

*В.А. Лишневецкий*

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ  
ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ  
И ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ**

*Светлой памяти моих родителей посвящается*

В обзоре изложены и обсуждены наиболее важные результаты научных исследований в области химической кинетики и физики, выполненных автором обзора или под его руководством на кафедре физической химии БГУ и в секторе (позже — отделе) физико-химии низких температур НИИ ФХП, а также результаты предшествующих им работ, выполненных автором ранее в МГУ и Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетических волокон (ВНИИСВ). Рассматриваются результаты работ по криохимии молекулярных донорно-акцепторных систем, химическому осаждению из газовой фазы при обычных и пониженных температурах, процессам “потускнения”, механохимии полимеров, ионике, хроматографии разреженных газов, статическому электричеству и индуцируемым им явлениям при низких и обычных температурах.

**1. РЕАКЦИИ ГАЗОВ С МЕТАЛЛАМИ**

В дипломной работе “О взаимодействии молекулярного и атомарного хлора с металлическим серебром”, выполненной в 1957/58 учебном году на кафедре химической кинетики МГУ, выяснялась возможность применения металлического серебра для обнаружения и оценки концентрации атомов хлора как активных промежуточных частиц в реакциях хлорирования [1]. Выбор серебра, как возможного индикатора на атомы хлора, был обусловлен тем, что, по литературным данным на то время, металлическое серебро не реагирует при обычных температурах с сухим молекулярным хлором, но хорошо реагирует с атомарным хлором. Так как концентрации атомов хлора в реакциях, протекающих с их участием, малы, была разработана высокочувствительная методика с применением радиоактивного серебра.

Применение этой методики позволило впервые обнаружить реакцию сухого молекулярного хлора с металлическим серебром при комнатной температуре. Поэтому возникла необходимость изучения и этой реакции, которая представляет большой самостоятельный интерес: характер и закономерности взаимодействия газов с твердыми поверхностями, кинетические закономерности и механизм гетерогенных реакций и процессов формирования тонких пленок — все это важно для понимания коррозионных, каталитических и металлургических процессов.

Была изучена кинетика реакции с молекулярным хлором при 20°C. Кинетические кривые, в отличие от кривых для реакции атомарного хлора, оказались сложными и состоящими из двух последовательных участков. При давлении хлора 10 мм рт. ст. в первые 5 минут относительно быстро реагирует в среднем около 12 атомных слоев серебра, после чего в течение примерно часа реакция практически не идет, что можно объяснить образованием сплошной аморфной пленки продукта. Последующий резкий подъем на кинетической кривой (второй участок) может быть обусловлен предварительной медленной кристаллизацией продукта с образованием островковой структуры или сплошной кристаллической пленки хлористого серебра, то есть дальнейшим протеканием реакции уже в присутствии кристаллической фазы конечного продукта. За 36 часов реагирует примерно 48 атомных слоев серебра.

Было изучено влияние давления хлора и температуры в интервале от -75° до 100°C на ход реакции на первом участке кривых. Показано, что при давлении хлора выше 100 мм рт.ст. оно не оказывает влияния на глубину реакции. Установлены математические зависимости толщины слоя продукта от давления хлора на первом участке и от времени — на обоих участках.

В противоположность реакции с молекулярным хлором, в случае фотохимической реакции начальный участок кинетической кривой (давление хлора 1 мм рт.ст., температура 20°C) близок к линейному, несмотря на относительно большую толщину слоя хлористого серебра, то есть в определенных пределах скорость реакции в первом приближении не зависит от толщины образовавшейся пленки AgCl. Было показано также, что количество прореагировавшего серебра пропорционально концентрации атомарного хлора.

Полученные результаты могут иметь общее значение для так называемых процессов "потускнения".

Результаты исследования впоследствии были подтверждены австралийскими учеными, использовавшими другой, оптический, метод исследования.

## 2. МЕХАНОХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРОВ

**2.1.** Опубликовано 6 работ по результатам исследований в области физико-химии полимеров, выполненных в 1960-е годы и позже во ВНИИСВе и в БГУ [2–7]. Эти работы положили начало новому направлению исследований в области механохимии полимеров — исследованию химических реакций, инициируемых ориентационной вытяжкой.

Ориентационная вытяжка является важной технологической стадией в производстве волокон, пленок и лент из высокомолекулярных веществ. После вытяжки полимерные материалы обладают более высокими модулем упругости и прочностью на разрыв. Улучшение физико-механических свойств полимеров в вытянутом состоянии обусловлено ориентацией молекулярных цепей и, как следствие, возникновением фибриллярной структуры. Раньше в литературе по ориентационной вытяжке полимеров рассматривались только физические изменения структуры — развертывание и ориентация макромолекул, ориентация кристаллитов, плавление и рекристаллизация кристаллитов, возникновение микротрещин или пустот и т.д. Возможность химических реакций при вытягивании полимеров не принималась во внимание. Считалось, что из-за сравнительно низких температур (обычно 0–100°C), малых растягивающих нагрузок (<5 кГ/мм<sup>2</sup>) и кратковременности (доли секунды) механических воздействий химические изменения макромолекул не имеют места.

С помощью метода ЭПР в 1965–1966 гг. впервые было показано, что при холодной вытяжке различных по структуре и свойствам карбо- и гетероцепных полимеров — полипропилена, поливинилхлорида, поликапролактама (капрона), полиэтилентерефталата, полиметафениленизофталамида (фенилона) — рвутся химические связи и образуются ориентированные свободные макрорадикалы ( $10^{15}$ – $10^{17}$  г<sup>-1</sup>), концентрация которых экспоненциально растет с увеличением степени вытяжки. Растет она и с понижением температуры вытяжки. Спектры ЭПР соответствуют чисто полимерным (капрон) или перекисным радикалам со временем жизни при обычных условиях до 60 минут, либо стабильным макрорадикалам или радикалам ингибиторов. Доля разрываемых макромолекул, например, в ПВХ составляет примерно 0,001.

Для некоторых полимеров образование свободных макрорадикалов зарегистрировано также после формирования струи и фильерной вытяжки волокон. (Интересно отметить, что спектр ЭПР легко регистрируется в некачественной писчей бумаге желтоватого цвета, если ее просто помять пальцами.)

Кроме узких линий ЭПР свободных радикалов, в вытянутых и невытянутых волокнах регистрируются очень широкие линии (ферромагнитный эффект). Проверено влияние различных факторов на эти линии.

Наряду с известными методами вытяжка была рекомендована как новый, простой и удобный, способ получения ориентированных свободных макрорадикалов.

Как известно, свободные радикалы способны инициировать цепные реакции. С другой стороны, при вытяжке происходит перестройка структуры по типу фазового перехода, возникают разогревы и резко увеличивается подвижность макромолекул или их сегментов. На основе этого был сделан вывод, что вытяжка может вызывать заметные химические изменения в полимерах. Предполагая, в частности, что примерно 0,01 часть радикалов рекомбинирует с образованием сшивок и разветвлений и что в реакциях окисления длина цепей порядка 100–1000, можно было ожидать образования в результате вытяжки  $10^{13}$ – $10^{15}$  сшивок и разветвлений и  $10^{17}$ – $10^{20}$  кислородсодержащих групп на грамм полимера.

Действительно, с помощью методов ИК-спектроскопии и бромирования было показано, что при ориентационной вытяжке волокон из ПП и ПВХ образуются новые химические группировки — связи  $C=C$  (до  $4 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$ ), гидроксильные и карбонильные группы, — свидетельствующие о протекании цепных свободно-радикальных реакций. Полученные результаты однозначно указывают на необходимость учета механохимических явлений при формовании и ориентационной вытяжке волокон и пленок. Характер химических изменений, вызываемых вытяжкой, существенно различен для волокон и пленок.

Были указаны возможные области практического использования обнаруженного явления.

**2.2.** Кроме применяемого в промышленности фильерного способа получения ориентированных волокон путем формования и вытяжки нитей, в 1960-х годах было известно несколько других способов создания ориентированных волокнистых структур, а именно: расщепление пленок, направленная твердофазная полимеризация, привитая полимеризация газообразных мономеров на поверхности готовых ориентированных волокон.

В 1966 г. совместно с сотрудниками ВНИИСВа С.А. Грибановым, Л.Н. Зубовым и В.А. Пантаевым было обнаружено образование волокнистых ориентированных структур при однонаправленном сдвиговом воздействии на порошкообразный ПВХ [8]. По-видимому, подобным же образом могут быть получены ориентированные волокнистые структуры и некоторых других полимеров. Очевидно, что волокнистая структура асбеста своим происхождением также обязана сдвиговым воздействиям на него перемещающихся в земной коре пород.

2.3. Совместно с другими сотрудниками ВНИИСВа были проведены также и другие исследования по структуре и физико-химическим свойствам волокнообразующих полимеров и химических волокон с использованием спектральных методов (УФ, ИКС, спектры КР): по разработке методик получения ИК-спектров синтетических волокон, влиянию температуры и условий приготовления образцов на ИК-спектры ПВХ и волокон на его основе, изучению стереорегулярности ПВХ, термической деструкции полиакрилонитрила (ПАН) в интервале 120–200°C, исследованию систем вода–роданид натрия и диметилформамид (ДМФ)–хлористый литий. Были обнаружены аномальные концентрационные эффекты в водных растворах роданистого натрия. Результаты этих исследований были изложены в ежегодных отчетах ВНИИСВа за 1963–1967 гг.

### 3. ИОНИКА

Система вода–роданистый натрий применяется в промышленности как среда для полимеризации акрилонитрила и как растворитель ПАН, а система ДМФ–хлористый литий — как растворитель фенолона.

Исследование этих двух систем методом ИКС было продолжено в 1967–1968 гг. на кафедре физической химии БГУ.

Эти системы представляют интерес по следующей причине. В отличие от большинства обычных систем вода–соль–низкомолекулярный (или полимерный) органический неэлектролит, в которых растворимость полимера в воде резко снижается при добавлении соли (эффект “высаливания”), в случае систем вода–роданид натрия–ПАН и ДМФ–хлорид лития–фенолон имеет место обратный эффект: водонерастворимый полимер хорошо растворяется только в высококонцентрированных растворах определенных солей. Растворяющая способность таких солей сильно зависит как от катиона, так и от аниона, возрастая при повышении поляризуемости аниона. Минимальная концентрация роданистого натрия в воде, при которой происходит растворение ПАН, составляет 43–45 вес.%. При 25°C максимальная концентрация этой соли в воде, при которой получают прозрачные растворы, составляет 70 вес.%, что соответствует двум молекулам воды на одну “молекулу” соли.

Естественно было предположить, что в водных растворах роданистого натрия (как и в случае других “растворяющих солей”) при концентрациях соли выше 43–45 вес.% изменяются тип (природа) и структура составляющих раствор частиц (которые за счет энергетического или энтропийного фактора способны растворять ПАН), характер взаимодействия между ними и структура раствора.

С целью выявления таких изменений и были изучены ИК-спектры водных растворов роданистого натрия (0–58 вес.%) в области обертонов (4000–11000  $\text{см}^{-1}$ , кювета постоянной толщины) и в основной области спектра (400–4000  $\text{см}^{-1}$ ). Для записи спектров в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$  каплю воды или раствора раздавливали между двумя пластинками из фтористого кальция. Использовали также безокошечную кювету. Следует отметить, что получение спектров поглощения жидкой воды и водных растворов в ИК-области представляет значительную трудность, так как необходимы материалы (окошки для кювет), не взаимодействующие с водой и прозрачные в широком спектральном интервале. Кроме того, из-за сильного поглощения воды трудно получить количественные данные по оптической плотности полос воды в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$ .

Результаты спектроскопических исследований растворов роданистого натрия в воде и хлористого лития в ДМФ остались неопубликованными в периодической печати из-за их предварительного характера. Поэтому имеет смысл рассмотреть их здесь более подробно, так как они могут иметь важное значение для физической, полимерной и биологической химии.

Было найдено, что на кривых зависимости пиковой оптической плотности полос воды (полосы в области обертонов), их полуширины и положения максимума от концентрации соли наблюдаются экстремумы и другие отклонения от плавности в узких концентрационных интервалах. Такие аномальные изменения зарегистрированы в следующих интервалах концентраций роданида натрия: **0–1%** (в 1 % растворе на одну молекулу соли приходится 450 молекул воды, то есть их соотношение равно 1:450; сдвиг максимума полосы валентных колебаний молекул воды 3430  $\text{см}^{-1}$  или полосы в целом на 15  $\text{см}^{-1}$  в сторону коротких длин волн, ее заметное уширение с последующим сужением при более высоких концентрациях соли и другие изменения в спектре воды указывают на кооперативный характер Н-связей в кластерах жидкой воды, когда разрыв одной из Н-связей ведет к ослаблению соседних Н-связей); **20–24%** (в 24 % растворе — 1:14; достижение границы полной гидратации, когда все молекулы воды входят в гидратные оболочки); **36–42%** (в 36 % растворе — 1:8, в 42 % — 1:6, среднее межмолекулярное расстояние — около 0,5 нм; сильная ассоциация ионов с образованием гидратированных ионных пар, в которых катион и анион, возможно, связаны друг с другом через одну молекулу воды); а также в областях **47** и **53%** (1:5 и 1:4, пики на кривых для полос либрационного и валентного колебаний молекул воды; дальнейшие изменения в ионных парах, тройниках и более сложных ионных кластерах, а также в структуре раствора, происходящие по мере уменьшения среднего межмолекулярного расстояния и числа молекул воды на одну

“молекулу” соли, которые затрагивают и связь углерод–азот в роданид-ионе; не исключено также согласованное образование комплексных анионов  $\text{NCS}^- - \text{H}_2\text{O}$  состава 1:5 и 1:4, так как в роданид-ионе  $:\text{N}::\text{C}::\ddot{\text{S}}:^-$  или  $:\ddot{\text{S}}::\text{C}::\ddot{\text{N}}:^-$  имеется 4 неподеленные пары электронов и 2р-связи).

Полоса валентных колебаний связи CN  $2070 \text{ см}^{-1}$  в роданид-ионе начинает заметно сдвигаться в высокочастотную область и одновременно уширяется ( $\Delta\nu_{1/2} = 40 \text{ см}^{-1}$ ) только при концентрациях соли выше 42–44%, то есть при тех же концентрациях соли, при которых начинает растворяться ПАН. При более низких концентрациях соли никаких заметных изменений частоты и полуширины этой полосы не происходит. В этой же области концентраций (40–44%) начинается гораздо более резкое возрастание плотности раствора с концентрацией соли, что указывает на резкое изменение структуры раствора. Сдвиг и уширение полосы  $2070 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о перераспределении электронной плотности в роданид-ионе и усилении его взаимодействия с ближайшим окружением. При этом может существенно увеличиться поляризуемость аниона и сильно возрасти растворяющая способность данной соли по отношению к ПАН. Возможно, что при концентрациях соли выше 42–44% образуются частицы типа  $\text{Na}-\ddot{\text{N}} \equiv \text{C}-\text{S}^-$  или  $[\text{Na}-\text{NCS}-\text{Na}]^+$ . Полезную информацию о структуре составляющих раствор частиц, по-видимому, могли бы дать спектральные и рентгенографические исследования твердого кристаллогидрата  $\text{NaSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Сравнительное изучение ИК-спектров жидкого ДМФ и его разбавленных растворов в  $\text{CCl}_4$  показало, что в жидком ДМФ его молекулы сильно ассоциированы за счет Н-связей. Путем выкристаллизации из пересыщенных растворов были выделены твердые комплексы ДМФ–LiCl и ДМФ–NaSCN и получены их ИК-спектры. В комплексах ДМФ–LiCl координация иона лития с молекулой ДМФ осуществляется через атом кислорода, а в комплексах ДМФ–NaSCN молекула ДМФ координируется с роданид-ионом.

Все полученные данные позволили предположить, что растворимость ПАН в концентрированных водных растворах роданистого натрия обусловлена либо комплексобразованием, либо сольватацией сильно полярных нитрильных групп  $-\text{C} \equiv \text{N}$  полиакрилонитрила ионными парами  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x\text{SCN}]$ ;  $x \leq 5$  за счет сильного дипольного или ион-дипольного взаимодействия, а растворимость фенилона в концентрированных растворах хлористого лития в ДМФ — комплексобразованием  $[\text{Li}(\text{ДМФ})\text{Cl}]$  с амидными и, возможно, фениленовыми группами фенилона.

Полученные данные по ИК-спектрам тонких пленок воды не согласуются с моделью непрерывного распределения Н-связей, а свидетельствуют в пользу “смешанной” модели.

Отмечены различия в ИК-спектрах тонких пленок воды, полученных между двумя пластинками из фтористого кальция (статические условия) и на вращающейся капроновой сетке (безокошечная кювета, динамические условия), которые указывают на различие в структуре этих пленок.

#### 4. СТАТИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСТВО И ИНДУЦИРУЕМЫЕ ИМ ЯВЛЕНИЯ

**4.1.** В ходе экспериментальной работы в области низкотемпературной химии совместно с Г.В. Аввакумовым в 1971 г. было обнаружено и качественно исследовано явление чрезвычайно легкого возбуждения — движением пальцев или диэлектрика вдоль стеклянной трубки без соприкосновения с ней, простым прикосновением или слабым трением о поверхность трубки — вспышек свечения в охлажденных жидким азотом стеклянных трубках или сосудах с разреженным газом ( $10^{-3}$ –100 мм рт.ст.) при температурах ниже 150–170 К [9, 10]. Вспышки свечения легко наблюдаются визуально в темноте, при низких температурах их яркость ослабляется с повышением температуры при быстром размораживании сосуда. Свечение обусловлено электрическими разрядами (что подтверждается характерным треском в стоящем рядом радиоприемнике), вызываемыми сильной электризацией охлажденного стекла. Вспышки свечения возникают только во время резкого изменения напряженности электрического поля. Зависимость свечения от давления газа внутри сосуда аналогична зависимости, известной для газового разряда, вызываемого другими способами.

Вспышки свечения наблюдались также при вбрасывании воздуха в вакуумированный охлажденный сосуд, выкачивании воздуха из охлажденного сосуда, интенсивном вскипании жидкого азота в начале и в конце охлаждения погруженного в азот сосуда. Последний факт свидетельствует о том, что сильная электризация стекла происходит уже при погружении сосуда в жидкий азот и его охлаждении до температуры жидкого азота. В значительной мере она может быть обусловлена трением о поверхность стекла и осаждением на ней частиц льда, содержащихся в жидком азоте (трибо- и контактная электризация). Важную роль могут играть и другие факторы, в том числе низкотемпературные эффекты, например туннельный переход электронов и/или протонов через границу раздела стекло–аморфный лед.

После извлечения сосуда из жидкого азота возникает быстро движущаяся вниз и омывающая сосуд туманообразная струя холодного воздуха, содержащего отдельные молекулы и кластеры замерзшей воды (в первые секунды по стенкам сосуда стекает также пленка жидкого азота и воздуха). В результате холодная поверхность сосуда очень быстро по-



крывается тонкой и рыхлой пленкой коллоидного льда, содержащего некоторое количество  $\text{CO}_2$  и, по-видимому,  $\text{O}_2$ . Омывающая сосуд холодная воздушная струя одновременно содержит и гидратированные ионы, которые имеются в окружающем воздухе и концентрация которых составляет  $10^6$ – $10^7$  пар ионов на 1 л атмосферного воздуха. Из них ионы определенного знака вместе с водой осаждаются на поверхности сосуда.

Таким образом, осаждающиеся из атмосферного воздуха на холодную поверхность сосуда отдельные молекулы воды и их кластеры могут играть двойную роль. С одной стороны, образуя легко удаляемую при трении пленку аморфного льда, они могут вызывать увеличение поверхностной плотности зарядов и усиление приобретенной в жидком азоте электризации, а с другой стороны, приводить к образованию на внешней поверхности сосуда “рубашки” из противоположных, компенсирующей исходный заряд, то есть заряд до первой вспышки свечения (на самом деле компенсация может быть неполной). При стирании с поверхности сосуда пленки аморфного льда удаляется и компенсирующая рубашка. При этом заряд стекла восстанавливается до пробойного значения и происходит очередной электрический разряд.

Импульсный характер электрических разрядов и свечения объясняется тем, что при электрическом пробое разреженного газа образующиеся в газе ионы соответствующего знака адсорбируются на внутренней поверхности сосуда, и напряженность поля вследствие этого скачкообразно падает до некоторого критического значения, ниже которого не происходит интенсивной ионизации газа вблизи заряженной поверхности и невозможен пробой.

После перехода пленки аморфного льда в кристаллическое состояние в области 150–170 К, который можно наблюдать визуально по просветлению пленки, все явления свечения сильно ослабляются при слабом трении, что может быть связано с резким различием механических и электрических свойств аморфного и кристаллического льда. Кристаллическая пленка не удаляется с поверхности сосуда при слабом трении.

При разрежении в сосуде  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  мм рт.ст. наблюдается свечение на контакте аморфный лед – стекло с послесвечением около 1 сек.

При конденсации (вымораживании) атмосферной влаги на тех участках поверхности, с которых легким трением была удалена пленка аморфного льда, получается совершенно иная структура осадка, чем на нетронутых участках. В первом случае осадок имеет форму усов длиной до 1 см, а во втором — тонкой мелкозернистой пленки\*. Это явление и све-

\*Очень быстрый рост одиночных нитевидных кристаллов высотой до 1 см и более случайно наблюдали на поверхности дюралевой плиты, на которую была пролита ртуть и которая после сбора основной части ртути была смочена водным раствором  $\text{FeCl}_3$ .

чение на контакте аморфный лед–стекло могут быть использованы для получения видимой картины электризации.

Описанное явление можно использовать, в частности, для поджигания разряда в разрядных трубках с небольшим давлением и, возможно, для обнаружения течей в стеклянных вакуумных установках.

Таким образом, работая при низких температурах, необходимо учитывать, что даже такая операция, как заполнение охлаждаемых объемов сжиженным газом (азот и др.), может вызывать сильную электризацию контактирующих с хладоагентом частей аппаратуры, которая, в свою очередь, может вызывать электрические разряды и вспышки свечения в объемах с разреженными газами, электрические явления и свечение на границах раздела, на наэлектризованных поверхностях и в объеме образцов.

Можно предполагать, что обнаруженные явления характерны не только для контакта стекло – аморфный лед (или стекло–жидкий азот ?), но и для других пар веществ. Исследование свечения, возникающего при слабом трении на контакте диэлектрик – аморфный осадок и в индикаторной трубке с разреженным газом, а также структуры конденсируемого на наэлектризованную поверхность осадка дает новый метод исследования закономерностей и механизма процессов разделения электрических зарядов при трении, поверхностных состояний и барьеров, явлений переноса через границы раздела и в самих диэлектриках. Особенно перспективны низкотемпературные исследования контактной и трибоэлектризации в случае одно- и многокомпонентных аморфных осадков, конденсируемых на изолятор, и тел с “идеально” гладкими поверхностями в вакууме. Электризация и свечение хорошо проявляются при столь низких температурах и столь малых энергиях возбуждения, что структура осадков и контактирующих поверхностей может оставаться термодинамически неравновесной и сохраняющей всю свою предысторию. Эти исследования могут дать много ценного и для понимания гетерогенного катализа, а также аномального химического поведения многих донорно-акцепторных систем с сильным коллективным взаимодействием в замороженном состоянии. В частности, можно думать, что в процессе низкотемпературной электризации, как и в низкотемпературных реакциях, важную роль играет стадия образования комплексов с переносом заряда, а также туннельный переход электронов, протонов и частиц типа  $\text{NO}^+$ .

Сильная электризация охлажденной подложки может влиять как на структуру напыляемых на подложку твердых образцов, так и на зарождение и протекание реакций в замороженных донорно-акцепторных молекулярных смесях. В частности, образование на подложке сильно анизотропных и определенным образом ориентированных кристаллов может быть одной из причин некачественных (по сравнению с теми же образцами в расплавлен-

ном состоянии) ИК-спектров твердых образцов этилена, пропилена, HCl и некоторых двухкомпонентных смесей, например пропилен-Br<sub>2</sub> [23, 32].

**4.2.** В том же 1971 г. одновременно с описанными выше явлениями было обнаружено аналогичное фарадеевской индукции явление индуцирования заряженным телом импульсных электроразрядов и световых вспышек в трубке или сосуде с разреженным газом при их (заряженного тела и трубки) относительном движении (упоминание об этом явлении содержится в [10]), а также явление индуцирования непрерывного (или импульсного — в зависимости от условий) электроразряда и свечения в потоке разреженного газа.

Обнаруженные явления могут найти разнообразные практические применения. В частности, они дают новые способы обнаружения статического электричества и основу для разработки соответствующих устройств.

Полученные результаты и дальнейшие исследования могут помочь в понимании таких явлений, как северное сияние и возникающие при запуске космических кораблей явления свечения и нарушения радиосвязи на определенной высоте над Землей.

## 5. ХРОМАТОГРАФИЯ РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗОВ

**5.1.** Развитие исследований в области криохимии потребовало разработки соответствующей аппаратуры, устройств, методов и методик исследования и модификации известных методов и методик применительно к условиям высокого вакуума и низких температур. В частности, для хроматографического анализа исходных веществ и продуктов низкотемпературных реакций, проводимых в вакуумных установках, были разработаны два устройства для дозирования проб разреженных газов или паров (с минимальным давлением 0,1 и 0,01 мм рт.ст.) в хроматограф из вакуумных установок без соприкосновения проб с атмосферой [11–17].

В одном из устройств для отбора проб из вакуумных установок, переноса и ввода их в дозирующий объем крана-дозатора используется переносной герметичный пробоотборник с вакуумным краном и приваренным U-образным манометром. В другом устройстве в единый комплекс объединены дозирующий узел, газовый хроматограф и высоковакуумная стеклянная установка, все элементы соединены герметично.

В обоих устройствах минимальная величина вводимой в колонку хроматографа пробы — порядка  $10^{-10}$  моля. Только за счет изменения давления пробы ее величину можно изменять примерно в  $10^4$ – $10^5$  раз. Серийные же краны-дозаторы позволяли изменять ее величину всего только в 5–80 раз.

Оба устройства имеют общее назначение, так как могут применяться и при обычных давлениях. Они могут быть использованы и для анализа летучих жидких и твердых образцов, взятых в небольших количествах (при полном их испарении и смешении), для анализа насыщенных паров над жидкостями и твердыми веществами (если удастся избежать конденсации), изучения кинетики и химизма процессов с участием газовой или паровой фазы, а также для прямого дозирования при работе с капиллярными колонками.

Способ дозирования по давлению, объединяющий хроматографию с вакуумной техникой, позволяет ликвидировать пробел в прямом анализе разреженных газов и паров с таким общим давлением, когда масс-спектрометрия и традиционная газовая хроматография не могут быть использованы непосредственно и дать удовлетворительные результаты.

**5.2.** С целью выбора оптимальных условий количественного хроматографического анализа продуктов низкотемпературного хлорирования этилена изучено влияние скорости газа-носителя, температуры и длины колонки на параметры (симметричность, ширину, высоту, приведенное время удерживания) хроматографического пика 1,2-дихлорэтана и эффективность колонки. Зависимости представлены в виде графиков и выражены математически [18].

## **6. КРИОХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМ**

**6.1.** Большой цикл пионерских комплексных (методами низкотемпературной термографии, спектроскопии, хроматографии, электропроводности, хемилюминесценции и др.) и системных исследований был выполнен в новой области химии — химии низких температур, или криохимии [19–71]. Работа была начата осенью 1958 г. на кафедре химической кинетики МГУ (зав. кафедрой — акад. Н.Н. Семенов) после поступления в аспирантуру. (В это же время на кафедре ВМС МГУ акад. В.А. Каргиным с сотрудниками были начаты исследования низкотемпературной полимеризации ряда мономеров, сконденсированных на сильно охлажденную поверхность совместно с небольшим количеством неорганического вещества — металла, соли, окисла.) Основанием для проведения предварительных низкотемпературных опытов и последующего выбора и формулировки темы исследования послужил тот известный на кафедре интригующий факт, что в 1955 г. А.М. Чайкин, изучавший кинетику газофазного высокотемпературного хлорирования этилена, случай-

но наблюдал реакцию между этиленом и хлором при вымораживании их смеси жидким азотом. Однако в то время это наблюдение, по-видимому, показалось настолько необычным и неправдоподобным, что о нем нигде, в том числе и в диссертации А.М. Чайкина, не было даже упомянуто. Интерес к химическим реакциям при низких температурах подогревался и начатыми в 1956–1958 гг. в разных странах исследованиями по выяснению возможности накопления при низких температурах больших концентраций свободных радикалов и атомов с целью дальнейшего использования их как высококалорийного, в частности ракетного, топлива. С другой стороны, низкотемпературные химические исследования сдерживались их относительной сложностью и дороговизной, а также абсолютизацией существовавших теоретических представлений.

Большая часть идей и представлений о закономерностях протекания химических процессов и влиянии различных факторов на их скорости сформулирована на основе опытов, проводившихся в температурном интервале от 0 до 500°C или несколько выше. Применительно к одностадийным реакциям важнейшие из них — это идея Вант-Гоффа о “нормальных” превращениях молекул как о моно-, би- или тримолекулярных процессах и закон Аррениуса  $k = Ae^{-E/RT}$ , связывающий константу скорости одностадийной реакции с температурой. Обычно для бимолекулярных реакций между молекулами в газовой фазе энергия активации  $E$  равна 30–60 ккал/моль.

По мере развития экспериментальной техники все большее количество данных накапливается по кинетике высокотемпературных процессов. В частности, в опытах со взрывающимися проволочками достигают температур вплоть до миллиона градусов.

Что же касается низкотемпературной химии, то в противоположность интенсивно развивающейся физике низких температур, где были открыты явления сверхпроводимости и сверхтекучести, она до 1958–1960 гг. практически не развивалась. Возможность протекания химических реакций с заметными скоростями при низких температурах казалась нереальной по двум причинам: во-первых, из-за резкого уменьшения множителя  $e^{-E/RT}$ , учитывающего необходимость преодоления частицами потенциального барьера в процессе реакции, и, во-вторых, из-за перехода веществ при понижении температуры в твердое состояние, практически исключающее возможность диффузии и столкновения реагирующих частиц. Действительно, при понижении температуры от 500 до 100 К константа скорости реакции, подчиняющейся закону Аррениуса и требующей  $E = 30$  ккал, должна уменьшиться на 53 порядка, а при переходе от 300 к 75 К — на 65 порядков. Именно эти соображения и предшествующий практический опыт лежат в основе классического метода замора-

живания, широко применяемого в самых различных областях с целью резкого замедления или полного прекращения химических процессов.

В диссертации “Быстрые химические процессы в конденсированной фазе при низких температурах” [23] были изложены и детально обсуждены результаты более чем 3,5-летних экспериментальных исследований 20 быстрых низкотемпературных реакций. Были изучены закономерности протекания при низких температурах в конденсированной фазе следующих 7 типов реакций: присоединение по двойной связи галогенов, гидрогалогенов и тетраоксида азота; неорганические реакции присоединения (в системах: окись азота–хлор и окись азота–кислород); неорганические реакции обменного замещения — на примере системы бромистый водород–хлор; замещение в ароматических соединениях — реакции между толуолом и бромом, толуолом и хлором; неорганические окислительно-восстановительные реакции — на примере взаимодействия тетраоксида азота с хлористым водородом [19–31].

В работе применяли в основном три методики приготовления исходных смесей: 1) поочередное наслаивание отдельных компонентов друг на друга в несколько слоев, что позволяло избежать контакта реагентов при комнатной температуре в газовой фазе и проверить в принципе возможность спонтанного зарождения и быстрого протекания реакций непосредственно при низких температурах; 2) вымораживание газообразной смеси компонентов; 3) раздельное вымораживание исходных компонентов, когда реагенты вымораживались в виде двух отдельных колец на узкой части реакционного сосуда.

С самого начала в качестве основного метода исследования был использован модифицированный с учетом условий своих опытов и задач метод низкотемпературной термографии, который дает возможность непосредственно регистрировать все процессы, сопровождающиеся тепловым эффектом или изменением теплоемкости, определить температуру процесса и получить данные о скоростях процессов. Это позволило избежать в дальнейшем дискуссии о том, в какой фазе и при каких температурах идут реакции, которая имела место в случае низкотемпературной полимеризации.

Было обнаружено, что многие **экзотермические** химические реакции между валентнонасыщенными (часто неполярными) молекулами в донорно-акцепторных системах с сильным коллективным взаимодействием, не идущие из-за высоких энергий активации непосредственно в газовой фазе при умеренных температурах, проходят самопроизвольно (без всяких добавок) и очень быстро (часто как взрывные), направленно и нацело при весьма низких (вплоть до  $-196^{\circ}\text{C}$ ) температурах в конденсированной фазе. Это новое явление сравнительно быстро нашло широкое практическое применение во многих химических лабораториях в препаративных целях.

Определены характеристические температуры систем в интервале от  $-196$  до  $0^\circ\text{C}$  и найдено, что в твердой фазе быстрые реакции имеют место в окрестностях температур фазовых переходов, то есть характеристические температуры определяются в основном физическими процессами. Оценка энергий активации для ряда твердофазных реакций дает значения  $0$ – $10$  ккал. Непосредственно при  $-196^\circ\text{C}$  реакции взрывного характера в твердых смесях с достаточной толщиной слоя осадка инициируются увеличением скорости конденсации газовой смеси реагентов, а также постукиванием по реакционному сосуду [23, с. 116]. При наличии в системе обратимых твердофазных переходов взрывное превращение, по-видимому, можно инициировать и путем понижения температуры исходного образца до температуры фазового перехода.

Реакции между жидкими реагентами проходят быстро в широком интервале температур. На примере некоторых систем наблюдали, что при более низких температурах реакции идут быстрее.

На примере системы пропилен–бром было показано, что низкотемпературные реакции протекают через стадию образования экзотермических молекулярных комплексов с переносом заряда (КПЗ). Применение низких температур позволяет разделить стадии комплексообразования и образования конечного продукта.

Исследованы спектры поглощения промежуточных комплексов пропилен–бром при низких температурах. Обнаружено два вида комплексов с резко различными свойствами. Одни комплексы поглощают в ультрафиолетовой (полоса  $274$  с плечом  $312,5$  нм), другие — в видимой и ближней инфракрасной областях (сложная полоса  $500$ – $1000$  нм). Ультрафиолетовая полоса приписана изолированным КПЗ пропилен–бром состава  $1:1$  и  $1:2$ , а полоса в области  $500$ – $1000$  нм — кластерам сильно связанных КПЗ. ИК-спектры комплексов сильно отличаются от спектра пропилена. Потенциальная кривая донорно-акцепторного взаимодействия имеет, по крайней мере, два минимума. Для твердых КПЗ олефин–галоген предложена цепочечная структура.

Были проанализированы все имевшиеся в литературе кинетические данные по реакциям галогенирования олефинов в неполярных растворителях при обычных температурах. Установлено, что скорости реакций коррелируют с потенциалами ионизации молекул олефинов, увеличиваясь с уменьшением ионизационного потенциала. Показано, что при обычных температурах реакции, если их условно рассматривать как бимолекулярные, характеризуются чрезвычайно малыми стерическими факторами (до  $P = 10^{-32}$ ) и большими кажущимися отрицательными энергиями активации (до  $E = -23$  ккал). В области очень низких температур эти реакции в разбавленных растворах характеризуются небольшими положительными энергиями активации (возможно, диффузионного характера).

На основании всей совокупности полученных и литературных данных был сделан вывод, что в отсутствие света и перекисей зарождение изученных реакций в неполярных растворителях при обычных и низких температурах, как и в твердой фазе при низких температурах, практически полностью определяется межмолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием реагентов.

Для реакций галогенирования олефинов был предложен трехстадийный механизм: 1) образование полярных КПЗ олефин-галоген состава 1:1 и/или 1:2; 2) образование кластеров КПЗ с сильным коллективным взаимодействием реагентов, которые легко переходят в ионное или ионно-радикальное состояние; 3) превращение ионизированного ассоциата КПЗ в конечный продукт. Возможна также цепная ионная реакция при взаимодействии галоген-аниона с комплексом. Дана термодинамическая характеристика отдельных стадий. Было предположено, что рассматриваемые растворы галогенов или гидрогалогенов в олефинах не являются истинно молекулярными и содержат **кластеры** комплексов, состав, размеры, концентрация и время жизни которых сильно зависят от температуры и от концентрации растворенного компонента [23, 28–31, 41]. Важную роль в протекании низкотемпературных реакций могут играть и содержащиеся в исходных образцах следы воды, а также поверхность реакционного сосуда, ее природа и характер.

Рассмотрены возможные причины и механизмы взрывного развития твердофазных низкотемпературных реакций присоединения: роль коллективных донорно-акцепторных взаимодействий, цепочечной структуры КПЗ (которая дает возможность быстрого распространения реакции по всей цепочке), дефектов, фазовых переходов, саморазогрева, ионных и энергетических (с тепловым разветвлением) цепей.

На основании исследования электронного спектра брома сделан вывод о существовании полярного гомокомплекса  $\text{Br}_4$ , образующегося за счет переноса заряда.

Таким образом, уже в диссертационной работе [23] было обнаружено, исследовано и обосновано новое низкотемпературное явление быстрого, часто взрывного, протекания самопроизвольных экзотермических реакций в молекулярных донорно-акцепторных системах с сильным коллективным взаимодействием реагентов, имеющих место в окрестностях температур фазовых переходов в твердом состоянии и в широком интервале температур при смешении жидких реагентов. Была предложена новая концепция в химической кинетике, учитывающая важную роль многочастичных коллективных взаимодействий и туннельного перехода за-



ряда в кластерах комплексов на зарождение и протекание реакций в конденсированной фазе [19–31]\*.

Результаты работы в 1964 г. демонстрировались на ВДНХ СССР и были отмечены медалью [25], докладывались акад. Н.Н. Семеновым в июне 1960 г. на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии в г.Москве и в августе 1961 г. на XVIII Конгрессе Международного союза теоретической и прикладной химии в Канаде.

Работа положила начало низкотемпературной химии молекулярных донорно-акцепторных систем, а в сочетании с работами по исследованию “замороженных” свободных радикалов и низкотемпературной полимеризации — криохимии как новому научному направлению.

**6.2.** Эксперименты в области химии низких температур были возобновлены только в 1968–1969 гг. в БГУ и продолжались до конца 1982 г. В сентябре 1970 г. в БГУ была создана группа по изучению низкотемпературных реакций из 6 человек, а в марте 1974 г. на ее основе — сектор (позже — отдел) физико-химии низких температур.

В 1970–1982 гг. были выполнены криохимические исследования по четырем темам [32, 39, 49, 60], из них две темы [32, 39] — по Постановлениям ГКНТ СМ СССР № 301 от 22.07.1970 г. и № 270 от 21.05.1974 г. Результаты этих исследований были изложены в четырех отчетах, два из которых были переданы и в страны — члены СЭВ, в диссертации [70], в ряде статей, в тезисах докладов на Всесоюзных совещаниях и симпозиумах [9–18, 32–69], обобщающей статье [41]. Получено два авторских свидетельства [40, 50].

Проводимые в БГУ низкотемпературные исследования развивались в следующих основных направлениях [49]:

- + поиск и разработка новых методов и методик контроля быстрых низкотемпературных реакций;
- + комплексное (методами низкотемпературной термографии, спектроскопии, электропроводности, хемилюминесценции, хроматографии и др.) исследова-

\*В отзыве на диссертацию официального оппонента докт.хим.наук Н.С.Ениколопова от 05.04.1965 г. указывалось, что диссертантом “...поднята большая новая область химической кинетики, теоретическая и практическая значимость которой в настоящее время с трудом может быть оценена”. Отмечалось также, что по объему принципиально нового для химической кинетики материала и научному уровню диссертация значительно превышает уровень требований к кандидатским диссертациям.

В протоколе заседания кафедры химической кинетики МГУ от 18.12.1973 г. было отмечено: “В выступлениях (академики Н.Н. Семенов, Н.М. Эмануэль, докт.хим.наук М.Г. Кузьмин, канд.хим.наук В.С. Гурман) была дана высокая оценка проводимым В.А. Лишневецким исследованиям по разработке новой области химии — химии низких температур. Проводимые им исследования являются оригинальными, имеют большое теоретическое и практическое значение и заслуживают всяческой поддержки”.

- дование основных закономерностей обнаруженных ранее быстрых низкотемпературных реакций и сопровождающих их эффектов и явлений;
- ✦ поиск и исследование новых быстрых низкотемпературных реакций большой прикладной значимости;
  - ✦ изучение структуры замороженных молекулярных смесей, процессов комплексообразования, образования ионов или ион-радикалов ;
  - ✦ исследование кинетики и механизма низкотемпературных реакций;
  - ✦ определение оптимальных условий проведения реакций с целью быстрого получения конечных продуктов высокой степени чистоты с количественными выходами.

С целью более глубокого исследования закономерностей, кинетики и механизма реакций, природы промежуточных частиц, состава и структуры исходных замороженных смесей, сопровождающих реакции физических явлений, а также разработки новых методов контроля быстрых низкотемпературных реакций, были впервые применены методы электропроводности и хемилюминесценции и разработаны соответствующие методики и аппаратура [32]. Разработаны методы одновременной автоматической записи термограмм, кривых электросопротивления и свечения исследуемого вещества или смеси. Для измерения сопротивления замороженных пленок использовали ячейки проводимости поверхностного типа, которые являются составной частью низкотемпературных высоковакуумных кювет. Свечение регистрировали при помощи чувствительной фотометрической установки, работающей в режиме счета одноэлектронных импульсов, с использованием мал шумящего фотоумножителя ФЭУ-42. Установка позволяет одновременно вести автоматическую запись интенсивности свечения и регистрировать суммарное количество высветившихся квантов.

**6.3.** В отчете [32] были изложены полученные к тому времени результаты исследования методами термографии, хроматографии, спектроскопии, электропроводности и хемилюминесценции реакций галогенирования и гидрогалогенирования простейших олефинов (этилен, пропилен, изобутилен и др.) в гомогенизированных замороженных смесях. Были изучены электронные и колебательные спектры смеси этилен-хлор, а также ИК-спектры двухкомпонентных смесей этилена, пропилена и изобутилена с хлористым и бромистым водородом [32–38, 43, 44, 46, 59].

В эквимолекулярной смеси изо- $C_4H_8$ -HCl относительно быстрой реакции при  $-156^\circ C$  (время реакции — около 20 минут) предшествует отдельная быстрая стадия образования экзотермических молекулярных комплексов при  $-177^\circ C$ , то есть реакция является макростадийной. Скорость реакции сильно зависит от соотношения реагентов в смеси и от количе-

ства исходной смеси. Влияет также скорость размораживания смеси. Добавки конечного продукта вызывают ускорение реакции, то есть реакция является **автокаталитической**. Смесь изо- $C_4H_8-NH_2$  при  $-189^\circ C$  реагирует практически мгновенно — примерно в  $10^4$  раз быстрее, чем смесь изо- $C_4H_8-HCl$ . Обе реакции протекают практически нацело и в соответствии с правилом Марковникова, что указывает на их ионный механизм [32, 44].

В смеси этилена с хлором взрывная реакция имеет место при  $-175^\circ C$ , образуется 1,2-дихлорэтан с количественным выходом. В интервале температур  $-169 \div -103^\circ C$  этилен и хлор, находящиеся в разных агрегатных состояниях (жидкость + твердое, жидкость + жидкость, газ + жидкость) реагируют быстро; до 5% хлора вступает в реакцию замещения. Пропилен и изобутилен еще более реакционноспособны: реакции проходят при температуре жидкого азота во время вымораживания газообразных смесей. В реакции пропилена с хлором образуется 1,2-дихлорпропан с выходом 97%, а также  $HCl$  и хлористый аллил в качестве примесей. Хлорирование изобутилена приводит к смеси насыщенных и ненасыщенных хлорпроизводных.

Бромирование олефинов при низких температурах протекает аналогично хлорированию. Реакции замещения в этом случае выражены значительно слабее, и при бромировании неразветвленных алкенов образуются только 1,2-дибромпроизводные.

Низкотемпературные реакции гидрогалогенирования и галогенирования олефинов, как и процессы комплексообразования, протекают быстро только вблизи или при температурах фазовых переходов, приводящих к подвижности молекул в твердой фазе или к появлению жидкой фазы.

Установлены ряды реакционной способности олефинов и галогенов.

Обнаружено, что даже слабая освещенность (дневной рассеянный свет, электрический свет) стеклянного сосуда с газообразной смесью этилена с хлором, в том числе и зачерненного оптическим лаком, вызывает реакции присоединения и замещения. В темноте при комнатной температуре смеси с небольшим общим давлением (по 10 мм рт.ст. каждого) не реагируют, по крайней мере, в течение 36 часов. Эти факты необходимо иметь в виду при приготовлении исходных замороженных смесей.

Быстрые низкотемпературные реакции в системах этилен-хлор и изобутилен- $NH_2$  или  $HCl$  сопровождаются резким возрастанием электропроводности (до 8 и более порядков)\*, особенно в смесях с некоторым избытком галогена или гидрогалогена. Величина всплеска растет с ростом количества смеси. В самом хлоре электропроводность возрастает примерно на порядок в области  $-170^\circ C$  (процесс расстекловывания?). При

\*Если использовать высокоскоростную аппаратуру, скачки электропроводности могут быть намного большими.

мерно в 2 раза меньший пик регистрируется при плавлении хлора в области  $-100^{\circ}\text{C}$ . Сильное возрастание электропроводности является прямым доказательством того, что в этих реакциях в заметных количествах образуются промежуточные заряженные частицы [32, 33, 35, 59, 60].

В гомогенизированных и гетерогенных смесях этилен-хлор, изобутилен-хлор, изобутилен-НСI или НВг, этилен-НВг (фотохимическая реакция) реакции сопровождаются свечением в области 300–600 нм, что свидетельствует об образовании в ходе этих реакций сверхравновесных электронно-возбужденных частиц. Энергия высвечиваемых квантов в 1,5–4 раза превышает тепловой эффект реакций, что указывает на сложный, стадийный механизм этих реакций. Квантовый выход составляет не менее  $10^{-13}$ – $10^{-11}$  кванта на молекулу конечного продукта. Свечение регистрируется и при медленном протекании реакций в смесях, содержащих избыток олефина, когда реакции протекают в условиях, близких к изотермическим. Добавки конечного продукта в исходную смесь и проведение реакции в матрице конечного продукта способствуют свечению. Одновременно значительно улучшается воспроизводимость результатов. В реакции нитрования изобутилена свечение в области 300–600 нм не регистрируется [32–34, 36, 38]. Определенный вклад в наблюдаемое свечение, вероятно, вносит кристаллолюминесценция, обусловленная кристаллизацией конечного продукта по ходу реакции, возникновением трещин под воздействием механических напряжений и дроблением кристаллов с образованием свежей, каталитически наиболее активной кристаллической поверхности [65].

В электронных спектрах смеси этилен-хлор зарегистрирована двойная полоса переноса заряда с максимумами 240 и 257 нм. ИК-спектр сильно отличается от спектра этилена. Получены важные результаты по стереохимии присоединения. ИК-спектры двухкомпонентных смесей этилена, пропилена и изобутилена с НСI или с НВг также сильно отличаются от спектров отдельных веществ. Получены прямые спектральные доказательства образования ионов  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  (широкая полоса в области  $2640\text{ см}^{-1}$ ) и анионов  $\text{HNaI}_2^-$  (широкие полосы в области  $500$ – $800\text{ см}^{-1}$ ) в замороженных смесях изобутилена с НСI или НВг [32, 43, 46, 49]. на образование ионов  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  указывает наличие в продуктах реакции изо- $\text{C}_4\text{H}_8$  с НВг или НСI следов изобутилена (катионная полимеризация).

Таким образом, еще в 1970–1972 гг. впервые с помощью методов электропроводности и ИК-спектроскопии были получены прямые доказательства образования ионов как промежуточных частиц в молекулярных донорно-акцепторных системах, способных легко реагировать при низких температурах.

В замороженных тройных смесях этилен-пентан-хлор, этилен-бензол-хлор и изобутилен-пропилен-НВг реакция присоединения хлора к

этилену индуцирует замещение в пентане и реакцию с бензолом, а присоединение НВг к изо-С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> индуцирует присоединение к С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub>, что значительно расширяет возможности криохимии [32, 41, 44].

Быстрые низкотемпературные темновые реакции являются высокоспецифичными процессами. Галогены, например, легко реагируют с олефинами, но не реагируют с насыщенными углеводородами. Из ненасыщенных соединений этилен легко реагирует с галогенами, а ацетилен, потенциал ионизации которого значительно выше, не реагирует или реагирует очень медленно, хотя с точки зрения термодинамики система ацетилен-хлор намного более неустойчива, чем система этилен-хлор. Гидрогалогены очень легко реагируют с изобутиленом и практически не реагируют с этиленом, хотя и образуют с ним молекулярные комплексы в твердом состоянии [41].

С прикладной точки зрения важно, что интенсифицировать химические технологические процессы можно не только путем повышения температуры, применения катализаторов, излучений и других внешних воздействий, как это традиционно делается, но для некоторых классов реакций (присоединение и др.) — и путем понижения температуры или применения низких температур без использования катализаторов. Быстрые низкотемпературные реакции завершаются часто за малые доли секунды и одновременно характеризуются высокой селективностью и полной конверсией исходных веществ с образованием хроматографически чистых целевых продуктов (1,2-дихлорэтан, 1,2-дибромэтан, 1,2-дибромпропан, трет-хлористый бутил и др.). В то же время те же реакции галогенирования как в газовой фазе при высоких температурах, так и в растворах или в газовой фазе при обычных и умеренных температурах (если они протекают при этих условиях) обычно дают смесь продуктов. В случае газофазного гидрогалогенирования олефинов при высоких температурах могут устанавливаться равновесия, и исходные вещества расходуются неполностью.

Скорость и направление химических реакций зависят от структуры промежуточных комплексов и их взаимного расположения.

Селективность низкотемпературных реакций является следствием того, что в силу особенностей упорядоченной структуры твердых молекулярно-ионных донорно-акцепторных систем в предреакционном состоянии и особенностей механизма реакций в таких системах энергии активации основных реакций малы, и побочные реакции, требующие значительно более высоких энергий активации, практически не идут при низких температурах. Каналы реагирования с высокими энергиями активации перекрыты при низких температурах.

При образовании одного продукта высокой степени чистоты и полном протекании реакции отпадает необходимость разделения конечной

смеси продуктов, катализатора (в случае гомогенного катализа) и непрореагировавших исходных веществ, выделения и очистки целевого продукта, что может упростить и удешевить производство, несмотря на применение хладагентов. Особенности низкотемпературных химических реакций могут быть использованы для разработки принципиально новых технологических процессов, удовлетворяющих современным требованиям высокой интенсивности, конверсии и селективности, а также требованиям создания безотходных и энергосберегающих технологий. К числу важных преимуществ низкотемпературной технологии можно отнести и такие, как уменьшение коррозии аппаратуры и продление срока ее работы, использование в некоторых случаях менее дорогостоящих и дефицитных материалов, уменьшение загрязнения окружающей среды, улучшение санитарно-гигиенических условий на производстве и др. [49].

**6.4.** Из быстрых низкотемпературных реакций, обнаруженных и изученных позже, наибольший интерес представляет реакция углекислого газа с аммиаком, дающая карбамат аммония, который является промежуточным продуктом при синтезе карбамида и может найти важные применения как самостоятельный продукт, например как удобрение, так как его молекула удачно сочетает две химически связанные молекулы аммиака и одну молекулу  $\text{CO}_2$  [32, 39].

В интервале температур от  $-196^\circ\text{C}$  до комнатной было проведено детальное комплексное исследование этой реакции в замороженных гомогенизированных (с разным соотношением реагентов) и гетерогенных смесях, а также реакции между газообразными реагентами [39–42, 48, 56]. Было показано, что в гомогенизированных твердых смесях реакция протекает в области  $-180^\circ\text{C}$  очень быстро (доли секунды), селективно и нацело и сопровождается большим разогревом, всплеском электропроводности и хемилюминесценции. В гетерогенных смесях при низких температурах реакция также протекает быстро. При температурах ниже комнатной скорость реакции между газообразными реагентами сильно возрастает с понижением температуры, причем в этом случае реакция является гетерогенной и протекает на стенках сосуда.

На основании результатов, полученных с помощью ИК-спектроскопии, предложена 4-стадийная схема механизма реакции в конденсированной фазе, включающая стадии образования молекулярных комплексов, цвиттер-ионной и, возможно, нейтральной форм карбаминовой кислоты (характеристическая полоса  $1335\text{ см}^{-1}$ ), которая никем еще не была выделена.

В результате этих исследований был разработан новый перспективный способ быстрого получения чистого карбамата аммония с количественным выходом [40]. Проанализированы некоторые важные научные вопро-

сы синтеза карбамата и карбамида. Сформулированы основные направления дальнейших исследований в области синтеза мочевины с учетом достижений криохимии, а также рекомендации по усовершенствованию существующего промышленного способа производства мочевины.

Реакция между аммиаком и  $\text{CO}_2$  важна и интересна не только тем, что она дает ценные азотсодержащие соединения. Не менее важно, что одновременно — это самопроизвольный, причем сильно экзотермический процесс химического связывания  $\text{CO}_2$  с образованием продуктов, молекулы которых содержат атомы C, O, N и подвижные атомы H, что позволяет использовать эти вещества для дальнейших синтезов разнообразных соединений. Проблема же синтеза ценных продуктов путем химической фиксации  $\text{CO}_2$  имеет исключительно важное значение как в связи со все возрастающим выбросом  $\text{CO}_2$  в атмосферу, так и особенно в связи с сокращением запасов нефти, угля и природного газа. Именно  $\text{CO}_2$  может стать в будущем основным сырьем для промышленного органического синтеза. Наряду с другими процессами должна резко возрасти и практическая значимость процесса химической фиксации  $\text{CO}_2$  с помощью аммиака.

Химизм и закономерности взаимодействия  $\text{CO}_2$  с аммиаком, особенно при низких температурах, представляют большой интерес для химии земной атмосферы, химии планет и космохимии, а также для исследователей, занимающихся проблемами химической и начальной биологической эволюции.

**6.5.** Важная проблема — поиск новых способов химического связывания окиси углерода. Достаточно сказать, что только на факельных установках Гродненского химкомбината бесполезно сжигается 10–12 тысяч кубометров CO в час. При этом не только теряется ценное сырье и тепло, но и наносится вред окружающей среде. В то же время только за счет использования сжигаемой одним заводом CO можно было бы, например, дополнительно получить около 200 тыс. тонн карбамида в год.

При температурах от  $-34$  до  $-78^\circ\text{C}$  было проведено предварительное исследование взаимодействия газообразной CO ( $P = 100\text{--}200$  мм рт.ст.) с сухим жидким аммиаком, содержащим растворенный натрий. Полученные данные показывают, что эта или аналогичная система может представлять практический интерес. На ее основе может быть разработан способ химической фиксации CO и синтеза ценных продуктов, в том числе карбамида, и полупродуктов [49, 58].

**6.6.** В [49] основной раздел посвящен разработке научных основ синтеза карбамата аммония из газообразных смесей  $\text{NH}_3$  с  $\text{CO}_2$  при обычных и пониженных температурах. Проанализированы основные методологические вопросы исследования кинетики процессов типа газ + газ =

твердое. Разработана и обоснована методика экспериментов. Выявлены основные кинетические закономерности реакции. Изучено влияние температуры, пересыщения газовой фазы, величины поверхности реакционного сосуда, продукта реакции. Впервые для этой реакции показано, что на начальном участке кинетические кривые имеют сложный — ступенчатый или волнообразный — характер, обусловленный многостадийным механизмом реакции и, возможно, кооперативностью процессов. Реакция относится к числу автоколебательных. На основании кинетических и ИК-исследований предложен механизм реакции, включающий стадии адсорбции, комплексообразования, образования цвиттер-ионной и нейтральной форм карбаминовой кислоты, карбамата и зарождения новой фазы [51–54]. Детально проанализированы возможные области и масштабы применения карбамата аммония. Совместно с кафедрой физиологии растений БГУ проведены лабораторные вегетационные опыты по сравнительному изучению эффективности карбамата аммония как удобрения. Получены положительные результаты.

В других разделах описаны результаты термографического исследования фазовых переходов в твердом аммиаке [55], кратко суммированы основные результаты исследования промежуточных продуктов в замороженных смесях аммиак–CO<sub>2</sub>, олефин–галоген, олефин–гидрогалоген методами спектроскопии и электропроводности [43, 46, 56, 59, 63], обобщены результаты выполненных в Белгосуниверситете и более ранних исследований специфической реакционной способности замороженных молекулярных донорно-акцепторных систем [41].

**6.7.** В [60] обобщены полученные к тому времени результаты по кинетике и механизму низкотемпературного (+10 ÷ –78°C) синтеза твердого карбамата аммония из газообразных смесей аммиака с CO<sub>2</sub> [57, 61, 64, 66–69], а также по ИК-спектроскопическому исследованию промежуточных продуктов в низкотемпературной реакции аммиака с CO<sub>2</sub> [56, 63].

**6.8.** В [49] изложены также результаты изучения методами термографии, ИК-спектроскопии и электропроводности реакции между изобутиленом и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в гомогенизированных смесях, полученных путем вымораживания газовых смесей. Изучено влияние соотношения реагентов и количества вымороженной смеси. Описаны результаты визуальных наблюдений. Для сравнения параллельно изучены смеси N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с этиленом, пропиленом, насыщенным углеводородом (гексан и циклогексан) [37, 45, 47].

Впервые обнаружено, что в смесях изобутилен–N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, содержащих избыток N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, быстрой реакции в области –80°C предшествует необратимый экзопроцесс взрывного характера в области –175°C (–180 ÷ –160°C) и последующий медленный экзопроцесс в интервале от –160 до –100°C.



(Подобная термограмма характерна и для системы изобутилен–HCl состава 1:1.) Быстрый процесс протекает без заметного предвзрывного разогрева и сопровождается изменением окраски смеси от желто-зеленой к голубой. Величина разогрева при варьировании условий изменяется от 0 до 60°. При постоянном общем количестве смеси она возрастает с увеличением избытка N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а при постоянном соотношении реагентов (1:3) — с увеличением количества смеси (S-образная кривая).

В смесях этилен–N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> также наблюдается быстрый экзопроцесс в области –165°C (T<sub>пл</sub> этилена = –169°C), причем только в смесях 1:5 и выше. Величина разогрева при варьировании условий изменяется от 0 до 20°. Никакой заметной реакции не происходит. Давление после размораживания смеси практически не изменяется.

При размораживании смесей N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с предельными углеводородами никаких экзопроцессов и реакции не наблюдается.

Эти результаты и данные по ИК-спектрам позволили заключить, что быстрый экзопроцесс вблизи температуры жидкого азота частично обусловлен образованием комплексов, в частности комплексов олефин·NO<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> состава 1:2 и 1:1 (широкие сложные полосы в области 2000–2250 см<sup>-1</sup>; не исключено и образование комплексов с большим содержанием NO<sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, например 1:4), а также олефин·NO<sub>2</sub> и, возможно, олефин·2NO<sub>2</sub>, их упорядочением и выделением в отдельные фазы. (В случае изобутилена не исключено и частичное протекание реакции присоединения.) Одновременно в отдельную фазу в виде отдельных небольших бугорков выделяется и часть олефина. Система становится, по крайней мере частично, гетерогенной. Специальные опыты и ИК-спектры показывают, что основная часть изобутилена остается прочно связанной тетраокисью азота. В смесях 1:20 полосы комплексированного изобутилена 900 и 910 см<sup>-1</sup> регистрируются даже при –70°C.

В отличие от систем с другими акцепторами, низкотемпературная реакция нитрования изобутилена как в гомогенизированных, так и в гетерогенных смесях протекает быстро практически при одной и той же температуре — в области –80°C (–81 ÷ –77°C), то есть примерно на 100° выше температуры первого быстрого экзопроцесса. Максимальный разогрев равен 30°. Первичным продуктом реакции является нитрозонитрат (гетеролитическое присоединение по правилу Марковникова) или его димер, что указывает на ионный механизм реакции, который подтверждается и данными по электропроводности. Быстрое протекание реакции в области –80°C может быть обусловлено фазовым переходом в продуктах нитрования изобутилена или в комплексах, либо в их смесях с N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а также в самой N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (при –75 и –55°C на кривых электропроводности N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> регистрируются небольшие пики). Не исключено также, что в области –80°C происходит резкое возрастание растворимости N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в жид-

ком изобутилене и одновременно резкое ускорение ее растворения при саморазогреве системы за счет теплоты реакции.

В смесях с избытком  $N_2O_4$  регистрируется еще один экзопроцесс в области  $-55^\circ C$ , обусловленный, вероятно, реакциями окисления первичного продукта присоединения избыточной  $N_2O_4$ .

В послойно замороженной смеси  $изо-C_4H_8-N_2O_4$  состава 1:1 быстрой реакции в области  $-80^\circ C$  непосредственно предшествует резкий всплеск температуры ( $\Delta T = 23^\circ$ , предвзрывной разогрев — около  $8^\circ$ ), который частично регистрируется в виде отдельного пика и может быть обусловлен стадией комплексообразования. Разогрев во время реакции равен  $30^\circ$ , то есть примерно такой же, как и в случае гомогенизированных смесей (независимо от того, регистрируется или нет экзопроцесс в области  $-175^\circ C$ ). Времена реакции также примерно одинаковые — около 5–6 минут [23, 32, 49].

В гетерогенной смеси пропилен- $N_2O_4$  быстрой реакции, начинающейся при  $-55^\circ C$ , предшествует небольшой экзопик в области  $-70^\circ C$ . Пропилен реагирует в 4–5 раз медленнее изобутилена [23].

Обнаружено, что в области  $-143^\circ C$  твердая  $N_2O_4$  энергично реагирует с поверхностью пластинки КВг. Имеет место быстрая ионная реакция обмена с образованием  $KNO_3$  и, очевидно,  $NOBг$ . Аналогичная реакция наблюдается и при размораживании смесей олефин- $N_2O_4$ . Интересно, что электропроводность твердой  $N_2O_4$  на три порядка выше, чем жидкой.

Системы олефин- $N_2O_4$  оказались гораздо более сложными и трудными для выяснения и понимания происходящих в них изменений, чем другие системы. Это вызвано большим разнообразием возможных последовательно-параллельных реакций и частиц, которые может давать  $N_2O_4$  ( $NO_2$ ,  $O_2N-NO_2$ ,  $ONONO_2$  или  $NO^+NO_3^-$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $N_2O$  — ?,  $NO$ ,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ ), особенно при низких температурах и в присутствии олефина-донора, а также относительно большой энергией связи  $N-N$  в  $N_2O_4$  (15–19 ккал/моль). Образование  $NO$ ,  $HNO_2$  и  $HNO_3$  возможно за счет химического взаимодействия  $NO_2$  с молекулами воды, прочно удерживаемыми поверхностью стекла, и с поверхностными гидроксильными группами. При этом не исключено и влияние света и других излучений.

Быстрый экзопроцесс вблизи температуры жидкого азота в гомогенизированных смесях со значительным избытком  $N_2O_4$  и тот факт, что он вызывает выделение части олефина в отдельную фазу, можно объяснить, в частности, следующим образом. Кристаллическая  $O_2N-NO_2$  очень плохо растворима в расплавленных олефинах при низких температурах, что указывает на неспособность молекул  $O_2N-NO_2$  к прочному комплексообразованию с молекулами олефинов [23]. В газообразной смеси реагентов при комнатной температуре и общем давлении в несколько мм рт.ст. содержатся в основном молекулы  $NO_2$ . При избытке  $N_2O_4$  замороженная смесь

как матрица будет более жесткой, чем без избытка. При вымораживании газовой смеси молекулы олефина и  $\text{NO}_2$  вблизи поверхности осадка и на его поверхности могут образовывать малопрочные (с теплотой образования в несколько ккал) комплексы олефин- $\text{NO}_2$ , которые, как и некомплексированные молекулы олефина, будут распределяться среди избыточной  $\text{N}_2\text{O}_4$  и замораживаться в сверхравновесных для кристаллической  $\text{N}_2\text{O}_4$  при  $-196^\circ\text{C}$  концентрациях. (При низких температурах гомолитический процесс присоединения с участием квазирадикалов  $\text{NO}_2$  и комплексов олефин- $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_2\text{N}$ -олефин- $\text{NO}_2$ , очевидно, кинетически затруднен по сравнению с гетеролитическим процессом и не реализуется). Кроме того, замороженная смесь в значительной мере может быть аморфной и содержать значительное количество  $\text{NO}_2$ . При размораживании смеси и появлении подвижности частиц будет происходить димеризация  $\text{NO}_2$  (с образованием  $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$  и  $\text{ON}-\text{O}-\text{NO}_2$  со связью  $\text{N}-\text{O}$ -; возможен также экзопроцесс с разрушением комплексов: олефин- $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow$  олефин +  $\text{ON}-\text{O}-\text{NO}_2$ ) с последующим выделением некомплексированных реагентов, комплексов и, возможно,  $\text{ONONO}_2$  в отдельные фазы, их кристаллизацией и образованием микрогетерогенной смеси, что будет сопровождаться значительным тепловыделением. Эти процессы могут инициировать другие экзопроцессы в смеси, включая дополнительное образование более прочных и реакционноспособных комплексов олефин- $x \text{NO}^+\text{NO}_3^-$  (олефин- $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow$  олефин- $\text{NONO}_3$ ; олефин +  $\text{ONONO}_2 \rightarrow$  олефин- $\text{NONO}_3$ ) и их агрегацию, то есть сыграть роль своего рода спускового крючка. В смесях без избытка  $\text{N}_2\text{O}_4$  все эти процессы могут происходить в основном уже во время конденсации смесей; поэтому быстрый экзопроцесс с большим разогревом в области  $-175^\circ\text{C}$  отсутствует. (В пользу этого предположения свидетельствуют данные по ИК-спектрам смесей, приведенные выше данные по разогревам и временам реакции в области  $-80^\circ\text{C}$  для гомогенизированных и гетерогенных смесей; отсутствие быстрого экзопроцесса, непосредственно предшествующего пику реакции в области  $-80^\circ\text{C}$ , как это наблюдается в случае изначально гетерогенных смесей.) Этот вопрос требует дальнейших исследований. Важно также надежно выяснить природу изменений при каждом из четырех экзопроцессов, установить тип и структуру комплексов, быстро образующихся непосредственно перед реакцией в гетерогенных, послойно замороженных смесях. Важен вопрос о взаимной растворимости  $\text{N}_2\text{O}_4$  и олефинов и влиянии растворения на форму  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Остается невыясненным вопрос о температуре ( $-175$  или  $-80^\circ\text{C}$ ) и природе взрыва в системе изо- $\text{C}_4\text{H}_8-\text{N}_2\text{O}_4$ , какой именно продукт реакции ответствен за взрыв. Необходимо учитывать, что тепловой эффект реакции образования нитрозонитрата, в отличие от динитропроизводного, невелик — около 10 ккал/моль.

Указаны возможные области практического использования низкотемпературных реакций  $N_2O_4$  с олефинами.

**6.9.** В твердых гомогенизированных смесях при толщине слоя осадка, превышающей критическое значение, как быстрая реакция, так и предшествующий некоторым реакциям быстрый процесс комплексообразования, регистрируемый в виде отдельной макростадии, протекают не равномерно по всему объему образца, а в виде быстро бегущей (со скоростью несколько десятков или даже сотен см/сек [22, 23, 32, 38, 65] ) по образцу самоподдерживающейся волны, зарождающейся обычно в трещине или около спая термопары, если он контактирует непосредственно со смесью. В случае очень тонких пленок, когда тепло экзопроцесса быстро отводится к подложке и процесс идет медленно, реакция также начинается в трещине, и пленка постепенно “прорастает” продуктом в виде дендритов. Реагирующие системы не являются однородными [23, 32, 41, 49]. В первом случае во время реакции неодинаковы в пространстве концентрации веществ и температура, во втором случае неодинаковы концентрации веществ.

**6.10.** Следует ожидать, что при наличии в системах фазовых переходов или при иницировании реакции другим путем, например с помощью локального теплового импульса, рассматриваемые реакции будут протекать и при температурах ниже температуры жидкого азота, причем с более высокими скоростями [23, 26, 41]. При тщательном приготовлении исходных образцов — “заготовок” низкотемпературные реакции присоединения характеризуются, по-видимому, максимальными для этих реакций значениями скоростей.

**6.11.** Несомненно, что низкотемпературные реакции широко распространены в Космосе (молекулярные облака, космическая пыль, кометы и другие объекты), в холодных слоях или зонах планетных атмосфер, на планетах с низкими температурами и играют важную роль в процессах химической и особенно начальной биологической эволюции Вселенной [41].

На эволюцию отдельных планет сильное ускоряющее влияние могут оказывать естественные сезонные и суточные колебания температуры, вызывающие фазовые переходы, в частности, в водных или аммиачных растворах, и резкое ускорение реакций в точках фазовых переходов, а также за счет концентрирования растворенных в воде или аммиаке веществ — потенциальных реагентов — при охлаждении растворов и выкристаллизации растворителя. При этом в замороженных растворах могут иметь место сопряженные процессы, когда за

счет свободной энергии самопроизвольно идущих реакций могут происходить и реакции, которые сами по себе термодинамически невозможны при данных условиях.

**6.12.** Выполненные ранее и продолженные в БГУ низкотемпературные исследования позволили установить неизвестное ранее явление сверхвысокой (в  $10^{30}$ – $10^{60}$  раз превышающей ожидаемую при низких температурах на основе данных для газовой фазы при высоких температурах) реакционной способности замороженных донорно-акцепторных молекулярных систем с сильным коллективным взаимодействием, которая контролируется специфическим межмолекулярным взаимодействием. Показано, что при переходе от газовой к твердой фазе суммарная эффективность ускоряющего влияния комплексообразования и коллективных взаимодействий в твердой фазе, низких температур и фазовых переходов на десятки порядков превосходит известную эффективность гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа. Одновременно наблюдается высокая селективность процессов. Это новое явление в химии можно рассматривать как макромасштабное проявление квантово-механических эффектов при низких температурах. В отличие от известных физических явлений сверхпроводимости и сверхтекучести, оно имеет место в значительно более широком температурном интервале — сотни градусов. Классические представления о химических превращениях молекул как о моно-, би- или тримолекулярных процессах и о необходимости сильных столкновений не оправдываются при низких температурах. Предложена новая концепция в химической кинетике, учитывающая роль многочастичных коллективных взаимодействий и туннельного эффекта на зарождение и протекание реакций в конденсированной фазе.

В неполярных растворителях при обычных температурах рассматриваемые реакции присоединения характеризуются большими отрицательными эффективными энергиями активации и чрезвычайно низкими стericкими факторами (весьма большими отрицательными энтропиями активации). Следовательно, скорости реакций контролируются не энергетическим, а энтропийным фактором, то есть реагирующая система должна преодолеть не энергетический барьер, а глубокую энтропийную яму.

Более полно и подробно результаты этих исследований и их значимость рассмотрены в обобщающей статье [41].

Работы имели основополагающий характер и внесли определяющий вклад в становление нового научного направления в химии — криохимии молекулярных систем.

Результаты низкотемпературных исследований молекулярных систем донорно-акцепторного типа и реакций полимеризации коренным об-

разом изменили традиционные представления о значении низких температур для химии, о влиянии температуры, межмолекулярного взаимодействия, фазового состояния, фазовых переходов, концентрации реагентов, кооперативности и туннелирования на протекание самопроизвольных реакций в молекулярных донорно-акцепторных системах; резко расширили температурные границы химических исследований в сторону абсолютного нуля и наши знания о процессах, могущих происходить в природе, в том числе имеющих отношение к окружающей среде и к химии земной атмосферы; позволили по-новому взглянуть и на некоторые общие вопросы естествознания, связанные, например, с проблемами химической и начальной биологической эволюции.

Они стимулировали исследования других низкотемпературных реакций, других физико-химических процессов при низких температурах, молекулярных комплексов и комплексов с переносом заряда и их роли в реакциях; существенно повлияли на формирование современных представлений о механизме и закономерностях протекания реакций в конденсированной фазе; оказали определенное влияние на исследования химической активации при обычных условиях молекулярного азота, CO, насыщенных углеводородов; способствовали выяснению и устранению причин взрывов на низкотемпературных линиях азотнотуковых и других заводов, а также созданию научного задела и научных основ для разработки принципиально новых технологических процессов.

На их основе созданы принципиально новые лабораторные препаративные методы быстрого и направленного синтеза чистых ди- и моногалогенсодержащих соединений с количественными выходами и полным использованием исходных веществ.

## 7. ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ ОБЫЧНЫХ И ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Реакцию между газообразными CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> можно рассматривать как модельную важную, в том числе и в прикладном отношении, класса реакций типа газ + газ = твердое (химическое осаждение из газовой фазы). Кинетические закономерности и механизм реакций такого типа в донорно-акцепторных системах систематически не исследовались и отсутствует их теория.

Основные термодинамические величины процесса синтеза кристаллического карбамата аммония из газообразных смесей аммиака с CO<sub>2</sub> при T = 298 K: ΔH° = -38,28 ккал/моль; ΔS° = -111,23 ккал/моль·K; ΔG° = -5,11 ккал/моль карбамата. Приведенное в известном справочни-

ке Д.Сталла, Э.Вестрама и Г.Зипке (Химическая термодинамика органических соединений, М., 1971) значение  $S_{298}^{\circ} = 39,70$  кал/моль·К для кристаллического карбамата, очевидно, завышено на 8–10 единиц и требует уточнения, как и значение  $\Delta G_{298}^{\circ} = -109,47$  ккал/моль для процесса получения кристаллического карбамата из простых веществ.

Результаты исследования этой реакции [39, 40, 48, 49, 51–54, 57, 60, 61, 64] совместно с Т.А.Мадзиевской были обобщены и проанализированы в [70].

Разработана и обоснована методика исследования манометрическим методом при обычных и пониженных температурах кинетики прямой и обратной реакций в системе  $\text{CO}_2$ –аммиак–карбамат с общим давлением газов до 100 мм рт. ст., которая может быть использована для изучения кинетики других родственных реакций типа газ + газ = твердое, ускоряющихся при понижении температуры, а также физических процессов конденсации [49, 60, 69].

Обработку результатов и их анализ проводили на основе молекулярно-кинетической теории газов и атомистической теории зарождения новой фазы.

Показано, что реакция между газообразными аммиаком и  $\text{CO}_2$  при небольших давлениях смеси является гетерогенной и зарождается на поверхности реактора, а в дальнейшем протекает на поверхности продукта. Впервые показано, что кинетические кривые данной реакции имеют более сложный характер, чем, например, известные кривые для топохимических или автокаталитических реакций. На кривых можно выделить 3 основных участка и связать их соответственно с этапами зародышеобразования (период индукции), островкового роста первичных и вторичных зародышей и быстрого послыоного роста сплошной пленки. На втором участке кривых регистрируется 2–5 небольших S-ветвей, то есть имеют место колебания скорости. Выявлены некоторые закономерности в изменении параметров этих S-ветвей при варьировании условий опытов.

Обнаружены критические явления. Показано, что для зарождения реакции на стеклянной поверхности необходимо критическое пересыщение газовой фазы, которое при  $0^{\circ}\text{C}$  равно примерно 20. Существует также критическое пересыщение, ниже которого 3-й участок на кинетических кривых не регистрируется. При  $0^{\circ}\text{C}$  оно равно 55.

Впервые обнаружено, что при вбрасывании газовой смеси в реактор с осадком карбамата при  $0^{\circ}\text{C}$  процесс начинается не с максимальной скорости, а с “медленного” участка. Высказаны предположения о возможных причинах этого явления.

При  $P = 30\text{--}90$  мм рт.ст. (опыты приводили со стехиометрическими смесями) и  $T = -25\text{--}0^{\circ}\text{C}$  эффективность соударений реагирующих моле-

кул с поверхностью стекла или пленки карбамата составляет  $10^{-11}$ – $10^{-7}$ ; она максимальна в точке перегиба 3-го участка и для всех 3 участков кривых растет с повышением давления при постоянной температуре и с понижением температуры при постоянном давлении.

Увеличение начального давления исходных газовых смесей при постоянной температуре или понижение температуры при постоянном  $P_{нач}$  вызывает ускорение процессов на всех трех участках кинетических кривых и приводит к симбатным изменениям ряда их параметров. При этом резко ускоряется переход от островкового к послонному росту сплошной пленки и сильно уменьшается средняя толщина пленки продукта, при которой происходит этот переход.

При  $0^\circ\text{C}$  и  $P_{нач} = 30$ – $90$  мм рт.ст. порядок реакции на 1-м и 2-м участках кривых зависит от интервала давления и изменяется от 13–14-го в интервале низких давлений до 4-го (2-го на 2-м участке) в интервале более высоких давлений. При давлениях выше равновесного (13–80 мм рт.ст.) на этапе роста сплошной пленки продукта прямая реакция имеет третий порядок, а скорость обратной реакции — величина постоянная.

Получено обобщающее уравнение для скорости суммарной реакции на 3-м участке при давлениях газовых смесей выше равновесного, учитывающее влияние давления и температуры.

Обнаружено, что при одинаковом начальном давлении, одинаковом начальном удалении от равновесия и одинаковом абсолютном пересыщении для всех 3 участков кривых характерна аномальная температурная зависимость суммарных скоростей. Количественно зависимость суммарной скорости реакции от температуры описывается уравнениями типа уравнения Аррениуса с эффективными энергиями активации (–8,8), (–6,5) и (–12,5) ккал/моль для 1-го, 2-го и 3-го участков соответственно. Энергия активации прямой реакции на этапе роста сплошной пленки равна (–10,5), а для обратной реакции  $E = 25$  ккал/моль.

При одинаковом относительном пересыщении  $P^3_{исх}/P^3_{дисс}$  скорость процессов на всех участках увеличивается с повышением температуры вследствие преобладающего влияния пересыщения за счет увеличения начального давления по сравнению с уменьшением эффективной константы скорости с ростом температуры.

Разложение карбамата аммония начинается с максимальной скорости. Начальная скорость разложения зависит от условий получения образца — от объема газовой фазы, в котором он был получен, а также от величины поверхности реактора. Она несколько уменьшается при увеличении средней толщины слоя осадка. Зависимость начальной скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса с  $E = 16$  ккал/моль.



Получены математические зависимости по влиянию давления и температуры на суммарную скорость образования твердого карбамата на всех 3 участках кривых и скорость разложения, а на этапе роста сплошной пленки — на скорость прямой и обратной реакций по отдельности. Определены предэкспоненциальные множители для прямой (на этапе роста сплошной пленки) и обратной реакций.

Предложена схема механизма реакции.

В дальнейшем [62, 67] было показано, что не только природа и состояние поверхности реактора влияют на ход реакции и параметры кинетических кривых образования карбамата, особенно на скорость зародышеобразования и формирования сплошной пленки продукта, но и сама поверхность реактора изменяется под влиянием реакции. Для получения воспроизводимых результатов после обработки поверхности реактора из молибденового стекла хромовой смесью необходимо провести 5–10 опытов.

Добавка в стехиометрическую смесь газов 1% паров воды вызывает резкое сокращение периода индукции и увеличение скорости зародышеобразования и формирования сплошной пленки продукта. Скорость же роста сплошной пленки уменьшается в 3–4 раза. Кроме того, в присутствии воды кинетические кривые сглаживаются.

Равновесное давление в процессе разложения карбамата достигается в несколько раз быстрее, чем в ходе прямой реакции. Кроме того, в ходе прямой реакции истинное равновесие вообще не достигается за приемлемое время (например, при  $0^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{нач}} = 48$  мм рт. ст. даже через сутки конечное давление примерно на 20% больше равновесного), что может быть обусловлено неравновесностью образующегося в условиях опытов твердого карбамата (высокая степень дисперсности, наличие дефектов и напряжений в кристаллах, аморфной фазы и др.) и, возможно, кооперативным характером превращения, требующим некоторого (небольшого) порогового пересыщения газовой фазы для моно- или многослойного роста твердой пленки. По этой причине для получения экспериментальным путем равновесных характеристик и термодинамических величин системы  $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{NH}_4\text{OCONH}_2$  предпочтительнее использовать реакцию разложения. Этот вывод, видимо, является общим для реакций  $\text{Г} + \text{Г} = \text{Тв}$ . Как показал анализ литературных данных, проведенный совместно с В.А.Ошмянной в 1985–1986 гг., подобные закономерности характерны и для гетерогенных процессов типа  $\text{A}_{(\text{тв})} \leftrightarrow \text{B}_{(\text{тв})} + \text{C}_{(\text{газ})}$  (например,  $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} \leftrightarrow \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{газ})}$ ), причем равновесие в таких системах не устанавливается ни с одной из сторон, по крайней мере при температурах ниже  $1000^\circ\text{C}$ . Вопрос о равновесиях в таких системах непростой и требует специального рассмотрения с точки зрения термодинамики и кинетики.

## Литература

1. Гурман В.С., Лишнеvский В.А., Сергеев Г.Б. // Изв. вузов: Химия и хим. технол. 1960. Т.3, №1. С.29.
2. Лишнеvский В.А. // Докл. АН СССР. 1968. Т.182, №3. С.596.
3. Лишнеvский В.А. // Высокомолекул. соед.: Б. 1969. Т.11, №1. С.44.
4. Химические реакции в полимерах, вызываемые ориентационной вытяжкой: Отчет о НИР (заключительный) / Белгосуниверситет. Руководитель В.А.Лишнеvский. № ГР № 68067481. Инв. № Б 315992. Мн., 1974. 47 с.
5. Лишнеvский В.А., Жминдо А.В. // Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле: Расширенные тез. докл. VI Всесоюз. совещ., Минск, 10–13 сент., 1975. С.347.
6. Лишнеvский В.А., Жминдо А.В. // Материалы V Всесоюз. симпоз. по механоэмиссии и механохимии твердых тел, Таллин, окт., 1975. Таллин, 1977. Ч.3. С.142.
7. Лишнеvский В.А., Жминдо А.В. // Высокомолекул. соед.: А. 1983. Т.25, №4. С.702.
8. Грибанов С.А., Зубов Л.Н., Лишнеvский В.А., Пантаев В.А. // Высокомолекул. соед.: Б. 1967. Т.9, №1. С.5.
9. Аввакумов Г.В., Лишнеvский В.А. // Хемилюминесценция: Тез. докл. Всесоюз. совещ. по хемилюминесценции, Запорожье, 22–25 сент., 1976. С.188.
10. Аввакумов Г.В., Лишнеvский В.А. // Материалы V Всесоюз. симпоз. по механоэмиссии и механохимии твердых тел, Таллин, окт., 1975. Таллин, 1977. Ч.3. С.149.
11. Кулыгина М.П., Лишнеvский В.А. // Практическая газовая хроматография. Мн., 1977. С.21.
12. Кулыгина М.П., Лишнеvский В.А. // Там же. С.25.
13. Кулыгина М.П., Лишнеvский В.А. // Там же. С.31.
14. Лишнеvский В.А., Кулыгина М.П. // Третья Всесоюз. конф. по аналитической химии: Тез. докл. Мн., 1979. Ч.2. С.318.
15. Лишнеvский В.А., Кулыгина М.П. // Заводская лаборатория. 1980. Т.46, №2. С.115.
16. Кулыгина М.П., Лишнеvский В.А., Орешкин И.А., Паренато О.П. // Заводская лаборатория. 1980. Т.46, №10. С.899.
17. Кулыгина М.П., Конюшко М.И., Лишнеvский В.А. // Первая Всесоюз. конф. по анализу неорганических газов: Тез. докл., Ленинград, 27–29 сент., 1983. С.142.
18. Лишнеvский В.А., Кулыгина М.П. // Ж. физ. химии. 1983. Т.57, №2. С.359.
19. Лишнеvский В.А. // Научная конф. молодых ученых МГУ: Тез. докл. М., 1959. С.23.
20. Лишнеvский В.А., Сергеев Г.Б. // Докл. АН СССР. 1959. Т.128, №4. С.767.
21. Лишнеvский В.А., Ужинов Б.М., Сергеев Г.Б. // Докл. АН СССР. 1962. Т.142, №2. С.1116.
22. Лишнеvский В.А., Сергеев Г.Б. // Кинетика и катализ. 1964. Т.5, №3. С.407.
23. Лишнеvский В.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1964. 223 с.
24. Лишнеvский В.А. Автореферат канд. дис. М.: МГУ, 1964. 20 с.
25. Лишнеvский В.А., Ковалев Г.Н. и др. // Проспект ВДНХ СССР. М., 1964; Природа. 1964. №8. С.121.
26. Лишнеvский В.А. // Кинетика и катализ. 1965. Т.6, №3. С.406.
27. Сергеев Г.Б., Лишнеvский В.А., Ковалев Г.Н. и др. // Научная конф. "Ломоносовские чтения": Тез. докл., Москва, 12–16 апр., 1965.
28. Лишнеvский В.А. // Структура, реакционная способность и механизмы превращений соединений с кратными связями и малыми циклами: Тез. докл. симп., Ленинград, 17–22 апр., 1967. С.41.
29. Лишнеvский В.А. // Там же. С.40.
30. Лишнеvский В.А. // Докл. АН СССР. 1967. Т.172, №3. С.641.
31. Лишнеvский В.А., Орешкин И.А., Сергеев Г.Б., Яковенко Е.И. // Докл. АН СССР. 1967. Т.172, №4. С.863.
32. Разработать новые методы получения промышленно важных продуктов (дихлорэтан, хлористый винил и другие галоидсодержащие соединения) при низких температурах: Отчет

- о НИР (заключительный) / Белгосуниверситет. Руководитель В.А.Лишневский. № ГР 71043786. Инв. № Б 235628. Мн., 1972. 207 с.
33. Лишневский В.А., Аввакумов Г.В., Кусмарцев В.М. // V Всесоюз. совещ. по термическому анализу: Тез. докл., Новосибирск, 3–5 июля, 1973. С.162.
  34. Лишневский В.А. // Докл. АН БССР. 1973. Т.17, №7. С.617.
  35. Лишневский В.А., Козлов В.И., Нижников В.К. // Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле: Расширенные тез. докл. VI Всесоюз. совещ., Минск, 10–13 сент., 1975. С.306.
  36. Лишневский В.А., Кусмарцев В.М., Бабук Л.Н., Ковалевская Л.Ф. // Там же. С.308.
  37. Тихонов В.И., Лишневский В.А., Кусмарцев В.М. // Там же. С.310.
  38. Лишневский В.А., Кусмарцев В.М. // Хемилюминесценция: Тез. докл. Всесоюз. совещ. по хемилюминесценции, Запорожье, 22–25 сент., 1976. С.167.
  39. Разработать основные технологические параметры процесса получения мочевины путем низкотемпературного ( $-80^{\circ}\text{C}$ ) синтеза карбамата аммония и выдать ГИАПу рекомендации по промышленной реализации процесса: Отчет о НИР (заключительный) / Белгосуниверситет. Руководитель В.А.Лишневский. № ГР 75058298. Инв. № Б492410. Мн., 1975. 146 с.
  40. Лишневский В.А., Мадзиевская Т.А., Науменко В.Н., Тихонов В.И., Целовальникова Г.М. Авт.свидетельство СССР № 730683.
  41. Лишневский В.А. // Ж. физ. химии. 1978. Т.52, №1. С.1.
  42. Лишневский В.А., Мадзиевская Т.А., Науменко В.Н. и др. // Седьмое Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле: Тез. докл., Черногловка, 21–23 июня, 1978. С.338.
  43. Лишневский В.А., Занковец К.А. и др. // Там же. С.341.
  44. Лишневский В.А. // Там же. С.344.
  45. Прокопович В.П., Тихонов В.И., Лишневский В.А. // Там же. С.361.
  46. Лишневский В.А., Прокопович В.П. // Всесоюз. науч. совещ. по химии низких температур: Тез. докл., Москва, 28–29 ноября, 1979. С.60.
  47. Лишневский В.А., Прокопович В.П., Тихонов В.И. // Там же. С.61.
  48. Лишневский В.А., Мадзиевская Т.А. // Там же. С.70.
  49. Исследовать специфическую реакционную способность молекулярных донорно-акцепторных систем при низких температурах: Отчет о НИР (заключительный) / Белгосуниверситет. Руководитель В.А.Лишневский. № ГР 68067480. Инв. № 02813013837. Мн., 1980. 277 с.
  50. Лишневский В.А., Орлов Л.Н., Саскевич Н.А. Авт.свидетельство СССР № 847866.
  51. Лишневский В.А., Мадзиевская Т.А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1981. №3. С.46.
  52. Лишневский В.А., Мадзиевская Т.А. // Актуальные проблемы общественных наук. Актуальные проблемы естественных наук: Тез. докл., Мн., 1982. С.121.
  53. Лишневский В.А., Мадзиевская Т.А. // Ж. физ. химии. 1982. Т.56, №9. С.2199.
  54. Лишневский В.А., Мадзиевская Т.А. // Восьмое Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Тез. докл., Черногловка, 7–9 сент., 1982. С.168.
  55. Лишневский В.А., Целовальникова Г.М. // Там же. С.215.
  56. Лишневский В.А., Науменко В.Н. // Там же. С.321.
  57. Лишневский В.А., Мадзиевская Т.А., Ломако В.В. // Второе Всесоюз. науч. совещ. по химии низких температур: Тез. докл., Москва, 21–23 дек., 1982. С.99.
  58. Лишневский В.А., Мадзиевская Т.А., Науменко В.Н. // Там же. С.147.
  59. Лишневский В.А., Нечепуренко Ю.В. // Там же. С.191.
  60. Исследование кинетики и механизма реакций в молекулярных донорно-акцепторных системах при низких температурах: Отчет о НИР (заключительный) / Белгосуниверситет. Руководитель В.А.Лишневский. № ГР 81020413. Инв. № 0283.0076515. Мн., 1982. 139 с.

61. Лишневский В.А., Мадзиевская Т.А. // Третье Всесоюз. науч. совещ. по химии низких температур: Тез. докл., Москва, 18–20 дек., 1985. С.79.
62. Лишневский В.А., Конюшко М.И., Сидорко В.В. // Там же. С.82.
63. Лишневский В.А., Науменко В.Н., Прокопович В.П. // Там же. С.214.
64. Мадзиевская Т.А., Лишневский В.А., Бровко Т.Н., Стефанович О.Н. // IX Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Тез. докл., Алма-Ата, май, 1986. Т.2. С.25.
65. Лишневский В.А., Тихонов В.И. // II Всесоюз. совещ. по хемилюминесценции: Тез. докл., Уфа, 1986. С.174.
66. Лишневский В.А., Мадзиевская Т.А. // Теор. основы хим. технол. 1988. Т.22, №4. С.587.
67. Лишневский В.А., Конюшко М.И., Сидорко В.В. // Там же. С.587.
68. Лишневский В.А., Мадзиевская Т.А., Конюшко М.И. // Ж. физ. химии. 1987. Т.61, №1. С.71.
69. Лишневский В.А., Мадзиевская Т.А., Конюшко М.И. // XI совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: Тез. докл., Мн., 1992. С.40.
70. Мадзиевская Т.А. Дис. ... канд.хим.наук. Мн.:БГУ. 1986. 262 с.
71. Мадзиевская Т.А. Автореферат канд. дис. Мн.: БГУ. 1986. 22 с.