

УДК 546.17 : 547.23

РЕАКЦИИ АКТИВНЫХ ФОРМ АЗОТА С ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

О. К. Фомин

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1701
2. Реакции атомов азота	1702
3. Реакции возбужденных молекул азота	1714
4. Реакции ионов азота	1716

1. Введение

Фиксация азота продолжает оставаться предметом широких исследований, которые проводятся в органической химии, биохимии, фотохимии, электрохимии и радиационной химии. Задача эта жизненно важна, и в то же время ее трудно решить. Для молекулярного азота характерна необычайная химическая инертность, делающая невозможным протекание химических реакций азота с подавляющим большинством химических веществ в обычных условиях. Энергия диссоциации азота равна 225,96 ккал/моль (при 298° К), причем большая часть этой энергии (~125 ккал/моль) тратится на разрыв первой связи. Это слишком большие величины, которые, как правило, не могут быть компенсированы выделением энергии при образовании новых связей. Например, энергии связей атома азота с рядом других элементов имеют следующие значения (ккал/моль)¹:

N—H	N—C	N—Si	N—O	N—S	N—P	N—Sb	N—F	N—Cl	N—Br
84	195	105	152,3	116	164,9	111	61	62	70

Ясно, что большинство элементарных реакций с разрывом связей (или даже одной связи) в молекуле азота не могут идти самопроизвольно, без предварительного возбуждения молекулярного азота. Однако последняя задача тоже не проста, так как все первые уровни возбуждения молекулярного азота лежат относительно высоко. Например, для возбуждения молекулярного азота на первый колебательный уровень необходим квант энергии в 0,43 eV. Следовательно, в заметной степени такой процесс будет идти лишь при температурах порядка тысяч градусов. Затрата энергии, необходимая для электронного возбуждения N₂, составляет не менее 6,167 eV, а при фотохимическом возбуждении 8,546 eV². Потенциал ионизации N₂ равен 15,6 eV¹. Таким образом, электронное возбуждение азота затруднено и требует весьма жестких условий. Поэтому центральной задачей при фиксации азота является перевод молекулярного азота в химически активное состояние. При этом, в принципе, возможны два пути: 1) сообщение молекуле азота энергии, достаточной для ее электронного или колебательного возбуждения, диссоциации или даже ионизации; 2) мягкая активация молекулярного азота, механизм которой еще не выяснен, но которая осуществляется в свя-

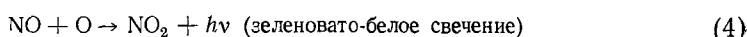
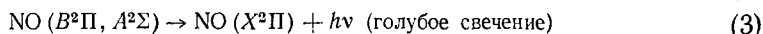
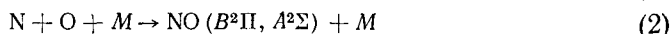
зывающих азот биологических системах. Последний путь предусматривает поиск химических систем, моделирующих такие биологические системы, и на этом пути уже получены обнадеживающие результаты³⁻⁷. Возможные пути химической активации N_2 в таких системах рассмотрены в работах^{3, 5}. Значительное возбуждение молекулярного азота осуществляется при фотохимическом и радиационнохимическом связывании азота, а также при реакциях в разряде. В этом случае мы имеем дело с такими богатыми энергией частицами азота как атомы, электронновозбужденные молекулы, ионы и т. п. В последнее время наметились пути связывания азота органическими молекулами при облучении таких систем жесткой радиацией⁸. Для того чтобы понять механизм этих сложных превращений, важно знать, как реагируют различные формы активных азотных частиц с органическими молекулами. По этим вопросам (особенно это касается атомов азота) накоплен значительный фактический материал, который мы и пытались обобщить в этой статье. Вообще говоря, реакции богатых энергией частиц азота с органическими молекулами приводят к образованию широкого набора продуктов. Однако, поскольку данная статья написана в связи с проблемой фиксации азота, мы рассматриваем здесь лишь азотсодержащие продукты таких реакций.

2. Реакции атомов азота

Реакции атомов азота с органическими молекулами будут рассмотрены, главным образом, на основании материала, полученного при изучении активного азота, то есть азота, вытягиваемого из электрического разряда. Состав активного азота с момента его открытия⁹ является предметом тщательного изучения. К настоящему времени в нем, кроме невозбужденных молекул азота, идентифицированы следующие частицы: $N(^4S)$, $N(^2P)$, $N(^2D)$, $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, колебательно возбужденные, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C^3\Pi_u)$, $N_2(a^1\Pi_g)$.

Присутствие атомов азота в активном азоте доказано рядом прямых физических методов. В УФ области спектра поглощения активного азота наблюдались переходы $NI(^4S \rightarrow 2p^4P)$, $(^4S \rightarrow 3s^4P)$, $(2p^3^2D \rightarrow 3s^2P)$ и $(2p^3^2P \rightarrow 3s^2P)$ ¹⁰.

При давлении, близком к атмосферному, в спектре излучения активного азота удается наблюдать запрещенную линию $NI(^2P)$ ($\lambda = 3466\text{\AA}$)¹¹⁻¹³. Наличие атомов $N(^4S)$ подтверждено также методом ЭПР^{14, 15}. Однако присутствие возбужденных атомов азота $N(^2P)$ и $N(^2D)$ этим методом зарегистрировать не удалось (чувствительность метода требовала концентраций парамагнитных частиц в активном азоте $\sim 1\%$)¹⁴. Много сведений о составе активного азота получено с использованием масс-спектрометров. Этим методом доказано наличие в активном азоте как невозбужденных¹⁶⁻²³, так и возбужденных (метастабильных) атомов $N(^2P)$ и $N(^2D)$ ^{20, 21}. Очень наглядно демонстрируется присутствие в активном азоте атомов азота при добавлении к нему окиси азота. По мере увеличения скорости подачи NO в поток активного азота цвет послесвечения изменяется от желто-оранжевого через голубое до зеленовато-белого с резким изменением цвета в момент полного израсходования атомов N . При этом протекают следующие реакции:



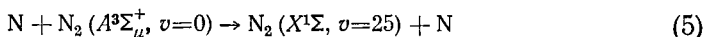
Вследствие большой скорости реакции (1) ($k \approx 10^{-11}$ см³ молекула⁻¹сек⁻¹) даже при незначительном избытке NO практически все атомы N расходятся в этой реакции. Кистяковский и Вольпи²⁴ предложили использовать эту реакцию для определения концентрации атомов азота в активном азоте. Правильность этой методики была впоследствии подтверждена рядом исследователей: а) путем сопоставления концентрации атомов азота, определенной титрованием окисью азота, со значением, найденным из понижения давления в резко отсекаемом объеме, содержащем активный азот²⁵; б) путем контроля за эквивалентной точкой с помощью ЭПР-методики¹⁵; в) а также при сопоставлении теплоты, выделяющийся при гибели активных частиц на поверхности кобальта, с ожидаемым тепловым эффектом, рассчитанным в предположении, что на поверхности гибнут только атомы N, концентрация которых определялась титрованием окисью азота²⁶.

Концентрация атомов азота в активном азоте зависит от типа разряда, используемого для возбуждения. Активный азот, вытягиваемый из микроволнового или СВЧ разряда, содержит $\sim 1\%$ атомов азота, а из конденсированного разряда — до 100% ²⁷. Подавляющее число атомов находится в основном (4S) состоянии. Оценки относительного содержания атомов азота в различных состояниях возбуждения, проведенные спектроскопическим¹⁰ и масс-спектрометрическим^{20, 21} методами, дали удовлетворительно согласующиеся результаты и показали, что концентрация $N(^4S)$ на 2—3 порядка превышает концентрацию $N(^2P)$ и $N(^2D)$. Эти данные относятся к составу активного азота примерно через 1 мсек после того, как он покинул разрядную трубку. На более поздних стадиях послесвечения вообще не удается зарегистрировать метастабильные атомы азота^{20, 21}. По-видимому, это связано с быстрой гибелью возбужденных атомов на стенках.

Колебательно-возбужденные молекулы азота в основном электронном состоянии ($X^1\Sigma_g^+$) наблюдались в активном азоте спектроскопически. Дресслер²⁸ зарегистрировал в спектре поглощения девять полос из системы Лаймана — Бэрджа — Хопфилда (Л-Б-Х) от (0,0) до (0,8). В ряде работ по исследованию спектра поглощения так называемого розового послесвечения активного азота, длительность которого порядка мсек, показано присутствие в этом азоте большого количества $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, возбужденных на высокие колебательные уровни (до $v=29$)^{29, 32}. На основе анализа кривых ионизации для N_2^+ , полученных с использованием масс-спектрометрической методики, Фонер и Хадсон^{20, 21, 33} пришли к выводу, что в активном азоте на ранних стадиях имеются молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, колебательная энергия которых достигает 7,5 eV. Кауфман и Келсо³⁴ обнаружили значительное выделение тепла при добавлении к активному азоту N_2O и CO_2 , что можно интерпретировать как передачу колебательной энергии молекул азота в поступательные степени свободы, сенсибилизируемую указанными добавками. По их оценкам выделялось ~ 2 ккал/моль, что соответствовало распределению колебательной энергии с 30% молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ на колебательном уровне $v=1$. Термохимические исследования дезактивации активного азота на поверхности кобальтового катализатора подтвердили существование в активном азоте большого количества возбужденных на первый колебательный уровень молекул азота²⁶. В настоящее время полагают, что в активном азоте, с которым обычно проводят химические реакции (через $\sim 0,1$ сек. после выхода из разрядной трубки), отсутствуют высоко возбужденные колебательные состояния молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ ³⁵. По-видимому, это связано, как и в случае метастабильных атомов азота, с тем, что молекулы

N_2 , возбужденные на высокие колебательные уровни, образуются лишь в разряде и к моменту наблюдения их в химическом реакторе успевают перераспределить свою энергию в столкновениях с невозбужденными молекулами азота. Например, через 100 мсек после выхода из разряда в активном азоте имеются молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ с колебательной энергией до 7,5 eV³³, через время порядка 1 мсек. — до 7,16 eV²⁹⁻³², порядка 10 мсек — до 2,36 eV²⁸, а через 50 мсек, в активном азоте находят лишь N_2 на первом колебательном уровне ($E_{v=1} = 0,43$ eV)²⁶. Оценки концентраций колебательно-возбужденных молекул азота, проведенные на ранних стадиях послесвечения, дали согласующиеся величины: 10% по спектрам поглощения^{28, 29} и 8% из масс-спектрометрических данных³³. На более поздних стадиях послесвечения исследование тушения колебательно-возбужденных молекул азота с помощью N_2O позволяет оценить концентрацию $N_2(X^1\Sigma_g^+, v=1)$ в 30%³⁴ и более²⁶.

Интенсивное излучение полос первой положительной системы азота ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) предполагает наличие в активном азоте значительных концентраций метастабильных молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, так как излучательное время жизни этого состояния по последним оценкам порядка десяти секунд, а гибель его при столкновениях с N_2 затруднена^{13, 36}. Тем не менее оптических переходов с этого состояния ни в спектрах поглощения при обычных условиях³⁷, ни в спектрах излучения (полосы Вегарда — Каплана, В-К)^{35, 38-40}, в активном азоте (давление порядка 1 мм рт. ст.) обнаружить не удалось. В разряде соответствующие переходы наблюдались^{41, 42}, причем установлено, что для наблюдения полос В-К необходимо иметь очень чистый азот, особенно вредны примеси Hg и O_2 ³². Можно предположить, что молекулы $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ в активном азоте быстро гибнут в столкновениях со стенками или примесями. Работая с чистым азотом, Ноксон^{11, 13} наблюдал довольно интенсивное свечение полос В-К в активном азоте при высоком давлении (до 1 атм), когда гибель на стенках была затруднена. Зипф³⁶ после тщательной очистки азота тоже смог наблюдать полосы В-К в послесвечении азота в области давлений 0,1 ÷ 10 мм рт. ст. Юнг⁴⁰ пришел к выводу, что роль примеси при гибели молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ могут играть атомы азота. При этом во время их столкновения происходит обмен атомами по реакции:



По его оценкам, реакция эта протекает очень быстро ($k \approx 2 \cdot 10^{-10}$ см³/сек). Этим обстоятельством можно было бы объяснить уменьшение интенсивности полос В-К с увеличением концентрации атомов азота^{13, 36}. Однако, если Юнг прав, то непонятно, почему не удастся обнаружить в послесвечении через 50 мсек, молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, возбужденных до высоких колебательных уровней. Большая интенсивность полос В-К по сравнению с первой положительной системой азота, найденная в работах Ноксона и Зипфа, предполагает, кроме рекомбинации атомов, существование других источников молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Одним из таких источников несомненно является разряд. На это указывают результаты масс-спектрометрических исследований^{20, 33}, в которых было установлено, что молекулы $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ присутствуют в активном азоте в заметных концентрациях уже через 100 мсек после выхода его из ряда (100 мсек — это предел, достигнутый в этих экспериментах) и наблюдаются во всем исследованном временном интервале (до 2 мсек). Возможно, что молекулы $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ были зарегистрированы в активном азоте и методом ЭПР⁴³: в этой работе наблюдали спектр ЭПР парамагнитных частиц, который

нельзя было приписать ни атомам азота, ни свободным электронам. Скорость гибели этих частиц описывалась кинетическим уравнением первого порядка с временем полураспада 0,07 сек. при давлении 4,4 мм рт. ст.

Присутствие $N_2(B^3\Pi_g)$ в активном азоте очевидно, так как ярко-желтое длительное послесвечение, характерное для активного азота, состоит из первой положительной системы полос азота. Обычно полосы с $v' > 12$ не наблюдаются, однако, погружая трубку в жидкий азот, можно наблюдать полосу ($B^3\Pi_g, v' = 26 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v = 20$)⁴⁴. При низких температурах так же наблюдали в спектрах поглощения Y-систему ($^3\Sigma_u^- \leftarrow B^3\Pi_g$)⁴⁵. Концентрация $N_2(B^3\Pi_g)$ в активном азоте должна быть незначительной, так как излучательное время жизни этого состояния мало, порядка 10^{-6} сек.⁴⁶

Вторую положительную систему азота ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$), доказывающую присутствие в активном азоте электронновозбужденных молекул $N_2(C^3\Pi_u)$, удается наблюдать лишь на ранних стадиях послесвечения, причем интенсивность ее очень мала³⁰. В этом случае $N_2(C^3\Pi_u)$ образуются, по-видимому, в разряде. Образование таких молекул в послесвечении, как считают авторы, через соударения $N(^4S) + N(^2D)$ наблюдалось при охлаждении активного азота до температуры жидкого азота⁴⁷.

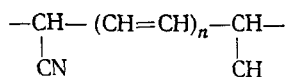
В УФ области наблюдалось излучение полос Л-Б-Х ($a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$), интенсивность которых значительно слабее первой положительной системы¹⁰. Таким образом, молекулы $N_2(a^1\Pi_g)$ представлены в активном азоте в незначительных количествах. Масс-спектрометрически подтверждено присутствие в активном азоте высоко возбужденных электронных состояний молекулярного азота (вероятно, $a^1\Pi_g$ или $a^1\Sigma_u^-$, с энергией 8,548 и 8,398 eV соответственно), но наблюдать такие состояния удается в количествах, сопоставимых с концентрациями $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, лишь через время, меньшее 1 мсек., после того как активный азот покинул разряд^{20, 33}.

Химически присутствие возбужденных молекул в активном азоте проявляется: 1) в разложении NH_3 ^{22, 35, 48-59} (атомы азота не реагируют с NH_3 ^{52, 55}); 2) в избыточном, по сравнению с реакцией (1), разложении окиси азота^{51, 60}; 3) в существовании низкотемпературного ($< 150^\circ$) механизма взаимодействия углеводородов с активным азотом, отличающегося от высокотемпературного ($> 150^\circ$)^{57, 59}. Идентификация состояний возбужденных молекул азота, ответственных за эти эффекты, еще не проведена. Установлено лишь, что NH_3 и углеводороды реагируют, по-видимому, с одними и теми же возбужденными молекулами азота, так как добавки NH_3 снижают выход HCN в реакции активного азота с углеводородами⁵⁷. В то же время показано, что NH_3 и NO реагируют с N_2^* , находящимися в разных состояниях возбуждения, так как между ними не наблюдаются конкуренции в реакции с активным азотом⁵¹. Херрон²² подтвердил этот вывод и показал, что NH_3 взаимодействует с электронновозбужденными метастабильными молекулами N_2 , которые можно наблюдать с помощью масс-спектрометрической методики. Так как излучательное время жизни N_2^* , реагирующих с NH_3 , велико (по-видимому, значительно больше 0,1 сек.^{35, 51, 56}), можно предположить, что это молекулы $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.

Подводя итоги, можно сказать, что в активном азоте через 0,1 сек. после выхода его из разряда в заметном количестве присутствуют атомы $N(^4S)$, колебательно-возбужденные молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+, v = 1)$ и немного электронновозбужденных молекул, по-видимому, в $A^3\Sigma_u^+$ состоянии. Именно с таким активным азотом обычно имеют дело, когда изучают его

химические реакции с органическими молекулами. В настоящее время установлено, что атомный азот является главным химическим реагентом в активном азоте^{51, 61–63}.

Реакции активного азота с органическими молекулами изучаются уже на протяжении длительного времени, начиная с работ Стратта (1911 г.). В общих чертах методика таких исследований заключается в следующем. Активный азот получают в разряде при давлении азота порядка нескольких мм рт. ст., зажигаемом в разрядной трубке тем или иным способом. Обычно используют конденсированный разряд, микроволновой или СВЧ-разряд. При атмосферном давлении активный азот получают с помощью озонаторов. Поток активированного таким образом азота вытягивают из разрядной трубки и вводят в реактор. В тот же реактор вводят органическое соединение, реагирующее с активным азотом. Образующиеся продукты вымораживают в ловушках и исследуют химическими и физико-химическими методами. Наиболее широкие исследования реакций активного азота с органическими молекулами проведены Винклером с сотрудниками. В 1956 г. они подвели итоги своей примерно десятилетней работы в этой области⁶³. Основные выводы сводятся к следующему: в реакциях активного азота с насыщенными и ненасыщенными углеводородами, алкилхлоридами, алкилцианидами и алкиламинами в большинстве случаев основным, а иногда и единственным азотсодержащим продуктом является HCN; для непредельных углеводородов характерно образование азотсодержащего полимера и некоторого количества C₂N₂; при определенных условиях происходит полное расходование атомов N в реакциях с органическими молекулами. В настоящее время круг изученных химических реакций органических соединений с активным азотом значительно расширился. При этом получен ряд качественно новых результатов (некоторые из них рассмотрены в обзоре Маннелла⁶⁴), из которых наиболее важным следует считать получение со значительным выходом новых азотсодержащих продуктов: NH₃ и различных нитрилов. В табл. 1 представлены все органические соединения, с которыми в той или иной степени исследовались реакции активного азота, и получающиеся в этих реакциях продукты. Знаком плюс отмечены продукты, наблюдавшиеся в реакциях с активным азотом органических молекул, обозначенных слева. По-прежнему общей особенностью таких реакций остается образование HCN, причем обычно с наибольшим выходом. Наблюдавшееся в работе Лихтина⁶⁵ преимущественное образование CH₃CN в реакции активного азота с пропиленом не нашло пока подтверждения⁶⁶. Характерными продуктами являются также дициан и азотсодержащий полимер. Здесь, в дополнение к выводам работы⁶³, можно отметить, что образование азотсодержащего полимера и некоторого количества дициана характерно не только для непредельных соединений, но и для галогензамещенных углеводородов. Образование твердого полимера часто наблюдается и с другими органическими соединениями. В зависимости от конкретной системы в этот осадок уходит до 65% прореагировавшего азота. Состав осадка меняется в зависимости от природы органического соединения, вводимого в реакцию с активным азотом: содержание азота в осадке, определенное в некоторых работах^{77, 78, 82, 84, 87, 96} колеблется от 16 до 37%. В случае ацетилена для образующегося полимера определена формула вида⁹⁰:



в случае 1,3-бутадиена определена брутто-формула осадка (C₄H₆N)_x⁸⁴,

Азотосодержащие продукты реакций атомного азота с органическими соединениями*

Исходные органические соединения	Азотосодержащие продукты реакций							
	HCN	(CN) ₂	азотсодержащий полимер	NH ₃	ClCN	CH ₃ CN	C ₂ H ₅ CN	Ссылки на литературу
Метан	+			+		+		57,66—69
Этан	+		+	+				51,57,59,63, 66,67,70
Пропан	+							59,63,72
цикло-Пропан	+							63,73
<i>n</i> -Бутан	+			+				51,63,74
<i>i</i> -Бутан	+							63,74
цикло-Бутан	+							63
Неопентан	+			+				59,67,73,75, 76
цикло-Пентан	+							73
<i>n</i> -Гексан	+		+	+				75,77,78
цикло-Гексан	+		+	+				75,77,78
<i>n</i> -Гексадекан	+	+	+	+		+		79
Этилен	+	+	+	+				23,51,63,69, 70,71,80,81
Пропилен	+	+	+			+	+	63,65,71,82
Бутен-1	+							63,83
Бутен-2	+			+				51,63,83
<i>i</i> -Бутен	+							63,83
1,3-Бутадиен	+	+	+			+	+	84,86
Изопрен	+		+	+				85,87,88
Циклогексен	+		+					77,78
Бензол	+		+	+				75,77,78
Бензонитрил	+		+					87
Нафталин	+		+					77,78
Тетралин	+		+					87
Ацетилен	+	+	+					63,70,71, 90—94
Метилацетилен	+	+	+					71,92—94
Диметилацетилен	+	+						92
Дифенилацетилен	+		+					87
Метанол	+					+		68,95
Этанол	+					+	+	68,96
Изопропанол	+							96
Бензальдегид	+		+					77,78
Циклогексанон	+		+					77,78
Уксусная кислота	+		+					77,78
Стеариновая кислота	+		+					77,78
Олеиновая кислота	+		+					77,78
Бутилолеат	+		+					77,78
Дибутилфталат	+		+					77,78
Четыреххлористый углерод			+		+			89,97,98
Хлороформ	+	+	+		+			97,98
Хлористый метилен	+	+	+		+			97
Хлористый метил	+	+	+		+			98,99
Бромистый метил	+		+					98
Хлорэтан	+	+	+					99
1-Хлорпропан	+	+	+					99
2-Хлорпропан	+	+	+					99
Хлорэтилен	+	+	+					99

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Исходные органические соединения	Азотсодержащие продукты реакций							Ссылки на литературу
	HCN	(CN) ₂	азотсодержащий полимер	NH ₃	ClCN	CH ₃ CN	C ₂ H ₅ CN	
Метилсилан	+			+				100
Диметилсилан	+			+				100
Триметилсилан	+			+				100
Тетраметилсилан	+		+	+				75, 100
Гептамер силоксана	+			+				79
Полиэтилен	+	+						101
Полипропилен	+	+		+				101
Полиизобутилен	+	+		+				101
Метилцианид	+							92—94
Азотетан	+							102
Метиламин	+			+				75, 92—94
Этиламин	+			+				75

* Кроме указанных в таблице продуктов, наблюдалось также образование в реакциях активного азота с: 1,3-бутадиеном—1-циан-1,3-бутадиена, 3-цианбутадиена, 3-циан-1-бутена, 1-цианпентена-3, кротононитрила и пиррола; изопреном—кротононитрила, пиррола и β-метилпиррола; бензолом—бензонитрила, фенилизонитрила и пиридина; нафталином—хинолина и изохинолина; циклогексаноном—циангидринов.

а в реакции изопрена найден полимер (C₃H₅N)_x⁸⁸. Для галогенозамещенных углеводородов в осадке находят галоиды⁹⁹, в случае силанов найдены связи Si—N и Si—C⁷⁵. Есть определенные экспериментальные указания на то, что осадок не является индивидуальным химическим соединением, а является смесью^{84, 88, 97}. Аронович и Михайлов^{77, 78} сообщили о почти полном гидролизе азота в получавшемся у них осадке до NH₃. Легкость протекания гидролиза позволила им предположить, что в осадке имелись нитрильные или даже иминные группы. Химическая инертность таких осадков затрудняет их исследование.

Как видно из табл. 1, существует большое число соединений, которые в реакциях с активным азотом образуют аммиак и нитрилы, причем образование NH₃ характерно для парафинов, метилзамещенных силанов и полимеров, содержащих метильные группы, а нитрилов — для олефинов и галогенозамещенных метанов. Отличительной чертой реакций последних является также образование ClCN. Аммиак является соединением, весьма удобным как для непосредственного использования, так и для дальнейшей переработки в ценные азотсодержащие продукты, поэтому его образование в реакциях активного азота с органическими соединениями представляет особый интерес. К сожалению, абсолютный выход NH₃, как правило, невелик: в случае углеводородов⁷⁰ и силоксана⁷⁹ он не превышает 10 мол.% на разложившийся органический реагент. В случае метилсиланов выход NH₃ значительно выше, но скорость реакции на порядок ниже, чем для углеводородов⁷⁵. Во всех случаях выход NH₃ был ниже выхода HCN. Соответствующие данные приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что в реакциях активного азота с углеводородами выход NH₃ составляет обычно 10—20% от выхода HCN. Однако, как показал Винклер с сотрудниками⁵⁷, это отношение может быть повышено до 50% путем увеличения скорости потока органического реагента. Следует отметить, что в последнем случае реакции проводились при температуре ниже 150°. В этом случае есть основания предположить, что в

ТАБЛИЦА 2

Максимальные значения относительного выхода NH_3 , полученные в реакциях органических соединений с активным азотом

Органическое соединение	NH_3/HCN , %	Ссылка на литературу	Органическое соединение	NH_3/HCN , %	Ссылка на литературу
Метан	50	57	Метилсилан	2	100
Этан	16÷20	51,70	Диметилсилан	20÷30	100
	50	57	Триметилсилан	30÷40	100
Бутан	16	96	Тетраметилсилан	40÷50	75, 100
Неопентан	20	75	Гептамер силоксана	48	79
Гексан	20	75	Полипропилен	46	101
Циклогексан	12	75	Полиизобутилен	21	101
n-Гексадекан	10	79	Этиламин	65	75
Этилен	15	51,70	Метиламин	89	75
Бутен-2	16	51			
Бензол	18	75			

изменении направления реакции важную роль играют возбужденные молекулы азота. Для кремнийорганических соединений не обнаружено зависимости отношения NH_3/HCN от температуры^{79, 100}. Абсолютный и относительный выход NH_3 возрастают с увеличением содержания метильных групп в исходной молекуле^{88, 100, 101}.

Несмотря на широкое исследование реакций активного азота с органическими соединениями, получено мало результатов, указывающих на возможность образования в таких реакциях с заметным выходом продуктов неглубокой деструкции исходных органических молекул. Однако именно эти данные проливают свет на механизм взаимодействия активного азота с органическими молекулами. В связи с этим представляет интерес образование в реакции активного азота с бензолом бензонитрила^{77, 78, 87} и пиридина^{77, 78}, а с нафталином — хинолина и изохинолина^{77, 78}. В серии работ Лихтина с сотрудниками^{84–86}, предпринятых специально с целью поиска условий получения продуктов неглубокой деструкции исходных молекул, показано, что в реакциях 1,3-бутадиена и изопрена с активным азотом образуется большое число нитрилов и пиррол.

Реакции активного азота с органическими молекулами протекают, как правило, очень быстро. Кинетические характеристики для ряда реакций приведены в табл. 3. Приведенные кинетические данные в большинстве относятся к брутто-реакциям образования HCN . В некоторых случаях допускалось^{23, 58, 95, 103, 105}, что начальная атака атомом N органической молекулы является лимитирующей стадией сложной реакции образования HCN , и полученные в этих работах кинетические константы авторы относят к соответствующей элементарной реакции. Такое допущение имеет то основание, что последующие стадии, ведущие к образованию HCN , идут, согласно принятым представлениям, с органическими радикалами, и поэтому должны протекать с очень большими скоростями. Однако вопрос отнесения полученных экспериментально эффективных кинетических констант к той или иной элементарной реакции может быть решен лишь после установления полного механизма реакции. До настоящего времени такие исследования не были выполнены ни для одной реакции активного азота с органическими молекулами. В исследуемых реакциях всегда присутствует атомарный водород^{23, 63}, который, реаги-

ТАБЛИЦА 3

Кинетические константы реакций активного азота с некоторыми органическими молекулами *

Органи- ческая молекула	Темпера- тура, °К	A, см ³ .моле- кула ⁻¹ сек ⁻¹	P		E, ккал/моль		k, см ³ .моле- кула ⁻¹ сек ⁻¹	Ссылки на ли- трату- ру
			ламинарн.	турбулент.	лами- нарн.	турбу- лентн.		
Метан	313÷773		10 ⁻² ÷10 ⁻³		11÷13			63,66,67
Этан	380÷500		3×10 ⁻³	7×10 ⁻²	6,2	7,9		63,66,67
	423÷748		6,4×10 ⁻⁴	2×10 ⁻³	5,7	6,3		63,66
	473÷423		1,4×10 ⁻⁵	1,2×10 ⁻⁵	2,7	2,4		63,63
	278÷423	8,7×10 ⁻¹⁵	2×10 ⁻⁵			1,7		59
	423÷703	3,8×10 ⁻¹²	6×10 ⁻³		7			59
Пропан	278÷703	8,7×10 ⁻¹²	1,9×10 ⁻²		5,5			59
	336÷523		9,1×10 ⁻⁴	2,1×10 ⁻²	5,4	6,2		63,72
Бутан	75÷250		4,5×10 ⁻⁴		3,6			63,74
Изобутан	100÷260		4,4×10 ⁻⁴		3,4			63,67
Неопен- тан	233÷423		1,1×10 ⁻⁶	3,3×10 ⁻⁵	2,0	2,0		63,67
	423÷623		2,7×10 ⁻⁴	4,9×10 ⁻²	6,5	7,7		63,67
	278÷423	4,8×10 ⁻¹⁵	1,0×10 ⁻⁵			1,5		59
	423÷703	2,3×10 ⁻¹²	3,4×10 ⁻³			6,6		59
Цикло- пропан	—		1,9×10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁴	3,2	4,0		63
Циклобу- тан	—		1,5×10 ⁻⁴	4,1×10 ⁻²	4,6	6,4		63
Этилен	310		10 ⁻⁵				1,6×10 ⁻¹³	
	295÷673		10 ⁻⁵		0,4±0,2		1,7×10 ⁻¹⁴	103
							при T=295°K	104
	473÷603				<1		9,6×10 ⁻¹⁴	105
							при T=500°K	
	320				>1		1,2×10 ⁻¹⁴	
	291÷523	1,2×10 ⁻¹⁴ \sqrt{T}			1,5±0,2		2×10 ⁻¹⁴	23
Ацетилен	70÷90				0,25		при T=320°K	80
	291÷523	9,35×10 ⁻¹⁶ \sqrt{T}			2,3±0,2		6,6×10 ⁻¹⁴	81
							3×10 ⁻¹⁴	58
Полиэти- лен	312÷419				1,7±0,7			90
Метанол	303÷755		2,3×10 ⁻³	3,7×10 ⁻³	3,4	3,7		91
Этанол	300÷593		3,6×10 ⁻³		3,4			101
Изопро- панол	300÷593		3,8×10 ⁻³		3,5			95
АзOMETан	323÷673		10 ⁻² ÷10 ⁻⁴		1,9±0,3			96
Метиль- ный ра- дикал	323÷673		10 ⁻¹ ÷10 ⁻³		0,5±0,4			96
								102
								102

* Обозначения, принятые в таблице: A—предэкспоненциальный множитель в выражении для констан-

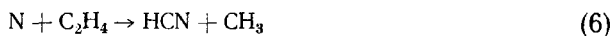
ты скорости реакции, $k=A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$; P—стерический фактор; E—энергия активации; k—константа ско-
рости реакции.

руя с органическими молекулами, зарождает радикалы и, таким образом, может заметно «маскировать» в кинетическом аспекте начальную стадию реакции образования HCN из атомарного азота и органической молекулы. Большинство кинетических исследований реакций активного азота с органическими молекулами проведено в струевых вакуумных установках. Исследовался выход HCN в зависимости от концентрации реагентов и температуры, либо от времени проведения реакции и температуры. Полученные данные анализировались в предположении, что единственными химически активными частицами в активном азоте являются атомы азота и что реакции их с органическими молекулами бимолекулярны. Для относительно медленных реакций расчеты кинетических констант в ряде случаев велись с учетом как ламинарности, так и турбулентности потока активного азота в реакторе. Такие исследования нуждаются в надежных методах определения концентрации атомов азота и времени реакции. Общепринятыми методами определения концентрации атомов азота являются: а) титрование потока активного азота окисью азота, основанное на реакции (1); б) по максимальному выходу HCN в реакции активного азота с этиленом. Первый метод дает значения концентрации атомов азота в среднем в полтора раза большие, чем второй. До последнего времени было неясно, какому методу отдать предпочтение, поэтому пользовались обоими. Лишь недавно было убедительно показано²³, что в случае этилена, по-видимому, идет катализируемая промежуточными продуктами реакциями рекомбинация атомов азота и, следовательно, нужно отдать предпочтение реакции с окисью азота. Поэтому более надежными можно считать кинетические константы, полученные с использованием NO для определения концентрации атомов азота.

Вторым серьезным источником ошибок является определение времени реакции. Нужно уметь резко прекращать реакцию в заданный момент времени, что является сложным делом в реакциях активного азота с органическими молекулами, особенно с непредельными, когда реакции протекают чрезвычайно быстро. Сравнение ряда методов¹⁰⁴ показало, что наиболее пригодными для этой цели являются два метода: 1) метод, основанный на введении в зону реакции NO, которая, быстро реагируя с оставшимися атомами азота, прекращает реакцию; 2) вывод атомов азота из реакции за счет их быстрой поверхностной рекомбинации на кобальтовом катализаторе. Оба метода дают хорошо согласующиеся средние значения констант скорости реакций¹⁰⁴.

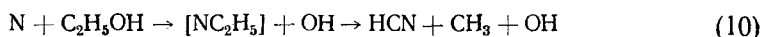
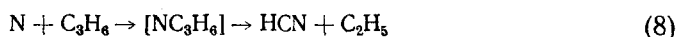
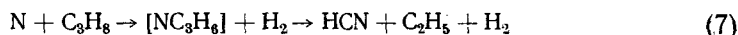
Существует еще ряд источников систематических ошибок в струевом методе исследования кинетики реакций активного азота с органическими молекулами. Например, не всегда учитывались: гибель атомов N в объеме и на поверхности реактора, влияние реакции на градиент давления в реакторе и скорость потока в нем, влияние примесей, образующихся при распылении электродов в разрядной трубке, а также атомов водорода. Имея в виду вышесказанное, следует считать кинетические константы, полученные в ранних работах, лишь оценками соответствующих величин с точностью до порядка. Следует иметь в виду также, что данные, приведенные в табл. 3, искажены ошибками, которые связаны с неточным знанием механизма реакций. Для оценки величины такой погрешности можно указать, что отдельные значения констант скорости реакций активного азота, определенные с применением усовершенствованных методик, отклоняются от своего среднего арифметического на 10÷25% в исследованных пределах изменения концентраций реагентов и времени реакций. Наблюдается закономерное увеличение констант скорости с уменьшением времени реакции, что указывает на сложность процесса и, следовательно, на относительное значение среднеарифметиче-

ских констант скоростей реакции активного азота. Реакции активного азота с этиленом посвящено наибольшее число кинетических исследований ввиду особой роли этой реакции в изучении активного азота. Для грубой оценки константы скорости этой реакции использовался метод диффузионных пламен^{81, 103}. Более достоверные значения получены в работах^{23, 104}, где анализ результатов проводили различными методами и получили удовлетворительно согласующиеся значения констант. Наиболее надежным значением константы скорости первой элементарной реакции активного азота с этиленом:



следует считать значение, полученное Херроном²³. Определение основано в этом случае на уточненном механизме реакции. Относимые с этой стадии (6) константы скорости, полученные в^{80, 100}, имеют несколько завышенные значения по сравнению с данными Херрона. По-видимому, их нельзя приписывать указанной элементарной реакции, но скорее можно рассматривать как уточненные значения константы скорости брутто-реакции образования HCN.

Механизм взаимодействия активного азота с органическими молекулами еще не выяснен. В соответствии с предложенным Винклером унифицированным механизмом для таких реакций принимается, что атомы азота непосредственно атакуют один из углеродных атомов в органической молекуле, и образующийся комплекс разлагается по мономолекулярному закону с образованием HCN в качестве продукта первичного акта реакции, а также органических радикалов, которые затем быстро реагируют с атомами, образуя опять же HCN. Например, образование HCN из пропана, пропилена, хлористого пропила и этанола можно представить следующим образом:



В рамках механизма Винклера находит удовлетворительное объяснение образование не только HCN, но и новых углеводородов и других не содержащих азота соединений. При выборе вероятных реакций необходимо лишь учитывать энергетические и спиновые ограничения⁶³. Однако применимость этого механизма к реакциям низших углеводородов сомнительна по соображениям, относящимся к энергетике процесса. К тому же показано, что углеводородные радикалы играют главную роль в реакциях углеводородов с активным азотом¹⁰⁶. Сафрани, Хартек и Ривз¹⁰⁶ считают, что низшие парафины должны сначала образовывать радикалы, которые затем уже быстро реагируют с атомами N, образуя HCN. Начальное образование радикалов из парафинов представляет нерешенную проблему. Возможно, иницирующую роль в таких реакциях играют возбужденные молекулы азота, которые присутствуют в активном азоте. Все выше сказанное относится к механизму образования HCN. Образование NH₃ и некоторых продуктов, получающихся при неглубокой деструкции органических молекул, требует своего объяснения. Например, получающиеся в результате реакции активного азота с 1,3-бутадиеном пиррол и *транс*-критононитрил можно рассматривать как продукты присоединения к исходной молекуле атома N и отщепления атома H. Механизм такого замещения остается неясным. Аммиак может

образоваться в реакциях атомов N с молекулярным или атомарным водородом, который возникает в процессе разложения органических реагентов активным азотом. Так, в частности, объяснялось образование NH_3 в реакциях активного азота с замороженными при -196° этаном и этиленом⁷⁰. Но такое объяснение в общем случае нельзя признать удовлетворительным, так как оно встречает ряд серьезных возражений. Образование NH_3 в реакции с атомным водородом должно проходить через стадию образования NH -радикала, который очень легко разрушается в реакциях:



Для NH_2 -радикала, являющегося промежуточной частицей при образовании NH_3 в реакции атомного азота и молекулярного водорода, существует аналогичный путь разрушения:



Таким образом, промежуточные частицы на пути к образованию аммиака не только сами исчезают в легко протекающих побочных реакциях, но и необратимо уводят из реакции исходный реагент, атомы N. Очевидно, что особенно эффективно радикалы NH и NH_2 должны разрушаться при избытке атомов азота, что обычно имеет место при проведении реакций активного азота с органическими соединениями. Кроме того, реакция N с H_2 тримолекулярна¹⁰⁷:



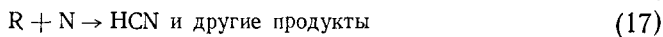
и поэтому имеет малую скорость ($k = 0,85 \times 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ молекул}^{-2} \text{ сек}^{-1}$). Ее удается наблюдать лишь при давлениях молекулярного азота больше 6 мм рт. ст.¹⁰⁷. Образование же NH_3 наблюдалось во всех случаях при давлениях ниже 6 мм рт. ст. Таким образом, NH_3 образуется в условиях проведения реакций активного азота с органическими молекулами, по-видимому, не во вторичных реакциях атомов N с водородом, выделяющимся при разложении исходных органических молекул. Наличие связи между образованием NH_3 и содержанием метильных групп в исходной органической молекуле позволяет предположить, что NH_3 образуется в одну стадию в некотором процессе, где атом N вытесняет 2 или 3 атома H из CH_3 -группы^{75, 89, 100}.

Реакции горячих атомов N, образующихся в процессе $\text{C}^{12}(d, n)\text{N}^{13}$, с органическими молекулами приводят также к образованию, главным образом, HCN и небольшого количества нитрилов^{68, 69, 89, 98}. Термализация атомов N^{13} не изменяет заметно состав и выход продуктов⁶⁹. Радикалы CN в этом случае, как и в случае активного азота, не принимают заметного участия в образовании продуктов⁶⁹. Таким образом, реакции горячих атомов N с органическими молекулами напоминают реакции активного азота. Механизм таких реакций отождествляют с унифицированным механизмом Винклера, который в этом случае применим даже к низшим парафинам, если постулировать, что реагируют возбужденные атомы $\text{N}(^2D)$ ⁶⁹. В связи с этим интересно отметить, что для такого рода систем получено доказательство отсутствия влияния органических радикалов на скорость реакции⁶⁸ и малого влияния на выход HCN добавок окиси азота⁶⁹.

3. Реакции возбужденных молекул азота

Электронное возбуждение молекулы в общем случае делает ее более реакционноспособной. Это обусловлено рядом причин¹⁰⁸: 1) при возбуждении происходит распаривание одной из электронных пар молекулы, что облегчает присоединение к ней другой молекулы, имеющей неспаренный электрон; 2) возбужденный электрон слабее связан с молекулой и, таким образом, облегчена реакция возбужденной молекулы с электрофильным реагентом; 3) возбужденные электроны иногда слабо участвуют в химической связи, и тем самым уменьшается энергия, необходимая для диссоциации молекулы. Однако известно¹⁰⁹, что простые возбужденные молекулы очень редко являются начальными центрами химических реакций. Поэтому трудно ожидать большой распространенности реакций возбужденных молекул азота с органическими молекулами. Экспериментально этот вопрос изучен недостаточно. Фотохимическое исследование азота затруднено, так как N_2 поглощает свет лишь с $\lambda < 1450 \text{ \AA}$ (8,546 eV), причем сечение поглощения его в полосах $X^1\Sigma^+ \rightarrow a^1\Pi_g$ меньше $4 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ ¹¹⁰. Поэтому сведения о реакциях возбужденных молекул азота очень ограничены и носят предположительный характер, так как получены косвенным путем, главным образом при изучении реакций активного азота. Прямая фотоактивация смеси азота с метаном при давлении 5–8 мм рт. ст. осуществлена Додоновой¹¹¹. Для фотоактивации использовался свет водородной лампы с $\lambda > 1250 \text{ \AA}$ интенсивностью $10^{15} \div 10^{16}$ фотонов/сек. В этих условиях удалось зафиксировать образование HCN.

При изучении реакций активного азота с углеводородами были получены факты, для объяснения которых необходимо было постулировать наличие в активном азоте возбужденных молекул N_2^* , реагирующих с органическими молекулами^{34, 38, 52, 112}. Получены доказательства того, что N_2^* реагируют с CH_4 ⁵⁷, C_2H_6 ^{51, 57, 59}, $C(CH_3)_4$ ⁵⁹, C_2H_4 ⁵¹ и CCl_4 ⁴⁹. Поскольку в условиях, когда реакции идут с участием N_2^* , получаются те же продукты, что и в условиях, когда основным реагентом является атомарный азот, предполагается, что N_2^* в соударениях второго рода возбуждают органические молекулы, которые затем диссоциируют на радикалы, и последние реагируют с атомным азотом обычным путем^{51, 59}. Схему реакции в этом случае можно представить следующим образом:



По-видимому, не исключено, что в ряде случаев участие N_2^* в реакциях с органическими молекулами может изменить направление этих реакций. Так, в реакции активного азота с CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 при температурах ниже 150° отмечено значительное возрастание выхода NH_3 по сравнению с выходом HCN^{51, 57}. Авторы связывают это с участием азота в реакции возбужденных молекул⁵¹. Надежная идентификация возбужденного состояния N_2^* , реагирующего с углеводородами, не проведена. Обычно принято считать, что наиболее важны в химических реакциях долгоживущие возбужденные состояния молекул. В табл. 4, взятой из работы¹¹³, приведены долгоживущие состояния молекулярного азота. Из них в послесвечении азота были обнаружены $A^3\Sigma^+$, $^3\Delta_u$, $a^1\Pi_g$ и по-

стулировано ${}^5\Sigma_g^+$ состояния ⁶⁴. Не было получено определенных доказательств присутствия ${}^3\Delta_u$ состояния в активном азоте; оно было выбрано в качестве верхнего состояния открытой недавно в послесвечении азота так называемой Y-серии ^{45, 114}. При этом делался выбор между ${}^3\Delta_u$ и ${}^3\Sigma_u^-$ состояниями. Впоследствии были получены указания на то, что верхним

ТАБЛИЦА 4

Долгоживущие состояния молекулярного азота *

Состояния	Энергия ($v=0$), ккал/моль	D^0 ккал/моль	$\tau_{\text{излучат.}}^*$ сек.	Ссылка на ли- тературу
$X^1\Sigma_g^+$	0	225	—	
$A^3\Sigma_u^+$	142	83	$2,6 \times 10^{-2}$ 1 $0,2 \div 50$ $12 \pm 2,4$	39 13, 36, 119—121 122 123
${}^3\Delta_u$	[172]	[107]	$1 \div 2$	124, 125
$a^1\Pi_g$	196	138	$1,7 \times 10^{-4}$	38, 39
$a'^1\Sigma_u^-$	(202)	(132)	4×10^{-2}	39
${}^5\Sigma_g^+$	(222)	(3)		
$[{}^1\Sigma_g^+]$	[(280)]	[(182)]		

* В квадратных скобках приведены предсказанные состояния или значения, в круглых скобках—сомнительные значения, звездочкой * отмечены данные по временам жизни, они введены в таблицу нами.

состоянием в этой серии является скорее ${}^3\Sigma_u^-$, чем ${}^3\Delta_u$ ¹¹⁵. Если молекулы $N_2({}^3\Delta_u)$ и присутствуют в активном азоте, то их концентрация должна быть незначительной, так как это состояние, по-видимому, легко дезактивируется в соударениях с молекулами азота в основном состоянии ¹¹⁶. Поэтому роль $N_2({}^3\Delta_u)$ в реакциях активного азота с органическими молекулами не может быть большой.

Относительно роли возбужденного состояния ${}^5\Sigma_g^+$ нельзя сказать ничего определенного из-за отсутствия экспериментальных данных. Оценки времени жизни молекул N_2^* , реагирующих с органическими молекулами ^{35, 51}, дали значения, намного превышающие $\tau_{\text{излуч.}}$ для $a^1\Pi_g$ состояния, что исключает участие этого состояния в реакциях с углеводородами. В то же время свойства $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ молекул (большое время жизни, затрудненность передачи энергии молекулам азота в основном состоянии ¹³, легкая дезактивация в столкновениях с примесями ^{81, 117}) делают участие их в реакциях активного азота с органическими молекулами весьма вероятным, что и предположили Винклер с сотрудниками ⁵⁷. Это подтверждается конкуренцией реакций углеводородов и аммиака с активным азотом ^{49, 51, 57}, поскольку к настоящему времени уже накоплен широкий набор доказательств того, что за разложение аммиака в активном азоте ответственно $A^3\Sigma_u^+$ состояние молекулярного азота ³⁵. Сафрани, Хартек и Ривз поставили под сомнение иницирующую роль молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ в реакциях активного азота как с органическими молекулами, так и с NH_3 ^{106, 118}. Они показали, в частности, что увеличение концентрации $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ в активном азоте за

счет катализируемой поверхностью металла рекомбинации атомов N не изменяет скорости разложения углеводородов и NH_3 ^{106, 118}. Однако в работе³⁵ подтверждено разложение аммиака парамагнитными неатомными частицами, присутствующими в активном азоте. Как считают авторы, этими частицами являются молекулы $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$. Таким образом, имеется ряд указаний на то, что именно $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ реагируют с органическими молекулами.

4. Реакции ионов азота

а. Положительно заряженные ионы

В настоящее время ионно-молекулярные реакции для соединений различных классов исследуются весьма интенсивно. Однако данные по ионно-молекулярным реакциям азота с органическими молекулами пока ограничены. В литературе имеются сведения о реакциях ионов N_2^+ , N_2^{2+} , N^+ с органическими соединениями различных классов: парафинами (CH_4 , C_2H_6), олефинами (C_2H_4), ароматическими соединениями [C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], кетонами (CH_3COCH_3) и галоидзамещенными парафинами (CCl_4 , CF_4 , CF_3Cl). Все эти исследования проводили в ионных источниках масс-спектрометров. Все перечисленные реакции, кроме реакции с CD_4 ¹²⁹, изучались путем бомбардировки органических молекул в газовой фазе ионами азота, получаемыми в отдельном источнике ионов: реакцию же с дейтерометаном проводили в ионизационной камере, где смесь дейтерометана и азота ионизовалась ускоренными электронами, и изучали реакции образующихся при этом ионов; иначе говоря, использовались соответственно методы внешней и внутренней ионизации, как предложил их называть Тальрозе¹²⁶.

Для изученных реакций положительных ионов азота с органическими молекулами в исследованных интервалах энергий ионов наиболее характерны процессы диссоциативной перезарядки или диссоциации иона, индуцированной соударением (см. табл. 5). При диссоциативной перезарядке образуется спектр осколочных органических ионов, причем наблюдается тенденция к образованию с наибольшим выходом тех ионов, которые лучше других удовлетворяют требованию резонансного принципа, т. е. наиболее интенсивным является образование того иона, тепловой эффект образования которого Q , по абсолютной величине минимален [$Q \approx$ (энергия рекомбинации первичного иона с электроном) — (потенциал появления осколочного иона)]¹²⁸. Однако на эту тенденцию накладывается требование экзотермичности соответствующей элементарной реакции¹²⁸. Оба эти требования являются отражением общих закономерностей, которым подчиняются ионно-молекулярные реакции такого типа¹³⁸.

Передача тяжелых частиц наблюдалась лишь в трех случаях (реакции 2, 7, 10, табл. 5), где наблюдалось образование ионов N_2D^+ , NCl^+ , NCCl^+ , NC^+ ; кроме того, можно предположить, что в реакции 6 некоторые ионы тоже содержат азот. Однако в последнем случае не проведена идентификация всех ионов в перезарядочном масс-спектре, и высказанное предположение недостаточно обосновано. В его пользу можно высказать следующее соображение: некоторые осколки не укладываются в предлагаемую авторами схему объяснения масс-спектра, а молекулярный вес этих осколков позволяет предположить, что они содержат азот, например, значение $m/e = 29$ может соответствовать иону N_2H^+ . Небольшое количество ионов N_2H^+ было замечено также в реакциях 5. Но ин-

ТАБЛИЦА 5

Типы реакций ионов азота с органическими молекулами

№ реакции	Реакция	Энергия ионов, eV	Тип реакции	Ссылки на литературу
1	$N_2^+ + CH_4$	1000	Диссоциативная перезарядка	127, 128
2	$N_2^+ + CD_4 \rightarrow N_2D^+ + CD_3$	—	Переход тяжелой частицы	129
3	$N_2^+ + C_2H_6 \rightarrow N^+ + N + C_2H_6$	5000	Диссоциация, индуцированная соудар.	130
4	$N_2^+ + C_2H_4 \rightarrow N^+ + N + C_2H_4$	5000	То же	130
5	$N_2^+ + \text{ароматические соединения}$	7 ÷ 500	Диссоциативная перезарядка	127
6	$N_2^+ + CH_3COOCH_3$	110 ÷ 150	То же	131
7	$N_2^+ + CCl_4$	14 ÷ 150	Переход тяжелых частиц и молекулярные перегруппировки	132
		150 ÷ 200	Диссоциативная перезарядка	132
8	$N_2^{2+} + CCl_4$	3 ÷ 200	То же	132
9	$N^+ + CH_4$	5000	» »	133
10	$N^+ + CCl_4$	3 ÷ 30	Переходы тяжелых частиц и молекулярные перегруппировки	89, 132
		30 ÷ 200	Диссоциативная перезарядка	89, 132
11	$N^+ + CF_4$	3 ÷ 200	То же	89
12	$N^+ + CF_3Cl$	3 ÷ 200	» »	89

тенсивность азотсодержащих ионов в этом случае была незначительной по сравнению с перезарядочными ионами. Кинетика реакций ионов азота с органическими молекулами не изучена. Единственным исключением является реакция



для которой определено сечение, равное примерно $4 \times 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ молекула}^{-1}$ ($k \approx 1 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ сек}^{-1}$)⁸⁸. Проведенные исследования еще недостаточны для того, чтобы сделать какие-либо выводы относительно роли ионно-молекулярных реакций в образовании азотсодержащих органических продуктов при радиолизе. Имеющиеся данные позволяют, однако, заключить, что образование азотсодержащих осколочных ионов зависит как от энергии ионов, так и от химической природы молекул и ионов. Поэтому можно ожидать, что существуют системы или условия, в которых обменные ионно-молекулярные реакции азота с органическими молекулами идут в заметной степени. Отсутствие таких процессов в большинстве исследованных случаев можно объяснить например, тем, что исследования проводили с ионами слишком больших кинетических энергий, в то время как передача тяжелых частиц в ионно-молекулярных реакциях с большей вероятностью идет при низких энергиях¹³⁸.

6. Отрицательно заряженные ионы азота

Отрицательных ионов азота как N^- , так и N_2^- в основном состоянии не обнаружено, что обусловлено очень малым сродством к электрону как атомарного, так и молекулярного азота. Возможно образование иона N^-

в возбужденном состоянии путем прилипания электрона к возбужденным атомам азота ¹³⁴⁻¹³⁶. Полученные возбужденные состояния $N^-(^1D)$ и $N^-(^1S)$ метастабильны, но возможное разрушение их вследствие автоионизации зачастую затрудняет даже экспериментальную регистрацию этих ионов ⁹⁵. Соответственно, ионно-молекулярные реакции с участием отрицательных ионов азота неизвестны.

В растворах существует ион азида N_3^- , который образуется при диссоциации NaN_3 . Он довольно легко вступает в фотохимические реакции, например, с водой с образованием N_2 , NH_2OH , N_2H_4 и NH_3 при облучении светом с $\lambda = 2540 \text{ \AA}$ ¹³⁷, но пока ничего не известно о его реакциях с органическими молекулами.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник, Изд. АН СССР, М., 1962.
2. R. S. Mulliken, в книге *The Threshold of Space* ed. M. Zelickoff, N. Y., 1957, стр. 169—179.
3. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, Вестник АН СССР, **1965**, № 1, 51.
4. М. Е. Вольпин, М. А. Илатовская, Е. И. Ларинов, М. Л. Хидекель, Ю. А. Швецов, В. Б. Шур, ДАН, **164**, 331 (1965).
5. Ю. Г. Бородин, А. Е. Шиллов, А. А. Штейнман, ДАН, **168**, 581 (1966).
6. G. P. Haight, мл., R. Skott, J. Am. Chem. Soc., **86**, 743 (1964).
7. A. J. D. Eustachio, R. W. Hardy, Biochem. Biophys. Res. Comm., **15**, 4 (1964).
8. И. В. Верещинский, А. Т. Подхальзин, ДАН, **165**, 107 (1965).
9. P. Lewis, Astrophys. J., **12**, 8 (1900).
10. Y. Tanaka, A. S. Jursa, F. J. LeBlanc, E. C. Y. Inn, Planetary Space Sci., **1**, 7 (1959).
11. J. F. Noxon, Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, **1**, 166 (1956).
12. J. F. Noxon, Там же, ser. II, **2**, 44 (1957).
13. J. F. Noxon, J. Chem. Phys., **36**, 926 (1962).
14. M. A. Heald, K. Beringer, Phys. Rev., **96**, 645 (1954).
15. A. A. Westenberg, N. de Haas, J. Chem. Phys., **40**, 3087 (1964).
16. D. S. Jackson, H. I. Schiff, Там же, **21**, 2233 (1953).
17. D. S. Jackson, H. I. Schiff, Там же, **23**, 2333 (1955).
18. J. Berkowitz, W. Chupka, G. B. Kistiakowsky, там же, **25**, 457 (1956).
19. J. T. Herron, J. Research Natl. Bur. Stand., **65A**, 411 (1961).
20. S. N. Foner, R. L. Hudson, J. Chem. Phys., **37**, 1662 (1962).
21. S. N. Foner, Science, **143**, 441 (1964).
22. J. T. Herron, J. Research Natl. Bur. Stand., **69A**, 287 (1965).
23. J. T. Herron, J. Phys. Chem., **69**, 2736 (1965).
24. G. B. Kistiakowsky, G. G. Volpi, J. Chem. Phys., **27**, 1141 (1957).
25. L. Elias, Там же, **42**, 4311 (1965).
26. J. E. Morgan, H. I. Schiff, Canad. J. Chem., **41**, 903 (1963).
27. R. Kelly, C. A. Winkler, Там же, **37**, 62 (1959).
28. K. Dressler, J. Chem. Phys., **30**, 1621 (1959).
29. A. M. Bass, Там же, **40**, 695 (1964).
30. Y. Tanaka, M. Ogawa, A. S. Jursa, Там же, **40**, 3690 (1964).
31. M. Ogawa, Y. Tanaka, A. S. Jursa, Там же, **41**, 3351 (1964).
32. Y. Tanaka, F. R. Innes, A. S. Jursa, M. Nakamura, Там же, **42**, 1183 (1965).
33. S. N. Foner, R. L. Hudson, Там же, **45**, 40 (1966).
34. F. Kaufman, J. R. Kelso, Там же, **28**, 510 (1958).
35. H. B. Dunford, E. R. W. Milton, D. L. Wallen, Can. J. Chem., **42**, 2504 (1964).
36. E. C. Zipf, J. Chem. Phys., **38**, 2034 (1963).
37. R. E. Worley, Phys. Rev., **73**, 531 (1958).
38. N. N. Lichten, J. Chem. Phys., **26**, 306 (1957).
39. P. G. Wilkinson, R. S. Mulliken, Там же, **31**, 674 (1959).
40. R. A. Young, Canad. J. Chem., **44**, 1171 (1966).
41. O. Oldenberg, D. G. Bills, N. P. Carleton, J. Opt. Soc. Am., **51**, 526 (1961).
42. R. E. Miller, J. Chem. Phys., **43**, 1695 (1965).
43. J. M. Anderson, J. N. Barry, Proc. Phys. Soc., London, **78**, 1227 (1961).
44. Y. Tanaka, A. S. Jursa, J. Opt. Soc. Am., **51**, 1239 (1961).
45. F. LeBlanc, Y. Tanaka, A. Jursa, J. Chem. Phys., **28**, 979 (1958).
46. M. Jeunhomme, Там же, **45**, 1805 (1966).

47. Y. Tanaka, F. J. LeBlanc, A. S. Jursa, Там же, **30**, 1624 (1959).
48. R. Kelly, C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.*, **38**, 2514 (1960).
49. R. D. Bayes, Там же, **39**, 1074 (1961).
50. A. N. Wright, C. A. Winkler, *J. Phys. Chem.*, **67**, 172 (1963).
51. A. N. Wright, R. L. Nelson, C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1082 (1962).
52. G. R. Freeman, C. A. Winkler, *J. Phys. Chem.*, **59**, 371 (1955).
53. J. T. Herron, J. L. Franklin, P. Bradt, V. N. Dibeler, *J. Chem. Phys.*, **30**, 879 (1959).
54. R. D. Bayes, G. B. Kistiakowsky, Там же, **26**, 306 (1957).
55. G. B. Kistiakowsky, G. G. Volpi, Там же, **28**, 665 (1958).
56. H. B. Dunford, *J. Phys. Chem.*, **67**, 258 (1963).
57. A. N. Wright, C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1291 (1962).
58. A. N. Wright, C. A. Winkler, Там же, **40**, 5 (1962).
59. W. E. Jones, C. A. Winkler, Там же, **42**, 1948 (1964).
60. E. Fersht, R. A. Back, Там же, **43**, 1899 (1965).
61. J. Berkowitz, W. A. Chupka, J. B. Kistiakowsky, *J. Chem. Phys.*, **25**, 457 (1956).
62. J. Kaplan, W. J. Schade, C. A. Barth, A. F. Hildebrand, *Canad. J. Chem.*, **38**, 1688 (1960).
63. H. G. V. Evans, G. R. Freeman, C. A. Winkler, Там же, **34**, 1271 (1956).
64. G. Mannella, *Chem. Rev.*, **63**, 1 (1963).
65. N. N. Lichtin, IUPAC Meeting, Montreal, Aug. 1961.
66. H. Blades, C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.*, **29**, 1022 (1951).
67. P. A. Gartaganis, C. A. Winkler, Там же, **34**, 1457 (1956).
68. W. C. Perkins, W. C. Koski, *J. Phys. Chem.*, **66**, 474 (1962).
69. J. Dubrin, C. MacKay, R. Wolfgang, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2208 (1966).
70. E. R. Zabolotny, H. Gesser, M. Bancroft, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4076 (1962).
71. J. T. Herron, J. L. Franklin, P. Bradt, *Canad. J. Chem.*, **37**, 579 (1959).
72. M. Onyszchuk, L. Breitman, C. A. Winkler, Там же, **32**, 351 (1954).
73. H. V. Klassen, M. Onyszchuk, J. C. McCabe, C. A. Winkler, Там же, **36**, 1217 (1954).
74. R. A. Back, C. A. Winkler, Там же, **32**, 718 (1954).
75. H. A. Dewhurst, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1976 (1959).
76. M. Onyszchuk, C. A. Winkler, Там же, **59**, 368 (1955).
77. П. М. Аронович, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 544.
78. П. М. Аронович, Н. К. Бельский, Б. М. Михайлов, Там же, 1956, 696.
79. J. L. Weiniger, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3388 (1961).
80. Л. И. Авраменко, В. М. Красеньков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 600.
81. J. H. Greenblatt, C. A. Winkler, *Canad. J. Research.*, B, **27**, 72 (1949).
82. Y. Shinozaki, R. Shaw, N. N. Lichtin, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 341 (1964).
83. H. Gesser, C. Lumer, C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.*, **31**, 346 (1953).
84. A. Tsukamoto, N. N. Lichtin, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1601 (1962).
85. A. Tsukamoto, N. Norman, N. N. Lichtin, Там же, **82**, 3798 (1960).
86. A. Tujino, S. Lemdsted, N. N. Lichtin, Там же, **88**, 775 (1966).
87. L. Howard, G. Hilbert, Там же, **60**, 1918 (1938).
88. Terukyo Hanafusa, N. N. Lichtin, *Canad. J. Chem.*, **44**, 1230 (1966).
89. W. S. Koski, D. Malinin, M. Berta, *Chem. Eff. Nucl. Transform. Proc. Symp.*, Vienna, 7÷11 Dec., 1964, v. 1; IAEA, Vienna, 1965, p. 177.
90. G. McTurk, J. G. Wallen, *J. Chem. Soc.*, 1963, 262.
91. Л. И. Авраменко, В. М. Красеньков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 822.
92. A. Schavo, C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.*, **37**, 655 (1959).
93. G. R. Freeman, C. A. Winkler, *J. Phys. Chem.*, **59**, 780 (1955).
94. W. Forst, C. A. Winkler, Там же, **60**, 1424 (1956).
95. M. J. Sole, P. A. Gartaganis, *Canad. J. Chem.*, **41**, 1097 (1963).
96. P. A. Gartaganis, Там же, **43**, 935 (1965).
97. S. E. Sobering, C. A. Winkler, Там же, **36**, 1223 (1958).
98. H. Schmied, W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4766 (1960).
99. B. Dunford, U. G. V. Evans, C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.*, **34**, 1074 (1956).
100. H. A. Dewhurst, G. D. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4220 (1956).
101. J. L. Weiniger, *J. Phys. Chem.*, **65**, 941 (1961).
102. D. A. Armstrong, C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.*, **33**, 1649 (1955).
103. R. V. Milton, U. B. Dunford, *J. Chem. Phys.*, **34**, 51 (1961).
104. E. M. Levy, C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.*, **40**, 686 (1962).
105. J. T. Herron, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1273 (1960).
106. D. R. Safrani, P. Harteck, R. R. Reeves, мл., Там же, **41**, 1161 (1964).
107. Л. И. Авраменко, В. М. Красеньков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 417.
108. С. Рид, Возбужденные состояния в химии и биологии, ИЛ, М., 1960.

109. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, М., 1958.
110. K. Watanabe, Adv. Geophys., **5**, 153 (1958).
111. Н. Я. Додонова, ЖФХ, **40**, 696 (1966).
112. G. V. Evans, C. A. Winkler, Canad. J. Chem., **34**, 1217 (1956).
113. L. F. Phillips, там же, **41**, 2060 (1963).
114. G. B. Kistiakowsky, P. Warneck, J. Chem. Phys., **27**, 1417 (1957).
115. P. G. Wilkinson, Там же, **32**, 1061 (1960).
116. C. Kenty, Там же, **41**, 3996 (1964).
117. J. Kaplan, Phys. Rev., **54**, 176 (1938).
118. D. R. Safrany, R. R. Reeves, P. Harteck, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3160 (1964).
119. N. P. Carleton, O. Oldenberg, J. Chem. Phys., **36**, 3460 (1962).
120. L. F. Phillips, Canad. J. Chem., **43**, 369 (1965).
121. D. G. Bills, N. P. Carleton, O. Oldenberg, Proc. Intern. Meeting Mol. Spectry, **4th**, Bologna, 1959, **1**, стр. 197 (Pub. 1962).
122. R. A. Young, J. Chem. Phys., **34**, 339 (1961).
123. W. Brennen, Там же, **44**, 1793 (1966).
124. C. Kenty, Там же, **35**, 2267 (1961).
125. C. Kenty, Там же, **37**, 1567 (1962).
126. W. L. Talrose, Pure a. Appl. Chem., **5**, 455 (1962).
127. J. B. Homer, R. S. Lehrle, J. C. Robb, M. Takahasi, D. W. Thomas, в кн. Adv. in Maas Spectrometry, v. 2, Ed. R. M. Elliott, Perg. Press, Oxford — London — N. Y. — Paris (1963), стр. 50².
128. J. B. Homer, R. S. Lehrle, J. C. Robb, D. W. Thomas, Trans. Faraday Soc., **62**, 619 (1966).
129. T. W. Shannon, A. G. Harrison, J. Chem. Phys., **43**, 4201 (1965).
130. G. F. Wells, C. E. Melton, Rev. Sci. Inst., **28**, 1065 (1957).
131. Г. К. Лавровская, М. И. Маркин, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, **2**, 21 (1961).
132. E. R. Weiner, G. R. Hertel, W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc., **86**, 788 (1964).
133. E. Lindholm, Naturforsch., **9a**, 535 (1954).
134. D. R. Bates, B. L. Moiseiwitsch, Proc. Phys. Soc., **A-68**, 540 (1955).
135. G. Baldt, Ztschr. Physik, **154**, 330 (1959).
136. Г. Э. Норман, Оптика и спектроск., **17**, 176 (1964).
137. J. Burak, A. Treinin, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4031 (1965).
138. W. L. Talrose, Chem. Eff. Nucl. Transform. Proc. Symp. Prague, 1960, 1961, v. I, стр. 103.

Филиал физико-химического ин-та
им. Л. Я. Карпова
Обнинск, Калужск. обл.