

УДК 543.878 : 536.483

**ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ,
БЛИЗКИХ К 77° К**

Г. Б. Сергеев

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	747
II. Получение и превращение радикалов при низких температурах	748
III. Цепные реакции в твердой фазе при температурах, близких к 77° К	756
IV. Быстрые самопроизвольные химические реакции при низких температурах	763

I. Введение

В последние годы возникла и быстро развивается новая область химии — изучение химических процессов при низких температурах, близких к температуре кипения жидкого азота.

Сравнительно недавно химические реакции при низких температурах казались маловероятными. Это представление было связано с тем, что с понижением температуры резко возрастает величина аррениусовского множителя, учитывающего преодоление активационного барьера. При низких температурах, кроме того, большинство веществ находится в твердом состоянии, когда подвижность частиц крайне мала и необходимое для реакции столкновение молекул затруднено.

Первоначально основное внимание химиков, начавших работать при низких температурах, привлекала проблема образования и стабилизации радикалов. Постепенно круг исследуемых объектов расширился и в настоящее время изучение элементарных актов взаимодействия различных частиц в твердой фазе при низких температурах является сдной из центральных задач современной химической кинетики. В развитие этих исследований большой вклад внесен Н. Н. Семеновым, его учениками и рядом других советских ученых.

В настоящем обзоре рассматриваются некоторые результаты исследований химических реакций при низких температурах, полученные в Московском государственном университете на кафедре химической кинетики, руководимой Н. Н. Семеновым. В ходе этих исследований было открыто явление взрывного самопроизвольного протекания ряда химических реакций при температурах, близких к температуре кипения жидкого азота, показана возможность цепных реакций в твердой фазе при этой температуре, открыто влияние фазовых переходов на химические процессы и обнаружена особая роль нестойких молекулярных комплексов донорно-акцепторного типа и их ассоциатов в осуществлении низкотемпературных химических реакций. Обзор состоит из трех основных частей.

В первом разделе освещаются некоторые вопросы получения и превращения радикалов в твердой фазе. Вторая часть посвящена особенностям низкотемпературных цепных реакций фотохимического гидробромирования некоторых олефинов и галоидоолефинов. В третьем, по-

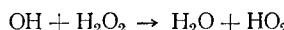
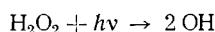
следием разделе, показано многообразие химических реакций, идущих при низких температурах, и на примере реакции галоидирования олефинов рассматриваются особенности механизма быстрых самопроизвольных химических реакций.

II. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЕ РАДИКАЛОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Вопросы образования, стабилизации и гибели радикалов при низких температурах нашли свое отражение в ряде обзоров и монографий¹⁻⁵. В целях выяснения некоторых общих закономерностей этих процессов на кафедре химической кинетики в течение ряда лет проводится исследование механизма и особенностей фотолиза замороженных водных растворов перекиси водорода⁶⁻¹⁰. Полученные при этом данные дают возможность глубже понять особенности фотолиза и радиолиза водных растворов других веществ, подойти к вопросу о детальной роли структурированной воды в биологических системах.

Перекись водорода явилась первым объектом, где на примере гибели радикалов H_3O_2 методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) была вскрыта особая роль фазовых переходов в осуществлении химических реакций при низких температурах^{6, 7, 8}.

В зависимости от скорости замораживания 25%-ные водные растворы H_2O_2 при 77° К можно получать в кристаллическом или стеклообразном состоянии. При освещении таких образцов при 77° К УФ светом ртутно-кварцевой лампы методом ЭПР фиксируются радикалы HO_2 , имеющие характерный ассиметричный спектр и образующиеся по реакциям:



В стеклообразных образцах гибель радикалов начинается лишь при 143° К и радикалы полностью погибают при 158° К. Эта температура для 25%-ных растворов перекиси водорода совпадает с температурой фазового перехода стекло — кристалл. Гибель радикалов связана с тем, что в момент фазовых переходов обычно происходят изменения структуры, вызывающие большую подвижность молекул. Так, например, в растворах перекиси водорода в температурном интервале 153—158° К в момент фазового перехода вязкость стекла возрастает настолько, что из образца можно удалить термопару.

В кристаллических образцах гибель радикалов при 158° К не происходит. В образцах, освещенных УФ светом ниже температуры фазового перехода, например при 163° К, можно вновь получить значительные концентрации радикалов HO_2 . При дальнейшем повышении температуры был обнаружен (см. рис. 1) своеобразный ступенчатый характер гибели радикалов. Из данных рис. 1 видно, что в температурном интервале 163—183° К при каждой конкретной температуре погибает лишь вполне определенная часть радикалов. Полная гибель радикалов наступает только при 220° К в момент плавления эвтектической смеси.

Аналогичный процесс гибели радикалов в момент фазового перехода при 103° К был обнаружен и при фотолизе замороженного при 77° К сероводорода⁷. В дальнейшем работы по изучению роли фазовых переходов в процессах гибели радикалов получили большое развитие в Институте химической физики АН СССР и были обобщены в докладе Семенова на XVIII конгрессе Международного союза теоретической и прикладной химии¹.

В последнее время ряд интересных особенностей обнаружен при фотолизе сильно разбавленных водных растворов H_2O_2 и в присутствии различных добавок. На рис. 2 приведена зависимость выхода радикалов от времени освещения для различных концентраций H_2O_2 . При концентрации $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л спектр ЭПР представляет собой наложение спектров OH и HO_2 радикалов. С ростом времени освещения примесь HO_2 уменьшается. Для раствора $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л первоначально наблюдается

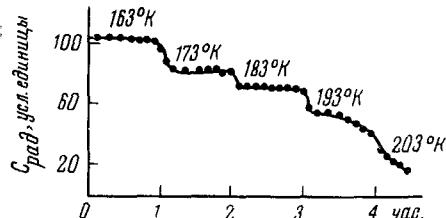


Рис. 1. Влияние температуры на рекомбинацию радикалов HO_2

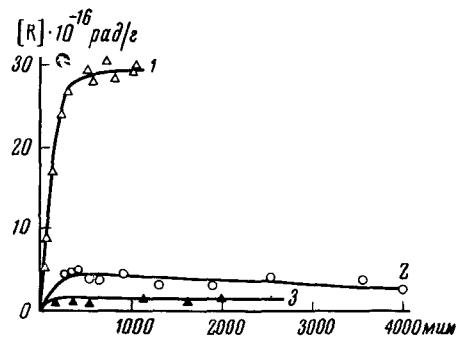
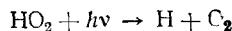


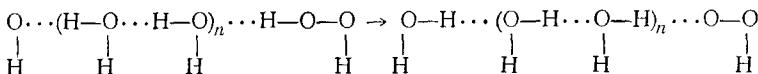
Рис. 2. Накопление радикалов в разбавленных растворах перекиси водорода при 77°K : 1 — концентрация перекиси $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л; 2 — $4.3 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3 — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

спектр HO_2 , затем начинает примешиваться спектр гидроксильного радикала. Отмеченные изменения в составе радикалов, по-видимому, связаны с расходом перекиси и фотолизом HO_2 по реакции



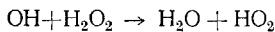
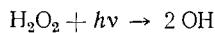
О возможности фотолиза при 77°K радикала HO_2 свидетельствуют данные, полученные при сравнительном изучении фотолиза и радиолиза 55%-ных растворов перекиси водорода в воде⁹. Концентрация радикалов HO_2 при радиолизе выше, чем при фотолизе. При освещении УФ светом предварительно облученных Co^{60} образцов концентрация радикалов HO_2 поднималась и приближалась к получаемой при фотолизе. В пользу реакции $\text{HO}_2 + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$ говорит и уменьшение ширины линии спектра ЭПР, наблюдавшееся при увеличении концентрации радикалов. В концентрированных растворах образующиеся радикалы HO_2 первоначально расположены парами. С увеличением времени освещения часть радикалов HO_2 подвергается фотолизу и их распределение приближается к статистически равномерному, что и находит свое отражение в сужении линии спектра ЭПР.

Так как диффузия радикалов OH во льду при 77°K маловероятна (OH стабилизируется), то для объяснения протекания реакции $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$ при разбавлениях 10^{-3} моль/л (55 000 молекул H_2O на 1 молекулу H_2O_2) было высказано предположение о возможности бездиффузационной передачи валентности по системе водородных связей¹⁰. Если пространственное распределение молекул H_2O_2 в замороженном разбавленном растворе носит статистически равномерный характер, а реакция образования радикалов HO_2 протекает вследствие бездиффузационной передачи валентности, например, по реакции

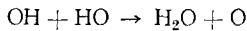


то всякое существенное нарушение структуры водородных связей должно приводить к тому, что валентность будет передаваться на значительно меньшие расстояния. В таком случае можно ожидать, что радикал OH будет стабилизироваться при концентрациях H_2O_2 , больших $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для проверки этого предположения проводились опыты с фотолизом быстро замороженного раствора H_2O_2 ($1,6 \cdot 10^{-1}$ моль/л) в 8 M растворе перхлората натрия. Такой раствор замерзает в виде прозрачного стекла, в котором структура водородных связей должна быть сильно нарушена. При УФ освещении подобных растворов методом ЭПР регистрируется спектр радикала OH. Начальная скорость образования радикалов примерно в 100 раз меньше, чем при фотолизе водных растворов. В растворах аналогичной концентрации без перхлората натрия наблюдается только радикал HO_2 . Таким образом, результаты фотолиза H_2O_2 в растворах перхлората натрия, по-видимому, подтверждают правильность сделанного ранее предположения о бездиффузионной передаче валентности по системе водородных связей льда.

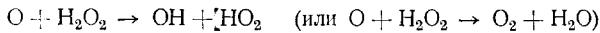
При фотолизе разбавленных водных растворов H_2O_2 начальная скорость w_0 образования радикалов HO_2 линейным образом зависит от концентрации перекиси водорода. Это означает, что практически все образовавшиеся в первичном акте радикалы OH вступают в реакцию $OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$. Однако при фотолизе замороженных растворов H_2O_2 с добавками изопропилового спирта, не поглощающего света в используемой области длин волн, было найдено, что начальная скорость образования радикалов увеличивается в 50 раз. Наблюдаемое явление объяснить трудно. Возможно, что при низких температурах, наряду с реакциями



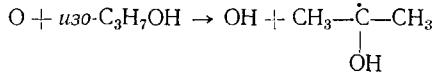
в клетке может идти реакция



Атомы кислорода, как известно⁴, при низких температурах методом ЭПР не регистрируются. В таком случае, при наличии спирта в системе из двух конкурирующих реакций



и



в основном протекает последняя, что и приводит к росту выхода стабилизованных радикалов

Иное объяснение найденным особенностям фотолиза разбавленных водных растворов H_2O_2 можно дать, если предположить, что при быстром замораживании таких растворов перекись может выделяться в отдельную фазу. С помощью дифференциальной термографии было показано, что в быстро замороженных растворах с концентрацией H_2O_2 больше 0,4 моль/л перекись выделяется в отдельную фазу. В таком случае различие в скоростях накопления радикалов при наличии добавок перхлората натрия и спирта, вероятно, можно объяснить клеточным эффектом. Он максимальен в случае $NaClO_4$ и минимальен в случае спирта. Приходится также предположить, что спирт включен в кристаллы перекиси.

В заключение необходимо подчеркнуть, что изучение фотолиза замороженных, сильно разбавленных водных растворов H_2O_2 в присутствии различных добавок позволило выяснить ряд новых интересных фактов, требующих своего дальнейшего изучения.

На кафедре химической кинетики МГУ широко изучаются фотохимические и нефотохимические реакции с участием галоидов и гидрогалоидов. В целях получения более детальных данных о возможности осуществления при низких температурах реакций типа $X+RH \rightarrow R+HX$ (X — атом галоида) и выяснения особенностей фотолиза бинарных смесей галоидов с различными органическими соединениями было исследовано образование радикалов при 77°К при освещении УФ светом смесей брома и хлора с некоторыми углеводородами и спиртами^{11, 12}. В основном, исследовались соединения, имеющие слабые C—H связи и легко стекающиеся при низких температурах. Предполагалось, что оба эти фактора будут облегчать получение радикалов.

Выбор спиртов также связан с известным из литературных данных фактом об образовании кислородсодержащими соединениями молекулярных комплексов с галоидами¹³. Предполагалось выяснить роль подобных соединений в процессах образования радикалов при низких температурах.

Для проведения фотолиза галоид и органическое соединение смешивали на вакуумной установке в определенных соотношениях. Полученную смесь вымешивали жидким азотом в кончик кварцевой трубы и освещали при 77°К в течение определенного времени фильтрованным УФ светом лампы типа ПРК-7. Затем образец переносили в резонатор установки электронного парамагнитного резонанса и при 77°К записывали спектры ЭПР.

ТАБЛИЦА 1

Результаты фотолиза углеводородов с хлором и бромом при 77°К

Условия опыта	Результаты				
	Соотношение углеводородов — галоид	Время освещения, мин	Состояние образца	Концентрация радикалов, rad/g	Характеристика спектра, ЭПР
Галоид и его количество в смеси, моли					
Хлор $3,9 \cdot 10^{-4}$	1:1	60	стеклообразный	$2,1 \cdot 10^{18}$	11 линий сверхтонкой структуры $\Delta H = 13\text{ э}$
Хлор $7,4 \cdot 10^{-5}$	5:1	60	То же	$5,0 \cdot 10^{18}$	То же
Хлор $3,9 \cdot 10^{-5}$	10:1	60	» »	$6,7 \cdot 10^{18}$	» »
Бром $3,9 \cdot 10^{-4}$	1:1	300	» »		Радикалы не обнаружены
<i>Изооктан</i>					
Хлор $3,9 \cdot 10^{-4}$	1:1	60	стеклообразный	$2,1 \cdot 10^{18}$	11 линий сверхтонкой структуры $\Delta H = 13\text{ э}$
Хлор $7,4 \cdot 10^{-5}$	5:1	60	То же	$5,0 \cdot 10^{18}$	То же
Хлор $3,9 \cdot 10^{-5}$	10:1	60	» »	$6,7 \cdot 10^{18}$	» »
Бром $3,9 \cdot 10^{-4}$	1:1	300	» »		Радикалы не обнаружены
<i>Изопентан</i>					
Хлор $3,9 \cdot 10^{-5}$	10:1	180	стеклообразный	$5,6 \cdot 10^{17}$	8 линий сверхтонкой структуры $\Delta H = 24\text{ э}$
Бром $3,9 \cdot 10^{-5}$	10:1	180	То же		Радикалы не обнаружены
<i>Пентан</i>					
Хлор $3,9 \cdot 10^{-5}$	10:1	180	стеклообразный	$3,0 \cdot 10^{16}$	Сверхтонкая структура разрешена плохо
Бром $3,9 \cdot 10^{-5}$	10:1	180	То же		Радикалы не обнаружены
<i>Циклогексан</i>					
Хлор $3,9 \cdot 10^{-5}$	10:1	180	кристаллический	$5,9 \cdot 10^{16}$	6 линий сверхтонкой структуры с дополнительным расщеплением
Бром $3,9 \cdot 10^{-5}$	10:1	300	То же		Радикалы не обнаружены

После освещения УФ светом с длиной волны $\lambda > 280 \text{ m}\mu$ замороженных смесей хлора с изопентаном, пентаном, изооктаном и циклогексаном по спектрам ЭПР были зарегистрированы радикалы. Условия опытов и их результаты приведены в табл. 1.

В качестве примера на рис. 3 приведены спектры ЭПР, полученные в смесях хлора с изопентаном и циклогексаном. По числу компонентов сверхтонкой структуры и расщеплению между ними эти спектры согла-

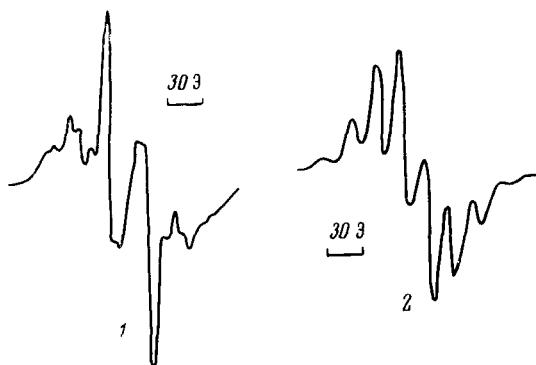
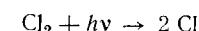


Рис. 3. Спектры ЭПР радикалов, образующихся при освещении смесей хлора с углеводородами при 77°K : 1 — в циклогексане, 2 — в изопентане

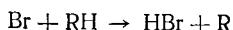
суются с описанными в литературе^{14, 15} и принадлежат алкильным радикалам типа $(\text{CH}_3)_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ и C_6H_{11} . Необходимо отметить, что в нашей работе впервые обнаружено при 77°K дополнительное расщепление каждой из шести компонент циклогексильного радикала на β -протонах, находящихся в другой плоскости, чем протоны, ответственные за основной спектр. Вероятно, присутствие хлора (т. пл. = 172°K) делает систему менее жесткой.

Применявшиеся в работе углеводороды прозрачны для света с $\lambda 280 \text{ m}\mu$. Поглощает свет твердый хлор, и образование радикалов происходит в результате следующих реакций



Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что выход радикалов зависит от количества добавленного хлора. С уменьшением концентрации хлора количество образующихся радикалов уменьшается. Такая зависимость подтверждает приведенный выше механизм образования радикалов. Выход радикалов тем больше, чем слабее C—H связь в углеводороде.

Интересно отметить, что при фотолизе смесей углеводородов с бромом образование радикалов не наблюдается. Их отсутствие в этом случае, вероятно, связано с неблагоприятной энергетикой реакции



Радикальные реакции с участием атома брома, как правило, сильно эндотермичны¹⁶, что и затрудняет их протекание при низких температурах.

В отличие от углеводородов в случае спиртов (метиловый, этиловый, изопропиловый) радикалы были обнаружены не только при добавках хлора, но и в присутствии добавок брома. Освещение проводили светом с $\lambda > 280 \text{ m}\mu$. При изменении длины волны облучающего света от $\lambda < 280$ до $\lambda > 320 \text{ m}\mu$ радикалы не обнаруживались. При фотолизе спиртов с добавками галоидов образуется сложная смесь радикалов. Это связано с тем, что в ходе облучения происходит ряд вторичных реакций фотолиза радикалов. В своих основных чертах эти процессы аналогичны наблюдаемым при фотолизе спиртов с добавками перекиси водорода.

ТАБЛИЦА 2

Фотолиз изопропилового спирта с добавками хлора и брома при 77°К

Условия опыта			Результаты	
Галоид и его количество, моли	Соотношение спирт—галоид*	Время освещения, мин	Концентрация радикалов, рад/с	Характеристика спектров, ЭПР
Хлор $6,5 \cdot 10^{-5}$	10:1	720	$4,5 \cdot 10^{17}$	
Хлор $6,5 \cdot 10^{-6}$	100:1	720	$4,1 \cdot 10^{18}$	
Хлор $6,5 \cdot 10^{-7}$	1 000:1	720	$5,3 \cdot 10^{16}$	
Хлор $6,5 \cdot 10^{-8}$	10 000:1	720	$1,4 \cdot 10^{16}$	
Бром $6,5 \cdot 10^{-5}$	10:1	720	$3,6 \cdot 10^{16}$	
Бром $6,6 \cdot 10^{-6}$	100:1	720	$7,6 \cdot 10^{17}$	
Бром $6,5 \cdot 10^{-7}$	1 000:1	600	$6,9 \cdot 10^{16}$	
Бром $6,5 \cdot 10^{-8}$	10 000:1	720	$1,9 \cdot 10^{16}$	

* Для указанных в таблице соотношений спирт—галоид при низких температурах получаются хорошо стеклющиеся образцы.

Превращения радикалов в метиловом и этиловом спиртах в процессе освещения подробно исследовала на кафедре химической кинетики ФОК^{17, 18}.

В изопропиловом спирте вторичных реакций превращения радикалов не наблюдается, поэтому система изопропиловый спирт—галоид была выбрана для изучения кинетики накопления изопропанольных радикалов в зависимости от величины добавки брома и хлора. Исследовались соотношения спирт : галоид = 10 : 1, 100 : 1, 1000 : 1, 10 000 : 1. Полученные результаты приведены в табл. 2 и на рис. 4.

В отличие от углеводородов, в случае спиртов наблюдается сложная зависимость предельного выхода радикалов от количества добавленного галоида. Из данных, приведенных на рис. 4, видно, что максимальный выход изопропанольных радикалов наблюдается при соотношении спирт—галоид 100 : 1. При этом же соотношении имеет наибольшее значение и начальная скорость образования радикалов. Наличие подобной зависимости и сам факт получения значительных концентраций радикалов в присутствии брома, по-видимому, указывают на то, что механизм образования радикалов в системах спирт—галоид иной, чем в смесях галоидов с углеводородами.

Энергии разрыва C—H связей в спиртах соизмеримы с энергиями разрыва аналогичных связей в изопарафинах¹⁹. Энергия активации реакции $\text{Br} + \text{ROH} \rightarrow \text{RCHOH} + \text{HBr}$ в случае метилового спирта ~ 9 ккал/моль²⁰. Такое большое значение энергии активации делает при низких температурах маловероятной реакцию отрыва водорода атомом брома непосредственно из молекулы спирта. По нашему мнению, в системах спирт—галоид образование радикалов под воздействием света происходит за счет получающихся в процессе конденсации молекулярных комплексов с переносом заряда, существенно изменяющих спектр поглощения системы. О сущ-

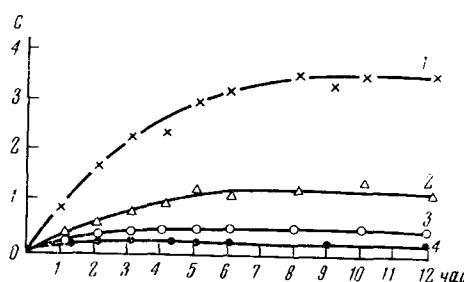


Рис. 4. Кривые накопления изопропанольных радикалов при освещении системы изопропиловый спирт—бром. $T=77^{\circ}\text{K}$. Отношение спирт/бром: 1 — 100 : 1; 2 — 1000 : 1; 3 — 10 : 1; 4 — 10 000 : 1. По оси ординат C — концентрация радикалов в условных единицах

ствований подобных комплексов при пониженных температурах свидетельствуют литературные данные. Гротх и Хессель, например, установили, что бром и метиловый спирт образуют соединение состава 2 : 1, плавящееся при 213° К²¹. Рентгеноструктурный анализ показывает, что через водородные связи молекулы спирта соединяются в цепочку, а при помощи брома осуществляется связь между цепями.

Дополнительное подтверждение существования молекулярных соединений в замороженных смесях изопропилового спирта с бромом и хлором получено нами спектрофотометрически. Для получения УФ спектров галоид, спирт и их смеси намораживались в виде тонких пленок на кварцевую пластинку, охлажденную жидким азотом. На рис. 5 в качестве примера приведен спектр поглощения изопропилового спирта, брома и их смеси. Из рис. 5 видно, что при совместном вымораживании брома и спирта происходит сильное смещение полосы брома, лежащей в области 384 $\text{m}\mu$, в коротковолновую область и появляется новая полоса в области 232 $\text{m}\mu$.

Подобные изменения в УФ спектрах характерны для комплексов с переносом заряда¹³. Связанное с процессом комплексообразования смещение поглощения в коротковолновую сторону объясняет отмеченный выше факт отсутствия радикалов при изменении длины волны облучающего света от $\lambda > 280$ до $\lambda > 320 \text{ m}\mu$.

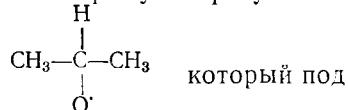
Рис. 5. УФ-спектры поглощения при 77° К:

1 — изопропиловый спирт; 2 — бром; 3 — смесь спирта с бромом

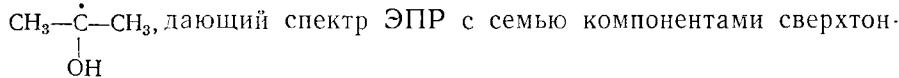
перенос электрона от атома

один из возможных вариантов образования изопропанольных радикалов заключается в том, что при поглощении света происходит возбуждение комплекса и кислорода спирта к брому. В результате

этого переноса может образоваться радикал



влиянием света быстро изомеризуется в изопропанольный радикал



кой структуры.

Образование молекулярных комплексов с переносом заряда в первом приближении^{13, 19} определяется потенциалом ионизации донора и сродством к электрону акцептора. Так как различие в сродстве к электрону брома и хлора невелико (1,3 и 1,2 eV²²), а радикалы в случае спиртов образуются путем фотолиза молекулярных комплексов, их выход должен слабо зависеть от природы добавленного галоида. Данные, приведенные в табл. 2, подтверждают этот вывод. Углеводороды, в отличие от спиртов, не дают молекулярных комплексов с галоидами. В этом случае образование радикалов в основном зависит от энергетики вторичных реакций, а также от подвижности атома галоида, определяемой его размерами и количеством избыточной энергии, которую он

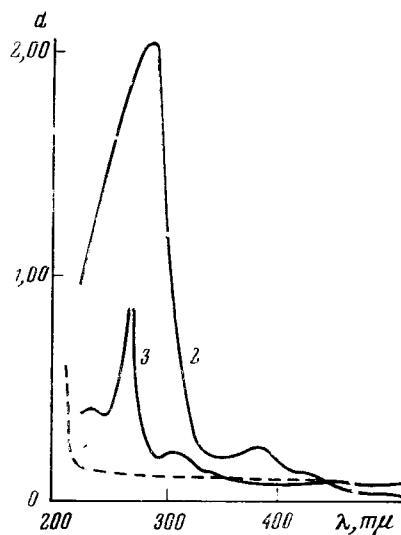


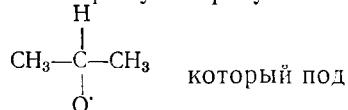
Рис. 5. УФ-спектры поглощения при 77° К:

1 — изопропиловый спирт; 2 — бром; 3 — смесь спирта с бромом

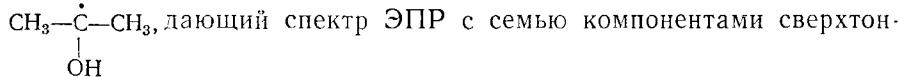
перенос электрона от атома

один из возможных вариантов образования изопропанольных радикалов заключается в том, что при поглощении света происходит возбуждение комплекса и кислорода спирта к брому. В результате

этого переноса может образоваться радикал



влиянием света быстро изомеризуется в изопропанольный радикал



кой структуры.

Образование молекулярных комплексов с переносом заряда в первом приближении^{13, 19} определяется потенциалом ионизации донора и сродством к электрону акцептора. Так как различие в сродстве к электрону брома и хлора невелико (1,3 и 1,2 eV²²), а радикалы в случае спиртов образуются путем фотолиза молекулярных комплексов, их выход должен слабо зависеть от природы добавленного галоида. Данные, приведенные в табл. 2, подтверждают этот вывод. Углеводороды, в отличие от спиртов, не дают молекулярных комплексов с галоидами. В этом случае образование радикалов в основном зависит от энергетики вторичных реакций, а также от подвижности атома галоида, определяемой его размерами и количеством избыточной энергии, которую он

получает при фотолизе. В смесях спиртов с галоидами образование радикалов происходит в элементарном акте, который заключается в фотолизе промежуточного вещества, устойчивого лишь при низких температурах. Образование радикалов происходит в процессе переноса электрона и клеточный эффект при этом, по-видимому, исключен. Предложенный механизм отличается от описанных в литературе для фотолиза замороженных спиртов^{4, 17, 23}.

Механизм образования радикалов путем фотолиза молекулярных комплексов, по-видимому, является общим для всех систем, в которых возможно донорно-акцепторное взаимодействие.

Вопрос о реакциях с участием радикалов в процессе их образования принципиально важен как для проблемы стабилизации и накопления радикалов, так и для осуществления различных низкотемпературных реакций. Для решения этих вопросов нами совместно используются методы электронного парамагнитного резонанса и газо-жидкостной хроматографии. Как пример, приведем результаты по изучению радиолиза изопропилового спирта.

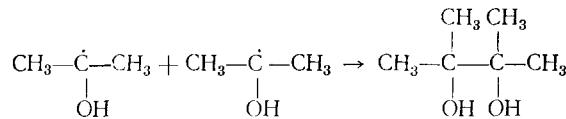
Спирт, очищенный от следов ацетона на полупрепартивном хроматографе, освобождали от растворенного воздуха и подвергали облучению рентгеновскими лучами при 77 и 90° К в течение трех часов. Затем облученные образцы переносили в резонатор установки ЭПР для определения концентрации образующихся изопропанольных радикалов. После измерения спектров ЭПР образцы облученного спирта нагревали до комнатной температуры и анализировали. Анализ продуктов реакции проводили на газо-жидкостном панхроматографе с макроargonным детектором. В качестве стационарной фазы применяли полиэтиленгликоль с молекулярным весом 400. В продуктах реакции было обнаружено большое количество ацетона. Предварительная калибровка детектора с помощью искусственных смесей позволила провести количественные измерения. Полученные результаты приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

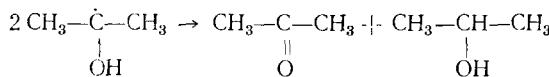
Количество радикалов и ацетона в облученном изопропиловом спирте

Температура, °К	Количество радикалов в 1 м.л., г	Количество ацетона Q_T из радикулов в 1 м.л., г	Количество ацетона Q_A , найденное анализом, в 1 м.л., г	Разность $Q_A - Q_T$ в 1 м.л., г
77	$1,1 \cdot 10^{15}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$17 \cdot 10^{-8}$
90	$1,6 \cdot 10^{15}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$19,3 \cdot 10^{-8}$

Получающиеся при радиолизе изопропанольные радикалы в процессе нагревания, по-видимому, могут вступать в реакцию рекомбинации:



с образованием пинакона и реакцию диспропорционирования:



с образованием ацетона и изопропилового спирта. Пинакон в продуктах реакции найти не удалось. Вероятно, его количества меньше, чем 10^{-8} г в 1 мл — минимальное количество пинакона, обнаруживаемое в искусственных смесях. Таким образом, приведенные в табл. 3 данные позволяют утверждать, что в процессе нагревания облученного замороженного спирта изопропанольные радикалы в основном вступают в реакцию диспропорционирования. Это связано с известными из литературы данными о том, что реакции диспропорционирования свободных радикалов протекают с меньшей энергией активации, чем реакция их рекомбинации²⁴.

Сопоставление данных 3 и 4 столбцов в табл. 3 показывает, что большая часть ацетона образуется в процессе радиолиза в твердой фазе. В условиях наших опытов выход радикалов линейно зависит от дозы. Полагая, что ацетон в твердой фазе образуется в результате диспропорционирования радикалов и его выход подчиняется аналогичной линейной зависимости, из данных табл. 3 по уравнению Аррениуса можно оценить энергию реакции диспропорционирования изопропанольных радикалов в 150 кал/моль. Полученное значение хорошо согласуется с величинами, приводимыми в литературе для подобных реакций²⁴, и показывает, что совместное применение методов ЭПР и газовой хроматографии в сочетании с низкими температурами открывает большие возможности для количественного изучения элементарных реакций.

III. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ, БЛИЗКИХ К 77° К

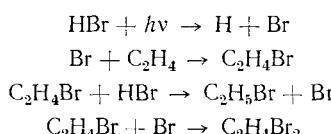
Цепные реакции, идущие с участием свободных радикалов, широко распространены в газовой и жидкой фазах^{16, 25}. Осуществление подобных реакций при низких температурах представляет большой теоретический и практический интерес. Возможность накопления при температуре кипения жидкого азота значительных неравновесных концентраций радикалов и появление в этих условиях стабильных продуктов позволяло предположить, что цепные реакции могут иметь место и в твердой фазе. Можно было ожидать, что такие реакции легче всего будут протекать под влиянием облучения.

В качестве объектов исследования были выбраны реакции фотохимического гидробромирования олефинов и галоидоолефинов. В газовой и жидкой фазах эти реакции легко идут под влиянием света и являются типичными цепными реакциями с длиной цепи в тысячи звеньев¹⁶. Было установлено, что фотохимическое гидробромирование олефинов в твердой фазе при 77° К протекает бурно и носит взрывной характер^{26, 27, 28}. В результате реакции образуются бромистые алкилы.

Опыты проводили в вакуумной установке. Смесь бромистого водорода и соответствующего олефина конденсировали в реакционном сосуде, охлажденном жидким азотом, и освещали в течение определенного времени. Протекание реакции контролировали методом дифференциального термического анализа. Глубину превращения обычно определяли по изменению давления после нагрева предварительно освещенной смеси до комнатной температуры. Глубина превращения растет с увеличением времени освещения при 77° К. Рядом специальных опытов было установлено, что реакция инициируется атомами брома, образующимися при фотолизе бромистого водорода²⁶. Образование радикалов в процессе предварительного освещения смесей НВг с непредельными соединениями было нами зарегистрировано методом ЭПР при фотолизе смесей НВг с циклогексеном. Полученный спектр ЭПР аналогичен приведенному Абеллом и Пайетом³².

Точное определение квантового выхода при низких температурах в смесях НBr с олефинами затруднено, так как смесь поликристаллична и сильно рассеивает свет. При измерениях, проводимых с помощью ферриоксалатной дозиметрии, оценивалось лишь число квантов, падающих на такое количество смеси, которое практическим образом нижняя граница квантового выхода реакции гидробромирования этилена оказалась равной 150.

Оценка длины цепи также была сделана на основании хроматографических данных. При газохроматографическом анализе продуктов реакции низкотемпературного фотохимического гидробромирования этилена²⁹ наряду с бромистым этилом было обнаружено небольшое количество 1,2-дигромэтана. C_2H_5Br и $C_2H_4Br_2$ находятся в соотношении 500 : 1. Наличие в продуктах реакции 1,2-дигромэтана свидетельствует о радикальном характере реакции. Если предположить, что при низких температурах реакция протекает по тому же механизму, что и в газовой фазе, то 1,2-дигромэтан может образоваться в результате рекомбинации радикалов, ведущих цепное гидробромирование этилена по схеме:



Длина цепи, как известно¹⁶, может быть определена как количество образовавшихся в результате цепной реакции молекул основного продукта на один активный центр. Из найденного соотношения между бромистым этилом и 1,2-дигромэтаном в соответствии с вышеприведенной схемой длину цепи можно оценить в 250 звеньев.

ТАБЛИЦА 4

Зависимость периода индукции τ реакции гидробромирования этилена от интенсивности освещения (I) при 77° К*

I/I_0	τ , сек	ΔT , °К	ΔT_m , °К	η , %	$\Delta_{\text{взр}}$
1	4,4	0,9	31	17,1	4,4
0,62	6,5	1,4	30	16,4	4,0
0,51	9,0	1,0	31	16,3	4,6
0,34	11,5	1,0	30	16,0	3,9
0,25	16,3	1,3	31	16,2	4,1
0,10	45,7	1,1	30	15,2	4,6
0,04	Взрыва нет, при последующем нагревании реакция протекает при более высоких температурах				

* Все величины в таблице средние из нескольких опытов: ΔT — величина разогрева в конце периода индукции; ΔT_m — максимальный разогрев; η — глубина реакции; $\Delta_{\text{взр}} = I \tau$ — доза освещения, приводящая к взрыву. Дозы освещения в условных единицах. За единицу принята освещенность, полученная образцом при максимальной интенсивности I_0 от лампы ПРК-7 за одну секунду.

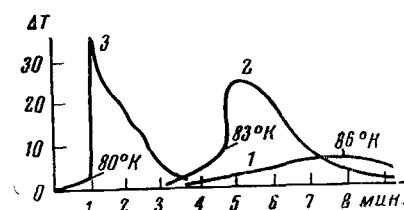


Рис. 6. Термографические кривые эквимолекулярных смесей НBr с C_2H_4 . Температура предварительного освещения 77° К: 1 — доза освещения $D=0,6$ (в условных единицах), глубина реакции 15%; 2 — $D=0,9$, глубина реакции 14%; 3 — $D=39,5$, глубина реакции 37%

Бромистым этилом и 1,2-дигромэтаном в соответствии с вышеприведенной схемой длину цепи можно оценить в 250 звеньев.

В связи с тем, что при определении квантового выхода количество продуктов реакции определялось после нагрева смеси, важно подчеркнуть, что реакции гидробромирования в основном протекают в твердой фазе ниже температуры плавления исходных компонентов. Это хорошо видно из рис. 6, на котором приведены термографические кривые для системы C_2H_4 —НBr, полученные в ходе нагревания смесей, предварительно освещенных УФ светом при 77° К различными дозами. На протекание реакции в твердой фазе также указывает значительный рост выхода бромистого этила

ла с увеличением времени выдерживания предварительно освещенной смеси. Например, глубина превращения увеличивается на 25—30%, если смесь предварительно выдерживается в темноте в течение часа при 77°. При больших интенсивностях света реакция носит характер взрыва и может идти под лучом при 77° К. Вид термографической кривой при этом аналогичен кривой 3 рис. 6.

Интересная особенность реакции гидробромирования C_2H_4 при 77° К заключается в том, что быстрой реакции предшествует период индукции, а сам взрыв наступает при получении одной и той же дозы освещения²⁸. Эта закономерность наглядно видна из данных, приведенных в табл. 4.

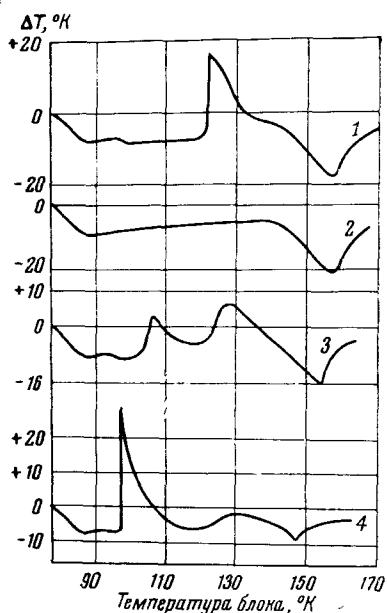
Таким образом, период индукции τ обратно пропорционален интенсивности I , но доза $D = I\tau = \text{Const}$, т. е. для развития взрывной цепной реакции при низких температурах необходимо накопление определенной концентрации активных центров, что, естественно, определяется дозой, а не интенсивностью.

Другой интересной особенностью реакции фотохимического гидробромирования является ее сильная зависимость от условий теплообмена с окружающей средой. Если, например, уменьшить теплоотвод, то быстрая реакция наступает при меньших дозах освещения и наоборот, если увеличить теплоотвод, то при небольших дозах освещения реакция при температуре жидкого азота вообще не происходит. В этом случае реакция имеет место при более высоких температурах. Отмеченные выше особенности реакции фотохимического гидробромирования этилена связаны с возможностью стабилизации активных центров и свидетельствуют о том, что в цепных реакциях при низких температурах, по-видимому, тесно переплетаются черты цепного и теплового взрывов.

Бромистый водород с олефинами при низких температурах замораживается в

Рис. 7. Изменение разности температур образца и блока ΔT (град.) с ростом температуры ($^{\circ}\text{K}$) в хлористом аллиле и его смесях с бромистым водородом: 1 — стеклообразный образец из хлористого аллила; 2 — кристаллический образец; 3 — стеклообразный образец, освещенный УФ светом при 77° К. Время освещения 5 сек; 4 — образец, аналогичный предыдущему, время освещения 180 сек.

виде смеси поликристаллов. В связи с этим представляло большой интерес выяснить, каковы особенности цепных реакций фотохимического гидробромирования не в кристаллическом, а в стеклообразном состоянии. Прозрачные стекла образуются при быстром охлаждении до 77° К хлористого аллила и его жидких смесей с бромистым водородом. Размораживание таких стекол, предварительно освещенных при 77° К, УФ светом, приводит к цепной реакции гидробромирования, идущей в твердой фазе ниже температуры плавления смеси $HBr - C_3H_5Cl$. Квантовый выход в реакции низкотемпературного фотохимического гидробромирования хлористого аллила около 50. Протекание реакции в твердой фазе подтверждено с помощью ИК спектров, полученных в специальной кювете, позволяющей проводить низкотемпературный фотолиз и снимать ИК спектры.



На рис. 7 приведены результаты исследования системы HBr—C₃H₅Cl методом дифференциального термического анализа³⁰. Из рисунка видно, что замороженный в стеклообразном состоянии хлористый аллил кристаллизуется при 110° К и плавится при 136° К. Аналогичным образом ведет себя и эквимолекулярная смесь HBr и хлористого аллила.

При нагревании стеклообразных образцов HBr и C₃H₅Cl, предварительно освещенных при 77° К, на термограммах (см. рис. 7) при температуре ~88° К появляется новый экзотермический процесс. Этот процесс связан с реакцией гидробромирования, так как величина разогрева при 88° К прямо пропорциональна количеству образующегося 1-хлор-3-бромпропана. Образование 1-хлор-3-бромпропана в качестве основного продукта реакции было подтверждено газохроматографическим анализом. Влияние времени освещения на характер термографических кривых стеклообразных эквимолекулярных смесей хлористого аллила и HBr приведено в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Результаты термографического исследования системы HBr—C₃H₅Cl в зависимости от времени предварительного освещения при 77° К*

<i>t</i>	<i>T₁</i>	ΔT_1	<i>T₂</i>	ΔT_2	T. пл.	ΔT . пл.	<i>t</i>	<i>T₁</i>	ΔT_1	<i>T₂</i>	ΔT_2	T. пл.	ΔT . пл.
1	88	11	110	7,0	128	7,0	45	85,5	33,5	108	5,5	126	3
5	86,5	25,5	110	3,5	125	4,5	80	87,5	36	0,2	129	2	
15	88	28,5	112,5	2,0	126	3	120	88	36	115	2	127	2
							240	89,5	39				

* *t*—время (мин.) облучения при 77° К; *T₁*, *T₂*, Т. пл.—температуры реакции гидробромирования (процессы кристаллизации и плавления, соответственно); ΔT_1 , ΔT_2 —максимальные разогревы в ходе реакции и кристаллизации; ΔT . пл.—величина пика плавления (°К).

Из данных, приведенных в табл. 5, видно, что температура начала реакции практически не зависит от времени предварительного освещения смеси при 77° К. Этот факт — наиболее интересная особенность цепной реакции фотохимического гидробромирования в стеклообразных системах. В кристаллических смесях хлористого аллила и HBr температурный интервал протекания реакции, идущей только в процессе размораживания, зависит от времени предварительного освещения смеси при 77° К. Характер реакции в своих основных чертах аналогичен реакции в замороженных смесях этилена и бромистого водорода.

Удивительный факт независимости температуры начала реакции от времени предварительного освещения можно объяснить, если предположить, что при 86—88° К находится инзокотемпературная граница размягчения стекла из хлористого аллила и HBr. В интервале размягчения стекол, как известно³¹, происходит изменение таких свойств системы, как теплоемкость, вязкость, удельный объем, теплопроводность и т. д. В данном случае, по-видимому, основную роль играет уменьшение вязкости системы, приводящее к увеличению подвижности реагирующих частиц и облегчающее инициирование реакции за счет стабилизованных при 77° К активных центров реакции, полученных в ходе предварительного освещения. Быстрое возрастание вязкости в интервале размягчения и приводит к практически полной независимости температуры начала реакции от дозы предварительного освещения. Качественным указанием на то, что размягчение стекла из C₃H₅Cl и HBr происходит в интервале температур ниже 90° К, является «залечивание» при этой температуре трещин, которые образуются в стекле при 77° К. Область размягчения стекла была определена и термографическим методом по скачку тепло-

емкости. На термограммах хлористого аллила и термограммах неосвещенных смесей C_3H_5Cl и HBr фиксируется слабый эндотермический процесс, начинающийся около $87^\circ K$.

Реакция гидробромирования олефинов и галоидоолеинов относится к системам, в которых может осуществляться донорно-акцепторное взаимодействие, приводящее при низких температурах к образованию нестойких молекулярных соединений³³. В первой части уже отмечалась роль подобных комплексов в процессах образования радикалов под влиянием света при низких температурах. Ниже на примере системы HBr— C_3H_5Cl рассматриваются некоторые возможные аспекты участия подобных комплексов в осуществлении низкотемпературных цепных реакций³⁴.

На рис. 8 приведены УФ спектры системы HBr— C_3H_5Cl . При спектрофотометрическом изучении намороженных на кварцевую пластинку, при температуре кварца $80^\circ K$, пленок HBr и хлористого аллила была найдена полоса поглощения с максимумом при $283 \text{ m}\mu$.

При нагревании таких смесей до $103^\circ K$ и последующем охлаждении до $80^\circ K$ эта полоса необратимо исчезает. Полученный результат свидетельствует о том, что в процессе конденсации на охлажденную кварцевую пластину, бромистый водород и хлористый аллил образуют нестойкое соединение, устойчивое лишь при температурах жидкого азота.

Бромистый водород является акцептором электронов, хлористый аллил может быть их донором. В смесях HBr и пропана, изучавшихся параллельно, полосы в области $283 \text{ m}\mu$ не наблюдаются. Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет заключить,

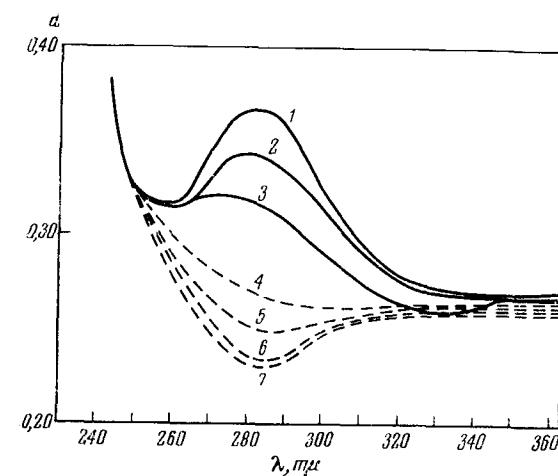


Рис. 8. УФ спектры поглощения при $73^\circ K$:
1 — неосвещенная смесь HBr с C_3H_5Cl ; 2 — после освещения фильтрованным светом ($\lambda=313 \text{ m}\mu$) в течение $25'41''$; 3 — то же после освещения в течение $49'30''$; 4 — смесь HBr с C_3H_5Cl после нагрева до $103^\circ K$; спектр записан при $73^\circ K$; 5 — смесь без комплекса после освещения в течение 60 мин. фильтрованным светом ($\lambda=313 \text{ m}\mu$); 6 — время освещения 120 мин.; 7 — 180 мин.

что в смесях HBr— C_3H_5Cl полоса поглощения с максимумом при $283 \text{ m}\mu$, по-видимому, принадлежит комплексу с переносом заряда, который образуется в процессе конденсации исходных веществ.

При исследовании влияния количеств HBr и хлористого аллила на интенсивность полосы поглощения в области $283 \text{ m}\mu$, было найдено, что как увеличение концентрации донора, так и увеличение концентрации акцептора приводят к уменьшению интенсивности полосы поглощения. Общее количество смеси при этом оставалось постоянным. Такая зависимость интенсивности полосы поглощения от состава смеси означает, что комплекс образуется в соотношении 1:1.

Для выяснения роли комплексов в осуществлении низкотемпературных реакций проводилось сравнительное исследование зависимости глубины превращения от времени освещения фильтрованным светом

(фильтр с максимумом пропускания в области 313 $\text{m}\mu$) смесей HBr и $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, имеющих принадлежащий комплексу максимум поглощения в области 283 $\text{m}\mu$, и смесей, в которых заметное поглощение в этой области отсутствовало, так как перед освещением УФ светом при 77° К система HBr и $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ предварительно нагревалась до 103° К. Как сказано выше, подобное нагревание разрушает комплекс. На рис. 9 и 10 приведены зависимости изменения оптической плотности для $\lambda=283 \text{ m}\mu$ и глубины превращения от времени освещения. Полученные результаты свидетельствуют об участии нестабильных молекулярных соединений бромистого водорода и хлористого аллила в реакции гидробромирования. Данные термографического анализа и ИК спектров указывают на то, что уменьшение оптической плотности в процессе освещения не связано с наличием при 80° К заметной реакции гидробромирования. С другой стороны, после размораживания (см. рис. 10) глубина превращения достигает почти 100%, а наличие высокого квантового выхода указывает на цепной

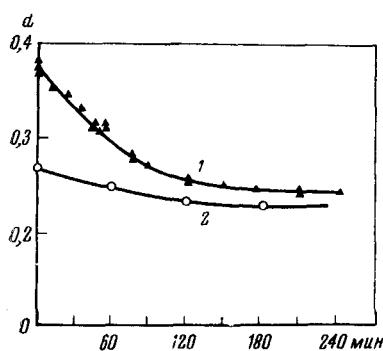


Рис. 9. Кривые изменения оптической плотности от времени освещения в системе бромистый водород — хлористый аллил при 73° К:
1 — освещение смеси с комплексом;
2 — освещение смеси без комплекса;
3 — получена графическим вычитанием кривой 2 из кривой 1

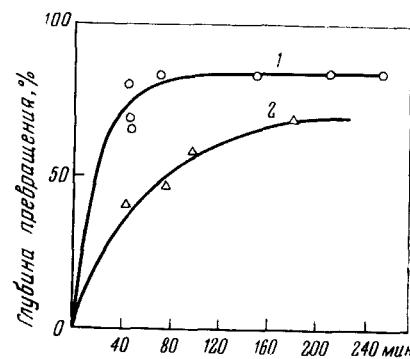


Рис. 10. Зависимость глубины превращения от времени освещения в реакции фотохимического гидробромирования хлористого аллила: 1 — превращение в системе, содержащей комплекс; 2 — превращение в системе без комплекса

характер реакции. Таким образом, совокупность экспериментальных данных говорит о том, что при температурах 77—80° К происходит образование активных центров, которые, по-видимому, в основном получаются при фотолизе нестабильных молекулярных комплексов.

При 77° К активные центры, инициирующие гидробромирование олефинов, могут образовываться и в результате реакции $\text{HBr} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{Br}$.

Результаты, полученные при спектрофотометрическом изучении системы HBr— $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ позволяют оценить вклад различных реакций в образовании активных центров. На основании полученных данных процесс получения активных центров, идущий под влиянием света в твердой фазе при 80° К, можно представить следующей схемой



где π — комплекс, n — количество активных центров, образующихся из комплекса.

Кривые, приведенные на рис. 9 и 10, позволяют приблизенно оценить соотношение между различными направлениями реакции. Сравнение выходов в начальной стадии фотолиза (кривая 1 рис. 10) и через 1,5 часа, когда весь комплекс практически полностью израсходован, указывает на большую эффективность реакции, протекающей с участием комплекса, по сравнению с реакцией в системе без комплекса. Например, за время существования комплекса $\tau = 0,2 t$, где t — время освещения смеси, соответствующее 85% превращения, реакция протекает на 62%.

Для вышеприведенной схемы при начальных условиях $\pi = \pi_0 (\text{HBr}) = (\text{HBr})_0$ была составлена система дифференциальных уравнений, которая решалась на нелинейной моделирующей установке МН-7. Анализ полученных кривых показал, что в начальной стадии реакции образование активных частиц с участием комплекса идет в несколько раз быстрее, чем образование активных частиц из бромистого водорода, хотя концентрация комплекса примерно на порядок меньше концентрации бромистого водорода. Таким образом, в отличие от газовой и жидкой фаз, где зарождение цепи происходит в результате фотолиза HBr, в твердой фазе при низких температурах активные центры в основном образуются под влиянием света из нестационарных промежуточных соединений донорно-акцепторного типа.

На развитие цепной реакции в твердой фазе влияют и особенности реакций обрыва цепи. Исследование зависимости глубины превращения η реакции гидробромирования этилена от дозы освещения в жидкой (112°K) и твердой (77°K) фазах показывает, что при одинаковых дозах освещения в твердой фазе глубина превращения меньше³⁰. В жидкой фазе η растет линейно с дозой. В твердой фазе величина η уменьшается с увеличением дозы освещения, что, по-видимому, указывает на уменьшение длины цепи с увеличением концентрации стабилизированного активных центров. Обрыв цепи в твердой фазе, вероятно, происходит в результате рекомбинации активных центров, ведущих цепь со стабилизованными активными центрами реакции.

Возможность накопления при низких температурах значительных концентраций активных центров оказывает существенное влияние и на реакции продолжения цепи. В замороженных смесях HBr и C_2H_4 накопление стабилизированных активных центров сопровождается медленной реакцией, скорость которой зависит от их концентрации. При некоторых условиях, когда скорость теплоприхода от реакции превышает скорость теплоотвода в системе, происходит бурный энзотермический процесс, идущий по механизму теплового взрыва.

Н. Н. Семеновым быстрая фотохимическая реакция гидробромирования этилена при 77°K была рассмотрена как своеобразный цепной взрыв, в котором возрастание числа вступающих в реакцию стабилизованных активных центров происходит за счет теплоты протекающей реакции. Возможный механизм реакции можно представить следующим образом. Образующиеся под влиянием света активные центры при 77°K в основном стабилизируются, и лишь в редких случаях, например при рекомбинации двух активных центров вблизи третьего, может возникнуть отдельная цепь реакции в несколько сотен звеньев. Протекание такой цепи сопровождается интенсивной тепловой волной (реакция гидробромирования олефинов экзотермична), вовлекающей в реакцию новые стабилизированные активные центры. Такой механизм реакции Семенов назвал развитием прямой цепи, разветвляющейся с помощью элементарных тепловых волн. Таким образом, результаты, полученные при изучении фотохимического низкотемпературного гидробромирования оле-

финов, наряду с данными по низкотемпературной полимеризации позволили Семенову сформулировать гипотезу о важной роли энергетических цепей в осуществлении химических реакций при низких температурах.

IV. БЫСТРЫЕ САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В первых двух разделах были рассмотрены низкотемпературные реакции, инициируемые светом. Ниже речь будет идти о некоторых особенностях открытого на кафедре химической кинетики явления самопроизвольного быстрого протекания большого числа различных химических реакций при весьма низких температурах.

ТАБЛИЦА 6

Результаты термографического исследования некоторых химических реакций при низких температурах*

Система	Т. пл., °К		Т. быстрой реакции, °К	Основные продукты	Выход от теор., %
	I компонент	II компонент			
Этилен—хлор	104	172	106, 119, 171	1,2-дихлорэтан	97
Пропилен—хлор	88	172	91, 111, 147	1,2-дихлорпропан	92
Изобутилен—хлор	133	172	112, 130	1,2-дихлор-2-метилпропан	80
Стирол—хлор	242	172			
Тиофен—хлор	245	172			
Пропилен—бром	88	266	117, 158, 193	1,2-дибромпропан	98
Изобутилен—бром	133	266	120, 133, 188	1,2-дибром-2-метилпропан	96
Изобутилен—НBr	133	186	84, 119, 150	2-бром-2-метилпропан	98
Изобутилен—HCl	133	159	100, 119, 133, 155	2-хлор-2-метилпропан	93
Пропилен—N ₂ O ₄	88	262	238	нитронитрат и нитрозонитрат	
Изобутилен—N ₂ O ₄	133	262	200	То же	
Бутен-1—N ₂ O ₄	143	262	233	» »	
Гексен-1—N ₂ O ₄	133	262	241		
Циклогексен—N ₂ O ₄	109	262	207	длинногрциклогексан и	
Цикlopентадиен—N ₂ O ₄	188	262	183	нитронитраты	
Окись азота—кислород	109	54	88	двуокись азота	100
Окись азота—хлор	109	172	108, 143, 157	хлористый нитрозил	100
Бромистый водород—хлор	186	172	91, 168	хлористый водород	100
HCl—двуокись азота	159	262	193	хлористый бром	
Толуол—бром		266	131, 203	хлористый нитрозол	97
				хлор и вода	
				HBr и замещенный толуол	95

* Состоиния исходных компонентов 1 : 1, окись азота с кислородом и хлором 2 : 1. В графе температуры реакции подчеркнуты температуры, при которых реагирует основная масса вещества. Хлор с тиофеном и стиролом реагирует в момент конденсации. Пирр соединения анализировались спектроскопически.

В табл. 6 приведена часть результатов, полученных при термографическом исследовании некоторых химических реакций при низких температурах³⁵⁻³⁸. Чтобы исключить возможность реакции в газовой фазе и в момент конденсации, исходные вещества намораживали в реакционный сосуд в виде отдельных слоев. Методика термографического исследования описана в работах^{36, 40}.

Из данных, приведенных в табл. 6, видно, что при низких температурах могут протекать реакции присоединения по двойной связи галоид-

дов, гидрогалоидов и тетраокиси азота; неорганические реакции присоединения (системы $\text{NO}-\text{O}_2$, $\text{NO}-\text{Cl}_2$), неорганические реакции обменного замещения (система $\text{HBr}-\text{Cl}_2$), замещение в ароматических соединениях (система толуол — бром), неорганические окислительно-восстановительные реакции (система NO_2-HCl).

ТАБЛИЦА 7

Низкотемпературное галоидирование и гидрогалоидирование ненасыщенных соединений в смесях, полученных методом молекулярных пучков*

Система	Т. пл. °К		Температура быстрой реакции, °К	Основные продукты	Выход от теор., %
	I компонент	II компонент			
Этилен—бром	104	266	103	Дибромэтан	93
Пропилен—бром	88	266	90	1,2-Дибромпропан	95
Циклогексен—хлор	169	172	98	Дихлорциклогексан	90
Циклопентадиен—бром	188	266	98		
Циклопентадиен— HBr	188	186	103		

* Значения температуры реакции — средние из большого числа опытов. Отклонения в пределах пяти градусов.

Методика раздельного намораживания исходных компонентов предотвращает контакт реагирующих веществ при повышенных температурах и позволяет проверить возможность самопроизвольного протекания реакций при низких температурах. Однако в этом случае исходные реагенты перемешаны плохо, что, естественно, должно затруднять протекание реакции. Можно ожидать, что в гомогенных смесях химические реакции будут протекать при значительно более низких температурах. Для проверки этого предположения было проведено изучение некоторых реакций в конденсатах, полученных вымораживанием из молекулярных пучков⁴¹. Для изучения химических взаимодействий при низких температурах метод молекулярных пучков был разработан Семеновым и Шальниковым⁴². В последнее время этот метод был успешно применен для изучения низкотемпературной полимеризации⁴³. Конденсация в режиме молекулярных пучков позволяет получить смесь, наиболее близкую к молекулярной, ибо даже замораживание смесей, предварительно перемешанных в газовой фазе, может приводить к значительному расслаиванию.

В табл. 7 в качестве примера приведены результаты, полученные при изучении некоторых реакций галоидирования и гидрогалоидирования ненасыщенных соединений. Описание установки и методика рассмотрены в⁴¹.

Из сопоставления данных табл. 6 и 7 видно, что в хорошо перемешанных смесях реакции проходят нацело при значительно более низких температурах. Бромирование этилена и пропилена происходит при температурах, близких к точкам плавления олефинов. В случае системы циклогексен — хлор реакция проходит в твердой фазе при 98° К. Эта температура совпадает с температурой фазового перехода стекло — кристалл. При намораживании этих веществ в два слоя хлорирование происходит при 169° К, т. е. вблизи температуры плавления исходных компонентов. Интересно отметить, что из-за большой реакционной способности пропилен и бром при скоростях напыления 10^{17} молекул/сек. не удается сконденсировать на поверхность, охлажденную жидким азотом. Это можно сделать, лишь уменьшив на порядок скорость напыления.

Рассматривая табл. 6 и 7, можно отметить ряд интересных особенностей, свойственных химическим реакциям при низких температурах.

1. В конденсированной фазе даже при таких низких температурах, как температура кипения жидкого азота, самопроизвольно (в отсутствие специального инициирования) может протекать большое число химических реакций различных типов.

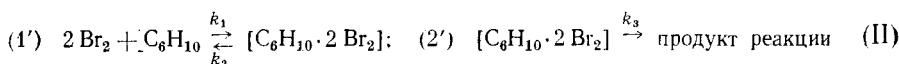
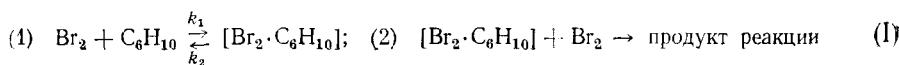
2. Исследованные реакции характеризуются высокими, зачастую взрывными скоростями. В силу этого обстоятельства приходится обычно работать с количествами 10^{-3} — 10^{-4} моля.

3. Для низкотемпературных реакций присоединения галоидов к олефинам характерно направленное и количественное протекание реакции. Как правило, получается только одно вещество (продукт присоединения) с выходом, близким к 100%. Для сравнения можно указать¹⁶, что в газовой, да и в жидкой фазе при повышенных температурах обычно получается большое количество продуктов замещения.

4. Химические реакции при низких температурах обладают высокой специфичной избирательностью. Так, например, было показано, что хлор легко присоединяется к этилену и не присоединяется к ацетилену. Тетраокись азота легко присоединяется к пропилену и не присоединяется к этилену. Бромистый водород присоединяется к изобутилену в темноте, а к пропилену только под воздействием УФ освещения и т. д.

5. При низких температурах каждая реакция обычно характеризуется определенной (критической) температурой, как правило, связанной с фазовым переходом (плавление, полиморфные превращения, кристаллизация). Интересно отметить, что в реакции взаимодействия N_2O_4 с олефинами температура реакции зависит от условий теплообмена системы с окружающей средой⁴⁴. Улучшение теплоотвода смещает начало реакции в сторону более высоких температур и наоборот,—при плохом теплообмене с окружающей средой реакция протекает при более низких температурах. Такое влияние условий теплоотвода на скорость реакции обычно характерно для реакций, идущих по механизму теплового взрыва¹⁶.

При рассмотрении особенностей низкотемпературных самопроизвольных реакций возникает вопрос о причинах, облегчающих протекание реакций при низких температурах и их механизме. Решению этих вопросов помогло сравнительное изучение реакций присоединения галоидов к олефинам при низких и обычных температурах. Рассмотрим в качестве примера бромирование циклогексена в растворе четыреххлористого углерода⁴⁵. При исследовании этой реакции в температурном интервале 263—313° К (см. рис. 11) обнаружено явление отрицательного температурного коэффициента и было найдено, что скорость реакции подчиняется уравнению $W = k(Br_2)^2(C_6H_{10})$. Полученные закономерности можно объяснить, предположив, что реакция идет через стадию образования промежуточного молекулярного комплекса по схеме



где $[Br_2 \cdot C_6H_{10}]$ или $[C_6H_{10} \cdot 2 Br_2]$ — нестойкие молекулярные соединения. Применение метода стационарных концентраций для обеих схем приводит к одному и тому же выражению для скорости расхода брома

$$(3) - \frac{d(\text{Br}_2)}{dt} = K k_3 (\text{Br}_2)^2 (\text{C}_6\text{H}_{10})$$

где $K = \frac{k_1}{k_2}$ — константа равновесия реакций 1 и 1'. Это выражение получено в предположении, что $K \ll 1$, и согласуется с наблюдаемым на опыте порядком реакции. Из выражения (3) видно, что экспериментальная

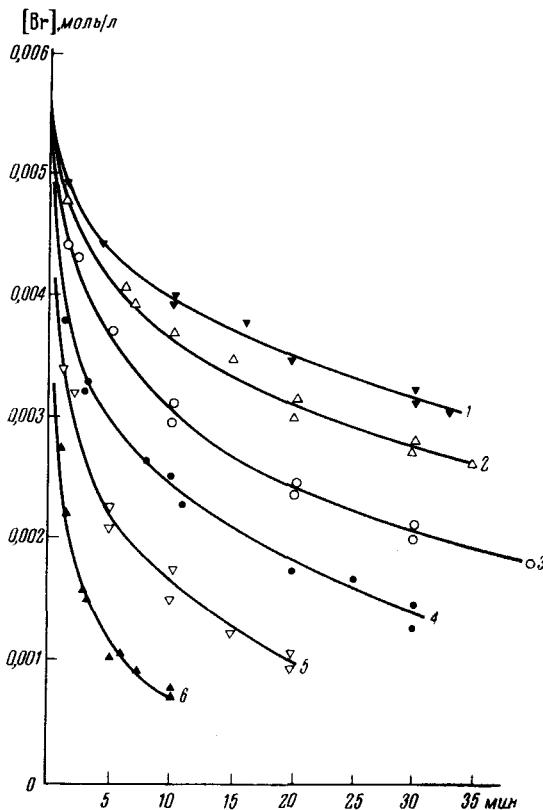


Рис. 11. Кинетические кривые реакции бромирования циклогексана в четыреххлористом углероде при разных температурах: 1 — 313° К; 2 — 303° К; 3 — 293° К; 4 — 283° К; 5 — 273° К; 6 — 263° К

константа скорости является комбинацией нескольких констант

$$k_{\text{эксп}} = \frac{k_1 k_3}{k_2} = \frac{k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT}} k_3^0 e^{-\frac{E_3}{RT}}}{k_2^0 e^{-\frac{E_2}{RT}}} = k_0 e^{-\frac{E_1 - E_2}{RT}} e^{-\frac{E_3}{RT}} = k_0 e^{-\frac{\Delta H + E_3}{RT}}$$

где $\Delta H = E_1 - E_2$ — тепловой эффект реакции комплексообразования. В небольшом температурном интервале можно считать, что

$$\frac{\partial \ln k_{\text{эксп}}}{\partial T} = \frac{\Delta H + E_3}{RT^2}$$

Образование молекулярных комплексов происходит с выделением тепла ($\Delta H < 0$), и при $E_3 < |\Delta H|$, $E_3 + \Delta H < 0$, скорость реакции падает с увеличением температуры, т. е. наблюдается явление отрицательного температурного коэффициента.

Наличие отрицательного температурного коэффициента свидетельствует о стадийном протекании реакции и указывает на то, что тепловой эффект стадии, приводящей к образованию промежуточного вещества и лимитирующей скорость реакции, больше, чем энергия активации его перехода в конечные продукты. При изучении этой же реакции методом дифференциального термического анализа (ДТА) в специальном вакуумном реакционном сосуде было показано, что порядок реакции близок к первому. В методе ДТА фиксируемый разогрев в основном обусловлен тепловым эффектом лимитирующей стадии. Полученный результат, по-видимому, указывает на то, что схема (II) лучше соответствует механизму реакции бромирования циклогексена.

Из данных по кинетике бромирования циклогексена, приведенных на рис. 11, видно, что скорость реакции растет с понижением температуры, подчиняясь закону Аррениуса, но как бы с отрицательной энергией активации $E = -12$ ккал/моль. Эта величина соизмерима с тепловым эффектом реакции бромирования циклогексена, но превышает известные из литературы теплоты образования донорно-акцепторных комплексов, равные обычно 1—5 ккал/моль¹³. Полученное несоответствие позволяет предположить, что в реакциях галоидирования промежуточный молекулярный комплекс, близкий по своему строению к предреакционному состоянию, представляет собой ассоциат (самосольват), состоящий из нескольких молекул брома и циклогексена. С понижением температуры вероятность образования подобных ассоциатов будет увеличиваться.

Если скорость реакции галоидирования олефинов лимитируется стадией комплексообразования, то в принципе из схемы $A + B \rightleftharpoons (AB) \rightarrow$ конечный продукт (A и B — олефин и галоид, AB — промежуточный комплекс) возможны условия, при которых комплекс не образуется, и поэтому реакция галоидирования в обычных условиях не может осуществляться. В качестве примера можно привести реакцию бромирования тетрахлорэтилена.

Спектрофотометрически было показано, что при комнатных температурах в темноте, в отсутствие кислорода тетрахлорэтilen не взаимодействует с бромом в растворе четыреххлористого углерода. Выдерживание смеси при 253° К в течение полутора часов привело к образованию дигромететрахлорэтана, причем глубина превращения достигла 18%. Этот пример наглядно демонстрирует роль низких температур. Реакция, не идущая в жидкой (конденсированной) фазе, в противоположность обычным представлениям классической химической кинетики и нашему повседневному опыту, начинает идти и идет со значительными скоростями при понижении температуры. Протекание реакции бромирования тетрахлорэтилена при низких температурах свидетельствует о наличии высокоактивных промежуточных соединений, ответственных за протекание реакции и устойчивых только при низких температурах. Такими соединениями, по нашему мнению, являются комплексы донорно-акцепторного типа.

С другой стороны, из схемы $A + B \rightleftharpoons (AB) \rightarrow$ конечный продукт — также очевидно, что можно найти такие условия, при которых соотношение между скоростями отдельных реакций станет таким, что в основном будет происходить накопление комплекса. В этом случае применение низких температур позволяет разделить стадию комплексообразования от

стадии его превращения в конечные продукты. Как пример, можно привести результаты исследования системы пропилен — бром³⁹.

На рис. 12 приведены результаты термографического анализа для смеси пропилен — бром, вымороженной послойно. Быстрой реакции предшествуют два экзотермических процесса, один из которых следовал сразу же за плавлением пропилена и происходил в интервале $-185 \div -156^\circ$. Было показано, что выделение тепла в этом температурном интервале связано с растворением твердого брома в жидким пропилене

и образованием молекулярных комплексов пропилен—бром с теплотой образования ~ 5 ккал/моль. Второй экзотермический процесс происходил в интервале $-156 \div -125^\circ$ и предшествовал реакции. Этот процесс, вероятно, может быть связан с выделением комплексов в отдельную фазу и их ассоциацией.

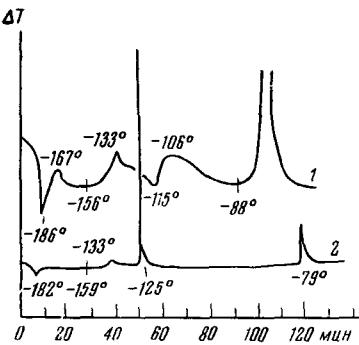
Применение низких температур позволяет не только разделить стадии комплексообразования и возникновения конечного продукта, но и накопить промежуточные комплексы. Это можно сделать, например, повторяя несколько раз процессы нагревания и охлаждения системы $C_3H_6-Br_2$ в температурном интервале $-196 \div -156^\circ$. На происходящий при этом процесс накопления комплексов указывает то, что количество пропилена, ко-

Рис. 12. Термографические кривые смесей брома и пропилена: 1 — при послойном намораживании; 2 — после предварительного перемешивания и накопления комплекса, $^\circ\text{C}$

торое можно откачать из системы пропилен — бром, например при -145° , уменьшается с увеличением количества вышеописанных операций. Из приведенных на рис. 12 термограмм видно, что предварительное накопление комплексов в достаточной концентрации приводит к тому, что быстрая реакция взрывного типа происходит при -125° . На связь процесса комплексообразования с реакцией бромирования пропилена указывает то, что величина экзотермического пика при -125° , отвечающего реакции, зависит от количества повторений вышеописанного процесса нагревания и охлаждения смеси в температурном интервале $-196 \div -156^\circ$.

Дополнительные доказательства участия нестойких молекулярных соединений в реакциях низкотемпературного галоидирования олефинов были получены на примере бромирования пропилена с помощью электронных спектров поглощения. В отличие от термографии спектроскопический метод позволяет более детально проследить за изменениями, возникающими в исходных молекулах, и в ряде случаев помогает выяснить природу образующихся комплексов⁴⁶.

Ультрафиолетовые спектры твердых, сконденсированных пленок брома, пропилена, пропана и 1,2-дибромпропана записывали на самопищущем спектрофотометре SP-700. Исследуемые вещества и их смеси в различных соотношениях вымораживали в вакуумную кювету на кварцевую пластинку, охлаждаемую жидким азотом в режимах, близких к молекулярному пучку. Температуру пленок измеряли термопарой. При низких температурах пропан практически прозрачен до 200 мк. В твердом пропилене имеется слабая полоса в области 217—250 мк. В твердом броме при концентрациях 10^{-6} моля наблюдается полоса с максимумом поглощения в области 280 мк. При сильном разбавлении брома пропаном ($1,8 \cdot 10^{-7}$ моля брома и $4 \cdot 10^{-4}$ моля пропана) поглощение в этой области уменьшается до значений оптической плотности 0,01.



Для изучения системы пропилен — бром исходные компоненты намораживали на охлажденную кварцевую пластинку поочередно в несколько слоев. Для обеспечения более равномерного распределения в ряде опытов бром разбавляли пропаном. Спектры системы пропилен — бром приведены на рис. 13. Видно, что в смеси брома, разбавленной пропаном, имеется интенсивная полоса в области 274 мкм . На длинноволновой стороне полосы наблюдается хорошо выраженный перегиб в области 312,5 мкм . Поглощение в точке перегиба по крайней мере в 2 раза слабее, чем в максимуме полосы. При повышении температуры происходит некоторое уширение полосы и необратимое уменьшение ее интенсивности.

Спектр смесей пропилена и брома коренным образом отличается от спектра системы пропан — бром. Резкое увеличение интенсивности поглощения в смесях с пропиленом свидетельствует о сильном донорно-акцепторном взаимодействии между бромом и пропиленом. Можно предположить, что в системе пропилен — бром полосы в области 274—312 мкм принадлежат молекулярным комплексам с переносом заряда состава 1:1 и 1:2. Для подобных донорно-акцепторных комплексов энергия оптического перехода из основного состояния в возбужденное описывается приближенным уравнением

$$\hbar v = I - E - \frac{e^2}{r}$$

где I — потенциал ионизации донора, E — электронное сродство акцептора, r — кулоновское взаимодействие противоположно заряженных компонентов комплекса, находящихся на расстоянии $r^{13,19}$. Для бинарных комплексов брома с различными акцепторами величина r колеблется в пределах 3,6—4,5 Å в зависимости от взаимного расположения молекул донора и акцептора²². Принимая для r среднее значение в 4 Å, электронное сродство брома 1,2 eV²², по уравнению (1) для спектра переноса заряда при $\hbar v = 278 \text{ мкм}$ был оценен потенциал ионизации пропилен в 9,3 eV. Хорошая корреляция этой величины со значением $I_{\text{C}_2\text{H}_4} = 9,65 \text{ eV}$, найденным для пропилена в газовой фазе, является подтверждением правильности предположения о том, что в смеси бром — пропилен за поглощение в области 280—310 мкм отвественные молекулярные комплексы с переносом заряда. В конденсированной фазе

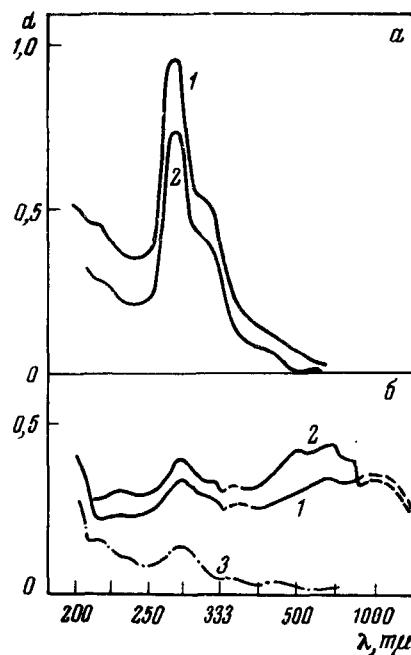


Рис. 13. УФ спектры поглощения системы пропилен ($9 \cdot 10^{-4}$ моля) — бром ($6 \cdot 10^{-8}$ моля).

a — спектры с добавкой пропана:
1 — при 80° К; 2 — смесь выдерживалась 1,5 часа при 80° К, затем два раза нагревалась до 100° К (выше т. пл. пропилен 83° К), спектр записан при 73° К; *b* — спектры смеси пропилен — бром (без пропана): 1 — при 80° К; 2 — через 1,5 часа выдерживания при 80° К; 3 — смесь нагрета до 100° К и снова охлаждена до 80° К, спектр записан при 80° К.

На спектрофотометре SP-700 шкала длины волн выражается в см^{-1} . В нашей химической литературе для УФ и видимой области обычно принято выражать λ в миллимикронах. Пересчет приводит к нелинейной шкале

по сравнению с газовой потенциал ионизации молекулы должен снижаться. Это может быть связано с некоторым выигрышем энергии, возникающим в результате поляризации окружающих молекул положительно заряженным ионом и свободным электроном.

В системе пропилен — бром без разбавления пропаном, кроме полос, при 278 и 312 μ , появляется ряд новых полос. Наибольший интерес представляет широкая полоса в области 50—1000 μ (кривая 1 рис. 13). Интенсивность этой полосы больше, чем полосы в области 278 μ .

Интересно отметить, что выдерживание смеси при температурах, близких к 77°К, в течение определенного времени приводит к увеличению интенсивности полосы в области 500—1000 μ . Если же температуру смеси повысить до 100°К (т. пл. пропилена 88°К), то поглощение в области 500—1000 μ необратимо исчезает (кривая 3, рис. 13, а). Полоса в области 278 μ частично сохраняется. Эти результаты показывают, что за протекание реакции низкотемпературного бромирования пропилена в основном ответственны промежуточные соединения, поглащающие в области 500—1000 μ .

Наличие в смеси пропилена с бромом при низких температурах широкой полосы в области 500—1000 μ , по нашему мнению, свидетельствует о том, что в этом случае за поглощение ответственны не бинарные комплексы, а их сильно связанные и реакционноспособные ассоциаты типа ДАДАДАДА, где А — донор; А — акцептор.

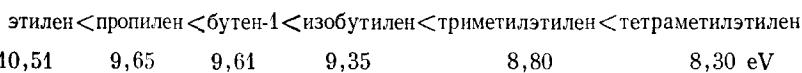
Существование аналогичных устойчивых соединений, имеющих цепочечную структуру, при пониженных температурах описано в литературе⁴⁷. При низких температурах существование подобных ассоциатов энергетически более выгодно, чем существование бинарных соединений.

В ассоциированных соединениях, поглащающих в области 500—1000 μ , происходит сильное изменение молекулярных и межмолекулярных расстояний, сопровождающееся разрывлением двойной связи и ее сильной поляризацией. Предварительные данные по ИК спектрам, по-видимому, подтверждают этот вывод, ибо в твердых замороженных смесях брома и пропилена в области валентного колебания двойной связи (1632 см^{-1}) обнаружены полосы с более низкими частотами.

Образование в смесях брома и пропилена при низких температурах сильно поляризованных ассоциированных молекулярных соединений донорно-акцепторного типа, по-видимому, может облегчить перенос электрона и возможность самопроизвольного возникновения ионизированных состояний. Из данных рис. 13, б видно, что энергия неравновесного процесса поглощения кванта света (спектр переноса электрона) на длинноволновом краю полосы поглощения ассоциатов при 2 μ уже соответствует 0,5 eV. Энергия теплового возбуждения может быть меньше этой величины и поэтому естественно предположить, что при низких температурах в сильно взаимодействующих комплексах, образующихся в процессе конденсации с большим выделением тепла, возможно самопроизвольное образование ионов или ион-радикалов, облегчающих последующее протекание реакции.

Образование молекулярных комплексов с переносом заряда играет, по-видимому, определенную роль и в осуществлении реакций жидкофазного галоидирования олефинов при комнатных температурах. Об этом свидетельствует характерное для этих реакций явление отрицательного температурного коэффициента и обнаруженное нами симбатное изменение данных по скоростям реакции галоидирования олефинов в зависимости от величины их потенциала ионизации I . Как правило, чем ниже потенциал ионизации олефина, тем выше скорость реакции галоидиро-

вания. Так, например, скорость реакций бромирования различных олефинов увеличивается в ряду



Аналогичная зависимость имеет место и для реакции хлорирования олефинов. Такую зависимость следовало ожидать, ибо с уменьшением потенциала ионизации увеличивается концентрация комплексов, степень переноса электрона, дипольный момент и т. д. и в конечном итоге облегчается возможность возникновения ионизированных состояний.

Следует отметить, что определенные корреляции между потенциалом ионизации олефина, его полярностью и температурой реакции имеют место и при низкотемпературном нитровании непредельных соединений тетраокисью азота.

При одних и тех же условиях теплообмена с окружающей средой можно считать, что реакционная способность олефина тем выше, чем ниже лежит температура начала взрывной реакции. Данные табл. 6 позволяют получить следующий ряд реакционной способности олефинов при реакции низкотемпературного нитрования тетраокисью азота

	изобутилен < бутен-1 < пропилен, гексен-1			
Потенциал ионизации	9,35	9,61	9,65	9,59
Дипольный момент	0,49	0,37	0,35	0,34

При нитровании олефинов чем выше его полярность, тем при более низких температурах происходит реакция. Однако рассмотрение более широкого экспериментального материала показывает, что реакционная способность олефинов по отношению к галоидам и N_2O_4 не определяется целиком величиной дипольного момента.

В связи с изучением низкотемпературных самопроизвольных реакций важно получать прямые экспериментальные доказательства образования активных центров при взаимодействии простейших валентно-насыщенных молекул в отсутствие освещения. Методом ЭПР нам удалось показать образование радикалов при взаимодействии тетранитрометана с циклогексеном, тетраметилэтиленом и некоторыми другими олефинами. Опыты проводили в темноте при комнатной температуре. В качестве примера на рис. 14 приведен спектр ЭПР, полученный в смесях $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ и C_6H_{10} . Спектрофотометрически было показано, что тетранитрометан с олефинами может образовывать комплексы с переносом заряда. Получение сигнала ЭПР в этих смесях в отсутствие освещения свидетельствует о том, что уже в темноте в системе происходит практически полный перенос электрона, приводящий к образованию paramagnитных радикальных состояний. Приведенный на рис. 14 спектр ЭПР имеет сверхтонкую структуру, состоящую из пяти лиший, которая, по-видимому, указывает на взаимодействие неспаренного электрона с ядрами двух азотов.

В заключение следует подчеркнуть, что совокупность экспериментальных данных, полученных в основном на примере реакций галоидирования и нитрования олефинов, позволяет в самом общем виде рассмотреть механизм быстрых низкотемпературных самопроизвольных химических реакций. Первая стадия реакции присоединения происходит при конденсации исходных веществ и приводит в основном к образованию молекулярных соединений состава 1 : 1 или 1 : 2. Необходимо отметить, что при галоидировании олефинов образование таких комплексов явля-

ется лишь начальной стадией реакции и, как правило, не может привести к самопроизвольному протеканию реакции при низких температурах. Результаты спектроскопического исследования системы пропилен — бром показывают, что при низких температурах возможно получение не только молекулярных соединений состава 1:1 или 1:2, но и их сильно полярных ассоциатов. Существование подобных ассоциатов, имеющих, по-видимому, цепочечную структуру, при низких температурах

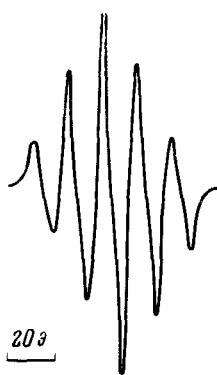


Рис. 14. Спектр ЭПР, полученный в смеси тетранитрометана и циклогексана при 293°K

один продукт. При полном намораживании олефина и галоида стадии комплексообразования и получения конечных продуктов удается разделить. При хорошем перемешивании, например при конденсации в режиме молекулярных пучков, все стадии сливаются, и реакции галоидирования идут при температурах, близких к температуре жидкого азота. Протекание реакции через ряд последовательных стадий влияет на энергию активации суммарного процесса. Образование нестойких, вероятно, сильно сольватированных экзотермических молекулярных соединений уменьшает эффективную величину энергии активации на величину их теплоты образования. В случае образования ассоциатов этот эффект будет весьма значительным и может сильно облегчать протекание химических реакций при низких температурах.

Полученные экспериментальные данные позволяют для реакций, в которых при низких температурах осуществляется донорно-акцепторное взаимодействие, предложить и несколько иной механизм. По-видимому, роль молекулярных соединений и их ассоциатов заключается не только в том, что они облегчают процесс зарождения активных центров, а их образование, по всей вероятности, приводит к тому, что двухкомпонентная система превращается в систему ориентированных молекул, в которой осуществляется сильный перенос электрона и, таким образом, создаются все условия для реакций, идущих по механизму коллективных взаимодействий, предложенному ранее Семеновым для объяснения быстрого безактивационного протекания реакций полимеризации при низких температурах⁴⁸. В поляризованном ассоциате, в результате наличия сильно разрыхленных рвущихся связей, в процессе переноса электрона создаются условия, при которых одновременно происходит разрыв двойных связей и связей в галоидах, образуются новые связи между углеродом и галоидом. Если перераспределение электронной плотности между молекулами галоида и олефина недостаточно для самопроиз-

вольного распространения реакции по указанному выше механизму, то быстрое превращение цепочки, возникшей в результате межмолекулярного взаимодействия, в конечный продукт возможно путем энергетических цепей. Рассматриваемые реакции экзотермичны и сопровождаются выделением большого количества тепла. Энергия, выделяющаяся в процессе образования ассоциата исходных молекул, при низких температурах может легко переноситься по цепочке сильно взаимодействующих и благоприятно ориентированных молекул. В результате может происходить возбуждение соседних молекулярных комплексов и осуществляться практически безактивационное превращение всей цепочки в конечный продукт.

Таким образом, изучение химических реакций при низких температурах позволяет ближе подойти к решению основной задачи химии — выяснению элементарного механизма взаимодействия двух частиц, и открывает путь к принципиально новым химическим синтезам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Доклад на XVIII конгрессе по чистой и прикладной химии. Монреаль, Канада, 1961.
2. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Новосибирск, 1962.
3. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ, М., 1961.
4. Образование и стабилизация свободных радикалов, ИЛ, М., 1962.
5. Г. Минков, Замороженные свободные радикалы, ИЛ, М., 1962.
6. В. С. Гурман, Е. И. Яковенко, В. И. Паписова, ЖФХ, 34, 2372 (1960).
7. Г. Б. Сергеева, В. С. Гурман, В. И. Паписова, Е. И. Яковенко, Fifth International Symposium on Free Radicals, Uppsala, 1961.
8. В. С. Гурман, В. И. Паписова, Г. Б. Сергеев, Е. И. Яковенко, Химия перекисных соединений, Изд. «Наука», М., 1964, стр. 46.
9. В. С. Гурман, Г. Б. Сергеев, Тр. Всес. совещ. по изучению свойств твердого тела методами магнитного резонанса. Атомиздат, 1966.
10. В. С. Гурман, Г. Б. Сергеев, Элементарные процессы химии высоких энергий, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 240.
11. Г. Б. Сергеев, Чень Юй-кунь, см. ⁹.
12. Г. Б. Сергеев, Чень Юй-кунь, ДАН (в печати).
13. С. Briegleb, Electronen-Donator-Acceptor Komplexe, Berlin, 1961.
14. Р. В. Aylscoough, C. Thomson, Trans. Faraday Soc., 58, 1477 (1962).
15. Н. Я. Бубен, Ю. Н. Молин, А. И. Приступа, В. Н. Шамшев, ДАН, 152, 352 (1963).
16. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1958.
17. Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 4, 539 (1963).
18. Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, Там же, 5, 1008 (1964).
19. Сб. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, М., 1962.
20. E. Buckley, E. Whittle, Trans. Faraday Soc., 58, 529 (1962).
21. P. Groth, O. Hassel, Acta chemica Scand., 18, 402 (1964).
22. W. B. Person, J. Chem. Phys., 38, 109 (1963).
23. Н. Н. Бубнов, Н. М. Бажин, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 5, 568 (1964).
24. P. S. Dixon, A. R. Stefani, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 85, 2551 (1963).
25. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934.
26. Г. Н. Ковалев, Г. Раабе, Р. М. Налбандян, В. С. Гурман, Г. Б. Сергеев, ДАН, 142, 396 (1962).
27. Г. Н. Ковалев, Г. Б. Сергеев, Элементарные процессы химии высоких энергий, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 276.
28. Г. Н. Ковалев, Г. Б. Сергеев, ДАН, 160, 390 (1965).
29. Г. Г. Могер, Г. Б. Сергеев, Вестник МГУ, сер. хим., 1963, № 2, 14.
30. Г. Н. Ковалев, М. Н. Мастерова, Г. Б. Сергеев, ДАН, 165, 351 (1965).
31. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.

32. P. J. Abell, L. H. Piote, J. Am. Chem. Soc., **84**, 916 (1962).
33. O. Maas, G. H. Wright, Там же, **46**, 2664 (1921).
34. Е. И. Яковенко, Г. Б. Сергеев, М. М. Рахимов, ДАН (в печати).
35. В. А. Лишневский, Г. Б. Сергеев, ДАН, **128**, 767 (1959).
36. В. А. Лишневский, Б. М. Ужинов, Г. Б. Сергеев, ДАН, **142**, 1116 (1962).
37. В. И. Паписова, Г. Б. Сергеев, ДАН, **166**, № 6 (1966).
38. Г. Б. Сергеев, В. И. Паписова, К. Мартинян, Чен Тон-ха, Нефтехимия, **6**, № 2 (1966).
39. В. А. Лишневский, Г. Б. Сергеев, Кинетика и катализ, **5**, 407 (1964).
40. В. А. Лишневский, Кандид. диссертация, МГУ, 1964.
41. А. И. Прокофьев, Г. Б. Сергеев, Вестник МГУ (в печати).
42. Н. Н. Семенов, А. И. Шальников, ЖРХО, **60**, 303 (1928).
43. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, **9**, 602 (1964).
44. В. И. Паписова, Г. Б. Сергеев, ЖФХ, **39**, 3081 (1965).
45. Чен Тон-ха, А. С. Кабанкин, Г. Б. Сергеев, Вестник МГУ, сер. хим., **1966**, № 3.
46. В. А. Лишневский, И. А. Орешкин, Г. Б. Сергеев, Е. И. Яковенко, ДАН (в печати).
47. O. Hassel, Chr. Romming Quart. Rev. Chem. Soc., **16**, 1 (1962).
48. Н. Н. Семенов, Химия и технол. полимеров, **1960**, № 7—8, 196.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
химический факультет