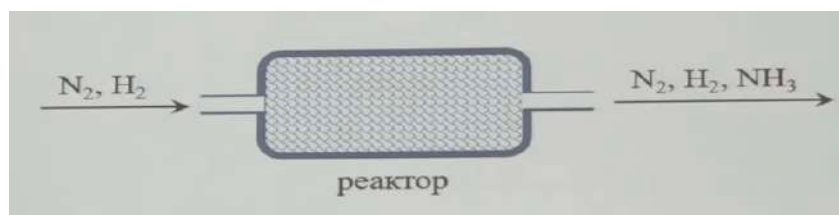
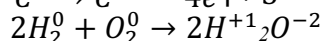
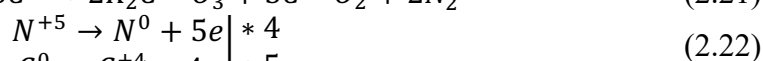
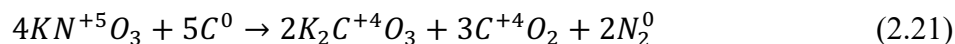


Рис. 2.14. Графическое изображение обратимой химической реакции.

$$K_p = \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{N}_2)p(\text{H}_2)^3} \quad (2.20)$$

K_p зависит от температуры. Химические реакции также бывают окислительно-восстановительные:



Термодинамику можно спрашивать на предмет того, возможен ли данный процесс, а кинетику – как быстро он пройдет. Так, кинетика – скорость химических реакций, она будет часто определять наши действия по отношению к тем или иным реакциям.

Лекция 3. Растворение веществ. Металлы и неметаллы.

Растворение ионных кристаллов

При растворении происходит сольватация (гидратация) частиц твердой фазы (рис. 3.1).

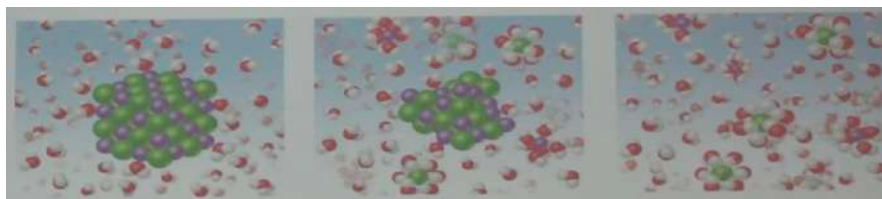


Рис. 3.1. Графическое изображение рассматриваемой реакции.

Если в узлах кристаллической решетки находятся ионы, молекулы воды представляют из себя диполи. Эти диполи взаимодействуют с положительно и отрицательно заряженными частицами, и между положительно заряженными частицами молекулы воды образуется какая-то энергия связи. Образование этих связей компенсирует разрыв тех связей, которые были в кристаллической решетке. В результате кристаллическая решетка переходит в отдельные ионы, которые как-то распределены в воде.

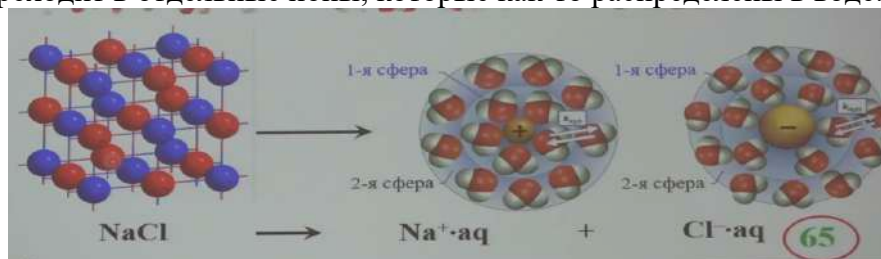


Рис. 3.2. Растворение ионных кристаллов.

Диссоциация: если рассматривать просто воду, то внутри нее существует система водородных связей, где есть отдельные молекулы воды, связанные водородными связями с другими молекулами воды. Так, на рис. 3.3 атом водорода связан с кислородом, но в какой-то момент времени может перейти к другому атому кислорода, расположенному по соседству. Когда его расстояние становится меньше определенного значения, мы можем говорить об образовании новой ковалентной связи. Так, в какой-то момент времени образуются положительно и отрицательно заряженные частицы.

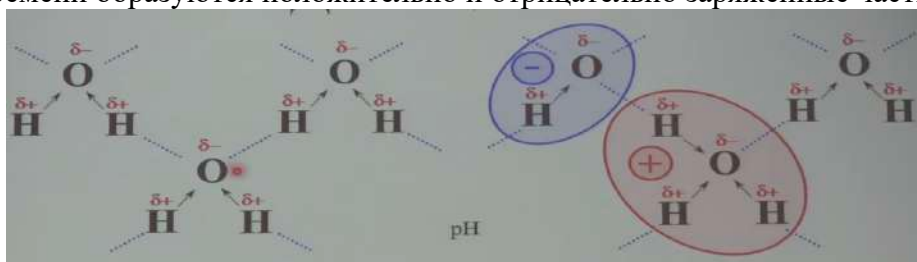


Рис. 3.3. Диссоциация.



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] * [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (3.2)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ и } [\text{OH}^-] - \text{концентрации (моль/л)} \quad (3.3)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л} \quad (3.4)$$

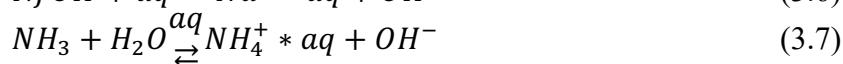
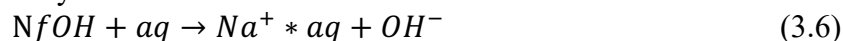
Характеристика кислотности среды:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 7 \quad (3.5)$$

$\text{pH} < 7$ – среда кислая

$pH > 7$ – щелочная среда

Основания: если мы хотим увеличить концентрацию pH^- , то можно добавить вещество, содержащее эти минусы:



$$K_w = [H_3O^+] * [OH^-] = 10^{-14} \quad (3.8)$$

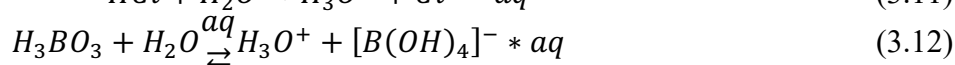
$$[H_3O^+] \neq [OH^-] \quad (3.9)$$

$$[OH^-] > 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] > 7 \quad (3.10)$$

Кислоты: аналогичным образом в водный раствор можно положить вещества, которые будут содержать протоны, например:



Константа по-прежнему не меняется и концентрации по-прежнему не равны между собой, но теперь

$$[OH^-] < 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg[H_3O^+] < 7$$

ИОНЫ	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
OH ⁻		P	P	P	—	P	M	M	H	H	H	H	H	H	—	H	H	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	P	P	P	P	P
F ⁻	P	P	P	P	P	M	H	H	Mv	M	P	P	H	P	Mv	M	H	Pv	H
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	M	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	H	—	H	P	—	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	H	Pv	Mv	Hv	H	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	M	M	M	H	M	H	—	H	—	Hv	M	—	—	—
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	H	M	P	P	P	P	P	H	P	—	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	—	—	H	—	—	H	—	—	—
SiO ₃ ²⁻	H	—	P	P	H	H	H	H	H	H	H	—	H	—	—	H	—	—	—
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

Рис. 3.4. Растворимость кислот, солей и оснований в воде (растворимые – >1 г на 100 г воды; нерастворимые – <0,1 г на 100 г воды; малорастворимые – от 0,1 до 1 г на 100 г воды).

Металлы и неметаллы

Металлы – группа химических элементов, в виде простых веществ при нормальных условиях, обладающих характерными металлическими свойствами.

Рис. 3.5. Металлы и неметаллы.

На рис. 3.6. белое олово обладает кристаллической структурой, характерной для металлов, в то время как серое олово имеет структуру алмаза.

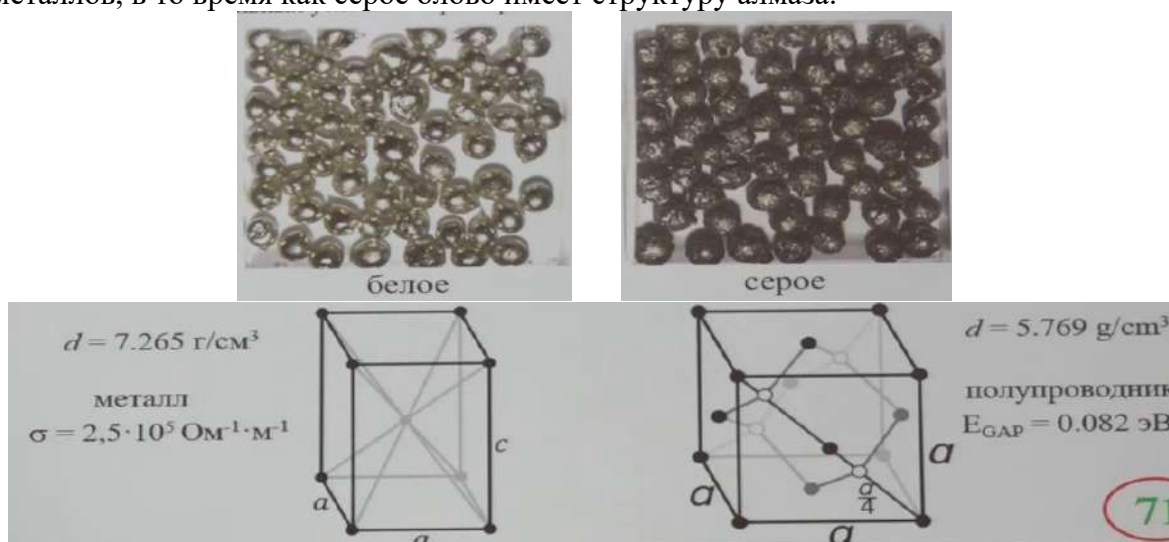


Рис. 3.6. Олово и его кристаллические структуры.

Щелочные металлы и галогены

Рис. 3.7. Щелочные металлы и галогены

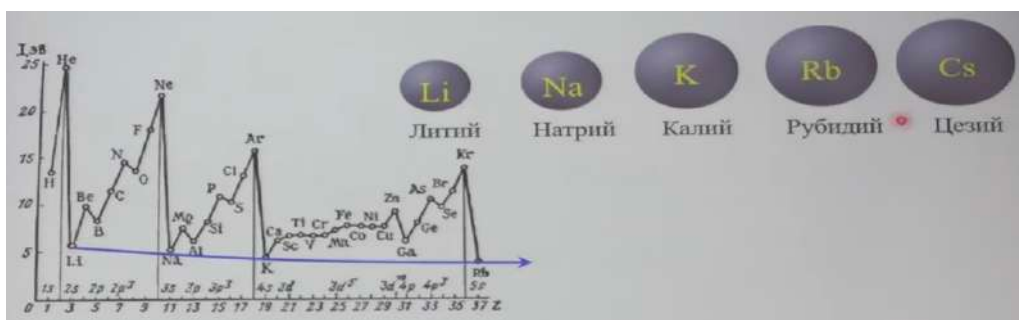
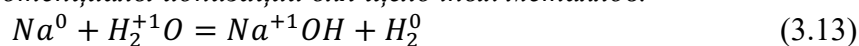
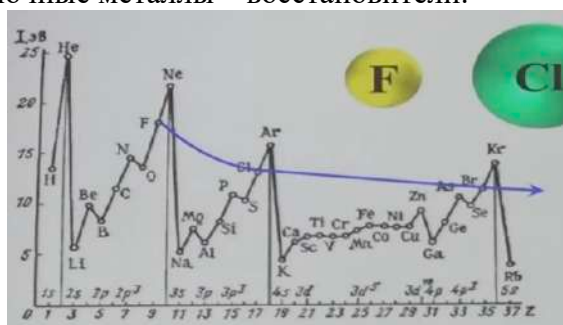


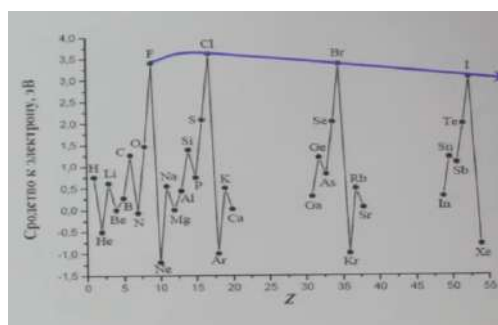
Рис. 3.8. Потенциалы ионизации для щелочных металлов.



Щелочные металлы – восстановители.

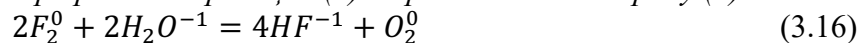


а



б

Рис. 3.9. Галогены: графики поляризации (а) и сродства к электрону (б).



Галогены – окислители. Электронная конфигурация: ns^2np^5 .

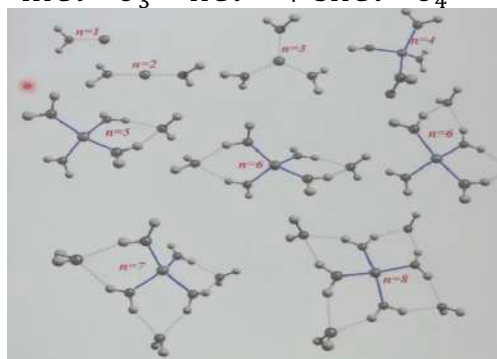
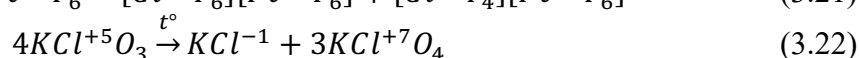
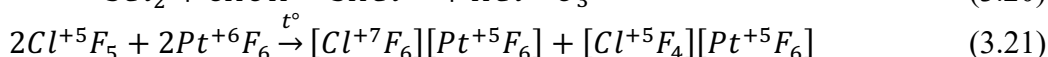
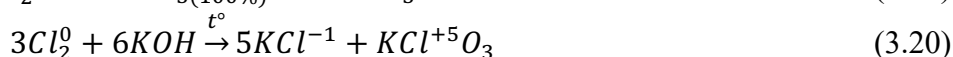
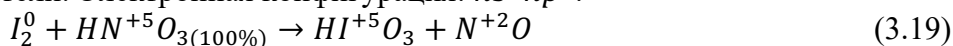


Рис. 3.10. Кластерное приближение для $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n$

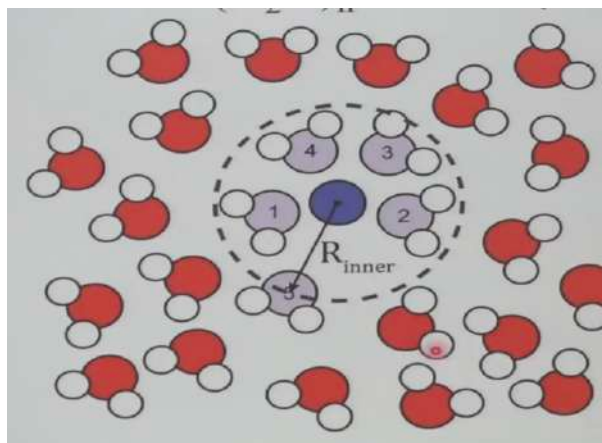


Рис. 3.11. Взаимодействие катионов металлов с водой.

Фторид-ионы в воде

Примерно в 2000 г. в результате кластерного приближения выяснили, что наименьшей энергией обладают частицы следующего строения (рис. 3.12, красная рамка).

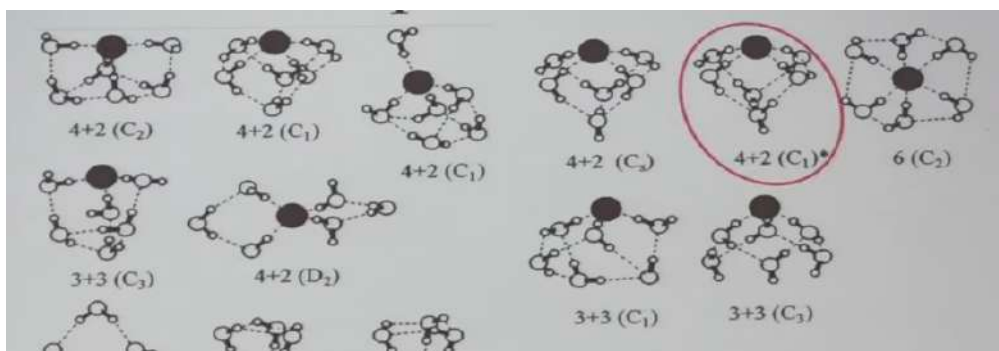


Рис. 3.12. Фторид-ионы в воде.

Энергия связи между молекулами воды и фторид-ионами меньше, чем в случае с литием. Причины этому две: расстояние и заряд.

Энтальпия гидратации — количество теплоты, которое выделяется при образовании бесконечно разбавленного раствора из газовой фазы.

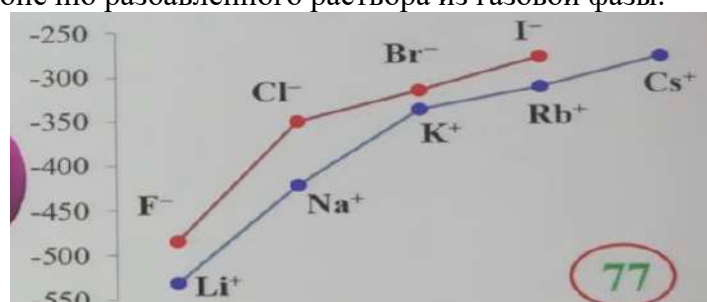


Рис. 3.13. Энтальпия гидратации, кДж/мол.

Сдвинемся немного правее по таблице Менделеева и рассмотрим s-элементы. Увеличение заряда еще сильнее увеличивает энергию взаимодействия.

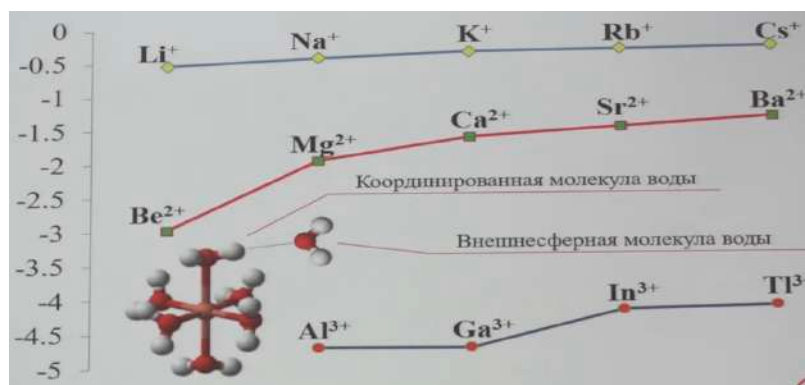
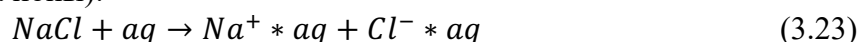


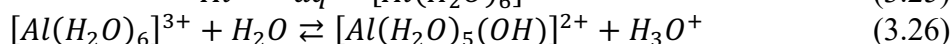
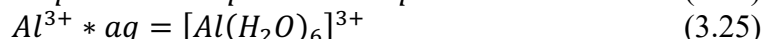
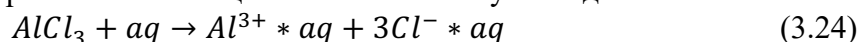
Рис. 3.14. Энтальпия гидратации, МДж/моль.

Гидролиз

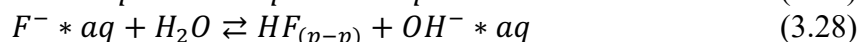
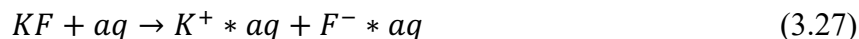
При растворении веществ в воде в первую очередь происходит диссоциация (вещества распадаются на ионы):



Далее все зависит от того, насколько эти ионы взаимодействуют с молекулами воды, окружающими их. Если взаимодействие между катионами и молекулами воды слабое, то это мало влияет на энергию связи, но если энергия связи большая, то во внутренней координационной сфере протон может отщепляться от молекулы воды.



То же самое происходит с анионами:

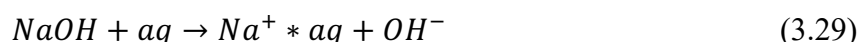


$$E_{CB}(HF) = 570 \text{ кДж/моль}$$

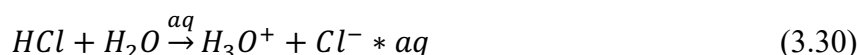
$$E_{CB}(CO) = 1070 \text{ кДж/моль} \text{ — самая прочная химическая связь}$$

Кислотно-основные свойства

Основание:

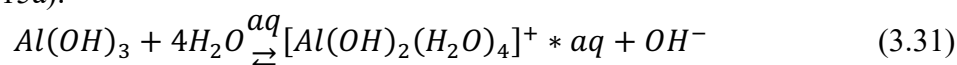


Кислота:



Амфолит:

Основание (рис. 3.15а):



Кислота (рис. 3.15б):

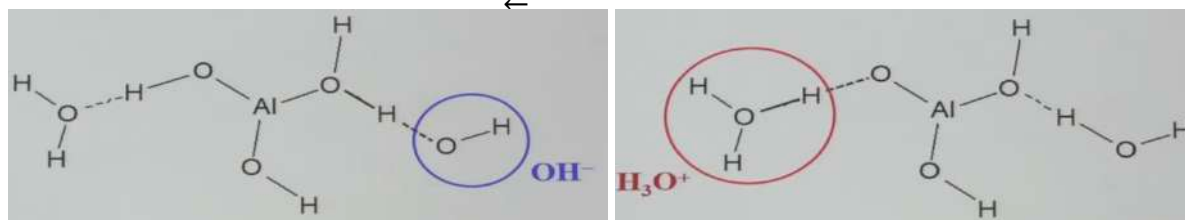
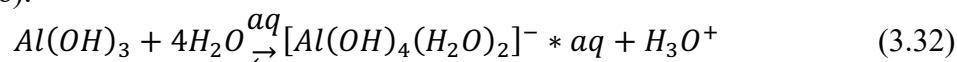


Рис. 3.15. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Гидролиз. Олигомеризация и реальные ионы в растворе

Когда мы пишем гидролиз, то предполагаем, что никаких других частиц, содержащих алюминий, вокруг той, про которую мы пишем, не существует (считаем раствор идеальным). В реальном растворе частицы, содержащие алюминий, могут взаимодействовать друг с другом и объединяться в более сложные частицы, содержащие несколько атомов алюминия (рис. 3. 16).

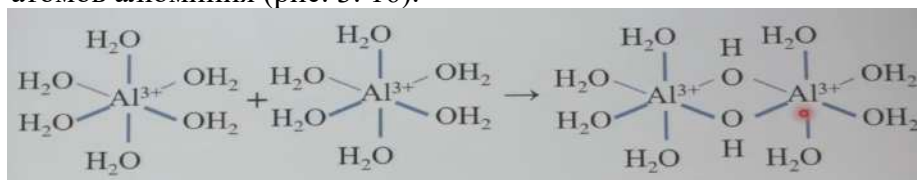


Рис. 3.16. Графическое изображение рассматриваемого случая.

В пределе, когда их собирается слишком много, выпадает осадок. Если мы видим осадок, – это значит, что процесс олигометризации (объединения в большие группы) привел к полимеризации (образованию больших цепочек или больших частиц).

Полиалюминаты. При $pH = 3,37$ в водном $0,1\text{ M}$ растворе $AlCl_3$ существуют моно и полиядерные комплексы от Al_1 до Al_{32} .

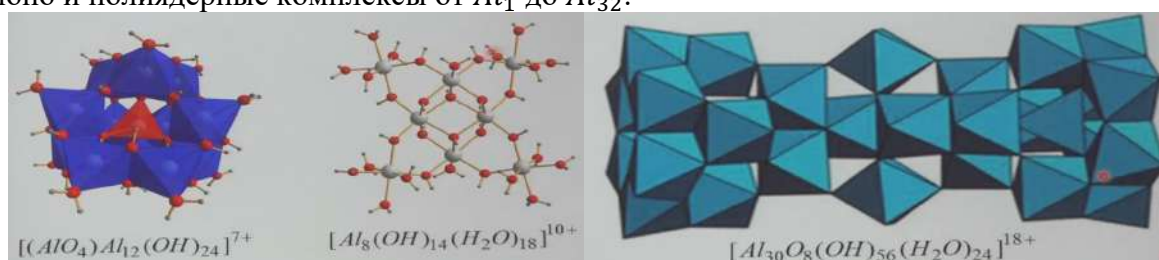


Рис. 3.17. Примеры полиалюминатов.

d-переходные металлы

- Все d-элементы – металлы;
- Ионизация d-элементов происходит с отрывом, в первую очередь, s-электронов;
- В образовании химической связи всегда принимают участие d-орбитали;
- Для химии d-металлов характерно образование координационных (комплексных) соединений.

3d	Sc Скандий	Ti Титан	V Ванадий	Cr Хром	Mn Марганец	Fe Железо	Co Кобальт	Ni Никель	Cu Медь	Zn Цинк
4d	Y Иттрий	Zr Цирконий	Nb Ниобий	Mo Молибден	Tc Технеций	Ru Рутений	Rh Родий	Pd Палладий	Ag Серебро	Cd Кадмий
5d	La Лантан	Hf Гафний	Ta Тантал	W Вольфрам	Re Рений	Os Осмий	Ir Иридий	Pt Платина	Au Золото	Hg Ртуть
	Ac Актиний	Rf Резерфордий	Db Дубний	Sg Сегордий	Bh Борий	Hs Хасмий	Mt Миттерний	Ds Дармштадтий	Rg Рентгений	Cn Копернит

Рис.3.18. d-переходные металлы.

Температура плавления металлов и окисление

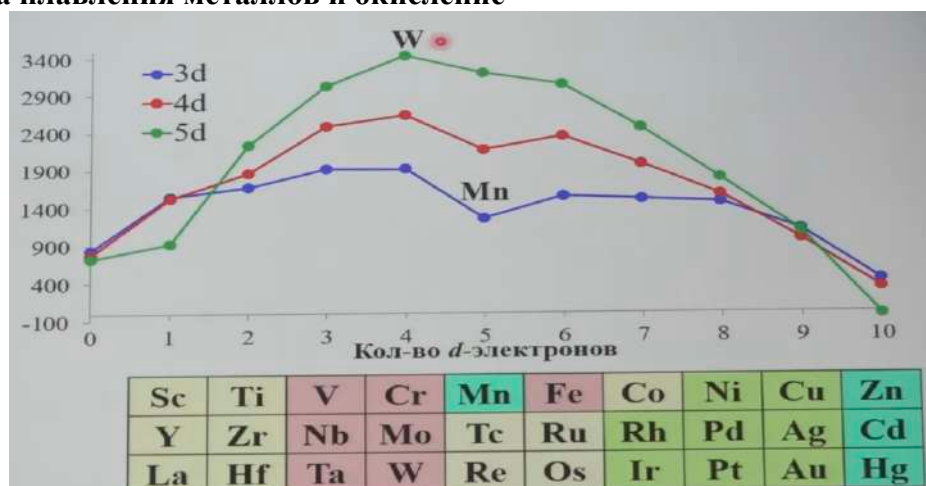


Рис. 3.19. Температуры плавления металлов.

d-электроны оказывают сильное влияние на свойства элементов. На рис. 3.19 видно, что температуры плавления металлов растут. Это связано с тем, что в связях металл-металл есть некая доля ковалентной связи.

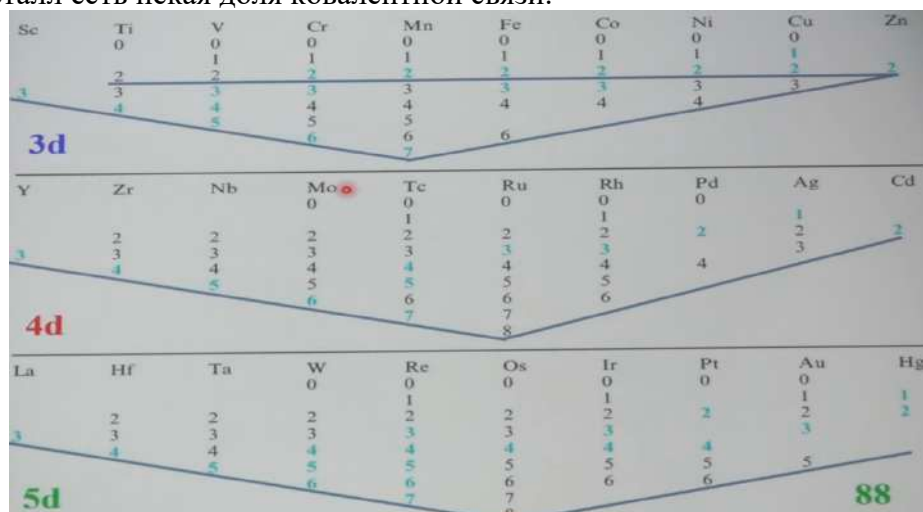


Рис. 3.20. Доступные степени окисления.

Координационные соединения

Для d-металлов характерно образование координационных соединений. Среди указанных ниже все, что находится в квадратных скобках, относится к внутренней сфере. Остальное – к внешней.

- $CrCl_3$ – фиолетовый;
- $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ – темно-зеленый;
- $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$ – светло-зеленый;
- $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ – серо-голубой (фиолетовый).

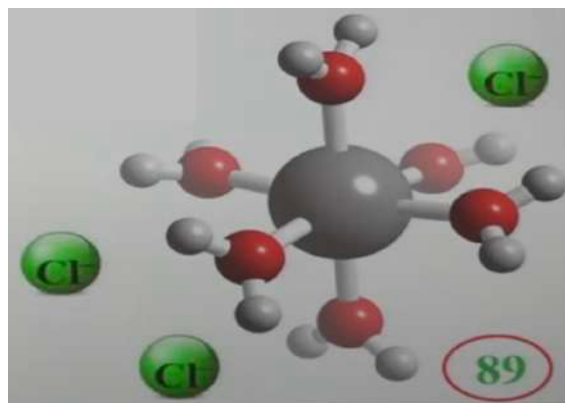


Рис. 3.21. Металл: внутри внутренней серой сферы – центральный атом; красные ионы/молекулы, приделанные к центральному атому – лиганды; зеленые Cl – противоионы.

Теория кристаллического поля (ТКП)

Для описания строения и некоторых свойств координационных используется теория кристаллического поля. Суть теории заключается в том, что центральный атом рассматривается как квантово-механическое описание, а лиганды представляются в виде точечных зарядов или диполей.

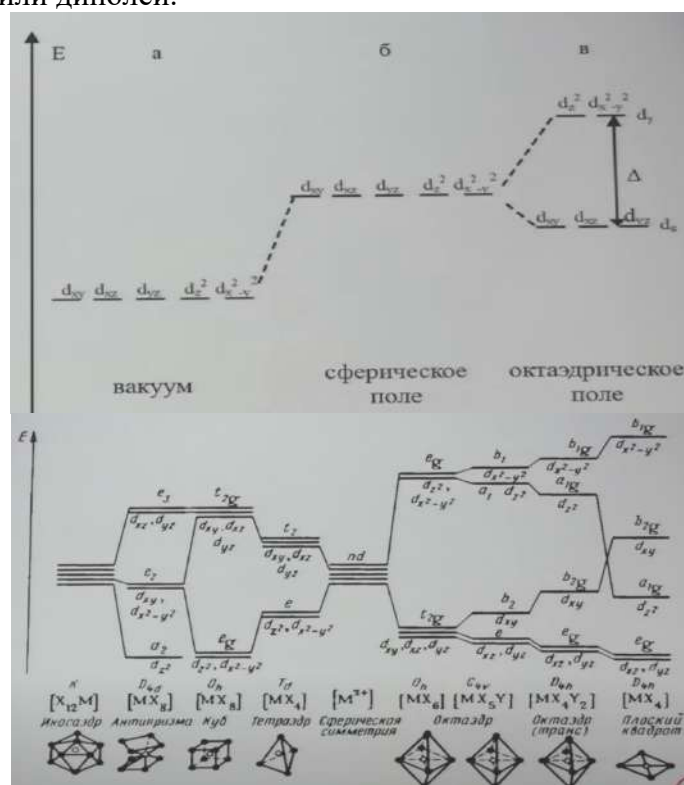
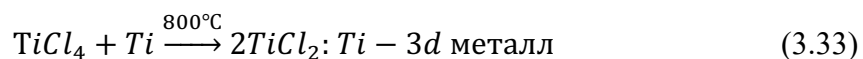
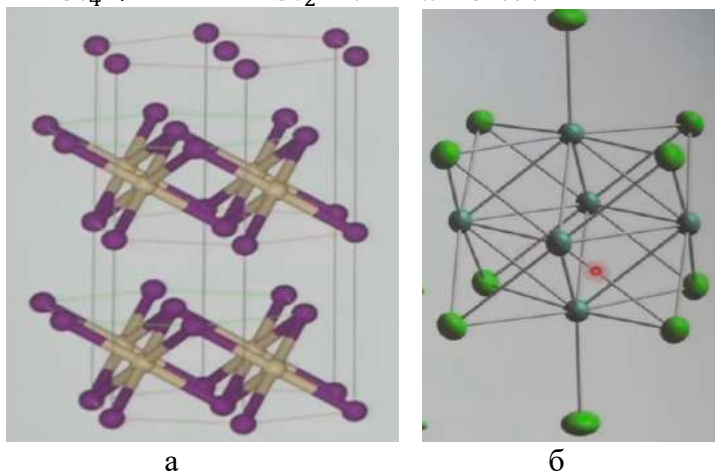
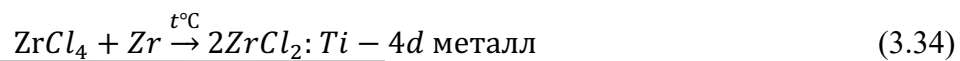


Рис. 3.22. Диаграмма расщепления d-орбиталей в поле лигандов.

С точки зрения симметрии можно расписать расщепление орбитали для любой геометрии – это удобно для предсказания оптических свойств

Кластерные соединения





a б

Рис. 3.23. $TiCl_2$ (а) и $[\{Zr_6Cl_8\}Cl_2]$ (б).

Лекция 4. Методы синтеза веществ и материалов

Высокотемпературный синтез

Типы реакций при высокотемпературном синтезе:

- Твердофазные реакции (два или несколько компонентов являются твердыми. При их взаимодействии также образуется твердый продукт);
- Процессы между твердыми и газообразными реагентами;
- Реакции синтеза горения (реакция, протекающая при высокой температуре, образуемой за счет той реакции, которая протекает);
- Электровосстановление в расплавах;
- Рост кристаллов;
- Варка стекла.

Твердофазные реакции

Рассмотрим твердофазные реакции на следующей модельной системе взаимодействия оксидов магния и алюминия с образованием альмината магния:



В природе альминат магния загрязнен ионами других металлов, в результате кристаллы приобретают окраску.



Рис. 4.1. Модельная система рассматриваемой реакции.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \quad (4.2)$$

$$x^2 = k't \quad (4.3)$$

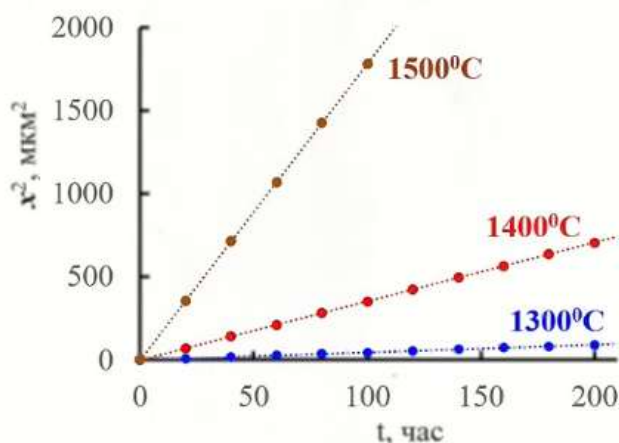
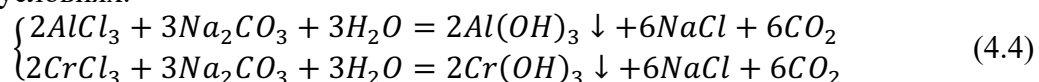


Рис. 4.2. Зависимости квадрата толщины от времени реакции.

Из рис. 4.2 видно, что полнота протекания будет значительно зависеть от температуры проведения процесса. Еще одним важным параметром является площадь поверхности раздела: чем она больше, тем больше альмината магния образуется в единицу времени. Для того чтобы при фиксированной массе или фиксированном количестве оксидов алюминия и магния увеличить скорость реакции, необходимо увеличить площадь контакта. Этого можно добиться за счет изменения размеров частиц.

Гомогенизация

В настоящее время для гомогенизации можно использовать шаровую мельницу (механический помол), лиофильную или распылительную сушку (перевод изначально гомогенного распределения) компонентов в растворе в твердую фазу). Еще одним способом гомогенизации является соосаждение – одновременное осаждение осадков при одинаковых условиях.



Другой пример соосаждения – образование оксалатов цинка:

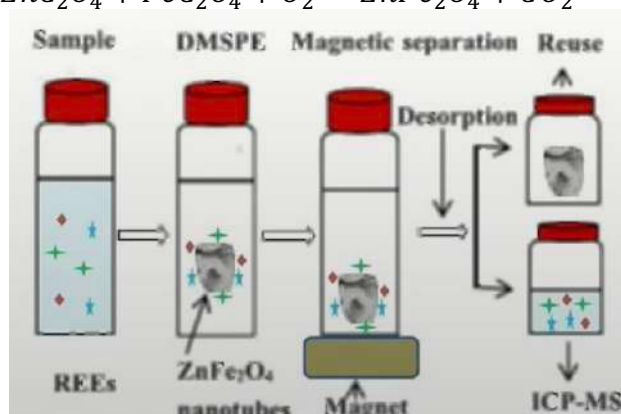
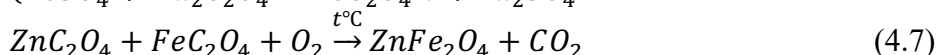
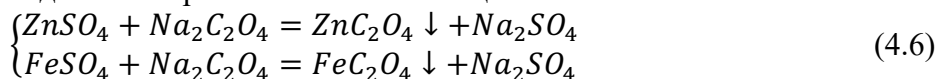


Рис. 4.3. Практическое применение феррита цинка.

Золь-гель технология: на первой стадии образуется коллоидный раствор (мелкие частицы настолько малые, что не осаждаются из водного раствора в виде компактного осадка, а присутствуют в нем в виде раствора).

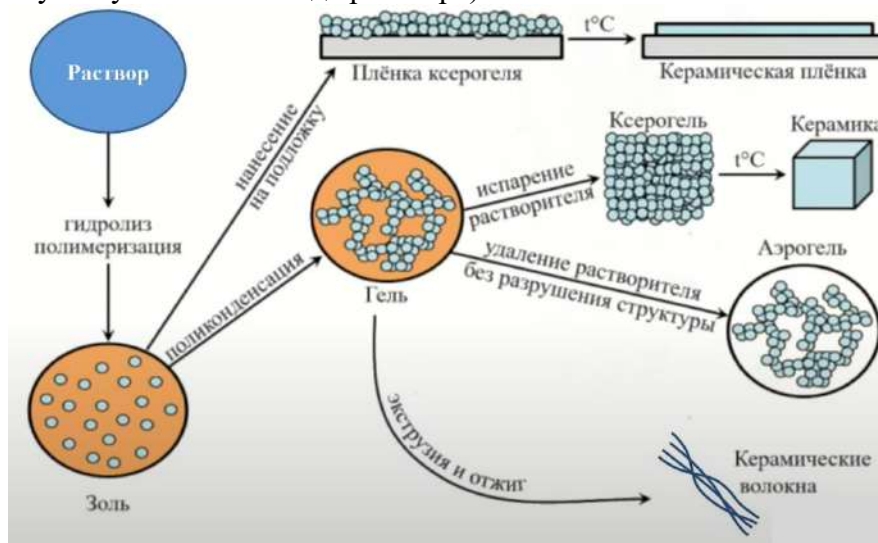


Рис.4.4. Золь-гель технология.

Далее в результате поликонденсации (слипания частичек между собой) коллоидный раствор может перейти в гель (структура, которая имеет форму, но при этом легко может быть разрушена).



Рис. 4.5. Истинный и коллоидный раствор.

Подавляющую часть объема в геле занимает растворитель, а частицы лишь создают некую сетку, внутри которой растворитель удерживается.

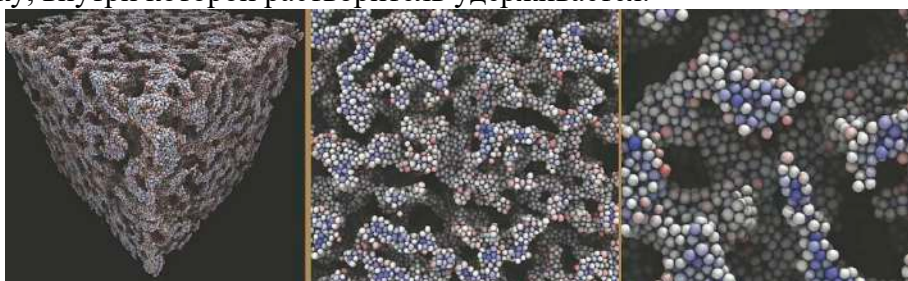


Рис. 4.6. Модельная структура слипания частиц коллоидного раствора с образованием ажурной структуры с каналами, заполняемыми растворителем.

Если каким-то образом осадить золь на подложку, то получится пленка ксерогеля. Если попытаться выпарить из геля растворитель, то произойдет схлопывание ажурной структуры, а пористость сохранится. При термическом обжиге либо пленки, либо ксерогеля образуются либо керамика, либо керамическая пленка. Также можно удалить весь растворитель без разрушения структуры и получить аэрогель.

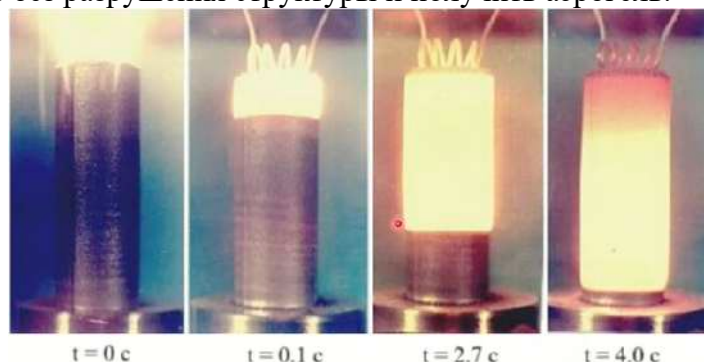
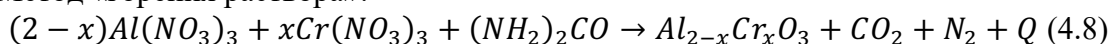


Рис.4.7. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез – реакция, в ходе которой выделяется большое количество теплоты. Таким образом можно получать МАХ-фазы – слоистые структуры, в которых чередуются слои.

Метод «горения раствора»:



Электровосстановление в расплавах

Электролиз Al_2O_3 в расплаве Na_3AlF_6 при 950-970°C на графитовых электродах. Основной катодный процесс:



Основной анодный процесс:



Химические реакции:



На 1 т Al расходуется 500 кг графита 20: себестоимости Al .

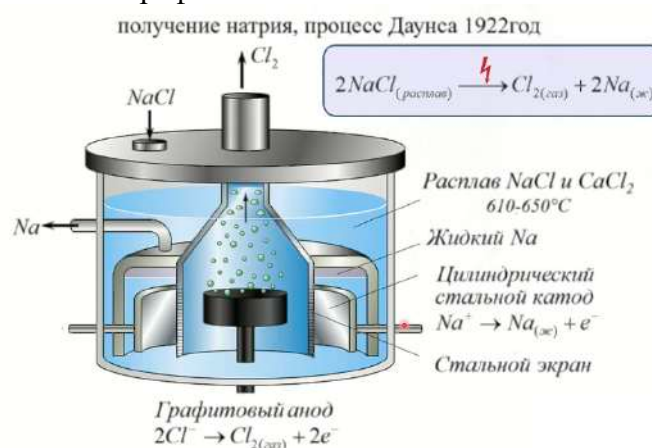


Рис. 4.8. Электровосстановление в расплавах: получение натрия, процесс Даунса 1922

г.

Рост кристаллов из расплава

Рассмотрим суть метода: в тигле при высокой температуре присутствует расплав оксида алюминия. В расплав опускается затравка (кристалл, имеющий требуемый состав), далее на этом кристалле начинает расти новый кристалл из расплава. В зависимости от скорости вытягивания регулируется диаметр кристалла.



Рис. 4.9. Метод Чохральского.

Еще один метод – метод Вернейля, для его применения тигель не требуется. В этом случае расплав распыляется через горелку, а кристаллизация происходит на поверхности монокристалла. Этот метод крайне чувствителен к внешним условиям.

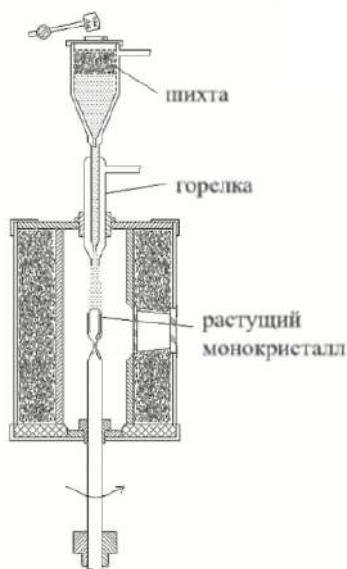


Рис. 4.10. Метод Вернейля.

Следующий метод получения кристаллов – зонная плавка. Она может использоваться как для получения кристаллов, так и для очистки монокристаллов от примесей, что важно для полупроводниковой техники. Метод заключается в следующем: заготовка (монокристалл, содержащий примеси, или поликристаллический образец цилиндрической формы) протягивается через печку (либо печка движется вдоль кристалла), часть кристалла плавится. Область расплава движется вдоль кристалла – в результате нижней ее части происходит кристаллизация.

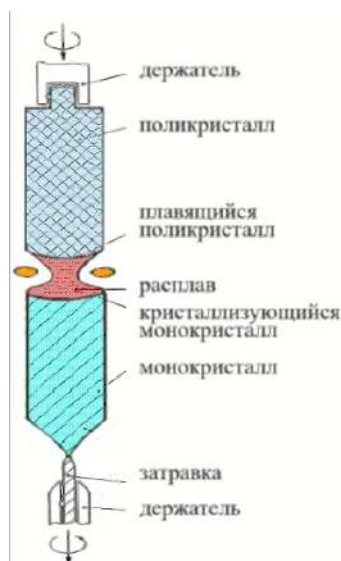


Рис. 4.11. Зонная плавка.

Сольвотермальный синтез

Сольвотермальный синтез – синтез из раствора. Его температура ниже, чем у синтеза из расплава. Тем не менее, этот синтез относится к высокотемпературным, т. к. требуемая температура выше температуры кипения растворителя. Этого можно добиться за счет увеличения давления.

Сольвотермальный синтез предполагает равновесие между твердой фазой и раствором.

$$A_{\text{газ}} \rightleftharpoons A_{\text{р-р}}, \Delta S > 0 \quad (4.13)$$

С ростом температуры растворимость возрастает, с понижением – уменьшается.

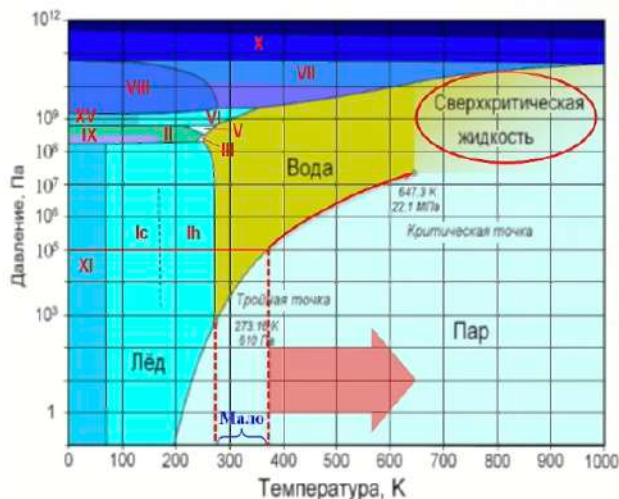
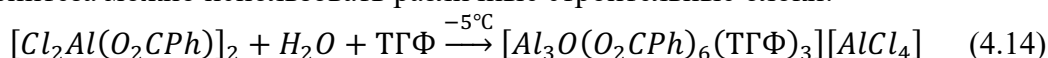


Рис. 4.12. Фазовая диаграмма воды.

Добавление в воду различных веществ приводит к тому, что точка перехода в сверхкритическое состояние может двигаться в сторону увеличения температур. Рассматриваемый синтез может использоваться для синтеза из нескольких компонентов, перекристаллизации и ионного обмена.

Для синтеза можно использовать различные строительные блоки:



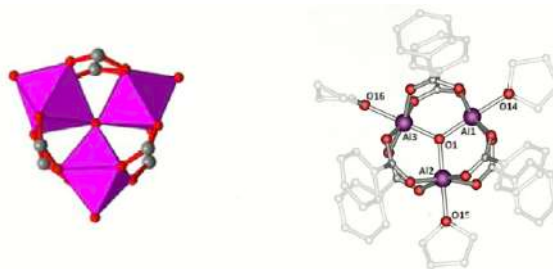


Рис. 4.13. Пример строительного блока.

Из структурных блоков можно комбинировать различные ажурные структуры.

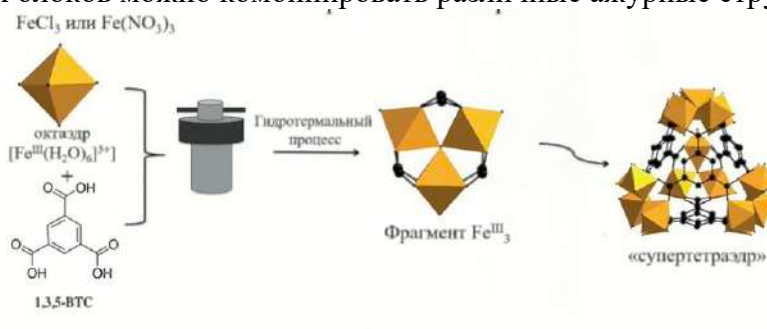


Рис. 4.14. Ажурные структуры.

Вариабельность этой системы достаточно высокая:

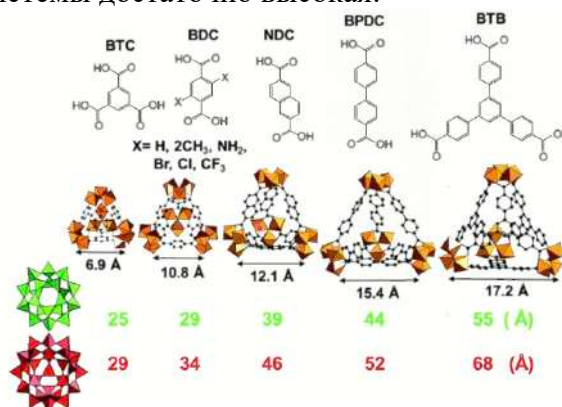


Рис. 4.15. Металлорганические каркасы.

Помимо крупных монокристаллов синтез позволяет получать и наноматериалы.



Рис. 4.16. Наноматериалы, получаемые в результате сольвотермального синтеза.

Рост кристаллов

Образование кристалла из раствора, расплава или газовой фазы не происходит единомоментно. Для того чтобы кристалл образовался, необходимо, чтобы достаточно много атомов соединились вместе. Только после этого их объединение станет термодинамически выгодным (по сравнению с исходным раствором).

Если кристалл динамически стабилен относительно раствора, то это означает, что внутри объема образуются более выгодные связи, чем в растворе, газе, жидкости.

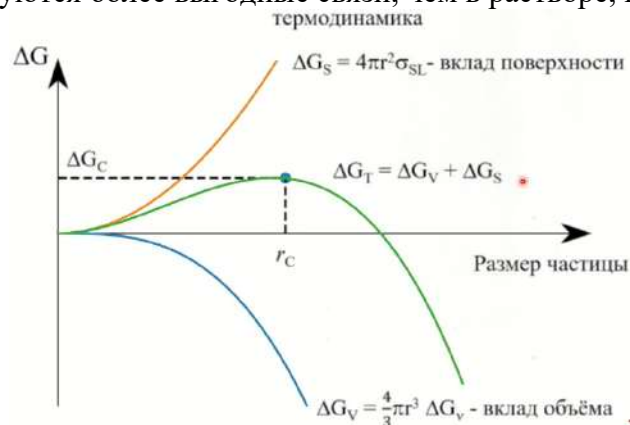


Рис. 4.17. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Зародышеобразование (при кристаллизации жидкости):

$$I_{\text{гом}} = \frac{16\pi n D_0}{a^4} \left(\frac{\sigma_{SL} T_e}{d_s k \Delta T} \right)^2 \exp \left[- \frac{E_D + \left(\frac{16}{3} \right) \pi \sigma_{SL}^3 \left(\frac{T_e}{d_s k \Delta T} \right)^2}{k_B T} \right] \quad (4.15)$$



Рис. 4.18. Скорости зародышеобразования и роста кристалла в зависимости от пересыщения.

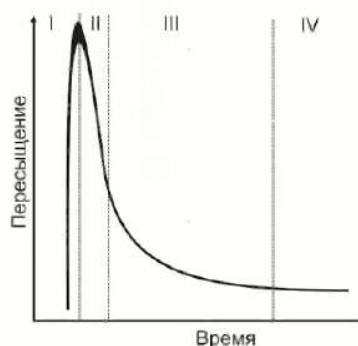


Рис. 4.19. Рост кристаллов во времени: охлаждение (I), зародышеобразование (II), рост кристаллов при не слишком высоком пересыщении (III).

Синтез при высоком давлении

Для того чтобы что-то сильно сжать, необходимо приложить достаточно большие усилия на небольшую площадь. Если взять два конуса и приложить на большую часть этого конуса сравнительно небольшое усилие, то на маленькой площади это усилие будет значительным. Для того чтобы материал, из которого сделаны конусы, выдерживал такое давление, необходимо, чтобы он был достаточно прочным. Для этого используют алмазные наковальни.

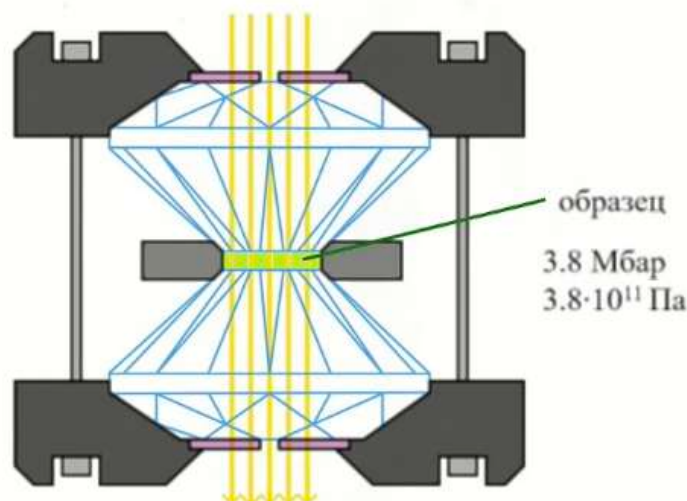


Рис. 4.20. Алмазная наковальня.

Еще одна особенность высокого давления заключается в том, что металл при таком давлении приобретает нехарактерные для себя свойства.

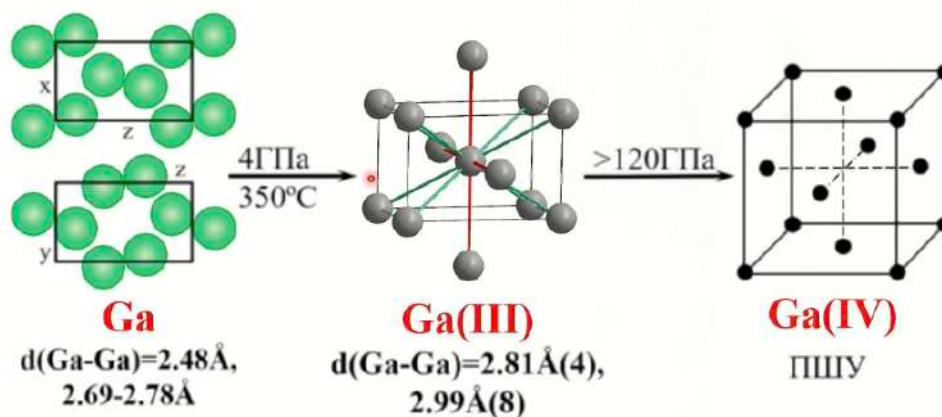


Рис. 4.21. Фазы галлия высокого давления.

При высоком давлении синтез происходит значительно быстрее, чем при атмосферном.

Тонкие пленки

Иногда вместо большого количества вещества требуется получить тонкую пленку, нанесенную на подложку. Это можно сделать при помощи осаждения из газовой фазы (химического или физического) и осаждения из раствора. При химическом осаждении из газовой фазы вблизи подложки происходит прекурсора (прекурсоры – летучие вещества).

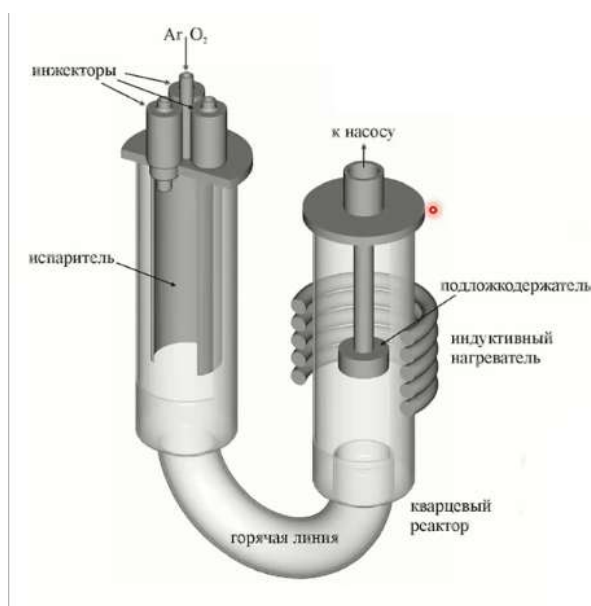


Рис. 4.22. Химическое осаждение из газовой фазы.

Процесс осаждения пленки из раствора состоит из нанесения, высушивания и термической обработки.

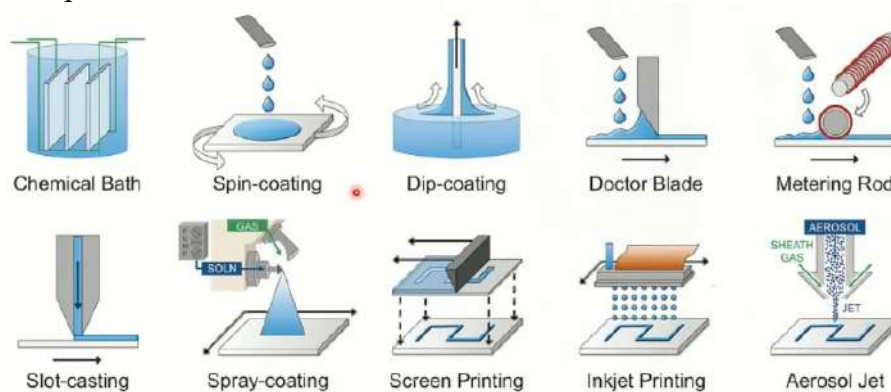


Рис. 4.23. Технологии осаждения пленок из раствора.

Лекция 5. Материалы

Материалы и вещества

Вещества характеризуются составом, структурой, свойствами (химическими и физическими). У материала, помимо этого, также есть свойства, связанные с его практическим применением, а также текстура и микроструктура.

Материалы – вещества или смеси, из которых изготавливается продукция. Отличие металла от полупроводника заключается в том, что у первого с ростом температуры сопротивление растет, а у последнего – падает (у полупроводников с ростом температуры увеличивается заселенность зон проводимости, поэтому количество носителей заряда в зоне проводимости увеличивается, а сопротивление падает).

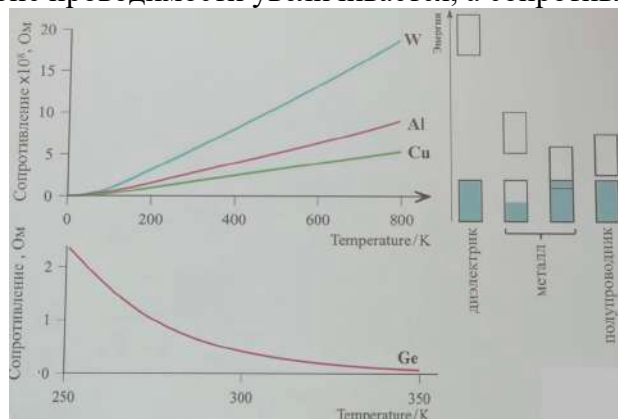


Рис. 5.1. Электропроводность.

Проводящие материалы. High-k диэлектрики

High-k диэлектрики – диэлектрики, энергетическая проникаемость которых больше, чем у SiO_2 . Емкость затвора транзистора (чем выше, тем лучше):

$$C = \frac{\kappa \epsilon_0 S}{d} \quad (5.1)$$

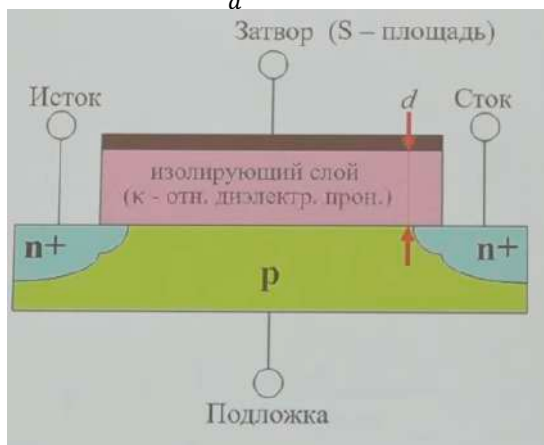


Рис. 5.2. Схема полевого транзистора с изолированным затвором.

Миниатюризация $\Rightarrow S \downarrow, d \downarrow$, но $d > 3$ нм. Нужен материал с высокой относительной диэлектрической проницаемостью (κ)!

Проводящие материалы – требования:

- Высокая диэлектрическая проницаемость (>20);
- Ширина запрещенной зоны ($E_g > 5$ эВ);

- Термодинамическая и кинетическая стабильность интерфейса с подложкой;
- Совместимость с текущим технологическим процессом;
- Низкая плотность объемных электрически активных дефектов.

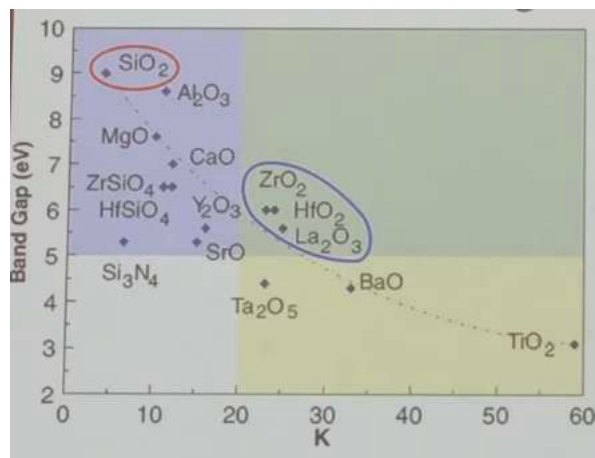


Рис. 5.3. Материалы, отвечающие всем требованиям (в синем овале).

Химические задачи:

- Альтернативы HfO_2 ;
- Оптимизация условий синтеза для формирования структуры.

Топологические изоляторы: внутри изолятора находится диэлектрик, на поверхности – металл.

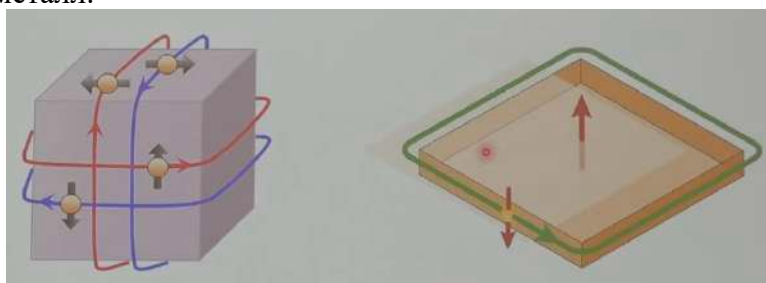


Рис. 5.4. Проводящие материалы: трехмерные и двумерные (пленка).

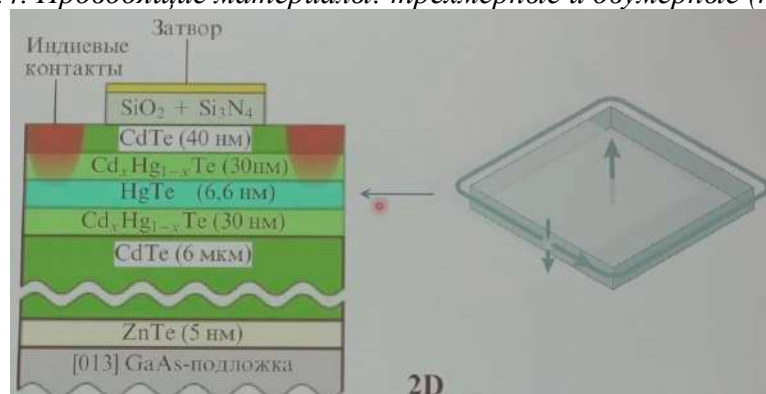


Рис. 5.5. Двумерный топологический изолятор.

Эпитаксия – срастание двух кристаллических структур.

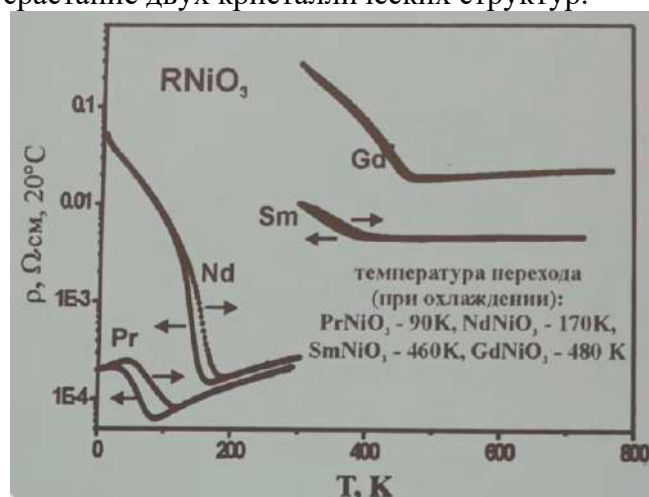


Рис. 5.6. Эпитаксиальная стабилизация.

На рис. 5.6. приведены температуры перехода металл-диэлектрик для тонких пленок толщиной порядка 100 нм, а ниже – температуры перехода для компактных материалов в индивидуальном виде (индивидуальных соединениях):

$PrNiO_3$ – 135K

$NdNiO_3$ – 200K

$SmNiO_3$ – 400K

$GdNiO_3$ – 560K

Материалы фотовольтаики

Фотовольтаика – процесс появления разности потенциалов под воздействием света.

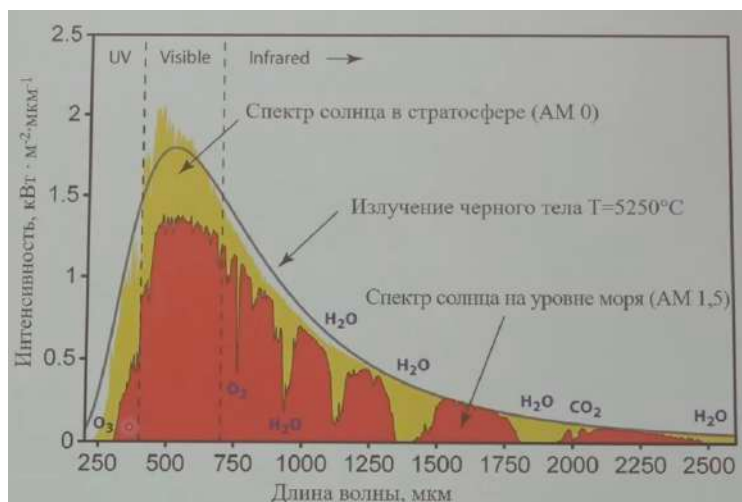


Рис. 5.7. Спектр солнечного излучения.

Основным материалом для современных коммерческих фотоэлектрических преобразователей солнечных элементов остается кремний.

Полупроводники:

- Поликристаллический кремний: ~60%;
- Монокристаллический кремний: ~30%;

- Остальное: ~10%.

Суть полупроводникового солнечного элемента заключается в следующем: на полупроводник попадает свет и происходит разделение зарядов. Далее эти заряды через нагрузку возвращаются на свои места.



Рис. 5.8. Суть полупроводникового солнечного элемента.

Солнечные элементы

Солнечные элементы еще дороже угля, поэтому необходимо экономить. Сделать это можно за счет уменьшения толщины слоя.



Рис. 5.9. Графическое изображение рассматриваемого процесса.

Например, вместо высококачественного дорогого монокристаллического кремния можно взять более дешевый и эпитаксиально (осаждаемый слой повторяет кристаллическую структуру слоя под ним) вырастить на нем пленку кремния (рис. 5.9).



Рис. 5.10. Графическое изображение рассматриваемого процесса.

Еще один способ – с использованием аморфного кремния (рис. 5.10). Прозрачность кристаллического кремния значительно выше аморфного, следовательно, аморфный кремний лучше поглощает свет. Так, фотоны будут поглощаться в более

тонком слое. Чем меньше слой, в котором поглощаются фотоны, тем меньше материала будет израсходовано на производство солнечного элемента.

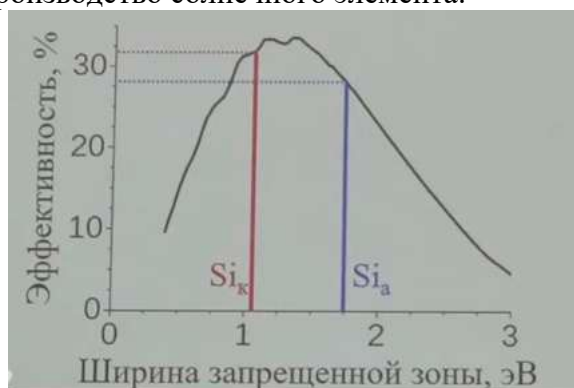


Рис. 5.11. График максимальной теоретической эффективности, которая может быть достигнута на полупроводниковом устройстве в зависимости от ширины запрещенной зоны.

Ячейка Гретцеля – фотоэлектрохимическая ячейка с оксидными полупроводниками, обладающими широкой запрещенной зоной.

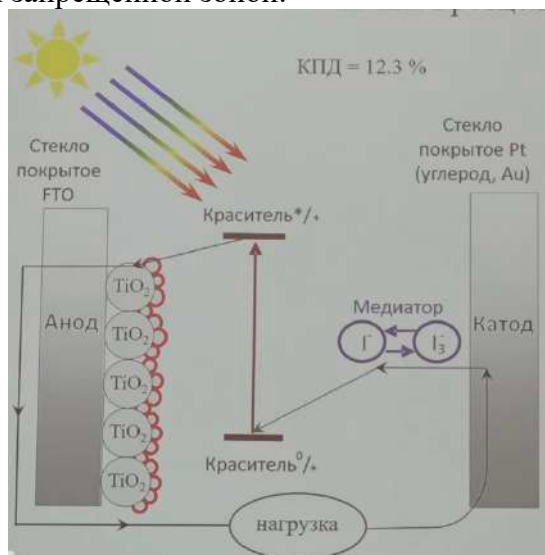


Рис. 5.12. Процесс, предложенный Гретцелем.

Литий ионные аккумуляторы

У каждого из нас есть с собой литий ионный аккумулятор – в составе телефона или какого-то другого устройства. Устроен он следующим образом: есть катод и анод. На аноде происходит превращение лития плюс в литий сорбированный графит. На аноде происходит окисление материала, который там содержится, извлечение из него катионов лития и перемещение между катодом и анодом. Разделитель необходим для того, чтобы не было короткого замыкания.

Требования к катодному материалу:

- Наличие иона переходного металла с высоким red/ox потенциалом;
- Интеркаляция/деинтеркаляция большого количества лития;
- Высокая электронная проводимость;

- Обратимость процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития (минимальные структурные изменения)
- Электромеханическая стабильность, устойчивость к электролиту во всем интервале циклирования.

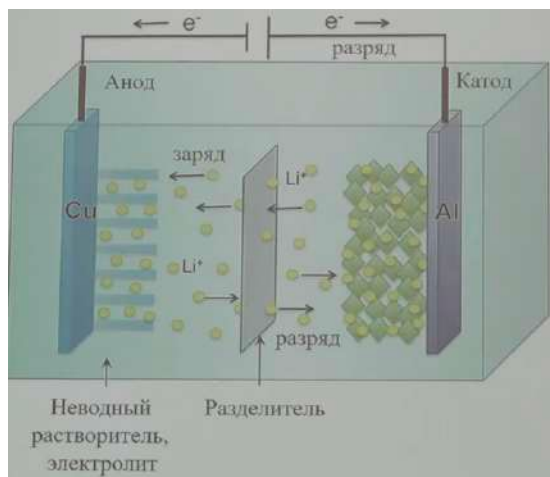


Рис. 5.13. Устройство литий ионного аккумулятора.

Лекция 6. Физическая химия. Химическая термодинамика

Физическая химия

Физическая химия – область химии, в которой для решения сугобо химических задач используются законы и аппарат физики.

Цель лекции:

- дать общее представление о физической химии как науке и ее структуре;
- познакомить со структурой химической термодинамики и показать, как термодинамика используется для решения практических задач химии.

Последующие лекции блока «Физическая химия» будут посвящены:

- использованию аппарата физической химии для решения задач материаловедения (Горюнков А.А.);
- современным подходам к описанию скоростей химических реакций и катализу (Голубина Е.В.);
- молекулярному моделированию как способу решения актуальных задач биохимии и медицины (Хренова М.Г.);
- экологическим аспектам химии (Локтева Е.С.).

«Никакой ученый не думает формулами. Прежде чем физик начнет вычислять, он должен иметь в своем уме ход рассуждений. Они же, в большинстве случаев, могут быть изложены в простых словах. Вычисления и формулы — следующий шаг», – А. Эйнштейн.

До недавнего времени курс физической химии на физическом факультете читался целый семестр, теперь общее представление об этой науке будем стремиться получить в течение следующих пяти лекций.



Рис. 6.1. Направления современной физической химии.

Основатели термодинамики

К отцам-основателям термодинамики относятся:

- Якоб Вант-Гофф
- Дж. В. Гиббс
- Николя Сади Карно

- Уильям Томсон (лорд Кельвин)
- Джеймс Джоуль
- Юлиус фон Майер
- Людвиг Больцман
- Макс Планк
- Рудольф Клаузиус

Термодинамика – наука не о движении тепла, а о движущих силах процесса обмена энергией (в т. ч., в виде теплоты).

Области применения термодинамики

Основная задача химии:

- Предложить оптимальные способы (условия) проведения того или иного процесса для получения желаемого вещества (материала);
- Оценить устойчивость полученного вещества (материала) при его использовании.

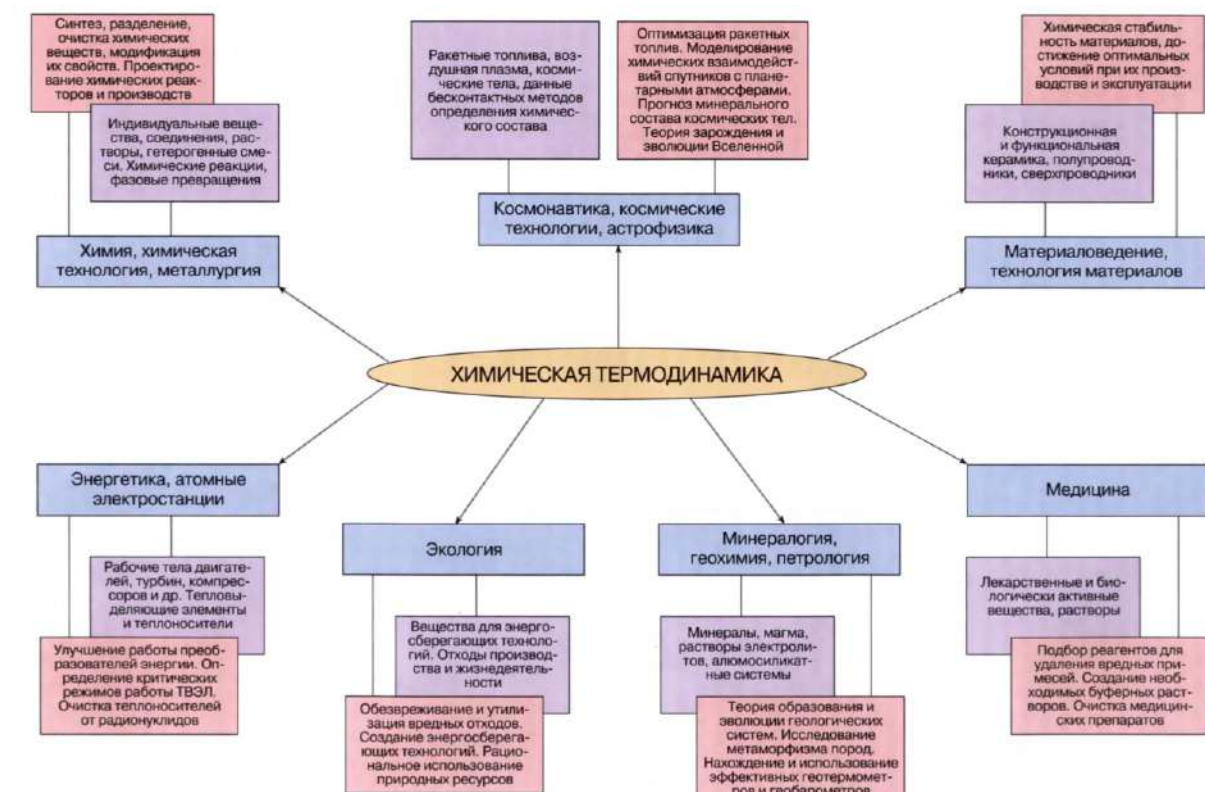


Рис. 6.2. Традиционные области применения.

Постулаты и законы термодинамики

Показывать и рассказывать о термодинамике можно с использованием различных подходов. Самый простой и понятный – это рассказ о структуре, начиная с законов и постулатов.

- I-й постулат (о равновесии): любая изолированная система приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.
- II-й постулат (о температуре): если система A находится в термическом равновесии с системой B, а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой C, то системы A и C также находятся в термическом равновесии.
- III-й постулат (об аддитивности): при образовании новой системы из нескольких подсистем, их экстенсивные свойства складываются.

Законы:

- I-й закон: ограничивает круг возможных процессов и вводит функцию внутреннюю энергию (U), $dU = \delta Q - pdV + \delta W_{\text{полезн}}$.
- II-й закон: определяет направленность процессов и вводит функцию энтропию (S).
- III-й закон: устанавливает уровень отсчета энтропии: $S(0\text{ K}) = 0$ Дж/моль/К.

Так, роль первого закона термодинамики в химии – ограничение круга принципиально возможных процессов. Если первый закон говорит, что процесс невозможен, сделать ничего будет нельзя.

Основной вопрос химии: «что будет, если при заданных условиях смешать (привести во взаимодействие) некоторые вещества (A, B, C, D, ...)?» или «Как надо изменить условия проведения процесса, чтобы из имеющихся веществ получить необходимый (A, B, C, D, ...) продукт?»

На основе законов (основные функции, полностью характеризующие систему и протекающие в ней процессы – U и S) и постулатов (при равновесии все термодинамические свойства взаимосвязаны, т.е. существуют уравнения состояния системы), получаем, что для того чтобы ответить на основной вопрос химии, достаточно уметь выражать U и S через измеримые в опыте величины и рассчитывать их изменение в разных процессах в изолированных системах.

Из всех законов термодинамики важнейшим является второй. Он утверждает, что существует экстенсивная функция состояния термодинамической системы – энтропия (S). При протекании в изолированной системе обратимых процессов эта функция остается неизменной, а при обратимых – увеличивается (общее условие равновесия). Если объединить первый и второй законы термодинамики, то можно вынести частные условия равновесия:

- Гетерогенная система (фазовые равновесия):

$$T^{(A)} = T^{(B)} \quad (6.1)$$

$$p^{(A)} = p^{(B)} \quad (6.2)$$

$$\mu_i^{(A)} = \mu_i^{(B)} \quad (6.3)$$

- Гомогенная система (химические равновесия):

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0 \text{ или } A = 0 \quad (6.4)$$

Метод потенциалов Гиббса

Энтропия (S) – неудобная функция, так как все ее преимущества (свойство характеристичности) проявляются при фиксированных U, V, n .

Решение проблемы: перейти от энтропии к другим функциям, которые при удобном наборе переменных (p, T, n или V, T, n) также характеризовали бы полностью состояние системы и были критериями направленности процессов.

Такой переход помогают осуществить математики, используя преобразование Лежандра – вводятся:

- Функция «энергия Гиббса» (G):

$$dF = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (6.5)$$

G – характеристическая функция T, P, n .

- Функция «энергия Гельмгольца» (F):

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (6.6)$$

F – характеристическая функция T, V, n .

Состояние равновесия: $\min G_{p,T,n}$ или $\min F_{V,T,n}$. Вывод: необходимо научиться строить термодинамическую модель системы.

Термодинамические модели

Термодинамическая модель – аналитическая зависимость характеристической функции от естественных переменных. В случае энергии Гиббса системы – это функция $G(T, p, n)$. Если процессы при высоких давлениях не интересуют, то:

- Для стехиометрических фаз (соединений) – $G(T)$:

$$\Delta_f G(T) = \Delta_f H(T) - T \Delta_f S(T) \quad (6.7)$$

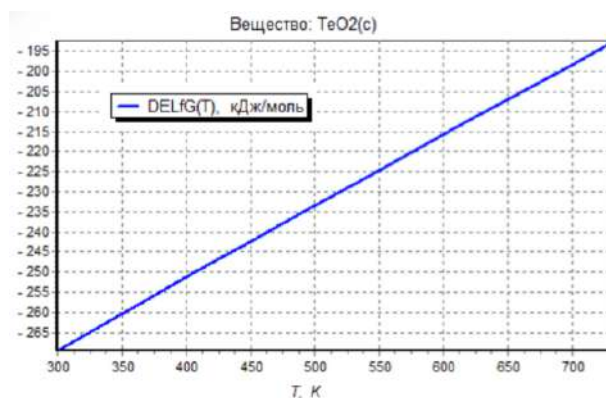


Рис. 6.3. Зависимость энергии Гиббса от температуры для индивидуального вещества.

- Для фаз переменного состава (растворов) – $G(x, T)$:

$$\Delta_{mix} G(x, T) = \Delta_{mix} G^{id}(x, T) + G^{ex}(x, T) \quad (6.8)$$

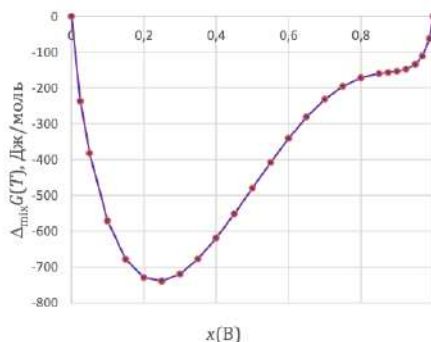


Рис. 6.4. Зависимость энергии Гиббса от температуры для раствора.

Задача, остро стоящая в настоящее время, - параметризация термодинамических моделей (задача научиться определять параметры подобных зависимостей). С развитием вычислительной техники эта задача приобрела самостоятельное звучание. Если до 1970-х в термодинамических справочниках приводили свойства индивидуальных веществ, то сейчас стали создаваться термодинамические базы параметров моделей. Модели строятся по принципу пирамиды.

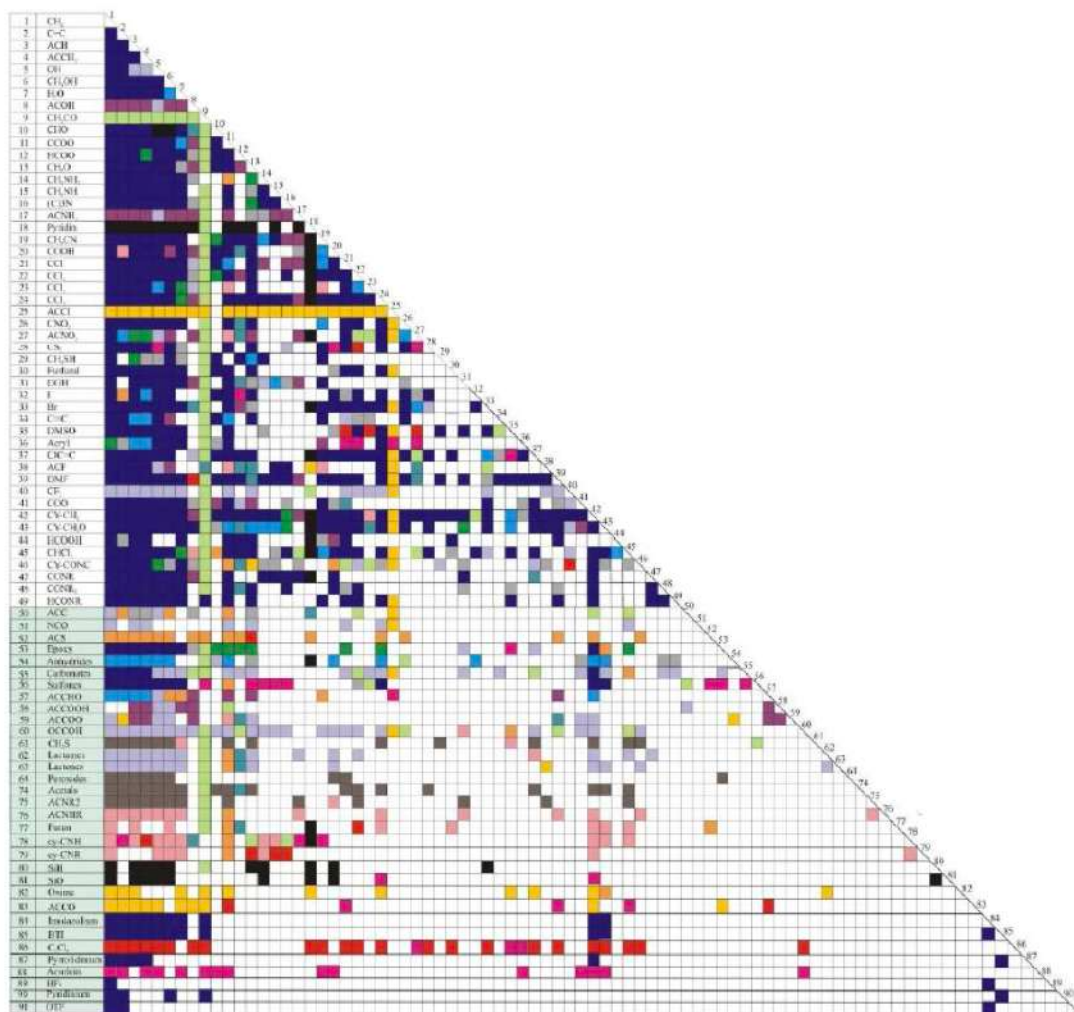


Рис. 6.5. База данных параметров моделей.

Современный подход

Попробуем сформулировать современный подход при решении задач химии с использованием аппарата термодинамики. Подход заключается в том, что если мы ставим задачу построения термодинамической модели, то для определения ее параметров необходимо проделать некоторые операции. Прежде всего нам требуются экспериментальные данные: теплоемкость, энтропия, энтальпия, параметры фазовых переходов. Если они у нас есть, мы можем параметризовать модель и затем определить условия стабильности. Для того чтобы строить модель, нам нужны высокоточные данные (для этого требуются высокоточное экспериментальное оборудование, приборы, термодинамические эксперименты). После всех этих этапов мы можем рассчитывать и моделировать физическое или фазовое превращение и химические реакции, а значит, прогнозировать свойства систем, не изучая их экспериментально.

«Прежде чем решать задачу, подумай, что будешь делать с результатом!», – Р. В. Хемминг.

Расчётные методы термодинамики. Расчеты гомогенных равновесий (химических)

Расчеты равновесного состава с помощью константы равновесия – учебная задача, их имеет смысл проводить только если есть уверенность, что в системе протекает единственная реакция.

Вопрос: что интересно для практики – что будет представлять система, если при 1500 К с мешать 2 моля метана (CH_4) и 1 моль азота (N_2) или

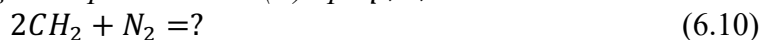
сколько синильной кислоты (HCN) и водорода (H_2) получится при смешении этих же веществ в таких же количествах?

Если нам известно, что из метана и азота получается синильная кислота и водород, то можно решать эту задачку через константу равновесия. Если нам неизвестно, что получится, то это задача на минимизацию энергии Гиббса.



```
Газ. Молей фазы: 3,93448E+00
H2(g) 1,40172E+00
HCN(g) 9,34478E-01
CH4(g) 1,06552E+00
N2(g) 5,32761E-01
```

Рис. 6.6. Минимизация энергии Гиббса (G) при $p, T, n = const.$

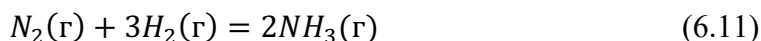


```
C(c:graphite) 1,98873E+00
Газ. Молей фазы: 4,99148E+00
H2(g) 3,98150E+00 N2(g) 9,98589E-01
CH4(g) 8,44586E-03 HCN(g) 2,68745E-03
NH3(g) 1,01016E-04 H(g) 7,77833E-05
C2H2(g) 3,86409E-05 HNC(g) 3,39635E-05
```

Рис. 6.7. Расчет через константу равновесия (K_p)

При расчете химических равновесий крайне важно правильно оценить значения термодинамических функций.

Константа равновесия реакции



равна $K_p = 1,64 \cdot 10^{-4}$ при 400°C . Какое общее давление необходимо приложить к эквимольной смеси N_2 и H_2 , чтобы 10% N_2 превратилось в NH_3 ?

$$K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3} = \frac{4\alpha^2(2-2\alpha)^2}{(1-\alpha)(1-3\alpha)^3}, \quad (6.12)$$

α – химическая переменная.

$$K_p = K_x \cdot p^{-2} = \frac{4\alpha^2(2-2\alpha)^2}{(1-\alpha)(1-3\alpha)^3 p^2}, \quad (6.13)$$

p – приведенное (/1 бар) общее давление в системе.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p \quad (6.14)$$

Результаты расчета при условии, что стандартная энергия Гиббса реакции больше или меньше истинной на 1 ккал:

K_p	$\Delta_r G^\circ$, Дж	p , бар
$1,64 \cdot 10^{-4}$	48042,217	50,6
$3,50 \cdot 10^{-4}$	43857,217	34,6
$7,68 \cdot 10^{-5}$	52226,217	73,95

Расчёты гетерогенных/фазовых равновесий

Согласно Гиббсу, фаза устойчива, если ее поверхность первичной энергии совпадает с поверхностью рассеянной энергии.

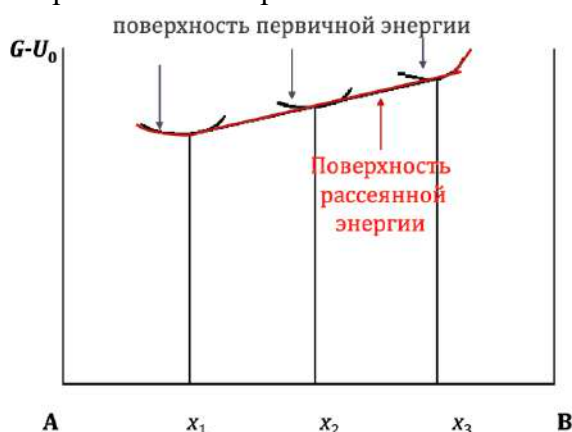


Рис. 6.8. Зависимость энергии Гиббса относительно внутренней энергии при абсолютном нуле для бинарной системы.

Энергия Гиббса и фазовая диаграмма

Любая фазовая диаграмма – результат проецирования особенностей сопряжения первичных поверхностей (энергий Гиббса) на плоскости термодинамических переменных (составов, температуры и состава, давления и состава).

На рис. 6.9. белым цветом показаны две первичные поверхности, отвечающие двум растворам. Если на эту конструкцию из белых поверхностей натянуть поверхность рассеянной энергии (зеленый) и спроецировать особые точки касания на координаты T, x , то мы найдем линию плавления соединения (имеет узкую область гомогенности), поверхность, описывающую свойства фазы с узкой области гомогенности, и поверхность, описывающую жидкую фазу.

Топология фазовой диаграммы определяется топологией поверхности рассеянной энергии, которую можно рассматривать как выпуклую огибающую семейства первичных поверхностей энергий Гиббса.

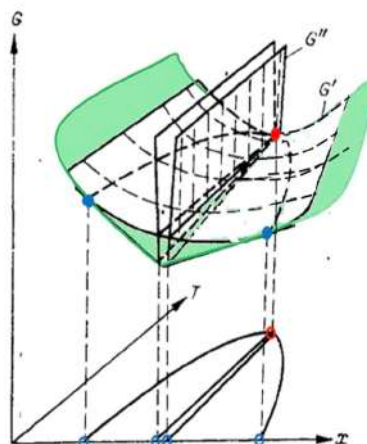


Рис. 6.9. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Зачем нужны фазовые диаграммы? Рассмотрим следующие три рисунка тройной системы:

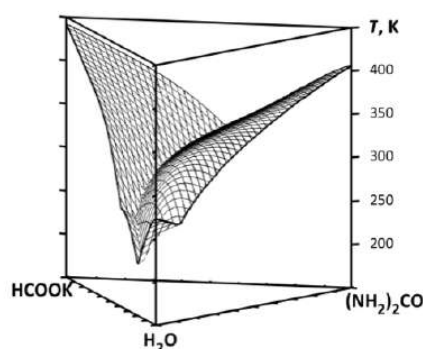


Рис. 6.20. Поверхность ликвидуса тройной системы: формиата калия, воды, мочевины.

Следующая диаграмма позволяет понять, что при выбранной температуре существует узкая область растворов, в основном содержащих формиат калия и воду. Смесь с таким составом можно использовать в качестве антиобледенителя.

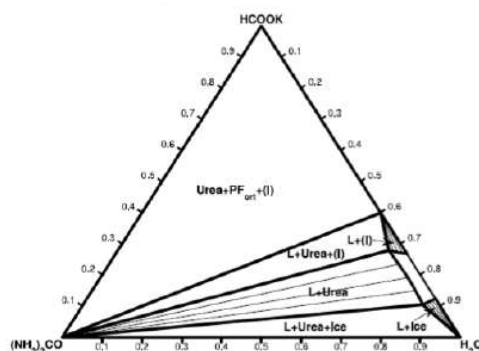


Рис. 6.21. Изотермическое сечение тройной системы.

Из третьей диаграммы можно понять, каким образом надо проводить процесс кристаллизации тех или иных смесей, и что будет получаться на выходе.

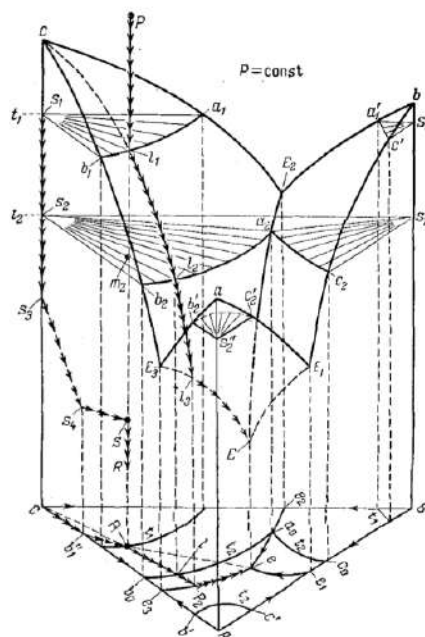


Рис. 6.22. Политерма растворимости солевой системы, не образующей соединений.

Расчеты свойств фаз из первых принципов могут быть хорошим подспорьем, когда речь идет о виртуальных фазах, но пока ошибка в оценке энергии будет на уровне 1 ккал – это малополезно для большинства практических задач.

Система Bi-Sb (узкозонные полупроводники)

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{solid}} = -T \cdot S_{\text{id}} + (6500 - 2.6 \cdot T) \cdot x \cdot (1-x)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{Liquid}} = -T \cdot S_{\text{id}} + (2228 - 2.3 \cdot T) \cdot x \cdot (1-x) - [(1-x) \cdot \Delta_{\text{m}} G_{\text{Bi}} + x \cdot \Delta_{\text{m}} G_{\text{Sb}}]$$

$$\text{Оба раствора квазирегулярные } G^{\text{ex}} = x(1-x)(g_{00} + g_{01}T)$$

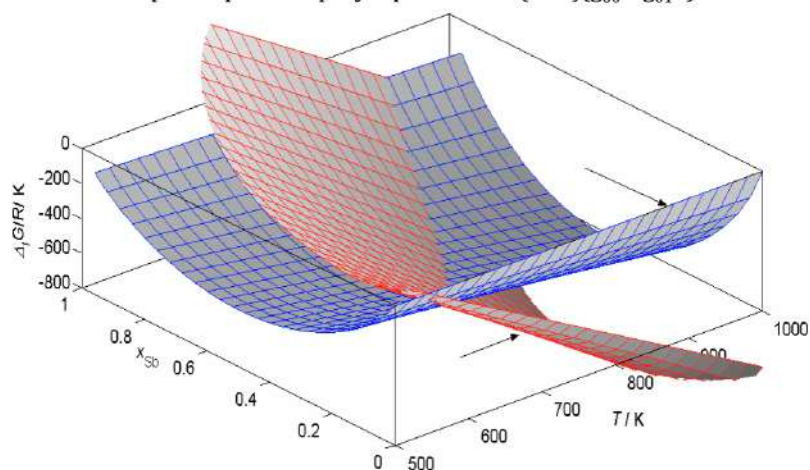


Рис. 6.23. Система Bi-Sb.

При каких условиях можно гарантировать устойчивую работу датчиков на основе висмут-сурьмяных сплавов? При использовании сплавов состава 6.5 – 22 ат. % Sb при температурах ниже комнатной может возникнуть расслаивание материала и изменение физических свойств датчиков на их основе.

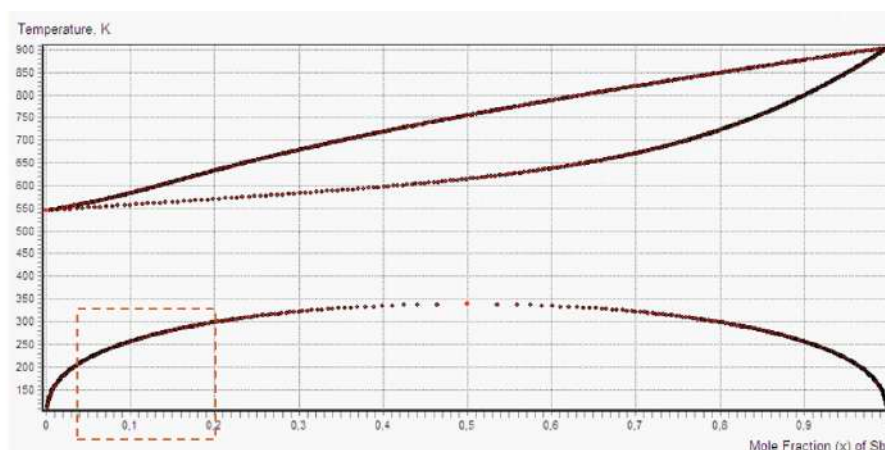


Рис. 6.24. Фазовая диаграмма.

Термодинамика и технология удобрений

Производство солей калия – основной источник грязного галита. Проблема: при флотации KCl образуются огромные отвалы грязного $NaCl$: на 1 т KCl образуется 2,5-3,5 т галита, из которого реально используется не более 40%.

Material	NaCl	KCl	Insolubl.(clay)	CaSO ₄	Br ⁻	CaCO ₃ , MgCO ₃	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Масс. %	95 – 97,5	0,5 – 1,5	0,5 – 1,5	1 – 2	< 0,02	< 0,5	< 0,5	< 0,5

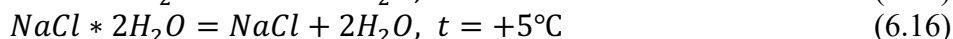
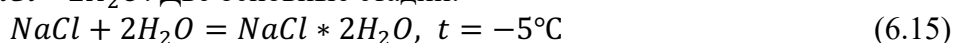
Рис. 6.25. Состав галита после флотации.

Амины – опасные органические соединения с умеренными канцерогенными свойствами. Российские санитарные органы не разрешают использовать переработанные галитовые отходы как исходный материал для пищевых продуктов независимо от уровня чистоты только на основании того факта, что они контактировали с аминами. Амины губительны для мембран электролизеров. Удаление органических ПАВ является сложной задачей для существующих процессов приготовления рассола.

Традиционный подход: последовательность циклов растворение/кристаллизация. Недостатки такого подхода:

- Высокие энергозатраты на испарение воды при кристаллизации $NaCl$;
- Проблематичность тонкой фильтрации нерастворимых остатков при наличии высокодисперсной глины в составе галитовых отходов;
- Необходимость многоступенчатой промывки кристаллов соли для удаления закупоренного маточного раствора (для предотвращения попадания водорастворимых примесей, например, аминов, в конечный продукт) и образование большого количества сточных вод.

Альтернативный подход: реализация низкотемпературного процесса кристаллизации $NaCl * 2H_2O$. Две основные стадии:



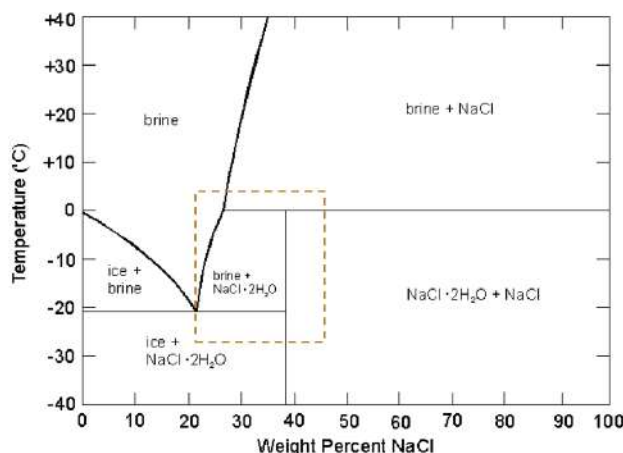


Рис. 6.26. Фазовая диаграмма рассматриваемой системы.

Термодинамика и фармация

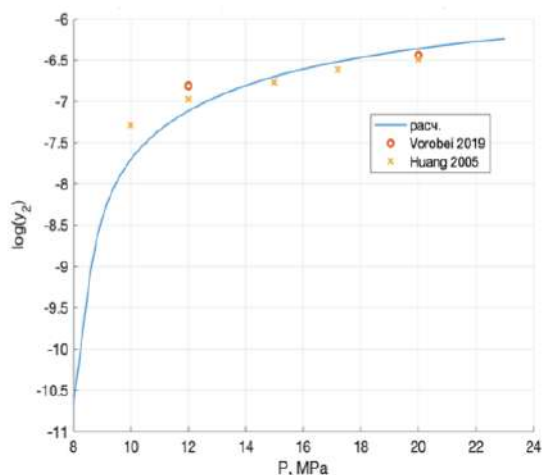
Пример: очистка лекарственных препаратов: «идеальный» растворитель – сверхкритический флюид на основе CO_2 .

Проблемы:

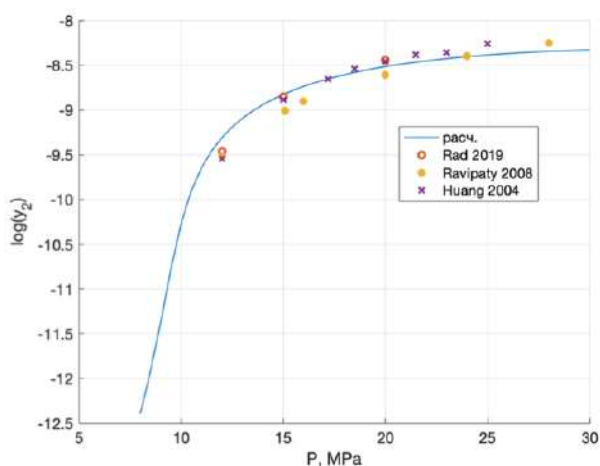
- Низкая растворимость многих лекарственных форм в CO_2 .
- Дорогостоящее удовольствие – подбор условий очистки методом проб и ошибок.

Решение термодинамика:

- Воспользоваться существующими или создать самому модель флюида;
- Используя общие или частные условия фазовых равновесий, рассчитать растворимость фармпрепарата во флюиде;
- Предложить решение производителю для оценки экономической целесообразности проведения процесса в указанных условиях.



а



б

Рис. 6.27. Растворимость аспирина: в системе CO_2 -этанол при $T = 318.15K$ (а), в чистом CO_2 -этанол при $T = 318.15K$ (б).

Лекция 7. Возможности физико-химических методов анализа материалов

Важная информация о химических веществах и материалах

Цель лекции: разобраться, как выбрать подходящие методы анализа состава и строения веществ и материалов. План:

- Что важно знать о химических веществах и материалах?
- Классификация Ф/Х методов анализа;
- Методы исследования поверхности;
- Методы объемного исследования.

Зачем нам нужно что-то знать о веществе или материале:

- Настройка свойств – состав и строение определяют свойства;
- Воспроизводимость – как воспроизвести эксперимент? Почему различаются свойства «похожих» образцов?

Химическое соединение – материя постоянного состава, которая лучше всего характеризуется элементарными сущностями (атомами, молекулами, формульными единицами), из которых она состоит.

Формульные единицы – реально соответствующая или условная группа атомов или ионов, состав которой соответствует эмпирической формуле соединения: атомы (He), молекулы (H_3O^+, SO_4^{2-}), ионы (OH^*), радикалы ($\cdot$), условные молекулы ($SiO_2, AlCl_3$). В терминах химических соединений удобно записывать реакции и механизмы.

Индивидуальное (чистое) вещество – вещество с известной эмпирической химической формулой и с минимально достижимым количеством примесей, характеризующееся конкретными химическими и физическими свойствами (плотность, индекс преломления, электропроводность, температура плавления).

Что исследователю нужно сообщить об индивидуальном веществе: химическое название, эмпирическую формулу, описание особенностей (строение, модификация, степень полимеризации, ...), чистоту, примесные соединения, поставщика (иногда партию), доп. очистку.

Материал – химическое вещество (может состоять из нескольких конденсированных фаз), нацеленное на применение в определенных областях. Конструкционные материалы и покрытия, проводники, полупроводники, керамика, полимеры, биоматериалы, ...

Для того чтобы получить требуемый материал, необходимо знать исходные компоненты (с требуемыми характеристиками, чистотой, иногда важны производитель и даже партия), технологию изготовления материала и контроль состава и строения материала.



Рис. 7.1. Процесс разработки материала.

Классификация методов анализа

Чем можно вызвать отклик в веществе:

- Зондирование: облучение электронами, рентгеновскими лучами (у-кванты), свет (УФ, видимый, ИК), электромагнитное поле, нейтроны, звук, бомбардировка ионами, и т. д. ~ 10 способов;
- Отклик: электроны, у-кванты, свет, атомы, ионы, нейтроны, звук, тепло и т. д. ~ 10 способов;
- Что измеряем: энергия, температура, масса, интенсивность, время, угол, фаза ~ 7 переменных;
- Итого: около 700 комбинаций, в активном использовании около 100 методов (ионы, электроны, нейтроны, фотоны).

Допустим, мы облучаем материал ионами. Из материала могут вылетать ионы или фотоны. Какие это методы?

- Масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS);
- Спектроскопия резерфордского обратного рассеяния (RBS);
- Протон-индуцированная рентгеновская эмиссия (PIXE).

Теперь предположим, что облучаем материал электронами, а вылетают электроны или фотоны:

- Сканирующая электронная микроскопия (SEM);
- Электронно-зондовый микроанализ (EPMA);
- Просвечивающая электронная микроскопия (TEM);
- Энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDX);
- Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (EELS);

- Электронная Оже-спектроскопия (AES);
- Дифракция медленных электронов (LEED);
- Дифракция быстрых электронов (RHEED).

Следующий вид – облучаем фотонами, а на выходе регистрируем электроны или фотоны:

- Оптическая, ИК и КР спектроскопия (UV-Vis-NIR, IR, Raman, LM);
- Рентгеновская дифракция (XDR), флуоресценция (XDF) и абсорбционная спектроскопия (XAS);
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS).

Методы зондовой микроскопии (взаимодействие между тонким зондом и поверхностью образца):

- Атомно-силовая микроскопия (AFM);
- Сканирующая туннельная микроскопия (STM);
- Сканирующая туннельная спектроскопия (STS).

Какую информацию о строении материала нам нужно знать:

- Электронная структура (природа связей);
- Химический состав и молекулярные группировки;
- Кристаллическая структура;
- Морфология (микро- и наноархитектура).

Какую область материала анализируем:

- Заданную площадь поверхности;
- Сканирование по глубине;
- Объем материала.

Исходя из источников сигнала, методы анализа разделяют на пространственное (латеральное) разрешение метода (от какой точки поверхности или объема) и на разрешение по глубине (как глубоко под поверхность).

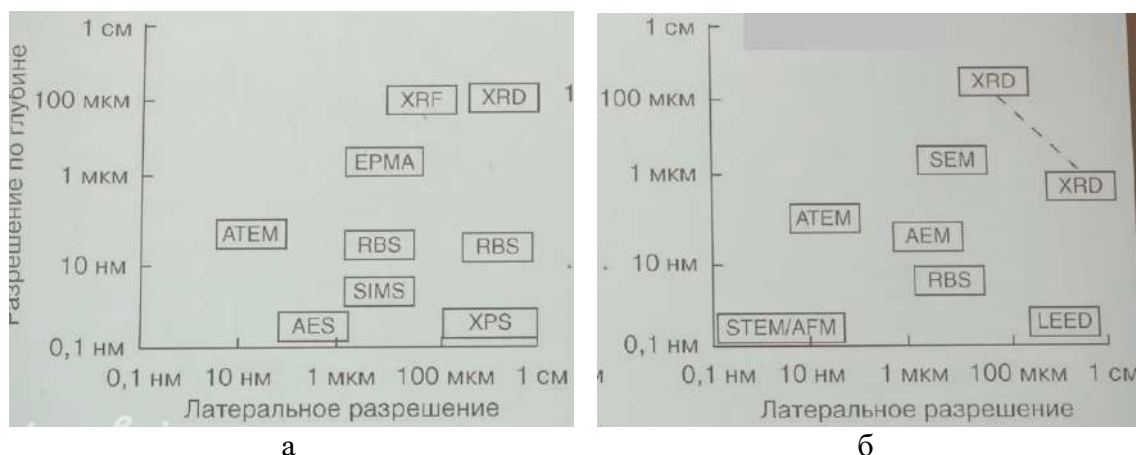


Рис. 7.2. Химический состав и строение материала: химический анализ (а), кристаллическая структура (б).

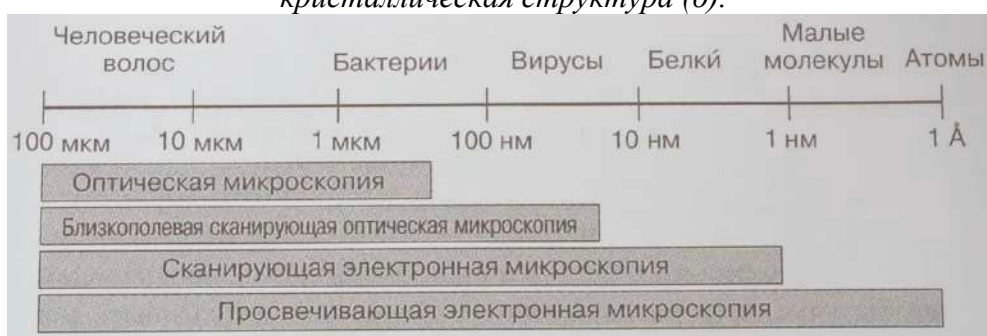


Рис. 7.3. Возможности микроскопии.

Оптическая микроскопия

Уравнение Аббе:

$$R = \frac{0,61 \lambda}{n \sin \theta} \approx 220 \text{ нм} \quad (7.1)$$

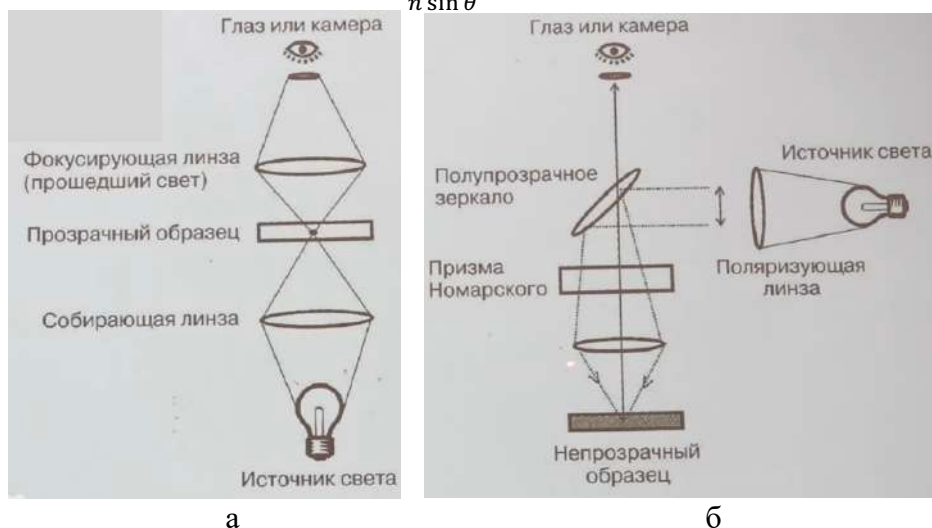


Рис. 7.4. Устройство микроскопа для прозрачного (а) и непрозрачного (б) образца.

Ближнеполевой оптический микроскоп основан на том, что если мы сумеем на поверхность образца положить тонкоперфорированную пластинку (диаметр пор меньше волны света, расстояние от образца меньше длины кванта света), то тогда мы можем преодолеть этот барьер и достичь расширения $\sim 80 \text{ нм}$.

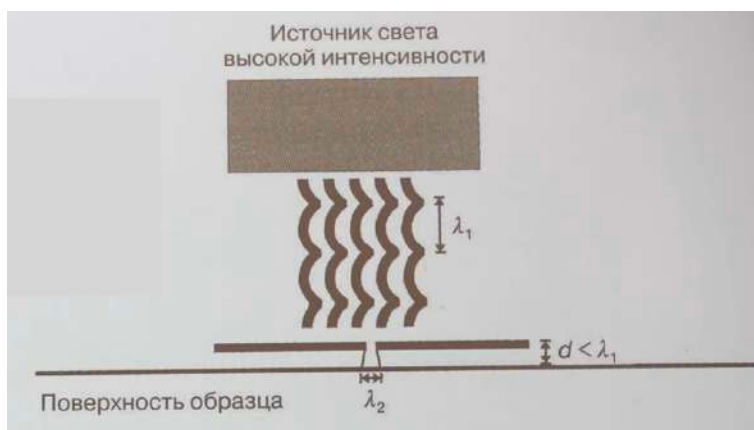


Рис. 7.5. Ближнеполевой ОМ.

Сканирующая электронная микроскопия

Принцип работы СЭМ:

- Визуализация микроструктуры поверхности и приповерхностной зоны;
- Фокусировка пучка 2-10 нм;
- Ускоряющее $U = 1 - 30$ кВ.

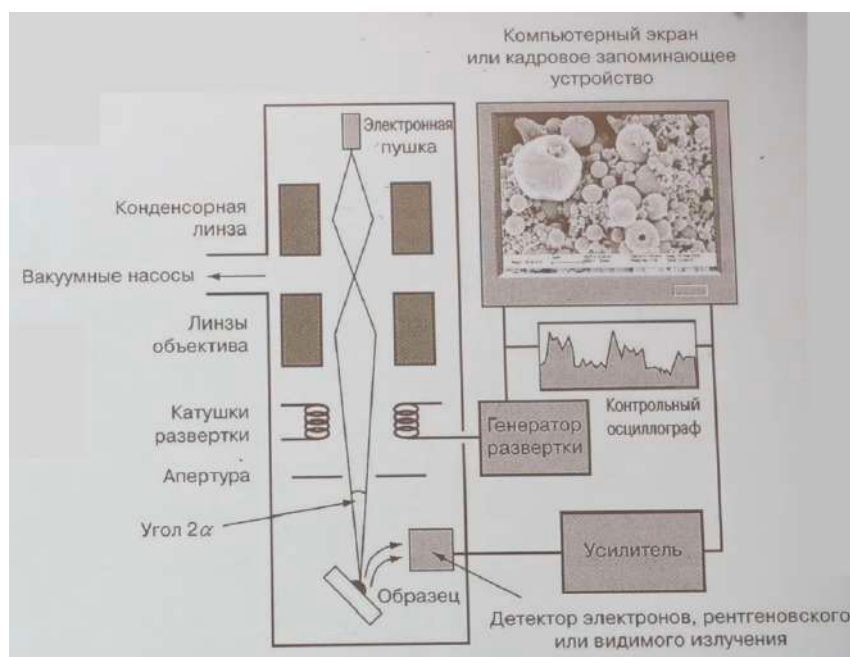


Рис. 7.6. Принцип работы СЭМ.

Взаимодействие первичного электронного пучка с атомами на поверхности:

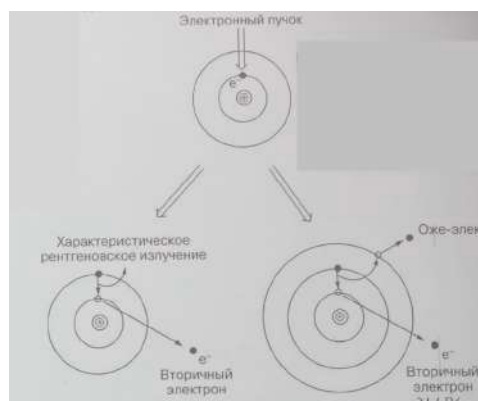


Рис. 7.7. Обратное рассеяние на ядре. Интенсивность $\sim N$, контрастны тяжелые элементы (а), неупругое рассеяние на электронной оболочке.



Рис. 7.8. Схема уровней атома.



Рис. 7.9. Объемный образец.



Рис. 7.10. Тонкая пленка.

Быстрые ЭОР: высокая энергия, выход ЭОР $\sim$ от атомного номера элемента, картирование элементов, разрешение 25-100 нм.

Медленные ВЭ: изображение с высоким соотношением сигнал/шум, разрешение 1-5 нм.

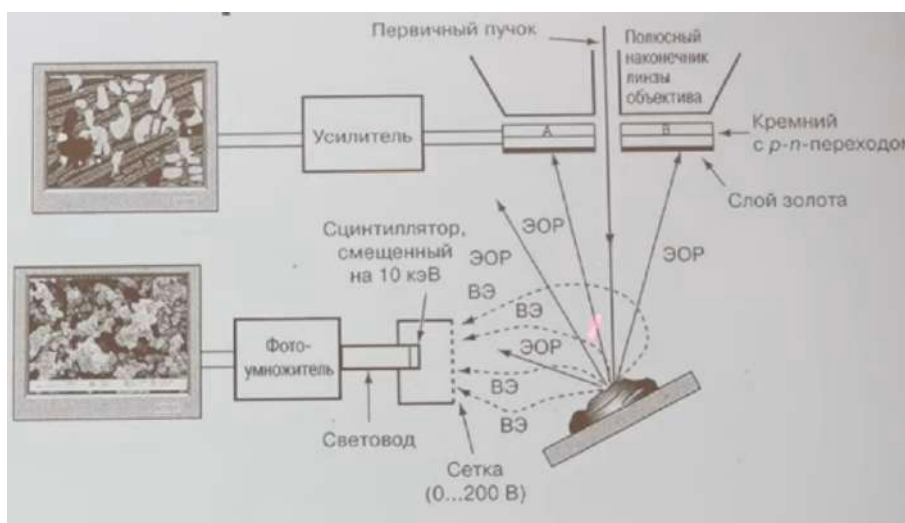


Рис 7.11. Схема регистрации вторичных и обратно рассеянных электронов в SEM – быстрые ЭОР и медленные ВЭ.

Просвечивающая электронная микроскопия

- Визуализация структуры сверхтонких образцов;
- Ускоряющее 100-400 кВ (до 1 МВ) – выше разрешение;
- Анализ ультратонких дисков (ультрамикротомы, электро/химполировка, FIB, диспергированные образцы на аморфной подложке).

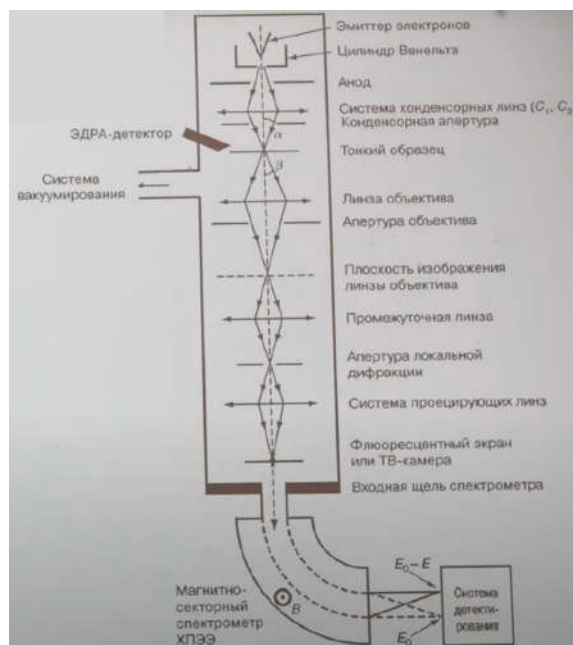


Рис. 7.12. Схема просвечивающего электронного микроскопа.

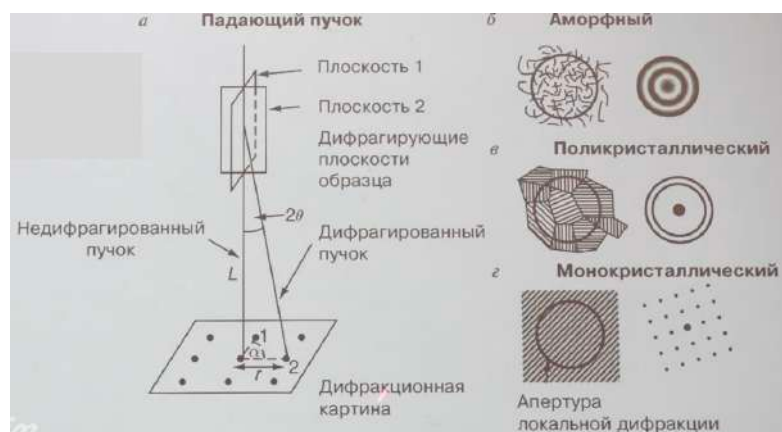


Рис. 7.13. Дифракция электронов.

$$\lambda = 0,0037 \text{ нм} \quad (7.2)$$

$$\lambda = 2d \sin \theta \approx 2d\theta \quad (7.3)$$



Рис. 7.14. Сканирующая туннельная микроскопия: изображение на атомной уровне без оптики.



Рис. 7.15. Система атомно-силовой микроскопии.

Объёмные методы анализа

До этого мы изучали методы поверхностного исследования, перейдем к объемным — они характеризуют материал в целом. Стандартные методики

характеризации индивидуальных веществ: брутто-состав, молекулярный состав, химическое окружение атомов, фазовый состав, кристаллическое строение.

Объемные методы анализа:

- ИК и КР спектроскопия (IR, Raman);
- Электронные спектры поглощения (UV-Vis-NIR);
- Ядерно-магнитный резонанс (NMR);
- Масс-спектрометрия (MS);
- Рентгеноструктурный анализ (XDR).

ИК и КР спектроскопия

- КР активные моды: колебания изменяют поляризуемость молекулы;
- ИК активные моды: колебания изменяют дипольный момент.

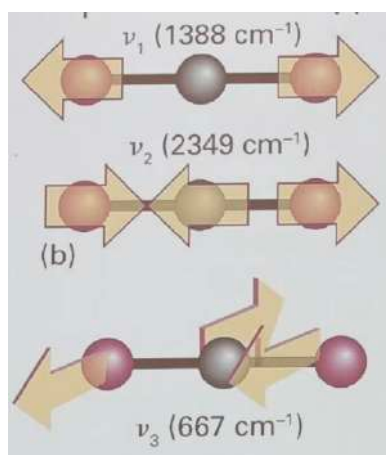


Рис. 7.16. Нормальные моды колебаний CO_2 .

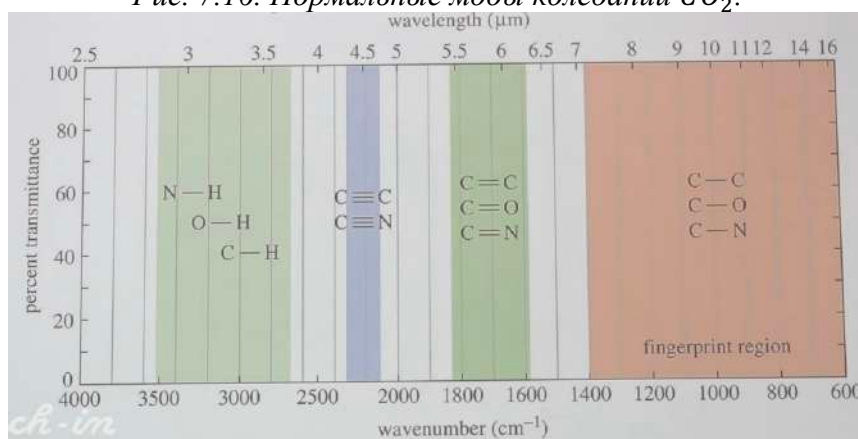


Рис. 7.17. Отнесение полос ИК спектров соединений – возможность определить наличие функциональных групп.

Электронные спектры

Электронные спектры – резонансное поглощение/испускание кванта света, связанное с переходом между электронными уровнями.

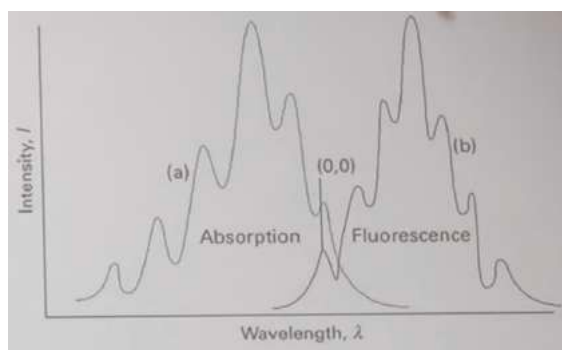


Рис. 7.18. Спектры поглощения и флуоресценции.

Квантовые точки:

- Идентификация хромофоров;
- Энергии электронных переходов (E_{gap});
- Размерные эффекты в квантовых точках.

Чем меньше квантовая точка в диаметре – тем больше у нее энергетический зазор, запрещенная зона, энергия кванта света.

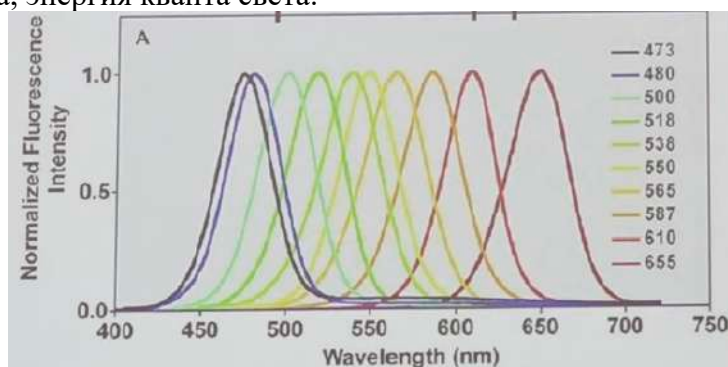


Рис. 7.19. Квантовые точки.

Ядерно-магнитный резонанс

Ряд ядер химических элементов (кроме четно-четных по n и p^+) имеют ненулевой магнитный дипольный момент, который может взаимодействовать с внешним магнитным полем.

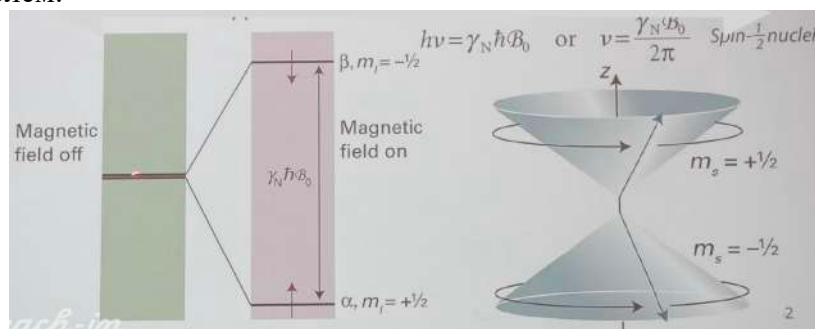


Рис. 7.20. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Химический сдвиг в ЯМР:

- Наличие электронной оболочки экранирует ядро (σ) и изменяет $\nu_{L(a)}$;

$$\nu_L = \frac{\gamma_N B_{loc}}{2\pi} = \frac{\gamma_N B_0}{2\pi} (1 - \sigma) \quad (7.4)$$

- Химический сдвиг измеряется относительно стандарта

$$\delta = \frac{\nu - \nu^\circ}{\nu^\circ} * 10^6 \quad (7.5)$$

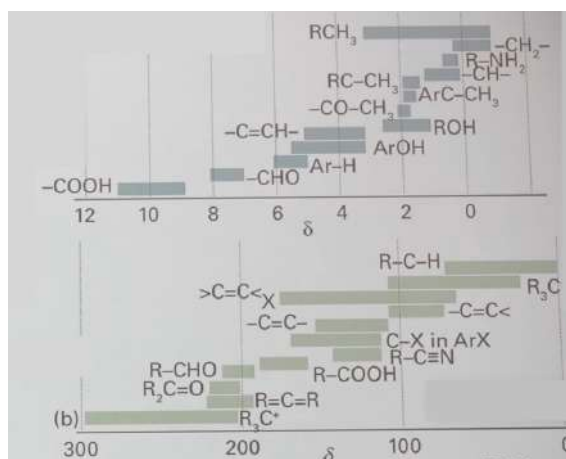


Рис. 7.20. Химический сдвиг в ЯМР.

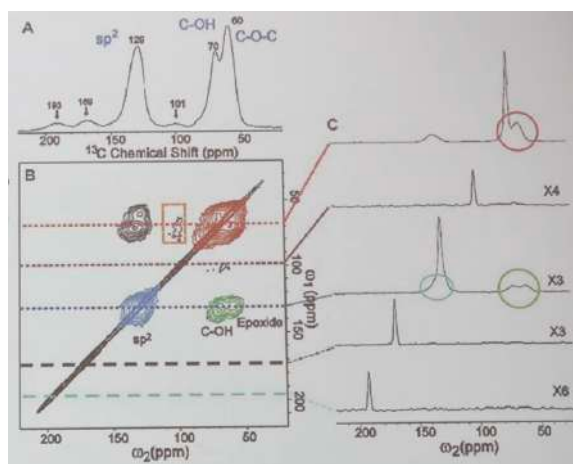


Рис. 7.21. Твердотельный ЯМР (позволяет определить химическое окружение молекул).

Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия – генерирование ионов их молекул (атомов) исследуемых веществ и разделение их по величинам отношения массы иона к его заряду в электрических или электрических и магнитных полях.

Возможности МС:

- Идентификация соединений;
- Химический анализ в спектрах высокого разрешения;
- Определение строения соединения (анализ каналов фрагментации);

- Изотопный анализ.

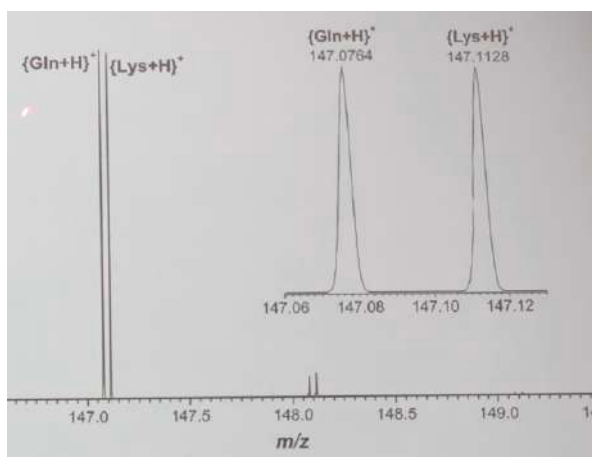


Рис. 7.22. МС ИЭР (+) смеси глутамина и лизина (разрешающая способность прибора 20 000).

Лекция 8. Химические превращения и время

Временные масштабы превращений. Кинетика и термодинамика

С химическими превращениями мы сталкиваемся каждый день, и реакции крайне разнообразны.



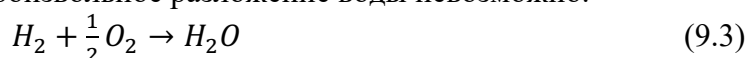
Рис. 8.1. Пример различных реакций относительно их временного масштаба.

Некоторые реакции протекают крайне медленно (например, кристаллизация металлов). С этой точки зрения важно посмотреть, почему реакции не протекают, т. е. почему мы не наблюдаем их протекание. Причин может быть несколько, для этого рассмотрим две реакции:



$$\Delta G^\circ = 228,71 \text{ кДж/моль} \quad (9.2)$$

При нормальных условиях самопроизвольное разложение воды невозможно.



$$\Delta G^\circ = -228,71 \text{ кДж/моль} \quad (9.4)$$

Стехиометрическая смесь водорода и кислорода при нормальных условиях состояния равновесия через 10^{17} лет.

Так, в первую очередь анализируют термодинамику химических реакций: может ли она протекать самопроизвольно, стоит ли ждать протекания или необходимо как-то заставить эту реакцию протекать. Вторая ситуация – когда реакция может протекать самопроизвольно, но она очень медленная, и ее стоит ускорить.

Скорость химической реакции. Кинетическая кривая.

Скорость химической реакции:

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad (9.5)$$

Химическая кинетика – достаточно описательная наука, помогающая описывать превращение веществ со временем. Также, если наблюдать не за убылью реагента, а за образованием продукта, то скорость реакции можно будет записать через скорость образования молекул продукта:

$$r = -\frac{i}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_R}{dt} \quad (9.6)$$

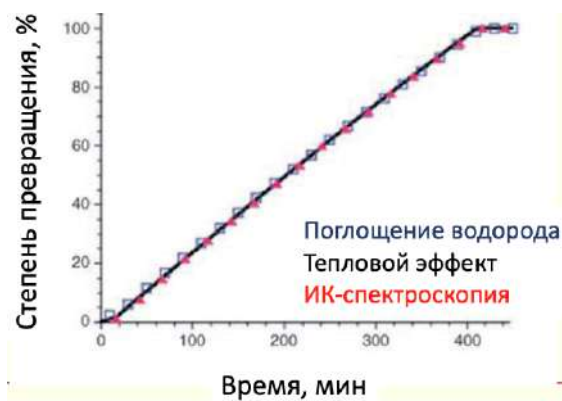


Рис. 8.2. Кинетические данные, полученные тремя различными методами.

$$r = \pm \frac{1}{V} * \frac{dn_i}{dt} = \pm \frac{dC_i}{dt}, V = const \quad (9.7)$$

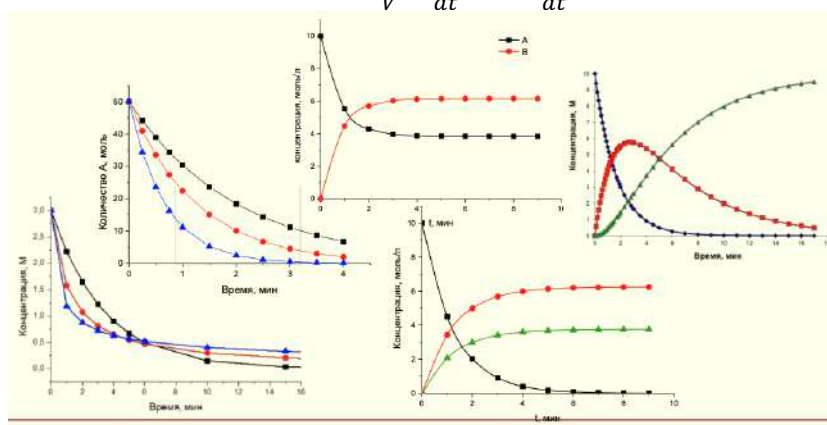


Рис. 8.3. Кинетические кривые: варианты.

Основной кинетический закон

Якоб Хендрик Вант-Гофф предложил использовать константу скорости реакции – количество, превращающееся в одну минуту при концентрации, равной единице.

$$r = k * C_A^m \quad (9.8)$$

В 1901 г. он получил первую Нобелевскую премию по химии.

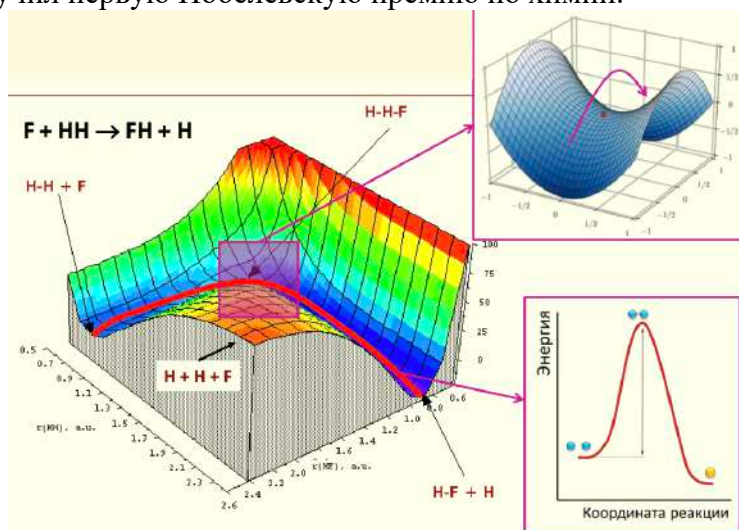


Рис. 8.4. Поверхность потенциальной энергии для $AB + C \leftrightarrow A + BC$.

Простые и сложные химические реакции

Если реакция протекает с образованием только переходного состояния (нет никаких промежуточных продуктов между исходными реагентами и продуктами), то она называется простой (элементарной). Пример:



$$r = k[A]^2 \quad (9.10)$$

Если суммарная реакция подразумевает под собой несколько различных реакций, то мы можем написать их в виде последовательности простых реакций (механизм). Такая реакция будет называться сложной. Пример:



Механизм (набор простых реакций):



Основной закон химической кинетики:

$$r = k[A]^n[B]^m \quad (9.15)$$

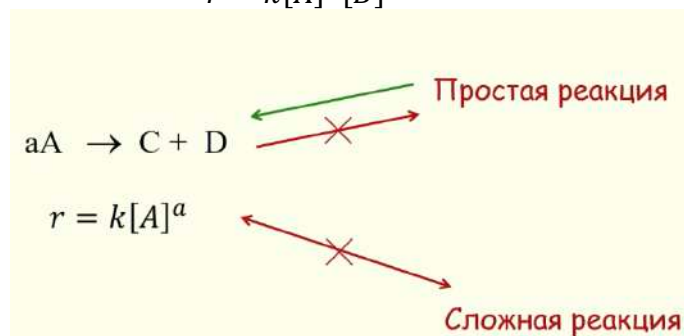
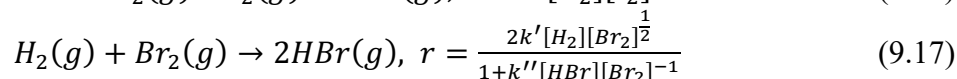
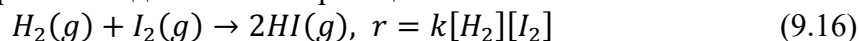


Рис. 8.5. Выражения для скорости реакции.

Примеры кинетических уравнений для сложных реакций:



Что влияет на скорость реакции? Концентрация, температура, энергия активации.

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m \quad (9.18)$$

$$k = K_0 * e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (9.19)$$

k_0 – строение реагентов и промежуточного активированного комплекса.

Как можно применить знания химической кинетики:

- Расчеты по зависимости концентрации от времени;
- Определение механизмов химических реакций;
- Использование знаний о механизме на практике.

Расчёты по зависимости концентрации от времени

Исходные экспериментальные данные – зависимость концентрации со временем, по этой зависимости можно определить значение константы скорости и порядка реакции.

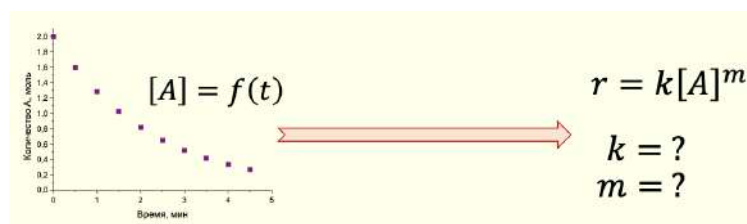


Рис. 8.6. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Зная, что реакция протекает по определенному порядку, можно вывести кинетическое уравнение. Пример реакции 1 порядка:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = kt \quad (9.20)$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{1}{[A]} d[A] = -\int_0^t kdt \quad (9.21)$$

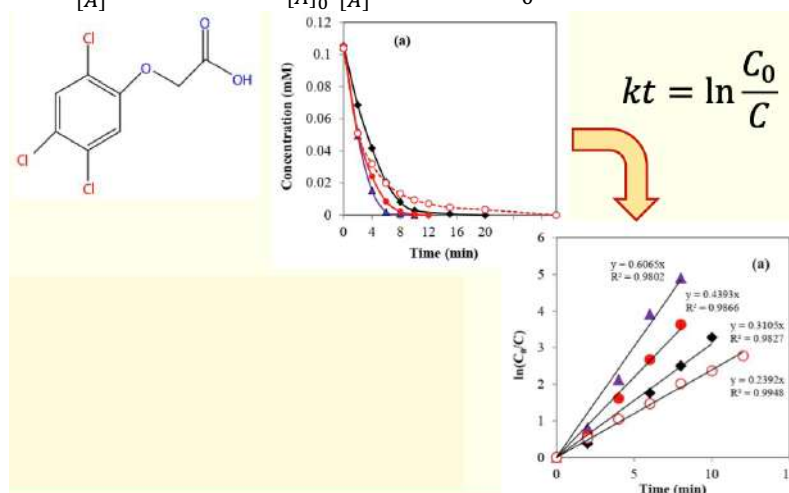


Рис. 8.7. Пример: минерализация 2,4,5- трихлорфеноксиуксусной кислоты. Важно: необходимо получить надежные экспериментальные данные о скорости реакции.

Реакция 0-го порядка:



$$r = k, \quad k = [\text{моль/л} \cdot \text{мин}] \quad (9.23)$$

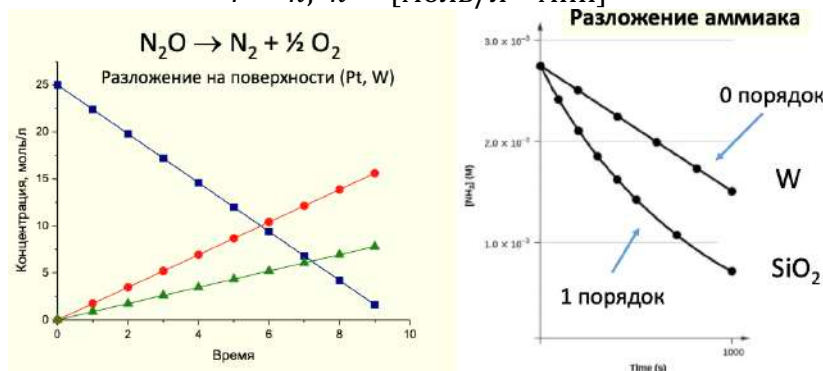


Рис. 9.8. Пример реакции 0-го порядка.

Определение механизмов химических реакций – установление возможного механизма химической реакции:

1. Берем химическую реакцию;
2. Записываем предполагаемый механизм реакции;

3. Предполагаем порядок реакции для каждой стадии, записываем выражение для скорости;
4. Получаем кинетическое уравнение;
5. Проверяем соответствие экспериментальных данных теоретическому уравнению.

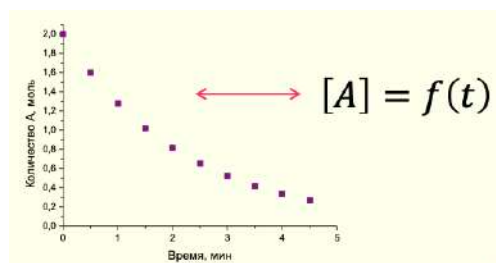


Рис. 8.9. Установление возможного механизма химической реакции.

Расчеты по кинетическому уравнению

Можем рассчитать:

- Сколько времени необходимо для протекания реакции;
- Какую концентрацию выбрать, чтобы получить продукт за необходимое время;
- Сколько продукта можно получить для заданного времени опыта;
- Условия реакции: объем реактора, скорости подачи реагентов и т.д.

Пример: уксусная кислота при 700°C разлагается по механизму реакции первого порядка. При этой температуре значение константы скорости $0,45 \text{ мин}^{-1}$. Сколько потребуется времени для разложения 90% кислоты?

$$kt = \ln \frac{C_0}{C} \quad (9.24)$$

$$\text{Осталось 10\%: } C = 0,1 * C_0 \quad (9.25)$$

$$t = \frac{1}{k} * \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{0,45} \ln \frac{C_0}{0,1 * C_0} = 5,1 \text{ мин} \quad (9.26)$$

Период полупревращения. Радиоуглеродное датирование. Калий-аргоновый метод
Для реакции 1 порядка:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (9.27)$$

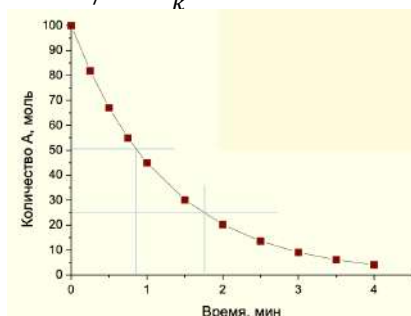


Рис. 8.10. Графическое изображение рассматриваемого случая.

В 1960 г. Уиллард Франк Либби получил Нобелевскую премию по химии за введение метода использования углерода-14 для определения возраста в археологии, геологии, геофизике и других областях науки (радиоуглеродное датирование).

В 2020 году была выполнена новая калибровка (IntCal20) соотношения ^{12}C ^{13}C ^{14}C с использованием годовых колец, слоев донных отложений и других образцов.

Калий-аргоновый метод – еще один метод датирования.

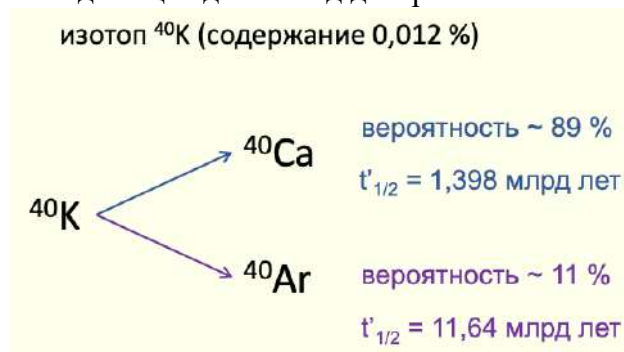


Рис. 8.10. Характеристика ^{40}K .

Записав кинетическое выражение первого порядка, можно определить возраст породы:

$$t = \frac{1}{k_{\text{Ca}} + k_{\text{Ar}}} \ln \left[\frac{k_{\text{Ca}} + k_{\text{Ar}}}{k_{\text{Ar}}} \cdot \frac{C_{\text{Ar}}}{C_{\text{K}}} + 1 \right] \quad (9.28)$$

Фармакокинетика. Расчет дозирования лекарственных препаратов

Пути выведения лекарств:

- ЖКТ (легкие, потовые железы);
- Печень;
- Почки.

Если лекарственный препарат выводится через почки, то его вывод также описывается кинетикой 1-го порядка:

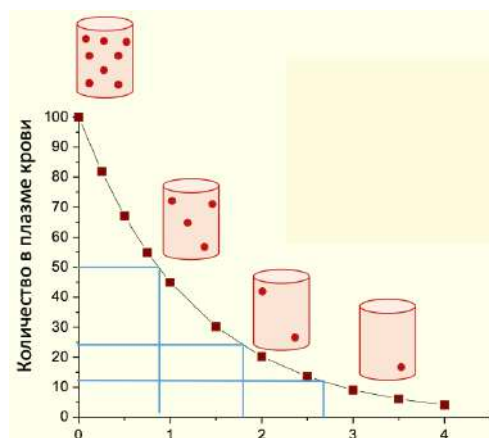


Рис. 8.11. Вывод препарата из почек.

Для лекарственных препаратов крайне важно попасть в «терапевтический коридор» (рис.9.12). Фармакинетика занимается расчетами дозирования лекарственных препаратов.

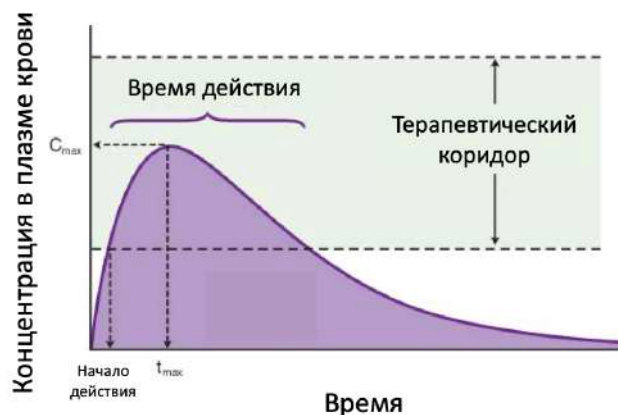


Рис. 8.12. Однократный прием ЛС.

Современные подходы к получению кинетических данных

Как мы обсуждали ранее, следить за концентрацией можно самыми разными методами – на рис. 9.13 представлена кинетика полимеризации.

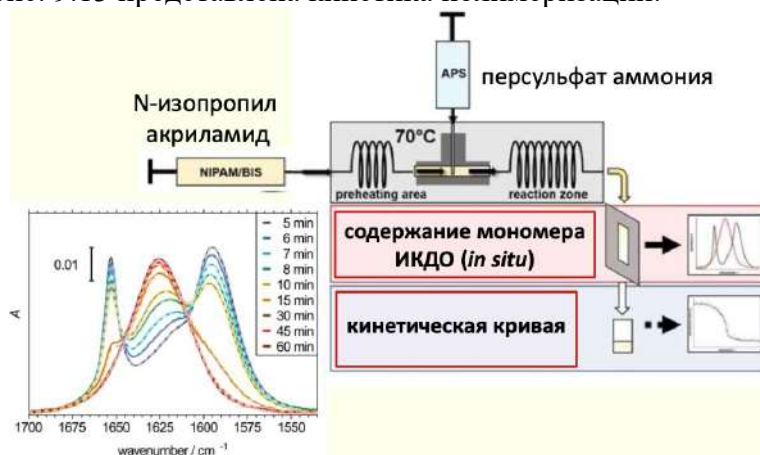


Рис. 8.13. Кинетика полимеризации по данным ИК-спектроскопии диффузного отражения.

Понимание зависимостей в образовании продуктов позволяет довольно многое показать относительно механизма, а чем больше мы знаем о промежуточных соединениях кинетических кривых, тем точнее можем записать механизм и составить окончательное кинетическое уравнение. Пример такой реакции – конденсация Клайзена-Шмидта.

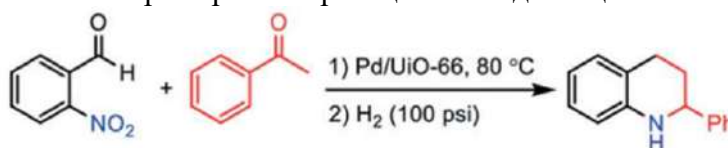


Рис. 8.14. Графическое изображение рассматриваемого примера.

Для определения промежуточных соединений использовали operando ЯМР (ядерно-магнитный резонанс). Методы operando позволяют исследовать реакцию по мере ее протекания. Оказалось, что промежуточным соединением является соединение 3 (рис. 9.15), затем оно преобразуется в соединение 4.

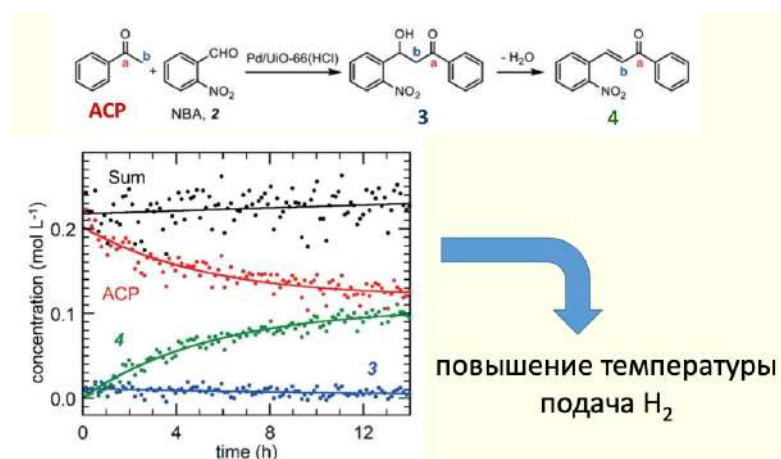


Рис. 8.15. Определение промежуточных соединений: соединения и кинетические кривые.

Химическая кинетика позволяет анализировать и более сложные реакции – в этом случае на помощь приходят математические методы.

Методы изменения скорости реакции

Как повлиять на скорость реакции? Изменить константу скорости (меняя температуру или E_A – катализатор) или концентрацию (через площадь контакта или перемешивание).

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k * [A]^m \quad (9.29)$$

$$k = a * e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (9.30)$$

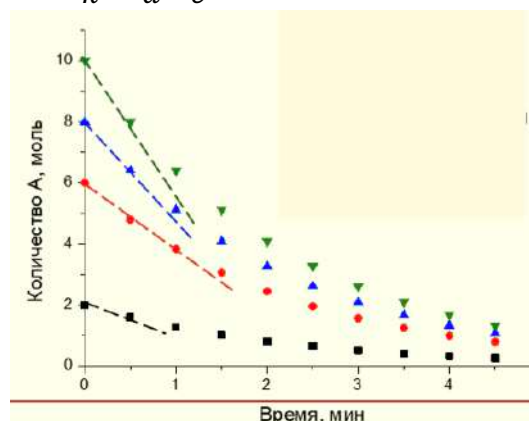


Рис. 8.16. Примеры кинетических кривых, показывающие, что чем выше концентрация, тем выше скорость реакции.

Изменение концентрации не особо меняет скорость реакции. Наиболее действенным является изменение температуры и изменение энергии активации.

Катализ. Типы каталитических реакций. Области применения

В случае с изменением энергии активации мы сталкиваемся с таким явлением как катализ. Катализ – изменение скорости химической реакции под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающий в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих свой химический состав после каждого цикла взаимодействия.

Когда катализатор взаимодействует с исходными реагентами, образуется новое переходное состояние (зеленая парабола на рис. 8.17).

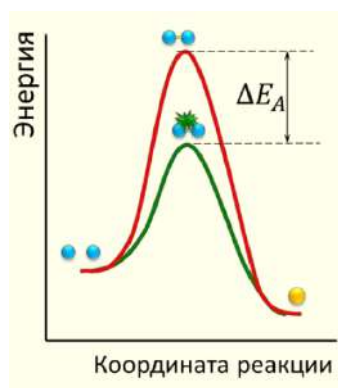


Рис. 8.17. Графическое изображение процесса катализа.

Энергия этого состояния меньше, поэтому катализатор снижает энергетический барьер, который необходимо преодолеть химической реакции. Проанализировать зависимость константы скорости мы видим, что, снижая энергию активации, катализатор ускоряет скорость реакции. Так, чем меньше энергия активации для переходного состояния, тем выше скорость реакции.

$$k = a * e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (9.31)$$

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k} = \frac{e^{-\left(\frac{E_{A,\text{кат}}}{RT}\right)}}{e^{-\left(\frac{E_A}{RT}\right)}} = e^{\frac{E_A - E_{A,\text{кат}}}{RT}} \quad (9.32)$$

$$E_A > E_{A,\text{кат}} \quad (9.33)$$

$$k > k_{\text{кат}} \quad (9.34)$$

Типы каталитических реакций:

- Гомогенный анализ;
- Ферментативный анализ;
- Гетерогенный анализ.

	Катализатор				
	нет	I ⁻	Pt	Fe ³⁺	Каталаза
E_A , кДж/моль	73	56	48	42	7
$r_{\text{кат}}/r$	1,0	$1,1 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^{11}$

Рис. 8.18. Каталитическое разложение пероксида водорода в водном растворе: $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Ферментативный и гетерогенный катализ. Промышленное применение

Ферменты каталаза снижают энергию активации на порядок для разложения пероксида водорода. Почему так действуют ферментативные катализаторы? Потому что они умеют так организовать молекулу, чтобы процесс стал крайне выгодным.

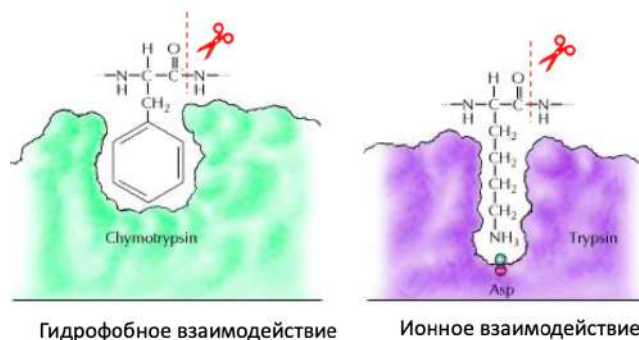


Рис. 8.19. Высокая селективность ферментированного катализа.

В действии гетерогенных катализаторов снижение энергии активации связано с тем, что они на своей поверхности определенным образом координируют молекулы.



Рис. 8.20. Определение переходного состояния.

Рассмотрим пример с $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$: при высоком выходе продукта реакция протекает очень медленно, при низком выходе продукта реакция протекает быстро. Решение проблемы – «компромисс» между термодинамикой и кинетикой + использование катализатора.

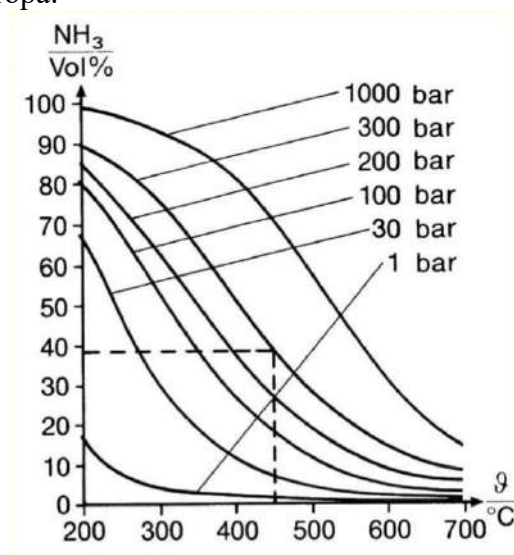


Рис. 8.21. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Повышение эффективности катализатора

Рассмотрим следующий пример:

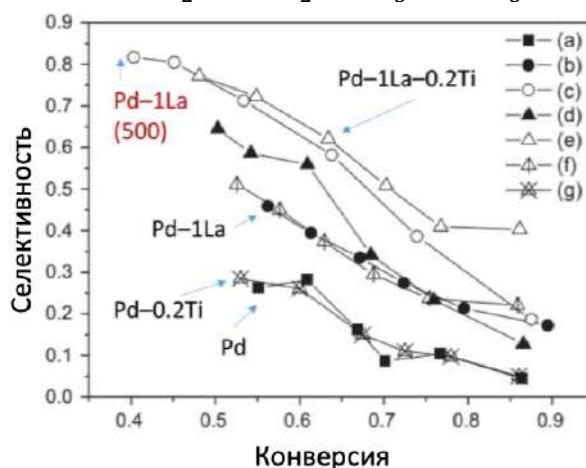
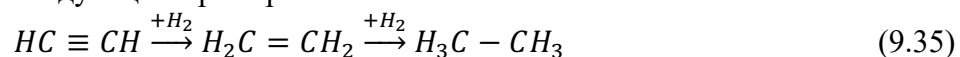


Рис. 8.22. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Современные катализаторы устроены так, что дополнительные компоненты обеспечивают высокую активность.

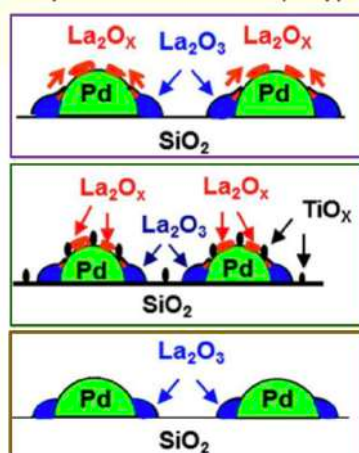


Рис. 8.23. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Лекция 9. Молекулярное моделирование

Введение

Молекулярная химия – исключительно теоретическая область химии, она в наибольшей степени связана с физической химией. Химия – наука экспериментальная, самые важные результаты получаются в эксперименте, однако существует большая проблема, связанная с тем, чтобы объяснить полученные результаты. Вычислительная химия помогает в этом разобраться.

Молекулярное моделирование – хороший способ визуализации процессов в живых системах с атомным разрешением. Основные объекты моделирования в химии:

- Изолированные молекулы и молекулярные комплексы.

Молекулярное моделирование – довольно молодая область исследований, можно сказать, что она началась с изучения небольших изолированных молекул в 1960-х годах.

Сейчас расчеты имеют прикладное значение для астрохимии.

Сильное УФ облучение приводит к образованию «необычных» соединений, в том числе радикалов.

- Материаловедение: поиск аллотропных модификаций.
- Материаловедение: гетерогенный катализ.

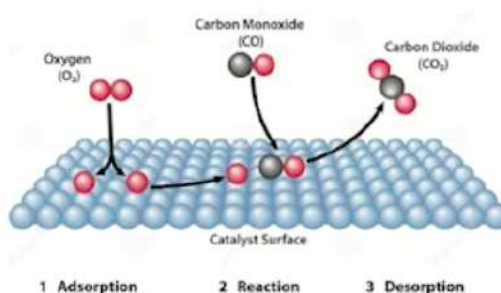


Рис. 9.1. Гетерогенный катализ.

- Материаловедение: наночастицы.

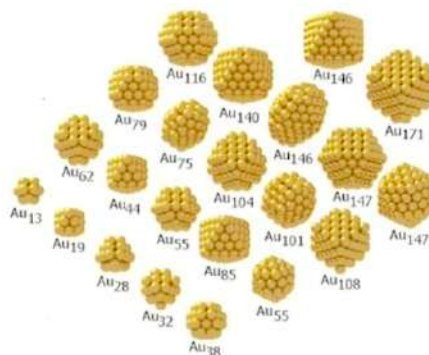


Рис. 9.2. Наночастицы золота.

Задачи вычислительной биохимии:

- Механизмы ферментативных реакций;
- Фотохимические процессы;
- Связывание белок-лиганд;
- Связывание белок-белок;
- Конформационная динамика белков и белковых комплексов.

Выбор метода:

1. Как делать?

- Эмпирические методы (классические);
- Неэмпирические методы (квантово-химические).

2. Что делать?

- Оптимизация геометрических параметров – поиск стационарных точек на поверхности потенциальной энергии;
- Молекулярная динамика – изучение эволюции системы во времени;
- Молекулярный докинг – перебор структур рецептор-лиганд и ранжирование их по энергии взаимодействия.

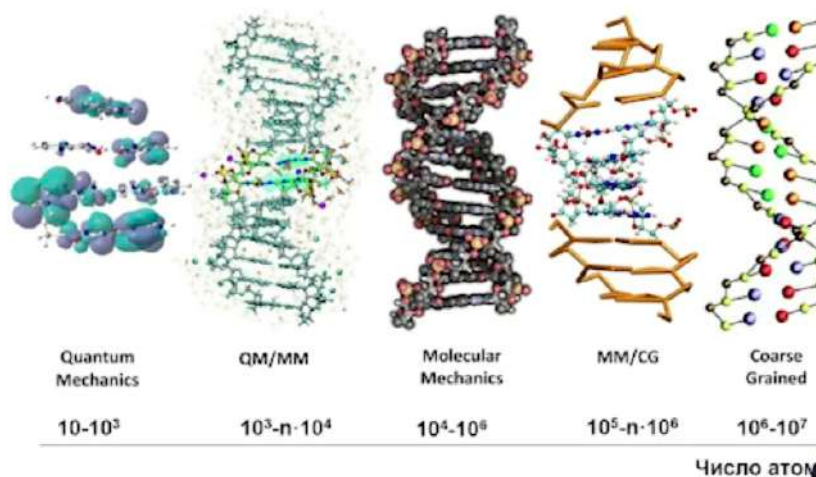


Рис. 9.3. Способ описания системы.

Классическое представление систем

- Полноатомное представление

Модель «шариков и пружин»: в классическом варианте молекулы представляются как набор шариков (атомы), у которых есть собственные размеры, заряды. Если между атомами есть ковалентная связь, то она заменяется

пружинкой с определенной константой жесткости и определенным равновесным расстоянием.



Рис. 9.4. Модель «шариков и пружин»: красная линия – растяжение связей, черная линия – изменение валентных углов, розовая – изменение торсионных углов, зеленая – электростатические взаимодействия, синяя – Вандерваальсовы взаимодействия.

Закон Гука: гармонический потенциал, позволяющий рассчитать, как изменится сила при смещении от положения равновесия длины связи.

$$F = k(x - x_0)^2 \quad (9.1)$$

Выход из плоскости: потенциал, возвращающий центральный атом в плоскость трех других атомов:

$$E_{imp}(f) = 0,5 * k_{imp}(f - f_0)^2 \quad (9.2)$$

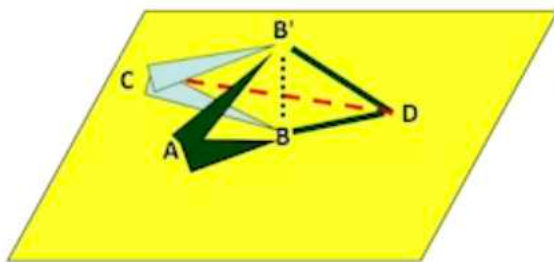


Рис. 9.5. Графическое изображение возвращения центрального атома в плоскость трех других атомов.

Вандерваальсовы взаимодействия (потенциал Леннарда-Джонса)

Потенциал не дает атомам на небольших расстояниях схлопнуться. На расстояниях побольше этот потенциал становится небольшим, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия.

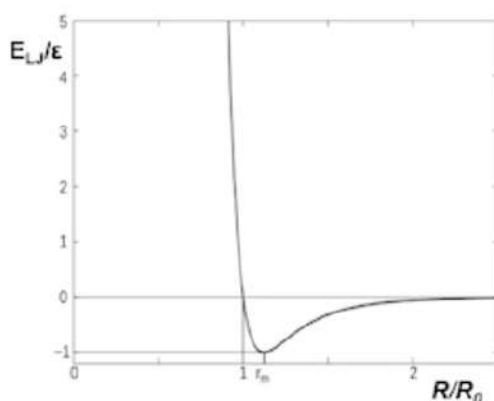
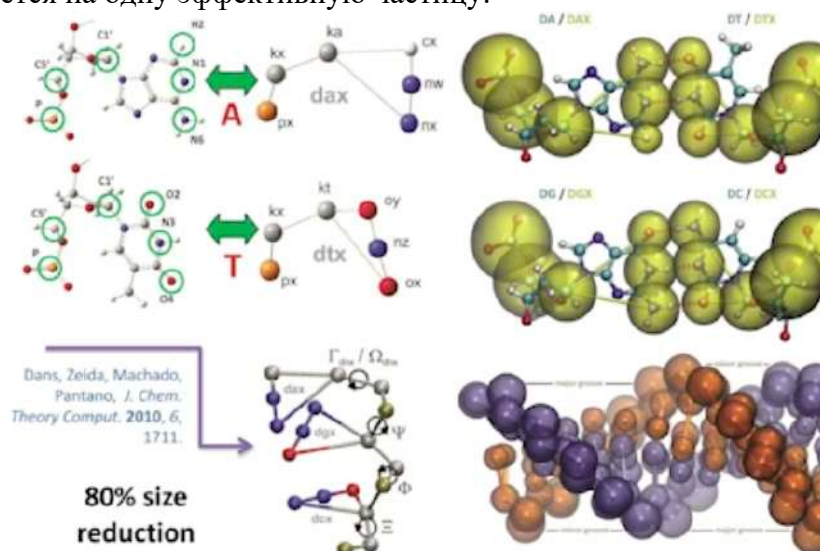
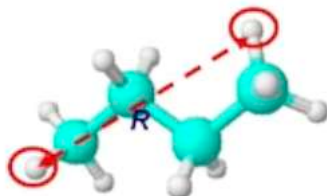


Рис. 9.6. Изменение значения потенциала в зависимости от расстояния.

$$R_0^{AB} = R_0^A + R_0^B \quad (9.4)$$



Very easy to parameterize
 (all bonds and angles have the same force constant)

$$U = \sum_{\text{bonds}} k_b (r_{ij} - r_{eq})^2 + \sum_{\text{angles}} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{dihedrals}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)]$$

Very hard
 (reproduce the behavior of state-of-the-art all-atom force-field, parmbsc0)

$$+ \sum_i \sum_{j>i} \left\{ 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}} \right\}$$

Hard **Fairly easy**

Квантово-механическое представление

Молекула – устойчивая система ядер и электронов. Стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E_{QM}\Psi, \quad \Psi = \Psi(r_i, R_j, t)$$

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_{r_i} \right) + \sum_w \left(-\frac{1}{2M_w} \Delta_{R_w} \right) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{w<v} \frac{Z_w Z_v}{R_{wv}} - \sum_{iw} \frac{Z_w}{|R_w - r_i|}$$

(9.7)

↓

$HC = ESC$ (численное решение матричных уравнений)

Одно из основных понятий современной квантовой химии – определитель Слейтера. Он был придуман для того, чтобы описывать функцию состояния системы или волновую функцию. Определитель учитывает антисимметричность.

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (9.8)$$

В основе одноэлектронного приближения лежит предположение, что квантовую систему можно описать как систему отдельных электронов, движущихся в усредненном потенциальном поле, которое учитывает взаимодействие как с ядрами атомов, так и с другими электронами.

Метод Хартри-Фока

Первый метод современной квантовой химии – метод Хартри-Фока, полученный путем аналитического вывода выражений с теми или иными приближениями. Метод позволяет определить энергию системы в основном электронном состоянии. Каждая пространственная орбиталь дважды занята (два электрона – со спинами α или β). Поэтому суммирование ведется до $\frac{N}{2}$ по числу дважды занятых пространственных орбиталей.

$$E^{HF} = \sum_i^N h_i + \sum_{i<j}^{N,N} J_{ij} - K_{ij}^{res} = 2 \sum_i^{N/2} h_i + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} 2J_{ij} - K_{ij} \quad (9.9)$$

Одноэлектронный интеграл h_{ij} описывает энергию электрона на орбитали в поле ядра без остальных электронов. Двухэлектронный кулоновский интеграл J_{ij} описывает энергию межэлектронного отталкивания при независимом движении электроном. Двухэлектронный обменный интеграл K_{ij} отражает понижение энергии взаимодействия электронов с параллельными спинами.

Ограниченный и неограниченный методы ХФ:

- Помимо пространственной составляющей орбитали есть спин (α или β);
- Ограниченный метод ХФ (RHF): все орбитали дважды заняты;
- Неограниченный метод ХФ (UHF): орбитали могут быть однократно заняты.

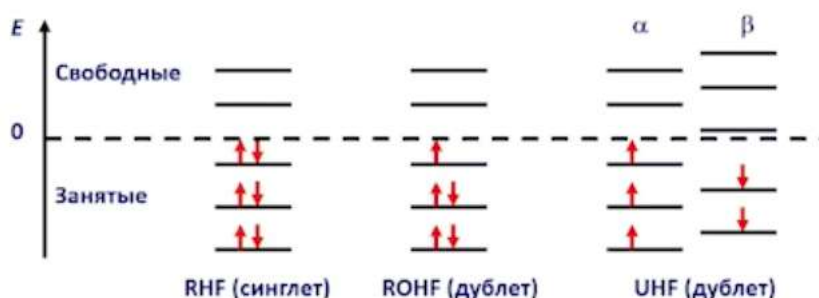


Рис. 9.9. Графическое изображение рассматриваемых методов.

Неограниченный метод HF: молекула водорода диссоциирует на

- UHF: два атома;
- RHF: два иона.

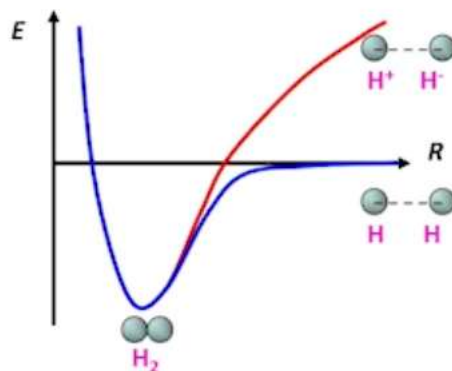


Рис. 9.10. Диссоциация молекулы водорода.

Метод функционала электронной плотности (DFT)

Основополагающая теорема метода была сформулирована в 1964 г. Hohenberg & Kohn.

$$E = F[\rho(x)] \quad (9.9)$$

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (9.10)$$

$T[\rho]$ – кинетическая энергия взаимодействия электрона с ядрами, $E_{ne}[\rho]$ – энергия взаимодействия электрона с ядрами, $J[\rho]$ – кулоновские взаимодействия двух электронов, $E_{xc}[\rho]$ – обменный потенциал.

По этой теореме энергия основного электронного состояния полностью определяется электронной плотностью ρ , однако исследователи столкнулись с практическими сложностями при реализации. Впоследствии они вернулись к орбитальному представлению (орбитальный вариант теории функционала).

Многофункциональные методы

В случаях с возбужденными электронными состояниями одного определителя Слейтера недостаточно. По сути, нам необходимо описывать электронные переходы с занятых орбиталей на вакантную. Самый простой способ – учитывать одноэлектронные возбуждения. На рис. 9.11 показана волновая функция, получаемая методом конфигурационных взаимодействий.

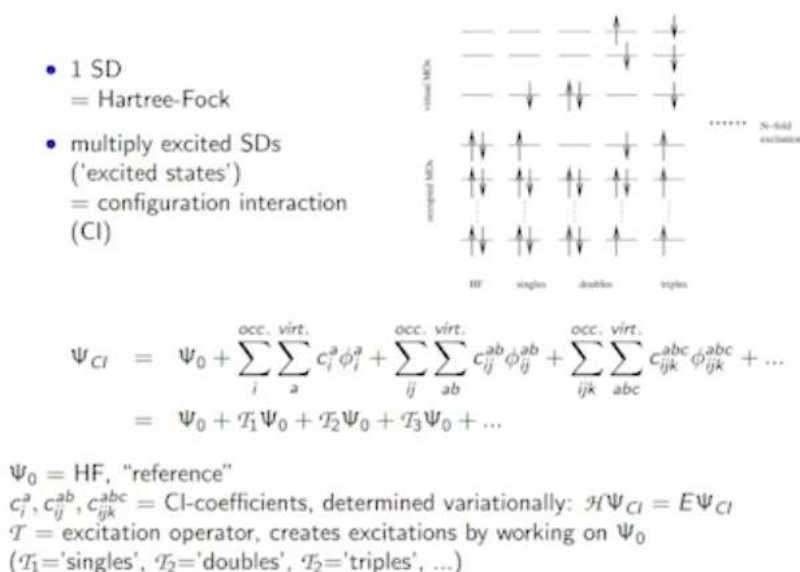


Рис. 9.11. Визуализация решения метода Хартри-Фока.

Ограничение и границы применения квантовых и классических методов

Ограничение классических методов: невозможно описывать химические реакции, т. е. акты образования и разрыва химических связей.

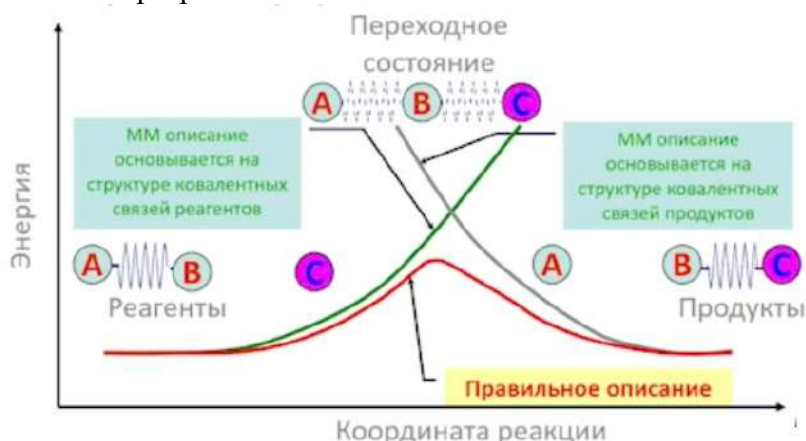


Рис. 9.12. Графическое изображение ограничения.

Ограничение квантовых методов: применение квантовых подходов ограничено большими вычислительными затратами.



Рис. 9.13. Графическое изображение ограничения.

Границы применимости классических и квантовых подходов. Квантовые методы:

- Правильно описывают образование и разрыв химических связей;
- Возможно описывать возбужденные электронные состояния;
- Применение ограничивается сотнями атомов.

Классические методы:

- Не описывают акты образования и разрыва химических связей;
- Невозможно описывать возбужденные электронные состояния;
- Подходят для систем до сотен тысяч атомов.

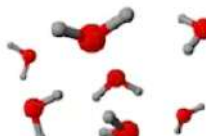
Наилучшим вариантом являются комбинированные методы квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ).

Эффекты растворителя

- Биохимические реакции, как правило, происходят в растворах;
- Короткодействующие эффекты;
 - Обычно в первой сольватной оболочке;
 - Например, водородные связи, ориентация рядом с ионом;
- Дальнодействующие эффекты;
 - Экранирование заряда, поляризация.

Сольватационные модели:

Модель	Явная модель	Континуальные модели
--------	--------------	----------------------

Свойства	Все молекулы растворителя описываются явно 	Описывают модель растворителя как непрерывную среду 
Достоинства	Более точные, детально описывают взаимодействия	Простые, не ресурсозатратные
Недостатки	Затратные с точки зрения расчетов	Менее точные, не учитывают короткодействующие взаимодействия

Перейдем к тому, что именно мы собираемся делать с помощью рассмотренных методов. Первое, о чем пойдет речь, – это оптимизация геометрических параметров – поиск стационарных точек на поверхности потенциальной энергии.

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) – гиперповерхность размерности $3N-6$ ($3N-5$ для линейных молекул) координат, показывающая зависимость внутренней энергии системы при фиксированных ядерных координатах.

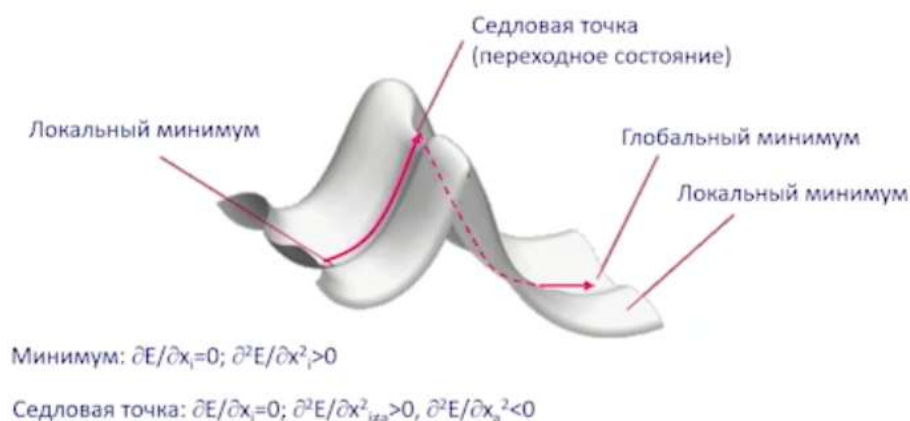


Рис. 9.14. Построение профилей реакций.

Метод молекулярной динамики

Молекулярная динамика – изучение конформационного пространства и эволюции системы во времени по поверхности свободной энергии (ПСЭ). Под свободной энергией подразумевается энергия Гиббса и Гельмгольца ПСЭ – $6N$ -мерная гиперповерхность ($3N$ координат и $3N$ скоростей).

$$F = U - TS \quad (9.11)$$

$$G = H - TS \quad (9.12)$$

ППЭ и ПСЭ:

1. ПСЭ определена для выбранной температуры, в рамках терминологии ППЭ понятие температуры отсутствует;
2. В пределе низких температур ПСЭ переходит в ППЭ.

Метод молекулярной динамики – интегрирование уравнений движения Ньютона.

$$\begin{cases} m_i(d^2r_i/dt^2) = -dV/dr_i \\ r_i(t=0) = r_{i0} \\ dr_i/dt(t=0) = v_{i0} \end{cases} \rightarrow \text{Начальные условия}$$

Координаты и скорости в момент времени $t = t_1$ однозначно определяются координатами и скоростями в момент времени $t = 0$. Распределение начальных скоростей выбирается в соответствии с выбранной температурой.

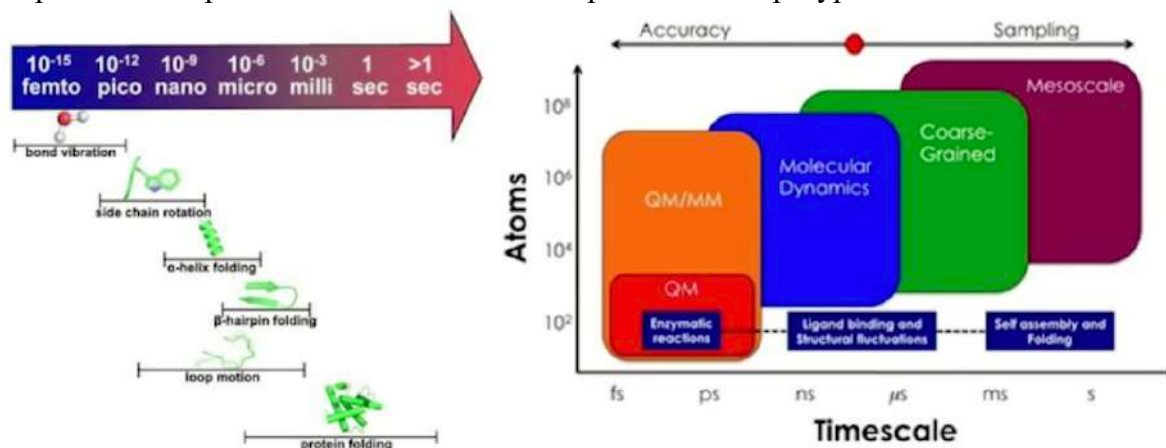


Рис. 9.15. Временные шкалы.

Молекулярный докинг

Молекулярный докинг – перебор структур рецептор-лиганд и ранжирование их по энергии взаимодействия. Задачи:

- Изучение конформационного пространства.
- Ранжирование комплексов белок-лиганд по энергии связывания.

Составляющие докинга:

- Алгоритм поиска;
- Функция подсчета очков (scoring function).

Результат – положение и конформация молекулы в сайте связывания; энергия связывания.

Примеры взаимодействия вычислительной химии с экспериментом

Рассмотрим основную протеазу M^{Pro} вируса SARS-CoV-2. Знание механизма реакции позволяет предложить ингибиторы, ковалентно связывающие с активным центром.

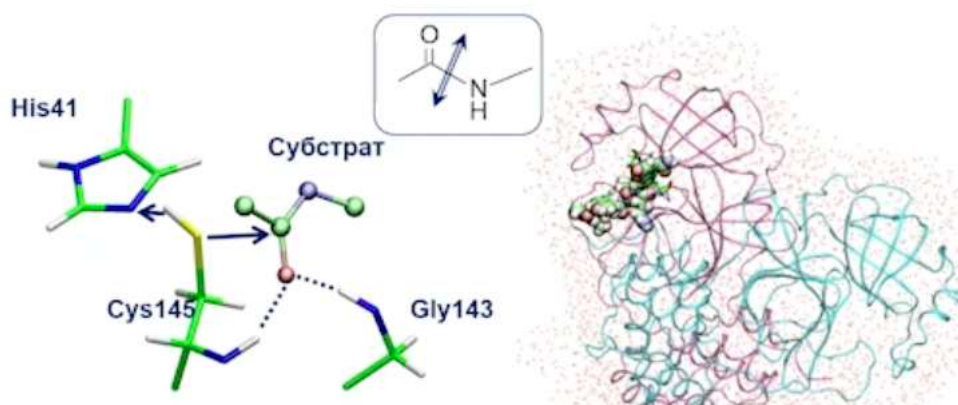


Рис. 9.16. Протеаза M^{Pro} вируса SARS-CoV-2.

Особенностью, связанной с функцией рассматриваемого белка, является высокая субстратная специфичность: замена по положению P2 аминокислотного остатка лейцина на любой другой приводит к уменьшению реакционной способности в 2-50 раз.

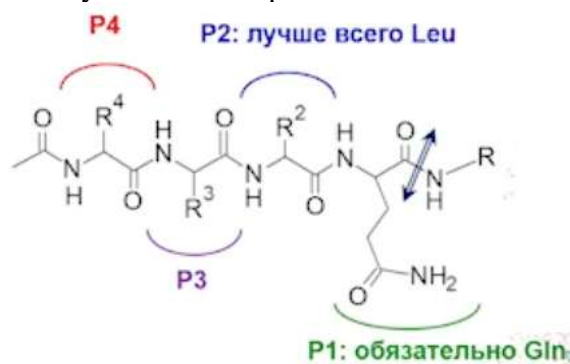


Рис. 9.17. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Чем обусловлена субстратная специфичность? Предполагается, что ее определяет различная эффективность активации субстрата.

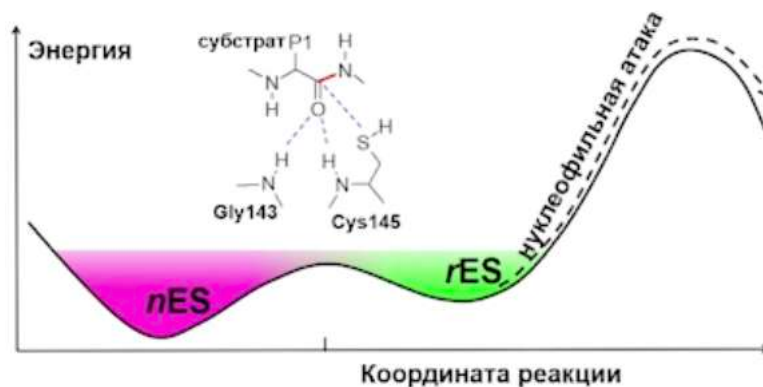


Рис. 9.18. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Для подтверждения предположения следует ответить на ряд вопросов. Как правильно определить эффективность активации?

- Критерии отнесения конформаций к реакционным и нерекционным;
- Выбор адекватного метода.

Выбор метода:

- Метод молекулярной динамики с потенциалами комбинированного метода квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ).
- Методы описания КМ подсистемы:
 - Гибридный функционал PBE0;
 - Обобщенно-градиентный функционал PBE.
- Тестирование проводилось для фермент-субстратных комплексов с 3 субстратами, различающимися а/к остатком в положении P2:
 - S-P2Leu (относительная $k_{cat} = 1$);
 - S-P2Ile (относительная $k_{cat} = 0,45$);
 - S-P2Ala (относительная $k_{cat} < 0,1$).

Критерии отбора реакционных конформаций:

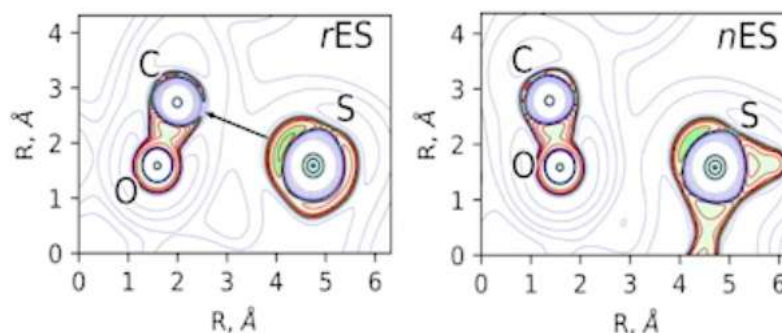


Рис. 9.19. Карты Лапласиана электронной плотности ($\nabla^2\rho(r)$) в плоскости $S...C=O$: синие изолинии соответствуют областям деконцентрации ЭП ($\nabla^2\rho(r) > 0$), красные изолинии соответствуют областям концентрации ЭП ($\nabla^2\rho(r) < 0$).

Кадр траектории относится к реакционной конформации, если выполняются все три геометрических критерия одновременно.

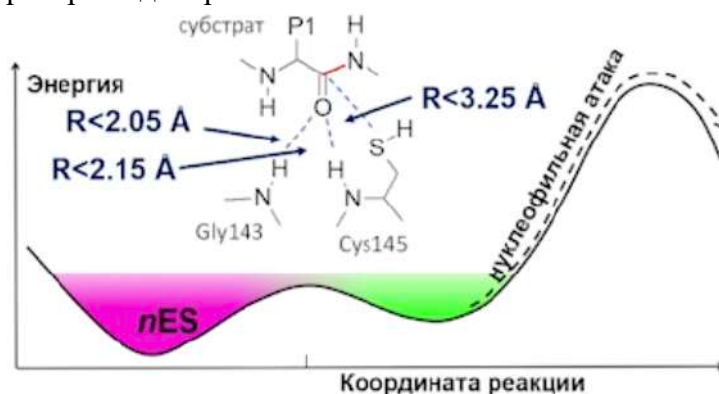


Рис. 9.20. Критерии для метода КМ(PBE0/6 – 31G**) /ММ.

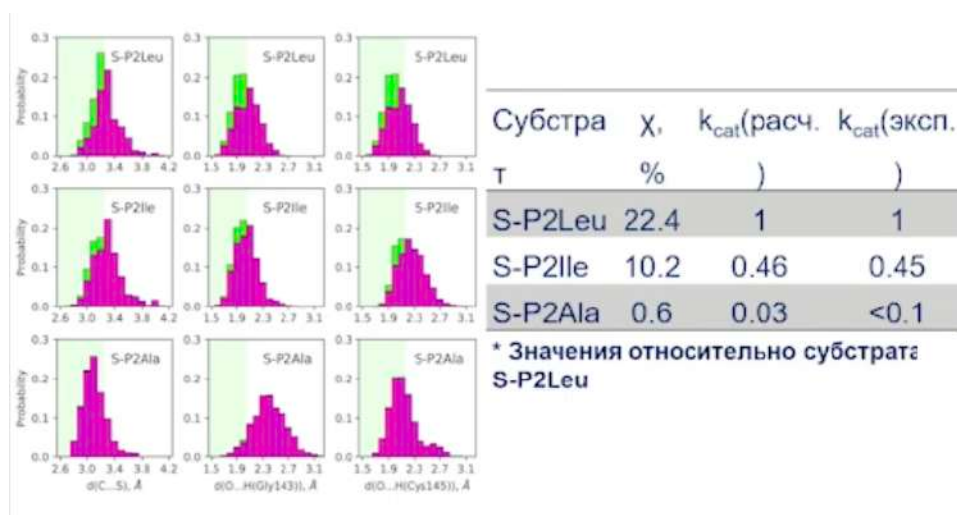


Рис. 9.21. Результаты определения субстратной специфичности, полученные методом КМ(PBE0/6 – 31G**)/ММ.

Реакционные конформации отсутствуют при расчете с обобщенно-градиентным функционалом.

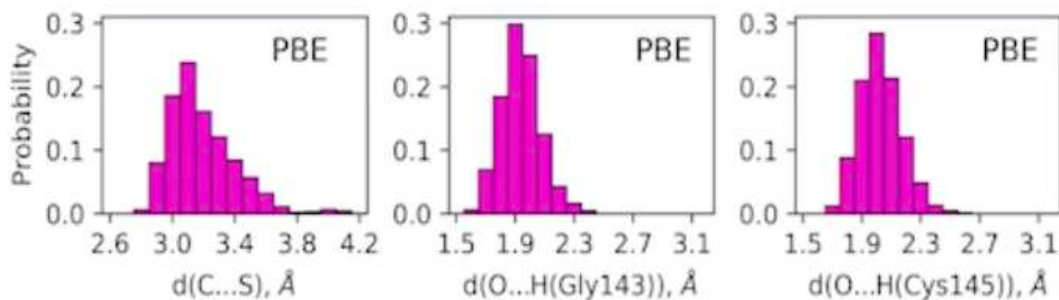


Рис. 9.22. Результаты, полученные методом КМ(PBE/6 – 31G**)/ММ для системы с субстратом S – P2Leu.

Отличие обобщенно-градиентных функционалов ($\alpha_0 = 0$) от гибридных ($\alpha_0 \neq 0$) заключается в примеси точного обмена из метода Хартри-Фока.

Нереакционные конформации отсутствуют при расчете методом Хартри-Фока.

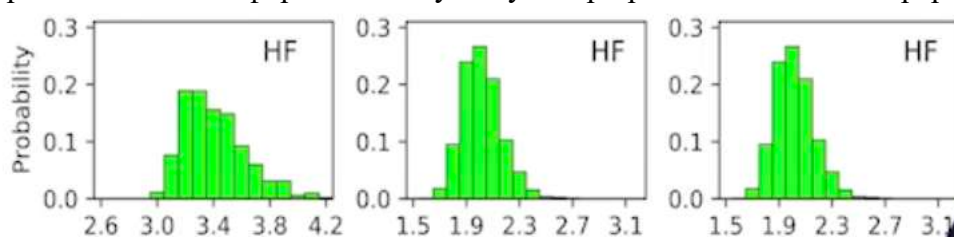


Рис. 9.23. Результаты, полученные методом КМ(ХФ/6 – 31G**)/ММ для системы с субстратом S – P2Leu.

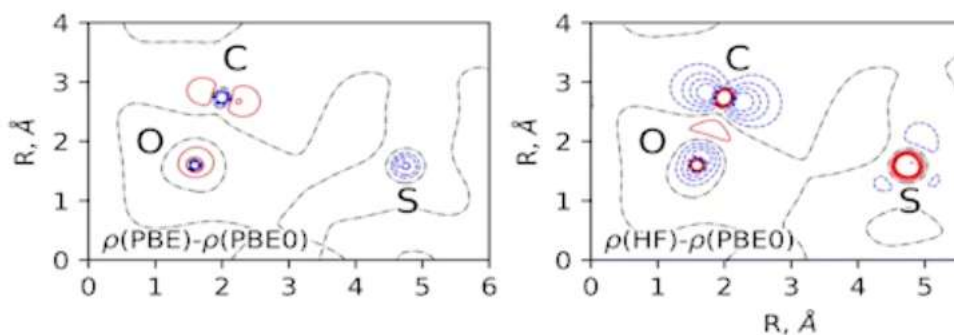


Рис. 9.24. Карты разностной электронной плотности. Синие изолинии соответствуют $\Delta\rho(r) < 0$, красные изолинии соответствуют $\Delta\rho(r) > 0$.

Лекция 10. Химия и экология

Глобальное воздействие человека на окружающую среду

- Истощение ископаемых источников энергии;
- Истощение других минеральных ресурсов;
- Нарастание количества отходов жизнедеятельности человечества и ущерба окружающей среде:
 - Токсическое действие антропогенных химических продуктов;
 - Глобальное изменение климата, вызванное парниковым эффектом;
 - Озоновые дыры;
 - Эвтрофикация водоемов;
 - Кислотные осадки.

Осознавать вред, которое оно наносит окружающей среде, человечество начало не сразу. Если посмотреть на промышленное развитие в больших масштабах, – оно также началось сравнительно недавно, ~150 лет назад (начало массового производства продукции).

Примерно к 1970-м г. растущее загрязнение окружающей среды привлекло внимание мировой общественности. В то же время Римский клуб – неформальная политическая организация политиков всего мира – заказал группе ученых прогноз развития на ближайшие 50 лет.

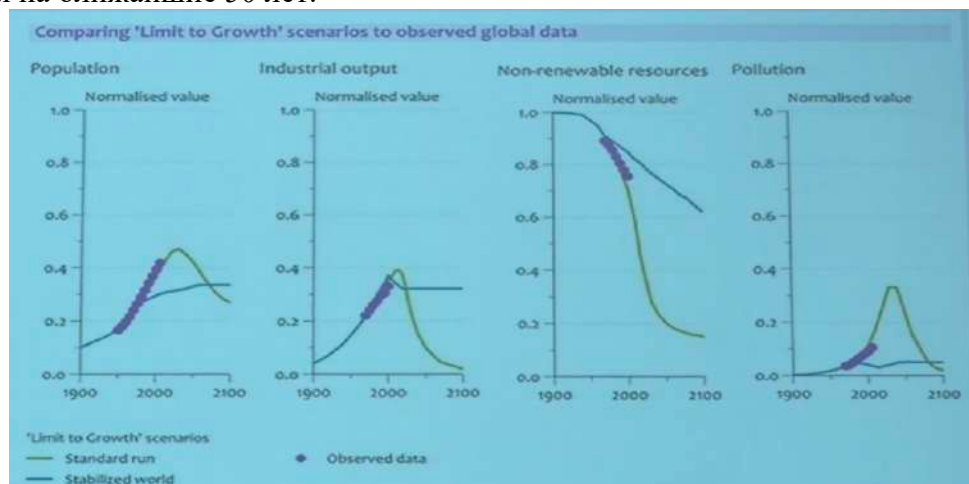


Рис. 10.1. Доклад Римского клуба «Пределы роста» 1972 г. Параметры моделирования: численность населения Земли, индустриализация, производство продуктов питания, истощение природных ресурсов и загрязнение окружающей среды.

Устойчивое развитие и его глобальные цели

Устойчивое развитие – комплекс мер, нацеленных на удовлетворение потребностей человека при сохранении окружающей среды и ресурсов, т. е. без ущерба для возможности будущих поколений удовлетворить свои собственные потребности.



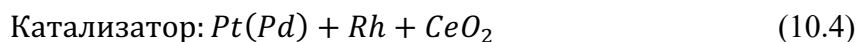
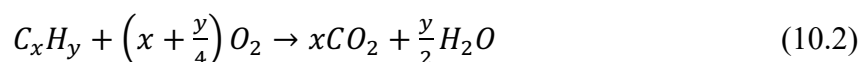
Рис. 10.2. Глобальные цели устойчивого развития для улучшения мира к 2030 г. (зелеными рамками выделены цели, достижению которых в значительной степени может помочь химия).

Способы уменьшения загрязнения окружающей среды

1. Технологии «на конце трубы» – утилизация уже созданных отходов;
2. Рецикл, повторное использование;
3. «Зеленая» химия – создание процессов, в которых количество отходов сведено до минимума.

Пример эффективной технологии «end-of-pipe» - автомобильный каталитический нейтрализатор. Какие загрязнители содержатся в выхлопных газах?

- Моноксид углерода CO (угарный газ);
- Оксиды азота (NO_x);
- Углеводороды (C_nH_{2n+2});
- Сажа (только для дизельных двигателей).



Снижение токсичности выхлопных газов автомобильными катализаторами: CO за три дня в 1972 г. = CO за год в 2009.

На рис. 10.3 показано снижение выбросов автотранспорта благодаря использованию каталитических конверторов (составляет 80 млн т год).



Рис. 10.3. Количество выбросов за 150 000 км пробега.

Подходы зелёной химии к снижению количества отходов

Как добиться снижения количества отходов? Охрана окружающей среды затратна и невыгодна для фирм, но выгодна для общества в целом. В чем выход?

- Меры принуждения;
- Государственная и межгосударственная политика по переходу на новые ресурсо- и энергосберегающие технологии.

Ключевая роль в достижении снижения отходов принадлежит зеленой химии. Зеленая химия – новая парадигма, новое представление о том, как можно творчески и инновационно конструировать и осуществлять химические реакции и химические процессы, получать химические продукты, чтобы защищать природу, человека и планету, и при этом извлекать экономические выгоды за счет снижения количества отходов, сохранения энергии и замены опасных веществ на безопасные.

Двенадцать принципов «зелёной» химии:

1. Предотвращение загрязнений;
2. Атомная эффективность;
3. Безопасность (нетоксичность) исходных веществ и продуктов;
4. Нетоксичность целевых продуктов;
5. Отсутствие или низкая токсичность растворителей (экстрагентов и др.);
6. Энергетическая эффективность;
7. Возобновляемое сырье;
8. Сокращение числа стадий и побочных продуктов;
9. Катализ;
10. Разложение химикатов после использования;
11. Мониторинг продуктов в режиме реального времени;
12. Химические вещества и процессы для предотвращения аварий.

Основные вызовы при создании «зелёных» продуктов

Замена опасных веществ:

- Адаптация химического производства к биохимическим процессам и продуктам;

- Исключение опасных токсикантов;
- Исключение эндокринных дисрапторов.

Безопасная энергия:

- Экологически дружелюбные технологии для трансформации солнечной энергии в электрическую и химическую;
- Солнечная энергия в производстве химикатов.

Возобновляемые ресурсы:

- Экономически приемлемые методы получения химической продукции, включая полимеры, из возобновляемого сырья.

Современная зеленая химия – это (а) философия и (б) раздел науки.

- Безопасные (нетоксичные) химические вещества в промышленности;
- «Зеленые» пути синтеза химических веществ (включая каталитические);
- Экологические растворители (сверхкритические флюиды, вода, реакции без растворителей);
- Химические продукты из возобновляемых источников;
- Новые источники энергии (биотопливо, водород, химические источники тока и др.);
- Использование распространенных на Земле элементов вместо редких и рассеянных.

Безопасность (нетоксичность) исходных веществ и продуктов: в быту опасность предметов связана с его функцией. В химии это не так. Полезный краситель или парфюмерная отдушка может обладать канцерогенными свойствами (например, ДДТ (создавался для борьбы с малярийным комаром) или героин (изначально – лекарство от кашля)).

Количественные оценки в «зелёной» химии: Е-фактор и атомная эффективность

Е-фактор, предложенный Роджером А. Шелдоном:

$$E = \sum \frac{V_{\text{пп}}}{V_{\text{цп}}}, \quad (10.5)$$

где $\sum V_{\text{пп}}$ – суммарная молярная масса побочных продуктов, $V_{\text{цп}}$ – молярная масса целевого продукта. Плюсы: учитываются не только вещества из стехиометрического уравнения, но и катализаторы, растворители, побочные продукты и др. Минусы: не учитываются затраты энергии, токсичность, риски. Не делаются различия между относительно объемными, но безопасными, и опасными стоками.

Атомная эффективность:

$$= V_{\text{цп}} * \frac{100\%}{\sum V_{\text{п}}}, \quad (10.6)$$

где $V_{\text{цп}}$ – молярная масса целевого продукта, $\sum V_{\text{п}}$ – сумма молярных масс всех продуктов (или использованных реагентов). Плюсы: при 100%-ной атомной

эффективности все атомы исходных веществ попадают в нужные продукты, значит, отходов не образуется. Минусы: не учитываются вспомогательные вещества, не оценивается токсичность реагентов, не учитываются затраты энергии, токсичность, риски. Не учитываются последствия других стадий (добыча сырья, утилизация других отходов и др.).

Типы химических реакций:

1. В неорганической химии:

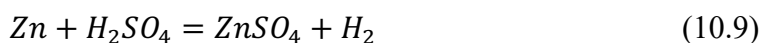
- Соединение;



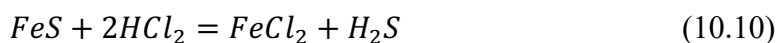
- Разложение;



- Замещение;

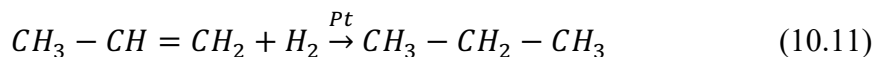


- Обмен.

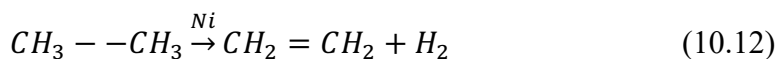


2. В органической химии:

- Присоединение;



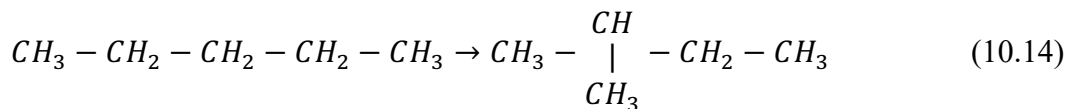
- Отщепление;



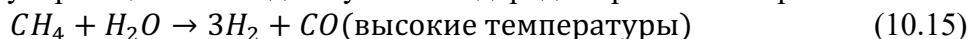
- Замещение;



- Перегруппировки.



Рассмотрим простую реакцию – метод получения водорода паровой конверсией метана:



1. Все атомы водорода из воды и метана вошли в целевой продукт;
2. Все атомы углерода и кислорода не вошли в целевой продукт;
3. По водороду атомная эффективность высокая, по углероду – нулевая;

4. Все атомы, которые не вошли в нужный продукт, загрязняют окружающую среду.

Для того, чтобы сделать реакцию менее опасной, можно окислить CO либо использовать побочный процесс на что-то полезное.

Анализ жизненного цикла

Рассмотренные ранее количественные оценки крайне полезные, но обладают недостатками. Самым оптимальным способом является анализ жизненного цикла – он дает наиболее взвешенную оценку процесса и продукта.

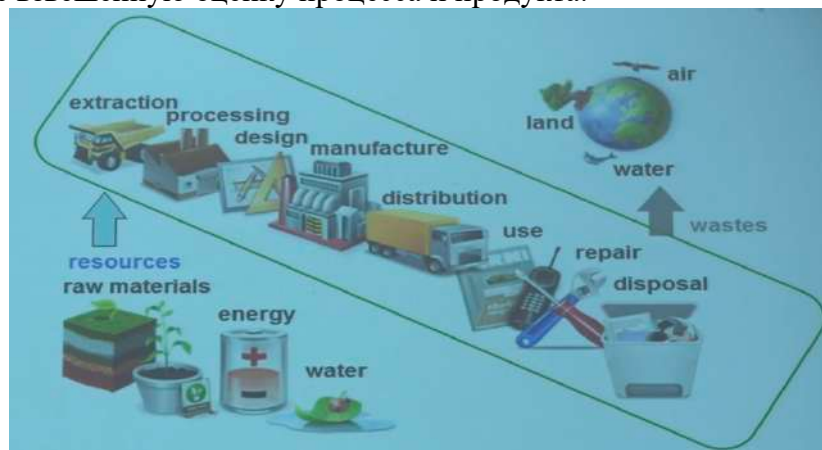


Рис. 10.4. Жизненный цикл.

АЖЦ проводят двумя способами: «от колыбели до ворот» и «от колыбели до могилы», выбор способа зависит от заказчика анализа. Так, предприятию больше подходит первый вариант, а государству или общественной организации – второй.



Рис. 10.5. Анализ жизненного цикла: «от колыбели до ворот» (а), «от колыбели до могилы» (б).

АЖЦ позволяет:

- Сравнить продукты и процессы и выбрать оптимальный;
- Рассчитать экологическую нагрузку от продукта/процесса;
- Найти слабые места, где можно быстро добиться результата.

Очень серьезное влияние на ЖЦ оказывает транспортировка, т.к. она участвует практически во всех стадиях. На рис. 10.6. видно, что при росте расстояния от 100 до 500 км, ГПЭ возрастает в два, а эвтрофикация – в три раза.

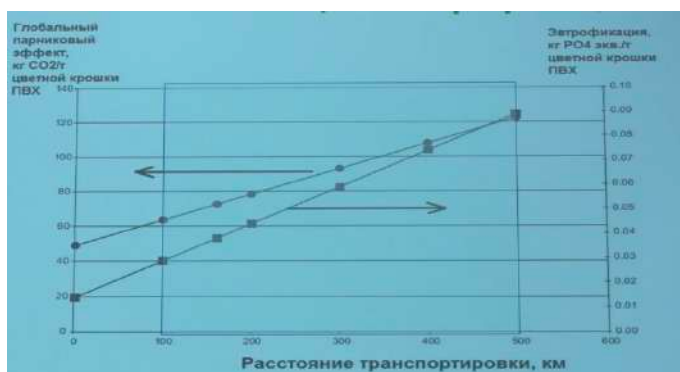


Рис. 10.6. Влияние расстояния транспортировки на ГПЭ и потенциал эвтрофикации.

Производство лекарственных препаратов

E-фактор и масштабы химических производств:

Отрасль промышленности	Производство т/г	<i>E</i> -фактор
Нефтепереработка	$10^6 - 10^8$	Менее 0,1
Основные химические продукты	$10^4 - 10^6$	1-5
Продукты тонкого синтеза	$10^2 - 10^4$	5-50
Фармацевтические препараты	$10 - 10^3$	25-100 и более

В нефтехимии 90% всех процессов – каталитические. В области производства лекарств с использованием катализа производится до 20% продуктов. Лекарства – это, как правило, сложные органические вещества, синтезируемые во множестве стадий. При этом они предполагают большое количество отходов и возможную токсичность.

Нобелевские премии по химии за создание новых каталитических процессов в органической химии:

- 2021, Беньямину Листу и Дэвиду Макмиллану за развитие асимметрического органического катализа;
- 2010, Хеку, Негиси, Судзуки – за палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания в органическом синтезе;
- 2005, Граббсу, Шроку, Шовену – за вклад в развитие метода метатезиса в органическом синтезе.

Реакцию метатезиса используют для получения пропилена, лекарств, пластмасс, в органическом синтезе. Метатезис позволяет провести органические реакции:

- За меньшее число стадий;
- С меньшей потребностью в исходных веществах;
- С образованием меньшего числа загрязнителей;
- Реакция проста в применении (не требует высоких температур и давлений, вещества стабильны на воздухе);

- Не требует опасных растворителей.

Катализ – ключ к снижению отходов:

- Высокая селективность;
- Атомная эффективность;
- Снижение числа стадий процесса;
- Энергосбережение;
- Снижение токсичности;
- Легкое отделение от реакционной среды (гетерогенный).

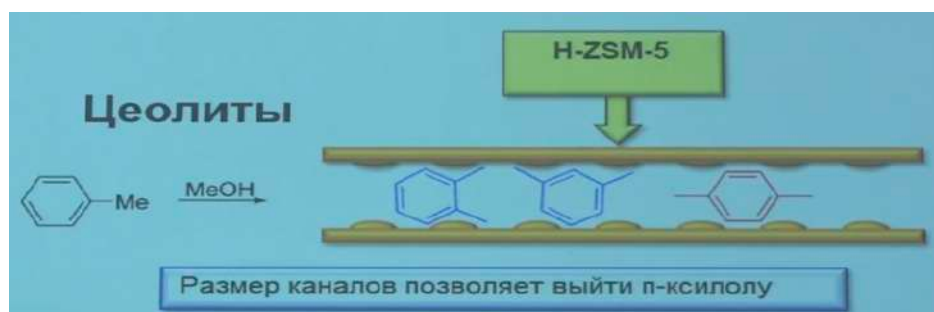


Рис. 10.7. Высокая селективность цеолитного катализатора.

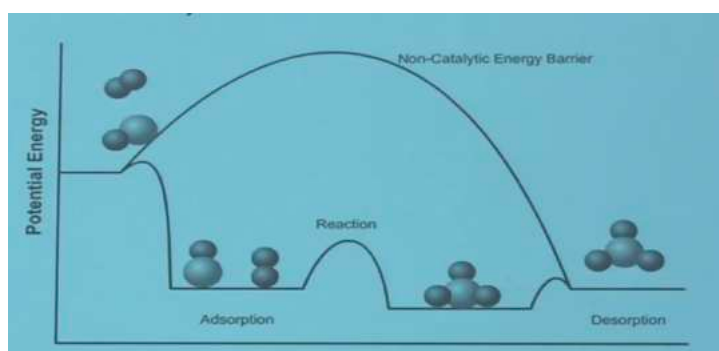


Рис. 10.8. Энергосбережение каталитической реакции на гетерогенном катализаторе.

Декарбонизация, водородный переход

Декарбонизация является реалистичным путем преодоления изменения климата.

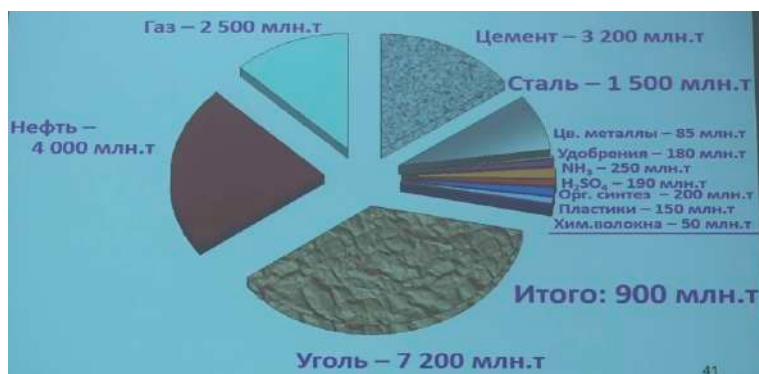


Рис. 10.9. Структура общемирового потребления химических соединений.

Парижское соглашение по климату (2015) поставило цель ограничить потепление пределом в 1,5°C к 2040 г. от доиндустриального уровня. Что нужно в реальности? Технологическая революция, новые методы получения промышленных и сельскохозяйственных продуктов при радикальном снижении выбросов CO_2 и других парниковых газов.

Технологические революции нужны в основных секторах, дающих 80% от общей эмиссии парниковых газов:

- Производство электричества;
- Автомобили;
- Здания;
- Перевозки;
- Сельское хозяйство;
- Авиация;
- Производство стали.

Нужны новые безуглеродные источники тепла, альтернативы нефти и газу – электричество, водород, ядерная энергия, ветровая и др. (либо технологии улавливания CO_2).

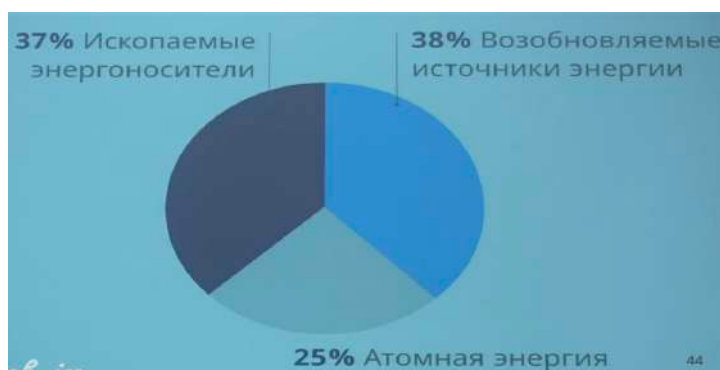
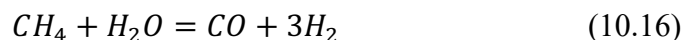


Рис. 10.10. Производство энергии в Европейском союзе в 2020.

Второй намеченный путь – переход на водородное топливо. Сейчас водороду присваивают разные цвета (рис.10.11). Наиболее дешевый метод – серый (паровая конверсия).

Реакция парового реформинга:



Реакция конверсии CO:



На рис. 10.12 для каждого цвета водорода указана стоимость по отношению к «серому» водороду.



Рис. 10.11. Водородный переход.

Электролиз воды, электричество из возобновляемых источников 2.5	Бирюзовый. Пиролиз метана, вместо CO ₂ – углерод 1.6
Электролиз воды. Электричество на основе атомной энергии	Паровой риформинг природного газа 1
Электролиз воды, электричество из сети	Серый или коричневый водород, если CO ₂ утилизируют 1.9
Побочный продукт промышленных процессов	Газификация ископаемых топлив, обычно угля 46

Рис. 10.12. Цвета водорода.

Возобновляемое сырьё

В настоящее время наблюдаются следующие тренды:

- Истощение ресурсов ископаемых видов топлива, следовательно, возрастает стоимость их добычи;
- Превращение ископаемого углерода (нефть, газ, уголь) в парниковый газ - CO₂;
- Энергетическая составляющая биомассы, получаемой в мире за год, в 18 раз превышает годовое потребление энергии.

Растворители

Растворители, используемые в реакциях, образуют значительное количество отходов, особенно в многостадийных синтезах. Многие органические растворители особенно опасны (бензол, метанол и др.). Пути замены:

- Реакции без растворителей;
- Вода;
- Суб- и сверхкритические флюиды;
- Двухфазные и многофазные;
- Переключаемые растворители;
- Глубокие эвтектические растворители;
- Ионные жидкости.

Предпочти- тельные растворители	Подходящие для использования растворители	Нежелательные растворители
Вода Ацетон Этанол Изопропанол 1-пропанол Этилацетат Изопропилацетат Метанол Метилэтилкетон 1-бутанол Трет-бутанол	Циклогексан Гептан Толуол Метилциклогексан Метил-трет-бути- ловый эфир Изооктан Ацетонитрил 2-метилтетрагидро- фуран Тетрагидрофуран Ксилолы Диметилсульфоксид Уксусная кислота этиленгликоль	Пентан Гексан (гексаны) Диизо- пропиловый эфир Диэтиловый эфир Дихлорометан Дихлороэтан Хлороформ Диметилформамид N-метил-2- пирролидон

Рис. 10.13. Списки растворителей, составленные Pfizer.

Глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents): первым в 2003 г. был предложен растворитель на основе смеси мочевины и холинхлорида (2:1). Температура плавления, 133°C (мочевина) и 302°C (холинхлорид). Эвтектическая смесь: 12°C.

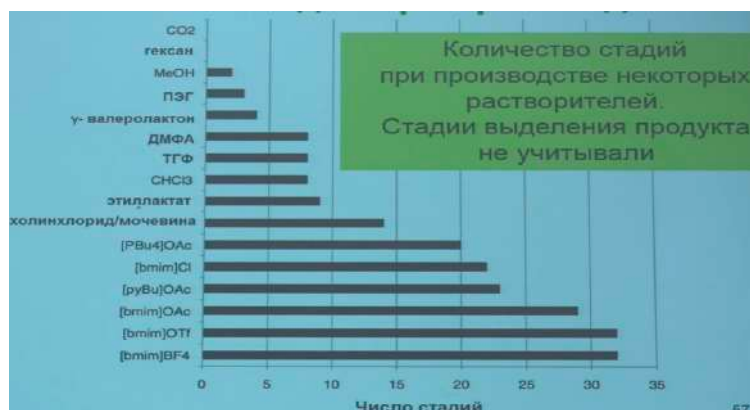


Рис. 10.14. Оценка растворителей на основании АЖЦ или числа стадий при производстве.

Типичный химический синтез в XX и XXI веке

Каким был химический синтез в прошлом веке:

- Исходные вещества получены из нефтяного сырья;
- Их растворяют в органическом растворителе;
- Добавляют реагент;
- Получают промежуточные соединения;
- Стадии (2)-(4) повторяют до получения конечного продукта; выбрасывают отходы; по возможности повторно применяют растворитель;
- Продукт развозят по миру, часто для длительного хранения;
- После использования продукт попадает в экосистему; оценки его долговременного воздействия на экосистему не производят.

Каким он должен стать:

- Подбор молекулы, вызывающей минимальное воздействие на окружающую среду (короткое время пребывания, биоразлагаемая, нетоксичная);
- Сырье возобновляемо (биомасса);
- Катализатор с продолжительным сроком действия;
- Реакция без растворителя или в полностью экологичном растворителе;
- Малое число стадий синтеза;
- Получение продукта близко к месту потребления.

Лекция 11. Современные физико-химические методы анализа различных объектов: возможности и задачи, часть 1

Аналитическая химия

Аналитическая наука – одна из первых областей химии. На рис. 11.1 изображена парадигма аналитической химии, сформировавшаяся 100 лет назад (ее сформировал первый современный химик-аналитик Исаак Мориц Кольтгоф). Ее особенность заключается в том, что мы берем химические/биологические знания и/или физические законы и объединяем их с аналитической методологией. Суть парадигмы заключается в разработке методологии, позволяющей превратить теоретические знания в информацию, которую можно будет потреблять для научных исследований, практических задач, в бытовых условиях.



Рис. 11.1. Парадигма аналитической химии, сформировавшаяся 100 лет назад.

При этом, если у нас есть информация и мы знаем методологию, мы можем использовать эти приемы для получения новых знаний.

Качественный и количественный анализ, задачи и ключевые вопросы

Состав методов, включенных в аналитическую химию, достаточно сильно меняется. Так она подразумевает под собой следующие:

Анализ	
Качественный	Количественный
Ключевой вопрос	
Есть или нет?	Сколько?
Термин	
Обнаружение	Определение

Несмотря на то, что методы меняются, концепции остаются прежними. Кроме этого, задачи аналитической химии обычно тройки. Первый вариант, когда «нам нужно получать эту информацию, но мы пока не знаем, как это сделать: какова методология/технология». С другой стороны, иногда методология уже развита, и необходимо разрабатывать метод для решения конкретных задач. Третий вариант разработки методов аналитической химии – химический анализ: есть конкретная задача и общее понимание методологии и методов, но нужно понять, как это применить для решения конкретной задачи.

На современном этапе у нас есть четыре задачи:

- Как использовать накопленные знания для анализа?

- Как «видеть» все меньше количества (как работать с очень малыми объектами и находить сверхмалые количества)?
- Как сделать сложное простым?
- Как не менять объект?

Этапы химического анализа

- Выбор метода;
- Отбор пробы;
- Подготовка пробы;
- Измерение;
- Обработка результатов.

Изучать эти этапы мы будем с конца, снизу вверх. Темы курса 3 лекций:

- Количественные расчеты в химии;
- Чувствительность, точность и избирательность;
- Пробоотбор и пробоподготовка;
- Сенсоры и дистанционный анализ;
- Методы аналитической химии;
- Высокоинформативный и нетаргетный анализ;
- Спектроскопические методы анализа.

Законы и количественные расчеты в химии

Знания неорганической, органической и биохимии сводятся в аппарат физической химии, а этот аппарат приводит к появлению аналитической химии (возможности измерять). С точки зрения физики, химия – лишь малая ее часть, но с точки зрения химии большое многообразие приводит к тому, что тот уровень обобщений, который правилен на этапе физических измерений, становится неправомерным с точки зрения химии. Иными словами, химия: отделение химических взаимодействий от физических.

$$dG = Vdp + \sum_i \mu_i dN_i - SdT \quad (11.1)$$

Химия: разделение качества (природы) и количества:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i \quad (11.2)$$

Закон действующих масс (закон активностей):

$$aA + bB \xrightleftharpoons{K^\circ} cC + dD \quad (11.3)$$

$$\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = 0 + K^\circ \quad (11.4)$$

Любая реакция – изменение электронной плотности. Элементарный донор ($\bar{e}$), элементарный акцептор (H^+) – эквиваленты химического взаимодействия, на этом

базируются теории кислот и оснований. Так, все можно измерять через эквиваленты. Если A – вещество, принимающее или передающее 1 проток или электрон, то



$$n_A = f_B n_B = f_C n_C = f_D n_D \quad (11.6)$$

Моль и стандарты. Система СИ

Все измерения базируются на мировых константах

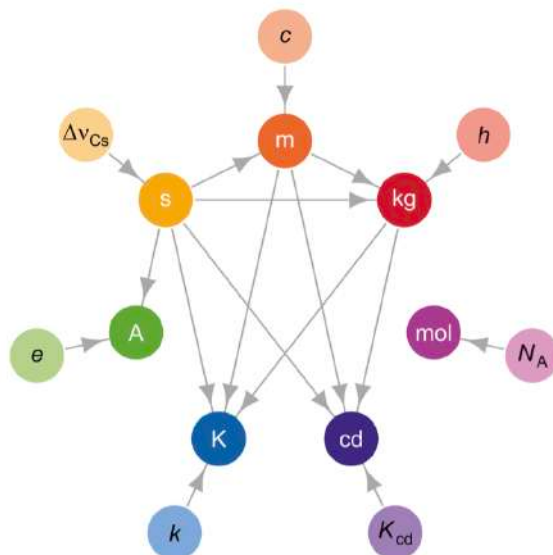
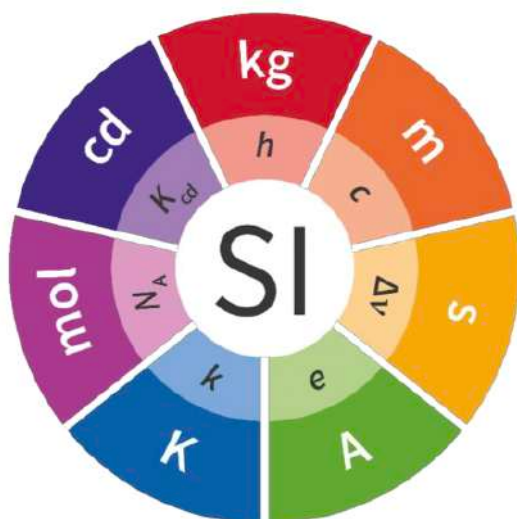


Рис. 11.2. Переосмысление семи основных физических единиц.



Рис. 11.3. Единицы Си и их стандарты.

На рис. 11.4. – Avogadro project – попытка сделать эталон моля. Тем не менее, эталона моля быть не может по причинам, так как нет «идеального» вещества, его трудно хранить, и он будет всегда расходоваться в реакции (!). В результате в химии используются не эталоны, а стандарты (стандартные вещества), для стандартизации которых требуется «аналитическая технология» их изготовления. Очевидно, что лучшие результаты будут получены в том случае, когда связь моля будет установлена с другой, желательно стандартной, физической величиной.



Рис. 11.4. Avogadro project: идеальный шар из чистого кремния массой 1 кг.

Кулонометрия: если мы точно знаем, что идет только одна реакция электролиза, то количество электричества (число электронов) можно связать с количеством вещества.

Гравиметрия: если точно знаем, что вещество чистое, массу можно связать с количеством вещества.



Рис. 11.5. Безэталонные методы (кулонометрия и гравиметрия – безэталонные методы).



500.0 мл



50.00 мл



Рис. 11.6. Объемы – тоже гравиметрия.

В отличие от кулонометрии, гравиметрия используется достаточно часто: например, для анализа золота/серебра, для оценки количества ценных компонентов руд, для

исследования почв и живых экосистем и т.д., так как разработана упоминаемая ранее аналитическая технология – методология получения чистых компонентов.

Точность. Погрешности. Сходимость и воспроизводимость

В настоящее время любые измерения должны характеризоваться точностью. Точность = правильность и прецизионность.

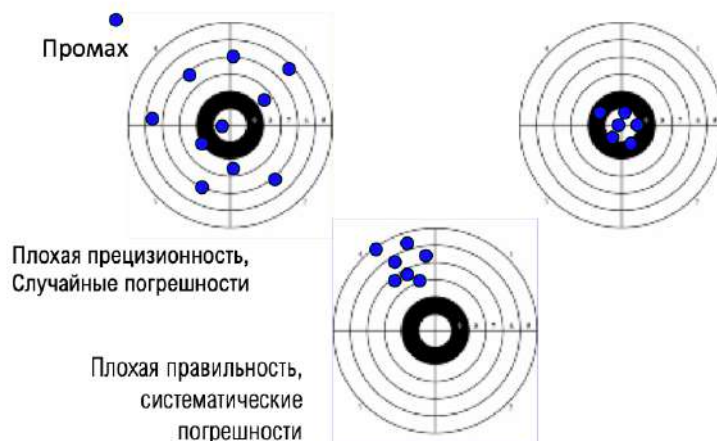


Рис. 11.7. Точность на примере стрелка.

В любом методе измерений нужно изучать погрешности. Необходимо измерять аналитический сигнал несколько раз (сериями), затем использовать мат. Статистику для установления закономерности погрешности.

Систематические погрешности:

- Погрешности измерений;
 - Инструментальные (приборные);
 - Субъективные (визуальные);
- Методические погрешности пробоотбора (неоднородность);
- Методические погрешности методики анализа;
 - Физические процессы;
 - Связаны с приготовлением растворов, использованием весов, мерной посуды;
 - Реакция (равновесие).

Способы учета систематических погрешностей (контроль правильности):

- Стандартный образец (эталонная гиря, ампутированный раствор с точно известной концентрацией и т. п.), для которого точно известна измеряемая величина (масса, концентрация и т. п.).

Сравнив результат эксперимента со стандартным значением (из паспорта стандарта), можно выявить (и устранить) систематическую погрешность.

- Реперный метод (или прибор), для которого точно известно, что систематической погрешности нет.

Сравнивая результаты анализа двумя методами, основным и реперным, обнаруживаются систематические погрешности.

- Метод добавок. К анализируемому образцу добавляют определенное количество определяемого вещества.

Если в образце настолько же больше добавленного соединения, сколько ввели, то систематической погрешности нет. Так выявляют методические систематические погрешности.

Случайные погрешности – центральная предельная теория:

$$\bar{X} - \mu = \pm p(0,1)\sigma_{\mu} = \pm \frac{p(0,1)\sigma}{\sqrt{n}} \quad (11.7)$$

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{p(0,1)\sigma}{\sqrt{n}} = \bar{X} \pm \delta \quad (11.8)$$

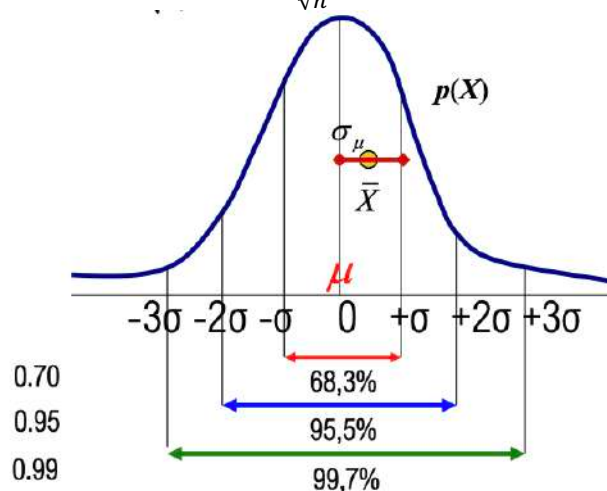


Рис. 11.8. Графическое изображение теории.

- Вариант 0.70 ($\pm\sigma$): прецизионность высока (интервал узкий), но шанс 30%, что мы ошибемся, и значение лежит вне этого интервала.
- Вариант 0.99 ($\pm 3\sigma$) обеспечивает почти 100% вероятность того, что истинный результат лежит в этом диапазоне, но сам диапазон слишком широк (плохая прецизионность).
- Вариант 0.95 ($\pm 2\sigma$) — хороший компромисс: шанс неправильного ответа менее 5%, а диапазон не слишком широк.

Доверительный интервал: истинный результат измерений – математическое ожидание генеральной совокупности μ . Из выборок получаем среднее, $\bar{x}$, надо точно знать, как далеко μ от $\bar{x}$.

Есть два условия изменения величины: прецизионность в условиях сходимости (качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений одного и того же параметра, выполненных повторно одним и тем же методом в одинаковых условиях и с одинаковой тщательностью) и прецизионность в условиях

воспроизводимость (качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях: в различное время, местах, различными методами и средствами).

Чувствительность и избирательность методов анализа

Градуировочная функция:

$$y = a + bx, \quad (11.9)$$

где b – коэффициент чувствительности ($b = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} = S$).

$$y = f(x) + e_y$$

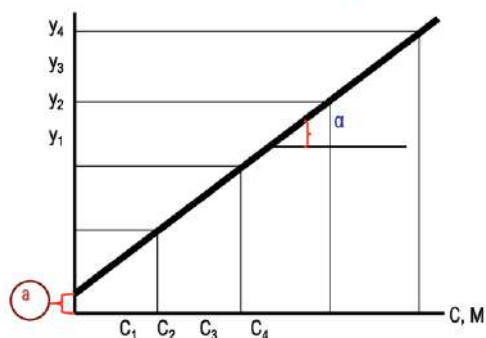


Рис. 11.9. Метод внешних стандартов (градуировочного графика).

Характеристики чувствительности методов анализа:

- Предел обнаружения (c_{min}) — наименьшее содержание компонента, при котором по данной методике можно (качественно) обнаружить его присутствие при заданной доверительной вероятности P . По сути, это концентрация, которую находят с погрешностью 100%:

$$c_{min} = \frac{3s_{фон}}{b} \quad (3s - \text{критерий}), \quad (11.10)$$

$s_{фон}$ — стандартное отклонение измерений фона, b — коэффициент чувствительности.

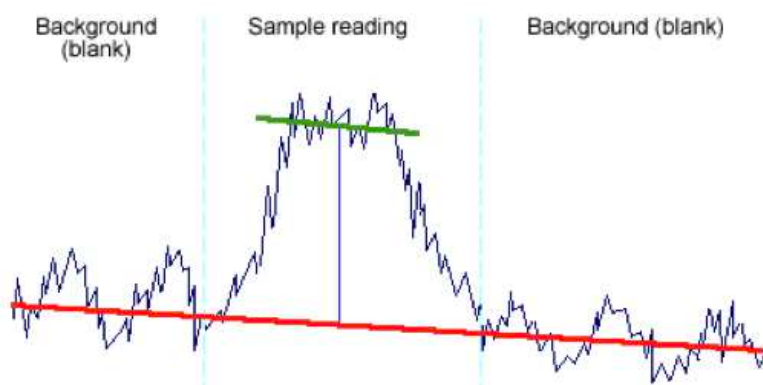


Рис. 11.10. Измерение предела обнаружения.

- Предел определения (c_{lim}) – наименьшее содержание компонента, при котором по данной методике можно (количественно) определить его присутствие с погрешностью при заданной доверительной вероятности P .

$$c_{lim} = \frac{10s_{фон}}{b} \quad (10s - \text{критерий}), \quad (11.11)$$

$S_{\text{фон}}$ — стандартное отклонение измерений фона, b — коэффициент чувствительности.

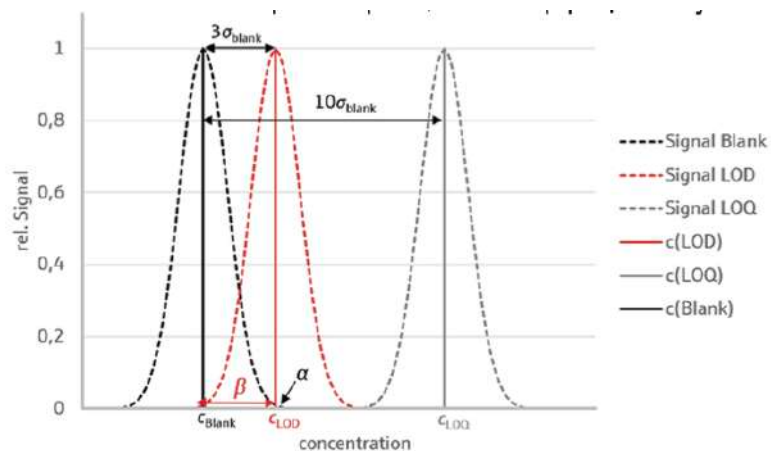


Рис. 11.11. Предел обнаружения (красный) и предел определения (серый).

IDL, instrument detection limit – предел обнаружения в отсутствие любых факторов, кроме приборной погрешности.

MDL, method detection limit – предел обнаружения для конкретного метода (протокола, способа, методики измерений).

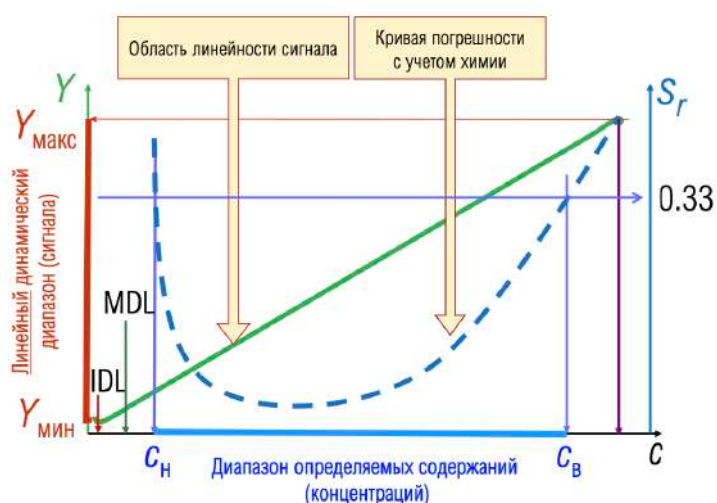


Рис. 11.12. Линейные диапазоны (не только фотометрия).

Диапазон определяемых содержаний относится к веществу, методике определения: «диапазон определяемых содержаний методики определения никеля диметилглиоксимом».

Линейный динамический диапазон относится к оптической схеме, прибору, методу измерения: «линейный динамический диапазон спектрофотометра СФ-2000».

Неопределённость измерений

Неопределённость (uncertainty) – параметр, связанный с результатами измерений и характеризующий рассеяние значений, которые могут быть с достаточной основой приписаны измеряемой величине.

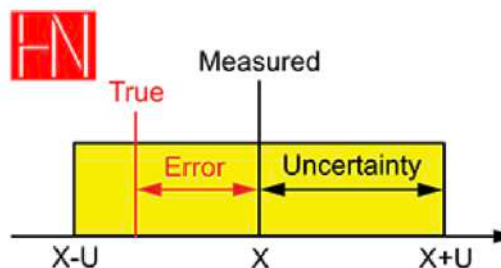


Рис. 11.13. Графическое изображение неопределенности.

Погрешность в большей степени согласуется с конечной целью измерений: приближению к истинному значению измеряемой величины.

Концепция неопределенности удобна для химиков в практическом плане, т. к. часто нет эталона, значение которого можно рассматривать как истинное значение измеряемой величины.

Пробоотбор и пробоподготовка



Рис. 11.14. Классификация анализа.

Отбор пробы (sampling) включает в себя процедуры отбора, консервации, транспортировки и хранения порции вещества, предназначенной для анализа. Это ключевая стадия для решения. Если неправильно провести пробоотбор (т. е. неправильно выбрать среднюю пробу), то самый точный результат анализа будет относиться только к этой пробе, но к объекту. Отсюда появляются неверные решения.



Рис. 11.15. Обобщенная схема пробоотбора.

Основная задача этапа пробоотбора – отобрать представительную пробу. Представительная (средняя) проба – небольшая часть анализируемого объекта, средний

состав и свойства которой идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам объекта.

Способ отбора и величина пробы зависит от:

- Химические и физические свойства анализируемого объекта;
- Агрегатное состояние объекта;
- Неоднородность материала;
- Допустимая точность оценки содержания;
- Возможность изменения состава объекта и содержания определяемого компонента во времени.

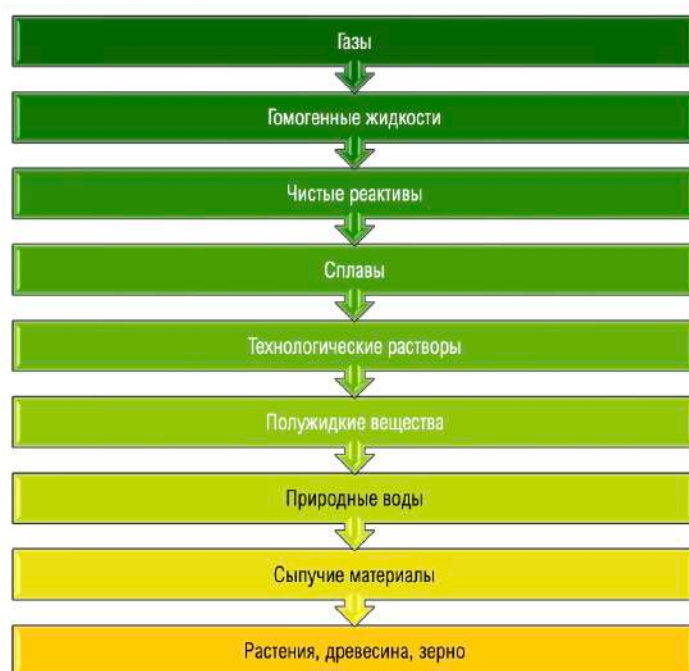


Рис. 11.16. Классификация по сложности пробоотбора от простой к сложной.

Для газов характерны:

- Высокая степень однородности и гомогенность (генеральная проба невелика, нужно знать ее объем);
- Много определяемых веществ (основные газы, примесные газы, жидкости, твердые частицы);
- Объекты (атмосфера, замкнутые объемы, поток).

Для жидкостей характерны:

- Еще большее число объектов;
- Обширный диапазон задач;
- Различные объемы;

- Негомогенность;
- Локальность.

Объекты окружающей среды:

- Гораздо более сложный состав проб;
- Гораздо большее число определяемых компонентов (в особенности следовых);
- Гораздо большее число факторов, влияющих на состав;
- Массовость анализов;
- Необходимость регулярного или постоянного (мониторинга), а не разового отбора;
- Проба должна отражать условия и место отбора;
- Отбор, а также хранение, транспортировка и т. п. не должны вносить изменений в пробу;
- Объем пробы должен соответствовать методике анализа.

Твердые вещества:

- Разнообразие объектов;
- Разнообразие задач;
- Локальность;
- Очень сложный состав;
- Любая масса пробы;
- Любая (не)гомогенность.

Загрязнение проб:

- Пылевые потери;
- Потери летучих продуктов при изменении температуры (при хранении) или разогрева (при измельчении);
- Протекание химических реакций на поверхности;
- Загрязнение компонентами извне – из приспособлений для измельчения, хранения, из воздуха.

Лекция 12. Современные физико-химические методы анализа различных объектов: возможности и задачи, часть 2

Пробоподготовка

Пробоподготовка (sample preparation) имеет следующие этапы:

- Пред-подготовка (высушивание, удаление связанной воды, удаление газов, удаление органических соединений);
- Вскрытие/разложение (переведение в раствор);
- Разделение и концентрирование (маскирование).

Растворы:

- Одни из самых воспроизводимых и легких для работы объектов;
- Простота градуировки даже для сложных проб;
- Нужны в большинстве методов разделения и концентрирования;
- Требуются практически во всех химических методах анализа;
- Требуются для многих инструментальных методов.

Выбор способа разложения зависит от:

- Задача химического анализа;
- Выбранный метод анализа;
- Химический состав образца;
- Природа матрицы объекта.

Разложение пробы можно реализовать двумя способами:

- Мокрый способ (wet preparation): растворение, вскрытие реагентами;
- Сухой способ (dry preparation): термическое разложение, сплавление, спекание, излучение и поля.

Микроволновая пробоподготовка и микрофлюидика

Микроволновая пробоподготовка – один из самых распространенных способов вскрытия (мокрое вскрытие):

- Тепловое воздействие;
- Ускорение реакций;
- Повышенное давление;
- Закрытые сосуды;
- Специальные незагрязняющие материалы.



Рис. 12.1. Оборудование для микроволновой пробоподготовки.

Такой способ пробоподготовки обеспечивает:

- Минимальное загрязнение, малый расход реагентов;
- Ускорение пробоподготовки, интеграция ее стадий;
- Полная автоматизация и управление параметрами процесса.

На основании этого можно выделить еще один способ – микрофлюидные чипы. Она имеет следующие характеристики:

- Микрофабрикация;
- Интеграция в одном устройстве;
- Характеристические размеры канала: 1-500 мкм.

Выделяют нанофлюидику, микрофлюидику и мезофлюидику.

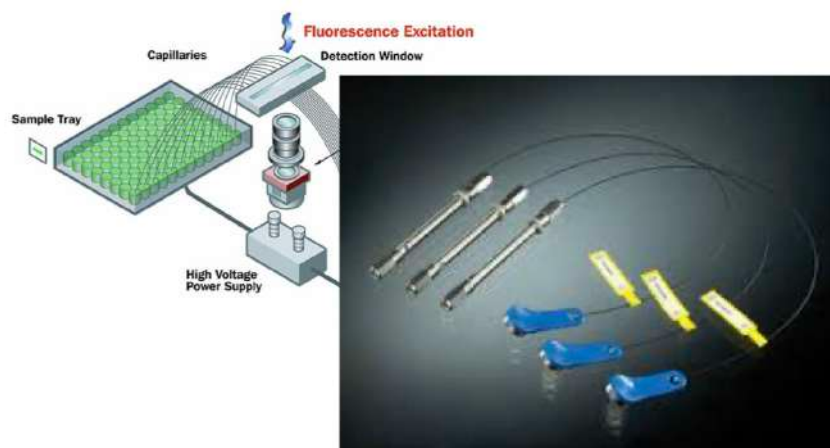


Рис. 12.2. Микрофлюидные чипы.

Достоинства микрофлюидики:

- Снижение объема пробы (до $n \cdot 10^{-10}$ л);
- Определение очень малых количеств определяемых веществ, вплоть до единичных молекул;

- Снижаются расходы реагентов, растворителей и отходов (до $n \cdot 10^{-7}$ – $n \cdot 10^{-6}$ л), анализ существенно дешевле;
- Существенно снижается время анализа по сравнению с традиционными приборами за счет снижения времен диффузии.

Можно ли обойтись без стадий пробоотбора и пробоподготовки?

Сенсоры

Сенсоры – система, представляющая простейший прибор (электрический или спектральный), контактирующий с мембраной/слоем/иным компонентом, ответственными за химическую информацию (прежде всего накопление, но также может включать в себя разделение, концентрирование и некоторые автоматические стадии подготовки).



Рис. 12.3. Виды сенсоров.

В электрохимических сенсорах определяемый компонент (аналит) реагирует с чувствительным слоем непосредственно на электроде или в объеме слоя раствора около электрода. По типу физического преобразователя выделяют следующие химические сенсоры:

- Кондуктометрические;
- Потенциометрические;
- Амперометрические.

Ионоселективные электроды — наиболее распространенный тип химических сенсоров.

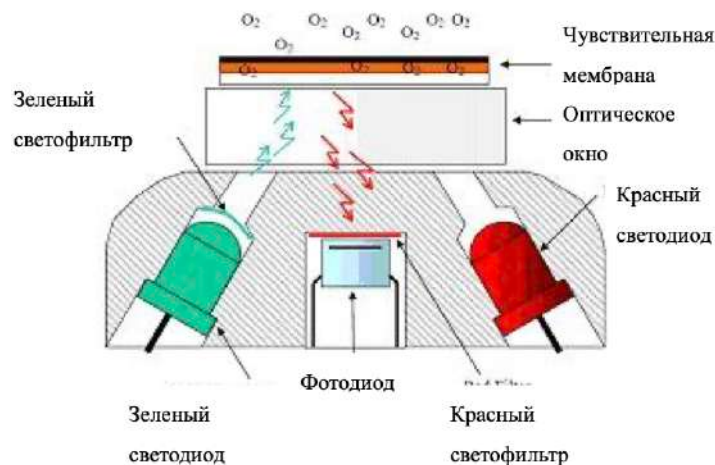


Рис. 12.4. Оптический сенсор.

Многоканальные методы — одновременное получение информации об образце по нескольким независимым каналам.

Мультиплексные методы — сочетание многоканальной информации для получения одного информационного канала.



Рис. 12.5. Робоанализаторы.

Дистанционный анализ. Спектральные методы. Лидарный анализ

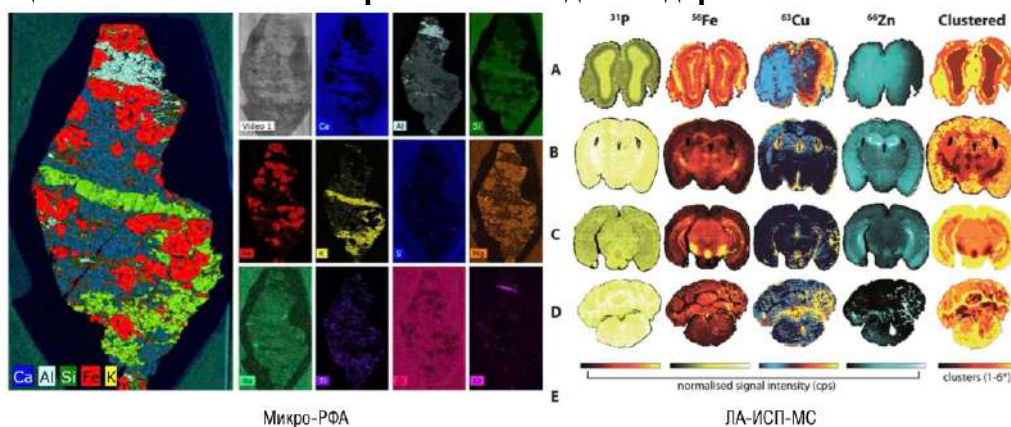


Рис. 12.5. Микро-варианты спектроскопических методов.

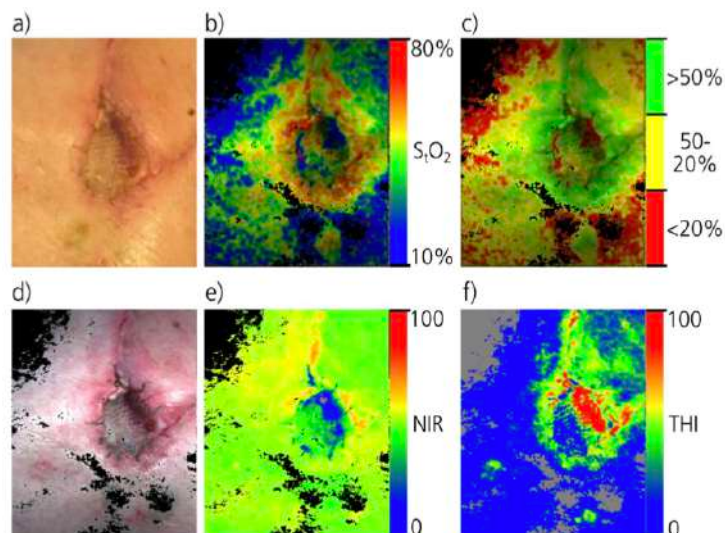


Рис. 12.6. Комплексный неразрушающий анализ *in vivo* и *in situ*.

Требуются:

- «Классические» условия аналитического определения;
- Методы обработки данных, аналогичные тест-методам.

Так можно ли обойтись без стадий пробоотбора и пробоподготовки? Да, если анализ дистанционный.

Лидарный анализ: лидар – оптический радар, служит для определения химического состава удаленных (крупных объектов) и расстояния до них (их размера).

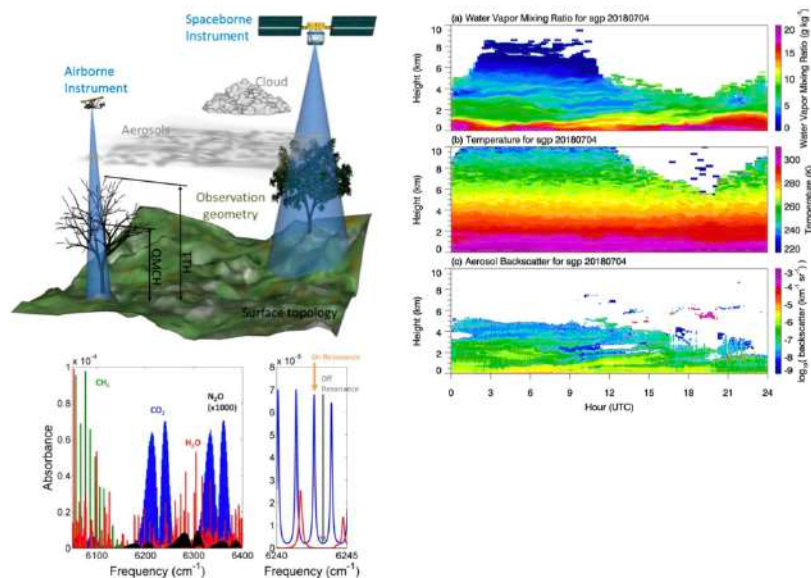


Рис. 12.7. Принципиальная схема лидара.

Дистанционно зарегистрированные ИК-спектры служат для обнаружения производства наркотиков.

Мульти- и гиперспектральные измерения

Для того, чтобы получаемая информация была достоверной, одного канала/одного вещества недостаточно. Поэтому практически все методы аналитической

спектрокопии постепенно идут в двух направлениях, все больше пространственной информации, все больше спектральной информации. Это упирается в скорости работы детекторов, поэтому порядок действий напоминает тот, что представлен на рис. 12.8.

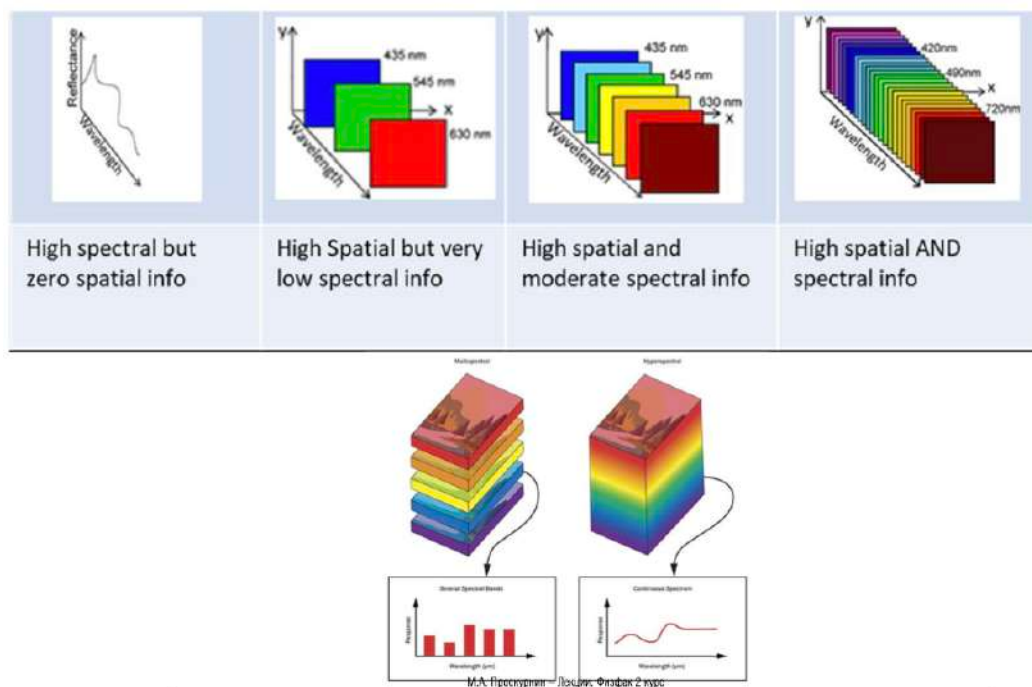


Рис. 12.8. Мульти- и гиперспектральные измерения.

Гиперспектральные измерения = Спектроскопия + Радиометрия + Картирование.

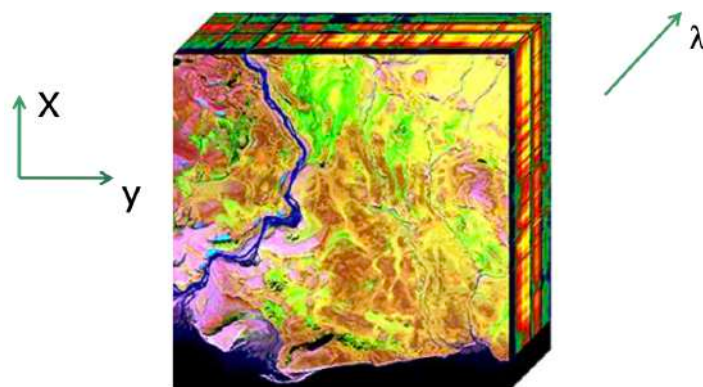


Рис. 12.9. Куб изображения для сканируемой области при использовании гипервидеоспектроскопии.

Методы аналитической химии. Выбор схемы анализа

Выбор схемы анализа:

1. Постановка задачи

- Биологический, химический или комплексный мониторинг;
- Требуемая точность (качественный или количественный анализ проводится);
- Полный или частичный анализ (определяются все компоненты или некоторые);

- Затраты времени (единичный или серийный, экспрессный);
2. Физические и химические свойства объекта
- Можно ли разрушать объект анализа (выбор метода пробоподготовки);
 - Присутствие мешающих компонентов;
 - Уровень содержания определяемого компонента;
 - Число проб, можно ли повторить определение;
3. Существующие условия проведения
- Метрологические характеристики (чувствительность, точность);
 - Наличие приборов, реализующих определенные методы;
 - Условия работы (лаборатория, поле, недоступные и опасные места – следует предпочесть дистанционные методы анализа);
 - Квалификация оператора, устоявшаяся практика лаборатории и т. д.
 - Стоимость анализа.

Хроматография и спектральный анализ

В ее основе – повторение распределения вещества между неподвижной и подвижной фазами. Поскольку вещества обладают разными свойствами, они движутся по колонке с различной скоростью. По технике можно разделить на колоночную и тонкослойную.

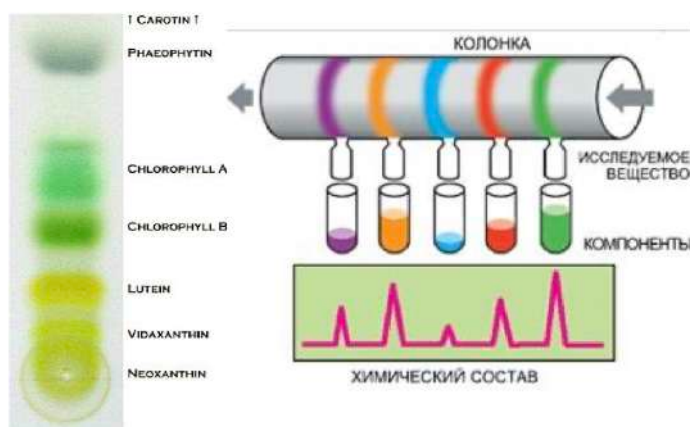


Рис. 12.10. Хроматография.

Спектральный анализ: почему он так важен?

- Качественный;
- Количественный;
- Дистанционный;

- Локальный;
- Многосигнальный;
- Разнообразный.

Особенности электрохимии и спектроскопии

Электрохимия

Кулонометрия:

$$Q = It = n_A z F \quad (12.1)$$

Потенциометрия:

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (12.2)$$

Ионоселективные электроды:

$$E = K + \frac{2,303RT}{z_A F} \lg([A]) \quad (12.3)$$

ВА:

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{D_{Ox}}{D_{Red}} + \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{I - I_{пред,кат}}{I_{пред,кат}} \quad (12.4)$$

Либо прямая связь «моль-сила тока», либо в основе – закон действующих масс: химические методы.

Спектроскопия

Спектрофотометрия/ААС:

$$A = klc \quad (12.5)$$

Флуориметрия:

$$I = 2,303 \varphi_k I_0 kc \quad (12.6)$$

Атомно-эмиссионная спектроскопия:

$$I = kc \quad (12.7)$$

Турбидиметрия:

$$S_{расс} = klc \quad (12.8)$$

Физические методы: если есть селективность, то только за счет физических различий.

Задача химико-аналитической методологии — наполнить физические законы химическим смыслом.

В электрохимии для того, чтобы система начала работать, необходимо сделать электроды. А для этого мы должны внести их в объект и обеспечить условие измерения. Поэтому все электрохимические методы, даже самые простые, меняют систему, однако потенциально неразрушающие.

Электрохимия vs спектроскопия:

Электрохимия	Спектроскопия
Основа – законы химической термодинамики	Основа – физические процессы взаимодействия
Есть безэталоновые методы	Эталонов пока нет
Измерительная система изменяет систему	Могут быть бесконтактными
Пробоподготовка может отсутствовать	Пробоподготовка часто обязательна

Общие принципы сравнения методов анализа

- Чувствительность: предел обнаружения и определения, линейный диапазон;

- Селективность;
- Число соединений;
- Интерференции: спектральные, матричные;
- Прецизионность: кратковременная, долговременная;
- Скорость анализа;
- Цена: прибора, анализа;
- Требования к персоналу: разработчик, пользователь;



Рис. 11.11. Общие принципы сравнения методов.



Рис. 11.12. Сравнение методов атомной спектроскопии.

Лекция 13. Современные физико-химические методы анализа различных объектов: возможности и задачи, часть 3

Высокоинформативный и нетаргетный анализ

Предыдущие лекции мы обсуждали таргетный анализ, когда рассматриваются только определенные вещества, и нам известны их свойства (масс-спектры, время удержания, интегральные показатели и т. п.).

Нетаргетный (non-target) анализ:

- Нет конкретных определяемых соединений. Промышленность, исследования природных объектов, криминалистика, обратная разработка [реверс-инжиниринг], и т. п. – огромное разнообразие реальных образцов.
- Нет готовых методик. Предполагаемый состав объекта, целевые неизвестные и желаемый уровень концентраций играют ключевую роль и определяют сложность аналитической задачи.
- Определение всех веществ очень сложно. Исходя из задачи и ответов на указанные выше вопросы, аналитик должен ограничить область нетаргетного анализа.

Выделяют неорганический и органический (методы высокого и сверхвысокого разрешения (высокоинформативные), молекулярные дескрипторы и обобщенные показатели, структурно-групповой анализ) нетаргетный анализ.



Рис. 13.1. Высокоинформативные методы;

Масс-спектрометрия. Сверхинформативные методы

Два самых востребованных на сегодняшний день масс-спектрометрических метода являются достижениями, которые не могли быть достигнуты без наших соотечественников: Е. Н. Николаев создал аналитическую методологию ФТ-ИЦР-МС, а А. Макаров практически с нуля создал метод Orbitrap-MS.

Сверхинформативные методы позволяют сочетать физические, химические, биологические каналы информации:

- Хромато-масс-спектрометрия (GG-MA/MS, LC-MS/MS, UHPLC/MS/MS);

- Tribrid-хромасс (хермолиз, термолиз, фотолиз);
- Хромато-масс-ЭМИ-спектроскопия.

Биомедицинская аналитика. Клиническая диагностика

- ВЭЖХ;
- Хромато-масс-спектрометрия;
- МАЛДИ-спектроскопия;
- Иммуноферментный анализ ELISA с ХЛ- детектированием (CLIA).

Спектроскопия во многих методах анализа предполагает три единства: получение спектральной информации, пространственной информации и получение информации о количествах веществ. Развитие современной медицины также привело к подобной триаде в смысле получения медицинской информации: необходимы:

- Клиническое картирование и томография;
- Доставка и мониторинг;
- Диагностика и терапия = тераностика.

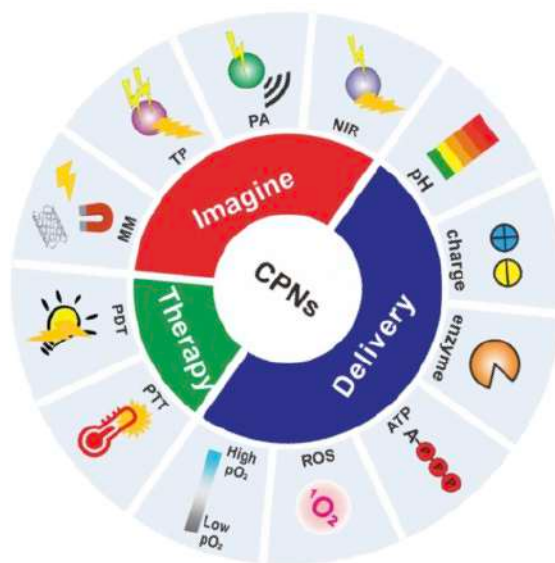


Рис. 13.2. Современные методы клинической диагностики.



Рис. 13.3. POCT (point-of-care tests) – анализ рядом с потребителем.

На основе микрофлюидных чипов наблюдается развитие сверхинформативных методов анализа – платформы Ex Vivo и Ex Situ. Методы обеспечивают сочетание in vivo (situ) и in vitro на основе организованных среды и импринтинга.

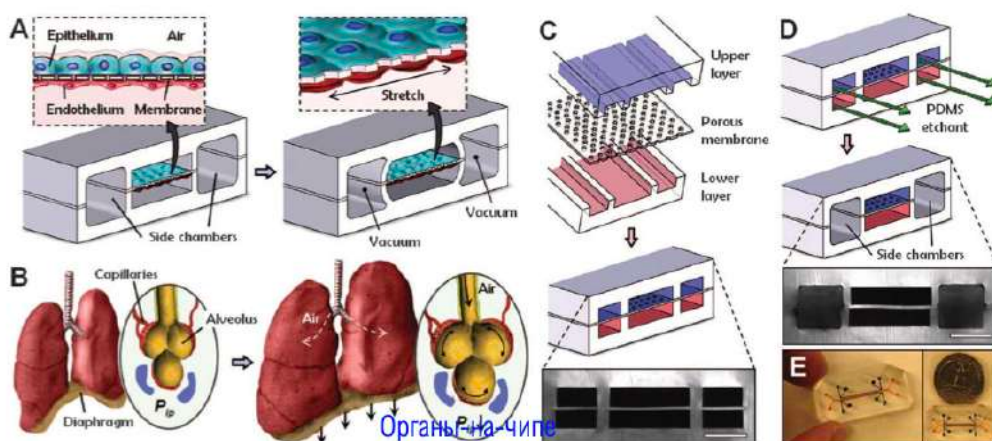


Рис. 13.5. Органы на чипе, платформа Ex Vivo.

Микроспектроскопия и микроприборы. Сверхразрешение

Спектроскопия означает не только ее саму, но и локальный анализ и картирование. Так, это:

- Микроскопия и микроспектроскопия;
- Интегрированные микроприборы;
- Интегрированные мест-методы;
- Сенсоры;
- Микрофлюидные чипы.

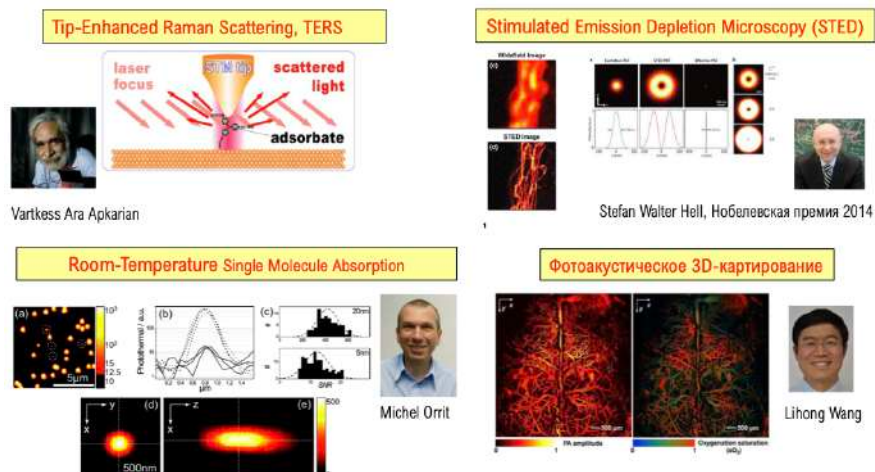


Рис. 13.6. Методы, обеспечивающие пространственное сверхразрешение.

Аналитическая и молекулярная спектроскопия

Химические методы: законы химической термодинамики.

- Электрохимические методы;
- Хроматография.

Физические методы: задача химиков аналитиков — наполнить физические законы химическим смыслом.

- Гравиметрия;
- Спектроскопические методы.

Для того чтобы превратить физические спектроскопические методы в химические аналитические, химики-аналитики используют следующие приемы:

- Априорные данные;
- Пробоподготовка;
- Установление связей структура (состав) – спектр (свойство).

Закон Бера:

$$A \equiv \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (13.1)$$



Рис. 13.7. Сигналы в молекулярной спектроскопии (а) и закон Бера (б).

Широкие полосы молекулярных спектров чаще всего не имеют характеристических параметров. Качественный анализ без каких-либо химических стадий затруднен. Чувствительность спектрометрического анализа:

$$c_{\text{пред}} = \frac{A_{\text{пред}}}{\varepsilon l},$$

$A_{\text{пред}}$ – оптическая плотность, для которой $s_r = 1.0$.

Фотометрические приборы



Рис. 13.8. Основные типы фотометрических приборов

Современная реализация аналитического метода:

- Прибор;
- Методики (прописи): оптимизированные под данный прибор, для решения химико-аналитических, биохимических и других задач;
- Наборы: реагентов для методик, стандартов;
- Специальные блоки и/или программное обеспечение для: рутинного, массового анализа (автосамплер), обработки спектральной информации, ведения протоколов, детектирование (в потоке, в хроматографии), специфических интерференций (спектрофотометрия: рассеивающие образцы).

Задачи спектрофотометрии

- Методики анализа;
 - Анализ основных компонентов фармпрепаратов, продуктов питания;
 - Анализ смесей органических соединений;
 - Микроскопический анализ.
- Экспресс-анализ;
 - Автоматический контроль;

- Экспресс-тесты;
- Оптические сенсоры;
- Визуальные количественные тесты.
- Детектирование;
 - Хроматография;
 - Контроль за синтезом (органических соединений, медицинских препаратов);
 - Дистанционный анализ.
- Исследование равновесий.
 - Определение констант связывания белков, диссоциации, устойчивости комплексных соединений, экстракции, адсорбции и др.

ИК-спектроскопия. Основные задачи

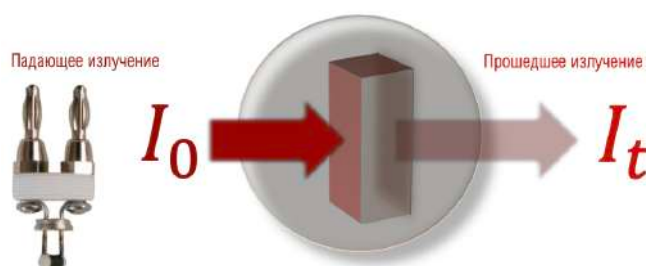


Рис. 13.9. Закон Бера в ИК-спектроскопии.

ИК-спектроскопия – все типы спектроскопии во всем ИК-диапазоне.

ИК-спектроскопия – абсорбционная спектроскопия в области, где появляются колебательные переходы в молекулах.

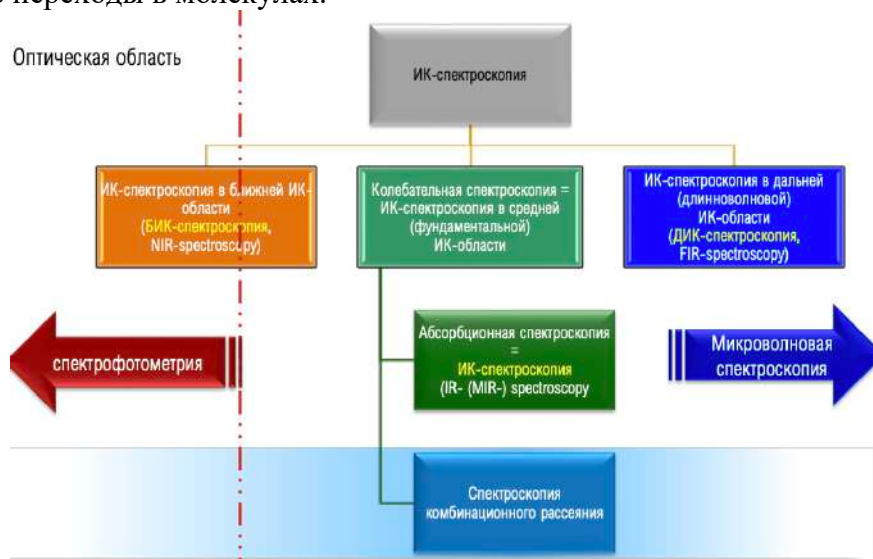


Рис. 13.10. Методы ИК-спектроскопии.

Полный диапазон ИК-излучения: 700 нм – 1000 мкм. Собственно ИК-спектроскопия в диапазоне 1 – 25 мкм, поскольку в этом диапазоне большинство молекул поглощает энергию, соответствующую колебательным переходам (энергии переходов - от 0.025 до 0.5 эВ).

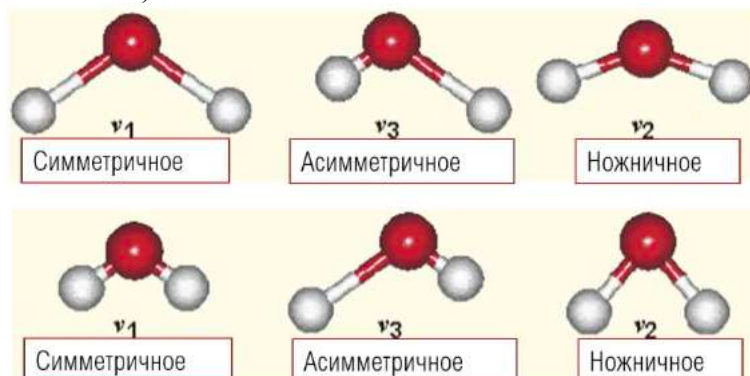


Рис. 13.11. Валентные и деформационные колебания молекулы H_2O .

Реальные спектры более сложны:

- Обертоны $2\nu, 3\nu, 4\nu$, etc;
- Близкие по энергии колебания взаимодействуют, составные частоты $\nu_1 \pm \nu_2$.

Качественный анализ, основные задачи ИК-спектроскопии:

- Обнаружение определенных функциональных групп в молекуле неизвестного изучаемого соединения;
- Идентификация соединений по их спектру в области отпечатков пальцев.

Идентификация соединений:

- Обширные базы данных ИК-спектров для органических жидкостей, органических соединений, полимеров, красок, белков и т.д.
- Электронные системы поиска в программном обеспечении приборов.

Исследование неизвестных соединений:

- Базы данных по ИК-полосам определенных функциональных групп;
- Математическая обработка спектров;
- Возможно достаточно точно рассчитать основные частоты ИК-спектра простых соединений.

БИК-спектроскопия в с/х культурах:

- Идентификация и определение состава;
 - Зерновых, бобовых, овощных, кормовых и др. культур
 - Смешанных кормов
- Содержание гумуса и азота в почвах;

- Показатели качества с/х и пищевых продуктов.
 - Пшеница – влага, белок, клейковина, жир, зола, крахмал, клетчатка;
 - Рожь, овес, ячмень, кукуруза – влага, белок, жир;
 - Мука – белок, влага;
 - Сено, силос, сенаж, зеленая масса, травяная мука – сырой протеин, сырая клетчатка, влага, кислотно-детергентная и нейтрально-детергентная клетчатка, кальций, фосфор, сырая зола, целлюлоза

Люминесценция. Спектрофлуориметрия

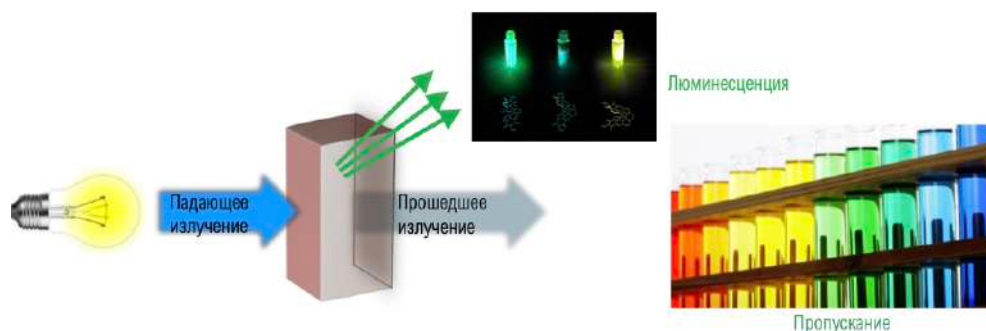


Рис. 13.12. Люминесценция как следствие взаимодействия.

Люминесценция – излучение атомов, молекул, ионов и других более сложных частиц, возникающее в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного состояния в основное, представляющее собой избыток над тепловым излучением вещества при данной температуре, имеющее значительную длительность (существенно превышающую период световых волн).

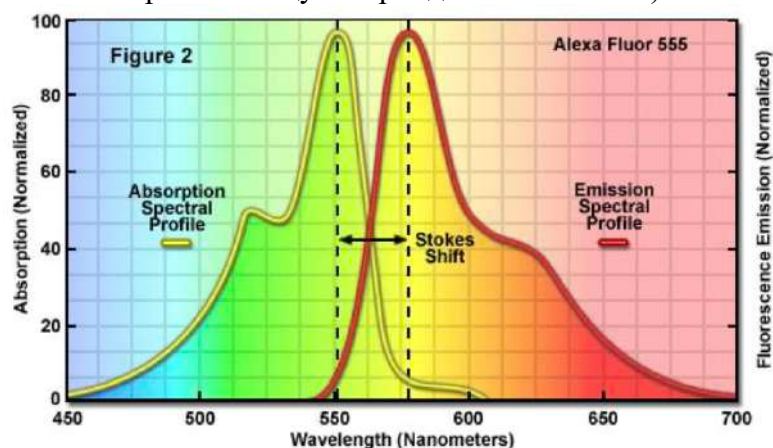


Рис. 13.13. Взаимное расположение спектров.

Спектрофлуориметрия

- Недеструктивный метод;
- Низкие пределы обнаружения (10^{-11} – 10^{-12} М), вплоть до детектирования отдельных молекул;
- В целом, не слишком дорогое и сложное оборудование;

- Автоматизация, интеграция и миниатюризация анализа.

Полная сканирующая флуоресценция применяется для получения «отпечатков пальцев» образцов нефти и других природных углеводородов. Служит экспресс-оценкой наличия нефти в предполагаемых месторождениях.

Рэлеевское и комбинационное рассеяние

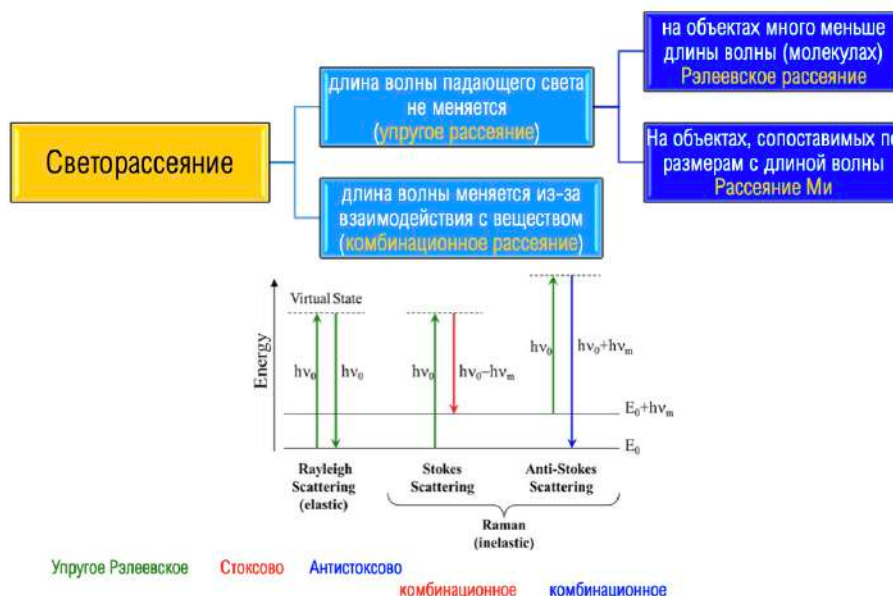


Рис. 13.14. Классификация светорассеяния.

Гравитационное рассеяние само по себе обладает достаточно низкой чувствительностью, но гигантское комбинационное рассеяние, которое заключается в том, что за счет структурирования вещества и взаимодействия с усиленными электрическими полями вблизи поверхности металла происходит резкое усиление сигнала комбинационного рассеяния, приводит к увеличению чувствительности на 7 порядков.

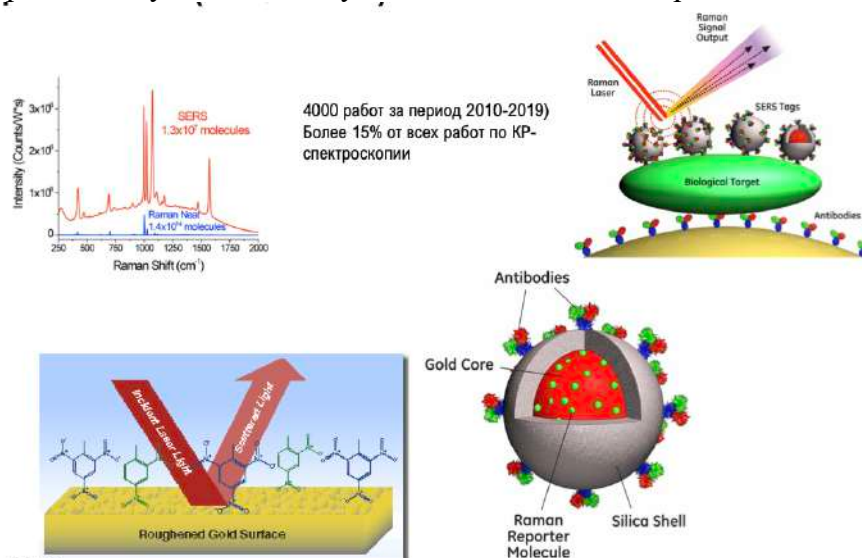


Рис. 13.15. Гигантское комбинационное рассеяние (ГКР, SERS).

Упругое рассеяние. Дисперсности природных и техногенных образцов:

- Информация о размере частиц (различны для естественной или обусловленной техногенными загрязнениями природной воды);
- Анализ аэрозолей в воздухе (дым, туман);
- Определение молярной массы высокомолекулярных соединений.

Фототермические и фотоакустические явления

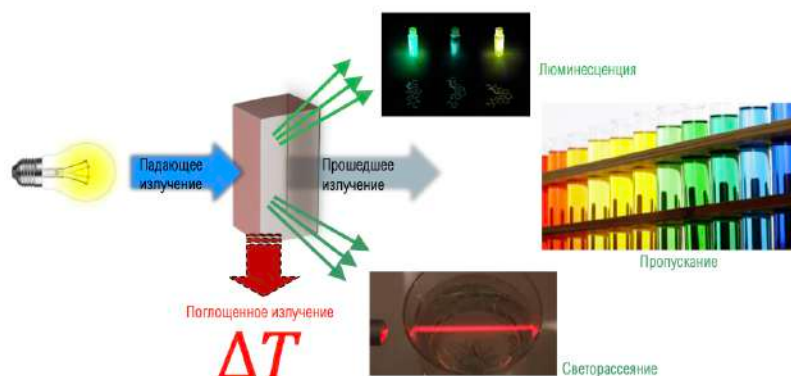


Рис. 13.16. Сигналы с молекулярной спектроскопии.

Фотоакустическая спектроскопия

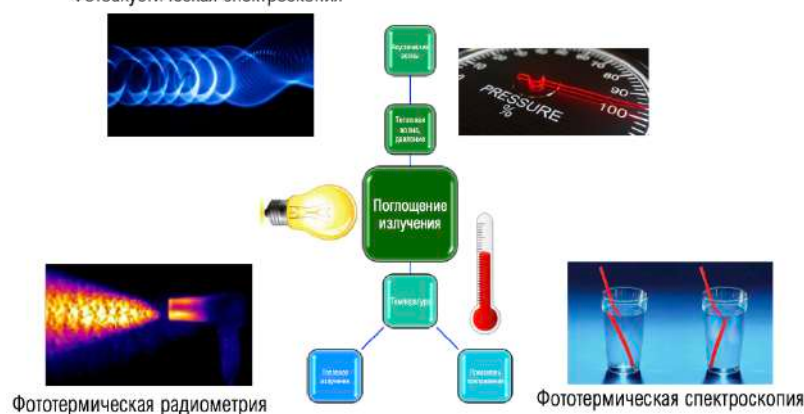


Рис. 13.17. Фототермические и фотоакустические явления.

Принципы фототермической спектроскопии:

1. В результате безызлучательных процессов поглощенная энергия переходит в тепловую;
2. Молекулы поглощающего вещества передают тепловую энергию всем молекулам исследуемого образца (возмущение температуры);
3. Возмущение температуры приводит к образованию поля плотности или показателя преломления;
4. Регистрация энергии, перешедшей в тепло, по изменениям этих величин позволяет судить о поглощении вещества.

Термолинзовый эффект:

$$\vartheta \equiv \frac{I_p(t_0) - I_p(t)}{I_p(t)} \sim \Delta T \sim \Delta n \sim \frac{1}{f} \sim A \quad (13.2)$$

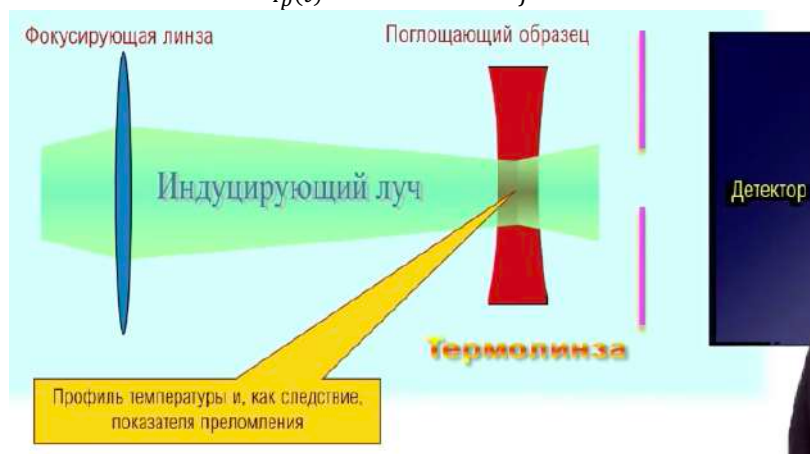


Рис. 13.18. Термолинзовый эффект.

Сигналы в термолинзовой спектроскопии:

$$\vartheta = \frac{(I_p(0) - I_p(\infty))}{I_p(\infty)} \quad (13.3)$$

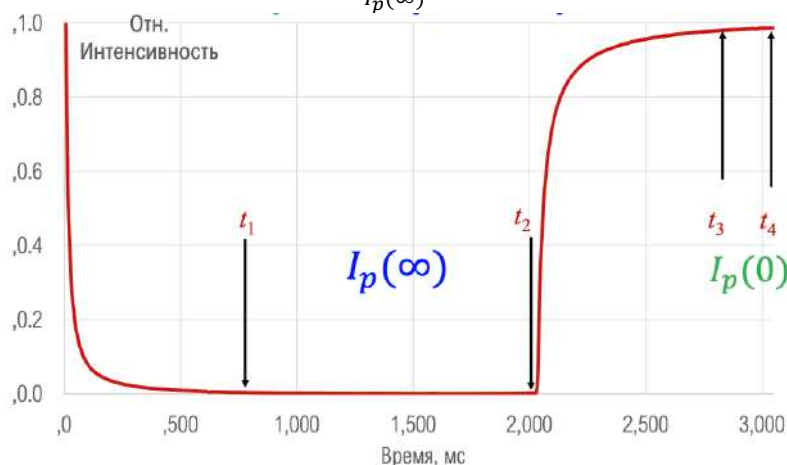


Рис. 13.19. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Термооптические методы:

- Как в спектрофотометрии – закон Бугера-Ламберта-Бера;

$$\Delta T = f(\epsilon lc) \quad (13.4)$$

- Как люминесцентная спектроскопия – силовой (лазерный) метод;

$$\Delta T = f(I_0) \quad (13.5)$$

- Нагрев 10^{-4}K – высокая чувствительность измерений;
- Малое влияние светорассеяния – можно разделить светорассеяние и светопоглощение;
- Основан на светопоглощении – как в спектрофотометрии. Основной недостаток – спектральная неселективность.

В фототермической спектроскопии присутствует триада: теплофизические свойства, оптические и акустические свойства, 20количества и концентрации.

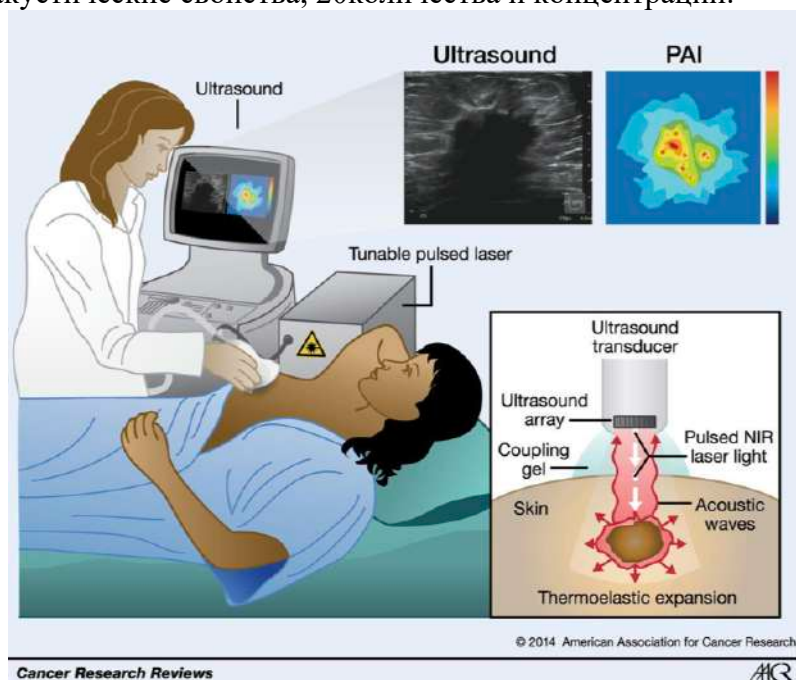


Рис. 13.20. Принцип применения ОА картирования в медицине.

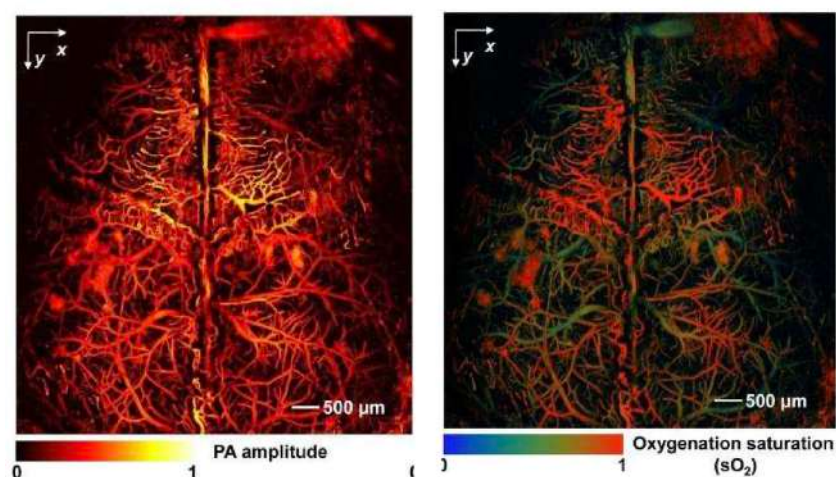


Рис. 13.21. Оптоакустические карты мозга мыши.

Лекция 14. Органическая химия, часть 1

Органическая химия и химическая структура органических соединений

Органическая химия – молодая наука, возникла в начале XIX в. органические вещества были известны и раньше, в основном их из растений, животных выделяли монахи. Берцелиус – великий химик XVIII в. выдвинул теорию о том, что органические соединения могут получаться только в живой природе, потому что для их получения нужна т. н. «жизненная сила». В 1928 г. немецкий химик Ф. Велер получил мочевины при попытке синтеза цианата аммония:



Сейчас органическая химия – химия соединений углерода (иногда к углероду добавляют водород). По приблизительной оценке, число известных соединений составляет больше 50 000 000.

Химическая структура – основное понятие органической химии.

Кекуле (бензол), Купер, Бутлеров (изомерия)

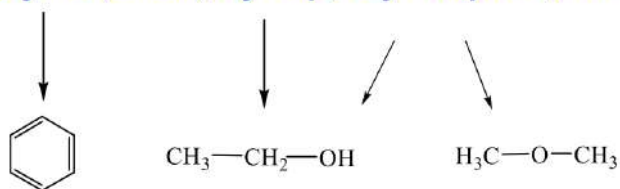


Рис. 14.1. Химическая структура.

Органическая химия отличается тем, что создает свой предмет.

«Когда природа прекращает создание своих творений, человек начинает, используя природные объекты, в гармонии с самой природой, создавать бесчисленное количество своих собственных произведений», – Леонардо да Винчи.

Фундаментальные проблемы органической химии

1. Структурные манипуляции и соотношения структура-структура;
 - Классификация структур и реакций;
 - Изучение механизмов реакций;
 - Стереохимия структур и реакций;
 - Планирование синтеза;
 - Органический синтез.
2. Соотношения структура-активность (свойство). «Наиболее важная и постоянная цель химического синтеза – не создание новых соединений, а создание свойств», – Norris Award Lecture.

Основной («тяжелый») органический синтез

- Нефте- (газо-) добыча и нефте- (газо-) химия;
- Полимеры, каучук, новейшие материалы, ракетные топлива, окислители и т. д.
- Красители;

- С/х пестициды (удобрения).

Основной и тонкий органический синтез

- Взрывчатые вещества
- Строительные материалы, клеи;
- Искусственные волокна;
- Пищевые добавки;
- Косметика, химия в быту;
- Детергенты, моющие средства.

Биологически активные вещества

Рассмотрим, что происходит, когда вы слушаете лекцию. Чтобы двигаться (прийти на занятия), нужна энергия. Для того чтобы думать, тоже нужна энергия. Получается следующая система: углеводы пищи → глюкоза → запасание энергии → АДФ + АТФ.

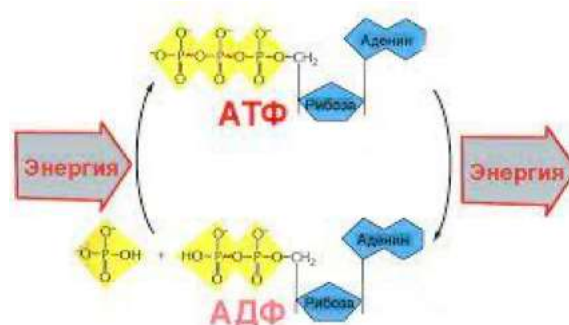


Рис. 14.2. Графическое изображение рассматриваемого процесса.

Зрение: как происходит этот процесс? Когда квант света попадает на глаз, то под действием этого кванта происходит изомеризация цис двойной связи в транс. Получается светочувствительное вещество родопсин (родопсин = белок скотопсин + имин цис-ретинала, при этом в мозг посылается нервный импульс, и мозг достраивает его в картинку.

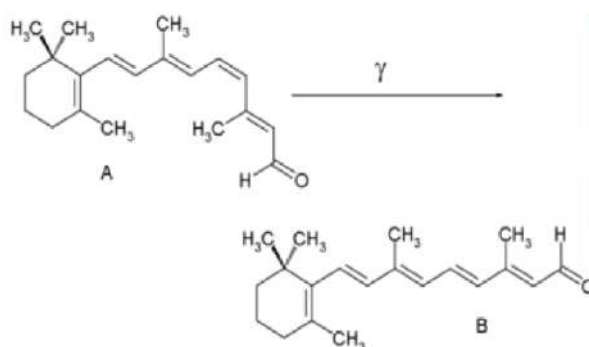


Рис. 14.3. Условное изображение родопсина.

Слух: передача колебаний мембраны на слуховой нерв и далее в мозг происходит с участием нейромедиаторов.

Осязание и сокращение мышц: медиатор – ацетилхолин.

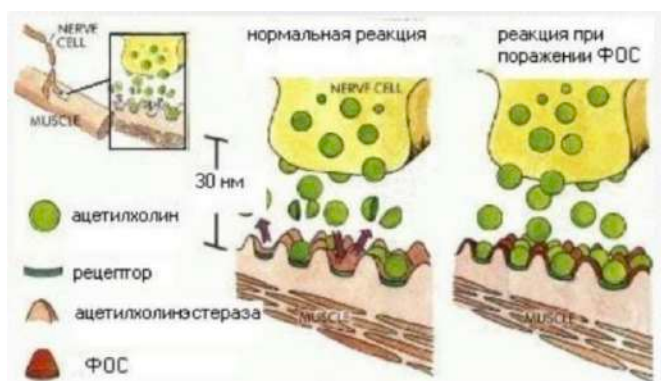


Рис. 14.4. Нейромедиаторы в синаптической щели.

Вкус и обоняние. Душистые вещества и феромоны

В запахе свежего черного хлеба было обнаружено 800 соединений. Около 400 соединений были идентифицированы, еще 400 остались не идентифицированы. В первую очередь запахи нужны для передачи информации.

Существует мнение, что человеческая сексуальная привлекательность также основана на ароматах. Американские ученые после тестирования около 100 ароматов пришли к выводу, что «цветочно-перечные духи могут создать у мужчин иллюзию, что женщина стройнее, примерно на 5,5 кг». Немецкий профессор биохимии Ханс Хатт после трех лет исследований заявил, что сперматозоиды движутся в два раза быстрее, если ощущают аромат ландыша.

Половые различия между мужчинами и женщинами обусловлены различными химическими соединениями (речь идет о вторичных половых признаках), – А. Дюрер «Адам и Ева».

Холестерин – 140-150 г в каждом взрослом человеке. В день синтезируется 1 г, расходуется 1 г. Из холестерина синтезируются андрогены (мужские половые гормоны) и эстрогены (женские половые гормоны). Несмотря на то, что соединения очень похожи, они имеют разный эффект.

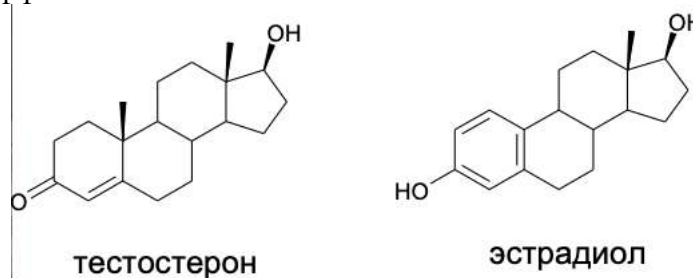


Рис. 14.5. Молекулы тестостерона и эстрадиола.

Наркотические вещества

По данным ООН с 2005 по 2009 года количество героиновых наркоманов в Афганистане возросло на 140%, и это только официальные данные. По словам местных жителей, из более чем 25 млн человек населения Афганистана порядка 5 млн - наркозависимы в той или иной степени.

Как правило, люди с самым крепким здоровьем при регулярном употреблении наркотиков живут не более десяти лет. Большинство умирает раньше. Поскольку наркоманы пользуются не стерильными шприцами, среди них распространены многие

болезни, передаваемые через кровь — СПИД, гепатит и другие. От этих болезней они часто умирают раньше, чем произошло отравление организма наркотиком

Главные задачи органической химии

- Определить структуру органического соединения, даже если оно доступно в очень малых количествах.
- Понять механизм реакции: как взаимодействуют молекулы. Предсказать направление реакций.
- Спланировать органический синтез и осуществить его переход от одной структуры к другой.

XXI век: при необходимости осуществить стереоселективный синтез соединений с заданной конфигурацией.

Важнейшие направления развития химии начала XXI в (революция в химии):

- Широкое применение реакций, катализируемых комплексами переходных металлов;
- Стереоселективный синтез;
- Органический синтез для создания наноматериалов;
- Синтез новых лекарств на основе компьютерного моделирования (медицинская химия).

Важнейшие понятия органической химии

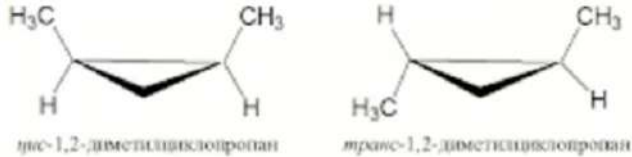
Функциональная группа		Название класса	Общая формула класса*	Пример
формула	название			
-F, -Cl, -Br, -I (Hal)	Фтор, хлор, бром, йод	Галогенопроизводные	R-Hal	CH ₃ Cl Хлорметан
-OH	Гидроксил	Спирты	R-OH	C ₂ H ₅ OH Этиловый спирт
		Фенолы	Ar-OH	C ₆ H ₅ OH Фенол
>C=O	Карбонил	Альдегиды	R-CH=O	CH ₃ CHO Уксусный альдегид
		Кетоны	R ₂ C=O	CH ₃ COCH ₃ Ацетон
-COOH	Карбоксил	Карбоновые кислоты	R-COOH	CH ₃ COOH Уксусная кислота
-NO ₂	Нитро	Нитро-соединения	R-NO ₂	CH ₃ NO ₂ Нитро-метан
-NH ₂	Амино	Амины (первичные)	RNH ₂	C ₆ H ₅ NH ₂ Фениламин (анилин)

Рис. 14.6. Важнейшие классы органических соединений. Функциональные группы.

К функциональным группам можно отнести двойные и тройные связи. Примеры бифункциональных соединений (аминокислоты $H_2N - CH_2 - COOH$ и др.).

Изомерия:

Структурная	Пространственная (стереоизометрия)
-------------	------------------------------------

Изомерия углеродного скелета (пентан и неопентан)	Оптическая изомерия
Изомерия положения кратной связи $CH_3CH_2CH_2C \equiv CH$ и $CH_3C \equiv CCH_3$	
Изомерия положения функциональной группы $CH_3CH_2CH_2OH$ и $CH_3CH(OH)CH_3$	Геометрическая изомерия  <i>цис</i> -1,2-диметилциклопропан <i>транс</i> -1,2-диметилциклопропан
Изомерия классов органических соединений C_2H_5OH и CH_3OCH_3	 <i>цис</i> -бутен-2 <i>транс</i> -бутен-2

Оптическая изомерия, хиральность, энантиомеры, рацематы

Симметричные и несимметричные предметы, элементы симметрии: центр, ось и плоскость. Большинство предметов не имеют элементов симметрии. Наш мир не симметричен (асимметричен), или является хиральным (от греч. χεῖρ (cheir) – рука). Химические структуры также могут быть хиральными, т.е. отличаться как предмет от своего зеркального изображения.

Хиральность – отсутствие симметрии относительно правой и левой стороны. В хиральных предметах и молекулах могут быть оси симметрии, но не может быть центров и плоскостей симметрии.

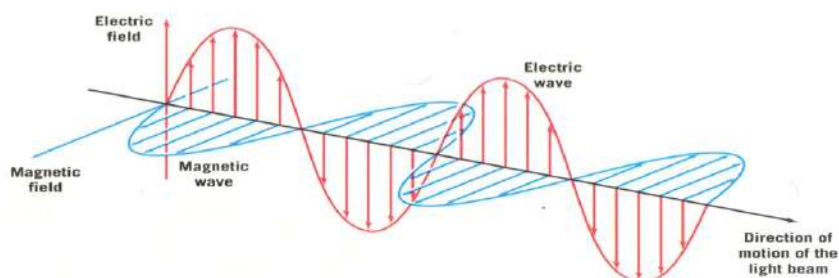


Рис. 14.7. Плоско поляризованный свет. Колебания вектора электрического и магнитного поля.

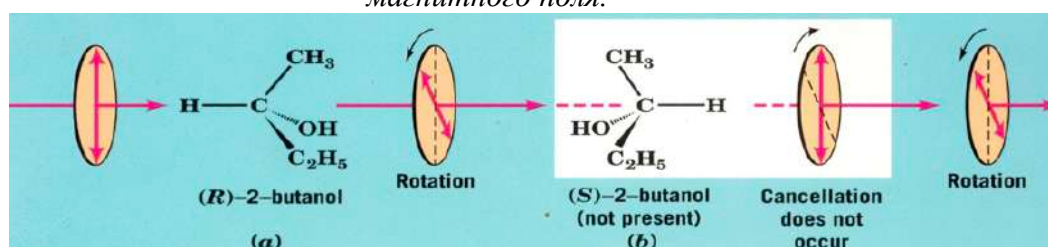


Рис. 14.8. Прохождение ППС через чистый энантиомер.

Энантиомеры – отличаются друг от друга, как предмет от своего зеркального отображения. Имеют одинаковые физические свойства (одинаковые химические свойства в ахиральном окружении):

- Температура плавления, температура кипения;

- Плотность;
- Растворимость (в ахиральной среде);
- Показатель преломления.

Иначе

- Различная оптическая активность (способность отклонять плоскость плоскополяризованного света): правовращающие (+), левовращающие (-).

Конфигурация, конформация, таутомерия

- Конфигурация – пространственное расположение атомов в молекуле, которое не может меняться при вращении и изгибе связи.
- Конформация – пространственное расположение атомов в молекуле, которое может меняться при вращении и изгибе связи.
- Таутомерия. Таутомеры – изомеры, легко переходящие друг в друга.

Типы связей в органических соединениях и их характеристики

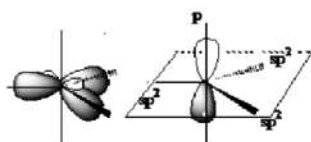
Связи ионные (Na^+Cl^-) и ковалентные. Ионные связи в ОХ встречаются чрезвычайно редко. Ковалентные связи бывают неполярные ($\text{CH}_3 - \text{CH}_3$, малополярные ($\text{C} - \text{H}$) и полярные ($\text{CH}_3^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$).

Элемент	K	Li	Na	Mg	H	Se	C	S	Br	N	Cl	O	F
ООО	0,8	0,95	1,0	1,2	2,1	2,4	2,5	2,58	2,8	3,05	3,16	3,5	3,98

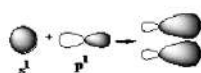
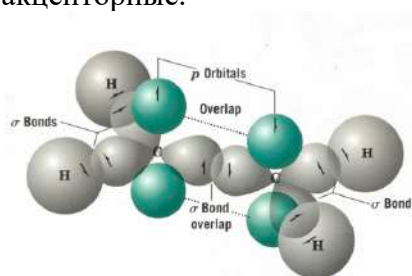
Рост электроотрицательности <http://www.chemistry.ssu.samara.ru>

Рис. 15.9. Относительная электроотрицательность элементов по Л. Полингу.

Существуют три валентных состояния атома углерода: sp^3 , sp^2 , sp . Бывают также σ -, π – ковалентные связи, а также донорноакцепторные.



Угол между sp^2 орбиталями 120°



Угол между sp орбиталями 180°

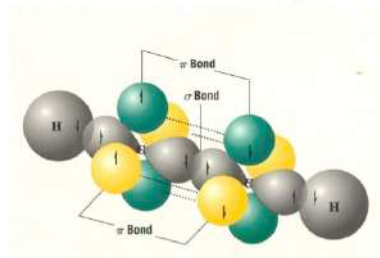


Рис. 14.10. sp^2 и sp гибридизация. Этилен и ацетилен.

Лекция 15. Органическая химия, часть 2

Химия алканов

Всего может быть $62 \cdot 10^{12}$ у $C_{40}H_{82}$ изомеров алканов.

Углеводород (алкан)		Радикал (алкил)	
Формула	Название	Формула	Название
CH_4	метан	CH_3-	метил
CH_3CH_3	этан	CH_3CH_2-	этил
$CH_3CH_2CH_3$	пропан	$CH_3CH_2CH_2-$	пропил
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	бутан	$CH_3(CH_2)_2CH_2-$	бутил
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	пентан	$CH_3(CH_2)_3CH_2-$	пентил
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	гексан	$CH_3(CH_2)_4CH_2-$	гексил
$CH_3(CH_2)_5CH_3$	гептан	$CH_3(CH_2)_5CH_2-$	гептил
$CH_3(CH_2)_6CH_3$	октан	$CH_3(CH_2)_6CH_2-$	октил
$CH_3(CH_2)_7CH_3$	нонан	$CH_3(CH_2)_7CH_2-$	нонил
$CH_3(CH_2)_8CH_3$	декан	$CH_3(CH_2)_8CH_2-$	децил (декин)

Рис. 15.1. Алканы (C_nH_{2n+2}).

Нефть: большая часть — жидкие углеводороды (> 500 или обычно 80—90 % по массе) и гетероатомные органические соединения (4—5 %), преимущественно сернистые (около 250), азотистые (> 30) и кислородные (около 85), а также металлоорганические соединения (в основном ванадиевые и никелевые); растворенные углеводородные газы (C1-C4).

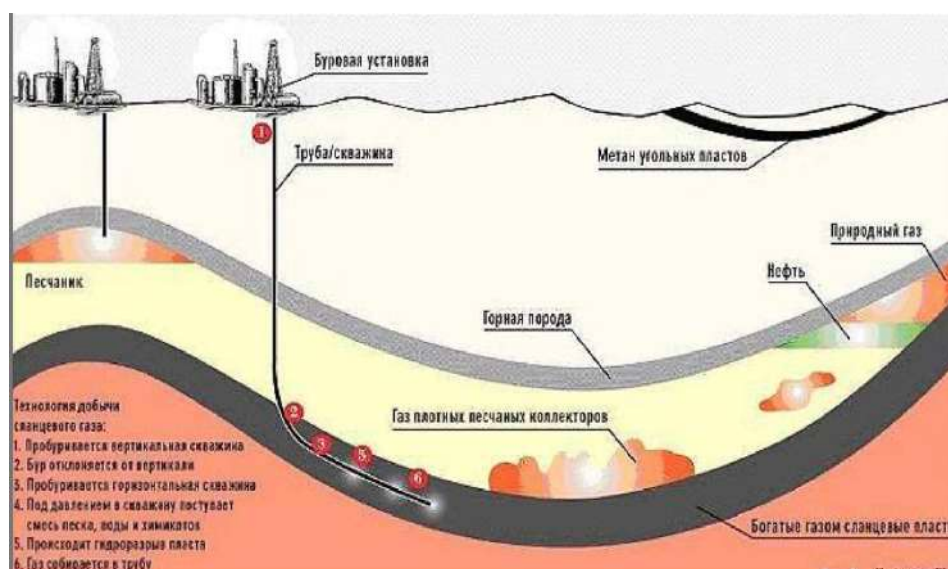


Рис. 15.2. Добыча сланцевого газа

Где на Земле сосредоточены наибольшие запасы ископаемого углерода? В каком виде?

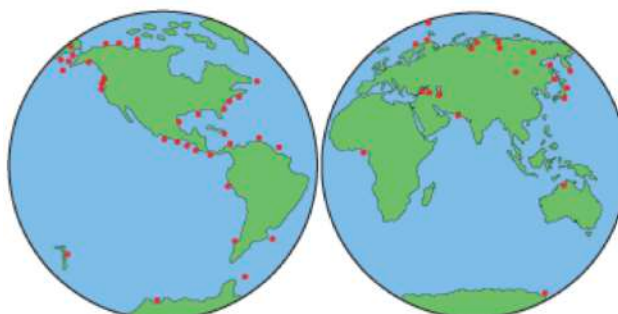


Рис. 15.3. Разведанные месторождения природных газовых гидратов на Земле

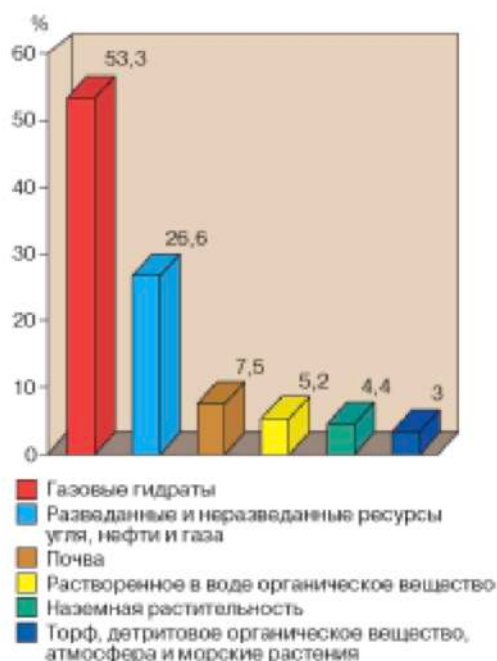


Рис. 15.4. Распределение органического углерода на Земле (исключая рассеянный в виде битума и керогена).

По словам профессора австралийского Университета Монаша (Мельбурн) Джозефа Монагана, он и его студент Дэвид Мэй раскрыли тайну Бермудского треугольника. Виновником таинственного крушения самолетов и исчезновения кораблей в этом регионе оказался природный газ метан.

Они обнаружили, что на месте древних разломов в местах древних извержений вулканов скопилось большое количество гидрантов метана. Согласно их теории, газ, освобождаясь из естественных трещин, превращается в огромные пузыри, которые затем поднимаются со дна океана и становятся виновниками катастроф, разрываясь на поверхности воды. Доказательства этого изложены в исследовательской работе, опубликованной в американском журнале *Physics*.

Чтобы проверить свою теорию, ученые решили для начала воссоздать ситуацию с помощью компьютера. Модель показала, что любой корабль, оказавшись в метановом пузыре, теряет свою плавучесть и поэтому опускается на дно океана. Гигантские пузыри способны даже сбить самолет в небе, выводя из строя двигатели или провоцируя взрыв.

Свои догадки исследователи проверили на практике, проведя следующий эксперимент, который подтвердил их теорию. Они построили большой резервуар и заполнили его водой. Затем стали выпускать большие пузыри метана из нижней части бака к игрушечным кораблям, плавающим на поверхности воды. Ученые установили, что если корабль находился между серединой пузыря и его внешним краем, то он шел ко дну. Эта же модель объясняет, почему в Бермудском треугольнике находят корабли с мертвыми людьми: они просто задохнулись от ядовитого газа.

Химия алкенов

Барьер вращения вокруг $C \equiv C$ связи – 60-70 ккал/моль. Это энергия разрыва π -связи. Барьер вращения вокруг простой связи $C - C$ составляет 2,9 ккал/моль.

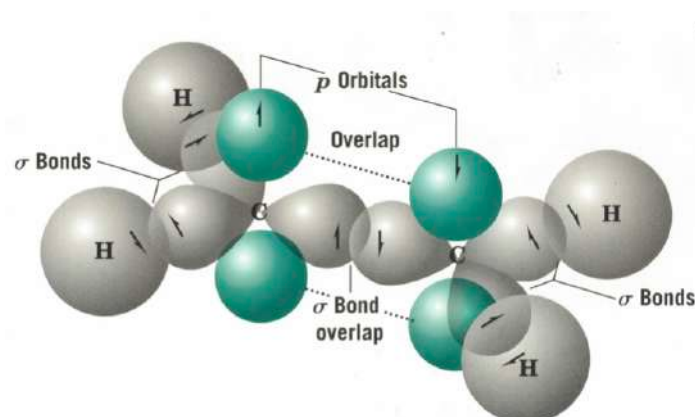


Рис. 15.5. Этилен. Электронные орбитали.

На рис. 15. 6. – конформеры этана, они очень легко переходят друг в друга.

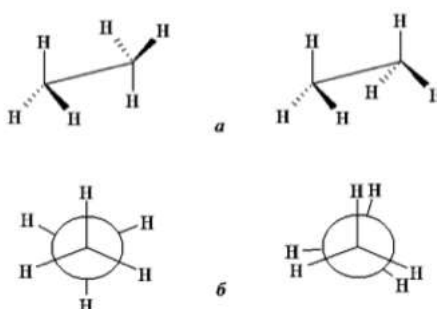


Рис. 15.6. Конформеры этана.

Конформеры этана (алканов) – легко переходят один в другой при комнатной температуре.

Цис-транс-изомеры не превращаются один в другой, (если их не попросить об этом, или не коррумпировать☺). У них разный дипольный момент, разные физические и даже химические свойства.

Электрофилы и нуклеофилы. Правило Марковникова

Электрофил – «любит» электроны, т. е. отрицательный заряд, частичный или полный. Примеры – протон, частицы Br^+ , NO_2^+ , кислоты Льюиса ($AlCl_3$, положительно заряженные ионы металлов, но не Na^+ и K^+).

Нуклеофил – «любит» ядро, т. е. любит положительный заряд, частичный или полный. Нуклеофил имеет неподеленную пару электронов или даже заряжен отрицательно. Примеры: H_2O , ROH , NH_3 и др. амины, а также многие анионы (Cl^- , Br^- , I^- , OH^-).

Для алкенов и алкинов более характерны ионные реакции. Правило Марковникова: водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода. Присоединение к двойной связи – пример реакции, идущей с образованием заряженных частиц (ионов).

Нуклеофильное замещение в алифатическом ряду

Рассмотрим следующую реакцию:

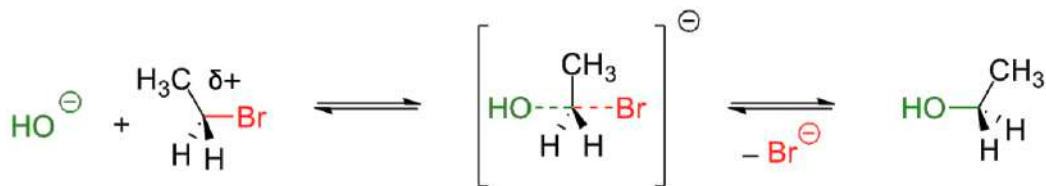


Рис. 15.7. Графическое изображение рассматриваемой реакции.

Скорость реакции:

$$v = k * [RX] * [Y] \quad (15.1)$$

Для данного примера:

$$v = k * [EtBr] * [OH^-] = S_N2 \quad (15.2)$$

«Атака» нуклеофила может протекать только «с тыла». «Атака» с фронта запрещена. Это следует из рассмотрения строения молекулярных орбиталей реагирующих частиц. На рис. 15.8. видно, что интермеdiата нет, есть только переходное состояние.

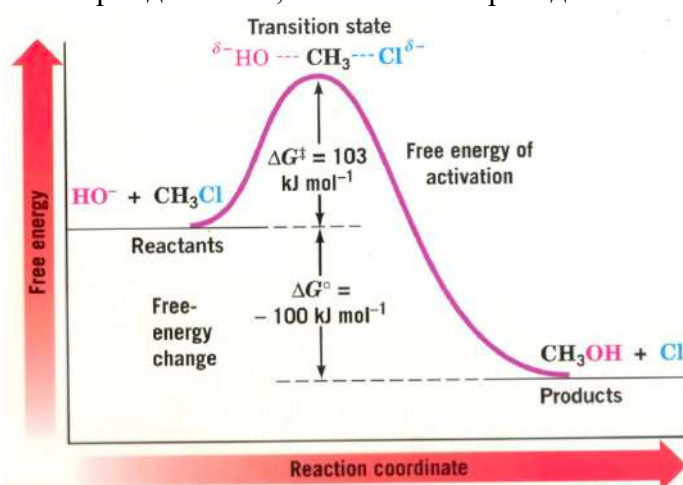


Рис. 15.8. Координата реакции при S_N2 -процессе.

Межфазный катализ. Краун-эфиры и криптанты

Межфазный катализ – генерация «голых» нуклеофилов в неводной среде.

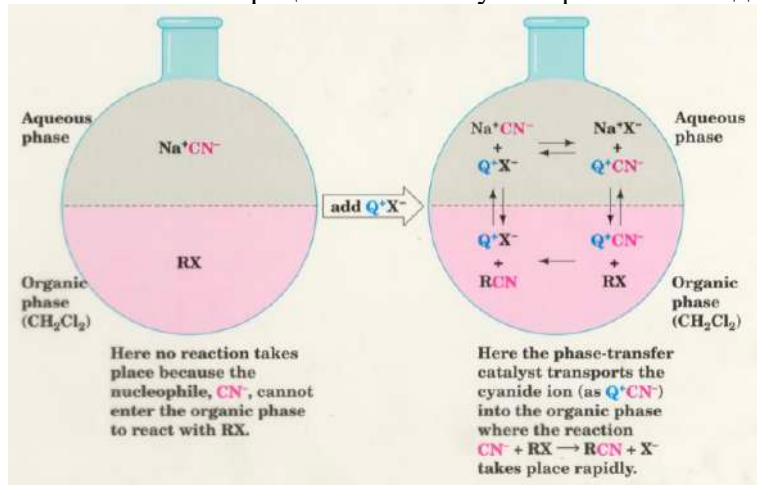


Рис. 15.9. Межфазный катализ.

Краун-эфиры и криптанты – катализаторы для межфазного катализа.

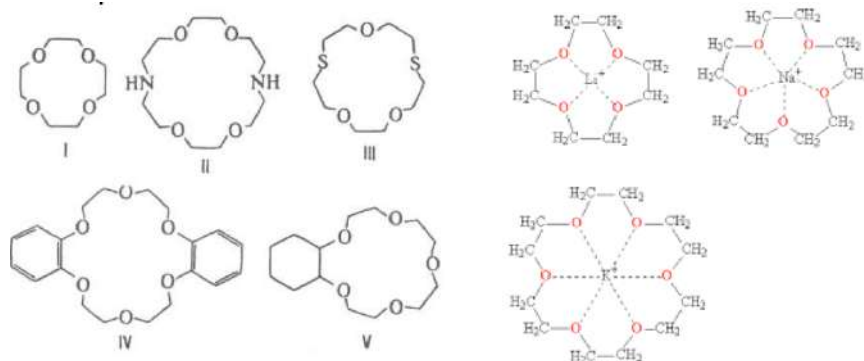


Рис. 15.10. Краун-эфир и криптанды.

Скорость всего процесса определяется скоростью самой медленной стадии.

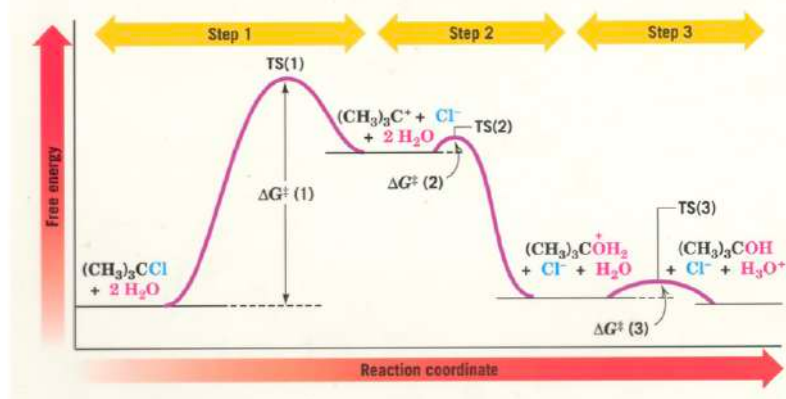


Рис. 15.11. Координата реакции для S_N1 -процесса. Здесь есть интермедиат!

Металлические производные алкилгалогенидов и их свойства

Большинство ковалентных связей в органических молекулах полярны. Сдвиг электронов в сторону одного или другого атома связан с тем, какую электроотрицательность имеет этот атом: больше, чем углерод или меньше.

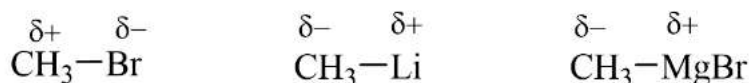


Рис. 15.12. Сравнение химических свойств алкилгалогенидов и их металлических производных.

В 1912 г. Виктор Гриньяр получил Нобелевскую премию за открытие Mg-органических соединений. Он обнаружил, что если взять йодистый метил, металлический магний (стружку или порошок) и погрузить магний в эфир, то магний растворится.

Ароматические соединения. Мезомерия

До середины XIX века вещества, выделенные из природных объектов, делились на алифатические (от греч. αλιφατικός – масло, жир) и ароматические (αρωματικός – благовоние) соединения.

Мезомерия – явление, когда реальную структуру молекулы можно представить как суперпозицию абстрактных предельных структур.

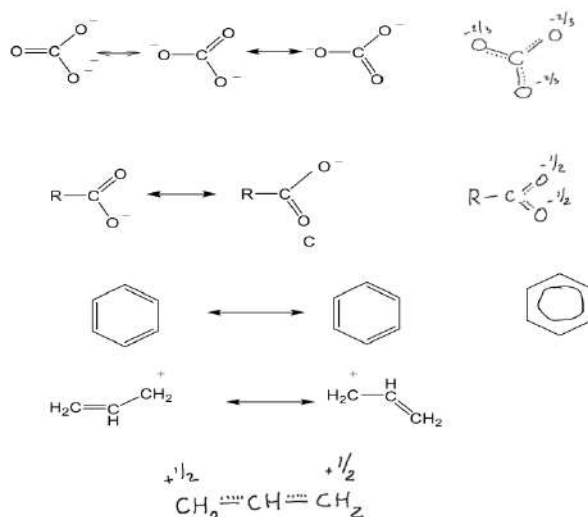


Рис. 15.13. Мезомерия.

Метод валентных связей. Метод молекулярных орбиталей

Начало XX в. знаменито появлением квантовой механики, физики и химии, в которой законы микромира отличаются от законов макромира. Так, химики вывели две глобальные теории для описания бензола – описание бензола по методу валентных связей/валентных схем/теория резонанса и описание бензола по методу молекулярных орбиталей Хюккеля. Обе теории использовали хороший математический аппарат, но первая теория не выдержала конкуренции и от нее нам остались только резонансные структуры.

Метод валентных схем дает расчет вклада различных структур для бензола.

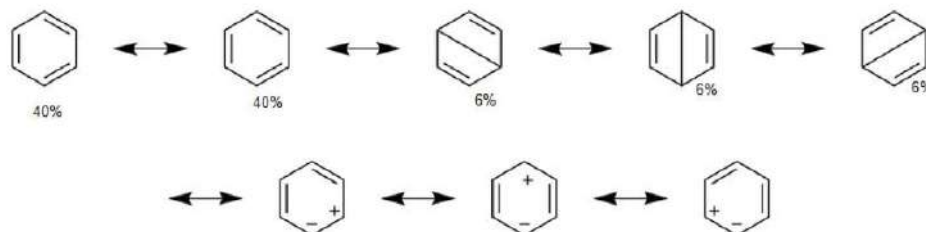


Рис. 15.14. Метод валентных схем.

Метод молекулярных орбиталей Хюккеля – независимое рассмотрение σ - и π -связей (т. е. образованных sp^2 и p -орбиталями), учет только взаимодействия p -орбиталей. Энергия орбитали j уровня:

$$E_j = \alpha + m_j \beta, \quad (15.3)$$

где α – кулоновский интеграл, (энергия $C2p$ орбитали), β – резонансный интеграл, энергия взаимодействия 2-х атомных орбиталей на соседних атомах.

$$m_j = 2 \cos \left(\frac{2j\pi}{N} \right), \quad (15.4)$$

где N – число атомов углерода в цикле, $j = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$.

На основании своих работ Хюккель сделал вывод (правило Хюккеля): плоские, моноциклические, сопряженные углеводороды будут ароматическими, если цикл содержит $(4n + 2) \pi$ – электронов, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$.

Ароматичность. Строение бензола

Ароматичность – это совокупность особых свойств (энергетических, структурных, магнитных), а также особенностей реакционной способности циклических структур с системой сопряженных связей.

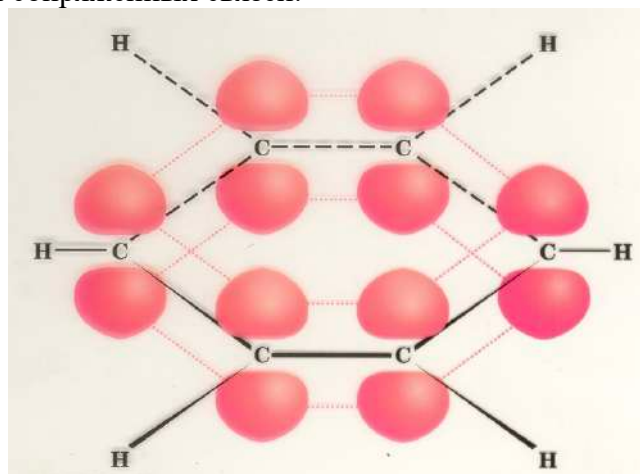


Рис. 15.15. Строение бензола.

Длина связи молекулы бензола: $C - C = 1,397 \text{ \AA}$, угол $C - C - C = 120^\circ$.

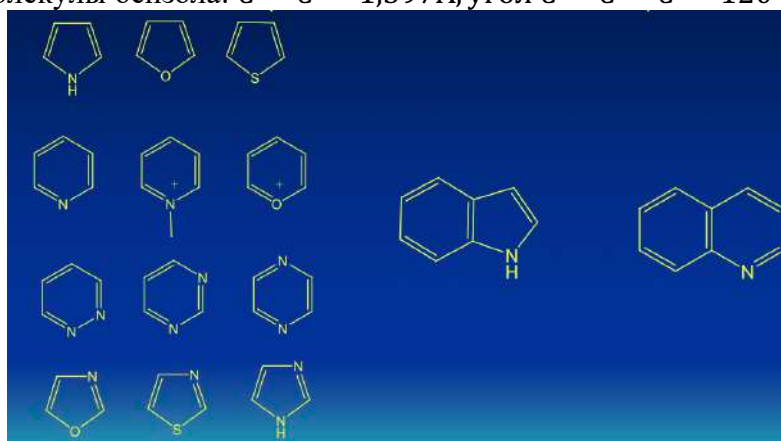


Рис. 15.16. Примеры ароматических гетероциклических соединений содержат 6 или 10 p -электронов (включая неподеленную пару электронов на гетероатоме для пятичленных циклов).

Антиароматические молекулы и ионы

Если количество p -электронов, которые хотя участвовать в сопряжении, равно $4n$, то такое сопряжение настолько невыгодно, что такие молекулы не существуют. Это и есть антиароматичность.

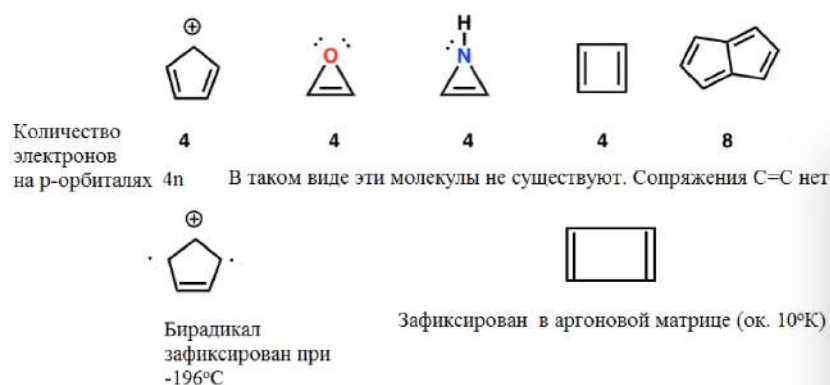


Рис. 15.17. Антиароматические молекулы.

Критерии и признак ароматичности

- Квантовомеханический – число p -электронов;
- Энергетический;
- Структурный;
- Магнитный.

Структурный критерий – имеет экспериментальную природу.

- Копланарное расположение атомов и выравнивание длин связей. Коллинеарности осей атомных p -орбиталей для их эффективного перекрывания;

Магнитный критерий:

- Наличие кольцевого тока. Бензол – диатропная система;
- Влияние на химические сдвиги протонов снаружи и внутри кольца. Примеры: бензол и [18]-аннулен;
- Самый удобный и доступный критерий, т. к. для его оценки достаточно спектра ^1H ЯМР. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – один из самых плодотворных и полезных методов для определения структуры органических соединений.

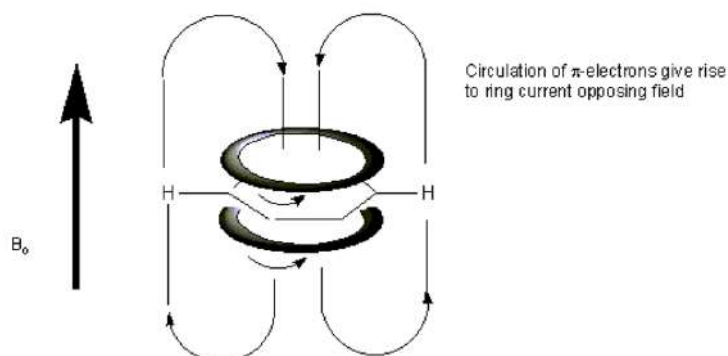


Рис. 15.18. Внешнее магнитное поле, кольцевой ток и его собственное магнитное поле.

Признак ароматичности – склонность к реакциям замещения, а не присоединения. Это только признак, но не критерий.

- Некоторые соединения вступают в реакции замещения, но не являются ароматическими (фульвен);
- Некоторые ароматические соединения не вступают в реакции замещения (тропилий-катион, циклопентадиенил-анион);
- Реакционная способность отражает свойства не только основного состояния, но и переходного (*E*-активации).

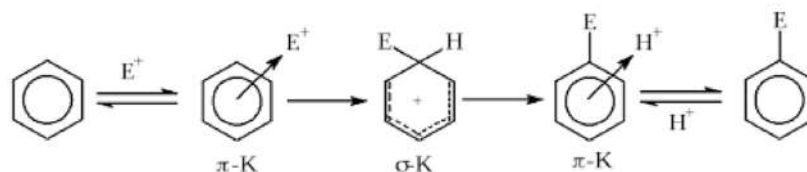


Рис. 15.19. Реакции электрофильного замещения в аренах. $E = NO_2, SO_3H, Cl, Br, I, Alk, RC(O)$ и т. д.

Революция в химии. Направления развития в начале XXI века

Важнейшие направления развития химии в начале XXI в.:

- Широкое применение реакций, катализируемых комплексами переходных металлов;
- Стереоселективный синтез;
- Органический синтез для создания наноматериалов;
- Синтез новых лекарств на основе компьютерного моделирования (медицинская химия).

Нанохимия — раздел химии, исследующий свойства, строение и особенности химических превращений наночастиц. Отличительной особенностью нанохимии является наличие размерного эффекта — качественного изменения физико-химических свойств и реакционной способности при изменении числа атомов или молекул в частице. Обычно данный эффект наблюдается для частиц размером меньше 10 нм, хотя данная величина имеет условное значение.

Лекция 16. Теоретические аспекты химии полимеров

Введение. История

План лекции:

- Причины выделения полимеров в отдельный класс химических соединений;
- Классификация полимеров. Номенклатура полимеров на основании образующих из мономеров;
- Основные понятия в физике и химии полимеров;
- Растворы полимеров;
- Конденсированное состояние полимеров. Аморфные и кристаллические полимеры

В 1838 г. Й. Берцелиус предложил термин «полимер» – любые соединения одинакового химического состава, но с разными молекулярными массами.

В 1920 г. Г. Штаудингер предложил уже термин «макромолекула» – длинная конструкция из атомов, связанных ковалентными связями. Важно понимать, что полимер и макромолекула – не тождественные понятия (полимер – совокупность макромолекул, а макромолекула – одна большая молекула).

Изучая историю полимеров, можно сделать вывод, что уже в каменном веке люди, хоть и не догадывались о существовании полимеров, активно их использовали в своей жизни. Бурное развитие естествознания в XIX в. привело к синтезу первых «мономеров» и началу создания химии полимеров.

В 1831 г. Ш. Жерар и А. Каур получили стирол пиролизом коричной кислоты, которую выделили из бальзамной смолы. В 1839 г. Э. Симон выделил стирол из стиракса бензойного. 1835 г. – А. Реньо получил винилхлорид из ацетилена $\text{CH} \equiv \text{CH}$ и хлороводорода.

1865 г. – выдающийся химик-органик А. М. Бутлеров первым начал изучать явление «полимеризации» – «осмоления» бромистого винила $\text{CH}_2 = \text{CHBr}$ (поливинилбромид) и реакцию изобутилена $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ с серной кислотой (полиизобутилен). В 1884 г. полимеризацией этилена $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ в присутствии катализатора при высоком давлении и температуре был получен первый полиэтилен $((\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n)$ – в виде гелеобразного осадка. Тогда он не нашел практического применения. Открывателем полиэтилена считают Г. Пехманна. В 1899 г. он получил полиэтилен, напоминающий по свойствам тот, который мы привыкли видеть в настоящее время. Правда полимер тогда называли «полиметиленом».

В 1920 г. Г. Штаудингер впервые показал, что молекулы каучука содержат от сотен тысяч до миллионов атомов, соединенных друг с другом ковалентными связями, и предположил, что они имеют цепное строение. В 1920-1930 гг. были наконец разработаны основные методы синтеза полимеров. С этого момента начинается эра полимеров и история полимерной химии как новой науки.

Первые шины были созданы в середине XIX в. К 1920-м гг. пневматические шины активно использовались в автомобилестроении. Стало не хватать натурального каучука. В 1932 г. произвели первый синтез синтетического каучука на литиевых инициаторах.

1055 г. – открытие катализаторов для синтеза синтетических каучуков, полиэтилена и полипропилена.

Итак,

- Чем так отличаются полимерные молекулы от малых молекул?
- Почему полимеры бывают мягкими и твердыми, прочными и хрупкими?
- Почему из полимеров можно сделать пленку и волокно?

Основное фундаментальное свойство макромолекул – гигантская асимметрия (следовательно, гибкость). Макромолекула умеет менять свою форму и размеры: полимер можно обратимо растягивать в сотни раз.

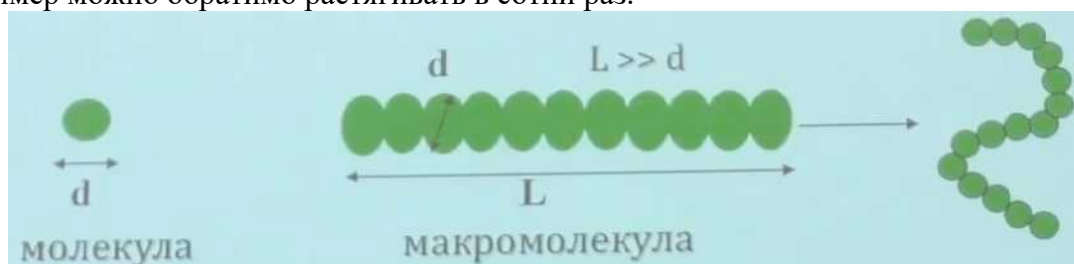


Рис. 16.1. Графическое изображение рассматриваемых свойств.

Благодаря цепному строению и асимметрии макромолекулы легко «приклеиваются» к поверхностям любых материалов.



Рис. 16.2. Графическое изображение рассматриваемых свойств.

Классификация полимеров

По происхождению:

- Природные (например, белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза);
- Искусственные (полученные при модификации природных);
- Синтетические (полученные при синтезе из мономеров или модификацией синтетических полимеров).

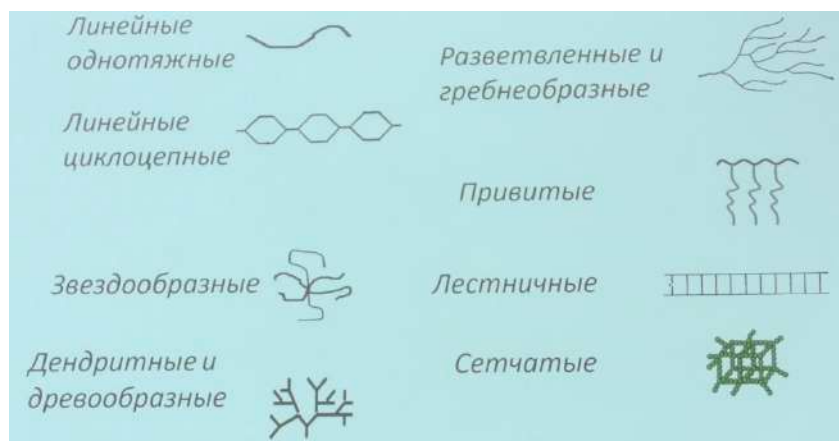


Рис. 16.3. Классификация полимеров по геометрии скелета (топологии).

По типу мономерных звеньев:

- Гомополимеры (образованы из мономеров одного типа);
- Сополимеры (полимеры, в состав которых входят два или более различных мономерных звеньев):
 - Статистические;
 - Чередующиеся;
 - Градиентные: состав макромолекулы изменяется непрерывно вдоль цепи;
 - Блок-сополимеры;
 - Привитые сополимеры.

По типу атомов в молекуле:

- Органические;
- Элементоорганические;
- Неорганические.

По типу атомов в основной цепи:

- Гомоцепные;
- Гетероцепные.

По типу функциональных групп:

- Углеводы;
- Спирты;
- Кислоты;
- Амиды;

- Амины;
- Простые эфиры;
- Сложные эфиры;
- Ацетали и др.

Как получают полимеры:

- Полимеризация (последовательно присоединение мономерных звеньев к растущей цепочке);
- Поликонденсация;
- Химические превращения.

Основные понятия и характеристики

Мономерное звено – наибольшее составное звено, которое образуется из одной молекулы мономера при полимеризации.

Степень полимеризации – количество мономерных звеньев в макромолекуле.

Молекулярно-массовые характеристики:

- Молекулярная масса (M);
- Степень полимеризации (P);
- MMP – молекулярно-массовое распределение;

$$M = P * M_{38}, \quad (16.1)$$

P – число повторяющихся звеньев макромолекулы, M_{38} – молекулярная масса мономерного звена, г/моль.

- Отличие полимеров – полидисперсность.

Где грань между полимерами и низкомолекулярными веществами? Комплекс свойств макромолекулы остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев.

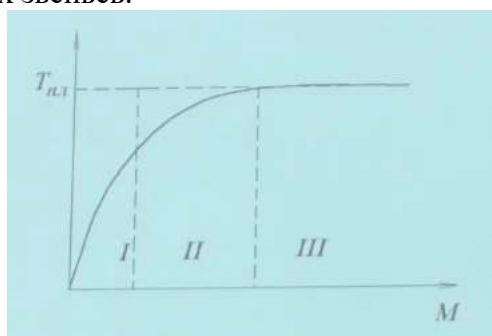


Рис. 16.4. Температура плавления в гомологическом ряду. I – низкомолекулярные соединения (свойство резко изменяется с ростом молекулярной массы), II – олигомеры (свойство изменяется более плавно с ростом молекулярной массы), III – полимеры (свойство перестает зависеть от молекулярной среды).

- Среднечисловая молекулярная масса;

$$M_n = \sum M_i \alpha_i = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}, \quad \alpha_i (\text{числовая доля}) = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (16.2)$$

- Средневесовая молекулярная масса.

$$M_w = \sum M_i \omega_i = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}, \quad \omega_i (\text{весовая доля}) = \frac{M_i N_i}{\sum M_i N_i} \quad (16.3)$$



Рис. 16.5. Дифференциальная функция ММР.

Конфигурационная изомерия

Конфигурация – взаимное расположение атомов или атомных групп в макромолекуле, которое формируется при синтезе полимера и не может меняться без разрыва ковалентных связей основной полимерной цепи.

- Локальная изомерия (положения): «голова-голова», «голова-хвост», «хвост-хвост»;

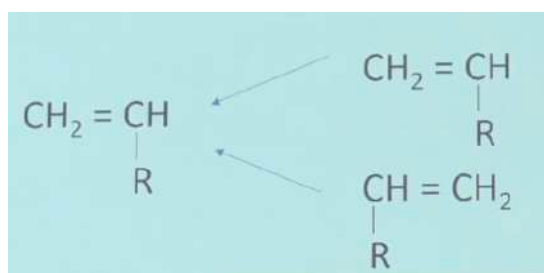


Рис. 16.6. Пример локальной изомерии.

- Геометрическая изомерия (положение двойной связи в основной цепи: цис-транс изомерия);

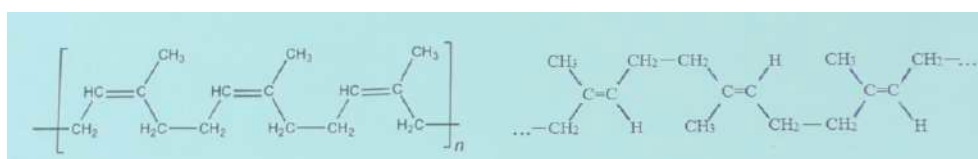


Рис. 16.7. Пример геометрической изомерии.

- Стереοизомерия: изо-, синдио- и атактические изомеры.

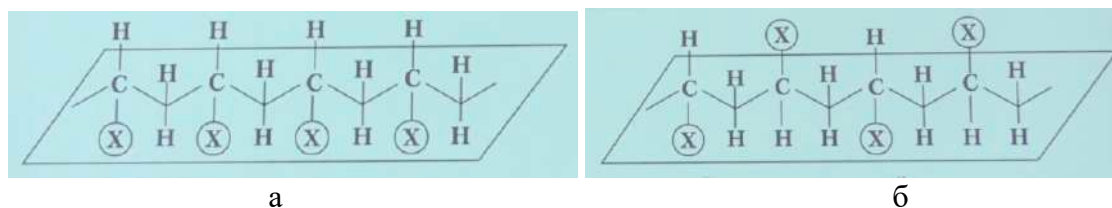


Рис. 16.8. Изотактический изомер (а) и синдиотактических изомер (б).

Конформация – пространственное расположение атомов или атомных групп в макромолекуле, которое задается набором и последовательностью конфигурационных изомеров и их относительным взаимным расположением в цепи, обусловленным тепловым движением или внешними воздействиями на макромолекулу. Конформация может изменяться без разрыва ковалентных связей основной цепи.

Гибкость – способность макромолекулы изменять свою конформацию.

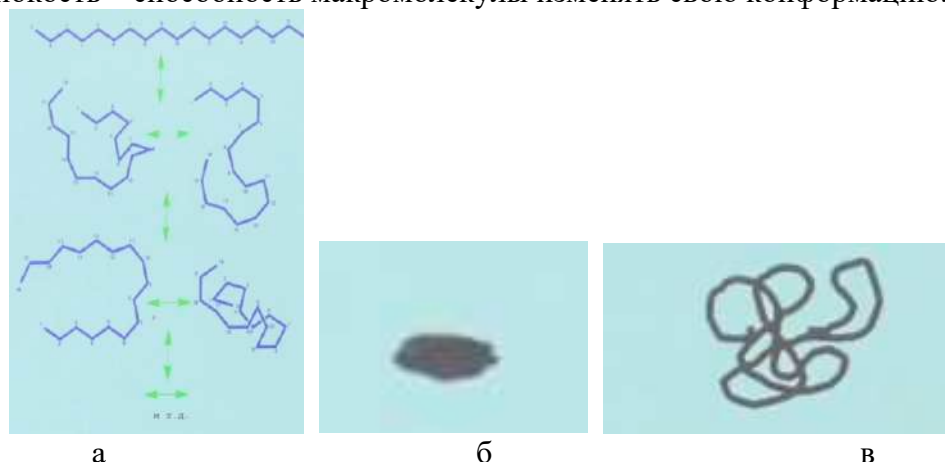


Рис. 16.9. Стержень/ «жесткая» конструкция (а), глобула/ «жесткая и плотная» конструкция (б), статистический (Гауссов) клубок/ «рыхлая» конструкция (в).

Гауссов клубок обладает максимальной энтропией (по сравнению с конформацией стержня или глобулы), возникает самопроизвольно. Является наиболее характерной конструкцией (при отсутствии сильных внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий).

Размеры макромолекулы

Среднеквадратичное расстояние между концами цепи ($(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}}$ или $\langle h^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ или $\sqrt{\langle h^2 \rangle}$) – усредненный по всем конформациям модуль радиуса-вектора расстояния между концами цепи, среднее расстояние между концами цепи без учета направления.

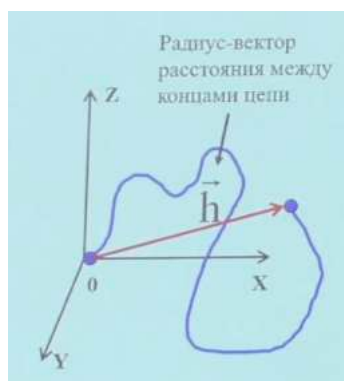


Рис. 16.10. Графическое изображение рассматриваемого термина.

Квадрат среднего расстояния между концами цепи: $\bar{h}^2$ или $\langle h^2 \rangle$.

Среднеквадратичный радиус инерции ($(\bar{R}_g^2)^{\frac{1}{2}}$ или $\langle R_g^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ или $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle}$) – усредненное по всем конформациям среднее расстояние от центра масс макромолекулы до ее любого атома (элемента массы).

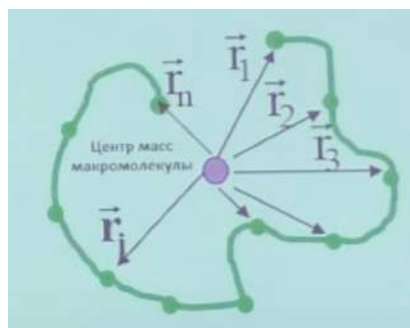


Рис. 16.11. Графическое изображение рассматриваемого термина.

Квадрат среднего радиуса инерции обычно в 6 раз меньше квадрата среднего расстояния между концами цепи.

$$\bar{R}_g^2 = \frac{\bar{h}^2}{6} \quad (16.4)$$

$$S = \frac{L}{(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}}}, \quad (16.5)$$

L (контурная длина цепи) – длина полностью вытянутой макромолекулы, S (степень свернутости макромолекулы) – показывает, во сколько раз размеры клубка меньше длины полностью вытянутой цепи.

Модель свободно-сочлененной цепи

Свободно-сочлененная цепь – полная свобода вращения каждого последующего звена относительно предыдущего.



Рис. 16.12. Графическое изображение рассматриваемого термина.

Среднеквадратичное расстояние между концами цепи:

$$(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}} = l\sqrt{n} \text{ или } \bar{h}^2 = nl^2 \quad (16.6)$$

Контурная длина:

$$L = \sum_{i=1}^n l = nl \quad (16.7)$$

Степень свернутости:

$$S = \frac{L}{(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}}} = \frac{nl}{l\sqrt{n}} = \sqrt{n} \quad (16.8)$$

$$S = \sqrt{n} \sim \sqrt{P} \sim \sqrt{M} \quad (16.9)$$

Модель цепи с фиксированными валентными углами и свободным внутренним вращением

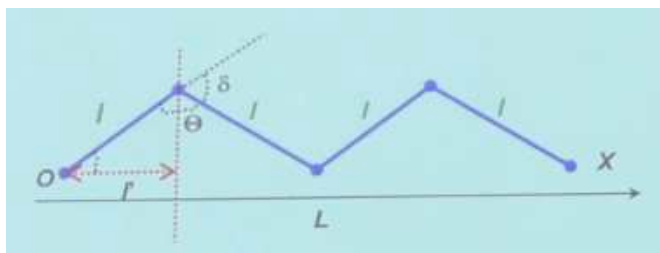


Рис. 16.13. Цепь с фиксированными валентными углами

$$L = nl' = nl \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (16.10)$$

Для диады связей вращение последующей связи относительно предшествующей возможно в пределах окружности, заданной валентным углом θ (рис.16.14).

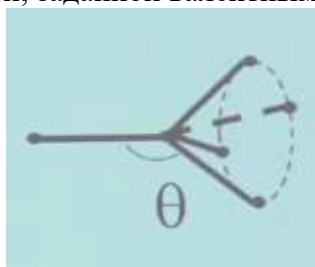


Рис. 16.14. Графическое изображение рассматриваемого случая.

$$(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}} = l\sqrt{n} \sqrt{\frac{1+\cos\delta}{1-\cos\delta}} \approx \sqrt{2}nl \text{ (для карбоцепных)}, \quad (16.11)$$

θ – валентный угол ($109,5^\circ$ для карбоцепных полимеров), $\delta = (180^\circ - \theta)$ – угол, дополнительный к валентному δ ($70,5^\circ$ для карбоцепных полимеров), l – длина звена (или связи), l' – проекция на ось L , n – число звеньев (или связей).

Средние размеры цепи по сравнению со свободно-сочлененной увеличиваются в 1,4 раза.

Модель цепи с заторможенным внутренним вращением

К предыдущей модели добавляем учет заторможенного вращения соседних звеньев вокруг одинарных $C - C$ связей цепи (обусловлено ван-дер-ваальсовым отталкиванием валентно не связанных атомов, происходящим при их сближении).

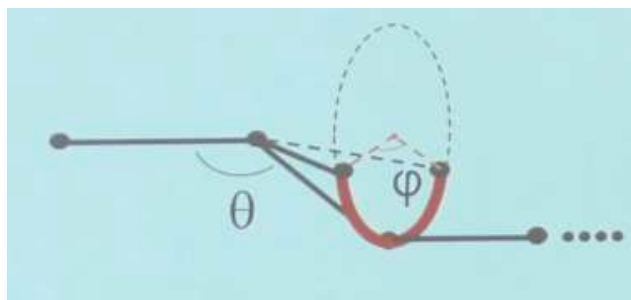


Рис. 16.15. Цепь с заторможенным внутренним вращением.

Макромолекула – кооперативная система. Положение каждого звена зависит от положения ближайших звеньев, а вращение последующей связи относительно предшествующей возможно в пределах сегмента окружности, заданного углом заторможенного внутреннего вращения φ .

$$(\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}} = l\sqrt{n} \sqrt{\frac{1+\cos \delta}{1-\cos \delta}} \sqrt{\frac{1+\langle \cos \varphi \rangle}{1-\langle \cos \varphi \rangle}} \quad (16.12)$$

Растворы полимеров

Следствием очень большой разницы в размерах между макромолекулами растворенного полимера и растворителя являются:

- Высокая вязкость растворов;
- Способность к гелеобразованию;
- Высокие значения интенсивности рассеяния видимого света;
- Низкие значения коэффициентов диффузии;
- Замедленная кинетика растворения;
- Наличие специфической стадии растворения-набухания.

Набухание – процесс поглощения полимером низкомолекулярной жидкости, сопровождающийся увеличением массы и объема образца без нарушения его целостности.

Ограниченное набухание – растворение останавливается на стадии набухания (рис.16.16-2), неограниченное набухание (рис.16.16-4).

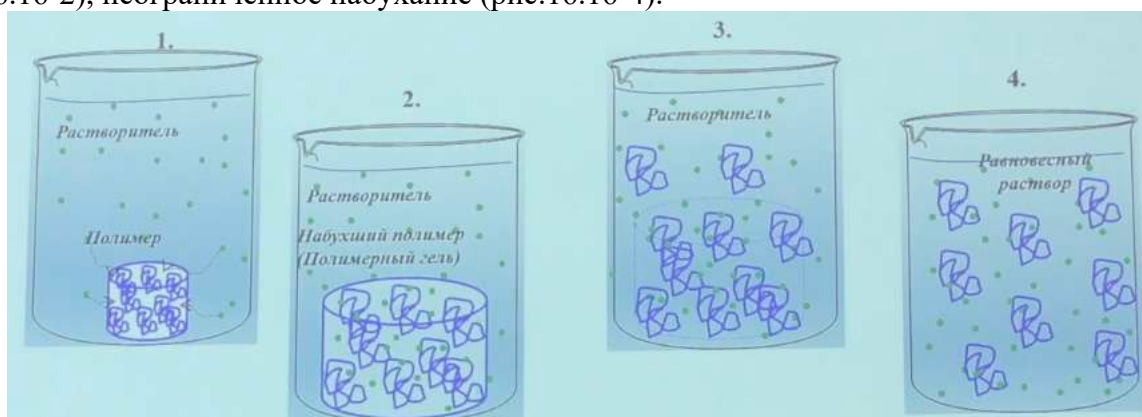


Рис. 16.16. Стадии набухания.

Сшитые или сетчатые полимеры могут только неограниченно набухать, образуя гели.

Степень набухания – количество поглощенной полимером жидкости, отнесенное к единице массы или объему полимера:

$$\beta = \frac{m-m_0}{m_0} \quad (16.13)$$

Фазовые диаграммы системы полимер-растворитель

ВКТР – минимальная температура, выше которой ни при какой концентрации раствора не наблюдается расслоение в системе.

НКТР – максимальная температура, ниже которой ни при какой концентрации раствора не наблюдается расслоение в системе.

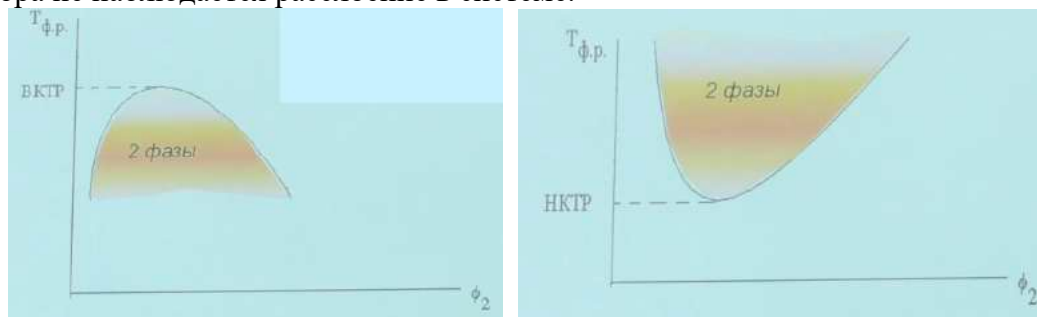


Рис. 16.17. Системы в ВКТР (верхней критической температурой растворения) и НКТР (нижней критической температурой растворения).

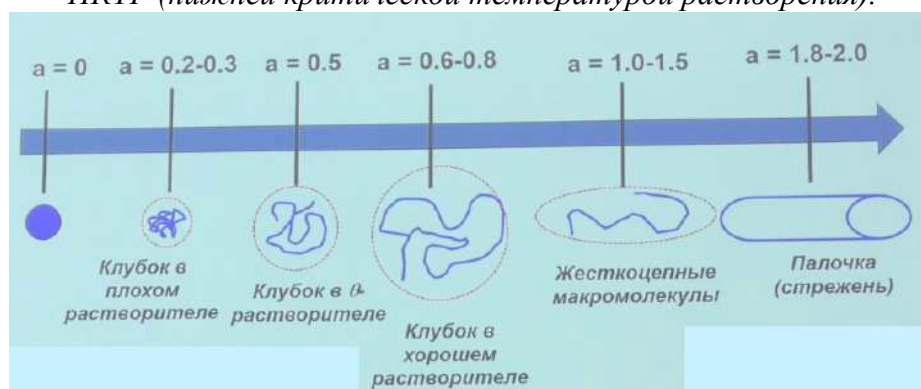


Рис. 16.18. Конформация макромолекул в растворе.

Фазовые и физические состояния полимеров

Фазовые состояния:

- Кристаллические
- Аморфные:
 - Стеклообразные;
 - Высокоэластические;
 - Вязко-текучие.

Перечисленные выше аморфные состояния являются физическими. Полимеры переходят из одного физического состояния в другое при изменении температуры, не изменяя своего фазового состояния. Для каждого состояния – определенный комплекс механических свойств. Газового состояния у полимеров не существует.

Механические характеристики полимеров

Пластичность – способность материала без разрушения получать большие остаточные деформации (необратимо изменять свою форму под действием нагрузки).

Прочность – свойство материала сопротивляться разрушению под действием внутренних напряжений, возникающих под воздействием внешних сил.

Релаксация – процесс установления термодинамического равновесия в физической системе, состоящей из большого количества частиц.

Упругость – свойство материала под действием механических напряжений деформироваться обратимо: после снятия нагрузки материал остается недеформированным; после снятия нагрузки принимать первоначальную форму и размеры.

Хрупкость – свойство материала мгновенно разрушаться под действием внешних сил без заметной пластической деформации.

Эластичность – способность материала подвергаться значительным упругим деформациям без разрушения.

Механизмы реализации деформации в полимерах:

- Гуковская деформация – упругие деформации валентных углов, длин связей, межатомных расстояний; слабое внутреннее вращение;
- Высокоэластическая деформация – сегментальная подвижность макромолекул; сильное внутреннее вращение;
- Пластическая необратимая деформация течения – подвижность частей макромолекул и макромолекул целиком.

Полимеры обладают теми или иными механическими свойствами в зависимости от того, при какой температуре (или в каком физическом состоянии) они находятся, т.е. какие механизмы гибкости реализуются.

Стекло:

- Упругие деформации валентных углов, межатомных расстояний, длин химических связей;
- Слабое внутреннее вращение.

Эластика:

- То же, что и в стекле;
- Сильное внутреннее вращение;
- Сегментальная подвижность.

Расплав:

- То же, что и в стекле, и в эластике;
- Подвижность макромолекул целиком.

Термомеханический метод испытания полимеров



Рис. 16.19. Деформации вещества при изменении температуры.

При низких температурах (вещество в стеклообразном состоянии) деформации малы и обратимы. Деформации увеличиваются при нагревании монотонно и непрерывно. Переход «твердое стеклообразное состояние-жидкое (вязкотекучее)» происходит в относительно широком температурном интервале. Внутри этого интервала определяют температуру стекловарения (T_c), соответствующую его середине.

Существует температура ниже температуры стекловарения – температура хрупкости ($T_{хр}$), ниже которой полимер становится хрупким. T_t – температура течения.



Рис. 16.20. Деформации вещества при изменении температуры (термомеханический метод испытания полимеров).

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$
Полидиметилсилоксан	-123	Поливинилхлорид	82
Полиизобутилен	-74	Полистирол	100
Полиизопрен	-73	Полиакриловая кислота	106
Поливинилацетат	29	Полиметилметакрилат	105
Полиэтилметакрилат	65	Поликарбонат на основе 2,2-бис-(4-оксифенилпропана)	149
Полиэтилтерефталат	80	Целлюлоза	Выше $T_{\text{разл.}}$

T_c - наиболее важная характеристика аморфных полимеров, значение определяется химическим составом и строением цепи

Рис. 16.21. Стеклообразное состояние аморфных полимеров.

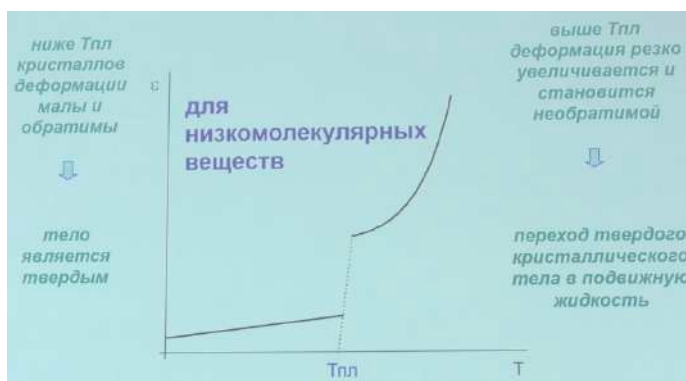


Рис. 16.22. Деформации вещества при изменении температуры (термодинамический метод испытания полимеров).

Переход полимера в кристаллическое состояние несет потерю высокоэластичных свойств. Ниже $T_{пл}$ деформация мала, при $T_{пл}$ кристаллическая фаза исчезает, деформируемость возрастает.

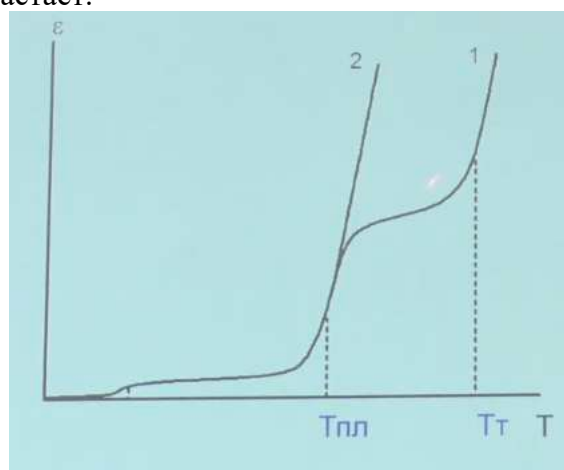


Рис. 16.23. Термодинамические кривые кристаллических полимеров: 1 – полимер с $T_{пл} < T_g$ (появление плато высокоэластичности), 2 – полимер с $T_{пл} > T_g$ (из кристаллического состояния полимер сразу переходит в вязкотекучее).

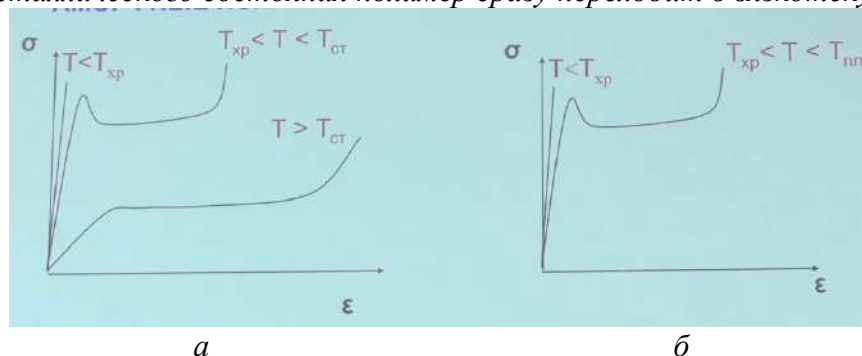


Рис. 16.24. Динамотермический метод исследования полимеров: аморфные (а) и кристаллические (б) полимеры.

Стеклообразное состояние

Низкомолекулярная жидкость	Полимеры
----------------------------	----------

Стеклование наступает при потере подвижности всех составляющих ее молекул	- Стеклование происходит при потере подвижности только части звеньев, некоторые звенья еще остаются в потенциально подвижном состоянии (но она ограничена) - Механические потери значительно выше, чем у низкомолекулярных стекол («рыхлость» упаковки обеспечивает свободное перемещение отдельных участков мм) - Способность деформироваться в определенном интервале температур на десятки и сотни процентов – вынужденная эластичность
---	--

Отличие структуры определяет особенности механических свойств.

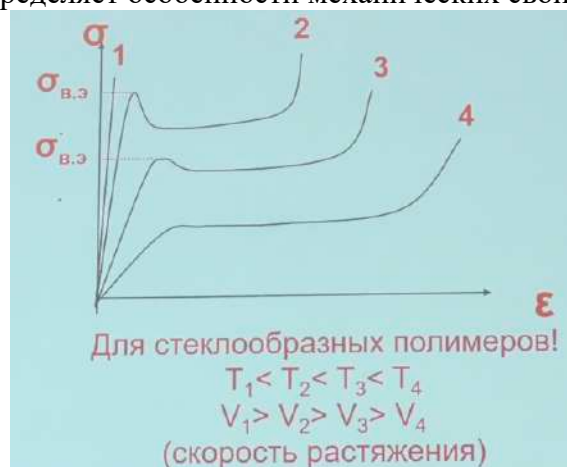


Рис. 16.25. Влияние температуры и скорости растяжения.

Позволяет предсказывать зависимость механических свойств полимеров от частоты воздействия в широком диапазоне частот.

Температура хрупкости (в интервале $T_{\text{хр}} - T_c$)

- Разрушение стеклообразного полимера сопровождается значительной деформацией, т. е. является нехрупким;
- Полимерные стекла чрезвычайно стойки к ударным воздействиям, т. к. протекание процессов вынужденно эластической (неупругой) деформации обеспечивает поглощение энергии при ударе.

$T_{\text{хр}}$ определяет нижний температурный предел использования полимеров, как твердых пластиков.

Пластификация полимеров

Пластификатор (низкомолекулярная добавка) повышает эластичность и/или пластичность материала в условиях его эксплуатации или переработки. Введение пластификатора в гибкоцепной полимер приводит к повышению подвижности структурных элементов в системе, что влечет снижение значений T_c и T_g при их одновременном сближении.

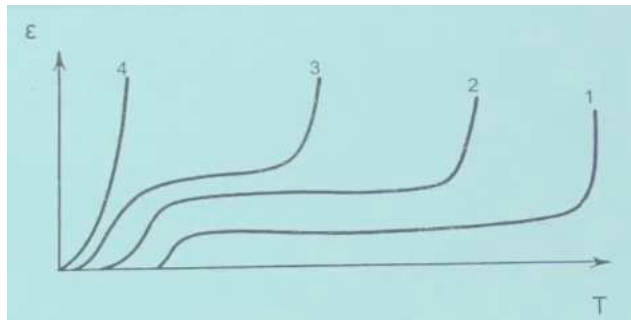


Рис. 16.26. Деформация гибкоцепного полимера при введении пластификатора (уменьшение модуля упругости происходит одновременно): 1 – чистый полимер, 2 и 3 – пластифицированные полимеры (содержание пластификатора в 3 больше, чем в 2), 4 – раствор полимера в пластификаторе.

Долговечность полимеров – время от момента приложения внешнего поля до момента разрушения материала (или до потери материалом исследуемых свойств):

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_0 - a\sigma}{RT}}, \quad (16.14)$$

τ – время релаксации, τ_0 – период колебаний сегмента, E_0 – активационный барьер, a – объем тела вращения сегмента, σ – напряжение внешнего поля, T – температура.

Лекция 17. Практическое применение полимеров

Введение. История

План лекции:

- Полимерные материалы. Их преимущества и недостатки современных полимерных материалов;
- Замещение полимерными материалами традиционных материалов;
- Создание принципиально новых материалов;
- Фундаментальные исследования, направленные на создание макромолекул с заданными свойствами;
- Вторичная переработка полимерных материалов. Экология и зеленая химия современных полимеров;
- Биосовместимые полимеры. Раневые материалы. Полимерные абсорбенты.

Среди базовых источников для различных материалов на сегодняшний день можно выделить металлы, керамику и полимеры. Эра последних наступила в XX в. Преимущества полимерных материалов:

- Нет коррозии (нет ржавчины);
- Низкая плотность (легкие);
- Высокая механическая прочность (не ниже, чем у металлов и керамики);
- Простота переработки.

Проследивая развитие полимерных материалов с древних времен до современности (в частности, такого носителя информации как бумага), можно прийти к выводу, что ранее материалы не обладали какой-то специфической обработкой (папирус, береста, пергамент – до 105 г. н.э.). Революция в изготовлении бумаги произошла в 105 г. н.э. – с открытием производства бумаги. Тогда появились технологии производства, а к материалу предъявлялись некие требования. В наше время бумажные изделия представлены в широком многообразии не только в качестве носителей информации, но и как изделия для бытового, декоративного потребления, создания денег и пр. На этом прогресс материала не остановился – на следующем этапе бумажные материалы стали композитными: так, мы стали придавать им дополнительные свойства (самоклеющаяся, ламинированная бумага, одноразовая посуда из бумаги, покрытой полиэтиленом).

Первая пластмасса:

- 1863 г. – крупнейший американский производитель бильярдных шаров – Phelan and Collander: «10 000 тому, кто найдет приемлемую замену слоновой кости».
- 1845 г. – Кристиан Шенбейн создал динитроцеллюлозу: коллодий в виде раствора применялся для заклеивания небольших ран и царапин.

- В 1969 г. Джон Уэсли Хайат добавил в коллодий камфору (вещество, добываемое из камфорного лавра). Новый материал почти идеально имитировал слоновую кость – он получил название «целлулоид».

Один из сильнейших примеров эволюции и изменения функциональности при переходе от традиционных материалов к полимерным можно найти в одежде. Много лет до н.э. древние люди носили шкуры животных для защиты тела и сохранения тепла. В средние века произошло разделение одежды на повседневную, парадную и функциональную. В настоящее время дифференциация, начавшаяся в средние века, достигла наибольшего размаха.

Помимо функционализации уже существующих материалов, среди направлений в формировании новых полимерных продуктов можно выделить создание принципиально новых материалов (вакцины на основе ДНК, средства для доставки лекарственных средств, иммуностимуляторы, элементы для электромобилей и пр.).

Полимерные материалы

Пластики – твердые нехрупкие материалы: машиностроение, авиационная и космическая промышленность, автомобилестроение, электротехника, бытовая техника, строительство, телекоммуникации.

Эластомеры (резины) – мягкие и эластичные, твердые резиноподобные материалы: автомобильные и авиационные шины, прокладки.

Пленки – эластичные или прочные материалы: упаковки.

Волокна – упругие твердые или жесткие материалы: текстильная и легкая промышленность, композитные материалы.

Покрывтия – эмульсии и суспензии: краски и лаки, мебельная индустрия.

Клеи – материалы с высокими адгезивными свойствами.

Композитные материалы – машиностроение, авиационная и космическая промышленность, автомобилестроение, строительство.

Проводящие полимеры – аккумуляторы, конденсаторы, доставка лекарств, стабилизаторы коллоидов и пр.

Наименование полимерного материала	Безопасность	Применение
РЕТЕ/РЕТ (полиэтилен терефталат)	Подходит только для однократного применения, при повторном применении могут выделяться фталаты.	Хранится большинство напитков, растительных масел, кетчупов, специй, косметических средств
HDPE/PE HD (полиэтилен высокой плотности)	Считается относительно безвредным, хотя из него может выделяться формальдегид.	Изготавливается одноразовая посуда, контейнеры для пищевых продуктов, бутылки для косметических средств, фасовочные пакеты, сумки, игрушки.
PVC/V (поливинил хлорид/ПВХ)	Запрещен для пищевого применения, может содержать бисфенол А,	Изготавливаются оконные профили, элементы мебели, пленка для натяжных потолков,

	винилхлорид, фталаты, ртуть и/или кадмий.	трубы, скатерти, занавески, напольные покрытия, тара для технических жидкостей.
LDPE/PEBD (полиэтилен низкой плотности)	Относительно безопасен для пищевого применения, в редких случаях может выделять формальдегид.	Изготавливают большинство видов пакетов, мусорных мешков, компакт-дисков, линолеумов.
PP (полипропилен)	Довольно безопасен, но при определенных условиях может выделять формальдегид.	Изготавливают пищевые контейнеры, упаковки для продуктов питания, шприцы, игрушки.
PS (полистирол)	Может выделять стирол, поэтому одноразовая посуда и называется одноразовой.	Изготавливается почти вся одноразовая посуда, стаканчики для йогурта, лоточки под мясо: фрукты и овощи, контейнеры для еды, игрушки, сэндвич панели, теплоизоляционные плиты.
О/OTHER (прочие виды пластика: поликарбонат, полиамид и виды пластмасс, не получившие отдельный номер.)	Некоторые содержат бисфенол А, а некоторые пластмассы из этой группы, наоборот, отличаются повышенной экологической чистотой.	Изготавливаются бутылочки для детей, игрушки, бутылки для воды, упаковки.



Рис. 17.1. Маркировки полимерных материалов.

Современные задачи химии и физики полимеров

1. Получение узкодисперсных полимеров;

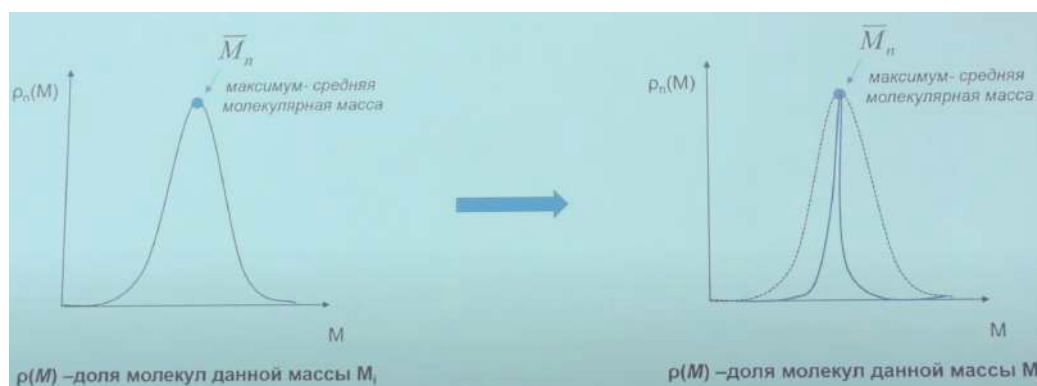


Рис. 17.2. Дифференциальные функции ММР.

2. Получение сополимеров:

- Полистирол;
- АБС-пластик;
 - Стойкость к щелочам и моющим средствам;
 - Влагостойкость;
 - Устойчивость к действию растворителей;
 - Теплостойкость (103°);
 - Широкий диапазон эксплуатационных температур (от -40°C до $+90^{\circ}\text{C}$).

Что позволяет улучшить сополимеризация?

- Статистические сополимеры – ударопрочные материалы;
 - Блок-сополимеры – расширение диапазона эксплуатации;
 - Привитые сополимеры – придание адгезивных свойств.
3. Умные полимеры (smart polymers) – полимеры, демонстрирующие отклик на изменение окружающей среды.
4. Полимеры для медицины – могут выступать как в роли имплантатов и самих лекарств, так и в роли носителей для других лекарств.

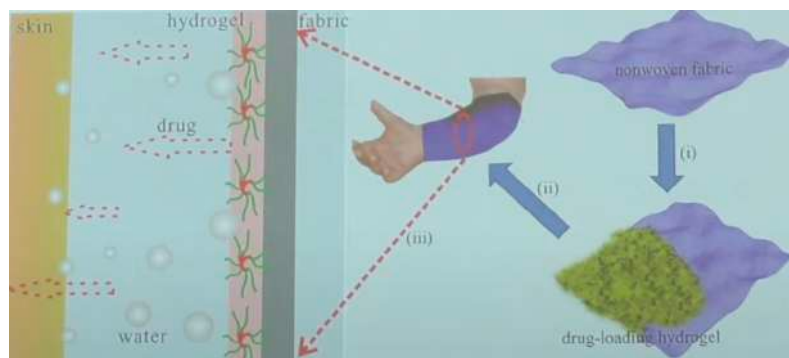


Рис. 17.3. Полимеры для медицины: раневые покрытия.

5. Полимерные абсорбенты (активированный уголь, полисорб и пр.);
6. Сохранение памятников архитектуры;
7. Моделирование;
8. Проводящие полимеры:
- Карбоцепные;
 - Полиацетилен;

- Поли-п-фенилен;
- Полифениленвинилен.
- Гетероцепные;
 - Полипиррол;
 - Политиофен;
 - Полианилин;

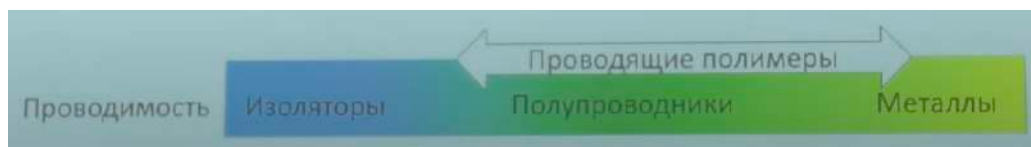


Рис. 17.4. Классификация полимеров по проводимости.

Состав	Электропроводность, см/см	Свойства	Применение
Полипиррол / гиалуроновая кислота	0,003	Поддерживает рост тканей	Тканевая инженерия
Нановолокна ПАНИ / целлюлоза	0,01	Гидрогель	Биосенсоры
Полипиррол / хитозан	$10^{-3} - 10^{-7}$	Антиоксидант	Упаковка
ПЕТОД-ПСС / полиуретан	120	Высокая чувствительность к малым колебаниям давления	Датчики давления для микроэлектроники

9. Полиэлектролиты – полимеры с ионогенными группами;

10. Интерполиэлектролитные комплексы;

На рис.17.5 ИПЭК выступает в роли связующего звена для дисперсий (почвы, пески, отходы и пр.).



Рис. 17.5. Интерполиэлектролитные комплексы.

Возможность манипулировать свойствами ИПЭК, изменяя концентрации соли, соотношения компонентов, pH и пр., определяет фундаментальные основы для создания актуальных связующих и технологии их применения.



Рис. 17.6. Амфифильный ИПЭК.

ИПЭК взаимодействует с дисперсными частицами как за счет электростатических, так и за счет гидрофобных взаимодействий.

11. Борьба с природными катастрофами.

По данным ученых Калифорнийского университета и университета штата Джорджия (2017 г.), с 1950 года:

- Произведено пластика: 9,1 млрд тонн;
- Более не используется: 7 млрд тонн;
- Подвергнуто переработке: не более 9%;
- Сожжено: 12%;
- 5,5 млрд тонн пластиковых отходов засоряют океан и землю.

Большое тихоокеанское мусорное пятно:

- Площадь 1,6 млн. квадратных километров;
- Концентрация пластика 100 кг/м²;
- Общая масса пластика 80 тыс. тонн.

Оказываясь в воде, пластики оказывают механические повреждения морским животным, становятся пищей крупных животных, фотодegradируют до микропластиков и становятся пищей мелких животных.

Один из методов борьбы с загрязнением окружающей среды – сбор и утилизация отходов (переработка и «recycling»). Биодegradируемые полимеры:

- Модификация природных полимеров – крахмал, целлюлоза;
- Введение в полимер фрагментов, легко разрушаемых под действием света, тепла и химических реагентов;
- Ферментативное разрушение полимеров.

Какие перспективы и вызовы можно выделить в настоящее время:

- Целевая доставка лекарств;

- Преодоление гематоэнцефалического барьера;
- Полимеры из биопроизводных;
- Синтез новых полимеров;
- Преодоление фармацевтических ограничений.

К настоящим (современным) вызовам можно отнести:

- Безопасность;
- Зеленая химия;
- Цена;
- Повышение эффективности;
- Сравнение с материалами неполимерной природы.

Лекция 18. Применение физических методов в органической химии

Введение

В ходе лекции мы рассмотрим физические методы, которые используются в практике органической химии для анализа и идентификации органических соединений.

Наиболее употребительные физические методы исследования структуры и реакционной способности химических соединений, используемые в органической химии: спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия (+спектры комбинационного рассеяния света – Раман). Помимо этого, также важны:

- Рентгеноструктурный анализ – определение геометрических параметров молекул.
- Оптическая спектроскопия в УФ и видимой области спектра – изучение равновесий, кинетики и энергетических состояний молекул.
- Фотоэлектронная (ФЭС) и рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС) – измерение ПИ, исследование энергетических состояний молекул, «экспериментальная квантовая химия».
- Спектрополяриметрия и другие хироптические методы – изучение оптически активных соединений.
- Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – изучение радикалов.
- Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография ВЭЖХ – выделение и очистка соединений.

Общая характеристика оптических методов

Условные уровни сложности исследования свойств соединений	Экспериментальные и теоретические методы решения задач
5. Количественные характеристики межмолекулярных взаимодействий в конденсированных фазах	Расчетный теоретический аппарат и экспериментальные данные комплекса физических методов
4. Детальное описание потенциальных поверхностей и энергетических состояний для характерных и родоначальных структур	Совокупность расчетных квантово-химических методов с учетом экспериментальных данных в том числе фотоэлектронной и рентгеноэлектронной спектроскопии (потенциалы ионизации)
3. Геометрия и изомерные отношения: пространственная изомерия, таутомерия, поворотная изомерия, миграция групп	Рентгеноструктурный анализ, электронография, микроволновая спектроскопия, ИК, УФ ВИД, ЯМР с использованием температурных и кинетических исследований, изотопзамещенных соединений
2. Установление структурных (графических) формул	Идентификация и функциональный анализ с использованием ЯМР, ИК, масс-

	спектрометрии с использованием дополнительной информации (родственные структуры, литературные данные, базы данных)
1. Элементный состав и брутто-формулы. C_nH_yX	Элементный химический анализ, масс-спектрометрия, атомно абсорбционная спектроскопия

Сегодня мы обсудим задачи первого и второго уровней.

Масс-спектрометрия органических соединений

Масс-спектрометрия – метод анализа, основанный на ионизации молекул веществ, разделении образующихся ионов и их регистрации. Позволяет определять:

- Молекулярную массу вещества;
- Молекулярную формулу вещества;
- Строение вещества.

На рис.18.1 направление магнитного поля лежит в плоскости страницы.

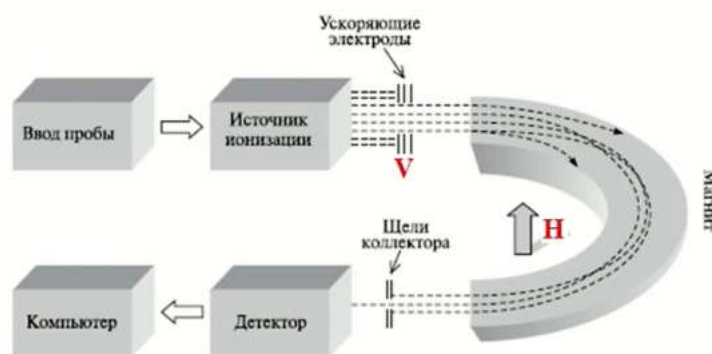


Рис. 18.1. Схема простого масс-спектрометра с магнитным 180-градусным секторным анализатором

Радиус кривизны различается для различных приборов:

$$R = \sqrt{\frac{m}{e} * \frac{2V}{H^2}}, \quad (18.1)$$

R – радиус траектории движения ионизированной частицы в магнитном поле, M – ускоряющий потенциал до 8000 В, H – напряженность магнитного поля, m – масса ионизированной частицы, e – заряд электрона.

Секторный магнит является анализатором моментов, а не масс, ионы с одной массой, но разной кинетической энергией дают разброс и не собираются в одной точке. Прибор будет иметь низкое разрешение. Для преодоления этого недостатка устанавливают электростатический сектор.

Если необходим масс-спектр высокого разрешения, используются масс-спектрометры с двойной фокусировкой. В этом случае через анализатор проходят ионы с одинаковой энергией. Разрешающая способность прибора резко ухудшается.



Рис. 18.2. Схема масс-спектрометра с двойной фокусировкой.

$$R = \frac{2V}{E} \quad (18.2)$$

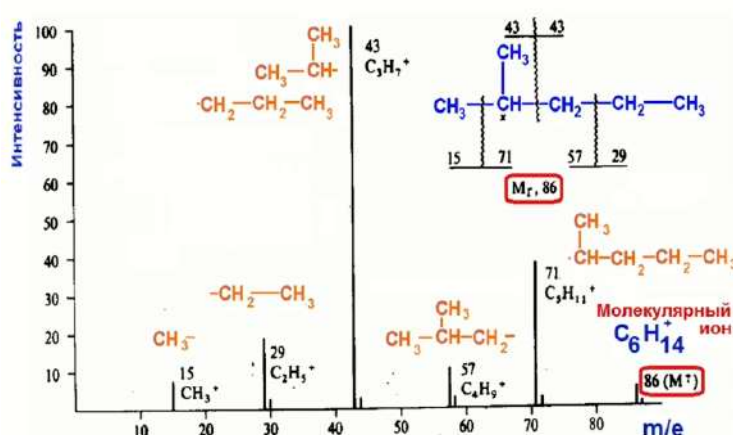


Рис. 18.3. Схематичное изображение масс-спектра 2-метилпентана, C_6H_{14} .

Методы ионизации

- Ионизация электронным ударом

Электронный удар (ЭУ, electron impact, EI) – наиболее распространенный метод ионизации в масс-спектрометрии. Молекула вещества пробы в газовой фазе подвергается бомбардировке пучком электронов с высокой энергией (обычно 70 эВ) и выбрасывает электрон, образуя катион-радикал, называемый молекулярным ионом. Потенциал ионизации молекулы органического соединения обычно ниже 15 эВ, поэтому бомбардировка электронами с энергией 50 эВ и выше сообщает избыточную внутреннюю энергию возникающему молекулярному иону. Эта энергия частично рассеивается за счет разрыва ковалентных связей, энергия которых находится в пределах от 3 до 10 эВ.

- Химическая ионизация

Ионизация электронным ударом часто приводит к такой глубокой фрагментации, что молекулярный ион не наблюдается. Решить эту проблему можно, применяя методы «мягкой ионизации», из которых важнейшим является химическая ионизация (ХИ, chemical ionization, CI). При использовании ХИ молекулы исследуемого вещества в паровой фазе не подвергаются бомбардировке электронами с высокой энергией. Газ-реагент (обычно используют метан,

изобутан, аммиак и др.) вводится в источник и ионизируется. Молекулы исследуемого вещества сталкиваются с ионизированными молекулами газа-реагента (CH_5^+ , $C_4H_9^+$ и т.д.) при относительно высоком давлении в камере химической ионизации путем переноса протона с образованием ионов $[M + 1]^+$ и электрофильного присоединения с образованием $[M + 15]^+$, $[M + 29]^+$, $[M + 41]^+$, $[M + 18]^+$ (в случае NH_4^+).

- Десорбционная ионизация/полевая десорбция

В методе полевой десорбции (ПД, field desorption, FD) проба помещается на металлический эмиттер, на поверхность которого нанесены тонкие углеродные микроиглы. Эти микроиглы активируют поверхность, на которую подается ускоряющий потенциал и которая функционирует как анод. Очень высокий градиент потенциала на концах игл ионизирует молекулу пробы и возникающий катион выталкивается с поверхности эмиттера. Такие ионы имеют небольшую избыточную энергию, фрагментация происходит в минимальной степени, т. е. обычно наблюдается только пик молекулярного иона.

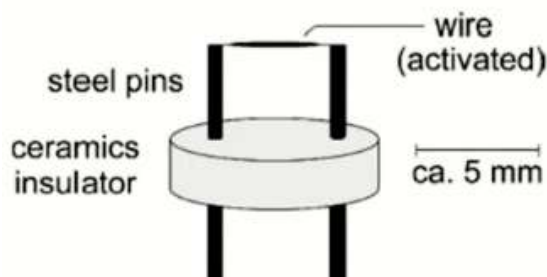


Рис. 18.4. Графическое изображение рассматриваемого случая.

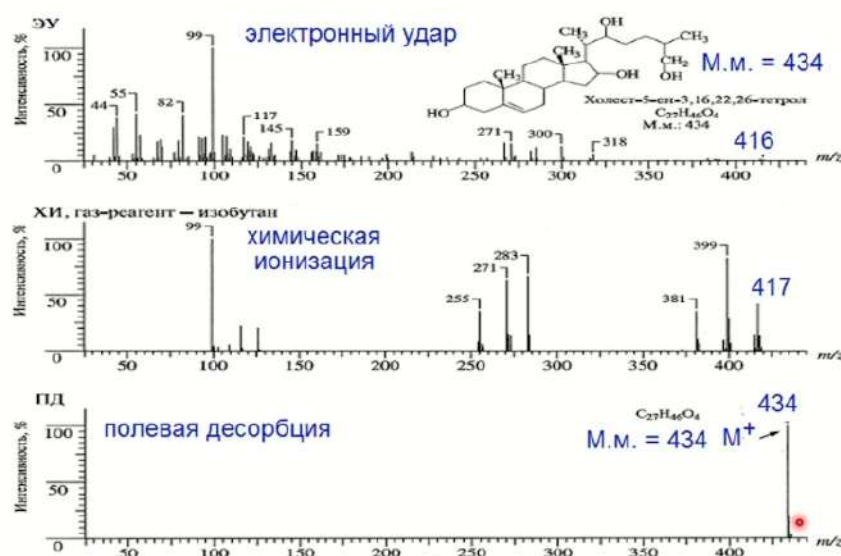


Рис. 18.5. Масс-спектры с электронным ударом (ЭУ), химической ионизацией (ХИ) и полевой десорбцией (ПД) холестер-5-ен-3,16,22,26-тетрола.

- Ионизация при электрораспылении (электроспрей)

Используется для анализа полимеров, белков, нуклеиновых кислот, определяемые массы до 110 млн Да.

1. Образование многозарядных капель;
2. Высыхание капель при сохранении заряда – кулоновский взрыв;
3. Образование десольватированных ионов.

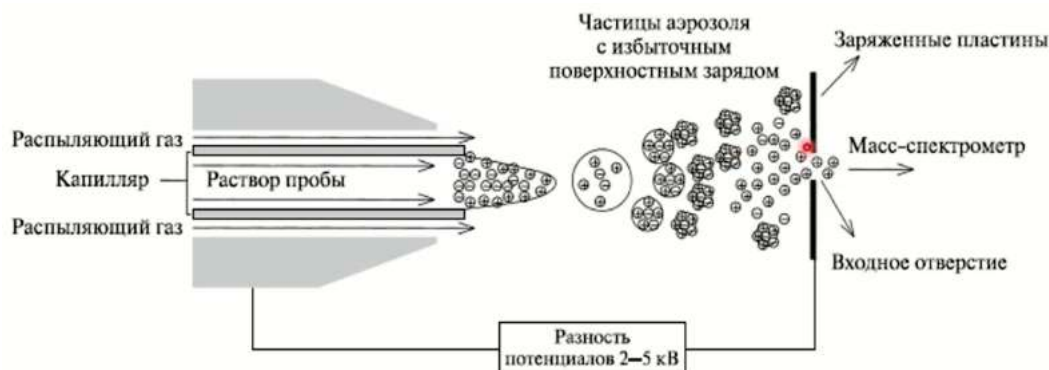


Рис. 18.7. Схема образования ионов при испарении растворителя в методе электрораспыления.

Рассмотрим рис.18.8: масс-спектр с ЭУ совершенно бесполезен, поскольку у лактозы низкое давление паров, она термически неустойчива, и в ее спектре нет характеристических пиков. В масс-спектре с ЭР наблюдается слабый пик $[M + 23]^+$ (молекулярный пик плюс натрий). Появление повсеместно распространенных ионов натрия в водном растворе носит общий характер.

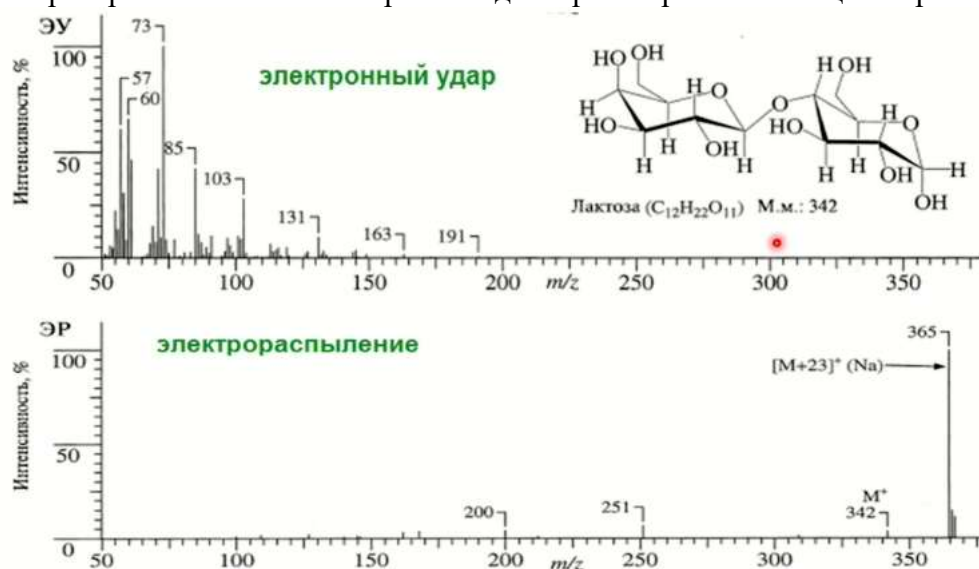


Рис. 18.8. Ионизация при электрораспылении.

Широко распространенным является метод МЛДИ – матричной лазерной десорбционной ионизации. Он заключается в том, что органическое соединение смешивается со специальной матрицей. Далее эта смесь облучается энергетическим

серным лучом, происходит микровзрыв. Образовавшиеся продукты поступают на масс-спектрометр.

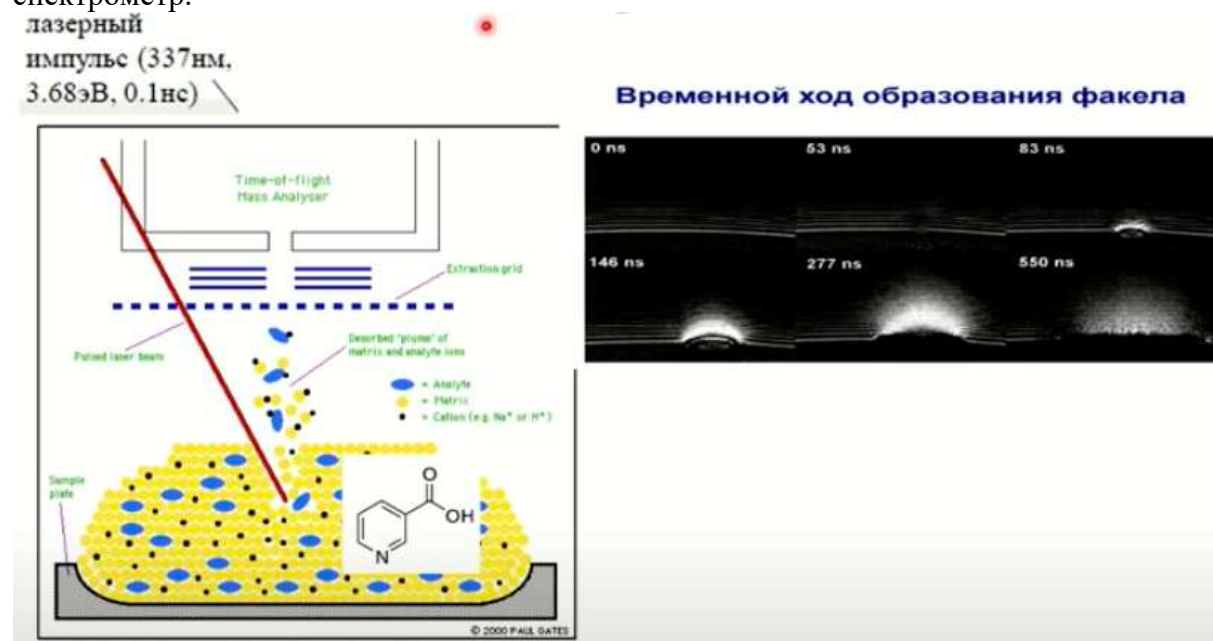


Рис. 18.9. Схема МЛДИ, матрица-никотиновая кислота.

С помощью масс-спектрометрии можно анализировать высокомолекулярные соединения с массой до нескольких млн. Да (белки, полипептиды, синтетические полимеры и пр.). Можно детектировать следовые количества веществ до 10^{-14} гр. В этой связи важна роль в таком прикладном направлении как допинговый контроль. Проблемы допингового контроля:

- Необходимость осуществлять скрининг большого числа проб сложного состава за короткое время (за 14 дней олимпийских игр анализируются до 2500 проб);
- Необходимость определять большое число соединений при достаточно низких концентрациях (анабиотические стероиды);
- В биологических жидкостях присутствуют в основном метаболиты запрещенных веществ.

Метод позволяет зарегистрировать молекулярную массу соединения, появляющуюся его индивидуальной характеристикой. Масс-спектрометрия высокого разрешения дает информацию об элементном составе соединения.

Современные масс-спектрометрические техники позволяют устанавливать молекулярные массы сверхсложных соединений. Зарегистрированный рекорд составляет 111 000 000 Дальтон.

Структурная информация о веществах становится доступной благодаря набору фрагментарных ионов, образующихся при распаде исходных молекул. Для получения структурной информации можно использовать как компьютерные библиотеки масс-спектров, так и проводить ручную расшифровку спектра с использованием известных закономерностей фрагментации.

Простота и надежность получаемой информации. Масс-спектр позволяет идентифицировать соединение, а площадь хроматографического пика – оценить количество этого соединения в пробе.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса и его использование в органической химии

Основные этапы развития метода ЯМР:

- 1945 г. – две группы физиков – Парселла и Блоха, работавших независимо, наблюдали явление ЯМР в жидкостях и твердых телах.
- Нобелевская премия по физике в 1952 г. «за развитие новых методов для точных ядерных магнитных измерений и связанные с этим открытия».

1943 г. – Е. К. Завойский (1907-1976), первооткрыватель ЭПР в конденсированной фазе (1943 г.), Завойский был номинирован на Нобелевскую премию по физике 8 раз.

Начало 1950-х г. конструирование спектрометров ПМР и применение ЯМР для решения химических задач.

- 1966 г. Р. Эрнст разработал принципы Фурье-спектроскопии.
- Применение сверхпроводящих магнитов.
- 1960-1970 е гг. производство приборов высокого разрешения для других ядер, кроме ^1H и ^{13}C .
- 1970-е гг. усовершенствование вычислительной техники и разработка программного обеспечения для ЯМР.

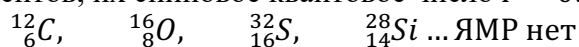
Развитие Д. Джиннером двумерной ЯМР-спектроскопии (2D-ЯМР).

Магнитные свойства некоторых ядер

Спиновое квантовое число I ядра определяет число возможных (разрешенных) ориентаций магнитного момента во внешнем магнитном поле:

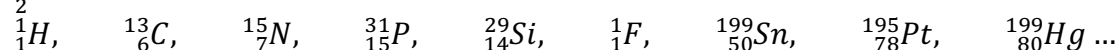
$$N = 2I + 1 \quad (18.3)$$

Ядра с четным числом протонов и нейтронов (четный заряд Z и четная масса M) не имеют магнитных моментов, их спиновое квантовое число $I = 0$:



Ядра, имеющие нечетную массу M (атомный номер Z может быть любым) имеют полуцелый спин $I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$, и их можно получать методом ЯМР (магнитные моменты измерены для более, чем 119 стабильных изотопов 104 химических элементов).

При исследовании молекул органических соединений, как правило, используются ядра с $I = \frac{1}{2}$:



Основы спектроскопии ЯМР

При отсутствии внешнего магнитного поля ориентация спинов хаотична (рис. 18.10-а), при наложении магнитного поля возникает система спиновых энергетических уровней (рис 18.10-б, с).

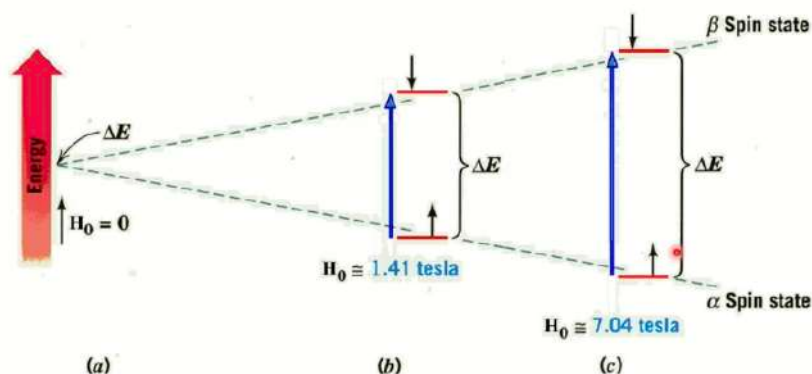


Рис. 18.10. Поведение ядер со спином $\frac{1}{2}$ во внешнем магнитном поле H_0 .

Населенность верхнего уровня несколько больше, чем нижнего, распределение Больцмана.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{h\gamma H_0}{2\pi} = h\nu, \quad (18.4)$$

γ – гиромагнитное отношение, постоянная величина для данного изотопа.

Гиромагнитное отношение (магнитомеханическое отношение) – отношение дипольного магнитного момента элементарной частицы (или системы элементарных частиц) к ее механическому моменту.

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (18.5)$$

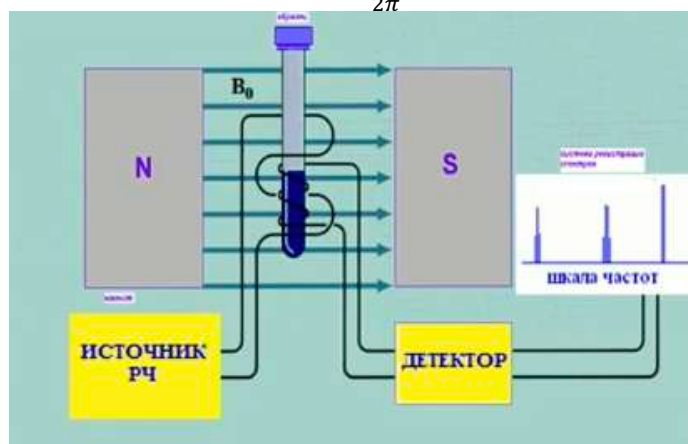


Рис. 18.11. Схема простейшего спектрометра с непрерывной разверткой для ядер ^1H .

Можно записать спектр, медленно меняя напряженность поля магнита H_0 при постоянной частоте генератора (развертка поля), или изменяя частоту при постоянной напряженности поля (частотная развертка). На первых этапах развития ЯМР чаще пользовались разверткой поля. При этом в стандартных экспериментах напряженность поля увеличивалась при движении каретки самописца вправо. Поэтому в обиход вошли выражения «сдвиг сигнала в сторону сильного поля» – т. е. вправо по стандартному спектру. Для получения спектра высокого качества развертку осуществляли с малой скоростью, поэтому запись обычно занимала десятки минут.

$$^1\text{H} - 99,985\%, \quad ^2\text{H} - 0,015\%, \quad ^{13}\text{C} - 1,108\%$$



Рис. 18.12. Современные спектрометры ЯМР: магнит спектрометра Bunker AVANCE 600 МГц в Центре магнитной томографии и спектроскопии МГУ (а), магнит спектрометра Varian 900 МГц (б).

В зависимости от рабочей частоты прибора, качество спектра меняется коренным образом:

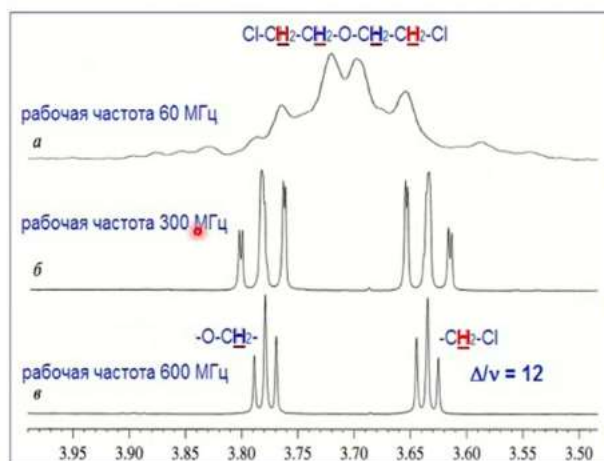


Рис. 18.13. Спектры ЯМР ^1H ди(хлорэтилового) эфира в CDCl_3 , зарегистрированные на приборах с рабочими частотами 60 (а), 300 (б), 600 МГц (в).

На частоте 600 МГц спектр состоит из двух простых триплетов первого порядка. На частоте 300 МГц происходит некоторое возмущение спектра, и в нем появляется несколько слабых дополнительных линий. На частоте 60 МГц сигналы с очевидностью перекрываются, и появляются дополнительные линии (совмещение растянутых мультиплетов возможно потому, что во всех спектрах использовалась δ -шкала). Отношение $\frac{\Delta\nu}{J}$ составляет 12 при 600 МГц (бесспорно, спектр первого порядка, если пренебречь дополнительными расщеплениями). На частоте 60 МГц перекрывание мультиплетов и появление дополнительных линий описывается как возмущения «более высокого» (чем первый) порядка.

Основные параметры спектров ЯМР высокого разрешения:

Параметр	Информация
Химические сдвиги, δ м.д.	Тип структурного фрагмента, относительная электронная плотность
Интегральная интенсивность сигнала, I	Количество ядер данного типа в молекуле (концентрация)
Константы косвенного спин-спинового взаимодействия, J_{ij} (Гц)	Тип структурного фрагмента, стереохимия
Константы прямого диполь-дипольного взаимодействия, D_{ij} (Гц), этот параметр в курсе не рассматривается	Межатомные расстояния, валентные и двугранные углы
Времена релаксации T_1 и T_2 , этот параметр в курсе не рассматривается	Динамические параметры, геометрические параметры

Ступенчатые кривые на рис.18.14 называются интегральными кривыми, они интегрируют площадь сигнала и пропорциональны количеству протонов данного типа.

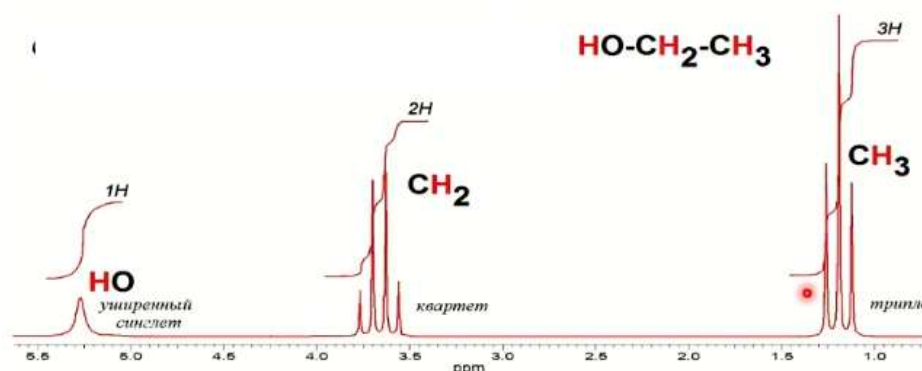


Рис. 18.14. Спектр ЯМР ядер ^1H этилового спирта, 100 МГц.

- Количество сигналов → количество неэквивалентных ядер данного типа;
- Положение сигналов (химический сдвиг) → распределение электронной плотности по молекуле;
- Форма сигналов (спиновое расщепление) → тип и количество соседних ядер, конформационные эффекты;
- Площадь сигналов (интенсивность) → количество магнитноэквивалентных ядер, давших сигнал.

Химические сдвиги

Если поместить молекулу в магнитное поле с подвижными электронами (синий эллипс на рис.18.15 – электронное облако), то во внешнем магнитном поле движущиеся электроны порождают локальные магнитные поля (правила Ленца), которые могут экранировать или дезэкранировать ядра.

$$H_{\text{эфф}} = H_0 - H_{\text{доп}} = (H_0 - \sigma H_0) = H_0(1 - \sigma), \quad (18.6)$$

σ – константа экранирования. Для протонов $\sigma \approx 10^{-6} - 10^{-7}$.



Рис. 18.15. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Величина σ определяется электронной плотностью около ядра и распределением электронной плотности в соседних структурных фрагментах. Поскольку значения электронной плотности в различных частях молекулы разные, ядра одного типа, находящиеся в химически неэквивалентных положениях в молекуле, дают различные сигналы. Это явление называется химический сдвиг.

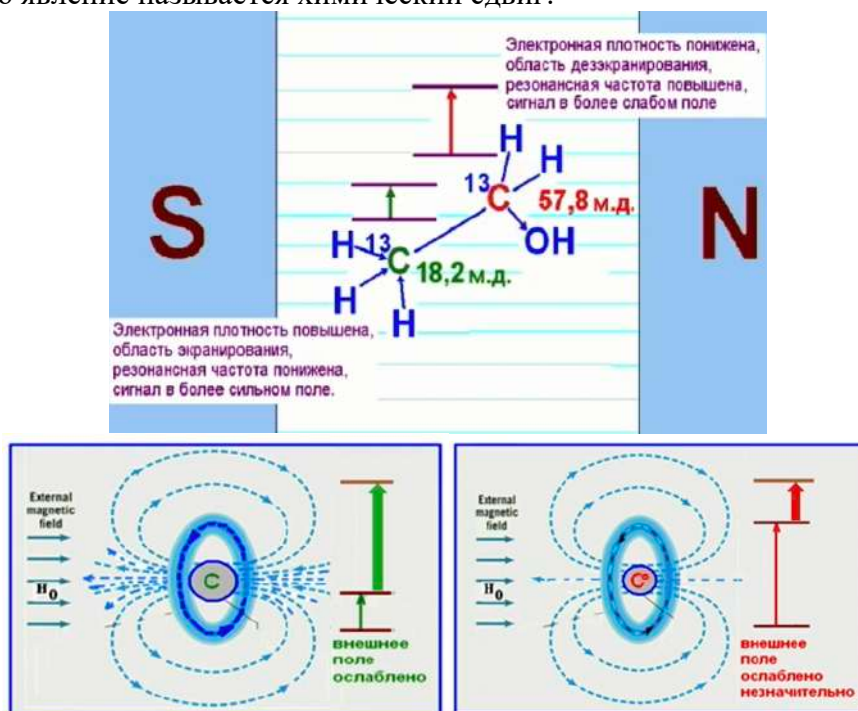


Рис. 18.16. Экранирование и дезэкранирование ядер ^{13}C ($I=1/2$) в этиловом спирте.

Почему химические сдвиги измеряют в миллионных долях (м.д. или ppm) – внутреннее эталонирование: с учетом экранирования $\nu_0 = h_0(1 - \sigma)$, в спектрах одного и того же соединения, записанных на приборах с разными напряженностями полей магнитов H_0 значения резонансных частот линий будут разными. Такие спектры трудно сравнивать.

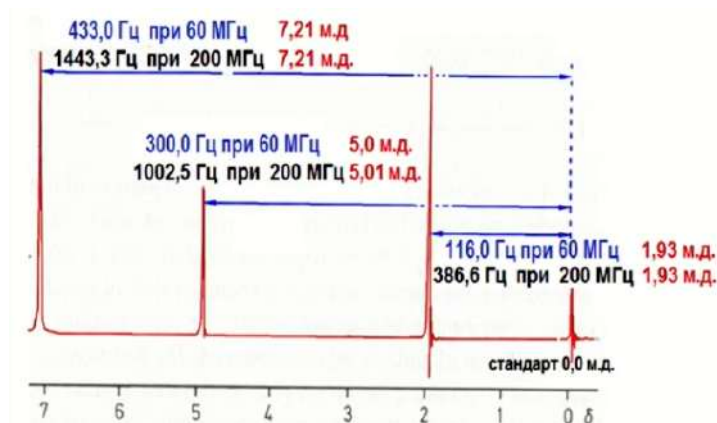


Рис. 18.17. Измерение положения сигналов в спектрах ЯМР. Рабочая частота прибора 60 и 200 МГц.

Преодолеть эту трудность можно, если разделить значения резонансных частот на рабочую частоту прибора.

$$\delta = \frac{\nu_{\text{образец}} - \nu_{\text{стандарт}}}{\nu_{\text{рабочая частота}}} 10^6 \text{ м. д.} \quad (18.7)$$

Для удобства перед измерением спектра в образец добавляют небольшое количество эталонного соединения. Для спектров ЯМР- ^1H и ЯМР- ^{13}C это тетраметилсилан (ТМС, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). Соединение устойчиво, инертно химически, дает сильный и узкий сигнал (12 эквивалентных протонов) на краю спектра, легко удаляется (т. кип.: 27°C).

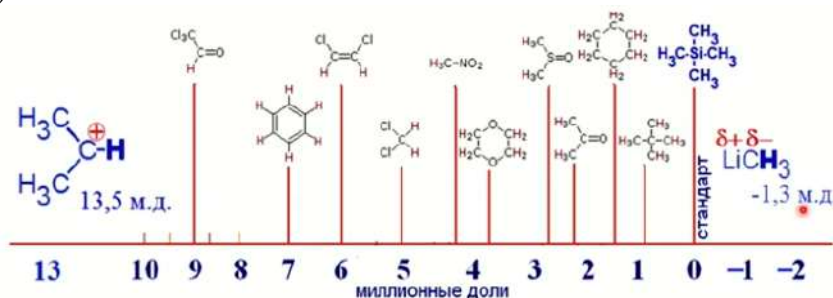


Рис. 18.18. Химические сдвиги сигналов различных протонов в спектрах протонного магнитного резонанса.

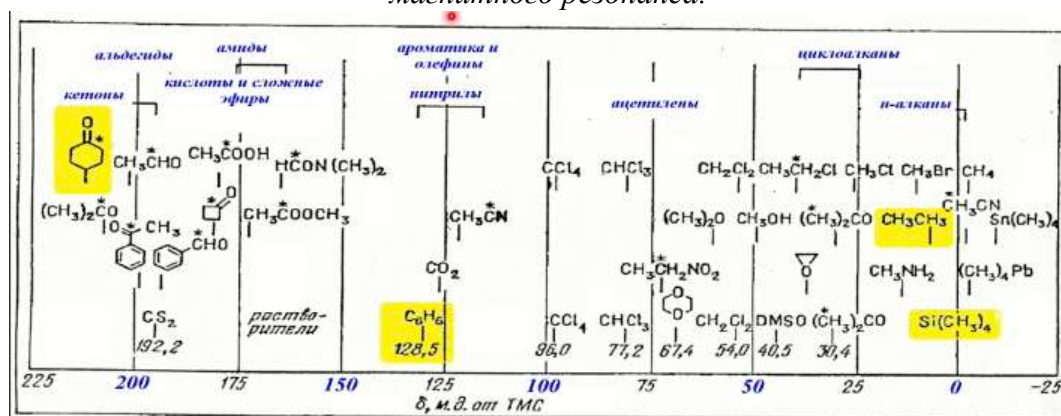


Рис.18.19. Диаграмма химических сдвигов ЯМР- ^{13}C в органических соединениях.

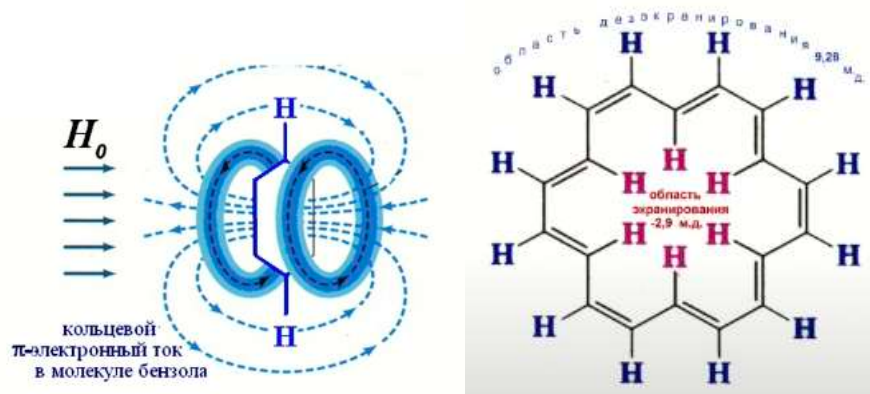


Рис. 18.20. Эффекты экранирования и дезэкранирования в ароматических соединениях.

Молекулы живут своей жизнью, внутри них происходят различные внутримолекулярные движения, перестановки, вращения. В том числе, и в молекуле 18-аннулена (рис. 18.21). В диапазоне температур от -60°C до -20°C (область медленного обмена) мы наблюдаем в спектре два мультиплета. В очень сильном поле расположен сигнал 6 внутренних протонов, а в очень слабом – сигнал 12 протонов вне цикла. Но уже вблизи 0°C эти сигналы начинают уширяться и смещаться к центру, так что при температурах вблизи комнатной их практически не видно над уровнем шумов. Этот температурный диапазон (область промежуточного обмена) изучался особенно тщательно.

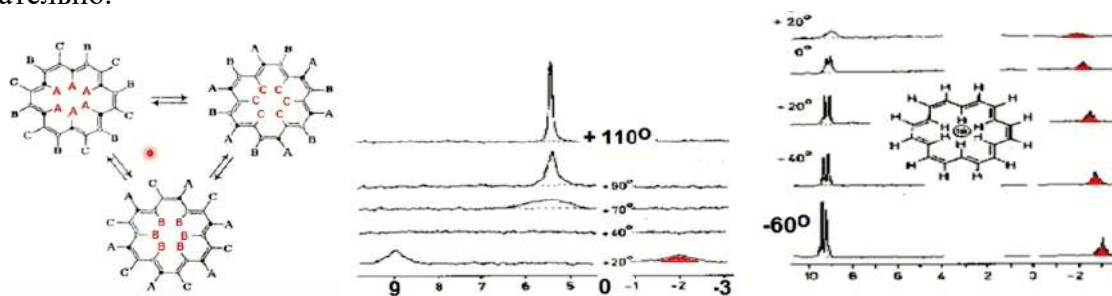


Рис. 18.21. Спектры динамического ЯМР [18-аннулена].

При $+70^{\circ}\text{C}$ сигналы коллапсируют, а затем усредненный сигнал (область быстрого обмена) сужается. Так, цикл [18]-аннулена обладает способностью легко «выворачиваться наизнанку». При этом внешние и внутренние протоны меняются своими положениями.

Простейшие спиновые системы, спектры первого порядка

Рассматривая рис. 18.14, можно заметить, что два из трех сигналов имеют свою структуру: либо триплетную, либо квадриплетную. Эта структура обусловлена спин-спиновыми взаимодействиями. Спин-спиновое взаимодействие возникает за счет магнитного взаимодействия между отдельными протонами, которое передается через спиновые состояния электронов химических связей, косвенно соединяющих эти протоны.

Рассмотрим рис. 18.22: информация об ориентации спина от одного ядра к другому передается электронами химических связей за счет взаимодействия электронных и ядерных спинов. Большими стрелками обозначены две возможные ориентации магнитного момента ядер ^1H и ^{19}F (спиновые числа $\pm 1/2$). Красные стрелки – спины электронов.

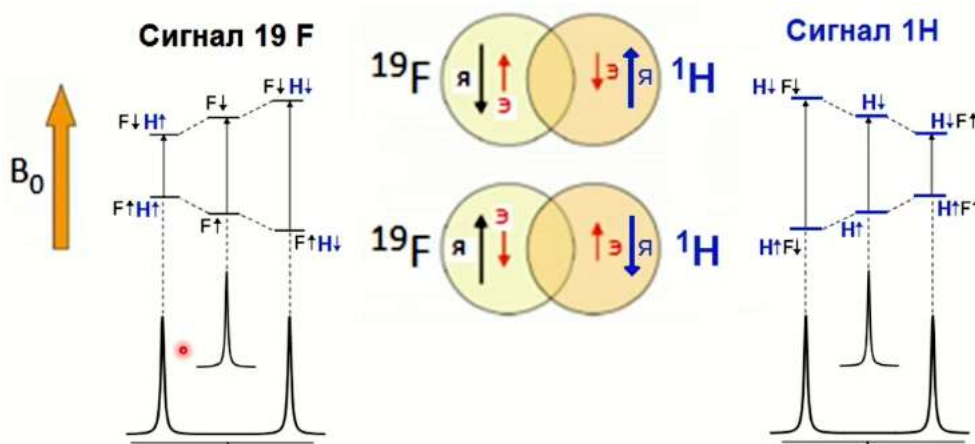


Рис. 18.22. Косвенное спин-спиновое взаимодействие ядер ^1H и ^{19}F в молекуле HF .

Протоны на рис. 18.23 не взаимодействуют друг с другом, поскольку они находятся далеко друг от друга. Они разделены пятью связями, в то время как кольцевые протоны в цитозине разделены только тремя.

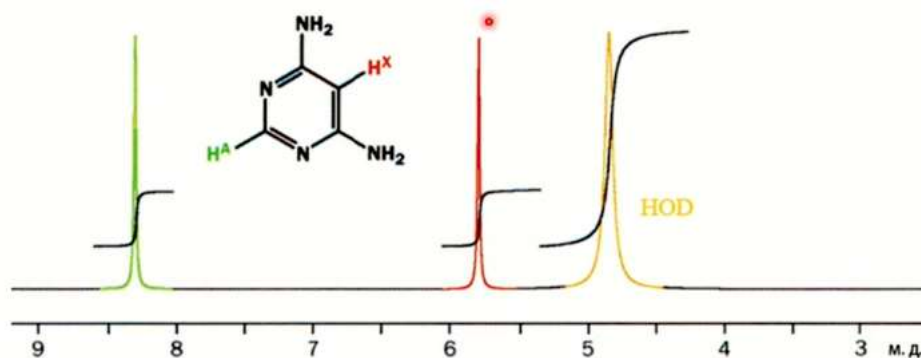


Рис. 18.23. Спектр ЯМР- ^1H раствора 4,6-диаминопиримидина в D_2O при рабочей частоте 60 МГц.

Инфракрасная спектроскопия

Энергия, необходимая для возбуждения колебаний атомов в молекуле, соответствует энергии квантов света с длиной волны 2,5-25 мкм или волновым числом $400\text{--}4\,000\text{ см}^{-1}$, т. е. электромагнитному излучению средней инфракрасной области. Области спектра, примыкающие к ней, называются ближней инфракрасной (от $10\,000\text{--}4\,000\text{ см}^{-1}$) и дальней инфракрасной (от $625\text{--}50\text{ см}^{-1}$). Слова «ближний» и «дальний» характеризуют близость к области видимого света.



Рис. 18.24. Инфракрасная область.

В каждой области спектра – УФ, видимой, ИК и микроволновой – приняты свои наиболее удобные единицы. Излучение можно охарактеризовать длиной волны λ , волновым числом $\bar{\nu}$ или частотой ν . Эти параметры связаны между собой уравнениями:

$$\nu(\text{с}^{-1}) = \frac{c(\text{см}/\text{с})}{\lambda(\text{см})} \quad (18.8)$$

$$\bar{\nu}(\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{см})} \quad (18.9)$$

В ИК спектроскопии положение полос характеризуют длиной волны, которую измеряют в микрометрах (МКМ), 10^{-6} м, волновым числом (см^{-1} : число длин волн, укладывающихся на одном см) или частотой, которую измеряют в с^{-1} (Гц).

Поглощая квант света, молекула может переходить на более высокий колебательный уровень, обычно из основного колебательного состояния в возбужденное.

Поглощение ИК-излучения вызывают колебания, связанные с изменением либо длин связи (валентные колебания), либо углов между связями (деформационные колебания).

Колебательными спектрами обладают не все молекулы (O_2 или N_2 не имеют ИК-спектра), а только те, у которых при колебании происходит изменение дипольного момента ($\text{H}-\text{Cl}$, H_2O , CO и др.).

В ИК-спектрах многоатомных молекул появляются те колебания, которые происходят с изменением дипольного момента связей.

Нормальное колебание – такое колебание, при котором все атомы, принимающие в нем участие, колеблются с одной частотой и одновременно проходят через положение равновесия. Число нормальных колебаний N для n -атомных молекул (в основном электронном состоянии) для линейной молекулы:

$$N = 3n - 5 \quad (18.10)$$

Для нелинейной молекулы:

$$N = 3n - 6 \quad (18.11)$$

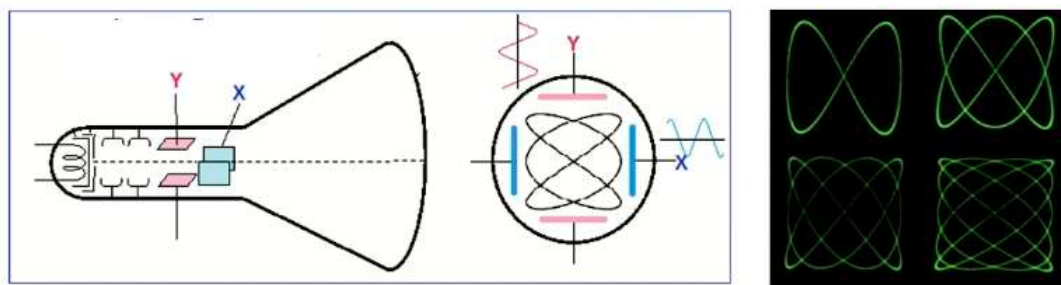


Рис. 18.25. Фигуры Лиссажу на экране осциллографа.

Функциональный анализ органических соединений по ИК-спектрам основан на концепции характеристических колебаний. Колебание характерно для данной группы по частоте, если оно из нормальных колебаний молекулы по частоте приблизительно совпадает с одним из нормальных колебаний данной группы как свободной молекулы. Такое определение несколько условно, но на практике себя оправдывает.

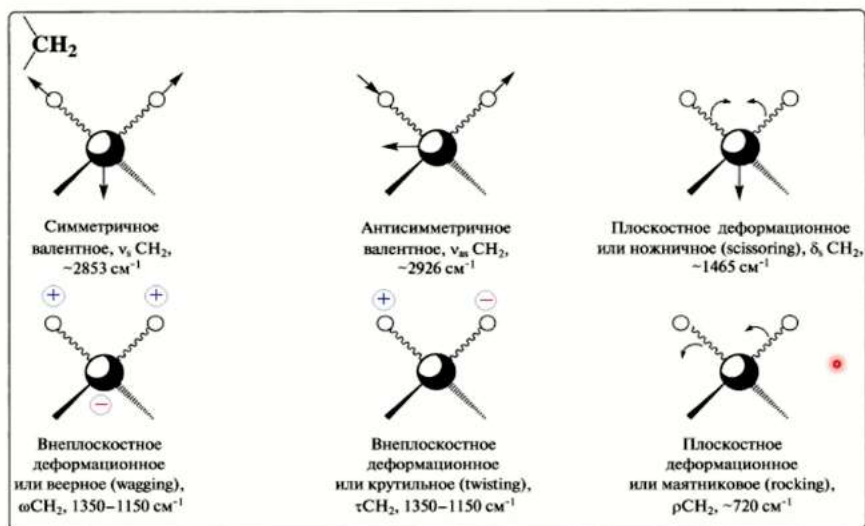


Рис. 18.26. Формы колебаний группы CH_2 (в) знаки + и – означают направления движения атомов перпендикулярно плоскости страницы.

Средняя область подразделяется на область «отпечатков пальцев» ($600-1500 \text{ cm}^{-1}$) и область характеристических полос ($1500-4000 \text{ cm}^{-1}$). В области «отпечатков пальцев» лежат полосы поглощения скелета органической молекулы, содержащей связи $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ (для этой области не характерны колебания, принадлежащие отдельным связям). По ИК-спектрам в области «отпечатков пальцев» можно идентифицировать органические соединения.

увеличение энергии колебаний связи, шкала волновых чисел, cm^{-1}			
4000 cm^{-1}	3000 cm^{-1}	2000 cm^{-1}	1500 cm^{-1} 1000 cm^{-1}
область характеристических полос		область "отпечатков пальцев"	
связи с водородом	тройные связи и кумулены	двойные связи	одинарные связи $\text{C}-\text{C}$
O-H	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{O}$
N-H	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}-\text{F}$
C-H	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	Ar	$\text{C}-\text{Cl}$

Рис. 18.27. Интервалы волновых чисел некоторых валентных колебаний.

Подведем итог:

- ИК спектроскопия необходима при выполнении функционального анализа и идентификации органических соединений (при совместном использовании с ЯМР);
- Метод используют для изучения конформационных равновесий и других внутримолекулярных превращений;

- ИК спектроскопия незаменима для изучения полимеров, в том числе и биополимеров;
- В ИК широко используют количественные измерения, например, определяют энергии водородных связей;
- Это лишь небольшая часть проблем, для решения которых используют метод ИК спектроскопии.

Лекция 19. Конструирование лекарственных веществ

Медицинская химия (medical chemistry, drug design) – специфический раздел органической химии, предметом которого является:

1. Поиск и создание лекарственных веществ;
2. Выявление взаимосвязи между строением химических соединений и их биологической активностью;
3. Решение обратной задачи: конструирование молекулярных структур, обладающих заданной активностью.

IUPAC: «Лекарством (drug) называется любое вещество, представляемое для лечения, облегчения или предотвращения заболеваний людей или животных. Лекарство также может быть использовано для постановки диагноза, коррективки или модификации физиологических функций».

В работах по медицинской химии обычно исходят из того, что лекарство имеет:

- Определенную структуру;
- Конкретную молекулу-мишень (или несколько таких молекул) в организме.

Молекулярные мишени действия лекарственных веществ

Структура лекарства во многом определяется строением его мишени. Мишень (target) – молекула, с которой физиологически активное вещество (лекарство) взаимодействует (связывается) в организме и, как правило, временно меняет ее функцию. Основные молекулярные мишени лекарств:

- Липиды;
- Нуклеиновые кислоты;
- Белки (гликопротеины).

Особенность мембранных структур клетки – двойной слой липидов с неполярной внутренней областью (рис. 19.1).

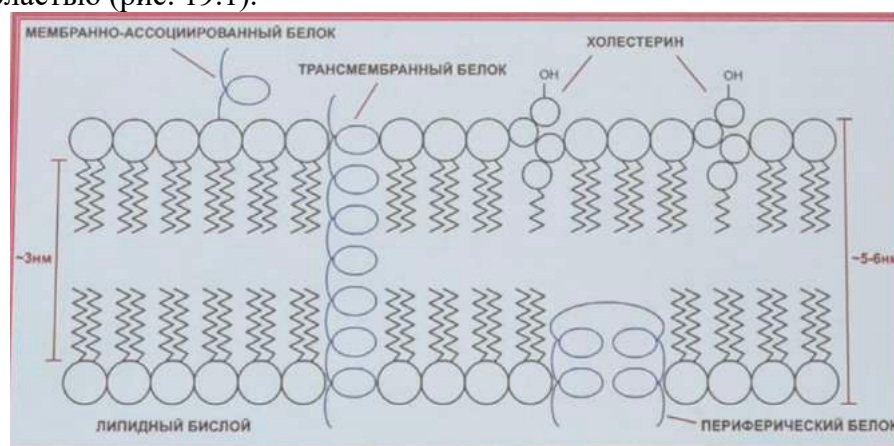


Рис. 19.1. Мембранная структура клетки.

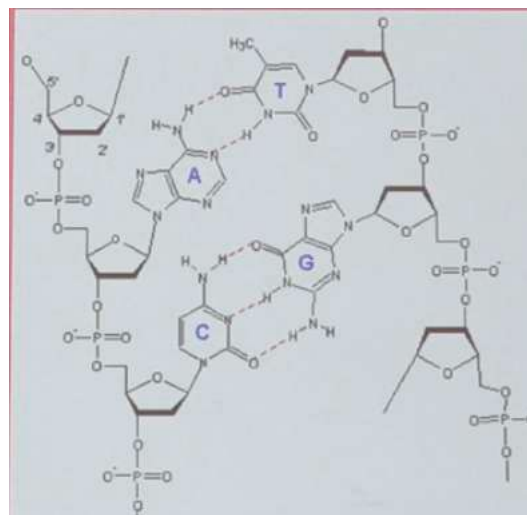


Рис. 19.2. Структура нуклеиновых кислот.

Взаимосвязь структуры лекарства со строением его мишени

Ионофоры – структурные особенности:

- Наличие нескольких групп, способных к координации ионов ($=O$, $-O-$, $=S$, $-NH-$ и др.);
- Наличие гидрофобных групп, обеспечивающих транспорт через мембрану;
- Достаточная «гибкость структуры»;
- Цикличность структуры не обязательна.

Интеркаляторы в ДНК – структурные особенности:

- Наличие плоского фрагмента (обычно три ароматических или гетероароматических кольца);
- Наличие группировок, обеспечивающих связывание с сахаро-фосфатным остовом молекулы ДНК.

Основная молекулярная мишень для создания лекарственных препаратов – белки.

- Ферменты (белковые макромолекулы, функционирующие как биокатализаторы)

В активном центре фермента происходит связывание субстрата, а затем – его химическая модификация. Лекарственные вещества, действующие на ферменты, обычно (но не всегда) являются их ингибиторами, т. е. блокаторами ферментативной активности.

- Рецепторные белки

Рецептор – молекула или макромолекула, расположенная внутри или снаружи клетки, и специфически узнающая и связывающая соединение, которое действует как молекулярный передатчик сигнала (эндогенные нейромедиаторы, гормоны и некоторые другие вещества), эту же функцию могут выполнять и лекарства.

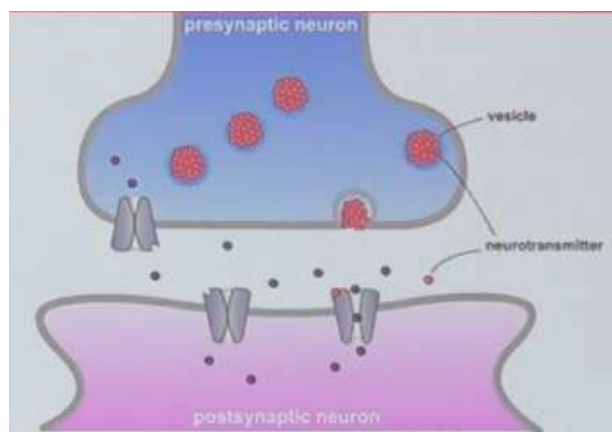


Рис. 19.3. Контакт между нейронами.

Связывание лекарственных веществ с белковыми молекулами: лекарство обычно связывается с белковой мишенью в связывающем центре (binding site), за счет «слабых» взаимодействий – водородных связей, гидрофобных взаимодействий и др.

Базовой составляющей исследований по дизайну лекарств, действующих на белки, является поиск соответствия между структурой создаваемого вещества и областью его связывания с белком.

Основные стадии процесса поиска и конструирования лекарств

1. Выбор соединения-лидера;
 - Случайно обнаруженное природное или синтетическое вещество;
 - Известное лекарство (применяемое в клинике);
 - Эндогенный лиганд;
 - Вещество, найденное в ходе предыдущих разработок.
2. Его оптимизация вплоть до разработки лекарства.

IUPAC: «соединение-лидер (lead-compound) – это химическое соединение, которое обладает желаемой, интересной, но не оптимизированной биологической активностью. С помощью последующей модификации структуры соединение-лидер в принципе может быть преобразовано в клинически пригодное лекарство». Соединение-лидер – это структурный прототип будущего лекарства.

Поиск и генерирование соединения-лидера

1. Систематический скрининг

Сплошной или тотальный скрининг (high-throughput screening) – одновременный автоматизированный и миниатюризированный анализ *in vitro* сотен или тысяч. Соединений в десятках биологических тестов. Источники молекул для тестирования:

- Природные вещества;

- Полученные в лабораториях химические соединения (библиотеки структур фармацевтических компаний, университетов и др.);
2. Комбинаторные библиотеки.

Комбинаторный синтез – процесс создания очень больших наборов органических соединений посредством комбинирования строительных блоков (building blocks), т. е. различных (обычно однотипных) структурных фрагментов (или соединений), которые с помощью несложных химических реакций могут быть введены в большое количество других структур.



Рис. 19.4. Множественный одновременный синтез (или параллельный синтез) – наборы соединений одновременно получают в системах микроячеек (сосудах).

Каждое вещество синтезируется индивидуально, независимо от веществ в соседних ячейках.

3. Виртуальный скрининг и компьютерный дизайн

Молекулярное моделирование – методология исследования молекулярных структур и свойств с использованием вычислительной химии и методов графической визуализации (оперирование не реальными молекулами, а их трехмерными изображениями).

Докинг (docking) – компьютерное совмещение полости молекулы мишени и реальных или гипотетических малых молекул или фрагментов.

4. Виртуальный скрининг

Виртуальный скрининг (virtual screening или silico screening) – процесс, в ходе которого осуществляют «фильтрацию» структур базы данных (с рассчитанными геометрическими параметрами, зарядом и проч.) через полость их связывания с мишенью.

В структурах базы выявляют подходящие трехмерные фрагменты с оптимальным соответствием связывающему центру.

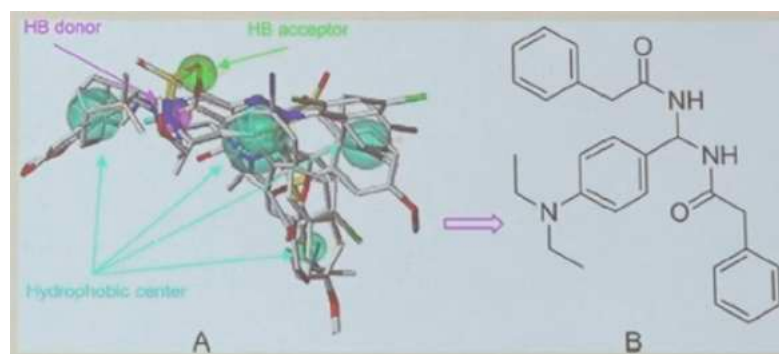


Рис. 19.5. Поиск лигандов белковых молекул – каннабиоидных рецепторов.

5. Дизайн De novo

Дизайн De novo (структурно обоснованный дизайн) – дизайн соединений-лидеров путем конструирования из отдельных структурных фрагментов модели лиганда, помещенного внутрь модели сайта связывания в белке.

Вариант 1: задают подходящий структурный шаблон, а затем последовательно производят «наращивания молекулы».

Вариант 2: структуру лидера создают без шаблона – путем соединения малых фрагментов.

Оптимизация соединения-лидера

Решение химической задачи – создания структуры лекарственного вещества – состоит:

- В выборе молекулярной мишени (основные – белковые молекулы);
- В выборе соединения-лидера (структурного прототипа лекарства);
- В оптимизации соединения-лидера.

Оптимизация соединения-лидера обычно идет по двум направлениям:

- Увеличение активности и селективности;
- Улучшение фармакокинетических (связанных с доставкой лекарства до молекулярной мишени и его метаболизмом) и фармакодинамических характеристик (токсичности и др.).

Оптимизация обычно включает в себя дизайн и синтез серий аналогов соединения-лидера. Выбор структур аналогов обусловлен наличием информации о белке-мишени, главным образом, данных рентгеноструктурного анализа о пространственном строении области связывания в белке.

«Имеется 10^{180} возможных биологически активных веществ, 10^{18} вероятных лекарственных препаратов, 10^7 известных соединений, 10^6 соединений в базах данных фирм, 10^4 соединений в базах данных по лекарствам, 10^3 коммерческих лекарств и 10^2 коммерчески выгодных лекарств», – Weininger (1997).

1. Если данных о пространственном строении области связывания с белком-мишенью мало (характерно для многих рецепторных белков) или тип связывания лиганда не очевиден, то часто используют эмпирические медхимические подходы при создании аналогов лиганда. В качестве самого соединения-лидера часто выбирают эндогенные лиганды белка-мишени или их близкие производные, а также соединения, найденные в ходе скрининга.

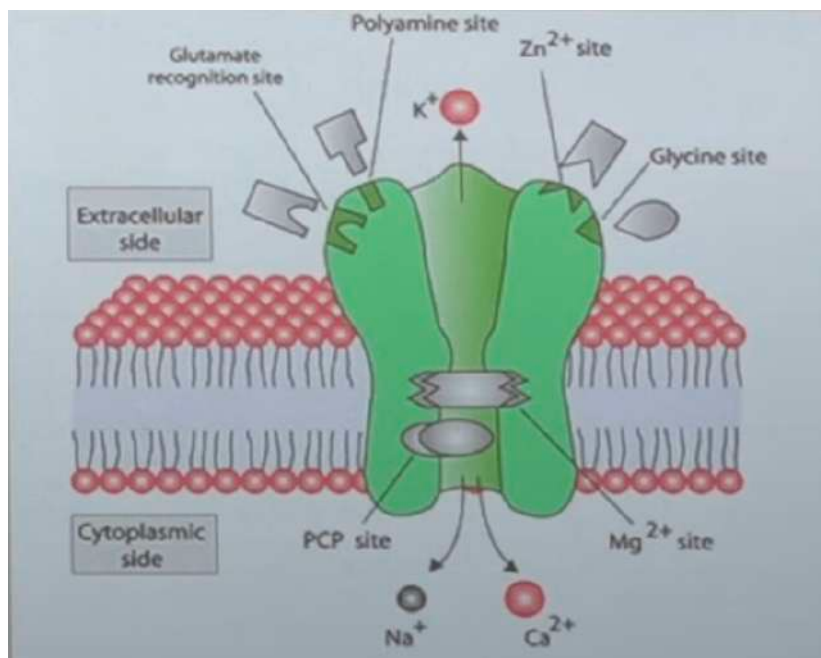


Рис. 19.6. Рецепторный белок глутаминовой кислоты.

2. Если доступны данные РСА о строении белка-мишени, для оптимизации структуры лидера часто проводят компьютерный докинг, в ходе которого используют:
 - «вовлечение незадействованных» а/к остатков;

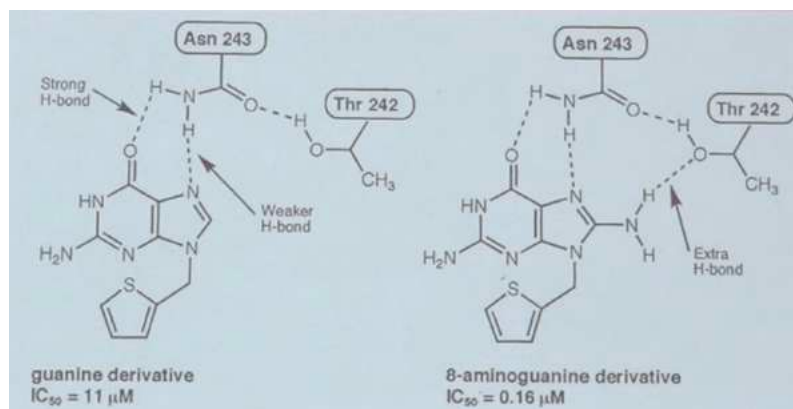


Рис. 19.7. Дизайн ингибиторов фосфорилазы пуриновых нуклеотидов.

- «Перенаправление» связей;

- Учет стерических факторов;
- Поиск «гидрофобных карманов» и введение гидрофобных заместителей в определенные положения структуры соединения-лидера.

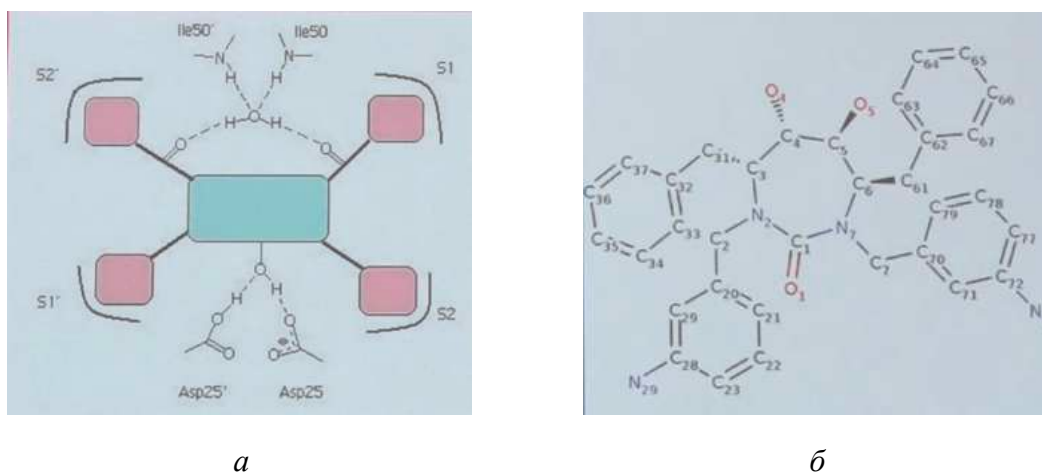


Рис. 19.8. Схематичное изображение активного центра HIV протеазы (а), пример ингибитора серии циклических мочеви (б).

Методология QSAR

Стадия оптимизации соединения-лидера (структурного прототипа создаваемого лекарства) включает в себя синтез его аналогов, для сокращения числа которых используется методология QSAR (Quantitative Structure – Activity Relationship) – математический аппарат, позволяющий устанавливать количественную связь между структурой вещества и его свойствами, выраженную в виде математических уравнений.

$$\text{Активность} = F(\text{структура})$$

Биологическая активность вещества может быть описана конкретным (численным) значением (как правило, концентрации), которое может быть определено для каждого вещества из серии аналогов соединения-лидера. Но как выразить числом химическую структуру?

Важным понятием методологии QSAE является понятие дескрипторов (descriptors) – чисел или математических параметров, характеризующих структуру органического соединения. Любое число, которое можно рассчитать из структурной формулы, – молекулярный вес, число определенных атомов, связей или групп, молекулярный объем, частичные заряды на атомах, – может выступать в качестве дескриптора.

Для получения корреляций группу соединений с известной структурой и известными, экспериментально полученными значениями физиологической активности делят на тренировочный и тестовый наборы. Далее выбираются дескрипторы, и для выявления факта влияния каждого из них на биологическую активность для соединений тренировочного набора выводятся QSAR-уравнения (определяются коэффициенты k_n ; обычно используются регрессионные методы).

По полученным уравнениям далее рассчитываются значения активности веществ тестового набора. При хорошем совпадении расчетных и экспериментальных значений,

уравнения можно применять для предсказания свойств новых структур, что позволяет существенно сократить число синтезируемых впоследствии аналогов.

Оптимизация соединения-лидера с целью улучшения фармакокинетических свойств

Создание соединения, эффективно взаимодействующего с молекулярной мишенью, – лишь часть решения проблемы дизайна лекарства. Важное значение имеют различные аспекты поведения вещества в организме до и после взаимодействия с молекулярной мишенью (доставка до мишени и др.). Т. е. важны фармакокинетические и фармакодинамические свойства соединения.

Фармакокинетика изучает то, что организм делает с лекарством, а фармакодинамика – то, что лекарство делает с организмом.

Фармакокинетика – установление концентрации лекарства в месте действия в зависимости от времени. Фармакокинетические свойства обозначаются как ADME-свойства (Absorption, Distribution, Metabolism, Excretion) и зависят от структуры лекарства. Если фармакокинетические свойства неприемлемы, их пытаются скорректировать с помощью изменений в структуре.

Одна из основных проблем: низкая биодоступность (соотношение между дозой введенного в организм лекарства и его поступлением в кровоток), обозначается $f(0 - 1)$ или $F(0 - 100\%)$. 100% поступление лекарства в кровоток характерно для его внутривенного введения. Биодоступность зависит от химической стабильности вещества, его липофильности, склонности к метаболизму и пр.

Неудачный баланс липофильность-гидрофильность. Липофильность – сродство молекулы или ее участка к жирорастворимому окружению (гидрофильность – свойство молекулы, характеризующее ее сольватацию молекулами воды).

Количественное выражение липофильности – P – коэффициент распределения неионизированной формы вещества в двухфазной системе n -октанол/вода. Обычно используют величину $\lg P$ (в англ. Лит. $\log P$) – десятичный логарифм, т. е. логарифм соотношения концентраций вещества в указанных растворителях:

$$\log P_{n\text{-октанол/вода}} = \log \left(\frac{[C]_{n\text{-октанол}}}{[C]_{\text{не иониз. вода}}} \right) \quad (\text{рис. 19.1})$$

Измеряют (часто спектрофотометрически):

$$\lg P = \lg \frac{(D_{\text{конеч.}})}{(D_{\text{исх.}} - D_{\text{конеч.}})}, \quad (\text{рис. 19.2})$$

где D – значение поглощения в УФ спектре. Существуют методы расчета липофильности.

Особые приемы создания лекарственных веществ:

- Создание двойных лекарств
- Структурное упрощение

Лекция 20. Химия живых систем, часть 1

Введение

Основные функции живого:

- Гомеостаз – способность открытой системы сохранять постоянство своего внутреннего состояния посредством скоординированных реакций, направленных на поддержание динамического равновесия.
- Размножение.

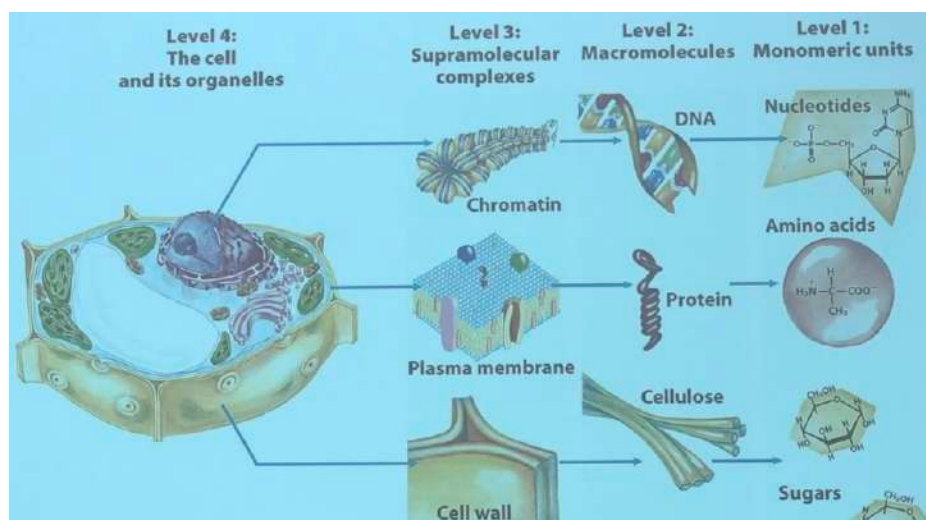


Рис. 20.1. Уровни структурной организации (клетка, супрамолекулярный комплекс, полимер, мономер).

Живая природа – компактная структура. Самосборка – самоассоциация и образование гетерокомпонентных агрегатов. Образование структур такого рода должно быть основано на комбинации узнающих модулей, что вытекает из геометрической комплементарности и химического узнавания.

Самосборка – центральный процесс во всех биологических системах. В большинстве случаев сборка сложных биологических систем идет без использования исходных матриц

Самосборка идет за счет многоточечных нековалентных (невалентных) взаимодействий «строительных блоков»: водородные связи, электростатические и гидрофобные взаимодействия.

Тип связи	Длина связи, нм	Энергия связи в воде, ккал/моль
Ковалентная	0,15	90
Ионная	0,25	1
Водородная	0,30	1
Вандервальсова	0,20	0,1

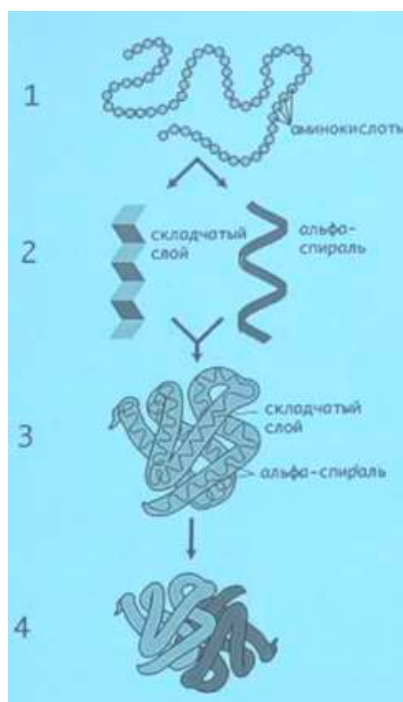


Рис. 20.2. Структуры белка.

Взаимодействия в белковой молекуле:

- Водородные связи;

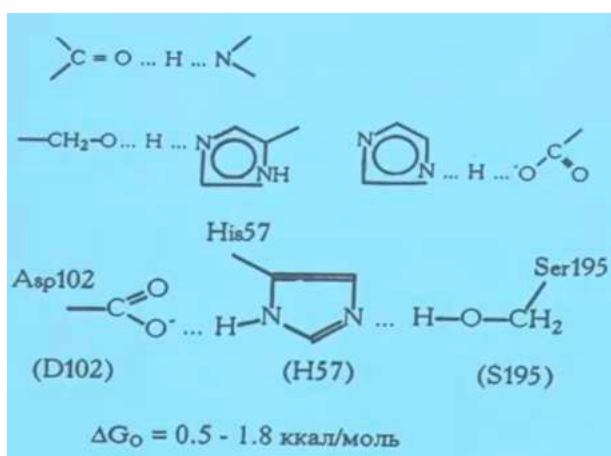


Рис. 20.3. Водородные связи.

- Гидрофобные взаимодействия;



Рис. 20.4. Гидрофобные взаимодействия.

- Электростатические взаимодействия (слабо проявляются в концентрированных растворах электролитов).

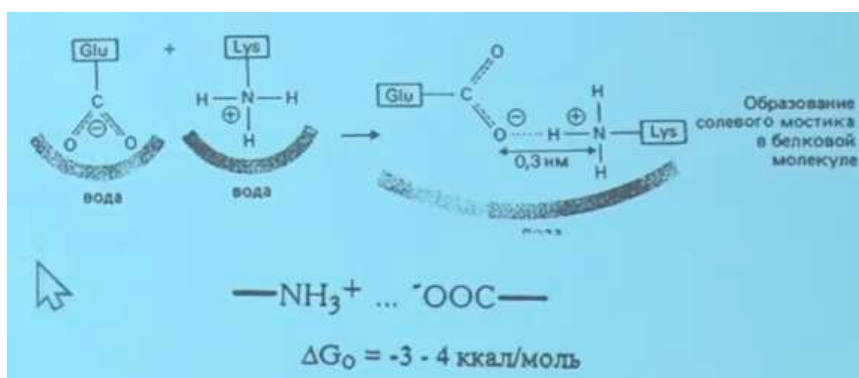


Рис. 20.5. Электростатические взаимодействия.

Разнообразие белков в природе:

Тип белка	Функции
Ферменты	Катализ
Альбумины	транспорт
Антитела, глобулины	Иммунитет, узнавание
Интерфероны	Защита
Актин, миозин	Мышечное сокращение
Рецепторы, гормоны	Узнавание, передача сигнала, регуляция
структурные	Построение органов и тканей
Гистоны	Компактизация ДНК
Ингибиторы	Регуляция

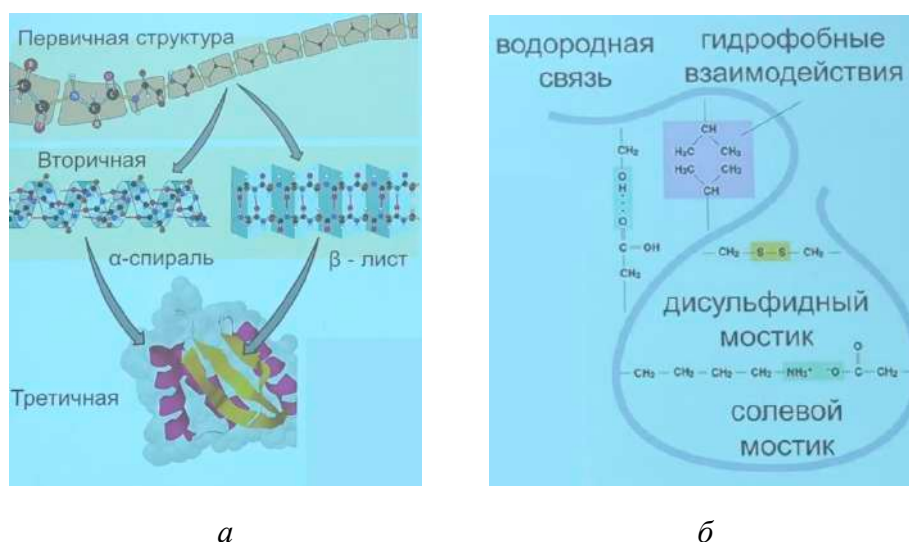


Рис. 20.6. Структура глобулярных белков (а), взаимодействия между боковыми радикалами аминокислот (б).

Стиральные порошки с энзимами. Энзимы – биодобавки к порошку, отвечающие за удаление определенных загрязнений и пятен. Основные энзимы, борющиеся за чистоту при стирке: «протеаза» (пятна белкового происхождения), «амилаза» (против крахмалосодержащих загрязнений), «липаза» (жирные пятна) и «целлюлаза» (против серости ткани). В составе липазы, амилазы, протеазы.

Мезим форте. Пищеварительное ферментное средство, восполняет дефицит ферментов поджелудочной железы, оказывает протеолитическое, амилалитическое и липолитическое действие. Входящие в состав панкреатические ферменты (липаза, альфа-амилаза, трипсин, химотрипсин) способствуют расщеплению белков до аминокислот, жиров – до глицерина и жирных кислот, крахмала – до декстринов и моносахаридов. Панкреатические ферменты высвобождаются из лекарственной формы в щелочной среде тонкого кишечника, т. к. защищены от действия желудочного сока оболочкой.

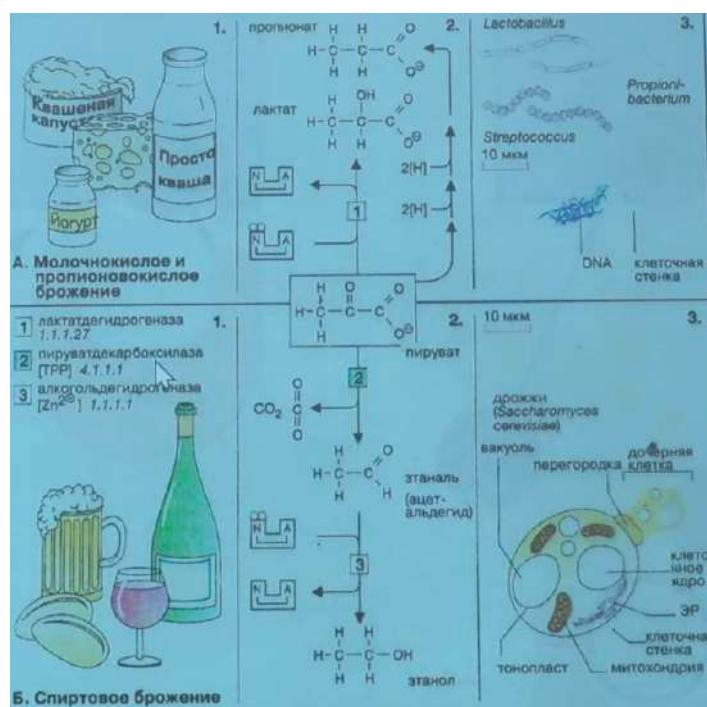


Рис. 20.7. Ферменты в процессах брожения.

Фермент/ «энзим»

Сейчас фермент = enzyme, однако так было не всегда, и в XIX в. наблюдался спор Пастера с Бертло и Либихом о природе спиртового брожения. Ферментами (fermentum – закваска) называли сами микроорганизмы, т. е. целые клетки.

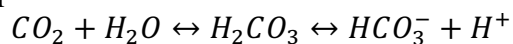
Слово энзим было предложено Кюне в 1976 г. для т. н. неорганизованных ферментов, секретируемых клетками, например, в желудок.

Брюхнер в 1907 г. экспериментально доказал, что и бесклеточный дрожжевой сок осуществляет спиртовое брожение так же хорошо, как и неразрушенные клетки микроорганизмов (Нобелевская премия в 1907 г.).

Ферменты – уникальные белковые катализаторы (ускоряют практически все процессы в организмах):

- Высокая эффективность;
- Высокая селективность.

Практически любая реакция в организме идет под действием катализатора. Простая реакция гидратации углекислого газа в организме идет под действием катализатора (фермента) – карбоангидразы:



Сравнительная таблица эффективности ферментов для следующей реакции: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Катализатор	Еа, кДж/моль	Относительная скорость при 25°C
Нет	70	1
<i>Pt</i> (гетерогенный катализ)	45	2100
Fe^{2+} (гомогенный катализ)	42	8100
Каталаза	7	$9 \cdot 10^{10}$

Общие принципы катализа:

- Не всякая термодинамически выгодная химическая реакция будет идти (энергия активации, переходное состояние);
- Катализатор не влияет на константу равновесия (не изменяет $\Delta G = G_2 - G_1$);
- Катализатор понижает энергию активации.

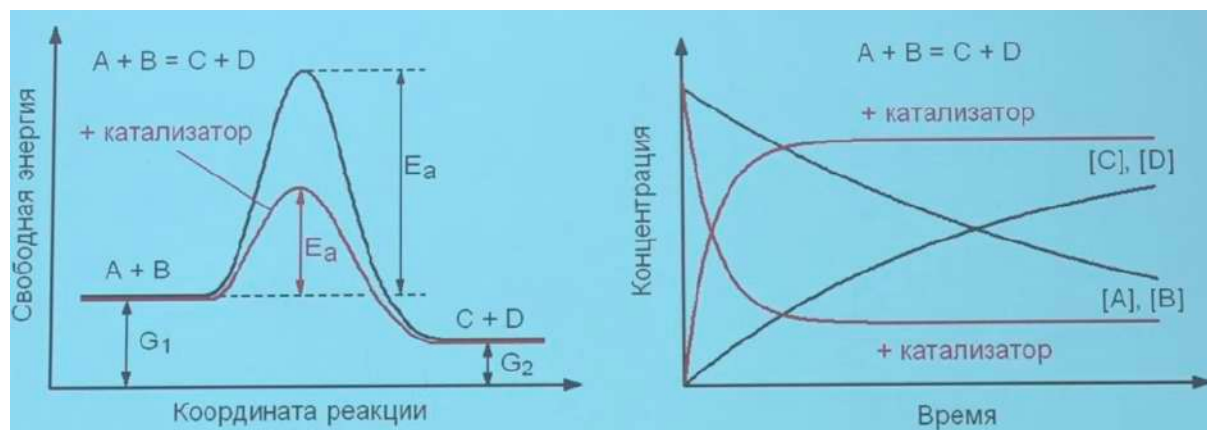


Рис. 20.8. Принципы катализа.

Основные типы катализа:

- Кислотно-основный катализ (H^+ или OH^-);
- Ковалентный катализ (электрофильный или нуклеофильный);
- Внутримолекулярный катализ.

Пример – гидролиз аспирина, гидролиз эфирной связи ускоряется с помощью внутримолекулярного обще-основного катализа, скорость реакции увеличивается в 200 раз.

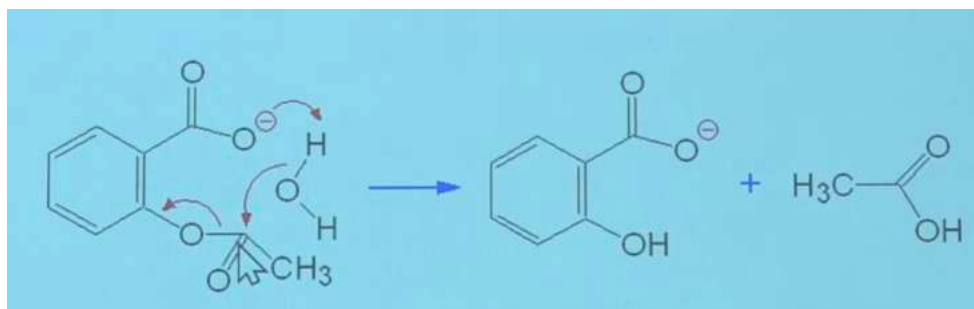


Рис. 20.9. Гидролиз аспирина.

Энтропия – важный фактор катализа. Реакции в растворе приводят к сближению реагирующих молекул, что приводит к уменьшению энтропии.

Ферментативные реакции в пределах ES комплекса $\rightarrow$ эффективная концентрация каталитических групп высока по сравнению с реакцией в растворе $\rightarrow$ выигрыш в энергии оплачен энергией связывания субстрата ферментом.

Уменьшение энтропии поступательного и вращательного движения происходит не на химической стадии реакции.

Ферментативная кинетика

Уравнение Михаэлиса-Ментен – уравнение наиболее известной модели ферментативной кинетики. Названо в честь Леонора Михаэлиса и Мод Леоноры Ментен. Статья в 1913 – провели математический анализ ферментативной кинетики.

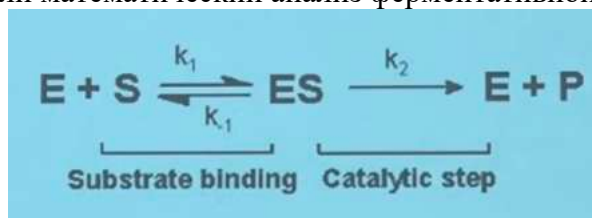


Рис. 20.10. Кинетическая схема, для которой справедливо уравнение.

Уравнение описывает зависимость скорости реакции, катализируемой ферментом, от концентрации субстрата при определенных общепринятых допущениях, $[S]_0 \gg [E]_0$:

$$v = \frac{V_m S}{S + K_M} \quad (20.1)$$

Вывод уравнения был впервые предложен Бриггсом и Холдейном (1925) с применением метода квазистационарности.

$$v = \frac{k_2 [E]_0 [S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} \quad (20.2)$$

Карбоангидраза

В тканях CO_2 много, поэтому реакция идет в сторону образования угольной кислоты. В легких угольная кислота (непрочное соединение) распадается, т. е. реакция в сторону освобождения CO_2 , но распадается в 2000 раз медленнее, чем это нужно для отдачи CO_2 , быстро проносящейся мимо альвеол кровью.

СА локализована в красных клетках крови, содержит от 0,31 до 0,34% цинка, это первая известная физиологическая функция цинка. СА есть в эритроцитах, клетках слизистой оболочки желудка, коре надпочечников, почках, в незначительных количествах – в ц.н.с., поджелудочной железе и других органах. Роль СА в организме – поддержание кислотно-щелочного равновесия, транспорт CO_2 , образование HCl слизистой оболочкой желудка.

Активность СА в крови в норме довольно постоянна, но при некоторых паталогических состояниях она резко меняется. Повышение активности в крови при анемиях различного генеза, нарушениях кровообращения II-III степени, некоторых заболеваниях легких (бронхоэктазах, пневмосклерозе), а также при беременности. Снижение активности в крови происходит при ацидозе почечного генеза, гипертиреозе.

Н. И. Лунин (опыты с искусственным питанием, компоненты молока) в 1880 г. пришел к следующему заключению: «..... если, как вышеупомянутые опыты учат, невозможно обеспечить жизнь белками, жирами, сахаром, солями и водой, то из этого следует, что в молоке, помимо казеина, жира, молочного сахара и солей, содержатся еще другие вещества, незаменимые для питания. Представляет большой интерес исследовать эти вещества и изучить их значение для питания».

Врач Эйкман, работавший в тюремном госпитале на острове Ява, в 1896 году подметил, что куры, содержащиеся во дворе госпиталя и питавшиеся обычным полированным рисом, страдали заболеванием, напоминающим бери-бери (в частности, полиневрит). Это заболевание свойственно при недостатке витамина B1, тиамина

(избыточное накопление пировиноградной кислоты в крови — поражения нервной системы). После перевода кур на питание неочищенным рисом, болезнь проходила (В1 — нормальное протекание жирового и углеводного обменов, поддержание работы пищеварительной, нервной и сердечно-сосудистой систем).

В 1911 году польский ученый Казимир Функ выделил это вещество в кристаллическом виде (органическое соединение, содержало аминогруппу). Функ (1912) предложил назвать весь этот класс веществ витаминами (лат. Vita — жизнь, vitamin — амин жизни).

Витамины и коферменты

Витамины – предшественники коферментов.

Коферменты – небольшие органические молекулы (кофакторы), необходимые для активности многих ферментов.

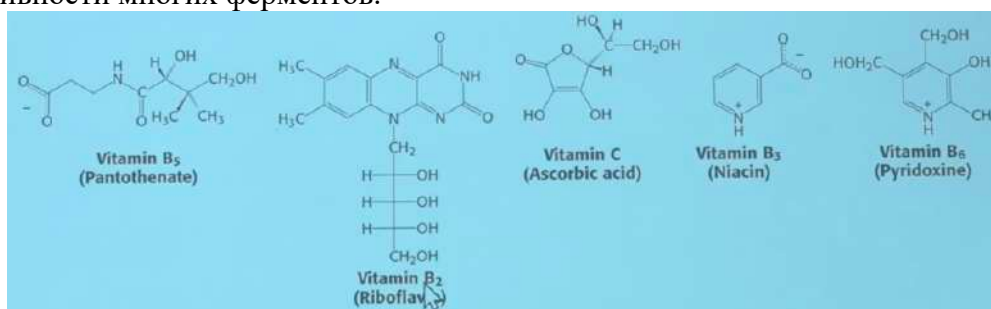


Рис. 20.11. Примеры витаминов.

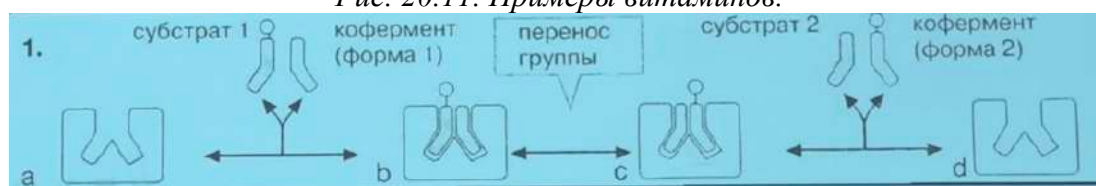


Рис 20.12. Встраивание коферментов в активный центр фермента.

Антивитамины – возможными воздействиями могут быть:

- Структурными аналогами витамина, конкурирующими за активный центр фермента (окситиамин, оксибиотин, изониазид (производное никотиновой кислоты, применяется как противотуберкулезный препарат)
- Ферментами, разрушающими витамин (например, аскорбатоксидаза).

Ряд пищевых продуктов — ферменты, противоборствующие витаминам.

Ткани сырого карпа — тиаминаза, расщепляет витамин В1. Включали в рацион лисиц — состояние типичного В1-авитаминоза.

В овощах и фруктах, больше всего в огурцах, кабачках, цветной капусте и тыкве аскорбатоксидаза (окисление витамина С до практически неактивной дикетоглулоновой кислоты).

6 часов хранения сырых размельченных овощей — 50% витамина С теряется за счет действия аскорбатоксидазы.

- Белками, связывающими витамин и нарушающими его всасывание (авидин — белок сырых яиц, связывающий биотин)

- Антагонистами витамина (дикумарол, варфарин — антагонисты витамина К, тормозящие тромбообразование).

Антивитамин К — дикумарин, лекарственное средство. «Болезнь сладкого клевера» — у сельскохозяйственных животных плохая свертываемость крови. В клеверном сене дикумарин. Витамин К способствует свертыванию крови, а дикумарин нарушает этот процесс.

- Веществами, нарушающими превращение витамина в кофермент (аминазин — антидепрессант, нарушает превращение витамина В, в кофермент, и др.).

Регуляция кинетических параметров ферментативных реакций:

- Ингибирование;
- рН-зависимости;
- Зависимости от температуры.

Парацетамол

Блокирует обе формы фермента циклооксигеназы (ЦОГ1 и ЦОГ2), ингибируя тем самым синтез простагландинов (P9). В западных странах известен под названием Асеатторпепт. Одномоментный приём более 10 г парацетамола у взрослых или более 140 мг/кг у детей приводит к отравлению и тяжёлым поражениям печени. Причина — истощение запасов глутатиона и накопление промежуточных продуктов метаболизма парацетамола, обладающих гепатотоксическим действием.

Подобная картина при приёме обычных доз препарата наблюдается в случае сопутствующего применения индукторов ферментов цитохрома Р-450 и у алкоголиков (или употребляющих алкоголь систематически (для мужчин — свыше 700 мл пива или 200 мл вина в день, для женщин — дозы в 2 раза меньше). В периферических тканях клеточные пероксидазы нейтрализуют влияние парацетамола на ЦОГ, что объясняет практически полное отсутствие противовоспалительного эффекта.

Боль — наиболее распространенный ведущий (основной) симптом многих заболеваний и патологических состояний. Это полезный признак, сигнализирующий о неполадках со здоровьем. Однако боль, «перерастающая» в болевой синдром, часто уже нуждается в самостоятельном, отдельном лечении.

В механизме возникновения болевого синдрома ведущую роль играет повышение чувствительности свободных нервных окончаний (ноцицепторов) под воздействием веществ, которые в больших количествах начинают вырабатываться при повреждении клеток.

Ноцицептор (лат. *nocens* «вредный» + рецептор, также ноцирецептор) — первичный сенсорный нейрон, который активируется только болевым раздражителем (который повреждает или потенциально может повредить ткани организма). Интенсивная стимуляция ноцицепторов обычно вызывает неприятные ощущения и может причинить вред организму.

Медиаторы воспаления: это гистамин, цитокины, простагландины и пр. Наиболее значимы в возникновении боли простагландины — вещества, которые на биохимическом уровне являются непосредственной причиной боли, расширения

сосудов и появлении ощущения тепла. Некоторые из них, например, простагландин E_2 повышает чувствительность рецепторов боли.

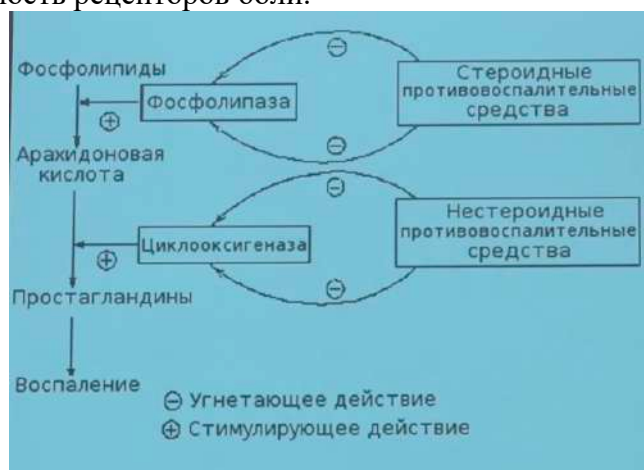


Рис. 20.13. Избавление от боли.

Стероидные препараты угнетают активность фермента фосфолипазы и за счет этого нарушают образование арахидоновой кислоты.

Нестероидные препараты блокируют циклооксигеназу, с помощью которой из арахидоновой кислоты образуются простагландины. Таким образом, стероидные и нестероидные противовоспалительные средства препятствуют образованию простагландинов на разных этапах их синтеза.

Мезим форте

Пищеварительное ферментное средство, восполняет дефицит ферментов поджелудочной железы, оказывает протеолитическое, амилалитическое и липолитическое действие. Входящие в состав панкреатические ферменты (липаза, альфа-амилаза, трипсин, химотрипсин) способствуют расщеплению белков до аминокислот, жиров – до глицерина и жирных кислот, крахмала – до декстринов и моносахаридов. Панкреатические ферменты высвобождаются из лекарственной формы в щелочной среде тонкого кишечника.

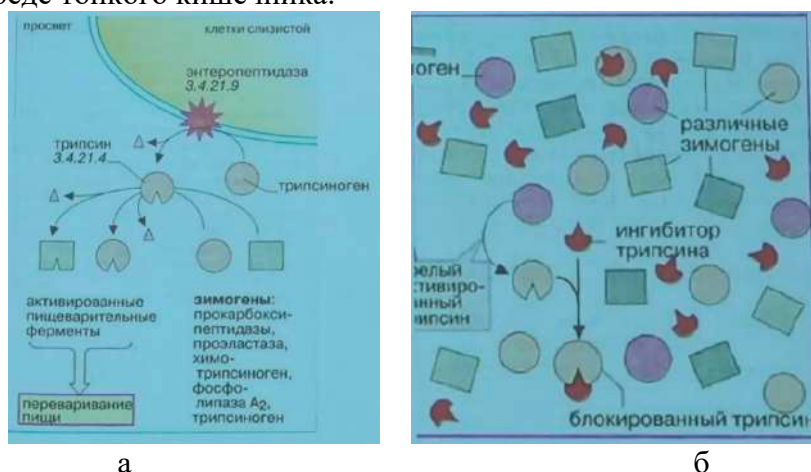


Рис. 20.14. Активация пищеварительных ферментов поджелудочной железы в тонком кишечнике (а), секрете поджелудочной железы (б).

Ферменты в технологии

Источники:

- Животные;
- Растения;
- Микроорганизмы;
- Грибы;
- Дрожжи.

Инвертаза – в 1830 Деберейнер и Мичерлих получили из культуры дрожжей, в 1860 Бертло выделил инвертазу в чистом виде и дал название. Инвертаза представляет собой гликопротеин с оптимальным рН 4,5 и стабильностью при 50°C. Он широко распространен в биосфере, особенно в растениях и микроорганизмах.

Пектиназ – основные области применения:

- Размягчение овощей и фруктов;
- Переработка плодово-ягодной мезги в соки (яблочный, ягодный) или изготовление вин; пектиназы в этом случае используются для снижения вязкости соков;
- Обработка плодов цитрусовых — для предотвращения желирования;
- Обработка вина для повышения прозрачности и стабильности.

Пример практического использования пектиназ — производство фруктовых и овощных пюре для детского питания и соков с мякотью. За счет добавления пектиназ удастся на 5—10% повысить выход сока и значительно облегчить фильтрование. Под действием пектиназы пектиновые вещества переходят в пектиновую кислоту и отстаивании образуют осадок.

Производство вин, пектиназа способствует:

- Полному и быстрому высвобождению красящих веществ;
- Более эффективному высвобождению танинов и их соединений с антоцианами и обеспечению длительной стабильности виноматериала;
- Подчеркиванию особенностей сортовой ароматики.



Рис. 20.15. Переработка молока.

Определение АТР – области применения:

- Контроль за скоростью ферментации: пищевая и фармацевтическая промышленность, производство напитков;
- Обнаружение микробного заражения: контроль качества продуктов в производстве пищи, лекарств, косметики и т. д.;
- Измерение биомассы в воде: контроль за процессами обработки сточных вод;
- Детекция наличия жизни: космические исследования;
- Определение креатинфосфокиназы в сыворотке крови: (КФК синтез АТР люцифераза использует АТР), медицина (повышение концентрации КФК диагностирует инфаркт).



Рис. 20.16. Биолуминесцентная реакция, катализируемая люциферазами светлячков.

В настоящее время крайне активно развивается неинвазивная диагностика. Среди примеров:

- Спортивная медицина – непрерывное определение лактата в поте *in vivo* в режиме реального времени;
- Клиническая диагностика – определение глюкозы в конденсате выдыхаемого воздуха.

Ферменты в медицине

- Ингибиторы и активаторы ферментов как лекарственные препараты;
- Ферменты как лекарственные препараты;
- Медицинская диагностика.

Энзимотерапия – использование в лечебных целях ферментов и лекарственных веществ, влияющих на их активность. В лечебных целях применяют ферменты, коферменты (витамины, микроэлементы), активаторы (например, гормоны) и ингибиторы ферментов (лекарственные вещества, например, сульфаниламиды, аспирин), антибиотики – ингибирующие синтез фермента.



Рис. 20.17. Примеры ферментов в лекарственных препаратах.

Ферменты и их эффекторы (ингибиторы, активаторы) в медицине

- Высокая эффективность (концентрации, константы взаимодействия);
- Высокая селективность.

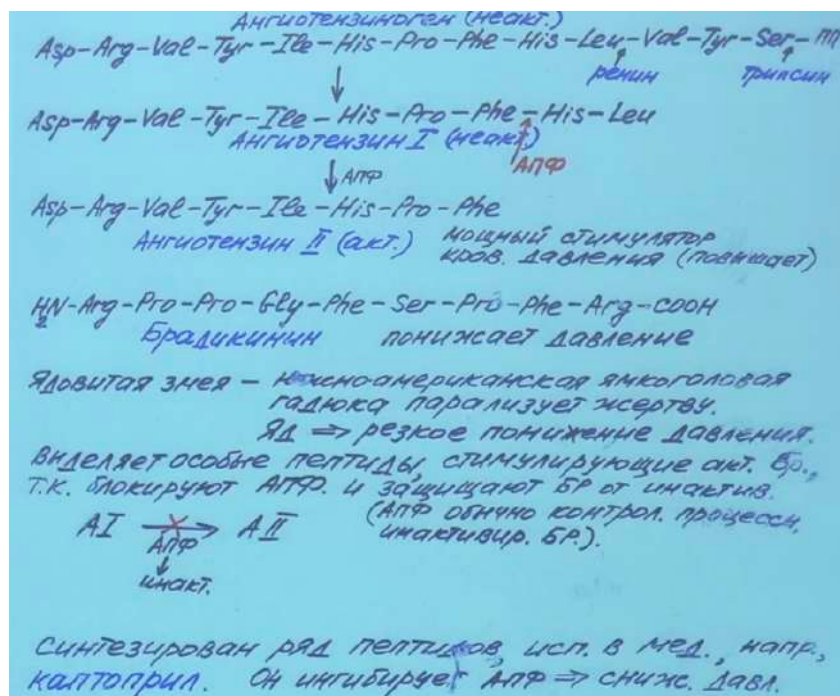


Рис. 20.18. Процесс регуляции кровяного давления.

Воспалительные заболевания связаны со свободно-радикальными процессами:

- Усиление образования свободных радикалов (активные формы кислорода);
- Истощение пула эндогенных антиоксидантов.

Получение наночастиц на основе комплексов и конъюгатов – один из способов создания стабильных препаратов ферментов для доставки в клетки.

Каталаза в современной наномедицине:

- Болезнь Паркинсона сопровождается окислительным стрессом и накоплением перекисных веществ в мозге;
- Перекисные вещества разрушают substantia nigra;
- Каталаза может бороться с окислительным стрессом, но не способна проходить через ГЭБ;
- Загруженная в экзосомы каталаза эффективно борется с окислительным стрессом *in vivo*.

Увеит – воспаление сосудистой оболочки глаз, занимает 1-е место среди глазных болезней. Причина инвалидности среди лиц трудоспособного возраста. Модель увеита позволяет следить за протеканием процессов в разных отделах глаза. В качестве эффективного способа терапии воспалительных заболеваний были предложены капли на основе фермента супероксиддисмутазы. Доклинические испытания показали, что наночастицы на основе фермента лучше проникают во внутренние структуры глаза, дольше сохраняют активность и не обладают токсическим эффектом.

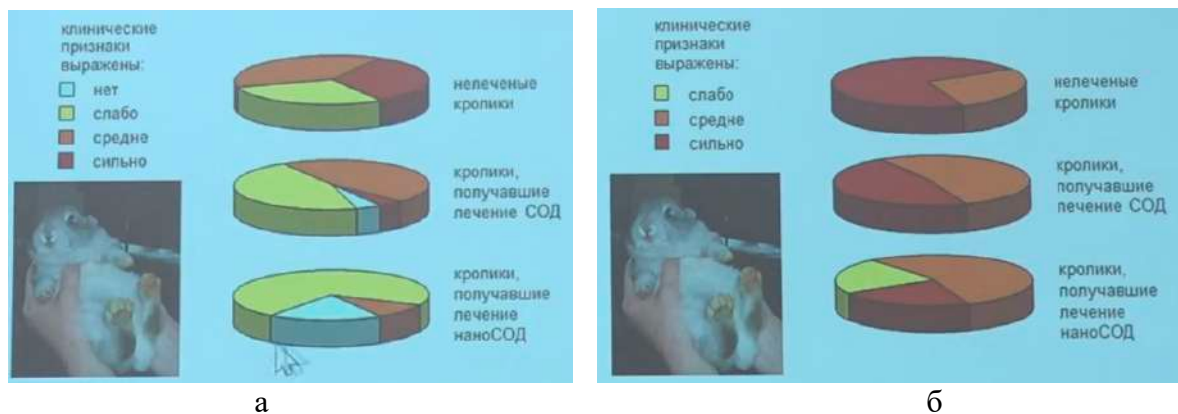


Рис. 20.19. Клинические проявления увеита в острой фазе: гипермия конъюнктивы, отек век, отек роговицы (а), помутнение хрусталика, фибринозные отложения, отек радужки (б).

Бактериофаги (фаги) – вирусы, способные инфицировать бактерии. Отличаются от вирусов животных и растений.

Белки – настраиваемые «кирпичики», мутантные белки:

- Эволюция оптимизирует свойства белков под нужды организма;
- Приемы генной инженерии для получения белков с заданными свойствами.

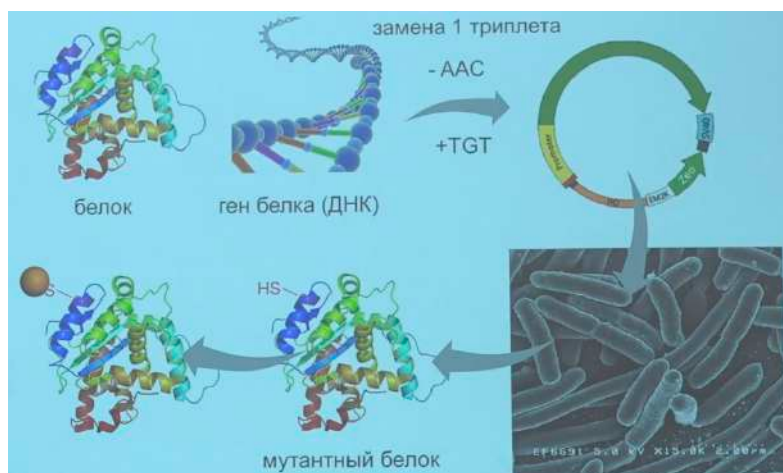


Рис. 20.21. Пример рассматриваемого свойства белков.



Рис. 20.22. Схема повышения термостабильности люциферазы методом случайного метагенеза.



Рис. 20.21. Белковая инженерия, рациональный дизайн, направленная эволюция.

Лекция 21. Химия живых систем, часть 2

Введение

План лекции:

- Клетка – минимальная живая система. Молекулы клетки, их свойства и пространственная организация. Биополимеры: уникальные молекулы, которые могут осуществлять жизнь;
- Генотип и фенотип. Экспрессия генов и ее регуляция;
- Прикладные возможности биоорганической химии. Материалы на основе биополимеров. Генетическая инженерия.

Жизнь – характеристика, отличающая физические объекты, в которых протекают биологические процессы, от тех, в которых такие процессы не протекают. Примеры биологических процессов: деление и образование новой клетки, репликация и репарация ДНК, дифференцирование клетки, трансмембранный транспорт, секреция, передача сигнала, смерть клетки, питание, гомопоэз, метаболизм, терморегуляция и т. д.

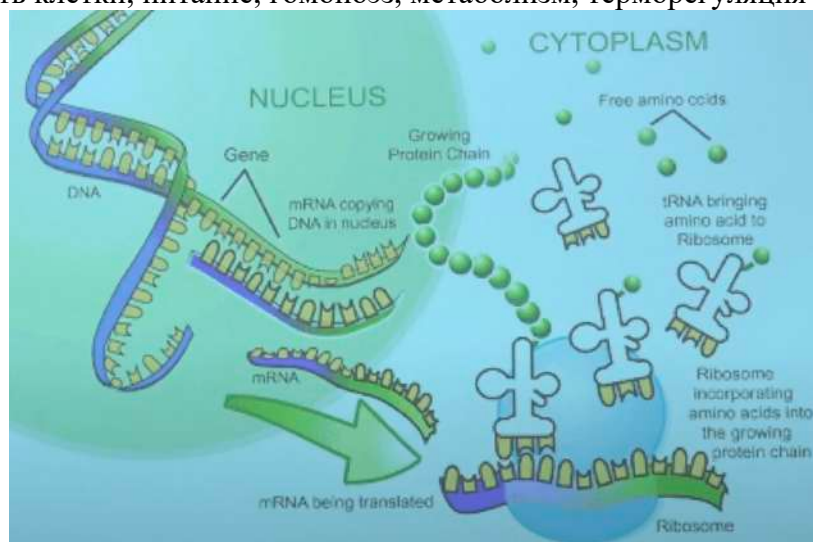


Рис. 21.1. Основу биологических процессов составляют процессы химические и физико-химические.

Несмотря на явную биологичность живых систем, они относятся к молекулярным: живые организмы имеют сложное, иерархически организованное молекулярное строение. В них встречаются как маленькие молекулы, так и макромолекулы. Макромолекулы выполняют структурную и функциональную роль, низкомолекулярные компоненты являются метаболитами и/или строительными блоками биополимеров.

Обычно биомолекулы включают скелет и функциональные группы. Скелет – прочный, базируется в основном на связях $C-C$. ФГ – основаны на электроотрицательных атомах, нужны для выполнения различных функций, в том числе для объединения мономеров в биополимеры.

Большинство биомолекул – полифункциональные. Функциональные группы биомолекул определяют их специфические свойства.

Биополимеры

Частным случаем биомолекул являются биополимеры.

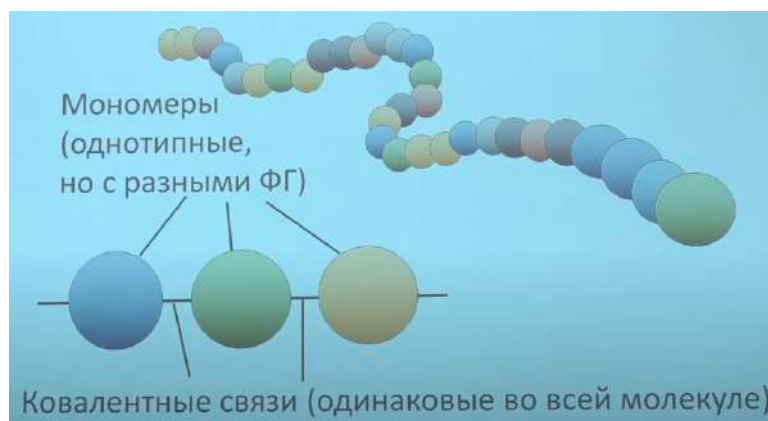


Рис. 21.2. Биополимеры.

Биополимеры отличаются от синтетических полимеров. Биополимеры:

- (как правило) включают разнообразие мономеров («сополимеры»);
- (как правило) включают ассортимент разных по свойствам ФГ;
- Скелет всегда включает другие, кроме С, атомы;
- (белки и нуклеиновые кислоты) имеют определенную длину и последовательность мономеров.

Систематические полимеры:

- включают меньшее разнообразие мономеров (обычно 1 или 2);
- включают небольшой ассортимент разных по свойствам ФГ (или вообще не включают);
- Скелет основан на связях С-С (обычно без включения других атомов);
- Неоднородны по длине и конформации.

Биополимеры подвержены гидролизу – расщеплению ковалентных связей основной цепи (скелета) под действием воды.

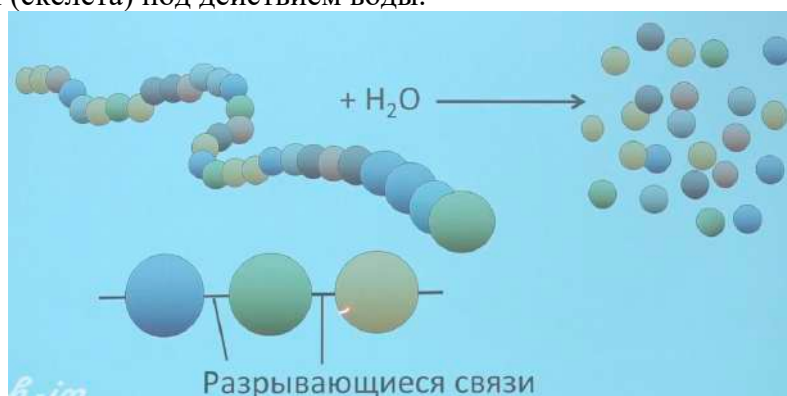


Рис. 21.2. Гидролиз.

Кроме «первичной» химической структуры (ковалентные связи между мономерами), молекулы биополимеров могут образовывать уникальную трехмерную структуру за счет нековалентных взаимодействий.

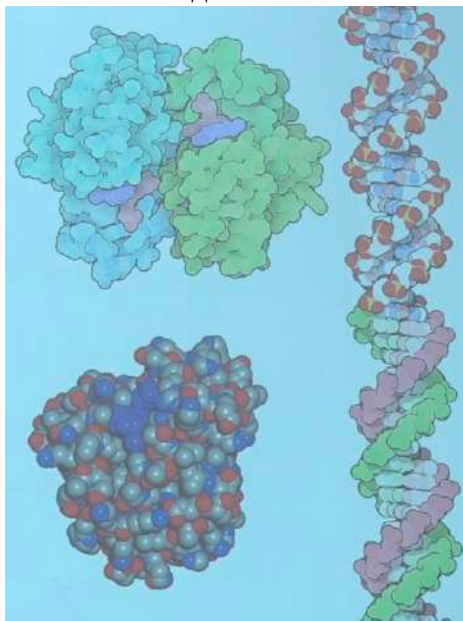


Рис. 21.3. Трехмерная структура биополимеров.

В биополимерах образуются ансамбли функциональных групп с уникальной архитектурой, которые функционируют как единое целое (например, узнают субстрат, катализируют реакции).

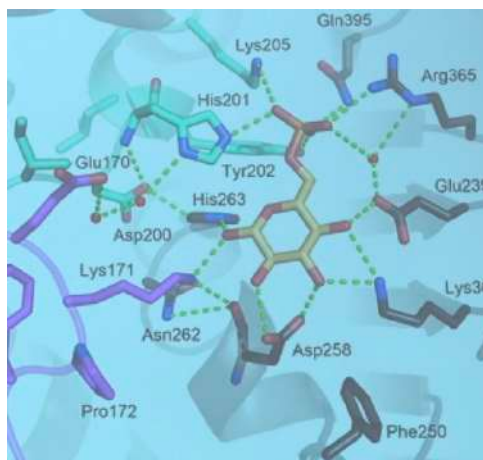


Рис. 21.4. Графическое изображение рассматриваемого свойства.

Молекулярное узнавание – способность биополимеров селективно образовывать комплекс с «узнаваемыми» лигандами (как низкомолекулярными, так и с другими биополимерами).

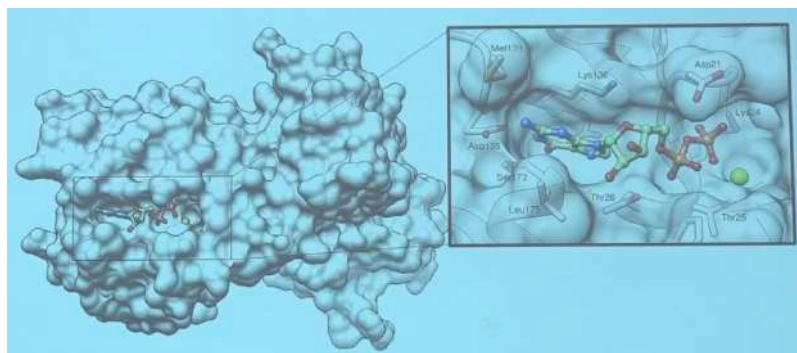


Рис. 21.5. Графическое изображение рассматриваемого свойства.

Частный случай молекулярного узнавания: полимеры могут образовывать функциональные супрамолекулярные комплексы, основанные на нековалентных взаимодействиях.

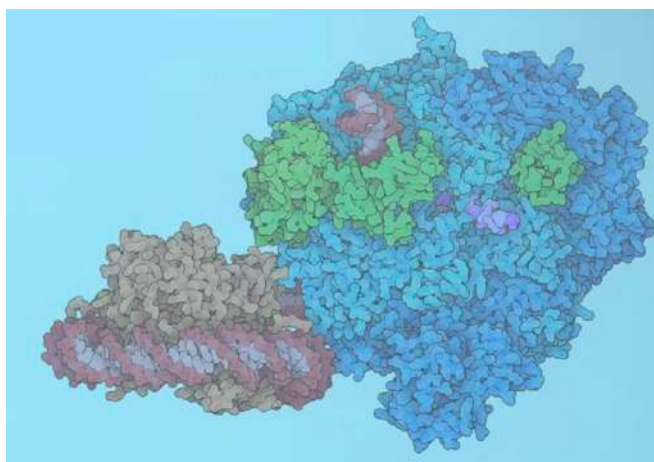


Рис. 21.6. Супрамолекулярный комплекс.

Биополимеры могут изменять конформацию в ответ на связывание лигандов.

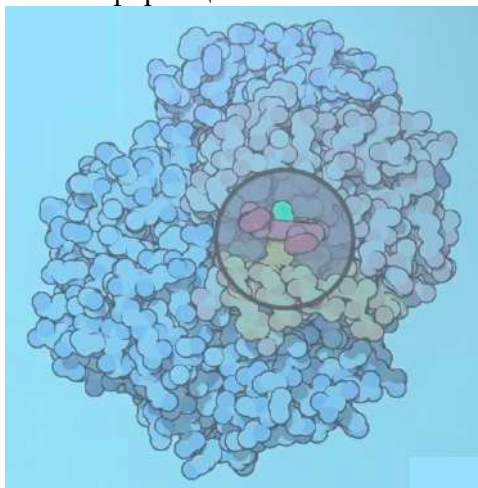


Рис. 21.7. Графическое изображение рассматриваемого свойства.

Биополимеры селективно узнают и модифицируют только «свои» лиганды. Благодаря сопряжению связывания-диссоциации и изменения конформации, биополимеры осуществляют направленное движение.

Типы биополимеров

- Полисахариды;
- Белки;
- Нуклеиновые кислоты (ДНК, РНК);

Также встречаются межклассовые биополимеры (например, протеоглики).

Полисахариды:

- Включают остатки углеводов, соединенные гликозидными связями;
- Обычно ассортимент мономеров небольшой (1-2 разных сахара);
- Последовательность мономеров в одном полисахариде всегда одинакова;
- Полисахариды различаются углеводным составом, последовательностью и типом связи (какие атомы мономерных единиц образуют связи; стереохимия связей);
- Неоднородны по длине и молекулярной массе.

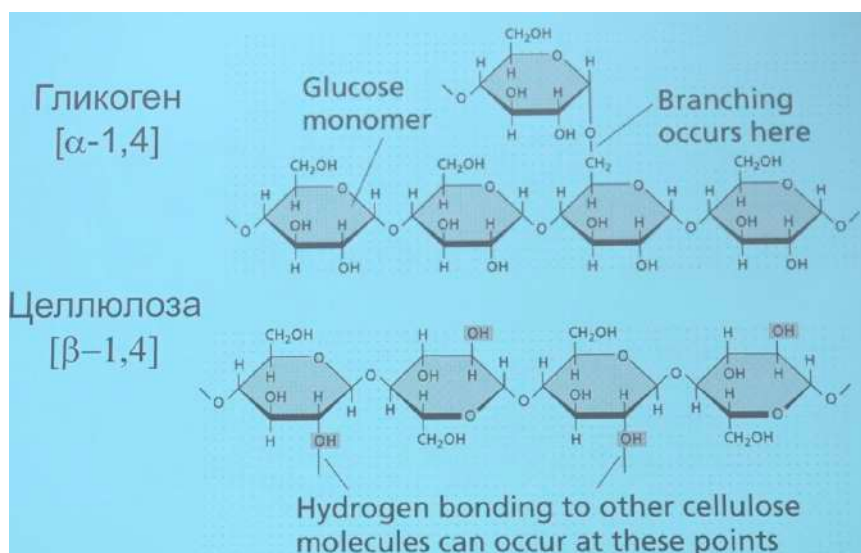


Рис. 21.8. Пример: отличия гликогена и целлюлозы.

Полисахариды образуют природные структурные материалы (например, целлюлозу, хитин).

Белки:

- Включают остатки, *L*, α -аминокислот, соединенные пептидными связями;
- Большой ассортимент мономеров (21 протеиногенная аминокислота);
- Последовательность мономеров в одном белке всегда одинакова;
- Белки различаются последовательностью АКО;

- Все молекулы одного белка одинаковы по длине, последовательности и молекулярной массе.

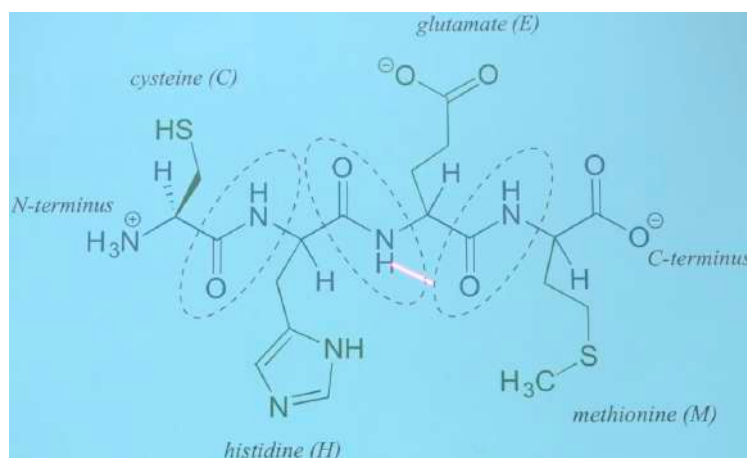


Рис. 21.9. Химическое строение белков.

Белок – это индивидуальное химическое вещество, вы можете нарисовать его структурную формулу. Пептиды – это фрагменты белков (пример – нейропептид «вещество Р»).

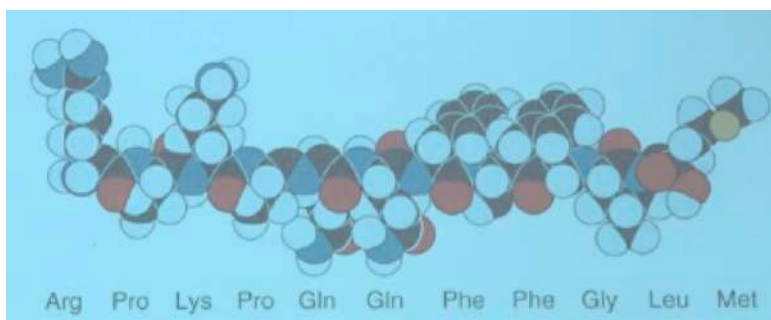


Рис. 21.10. Вещество Р.

Полипептидная цепь (скелет белка) уложена в трехмерную структуру, которая одинакова во всех молекулах этого белка.

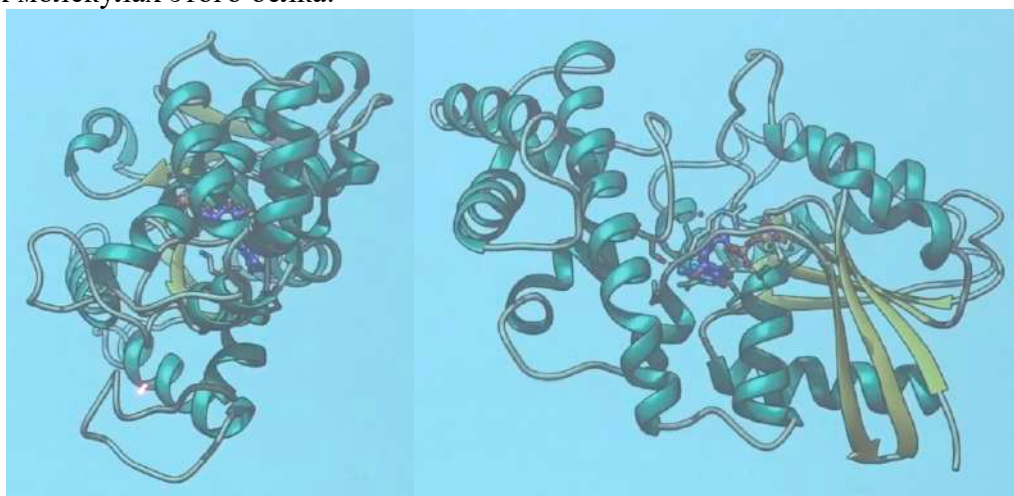


Рис. 21.11. Полипептидная цепь.

Разрушение нековалентных связей в белке приводит к его денатурации. Белки могут быть фибриллярными. Коллаген – пример фибриллярного белка.

Протеогликаны – межклассовые биополимеры, основанные на ковалентно связанных белках, полисахаридах и олигосахаридах. Белки и протеогликаны образуют природные структурные материалы.

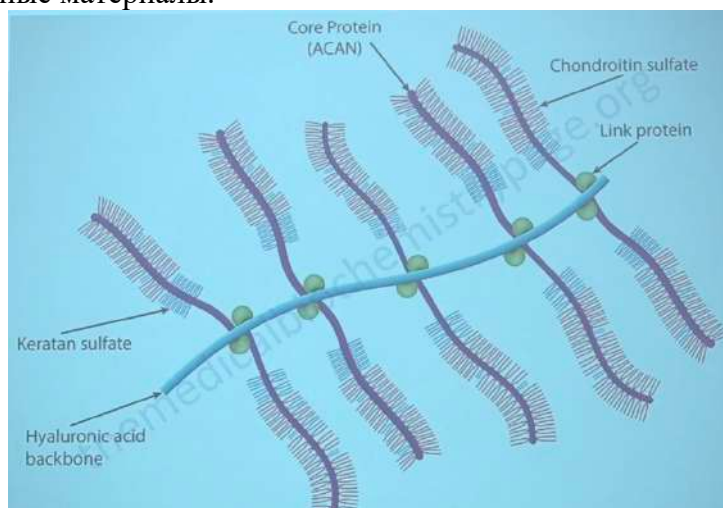


Рис. 21.12. Протеогликан.

Нуклеиновые кислоты:

- Включают нуклеиновые остатки, соединенные фосфодиэфирными связями;
- Небольшой ассортимент мономеров (4 вида нуклеотидов в каждом виде НК);
- Последовательность мономеров в одной НК всегда одинакова;
- НК различаются последовательностью АКО;
- Все молекулы одной НК одинаковы по длине, последовательности и молекулярной массе;
- В 2 видах НК бывают 2 типа мономеров: рибо- или дехоксирибонуклеотиды.

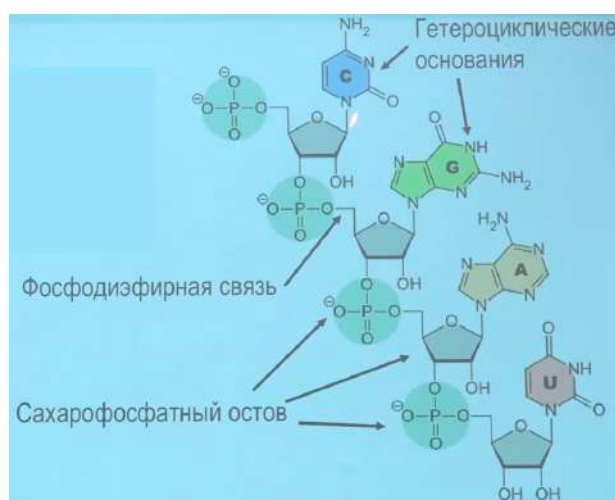


Рис. 21.13. Химическое строение нуклеиновых кислот.

ДНК и РНК

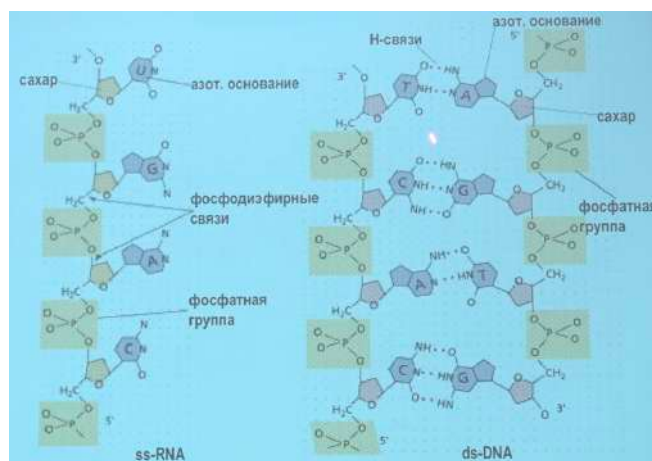


Рис. 21.14. ДНК (справа) и РНК (слева).

В природе к каждой цепи ДНК синтезируется комплементарная ей противоположно направленная цепь, они образуют двойную спираль.

Разрушение нековалентных связей в ДНК приводит к ее необратимому «плавлению».

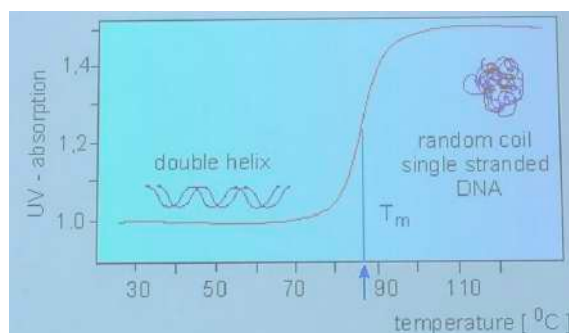


Рис. 21.15. Графическое изображение рассматриваемой характеристики.

При делении клетки происходит репликация ДНК – синтез дочерних копий каждой из двух цепей. Таким образом, дочерней клетке передается вся генетическая информация.

РНК синтезируется как одна цепь, но ее участки могут находить себе комплементарных партнеров и образовывать вторичную структуру. тРНК образует третичную структуру.

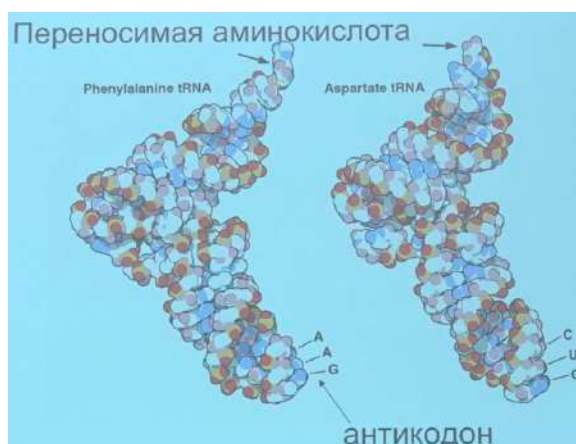


Рис. 21.16. тРНК.

Клеточный геном прокариотической клетки представляет собой линейную и кольцевую ДНК-хромосому(ы) и ДНК-плазмиды.

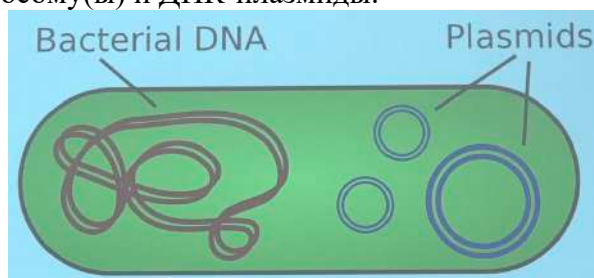


Рис. 21.17. Графическое изображение рассматриваемой характеристики.

Прокариотические хромосомы обычно не содержат некодирующих последовательностей. Плазмиды реплицируются независимо от хромосом, на них имеются гены ответа на стрессы и гены устойчивости к антибиотикам.

Геном эукариот организован в хромосомы. Он содержит большое количество некодирующей ДНК как внутри гена, так и между ними.

Так, биополимеры – это обычные (хоть и не совсем) молекулы, их можно синтезировать, разрушить, выделить и очистить, модифицировать и пр.

Что такое генетическая информация и как она используется?

Экспрессия гена – выражение генетической информации в виде функционального продукта (РНК или белка). Генетической информацией, которая выражается таким образом, является нуклеотидная последовательность кодирующей части гена.

Сейчас геномы многих биологических видов полностью расшифрованы. Все клетки одного организма имеют одинаковый геном. Разница между клетками получается за счет экспрессии разных генов этого генома.

Ген – это участок ДНК, кодирующий какую-либо функциональную единицу (белок или РНК). Некодирующие РНК играют регуляторную роль. Гены расположены в определенных локусах, определенных хромосом.

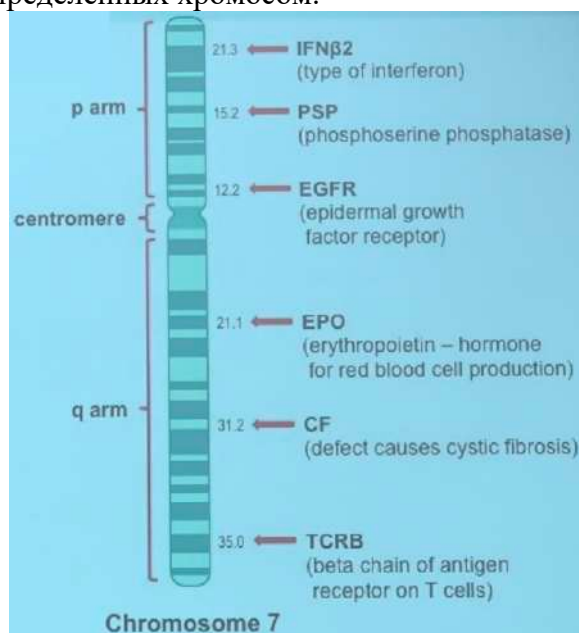


Рис. 21.18. Графическое изображение рассматриваемой характеристики.

Гены кодируют белки, в том числе, определяющие фенотип. Замены нуклеотидов в ДНК делеции, вставки (=мутации) ведут к изменению последовательности белка.

Геномы двух людей в среднем совпадают на 99,9%. Диплоидный набор: гены в одинаковых локусах гомологичных хромосом, полученных от родительских клеток, не идентичные (разные аллели одного гена) подразумевает вариацию фенотипа у потомства.

Экспрессия гена включает транскрипцию и трансляцию. Транскрипция – это синтез РНК по шаблону ДНК. Трансляция – это синтез белка по шаблону мРНК.

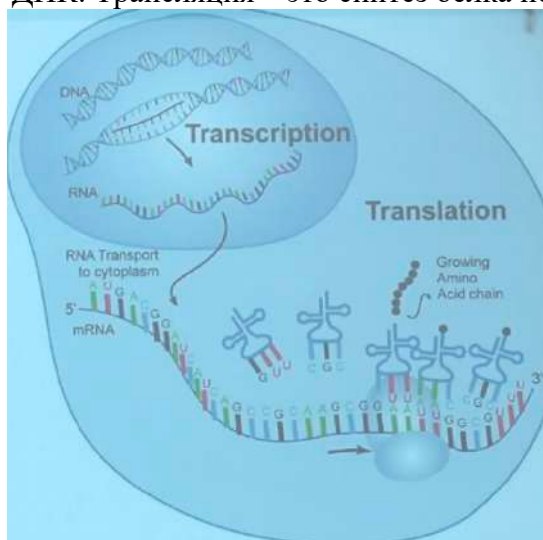


Рис. 21.19. Экспрессия гена.

Регуляция экспрессии: транскрипционные факторы – сиквенс-специфичные ДНК-связывающие белки. Регуляция генной экспрессии у эукариот требует множества белковых факторов.

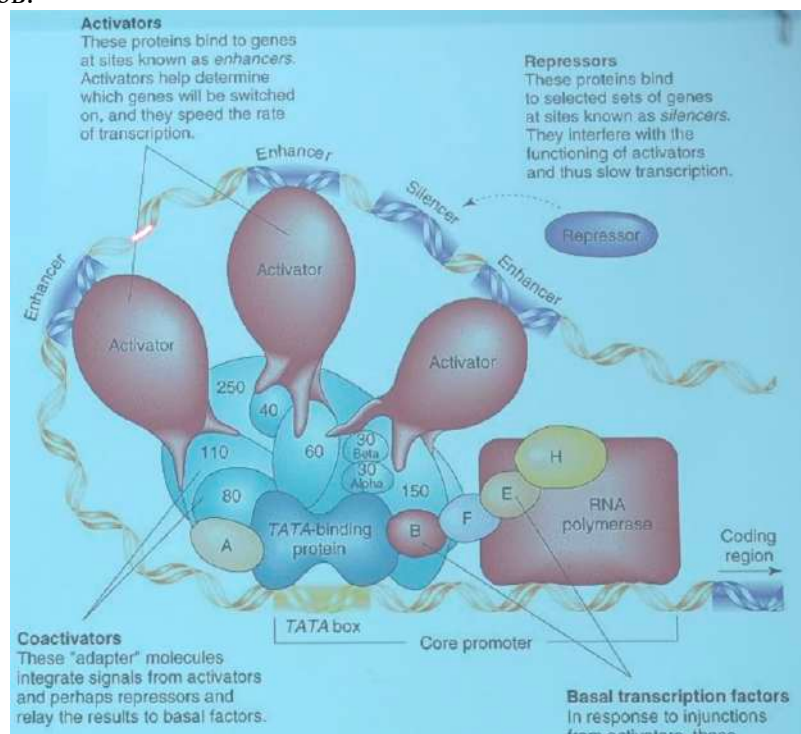


Рис. 21.20. Регуляция генной экспрессии у эукариот.

Прикладные аспекты органической химии

Биомиметики – инженерные материалы, имитирующие строение природных систем, но на основе неприродных веществ. Многие природные материалы на основе биополимеров обладают уникальными свойствами. Такие материалы обычно построены иерархическим объединением молекул биополимеров в структуры разного уровня. Пример: волокна коллагена.

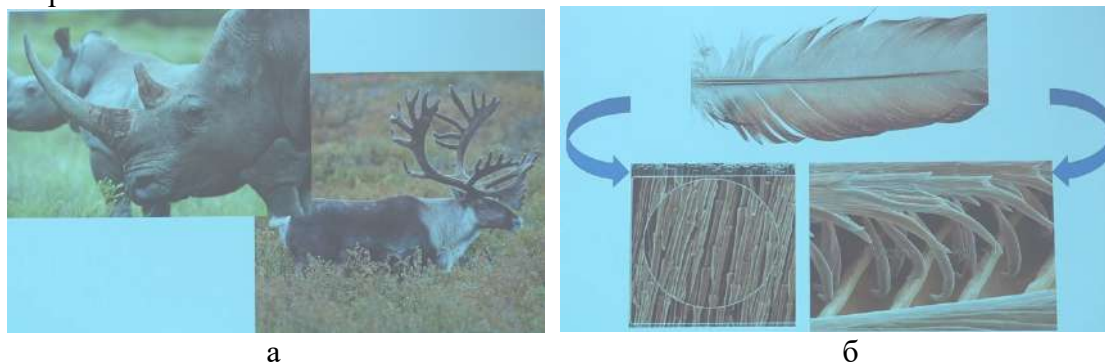


Рис. 21.21. Материалы на основе α -кератинов (а), β -кератинов (б).

- Велкро – миметик адгезивной системы репейника;
- Миметики адгезивной системы геккона используют в полимерных адгезивах;
- Миметики перламутра используют как инженерные материалы повышенной прочности.

Гели, гидрогели, пластики, пленки, губки – материалы нерегулярного строения на основе биополимеров. Основные области применения – медицина, пищевая индустрия, строительство.

Манипулируя молекулой ДНК, можно манипулировать экспрессией генов. Зачем редактировать геном?

- Внести в модельный организм желаемый признак: например, способность противостоять инсектицидам, способность набирать чужеродное соединение, способность перерабатывать токсичные отходы и т.д.
- Убрать из модельного организма нежелательный признак: например, сделать так, чтобы бактерия могла расти только в присутствии определенного агента;
- Заменить в модельном организме один ген на другой: например, чтобы увеличить термостойкость организма, поменять дефектный ген на рабочий и т. д.

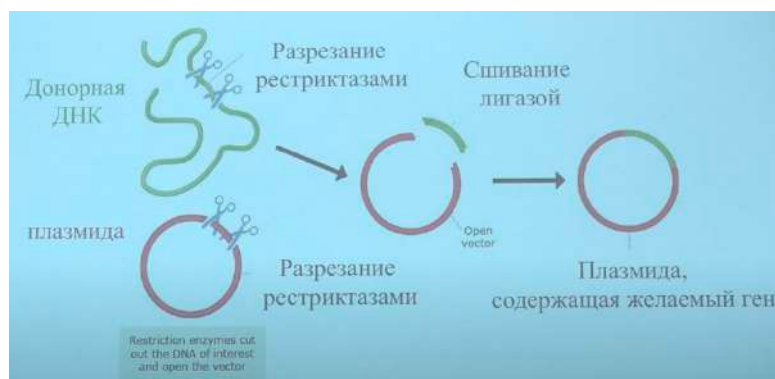


Рис. 21.22. Пример: модификация бактериального генома.

Используя плазмиду как вектор, нужный ген вставляют в бактерию (рис. 21.23).

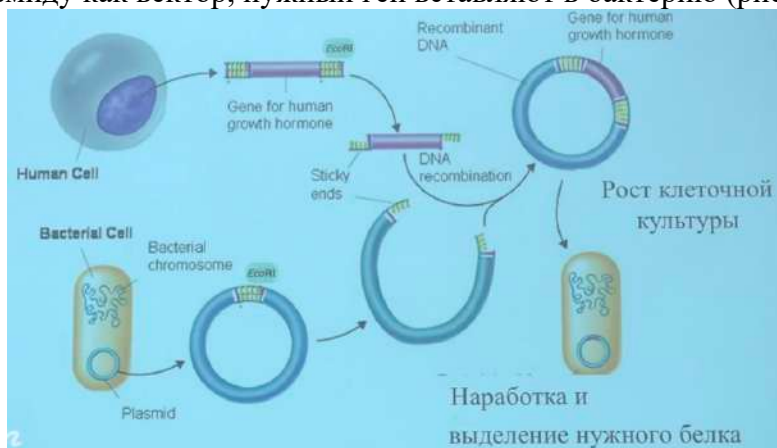


Рис. 21.23. Графическое изображение рассматриваемого процесса.

Метаболическая инженерия – получение продуцентов целевых продуктов. Так получают технологически важные соединения: биоэтанол, витамины, аминокислоты, удобрения, тонкий орг. Синтез, кормовые добавки.

«Золотой рис» – пример трансгенного риса с повышенным содержанием витамина А.



Рис. 21.23. «Золотой рис».

Так, биоорганическая химия:

- Источник идей для создания материалов-биомиметиков;
- Источник биополимеров для инженерных материалов;
- Источник и инструмент для биотехнологий, включая генетическую инженерию.

Лекция 22. Задачи радиохимии

Открытие явления радиоактивности привело к тому, что открытие строения атома произошло быстрее, чем могло

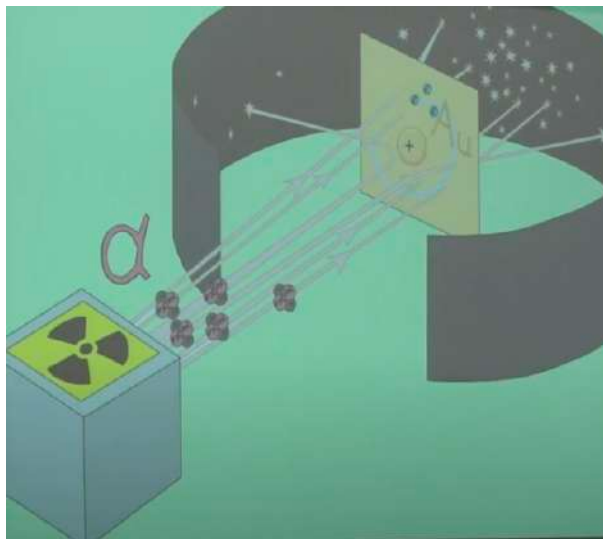


Рис. 22.1. Опыт Резерфорда.

Ядерная медицина – направление современной медицины, использующее радиоактивные вещества и свойства атомного ядра для диагностики и терапии в различных областях медицины.

- Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ);
- Гамма-томография;
- Направленная бета- и альфа-радиотерапия;
- Нейтронно-захватная терапия.



Рис. 22.2. Направления современной медицины, использующее радиоактивные вещества и свойства атомного ядра для диагностики и терапии в различных областях медицины.

Радионуклиды внутри организма: α , β поглотятся полностью в теле человека (терапия), γ выйдет из тела человека (диагностика).

Среди методов радиоактивной диагностики – планарная сцинтиграфия (рис. 22.3), ОФЭКТ (рис. 22.4), ПЭТ (рис. 22.5).

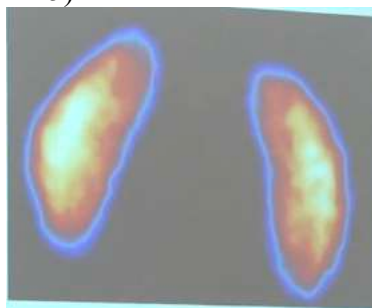


Рис. 22.3. Сцинтиграфия почек с использованием ^{99m}Tc — DMSA (dimercaptosuccinic acid): пиелонефрит, инфекция мочевых путей, аномалии развития почек, артериальная гипертензия, трансплантированная почка, мочекаменная болезнь, гидронефроз.

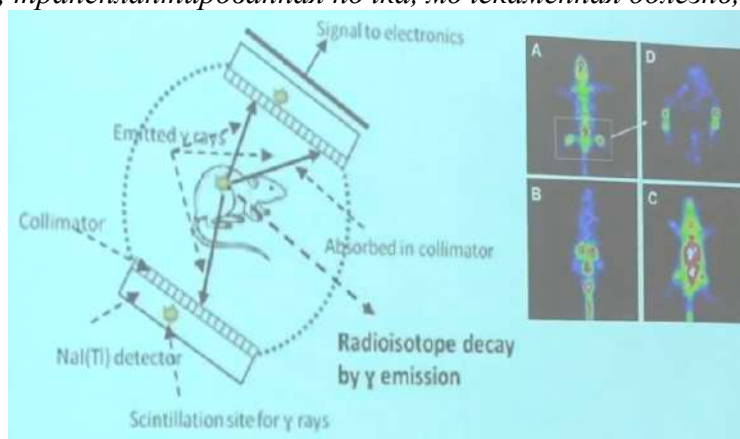


Рис. 22.4. Однофотонная эмиссионная компьютерная томография (ОФЭКТ).

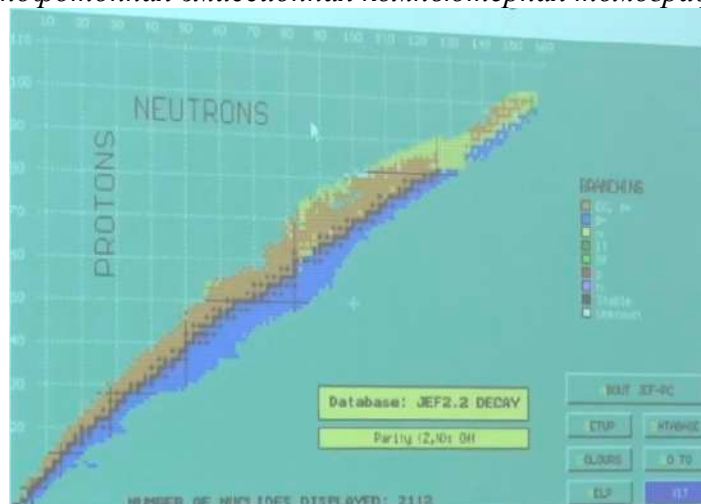


Рис. 22.5. Позитронная эмиссионная томография (ПЭТ).

β^+ -распад и электронный захват характерны для нейтронно-дефицитных ядер:



ПЭТ используется не только для клинической диагностики (в онкологии, кардиологии, неврологии), но и для научных исследований (молекулярная генетика, фармакокинетика и создание новых лекарственных средств, различные клеточные технологии, включая визуализацию стволовых клеток).

Требования к радионуклидам для диагностики:

- Подходящее гамма-излучение (100-250 кэВ) или испускание позитронов;
- Коротки период полураспада;
- Минимальная доза за счет других видов излучения, отсутствие жестких гамма-линий;
- Для ПЭТ: высокий выход и низкая энергия позитронов при распаде.

Радиотерапия:

- Дистанционная лучевая терапия (телетерапия);
- Контактная лучевая терапия (брахитерапия);
- Радионуклидная терапия.

Тераностика = терапия+диагностика.

Радиофармпрепарат

Основной действующей компонент РФП – радионуклид, в молекуле лекарства он удерживается лигандом или хелатором. Третий компонент (биологический вектор) отвечает за доставку к целевому органу.

Синтез РФМ довольно сложный: сначала необходимо получить радионуклид, затем подобрать лиганд, биологический вектор и сшить это все вместе.

1. Производство радионуклидов:

- Реактор;
- Циклотрон;
- Изотопные генераторы;

2. Выделение радионуклидов:

- Хроматография;
- Экстракция.

3. Мечение бифункциональными лигандами.

Соотношение продуктов реакции определяется энергией возбуждения составного ядра и не зависит от того, из каких компонентов оно получено.

Для подбора лиганда проводятся лабораторные исследования по определению констант комплексов образований, устойчивости этих комплексов при различных температурах/в различных растворах, имитирующих биологические жидкости. После того, как подобран наиболее крепкий лиганд, подбираются конкретные условия мечения для того, чтобы связать это с биологическим вектором; устойчивость системы проверяется *in vitro*, *in vivo*. После этого возможны доклинические испытания, а затем клинические.

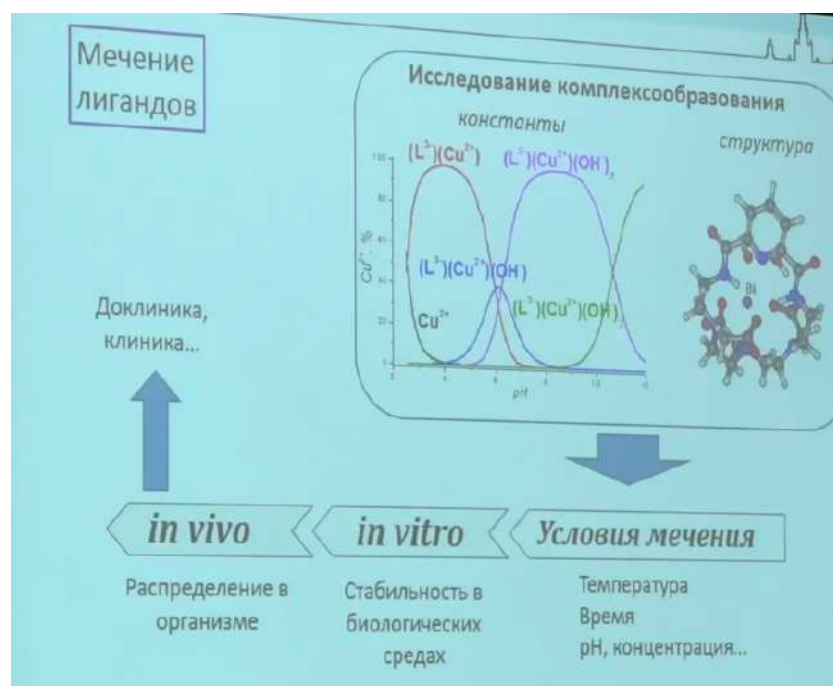


Рис. 22.6. Процесс подбора лиганда.

Основные требования к лигандам:

- Количественно связывает радионуклид;
- При комнатной температуре;
- Как можно быстрее.

Источники техногенных радионуклидов:

- Ядерные взрывы (глобальные выпадения);
- Деятельность предприятия ядерно-топливного цикла + аварийные ситуации на них;
- Ядерное наследие (Маяк, СХК, Снежинск);
- Инциденты с потерей ЯМ и РВ.

Радиоактивные частицы («горячие» частицы) определяются как локализованная агрегация радиоактивных атомов, которые приводят к неоднородному распределению радионуклидов, значительно отличающихся от матричного фона.

- Длительное существование в окружающей среде;
- ГЧ может менять носитель (почва, воздух, вода);
- Риск для человека: долгоживущие альфа-излучающие нуклиды.

Природные радионуклиды концентрируются в золе, в отложениях на трубах при добыче нефти и газа, при переработке фосфатного и другого сырья.

Ядерный топливный цикл (ЯТЦ) – включает все операции от добычи урановых руд/урана и переработки до захоронения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) или радиоактивных отходов (РАО), образовавшихся в результате переработки РАО.

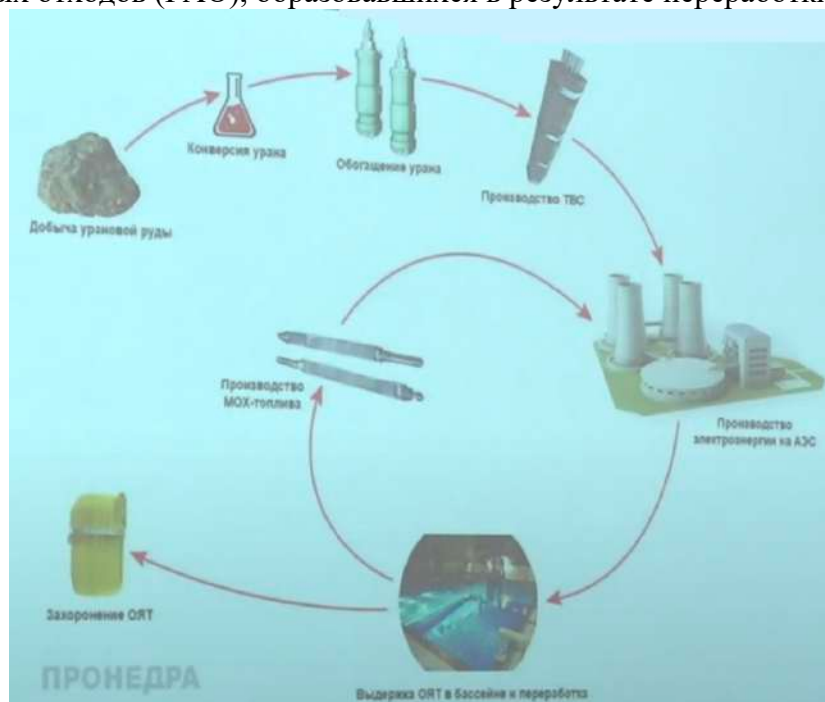


Рис. 22.7. ЯДР.

Зачем перерабатывать ОЯТ? Среди компонентов (урана и накапливаемых компонентов) достаточно много долгоживущих. Из рис. 22.8 видно, что уровня природной урановой руды радиотоксичность ОЯТ достигает лишь через сотни тысяч лет. С другой стороны, если убрать все долгоживущие компоненты и оставить только короткоживущие продукты деления, то радиоэквивалентность будет достигнута уже через 300-1000 лет.

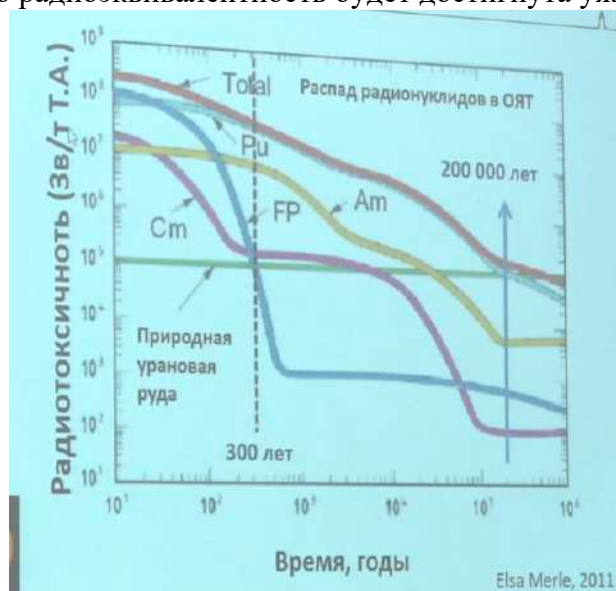


Рис. 22.8. Изменение условной радиотоксичности отработавшего ядерного топлива со временем.

Так, переработка ОЯТ нужна не только для извлечения ценных компонентов, которые можно использовать заново, но и для снижения долговременной опасности радиоактивных отходов.

Тем не менее, извлечение чего-то не означает его исчезновение. Долгоживущие радионуклиды можно трансмутировать. Так, минорные актиниды могут быть трансмутированы (поделены на более короткоживущие радионуклиды) в реакторах нового поколения (на быстрых нейтронах).

Для реакторов нового поколения нужны новые виды топлива. Кандидатом на такое топливо можно считать смешанное нитридное топливо. Мононитриды хороши неизменяемостью своей структуры (только кубическая структура вне зависимости от температуры). Среди недостатков:

- Сложность производства по сравнению с оксидами, сложность спекания до высоких плотностей;
- Образование ^{14}C при облучении;
- Окисление воздухом и взаимодействие с водой (влажгой).

Преимущество радиоактивных отходов в том, что они распадаются.

$$N = N_0 \frac{1}{2^n} = N_0 * 2^{-\frac{t}{T_{1/2}}} \quad (22.2)$$

$$A = \lambda * N \quad (22.3)$$

$$A_t = A_0 * e^{-\lambda t} \quad (22.4)$$

Радионуклиды распадаются в другой радионуклид, пока цепочка распада не достигнет стабильного нуклида.

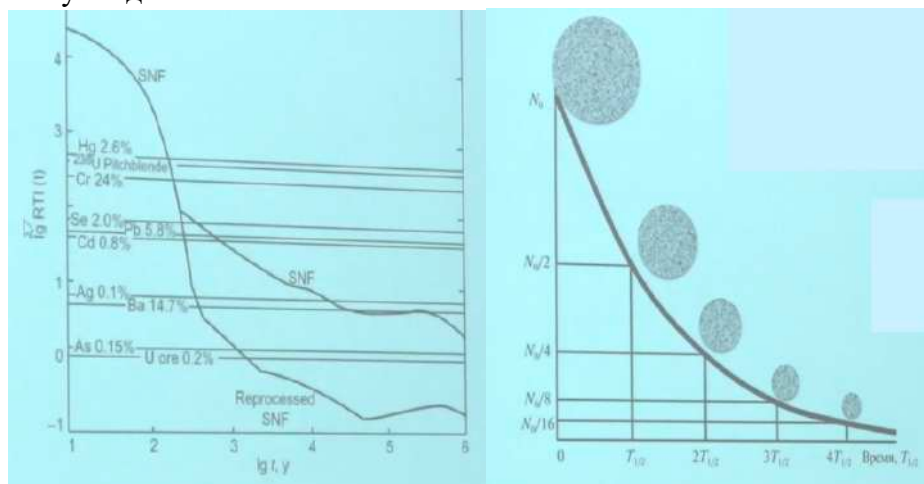


Рис. 22.9. Опасность радиоактивных отходов конечна.

Как разделять компоненты ОЯТ/РАО: жидкостная экстракция — перераспределение между двумя несмешивающимися жидкими фазами, первоначально растворенного в водной в водной фазе.

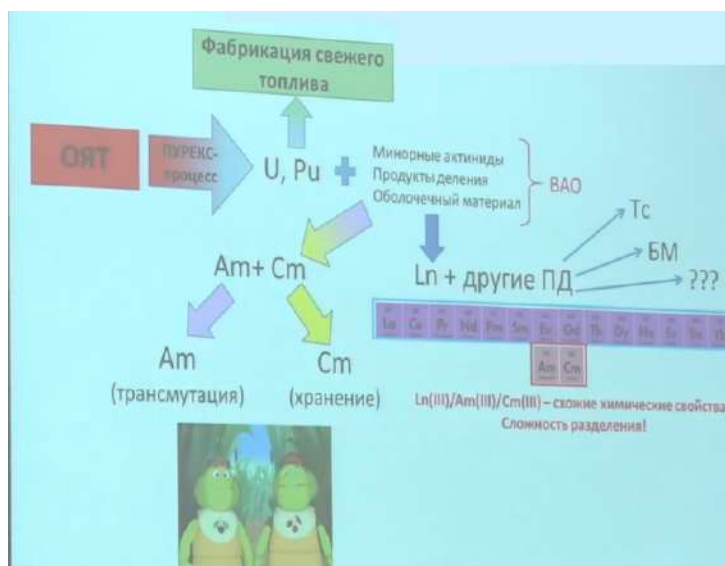


Рис. 22.10. Общая схема фракционирования ОЯТ.

Многобарьерная система при захоронении РАО/ОЯТ

1. Инженерные барьеры;
 - Матрица, в которую включены РАО;
 - Упаковка/контейнер;
 - Буферный материал (глины, цементы...).
2. Геохимические барьеры;
 - Горная порода.

Матрица РАО – подбор устойчивой (100 000 лет):

- Облучение ($10^7 - 10^9$ Гр);
- Исследование выщелачивания;
- Изменение морфологии;
- Образование новых фаз.

В качестве матриц для средне и низкоактивных отходов используются цементы. При взаимодействии с водой образуются кристаллогидраты силикатов (алюмосиликатов) кальция. Для высокоактивных отходов в настоящее время используют стеклянные матрицы.

Общие требования к буферным материалам:

1. Фильтрационные и механические свойства;
 - Ограничить контакт упаковок РАО с природными водами;
 - Предотвратить разрушение упаковок РАО при природных и техногенных воздействиях;

- Предотвратить разрушение упаковок РАО под воздействием вмещающих горных пород.
2. Сорбционные свойства.
- Ограничить распространение радионуклидов в окружающую среду в пределах, установленных проектом.

Радионуклиды как трассеры процессов в окружающей среде

Примеры применения:

- Датирование по ^{14}C (археология, геология);
- Определение потоков органического углерода в гидросфере по ^{14}Th (океанология);
- Исследование эрозии почв с помощью ^{137}Cs , ^{210}Pb , ^7Be ;
- Исследование времени жизни аэрозолей с помощью ^7Be , ^{32}P , ^{33}P ;
- Датирование океанических, морских, озерных донных отложений по ^{10}Be , ^{230}Th , ^{210}Pb , анализ «естественных архивов».

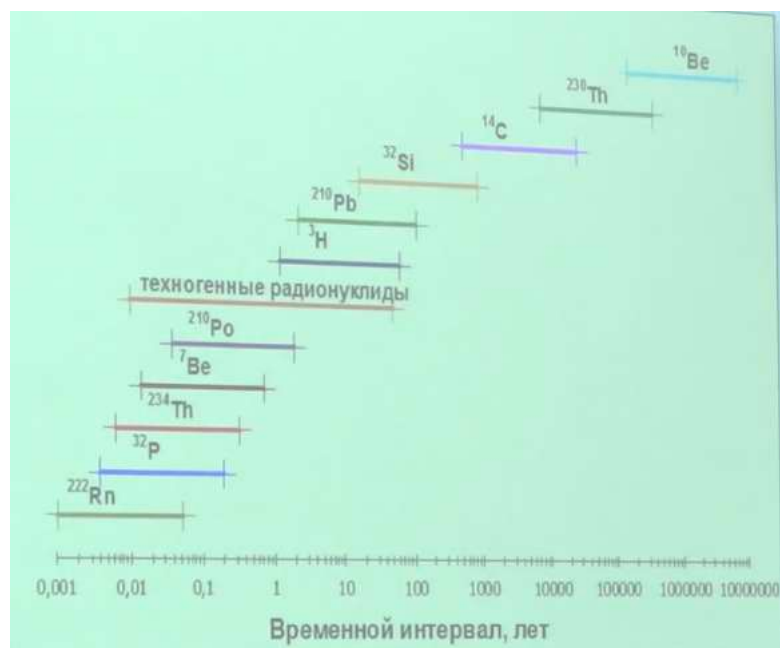


Рис. 22.11. Некоторые радионуклиды, применяемые в качестве трассеров.

Другие применения ионизирующего излучения:

- Безопасность;
- Дефектоскопия;
- Химическая промышленность;

- Борьба с заболеваниями;
- Атомные батарейки;
- Освоение космоса и севера;
- Сельское хозяйство;
- Искусство.

Задачи радиохимии

1. Ядерная медицина (получение радионуклидов, подбор лигандов, синтез радиофармпрепаратов ...);
2. Ядерно-топливный цикл (переработка ОЯТ и РАО, матрицы для РАО, инженерные материалы, производство свежего топлива ...);
3. Радиоактивность окружающей среды (миграция радионуклидов, методы реабилитации территории...);
4. Сверхтяжелые элементы;
5. Радиоактивные индикаторы в химии, биохимии, геохимии, археологии и др.;
6. Просвещать людей.

Лекция 23. Коллоидные системы в природе и технике. Часть 1

Введение

План:

- Коллоидная химия как предмет, объекты изучения;
- Дисперсные системы;
- Граница раздела фаз, метод Гиббса;
- Поверхностная энергия, когезия, адгезия и межмолекулярные взаимодействия;
- Поверхностное натяжение;
- Капиллярные явления;
- Поверхностно-активные вещества, адсорбция;
- Электроповерхностные явления;
- Устойчивость дисперсных систем;
- Эффект Ребиндера.

Объекты коллоидной химии – вещества в дисперсном состоянии и границы раздела фаз.

Гетерогенные системы – это неоднородные системы, состоящие из однородных частей (фаз), разделенных поверхностью раздела.

Дисперсные системы

Дисперсные системы – это микрогетерогенные (одна из фаз представлена в виде частиц размерами от 1 нм до 1-10 мкм) системы, состоящие из двух и более фаз, в которой хотя бы одна из фаз находится в раздробленном (дисперсном) состоянии.



Рис. 23.1. Графическое изображение дисперсной системы.

Классификация дисперсных систем:

- По размерам частиц (грубодисперсные (1-100 мкм), высокодисперсные (10 нм – 1 мкм), ультрадисперсные (1-10 нм));
- По фракционному составу (монодисперсные, полидисперсные);
- По степени связности (свободнодисперсные, связнодисперсные);
- По концентрации (концентрированные, разбавленные);

- По характеру взаимодействия со средой (лиофобные, лиофильные);
- По агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Количественные характеристики дисперсности:

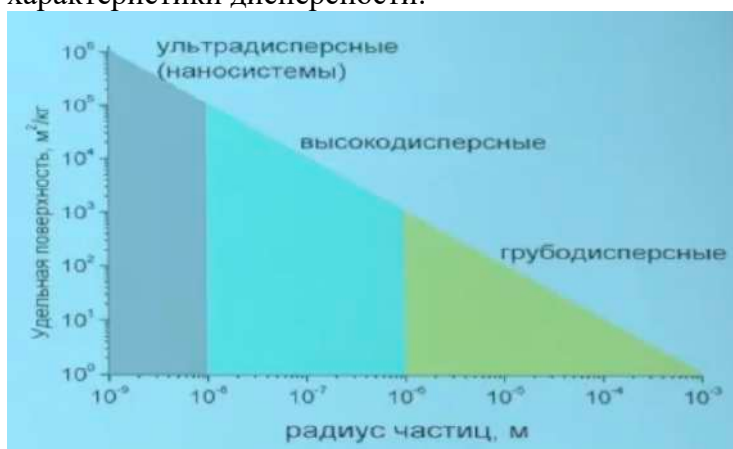


Рис. 23.2. Удельная поверхность частиц с различным радиусом.

Доля молекул n_s на поверхности частиц возрастает при уменьшении их размера.

- Средний радиус r ;

$$D = \frac{S_{12}}{V_1} = \frac{3}{r} \quad (23.1)$$

- Дисперсность D , [1/м];

$$S = \frac{S_{12}}{m_1} = \frac{D}{\rho_1} \quad (23.2)$$

- Удельная поверхность S , [м²/кг].

Особенности наносистем:

- Температура плавления наночастиц металла зависит от их размера.

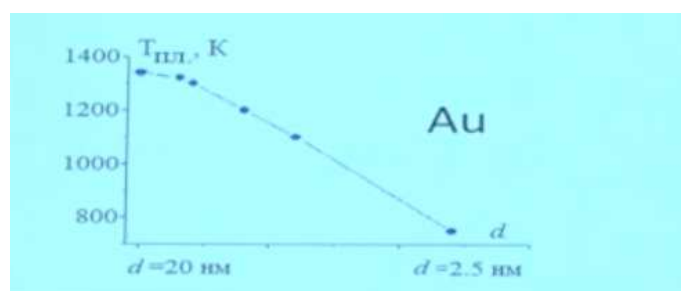


Рис. 23.3. Изменение температуры плавления наночастиц металлов.

- Оптические свойства;

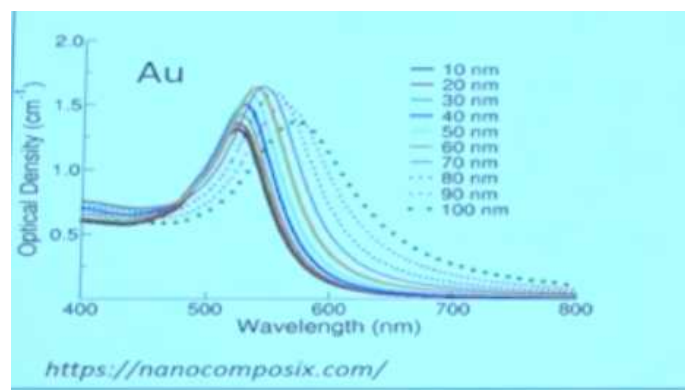
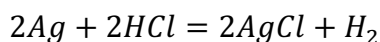


Рис. 23.4. Спектр оптической плотности видимой области золы и золота.

- Изменение химических свойств



Эта химическая реакция идет только, если частицы и серебро имеют наноразмеры.

- Смачивание;

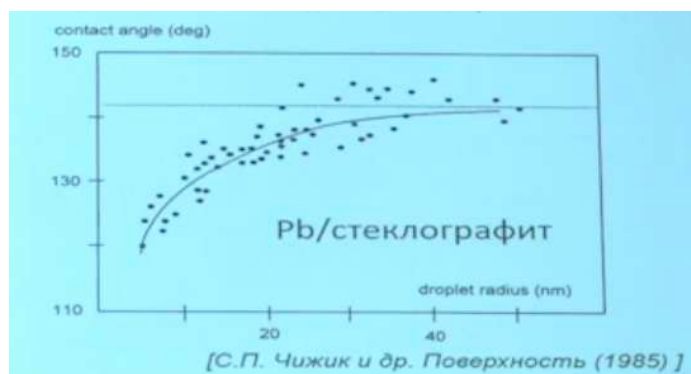


Рис. 23.5. Смачивание: свинец на стеклографите.

Изменение плотности свободной энергии в поверхности разрыва

«С поверхностью связан избыток энергии», – Д. У. Гиббс – отец современной классической термодинамики.

$$F = F_1 + F_2 + \dots + F_s, \quad F_s > 0 \quad (23.3)$$

$$F_s = \sigma S \quad (23.4)$$

Для того чтобы работать с границами фаз, Гиббс придумал «метод избытков». Так, мы остаемся на феноменологическом уровне. Суть подхода изображена на рис.23.6.: параллелепипед – некая мысленно вырезанная из однокомпонентной двухфазной системы (жидкость, находящаяся в равновесии с собственным паром) часть, содержащая границу раздела фаз.



Рис. 23.6. Графическое изображение метода избытков.

$$F^S = F - (F' + F'') \quad (23.5)$$

У системы есть некая энергия Гельмгольца – можно рассмотреть ее плотность:

$$\left(\int_{-\infty}^{+\infty} f(z) dz \right) s > \left(\int_{-\infty}^0 f' dz + \int_0^{+\infty} f'' dz \right) s \quad (23.6)$$

Где-то локально плотность свободной энергии должна повышаться. Тогда можно оценить избыток энергии, связанный с границей раздела фаз: отнять от полной энергии системы энергию некой идеализированной системы, где плотность энергии меняется от одной фазы к другой скачком. Вне пределов геометрической разделяющей поверхности f' и f'' не изменяются, поэтому избыток свободной энергии Гельмгольца на единицу поверхности ψ выразится как:

$$\psi = \int_{-\delta}^0 [f(z) - f'] dz + \int_0^{+\delta} [f(z) - f''] dz \quad (23.7)$$

Изменение плотности вещества в поверхности разрыва

Для двухфазной однокомпонентной системы изменение свободной энергии Гельмгольца записывается так:

$$dF = -pdv - SdT + \sigma ds + \mu dn \quad (23.8)$$

$$\text{Фаза 1: } dF' = -p'dv' - S'dT + \sigma ds + \mu' dn' \quad (23.9)$$

$$\text{Фаза 2: } dF'' = -p''dv'' - S''dT + \sigma ds + \mu'' dn'' \quad (23.10)$$

$$dF^S = \sigma ds + \mu dn_s \quad (23.11)$$

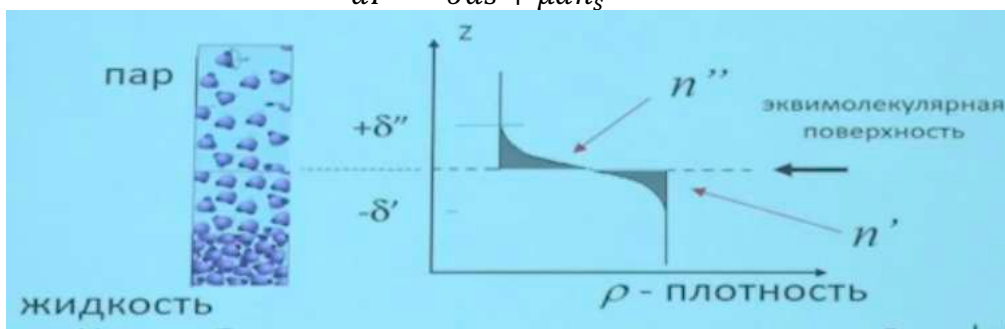


Рис. 23.7. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Надо выбрать разделяющую поверхность так, чтобы $|n'| = |n''|$, тогда $n_s = 0$, и избытка (или недостатка) вещества на поверхности не будет. При правильном выборе разделяющей поверхности (для эквимолекулярной поверхности) $\psi = \sigma$.

$$dn_s = 0 \rightarrow \sigma - \frac{F^S}{s} \quad (23.12)$$

Соотношение между термодинамическими функциями:

В объеме	На поверхности
$F = U - TS$	$\sigma = \varepsilon - T\eta$

$\frac{dF}{dT} = -S$	$\frac{d\sigma}{dT} = -\eta$
----------------------	------------------------------

Уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$U = F - T \frac{dF}{dT} \quad (23.13)$$

$$\varepsilon = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \quad (23.14)$$

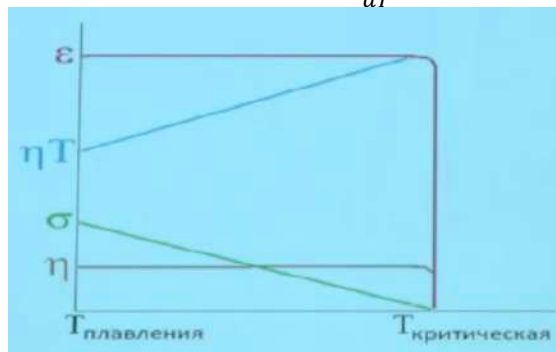


Рис. 23.8. Соотношение между термодинамическими функциями.

Природа межмолекулярных взаимодействий и поверхностное натяжение

Потенциал Леннард-Джонса:

$$w(r) = \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (23.15)$$

- Ориентационные:

$$w(r) = -\frac{u_1^2 u_2^2}{3kT(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 r^6} \quad (23.16)$$

- Индукционные:

$$w(r) = -\frac{u^2 \alpha_0}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 r^6} \quad (23.17)$$

- Дисперсионные:

$$-\frac{\frac{3}{4}\alpha_0^2 h\nu}{r^6} \quad (23.18)$$

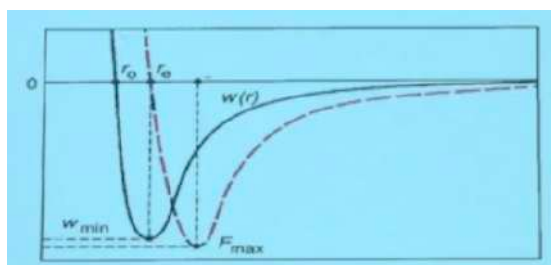


Рис. 23.9. Графическое изображение рассматриваемого случая.

От взаимодействия между молекулами к взаимодействию между фазами. Все конденсированные фазы можно разделить на две части:

- Преобладают дисперсионные взаимодействия – молекулярные системы, учет дальних связей;

2. Преобладают взаимодействия с ближайшими соседями – ковалентно-связанные фазы металлы.

Теория Гамакера-де-Бура

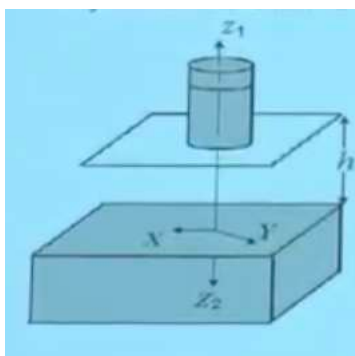


Рис. 23.10. Графическое изображение рассматриваемой теории.

Рассмотрим энергию взаимодействия U_{mol} (в расчете на единицу площади) между двумя полубесконечными объемами конденсированной фазы, разделенными плоским зазором толщиной h .

$$U_{mol} = \int_{z_1} \int_x \int_y \int_{z_2} w(r) dz_1 dx dy dz_2 \quad (23.19)$$

$$w(r) = -\frac{a_L}{r^6}, \quad a_L = \frac{3}{4} h v_0 \alpha_M^2 \quad (23.20)$$

Константа Гамакера:

$$A_{11} = \pi^2 a_L n^2 = \frac{3}{4} h v_0 \pi^2 n^2 \alpha_M^2, \quad (23.21)$$

где n – число молекул в единицу объема, $h v_0$ – энергия взаимного пробуждения молекул, α_M – поляризуемость молекулы.

$$U_{mol} = -\frac{\pi^2 a_L n^2}{12 \pi h^2} = -\frac{A_{11}}{12 \pi h^2} \quad (23.22)$$

Работа когезии и поверхностная энергия

Работа когезии – удвоенная поверхностная энергия.

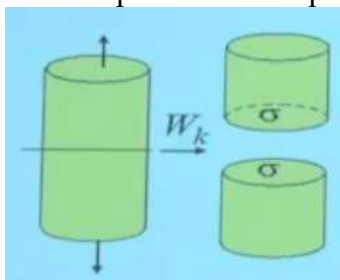


Рис. 23.11. Работа когезии.

$$\sigma = \frac{F_s}{s} = \frac{1}{2} W_k \quad (23.23)$$

Для дисперсионных взаимодействий:

$$U_{mol} = -\frac{A_{11}}{12 \pi h^2} \quad (23.24)$$

При $h \rightarrow b$ (молекулярный размер):

$$W_k = 2\sigma = -U_{mol}(b) = \frac{A_{11}}{12 \pi b^2} \quad (23.25)$$

При учете только связей с ближайшими соседями:

$$W_k \approx n_s Z_s |u_{11}|, \quad (23.26)$$

n_s – число атомов на единицу площади, Z_s – количество разорванных связей на атом, u_{11} – энергия связи. Теплота испарения:

$$H_{\text{исп}} \approx -\Delta U \sim \frac{1}{2} Z N_A u_{11} \quad (23.27)$$

$$\sigma \approx n_s * \left(\frac{Z_s}{z}\right) * \left(\frac{H_{\text{исп}}}{N_A}\right) = \frac{Z_s}{z} H_{\text{исп}} V_m^{-\frac{2}{3}} N_A^{-\frac{1}{3}} \quad (23.28)$$

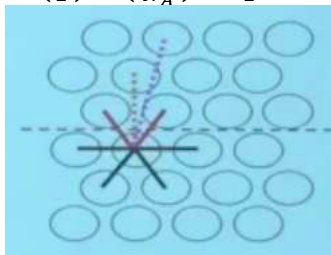


Рис. 23.12. Конденсированная фаза.

Работа адгезии – удельная работа, которую необходимо совершить в обратимом изотермическом процессе разделения двух фаз.

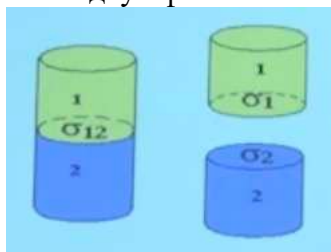


Рис. 23.13. Работа когезии (две разные конденсированные фазы).

При разделении фаз образуются индивидуальные поверхности с поверхностным натяжением σ_1 и σ_2 и исчезает межфазная поверхность с межфазным натяжением σ_{12} .

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_{12} \quad (23.29)$$

Для дисперсионных взаимодействий:

$$W_a = W_a^d + W_a^n \quad (23.30)$$

$$\sigma_{12}^d = \frac{A_1 + A_2 - 2A_{12}}{24\pi b^2} = \frac{A^*}{24\pi b^2} \quad (23.31)$$

$$A^* = A_1 + A_2 - 2\sqrt{A_1 A_2} = (\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2})^2 \quad (23.32)$$

$$\sigma_1 = \sigma_1^d + \sigma_1^n \text{ (полярная фаза, стекло)}$$

$$\sigma_2 = \sigma_2^d \text{ (углеводород)}$$

$$W_a \approx W_{k2} = 2\sigma_2^d \quad (23.33)$$

При учете только связей с ближайшими соседями:

$$W_{AB} = -u_{AB} Z_s n_s \quad (23.34)$$

В рамках модели регулярного раствора:

$$\Delta H_m = \lambda X_B (1 - X_B) \quad (23.35)$$

$$\lambda = ZN_A \left[u_{AB} - \frac{u_{AA} + u_{BB}}{2} \right] \quad (23.36)$$

Поверхностное натяжение. Опыт Дюпре

Если у нас есть избыточная энергия на границе разделов фаз, и мы видим, что фазы меняют свою форму, чтобы уменьшить площадь, то это изменение формы должно происходить под действием какой-то силы. Опыт Дюпре: мыльная пленка на рамке (плоский мыльный пузырь), сверху на пленку положена проволока. Если разорвать пленку с одной стороны, под действием силы поверхностного натяжения пленка сокращает свою площадь и тянет проволоку вдоль рамки. Силу, с которой пленка тянет проволоку, можно измерить.

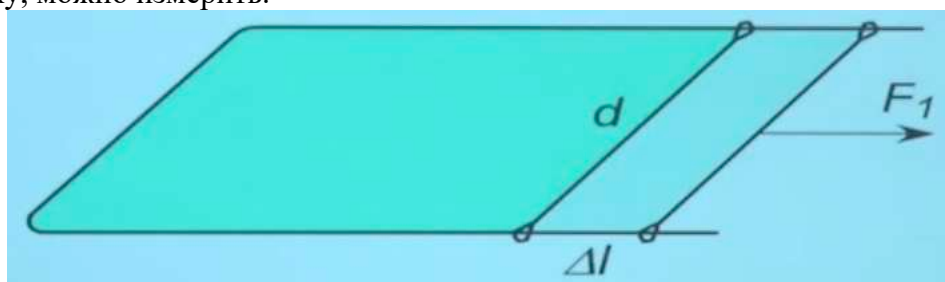


Рис. 23.14. Графическое изображение опыта Дюпре.

σ' – сила, действующая вдоль поверхности раздела, препятствующая ее увеличению. Приложена к единицу длины контура и направлена перпендикулярно контуру по касательной к поверхности.

Изменение поверхностной энергии системы при смещении перемычки:

$$\Delta F_s = 2\sigma \Delta S = 2\sigma d \Delta l \quad (23.37)$$

$$\Delta F_s = F_1 \Delta l = 2\sigma' d \Delta l \quad (23.38)$$

$$\sigma' \equiv \sigma \rightarrow \sigma' \quad (23.39)$$

$$\sigma \left[\frac{\text{МДж}}{\text{м}^2} \right] \equiv \left[\frac{\text{МН}}{\text{м}} \right] \quad (23.40)$$

Поверхностное натяжение как сила – это количественно и есть избыточная свободная поверхностная энергия. Существование этой силы порождает массу производных явлений.

Капиллярные эффекты

Капиллярные явления – следствие существования поверхностного натяжения. Искривление границы раздела фаз: если, какая-либо граница фаз искривлена, то, поскольку поверхность имеет натяжение, моментально возникает скачок гидростатического давления.

Закон Лапласа:

$$p_\sigma = p' - p'' \quad (23.41)$$

В случае сферической формы скачок равен:

$$p_\sigma = \frac{2\sigma}{r} \quad (23.42)$$



Рис. 23.15. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Следующая ситуация происходит при переходе от двухфазной системы к трехфазной – возникают эффекты, называемые смачиванием. Общность этих эффектов заключается в том, что три фазы могут встретиться вдоль определенной линии (линии трехфазного контакта). Линия важна тем, что, в силу наличия натяжений у границ раздела фаз, углы между поверхностями определены. Так, смачивание – равновесный краевой угол, определяется уравнением Дюпре-Юнга.



Рис. 23.16. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Еще одно важное следствие – изменение давления пара над искривленной поверхностью. Допустим, есть капля жидкости в паре (двухфазная однокомпонентная система). Если давление повышено, то повышается и химический потенциал жидкости. Следовательно, и в паре химический потенциал должен повыситься, а для этого некоторому количеству жидкости нужно испариться. Получается, что в равновесии с искривленной поверхностью равновесное давление пара не такое, как в равновесии с плоской поверхностью. Закон Томсона (Кельвина).

$$p(r) = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \quad (23.43)$$



Рис. 23.17. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Третья группа эффектов – эффекты, связанные с капиллярным поднятием. Т. к. с одной стороны стекла есть определенный угол смачивания, то возникает искривленная поверхность, давление под мениском ниже, чем сверху. Жидкость начинает течь и подниматься в капилляре.

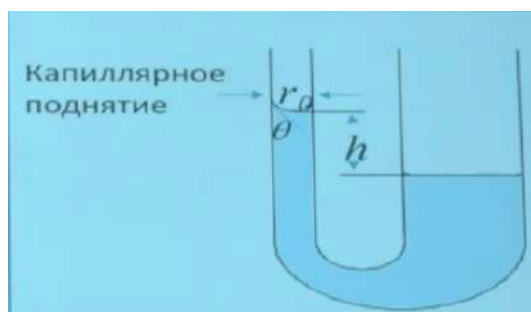


Рис. 23.18. Графическое изображение рассматриваемого случая.

Гравитационная деформация лежащей капли:

1. Маленькая капля – столп жидкости, по которому есть градиент давления. Гидростатическое давление внизу больше, чем в районе вершины.

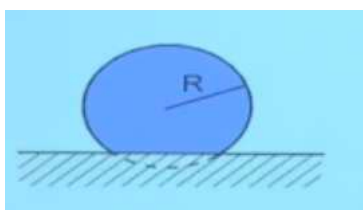


Рис. 23.19. Маленькая капля.

Представим, что капля настолько мала, что разница в давлениях намного меньше, чем скачок давления, вызванный наличием кривизны. Это приводит к тому, что капля почти не отличается формой от сферического сегмента.

$$\frac{2\sigma}{R} \gg R\Delta\rho g \quad (23.44)$$

$$R_2 \ll a^2 \equiv \frac{\sigma}{\Delta\rho g} \quad (23.45)$$

$$r_1 = r_2 = R \quad (23.46)$$

2. Если капля становится больше, и ее размер сопоставим с капиллярной постоянной, то происходит гравитационная деформация. Капля становится телом вращения сложной формы.

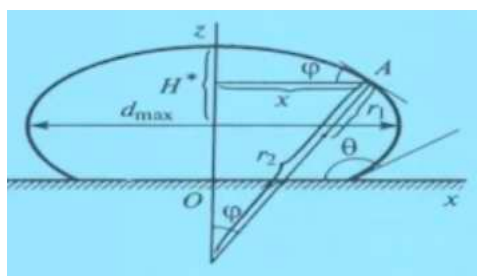


Рис. 23.20. Капля среднего размера.

$$\frac{2\sigma}{r_0} + \rho gh = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (23.47)$$

$$r_1 = \frac{[1+(dz/dx)^2]^{1/2}}{d^2z/dx^2}, \quad r_2 = x \frac{[1+(dz/dx)^2]^{1/2}}{dz/dx} \quad (23.48)$$

3. Добавим жидкость и превратим каплю в лужу, довольно быстро она станет плоской. При этом угол смачивания не меняется.

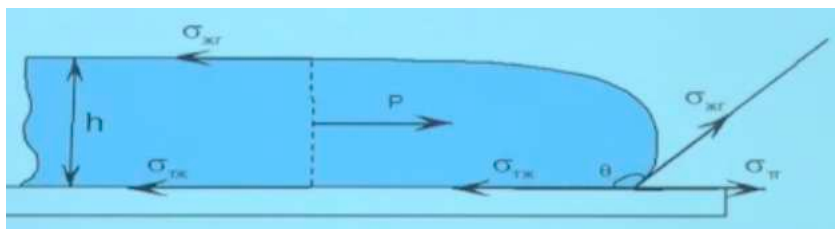


Рис. 23.21. Лужа.

Как найти толщину лужи:

$$p = \frac{1}{2} \rho g h^2 \quad (23.49)$$

$$h = 2a * \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (23.50)$$

Влияние микрогетерогенности и шероховатости поверхности на смачивание

Коэффициент шероховатости:

$$K = \frac{S_{ш}}{S_0} > 1 \quad (23.51)$$

$$2\pi r K (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) dr = 2\pi r \sigma_{жг} \cos \theta dr \quad (23.52)$$

$$\cos \theta_{ш} = K \cos \theta \quad (23.53)$$



Рис. 23.22. Влияние эффекта шероховатости.

Уравнение Ребиндера-Кассье:

$$\cos \theta_H = \varphi \cos \theta_A + (1 - \varphi) \cos \theta_B \quad (23.54)$$

Супергидрофобность

Примеры проявления супергидрофобности: листья лотоса, оперение водоплавающих птиц.

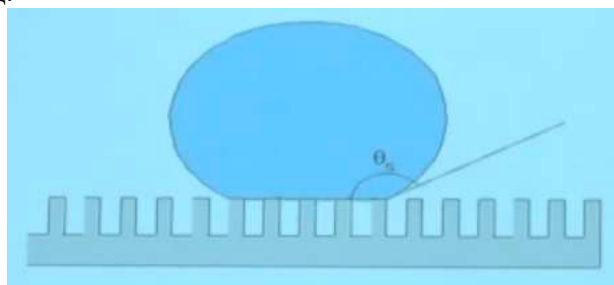


Рис. 23.23. Супергидрофобность или «Конфигурация факира».

$$\cos \theta_s = -\varphi(1 - \varphi) \cos \theta, \quad (23.55)$$

φ – пористость, θ – угол смачивания гладкой поверхности.

Лекция 24. Коллоидные системы в природе и технике. Часть 2

Измерение поверхностной энергии твердых тел. Анизотропия

Можно ли говорить о силе поверхностного натяжения в случае твердых тел? Для твердых тел процесс образования новой поверхности термодинамически необратим, т. к. при разрушении твердого тела атомы на поверхности смещаются и происходит его деформация. На это уходит значительная доля энергии.

Вблизи точки плавления атомы более подвижны, поэтому для пластичных металлов используют метод нулевой ползучести.

Рассмотрим следующий эксперимент: возьмем листочки медной фольги одинаковой длины, термостатируем их в защитной атмосфере под разной нагрузкой (грузиками разного веса), поднимая температуру до 0.9-0.93 от температуры плавления. Термостатирование будем проводить 2-3 недели.

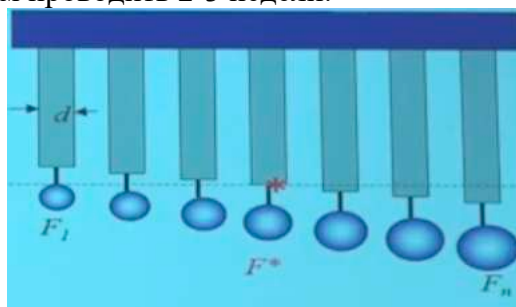


Рис. 24.1. Метод нулевой ползучести.

$$\sigma = \frac{F^*}{d} \quad (24.1)$$

В результате под действием ряда грузов происходит удлинение фольги, но если вес груза меньше какого-то значения ($F < F^*$), то длина фольги начинает уменьшаться (фольга тянет груз вверх). Тонкие полоски металла термостатируют при T немного ниже $T_{\text{плавления}}$. Точке * отвечает равенство нагрузки силам поверхностного натяжения. Сейчас этот эксперимент проводится другим способом (рис. 24.2).

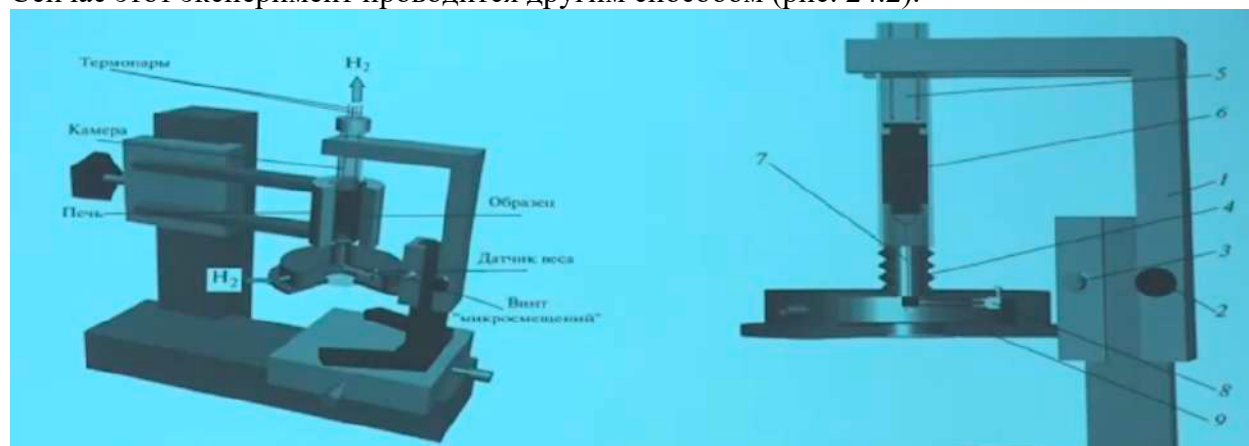


Рис. 24.2. Прибор, используемый в методе нулевой ползучести.

Деформация по механизму Набарро-Херринга.

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\eta} \sigma' \quad (24.2)$$

$$\eta = B \frac{kT}{D\Omega} V^{2/3}, \quad (24.3)$$

D – коэффициент диффузии, V – средний объем зерна, Ω – атомный объем.

Анизотропия поверхностной энергии в твердых телах: рассмотрим монокристалл меди с гранецентрированной кубической решеткой. Разные грани этого монокристалла должны иметь разную поверхностную энергию.

$$\sigma_{\text{ТГ}} \Omega_{\text{М}} = \frac{Z_s}{Z} \Delta H_{\text{исп}} \rightarrow \sigma_{\text{ТГ}} = \frac{C_1 \Delta H_{\text{исп}}}{V_m^{2/3}} \quad (24.4)$$



Рис. 24.3. ГЦК решетка.

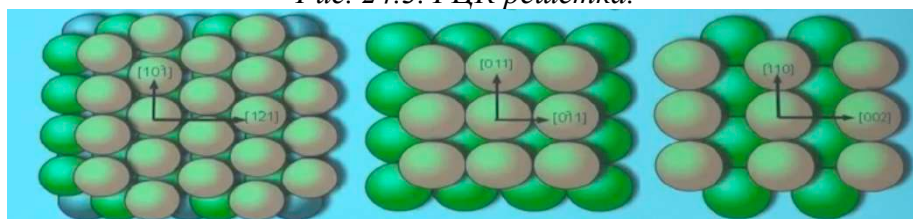


Рис. 24.4. Три поверхности монокристалла: желтый цвет – первый слой, зеленый цвет – второй слой и т. д.

	111	100	110
Z_s	3	4	5+1
$\frac{\Omega_M}{R^2}$	$2\sqrt{3}$	4	$\frac{4}{\sqrt{2}}$
$C_q r^2$	$\sqrt{3}2$	1	$\frac{3}{\sqrt{8}}$

Реконструкция поверхности – процесс, через который атомы на поверхности кристалла предполагают структуру, отличную от основной части.

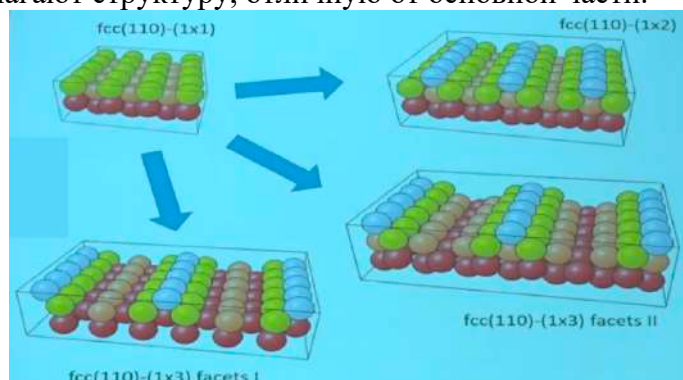


Рис. 24.5. Реконструкция поверхности: ГЦК 110.

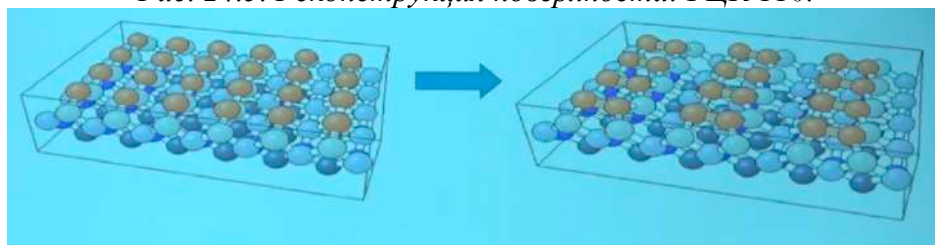


Рис. 24.6. Реконструкция поверхности: Si 100.

Для того, чтобы добраться до поверхностной энергии граней в монокристалле, можно использовать эффект для кристаллов, аналогичный уравнению Лапласа.

Равновесная форма монокристалла

Когда поверхностная энергия не зависит от ориентации поверхности, минимальная форма (форма, соответствующая при постоянном объеме минимальной поверхности энергии), – это сфера. Если же зависимость есть, то что тогда будет равновесной формой?

Соотношение Кюри-Вульфа: если есть некий кристалл, имеющий равновесную огранку (форму, соответствующую минимуму поверхностной энергии для этого кристалла), то для всех представленных в огранке граней справедливо соотношение:

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \text{const} \quad (24.5)$$

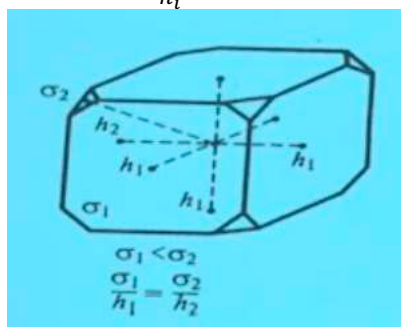


Рис. 24.7. Кристалл с равновесной огранкой.

Повышение химического потенциала i -ой грани:

$$\Delta\mu' = \frac{2\sigma}{r} V_m \leftrightarrow \Delta\mu = \frac{2\sigma_i V_m}{h_i} \rightarrow \frac{\sigma_i}{h_i} = \text{const} \leftarrow \delta F_s = \delta \sum_i \sigma_i S_i = 0, \quad (24.6)$$

h_i – расстояние i -ой грани от центра кристалла.

На рис. 24.8. изображен следующий эксперимент: медь напылили в вакууме на сапфировую подложку. Медную пленку нагрели до температуры плавления меди, она распалась на отдельные капельки. Затем температуру опустили до 0.9 от температуры плавления и термостатировали капельки при этой температуре (дождались того, чтобы форма кристалликов приблизилась к равновесной).

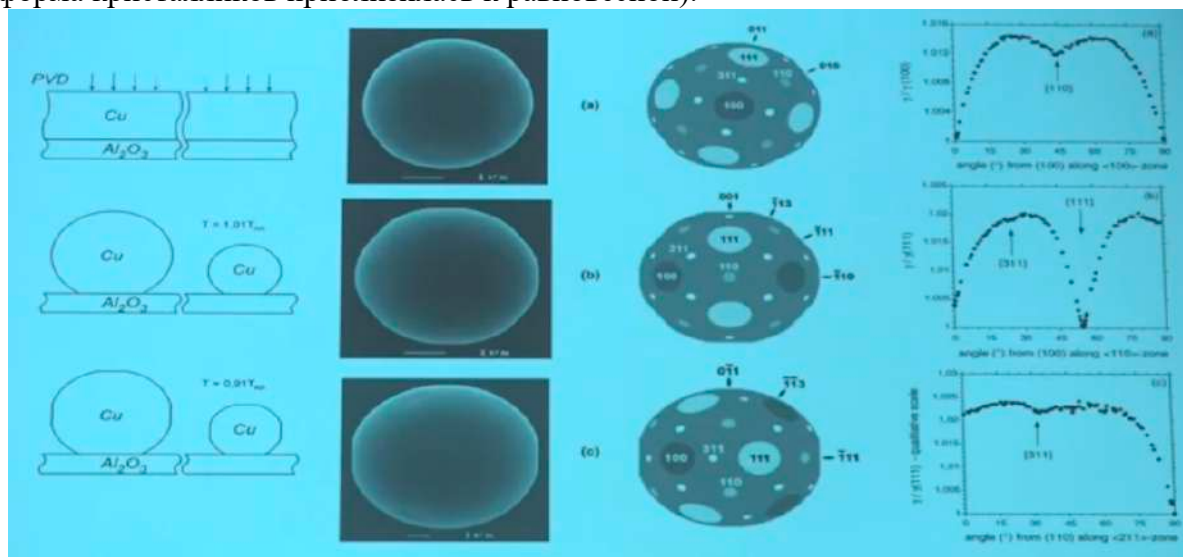


Рис. 24.8. σ_{TT} – анизотропия, эксперимент.

Эксперимент подтвердил, что реконструкция поверхности меди приводит к тому, что разница в разорванных связях нивелируется.

Моделирование растекания методом молекулярной динамики

- Система: $\frac{Pb_{ж}}{Cu_{ТВ}}$, температура: $327^{\circ}\text{C}(T_{пл}(Pb))$.

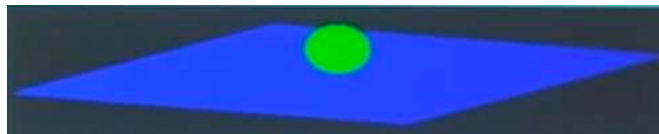


Рис. 24.9. Начальная конфигурация: сфера расплава на плоской гладкой поверхности с разной ориентацией подложки.

- Подложка Cu:

Ориентация подложки Cu: (100), (110), (111). Размер подложки: $\sim 100 \times 100$ нм, толщина 0,7 нм (4 слоя атомов), ~ 500 -800 тыс. атомов. Периодические граничные условия в плоскости XY. Нижний слой атомов Cu фиксирован.

- Капля Pb:

Сфера диаметром 16 нм, 72484 атома ($\sim 4\%$ атомов на поверхности).

- Потенциал: EAM

Программный пакет: LAMMPS

Суперкомпьютер СКИФ-МГУ.

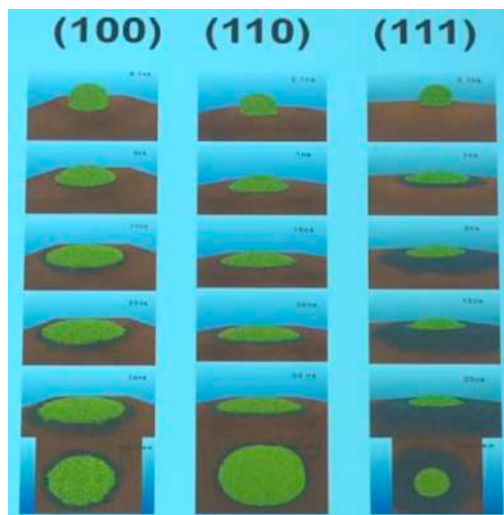


Рис. 24.10. Покадровые результаты растекания методом молекулярной динамики.

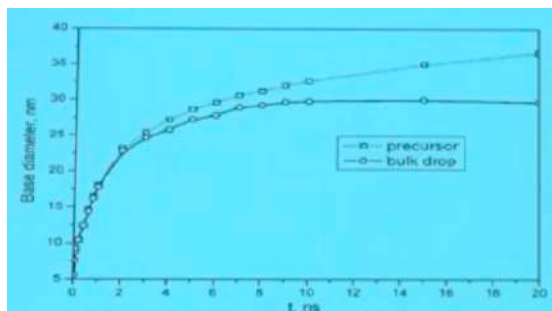


Рис. 24.11. Зависимость диаметра основания капли от времени $\frac{Pb}{Cu}$ (100).

После 20 нс:

$$\theta(110) = 27^\circ, \quad \theta(100) = 24^\circ, \quad \theta(111) = 29^\circ$$

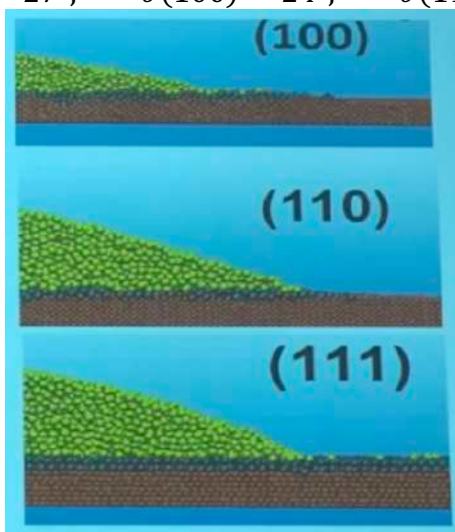


Рис. 24.12. Растекание и равновесные краевые углы.

Анизотропия смачивания:

	$Pb - Cu/Cu$, эксп, 450°C	$Pb - Cu$, МД 377°C	$Cu - Si/Si$, 1100°C
Поликристалл	$32 \pm 2^\circ$	----	$19^\circ \pm 2$
111	----	29°	$22^\circ \pm 2$
100	$36 \pm 3^\circ$	24°	$19^\circ \pm 3$
110	$32 \pm 4^\circ$	27°	----

- Смачивание при растворении;
- Рельеф;
- Избирательная адсорбция примеси.

Адсорбция — самопроизвольное концентрирование вещества (адсорбата) на поверхности раздела фаз. Как равновесная величина — это избыток вещества на границе фаз.



Рис. 24.13. Адсорбция из газа или жидкости на твердой поверхности (а) из раствора на границе раздела газ/жидкость или жидкость/жидкость.

$$\Gamma_i = \frac{N_i - N_i' - N_i''}{s}, \quad (24.7)$$

c_s и c – концентрации адсорбата в поверхностном слое и в объеме, Γ – удельная адсорбция, s – площадь поверхности, δ – толщина слоя.

$$\Gamma = \frac{\text{"избыток вещества"}}{s} = \frac{(c_s - c)\delta s}{s} = (c_s - c)\delta \quad (24.8)$$

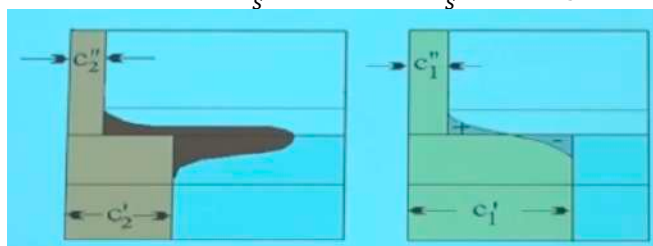


Рис. 24.14. Двухфазная двухкомпонентная система.

$$\Gamma_2 = \int_{-\delta}^0 (c_2(z) - c_2') dz + \int_0^{\delta} (c_2(z) - c_2'') dz \quad (24.9)$$

Поверхностно-активные и инактивные вещества

Дифференцируя важнейшие термодинамические соотношения для поверхностных избытков, в которые входит абсорбция, мы получаем уравнение, связывающее поверхностную энергию границ раздела фаз и абсорбцию:

$$d\sigma = -\eta dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i \xrightarrow[T=const]{\Gamma_1=0} d\sigma = -\sum_{i=2}^n \Gamma_i d\mu_i \quad (24.10)$$

$$d\mu = RT d \ln(ac) \quad (24.11)$$

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (24.12)$$

$$-\frac{d\sigma}{dc} = RT\delta \frac{c^{(s)} - c}{c} \quad (24.13)$$

Поверхностная активность:

$$G = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right) \rightarrow RT\delta \frac{c^{(s)}}{c} \text{ (ПАВ)} \quad (24.14)$$

$$\rightarrow RT\delta \text{ (ПИВ)}$$

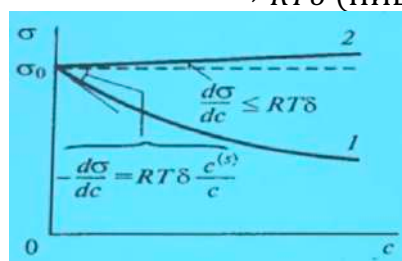


Рис. 24.15. График зависимости поверхностного натяжения от концентрации. Изотермы поверхностного натяжения для поверхностно-активных (1) и инактивных (2) веществ.

Поверхностная активность растворителя:

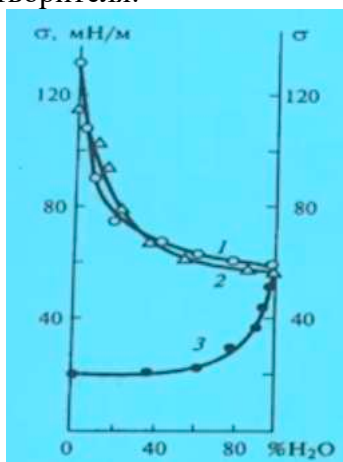


Рис. 24.16. Изотермы поверхностного натяжения при изменении содержания воды от 0 до 100%: 1: $\text{AgTI}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, 2: $\text{AgNH}_4(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, 3: $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$.

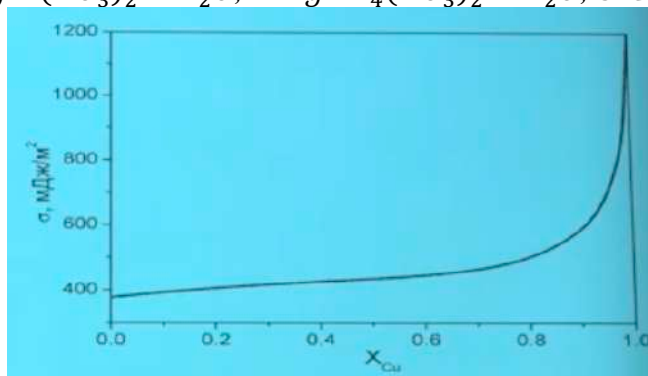


Рис. 24.17. Поверхностное натяжение в системе Cu-Pb при 1100°C (рассчитано в приближении регулярных растворов).

Адсорбция растворимых ПАВ

Общие закономерности влияния структуры молекул на поверхностную активность веществ изучались довольно давно. Эмпирически Б. Шишковским (1908-1909) на карбоновых кислотах было получено, следующее уравнение:

$$\sigma_0 - \sigma = b \ln(Ac + 1), \quad (24.15)$$

где b – константа для гомологического ряда $\frac{A_{n+1}}{A_n} \sim 3 - 3,5$ (правило Дюкло/Траубе).

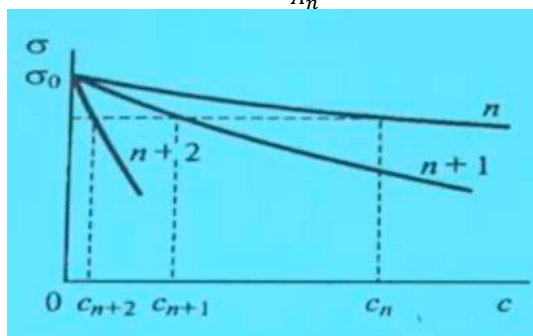


Рис. 24.18. Выполнение правила Дюкло-Траубе в гомологическом ряду.

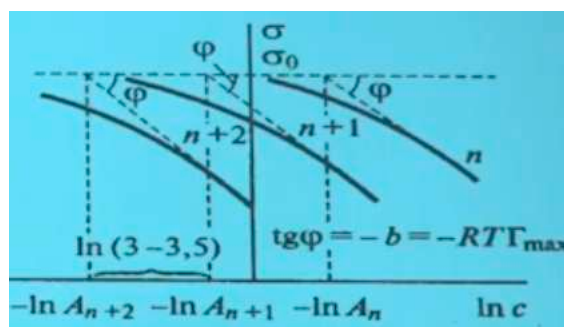


Рис. 24.19. Изотермы поверхностного натяжения в координатах $\sigma - \ln(c)$ для трех ПАВ в гомологическом ряду.



Рис. 24.20. Адсорбция на границе раздела твердое тело-жидкость: а – хорошо адсорбирует ПАВ из полярной среды, б – хорошо адсорбирует ПАВ из неполярной среды, в – при хемосорбции (адсорбции за счет образования химических связей с поверхностью) правило Ребиндера не соблюдается. Однако при высоких концентрациях ПАВ образуется второй слой (аналогично случаю а) в соответствии с правилом Ребиндера.

Соблюдается правило уравнивания полярностей Ребиндера. При достаточной концентрации ПАВ в растворе образуются плотные адсорбционные слои, которые меняют свойства поверхностей.

Классификация ПАВ

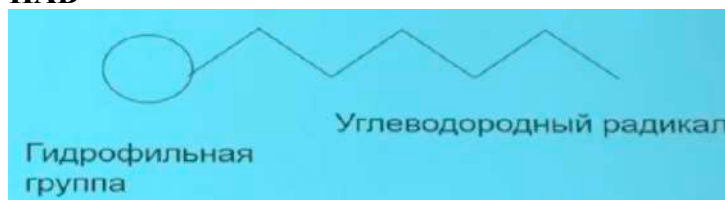


Рис. 24.21. Общая структура ПАВ.

- По физико-химическому воздействию на дисперсную систему;
 - Смачиватели;
 - Диспергаторы;
 - Стабилизаторы;
 - Детергенты.
- По химическому строению;
 - Органические дифильные молекулы;

- i. Анионные;
 - ii. Катионные;
 - iii. Амфолитные;
 - iv. Неионогенные.
- Неорганические вещества
 - i. Легкоплавкие металлы → тугоплавкие;
 - ii. Вода → соли.

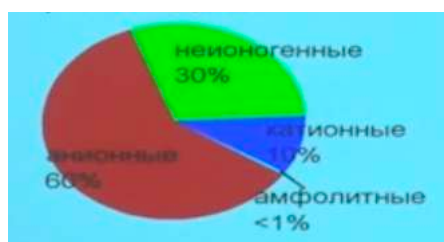


Рис. 24.22. Производство ПАВ.

Анионные ПАВ



1. Соли карбоновых кислот (мыла):

$R = C_8 - C_{20}$; $X = COO^-$; Me^+ (твердые мыла); $Me^+ = K^+$ (жидкие мыла) или NH_4^+ .

2. Алкиларилсульфонаты:

$R = C_{10} - C_{15}C_6H_5$; $X = SO_3^-$; 70% анионных ПАВ

3. Алкилсульфаты:

$R = C_{10} - C_{18}$; $X = OSO_3^-$

4. Алкилсульфонаты:

$X = SO_3^-$

5. Фосфолипиды.

+ алкил фосфаты, тиосульфаты.

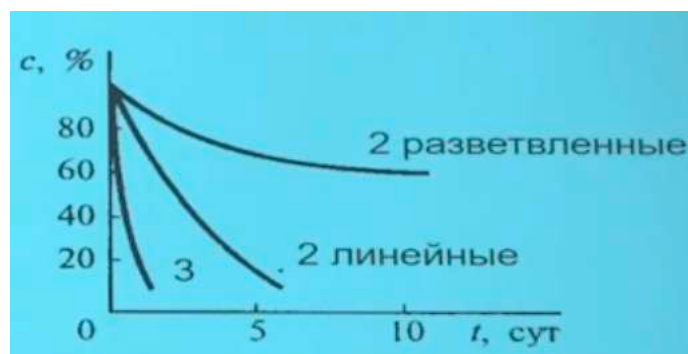
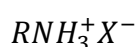


Рис. 24.23. Биодegradация ПАВ.

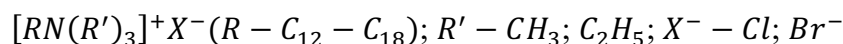
Катионные ПАВ



1. Жирные амины:



2. Четвертичные аммониевые основания:



3. Соли пиридиновых оснований

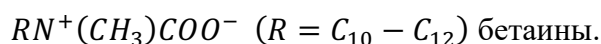
Применение: ингибиторы коррозии бактерицидные, дезинфицирующие фунгицидные средства.

Амфолитные ПАФ

1. Алкиламиноокислоты:

При $pH < 4$ образуется катион $RNH_2^+ CH_2COOH$, при $pH 9 - 12$ образуется анион $RNH - CH_2COO^-$, при $pH 4 - 9$: $RNH - CH_2COOH$.

2. Цвиттерионные ПАВ:



3. Белки и аминокислоты.

В настоящее время популярность обретают неионогенные ПАФ – они менее токсичны.

Электрокинетические явления и двойной электрический слой

1808 г. – тогда мощные источники постоянного тока только появились, наблюдалось бурное развитие химии, связанной с электролизом. Первая задача, которая встает при проведении экспериментов по электролизу, – это разделение катодных и анодных продуктов. Рейсс не был исключением, используя две трубки, воткнутые в кусок влажной глины, он увидел, что частички глины движутся в электрическом поле с постоянной скоростью и по сути открыл электрофорез.

Высокоразвитая поверхность раздела фаз в дисперсных системах приводит к тому, что дисперсные системы обладают своеобразными электрическими свойствами.

Электроосмос – перенос жидкости через пористую диафрагму под действием приложенного электрического напряжения.

Электрофорез – движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле.

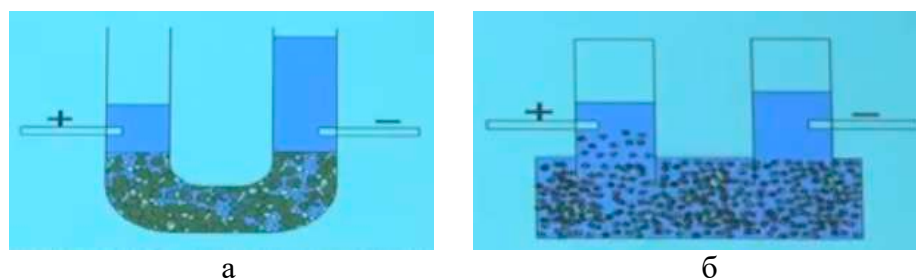


Рис. 24.24. Электроосмос (а) и электрофорез (б).

Обратные явления – возникновение электрического поля в результате перемещения дисперсионной среды (потенциал течения) или дисперсной фазы (потенциал седиментации).

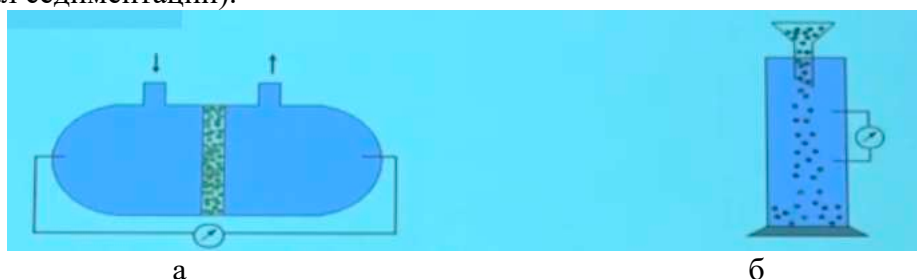


Рис. 24.25. Потенциал течения (Квинке, 1859) – а, потенциал седиментации (Дорн, 1880) – б.

Явления, демонстрирующие связь между электрическими процессами и относительным перемещением дисперсной фазы и дисперсионной среды, называются электрокинетическими.

Возникновение электрокинетических явлений связано с пространственным разделением зарядов вблизи поверхности раздела фаз. При контакте раствора электролита с твердым телом на его поверхности возникает избыток ионов какого-то знака (потенциалопределяющие ионы – 1), а в растворе вблизи поверхности образуется избыток ионов противоположного знака (противоионы – 2). Вблизи поверхности в растворе меньше ионов одного знака с потенциалопределяющими ионами, это коионы (3).

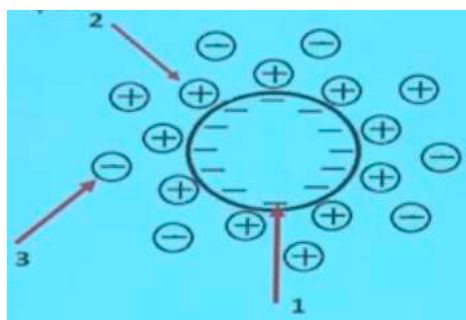


Рис. 24.26. Графическое изображение рассматриваемой реакции.

Причины заряжения поверхности:

- Достройка кристаллической решетки;
- Избирательная адсорбция ионов из раствора;

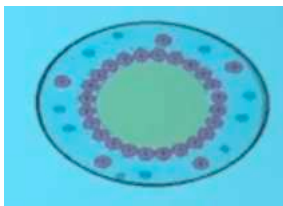


Рис. 24.27. Адсорбция под действием химических сил на незаряженной поверхности ионов, не входящих в состав решетки твердого тела.

- Диссоциация поверхностных групп;
- Переход иона из одной фазы в другую при установлении электрохимического равновесия.

Модели ДЭС

Первая модель двойного электрического слоя (ДЭС) была представлена Гельмгольцем. ДЭС состоит из двух слоев зарядов противоположных знаков с равномерным распределением зарядов, т. е. он рассматривается как плоский конденсатор. В этом случае падение потенциала φ происходит линейно. Однако теория Гельмгольца не могла объяснить влияние концентрации электролитов в растворе на электрокинетические явления.

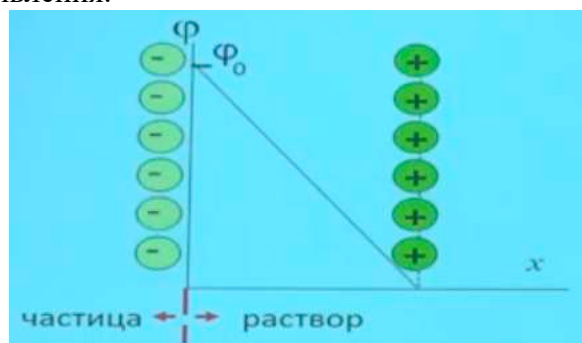


Рис. 24.28. Модель Гельмгольца: φ_0 – электростатический потенциал поверхности, x – расстояние от поверхности.

Теория Гуи-Чепмена учитывает не только электростатическое взаимодействие, но и тепловое движение ионов.

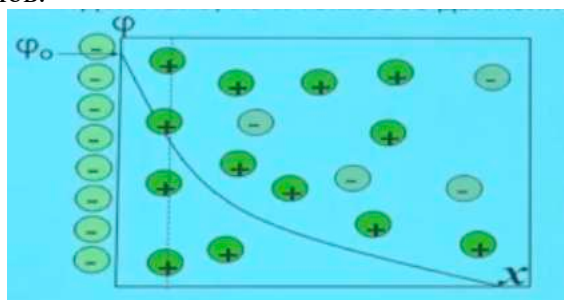


Рис. 24.29. Модель Гуи-Чепмена.

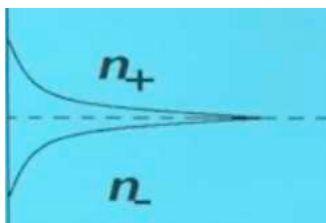


Рис. 24.30. Изменение концентрации противоионов и коионов.

Лиофильные дисперсные системы

Образование дисперсной системы выгодно с точки зрения энтропии. Изменение свободной энергии системы:

$$\Delta F = \sigma \Delta s - T \Delta S, \quad (24.16)$$

$\sigma \Delta s$ – рост поверхности, $T \Delta S$ – рост энтропии, N_1 – моль частиц, N_2 – моль молекул растворителя, N_1 – число частиц.

$$\Delta F = (4\pi r^2 \sigma - \beta kT) N_1 = (\alpha d^2 \sigma - \beta kT) N_1, \quad (24.17)$$

α – коэффициент формы, $(4\pi r^2 \sigma - \beta kT) N_1$ – для сферических частиц, $(\alpha d^2 \sigma - \beta kT) N_1$ – в общем случае.

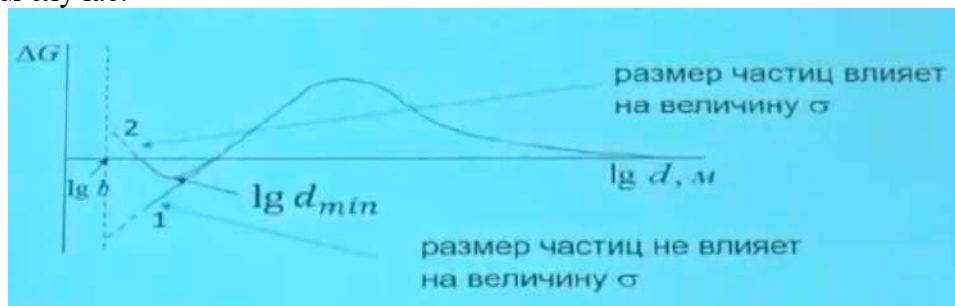


Рис. 24.31. Зависимость от изменения свободной энергии от размера частиц.

Мицеллообразование в растворах ПАВ

Мицеллы – агрегаты поверхностно активного вещества.



Рис. 24.32. Мицеллообразующие ПАВ.

Число агрегации: $m = 20/100$. Условие самопроизвольного образования и устойчивости мицеллярной фазы: $\sigma < \sigma_c$.

$$\left\{ \begin{array}{l} X: -OSO_3^-, \quad -C_6H_6SO_3^-, \quad -COO^-, \quad \text{крупная неионогенная} \\ R: C_{12} - C_{20} \end{array} \right.$$

Радиус сферической мицеллы ~ длина молекулы ПАВ. Молекулярная растворимость: $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л для ионогенных, для неионогенных – на порядок ниже.

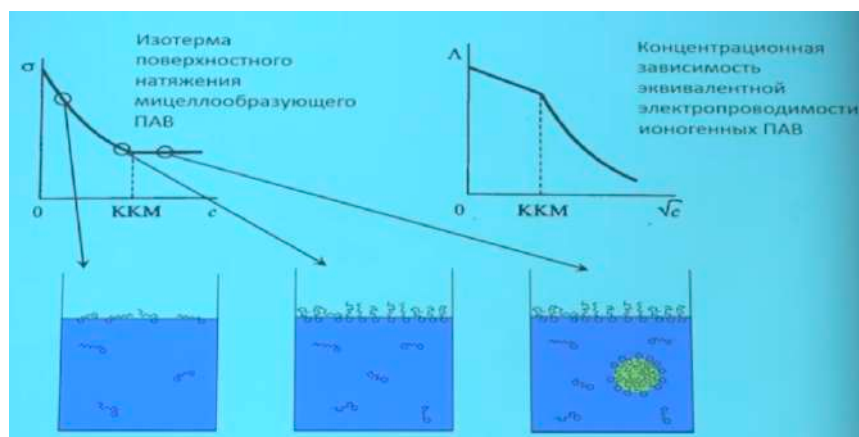


Рис. 24.33. Процесс: критическая концентрация мицеллообразования.



Рис. 24.34. Термодинамическое равновесие различных состояний системы.
Добавляя ПАВ раствор можно формировать различные объекты:

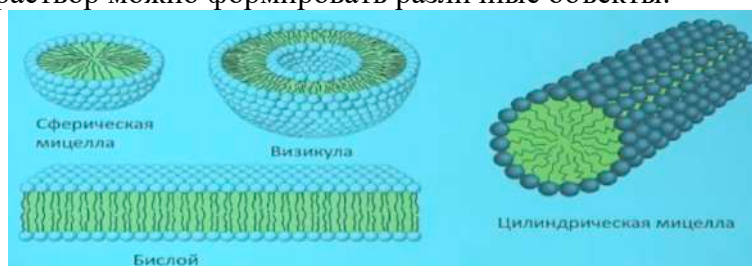


Рис. 24.35. Мицеллы.

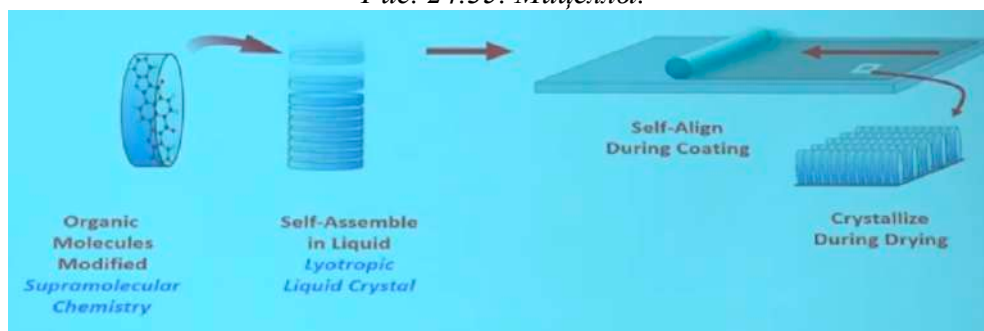


Рис. 24.36. Технология формирования тонких кристаллических пленок.

Устойчивость лиофобных дисперсных систем

$$\Delta F_s = \Delta(\sigma s) < 0 \quad (23.18)$$

На рис. 24.37. изменение величины ΔF_s достигается в основном за счет частичного насыщения некомпенсированных на поверхности частиц молекулярных сил.



Рис. 24.37. Первый путь разрушения лиофобных систем.

На рис. 24.38 изменение величины ΔF_s обусловлено уменьшением площади поверхности раздела фаз при неизменном значении σ .

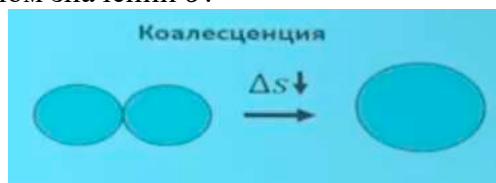


Рис. 24.38. Второй путь разрушения лиофобных систем.

Расклинивающее давление, теория ДЛФО

Рассмотрим поверхность одной частицы, поверхность другой частицы и жидкую прослойку между ними.

$$\text{При } h \gg 2\delta \quad F_{\text{пл}} = 2\sigma_{12}, \quad (23.19)$$

$F_{\text{пл}}$ – свободная поверхностная энергия пленки.

$$\text{При } h < 2\delta \quad F_{\text{пл}} = 2\sigma_{12} + \Delta F_{\text{пл}} \quad (23.20)$$

Величина $\Delta F_{\text{пл}}$ может быть $>$ или < 0 .

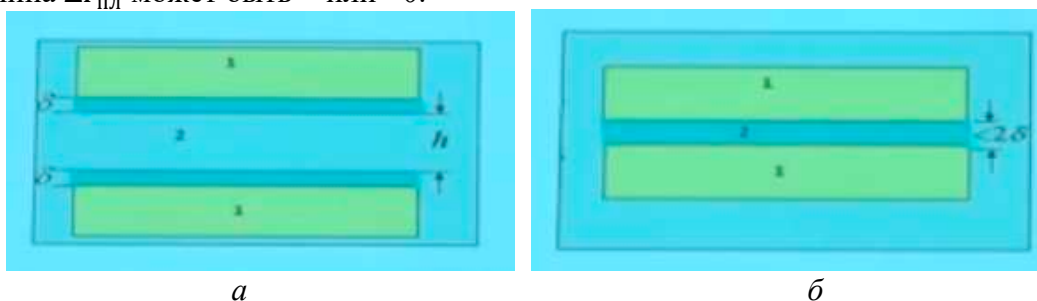


Рис. 24.39. Двусторонняя симметричная пленка между объемами макрофаз I, разделенными прослойкой дисперсионной среды: $h \gg 2\delta$ (а), $h < 2\delta$ (б).

Плотность избытка свободной энергии в прослойке толщиной $< 2\delta$:

$$\Pi(h) = - \frac{d\Delta F_{\text{пл}}(h)}{dh} \quad (23.21)$$

$$\Pi(h) = \Pi_m(h) + \Pi_e(h) + \Pi_s(h) + \Pi_a(h) + \Pi_c(h) \dots \quad (23.22)$$

Молекулярная составляющая расклинивающего давления $\Pi_m(h)$:

$$\Pi(h) = - \frac{A^*}{6\pi h^3} \quad (23.23)$$

Электростатическая составляющая расклинивающего давления $\Pi_{el}(h)$:

$$\Pi_{el}(h) = 64n_0 kT \gamma^2 e^{-\kappa h} \quad (23.24)$$

$$th \left(\frac{ze\phi_0}{4kT} \right) \equiv \gamma \quad (23.25)$$

$$\Pi = 64n_0 kT \gamma^2 e^{-\kappa h} - \frac{A^*}{6\pi h^3} \quad (23.26)$$

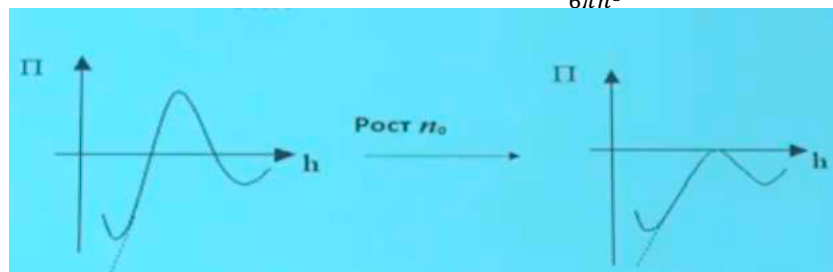


Рис. 24.40. Зависимость расклинивающего давления от толщины пленки при разных концентрациях электролита.

Эксперимент: соотношения коагулирующей способности 1-,2- и 3-валентных ионов:

$$\frac{1}{c_1} : \frac{1}{c_2} : \frac{1}{c_3} = 1:64:700 \quad (23.27)$$

Правило Шульце-Гарди: критические концентрации коагулирующих ионов обратно пропорциональны шестой степени их зарядов.

Теория ДЛФО: для сильно заряженных частиц $\gamma \approx 1$:

$$h_c = K \frac{(\epsilon \epsilon_0)^2 (kT)^5 \gamma^4}{(A^*)^2 z^6 e^6} \rightarrow h_c \sim z^{-6} \quad (23.28)$$



Рис. 24.41. Зависимость энергий притяжения и отталкивания от расстояния между частицами твердой фазы.

На геохимическом барьере река-море (маргинальном фильтре) изменяются формы переноса веществ речного стока – значительная доля речной взвеси оседает. Однако механизмы изменения форм переноса веществ и факторы, влияющие на данный процесс малоизучены.

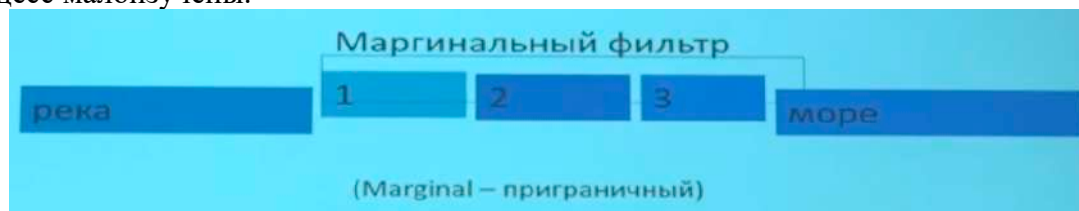


Рис. 24.42. Схема маргинального фильтра (МФ).

1. Гравитационная зона (осаждение песчано-алеврит. фракций);
2. Физико-химическая зона (флокуляция, коагуляция);
3. Биологическая зона (ассимиляция, трансформация раств. в-в).

Особенно мало информации о второй зоне МФ, где происходят физико-химические процессы – флокуляция и коагуляция.

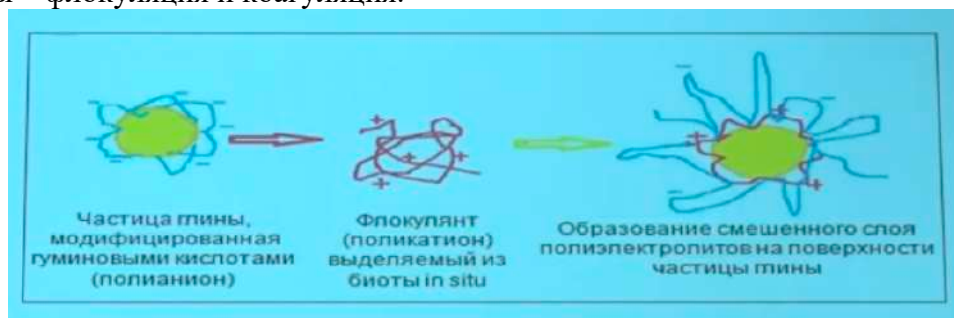


Рис. 24.43. Предполагаемый механизм флокуляционного взаимодействия глинистых частиц и органических веществ.

В присутствии флокулянтов (хитозан- модельный флокулянт) наблюдается резкое снижение стабильности модифицированных ГК суспензий по сравнению с немодифицированными минералами. ГК выполняют якорную функцию для связи с флокулянтом.

Физико-химическая механика

Влияние физико-химических условий на возникновение и механические свойства дисперсных структур и материалов:

- Деформация и разрушение твердых тел в присутствии жидких сред;
- Структурообразование в дисперсных системах как результат потери устойчивости.

Эффект Ребиндера – изменение механических свойств твердых тел в результате их обратимого физико-химического взаимодействия со средой, приводящего к понижению их поверхностной энергии.



Рис. 24.44. Пример эффекта Ребиндера.

Связь прочности с поверхностной энергией

Эффект объясняется с помощью фундаментального уравнения, полученного Гриффитсом. Когда начинается разрушение твердого тела, должна формироваться трещина, при начале разрушения образуется новая поверхность, а на это нужно затрачивать энергию(=работа). Если поверхностно активная фаза успевает покрывать образующуюся поверхность, то работа уменьшается (разрушение облегчается).

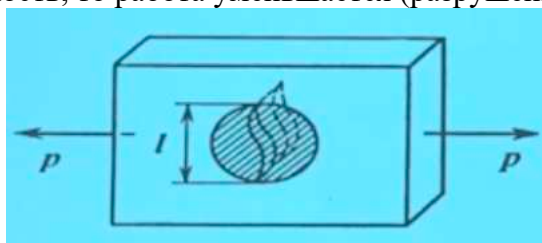


Рис. 24.45. Графическое выражение рассматриваемого случая.

Плотность упругой энергии:

$$W_{\text{упр}} = \frac{p^2}{2E} \quad (23.29)$$

Уменьшение упругой энергии при образовании трещины:

$$\Delta F_{\text{упр}} \approx -\frac{p^2 l^2}{2E} \quad (23.30)$$

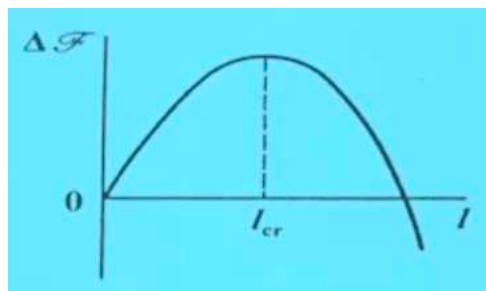


Рис. 24.46. Изменение свободной энергии. l_{cr} – критический размер трещины.

$$\Delta F \approx 2\sigma l - \frac{p^2 l^2}{2E} \quad (23.31)$$

Критический размер трещины:

$$l_c \approx \frac{\sigma E}{p^2} \quad (23.32)$$

Уравнение Гриффитса:

$$P_0 \approx \sqrt{\frac{\sigma E}{l}} \quad (23.33)$$

Учитывая $P_{\text{идеальная}} \approx \frac{\sigma}{b} \approx E \approx \sqrt{\frac{\sigma E}{b}}$,

$$\frac{P_0}{P_{\text{ид}}} = \sqrt{\frac{b}{l}} \quad (23.34)$$

$$\frac{P_{\text{монокр}}^0}{P_{\text{поликр}}^0} = \sqrt{\frac{\sigma_{\text{ТГ}}}{\sigma_{\text{ТГ}} - \frac{\sigma_{\text{ГЗ}}}{2}}} \quad (23.35)$$

Понижение прочности ионных кристаллов

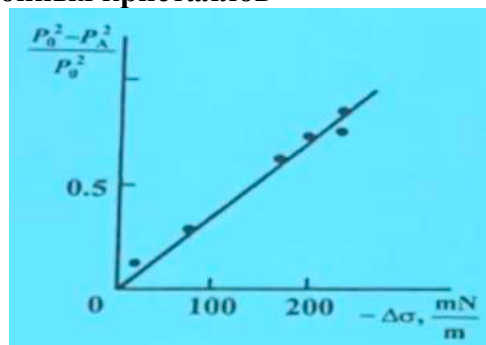


Рис. 24.47. Связь между понижением прочности и снижением поверхностной энергии гидроокиси магния в присутствии паров воды.

$$-\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = RT \int_0^{p'} \Gamma d \ln p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (23.36)$$

$$\frac{P_0^2 - P_A^2}{P_0^2} = -\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \quad (23.37)$$

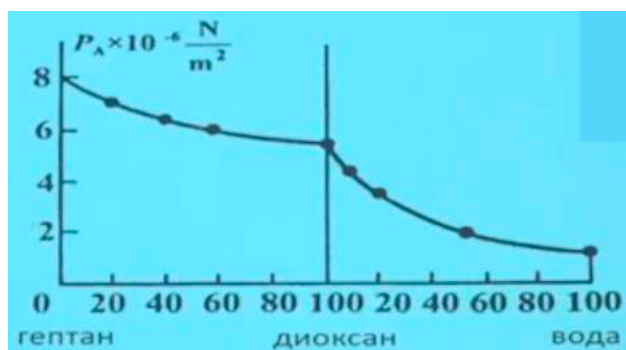


Рис. 24.48. Влияние полярности среды на прочность поликристаллов KCL.

$$\frac{d\sigma}{dc} = \left(\frac{2P_A\sigma_0}{P_0^2} \right) \frac{dP_A}{dc} \quad (23.38)$$

$$\Gamma = - \frac{2P_A\sigma_0}{RTP_0^2} \frac{dP_A}{dc} \quad (23.39)$$

Понижение прочности молекулярных кристаллов

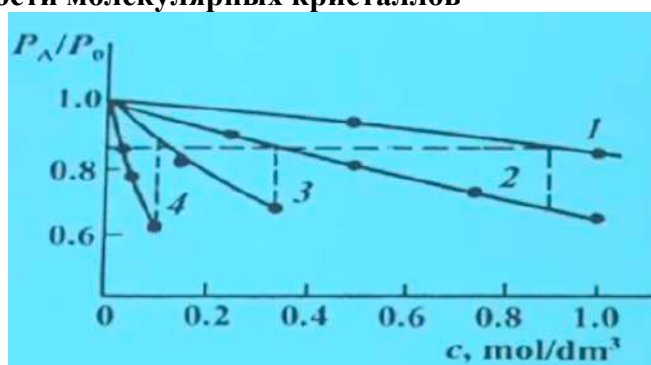


Рис. 24.48. Понижение прочности монокристаллов нафталина в присутствии водных растворов жирных кислот: C_2H_5COOH – 1, C_3H_7COOH – 2, C_4H_9COOH – 3, $C_5H_{11}COOH$.

Правило Дюкло-Траубе: одинаковое понижение прочности наблюдается для каждого последующего гомолога при концентрации в 3-3,5 раза меньшей.



ФИЗИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ