

# ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН

---

---

ДИЗАЙН  
МЕТАХИМИИ  
В НАУКЕ И  
РЕФЛЕКСИИ  
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ



**Chem.Lab.NCD**  
**Новосибирск 2009**

МАТЕРИАЛЫ

МЕЖДУНАРОДНОЙ АКАДЕМИИ

ЦЕНТРА НООСФЕРНОЙ ЗАЩИТЫ

И ежегодники "Химический Дизайн"

(1998-2009гг) смотри на сайтах:

<http://sak.boxmail.biz/>

<http://sgups.boom.ru/>

<http://kuto1.narod.ru/webd.htm>

<http://kristall.lan.krasu.ru/Science/journals.html>

<http://www.lib.rus.ec/author/25785?page=1>

**Международная Академия Наук  
International Academy of Sciences  
Центра Ноосферной Защиты  
Centre Noospheric of Defence  
Химическая Лаборатория  
Chemical Laboratory**

**Кафедра “ХИМИЯ”  
Сибирского Государственного университета  
путей сообщения**

# **ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН**

ДИЗАЙН  
МЕТАХИМИИ  
В НАУКЕ И  
РЕФЛЕКСИИ  
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ



**Chem.Lab.NCD  
Новосибирск 2009**

УДК533.72+539.107.2

ББК24.4 X01

Химический дизайн. ДИЗАЙН МЕТАХИМИИ В НАУКЕ

И РЕФЛЕКСИИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ.

Новосибирск: Изд.-во Chem.Lab.NCD, 2009. – 116С.

ISBN-0-8247-2497-6

Сборник посвящен рассмотрению проблем химического дизайна задач естествознания в рамках синтеза опыта науки и нанотехнологии.

К 105-летию со дня рождения проф.Васильева С.С.

Представлены работы сотрудников СГУПС и кафедры "Химия". Рассматриваются задачи метакимии, приводящие к конкретным решениям проблемных ситуаций в науке, химического дизайна как синтеза пропедевтики обучения. В соответствии с Уставом МАН ЦНЗ совместный выпуск подготовили: академик МАН ЦНЗ С.А.Кутолин, член-корр. МАН ЦНЗ Г.М.Писиченко.

Das Design von Methachemie in der Wissenschaft und Reflexion der Naturwissenschaft

Verlag.-in Chem. Lab. NCD, 2008. – 116s.

ISBN-0-8247-2497-6.

Die Sammlung ist der Betrachtung der Probleme des chemischen Designs der Aufgaben von Methachemie in der Naturwissenschaft und der Wissenschaft aufgefuehrt. Zum 105 -J. der Geburtstage von prof.Dr.habil.Vasiliev S.S. ist gewidmet. Es sind die Arbeiten der Mitarbeiter SGUPS und des Katheders "Chemie" die Ergebnisse der studentischen Konferenzen SGUPS vorgestellt.

Gemuess der Ordnung IAS of NCD den gemeinsamen Produktionsausstoss haben vorbereitet: Akademienmitglied, prof.Dr.habil. S.A.Kutolin, Korr.- Glied G.M.Pisichenko.

К 205634-141 Ohne Anzeige

003(063)-09

© Кутолин С.А.,Писиченко Г.М., 2009

## Inhalt

S.A.Kutolin	Metachemie wie die Kategorie des Zweckes in der Erscheinung des Lebens	7
A.V.Shuvaev	Das chemische Design wie die Computersform der Vorstellung der Information. Die Ordnung der Strukturen der Datenbasis nach den Merkmalen als und der Zahl der Atome und Der chemischen Verbindungen.	34
V.A.Polubojarov, I.A.Pauli, O.V.Andruschkova, A.A.Ghdanok	Den Einfluss der Maschinenbearbeitung auf die strukturellen Umwandlungen in den festen organischen Aciden	63
E.I.Nikitina	Das chemische Design der gipergenische Phosphatenserze von Kijskogo des Vorkommens (Jenisse - krjagh)	89
L.A.Fedorovskaja, A.M.Balaschov	Die Praxis des Designs der Intensivierung der Prozesse des Haltens der Aerosolverunreinigenden Partikeln mit Electrofiltren	104
Personalialia	Das Wort. Der Prof. Vasiliev S.S. ( Zum 105-J. Geburtstag)	111
Praesentationen	Die Berichte der Studenten, die in Internet nach den Materialien der Konferenz KSE bei dem Katheder "Chemie "SGUPS" veroeffentlicht sind, den Dezember, 2008J.	115

## СОДЕРЖАНИЕ

С.А.Кутюлин	Метахимия как категория цели в явлении жизни	7
А.В.Шуваев	Химический дизайн как компьютерная форма представления информации. Упорядочение структур базы данных по признакам типа и числа атомов и химических связей	34
В.А.Полубояров, И.А.Паули, О.В.Андрюшкова, А.А.Жданок	Влияние механической обработки на структурные превращения в твердых органических кислотах	63
Е.И.Никитина	Химический дизайн гипергенных фосфатных руд Кийского месторождения (Енисейский кряж)	89
Л.А.Федоровская, А.М.Балашов	Практика дизайна интенсификации процессов улавливания аэрозольных загрязняющих частиц электрофильтрами	104
Personalia	Слово. Проф. Васильев С.С. (К 105-летию со дня рождения)	111
Презентации	Доклады студентов, опубликованные в ИНТЕРНЕТЕ по материалам конференции КСЕ при кафедре "ХИМИЯ" СГУПС, декабрь, 2008г.	115

## **Метахимия как категория цели в явлении жизни**

**С.А.Кутолин,**

*профессор, доктор химических наук,*

*академик МАН ЦНЗ и РАТ.*

*Кафедра «Химия»*

*Сибирского Государственного университета*

*путей сообщения, Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ: Дизайн метахимии заключается в такой форме построения творческой модели, где принципы науки и фантазии являются синтезом виртуально - эвристического пространства описания физико - химических процессов и явлений, для осознания и понимания которых творческий энтузиазм есть триединство психологии, гносеологии и логики. Рассматривается инструмент метахимии в его физико - химическом описании для понимания категории цели и явления жизни.

Где проходит граница между мертвым и живым веществом (неорганической и биологической материей)? Старый вопрос. Но несмотря на то, что человечество на протяжении своего существования в качестве Homo Sapiens сталкивается с явлениями смерти, вскрывающими со всей очевидностью и убедительностью грань, отделяющую живое от мертвого, вопреки этой житейской очевидности, наука до сих пор не может указать то основное свойство, утрата которого превращает живое существо в труп, жизнь в смерть.

Первая рана, которую нанес витализму Велеровский синтез, не зажила и не видно, что может ее излечить. Те очевидные для глаза и, казалось бы, основные свойства живой материи, - как размножение, рост, развитие -, при ближайшем рассмотрении оказывается совсем не специфической принадлежностью живой природы, но могут быть найдены и в мертвой: автокатализ, разветвление химических цепей, нарастание электронно-ионной лавины (при разряде) - дают примеры размножения в мертвой природе; процессы кристаллизации, полимеризации, конденсации - дают примеры роста в этой природе; процессы старения золь и гелей (каучуков, резины, пластмасс), коррозии металлов - дают примеры развития старости и "смерти" мертвого вещества.

И в то же время отличие живого от мертвого столь непосредственно ощутимо, что невозможно это считать просто продуктом вульгарного сознания, от которого наука вправе отмахнуться, как от житейского предрассудка, хотя бы очень популярного или даже универсального.

Безусловно» очень соблазнительно найти такое свойство, которое было бы вполне и абсолютно специфично для живой материи, для жизни и, следовательно, полностью отсутствовало бы у мертвого вещества.

Не отказываясь от этой конечной цели, как от возможного, но не обязательного приза, ждущего нас у конца поставленной проблемы, не будем ставить себе подобной задачи в виде непосредственной цели, это не только проще, но и правильной по следующей причине: ведь если даже кто-либо



указал подобное свойство, то всегда остается опасность утратить решение задачи и вновь оказаться на прежнем месте вследствие открытия такого же свойства (пусть в весьма слабой степени) и у мертвой материи.

Вся история " виталистической проблемы" может служить здесь предостережением. Поэтому мы поставим вопрос иначе: какое из известиях свойств является, пусть не исключительной, но преимущественной особенностью живого вещества, жизни? Т.е. -какое свойство или категория более всего усиливается по мере перехода от мертвой материи к живой, по мере усовершенствования аппарата жизни?

Здесь можно дать определенный ответ - это категория цели. В понятие цели мы не будем вкладывать чего либо превышающего жизненно-установившийся объем этого явления. Цель - это задача, избираемая организмом прежде всякого сознательного действия и определяющая собой характер этих действий ( служащих для решения этой задачи),

Вся научная и житейская практика может служить аргументом в пользу нашей мысли: действительно, обсуждая или наблюдая за действиями живого существа, мы всегда, в явной или скрытой форме, ставим вопрос - "для чего?", то есть о цели этих действий, применительно же к мертвой материи мы ставим вопрос "почему, как? ", то есть о причинах явления.

Здесь - в целевой и причинной форме явлений, несомненно, лежит (скрыт) какой-то крупный рубеж между живой и мертвой природой. Фактически, несомненно, является ли это

просто традицией, привычкой или чем-то большим, что категория цели появляется всегда вместе с жизнью и умирает вместе с ней, заменяясь категорией причинности.

Не следует понимать так, что причинные формы в живой природе полностью вытесняются целевыми, но во всяком случае жизнь всегда приносит вместе с собой категорию цели, которая не только дополняет категорию причинности, но и, безусловно, замещает действие этой последней в большом слое явлений. Однако возникает вопрос - не является ли эта условная форма жизни лишь традиционным примышлением, остатком антропоморфизма в нашем восприятии жизни ; когда мы обсуждаем, например, поведение амебы - ее движения - , то мы говорим о том, что целью этих движений является поглощение пищи, но разве нельзя вполне аналогично сказать о растущем кристалле или полимеризующейся молекуле, что целью их действий является увеличение своих размеров?

Правда, известно, что рост кристалла в насыщенной среде есть термодинамически неизбежный, следовательно, обязательный процесс, нечто являющееся для кристалла как бы судьбой этим, очевидно, исключается целевая трактовка процесса, так как понятие цель обязательно предполагает некоторую свободу выбора; то есть возможность ставить ту или другую цель и идти по тому или другому пути,

Но законно ли говорить о цели действия амебы, как о чем-то имеющем этот альтернативный характер, не есть ли это просто проекция нашей личной психики и не правильной ли

говорить о предопределенности, фатальности ее поведения в том смысле, что, например, питание является для нее так же судьбой, как для кристалла, его рост?

Словом, о целевой категории можно сказать тоже что и о других предлагавшихся критериях жизни: она не безусловно специфична, мы не можем проследить ее присутствие до простейших проявлений жизни, равно как и не можем доказать ее отсутствие в сложных материальных процессах.

Но, как было сказано выше, мы не имеем целью найти вполне специфический признак жизни, но лишь выбрать наиболее специфический и характерный.

Этому же условию "категория цели", как будет показано выше, удовлетворяет. Однако, подобное условное разграничение живого и мертвого все же мало продвинет нас вперед, если мы не сможем найти физический эквивалент целевой категории и построить ее метрику,

Какую же величину, какой физический параметр мира избрать для характеристики "степени векториальности", "целевой напряженности" явления? Очевидно, этот параметр должен иметь вполне общий характер, чтобы быть применимым ко всем явлениям природы.

Это требование направляет нашу мысль в область энергетики, так как именно и только энергия является вполне общим и универсальным свойством природы от её первого и последнего звена.

Согласно термодинамике, полная или общая энергия системы  $U$  складывается из свободной энергии  $F$ , и связанной  $TS = \varepsilon$ :

$$U = F + \varepsilon = F + TS$$

На практике (в опыте) мы разумеется всегда имеем дело только с изменением этих видов энергии, то есть с величинами  $\Delta U$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta \varepsilon$ .

В термодинамике показывается, что все три функции, если рассматривать их для превращаемой системы, являются характеристическими, то есть имеют полный дифференциал и, следовательно, величина их изменения определяется только начальным и конечным состоянием системы, независимо от способа. перехода между этими состояниями. Внешний энергетический эффект этого перехода выражается в том, что внешний мир получает или отдает превращающейся системе некоторое количество тепла  $Q$  и работы  $A$ , которая (либо) совершается или силами превращаемой системы над внешним миром (положительная работа), или силами внешнего мира над превращаемой системой (отрицательная работа):

$$\Delta U = \Delta F + \Delta \varepsilon$$

$$\Delta U = A + Q$$

Первое: начало не накладывает никаких ограничений на соотношение между работой и теплом ( $A$  и  $Q$ ), кроме того, чтобы их алгебраическая сумма равнялась  $\Delta U$ , то есть была бы постоянна для данного процесса,

Второе начало путем введения принципа обратимости устанавливает нижние и верхние принципиальные границы величин  $A$  и  $Q$ , а именно: при изотермическом и обратимом проведении процесса величина внешней работы приобретает максимальное значение, равное изменению свободной энергии процесса  $A_{\text{обр.изотерм.}} = A_{\text{max}} = \Delta F$ , то есть вся свободная энергия переходит во внешнюю работу. Очевидно, что при этом выделяемое обратимое тепло становится минимальным и равным изменению связанной энергии:

$$Q_{\text{обр.изотерм.}} = Q_{\text{minim.}} = \Delta \varepsilon,$$

Таким образом, при действительно идеально-обратимом процессе всегда имеется возможность, затратив на систему максимальную обратимую работу,  $A_{\text{max}}$ , полученную внешним миром, вернуть систему и весь мир обратно из конечного состояния  $(\beta)$  в начальное  $(\alpha)$  так, что действительно будет восстановлена картина мира идеально и полностью тождественная с  $\alpha$ -состоянием. Очевидно, при этом из внешнего мира в систему перейдет и обратимое тепло,  $Q_{\text{minim.}}$ . Таким образом, в то время как система при самопроизвольно идущем процессе теряет свою свободную энергию,  $\Delta F$ , внешний мир частично или полностью аккумулирует (получает) эту свободную энергию в виде внешней работы

$$\Delta F = A_{\text{max}} \Leftrightarrow \Delta F$$

Иными словами, свободная энергия системы или тела при этом переходит в свободную энергию внешнего мира. Следовательно, если взять полное суммарное изменение

свободной энергии во всем мире, получающееся в результате процессов, протекающих в нашей системе и во внешнем мире, то это изменение будет

$$\Delta F = \Delta F - (\Delta F) = \Delta F - A$$

Так как при обратимом процессе  $A = A_{\max} = \Delta F$ , то в этом случае полное изменение свободной энергии мира или мировое изменение свободной энергии равно нулю  $\Delta F_{\text{обр.}} = 0$

Таким образом, при переходе от вполне необратимого процесса, когда свободная энергия полностью переходит в тепло, то есть равна нулю, и до вполне обратимого, когда эта энергия полностью переходит во внешнюю работу, то есть в свободную энергию внешнего мира, мировое (изменение) падение свободной энергии варьирует от  $\Delta F$  до 0.

Это результат важен и интересен тем, что он показывает, что характеристичность свободной энергии, независимость ее от пути превращения системы, является искусственным (хотя и очень удобным для термодинамики) свойством, получаемым за счет выведения внешнего мира вместе с экспериментатором из энергетического баланса.

Этот прием гениален по своей глубине и продуктивности, так как только благодаря ему мы получаем возможность оперировать со свободной энергией, как с характеристической функцией. то есть как с характерной константой процесса и системы, игнорируя те внешние и посторонние для них обязательства, которые при этом совершаются во внешнем мире.

Выключение наблюдателя (соответственно экспериментатора) из энергетического явления - вот чем по существу является этот прием.

Выключение наблюдателя (из физического опыта) из физической картины мира, принцип объективизации опыта должно несомненно считаться одним из величайших начал естествознания XIX-го века, позволившего создать причинные основы науки о природе. Можно было думать, что этот принцип останется бесспорным и непоколебимым устоем и будущего естествознания. Но оказалось не так. Развитие общей космической механики, через труды Пуанкаре, Минковского, Эйнштейна привело к релятивистской концепции - "принципу относительности", к механике не просто - "тело + сила", а - "тело + сила + наблюдатель".

Аналогичный этап был пройден и микро-атомной механикой, механикой атомов в лице "принципа неопределенности" Гейзенберга. Таким образом, отказ от искусственного отсечения (изоляции) физического явления от наблюдателя-экспериментатора, введение этого последнего в органический состав мира явления - такова генеральная тенденция современной науки; не холодный псевдообъективный (физический) мир старой науки, лишенной человека, как живого наблюдателя и участника физических процессов, а синтетическая живая природа в ее восприятии и отношении к ее главному участнику и созерцателю - человеку, к живой материи - вот каков девиз современного естествознания.

Применительно к учению об энергии (энергетике, термодинамике) сделать этот шаг включения наблюдателя-экспериментатора в энергетическую систему тем проще и естественней, что он по существу всегда, хотя и скрытно, присутствует в ней, и его только нужно вывести из-за кулис (термодинамических построений) на авансцену (энергетического явления). Действительно, выше было показано, что полное реальное мировое изменение свободной энергии, то есть то изменение, которое фактически происходит не в искусственно выделенной части природы, в так называемой "системе", а во всей природе в целом в результате происходящих в ней процессов  $\Delta F$ , складывается из разности двух величин - из изменения (падения) свободной энергии "системы", в результате процесса суммы тел,  $\Delta F$ , и реально подученной внешней работы,  $A$ , равной приросту свободной энергии внешнего мира, то есть всей природы за вычетом системы:

$$\Delta F = \Delta F - A = \Delta F - \Delta f$$

в то время, как  $\Delta F$  является характеристической функцией, не зависящей от пути процесса, то есть от способа экспериментирования и, следовательно, от воли экспериментатора, - величина  $A$  или  $\Delta f$ , наоборот, целиком зависит от этих условий.

Таким образом, оказывается, что если взять полное действительно фактически реальное мировое изменение свободной энергии, - а не ее изменение в пределах искусственно выделенной части природы, - "системы", - то эта величина



уже не будет характеристической функцией, автономной от пути эксперимента и экспериментатора, но не в меньшей степени будет зависеть от намерений экспериментатора, чем от начального и конечного состояния термодинамических тел, участвующих в процессе.

Эти роли распределяются так: экспериментатор говорит: "Хочу, (и по своему желанию) дам измениться свободной энергии мира, хочу, оставлю ее постоянной"; термодинамические тела возражают (отвечают): "Правильно, но все же ты не можешь изменить эту свободную энергию больше, чем на  $\Delta F$ , ты властен над величиной  $\Delta f$ , но не над  $\Delta F$ ".

Как, в виде чего, под каким псевдонимом экспериментатор вводится в энергетическую систему? Ответ определен - в виде и под флагом термодинамической машины.

Очевидно, что в естественной бесчеловеческой природе. в энергетической системе без экспериментатора, машины нет и не может быть (и не появится неоткуда). Что такое машина? - То нечто, принуждающее естественной текущий от  $\alpha$  к  $\beta$  стадии процесс протекать между заданной начальной и конечной стадиями по определенному вынужденному пути (между теми же стадиями).

Нужно твердо понять, что, так называемый, естественный путь явления, его путь в бесчеловеческой природе, которую мы обозначим символом N (Natura), N-природа, совершенно отличен от того принудительного пути, по которому он протекает в H-природе (от Homo); здесь то же различие, как между свободным (естественным) блужданием животных в

девственной природе ( N -природе) и их поведением в стаде под управлением человека ( Н -природа). Человек с помощью машины принуждает процесс идти по заданному целевому пути и приносит ему работу, также как с ' помощью приручения и бича этот же человек принуждает животных вести определенный образ жизни и приносит ему молоко и мясо.

Итак, это нечто есть целестремительная Воля - вот фактор, параметр, который регулирует величину  $\Delta f$  в уравнении мирового изменения свободной энергии и отсюда определяет внешний энергетический эффект процесса.

Согласно второму началу всякий естественный процесс протекает в системе с убылью свободной энергии. Эта формулировка остается в полной силе, но должна быть дополнена; наряду с естественными процессами, то есть идущими само собой, без внешнего энергетического питания, нужно ввести понятие свободного и принудительного течения процесса. Под первым понимается протекание процесса вне машины, то есть без участия человека, то есть в - N -природе; под вторым - его протекание в машине, под управлением человека, в Н - природе.

Тогда можно будет сказать, что всякий естественный процесс протекает с убылью свободной энергии и с тем более близкой к  $\Delta F$ , чем свободной протекает этот процесс.

В N -природе, в царстве энтропии, где господствуют мощные хаотизирующие факторы, мировая убыль свободной энергии  $\Delta F$  будет практически совпадать с А (то есть вся

возможная работа будет получена в виде тепла); в  $N$ -природе, благодаря плану процесса векторности и цели его протекания, мировое падание свободной энергии будет меньше  $\Delta F$  и в пределе, при полной обратимости, то есть полной принудительности процесса, даже могут быть приближено к нулю. Классическая "объективная" термодинамика, ставившая ограниченную задачу - построить теорию тепловых энергетических явлений для отъединенного участка природы, для отдельных термодинамических тел (для т.н. "системы"), могла игнорировать внешний мир, всю привоу в целом и вместе в ней и тепловую машину, как часть этого внешнего мира. Она поэтому могла считать, что введение в процесс машины ничего не вносит в систему термодинамических тел, претерпевающих при этом процессе изменение между заданным начальным и конечным состояниями.

Иначе говоря, классическая термодинамика исходила из того, что введение в процесс машины не меняла начального и конечного состояния системы.

А между тем это не так. Наоборот, можно показать, что введение машины приводит к появлению в процессе некоторой особой принципиально необратимой стадии, за счет которой и приходится относить то перераспределение энергии - получение части свободной энергии в виде работы, которая называется участием машины.

Пусть в системе термодинамических тел протекает некоторый процесс, переводящий эти тела из начального состояния  $\alpha$  в конечное состояние  $\beta$ . Пусть при этом

свободная энергия тел уменьшается на  $\Delta F$ . Если процесс протекает свободно (то есть без участия машины, а, следовательно, и человека), то внешняя  $A_{вп}$  работа, получаемая при этом свободном процессе близка к нулю, то есть

$$\Delta F = \Delta F - A_{вп} \cong \Delta F.$$

Проведем тот же процесс с участием машины, разбив его на следующие этапы (во всех рассуждениях учитывается свободная энергия процессов).

I-ый. Путем некоторого процесса в природе появляется конструкция, идея, план машины (i-стадия). Пусть на такое изобретение идею машины будет затрачено некоторая энергия  $\Psi_i$ .

II-ой, Путем некоторого процесса из соответствующих материалов по указанной инструкции, плану изготавливается тепловая машина. Пусть на это затрачена энергия  $\Delta F_m$ .

III-ий. В изготовленной машине проводится принудительный процесс в телах, составляющих нашу термодинамическую систему, переводящую их, как и при свободном процессе, из состояния  $\alpha$  в  $\beta$ -состояние. При этом падение свободной энергии на  $\Delta F$  и получается внешняя работа  $A_{вп}$ .

Обычная классическая термодинамика "тел" игнорировала первые две стадии. Но эти, именно I-ая во всяком случае стадии вносят в процесс принципиальную необратимость, что не менее существенно. Действительно, II-ой самоизготовление тепловой машины, принципиально, может

считаться обрати-мым, то есть можно допустить процесс такого обратимого изготовления машины при обратном ходе которого мы вновь получим первоначальные вещества и вернем затраченную работу на изготовление машины  $\Delta F_m$ . Но может ли быть обращена I-ая стадия - появление идей (конструкции, плана) машины. Очевидно, нет.

В самом деле, если появление идеи,  $i$ -феномена или  $i$ -тела,  $\Psi$ -механизма нужно связать с затратой некоторой энергии  $\Psi_i$  (природу которой мы сейчас не будем уточнять), то ее уничтожение (если и считать его возможным все же) не может вернуть эту энергию, но, наоборот, потребует затраты еще добавочной энергии  $\Psi_i$ .

Но возможно ли вообще уничтожение такого  $i$ -феномена? Мы знаем из исторического опыта, что идеи проходят свой органический крут развития, трансформируются, переходят в другие идеи, некоторые дают видимую картину смерти, то есть полного забвения, иногда лишь для того, чтобы возродить вновь у дальнейшей жизни. Подобные явления ренесанса известны во множестве. Та же история дает немало примеров физического преследования какой-нибудь идеи; причем эти примеры показывают, какую огромную жизненность имеют эти  $i$ -тела и какую огромную энергию не только психическую, но и физическую приходится прилагать для их диссоциации, выключения из жизни. Представим себе, например, что кто-нибудь задумал бы уничтожить идею паровой машины или двигателя внутреннего сгорания, уничтожить бесследно, то есть не только сами машины, но

так, чтобы в человечестве исчезла сама память об этих конструкциях, чтобы ни в одной библиотеке мира, ни в одном письме или тетради не осталось ни одной строчки или посвящений этим конструкциям. Можно представить какой колоссальный труд, какую колоссальную чисто физическую энергию пришлось бы приложить к этому. Наверное, здесь не хватило бы энергии, произведенной всеми когда-либо существовавшими в мире паровыми машинами и дизелями.

Итак, принудительное проведение какого-либо процесса вносит в него принципиально необратимую  $i$ -стадию, что в свою очередь приводит к невозможности совместить начальные и конечные состояния при свободном и принудительном процессе: начальным состоянием в обоих случаях является  $\alpha$ -состояние тел, конечным же, в случае свободного процесса:  $\alpha$ -состояние тел + убыль в свободной энергии с фактически полным и ее переходом в тепло (и общей на  $\Delta U$ ); случае же принудительного процесса:  $\beta$ -состояние тел + убыль свободной энергии тел на  $\Delta F$  внешняя работа  $A_{вп}$ , +  $i$ -тело ( $i$ -стадия),

Весьма замечательно и важно одновременное появление внешней работы с  $i$ -стадией; очевидно, эти феномены неразрывны и там, где нет  $i$ -тела, нет внешней работы. У нас всегда имеется возможность допустить деградацию работы в тепло, таким образом, приблизить конечное состояние, но и в этом случае мы не достигаем их тождества, так как по прежнему в итоге принудительного процесса в избытке останется неуничтожимое  $i$ -тело. Следовательно,

даже временный пере-ход конечной части свободной энергии во внешнюю работу требует введение в систему  $i$ -тела.

Этот результат показывает, что внешняя работа является совершенно особым видом энергии, для появления которого недостаточно процесса в термодинамическом теле, но еще необходимо введение в процесс особой  $j$ -системы со специфической  $\Psi$  энергией.

Если не бояться парадокса, то можно сказать, что машину  $v$ , такой же мере можно рассматривать как способ извлечения работы из свободной энергии процесса, термодинамически, как и наоборот - считать способом превращения в работу  $\Psi$ -энергии, скрытой в машине.

В чем же сказывается и заключается специфичность работы, ее особая роль в природе и жизни? Весьма во многом. Работа есть единственно векторный вид энергии, так как представляет произведение двух векторов - силы на путь :

$$A = P \cdot L$$

Остальные виды энергии величины по существу скалярные. Эта особенность работы является основным и фундаментальным ее свойством вся важность которого выяснится из дальнейшего.

По физическому существу работа представляет собой результат "векторизации", то есть сложения в одном направлении броуновских (хаотических) движений материи: например, при изотермическом расширении газа с совершением работы, броуновское движение его частиц переходит

в направленное, векторное, целевое перемещение груза, положенного на поршень.

Таким образом, превращение теплоты в работу есть векторизация броуновского теплового движения частиц материи, замена хаотического процесса целестремительным.

В связи с указанным смыслом работы становится особенно замечательным и важным необходимость участия специфической  $\Psi$ -энергии, связанной с  $i$ -стадией в процессе этой векторизации.

Мы можем формулировать так: "перевод всякого вида свободной энергии во внешнюю работу есть процесс векторизации энергии, нуждающийся в затрате специфической векторизационной  $\Psi$ -энергии или приложения  $\Psi$ -потенциала.

Таким образом, броуновская энергия + векторизационная энергия  $\Leftrightarrow$  векторная энергия свободной энергии -  $\Psi$ -потенциал (работа).

Таким образом,  $\Psi$ -энергия — это скрытая энергия перехода свободной энергии тела в векторную энергию - работу,

Можно сказать, что  $\Psi$ -энергия по отношению к энергетическим переходам в работу играет ту же роль, что и обычная энергия (например, тепло или свободная энергия) играет по отношению к материальным превращениям. Поэтому  $\Psi$ -энергию можно назвать сверхэнергией. Можно выставить следующее положение: в то время, как отношения тел (объектов) в мертвой природе осуществляется в основном через броунов-



ского вида энергии (тепло, нехимические процессы, микро-механические процессы), в живой природе отношения организмов и их состязание в жизненной борьбе с другом и с окружающим миром в основном осуществляется через векторную энергию - работу: достаточно указать, что всякое движение организма, а частично и внутри организма, как дыхание, кровообращение, перестальтика и проч. продукт векторной энергии - механической работы, когда животное роет себе нору или вьет гнездо; когда оно нападает на добычу или убегает от врага; когда оно жует, клюет или глотает пищу; когда оно выгоняет воздух -через легкие или воду через жаберные щели; когда оно родовыми схватками выталкивает плод - во всех важнейших жизненных функциях, а особенно в подконтрольной волевой сфере, где животное действует в порядке целевого устремления, векторная энергия - работа играет доминирующую, определяющую роль: чем больше векторная мощность животного, тем сильнее оно, страшней для врагов и тем лучше вооружено для самосохранения, для борьбы с внешней природой, для жизненной агрессии, тем выше его жизненно-биологический потенциал.

Еще большую роль векторная энергия играет в жизни человека. Здесь ко всем перечисленным естественным жизненным отправлениям прибавляется огромная область собственно творческо-человеческого делания, область векторных действий по преимуществу, в которой каждый самый незначительный элемент требует затраты векторной энергии: когда человек читает, пишет, мастерит, говорит, поет, играет,

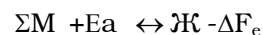
косит, строит, обслуживает свои машины - вообще трудится, ведет борьбу с природой или между собой - рубит лес, запруживает реки, стреляет из пушек и прочее, и прочее - во всех видах своей деятельности и жизни он потребляет векторную энергию, обладание которой и делает возможным его сознательно-устремленную целевую деятельность, - векторная целевая деятельность требует векторной энергии. Наряду с этой векторной деятельностью, этой макро-деятельностью в организме человека и животного идут множество внутренних броуновских микропроцессов - окисление углеводов, жиров, белков и ассоциации аминокислот, гидро-лиза и восстановления, работает целая система ферментов и гормонов; но все эти процессы суть только лаборатория, где изготавливается векторная энергия для жизненной целестремительной деятельности организма. Но, во всяком случае, несомненно, что векторности, т.е. упорядоченности макро-процессов действий организма должна отвечать упорядоченности и питающих их микропроцессов. К этому важному вопросу мы еще вернемся ниже. В результате проведенного анализа мы пришли к необходимости, подходя к энергии не со ("специальными, а с общежизненной точки зрения, разделить ее на два принципиально различных типа: на броуновскую и векторно-структурную, микро - и макроэнергию. Мы понимаем всю трудность дать теперь количественную меру этого различия, ибо для этого пришлось бы установить тот предел массы  $m$  и предел смещения  $\Delta h$ , ниже которого отвечающая им энергия (

напр., кинетическая  $mv^2/2$  работой  $p \cdot \Delta h$  ( $p$  - сила) попадает в броуновскую или микро-область, а выше в векторную макро-область. Практически такая граница где-то несомненно есть и пока будет достаточно, если мы примем это как эмпирическую данность. Здесь легко сделать возражение, что понятие каких либо границ для броуновского микромира есть чисто антропоморфная условность, что эта граница должна быть различна для разных живых существ и что, например, амебе наш человеческий броуновский микромир, наверное, пока-жется не микромиром, а космосом. Словом, здесь легко вспомнить свифтовского Гулливера и всю поучительность его трансформации из мощного великана в жалкого карлика.

Но несмотря на логическую убедительность такого релятивизма "нет абсолютно маленького" и "абсолютно большого", Мы все же не должны отступать перед такими возражениями, так как они имели бы действительную законность лишь при одном условии, которое в природе не выполняется; а именно - при условии сохранения между различной величины организмами и телами, составляющими природу, принципа подобия.

Это принцип выдержан у Свифта, так как Гулливер и великаны, и лилипуты суть подобные существа (люди), отличающиеся размерами; но он (принцип) конечно же существует в природе, так как молекула, клетка, человек, планета и космос - это феномены, не связанные с законом подобия.

Следовательно, кинетическое толкование устойчивого живого вещества не достаточно ; оно недостаточно потому, что та концентрация живого вещества, которая реально существует в природе, определяется отнюдь не только темпом распада этого вещества, но и скоростью его образования. Таким образом, здесь на лицо имеются все признаки истинного равновесия: из каких то элементов природы + энергия +  $\Psi$ -потенциал образуется живое вещество, которое потом обратно распадается до примерно тех же элементов с обратной отдачей энергии:



( $\Sigma M$  - сумма исходных материальных элементов, из которых получается живое вещество  $Ж$  с затратой векторной энергии  $E_a$ ).

Таким образом, мы свели проблему образования жизни к написанному равновесию. Оно изобразится:

$$[Ж]_e / [P] - [Ж]_e = K = \exp(-\Delta F_e / RT)$$

(Здесь  $[P]$  - означает всю природу и, следовательно,  $[P] - [Ж]_e$  - мировое вещество, т.е.  $\Sigma M$ )

Отсюда:

$$[Ж]_e = [P] \cdot \exp(-\Delta F_e / RT) / (1 + \exp(-\Delta F_e / RT))$$

Затрата свободной энергии на образование даже простейшего биологического объекта, например белка, столь огромна, что без какого либо компенсирующего потенциала живая материя в природе практически не встречалась бы . Ее появление и устойчивое существование в равновесии с

природой становится возможным только в результате наложения  $\Psi$ -поля, подающего в систему векторную энергию природы  $A$ . В присутствии этого поля затрата связанной энергии на процесс жизнеобразования частично или полностью компенсируется векторной энергией  $A$ , черпаемой  $\Psi$ -аппаратом из внешних ресурсов природы, например, из солнечного излучения. Если количество свободной энергии природы, приходящееся в природе на единицу живого субстрата составляет  $E$ , то при затрате  $\Psi$ -потенциала из этого количества живой субстрат получает следующее количество энергии в векторно - структурном виде.

$$A = E \cdot \exp(\Psi - E / E_0) / (1 + \exp(\Psi - E / E_0))$$

Тогда в результате "сопряженной компенсации" свободная энергия процесса жизнеобразования в присутствии  $\Psi$ -поля будет:

$$-\Delta F_{\Psi} = \Delta F_E + A = -\Delta F + E \cdot \frac{e^{\frac{\Psi - E}{E_0}}}{1 + e^{\frac{\Psi - E}{E_0}}}$$

Откуда:

$$[Ж]_{\Psi} = [P] \cdot \frac{e^{\frac{-\Delta F_{\Psi}}{RT}}}{1 + e^{\frac{-\Delta F_{\Psi}}{RT}}} = [P] \cdot \frac{e^{\frac{-\Delta F_e - E \cdot e^{\frac{\Psi - E}{E_0}}}{RT}}}{1 + e^{\frac{-\Delta F_e - E \cdot e^{\frac{\Psi - E}{E_0}}}{RT}}}$$

Как видно, наложение  $\Psi$  -поля сильнейшим образом смещает равновесие в сторону [Ж], де-лает жизнь реально возможным и устойчивым явлением природы. За материальной природой остается роль давать свободную энергию, за живым элементом -  $\Psi$  -потенциал? Что важней? Лишний вопрос! Повторим то, что мы писали - источником векторной или актуальной активной энергии в равной мере можно считать и свободную энергию процесса, и  $\Psi$  - потенциал машины, так как эта энергия в равной мере невозможна и без того и без другого.

Вся сумма человеческого опыта требует введения в науку, наряду с понятиями механической и термодинамической устойчивости (и соответственных равновесии) понятия жизненной витальной, или биологической устойчивости системы. Этот новый тип равновесия отличается своими специфическими чертами, и так же как динамические равновесия термодинамических систем отличаются от статических равновесий систем механических.

Не будем претендовать на то, чтобы дать здесь исчерпывающую теорию или хотя бы характеристику таких витальных равновесий . Укажем лишь те их свойства, которые сейчас уже ясны и, в частности, видны из предыдущего изложения. Обычно ходовым взглядом на жизнь, как на организм, является взгляд на нее как на процесс, на конкуренцию (сплетение) реакций отмирания и регенерации. В этом взгляде чувствуется смешение медика и пессимиста,

боящегося смерти, для которых жизнь есть хрупкая, рассыпающаяся на глазах система, катящаяся к уничтожению (гибели). Для такого взгляда жизнь есть действительно процесс - процесс непре-рывного умирания.

Опыт, казалось бы, дает много оснований для такого взгляда, так как еще никто не видел по-настоящему бессмертного организма. Но все же из замечательных опытов с размножением амёб, прослеженных на протяжении 20 тысяч поколений, следует, что живая клетка обладает потенциальным бессмертием: амёба может делиться практически беспредельно . не оставляя трупов.

Этот замечательный факт дает право смотреть на жизнь не как на неустойчивое явление стремящегося к смерти и уничтожению, а как на абсолютно-устойчивое истинно-равно-весное состояние живого вещества. Конечно эти витально-равновесные системы.как это ясно из предыдущего, не будут системами термодинамически устойчивыми. Поэтому - то мы и должны допустить существование компенсирующего  $\Psi$ -потенциала, извлекающего свободную энергию из окружа-ющей природы (энергию света, окисление и проч.) и подаю-щего ее в векторно-структурной форме в живой организм. Нам представлялись бы праздными и банальными попытки дискредитировать роль  $\Psi$  -поля ссылками на то, что в конечном счете термодинамическая неравновесность виталь-но устойчивых состояний компенсируется "обычными" мате-риально-энергетическими факторами (энергией света и проч.)

Точно также можно сказать, что, в "конечном счете", электроэнергия, даваемая динамомашинной или турбиной имеет своим источником каменный уголь.

Это тривиальный стиль мышления, научное византийство, склонность за пустыми изношенными словами прятаться от новых переживаний мира, ибо что такое " в конечном счете", как не пустой словесный оборот? Ведь, как было показано выше, и для многих и не нуждается в доказательствах, сам каменный уголь также не способен дать электроэнергию без  $\Psi$ -аппарата (i -тела), как и этот  $\Psi$  -аппарат - без угля. Здесь, как минимум существует паритетность, и рождение векторно-структурной энергии также нуждается в союзе материи и  $\Psi$ -энергии, как рождение ребенка в союзе мужчины и женщины. Можно сказать, векторно-структурная энергия не может быть получена путем партогенеза.

Что же является органом этого  $\Psi$  -потенциала,  $\Psi$  -аппарата организма? Можно представить на сколько всякий ответ на подобный вопрос будет далек от строгости и доказательности . Во всяком случае, этот  $\Psi$  -аппарат может иметь различную степень сложности, в зависимости от функций организма, так как он имеется у всех живых существ от амебы до человека.

Сколько ни копались анатомия, физиология гистология и биохимия в организме, они не нашли в нем ничего, кроме очень сложных веществ и органов и очень сложных, переплетенных между собой процессов, удивительным результатом которых является удивительно-гармоничное и целесообразное действие организма, как целого.



Общий итог этих поисков можно формулировать так, что организм представляет собой структурно очень сложную и энергетически неравновесную пересыщенную систему, систему с большим избытком энергии, с большим энергетическим возбуждением.

Согласно развитым воззрениям, и эта структурная сложность, и эта энергетическая пересыщенность - есть результат  $\Psi$  -поля, которое позволяет образоваться  $\Psi$  -структуре, компенсирует ее возбужденность "живого вещества" и делает его равновесным и витально-устойчивым. Отсюда получается тот ответ, который единственно может пока дать естествознание на вопрос о природе  $\Psi$  - аппарата, поля, потенциала: структурная и энергетическая возбужденность живого вещества, то есть его возбужденность над уровнем материальной природы, с которой он находится в витальном равновесии, и есть мера  $\Psi$ -потенциала, а в сложных молекулах органо-образующих веществ в протоплазме, клетке, в их избыточной энергии и заключен, выражен, реализован для биолога  $\Psi$  -потенциал. Вот и все. Конечно, этот ответ не удовлетворит метафизика, или психолога, конечно, он оставляет после себя огромное число не решенных вопросов - в частности, о возможности непосредственного действия  $\Psi$ -поля на материю, но все эти вопросы или нужно отложить или считать их вообще выходящими за рамки естествознания.

**Химический дизайн как компьютерная форма  
представления химической структурной  
информации.**

**Упорядочение структур базы данных по признакам  
типа и числа атомов и химических связей**

**А.В.Шуваев**

*Доцент кафедры «Химия»*

*Сибирского Государственного университета*

*путей сообщения, Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ: Проведен литературный анализ представления химической структурной информации в различных базах данных. Выявлены три основных способа: фрагментарные коды, линейные нотации и топологические методы. На основе имеющейся базы данных разработаны принципы кодирования информации в виде трех блоков: код-тип узла; код-тип связи; код-два смежных узла, связанных определенным типом связи. Предложенная система кодирования может быть использована в дальнейшем для описания структур при анализе количественных взаимосвязей структура-свойство.

*1. Введение*

Возникновение и развитие информационных справочных изданий по химическим структурам – от первоначального в 1830 г. реферативного журнала “Pharmazeutisches central-

blatt”, затем последовавших фундаментальных справочников по органической химии Бейльштейна (Beilsteins, 1918), Тейльгеймера (Theilheimer W., 1947), Губена (Houben, 1958) и, наконец, в виде мощных современных реферативных изданий типа: “Реферативный журнал Химия”, “Chemical Abstracts”, “Chemical Titles”, резко увеличило поток новой информации, поиск, просмотр и анализ которой в настоящее время немислим без применения автоматизированных информационно-поисковых технологий. В вопросах разработки таких технологий одной из важнейших задач является составление алгоритма ввода структурных формул органических соединений на магнитные носители. Задачу обычно решают путем кодирования химических структур.

В настоящее время существует множество систем кодирования и анализа химических структур. Под системой кодирования понимают совокупность лексических и грамматических правил, позволяющую ставить в соответствие каждой структурной формуле слово (цифру) в заданном алфавите (системе исчисления). Можно выделить три основных типа систем кодирования: фрагментарные коды, линейные нотации и топологические методы.

При фрагментарном представлении структур соединения рассматривается как сумма определенных фрагментов, каждый из которых имеет свое условное обозначение. Так, в частности, применяют линейный шифр Висвессера (Smith E.G., 1968), в основе которого используют 40 символов: 26 латинских заглавных букв, 10 цифр, 3 знака и пробел.

Буквами обозначают структурные элементы (функциональные группы, бензольное ядро и т.д.) и места расположения заместителей в циклах, цифрами – длины углеродных цепей или размеры циклов. Символы всегда располагают в порядке принятого в системе старшинства, что обеспечивает однозначность шифров. Так, например, неопентилхлорид  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$  имеет по Висвессеру шифр GIX ( G обозначает хлорид, I - один C-атом, X - четвертичный C-атом); п-аминобензойная кислота  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  –шифр ZRDVQ [Z - аминогруппа, R - бензольное кольцо, D - четвертичное положение второго заместителя в бензольном кольце, VQ - природа этого заместителя (V - карбонильная группа, Q - гидроксил)]. Шифры Висвессера используются в системе CROSSBOW в фирме “Imperial chemical industries” в Великобритании. Имеется программное обеспечение по автоматическому переводу структурных формул в шифры Висвессера (Farrel C.D., Chauvenet A.R., Koniver D.A., 1971).

Другим способом фрагментарного кодирования являются шифры IUPAC, в основе которых используется система Дайсона, базирующаяся на женевской номенклатуре органических соединений (Green A., 1961). Например, запись формулы неопентилхлорида в системе Дайсона –  $\text{C}_3\text{C}_2\text{Ch}$  – расшифровывается так: Ch - хлорид;  $\text{C}_3$  - цепь из трех атомов углерода;  $\text{C}_2$  - два C-атома ( $\text{CH}_3$ -группы) у второго углеродного атома цепи. Шифр п-аминобензойной кислоты – B6CX1N4: B6 - бензольное кольцо; C - один алициклический

C-атом; X1 - COOH-группа в положении 1; N4 - аминогруппа в положении 4.

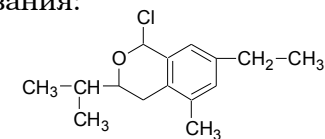
В отличие от систем Висвессера и Дайсона, дающих строго однозначный, т.е. канонический вид представления информации, существуют так называемые неканонические системы фрагментарного кодирования: структура одного и того же соединения может быть представлена различными кодами, которые с помощью компьютера переводятся в канонический вид. Такая система, в частности, разработана и функционирует в ВИНТИ для ввода структур органических соединений на магнитные носители (Шевякова Л.А., 1974). В основе “произвольно-блочной” системы кодирования ВИНТИ используется предварительная обработка структурной формулы - она расчленяется на циклические фрагменты, имеющиеся в них заместители и фрагменты - связи.

Способы фрагментарного кодирования чаще всего используют при создании различных автоматизированных систем библиографии, к основным требованиям и назначениям которых следует отнести - быстрый анализ и регистрация новых данных, поиск и выдача информации по запросу потребителя при компактном размещении большого массива данных на магнитных носителях. В то же время при фрагментарном представлении структур теряется ценная информация об общем строении молекулы, что является существенным ограничением их применения при решении

различных аналитических задач поиска корреляционных зависимостей типа “структура - свойство”.

В основе представления химических структур с помощью линейных нотаций используются различные лингвистические модели, базирующиеся на преобразовании исходных структур в набор дескрипторов, характеризующих наличие или наоборот отсутствие определенных структурных фрагментов, а так же физико-химические свойства отдельных структурных фрагментов или полностью молекулы как единого целого. Многие лингвистические модели построены на применении одного из четырех типов формальных грамматик Хомского (Vancea R., Holbon S., 1986). Наиболее часто в этих моделях используются следующие положения (Welfords S.M., Lynch M.F., Barnard J.M., 1981): вводятся определенные обозначения основных функциональных групп; линейные цепочки отображаются в порядке расположения в структурной формуле атомов или функциональных групп, боковые ответвления заключаются в круглые скобки; в сложных циклических системах вводится индексация точек начала, окончания и сопряжения циклов. Используемая для анализа представления химических структур грамматика включает в себя различные множества кодов атомов и функциональных групп, а также правил грамматики, описывающих определенный класс органических соединений. Например, в работе (Полищук Ю.М., Салмина Н.Ю., Ходашинский И.А., 1989) для циклической структуры: 1-хлор-3-изопропил-5-метил-7-этил-

2-окса-1,2,3,4-тетрагидронафталин предложена следующая линейная нотация кодирования:



C3C1(C3)#C1OC1(G)C.1UC.2C2&  
#C1UC(C2C3)C1UC(C3)C.2UC.1&

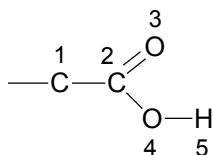
В этой записи использована система условных обозначений: С, О, G - атомы углерода, кислорода, хлора; ( ) - боковые ответвления; # и & - начало и конец цикла; U - двойная связь; C.1 и C.2 - индексация точек сопряжения двух циклов.

В отличие от фрагментарного кодирования форма представления линейных нотаций значительно больше содержит информации о структуре конкретного соединения, и тем не менее обработка данных в таком виде в процессе компьютерного структурного анализа в ряде случаев не позволяет решать некоторые задачи, например однозначное установление изоморфизма структур, определение общих частей структур, а так же оценка положения этих частей в структуре. Кроме того, в линейных нотациях химических структур часто используются неканонические системы кодирования.

Наиболее перспективным способом описания молекулярных структур при анализе количественных связей “структура - свойство” являются топологические коды или индексы, при помощи которых вводится обозначение всех

атомов и химических связей структуры. Взвешенные топологические индексы обычно определяются по матрице смежности взвешенного молекулярного графа, т.е. графа, вершинам и (или) ребрам которого приписываются некоторые числовые параметры (веса) с целью однозначного соответствия и количественного различия атомов и связей различной химической природы (Руврэ Д., 1987). При этом молекула рассматривается как с учетом топологического окружения, так и взаимного расположения дескрипторов - атомов или выделенных функциональных групп молекулы.

Одной из первоначальных форм применения топологических индексов, использовавшихся в "Chemical Abstracts service", является таблица связей по Глюку (Gluck D.L., 1965). Так, например, структурный фрагмент - карбоксильная группа в этой таблице может быть отражен следующим образом.



**Таблица 1**

*Таблица связей по Глюку*

Атомы, из которых исходит связь		Атомы, связанные с исходным			
№ атома	Символ атома	Тип связи	№ атома	Тип связи	№ атома



1	C	1	2	-	-
2	C	2	3	1	4
3	O	2	2	-	-
4	O	1	2	1	5

Можно видеть, что эта система записи охватывает все составляющие структуры соединения - атомы, а также образуемые между ними химические связи. Очевидно, что если таблицы связей перевести в каноническую форму, то становится возможным решать задачу по идентификации химических структур, используя их виртуальные отображения.

Впоследствии при построении корреляционных уравнений в качестве структурных параметров стали применять другие топологические индексы, например такие как индексы Рандича  $\chi$  и Винера  $W$  (Станкевич М.Н., Станкевич И.В., Зефирова Н.С., 1988). При кодировании структур с помощью топологических индексов основа математической задачи заключается в нахождении алгоритма канонической нумерации вершин соответствующих молекулярных графов. Процедура канонизации по существу сводится к применению различных эвристических правил для выбора нумерации вершин молекулярного графа или проверки матрицы смежности на каноничность (Эляшберг М.Е., Грибов Л.А., Серов В.В., 1980; Херндон У., 1987). Например, в работе (Станкевич М.Н. и др., 1988) решать задачу предлагается

путем сопоставления списка молекулярных графов, имеющих заданные интервалы значений индекса  $\chi$  или  $W$ , определения числа вершин и ребер строго определенного типа, затем нахождение количества пар вершин, расположенных на заданном расстоянии друг от друга с последующей отбраковкой вариантов, которым не может соответствовать молекулярный граф и, наконец, генерация графов по набору их структурных характеристик. Имеется пакет прикладных программ (Skorobogatov V.A., Dobrynin A.A., 1988) с помощью которых возможно вычисление большого числа топологических индексов, характеризующих фиксированные части структуры (отдельные атомы, связи или фрагменты) или их взаимное расположение в структуре, что позволяет изучать свойства связности, находить циклические части и циклы графов и описывать экстремальные топологические свойства отдельных частей структур, количественно характеризуя их положение в структуре.

Таким образом, по сравнению с фрагментарным кодированием и линейным шифрованием форма представления и хранения структурной информации в виде топологических индексов более громоздка, требует для строгого описания приблизительно в 10-15 раз больше различных знаков. Однако этот недостаток компенсируется преимуществами топологической записи: используется небольшой алфавит символов, применяются простые правила кодирования и главное – достигается высокая

точность описания структуры молекулы, возможность ее идентификации и поиска по любым структурным фрагментам.

Ввод структур в базу данных обычно осуществляется для каждого конкретного соединения независимо посредством экранного редактора структурных формул в диалоговом режиме (см., например, Мучник В.Б., Нигматуллин Р.С., Осипов А.Л., 1985). Такая процедура имеет ряд недостатков – трудоемка, неэкономична, размещение данных на магнитных носителях некомпактно. Поэтому нами в ряде предыдущих работ (Шуваев А.В., 2000-2008) были предприняты попытки создания принципиально нового типа базы данных биологически активных соединений, используя концепцию массового ввода подмножества структур на основе обобщенной формулы Маркуша. Напомним, что процедура построения базы данных сводится к предварительной обработке и записи на магнитные носители патентной информации в виде семи отдельно создаваемых блоков-файлов. Файл “Patent” (Шуваев А.В., 2007) содержит данные о литературном источнике; файлы “Atom”, “Radical”, “Formula”, “Replace” (Шуваев А.В., 2000; 2001; 2003; 2007; 2008) – химическая структурная информация; файлы “Format” и “Value” (Шуваев А.В., 2002; 2004-2007) – физико-химическая и биологическая информация. Предварительная обработка структурных патентных данных в конечном итоге сводится к формированию двух файлов – файла “Formula”, содержащего в обобщенном виде формулы Маркуша для определенного

структурного интервала, и файла “Replace”, состоящего из полного списка операций замен конкретных радикалов на химические атомы, структурные фрагменты или типы химических связей. Стандартный набор атомов и наиболее часто встречающихся их сочетаний – структурных фрагментов содержится в файлах “Atom” и “Radical”( Шуваев А.В., 2000). По мере накопления большого числа структур остро встает проблема идентифицирующей способности базы данных. Для решения этой задачи необходимо произвести упорядочение структур с помощью системы кодирования атомов и химических связей, составляющих основу любой структуры базы данных. Это можно осуществить, проделав следующие операции: ввести однозначную кодировку типа химической связи, отдельных атомов и двух смежных узлов, связанных определенным типом связи. В этом случае появляется возможность однозначного описания любой структуры в виде молекулярного графа, имеющего свою матрицу смежности и канонический код, что в конечном итоге позволит устанавливать идентификацию структур, осуществлять подструктурный поиск в базе данных и решать различные поисковые задачи многомерного статистического анализа и моделирования данных типа “структура - свойство”.

В данной работе излагаются основы процедуры кодирования химической структурной информации в виде отдельных блоков.

## 2.Блок 1: Код – тип связи

Химическая связь является одной из важнейших характеристик любой молекулы. Ее феноменологические особенности во многом определяются природой и характером взаимодействующих между собой атомов. Именно совокупность всех атомов вместе с химическими связями и определяет пространственную структуру любой молекулы. Число типов химической связи, встречающихся в структурах базы данных весьма ограничено. В качестве способа их отображения мы использовали цифровые и символьные обозначения. В ряде случаев для того, чтобы вид формулы Макруша сильно не усложнялся, требовалось принятие допущения о возможностях переменных значений валентности между отдельными смежными узлами конфигурации. Это достигалось с помощью фиктивных узлов, обозначаемых в виде символа радикала с впереди стоящей точкой, например: .R1. В файле “Replace” производились замены символики фиктивных узлов на цифровые значения, которым соответствуют определенные типы химических связей.

В большинстве случаев различные типы химических связей, обозначаемые в виде исходных знаков - символов, закладывались в обобщенные формулы Макруша и затем в режиме “Structure” – генерации отдельных структур - они отображались в том же месторасположении, но уже между узлами, в которых находятся конкретные атомы (группировки атомов). Поскольку взаимное расположение двух соседних

узлов друг по отношению к другу в пространственной структуре имеет угловую составляющую, это потребовало различного векторного отображения символов для каждого определенного типа связи.

С целью устранения неоднозначности и приведения к единообразному виду информации нами было осуществлено кодирование типов химической связи. В табл.2 приведены различные типы химической связи, их эквивалентные отображения в структурах базы данных, и обозначены им соответствующие коды.

**Таблица 2 Кодирование типов химической связи**

Код 1	Тип связи 2	Отображения в структурах 3
1	Однпарная	
2	Двойная	
3	Тройная	

1	2	3
4	Ароматическая (полуторная)	
5	Водородная	
6	Ионная	

### 3.Блок 2: Код – тип связи

Узлы химических структур, в зависимости от количества содержащихся в них атомов, можно рассматривать как простые или сложные (Шуваев А.В., 2000). Первые в свою очередь делятся еще на два вида – единичные, состав которых определяется только одним каким-либо атомом, и условно простые – микроузлы, содержащие группировки двух или трех атомов, сочетание которых наиболее часто встречается в различных структурах. В табл.3 приведены единичные атомы вместе со значениями их кодов.

**Таблица 3. Кодирование единичных атомов**

Код	Атом	Код	Атом	Код	Атом	Код	Атом	Код	Атом
10	H	16	K	22	BR	28	LI	34	B
11	C	17	CA	23	F	29	CU	35	FE
12	S	18	MG	24	I	30	HG	36	AL
13	N	19	ZN	25	SI	31	PB	37	CR
14	P	20	AS	26	SE	32	BA	38	SN
15	NA	21	CL	27	O	33	MN	39	CD

В табл.4 приведены коды условно простых микроузлов структур. К такому типу можно отнести некоторые неразрывные группировки атомов, например кислотные остатки: цианид - CN, роданид - SCN, нитрат - NO<sub>3</sub> и др., которые в таком виде обычно приводятся в патентах, а также атомы элементов, связанные с атомами водорода. Программными средствами предусмотрено, что если отдельные узлы структуры связаны с соседними, в которых располагаются атомы водорода, то происходит их объединение в один узел, например конфигурация C-H или CH-H будет трансформирована в CH и CH<sub>2</sub>, соответственно.

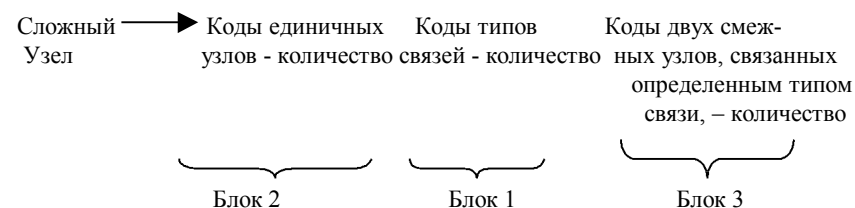
**Таблица 4. Кодирование определенных группировок атомов**



Код	Группа атомов	Код	Группа атомов	Код	Группа атомов	Код	Группа атомов
40	CH	46	NH4	52	NO2	58	SH
41	CH2	47	CN	53	NO3	59	I3
42	CH	48	NC	54	NCS	60	N3
43	NH	49	OCN	55	SCN	61	CLO4
44	NH2	50	CNO	56	OH	62	SO2
45	NH3	51	NCO	57	OH2		

В табл. 5 приведены коды сложных узлов и показана трансформация – развёртка информации на отдельные составляющие. Поскольку коды двух смежных узлов, связанные определенным типом связи будут введены нами в следующем разделе, здесь они представлены не в цифровом, а в следующем виде: (символ атома – тип связи – символ атома).

Для сложных узлов необходимо осуществлять предварительную развёртку группировок атомов до единичных атомных представлений с последующим распределением информации по блокам:



**Таблица 5. Кодирование и трансформация группировок атомов**

Код	Группа атомов	Трансформация			Код	Группа атомов	Трансформация		
63	PS	12-1, 14-1	2-1	(P-2-S)-1	78	SS	12-2	1-1	(S-1-S)-1
64	PCL	14-1, 21-1	1-1	(P-1-CL)-1	79	CF	11-1, 23-1	1-1	(C-1-F)-1
65	SIO	25-1, 27-1	2-1	(SI-2-O)-1	80	CHO	27-1, 40-1	2-1	(CI-2-O)-1
66	SF5	12-1, 23-1	1-5	(S-1-F)-5	81	PO	14-1, 27-1	2-1	(P-2-O)-1
67	NCL	13-1, 21-1	1-1	(N-1-CL)-1	82	CO	11-1, 27-1	2-1	(C-2-O)-1
68	SNO	27-1, 38-1	2-1	(SN-2-O)-1	83	CS	11-1, 12-1	2-1	(C-2-S)-1
69	CRO2	27-2, 37-1	2-2	(CR-2-O)-2	84	SO	12-1, 27-1	2-1	(S-2-O)-1
70	ASO	20-1, 27-1	2-1	(AS-2-O)-1	85	COH	11-1, 56-1	1-1	(C-1-OH)-1
71	CF2	11-1, 23-2	1-2	(C-1-F)-2	86	CI	11-1, 24-1	1-1	(C-1-I)-1
72	CF3	11-1, 23-3	1-3	(C-1-F)-3	87	CCL	11-1, 21-1	1-1	(C-1-CL)-1
73	CHF (CFH)	23-1, 40-1	1-1	(CH-1-F)-1	88	NO	13-1, 27-1	2-1	(N-2-O)-1
74	CI2	11-1, 24-2	1-2	(C-1-I)-2	89	CF2H (CHF2)	23-2, 40-1	1-2	(CH-1-F)-2
75	CI3	11-1, 24-3	1-3	(C-1-I)-3	90	CH2F (CFH2)	23-1, 41-1	1-1	(CH2-1-F)-1
76	CHI	24-1, 40-1	1-1	(CH-1-I)-1					
77	CBR	11-1, 22-1	1-1	(C-1-BR)-1					

В узлах структур базы данных могут находиться в виде условных обозначений более сложные группировки атомов – структурные фрагменты. Их качественный атомный состав, а также пространственное строение отражено в работе (Шуваев А.В., 2000). Ранее (Шуваев А.В., 2008) нами была изложена процедура развёртки любого условного обозначения структурного фрагмента в расширенное поатомное представление. Таким образом, имея однозначное соответствие: условное обозначение структурного фрагмента – сетка взаимосвязанных узлов единичных атомов или их

микрогруппировок, можно, как и в предыдущем случае (табл. 5), произвести кодирование и трансформацию всех структурных фрагментов. В табл. 6 приведены значения кодов для 55 структурных фрагментов.

**Таблица 6. Кодирование структурных фрагментов**

Код	Структурный фрагмент	Код	Структурный фрагмент	Код	Структурный фрагмент	Код	Структурный фрагмент
91	C2	105	C16	119	IC3	133	PH1
92	C3	106	C17	120	IC4	134	CC3
93	C4	107	C18	121	CL2	135	CC4
94	C5	108	C2H	122	CR2	136	CC5
95	C6	109	C3H	123	PH5	137	CC6
96	C7	110	C4H	124	FU2	138	CC7
97	C8	111	C5H	125	FU3	139	CC8
98	C9	112	C6H	126	TI2	140	CC9
99	C10	113	C7H	127	TI3	141	TC4
100	C11	114	C8H	128	TF2	142	CL3
101	C12	115	C9H	129	TF3	143	CR3
102	C13	116	C10H	130	TT2	144	NF1
103	C14	117	C11H	131	TT3	145	NF2
104	C15	118	C12H	132	PH		

Поскольку полное отображение трансформации всех структурных фрагментов выглядит довольно громоздко, поэтому в качестве иллюстрации в табл.7 приведена лишь часть информации такого типа.

**Таблица 7. Трансформация некоторых  
структурных фрагментов**

Код	Структурный фрагмент	Трансформация
94	C5	41-1, 42-1   1-4   (CH2-1-CH2)-3, (CH2-1-CH3)-1
111	C5H	41-5   1-4   (CH2-1-CH2)-4
120	IC4	40-1, 41-1, 42-2   1-3   (CH-1-CH3)-1, (CH-1-CH2)-1, (CH2-1-CH3)-1
127	TI3	11-1, 12-1, 40-3   1-3, 2-2   (S-1-CH)-2, (CH-2-CH)-1, (CH-1-C)-1, (C-2-CH)-1
132	PH	11-1, 40-5   4-6   (CH-4-CH)-4, (C-4-CH)-2
136	CC5	40-1, 41-4   1-5   (CH-1-CH2)-2, (CH2-1-CH2)-3
143	CR3	11-1, 22-3   1-3   (C-1-BR)-3

*4. Блок 3: Код – два смежных узла, связанных  
определённым типом связи*

Структуру любой молекулы невозможно описать точно, располагая лишь информацией о количествах атомов и химических связей без учета их взаимного расположения в пространстве. Необходимо прежде всего иметь четкое представление о том, какие смежные узлы и каким образом связаны друг с другом в структуре. Для этого требуется произвести кодирование разнообразных сочетаний двух смежных узлов, связанных определенным типом связи: «Узел А – тип связи – Узел Б», что тождественно информации в виде: «Узел Б – тип связи – Узел А».

Предварительно необходимо решить две задачи – определить набор возможных типов химических связей для каждого узла

структуры (табл. 3-6), и выделить в сложных узлах те единичные атомы, через которые непосредственно осуществляется их связь с другими смежными узлами.

В табл. 8 приведены полные данные о типах связей, которые могут быть образованы атомами, микрогруппировками атомов и структур-ными фрагментами в структурах.

Поскольку любой сложный узел всегда подвергается процедуре полной развёртки до его атомного представления, то необходимо определить в каждом случае через какой единичный атом осуществляется связь сложного узла с другими смежными узлами. Ниже в табл. 9 представлена такая информация.

Теперь можно осуществить кодирование группировок: «Узел А – тип связи – Узел Б» в следующей последовательности: А = const, Б = var для каждого А и возможных для него типов химической связи. Если один или оба узла А и Б – сложные, то произойдет замена их на единичные атомы (см. табл. 9). В этом случае новых значений кодов не появится, а произойдет перекодировка, т.к. замены приведут к другим группировкам типа: «Единичный атом – тип связи – Единичный атом», для которых значения кодов уже были введены раньше.

**Таблица 8. Возможные типы химических связей для различных атомов и их группировок в структурах**

Узел	Код типа связи	Узел	Код типа связи	Узел	Код типа связи	Узел	Код типа связи
H	1;5	NH2	1	SS	1	C6H	1
C	1;2;3;4	NH3	1;5	CF	1;2;3;4	C7H	1
S	1;2	NH4	1	CHO	1	C8H	1
N	1;2;4	CN	1	PO	1;2	C9H	1
P	1;2	NC	1	CO	1;2	C10H	1
NA	1;6	OCN	1	CS	1;2	C11H	1
K	1;6	CNO	1	SO	1	C12H	1
CA	1;6	NCO	1	COH	1;2;3;4	IC3	1
MG	1	NO2	1	Cl	1;2;3;4	IC4	1
ZN	1	NO3	1	CCL	1;2;3;4	CL2	1;2
AS	1;2	NCS	1	NO	1	CR2	1;2
CL	1	SCN	1	CF2H	1	PH5	1
BR	1	OH	1;6	CH2F	1	FU2	1
F	1	OH2	5	C2	1	FU3	1
I	1	SH	1	C3	1	TI2	1
SI	1;2	I3	1	C4	1	TI3	1
SE	1;2	N3	1	C5	1	TF2	1
O	1;2	ClO4	1	C6	1	TF3	1
LI	1;6	SO2	1	C7	1	TI2	1
CU	1	PS	1;2	C8	1	TI3	1
HG	1	PCL	1;2	C9	1	PH	1
PB	1;2	SIO	1	C10	1	PH1	1
BA	1	SF5	1	C11	1	CC3	1
MN	1;2	NCL	1;2	C12	1	CC4	1
B	1	SNO	1	C13	1	CC5	1
FE	1;2	CRO2	1	C14	1	CC6	1
AL	1	ASO	1;2	C15	1	CC7	1
CR	1;2	CF2	1;2	C16	1	CC8	1
SN	1;2	CF3	1	C17	1	CC9	1
CD	1	CHF	1;2	C18	1	TC4	1
CH	1;2;3;4	C12	1;2	C2H	1	CL3	1
CH2	1;2	C13	1	C3H	1	CR3	1
CH3	1	CH1	1;2	C4H	1	NP1	1
NH	1;2	CBR	1;2;3;4	C5H	1	NP2	1

**Таблица 9. Соответствие сложных узлов  
единичным атомам при связывании со смежными  
узлами**

Сложный узел	Единичный атом	Сложный узел	Единичный атом	Сложный узел	Единичный атом	Сложный узел	Единичный атом
PS	P	SO	S	C16	CH2	TF2	C
PCL	P	COH	C	C17	CH2	TF3	C
SIO	SI	Cl	C	C18	CH2	TF2	CH
SF5	S	CCL	C	C2H	CH2	TF3	CH
NCL	N	NO	N	C3H	CH2	TT2	CH
SNO	SN	CF2H	CH	C4H	CH2	TT3	CH
CRO2	CR	CH2F	CH2	C5H	CH2	PH	C
ASO	AS	C2	CH2	C6H	CH2	PH1	C
CF2	C	C3	CH2	C7H	CH2	CC3	CH
CF3	C	C4	CH2	C8H	CH2	CC4	CH
CHF	CH	C5	CH2	C9H	CH2	CC5	CH
CH2	C	C6	CH2	C10H	CH2	CC6	CH
CH3	C	C7	CH2	C11H	CH2	CC7	CH
CHT	CH	C8	CH2	C12H	CH2	CC8	CH
CBR	C	C9	CH2	IC3	CH	CC9	CH
SS	S	C10	CH2	IC4	CH	TC4	C
CF	C	C11	CH2	CL2	C	CL3	C
CHO	CH	C12	CH2	CR2	C	CR3	C
PO	P	C13	CH2	PH5	CH	NF1	C
CO	C	C14	CH2	FU2	C	NF2	C
CS	C	C15	CH2	FU3	C		

В табл. 10 приведены некоторые коды для группировок двух смежных узлов, при условии, что в одном из них находится атом углерода. Можно видеть, что группировки атома углерода с единичными атомами (табл. 3) или определенными нераз-рывными сочетаниями атомов (табл. 4) образуют новую информацию, которая имеет определенные значения кодов, а сочетание углерода со сложными узлами (табл. 5 и 6) приводит к смене кода – перекодированию.

**Таблица 10. Коды группировок "Узел А -тип связи -узел Б"**

Код	Группировка	Код	Группировка	Код	Группировка	Перекодирование
150	C-1-C	176	C-1-CR	202	C-1-H = CH	40
151	C-1-S	177	C-1-SN	203	C-1-PS =	153
152	C-1-N	178	C-1-CD		C-1-P	
153	C-1-P	179	C-1-CH	205	C-1-S/O =	164
154	C-1-NA	180	C-1-CH2		C-1-SI	
155	C-1-R	181	C-1-CH3	206	C-1-SF5 =	151
156	C-1-CA	182	C-1-NH		C-1-S	
157	C-1-MG	183	C-1-NH2	207	C-1-NCL =	152
158	C-1-ZN	184	C-1-NH3		C-1-N	
159	C-1-AS	185	C-1-NH4	210	C-1-ASO =	159
160	C-1-CL	186	C-1-CN		C-1-AS	
161	C-1-BR	187	C-1-NC	211	C-1-CF2 =	150
162	C-1-F	188	C-1-OCN		C-1-C	
163	C-1-I	189	C-1-CNO	213	C-1-CHF =	179
164	C-1-SI	190	C-1-NCO		C-1-CH	
165	C-1-SE	191	C-1-NO2	214	C-1-Cl2 =	150
166	C-1-O	192	C-1-NO3		C-1-C	
167	C-1-LI	193	C-1-NCS	231	C-1-C2 =	180
168	C-1-CU	194	C-1-SCN		C-1-CH2	
169	C-1-HG	195	C-1-OH	248	C-1-C2H =	180
170	C-1-PB	196	C-1-OH2		C-1-CH2	
171	C-1-BA	197	C-1-SH	272	C-1-PH =	150
172	C-1-MN	198	C-1-I3		C-1-C	
173	C-1-B	199	C-1-N3	280	C-1-CC9 =	179
174	C-1-FE	200	C-1-ClO4		C-1-CH	
175	C-1-AL	201	C-1-SO2	...	...	

Таким образом можно определить коды для всех возможных группировок. Нетрудно подсчитать, что их будет порядка  $10^5$ . Но с учётом того обстоятельства, что некоторые коды окажутся фиктивными, т.к. для них произойдёт перекодировка, и, кроме того, в ряде случаев образуются абсурдные с химической точки зрения комбинации,



например: Н - 1 - NH<sub>4</sub>; Н - 1 - СU и др. , фактическое число кодов значительно меньше. Компьютерная обработка позволит объединить все одинаковые перекодировки и записать под одним кодом все ему соответствующие группировки. Затем можно осуществить перенумерацию кодов, оставив только реальные без фиктивных.

Располагая информацией табл. 2 - 10 и соответствующим программным обеспечением, можно производить компьютерную обработку структуры любого соединения, выявлять коды трех типов (см. блок 1 - 3) и, суммируя одинаковые, представлять информацию в виде: код – количество. Расположение кодов внутри каждого блока – по возрастающему признаку. Продемонстрируем эту процедуру на примере соединения: этанол. Учитывая различные возможности обозначения группировок атомов и химических связей, структура даже такой сравнительно простой молекулы может быть представлена в базе данных в виде нескольких формул:

CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-OH; CH<sub>3</sub>-1-CH<sub>2</sub>-OH; CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-1-OH;  
CH<sub>3</sub>-1-CH<sub>2</sub>-1-OH; C<sub>2</sub>-OH; C<sub>2</sub>-1-OH.

В компьютерном «понимании» все эти структуры разные. Осуществив процедуру кодирования для вышеприведенных шести формул, мы получим одинаковую блочную информацию:

41-1, 42-1, 56-1 | 1-2 | (CH<sub>3</sub>-1-CH<sub>2</sub>)-1, (CH<sub>2</sub>-1-OH)-1.

Это позволяет идентифицировать их и объединить в одну структуру.

Предлагаемая в этой работе система кодирования еще не совершенна, т.к. в общем случае не позволяет получить строго однозначного соответствия определенной структуре соединения. Например, для некоторых структурных изомеров набор блочной информации одинаков, но они не идентичны друг другу.

Тем не менее, уже на этой стадии разработки система кодирования может существенно облегчить поиск структуры в большом массиве данных, сокращая их до изомерного представления.

Что касается проблемы однозначного соответствия взаимосвязи «структура – унифицированный код», то ее решение можно видеть в построении химического молекулярного графа соединения и установлении матрицы связей (Кинг Р., 1987), дополнительно рассматривая взаимодействия между собой различных группировок «Узел А – тип связи – Узел Б». Перспективен в этом плане способ описания структур химических соединений (Пиотух-Пелецкий В.Н., Румянцев А.К., Смирнов В.И., 1989), в его основе используется многоуровневый спектр фрагментов – своеобразная сеть вложений фрагментов друг в друга и в исходные структуры, который при одновременной проверке на изоморфное вложение позволяет производить поиск структур и на разных стадиях фрагментации – различных локальных и интегральных дескрипторов – статистически анализировать и прогнозировать взаимосвязи «структура – свойство».

## ЛИТЕРАТУРА

Beilsteins *Handbuch der organischen Chemie*. Bd. I-XXXI, 4-te Auflage. Berlin, Springer – Verlag, 1918 -.

Farrel C. D., Chauvenet A. R., Koniver D. A. *J. Chem. Doc.*, 1971, v. 11, №1, p. 52-59.

Gluck D.L. *J. Chem. Doc.*, 1965, v.5, №1, p. 43-51

*Methoden der organischen Chemie* (Houben – Weyl). Bd. 1-14. 4 Aufl. Stuttgart, Georg. Thime Verlag. 1958-1977.

*Rules for IUPAC notation for organic compounds*. London, Longmans. Green A. Co. Ltd., 1961, 107 p.

Skorobogatov V.A., Dobrynin A.A. *Metric analysis of grafs*. *Math. Chem. (MATCH)*, №23, 1988, p.105-151.

Smith E. G. *The Wiswesser line formula chemical notation*. N. Y. McGraw – Hill, 1968, 309 p.

Theilheimer W. *Synthetic Methods of organic chemistry*. Basel – New York, S. Karger, 1947.

Vancea R., Holbon S. *Context – free grammar and deterministic automation approaches for sequence generation in copolymers*. *MATCH, Comuns. math. chem.*, 1986, №20.

Welford S.M., Lynch M.F., Barnard J.M. *Computer storage and retrival of generic chemical structures in patents. Chemical grammars and their role in the manipulation of chemical structures*. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1981, V.21, №3.

Кинг Р., ред. сб. *«Химические приложения топологии и теории графов»*. М., Мир, 1987, 560с.

Мучник В.Б., Нигматуллин Р.С., Осипов А.Л. *Интерактивная система ввода структурных формул в химические базы данных*. НТИ, сер 2, 1985, №8, с. 6-11.

Пиоттух-Пелецкий В.Н., Румянцев А.К., Смирнов В.И. *Спектр фрагментов графа – новый способ эффективного описания структур химического соединения*. VIII Всесоюз. конф. «Использ. вычисл. маш. в спектроск. и химич. исслед.» . Тез. докл. Н., 1989, с.160.

Полищук Ю.М., Салмина Н.Ю., Ходашинский И.А. *Лингвистическая модель анализа химических структур*. VIII Всесоюзн. конф. «Использ. вычисл. маш. в спектроскопии молекул и химич. исслед.» Тез. докл., с. 166-167.

Руврэ Д. Сб. *«Химические приложения топологии и теории графов»*. Под ред. Кинг Р.М., Мир, 1987, с. 183-203.

Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефиоров Н.С. *Усп. хим.*, 1988, т.57, с. 337-366.

Херндон У. В сб. *«Химические приложения топологии и теории графов»*. Под ред. Кинг Р.М., Мир, 1987, с.266.

Шевякова Л.А. В сб.: *Вопросы информационной теории и практики*. Гл. ред. А. И. Михайлов. №24, М., ВИНТИ, 1974, С 27-60.

Шуваев А.В. *Биологическая составляющая проблемы построения базы данных биологически активных химических соединений*. Химический дизайн. Метаязыки в науке и

концепции естествознания. Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 2002, с. 50-57.

Шуваев А.В. *Обработка патентной информации пестицид-ноактивных соединений с фунгицидным видом активности.* Химический дизайн. Пропедевтика метаязыков в науке и рефлексии естествознания. Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 2004, с. 46-56.

Шуваев А.В. *Обработка патентной информации пестицид-ноактивных соединений с инсектицидным видом активности.* Химический дизайн. Прологомены дизайна в науке и рефлексии естествознания. Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 2006, с. 15-26.

Шуваев А.В. *Основы построения базы данных по токсичности химических соединений.* Химический дизайн. Метахимия дизайна в науке и рефлексии естествознания. Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 2007, с. 16-34.

Шуваев А.В. *Предварительная обработка патентной химической структурной информации биологически активных соединений.* Химический дизайн. Био-физико-химические модели и концепции естествознания. Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 2001, с.31-42.

Шуваев А.В. *Разработка основ процедуры обработки и ввода в базу данных патентной информации пестицидно-активных соединений с росторегулируемым видом активности.* Химический дизайн. Пропедевтика в науке и рефлексии естествознания. Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 2005, с. 93-103.

Шуваев А.В. *Способы проверки достоверности химической структурной информации базы данных биологически активных соединений.* Химический дизайн. Метаязыки в науке и рефлексия естествознания. Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 2003, с. 61-71.

Шуваев А.В. *Унификация дескрипторной формы представления структурной информации в базе данных.* Химический дизайн. Метахимия и нанотехнология в науке и рефлексии естествознания. Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 2008, с. 47-61.

Шуваев А.В. *Химический аспект проблемы построения базы данных биологически активных химических соединений.* Химический дизайн. Физико-химические модели и концепции естествознания. Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 2000, с. 58-70.

Эляшберг М.Е., Грибов Л.А., Серов В.В. *Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ.* М., Наука, 1980.

**Влияние механической обработки на структурные превращения в твердых органических кислотах**

**В.А. Полубояров,**

*доктор химических наук, Институт химии  
твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск,  
Россия*

**И.А. Паули**

*доцент, кандидат химических наук, кафедра  
химии Сибирского Государственного университета  
путей сообщения, г. Новосибирск, Россия*

**О.В. Андрюшкова,**

**доцент, кандидат химических наук, кафедра химии  
Новосибирского Государственного технического  
университета, г. Новосибирск, Россия**

**А.А. Жданок,**

*инженер, Институт химии твердого тела и  
механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ. В настоящей работе приводятся экспериментальные данные о влиянии механической обработки на структурные превращения в молекулах ацетилсалициловой и никотиновой кислот. Установлена связь механической обработки с процессами разрушения и образования полимерных ассоциатов в растворах этих кислот, а также с конформационными превращениями в их молекулах.

## *Введение*

Известно, что механическая обработка (МО) твердых тел приводит к изменению первичной (разрыв и образование связей) и вторичной (разупорядочение и аморфизация кристаллической структуры; разрушение и образование межмолекулярных связей, конформационные превращения, полиморфные переходы в случае молекулярных кристаллов) структуры вещества (Хайнике Г., 1987, Дубинская А.М., 1999). Если в изучении механохимии неорганических материалов уже достигнуты определённые успехи (Хайнике Г., 1987; Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г., 1971; Ходаков Г.С., 1972; Болдырев В.В., 1983; Аввакумов Е.Г., 1986; Бутягин П.Ю., 1994; Suryanarayana С., 2001), то механохимия органических соединений – направление, находящееся в стадии успешного развития. Исследованию механического воздействия на первичную структуру молекулярных кристаллов уделено достаточно много внимания (Дубинская А.М., 1999; Барамбойм Н.К., 1978; Варенцов Е.А., Хрусталёв Ю.А., 1995). Однако область знаний об изменениях вторичной структуры молекулярных кристаллов в результате механических воздействий на данный момент требует существенного пополнения.

Известно (Хайнике Г., 1987), что возрастание внешней поверхности твердого вещества приводит к ускорению его растворения. Однако МО приводит не только к возрастанию внешней поверхности, но и к накоплению избыточной энергии за счет образования в твердом теле различных



дефектов. Во многих работах показано, что именно структурная неупорядоченность является решающим фактором, определяющим ускорение растворения, даже при уменьшении внешней поверхности в процессе МО. С ростом степени неупорядоченности твердого вещества его равновесная растворимость может меняться и возрастет на несколько порядков (Хайнике Г., 1987; Ходаков Г.С., 1972; Таранцова М.И., Чайкина М.В., Колосов А.С., Болдырев В.В., 1979).

*Влияние механической обработки на структурные превращения в ацетилсалициловой кислоте (АСК)*

В работе (Полубояров В.А., Кортаева З.А., Киселевич С. Н и др., 1999) исследовались структурные изменения в ацетилсалициловой кислоте (АСК), происходящие в результате мягкой МО и приводящие к возрастанию растворимости. Отметим, что механическое воздействие на органические вещества с использованием лабораторных высокоэнергонапряженных механических активаторов, таких как АГО-2, АГО-3, АПФ обычно ведёт к деструкции первичной структуры материала. Активатор ЭИ-150Ч2 позволяет вводить в обрабатываемый материал мощность величиной  $\approx 5$  Вт/г. При механическом воздействии столь малой мощности (мягкой МО) не происходит разрыв химических связей внутри молекулы, но могут появиться изменения в кристаллической структуре вещества и в характере межмолекулярных взаимодействий.

Результаты исследований показали, что продолжительность МО АСК существенно влияет на ее реакционную способность взаимодействия с водой и физико-химические характеристики. Причем наблюдается не только увеличение концентрации АСК в насыщенном водном растворе, но и значительно увеличивается способность АСК к гидролизу с образованием уксусной и салициловой кислот.

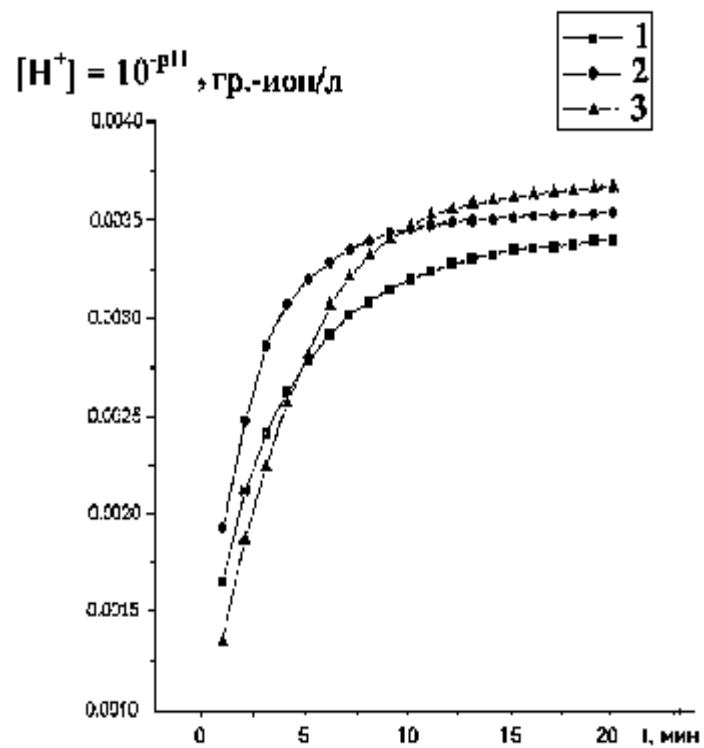


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации ионов водорода от времени растворения в воде исходной АСК (1) и после МО (при мощности 5 Вт/г) в течение 10 с (2), 30 с (3)

На рис. 1 приведены данные по изменению равновесной концентрации ионов водорода в зависимости от времени растворения в воде при 298 К исходной и механически обработанной АСК при соотношении: 0,85 г АСК на 60 мл воды, когда полное растворение невозможно. Из данных рис. 1 следует, что максимальная концентрация ионов  $H^+$  достигается за время растворения порядка двадцати минут. На рис. 2 приведены изменения физико-химических характеристик механически обработанной АСК, наблюдающиеся при ее

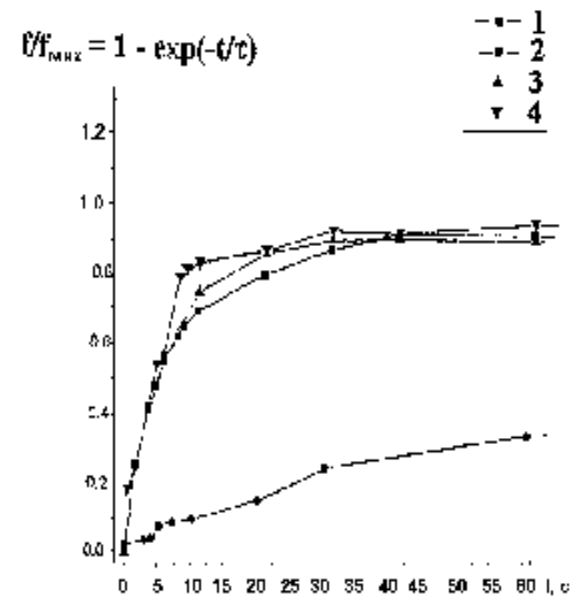


Рис. 2. Зависимость физико-химических характеристик АСК от времени МО: 1 - концентрации насыщенного водного раствора АСК; 2 - удельной поверхности; 3 - теплот растворения АСК в воде при 308 К; 4 - концентрации салициловой кислоты в сухом остатке АСК.

растворении.

Величины концентраций насыщенного водного раствора определялись по весу сухого остатка АСК после удаления воды из его насыщенного водного раствора. Из этих данных видно, что скорость накопления энергии в АСК при МО коррелирует со скоростью достижения максимальной концентрации АСК в воде. Скорость же роста поверхности существенно отстает.

Полагая, что удельная поверхность, концентрация насыщенного водного раствора и теплота растворения АСК меняются по кинетике первого порядка от времени МО, рассчитаны скорости достижения этих максимальных величин (Полубояров В.А., Паули И.А., Шепотько М.Л., Болдырев В.В., 1995) (табл. 1). Из данных табл. 1 видно, что скорость достижения максимальной концентрации насыщенного в течение 20 мин водного раствора АСК близка к скорости достижения максимальной теплоты растворения кислоты в воде и существенно отличается от скорости достижения максимальной удельной поверхности.

**Таблица 1. Скорости достижения максимальных значений некоторых физико-химических параметров**

**АСК ( $\nu$ ) при МО**

Параметр	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Концентрация насыщенного при 298 К в течение 20 мин водного раствора АСК, г/л	Теплота растворения АСК, ккал/моль
$\nu \pm 0.5 \times 10^{-2}$ , с <sup>-1</sup>	0.023	0.100	0.095

Было установлено, что увеличение концентрации ионов водорода в насыщенных водных растворах АСК с ростом

времени МО наблюдается и при полном растворения образца (0,1 г АСК на 60 мл воды при 298 К). Этот факт нельзя объяснить только гидролизом АСК с образованием салициловой и уксусной кислот, так как непосредственно после МО в АСК не обнаружено следов салициловой кислоты. В образцах АСК, выделенных из водных растворов обезвоживанием в вакууме, обнаружена одинаковая концентрация салициловой кислоты ~ 0.3%. Для выяснения причины роста концентрации ионов  $H^+$  была исследована зависимость рН механически обработанной АСК от концентрации в интервале  $10^{-8}$ - $10^{-5}$  моль/л (рис. 3). При этом АСК находится преимущественно в мономерной форме (рис. 4.3) (Полубояров В.А., Паули И.А., Шепотько М.Л., Болдырев В.В., 1995).

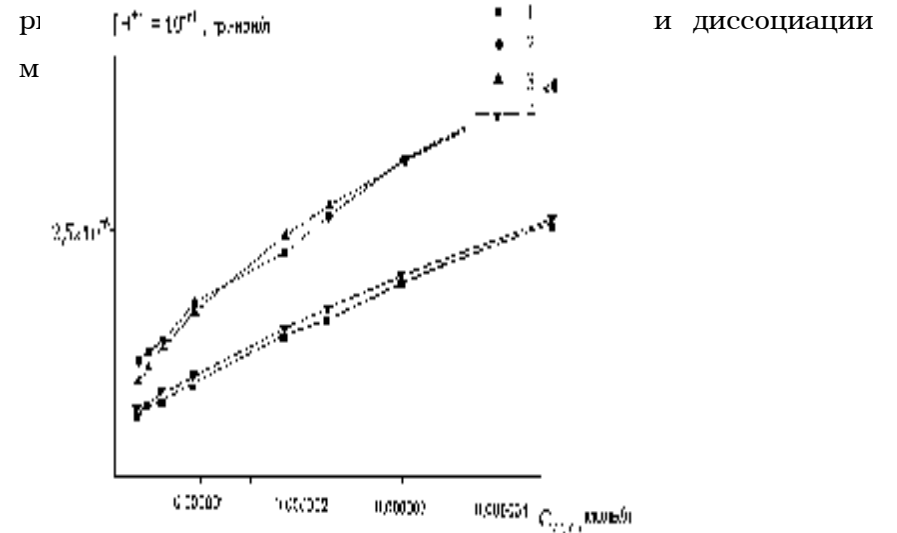


Рис. 3. Зависимость концентрации ионов водорода от концентрации АСК в воде при 303 К для исходной АСК (1) и после МО в течение 40 с (2); а также графики функции  $[H^+] = 0.5 \times ((1 + 4 \times C_{АСК} / K_a)^{0.5} - 1)$  при  $K_a = 5 \times 10^{-6}$  моль/л (3) и при  $K_a = 0.5 \times 10^{-6}$  моль/л (4).

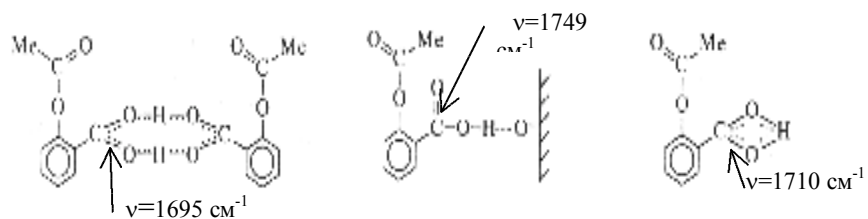


Рис. 4. Структурные формулы АСК: 1 – димер; 2 - поверхностный комплекс; 3 - мономер с внутримолекулярной водородной связью

**Таблица 2. Изменение константы диссоциации ( $K_a$ ) и энтальпии диссоциации ( $\Delta H_{\text{дис}}$ ) при 303 К мономерной формы АСК в зависимости от времени МО**

Время МО, с	$K_a \times 10^{-6}$ , моль/л	$\Delta H_{\text{дис}}$ , ккал/моль
0	0.5	14.1
10	2.0	10.4
20	3.0	6.6
30	4.0	2.9
40	5.0	2.5
60	7.0	1.9
300	10.0	1.5

Таким образом, МО АСК приводит к увеличению констант диссоциации в 5-20 раз и уменьшению энтальпии диссоциации примерно на порядок. Этот результат, по-видимому, объясняется тем, что мономерная форма АСК под

воздействием МО подвергается структурным - конформационным изменениям.

Проведенные исследования показали, что энергия, накапливаемая при МО АСК, растет не монотонно, а меняется периодически. Объяснить этот факт можно на основании литературных данных о растворимости механически обработанного апатита (Хайнике Г., 1987; Таранцова М.И., Чайкина М.В., Колосов А.С., Болдырев В.В., 1979). Повидимому, пересыщение водных растворов механически обработанной АСК связано с уменьшением энергии активации растворения вследствие накопления энергии в твердом механически обработанном образце АСК в виде различных дефектов. Причем накопление энергии при МО происходит не монотонно, в отличие от апатита, а сопровождается релаксационными процессами: например, сначала происходит разрушение исходных межмолекулярных связей, а затем - релаксация за счет образования новых межмолекулярных связей.

Доказательством в пользу вышесказанного могут служить то, что при растворении исходной АСК наблюдается только поглощение тепла. Однако для механически обработанной в течение 40 с АСК в начальный момент растворения наблюдается тепловыделение, и лишь затем - поглощение тепла. Это свидетельствует о том, что МО привела к образованию достаточного количества мономеров на поверхности частиц АСК, взаимодействие которых с водой приводит к тепло-выделению. После растворения мономеров

с поверхности час-тиц тепло опять начинает поглощаться, так как для раство-рения молекул АСК, связанных межмолекулярными связями, необходима дополнительная энергия.

Таким образом, возрастание концентрации ионов водорода с увеличением продолжительности МО АСК можно объяснить образованием новых конформаций мономеров АСК за счет механического воздействия. Увеличение же максимальной по сравнению с исходной, концентрации механически обработан-ной АСК в воде можно объяснить появлением в водном раст-воре других конформаций полимерных ассоциатов.

Для доказательства существования самоассоциации АСК в растворах была использована спектроскопия ЯМР С13.

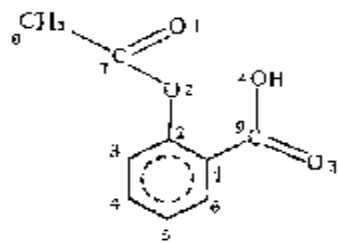


Рис. 5. Нумерация атомов углерода в молекуле АСК

Спектры ЯМР С13 были получены для насыщенного и разбавленного в 6 раз растворов АСК в хлороформе, а также для насыщенного раствора образца АСК, механически обработанного в течение 40 с. Анализ полученных спектров показал, что изменение концентрации

АСК в растворе приводит к изменению химических сдвигов сигна-лов поглощения ЯМР С13 практически от всех атомов угле-рода. Наиболее же сильно, практически на 1.5 м.д.



сдвигается пик поглощения от атома углерода в карбоксильной группе. Эти данные свидетельствуют об образовании самоассоциатов АСК в его концентрированных растворах. Причем разница в химических сдвигах атомов углерода 7 и 9 (нумерация атомов углерода в АСК представлена на рис. 5) больше для насыщенного раствора исходной АСК, чем для насыщенного раствора механически обработанного образца. Это говорит о том, что в растворе механически обработанного образца концентрация АСК больше, и молекулярные самоассоциирующиеся образования крупнее, чем в растворе исходной АСК. Это явление объясняется появлением в спектре ЯМР  $C^{13}$  насыщенного раствора механически обработанного порошка АСК новых конформаций этих самоассоциатов, которые проявляют себя в спектре большими интенсивностями полос поглощения в области ароматических атомов углерода. Однако они исчезают при разбавлении этого раствора в шесть раз и дают существенно меньшие интенсивности в спектре ЯМР  $C^{13}$  насыщенного раствора исходного образца.

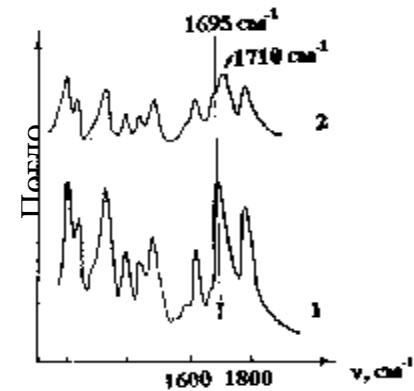


Рис. 6. ИК-спектры АСК: 1 - исходный образец; 2 - образец 1

По данным ИК-спектроскопии (Полубояров В.А., Коротаева З.А., Киселевич С. Н и др.,1999; Полубояров В.А., Паули И.А., Шепотько М.Л., Болдырев В.В., 1995; Полубояров В.А., Коротаева З.А., 1997; Полубояров В.А., Коротаева З.А.,

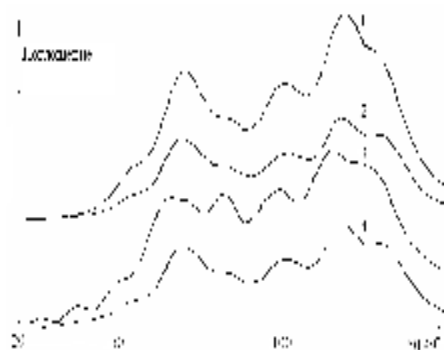


Рис. 7. Спектры комбинационного рассеяния АСК: 1 - исходный образец; 2 – образец 1 после 5 мин МО при мощности 5 Вт/г; 3 – крупная и 4 – мелкая фракции после воздушно-центрифужной классификации образца 2

Киселевич С. Н и др.,1998) интенсивность полосы поглощения с максимумом в области 1695 см-1 (рис. 6.1), относящаяся по литературным данным к димерам молекул АСК (рис. 4.1), в результате МО уменьшается.

Однако появляется полоса поглощения с максимумом около 1710 см-

1, относящаяся к мономерам АСК (рис. 4.3), интенсивность которой возрастает (рис. 6.2) с увеличением времени МО. Эти данные позволили предположить (Полубояров В.А., Паули И.А., Шепотько М.Л., Болдырев В.В., 1995), что квазиравновесная растворимость в воде механически обработанной АСК возрастает за счет разрушения ее димерной структуры.

В спектрах комбинационного рассеяния (КР) механически обработанной АСК наблюдается, по сравнению с исходным образцом, некоторое изменение частот с максимумами поглощения в районах 119.4 и 130.6 см<sup>-1</sup> (рис. 7.1 и 7.2) (Полубояров В.А., Коротаева З.А., Киселевич С. Н и др., 1999; Полубояров В.А., Коротаева З.А., Киселевич С. Н и др., 1998). Согласно литературным данным (Блейкмор Дж., 1988) область частот 0-150 см<sup>-1</sup> в спектрах КР соответствуют межмолекулярным связям.

На рис. 7.3 видно уменьшение интенсивностей полос поглощения в спектрах КР крупной фракции, выделенной из механически обработанного образца, а также смещение этих полос в более низкочастотную область: от 119.4 до 115.7, от 130.6 до 126.7, от 102 до 98 см<sup>-1</sup>. Кроме того, появляется новая полоса с максимумом поглощения в районе 65 см<sup>-1</sup> (рис. 7.3). Полученные результаты могут свидетельствовать об уменьшении межмолекулярных коэффициентов жесткости (Блейкмор Дж., 1988), то есть о нарушении или разрыве «старых» межмолекулярных связей. А появление полосы в районе 65 см<sup>-1</sup> связано, вероятно, с образованием новой межмолекулярной связи. Спектр КР мелкой фракции АСК (рис. 7.4) аналогичен спектру кислоты после МО, не подвергнутой разделению на фракции (рис. 7.2). Следовательно, можно заключить, что реакционная зона находится в агрегатах АСК.

Таким образом, появление избыточной концентрации АСК в ее насыщенном водном растворе после предварительной МО

по сравнению с насыщенным водным раствором исходной АСК обусловлено возникновением новых конформаций самоассоциированных молекул АСК, образующихся под воздействием МО. Избыточная концентрация ионов водорода в насыщенном водном растворе механически обработанного образца по сравнению с насыщенным раствором исходного, вероятно, обусловлена появлением других конформаций молекул АСК. Механическая энергия в твердой АСК аккумулируется после накопления некоторого количества разорванных межмолекулярных связей с последующей релаксацией этой энергии на образование новых межмолекулярных связей.

Итак, результатами мягкой МО ацетилсалициловой кислоты являются увеличение скорости растворения и констант диссоциации, что объясняется образованием самоассоциатов различных конформаций в насыщенных растворах.

#### *Конформационные изменения никотиновой кислоты под воздействием механической обработки*

Исследование процессов дефектообразования при МО и самих дефектных структур, возникающих в результате МО, было проведено для кристаллической никотиновой кислоты.

В работе использовали порошок фармацевтической никотиновой кислоты с удельной поверхностью 1.07 м<sup>2</sup>/г.

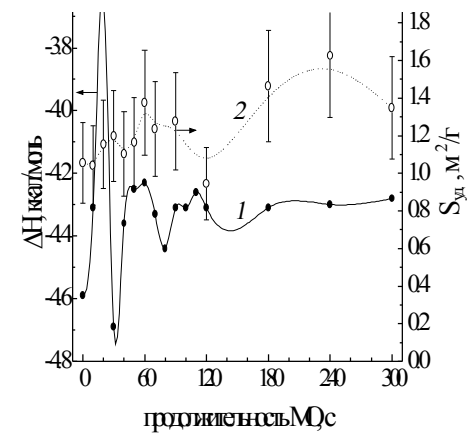


Рис. 8. Зависимость теплового эффекта растворения порошка никотиновой кислоты в воде (1), а также величины удельной поверхности (2) от времени.

Образцы подвергали мягкой МО в планетарно-центриробежной мельнице ЭИ-150Ч2 в корундовых барабанах корундовыми шарами при ускорении 20g. При этом мощность, вводимая шарами, составляла 5 Вт/г.

Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном (Карнаухов А.П., 1999). Стандартная ошибка измерений составляла  $\approx 19\%$  при погрешности модели БЭТ  $\approx 7\%$ .

Тепловые эффекты растворения никотиновой кислоты в воде определяли при 308 К на микрокалориметре типа Кальве (марки МКДП-2 производства ИХН СО РАН). Навеска никотиновой кислоты составляла  $\sim 0.2$  г, объём воды 2 мл (при 293 К). При этом достигалась полная растворимость никотиновой кислоты в воде. Для каждой точки было проведено не менее трёх измерений. Общая погрешность прибора и измерений не превышала 5%.

Для исследования структурных изменений, происходящих в порошке никотиновой кислоты, использовали рентгено-фазовый анализ (Дрон 4.0, монохроматизированное  $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Спектры комбинационного рассеяния были получены на приборе Raman\_100/S фирмы «BRUKER». ИК-спектры регистрировались на приборе «Specord IR-75» в таблетках KBr. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировались на приборе «Bruker – CXI-300» в водном растворе.

Для расчета теплот образования двух различных конформаций никотиновой кислоты использовалась программа WinMorac7.21, расчет произведен полуэмпирическим методом MNDO (Кларк Т., 1990).

Результаты калориметрии процесса растворения в воде исходного и механически обработанного в течение различного времени порошка никотиновой кислоты показывают, что МО в течение 2-5 мин приводит к увеличению теплоты растворения до  $\approx -4.3$  ккал/моль по сравнению с теплотой

растворения исходной никотиновой кислоты - 4.59 ккал/моль (рис. 8).

Необходимо обратить внимание на цикличность характера зависимости теплоты растворения от продолжительности МО. Имеется всего несколько сообщений о

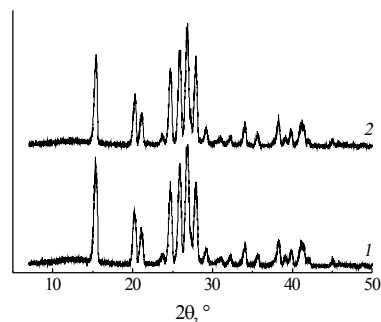


Рис. 9. Дифрактограммы исходного (1) и механически обработанного в течение 20

наблюдении подобного поведения некоторых физико-химических параметров вещества в результате МО (Полубояров В.А., 2004; Е.Л. Гольдберг, С.В. Павлов, А.Ф. Еремин, Ф.Х. Уракаев, 1986). Объяснение данному феномену пока не найдено. В нашем случае можно было бы предполагать влияние дисперсности порошка никотиновой кислоты на теплоты растворения, однако, как следует из рис. 8, цикличность теплоты растворения не удаётся связать с изменением величин удельной поверхности.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходного и механически обработанных в течение различного времени порошков никотиновой кислоты показал, что дифрактограммы всех исследованных образцов (продолжительность МО: 0 с, 10 с, 20 с, 30 с, 40 с, 50 с, 60 с) являются идентичными и соответствуют моноклинной никотиновой кислоте PDF 30-1845. В качестве примера на рис. 9 приведены дифрактограммы исходной и механически обработанной в течение 20 с никотиновой кислоты. Таким образом, в рамках чувствительности данной методики, никаких структурных изменений в исследованных порошках никотиновой кислоты не обнаружено. Для более детального изучения структурных изменений, происходящих в результате МО, порошки никотиновой кислоты были исследованы методами ИК- и КР-спектроскопии, а также методом ЯМР  $C^{13}$ . Результаты ИК-спектроскопии (рис. 10) показали, что спектры механически обработанного порошка никотиновой кислоты отличаются от исходного спектра.

Наиболее важные изменения происходят в областях частот 2200-2650 см<sup>-1</sup> (валентные колебания связанных ОН-групп, относящихся к димерам карбоновых кислот и валентные колебания СН-групп) и 3400-3650 см<sup>-1</sup> (валентные

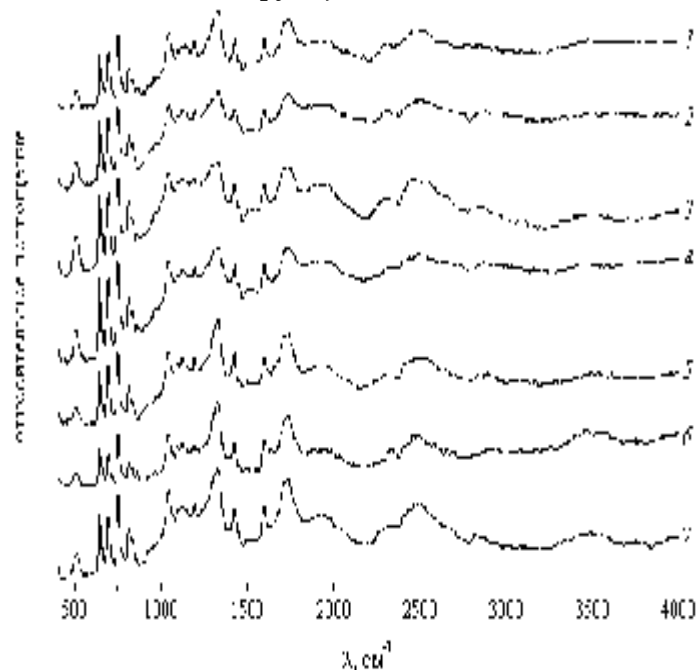


Рис. 10. ИК-спектры исходного (1) и механически обработанного в течение 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6) и 60 с (7) порошка никотиновой кислоты

колебания свободных ОН-групп). Стоит обратить внимание на то, что изменение интенсивности этих полос поглощения носит циклический характер. Наибольшее поглощение в этих областях частот наблюдается для порошков, механически обработанных в течение 20 и 60 с. В связи с этим можно предположить, что в ходе МО никотиновой кислоты происходит циклический процесс разрушения и



образования n-мерных ассоциатов, связанных, посредством карбоксильных групп. При этом просматривается корреляция с теплотами растворения порошков никотиновой кислоты в воде. Таким образом, можно заключить, что тепловой эффект растворения никотиновой кислоты в воде имеет обратную зависимость от степени «полимеризации».

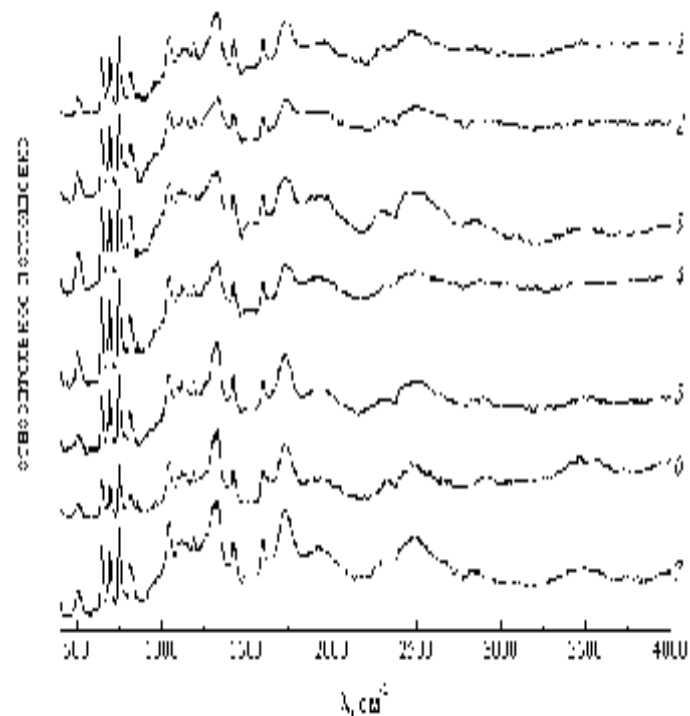


Рис. 11. Спектры КР исходного (1) и механически обработанного в течение 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6) и 60 с (7) порошка никотиновой кислоты

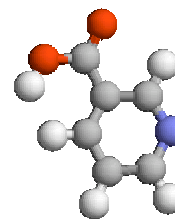
В спектрах КР механически обработанных образцов никотиновой кислоты в области частот 0-200 см<sup>-1</sup> (полосы, относящиеся к колебаниям, обусловленным межмолекуляр-

ными связями) наблюдается монотонное уменьшение интенсивности при увеличении продолжительности МО (рис. 11).

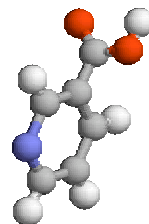
Это свидетельствует о том, что при МО происходит только разрыв межмолекулярных связей, а не образование их, однако в эту область частот, видимо, не попадают колебания связанных ОН-групп, относящихся к п-мерным ассоциатам никотиновой кислоты, либо они не активны в КР-спектрах. Интенсивности частот, относящихся к колебаниям С–Н (3000-3200 см<sup>-1</sup>), С=О (1550-1780 см<sup>-1</sup>), С=N (1000-1100 см<sup>-1</sup>), понижаются при увеличении продолжительности МО, а затем возрастают. Так как интенсивность полос поглощения в спектрах КР обусловлена поляризуемостью химических связей, то можно предположить, что эти изменения могут быть связаны с конформационными превращениями в молекуле никотиновой кислоты, а именно, с разрывом внутримолекулярной π–π связи карбоксильного кислорода с π–системой ароматического кольца. Спектры ЯМР С<sup>13</sup> подтвердили предположение о том, что при МО происходят конформационные изменения в молекулах никотиновой кислоты. Из спектров ЯМР С<sup>13</sup> (рис. 12, табл. 3) следует, что относительная интенсивность резонансной полосы поглощения второго атома углерода в случае исходного порошка меньше, чем у механически обработанного.

**Таблица. 3. Отношение интенсивностей сигналов  
в спектрах ЯМР  $C^{13}$  растворов исходного и механически  
обработанного порошка никотиновой**

Сигналы $C^{13}$ от атомов углерода	исходный		МО в течение 20 с	
	Насыщен- ный раствор	Разбав- ленный в 5 раз	Насыщен- ный раствор	разбавленный в 5 раз
4/2	6.5	10	5.8	6.4
4/6	4.45	6.4	3.7	4.7



*FINAL HEAT OF FORMATION = -56.81707 KCAL*  
*TOTAL ENERGY = -1689.12603 EV*  
*ELECTRONIC ENERGY = -6651.80043 EV*  
*CORE-CORE REPULSION = 4962.67439 EV*  
*IONIZATION POTENTIAL = 10.34467*  
*NO. OF FILLED LEVELS = 23*  
*MOLECULAR WEIGHT = 123.111*  
*COMPUTATION TIME = 0 h 0 min 2 sec*



*FINAL HEAT OF FORMATION = -60.02404 KCAL*  
*TOTAL ENERGY = -1689.26510 EV*  
*ELECTRONIC ENERGY = -6646.98799 EV*  
*CORE-CORE REPULSION = 4957.72289 EV*  
*IONIZATION POTENTIAL = 10.12426*  
*NO. OF FILLED LEVELS = 23*  
*MOLECULAR WEIGHT = 123.111*  
*COMPUTATION TIME = 0 h 0 min 1 sec*

Рис. 13. Квантово-механические расчеты для молекулы никотиновой кислоты в различных конформациях (А, В), выполненные с помощью программы WinMoras7.21 (метод MNDO)

Расчеты, проведенные с помощью программы WinMoras7.21 (рис. 13) показали, что конформации А

(карбоксильная группа находится в одной плоскости с ароматической частью молекулы никотиновой кислоты) и В (карбоксильная группа ориентирована перпендикулярно) отличаются теплотами образования друг от друга примерно на 3 ккал/моль.

Исходя из этой информации, так же можно сделать предположение, что в результате МО молекула никотиновой кислоты может претерпевать конформационные переходы из одной конформации в другую. Цикличность изменения теплот взаимодействия никотиновой кислоты с водой позволяет предположить, что конформеры с большей теплотой образования (В) могут накапливаться и переходить обратно в конформацию (А) в процессе МО. Наибольшее количество конформеров (В) наблюдается в образце, обработанном в течение 20 с. За это время каждый грамм вещества, при вводимой мощности 5 Вт/г, получает количество энергии, достаточное для совершения конформационного перехода ( $\approx 3$  ккал/моль). Дальнейшая МО, по-видимому, приводит к обратному переходу к исходной конформации (А), т.к. теплота взаимодействия с водой механически обработанного в течение 30 с образца сопоставима с таковой у исходного порошка никотиновой кислоты (рис. 8).

Таким образом, экспериментально установлено, что МО порошка никотиновой кислоты приводит к изменению величины теплового эффекта растворения в воде, при этом зависимость теплового эффекта от продолжительности МО

носит циклический характер. Изменение теплового эффекта растворения никотиновой кислоты в воде связано с тем, что в ходе МО имеет место циклический процесс разрушения и образования полимерных ассоциатов никотиновой кислоты, который сопряжён с конформационными превращениями в её молекуле. С помощью квантово-механических расчетов показано, что при мягкой механической обработке в молекуле никотиновой кислоты могут осуществляться конформацион-ные превращения.

### *Выводы*

В результате проведенных исследований было установлено, что МО твердых карбоновых кислот (ацетилсалициловой и никотиновой) вызывает структурные превращения в молекулах этих веществ.

Продолжительная МО АСК приводит к образованию новых конформаций, как мономеров кислоты, так и полимерных ассоциатов. После разрыва межмолекулярных связей в ходе МО в твердой АСК происходит аккумуляция механической энергии с ее последующей релаксацией на образование новых межмолекулярных связей.

В случае МО никотиновой кислоты наблюдается циклический процесс разрушения и образования полимерных ассоциатов, связанных посредством карбоксильных групп. Эти изменения сопровождаются конформационными превращениями. При этом самоассоциаты механически обработанной никотиновой

кислоты образуются из активных конформеров и обладают высокой устойчивостью.

#### ЛИТЕРАТУРА

Suryanarayana C. *Mechanical Alloying and Milling* // Prog. Mater. Sci. 2001. V. 46. P. 1-184.

Аввакумов Е.Г. *Механические методы активации химических процессов*. Новосибирск: Наука, 1986.

Барамбойм Н.К. *Механохимия высокомолекулярных соединений*. М.: Химия, 1978.

Блейкмор Дж. *Физика твердого тела*. М., Мир, 1988. –с. 608

Болдырев В.В. *Экспериментальные методы в механохимии твёрдых неорганических веществ*. Новосибирск: Наука, 1983.

Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г. *Механохимия твёрдых неорганических веществ*. // Успехи химии. – 1971. – Вып. 10.

– Бутягин П.Ю. *Проблемы и перспективы развития механохимии* // Успехи химии. – 1994. – Вып. 63 (12). – С.1031-1043.

Варенцов Е.А., Хрусталёв Ю.А. *Механоэмиссия и механохимия молекулярных органических кристаллов* // Успехи химии. – 1995. – Вып. 64 (8). – С. 834-849.

Гольдберг Е.Л., Павлов С.В., Еремин А.Ф., Уракаев Ф.Х. *Механическая активация фторида натрия. VI. Особенности кинетики растворения активированных порошков в этаноле.* // Изв. СО АН СССР. – 1986. – Сер. хим. наук. – Вып. 5. – С. 41-44.

Дубинская А.М. *Превращения органических веществ под действием механических напряжений* // Успехи химии. – 1999. – Т.68 (8). – С. 708-724.

Карнаухов А.П. *Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов.* Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. — 470 с.

Кларк Т. *Компьютерная химия.* М.: Мир, 1990. – 383 с.

Полубояров В.А. *Дисс. ... док. хим. наук. Влияние механических воздействий на оксидные системы редких металлов,* Северск, 2004, 390 с.

Полубояров В.А., Коротаева З.А. // Доклады РАН. – 1997. – Т.354. – №4. –С.505-508.

Полубояров В.А., Коротаева З.А., Киселевич С. Н., Панкратьев Ю.Д., Сысоев В.Ф., Андрюшкова О.В. *Влияние механической обработки аспирина на кинетику его растворения в воде.* // Журнал физической химии. – 1999. – Т.73. – С.1227-1232.

Полубояров В.А., Коротаяева З.А., Киселевич С.Н.,  
Панкратьев Ю.Д., Сысоев В.Ф., Андриюшкова О.В. //  
Препринт, ИХТГМ СО РАН, ИК СО РАН, Новосибирский  
медицинский институт, Новосибирск, 1998, 17 с.

Полубояров В.А., Паули И.А., Шепотько М.Л., Болдырев  
В.В. // ДАН. – 1995. – Т.342. - №4. - С.491-493.

Таранцова М.И., Чайкина М.В., Колосов А.С., Болдырев  
В.В. // Известия СО АН СССР. – 1979. – Вып.2. – С.45-48.

Хайнике Г. *Трибохимия*. – М.: Мир, 1987. – 584 с.

Ходаков Г.С. *Физика измельчения*, М.: Наука, 1972. – 308 с.



**Химический дизайн гипергенных фосфатных руд  
Кийского месторождения (Енисейский кряж)**

**Е.И. Никитина**

*доцент,*

*кандидат геолого-минералогических наук,  
кафедра “Химия” Сибирского Государственного  
университета путей сообщения, Новосибирск,  
Россия*

РЕФЕРАТ: В работе рассмотрены вопросы дизайна строения, состава и минерагенических особенностей фосфато-носных кор выветривания апатитсодержащих ультраосновных щелочных пород и карбонатитов Кийского месторождения (Енисейский кряж).

*Введение*

Карбонатитовые массивы представляют собой крупнейшие рудоносные объекты, включающие комплексные месторождения фосфора, ниобия, редких земель, стронция, бария и других видов минерального сырья. Рудные компоненты в телах карбонатитов распределены достаточно равномерно, но в низких содержаниях, поэтому месторождения в карбонатитах относятся к числу бедных, разработка которых экономически невыгодна. Сырьевой потенциал таких объектов возрастает в десятки раз при

развитии на месторождениях гипергенных процессов (Капустин Ю.Л., 1973).

*Профиль коры выветривания ультраосновных  
щелочных пород и карбонатитов Кийского  
месторождения фосфатных руд*

Кийский массив ультраосновных щелочных пород и карбонатитов, с одноименным месторождением гипергенных фосфатных руд, расположен в центральной части Приенисейского антиклинория Енисейского кряжа и приурочен к сложному узлу пересечения Приенисейской зоны глубинных разломов с региональными разломами северо-восточного простирания: на востоке – Вятским, на западе – Бобровским (Прямьм). Кийский массив сложен ийолит-мельтейгит-якупирангитовыми породами, нефелиновыми и щелочными сиенитами, карбонатитами и метасоматическими породами различного состава и имеет в плане близкую к округлой форму. Кийское месторождение гипергенных фосфатных руд локализуется в пределах одноименного массива, приуроченного к ядру небольшой брахианти-клинальной складки, сформировавшейся, по-видимому, в результате внедрения ультраосновной щелочной магмы. Массив сложен меланократовыми ультраосновными щелочными породами ийолит-мельтейгит-якупирангитового ряда, нефелиновыми и щелочными сиенитами, а также метасоматическими породами: нефелин-апатит-амфиболового, апатит-флогопитового, калишпат-карбонатного состава

и карбонатами. Меланократовые ультраосновные щелочные породы ийолит-мельтейгит-якупирангитового ряда образуют сравнительно крупное штокообразное тело в центре массива, а также отдельные обособленные тела неправильной формы в его юго-восточной части. Породы представлены пироксеном – диопсид-эгирином (до 90%), нефелином (от 3 до 80%), в незначительных количествах присутствуют полевые шпаты, амфиболы, флогопит, апатит. Породы характеризуются высокими содержаниями сульфидов (до 5%). Содержание  $P_2O_5$  колеблется от 0,80 до 8,09% при среднем 3,64%. Нефелиновые сиениты наблюдаются в виде полукольца в западной части массива, а также слагают небольшие отдельные блоки среди щелочных сиенитов в южной части массива. Породы состоят из полевых шпатов (65-70%), нефелина (до 30%), эгирина (до 15%), щелочного амфибола (до 10%), эвдиалита (до 12%). Акцессорные минералы представлены ильменитом, сфеном, апатитом. Содержание  $P_2O_5$  в нефелиновых сиенитах не превышает 0,49%, при среднем содержании 0,29%. Лейкократовые щелочные сиениты слагают восточную и юго-восточную периферическую часть массива. Породы на 75-80% представлены полевыми шпатами, на 10-15% эгирином, на 5% щелочной роговой обманкой. Содержание  $P_2O_5$  в породах крайне неравномерно и колеблется от 0,55 до 12,11%, при среднем содержании 2,96%. В пределах массива широко проявлена карбонатизация пород, особенно в северо-

восточной части, где образовались карбонатизированные породы и карбонатиты.

Процесс карбонатизации пород Кийского массива проходил в три стадии. Первая стадия характеризуется образованием крупнокристаллических карбонатитов доломитового и доломит-анкеритового состава. С первой стадией карбонатизации связано начало рудной минерализации пород щелочного массива. Среди рудных минералов этого этапа установлены магнетит, пирротин, пирит, сфалерит, халькопирит и галенит. Вторая стадия карбонатизации характеризуется выделением мелкозернистых карбонатитов анкеритового, анкерит-сидеритового, сидеритового и сидерит-флюоритового состава, которые образуют не только жильные, но и крупные тела неправильной формы, содержащие альбит, апатит, флюорит, халцедон, сульфиды, фторсодержащие карбонаты, фосфаты редких земель. Третья стадия карбонатизации характеризуется выделением мономинерального кальцита в виде тонких прожилков и небольших гнезд (Лапин А.В., Плошко В.В., 1988).

С процессом карбонатизации тесно связана флюоритизация пород массива. Основная масса флюорита концентрируется совместно с карбонатитами второй стадии – сидерит-анкеритового и анкеритового состава. Совместно с флюоритом в карбонатитах встречаются фторсодержащие карбонаты и фосфаты. Флюорит содержит значительные количества лантана (от 0,1 до 1,0%), иттрия (от 0,03 до 1,0%), церия (более 1,0%), ниобия (до 0,03%), стронция (до 0,3%).

В пределах Кийского массива карбонатиты имеют значительное распространение и развиваются на участках, сложенных щелочными сиенитами, сиенит-порфирами, а также метасоматическими породами, возникшими при процессах калишпатизации, биотитизации, амфиболизации. Образование карбонатитов связано как с кольцевыми структурами и трубками взрыва, так и с линейными – обусловленными разломами субширотного простирания. Карбонатиты не имеют выдержанного залегания и по простиранию и падению быстро сменяются карбонатизированными силикатными породами. Содержания  $P_2O_5$  в карбонатитах различных типов имеют значительные отличия: в сидерит-анкеритовых – 0,46%; в сидеритовых с флюоритом – 1,83%; в доломитовых с сульфидами – 3,33%; в анкеритовых – 2,83%. Апатит распределен в породах неравномерно, образует прожилки, гнезда, мономинеральные скопления от нескольких сантиметров до одного метра. Зерна апатита имеют короткопризматическую или изометричную форму размером от 0,1 до 2-3 мм, по составу относится к фторапатиту. Химический состав апатита из карбонатитов приведен в таблице 1. Кроме карбонатитов, апатитсодержащими являются метасоматические породы генетически связанные с амфи-болизацией и флогопитизацией ийолит-якупирангитов и щелочных сиенитов, в результате чего последние превращены в апатит-амфиболовые, апатит-флогопитовые и апатит-флого-пит-амфиболовые породы. Апатитоносные породы прослежены на

глубину до 82 м. Они содержат апатита 11-80%, амфибола 43-86%, пироксена 0,1-7,5%, нефелина 0-34,5%. Средние содержания  $P_2O_5$  по рудным телам колеблются от 5,40 до 7,68%.

Таким образом, в пределах Кийского массива ультраосновных щелочных пород и карбонатитов фосфатоносными являются породы ийолит-мельтейгит-жуширангитового ряда, нефели-новые и щелочные сиениты, карбонатиты, а также метасо-матические породы, генетически связанные с амфиболизацией и флогопитизацией ультраосновных щелочных пород.

*Зональность кор выветривания  
апатитсодержащих пород Кийского месторождения*

На всей площади месторождения, почти повсеместно, развиты коры выветривания двух морфологических типов – площадной и линейный, причем последний имеет подчиненное распространение и отмечается, в основном, вдоль тектонических нарушений. Мощность коры выветривания на карбонатизированных щелочных сиенитах, метасоматитах и карбонатитах достигает 70-85 м. Характерным для коры выветривания является неровный характер ее границы с невыветрелыми породами субстрата и образование карстовых полостей на разной глубине, что связано с неодинаковой устойчивостью входящих в состав пород минералов к процессам выветривания, их структурно-текстурными особенностями, наличием участков

чередования различных по составу пород, а также зон интенсивной трещиноватости. Неоднородность состава пород субстрата обуславливает сложное строение сформированных по нему кор выветривания. Исходные содержания фосфатов, отличающиеся в первичных материнских породах еще более дифференцируются в продуктах их выветривания.

Для массивов, включающих комплексы карбонатитов, в профиле выветривания выделяется зона дезинтеграции и зона охристых или глинисто-охристых продуктов выветривания (Никитина Е.И., 2007; Терехов В.Н., 1990). Начальные стадии гипергенеза в материнских породах наблюдаются на границе с зоной дезинтеграции и вдоль зон трещиноватости. Породы сохраняют в основных чертах свой первичный минеральный состав, монолитность. При дальнейшем развитии гипергенных процессов породы становятся более трещиноватыми, кавернозными, превращаются в обломки щебнисто-песчаной размерности с незначительным содержанием глинистых образований.

Зона дезинтеграции на карбонатитах представлена карбонатным щебнем, песком, в меньшей степени мукой, в разной степени обохренными. Среди продуктов дезинтеграции присутствуют линзы, гнезда и бесформенные включения охр и глинистых образований.

В геохимическом профиле выветривания карбонатитов наиболее рельефно отражаются количественные изменения оксидов, связанные с растворением и окислением карбонатной части породы. На уровне зоны дезинтеграции,

являющейся переходной от материнских пород к глинисто-охристым продуктам выветривания, эти изменения менее существенны, хотя общая тенденция проявлена отчетливо. Так, за счет выщелачивания карбонатного вещества содержание СаО снижается с 26,29-21,29% до 18,37-18,47%, происходит интенсивное окисление сульфидов и почти полный их вынос в сульфатной форме. Одновременно происходит высвобождение двухвалентного железа, которое в значительной степени здесь же окисляется до трехвалентного и выпадает из раствора в виде гётита и гидрогётита, замещающих растворяющиеся карбонаты. За счет частичного выноса карбонатов происходит относительное увеличение количеств остальных петрогенных окислов, так содержание оксидов железа достигает 22,89-28,81%, марганца 4,15-5,21%, кремния 12,31-13,91%. Содержание фосфорного ангидрида не претерпевает существенных изменений, хотя происходит незначительное его накопление с 1,83-3,33% до 3,41-4,42%. Незначительное количество новообразованных гипергенных минералов образуют тонкие пленки на поверхности зерен и трещин, редко наблюдаются натечные образования, цементирующие дезинтегрированные породы субстрата.

В зависимости от минерального состава субстрата, различающегося содержаниями флюорита и сульфидов, установлено два геохимических профиля выветривания – по сульфидсодержащим карбонатитам и по флюоритсодержащим карбонатитам. Гипергенные процессы,



начинающиеся в одинаковых физико-химических условиях, в дальнейшем на различном субстрате резко различаются и образуют геохимические профили, существенно отличающиеся продуктами гипергенеза.

Гипергенные процессы на флюоритсодержащем карбонатитовом субстрате начинаются с растворения доломита (рН от 9 до 10), кальцита (рН=8), сидерита (рН от 6 до 7) и гидролиза полевых шпатов (рН от 8 до 9). Общий рН суспензии имеет слабощелочную среду (рН от 7,5 до 8). По мере растворения и окисления пород субстрата и поступления кислых за счет биогенной почвенной углекислоты инфильтрационных вод, среда становится все более кислой. Апатит – основной носитель фосфора в карбонатитах, в слабощелочной и нейтральной средах устойчив относительно большинства других минералов. Общая миграция фосфора в этих условиях не превышает 20-30%, что приводит в большинстве случаев к частичному его накоплению.

Гипергенные процессы на сульфидсодержащем карбонатитовом субстрате начинаются в слабокислой среде (рН=5,4) с окисления сульфидов, имеющих здесь широкое распространение (до 3-5%), и лишь по мере растворения карбонатитов и завершения окисления сульфидов, рН среды изменяется до нейтрального и слабощелочного (рН от 7 до 8). В слабокислой и нейтральной средах наблюдается быстрое и энергичное растворение апатита до полного его исчезновения. Основная часть фосфора (от 60 до 90%)

выносятся в более низкие горизонты профиля выветривания, где отлагается в виде вторичного фосфата – франколита, лишь частично он сорбируется глинистыми минералами и гидроксидами железа в верхних частях профиля выветривания.

Таким образом, присутствие значительных количеств сульфидов (3-5%) в карбонатитах Кийского месторождения, способствует формированию по ним преимущественно франколитовых кор выветривания, а по флюоритсодержащему карбонатитовому субстрату – преимущественно апатит-франколитовых кор выветривания. В последних наблюдается увеличение содержания фосфора в верхних зонах профиля выветривания по сравнению с материнскими породами до 4 и более раз.

Ультраосновные щелочные породы ийолит-мельтейгит-якупирангитового ряда в зоне дезинтеграции представлены обломками различных размеров с гнездовидными включениями глинистых минералов. Устойчивость в зоне гипергенеза этих пород зависит, в основном, от количества содержащегося в них нефелина, являющегося менее устойчивым к воздействию эпигенетических процессов, чем, к примеру, пироксен или амфиболы. По нефелину наблюдается новообразования гидрослюд и монтмориллонита, биотит замещается гидробиотитом, вермикулитом, оливин – серпентином, пальгорскитом. Содержание  $P_2O_5$  не претерпевает существенных изменений, хотя наблюдается незначительное его накопление (с 0,55% до

1,11%) за счет инфильтрационного франколита и водных фосфатов редких земель. Мощность зоны дезинтеграции не превышает 10 метров.

Начальные стадии выветривания щелочных сиенитов и сиенит-порфиров, состоящих, в основном из калиевых полевых шпатов и небольшого количества плагиоклаза, проявляются в незначительном выносе кремнезема (с 56,90 до 48,82%) и относительном накоплении глинозема (с 16,88 до 21,73%) и оксида натрия (с 1,87 до 2,17%). Низкие содержания  $P_2O_5$  в материнских породах повышаются в продуктах дезинтеграции лишь незначительно (с 0,41 до 0,64%). Мощность зоны не превышает 4-5 метров.

Зона глинисто-охристых продуктов выветривания сложена конечными продуктами выветривания охристого, глинистого или глинисто-охристого состава, в зависимости от субстрата и имеет постепенные переходы с зоной дезинтеграции. По карбонатитовому субстрату формируются преимущественно охристые продукты выветривания, представленные оксидами и гидроксидами железа, марганца, гипергенными фосфатами и глинистыми минералами. Глинисто-охристые продукты выветривания характеризуются почти полным отсутствием первичных минералов, исключение составляют апатит, присутствующий в незначительных количествах, и кварц, хотя оба минерала несут характерные черты гипергенных преобразований. Апатит, представленный обычно мелкими призматическими кристалликами или выделениями

неправильной формы, при выветривании приобретает матовый, иногда перламутровый блеск.

При выщелачивании апатита, главного фосфорного минерала карбонатитов, фосфор высвобождается и большая его часть в форме вторичного инфильтрационного франколита осаждается в более низких горизонтах профиля гипергенеза и лишь незначительная его часть в глинисто-охристых продуктах образует фосфорно-органические соединения и разнообраз-ные водные фосфаты алюминия, железа, кальция, редких земель. Химический состав гипергенных фосфатных минералов приведен в таблице 1. Вторичные фосфаты образуют землистые или охристые пористые выделения, корочки, радиально -лучистые агрегаты желтоватого или бурого цвета.

**Таблица 1. Химический состав апатита и гипергенных фосфатных минералов Кийского месторождения, вес. %**

Компоненты	Апатит	Гипергенные фосфатные минералы	
		Черчит	Рабдофанит
SiO <sub>2</sub>	0,94	2,48	0,85
TiO <sub>2</sub>	0,11	не обн.	не обн.
ThO <sub>2</sub>	1,88	не обн.	0,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,32	0,49	1,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,89	2,60
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,05	47,99	60,56
FeO	0,77	не обн.	1,10
CaO	37,39	не обн.	3,41
MgO	0,50	не обн.	0,32
BaO	0,08	не обн.	не обн.
SrO	3,58	не обн.	не обн.
Na <sub>2</sub> O	4,03	не обн.	не обн.
K <sub>2</sub> O	0,04	не обн.	не обн.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40,35	31,35	19,50
F	0,83	не обн.	не обн.
H <sub>2</sub> O	4,42	15,69	10,56

Обломки кварца сильно корродированны и ожелезнены. В зоне глинисто-охристых продуктов выветривания породы субстрата претерпевают заметные изменения, связанные с полным растворением и выносом карбонатов, сульфидов, с гидролизом и выщелачиванием силикатов. Незначительные количества  $\text{CaO}$  (0,38-3,44%) связаны с апатитом, флюоритом, а также редкими землями. В пределах зоны в продуктах гипергенеза полностью отсутствует двухвалентное железо, а трехвалентное – в форме гётита и гидрогётита совместно с оксидами и гидроксидами марганца образуют ржаво-бурые до черных пористые и натечные массы, содержащие в значительных количествах водные фосфаты, фосфаты редких земель и алюмофосфаты. В таких образованиях содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  достигает 23,47-52,81%,  $\text{MnO}$  – 3,95-14,35%,  $\text{MgO}$  – 4,07-7,13%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 2,39-2,52%. Мощность охристых и глинисто-охристых продуктов, образованным по карбонатитам достигает 70-75 метров.

Глины коры выветривания ультраосновных пород ийолит-мельтейгит-якупирангитового ряда представлены пластичными образованиями, состоящими из монтмориллонита, бейделлита, ферригаллуазита, гётита и гидрогётита, кварца, апатита, вторичных водных фосфатов. Апатит встречается по всему профилю гипергенеза. Накопление его происходит в незначительных количествах: с 0,55% - в материнских породах, до 1,89% - в конечных продуктах гипергенеза. В глинистых продуктах выветривания по сравнению с материнскими породами

отмечается накопление трехвалентного железа, алюминия и незначительный вынос оксидов кальция и кремния. Мощность глинистых образований не превышает 1,0-2,5 метров.

Конечные продукты выветривания щелочных сиенитов и сиенит-порфиров представлены структурными пластичными глинами преимущественно каолинового состава. В глинах присутствуют гидрослюды, монтмориллонит, галлуазит, кварц, вторичные фосфаты. Содержание фосфатов в глинах, по сравнению с породами субстрата, увеличивается незначительно: с 0,41 до 1,30%.

### *Обсуждение результатов дизайна*

1. В пределах Кийского массива ультраосновных щелочных пород и карбонатитов фосфатоносными являются породы ийолит-мельтейгит-якупирангитового ряда, карбонатиты, нефелиновые и щелочные сиениты.

2. Коры выветривания широко распространены по всем типам пород слагающих Кийское месторождение, но значительную мощность имеют на карбонатитовом субстрате (до 85 метров).

3. В профиле выветривания карбонатитов четко выделяются две зоны: дезинтеграции и глинисто-охристых продуктов выветривания.

4. Присутствие значительных количеств сульфидов (3-5%) в карбонатитах Кийского месторождения способствует формированию преимущественно франколитовых кор выветривания, а флюорита – преимущественно апатит-франколитовых кор выветривания.

5. Отличительной чертой профиля выветривания является наличие большого числа гипергенных фосфатных минералов (франколит, черчит, рабдофанит, флоренсит, крадалит и др.), образующих зоны вторичного обогащения.

## *Литература*

Капустин Ю.Л. *Минералогия коры выветривания карбонатитов*. М., Недра, 1973, 200 с.

Лапин А.В., Плошко В.В. *Формационно-морфологические типы и геолого-тектонические режимы формирования карбонатитов* //Изв. АН СССР, 1988, №1. С. 66-73.

Никитина Е.И. *Химический дизайн апатитсодержащих карбонатитов в зоне гипергенеза. Химический дизайн. Метахимия дизайна в науке и рефлексии естествознания*. Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 2007, с.44-53.

Терехов В.Н., Никитина Е.И. *Зональность продуктов выветривания карбонатитов Чадобецкого и Татарского массивов* //Актуальные проблемы региональной геологии Сибири: Тез. докл. науч.-практ. конф. 21-23 ноября 1990 г. Новосибирск, 1990, с. 140-142.

**Практика дизайна интенсификации процессов  
улавливания аэрозольных загрязняющих частиц  
электрофильтрами**

**Л.А. Федоровская**

*Старший преподаватель  
кафедры “Химия” Сибирского Государственного  
университета путей сообщения, Новосибирск,  
Россия*

**А.М. Балашов**

*Инженер СГУПС, Новосибирск, Россия*

РЕФЕРАТ. Найдены условия практического увеличения производительности электрофильтров, позволяющие уменьшить их габариты и металлоемкость, что снижает себестоимость пылегазоочистки.

В настоящее время все более актуальными становятся вопросы экологической безопасности. Одной из главных проблем по охране окружающей среды на промышленных предприятиях и теплоэлектростанциях является снижение количества выбросов веществ, загрязняющих атмосферу (Крылов Д.А., Путинцева В.Е., 1999). Для очистки выбросов



широко применяются электрофильтры. Их применяют на тепловых электростанциях, горнообогатительных и металлургических предприятиях, предприятиях по производству стройматериалов (цементных и асфальтовых заводах, заводах ЖБИ и др.) и в других отраслях. Электрофильтры являются наиболее эффективным средством очистки газов от аэрозольных загрязнителей благодаря ряду достоинств (Ужов В.Н., 1967; Левитов В.И. и др., 1980): высокая степень очистки газов ( $\eta=0,97$ ), небольшой расход электроэнергии, низкое аэродинамическое сопротивление, возможность автоматизации процесса очистки газов, широкий диапазон размеров улавливаемых частиц (от 0,01 до 100 мкм).

В то же время, серийные электрофильтры имеют ряд существенных недостатков, сдерживающих их более широкое применение, а именно:

1. малая скорость фильтрации (1-1,2 м/с) при которой достигается эффективность  $\eta=0,97$ . По мере увеличения скорости газа эффективность электрофильтра резко снижается (рис. 1). Так, например, при повышении скорости газа до 2,1 м/с эффективность работы электрофильтра снижается до  $\eta=0,87$  (Ужов В.Н., 1967);

2. громоздкость и высокая металлоемкость из-за того, что электрофильтры способны очищать газы от примесей только при малой скорости газового потока. Например, объем электрофильтра УП-3-10 производительность 10 м<sup>3</sup>/с очищаемого газа составляет 140 м<sup>3</sup>, масса внутреннего оборудования - 28,7 т, а электрофильтр УГ-2-4-74

производительностью  $74 \text{ м}^3/\text{с}$  имеет объем  $1400 \text{ м}^3$  и массу внутреннего оборудования  $172 \text{ т}$  ( *Левитов В.И. и др., 1980* );

3. наличие вторичного уноса пыли при периодическом встряхивании осадительных электродов с целью регенерации, при этом отдельные частицы пыли подхватываются и уносятся потоком газа, в результате чего снижается эффективность очистки;

4. низкая эффективность при улавливании высокоомной пыли с удельным сопротивлением более  $2 \times 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{м}$  ( *Левитов В.И. и др., 1980* )

5. невозможность улавливания газообразных компонентов, которые также представляют значительную экологическую и санитарную опасность.

Следовательно, устранение или уменьшение недостатков, присущих серийным электрофильтрам позволит интенсифицировать их работу и снизить себестоимость электрического способа очистки газов, а также расширить область применения электрофильтров.

Для обеспечения высокой производительности электрофильтра в отечественной и зарубежной практике в настоящее время практикуется увеличение высоты электродов до  $15 \text{ м}$ . Однако это ведет к существенному увеличению габаритов, массы, металлоемкости и стоимости электрофильтров, что существенно увеличивает капитальные затраты на газоочистку и сдерживает их применение.

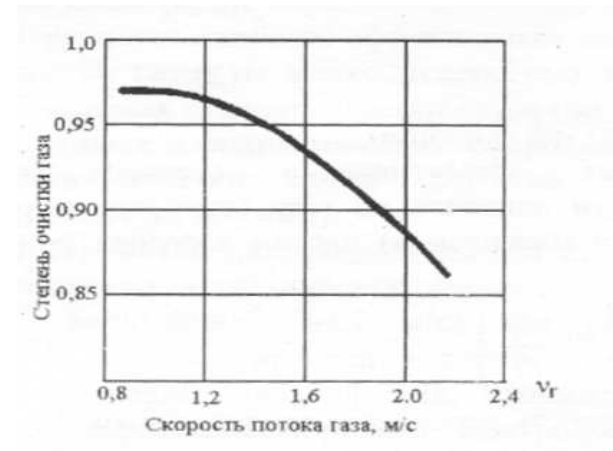


Рис. 1. Зависимость степени очистки от скорости газового потока.

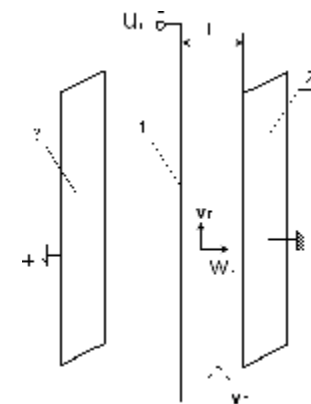


Рис. 2. Схема работы электрофильтра: 1 – коронирующий электрод (тонкий провод); 2, 3 – осадительные электроды (плоскости);  $V_{Г}$  – скорость газового потока;  $W_{э}$  – скорость движения частицы под действием сил электрического поля.

Интенсификация работы электрофильтров возможна за счет повышения скорости осаждения  $W_{\Sigma}$  частиц в активной зоне аппарата (рис.2), что позволяет увеличить скорость фильтрации без уменьшения степени очистки.

Для интенсификации процесса осаждения частиц можно использовать усиление электрических сил в активной зоне электрофильтра посредством увеличения числа активных зон коронного разряда, приходящихся на единицу поверхности осадительного электрода, путем создания перемещающейся зоны разряда поочередным включением групп коронирующих электродов. Это позволит увеличить среднюю плотность объемного заряда и среднюю напряженность электрического поля в активной зоне электрофильтра без экранирующего влияния коронирующих электродов друг на друга и без ухудшения вольтамперной характеристики электрофильтра. А поскольку скорость осаждения частиц размером более 1 мкм под действием сил электрического поля пропорциональна квадрату средней напряженности электрического поля [2,7], то данный принцип позволяет существенно интенсифицировать процесс газоочистки.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования показывают, что поочередная подача импульсов напряжения на три группы коронирующих электродов, расположенных на рациональном расстоянии, (от 1,2 до 2h, где h – межэлектродное расстояние) улучшает вольтамперную характеристику, исключая взаимное экранирование коронирующих электродов и увеличивает плотность тока

коронного разряда в три раза. Это позволяет повысить скорость фильтрации, а, следовательно, производительность электро-фильтра в среднем в два раза без ухудшения степени очистки. При этом значительно увеличивается производительность электрофильтров, уменьшаются их габариты и металло-емкость и снижается себестоимость пылегазоочистки.

### *Литература*

Дымовые электрофильтры. /Левитов В.И., Решидов И.К., Ткаченко В.М. и др., М., Энергия, 1980, 447 с.

Ермилов И.В. Исследование и расчет процессов очистки газов в пластинчатых электрофильтрах// Сильные электрические поля в технологических процессах: Сб. ст. - М.: Энергия, 1979. Вып. 3 с 106-128.

Крылов Д.А., Путинцева В.Е. Оценка выбросов в окружающую среду загрязняющих веществ газовой, угольной и нефтедобывающей отраслями России.// Горная промышленность. 1999. №5. с 6-12.

Левитов В.И., Мустафин Г.Ф., Ткаченко В.М. Распределение составляющих напряженности электрического поля электро-фильтра.//Промышленная и санитарная очистка газов. 1976. №5. с 15-17.

Попов И.Б., Морозов В.И., Журавлев В.К. и др. Формирователь импульсов электрической энергии.// Электрофи-

зические способы пылеулавливания: Сб. ст. - Алма-Ата, 1987.  
с 10-14.

Райзер Ю.П. Физика газового разряда. - М.: Наука, 1991. -  
278 с.

Ужов В.Н. Очистка промышленных газов электрофиль-  
трами. - М.: Химия, 1967. - 364 с.

Шварц З.Л. Импульсное питание электрофильтров// Це-  
мент. 1982. №6. с 3-4.

**Слово**  
**о профессоре Сергее Сергеевиче Васильеве**  
**К 105-летию со дня рождения (1904-1999-2009г)**

Когда Вел. кн. Николая Николаевича отстранили от управления армией, совсем ещё юный Серёжа Васильев сказал пророческие слова: "Россия не погибла, но её уже никогда не будет". И стал жить в нашем государстве, ломающемся в века, небывалом, невозможном государстве. Он с детства не был избалован будущим, которое ему трудно давалось и которое он ощущал двойной силой, поскольку от перенесенного пневмоторакса, у него работало одно легкое, а избыточный вес тяготил его в своих потрясениях, выходящих из мглы невыбродивших намерений и несостоявшихся предположений. Поэтому он в большей степени, чем остальные люди, был весь в явлениях и тогда, когда в 1924г. окончил естественное отделение Московского университета по специальности "физикохимия", и когда начал работать в химической лаборатории акад. Гулевича В.С. и когда, после странностей рабочих отношений с ак. Збарским в Биохимическом институте Наркомздрава(1925-1928гг.) - "нет повести печальнее на свете, чем повесть о Васильеве и Збарском", - оказался в лаборатории физической химии ак.А.Н.Фрумкина на должности старшего научного сотрудника, окруженный мелкими приве-

редниками, людьми фиктивных репутаций и ложных неоправданных притязаний.

Но уже в 1931г. ему уясняется его назначение. После успешной работы на кафедре теплофизики под руководством проф. А.С.Предводителя, он оказывается в лаборатории неорганического катализа химического факультета МГУ, которой заведывал проф. Кобозев Н.И, и вместо метода каталитического связывания азота в синтезе аммиака по методу Габера - Боша предлагает энергосберегающий путь получения окислов азота в разряде, - в результате по представлению проф. А.В.Раковского становится доцентом и кандидатом химических наук без защиты диссертации, а в 1941г. в ИОХе АН СССР, где директором в ту пору был будущий президент Академии СССР академик А.Н.Несмеянов защищает докторскую на тему "Кинетика реакций в электрических разрядах" и утверждается в ученой степени доктора химических наук и ученом звании профессора.

Затем начинается довольно продолжительный период в качестве и.о. директора Общественного Университета им. Акад. Зелинского Н.Д., где обладая финансовыми возможностями и заключенными договорами с военной промышленностью, С.С. заключает договора на создание уникальных приборов промышленности для лабораторий МГУ - лаборатории оптики (зав.В.М.Татевский), поверхностных явлений (зав.А.В.Киселев), катализа и газовой электрохимии (зав.Н.И.Кобозев). Становление организатора, учёного и педагога состоялось. Здесь он в своей Науке, Философии и Вере. А с 1951г. - зав.



кафедрой физики МТИЛП, где и появляются многочисленные защищенные им кандидаты наук, и где для него мнение Декарта(1637г) - "стремиться к ясности собственных мыслей и четкости их выражений" для него уже не кредо, а просветление, когда, излагая мысли, он превращает их в семиотику математических выкладок и в описании явлений низкотемпературной плазмы, ведущей к электрокрекингу метана, ацетилену, вычислению общих интегралов кинетики цепных процессов(1955г), где известные кинетические уравнения А.В. Раковского, Б.В.Ерофеева, Н.Н.Семенова, Н.С.Акулова являются частными решениями, полученными С.С. Не потому ли Н.Н.Семенов включил эти работы в свой сборник работ, за которые он получил Нобелевскую премию?

Только эпитоны представляют влечение без огня и дара. Дыры отвлеченного несуществования с неизменностью влекли к себе "ясно мыслящего картезианца". Не будь этого, то и ряд технологических проблем легкой промышленности не был бы просто решен изобретательным С.С. как - то: способы ускорения сушки кожи, упрочнение кожи обработкой электронными пучками и плазмой, увеличивающей водостойкость обувных материалов, выяснение причин гидрофильности материалов обувного производства, где теплоотдача и диффузия - это уже "турбулентная теплоотдача и диффузия" по Васильеву с использованием безразмерных критериев Рейнольдса - Нуссельта и т.п.

Элементы современной нанотехнологии - вот область пристального внимания проф.С.С.Васильева, сделавшего

открытие, что малые концентрации серебра, золота не приводят к свертыванию белка альбумина даже в кипящей воде! По мнению С.С. сама природа подает раздражающий знак к восстанию и тогда число дочерних особей микроорганизмов возрастает по сравнению с числом родителей - и всё это результат циклизации неравновесной энергии на примере хлоропластов и митохондрий" - "хемодинамических структурных ансамблей".

Будучи православным ученым богословом (во время войны крест Сергия Радонежского хранился у него на квартире), он был вынужден соблюдать "групповую дисциплину", но не жертвовал ей вкусом и совестью. Его научное введение к смерти обучает истории и строению Вселенной и ещё чему бы то ни было более далёкому и общему, чем игра на рояле науки в четыре руки. Таким он и останется в наших сердцах....

Проф.С.С.Васильев

<http://kutol.narod.ru/VASIL/vasil.htm>

"Воронья Слобода, или как дружили Николай Иванович и Сергей Сергеевич"

[http://kutol.narod.ru/VORONJA/voronja\\_sloboda.htm](http://kutol.narod.ru/VORONJA/voronja_sloboda.htm)

[http://orbita-1.narod.ru/S\\_Kutolin.htm](http://orbita-1.narod.ru/S_Kutolin.htm)

Звуковой доклад проф. Васильева С.С. " Об основных направлениях работ Н.И.Кобозева",

27мая 1980г (запись Н.А.Решетовской)

<http://kutol.narod.ru/KOBOZ/vasil.htm>

**ИЗБРАННЫЕ ДОКЛАДЫ СТУДЕНТОВ**  
**в форме презентаций, опубликованные в**  
**ИНТЕРНЕТЕ по материалам конференции КСЕ при**  
**кафедре "ХИМИЯ" СГУПС, декабрь, 2008**

Студентка Земницкая Яна, "Ноосфера -сфера разума"  
ГРУППАСКС-111, рук. доц., к.х.н., ПаулиИ.А.,  
<http://kutol.narod.ru/soft/61.zip>

Студентка Федорченко Надежда,  
"Колоколотерапия: "Музыка колоколов" " ГРУППА ЮП-111,  
рук. доц., к.х.н., ПаулиИ.А., <http://kutol.narod.ru/soft/62.zip>

Студентка Фололеева Наталья "Развитие представлений  
о времени и пространстве" ГРУППА АУ-111,  
рук. доц., к.х.н., ПаулиИ.А., <http://kutol.narod.ru/soft/63.zip>

Студент Ядаринкин А. " Система  
макроудобрений(N,P,K)" ГРУППА БА-111,  
рук. преп. Простякова Т.М., <http://kutol.narod.ru/soft/64.zip>

Студент Чернолуцкий М., "Воздействие бытовых  
приборов на организм человека (на примере микроволновой  
печи)" ГРУППА БА-112, рук. доц., к.х.н., Никитина Е.И.,  
<http://kutol.narod.ru/soft/65.zip>

Студент Карпенко Н., " Психология толпы ГРУППА БА-  
112, рук. доц., к.х.н., Никитина Е.И.,  
<http://kutol.narod.ru/soft/66.zip>

**Химический дизайн-2009**

ДИЗАЙН  
МЕТАХИМИИ  
В НАУКЕ И  
РЕФЛЕКСИИ  
ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

**(Научно-педагогическое издание)**

**Печатается в соответствии с Уставом Академии (п.2.5),  
утвержденным Советом Экспертов 15 июля 1996 г.**

**Is printed according to the Charter of Academy (item 2.5),  
By authorized Advice of the Experts 15 Juli 1996 Y.**

ИБ № 191

---

Гарнитура Times.Формат 60x84 1/16

6,5 печ.л., 7,5 уч.изд.л. Заказ 1987.

Тираж 1100 экз.

Цена договорная

---

Издательство Chem.Lab.NCD

630111, Новосибирск-111, а/я-325. ИБ № 11879